

N° d'ordre :

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Par

Melle BENAMAR Dalila

Melle AIT ABDELLAH Radia

Thème

CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE L'ARTICLE DE  
CONDITIONNEMENT ACLAR®

Soutenu publiquement le 09/ 10 / 2013 devant le jury composé de

Mr	ADKHIS Ahmed	MCA (UMMTO)	President
Mme	BELMAHDI Lila	MAA (UMMTO)	Examinatrice
Mme	KHALDI Nassima	MAA (UMMTO)	Examinatrice
Mme	FERNANE Farida	MCA (UMMTO)	Promoteur

## ***Remerciements***

*Au terme de ce modeste mémoire, nous tenons à remercier Dieu, notre créateur pour nous avoir donné la force d'accomplir ce travail.*

*C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que nous voudrions remercier toutes les personnes ayant soutenues notre travail.*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères à notre promotrice **M<sup>me</sup> : FERNANE Farida**, pour avoir accepté de nous encadrer, son suivi constant, son œil critique dans la correction de ce travail, ses encouragements, et pour sa disponibilité. Ses précieux conseils nous ont été d'un grand profit.*

*Nos remerciements les plus vifs et les plus profonds vont également aux groupes **CRD-SAIDAL**, de nous avoir accueillis au sein de leur laboratoire et de contribuer au bon déroulement du stage pratique.*

*Nous remercions également **M<sup>me</sup> : BOUBEKEUR Sihem**, et tout le personnel du laboratoire de chimie analytique.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à **M<sup>me</sup> ALAIMIA Mounia** et **M<sup>me</sup> TABERKOKT Samira** pour leur aide précieuse depuis notre arrivée au laboratoire ainsi que pour leur disponibilité qui ont rendu possible l'entreprise de ce travail.*

*Nos gratitudes vont aussi à l'ensemble des membres de jury qui ont consacré du temps pour examiner notre mémoire et apporter un regard pertinent sur notre travail.*

*Nous remercions M<sup>r</sup> : **ADKHIS Ahmed**, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.*

*Nous remercions M<sup>me</sup> : **BELMAHDI Lila**, pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

*Nous remercions M<sup>me</sup> : **KHALDI Nassima**, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Finalement, nous remercions nos familles pour leur soutien et leurs encouragements qui nous ont permis de dépasser les moments difficiles et d'apprécier les moments heureux. Leur aide a été primordiale durant notre existence, et surtout tout au long du parcours qui nous a menés à ce projet.*

**Merci !**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*A ma très chère mère, qui représente le symbole de tendresse, à qui je témoigne ma profonde gratitude pour tous les sacrifices qu'elle me contente, toute la confiance qu'elle m'accorde tout l'amour dont elle m'entoure.*

*A mon honorable père, qui représente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager.*

*Que dieu les gardes et les protèges.*

*A celle qui m'a toujours soutenu toute au long de ma vie, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma très chère grand-mère.*

*Que dieu la garde.*

*A mes frères Mourad, Mohamed, Farid, Ramande,*

*Mon cher frère Smail*

*A mes sœurs Ouardia, Aldjia et son mari Youcef, Farida, Dahbia, à qui je ne trouverai jamais assez de mots pour leurs exprimer mon amour, en leurs souhaitant plein de succès.*

*A mon cher Karim qui était toujours à mes côtés, les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour à ton égard.*

*A toute ma famille paternelle et maternelle*

*A mon binôme, Radia et à toute sa famille.*

*A tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur. En particulier Chahinez, Radia, Sadjia, Louiza, Ania. Merci pour votre présence, vos sourires et votre soutien. A tous mes camarades du Master chimie pharmaceutique.*

*A tous ceux qui m'aiment. A tous ceux que j'aime.*

**DALILA**



## *Dédicaces*

*A l'aide de dieu tout puissant, qui m'a tracé le chemin de ma vie, j'ai pu réaliser ce travail que je dédie :*

*A la lumière de mes yeux, l'ombre de mes pas et le bonheur de ma vie ma **mère** qui ma apporté son appui durant toutes mes années d'étude, pour tous les sacrifices qu'elle me contente, toute la confiance qu'elle m'accorde tout l'amour dont elle m'entoure*

*A mon honorable **père**, qui ma appris le sens de la persévérance tout au long de mes études, qui représente pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager*  
*A ma grand-mère*

*Que dieu les gardes et les protèges.*

*A mes chers frères surtout Djamel*

*A mes chère sœur **hassiba, roza, fazia** et sa petite famille surtout la petite **Maroua***

*A mon cher époux **Omar** les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour à ton égard ainsi qu'à ma belle famille*  
***TIZA.***

*A toutes mes amies que je remercie pour leur soutien et leurs encouragements. A tous mes camarades du Master chimie pharmaceutique.*

*A tous mes enseignants*

*A tous ceux qui me sont chers.*

**RADIA**

# LISTE DES ABREVIATIONS

---

**PE** : Polyéthylène.

**PS** : polystyrène.

**PVC** : polychlorure de vinyle.

**PEBD** : polyéthylène basse densité.

**PEHD** : polyéthylène haute densité.

**PP** : polypropylène.

**PCTFE** : polychlorotrifluoroéthylène.

**µm** : micromètre.

**HZ** : Hertz.

**λ** : Longueur d'onde.

**v**: Fréquence.

**IRTF** : spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier.

**IR** : spectroscopie infrarouge.

**UV** : Ultra/Violet.

**V** : Visible.

**RMN** : Analyse spectroscopie de résonance magnétique.

**SM** : Analyse spectroscopie de masse.

**ATG** : Analyse Thermogravimétrique.

**DSC** : Analyse calorimétrique différentielle.

**CRD-SAIDAL** : Centre de Recherche et Développement SAIDAL.

# LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Tableau 1 :</b> Matières plastiques utilisées en industrie pharmaceutique.....	9
<b>Tableau 2 :</b> Type de test à effectuer pour <b>PVC</b> et <b>ACLAR</b> .....	21
<b>Tableau 3 :</b> Liste des produits chimiques utilisés.....	22
<b>Tableau 4 :</b> Epaisseurs des films des différents lots.....	24
<b>Tableau 5 :</b> Les principales bandes caractéristiques de l'identification d' <b>ACLAR</b> par spectrophotométrie Infrarouge.....	28
<b>Tableau 6 :</b> Les principales bandes caractéristiques de l'identification du <b>PVC</b> par spectrophotométrie Infrarouge.....	32
<b>Tableau 7 :</b> Valeurs des transmittance des trois lots à différente épaisseur.....	36
<b>Tableau 8 :</b> Les transmittance des échantillons de <b>PVC</b> à épaisseurs différente.....	40
<b>Tableau 9 :</b> Les résultats obtenus pour la résistance chimique du <b>PVC</b> .....	41

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure 1</b> : Exemples de polymères linéaires.....	3
<b>Figure 2</b> : Homopolymère ramifié.....	4
<b>Figure 3</b> : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.....	4
<b>Figure 4</b> : Mécanisme des polymères.....	4
<b>Figure 5</b> : Types de sollicitations mécaniques.....	7
<b>Figure 6</b> : Polymérisation du <b>PVC</b> .....	9
<b>Figure 7</b> : Formule du monomère du <b>PCTFE</b> .....	11
<b>Figure 8</b> : Plaquette de médicament en <b>PCTFE</b> .....	13
<b>Figure 9</b> : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine <b>IR</b> .....	15
<b>Figure 10</b> : Schéma d'une cellule.....	17
<b>Figure 11</b> : spectromètre infrarouge ATR Perkin-Elmer 15800°762-400 (V.S).....	23
<b>Figure 12</b> : spectre infrarouge d' <b>ACLAR</b> (lot 08BC061).....	25
<b>Figure 13</b> : spectre infrarouge d' <b>ACLAR</b> (lot 08BC062).....	26
<b>Figure 14</b> : spectre infrarouge d' <b>ACLAR</b> (lot 08BC063).....	27
<b>Figure 15</b> : spectre infrarouge de <b>PVC</b> (lot 08BC061).....	29
<b>Figure 16</b> : spectre infrarouge de <b>PVC</b> (lot 08BC062).....	30
<b>Figure 17</b> : spectre infrarouge de <b>PVC</b> (lot 08BC063).....	31
<b>Figure 18</b> : Spectre UV/Visible d' <b>ACLAR</b> (lot 08BC061).....	33
<b>Figure 19</b> : Spectre UV/Visible d' <b>ACLAR</b> (lot 08BC062).....	34
<b>Figure 20</b> : Spectre UV/Visible d' <b>ACLAR</b> (lot 08BC063).....	35
<b>Figure 21</b> : Spectre UV/Visible de <b>PVC</b> (lot 08BC061).....	37
<b>Figure 22</b> : Spectre UV/Visible de <b>PVC</b> (lot 08BC062).....	38
<b>Figure 23</b> : Spectre UV/Visible de <b>PVC</b> (lot 08BC063). ....	39

# RÉSUMÉ

---

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles, on les retrouve dans les industries pharmaceutiques comme matériaux de conditionnement primaire et /ou secondaire.

Le Polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) est un thermoplastique de la famille des polymères fluorés, qui possède seulement trois atomes de fluor et un atome de chlore.

L'objectif de cette étude réalisée au niveau du laboratoire de chimie analytique du Centre de Recherche et Développement de SAIDAL (CRD-SAIDAL) est la caractérisation d'un film à base de polychlorotrifluoroéthylène (ACLAR) en vue d'une application dans le conditionnement primaire des médicaments.

La spectroscopie infrarouge montre que les nombres d'ondes et les spectres des échantillons présentent des vibrations spécifiques correspondant aux différents groupements fonctionnels d'ACLAR et l'ensemble des spectres de PVC utilisé au cours de notre étude présente des bandes de vibrations propres aux groupements de PVC.

L'étude en spectroscopie UV/visible d'ACLAR a montré que la transmittance T est proportionnelle à l'épaisseur des échantillons utilisés, idem pour le PVC.

Les tests chimiques effectués ont montré que l'ACLAR ne présente aucune réactivité chimique vis-à-vis de tous les réactifs chimiques utilisés par contre le PVC ne résiste qu'à certains de ces réactifs.

**Mots clé :** Polymères, Film, ACLAR/PVC, Analyses spectroscopiques.

## Abstract

The polymers are among the chemicals having the most industrial applications; one finds them in the drug companies like materials of immediate packaging and/or secondary.

The polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) is a thermoplastic of the family of the fluorinated polymers, which has only three atoms of fluorine and an atom of chlorine.

The objective of this study, carried out in the analytical chemistry laboratory of the Research center and Développement of SAIDAL (CRD-SAIDAL), is the characterization of a film containing polychlorotrifluoroethylene (ACLAR) for an application in the primary packaging of the drugs.

The infra-red spectroscopy shows that the numbers of waves and the spectra of the samples present specific vibrations corresponding to the various functional groupings of ACLAR and the whole of the PVC spectra used during our study present of the natural bands of vibrations at the PVC groupings.

The study in UV/visible spectroscopy of ACLAR showed that transmittance T is proportional to the thickness of the samples used, idem for PVC.

The chemical tests carried out showed that the ACLAR does not have any chemical reactivity with respect to all the chemical reagents used on the other hand; the PVC resists the certain reagents used.

**Keywords:** Polymers, Film, ACLAR/PVC, Spectroscopic analyzes.



S

*ommaire*

# SOMMAIRE

---

Abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>

## Partie Bibliographique

### Chapitre I : Généralités sur les polymères

I.1. Définition.....	2
I.2. Utilisation.....	2
I.3. Classification.....	2
I.3.1. Selon leur origine.....	2
I.3.2. Selon leur comportement thermique.....	2
I.3.3. Structure des polymères.....	3
a) Polymères linéaires .....	3
b) Polymères ramifiés .....	3
c) Polymères réticulés .....	4
I.4. Mode de formation des polymères.....	4
I.4.1. Polymérisation en chaîne .....	5
I.4.2. Polymérisation par étapes.....	6
I.5. Propriétés des polymères.....	7
I.5.1. Propriétés physiques.....	7
I.5.2. Propriétés mécaniques.....	7
I.5.3. Propriétés électriques.....	8
I.5.4. Propriétés optiques.....	8
I.6. Les polymères à usage pharmaceutique.....	8
I.6.1. Matières plastiques utilisées dans l'emballage pharmaceutique.....	8

# SOMMAIRE

---

I.7. Polychlorure de vinyle.....	9
I.7.1. Propriétés du PVC.....	10
a) Propriétés physiques.....	10
b) Propriétés chimiques.....	10
I.7.2. Applications du PVC.....	11
I.8. Polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE).....	11
I.8.1. Propriétés générales du polychlorotrifluoroéthylène.....	12
I.8.2. Applications du polychlorotrifluoroéthylène.....	13

## Chapitre II : Techniques de caractérisation des polymères

II.1. Méthodes de caractérisation structurale.....	14
II.1.1. La spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	14
II.1.2. La réflectométrie X.....	16
II.1.3. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV/visible.....	16
II.1.3.1. Application analytique.....	16
II.1.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	18
II.1.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	18
II.2. Essais mécaniques.....	19
a) Essai de traction.....	19
b) Essai de compression.....	19
c) Essai de flexion alternée.....	19

## Partie Pratique

### Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Objectif.....	20
III.2. Matériels et réactifs.....	20
III.2.1. Appareillages.....	20
III.2.1.1. Equipements de contrôle analytique.....	20

# SOMMAIRE

---

III.2.1.2. Petit matériel du laboratoire.....	20
III.2.2. Produit étudié.....	20
III.2.3. Produits chimiques.....	21
III.3. Méthodes analytiques.....	21
III.3.1. Spectrophotométrie UV/Visible.....	21
III.3.2. Spectrométrie infrarouge ATR.....	22
III.3.3. Tests chimiques.....	23

## Chapitre IV : Résultats et interprétation

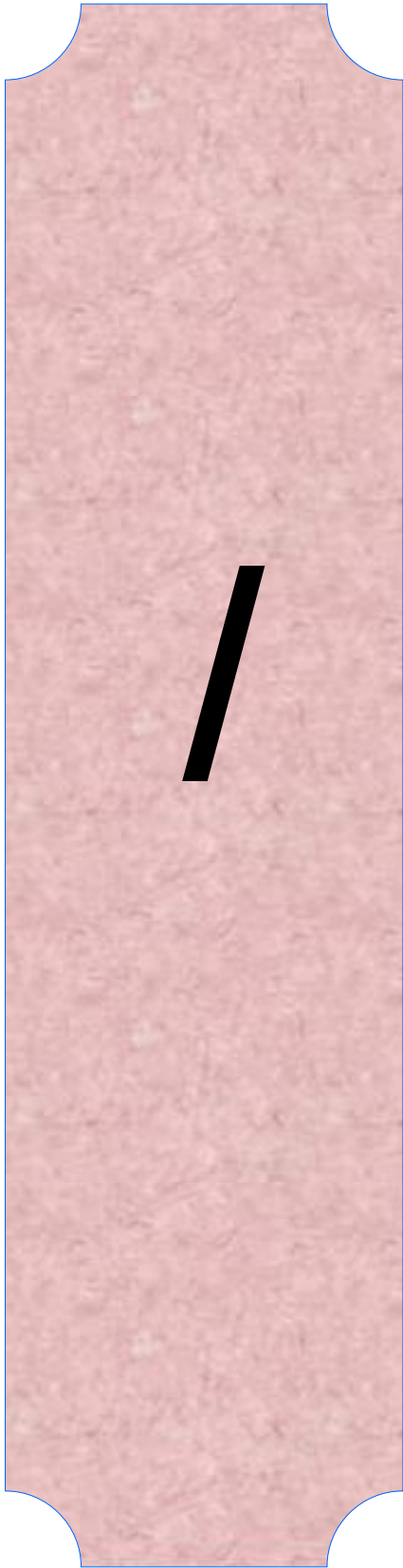
IV.1. Test de mesure de l'épaisseur.....	24
IV.2. Analyses spectroscopies.....	24
IV.2.1. Résultats de la caractérisation d' <b>ACLAR</b> et de <b>PVC</b> par IR (ATR).....	24
IV.2.1.1. <b>ACLAR</b> .....	24
a) Produit étudié.....	24
b) Interprétations.....	28
IV.2.1.2. <b>PVC</b> .....	28
a) Produit étudié.....	28
b) Interprétations.....	32
IV.2.2. Etude en spectroscopie UV/visible.....	32
IV.2.2.1. <b>ACLAR</b> .....	32
a) Interprétations.....	36
IV.2.2.2. <b>PVC</b> .....	36
IV.3. Résultats des tests chimiques.....	40
IV.3.1. <b>ACLAR</b> .....	40
IV.3.2. <b>PVC</b> .....	40

<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	42
----------------------------------	----

Références bibliographiques

Glossaire

Annexes



*Introduction*

*générale*

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Avec la découverte des hydrocarbures, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche.

