

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA- BEJAÏA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de
Master II en Génie des procédés
Option : polymères et composites


Thème

*Optimisation du taux de greffage de l'anhydride
maléique sur le poly (acide lactique) par le procédé
d'extrusion réactive*

Présenté par :
- AITOUCHE SAAD
- BOUAMARA HARZIA

Encadré par :
PR : REZGUI FAROUK

2014 /2015



REMERCIEMENTS

Nous commençons tout d'abord par remercier dieu le miséricordieux de nous avoir donné la patience pour pouvoir mener ce travail à terme.

Nous remercions également notre promoteur **Pr .REZGUI FAROUK** pour nous avoir guidés afin de voir ce travail aller à sa fin.

Nous sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Nous remerciment vont également à tous les techniciens des laboratoires d'analyses, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribués de prés ou de lion à la réalisation de ce modeste travail, qui nous l'espérons sera un document de travail et d'orientation pour les futures promotions.

Dédicaces

A mes chers parents

A mon mari yacine

A ma très chère petite lyfia

A mon amie Saad

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers.

Dédicaces

En duo, nous avons réalisé ce modeste travail, mais son aboutissement n'a lieu que grâce aux aides morales et matérielles de tous ceux qui nous ont soutenu, c'est pour cela que je le dédie à tous ceux qui sont chers à mon égard et à ceux qui méritent tous mes remerciements pour leur soutien et aides précieuses:

A mes chers parents en premier lieu, aux quels je ne pourrai leurs rendre assez ;

A mon frère GANOU et sa femme KHOUKHA pour leur soutien ;

A mes sœurs, surtout LAYLA que j'aime énormément et que je remercie pour leur patience et leur encouragement ;

A mon amie Harzia pour sa présence et son amitié ;

A mes formidables amis(es) pour avoir transformé les mauvais moments en bons souvenirs et les bons moments en souvenirs inoubliables et d'avoir rendu ces années plus agréables à passer.

A.SAAD

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction.....01

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Définition et catégories des polymères biodégradables :.....03

I.2. Biodégradations des polymères04

II.2.1. Première étape ou dégradation primaire05

I.2.2. Seconde étape ou biodégradation ultime.....05

I.3. Application des polymères biodégradables.....05

I.3.1. En médecine et pharmacie05

I.3.2. En agriculture06

I.3.3. En emballage06

I.4. L'acide lactique ($C_3H_6O_3$)06

I.5. Le poly acide lactique07

I.5.1. Synthèse du poly (acide lactique)07

I.5.1.1. Synthèse du poly (acide lactique) par polycondensation directe.....07

I.5.1.2. Polycondensation azéotropique.....08

I.5.1.3. Synthèse du poly (acide lactique) par ouverture de cycle de l'actide08

I.5.2. Catalyseurs utilisés dans la synthèse du poly (acide lactique)09

I.5.3. Propriétés du poly acide lactique09

a) Propriétés physiques.....09

b) Propriétés thermiques.....10

c) Propriétés mécaniques.....11

d) Propriétés rhéologiques.....11

I.5.4. dégradation du Pla11

I.5.5.Facteurs influençant sur la biodégradation de poly acide lactique	12
I.5.6.Applications	13
I.5.6.1.Applications médicales et pharmaceutiques	13
I.5.6.2.Applications comme films/emballages	13
I.5.7.Recyclage du PLA	14
I.5.8.Les modifications apportées au PLA	14

Chapitre II : Plans d'expérience

II.1 Présentation des plans d'expériences.....	16
II.2 Principe.....	16
II.3 Formules de codage	17
II.4 Modélisation par les plans d'expériences	18
II.4.1 Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k)	21
II.4.1.1 Calcul des coefficients du modèle	21
II.4.1.2 Analyse statistique.....	22
II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients	22
II.4.1.2.2 Validation du modèle.....	24
II.4.2 Plans d'expériences pour surfaces de réponses	26
II.4.2.1 Plans composites centrés	27
II.4.2.2.Propriétés des plans composites.....	28
II.5.Modèle de box-behnken et de composite centrale.....	30

Chapitre III : PARTIE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES EXPIMENTALES.

III.1. Matériaux utilisés.....	32
III.1.1. Polyacide lactique (PLA)	32
III.1.2. Anhydride maléique	33
III.1.3. Peroxyde de benzoyle	33
III.1.4. Chloroforme.....	33
III.1.5. Méthanol	33
III.1.6. Hydroxyde de potassium.....	33
III.1.7. Éthanol.....	33
III.1.8. chlorure d'étain.....	33

III.2. Elaboration de PLA-g-MA.....	34
III.2.1. Préparation des mélanges par extrusion.....	34
III.2.2.Dosage chimique	36
III.3 Technique de caractérisation	36
III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	36
III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)	37
III.3.3Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	37

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1.Dosage chimique.....	38
IV.2. Caractérisation spectroscopique (IRTF)	40
IV.3.Analyse de la structure par DRX	43
IV.4.. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	46
IV.5.Mécanisme de réaction de greffage du MA sur PLA et les réactions radicalaire possible en présence de POB.....	47
IV.6.L'analyse des données	50
IV.6.1.Validation du modèle	51
Conclusion	53

Référence

La liste des schémas et figures

❖ Schémas

Schéma 1 : décompositions de peroxyde de benzoyle.	46
Schéma 2 : réactions secondaires qui peut avoir lieu.....	46
Schémas 3 : Mécanise de réaction de greffage du MA sur PLA et les réactions radicalaire possible en présence de POB.....	47

❖ Figures

Figure 1 . Classification des polymères biodégradables.....	03
Figure 2 : Stéréo-isomères de l'acide lactique.....	06
Figure 3 structure chimique de polyacide lactique.....	07
Figure 4 : réaction de polycondensation de l'acide lactique.....	07
Figure 5 : principales méthodes de synthèse du PLA.....	09
Figure 6 : états métastables du PLA amorphes selon WITZKE.....	10
Figure 7 : Mécanisme de l'hydrolyse du poly (acide lactique).....	12
Figure 8 : quelques outils en PLA.....	14
Figure 9 : variable centrées réduites.....	18
Figure 10 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^3	20
Figure 11 : plan composite à deux facteurs ($K=2$).....	27
Figure 12 : Structure chimique du poly (acide lactique) (PLA)	32
Figure 13 : Photo de la micro - extrudeuse bi-vis utilisée.....	34
Figure 14 : Spectre IRTF du PLA Vierge.....	41
Figure 15 : spectre de PLA vierge et MA et PLA-g-MA (0,664%).....	42
Figure 16 :spectre absorbance à 1853cm^{-1}	42
Figure 17 : spectre absorbance à 673cm^{-1}	42

Figure 18: spectre de PLA vierge et PLA-g-MA +SNCL2 et Sncl ₂	43
Figure 19 : spectre absorbance à 1894cm ⁻¹	43
Figure 20 : spectre absorbance à 757cm ⁻¹	43
Figure 21 : diagramme DRX de PLA vierge, PLA-g-MA avec et sans SnCl ₂	44
Figure22 : Thermogramme TG de PLA vierge et PLA-g-MA (0,664%)et PLA-g-MA sncl ₂ ..	45
Figure 23 : Thermogramme DTG du PLA vierge et PLA-g-MA (0,664%) avec et sans SnCl ₂	45
Figure 24 : analyse de régression de Ma _g	50
Figure 25 : Optimisation par la fonction Désirabilité.....	51

La liste des tableaux

Tableau 1 : comparaison des propriétés mécaniques du Pla avec celles des autres Polymères synthétiques.....	11
Tableau 2: matrice de planification des expériences d'un plan 2^3	21
Tableau 3 : Valeurs de Ω et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan Composite.....	30
Tableau 4: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé.....	32
Tableau 5 : caractérisation de l'anhydride maléique.....	33
Tableau 6 : caractéristiques de peroxyde de benzoyle.....	33
Tableau 7 : caractéristiques de chloroforme.....	33
Tableau 8 : caractéristiques de méthanol.....	33
Tableau 9 : caractéristiques d'Hydroxyde de potassium.....	33
Tableau 10 : caractéristiques d'éthanol.....	33
Tableau11: caractéristiques chlorure d'étain.....	33
Tableau 12 : La matrice des expériences a realiser.....	35
Tableau 13 : les taux de greffage obtenu.....	38
Tableau 14 : Influence du gaz inerte sur l réaction de greffage.....	39
Tableau 15 : Comparaison du taux de greffage obtenu avec celui de l'article de SUKEEWAN et ces collaborateurs dans les mêmes conditions expérimentales(en absence de gaz inerte).....	39
Tableau 16: Influence de SnCl_2 sur le taux de greffage PLA-g-AM.....	40
Tableau 17: Les niveaux choisis pour l'optimisation des paramètres.....	48
Tableau 18: montre les résultats des coefficients de régression après l'ajustement du modèle Box-Behnken	49
Tableau 19: Le milieu optimal de MA_g	51

Liste des abréviations

PLA : Polyacide lactique.

PEBD : Polyéthylène basse densité.

PEBDL : Polyéthylène basse densité linéaire.

PGA : Poly (acide glycolique).

PLLA : Poly (L-acide lactique).

PDLA : Poly (D-acide lactique).

PDLLA : Poly (D,L-acide lactique).

PE : Polyéthylène.

PCL : Poly (ϵ -caprolactone).

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PHBV: Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérates).

PBAT : polybutylène adipate/téréphtalate.

Xc : Taux de cristallinité.

DRX : Diffraction des rayons X.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

DSC : Analyse différentielle calorimétrique.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

UV: ultraviolet-visible.

WAXD : Wide angle X-ray.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

CH₄ : methane.

H₂O : eau.

Sn (cl)₂ :Chlorure d'étaine.

Bu₂Sncl₂: Dibutyziixchloride.

TiO₂:Dioxyde de titane.

SbCL₃ : Trichlorure d'antimoine.

Sno2:Dioxyde de titane

TiO₂ : Dioxyde de titane.

Tg : Température de transition vitreuse.

T_f : Température de fusion.

T_c : Température de cristallisation.

T_B : Température de relaxation.

LMO : laboratoire des matériaux organique.

N₂ : azote gazeux.

P : probabilité.

HCL : acide chlorhydrique.

KOH : Hydroxyde de potassium.

R² : réponse.



Introduction générale

Introduction

Face à la pénurie du pétrole et aux inquiétudes environnementales de ces dernières années, une attention croissante est portée sur les polymères synthétiques, biodégradables, issus des ressources renouvelables, qui se montrent prometteurs et s'imposent comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie. L'acide poly lactique (PLA) est un bio polyester Synthétique, linéaire et aliphatique de haute masse moléculaire. Le PLA est obtenu à partir des ressources renouvelables 100 % riches en amidon tel que le maïs, il est non toxique, biodégradable, composable, recyclable et biocompatible et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques. Il présente des inconvénients comme une faible température de déformation, l'hydrophobicité et la fragilité. Ceci a conduit des chercheurs à améliorer les caractéristiques du PLA par mélange avec des d'autres polymères non biodégradable et biodégradables. L'amélioration des propriétés souhaitables de PLA par ces voies contribue au développement des techniques tel que la modification chimique afin de fonctionnaliser le PLA pour améliorer son adhésion interfaciale avec d'autres substances. Pour ce faire, le greffage radicalaire de monomère polaire qui améliore l'adhésion et la compatibilité des polymères apolaire est l'une des solutions utilisées. Seulement, ce type de réaction nécessitant l'utilisation de solvants organiques peut nuire à l'environnement. Une autre solution envisagée est la voie fondu, en particulier, l'extrusion réactive qui ne nécessite aucun solvant et elle est très intéressante du point de vue économique et environnemental. [1,2]

La fonctionnalisation du PLA est réalisée par greffage radicalaire, amorcée par le peroxyde de benzoyle et de anhydride maléique (MA) qui est l'un des compatibilisant réactif le plus utilisé, en raison de sa bonne réactivité chimique, faible toxicité et un faible potentiel à se polymériser sous les conditions de réaction de greffage radicalaire [3]. Cependant, ce greffage est très complexe et comporte de nombreuses réactions secondaires simultanées qui limitent le degré de greffage [4]. Il y a beaucoup de facteurs interdépendants impliqués pour améliorer le taux de greffage, minimiser les réactions secondaires, y compris l'optimisation des paramètres de réactions [4,5]. En outre, les interactions et la synergie entre ces facteurs sont également très importantes, la recherche se poursuit pour la compréhension globale des effets des paramètres de maléation.

Ainsi, l'objectif de ce travail de recherche est la fonctionnalisation de PLA afin d'améliorer l'adhésion interfaciales avec d'autres matériaux en utilisant la méthode des plans d'expériences (DOE) pour l'optimisation de la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur la matrice PLA. La méthodologie de surface de réponse (RSM) [6] a été utilisée pour obtenir un modèle mathématique et une étude statistique qui permet d'identifier les paramètres importants affectant le greffage de MA sur PLA. Et de fournir une prévision modèle pour le greffage.



Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.1. Définition et catégories des polymères biodégradables :

Les polymères biodégradables sont généralement, issus des ressources renouvelables et sont définis comme étant des matériaux aptes à subir une décomposition par des organismes biologiques (bactéries, champignons...), dans un environnement favorables tels que l'humidité, le pH, la température...etc. [7]. Pour cette raison, une attention particulière est attribuée à leur utilisation, qui semble être une solution sérieuse aux problèmes écologiques de notre époque, liés à l'utilisation des polymères issus des ressources fossiles tels que le PP, le PE et PET. La production des biomatériaux ne cesse de croître et elle augmente d'environ 60% par an [8].

Selon l'origine de la matière première et les voies de synthèse, différentes classes des polymères biodégradables sont proposées. D'après L. Avérous [9], les polymères biodégradables peuvent être classés en quatre grandes familles. La Figure I.1 représente ces différentes classes :

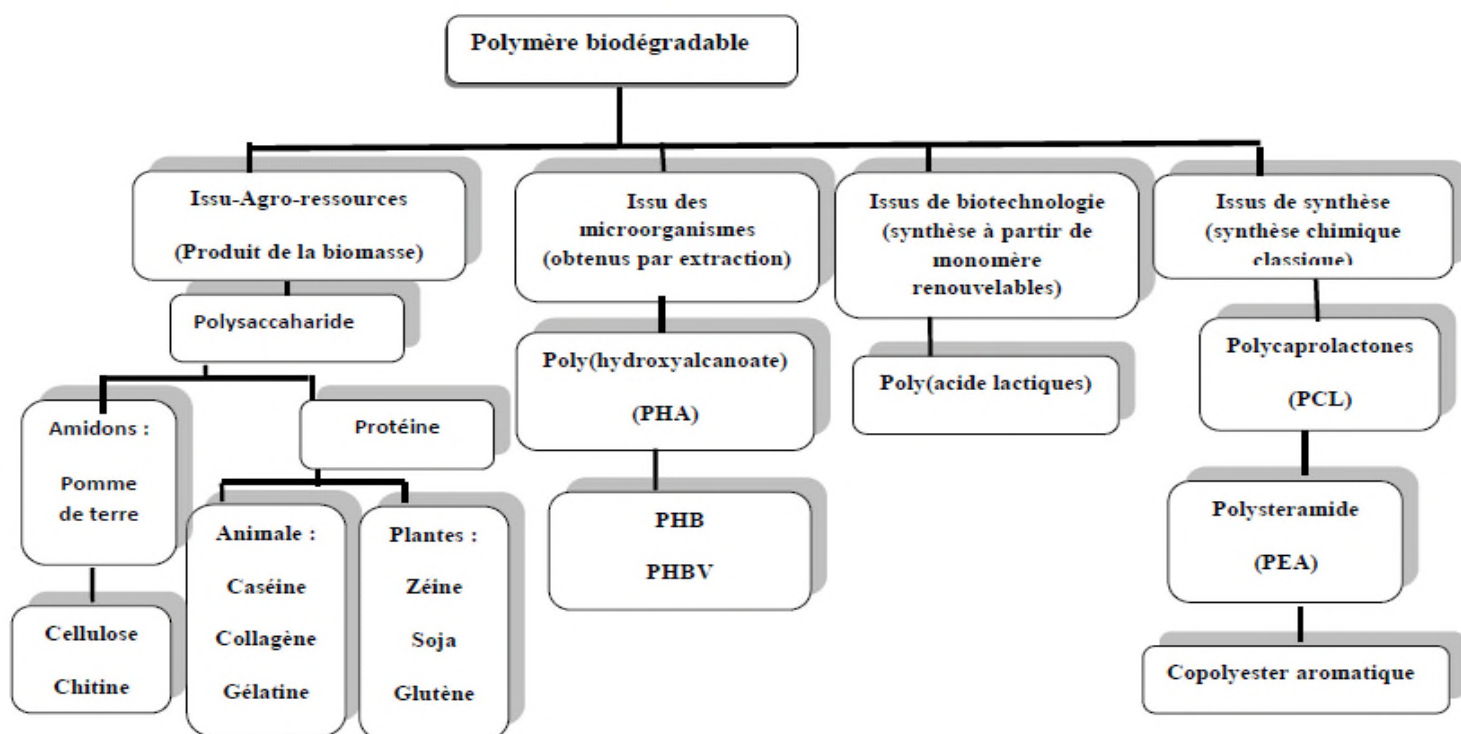


Figure 1. Classification des polymères biodégradable [9].

I.1.1. Les polyesters :

La principale famille des polymères biodégradables est constituée des polyesters. Qui peuvent être obtenus par des réactions enzymatiques ou par synthèse chimique. De part leur

nature chimique, ce sont les plus sensibles aux différentes attaques susceptibles de provoquer une biodégradation. La dégradation se produit par rupture de chaînes polymères au niveau des liaisons esters, pour libérer des fragments (oligomères, monomères) plus facilement décomposables par les microorganismes [10].