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles, on les retrouve dans les industries pharmaceutiques comme matériaux de conditionnement primaire et /ou secondaire.

L'un des rôles essentiels du conditionnement en industrie pharmaceutique est d'assurer une bonne protection du produit qu'il contient. Cependant, si le rôle essentiel du conditionnement est de protéger les médicaments des altérations et des contaminations externes il doit être inerte vis-à-vis du contenu. Des tests sont généralement effectués pendant le développement d'un médicament (études de stabilité) pour identifier les matériaux les plus adaptés pour leur conditionnement.

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail réalisé au sein du laboratoire de chimie analytique du Centre de Recherche et Développement **SAIDAL**. Après des études de stabilité effectuées sur certains médicaments, il a été constaté que ces derniers ne présentaient pas une résistance dans les emballages à base de Polychlorure de vinyle (**PVC**) à cause de leurs propriétés qui ne s'adaptaient pas avec la composition de ces médicaments.

Il a été proposé pour le conditionnement d'utiliser des polymères fluorés comme l'**ACLAR** qui sont connus pour leur nature inerte vis-à-vis de la plupart des produits chimiques et pour leur résistance aux hautes températures ainsi que leurs excellentes propriétés de barrière. Pour ce faire, des études pour la compréhension des propriétés physico-chimiques, mécaniques, électriques et thermiques sont exigées.

Ce mémoire dédié à la caractérisation physico-chimique de l'article de conditionnement **ACLAR** comporte deux parties.

La première partie est une synthèse bibliographique comportant deux chapitres. Le premier chapitre consacré à des généralités sur les polymères dans lequel une étude sur le **PVC** et l'**ACLAR** a été incluse. Dans le second chapitre les principales techniques analytiques de contrôle des polymères ont été rappelées.

La seconde partie est consacrée à l'étude pratique dans laquelle nous présentons le matériel et les méthodes utilisés pour caractériser le polymère en question. Suivi des résultats des différents tests effectués ainsi que leurs interprétations.

Ensuite, nous terminons avec une conclusion générale.

CHAPITRE

I

*Généralités sur  
les polymères*

## I.1. Définition des polymères

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives appelées monomère. Par polymérisation ; on obtient les polymères avec une masse moléculaire élevée qui peuvent atteindre 100 000 g /mole [1].

Les polymères fabriqués à partir d'un seul type de monomère sont désignés par **homopolymère**. Dès qu'au moins deux types de monomère participent à la formation des macromolécules, on parle de **copolymères** [2].

Il existe plusieurs variétés de copolymères [3]: Copolymère alterné, Copolymère à blocs (ou séquencés), Copolymère statistique, Copolymère greffé.

## I.2. Utilisation des polymères

Les polymères sont utilisés dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, les matériaux de construction, les revêtements et peintures, les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, les produits chirurgicaux, les prothèses, les produits d'hygiène, les articles de loisirs, les équipements électriques, les circuits électroniques, les colles...etc. Ils s'infiltreront aussi dans l'alimentation et les produits cosmétiques [1].

## I.3. Classification des polymères

### I.3.1. Selon leur origine

On distingue les macromolécules **naturelles**, les macromolécules **artificielles** obtenues par transformation de macromolécules naturelles et les macromolécules **synthétiques** qui n'existent pas dans la nature et sont fabriquées par l'homme [2].

### I.3.2. Selon leur comportement thermique

On peut classer les polymères en trois types, en fonction de leur réaction à la chaleur : les thermodurcissables et les thermoplastiques et les élastomères.

- **Thermoplastiques**

Les polymères thermoplastiques sont constitués de molécules indépendantes, linéaires (les ramifications sont rares) et ils sont obtenus par polyaddition et polymérisation à partir d'une température donnée [4].

Les thermoplastiques ont la propriété de se ramollir plusieurs fois lors du chauffage au-dessus de 120°C et durcissent à nouveau par refroidissement. Ils ont un meilleur comportement aux chocs donc ils sont plus souples. Ce sont des matériaux plus ou moins inflammables [5].

**Exemples** : Polyéthylène **PE**, polypropylène, polystyrène **PS**, polychlorure de vinyle **PVC**.

- **Thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont des polymères obtenus par polycondensation. Ces matériaux se ramollissent sous effet d'une chaleur suffisante, puis durcissent de façon irréversible en conservant leur état solide définitif. Ils sont plus rigides. Ils sont utilisés pour des articles résistants à des températures élevées (250 à 300°C) et ils sont inflammables.

**Exemples** : Phénoliques, époxydes ... [5].

- **Elastomères**

On peut les considérer comme une famille supplémentaire de polymères qui se caractérisent par une très grande élasticité. Exemples : Silicones, caoutchouc naturel ... Ils sont obtenus par synthèse chimique, comme les plastiques, et possèdent des propriétés comparables à celles du caoutchouc naturel [5].

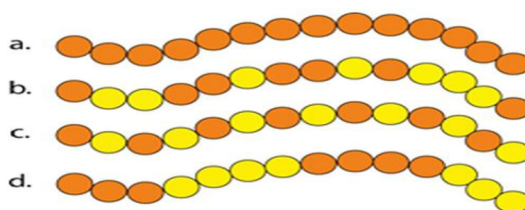
### I.3.3. Structure des polymères

Selon leur structure, on classe les polymères en [2]:

**a) Polymères linéaires**

Dont la chaîne ne comporte pas d'autres ramifications sauf les substituants latéraux existant sur le monomère lui-même [2].

La figure 1 donne différents exemples de polymères linéaires.

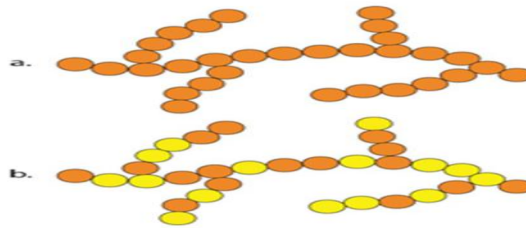


**Figure 1** : Exemples de polymères linéaires (a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé) [2]

**b) Polymères ramifiés**

Dont la chaîne comporte des ramifications plus ou moins importantes, constituées par la répétition soit de la même séquence que celle du monomère principal, soit d'autres séquences [2].

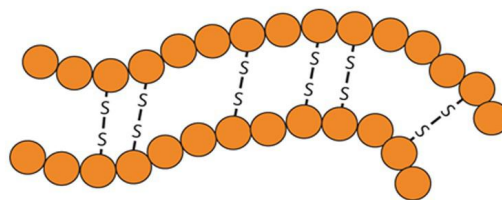
La Figure 2 présente différents exemples de polymères ramifiés



**Figure 2 :** Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [2].

### c) Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (Figure 3) [2].



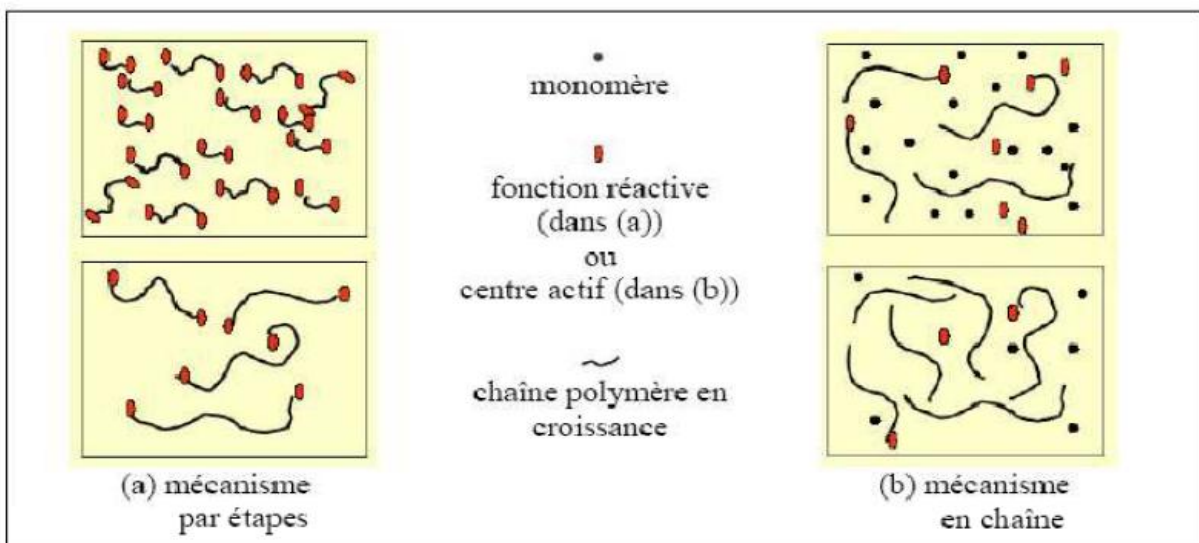
**Figure 3 :** Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes [2].

## I.4. Mode de formation des polymères

L'obtention du polymère s'effectue selon trois modes [4]:

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant de produire des polymères:

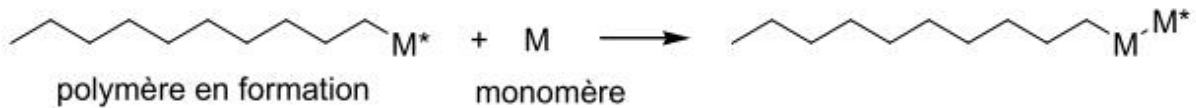
- ✓ les réactions d'addition (mécanisme en chaîne)
- ✓ les réactions de condensation (mécanisme par étapes)



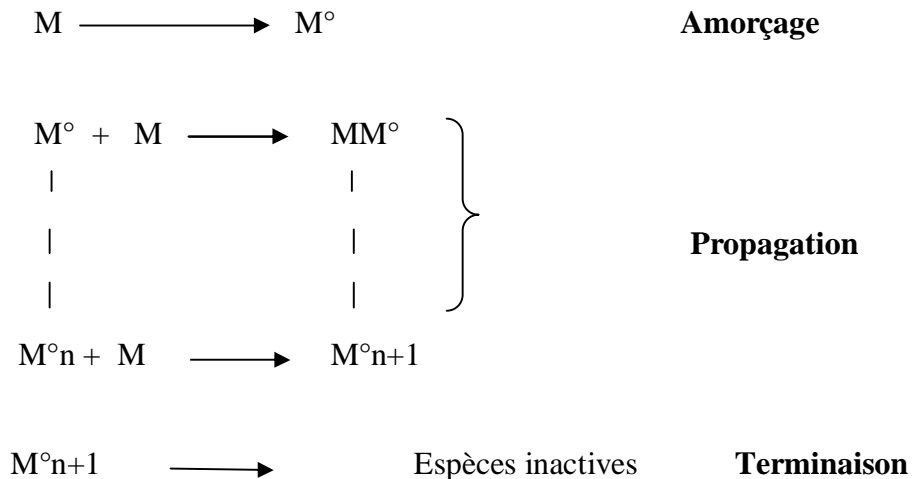
**Figure 4 :** Mécanisme des polymères [6]

## I.4.1. Polymérisation en chaîne

Les polyadditions résultent de la polymérisation en chaîne provoquées par des centres actifs prenant naissance dans le milieu. Il y a création d'un site actif localisé à l'extrémité du polymère en croissance. Une fois que la formation de cette entité réactive (ou site actif) a eu lieu, il n'y a plus de barrière à la création d'un très grand nombre de liaisons successives [7].



La polymérisation en chaîne comporte 3 étapes (en général) sont schématisées ci-dessous :



Trois sortes de site actif [6]:

- électron célibataire = polymérisation radicalaire
- charge positive = polymérisation cationique
- charge négative = polymérisation anionique

### ❖ La polymérisation radicalaire

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive R\* appelée *radical libre*. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre. La durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide [7].

## ❖ La polymérisation cationique

La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement [7].

Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques  $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ .
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane).

Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène) [7].

## ❖ La polymérisation anionique :

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion  $\text{Me}^+$ , chargé positivement et souvent métallique [7].

La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame....)[7].

### I.4.2. Polymérisation par étapes

Les polymères de condensation sont formés généralement par condensation intermoléculaire par étapes de groupements réactif réagissent entre elles de manière aléatoire. Au cours du processus, la formation du polymère s'effectue avec élimination d'une petite molécule [6].

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule [8].

Nous distinguons deux types de réaction de polycondensation [8]:

- ✓ Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- ✓ Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.

## I.5. Propriétés des polymères

### I.5.1. Propriétés physiques

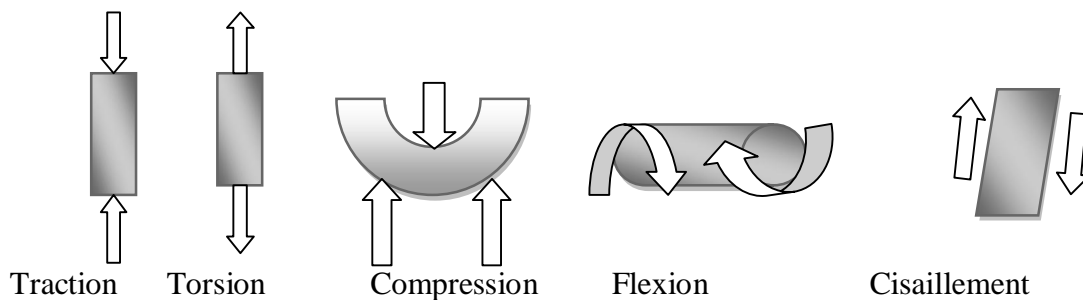
En fonction de la structure physique, les polymères sont classés en quatre types d'état [8] :

- ✓ Etat amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini.
- ✓ Etat amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.
- ✓ Etat cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, existence d'un point de fusion, absence de transition vitreuse et une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.
- ✓ Etat semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes.

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi cristallins [8].

### I.5.2. Propriétés mécaniques

Elles décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations mécaniques telles que des pressions, des allongements, des torsions, des frottements, des cisaillements, des chocs ou sous l'effet de la pesanteur (figure 5). Elles dépendent fortement du type de contrainte appliquée.



**Figure 5** : Types de sollicitations mécaniques [8]

Plusieurs paramètres peuvent influencer sur les propriétés mécaniques des polymères desquels nous pouvons citer : La température, la cristallinité et la masse molaire [8].

### **I.5.3. Propriétés électriques**

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices [8].

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique. Cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide. Lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse. Lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière. Le matériau devient transparent [8].

### **I.5.4. Propriétés optiques**

Les propriétés optiques d'un polymère sont déterminées par sa structure chimique. En effet, un polymère semi-cristallin dont les cristaux ont au moins une dimension voisine de celle de la longueur d'onde de la lumière sera opaque ou translucide. Par contre, un polymère amorphe, isotrope à la lumière visible, est en général transparent. L'ajout de renforts ou d'additifs conduit bien souvent à une réduction de la transmission de lumière [8].

## **I.6. Les polymères à usage pharmaceutique**

L'utilisation des polymères dans l'industrie pharmaceutique est devenue indispensable grâce à leurs propriétés. Ils permettent de minimiser les effets indésirables dans le médicament, améliorer la compatibilité contenu contenant ainsi que la bonne conservation des médicaments. Cependant les polymères à usage pharmaceutique doivent être guidés par la connaissance de leurs propriétés et de leurs interactions entre les additifs utilisés [1].

### **I.6.1. Matières plastiques utilisées dans l'emballage pharmaceutique**

Il existe 40 ou 50 configurations fondamentales qui peuvent servir de base à des types innombrables de plastiques permettant de choisir les propriétés souhaitées pour l'article à fabriquer. S'il s'agit de conditionnement, le choix est limité, mais reste encore vaste. Une autre limitation apparaît lorsqu'on désire que le contenu conserve ses caractéristiques initiales [9].