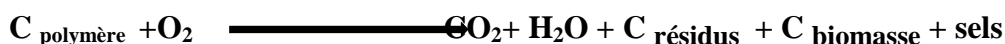
Les polyesters biodégradables qui sont principalement développés dans le commerce sont les polyesters aromatiques tels que le poly butylène adapte/téréphtalate (PBAT) et aliphatiques tels que le poly hydroxyalcanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate-cohydroxyvalérate (PHBV), le polyacide lactique (PLA) et le poly (ϵ -caprolactone) (PCL) [11,12].

I.2. Biodégradiations des polymères :

La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique ». La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H_2O , CO_2 et ou CH_4 , une nouvelle biomasse et éventuellement en résidus. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des microorganismes. Ces phénomènes de dégradation et biodégradation sont différents, mais il n'est pas aisé, au cours de la désintégration et de la disparition d'un matériau, de séparer la dégradation abiotique et biotique.

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone):

- **Conditions aérobiques :**



- **Conditions anaérobiques**



Au cours de la dégradation d'un matériau, sa structure se simplifie progressivement. La biodégradation peut donc avoir lieu en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux, il existe trois éléments clés indispensables pour la biodégradation [13, 14]:

- **Les microorganismes:** la base de tout processus de biodégradation est l'existence de microorganismes capables de synthétiser les enzymes actives sur le polymère

cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères formés par le processus.

- **L'environnement** : certains facteurs sont indispensables au processus de biodégradation, comme la température, l'humidité, les sels minéraux, l'oxygène, l'élément le plus significatif étant l'humidité.
- **Le substrat** : la structure du polymère influence le processus de biodégradation. Ces facteurs structuraux comprennent les liaisons chimiques, le degré d'hydrophobicité, la stéréo chimie, la distribution des masses moléculaires, la cristallinité et d'autres aspects morphologiques.

I.2.1 Mécanisme général de la biodégradation des polymères :

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes :

I.2.1.1. Première étape ou dégradation primaire :

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une bio fragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une bio fragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc.) [15]. Cette première étape, très utile, a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [15,16].

I.2.1.2. Seconde étape ou biodégradation ultime :

Il s'agit de la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes (Bio assimilation) qui va le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. [15]. Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaire produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [15,16].

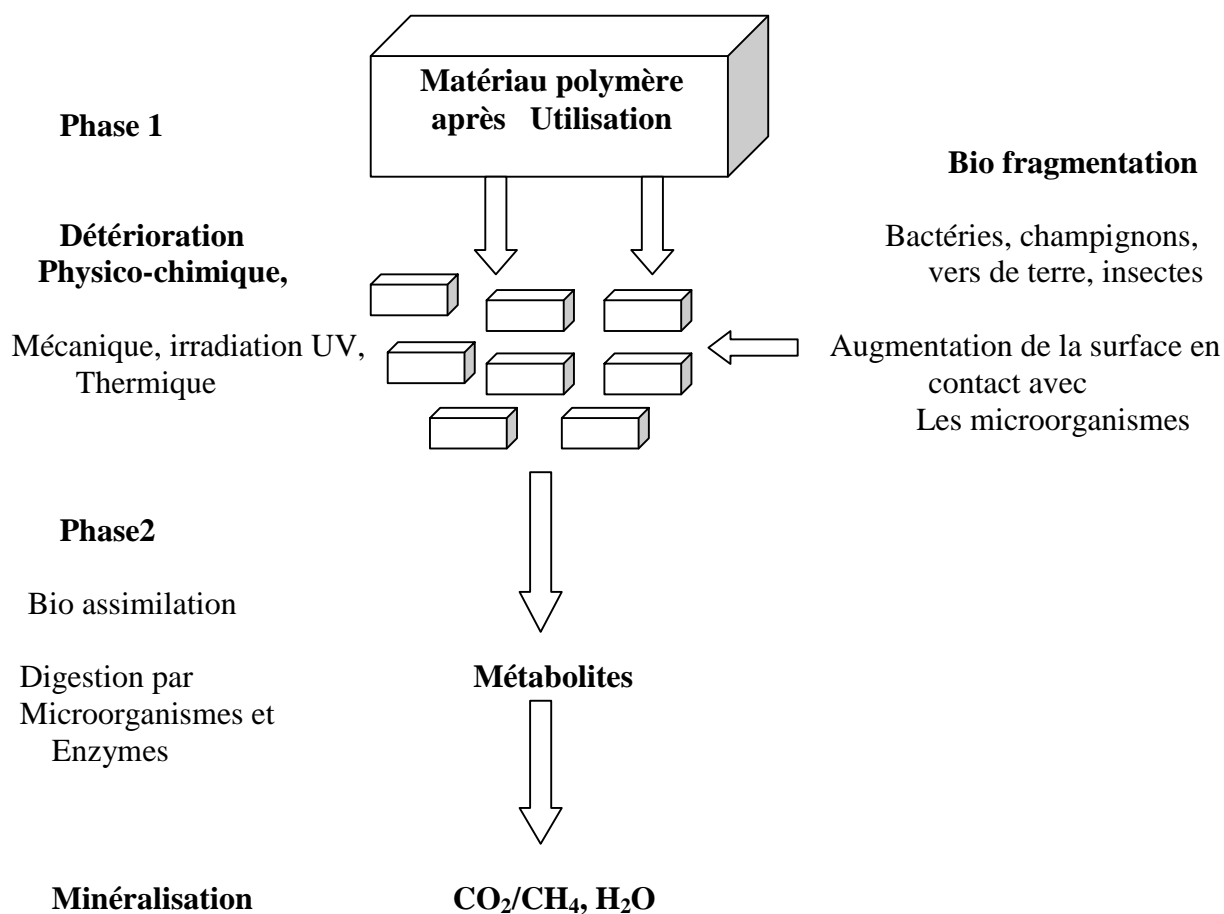


Figure 2:Mécanisme de biodégradation des polymères [15].

I.3. Application des polymères biodégradables

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

I.3.1. En médecine et pharmacie :

Plusieurs types de bio polymère sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-coglycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. (www.vbm.fr, 2006). D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [17, 18, 19].

I.3.2. En agriculture :

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [20]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps.

I.3.2.3. En emballage :

Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [21], les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [22]. Trois types de biopolymères, les polyacides (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages.

I.4. L'acide lactique ($C_3H_6O_3$) :

L'acide lactique (ou acide 2-hydroxypropanoïque) est une molécule chirale simple qui existe sous deux formes énantiomères optiquement actives (figure 1). La forme dextrogyre, appelée L(+) acide lactique ou (S)-acide lactique, et la forme lévogyre, appelée D(-)-acide lactique ou (R) –acide lactique. La forme D, L- ou méso est optiquement inactive, c'est le mélange équimolaire (racémique) des deux énantiomères D et L.

L'acide lactique est produit dans les muscles des mammifères durant le processus de glycogénèse (i. e. formation du glucose à partir de glycogène) (B. Gupta, 2007 ; S. IKNI, 2010 ; L. Azouz, 2011).

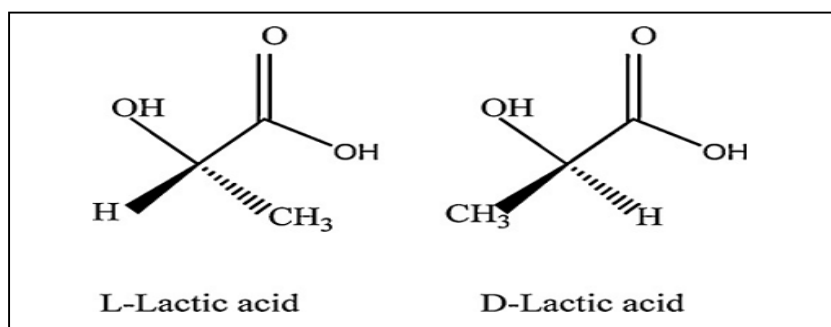


Figure 3: Stéréo-isomères de l'acide lactique.

I.5. Le polyacide lactique :

L'acide poly lactique (En anglais : polylactic acid, abrégé en PLA) est un polyester aliphatique linéaire thermoplastique et biodégradable issu de ressources renouvelables. Sa synthèse a été inégalement réalisée à partir de produits dérivés du pétrole. Depuis les années 50, le PLA est un matériau biosourcé qui peut être synthétisé aussi à partir du sucre et des amidons de maïs et de blé. Ces matières premières sont ensuite transformées par le biais d'une fermentation bactérienne en acide lactique qui constitue la base chimique pour la synthèse du PLA.

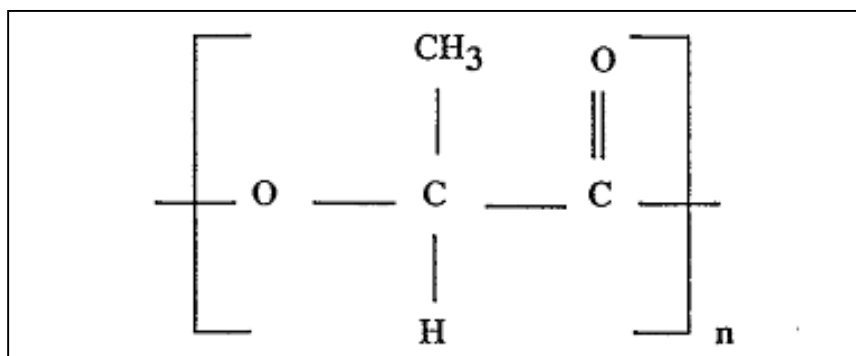


Figure 4 : structure chimique de polyacide lactique

I.5.1 Synthèse du poly (acide lactique)

I.5.1.1. Synthèse du poly (acide lactique) par polycondensation directe

La synthèse de polyacide lactique nécessite une réaction d'estérification entre la fonction alcool d'une unité monomère avec l'acide carboxylique d'une autre unité.

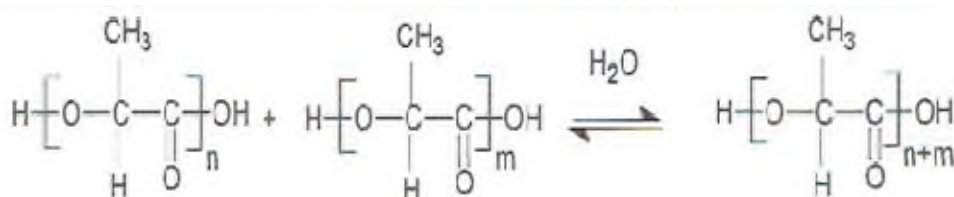


Figure 5: réaction de polycondensation de l'acide lactique.

La polycondensation directe conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères), car c'est difficile d'éliminer l'eau complètement du mélange réactionnel visqueux. Cette eau susceptible d'hydrolyser les chaînes du PLA en cours de croissance ne permet d'obtenir que des polymères de poids moléculaire inférieur à dix mille : c'est le principal inconvénient de cette méthode. Un polymère de poids moléculaire élevé peut être obtenu

en utilisant des agents de couplages qui permettent de joindre les chaînes des polymères de bas poids moléculaire entre elles [23].

I.5.1.2. Polycondensation azéotropique

Le milieu devenant de plus en plus visqueux avec l'augmentation de la masse molaire du PLA. Cependant, la société Mitsui, Toatsu Chemicals a breveté un procédé de distillation azéotropique permettant d'enlever l'eau directement lors de l'étape d'estérification [18]. Dans cette méthode, l'élimination de l'eau est réalisée en maintenant l'équilibre entre le monomère et le polymère dans un solvant organique (par exemple le xylène), (Ajoika a synthétisé un PLA de poids moléculaire élevé par une polycondensation azéotropique d'acide lactique en utilisant un solvant azéotrope approprié). C'est une technique de polymérisation en solution utilisant une grande activité catalytique et une faible ébullition du solvant organique. L'eau est éliminée, tandis que le solvant est recyclé durant la réaction. Cette technique de polymérisation permet de maintenir la température de la réaction au-dessous du point de fusion de polymère. Par cette méthode, un PLA de masse moléculaire supérieure à 300 000 peut être synthétisé [24].

I.5.1.3. Synthèse du poly (acide lactique) par ouverture de cycle de l'actide

Lors d'une polycondensation directe, la réaction secondaire de dépolymérisation se déroule et il se forme d'actide [25]. La polymérisation par ouverture de cycle du lactide (dimère cyclique de l'acide lactique) est la plus utilisée et étudiée, permettant de synthétiser le PLA. Cette voie permet d'atteindre des masses molaires élevées. Pour former ce dimère, l'acide lactique dans un premier temps pré polymérisé en un acide poly lactique de faible masse molaire, de sorte que le milieu réactionnel ne soit pas trop visqueux afin de pouvoir évacuer l'eau formée lors de la réaction. Ce pré polymère subit un craquage thermique à une température élevée (200°C) et une faible pression (inférieure à 1 mbar) en présence d'un catalyseur pour former le lactide [26]. Ces principales méthodes sont résumées dans la figure 6:

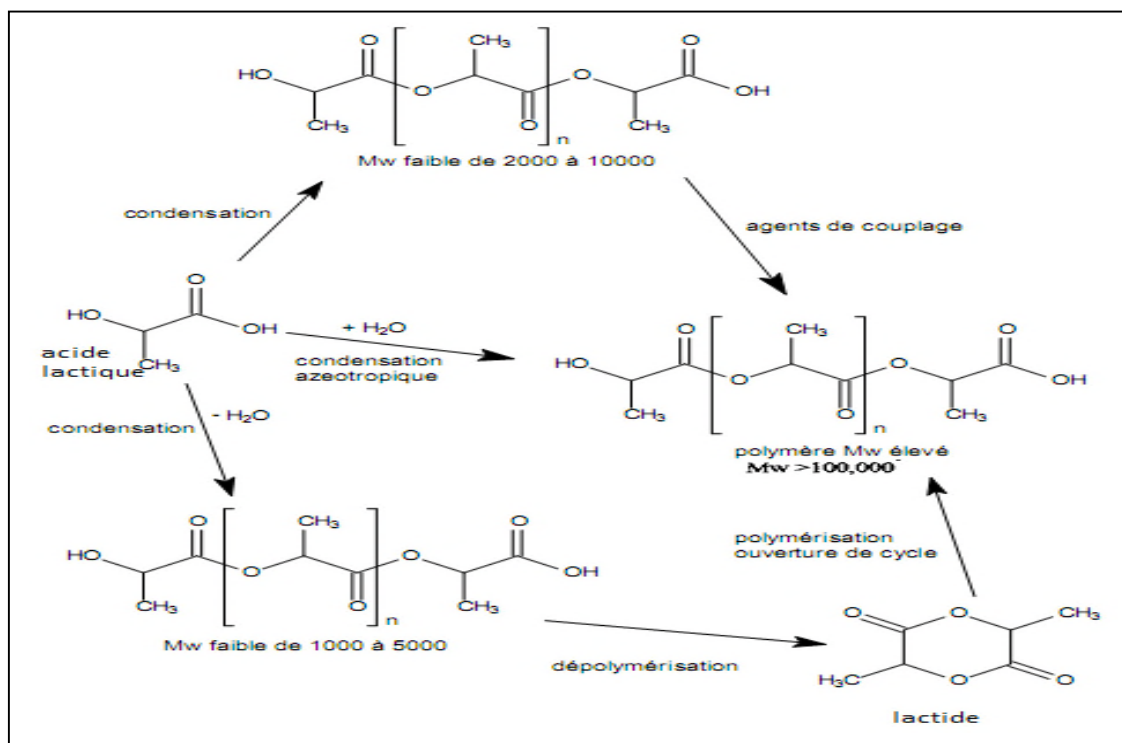


Figure 6 : principales méthodes de synthèse du PLA [26]

I.5.2. Catalyseurs utilisés dans la synthèse du poly (acide lactique)

Afin d'augmenter la vitesse de polycondensation, d'obtenir un PLA de masse molaire élevée et un meilleur rendement, plusieurs catalyseurs sont employés ; $\text{Sn}(\text{cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Bu_2SnCl_2 , SnO , TiO_2 , SbCl_3 , $\text{SnO}_2 / \text{TiO}_2$ et LaCl_3 .

Un PLA de Grand poids moléculaire (d'environ 30 000) est obtenu lors d'une polycondensation en persanes de $\text{Sn}(\text{cl})_2$ à des teneurs de 0.2%.

I.5.3. Propriétés du poly acide lactique

Les propriétés thermiques, mécaniques et celles de la biodégradation de PLA dépendent en grande partie du taux et de la distribution des deux stéréo-isomères de l'acide lactique dans la chaîne de polymère, et du mode de synthèse comme par exemple le choix du catalyseur qui conditionne la masse molaire.

a) Propriétés physiques

Les propriétés physiques du PLA, ainsi que d'autres polymères, dépendent de leurs caractéristiques moléculaires telles que la cristallinité, morphologie et l'orientation des

chaines .le PLA de haute masse moléculaire ,peut être amorphe ou semi cristallin a la température ambiante ,en fonction des taux de L ,D et le méso lactide dans sa structure , et il peut être produit totalement amorphe ou jusqu'à 40 pourcent de cristallinité .la Pla contenant plus de 93%d'acide lactique et semi cristallin ,alors que le PLA de 50-93%d'acide L lactique est strictement amorphe [27-28]. La présence de la forme méso et le d lactide dans la chaîne de PLA; provoque des imperfections dans la structure cristalline et par conséquent la réduction du taux de cristallinité. Selon kharas et col [29], le PLA est soluble dans la dioxine, l'acetonitrile, le chloroforme et le chlorure de méthylène.

b) Propriétés thermiques

Les PLA énantiomériquement purs sont semi cristallins avec une température de transition vitreuse T_g d'environ $60C^\circ$, une température de cristallisation(T_c) de $110C^\circ$ et température de fusion T_f d'environ $180C^\circ$.les polymères préparés à partir du méso-lactide sont en général amorphes et transparents.la T_f et le taux de cristallinité dépendent de la masse molaire.et de la pureté du polymère. La mobilité des chaines varie en fonction de la température de transition vitreuse T_g pour la phase amorphe, et de la température de fusion pour la phase cristalline dans le cas du PLA semi cristallins.