Dans le tableau1, nous regroupons les principales familles de polymères utilisés comme emballage dans l'industrie pharmaceutique.

# CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

**Tableau 1 : Matières plastiques utilisées en industrie pharmaceutique [10]**

Polymères	Propriétés	Application
PVC (polychlorure de vinyle)	Transparence Légèreté Barrière aux gaz et aux Aromes	Fabrication de poches urine, poches à sang Tubes, sondes...etc.
PEBD (polyéthylène basse densité)	Transparence Inertie chimique Barrière vapeur d'eau	Tubes, cathéters, sondes
PEHD (polyéthylène haute densité)	Opacité Rigidité Stérilisation	Tubes et raccords, embouts, sondes, orthèses...etc.
PP (polypropylène)	Rigidité Perméabilité à la vapeur d'eau	Seringues, tubes flexibles, raccords...etc.
PCTFE (polychlorotrifluoroéthylène)	Transparence Inertie chimique Barrière vapeur d'eau	Films d'emballage très résistants

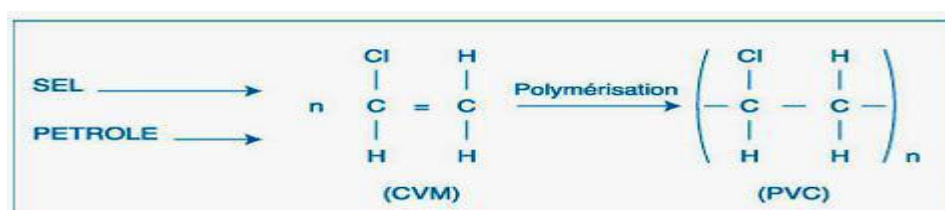
## I.7. Polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle a été mis au point dans les années 1933. Il possède des caractéristiques et des applications très intéressantes [11].

Le **polychlorure de vinyle** ou **chlorure de polyvinyle** est un polymère thermoplastique de grande consommation, amorphe ou faiblement cristallin, connu généralement sous le sigle **PVC**.

Il est composé de deux matières premières 57% de sel (d'un chlorure) et 43% de pétrole (d'éthylène). Le **PVC** est la seule matière plastique d'usage courant constituée de plus de 50% de matière première d'origine minérale existant à profusion dans la nature.

La figure 6 présente la réaction de polymérisation conduisant au **PVC** [11].



**Figure 6 : Polymérisation du PVC [11].**

Le nombre  $n$  varie entre 750 et 1500 motifs correspondant à une masse moléculaire de 40 000 à 150 000 PM [12].

### I.7.1. Propriétés du PVC

Transparent, solide et résistant, le **PVC** constitue une barrière contre le gaz et l'humidité. Il supporte la chaleur, les huiles minérales, les solvants les acides et les bases. Il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et aux cétones [12].

La forme cristallisée résiste à l'abrasion, aux chocs et aux températures entre 5°C et 50°C. La forme amorphe possède une très bonne rigidité à l'abrasion, aux chocs et à la déchirure [12].

#### a) Propriétés physiques

Le PVC est un polymère atactique donc essentiellement amorphe, mais il arrive que, localement sur de courts segments de chaînes, le PVC soit syndiotactique et puisse s'organiser en phase cristalline, mais le taux de cristallinité ne dépasse jamais 10 à 15%. [13]

La masse volumique du PVC est de l'ordre de  $1.38\text{g/cm}^3$ . Le PVC amorphe est transparent et relativement perméable à la vapeur d'eau [13].

La température de fusion du PVC est supérieure à 180 °C.

La température d'auto-inflammation de 600 °C.

Limites d'explosivité dans l'air inférieur à 60 g/m<sup>3</sup>.

Le PVC offre une excellente rigidité jusqu'au voisinage de sa température de transition vitreuse. Les PVC offrent une excellente résistance à l'abrasion. Les PVC sont fragiles aux chocs à basses températures. L'addition de plastifiants diminue la température de transition vitreuse, ce qui permet de proposer un PVC souple à température ambiante [13].

#### b) Propriétés chimiques

##### ➤ Résistance aux agents chimiques

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques (jusqu'à 60° C) aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques, une gamme étendue d'application où cette qualité revêt une importance primordiale [13].

Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (hydrocarbures

aromatiques, et chlorés, aux esters et cétones qui occasionnent un gonflement). Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire [13].

## ➤ Tenue à la lumière (Résistance photochimique)

Compte tenu des précautions spéciales prises au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présente une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être améliorée par l'addition d'agents de protection anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [14].

### I.7.2. Applications du PVC

Le PVC couvre de nombreuses applications, dont celles particulièrement exigeantes du milieu médical :

- ✓ Protection et conservation : inertie, innocuité, barrière aux gaz.
- ✓ Fabrication de poches urine, poches à sang, tubes, sondes...etc.

Le PVC s'utilise aussi dans :

- ✓ Des barquettes thermoformées pour denrées alimentaires fraîches.
- ✓ Des flacons pour produits d'entretien et cosmétiques.
- ✓ Des corps creux et blisters pour l'industrie pharmaceutique (comptabilisé dans l'application santé).

### I.8. Polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE)

Le PCTFE est un thermoplastique de la famille des polymères fluorés, découvert en 1934 par Fritz Schloffer et Otto Scherer. C'est un matériau semi-cristallin qui possède seulement trois atomes de fluor et un atome de chlore [15].

Sa formule moléculaire est  $(CF_2CClF)_n$  où  $n$  est le nombre d'unités du monomère (figure 7).

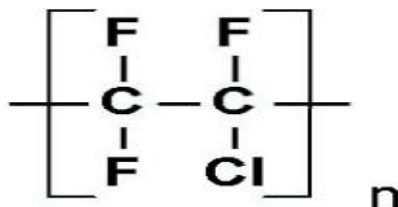


Figure 7 : Formule du monomère du PCTFE [15]

- Synthèse du PCTFE

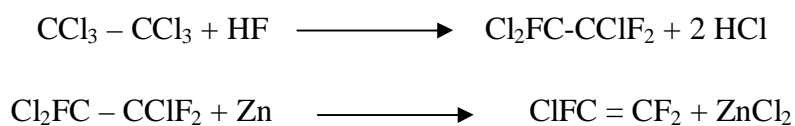
# CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES POLYMÈRES

---

Le PCTFE est un polymère thermoplastique de couleur naturelle blanche. Sa production annuelle mondiale ne dépasse pas 500 tonnes, à cause de son coût élevé et de ses applications hautement spécialisées [15].

Le PCTFE, est obtenu par polymérisation radicalaire du Chlorotrifluoroéthylène (CTFE) dont la formule est  $\text{ClFC}=\text{CF}_2$ , qui est assez simple à fabriquer par rapport à des monomères perfluorés [15].

La synthèse du CTFE commence avec le 1,1,2-trichloro- 1,2,2-trifluoroéthane. Il subit ensuite une pyrolyse entre 500 °C et 600 °C pour le déchlorer.



Le produit de réaction est soumis à des processus de purification et de distillation pour enlever les liquides et gaz. Le CTFE est purifié par la suppression du chlorure de méthyle, du diméthyléther et de l'eau [15].

## I.8.1. Propriétés générales du polychlorotrifluoroéthylène

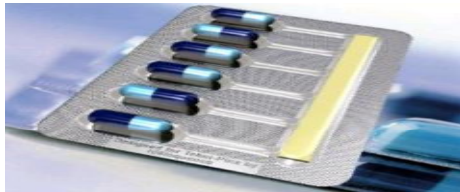
Les principales propriétés du polychlorotrifluoroéthylène sont [16] :

- Plage d'utilisation en température très large, y compris aux basses températures extrêmes : de  $-255^\circ\text{C}$  à  $+150^\circ\text{C}$  en continu avec des pointes admissibles à  $+200^\circ\text{C}$ .
- Résistance mécanique élevée : notamment en compression avec un très faible fluage
- Ininflammabilité, même en présence de fortes concentrations en oxygène (indice limite d'oxygène 100%),
- Inertie chimique remarquable vis-à-vis des réactifs minéraux et de la plupart des réactifs organiques.
- Excellente résistance au rayonnement UV et aux rayons X.
- Insensibilité à l'eau et à l'humidité.
- Très bonne imperméabilité aux liquides et aux gaz même à très basse température.
- Thermoplasticité permettant une mise en œuvre par méthodes classiques de transformation, comme injection, extrusion, compression.
- Transparence en épaisseur pouvant atteindre 4 mm à l'état amorphe en fonction des conditions de mise en œuvre.

## I.8.2. Applications du polychlorotrifluoroéthylène

### ➤ Médical

Examinons tout d'abord le conditionnement de médicaments en **PCTFE** (figure 8). Dans cette application le produit médical est bien protégé de la poussière et de la pollution atmosphérique. Un tel emballage est conforme aux différentes normes internationales. Le **PCTFE** permet de minimiser la teneur en humidité, il prolonge considérablement la durée de conservation des médicaments [17].



**Figure 8 : Plaquette de médicament en PCTFE [17]**

### ➤ Génie chimique

Outre sa résistance aux grands froids et aux rayonnements, le **PCTFE** se caractérise par une bonne résistance à la plupart des réactifs minéraux, y compris les plus agressifs comme acide nitrique fumant, acide fluorhydrique. Par ailleurs, le **PCTFE** présente une excellente résistance à la compression, un faible taux de fluage. Il est donc particulièrement recommandé pour la réalisation de pièces en génie chimique, devant offrir une grande sécurité, sous des pressions élevées [16].

### ➤ Electricité

Les bonnes propriétés électriques du **PCTFE** conjuguées avec sa reprise d'humidité nulle et son insensibilité au vieillissement permettent la réalisation de composants électriques ou électroniques miniaturisés d'une grande fiabilité dans les ambiances marines, tropicales ou corrosives.

De plus, la bonne tenue thermique permet un travail intensif au fer à souder sans risque de déformation des supports de connexion qu'il permet de réaliser.

Les principales applications dans ce domaine sont des barrettes, des broches, des fiches coaxiales, des supports d'antenne et des connecteurs [16].

CHAPITRE



*Techniques de  
Caractérisation  
Des polymères*

Il existe plusieurs techniques pour caractériser un polymère. Les principales sont citées ci-dessous

### II.1. Méthodes de caractérisation structurale

#### II.1.1. La spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule ayant un moment dipolaire permanent ou induit. C'est la création d'états excités vibrationnels dans la molécule (sous l'effet d'un rayonnement absorbé) qui est la cause de l'émission IR, caractéristique de la nature des liaisons atomiques. Son intérêt réside dans le fait que chaque spectre constitue une signature caractéristique des fonctions chimiques présentes dans les échantillons analysés.

Le domaine spectral correspondant aux énergies de vibration des molécules se situant entre 2,5 et 25 $\mu\text{m}$  (nombre d'onde compris entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ ), l'absorption d'un rayonnement IR dans cette gamme de longueur d'onde affecte les niveaux énergétiques inter-atomiques. Il s'en suit l'apparition de différentes bandes d'absorption, chacune d'elles associée à un mode de vibration donné. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques, permettant d'identifier les fonctions présentes au sein de ce matériau [18].

Quand il est difficile d'effectuer des mesures par transmission, on a recourt aux mesures par réflexion et principalement celles basées sur la réflexion totale atténuée. Cette technique se révèle particulièrement intéressante lorsqu'on veut caractériser la surface de l'échantillon. Son principe repose sur la mesure de la perte d'intensité d'un faisceau IR qui a subi plusieurs réflexions totales à l'interface entre l'échantillon à analyser et un cristal d'indice de réfraction élevé.

A chaque réflexion le faisceau, qui pénètre sur une faible profondeur de l'échantillon via une onde évanescente, est réfléchi sans perte d'intensité; sauf pour des longueurs d'onde spécifiques, où ces réflexions sont fortement atténuées. Ces longueurs d'onde sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Il est également possible de quantifier la concentration du groupe chimique responsable de cette absorption via une mesure précise de l'absorbance après étalonnage.

Dans les molécules organiques, les atomes sont liés entre eux par des énergies de liaison, caractéristiques de chaque type de liaison : C — H, C — O, C = O, C = C, etc.

## CHAPITRE II : TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

Ces énergies de liaisons sont sensibles aux radiations électromagnétiques qui vont provoquer des mouvements entre les atomes et entraîner des vibrations dans la molécule : déformation, rotation, étirement, etc., ce qui se traduira par une absorption de l'énergie reçue.

Un faisceau infrarouge passe donc à travers l'échantillon et a pour but d'exciter les molécules.

Ces molécules vont vibrer en absorbant une partie de l'énergie de rayonnement.

Pour une molécule donnée, les énergies de liaisons sont toutes quantifiées, c'est-à-dire que la molécule ne peut présenter que certains états de vibrations, de rotations, ou électroniques. On obtient donc des bandes d'absorption caractéristiques des vibrations, et en faisant défiler les longueurs d'ondes, on obtient ainsi le spectre complet de toutes les vibrations du produit analysé [18].

L'interprétation du spectre obtenu permet ainsi de reconstituer la molécule et donc d'identifier le produit.

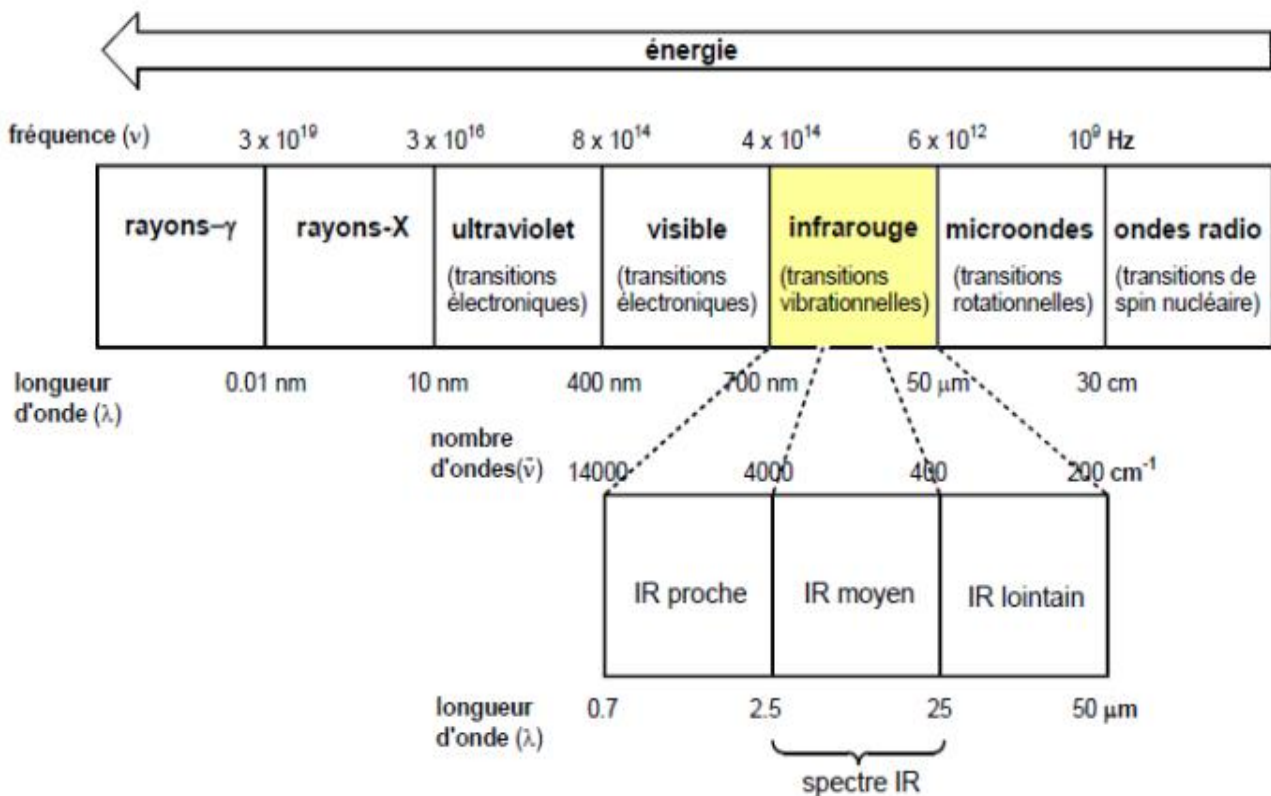


Figure 9 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine IR [19]

### II.1.2. La réflectométrie X

La réflectométrie X est une technique de caractérisation non destructive qui permet dans le cas de systèmes multicouches par exemple de déterminer les différentes épaisseurs (comprises entre 5 et 500 nm), avec une précision de 0,1 à 1%, de même que la rugosité interfaciale. Elle peut également servir à différencier les états amorphes et cristallins pour des échantillons pouvant présenter les deux états [18].

Généralement, la réflectométrie X permet une caractérisation superficielle et en profondeur des échantillons : détermination de la rugosité d'une surface ainsi que son état d'oxydation (via la détermination précise des angles critiques) [18].

### II.1.3. Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV/visible

La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau. Cette interaction se traduit par [20] :

- Soit une absorption de la lumière
- Soit une émission de la lumière.

Le domaine de longueur d'onde de l'UV/Visible se situe entre 10 nm et 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm et 800 nm.

#### II.1.3.1. Application analytique

La spectroscopie UV/Visible a toujours eu un double rôle dans l'analyse des composés organiques et inorganiques : (Analyse qualitative et Analyse quantitative) [21].

##### a) Analyse qualitative

La méthode détecte les groupements fonctionnels chromophores mais ne présente cependant pas de structure suffisamment fine pour permettre l'identification certaine d'un analyte [21].

Elle doit toujours être complétée par d'autres informations physiques d'origine spectral (IR, RMN, SM) ou chimiques comme les point de fusion, d'ébullition, réaction colorés [22].

### b) Analyse quantitative

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est l'un des outils les plus utilisés en analyse quantitative [21]. L'absorption du rayonnement UV/visible par les molécules permet de mesurer leurs nombres dans le trajet du rayonnement [23].

Cette mesure se fait en utilisant des mélanges étalons de concentrations connues des molécules à doser. La quantité de rayonnement absorbée par ces étalons est déterminée par le spectrophotomètre [23].

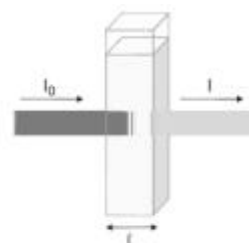
A une longueur d'onde où la molécule absorbe, les mesures reposent sur la loi de BEER et LAMBERT qui relie dans certaines conditions l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution [24].

*Lois de BEER et LAMBERT :*

$$I = I_0 e^{-\epsilon l C}$$

Ou encore :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T}$$



**Figure 10** : Schéma d'une cellule [24] .

**A** : Absorbance

$$T = I/I_0$$

**T** : La transmittance d'une solution est la fraction du rayonnement électromagnétique incident qui est transmis par un échantillon [21].

**I<sub>0</sub>** : Intensité du rayonnement monochromatique incident,

**I** : Intensité du rayonnement monochromatique transmis.

**C** : Concentration molaire de l'entité absorbante dans la solution (mol. L<sup>-1</sup>)

**ε** : Coefficient d'absorption molaire de la substance en solution (L/mol.cm) à  $\lambda_0$  considérée.

**l** : Longueur du trajet optique (en cm), qui correspond à l'épaisseur de la cuve de mesure.

L'absorbance augmente lorsque l'atténuation du faisceau augmente (la transmittance diminue) [21].

$$A = -\log T$$

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$$

Cette loi qui ne concerne que les fractions de la lumière absorbée n'est vérifiée que si l'ensemble des conditions suivantes sont respectées :

- La lumière utilisée est monochromatique ;
- Les concentrations doivent être faibles ;
- La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques ;
- Le soluté ne doit pas donner d'associations variables avec le solvant [24].

### II.1.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La mesure ATG est fondée sur la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Pour ce faire, une microbalance est placée dans un four et enregistre ces variations en fonction de l'évolution de la température du four. Les essais peuvent être menés dans différentes atmosphères (oxydantes, réductrices, neutres) afin d'étudier l'influence de celles-ci sur les seuils et les vitesses de dégradation [25].

### II.1.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC est une des méthodes d'analyse qui consiste à mesurer les différences de propriétés (physiques, chimiques...) entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence. Cette technique est en mesure de déterminer des données thermodynamiques, telles que la capacité thermique, et des informations enthalpiques, telles que les chaleurs de fusion et de réaction [26].

Quand elle est appliquée aux polymères, la DSC sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les modifications qui interviennent dans un polymère lorsqu'il est soumis au chauffage [26].

La DSC est aussi utilisée pour vérifier la qualité des produits industriels synthétisés, tels que le plastique à usage pharmaceutique.

### II.2. Essais mécaniques

Les essais mécaniques permettent de connaître le comportement mécanique des matériaux polymères pour ne pas dépasser les contraintes maximales permises afin d'éviter leurs ruptures [27].

Parmi les essais mécaniques les plus importants, nous pouvons citer :

#### a) Essai de traction

C'est la méthode la plus simple pour évaluer la résistance mécanique d'un matériau solide. Cet essai consiste à soumettre un échantillon homogène, de section régulière, à une déformation unidirectionnelle de vitesse constante. On enregistre alors la charge en fonction de la déformation [27].

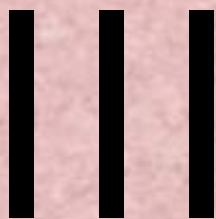
#### b) Essai de compression

Méthode pour caractériser le comportement d'un matériau soumis à une charge d'écrasement. L'éprouvette est comprimée, puis la déformation sous diverses charges est enregistrée. La contrainte et la déformation de compression sont représentées graphiquement sous la forme d'une courbe de contrainte-déformation qui est ensuite utilisée pour déterminer la limite d'élasticité, la limite de proportionnalité, le point de transition élastique plastique, la contrainte au seuil d'écoulement et (pour certains matériaux) la résistance à la compression [28].

#### c) Essai de flexion alternée

Cet essai permet de déterminer le module d'élasticité longitudinale des plastiques [27].

CHAPITRE



*Matériels*

*Et*

*Méthodes*

## CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

---

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord le matériel utilisé durant notre travail expérimental réalisé au niveau du laboratoire de chimie analytique du Centre de Recherche et Développement de SAIDAL (CRD-SAIDAL). Nous détaillerons ensuite les différentes techniques utilisées pour caractériser l'article de conditionnement **ACLAR** composé essentiellement du polymère polychlorotrifluoroéthylène. Pour cela, nous avons procédé à l'analyse du comportement de l'**ACLAR** par spectroscopie IR et spectrophotométrie UV /Visible. Ces tests sont complétés par des essais chimiques d'attaque par les acides.

### III.1. Objectif

L'objectif de cette étude est la caractérisation d'un film à base de polychlorotrifluoroéthylène (**ACLAR**) en vue d'une application dans le conditionnement primaire des médicaments. A cet effet, nous avons tenté d'évaluer, les propriétés chimiques, physiques.

### III.2. Matériels et réactifs

#### III.2.1. Appareillages

Afin de réaliser nos tests, nous avons utilisé des équipements de contrôle, et le petit matériel relatif à la verrerie et l'outillage du laboratoire.

##### III.2.1.1. Equipements de contrôle analytique

- Spectrophotomètre UV/Visible Marque JASCO V-530
- Spectrophotométrie infrarouge ATR de Marque Perkin-Elmer 15800°762-400(V.S).

##### III.2.1.2. Petit matériel du laboratoire

- Bêchers.
- Eprouvettes, fioles jaugées.
- Flacons en verre avec bouchons.
- Hôte.
- Pied à coulisse pour la mesure de l'épaisseur des films.

#### III.2.2. Produit étudié

Dans notre étude, nous avons utilisé un film polymère à base d'**ACLAR** et **PVC**

## CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

---

combinés. Ce film polymère est destiné à l'emballage des produits pharmaceutiques et médicaux.

Les tests sont réalisés sur les 3 lots suivants : Lot N° 08BC061 ; Lot N° 08BC062 et Lot N° 08BC063 ces lots sont nommés 1,2 et 3 respectivement. Ces lots sont coupés du même film (début, milieu, fin).

Pour réaliser des tests sur ce film combiné, il faut d'abord séparer le **PVC** de l'**ACLAR**. Pour ce faire, nous immergeons le film combiné dans l'acétone durant 15 min. Nous obtenons par la suite deux films ; l'un à faible épaisseur qui représente l'**ACLAR** et l'autre avec une épaisseur plus grande correspond au **PVC**. Les épaisseurs sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse.

Sur le tableau 2, nous mentionnons les principaux tests effectués sur les deux films **PVC** et **ACLAR** séparés.

**Tableau 2 : type de test à effectuer pour PVC et ACLAR**

Type de film	Origine / Fournisseur	Application industrielle	Tests effectués
PVC	Fournisseur Algérien	Emballage des produits pharmaceutiques	-Identification par IR et UV-Visible -Tests chimiques
ACLAR	Fournisseur Algérien	Emballage des produits pharmaceutiques	-Identification par IR et UV-Visible -Tests chimiques

### III.2.3. Produits chimiques

Les différentes substances chimiques utilisées lors de la conduite de nos expériences concernant les tests chimiques sont listées dans le tableau 3.

## III.3. METHODES ANALYTIQUES

### III.3.1. Spectrophotométrie UV/Visible

- **Optimisation de la longueur d'onde spécifique**

Typiquement, on observe les spectres UV de film **ACLAR** et de **PVC**, en faisant un balayage de longueur d'onde entre 350 et 800nm. Ceci afin de déterminer la longueur d'onde optimale correspondant à l'absorbance maximale du film.

## CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

### • Mode opératoire

- Couper des petits morceaux d'**ACLAR** et de **PVC** à l'aide des ciseaux.
- Mettre les morceaux un par un dans la cuve UV dans l'ordre décroissant d'épaisseur.
- Effectuer un balayage de longueur d'onde de 350 à 800nm.
- Prendre la plus grande valeur d'absorbance qui correspond à la longueur d'onde optimale.

**Tableau 3** : Liste des produits chimiques utilisés.

Réactifs	Fournisseur	Pureté	Propriétés
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	MERCK, Allemagne	96%	Acide minéral fort miscible à l'eau
Acide chlorhydrique HCl	SIGMA- ALDRICH	37%	liquide incolore, très corrosif
Acide acétique CH <sub>3</sub> COOH	BIOCHEN CHENPHARMA	50%	Acide carboxylique, corrosif et ses vapeurs sont irritants pour le nez et les yeux
Acide formique CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	MERCK, Allemagne	37%	Acide faible qui se présente sous forme de liquide incolore à odeur pénétrante
Ethylacétate C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	WINLAB, UKRAINE	88%	Liquide incolore, d'odeur fruitée
Acétate de vinyle C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	BIOCHEN CHENPHARMA	70%	Liquide incolore, mobile
Glycérol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	MERCK EUROLAB	35%	Liquide incolore visqueux, inodore et faiblement toxique
Ethanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	BIOCHEN CHENPHARMA	82%	liquide incolore, volatil, inflammable.
Acétone CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	BIOCHEN CHENPHARMA	50%	Liquide transparent, inflammable, d'odeur caractéristique.
Anhydride acétique C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	WINLAB, UKRAINE	/	Liquide incolore, irritant pour les muqueuses oculaires et respiratoires.
Hydroxyde d'ammonium NH <sub>4</sub> OH	MERCK EUROLAB	/	Solution aqueuse, toxique par ingestion, nocif par inhalation, et par contact cutané.

### III.3.2. Spectrométrie infrarouge ATR

Dans notre cas, cette technique (réflexion totale atténuée **ATR**) sera utilisée pour caractériser les groupes chimiques présents dans le matériau analysé.

Les analyses par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (**ATR**) ont été faites à l'aide d'un appareil de type Perkin Elmer Perkin-Elmer 15800°762-400(V.S) (figure 11).



**Figure 11** : spectromètre infrarouge ATR Perkin-Elmer 15800°762-400 (V.S)

- **Mode opératoire**

Les échantillons **ACLAR** ou **PVC** sont directement déposés sur le cristal de réflexion de l'accessoire **ATR**. Les spectres sont enregistrés entre 4000 et 700  $\text{cm}^{-1}$  au moins avec une accumulation de 32 spectres.

### III.3.3. Tests chimiques

Les tests chimiques sont effectués sur les échantillons d'**ACLAR** et de **PVC**, pour évaluer la résistance de ces matériaux aux agents chimiques (acides, bases, cétones, ...).

- **Le mode opératoire**

- ✓ Couper des petits morceaux des films **ACLAR** et **PVC** à l'aide des ciseaux.
- ✓ Mettre chaque morceau dans un flacon en verre.
- ✓ Ajouter à chaque flacon 20ml de substance chimique différente.
- ✓ Couvrir les flacons avec des bouchons.
- ✓ Laisser les flacons à la température ambiante pendant 24 heures.
- ✓ Observer les modifications sur les morceaux de film.

CHAPITRE

**IV**

*Résultats*

*Et*

*Interprétations*

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

---

L'analyse des données bibliographiques, nous a permis de mettre en place des protocoles d'analyse des échantillons d'**ACLAR** et de **PVC** des trois lots.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus par les différents tests effectués, ainsi que leurs interprétations.

### IV.1. Test de mesure de l'épaisseur

Les mesures sont effectuées sur les échantillons d'**ACLAR** et de **PVC**.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 4.

**Tableau 4** : Epaisseurs des films des différents lots

Film	N° de lot	Epaisseur (mm)
ACLAR	08BC061	0.09
	08BC062	0.08
	08BC063	0.10
PVC	08BC061	0.35
	08BC062	0.39
	08BC063	0.33

### IV.2. Analyses spectroscopiques

#### IV.2.1. Résultats de la caractérisation d'**ACLAR** et de **PVC** par spectrophotométrie infrarouge(ATR).

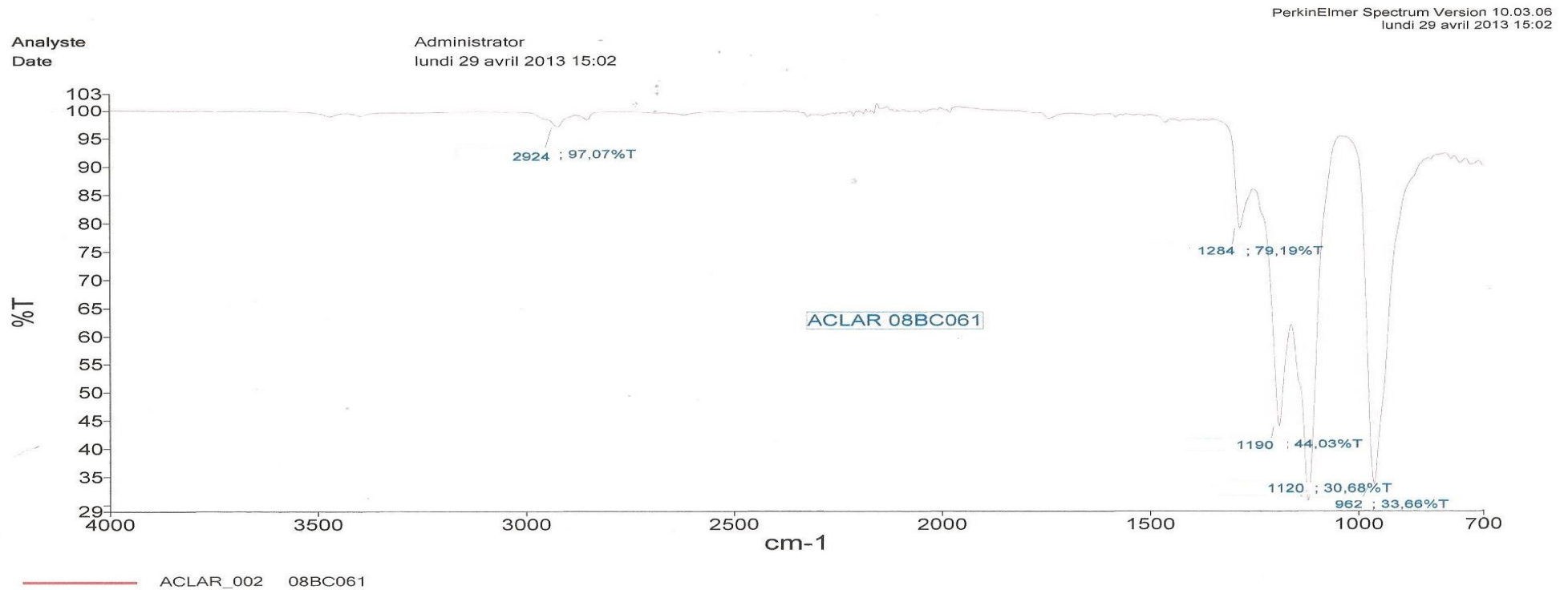
La spectroscopie infrarouge, nous a permis de réaliser des mesures en mode transmittance pour l'identification du l'**ACLAR** et le **PVC**.