Selon WITSKE, et comme il est montre sur la figure 07 en dessous de la température de relaxation T_B (température de relaxation) LE PLA amorphe est complètement cassant entre T_B et T_g la forme cassante de PLA peut être très ductile(malléable).entre 110 et $150C^\circ$, le PLA se transforme d'une phase caoutchouteuse à une phase très visqueuse,(à savoir que la vitesse de transition dépend du poids moléculaire du PLA).la température de d'dégradation est enregistrée à partir de $215C^\circ$ [30].la figure montre les états amorphe selon WITZKE.

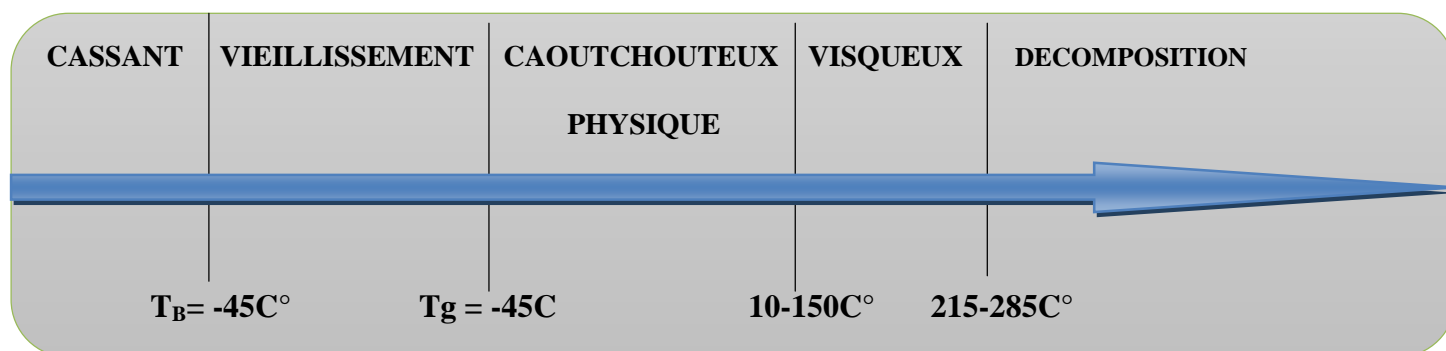


Figure 7 : états métastables du PLA amorphes selon WITZKE [30].

c) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA ont été étudiées par divers chercheurs. Le PLA a un module de Young élevé et une haute contrainte à la rupture, mais il manque de ténacité qui peut être améliorée par un mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale. Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène [31]. La comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec celles des autres polymères synthétiques est présentée dans le tableau I.2 :

Propriétés	PLA	PS	PET
Densité	1,25	1,04	1,3
Température de fusion (c°)	170	150- 170	250
Température de transition vitreuse	55-60	100	80
Module de Young (GPa)	2,5-4,5	3-3,4	2,4
Contrainte à la rupture (GPa)	40-60	40-60	59
Déformation (%)	3-6	1-4	13-16
Biodégradation	OUI	NON	NON

Tableau 1 : comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec celles des autres polymères synthétiques. [32]

d) Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques du PLA, ont un profond effet sur la façon dont le polymère s'écoule lors de sa transformation, elle dépend de la température, la masse moléculaire et le taux de cisaillement. Le PLA semi cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure à celle du PLA amorphe [33]. La température de travail du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend de son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant [34].

I.5.4.dégradation du PLA

Un autre point qui mérite une attention particulière est celui de la dégradation de PLA. En effet ce matériau étant biodégradable .il apparait légitime de se poser la question de sa stabilité dans le temps. Deux processus majeurs ont été rapporte pour la dégradation du PLA.

D'une part la dégradation par hydrolyse, processus durant lequel, comme l'illustre la figure 7, les molécules d'eau vont couper les chaines au niveau des liaisons ester et ainsi engendrer une diminution de sa masse molaire. Ce processus peut être accéléré par des acides ou des bases, l'humidité et la température [35].

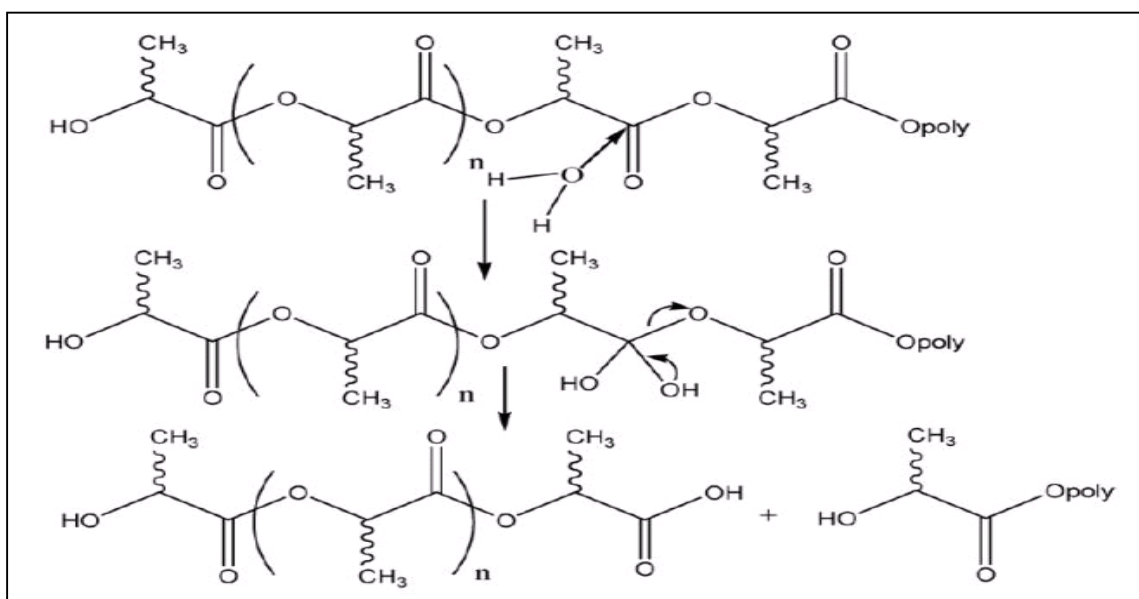


Figure 8: Mécanisme de l'hydrolyse du poly (acide lactique). [35]

L'autre processus de dégradation du Pla est la biodégradation. C'est ta dire la décomposition enzymatique par les microorganismes .dans cette phase les microorganismes interviennent pour poursuivre le processus de dégradation par la transformation des oligomères de faible masse moléculaire en dioxyde de carbone et l'eau en présence d'oxygène, ou méthane en absence d'oxygène [36].

Il est évidente que ce second type de dégradation se fait en milieu très spécifique .par conséquent, dans des conditions normales de stockage ou d'utilisation, la stabilité du Pla n'est pas remise en cause et grandit les propriétés d'usage du matériau pour des applications dans le secteur de l'emballage.

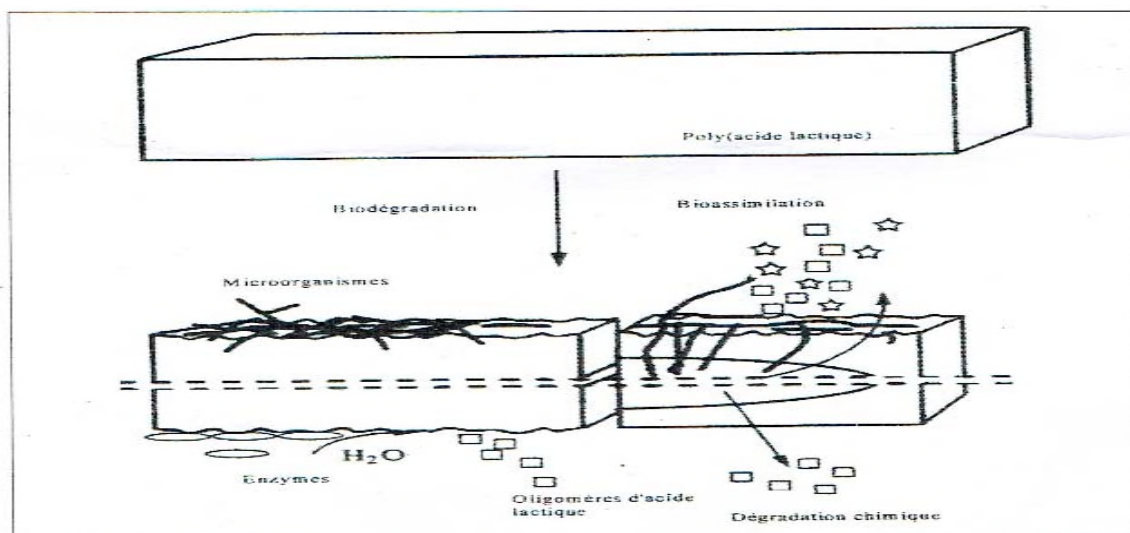


Figure 9 : le mécanisme de dégradation du PLA [36].

I.5.5. Facteurs influençant sur la biodégradation de poly acide lactique :

Plusieurs facteurs peuvent affecter la biodégradation des polymères ; à savoir :

- Facteurs associés avec la structure du premier ordre "structure chimique ; masse moléculaire, et la distribution de la masse moléculaire".
- facteurs associés avec la structure d'ordre supérieur d'ordre supérieur "température de transition vitreuse, température de fusion, la cristallinité et le module de Young".
- Facteurs associés aux conditions superficielles "propriétés hydrophobe et hydrophile".

En effet ,plusieurs études ont montre que la partie cristallines du PLA est beaucoup plus résistante a la biodégradation que la partie amorphe .les polymères de masse moléculaire élevée se dégradent lentement compares a ceux de faible masse moléculaire, et la température de fusion des polyesters affecte considérablement leurs dégradations enzymatique.la biodégradation est inversement proportionnelle a l'augmentation de la température de fusion .de plus les impuretés métalliques ,ont une incidence sur le polymère et le taux de dégradation [37].

I.5.6.Applications :

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse.

I.5.6.1.Applications médicales et pharmaceutiques :

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermo élasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal [38].

I.5.6.2.Applications comme films/emballages :

Actuellement, le PLA est utilisé dans des sacs de nombreux procédés : extrusion, thermoformage, injection : soufflage, filage et étirage [39]. Il peut être imprimé et scellé à chaud. Il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné. Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

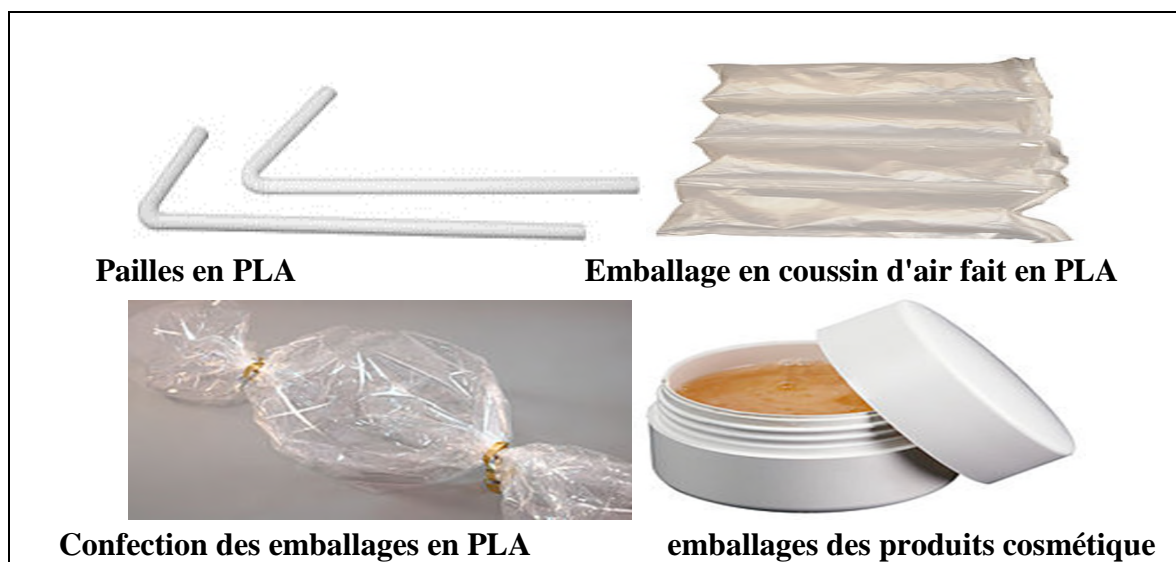


Figure 10 : quelques outils en PLA [39].

I.5.7. Recyclage du PLA :

Peu d'études sur le recyclage de PLA ont été effectuées. Le PLA et PLA orienté peuvent être hydrolysés par l'eau bouillante ou la vapeur pour donner l'acide lactique, qui peut être recyclé. [40]. Tsujii et coll [41] ont montré que PLLA pourrait être hydrolysé à 180 à 350 degrés Celsius pendant 30 minutes, et l'obtention de l'acide L – lactique comme produit final.

I.5.8. Les modifications apportées au PLA :

Les mélanges de poly lactides avec les polyoléfines sont supposés avoir un grand intérêt pratique vu leur faible prix, la facilité de leur fabrication et de leur transformation [42]. Parmi les polyoléfines, le polyéthylène basse densité (PEBD) peut être un bon partenaire pour le PLA à cause de ses propriétés mécaniques supérieures, son utilisation large et son prix bas [43]. Par exemple, la résistance au choc du PEBD (700 J/m²) [44] est de loin plus grande que celle du PLLA (22 J/m²) [45].

- Avec le poly (acide lactique) les études sont peu nombreuses et dans la majorité le

Polyéthylène est utilisé afin d'améliorer les propriétés mécaniques du poly (acide lactique). **Balakrishnan et coll.** [46] ont préparé un mélange de poly (acide lactique) et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) avec une teneur de 5 à 15% en masse. Les auteurs ont signalé que la présence du polyéthylène a amélioré la résistance à l'impact du PLA mais au détriment de la rigidité et de la résistance à la traction et à la flexion. À partir des propriétés mécaniques obtenues, la teneur optimale du PEBDL dans les mélanges PLA/PEBDL est de 10% en masse. A ce taux, la résistance à l'impact du PLA augmente de 53%.

- **Singh et coll.** [47] ont étudié les propriétés mécaniques des mélanges PEBDL/PEBD (80/20) modifiés avec différentes teneurs en poly(acide lactique) (de 0 à 16% en masse). Les auteurs ont trouvé que les propriétés en traction sont considérablement améliorées à un taux en PLA de 4%. La résistance aux chocs, la résistance à la déchirure et à l'éclatement montrent des tendances similaires à celle de résistance à la traction où les valeurs maximales sont atteintes pour un taux de 4% en PLA. Ce pendant, la transparence des films diminue quand la concentration du PLA augmente dans le mélange.

- Anderson et coll. [47] ont préparé des mélanges de poly lactides avec du polyéthylène Basse densité linéaire (PEBDL) (80/20) contenant 5% en masse de deux types de copolymères à

blocs polyéthylène-polyactides (PLLA-PE), qui diffèrent dans la masse molaire du PLLA. Les polyactides utilisés dans les mélanges comprenaient un poly (L-lactide) iso tactique et un polyactides à prédominance atactique (PLA). Pour le polyactides amorphe (PLA), la présence du polyéthylène n'est bénéfique que lorsqu'un copolymère est utilisé. Ce dernier est d'autant plus efficace que la masse molaire du PLLA qu'il contient est élevée. Pour le polyactide semi cristallin (PLLA), l'ajout du PEBDL aboutit à une augmentation de la résistance à l'impact même en l'absence du copolymère. De plus, les deux comptabilisant se montrent efficace même à très faible teneur.

I.5.9. PLA et ses nanocomposites :

Au début, **Ogata et col. [48]** ont préparé des mélanges PLA/montmorillonite modifiée par la dissolution du polymère dans le chloroforme chaud, en présence de la montmorillonite modifiée par le dimethyl distearyl ammonium MMT (2C18MMT). Dans le cas du PLA/MMT composite, les résultats du WAXD (diffraction des rayons X aux grands angles) et SAXS (diffusion des rayons X à faibles angles) ont montré que les couches silicates formant l'argile ne peuvent pas être intercalées dans le mélange PLA/MMT préparé en solution. En d'autres termes, l'argile existe sous forme de tactoïdes, composés de plusieurs monocouches silicates superposées. Ces tactoïdes sont responsables de la formation des structures de géométrie particulière dans les blends, qui conduit à des superstructures dans l'épaisseur du film du blend. Ce genre de caractère structural augmente le module d'Young de l'hybride. **Bandyopadhyay et col [49]** ont rapporté la préparation du nanocomposite PLA/montmorillonite organo-modifiée intercalé avec une grande amélioration des propriétés mécaniques et thermiques.

Sinha Ray et col. [50-51], ont utilisé la technique de l'intercalation à l'état fondu pour la préparation des nanocomposites intercalés PLA/couches silicate. Pour la préparation du PLA nanocomposite, la montmorillonite modifiée avec l'octadécyl ammonium (C18MMT) et le PLA ont été premièrement mélangé à sec. Le mélange a été ensuite extrudé à l'état fondu utilisant une extrudeuse double vis à 190°C pour obtenir des extrudât de PLA de couleur gris clair. Des nanocomposites chargés avec de petites quantités d'o-PCL comme agent comptabilisant ont été préparé aussi afin de comprendre l'effet d'o-PCL sur la morphologie et les propriétés du PLA nanocomposite [52]. Les spectres de rayons X et les observations TEM ont montré clairement que les couches silicates de l'argile étaient intercalées, et aléatoirement distribuées dans la matrice PLA. L'incorporation d'une petite quantité d'o-PCL comme comptabilisant dans les nanocomposites a mené à un empilement parallèle meilleur des

couches silicates et aussi à une floculation beaucoup plus forte à cause de l'interaction bord-bord des couches silicates. En raison de l'interaction entre les plaquettes d'argile et la matrice PLA en présence d'une quantité très petite de l'o-PCL, la force de l'interaction face- face joue un rôle important dans la détermination la stabilité des particules d'argiles, et par conséquent l'amélioration des propriétés mécaniques de telles nanocomposites.

I.5.10.Marché du PLA :

Globalement, les bioplastiques représentent près de 300.000 tonnes de plastiques de la marche. Même si elle ressemble beaucoup, mais ne représente que moine de 1 pourcent des 181 millions de tonnes de matières plastiques synthétiques que le monde produit chaque année [53].



Chapitre II :
Plans d'expériences

II.1 Présentation des plans d'expériences :

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Les premiers scientifiques à s'être posé le problème de l'organisation des essais sont des agronomes. Ils avaient en effet beaucoup de paramètres à étudier et n'avaient pas la possibilité de multiplier le nombre d'expériences. De plus, la durée des expériences constituait une contrainte supplémentaire forte. C'est Fisher, qui, pour la première fois en 1925, proposa une méthode avec laquelle on étudiait plusieurs facteurs à la fois. Cette méthode fut reprise puis développée par des statisticiens et des mathématiciens qui définirent des tables d'expériences permettant de réduire considérablement le nombre d'expériences à effectuer sans diminuer la pertinence de la campagne d'essais. Les grandes entreprises se sont ensuite intéressées à cette méthodologie dans le cadre de l'approche qualité à la suite des travaux du docteur Taguchi. Il a fortement contribué à l'expansion de l'utilisation des plans d'expériences en milieux industriels au Japon dans les années 1960. Au cours de ces dernières années, cette méthodologie, du fait de la pertinence des informations apportées, s'est développée dans la plupart des secteurs d'activités [54-60].

II.2.Principe :

La technique des plans d'expériences va permettre de répondre à nos exigences. En effet, son principe consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont des variables discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre d'une part, de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés et d'autre part, à détecter les interactions entre les facteurs et la détermination du réglage dit optimal de ces facteurs par rapport à une réponse. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats. Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. On peut cependant, diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories [61, 62]:

- Les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres ;
- Les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Afin d'obtenir des informations pertinentes, une démarche méthodologique doit être suivie :

- définition des objectifs et critères;
- définition des facteurs à étudier et du domaine expérimental;
- construction du plan d'expériences;

- expérimentation;
- analyse des résultats;
- conduite éventuelle d'essais supplémentaires;
- validation des résultats;
- conclusion de l'étude.

A l'issue de cette procédure, on pourra conclure sur les résultats obtenus par les plans [61, 62].

II.3. Formules de codage :

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoires, Nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [58-59]

$$x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}, \quad j=1, 2, \dots, k \quad (\text{II-1})$$

$$\text{ou: } Z_j^0 = \frac{z_{j \max} + z_{j \min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{z_{j \max} - z_{j \min}}{2}$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : Variables centrées réduites ou variables codées ;

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés (variables réelles) ;

$Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental ;

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j ;

Z_{\min} : Valeur minimale de la variable réelle ;

Z_{\max} : Valeur maximale de la variable réelle.

Il importe de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistique, où une « variable centrée réduite » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion, précisons en le sens : Soit Z une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{\min} et Z_{\max} on fera

correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et +1 respectivement (figure II.1) [68].

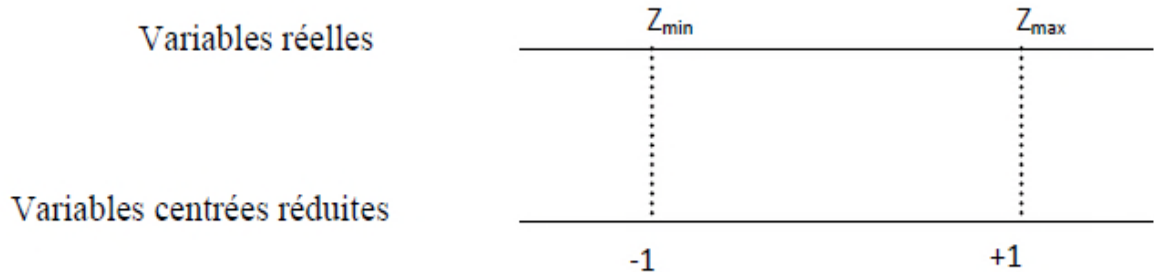


Figure 11: Variables centrées réduites [54].

II.4.Modélisation par les plans d'expériences :

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [58,59]. Toute réponse expérimentale peut être écrite sous la forme suivante :

$$y = f(Z_1, Z_2, \dots, Z_k) + \epsilon$$

Réponse	Facteurs	Erreur
expérimentale	contrôlés	expérimentale

Où f est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés (Z_1, Z_2, \dots, Z_k).

Cette fonction, inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme. L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [63,69]

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u, j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2. \quad (\text{II-2})$$

Où x_j sont les coordonnées des facteurs x_j exprimées en variables centrées réduites, ($j=1, \dots, k$). \hat{Y} est l'estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [58] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (\text{II-3})$$

Avec :

b_0 : terme constant de l'équation de régression ;

b_j : effets linéaires ;

b_{uj} : effets d'interactions ;

b_{jj} : effets quadratiques.

Les coefficients de l'équation (II-4) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (\text{II-4})$$

Où N est l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser. Une condition nécessaire pour que φ (b_0, b_1, b_2, \dots) soit minimale est que les égalités suivantes soient vérifiées :

$$\frac{\partial \phi}{\partial b_0} = 0 \quad \frac{\partial \phi}{\partial b_1} = 0 \quad \frac{\partial \phi}{\partial b_2} = 0 \quad , \dots$$

$$\sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_0} = 0 \tag{II-5}$$

donc :

$$\sum_{i=1}^N [y_i - f(x_i, b_0, b_1, b_2, \dots)] \frac{\partial f(x_i)}{\partial b_1} = 0$$

II.4.1.Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k) :

Ce sont les plus utilisés car les plus simples et les plus rapides à mettre en œuvre. Ils sont Notés (2^k) où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés. Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener(2^k) expériences. Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental . Soit par exemple un plan factoriel complet à 3 facteurs noté 2³. Les points expérimentaux seront aux sommets d'un cube (figure II.2) et la matrice des expériences sera un tableau traduisant l'emplacement de ces points en indiquant leurs trois coordonnées en variables centrées réduites (tableau II-1) [64,69].

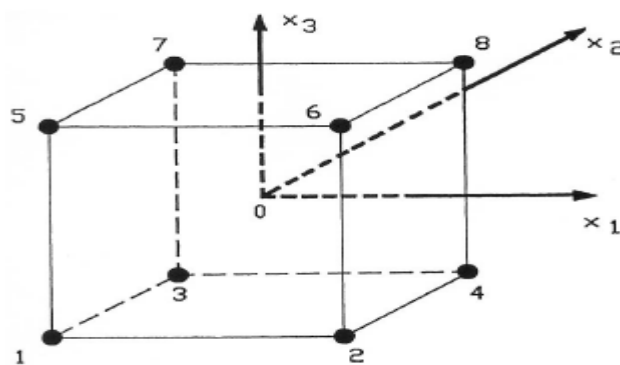


Figure 12 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2³ [69].

Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle				Valeurs centrées réduites des facteurs				Réponses
N° de l'essai	Z ₁	Z ₂	Z ₃	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃	y
1	Z _{1min}	Z _{2min}	Z _{3min}	1	-1	-1	-1	y ₁
2	Z _{1min}	Z _{2min}	Z _{3max}	1	-1	-1	1	y ₂
3	Z _{1min}	Z _{2max}	Z _{3min}	1	-1	1	-1	y ₃
4	Z _{1min}	Z _{2max}	Z _{3max}	1	-1	1	1	y ₄
5	Z _{1max}	Z _{2min}	Z _{3min}	1	1	-1	-1	y ₅
6	Z _{1max}	Z _{2min}	Z _{3max}	1	1	-1	1	y ₆
7	Z _{1max}	Z _{2max}	Z _{3min}	1	1	1	-1	y ₇
8	Z _{1max}	Z _{2max}	Z _{3max}	1	1	1	1	y ₈

Tableau 2: matrice de planification des expériences d'un plan 2³ [67].

II.4.1.1. Calcul des coefficients du modèle :

Le calcul simple des coefficients du modèle provient des propriétés algébriques de la matrice [X] des effets des plans factoriels. **Fisher et Yate [55, 56, 67]** ont montré qu'une matrice orthogonale conduit à l'indépendance des estimations des coefficients du modèle. Hadamard quant à lui a démontré l'égalité suivante :

$$[X]^T \cdot [X] = N[I] \tag{II- 6}$$

Ou [I] est la matrice identité le nombre d'expériences et $[X]^T$ la matrice transposée de [X]. La matrice inverse $[X^T \cdot X]^{-1}$ appelée aussi la matrice de dispersion, s'écrit comme suit :

$$[X^T \cdot X]^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & \dots & 0 \\ . & 1/N & . \\ 0 & \dots & 1/N \end{bmatrix} \tag{II- 7}$$

Ce qui revient à calculer, pour chaque coefficient, le produit scalaire de la colonne y par la colonne x_j correspondante, divisé par le nombre d'essais N . Ainsi pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par [64] :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i, \quad j = 0, 1, \dots, k \quad (\text{II-8})$$

Et celle des coefficients d'interaction par :

$$b_{uj} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j)_i y_i, \quad j = 1, \dots, k, \quad u = 1, \dots, k \quad (\text{II-9})$$

et $j \neq u$

$$b_{ujf} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_u x_j x_f)_i y_i \quad (\text{II-10})$$

Avec : $j \neq u$

Plus grande est la valeur absolue d'un coefficient au sein de l'équation d'un modèle, plus forte est l'influence du facteur correspondant sur la réponse [54, 56, 69].

II.4.1.2. Analyse statistique :

II.4.1.2.1 Vérification de la signification des coefficients :

- Cas où chaque essai est répété m fois :

On détermine la moyenne des résultats des essais parallèle [54, 56 64].

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II-11})$$

Puis les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m - 1} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{II -12})$$

Avec :

m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité:

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (\text{II-13})$$

- **Cas où l'essai au centre est répété n_0 fois :**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{II -14})$$

Avec $f = (n_0 - 1)$ degrés de liberté et y_0 la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{II-15})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est, pour un risque donné, significativement différent de zéro. On testera donc l'hypothèse :

$H_0 = \ll b_j = 0 \gg$.

Contre l'hypothèse $H_1 = \ll b_j \neq 0 \gg$.

Pour ce faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{b_j}} \tag{II-16}$$

Où t_j suit une loi normale, b_j le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression et S_{b_j} est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré par :

$$S_{b_j} = \frac{S_{\text{rep}}}{\sqrt{N}} \tag{II-17}$$

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$, pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f . En utilisant la partie de la table relative a un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- Si $t_j > t_\alpha(f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- Si $t_j < t_\alpha(f)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro au risque f et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

II.4.1.2.2. Validation du modèle :

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : Le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [64, 69- 72]

a) Recherche de biais du modèle :

Le test de Fisher Snedecor consiste à comparer la variance résiduelle

$$S_{\text{rés}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell}$$

à $(N - \ell)$

Degrés de liberté (étant le nombre de coefficients significatifs) à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

$$\text{Si : } F = \frac{S_{\text{rés}}^2}{S_{\text{rep}}^2} < F(0,95, N-\ell, n_0-1)$$

alors la variance résiduelle peut être considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquée par le modèle est aléatoire.

b) Test de signification de la régression :

Lorsque le modèle est sans biais, nous pouvons effectuer le test de signification de la Régression. La part des variations de y expliquée par la régression est-elle significativement Plus grande que la part due aux variations aléatoires.

Pour répondre à cette question, il suffit de calculer le rapport suivant :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / \ell - 1}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / N - \ell} \quad (\text{II-18})$$

Avec :

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{II-19})$$

Si F est supérieur a la valeur tabulée du test de Fisher $f_{\alpha}(f_1, f_2)$, f pour le niveau de signification α et les nombres de degrés de liberté $f_1 = \ell - 1$ et $f_2 = N - \ell$, dans ce cas, les variables retenues pour la modélisation ont, dans leur ensemble, un effet significatif sur y et l'équation est adéquate.

c) Coefficient de détermination :

Appelé aussi coefficient de corrélation, il est défini par [64,69].

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}}$$

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{II-20})$$

Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon est plus petit.

$$f = N - \ell$$

La formule de correction est :

Où \bar{R}^2 est la valeur corrigée du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

$$\bar{R}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} \quad (\text{II-21})$$

d) Analyse des résidus :

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à porter ces derniers en fonction des réponses prédites ou en fonction d'autres grandeurs. On peut ainsi détecter s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [73].

II.4.2.Plans d'expériences pour surfaces de réponses :

Le plan que nous avons présenté précédemment permet d'étudier et de comparer les effets des facteurs sur une réponse. L'objectif est donc d'obtenir un réglage dit optimal de ces paramètres dans le domaine de variation de ceux-ci par rapport au critère sélectionné. Parmi les nombreux types de plans permettant de construire des surfaces de réponses, nous ne présenterons et n'utiliserons ici que le plan composite centré. Notre choix s'est porté sur ce plan car il présente l'avantage de la facilité de construction d'une part, et d'autre part, il est

construit en ajoutant quelques expériences à celles utilisées pour la construction du plan factoriel complet [74].

II.4.2.1.Plans composites centrés

Le plan composite centré consiste à réaliser les essais d'un plan factoriel, complété par des expériences au centre du domaine d'étude et des essais en étoile [69,72-76]. La figure (II.3) représente un plan composite pour deux facteurs. Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux du plan factoriel $2^{k=2}$. Le point E est le point central. Ce point peut être répété une ou plusieurs fois. Les points axiaux F, G, H et I forment ce que l'on appelle le plan en étoile.

Le nombre total d'essais (N) à réaliser est la somme de:

- n_f essais d'un plan factoriel complet ;
- $2k$ essais en étoile sur les axes à une distance ω du centre du domaine ;
- n_0 essais au centre du domaine.

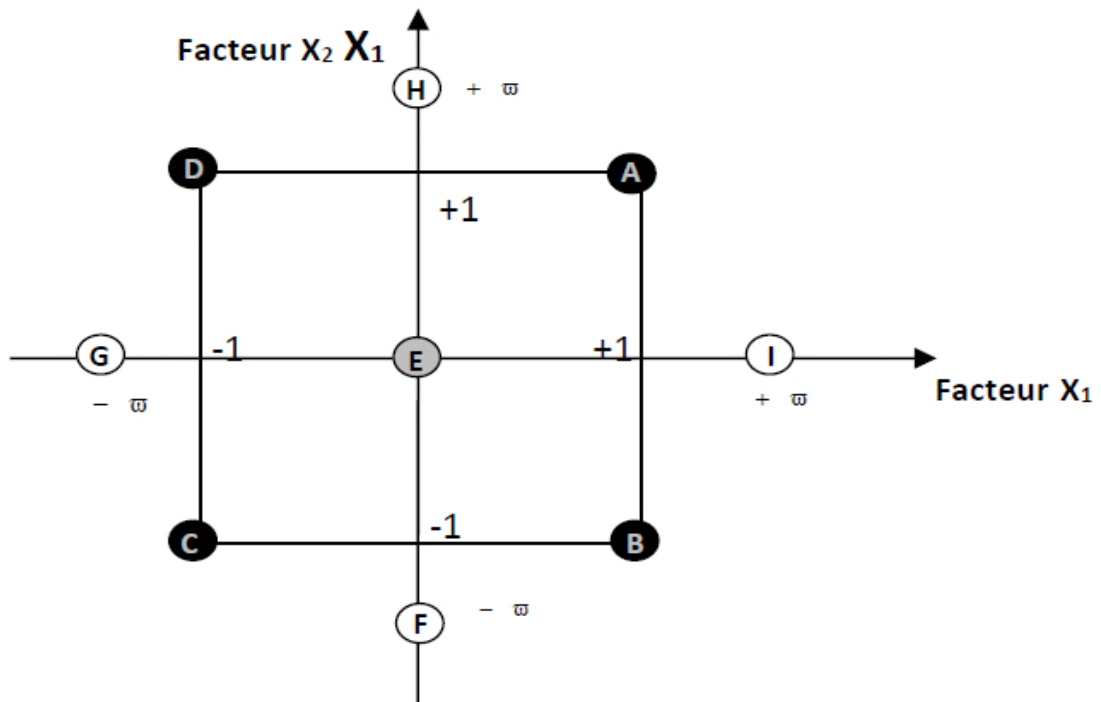


Figure 13 : plan composite à deux facteurs (K =2) [75].

II.4.2.2. Propriétés des plans composites :

- **Modèle mathématique postule :**

Le modèle mathématique construit à l'aide des plans composites est un polynôme du Second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux [68,71]. Ainsi pour deux facteurs ($k = 2$), l'équation de régression s'écrit :

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + \varepsilon \tag{II-22}$$

- **La matrice de calcul :**

Pour un plan composite à deux facteurs, 12 expériences sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs des 6 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice des essais $[X]$ est la suivante [56,74] :

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & - \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 & 0 \\ 1 & + \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 & 0 \\ 1 & 0 & - \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 \\ 1 & 0 & + \varpi & 0 & 0 & + \varpi^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Comme la matrice $[X]$ n'est pas orthogonale, la matrice $[X^T.X]^{-1}$ n'est plus diagonale. Les variances des coefficients du modèle sont obtenues en multipliant les éléments C_{jj} de la diagonale de cette matrice de dispersion par la variance de reproductibilité [56,74] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} \cdot S_{rep}^2 \tag{II-23}$$

Le vecteur solution se calcule de la même manière que pour le plan factoriel à l'aide de l'équation suivante :

$$B = [X^T X]^{-1} [X]^T . Y \quad (\text{II-24})$$

Les valeurs du paramètre et du nombre n_0 de points au centre sont fonction du nombre de Facteurs. « K ». du plan factoriel de base et du critère d'optimalité rempli par le plan.