##### IV.2.1.1. **ACLAR**

###### a) **Produit étudié**

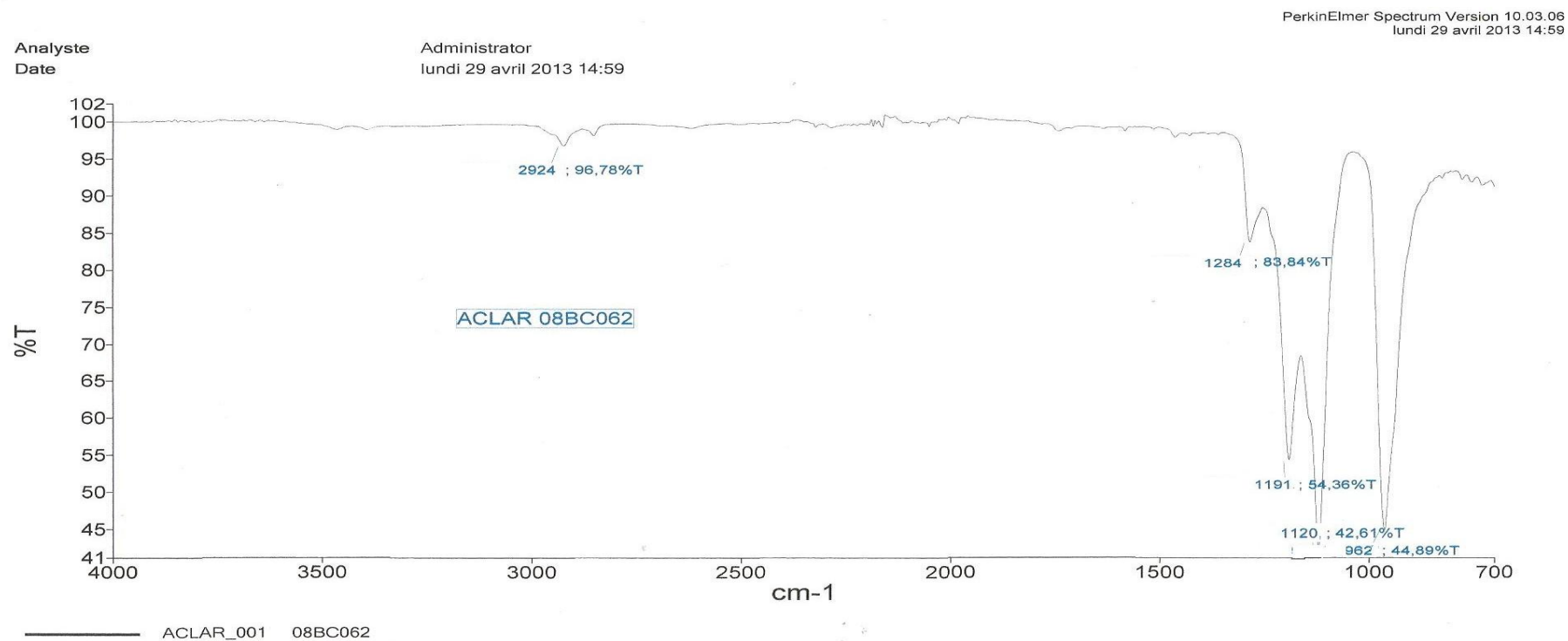
Les spectres infrarouge d'**ACLAR** sont illustrés dans les figures (12, 13, 14)

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



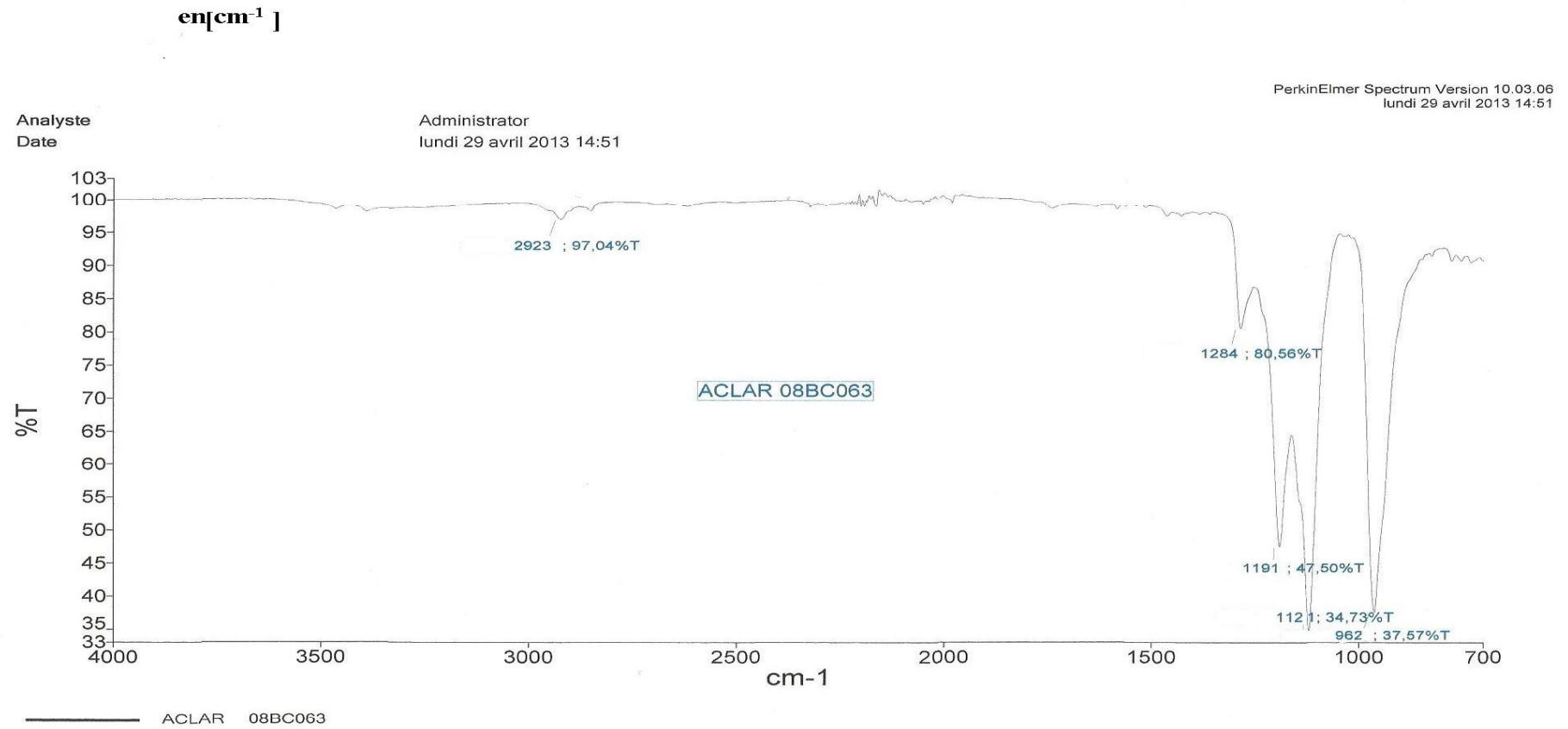
**Figure 12 : spectre infrarouge de l'ACLAR (lot 08BC061)**

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



**Figure 13 : spectre infrarouge de l'ACLAR (lot 08BC062)**

# CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



**Figure 14 : spectre infrarouge de l'ACLAR (lot 08BC063)**

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

---

### b) Interprétation

Les résultats d'analyse par spectrophotométrie infrarouge de chaque échantillon sont rassemblés dans le tableau 5.

**Tableau 5** : les principales bandes caractéristiques de l'identification d'**ACLAR** par spectrophotométrie Infrarouge.

Nombre d'onde des bandes attribuées à chacun des trois échantillons (cm <sup>-1</sup> )			Nombre d'onde selon la norme de la pharmacopée européenne 2008	Groupements fonctionnels
1	2	3		
2924,57	2924,43	2923,64	3000	$\delta$ (CC)
1284,64	1284,04	1284,77	1300	$\nu$ (CF)
1190,98	1191,15	1191,03	1200	$\nu_{as}$ (CF <sub>2</sub> )
1120,23	1120,46	1120,15	1100	$\nu_s$ (CF <sub>2</sub> )
962,64	962,72	962,91	900	$\nu$ (CCl)

Modes de vibrations :  $\nu_{as}$  = asymétrique,  $\nu_s$  = symétrique,  $\delta$  = déformations.

Les résultats regroupés dans le tableau (5) et les figures (11, 12, 13), montrent que les nombres d'ondes et les spectres des échantillons présentent des vibrations spécifiques correspondant aux différents groupements fonctionnels d'**ACLAR**.

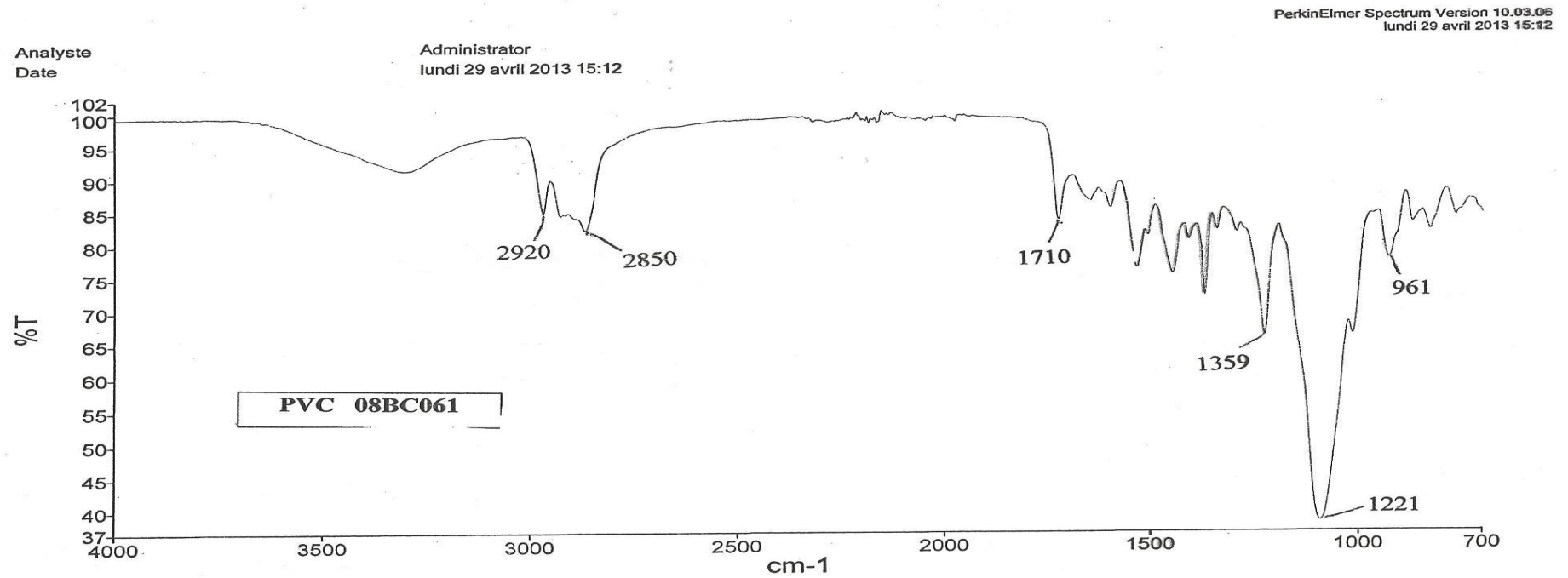
Les spectres obtenu par l'analyse IR de la matière étudiée semble identique à celui de produit de référence (**annexe 3**).

#### IV.2.1.2. PVC

##### a) Produit étudié

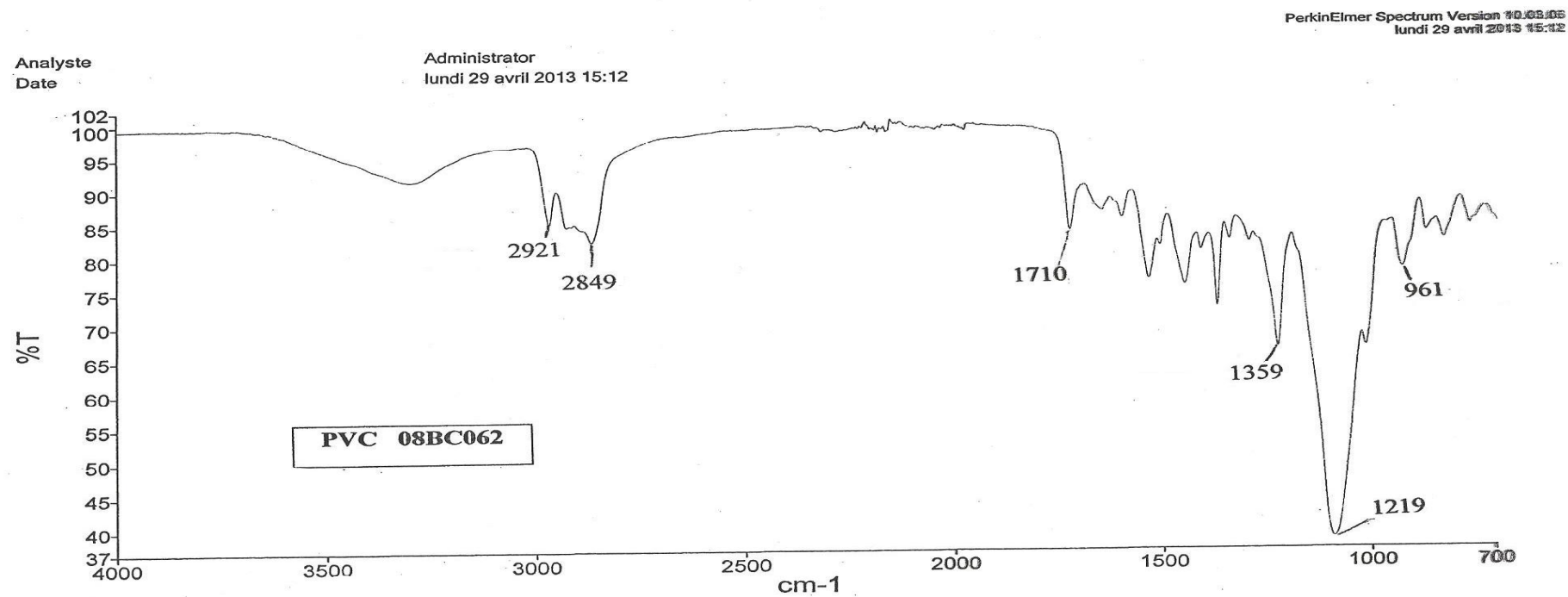
Les spectres d'analyse par spectrophotométrie infrarouge de chaque échantillon sont montrés dans les figures (15, 16, 17)