- **Critères d'optimalité**

Pour un type de modèle donné, on cherchera le placement optimal. Des points d'expériences pour lequel l'erreur sur les réponses prédites est la plus faible possible [56, 69,74].

- **Critère d'isovariance par rotation**

Si l'on veut que le plan composite satisfasse ce critère, il faut placer les points en étoile à une distance ω égale à la racine quatrième du nombre de points du plan factoriel. Dans la littérature anglo-saxonne, on parle de critère de rotabilité « ω » est calculé en utilisant la relation suivante :

$$\omega = n_f^{1/4} \quad (\text{II-25})$$

- **Critère de presque orthogonalité :**

Rappelons que le critère d'orthogonalité est respecté si la matrice $[X^T X]^{-1}$ est diagonale. Dans le cas des plans composites centrés, la sous matrice obtenue en éliminant la première ligne et la première colonne correspondante aux termes constants et aux termes carrés de la matrice $[X^T X]^{-1}$ est diagonale si ω choisi satisfait la condition suivante :

$$\omega = \left(\frac{n_f (\sqrt{N} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (\text{II-26})$$

La matrice de dispersion correspondante $[X^T X]^{-1}$ est presque orthogonale et donc le critère de presque orthogonalité est assuré.

• Critère de précision uniforme :

Elle est obtenue quand la variance de la réponse prédite est constante à l'intérieur du domaine. Son intérêt est d'assurer une même précision de réponse prédite sur tout le domaine. Le tableau (II-2) regroupe les valeurs de $\hat{\omega}$ et de n_0 en fonction des différents critères d'optimalité.

k		2	3	4	5	$2^{(5-1)}$	6	$2^{(6-1)}$
N_f	2^k (ou 2^{k-p})	4	8	16	32	16	64	32
N_e		4	6	8	10	10	12	12
	isovariant par rotation	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
n_0	précision uniforme	5	6	7	10	6	15	9
	ortogonalité	8	12	12	17	10	24	15
$\bar{\omega}$		1.41	1.68	2	2.38	2.00	2.83	2.38

Tableau 3 : Valeurs de $\hat{\omega}$ et de n_0 selon les propriétés recherchées pour le plan composite [56,69].

N_f : Nombre d'essais du plan factoriel

N_e : Nombre d'essais en étoiles

n_0 : Nombre d'essais au centre du domaine

K: Nombre de facteurs

II.5. Modèle de Box-Behnken et de composite centrale

Le modèle Box-Behnken est un modèle factoriel fractionnaire à trois niveaux développée par Box et Behnken (Box et Behnken, 1960). Le modèle peut être considéré comme une combinaison entre un modèle factoriel à deux niveaux et un modèle à blocs incomplets. Dans chaque bloc, certains facteurs sont soumis à toutes les Combinaisons du modèle factoriel, tandis que les autres facteurs sont maintenus à leurs niveaux centraux. Le modèle Box Behnken offre une alternative économique par rapport au Modèle composite centrale, car le

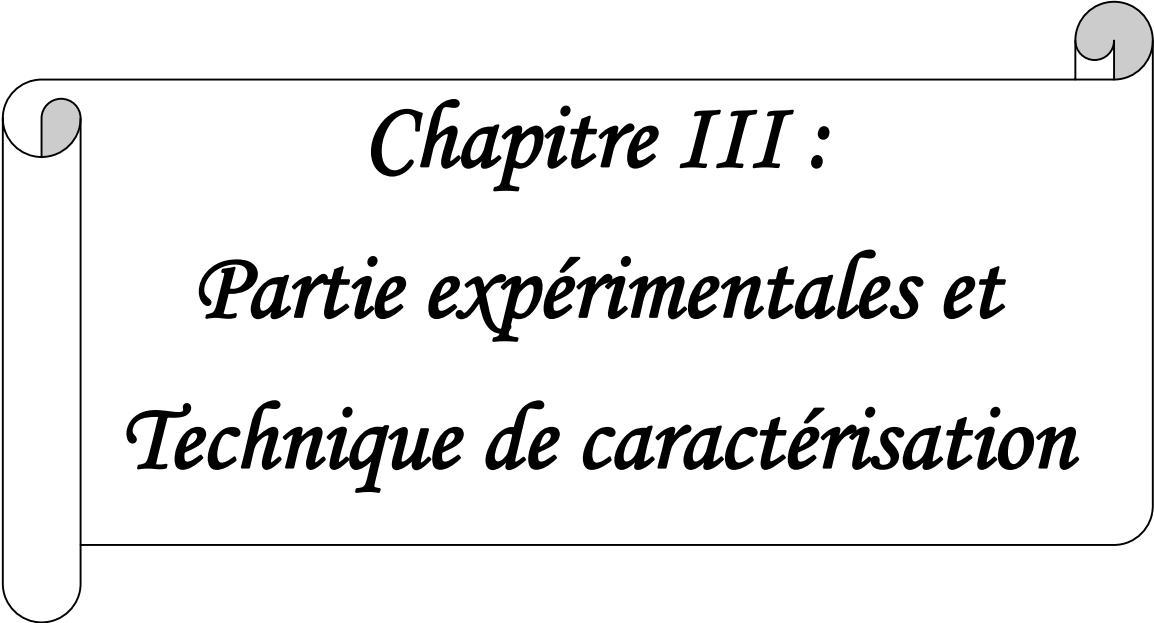
nombre des niveaux des facteurs est inférieur à celui de la composite centrale et ne contient pas des niveaux extrêmement hauts ou des niveaux extrêmement bas.

Pour la méthodologie « réponse surface », un modèle polynomiale du second ordre (1) est habituellement proposé pour décrire l'effet de divers facteurs sur une réponse basée sur les résultats expérimentaux obtenue a partir du modèle composite central ou du modèle Box-Behnken.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j$$

Y est la réponse, β_0 est la constante, β_i est le coefficient linéaire, β_{ii} est le coefficient Quadratique, β_{ij} est le coefficient d'interaction et X_i est le niveau du facteur codé.

Le modèle polynomial du second ordre peut être affiché comme une Parcelle de surface ou un tracé de contours en variant seulement deux niveaux de facteurs, tout en gardant les autres niveaux de facteur constants [75].



Chapitre III :
Partie expérimentales et
Technique de caractérisation

Chapitre III : Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présenterons une description sommaire des matériaux utilisés dans les différentes formulations, le mode de préparation des mélange PLA-g-MA, ainsi que les diverses techniques de caractérisation utilisées.

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1. Polyacide lactique (PLA)

Le PLA utilisé dans notre travail est commercialisé par la société Cargill-Dow sous le nom commerciale « **NatureWorks 3001D** ».

- formule brute : $(C_3H_4O_2)_n$

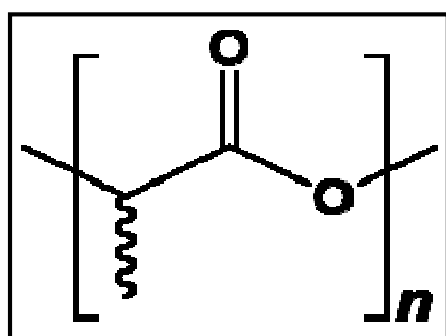


Figure 12 : Structure chimique du poly (acide lactique) (PLA).

Tableau 4 : Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé.

Propriétés	PLA
Densité (g/cm^3)	1,21
Température de fusion ($^{\circ}C$)	152
masse moléculaire en poids (g/mole)	150 000
Indice de fluidité à chaud (g/10min)	18,4

III.1.2. Anhydride maléique

Tableau 5 : Caractérisation de l'anhydride maléique.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	pureté
$C_4H_2O_3$	98.06 g/mole	52-54 $^{\circ}C$	99.5%

III.1.3. Peroxyde de benzoyle**Tableau 6 :** Caractéristiques de peroxyde de benzoyle.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	Absorption d'eau
$C_4H_{10}O_4$	122g/mol	103-105°C	25%

III.1.4. Chloroforme**Tableau 7 :** Caractéristiques de chloroforme.

Formule chimique	Masse moléculaire	Température de fusion	Température D'ébullition	densité
$CHCl_3$	119.38g/mol	-64°C	62°C	1.47g/cm ³

III.1.5. Méthanol**Tableau 8 :** Caractéristiques de méthanol.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	Température d'ébullition	densité
CH_4O	32.04g/mol	-97.6°C	64-65°C	0.79g/cm ³

III.1.6. Hydroxyde de potassium**Tableau 9 :** Caractéristiques d'Hydroxyde de potassium.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	Température d'ébullition	densité
KOH	56.10g/mol	406°C	1327°C	2.12g/cm ³

III.1.7. Éthanol**Tableau 10 :** Caractéristiques d'éthanol.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	Température d'ébullition	densité
C_2H_6O	46.06g/mol	-114°C	78.37°C	0.789g/cm ³

III.1.8. Chlorure d'étain**Tableau 11 :** Caractéristiques chlorure d'étain.

Formule chimique	Masse moléculaire	Point de fusion	Température D'ébullition	densité
$SnCl_2$	189,6g/mol	247°C	623°C	3,95g/cm ³

III.2. Elaboration de PLA-g-MA

III.2.1. Préparation des mélanges par extrusion

L'extrusion est un procédé continu permettant de faire réagir des polymères à l'état fluide dans un système vis - fourreau. L'extrudeuse bi-vis est composée de deux vis parallèles dans un fourreau chauffé. Le produit à traiter est introduit par un système d'alimentation à une extrémité. Les deux vis tournent, avalent la matière et la font progresser. Celle - ci est donc convoyée, fondue (ou plastifiée), malaxée puis mise en pression pour passer à l'extérieure [76]. Les mélanges (PLA – peroxyde – anhydride maléique) sont mélangés à sec, puis introduits dans une mini-extrudeuse à double vis de type « 5 &15 Micro Compounder DSM Xplore », au niveau du laboratoire des matériaux organiques (LMO) à l'université de Bejaïa. La longueur de la vis est de 135mm. Cet appareil se compose d'une trémie d'alimentation en granulés et de deux vis Co-rotative qui entraîne la matière (voir la figure16).

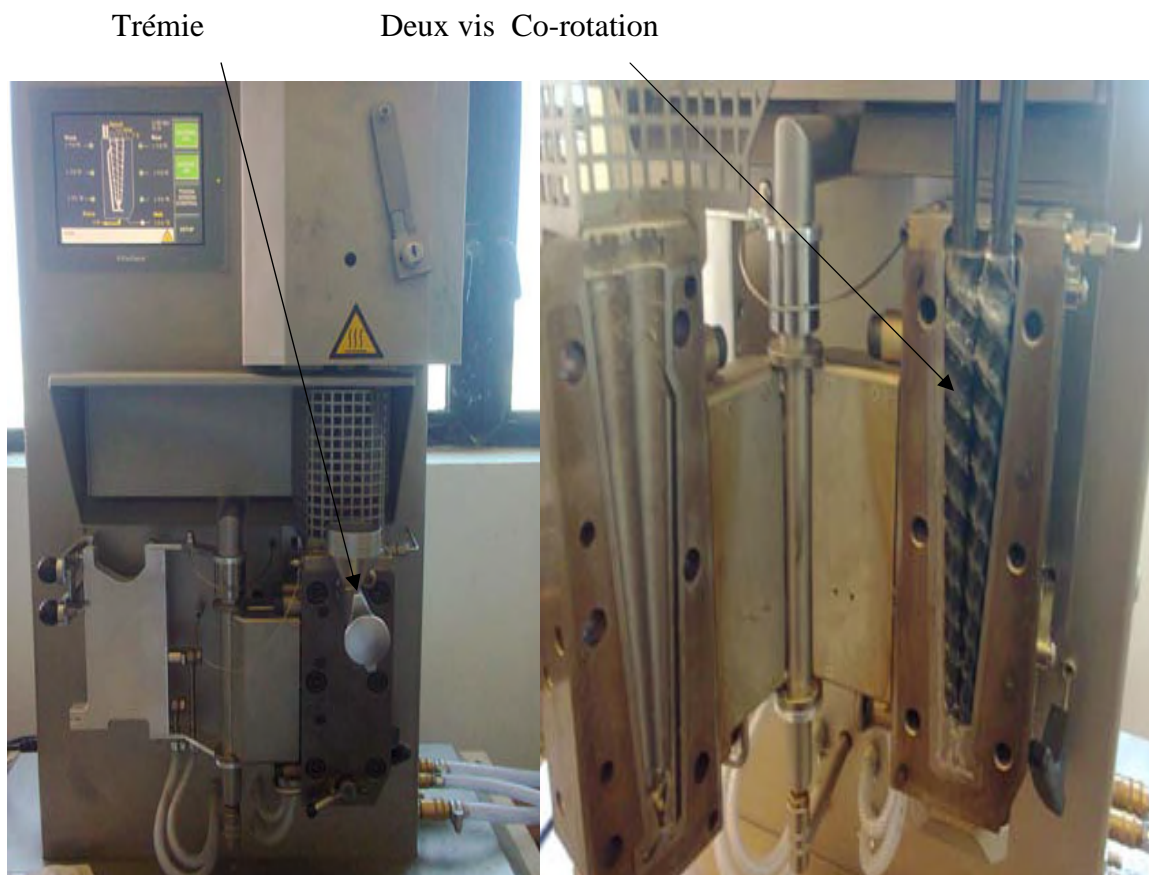


Figure 13 : Photo de la micro - extrudeuse bi-vis utilisée

Afin d'étudier l'influence des paramètres d'extrusion sur le greffage du PLA on a varié le profil de la température dans trois zones (1,2 et 3) (170°C 190°C et 170°C°) respectivement afin de

permettre à la matrice de fondre. Quatre paramètres influençant la réaction de greffage ont été choisis avec deux niveaux, bas et haut :

- la vitesse de rotation des vis variant de 10 à 30 tours/min,
- le temps de séjour variant de 5 à 30 min pour créer suffisamment de cisaillement et permettre à l'anhydride maléique de se disperser dans la matrice.
- le pourcentage d'anhydride maléique allant de 2 à 11 % par rapport à la quantité de PLA
- le pourcentage de peroxyde de benzoyle variant de 0,2 à 1 % par rapport à la quantité de PLA, la réaction de greffage en extrusion est effectuée sous atmosphère inerte avec un balayage au gaz d'azote pour éliminer l'oxygène à l'intérieur fourreau.

Notre travail est basé sur celui de **sukeewan detyothin et al [77]** qui ont optimisé la même réaction en utilisant que trois paramètres (Anhydride maléique (MA), peroxyde (POB), et vitesse de rotation des vis) et sous une atmosphère non inerte (absence de balayage par un gaz inerte). Dans leur travail, les auteurs ont expliqué que le temps était dépendant de la vitesse de rotation des vis, alors que notre travail a été effectué dans une extrudeuse dont on peut fixer le temps de séjour quelque soit la vitesse de rotation des vis. L'optimisation de notre réaction a été réalisée en utilisant le plan Box-Benhken le logiciel JMP7 de la méthode réponse surface design utilisant le logiciel JMP_7.0.0 (program SAS Institute Inc. (Cary, NC)). Une fois les quatre paramètres introduisent dans le logiciel et les niveaux bas et haut de chaque paramètre défini, le logiciel affiche une matrice de 27 expériences à réaliser consignées dans le tableau 12 :

Tableau12: la matrice des expériences à réaliser.

	Motif	MA %	Peroxyde %	vitesse rpm	temps min
1	+0+0	20	0,6	30	17,5
2	00++	11	0,6	30	30
3	0000	11	0,6	20	17,5
4	+00-	20	0,6	20	5
5	--00	2	0,2	20	17,5
6	0+0+	11	1	20	30
7	-00-	2	0,6	20	5
8	-0-0	2	0,6	10	17,5
9	00+-	11	0,6	10	30
10	0-+0	11	0,2	30	17,5
11	0+-0	11	1	10	17,5
12	00--	11	0,6	10	5
13	-00+	2	0,6	20	30
14	0000	11	0,6	20	17,5
15	+00+	20	0,6	20	30
16	0++0	11	1	30	17,5
17	0-0-	11	0,2	20	5
18	-+00	2	1	20	17,5
19	-0+0	2	0,6	30	17,5
20	0000	11	0,6	20	17,5
21	0+0-	11	1	20	5
22	00+-	11	0,6	30	5
23	++00	20	1	20	17,5
24	0-0+	11	0,2	20	30
25	0--0	11	0,2	10	17,5
26	+--00	20	0,2	20	17,5
27	+0-0	20	0,6	10	17,5

III.2.2. Dosage Chimique

Une fois les expériences effectuées nous avons quantifié le taux de greffage d'anhydride maléique sur la matrice de PLA selon la méthode modifiée de **Fowlks et narayan**(2010) et **lee et ohkita** (2003) [78,79]. Les extrudats obtenus ont subi différents traitements avant le dosage par la base selon le mode opératoire ci-dessous.

➤ Purification

C'est la solubilisation de PLA extrudé (1.51-+0.01) g dans 150ml de chloroforme en présence de 1.5ml de HCl (1M) (effet sur le supernageant) est réalisé sous agitation durant 45 min à la température ambiante.

➤ Dosage

Le supernageant se précipite avec 200ml de méthanol, filtré et séché à 80°C durant 15 h. Dans 03ml du mélange chloroforme –méthanol (3/2 v/v) une quantité (1.2+- 0.05) mg du PLA-g-MA se dissout. Ajoutant de (8-10) gouttes d'une solution phénolphthaléine – méthanol (1% m/v). ce mélange sera titré par une base KOH –méthanol (0.03N). Dès le changement de couleur de la solution titré on prend le volume de la solution de KOH [80,81].

le calcul du taux de greffage est déterminé selon les deux formules ci-dessous :

$$\text{Nombre d'acide (mg KOH/g)} = V_{\text{KOH}} \times N_{\text{KOH}} \times 56.1/M$$

$$\text{Taux de MA greffé (\%)} = \text{acid number} \times 98 / (2 (561))$$

III. 3. Technique de caractérisation

Afin de confirmer le greffage de l'anhydride maléique sur le PLA et mettre en évidence les performances des matériaux composites élaborés, nous avons effectué les tests suivants :

- La spectroscopie (IRTF).
- Diffraction des rayons X (DRX).
- Test thermique (ATG/DTG).