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



**Figure 15 : spectre infrarouge de PVC (lot 08BC061).**

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



**Figure 16 : spectre infrarouge de PVC (lot 08BC062).**

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

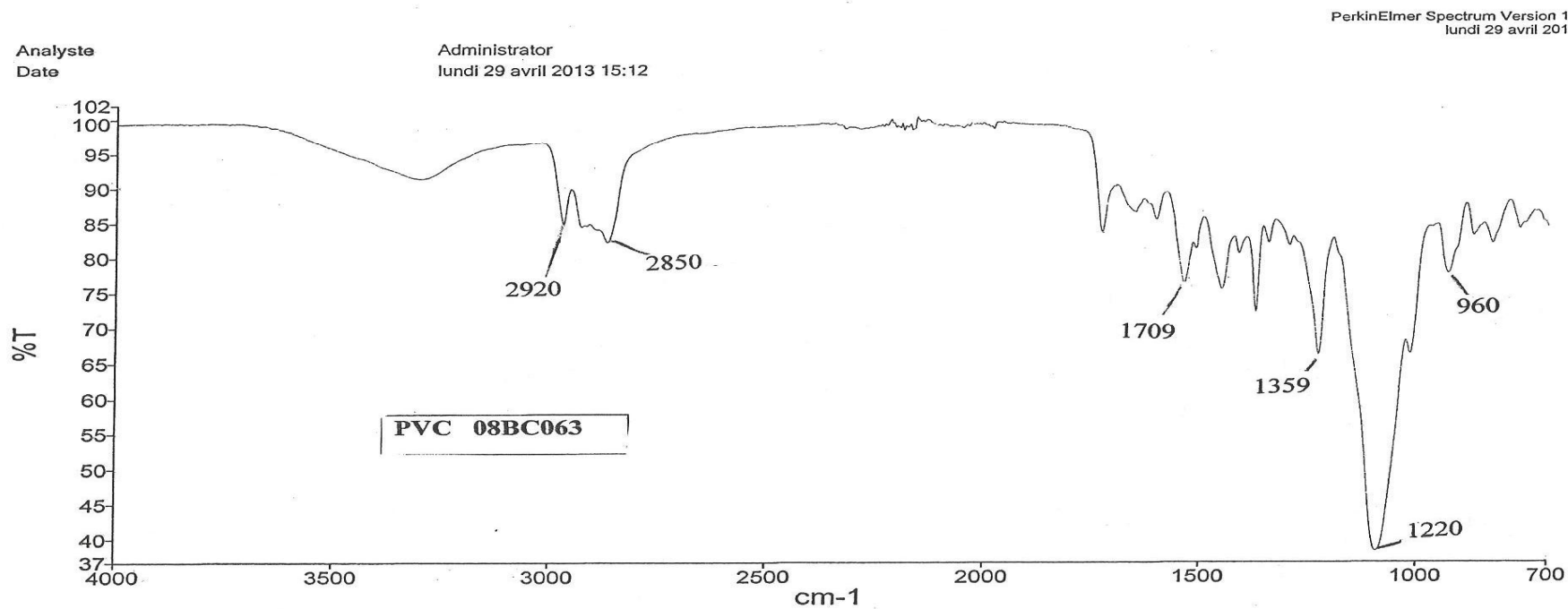


Figure 17 : spectre infrarouge de PVC (lot 08BC063).

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

### Interprétations

Les résultats d'analyse par spectrophotométrie infrarouge de chaque échantillon sont rassemblés dans le tableau 6

**Tableau 6** : les principales bandes caractéristiques de l'identification du PVC par spectrophotométrie Infrarouge.

Nombre d'onde des bandes attribuées à chacun des trois échantillons (cm <sup>-1</sup> )			Nombre d'onde selon la norme de la pharmacopée européenne 2008	Groupements fonctionnels
1	2	3		
2920,01-2850,88	2921,03-2849,44	2921,45-2850,88	2860	CH <sub>2</sub>
1710,88	1710,93	1709,87	1710	C—H
1359,59-1221,08	1359-1219,93	1359,87-1220,34	1200	C—C
961,96	961,84	960,77	961	C—Cl

L'ensemble des spectres de **PVC** utilisé au cours de cette étude présente des bandes de vibrations propres aux groupements CH<sub>2</sub> vers 2850, 2900 cm<sup>-1</sup> (vibrations de valence de CH<sub>2</sub>) et vers 1700cm<sup>-1</sup> bande caractéristique de la liaison C-H, des bandes de vibration vers 1100-1400 cm<sup>-1</sup> caractérisent la liaison C-C et ne autre bande apparait vers 962 cm-1 qui caractérise la liaison C-Cl.

On conclut que les résultats obtenus pour l'**ACLAR** et pour le **PVC**, par spectroscopie IR, sont conformes à ceux de la référence (**annexe 3et 4**).

### IV.2.2. Spectroscopie UV/visible

#### IV.2.2.1. ACLAR

Les spectres dans l'UV/Visible donnent la transmittance (T) ou l'absorbance (A) de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement.

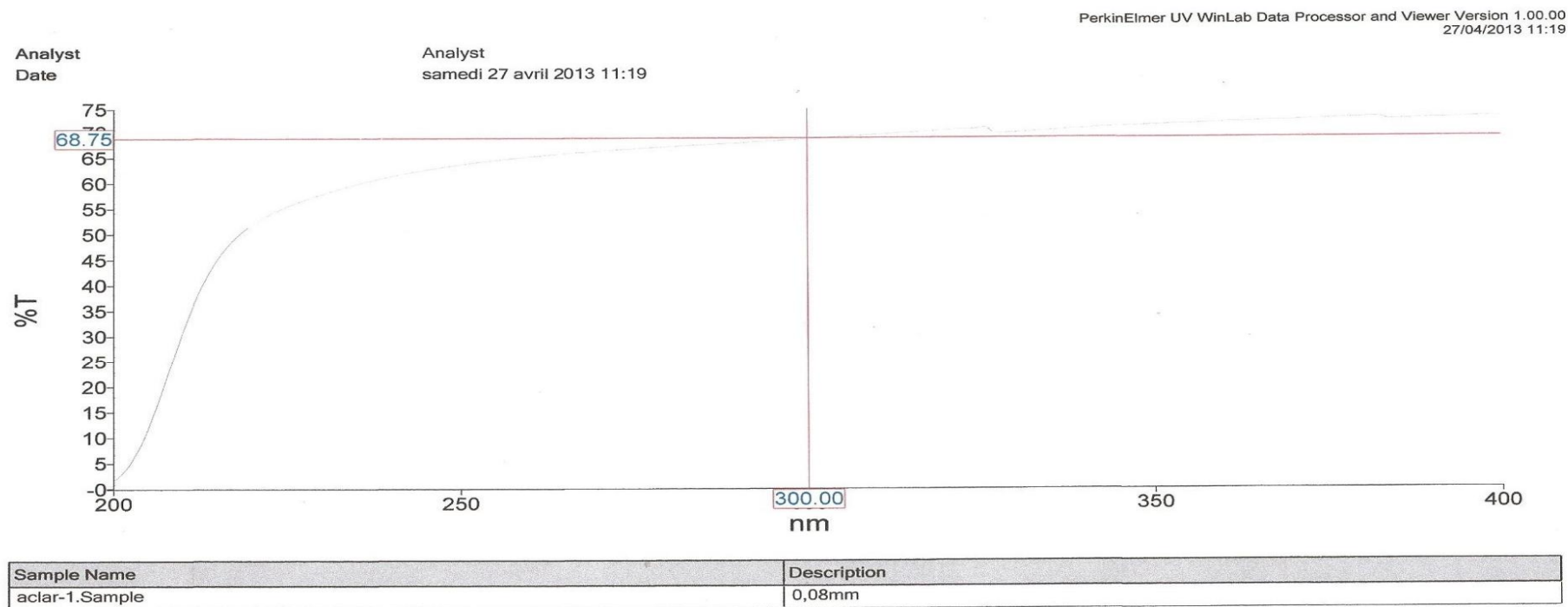
La transmittance, notée T, est donnée par :  $T=I/I_0$

**I** est intensité du rayonnement monochromatique transmis.

**I<sub>0</sub>** est intensité du rayonnement monochromatique incident.

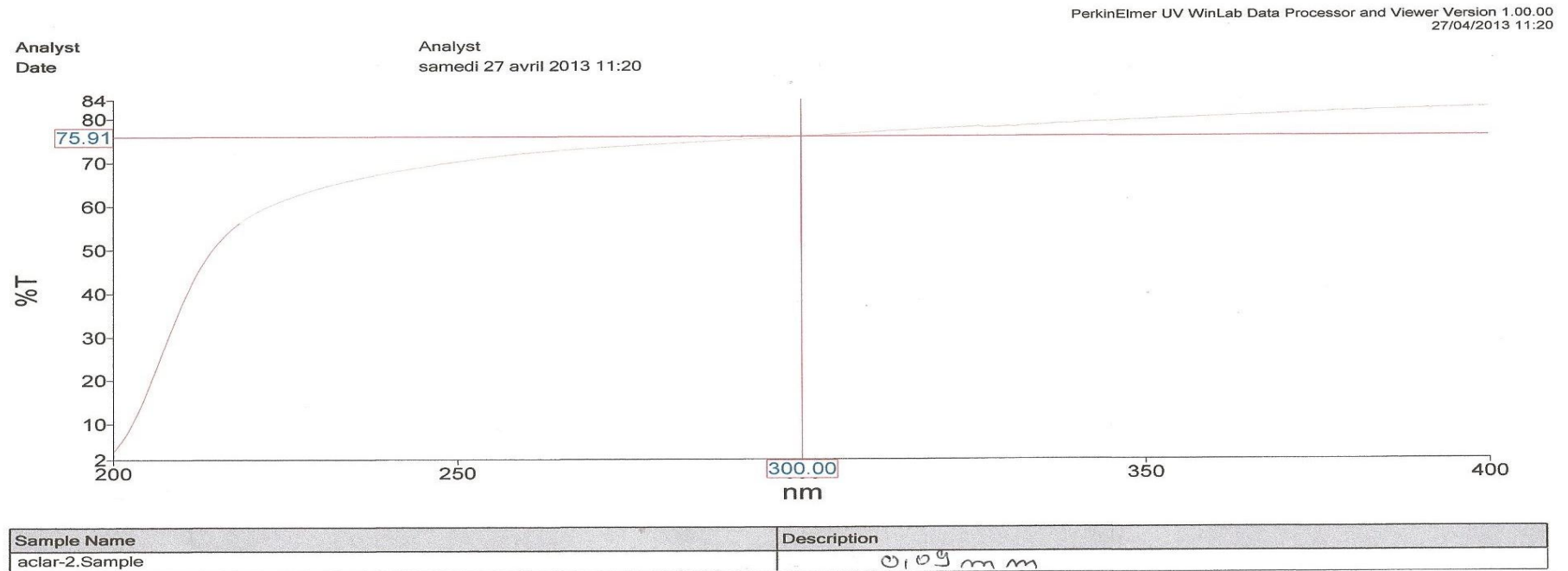
Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (18, 19, 20)

# CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



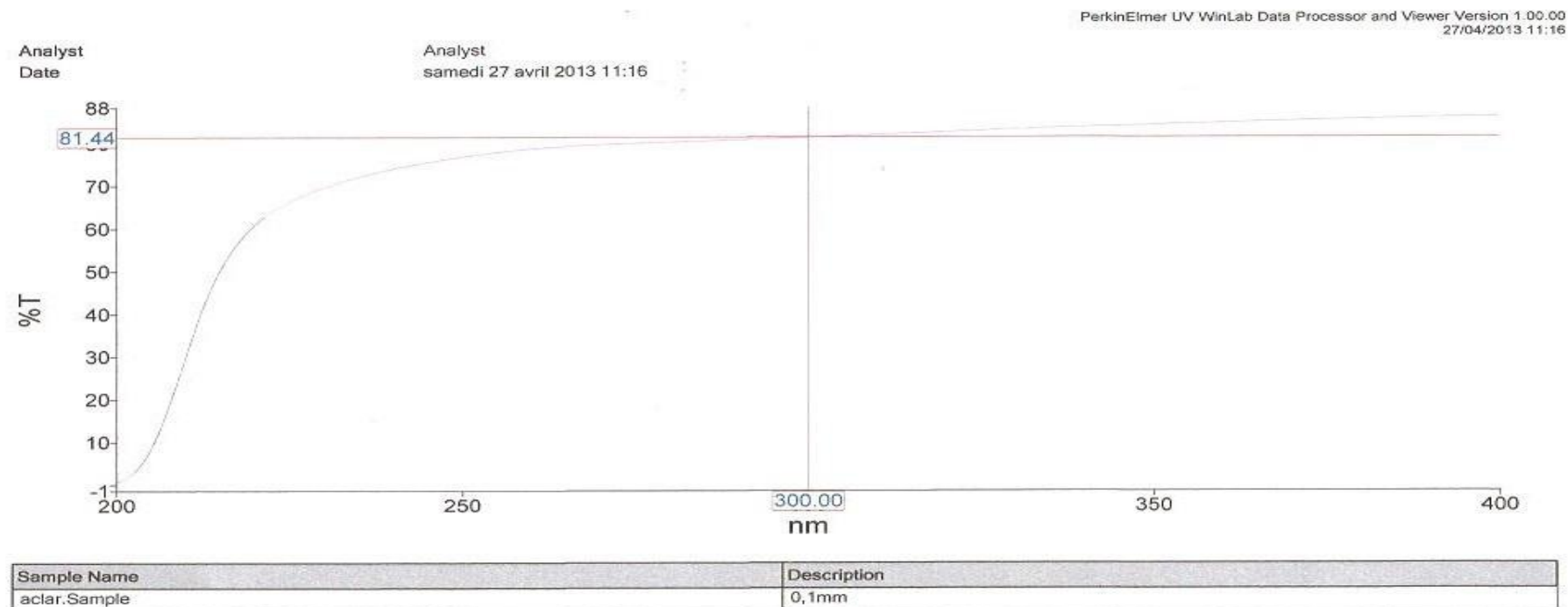
**Figure 18 : Spectre UV/Visible de l'ACLAR (lot 08BC061)**

# CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



**Figure 19 : Spectre UV/Visible de l'ACLAR (lot 08BC062)**

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



**Figure 20 : Spectre UV/Visible de l'ACLAR (lot 08BC063)**

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

---

### a) Interprétations

D'après les spectres obtenus, les transmittance maximal des trois lots qui correspondent à la longueur d'onde optimale « 300.00nm » sont illustrées dans le tableau 7.

**Tableau 7 :** Valeurs des transmittance des trois lots à différente épaisseur.

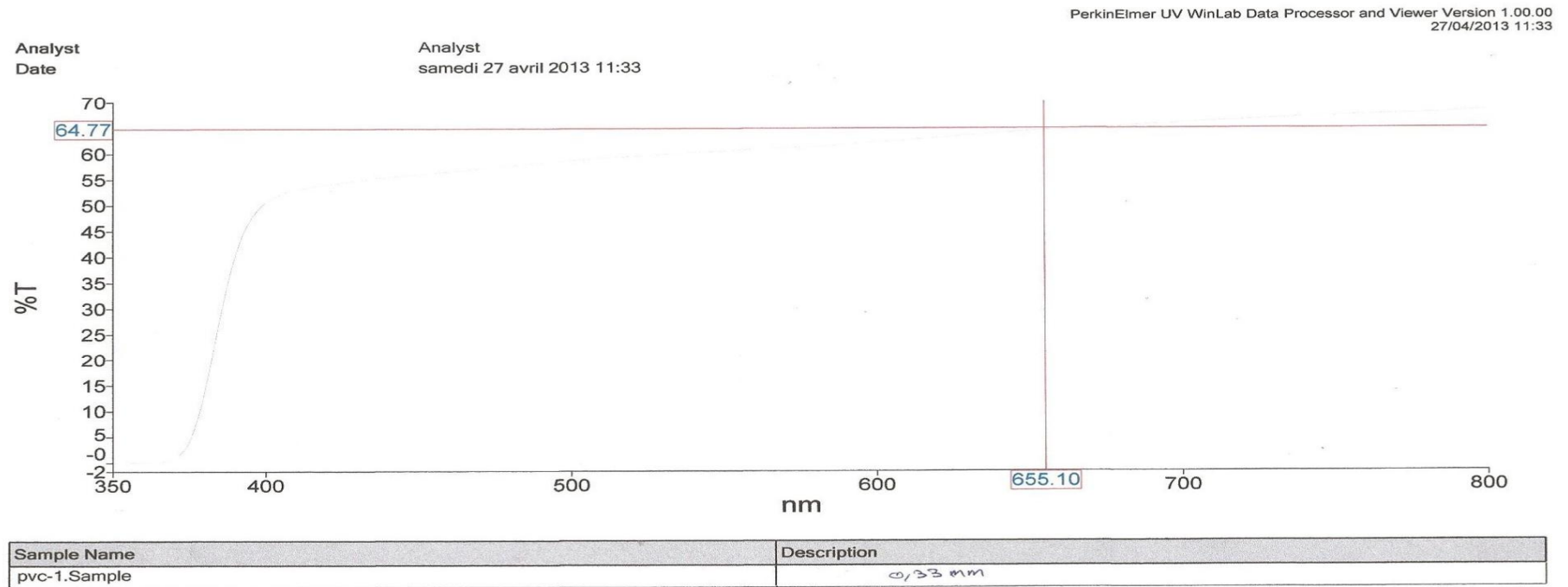
Echantillon	Epaisseur (mm)	T(%)
lot 08BC061	0.1	81.44
lot 08BC062	0.08	68.75
lot 08BC063	0.09	75.91

On constate que la transmittance T est proportionnelle à l'épaisseur des échantillons utilisés. Donc il est préférable d'utiliser des films **ACLAR** avec une plus grande épaisseur pour assurer une meilleure conservation du médicament.

#### IV.2.2.2. PVC

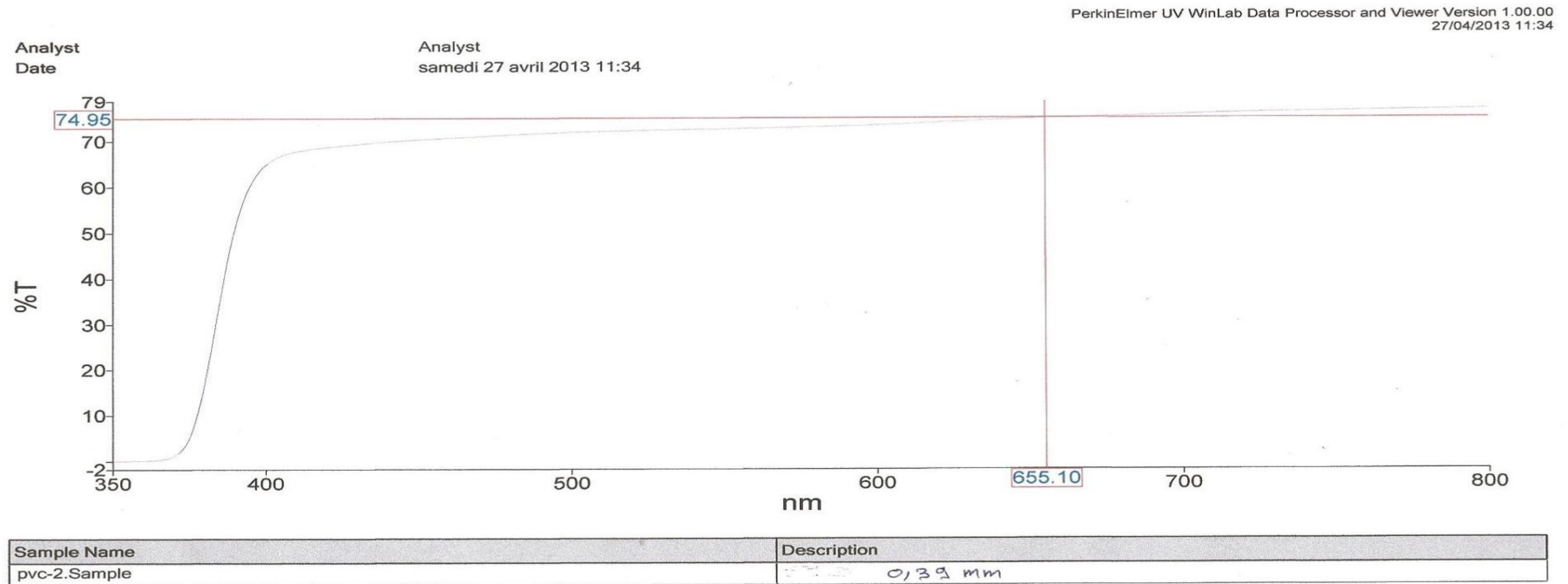
Les figures (21, 22, 23) représentent les spectres obtenus par la spectroscopie UV-Visible pour l'identification du **PVC** par la méthode décrite dans le chapitre précédent.

# CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



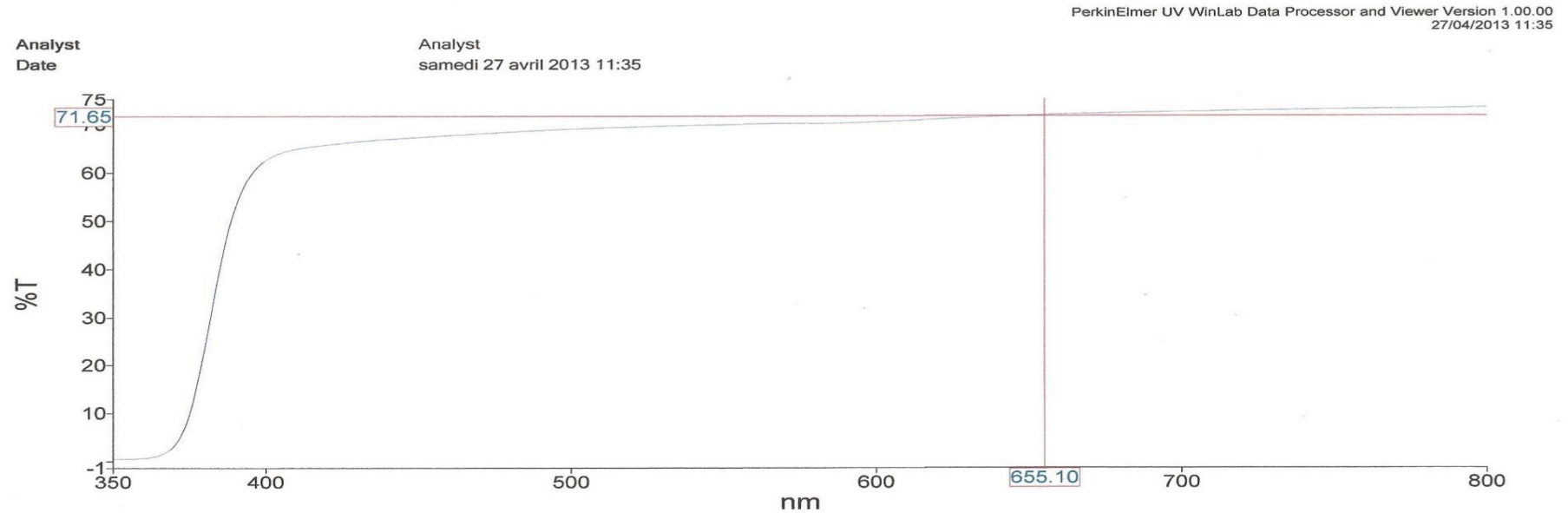
**Figure 21 : Spectre UV-Visible du PVC (lot 08BC061)**

# CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



**Figure 22: Spectre UV-Visible du PVC (lot 08BC062)**

# CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS



Sample Name	Description
pvc-3.Sample	0135 mm

**Figure 23: Spectre UV-Visible du PVC (lot 08BC063)**

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

---

### Interprétations

Les transmittance maximal obtenus à partir des spectres précédant sont enregistré à la longueur d'onde 655.10nm. Les résultats sont mentionnés dans le tableau 8.

**Tableau 8 :** les transmittance des échantillons de PVC à différentes épaisseurs.

Echantillon	Epaisseur (mm)	T(%)
61	0.33	64.77
62	0.39	74.95
63	0.35	71.65

On constate que la transmittance T est proportionnelle à l'épaisseur des échantillons utilisés.

### Remarque :

D'après les résultats mentionnés dans les tableaux 7 et 8, on remarque que, une épaisseur d'ACLAR de 0.1mm a donné une transmittance de 81%, par contre une épaisseur de PVC trois fois plus grande que celle d'ACLAR (0.33mm) a donné une faible transmittance (64%). Donc on constate que le film ACLAR présente une meilleure protection du produit contre la lumière.

On conclut qu'il y a toujours un rapport direct entre l'épaisseur du film et la protection du produit contre la lumière.

### IV.3. Résultats des tests chimiques

#### IV.3.1. ACLAR

Après 24 heures, on a observé que l'ACLAR ne présente aucune réactivité chimique vis-à-vis de tous les réactifs chimiques utilisés.

Donc on peut conclure que l'ACLAR présente une bonne résistance aux attaques chimiques. Cette résistance est due à sa grande stabilité chimique.

#### IV.3.2. PVC

Après 24 heures, nous avons observé que le PVC ne résiste qu'à six certains réactifs parmi les onze utilisés. Le tableau 9 donne une évaluation de la résistance du PVC soumis à l'action de différents réactifs.

## CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

---

**Tableau 9** : Les résultats obtenus pour la résistance chimique du PVC.

Réactifs	Résultats
Acide sulfurique	-
Acide chlorhydrique	+
Acide acétique	+
Acide formique	+
Ethylacétate	-
Acétate de vinyle	-
Glycérol	+
Ethanol	+
Acétone	-
Anhydride acétique	-
Hydroxyde d'ammonium	+

+ Résiste

- Ne résiste pas



**C**

*onclusion*

*générale*

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Ce travail, nous a permis d'avoir une approche sur le monde industriel. Car pendant notre stage pratique au niveau du laboratoire chimie analytique du Centre de Recherche et Développement du groupe SAIDAL, nous avons eu la chance de voir les différents équipements d'analyses tel que : le spectrophotomètre IR, UV/Visible.

La problématique de notre travail était la caractérisation physico-chimique de l'article de conditionnement à base de polychlorotrifluoroéthylène, connu sous le nom commercial ACLAR. Ce polymère allie des propriétés physiques et chimiques remarquables. Ceci explique leur utilisation répandue dans divers domaines, notamment dans l'industrie pharmaceutique comme article de conditionnement primaire et/ou secondaire.

Pour ce faire, nous avons effectué, sur des échantillons de films ACLAR et PVC, des tests physico-chimiques basés sur des méthodes spectroscopiques IR et UV/visible. Les tests chimiques ont été complétés par une étude du comportement de nos échantillons polymériques dans onze réactifs différents.

L'analyse par spectroscopie IR nous a permis de confirmer la composition structurale des films étudiés (ACLAR et PVC) comparativement à celles des produits de référence.

Par ailleurs, l'analyse par spectrophotométrie UV/visible nous a permis de mesurer la transmittance des films ACLAR et PVC à différentes épaisseurs. Nous avons constaté que l'épaisseur du film influence énormément la transmittance. En effet, les résultats obtenus montrent que le film ACLAR résiste beaucoup mieux aux radiations UV comparativement au PVC.

Les tests chimiques montrent que le film ACLAR présente une excellente résistance chimique vis-à-vis de l'ensemble des réactifs utilisés. Tandis que le film PVC ne résiste qu'à quelques uns de ces réactifs à savoir : l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide formique, le glycérol, l'éthanol et l'hydroxyde d'ammonium.

A travers les résultats obtenus dans cette modeste étude, nous pouvons dire que l'ACLAR est un matériau recommandé pour le conditionnement primaire et/ou secondaire des médicaments. Ceci grâce à ses bonnes caractéristiques physiques et chimiques. Cependant et pour des raisons économiques nous pouvons recommander l'usage combiné des films ACLAR/PVC pour le conditionnement en industrie pharmaceutique.

Cette étude mérite d'être approfondie par l'utilisation d'autres techniques d'analyses telles que la réflectométrie X, l'analyse Thermo-Gravimétrique (ATG), l'analyse Calorimétrique Différentielle (DSC), les tests mécaniques, les tests électriques et ce afin de vérifier que le film ACLAR est un bon matériau pour le conditionnement pharmaceutique.



*R*

*éférences*

## RÉFÉRENCES

---

- [1] **MICHEL FONTANILLE, YUS GNANOU**, Chimie et Physico-chimie Des Polymères, Dunod, Janvier 2010, p 3-25.
- [2] **PASCAL FRAJMAN, JEAN-MARC URBAIN**; Chimie Organique et Polymères; Nathan ; Mai 2007 ; p 367-371.
- [3] **J.-P. Mercier, E. Maréchal**; Traité des matériaux, vol. 1, 3<sup>e</sup> éd., Introduction à la science des matériaux (1999) p. 1, 344 - 345.
- [4] **E. POSTAIRE** ; Les Matières Plastiques à Usage Pharmaceutique, Editions Médicales Internationales, 1991. P 657-2.
- [5] **C-A. NAUDIN** ; Techniques de L'ingénieur, Nomenclature, Classification Et Formules Chimiques Des Polymères ; Plastiques Et Composites. ISSN 1762-8776.
- [6] **PR. PIERRE** van de Weghe, UMR 6226 Sciences Chimiques de Rennes Equipe Produits Naturels, Synthèses, Chimie Médicinale (bât 5, rdc) pierre.van-de-weghe@univ-rennes1.fr <http://blogperso.univ-rennes1.fr/pierre.van-de-weghe/index.php/>; 2011-2012; p 8-11.
- [7] **E. MARECHAL**; *Polycondensation et polyaddition* ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; 1999 ; vol 3 p 042.
- [8] **ABDOULAYE SEYNI** ; Propriétés Physico-chimiques et D'usage de Matériaux Composites à Charge Dégénéralable Produits par co-broyage ; Thèse de Doctorat D'université de Toulouse ; 2008 ; p 10-16
- [9] **J. COOPER** ; Récipients en Matières Plastique pour les Préparations Pharmaceutiques ; Organisation Mondiale de Santé (OMS), Genève, 1974.
- [10] **L. DJENDI, S. HIDOUR** ; Etude d'Interaction Contenant-contenu d'une Solution Antiseptique Polytéraphthalate d'éthylène (PET) ; Thèse de DEUA, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USHB)-ALGERIE,1997.

## RÉFÉRENCES

---

- [11] **J. DUMONT** et **JEAN GUIGNARD**, Le PVC et ses Applications ; Nathan ; 1996 p. 19.
- [12] **PEACOCK A.J.** Handbook of vinyl polychloride: Structure, Properties, and Applications, New York: Marcel Dekker, (2001), 534.
- [13] **A.BELLEL**, " Traitement de surface de polymères par décharge couronne et plasma", *Thèse de doctorat*, Université Mentouri, Constantine ; (2004).
- [14] **A.J. PEACOCK**; *Handbook of PVC: Structure, Properties, and Applications*, New York: Marcel Dekker, 534; 2001.
- [15] **R. P. BRINGER**; "Chlorotrifluoroethylene Polymers," EPST, 1967; 7:204–210.
- [16] <http://www.arkemagroupe.com-www.voltaef.com> 05/10/04-brochure technique voltaef® fiche technique.
- [17] **CHRISTIAN G'SELL** ; info –plastiques. Edition InSic Mars 2012; p 14-15.
- [18] **HAZAR MEDHIOUB REKIK** ; Caractérisation structurale et suivi du vieillissement par diffusion X aux petits angles d'un polymère époxyde-Contribution à l'étude des propriétés électriques ; 2009; p 37-39.
- [20] **M.** Le moniteur de l'internet. Tome 1. Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques. Ed : Wolters Kluwer. 2005.
- [19] **C. MEYER** ; Spectroscopie Infrarouge et Raman ; Faculté de sciences ; Orsay ; 1994.
- [21] **Skoog, West et Holler**. Chimie Analytique. De Boek, 1997.
- [22] **BURGOT GWENOLA** et **BURGOT JEAN LOUIS**. Methodes instrumentales d'analyses chimique et application .Lavoisier.
- [23] **BENEDETTO DOMINIQUE** et **BREUIL PHILIPPE** ; Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible ; Dossier Technique de l'ingénieur ; 2007 ; pp. 1-20.
- [24] **ROUESSAC FRANCIS** et **ROUESSAC ANNICK** ; Analyse Chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes ; Dunod ; 2004.

## RÉFÉRENCES

---

[25] **FABRICE AYMOUNO** ; Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C) ; Université de Toulouse ; 2008; p 63.

[26] **Y.KONG, J. N. HAY**; *The Measurement of the Crystallinity of Polymers by DSC*. Polymer; 2002; Vol.43; 3873-3878.

[27] **D.GRIDAINE** ; Caractérisation des polymères ; 2009-2010 ; p 9.