III. 3 .1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [76].

Les spectres IRTF ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier, Modèle « SHIMADZU FTIR-8400S », piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans un domaine de nombre d'ondes balayé de 4000 à 400 cm⁻¹. Le temps de scan est de 40 et la résolution de 4. L'analyse est faite sur des Échantillons sous forme de films.

III. 3 .2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive utilisée en général pour la composition minéralogique d'un échantillon. En effet cette méthode n'est applicable qu'à des milieux cristallins. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil de type « X pert pro panaltical », en utilisant la raie K_{α 1} du cuivre de longueur d'onde λ=1,540598 Å. Les diffractogrammes ont été enregistrés de 3° à 80° avec un pas de 0,016°. La loi de Bragg (2) permet de déterminer la distance interfoliaire des plans de diffraction de l'échantillon.

$$2 \lambda = n d \sin \theta$$

Où

λ: Longueur d'ondes de rayons X,

d : La distance inter foliaire

θ: Angle d'incidence des rayons X

n : Nombre entier positif, appelé ordre de diffraction

Le taux de cristallinité (T_c) est calculé comme suivant :

$$X_c(\%) = \frac{A_{cristalline}}{A_{cristalline} + A_{Amorphe}} \times 100$$

Avec, A_{cristalline} et A_{amorphe} sont les surfaces (aires) des pics de diffraction des phases cristalline et amorphe, respectivement.

III. 3 .3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type SETARAN TGA 92, piloté par un microordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduit dans un creuset en platine, la perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance d'azote dans un intervalle de température de 30 à 600 C° avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10 C°/min.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right, framing the text.

Chapitre V :

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1.Dosage chimique

Pour évaluer quantitativement le taux de greffage de l'anhydride maléique sur le polyacide lactique en extrusion réactive sous atmosphère inerte, nous avons utilisé un dosage chimique et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 13 :

Tableau 13: les taux de greffage obtenu.

Motif	Taux de greffage%	Motif	Taux de greffage%
+0+0	0,664	0000	0,477
00++	0,4	+00+	0,532
0000	0,436	0++0	0,416
+00-	0,479	0-0-	0,449
--00	0,466	-+00	0,387
0+0+	0,35	-0+0	0,471
-00-	0,64	0000	0,453
-0-0	0,498	0+0-	0,469
00- +	0,506	00+ -	0,477
0-+0	0,408	++00	0,559
00--	0,346	0-0+	0,479
0+ - 0	0,383	0-0	0,443
-00+	0,428	+ - 00	0,49

A partir des résultats obtenus, on remarque que le taux de greffage varie de 0,346% (valeur minimale) à 0,664% (valeur maximale) en fonction des paramètres de réaction et en atmosphère inerte (N_2). Nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans un article publié en 2013, par **SUKEEWAN** et ses collaborateurs qui ont estimé le taux de greffage de l'anhydride maléique sur le PLA entre 0,054 à 0,517, en faisant varier trois paramètres de réactions à savoir le pourcentage en anhydride maléique et en peroxyde et la vitesse de rotation des vis de l'extrudeuse à double vis en absence de gaz inerte [77].

Nous remarquons que nos paramètres expérimentaux optimums favorisent un taux de greffage plus élevé que celui trouvé de la littérature. Nous avons atteint un taux de 0,664 % alors que dans la littérature le taux maximum atteint est de 0,517 %.

Afin d'étudier l'influence de l'atmosphère du milieu de réaction (inerte ou non), on a choisi de refaire l'expérience qui a donné un taux de greffage maximum dans les mêmes conditions opératoires mais sans balayage par un gaz inerte. Les résultats sont regroupés dans le **tableau 14**. Un taux de greffage de 0,257% a été obtenu, qui est faible par comparaison au taux de greffage obtenu en atmosphère inerte qui est de 0.665 %. La différence des résultats obtenus est due à la présence d'oxygène qui joue le rôle d'un inhibiteur de radicaux, ce qui défavorise la réaction de greffage radicalaire.

Tableau14 : Influence du gaz inerte sur l réaction de greffage

Expériences	MA(%)	POB(%)	Vitesse (rpm)	Temps (min)	Taux de greffage (%)
PLA-g-MA avec gaz	20	0,6	30	17,5	0,664
PLA-g-MA Sans gaz	20	0,6	30	17,5	0,257

Afin de vérifier la validité de notre travail expérimentale, on a repris les mêmes conditions de travail de l'une des 20 expériences effectuées par SUKEEWAN et ces collaborateurs. Le temps de réaction estimé par les auteurs à 3,5 minutes est dépendant de la vitesse de rotation de la vis contrairement à notre extrudeuse où le temps est un paramètre indépendant de la vitesse de rotation des vis. Selon les résultats obtenus regroupés dans le **tableau 15**, nous avons obtenus un taux de greffage très proche de celui de la bibliographie. Ceci montre que notre méthode de travail est en accord avec celle des auteurs de l'article.

Tableau15 : Comparaison du taux de greffage obtenu avec celui de l'article de SUKEEWAN et ces collaborateurs dans les mêmes conditions expérimentales (en absence de gaz inerte).

Expériences	MA%	POB%	Vitesse (rpm)	Temps(min)	Taux de greffage(%)
article	2	0,2	25	3,5	0,222
travail	2	0,2	25	3,5	0,223

Dans la bibliographie, ANA I .VIVENTE et ces collaborateurs ont étudiés l'influence de la concentration de SnCl_2 sur la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur un copolymère éthylène / 5,7-dimethylocta-1,6-diène. Ils ont constaté que l'augmentation de la concentration de SnCl_2 influencée le taux de greffage de l'anhydride maléique qui présente un maximum de 2.3 % pour 0,24 % de SnCl_2 [82] . Afin de déterminer l'influence de SnCl_2 sur notre système, nous avons repris les paramètres expérimentaux donnant un taux de greffage maximum (0,664 %) auquel on a rajouté 0,8% SnCl_2 sous atmosphère inerte et non inerte. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 16: Influence de SnCl_2 sur le taux de greffage PLA-g-AM.

Expériences	MA(%)	POB(%)	Vitesse (rpm)	Temps (min)	Taux de greffage (%)
PLA-g-MA + SnCl_2 avec gaz	20	0,6	30	17,5	0,665
PLA-g-MA + SnCl_2 Sans gaz	20	0,6	30	17,5	0,767

Nous constatons que le taux de greffage obtenu en présence de gaz inerte est de 0,665%. En comparant ce résultats avec celui obtenu dans nos conditions optimums, en absence de SnCl_2 , qui estimé à 0,664 % on peut dire que la présence de SnCl_2 n'a pas d'influence sur le taux de greffage dans les mêmes conditions expérimentales sous atmosphères inerte. L'effet de l'atmosphère de réaction (avec ou sans gaz inerte) en présence de SnCl_2 (**Tableau 16**) a été étudié en utilisant les mêmes paramètres expérimentaux optimums. On remarque que le taux de greffage est plus important, ce qui montre que le SnCl_2 favorise un taux de greffage plus élevé en absence de gaz inerte.

IV.2.Caractérisation spectroscopique (IRTF)

a) Spectroscopie IRTF du PLA vierge

La réaction de greffage de l'anhydride maléique sur les chaines macromoléculaires de PLA a été suivie par L'IRTF, la figure14 montre le spectre IRTF de PLA vierge et ses pics caractéristiques.

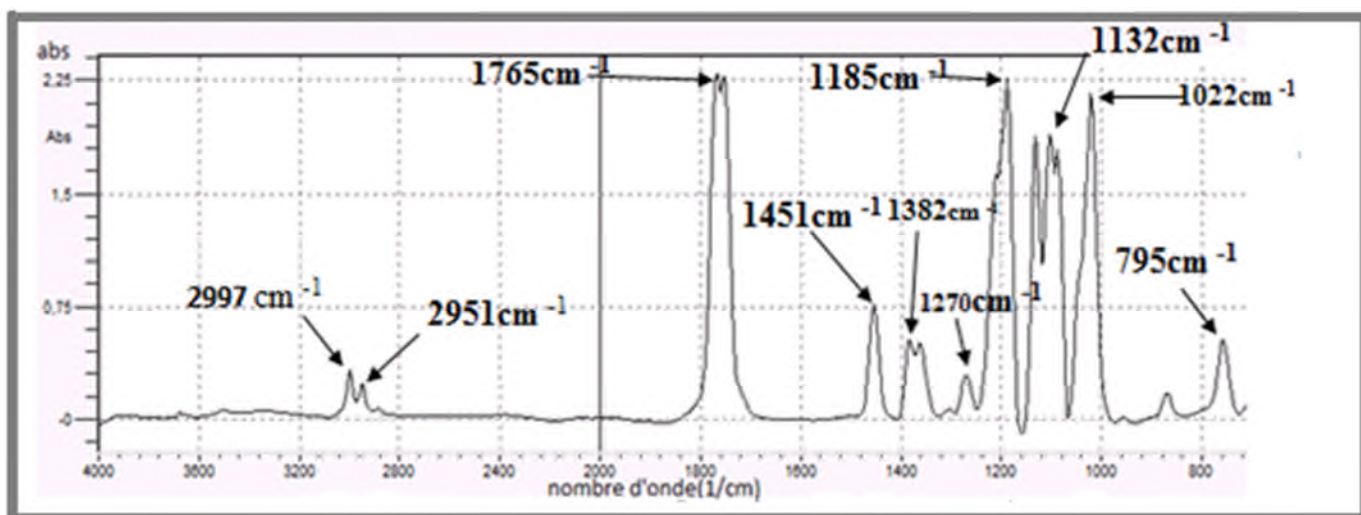


Figure 14 : Spectre IRTF du PLA Vierge.

Deux pics centrés à 2997 et 2951 cm^{-1} correspondent à la région des groupes hydroxyles, attribués aux vibrations d'élongation des groupements C-H.

- Une large bande centrée à 1765 cm^{-1} , correspond à l'absorption des liaisons carbonyle (C=O) des ester présents dans le PLA.
- Une série de large bande d'absorption centrée à 1451 et 1382 cm^{-1} (zone dite de l'empreinte digitale du polymère), attribué aux vibrations de déformation asymétrique et symétrique des liaisons -CH.
- Une série des bandes à 1270, 1185, 1132 et 1022 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-O.
- Un pic à 795 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-C.

b) Spectroscopie IRTF du PLA-g-MA, MA et PLA vierge

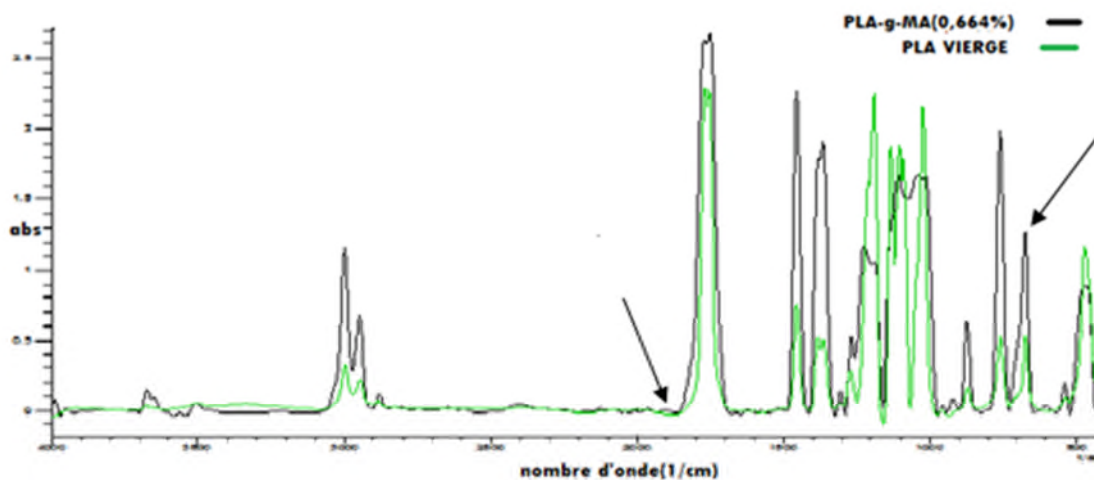


Figure15: spectre de PLA vierge et PLA-g-MA (0,664%).

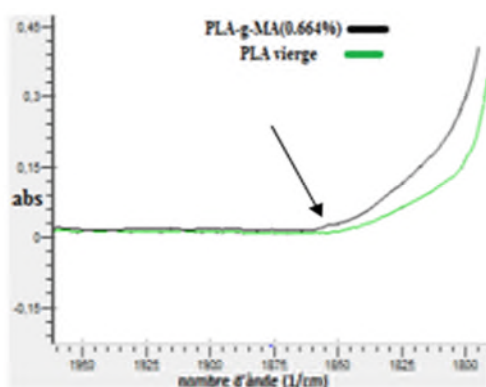


Figure 16: Spectre absorbance à 1853.

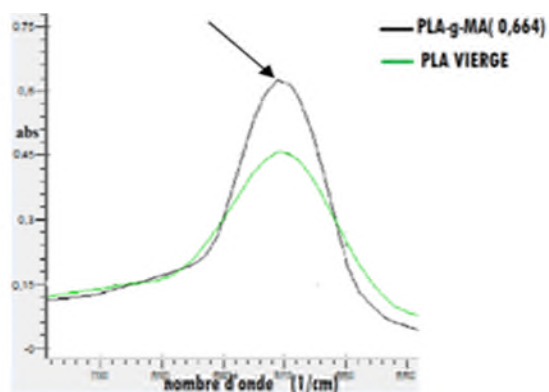
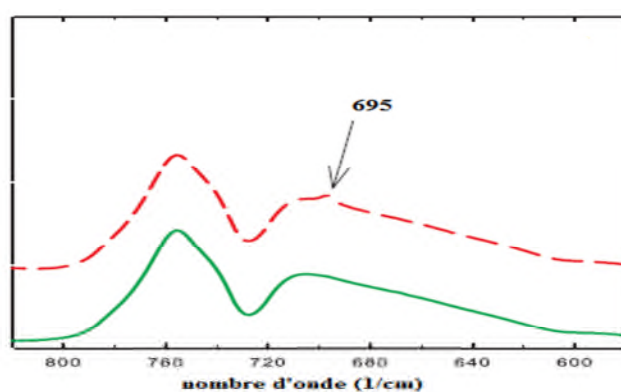
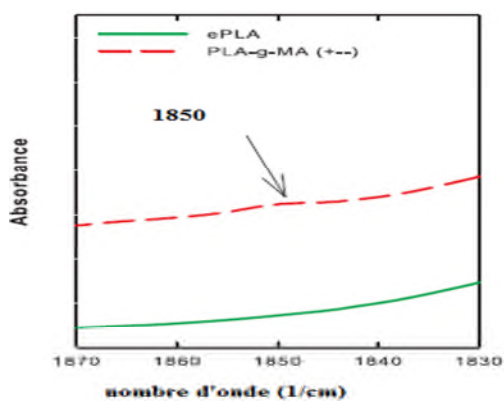


Figure 17 : Spectre absorbance à 673cm⁻¹

- Résulta de de Sukeewan



L'identification du MA greffé sur le PLA a été étudié en utilisant des mesures IRTF par rapport au PLA Vierge.

- Nouvelles bandes d'absorption caractéristique apparaissent vers 1853 et 673 cm^{-1} dans le spectre du PLA-g-MA.

c) spectroscopie IRTF du PLA vierge, SnCl_2 et PLA-g-MA avec SnCl_2 :

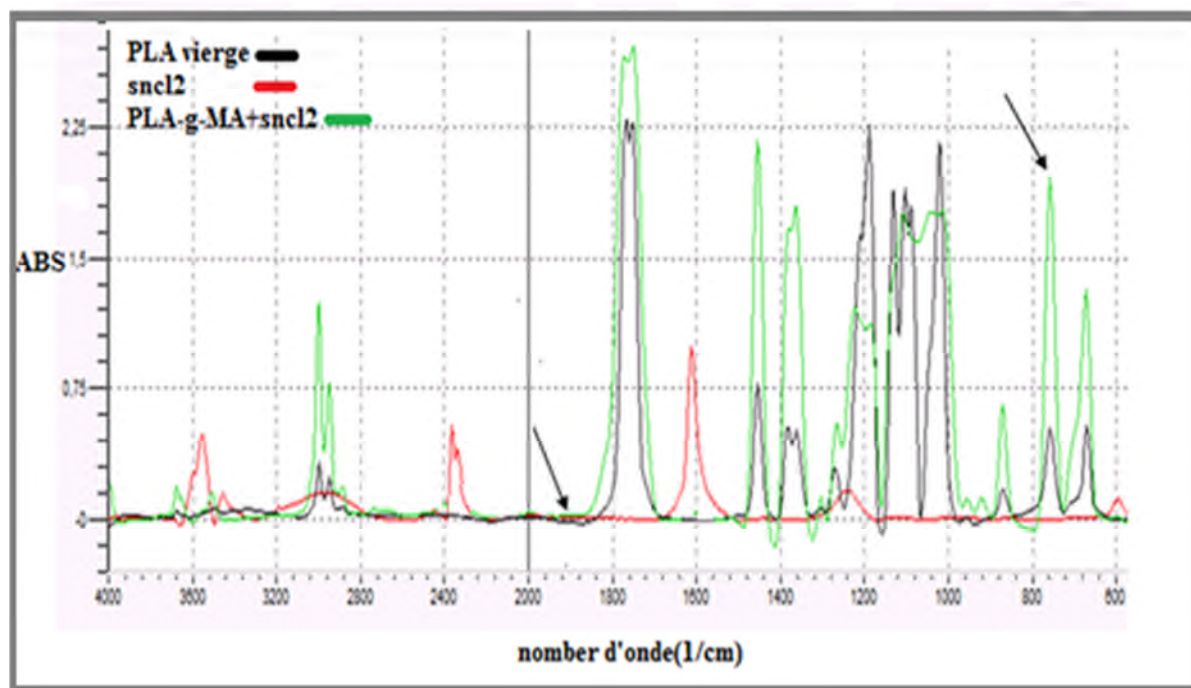


Figure 18 : spectre de PLA vierge et sncl2 et PLA-g-MA + SnCl_2

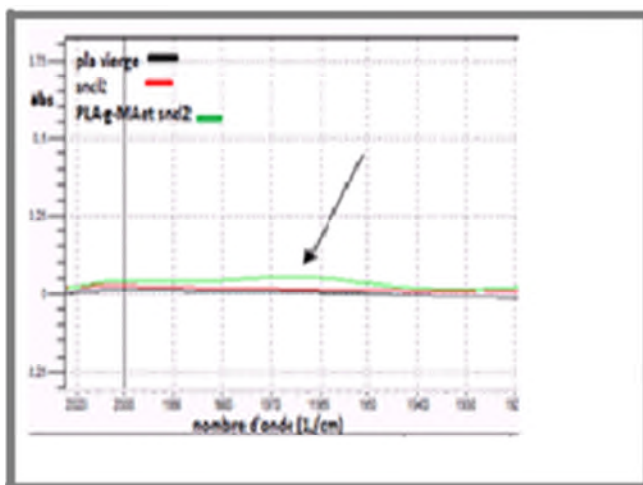


Figure 19 : pic d'absorbance à 1894cm^{-1} .

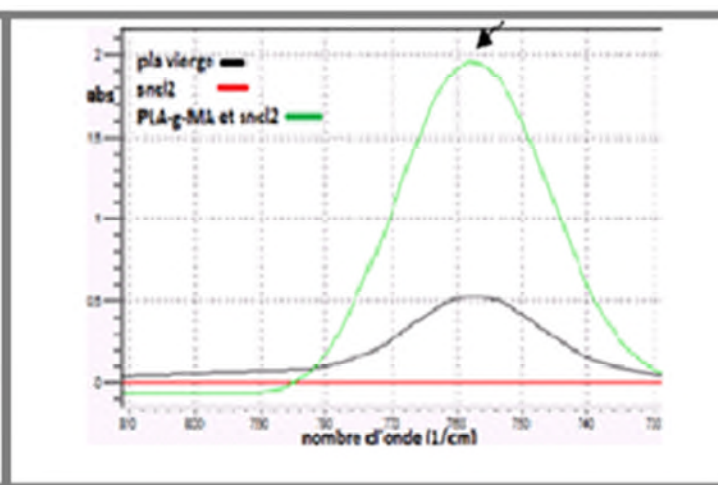


Figure 20 : pic d'absorbance à 757cm^{-1} .

La superposition des spectres IRTF du PLA vierge et celui du PLA-g-MA avec l'incorporation du SnCl_2 révèlent l'apparition de deux petits pics à 757cm^{-1} et à 1894cm^{-1} caractéristiques sur le spectre du PLA-g-MA avec SnCl_2 .

D'après cette analyse on peut déduire que la réaction de greffage est caractérisée par l'apparition de ces nouvelles bandes.

IV.3. Analyse de la structure par DRX

La structure du PLA avant et après greffage a été examinée par DRX et les résultats sont illustrés comme la suite :

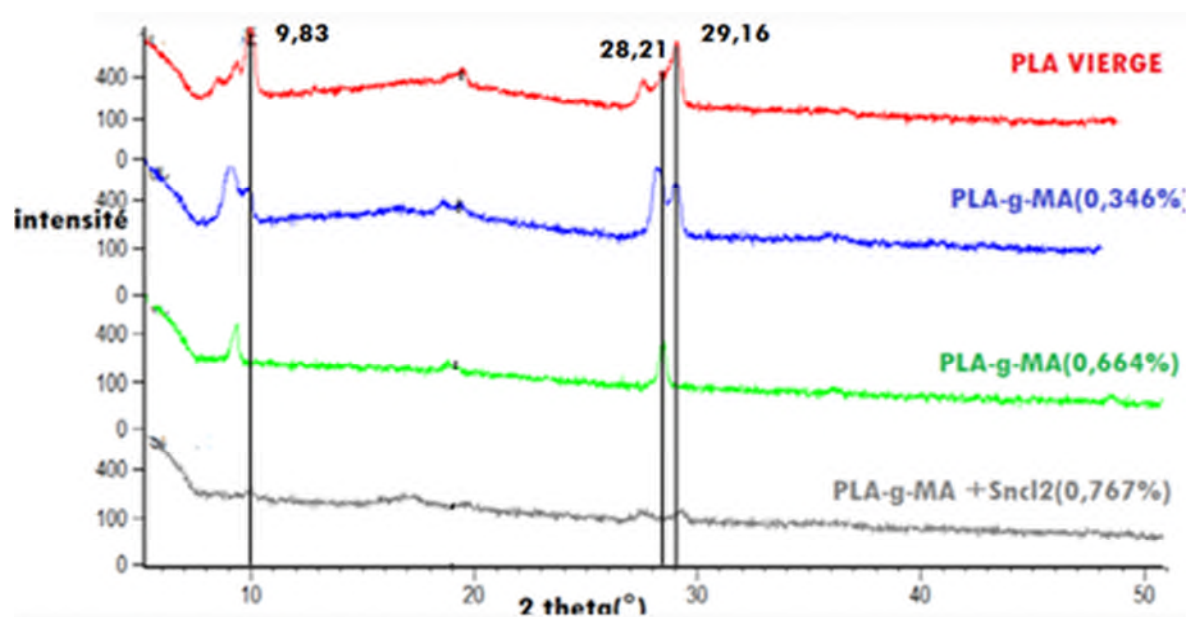


Figure 21 : diagramme DRX de PLA vierge, PLA-g-MA avec et sans SnCl_2

Concernant les deux échantillons du taux de greffage 0,346% et 0,664% utilisés sous la même condition d'atmosphère inerte, on remarque l'apparition des pics situés à $28,21^\circ$ et la diminution suivie d'une disparition des pics situés à $9,83^\circ$ et à $29,16^\circ$. Alors que la matrice qui contient du SnCl_2 tend vers la structure amorphe.

IV.4. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

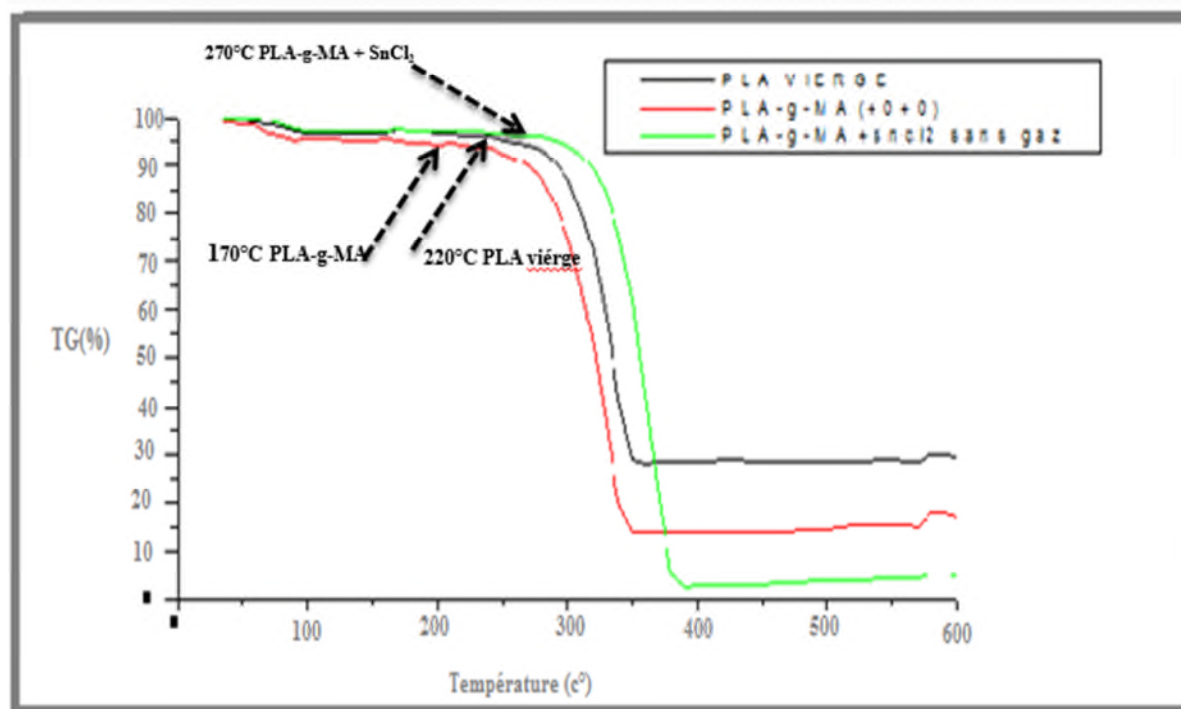


Figure 22 : Thermogramme TG de PLA vierge et PLA-g-MA (0,664%) et PLA-g-MA SnCl_2 .

On remarque que la stabilité thermique du PLA diminue avec l'incorporation du MA d'où la température du début de dégradation du PLA vierge diminue de 220°C à 170°C pour laquelle augmente pour l'échantillon contenant du SnCl_2 . Le taux de résidu du PLA vierge est supérieur (30%) que celle qui est greffé (15%), tandis que celle l'échantillon de SnCl_2 est très faible (2%).

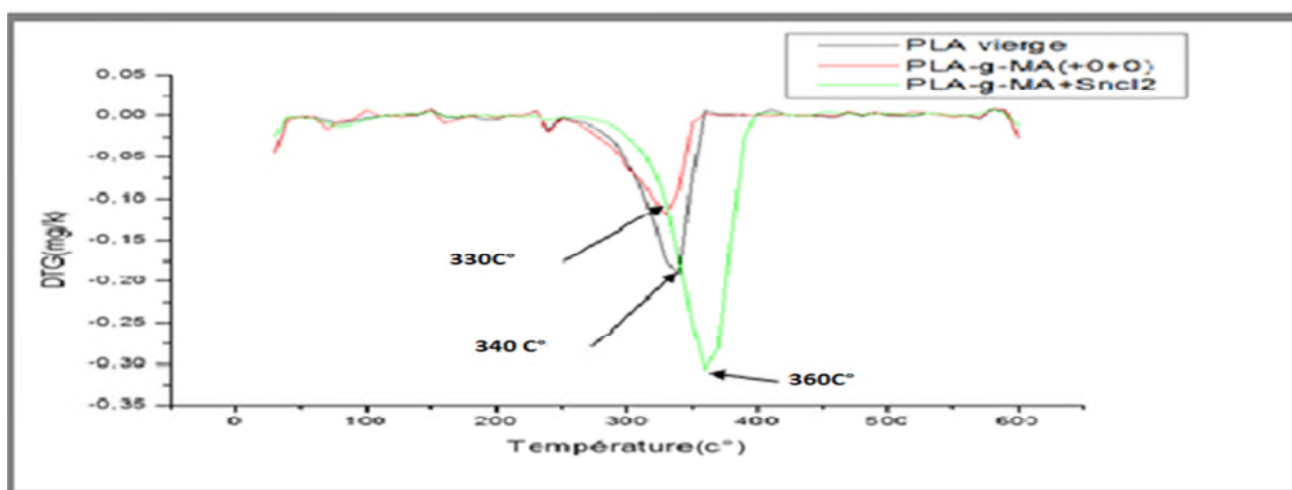


Figure 23 : Thermogramme DTG du PLA vierge et PLA-g-MA avec et sans SnCl_2 .

La stabilité thermique du PLA vierge, PLA -g-MA avec et sans SnCl_2 a été étudiée par analyse thermogravimétrique à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$ sur une plage de température de 30°C à 600°C . D'où les températures correspondent aux vitesses de dégradation du PLA vierge diminue de 340°C à 330°C et plus élevé pour l'échantillon contenant du SnCl_2 (360°C)

IV.5. Mécanisme de réaction de greffage du MA sur PLA et les réactions Radicalaire possible en présence de POB

La maléation de PLA est effectuée lorsque le peroxyde de benzoyle est décomposé thermiquement par rupture homolytique de liaisons covalentes. (Schéma 1).

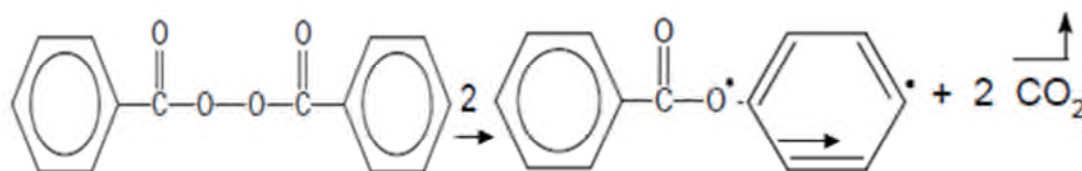


Schéma 1 : décompositions de peroxyde de benzoyle.

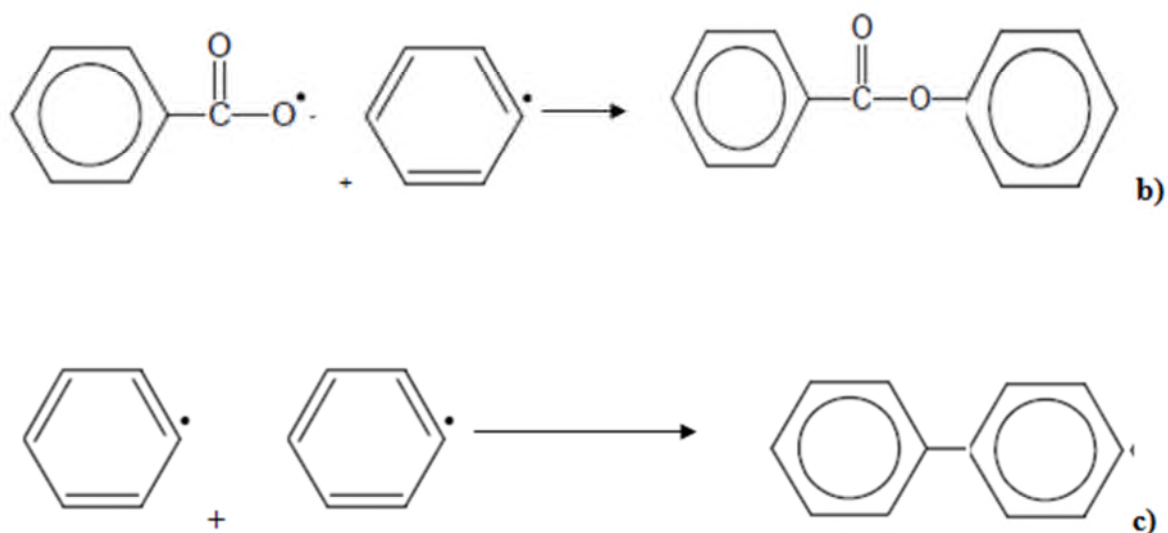


Schéma 2 : réactions secondaires qui peut avoir lieu

Ensuite, l'hydrogène des radicaux alcoyles abstraite des atomes secondaires de la chaîne carbonique de PLA; et MA réagit pour piéger les radicaux formés sur le squelette et / ou ses bouts de chaînes (schéma PLA d), qui peut ensuite homopolymériser avec d'autres AMM

(schéma 1e) ou le transfert de la chaîne (par exemple, l'abstraction d'atomes d'hydrogène à partir de PLA ou ROH) (Schéma f) et subir une b-scission (schéma g), ou combiner avec macroradicaux [76,77,78]. La chaîneradicalaire du PLA peut aussi subir b-scission (Schéma h) ou de combiner avec d'autres radicaux du PLA [83,84].



Schémas 3 : Mécanisme de réaction de greffage du MA sur PLA et les réactions radicalaires possible en présence de POB [77].

IV.6. Analyse des résultats :

Pour optimiser les résultats on s'est appuyé sur le modèle Box-Behnken qui est une classe des modèles rotatoires ou presque rotatoires du second ordre. Il est basé sur des modèles factoriels incomplets de trois niveaux. Le nombre des expériences (N°) nécessaire pour le développement du modèle Box Behnken est défini comme $N = 2k(k-1) + C_0$, (ou k est le nombre des facteurs et C_0 est le nombre des points centraux). Le Box-Behnken est un bon modèle pour la méthodologie nommée « réponse surface », il permet :

L'estimation des paramètres du modèle Quadratique, la détection des lacunes d'ajustement du modèle, l'utilisation des blocs [85]. Pour cela, nous avons essayé dans cette partie de ce travail d'appliquer un modèle statistique appelé le modèle de Box-Behnken sur ces principaux facteurs nutritionnels obtenus.

Les objectifs fixés sont :

- Etude des interactions possibles entre les différents facteurs.
- Estimer l'effet quadratique.
- Déterminer les concentrations optimales des différents facteurs.

Après avoir optimiser les paramètres de greffage ($X_1=MA(\%)$, $X_2=POB(\%)$, X_3 =vitesse des vis (rpm), $X_4=$ temps(min)), Ces quatre facteurs sont représentés en trois niveaux codés par -1, 0,et +1 pour la concentration minimale, moyenne et maximale respectivement. Le **Tableau 17** représente les facteurs utilisés ainsi que leurs niveaux. Afin de prédire le point optimal, une fonction polynomiale de second ordre a été élaborée. Elle permet d'étudier la relation entre les variables indépendantes et la réponse (taux de greffage). La forme générale de l'équation polynomiale du second ordre est la suivante :

$$Y_i = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j$$

Y_i est la réponse, β_0 est la constante du modèle, X_i , X_j sont les variables indépendantes, β_i est le coefficient linéaire, β_{ij} est le coefficient d'interaction et β_{ii} est le coefficient Quadratique. L'analyse de régression des données a été réalisée par le logiciel JMP 7 Discovery.