[28] **C. MARIN, A. HADAR, F. POPA, L. ALBU** ; La Modélisation Par Eléments Finis de Structures Mécaniques (en Roumain), Ed. Academiei și Agir, București, 2002.



G

*lossaire*

# GLOSSAIRE

---

**Unité de répétition :** Séquence répétée dans un polymère , on dit aussi unité ou motif monomère. Il peut provenir d'un (cas du polyéthylène) ou de plusieurs molécules « élémentaires » (cas des polyesters) avec une liaison simple entre les deux C de la chaîne.

**Homopolymère :** sont des polymères fabriqués à partir d'un seul type de monomère.

**Copolymère :** On utilise ce substantif selon que le polymère est constitué de plusieurs unités de répétition.

**Copolymère alterné :** alternance entre les séquences A et B.

**Copolymère à blocs (ou séquencés) :** les motifs sont constitués par des groupes homogènes de l'un des deux monomères A et B.

**Copolymère statistique:** les deux motifs récurrents sont répartis de façon (aléatoires) « au hasard ».

**Copolymère greffé:** le comonomère est fixé soit en bout de chaîne, soit latéralement à la chaîne dont il modifie certaines propriétés.

**Séquence :** Assemblage dans une chaîne polymère de quelques unités de répétition. On parle de diade, triade, tétrade, pentade...

**Polymérisation par étape :** Autre nom pour la polycondensation. C'est ainsi que sont créés, par exemple, les polyesters. En général, lors de la condensation entre deux molécules présentant des fonctions antagonistes (par exemple acide et alcool) il y a élimination d'une petite molécule (souvent de l'eau). Ce n'est pas toujours le cas (par exemple dans l'addition d'un alcool sur un anhydride pour la synthèse des résines glycérophtaliques).

**Polymère amorphe :** (ou vitreux) ont une structure complètement désordonnée, le plus souvent en pelote statistique. Les polymères sont amorphes quand leurs chaînes sont emmêlées n'importe comment, sans arrangement ordonné.

## GLOSSAIRE

---

**Polymère cristallin** : sont des solides ordonnés à grande distance.

**Polymères semi-cristallins** : présentent des zones cristallisées (cristallites) et des zones amorphes.

**Module d'Young** : E Facteur de proportionnalité entre la contrainte et la déformation  $\sigma$  (contrainte =  $E \cdot \varepsilon$  (déformation)), elle s'exprime donc en Pa.

**Contrainte** : action extérieure sur un matériau (traction, compression), c'est le rapport F/S, force appliquée par unité de surface exprimé en MPa(MN/mm<sup>2</sup>).

**Extrusion** : processus consistant à faire passer du plastique fondu par un orifice préformé pour fabriquer un tuyau ou un profilé.

**Vieillessement** : définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant, au cours du temps, dans un matériau.

**Fragile** : se dit d'un matériau qui se casse facilement (cas de verre). S'oppose à ductile. Le matériau fragile ne présentant pas de domaine plastique, la rupture se produit alors que les déformations sont élastiques.

**Limite d'élasticité** : contrainte à partir de laquelle un matériau rentre dans la zone plastique.



**A**

*nnexes*

# ANNEXE

---

## Annexe 1

L'obtention du polymère s'effectue selon trois types

### 1. Polymérisation

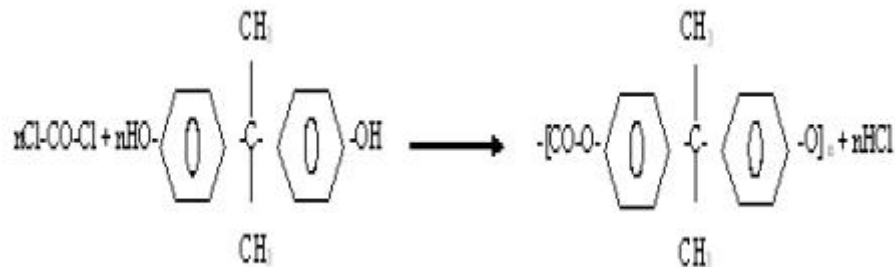
C'est une transformation de molécules de base identique qui s'effectue rapidement sans résidu, sous pression et température, avec utilisation de catalyseurs appropriés.

En effet, les polymères se présentent sous forme d'une macromolécule à chaîne linéaire dont la molécule de base (monomère) est répétée plusieurs milliers de fois dans le motif structurel.

### 2. Polycondensation

La polycondensation est obtenue par réaction chimique qui s'effectue par la combinaison d'une ou plusieurs substances chimiques avec élimination d'une autre substance résiduaire.

Exemple:



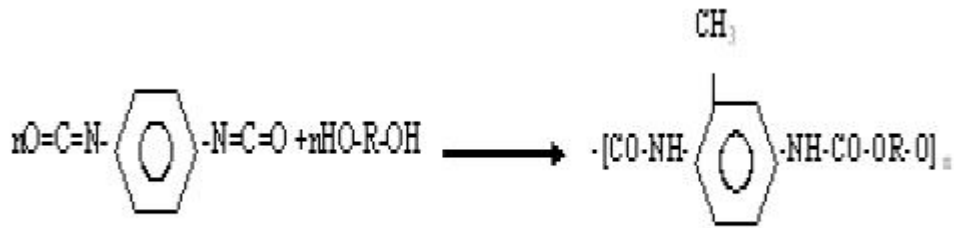
Dans cette réaction, la molécule éliminée est HCl.

### 3. Polyaddition

Il s'agit d'une réaction entraînée par la rupture d'une double liaison (éthylique ou carbonyle), ouverture d'un cycle ou par l'addition chimique, dont la synthèse s'effectue sans élimination d'une substance chimique résiduaire.

Exemple:

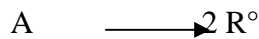
# ANNEXE



## ➤ *L'amorçage*

Nommée également *initiation*, elle comprend deux réactions successives :

- ✓ La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A.



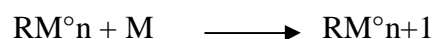
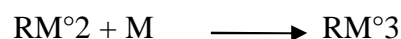
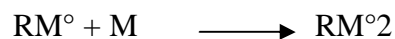
- ✓ L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et, dans ce cas, l'activation est provoquée par un rayonnement (UV, Gamma, X).

## ➤ *La propagation*

La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une géante molécule, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison.



# ANNEXE

---

## ➤ **La terminaison**

La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.).

Cette réaction peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage ou dismutation.

Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires ; les macromolécules sont ainsi terminées.

# ANNEXE

---

## Annexe 2

- **Polymérisations de PCTFE**

Le PCTFE peut être polymérisé en masse, en suspension, dans un milieu aqueux utilisant des catalyseurs (peroxydes organiques ou inorganiques) ou en émulsion. On obtient un polymère avec une bonne répartition du poids moléculaire ainsi qu'une viscosité convenable pour la mise en œuvre. La polymérisation en émulsion conduit pour sa part à un produit thermiquement plus stable.

Le PCTFE est commercialisé sous deux formes qui diffèrent selon leur taux de polymérisation, **n**.

Quand **n** est faible (de 1 et 12), on obtient un "**bas polymère**" qui se présente sous forme d'un liquide plus ou moins visqueux (huiles, cires et graisses). En revanche, quand **n** est élevé (de l'ordre de 100), on obtient un "**haut polymère**" qui se présente sous forme de poudre ou de granules et qui se prête bien au moulage par injection. Ces hauts polymères sont transparents et incolores pour une épaisseur typique de l'ordre de 2 mm.

### Les étapes de production PVC :

- L'obtention de chlore se fait directement par électrolyse du sel. Cette électrolyse peut se faire de trois façons différentes :
  - ✓ Electrolyse à mercure
  - ✓ Electrolyse à diaphragme
  - ✓ Electrolyse à membrane

Deux produits principaux sont isolés par ces procédés :

- La soude, utilisée pour de nombreuses applications industrielles
- Le chlore, utilisé pour la fabrication de PVC

- L'obtention d'éthylène se fait par craquage du pétrole.

### ➤ Synthèse du monomère

La synthèse du chlorure de vinyle monomère (CVM) est réalisée suivant deux principaux procédés

- L'addition du gaz chlorhydrique sur l'acétylène :
$$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl}$$
- La chloration de l'éthylène en 1,2-dichloroéthane, puis pyrolyse de ce dernier :
$$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{HCl}$$

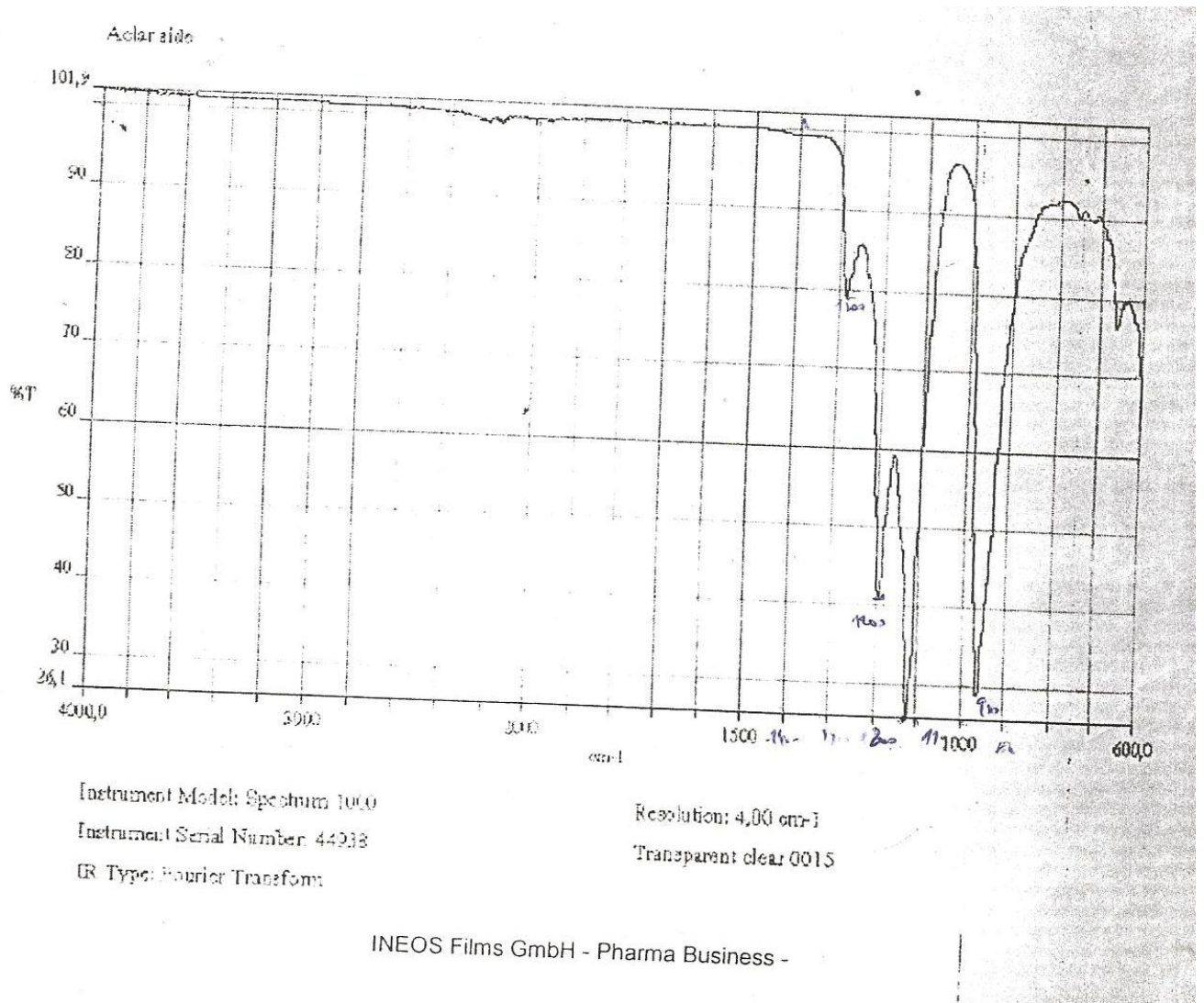
# ANNEXE

## Annexe 3

### 1. ACLAR

#### ➤ Produit de référence

Le spectre IR du l'ACLAR fourni par le fabricant est donné ci-dessous



**Figure1** : spectre IR du l'ACLAR produit de référence.

Ce spectre est spécifique de celui d'un **ACLAR** avec les cinq bandes caractéristiques relatives à ce polymère : un massif s'étendant sur la gamme 2950-2830  $\text{cm}^{-1}$ , un pic très marqué à 1300  $\text{cm}^{-1}$ , un pic à 1200  $\text{cm}^{-1}$ , un pic à 1100  $\text{cm}^{-1}$  et enfin un pic à 900  $\text{cm}^{-1}$ .

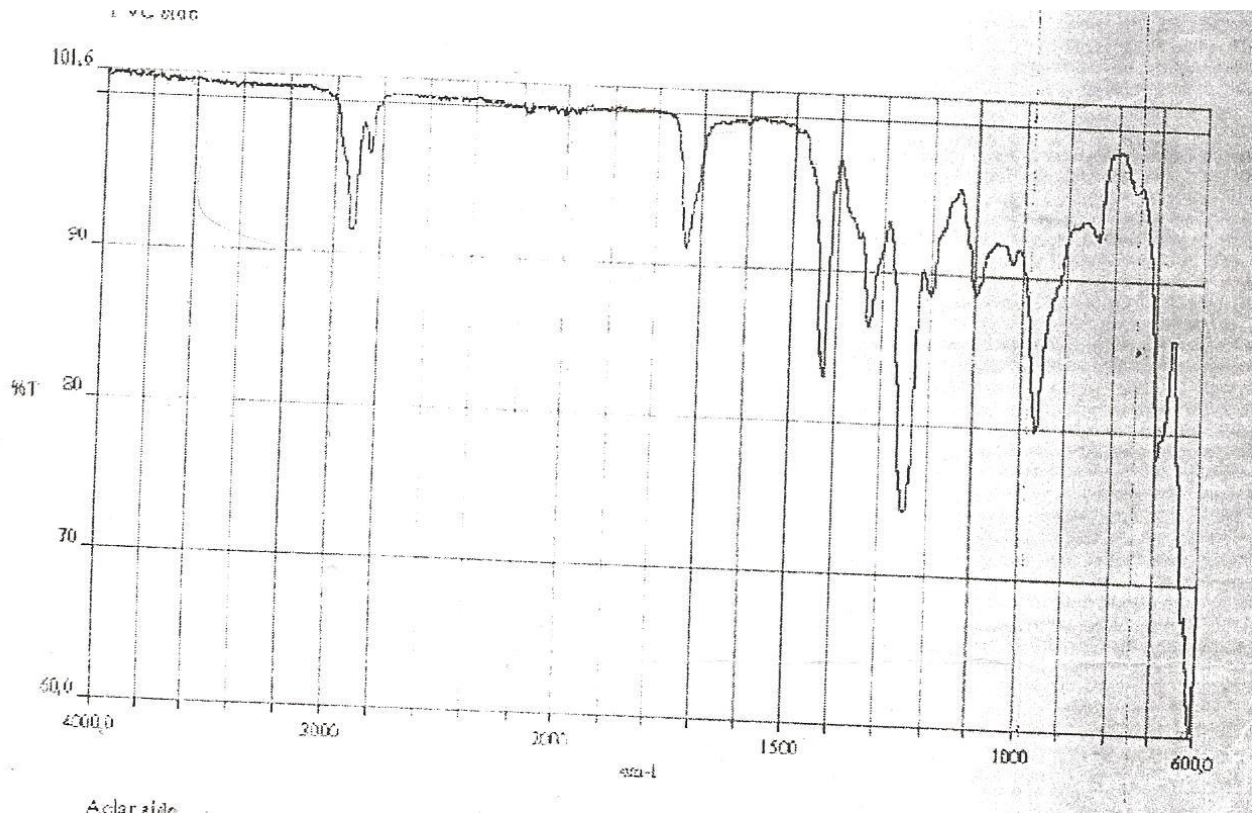
# ANNEXE

## Annexe 4

### 1. PVC

#### ➤ Produit de référence

Le spectre IR du PVC fourni par le fabricant est donné ci-dessous



**Figure 1 :** Spectre IR du PVC produit de référence.