Tableau 17 : Les niveaux choisis pour l'optimisation des paramètres.

Les paramètres	Code de paramètres	-1	+1
MA(%)	X1	2	20
POB(%)	X2	0.2	1
Vitesse des vis (rpm)	X3	10	30
Temps (min)	X4	5	30

L'analyse de régression a été réalisée par le logiciel JMP 7 Discovery. Cette analyse a permis de confirmer la fiabilité du modèle quadratique. En effet, La valeur de la probabilité P a été obtenue afin de déterminer l'effet significatif de chaque paramètre. Plus la valeur de P est petite, plus le coefficient du paramètre n'est pas significatif.

Dans notre cas la valeur de P du modèle est de 0,005 ce qui confirme le bon choix du modèle. Les coefficients de régression ainsi que les valeurs de probabilité correspondantes (P) sont donnés dans le **Tableau 18**. À partir de ces derniers, on peut conclure que les deux Coefficients linéaires (MA%), le coefficient quadratique (MA% \times MA%) et les Coefficients d'interaction (MA% \times temps min) et (vitesse des vis rpm \times temps min) sont significatifs. En effet, l'équation (1) montre que la concentration du MA_g est influencée par les interactions entre les variables indépendantes du premier ordre (MA %), (MA% \times Temps min) et (vitesse des vis rpm \times Temps min) et du second ordre polynomial (MA % \times MA %).

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_4 X_4 + B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{33} X_3^2 + B_{44} X_4^2 + B_{12} X_1 X_2 + B_{13} X_1 X_3 + B_{14} X_1 X_4 + B_{23} X_2 X_3 + B_{24} X_2 X_4 + B_{34} X_3 X_4 \quad (1)$$

Où :

Y = estimation de réponse d'intérêt.

X_1 = Contenu de MA (% en poids de PLA base sèche).

X_2 = L101 contenu (% en poids de PLA base sèche).

X_3 = Vitesse des vis de TSE (rpm).

X_4 = Temps min.

B_0 = Interception.

B_1, B_2, B_3, B_4 = principaux effets linéaires.

$B_{11}, B_{22}, B_{33}, B_{44}$ = effets principaux du second degré.

$B_{12}, B_{13}, B_{24}, B_{23}, B_{24}$ = principaux effets d'interaction.

Le tableau 18 : montre les résultats des coefficients de régression après l'ajustement du modèle Box-Behnken.

Expression	Estimation	Probabilité >(t)	Erreur
Intercepte	0.4553333	<0001*	0,029618
MA%(2,20)	0.03375	0,0418*	0,014809
Peroxyde (0, 2,1)	-0.01425	0,3549	0,014809
La vitesse RPM(10,30)	0.0074167	0,3715	0,014809
Temps min(5,30)	-0.01375	0,1748	0,014809
MA%*peroxyde%	0.037	0,2649	0,02565
MA%*vitesse RPM	0.03	0,5200	0,02565
Peroxyde%* vitesse RPM	0.017	0,0240*	0,02565
MA%*temps min	0.06625	0,1721	0,02565
Peroxyde%*temps min	-0.05925	0,0395*	0,02565
Vitesse RPM*temps min	0.0741667	0,0059*	0,022214
MA%* MA%	-0.036583	0,1255	0,022214
Peroxyde%**Peroxyde%*	-0.001083	0,9619	0,022214
temps min* temps min	-0.004583	0,8400	0,022214

La figure 24 a) représente les valeurs expérimentales du taux de greffage en fonction de celles prédites par le modèle mathématique. On constate une bonne corrélation entre les valeurs avec un coefficient $R^2 = 80\%$.

Les points résiduels sont distribués d'une manière aléatoire, on constate que le manque d'ajustement n'est pas significatif (figure 24 b).

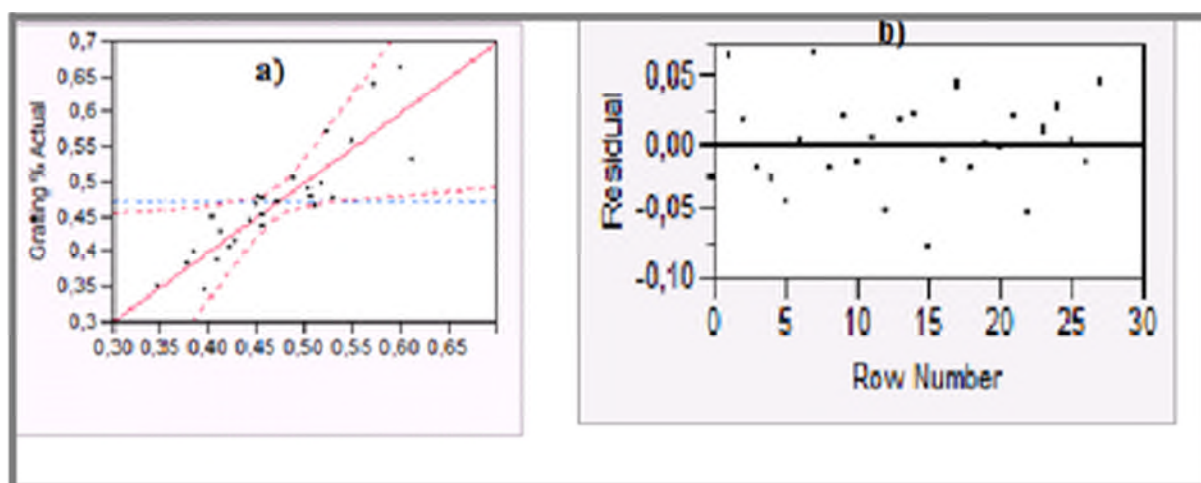


Figure 24 : représente d'analyse de régression de MA_g .

Figure 24.a) valeurs prédites expérimentales de MA_g ($R^2 = 0,80$; $adj R^2 = 0,54$; $P = 0,0236$),

b) les valeurs de prédites résiduelle MA_g .

IV.6.1. Validation du modèle

Les valeurs optimales des différents paramètres ont été obtenues après la résolution de l'équation (1) en utilisant le logiciel JMP 7 Discovery. Les conditions optimales de taux de greffage estimées par l'équation du modèle sont les suivantes : $MA\%$ 9.96%, $POB\%$ 0.48%, Vitesse des vis 18.22 RPM et Temps 17.37 min. Le $MA_g\%$ théorique d'anhydride maléique simulé sous ces conditions est de 0,454 %. Afin de vérifier la validité du modèle, les conditions expérimentales optimales ont été appliquées ($MA\%$ 11%, $POB\%$ 0.6%, Vitesse des vis 20 RPM et Temps 17.5 min). La concentration $MA_g\%$ obtenue sous ces conditions est de 0,455 %. Les résultats obtenus confirment la validité du modèle de Box-Behnken. Ils montrent aussi que l'équation du modèle est satisfaisante et fiable. Les conditions de greffage optimales obtenues suite à l'application du modèle Box-Behnken sont représentés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Le milieu optimal de MA_g.

Variables	Concentrations Optimale par modèle	Concentrations expérimentale
MA %	9.96	11
POB %	0.48	0,6
Vitesse des vis RPM	18.22	20
Temps min	17.37	17,5
Mag %	0,454 %	0,455%

IV.6.2.Effets des facteurs :

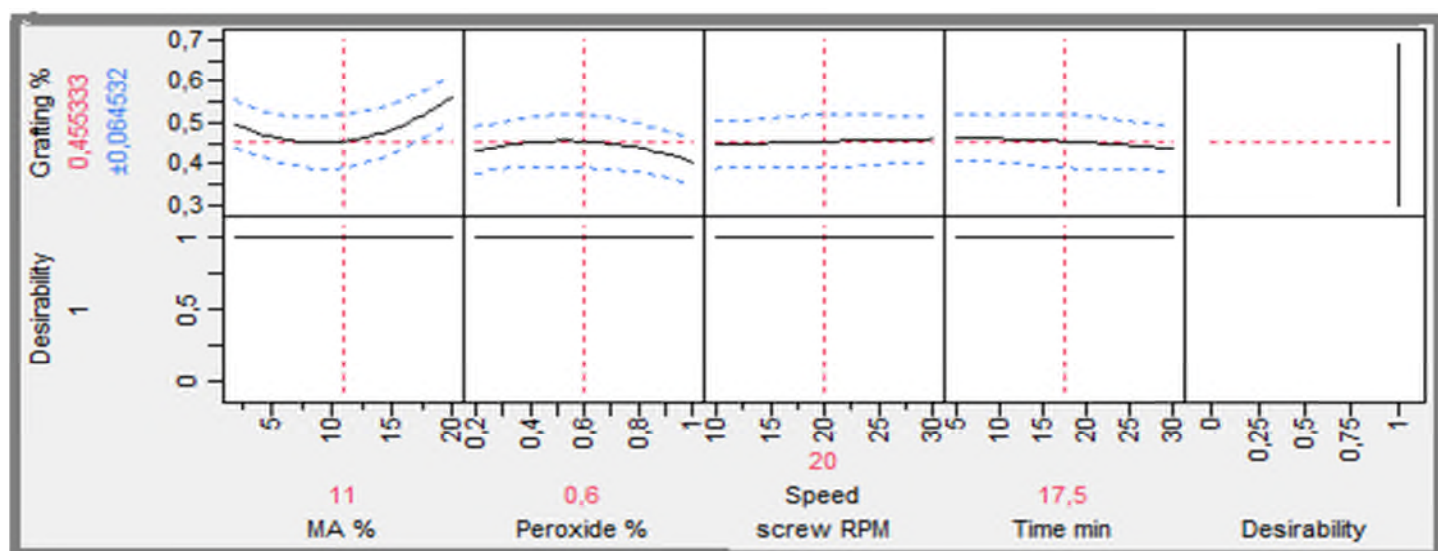


Figure 25 : Optimisation par la fonction Désirabilité.

Comme le montre la figure 32, la valeur du taux MA_g % maximale estimée Par le modèle MA_g=0,455%, correspond aux valeurs des facteurs, soit :MA% =11 %.POB % =0.6%.Vitesse des vis =20rpm.Temps = 17.5min. Désirabilité de 1.

La figure 33 montre que :

- Pour les concentrations de MA : aux environs de 11% de MA le taux de greffage est minimum, pour des valeurs inférieure à 10% le taux de greffage augment, et pour des

valeurs supérieures (10% de MA) le taux de greffage augmente également significativement.

- Pour la concentration de POB : De manière contraire aux concentrations de MA, le taux de greffage est maximum pour une valeur de 0,6% de POB, pour des valeurs supérieures et inférieures à 0,6% le taux de greffage diminue
- Pour la vitesse de rotation des vis : La variation de vitesse n'influe pas sur le taux de greffage qui est constant.
- Pour le temps : le taux de greffage est stabilisé au début pour qu'il diminue légèrement à 30 min.

A decorative scroll-like frame with a black outline and rounded corners. The frame is oriented horizontally and has a vertical strip on the left side, suggesting it is a scroll. The word "Conclusion" is written in the center of the frame in a black, elegant serif font.

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail, le greffage de l'anhydride maléique sur la matrice PLA en extrusion réactive a été réalisé.

- Les paramètres de réaction donnant un taux de greffage maximal ont été déterminés grâce au plan d'expérience en atmosphère inerte
- En atmosphère non inerte le taux de greffage diminue, ce qui permet de dire que l'atmosphère inerte favorise le taux de greffage
- L'introduction de SnCl_2 dans la réaction de greffage favorise le taux de greffage mais en atmosphère non inerte
- La réaction de greffage est caractérisée par l'apparition de deux petits pics caractéristiques situés à 1853 cm^{-1} et 673 cm^{-1} dans l'analyse IRTF
- L'analyse DRX a montré que la réaction de greffage est caractérisée par l'apparition des pics situés à $28,21^\circ$ et la diminution suivie d'une disparition des pics à $9,83^\circ$ et à $29,16^\circ$
- L'analyse thermogravimétrique nous a montré que le PLA greffé avec SnCl_2 présente une meilleure stabilité thermique
- Un modèle mathématique de type polynomiale de second ordre a été obtenu pour la prédiction du taux de greffage
- Une bonne corrélation entre les résultats trouvés expérimentalement et prédite par le modèle ($R^2=80\%$).

Références bibliographiques

- [1] Baker W, Scott C, Hu GH. Reactive polymer blending. Munich: Hanser Publishers; 2001. p. 289.
- [2] Raquez JM, Narayan R, Dubois P. Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. *Macromol Mater Eng* 2008;293:447e70
- [3] J.M. Raquez, R. Narayan, P. Dubois, Recent Advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions, *Macromolecular Materials and Engineering* 293 (2008) 447–470..
- [4] Moad G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *ProgPolymSci* 1999;24:81e142.
- [5] Sheshkali HRZ, Assempour H, Nazockdast H. Parameters affecting the grafting reaction and side reactions involved in the free-radical melt grafting of maleic anhydride onto high-density polyethylene. *J ApplPolymSci* 2007;105:1869e81.
- [6] Myers RH, Montgomery DC, Anderson-cook CM. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments. 3rd ed. Hoboken: John Wiley and Sons; 2009. p. 680.
- [7] S. S. Ray, M. Bousmina, *Progress in Materials Science*, vol. 50, 962-1079, (2005).
- [8] www.encyclo.ecolo./bioplastique.
- [9] L. Avérous, N. Boquillon, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 56, 111-122, (2004).
- [10] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, E. Pollet, B. Lepoittevin, M. Alexandre, Ph. Dubois, *Polymer*, vol. 44, 2271-2279, (2003).
- [11] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R.P. John, *BioresourceTechnology*, Vol.101, 8493-8501, (2010).
- [12] F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana, M. L. MasPOCH, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, 116-125, (2010).
- [13] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., MacCassie J., Allen A.L., Stenhouse P., *Fundamentals of biodegradable polymers*. In: Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), *Biodegradable polymers and packaging*, Technomic publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, 1-42, (1993)

- [14] Van der Zee M., Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials, Thèse de doctorat, université de Twente, Pays-Bas, (1997).
- [15] D. Wyart, Les polymères biodégradables, AM3579, Traité Plastiques et composites, Techniques de l'ingénieur, Paris, 2000
- [16] Matsumora, S., Mechanism of biodegradation, In: Biodegradable polymers for industrial applications, Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York, 2005.
- [17] Pillai O., Polymers in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 5: 447–451, (2001)
- [18] James Lee L., Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications, *Ann. Biomed. Eng.*, 34:75–88, (2006)
- [19] Chen G.Q., Wu Q., The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials*, 26: 6565–6578, (2005)
- [20] Chiellini E., Solaro R., Biodegradable polymers and plastic, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, USA, (2003)
- [21] Davis G., Song J.H., Biodegradable packaging based on raw materials from crop and their impact on waste management, *Ind. Crop. Prod.*, 23: 147–161, (2006)
- [22] Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., Potential of biobased materials for food packaging, *Trends in Food Sci. Technol.*, 10: 52–68, (1999)
- [23] B, gupta, N.revagade, j.hilborn.poly (acid lactide) fiber: an overview.*prog.poly.sci.*32, 455-482, 2007.
- [24] X.zhang; d.a.macdonald, M.goosen, K.b.macauley: mechanism of lactide polymerization in presence of stannous actuate: the effect of hydroxyl and carboxyl substances' *polym sic part A: polym chem. Ed*, 32(15):2965-70,(1994).
- [25] W.H.carothers, *j.am.chem.soc*, 54, 761, (1932).
- [26] S.s.ray and M.bousmna, *prog mater sic* 50(2005), p.962.view record in scopus.ogata, G.jimenez, H.kawai and T.ogihara,*jpolymer sic polymphys* p.35,(1997).
- [27] h.tsuji, y.ikada,crystallization from the melt of poly(acid)s whit he different optical ourities and their blends,*macromol.chem.phys.*,1996,197,3483-3499.
- [28] D.R.WITZKE.PH.D.thesis, Michigan state university, East Lansing, MI 1997, p.389.

- [29] G.B.kharas, F.SANCHEZ-riera,D.K.severson,polymers of lactic acid in :plastics from microbes,D,P.mobley,ed.,hanserpublishers,munich 1994,p.93-258.
- [30] K.enomoto, M.AJOKA, A.YAMAGUCHI, brevet US, 5, 310, 865, 1994.
- [31] Drumright R.E.P.R.gruberand.E.henton,polyacidicacidtechnology,adv.mat;2000,12,1841-1846.
- [32] sarasua ,j.R. et al.; CRYSTALLIZATION AND MELTING BEHAVOIR of polylacides,macromolecules,1998,31,3895-3905.
- [33] cohn,D,H,younes,andG.MAROM,amorphous and crystalline morphologies in glycolic acid and lactic acid polymers ,polymer;1987,28,2018-2002.
- [34] roubigot,S.;et al.;innestigation of nanodispersion in polystyrene-manotmollonitenanocomposites by solid-state NMR,journal of plym sci.,2003,41,3188-3213.
- [35] Bastioli. Handbook of biodegradable polymers. Ed. Rapra Technology Limited. United Kingdom (2005)
- [36] J.-F. Zhang, X. Sun. Poly(lactic acid)-based bioplastics. Ed. WoodheadPublishing Limited. Kansas State University, USA (2005)
- [37] Y. Tokiwa . B. P. Calabia. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). ApplMicrobiolBiotechnol 72 (2006) 244-251
- [38] Dimitriu S., Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, (1998)
- [39] Wong W.K., Ourieva G., Tse M.F., and Wang H.C. Filler-filler interaction and filler-polymer interaction in carbon black and silica filled expropolymer.,Macromol. Symp., 194: 175–184,(2003)
- [40] J. H. Chang, Y. U. An, D. Cho, E. P. Giannelis, Polymer, vol. 44, 3715-3720, (2003).
- [41] Tsuji et col. Boiteux, EuropeanPolymer Journal, vol. 43, 2819-2835, (2007).
- [42] Su, Z., Li, Q., Liu, Y., Xu, H., Guo, W., Wu, C. (2009). Phase structure of compatibilizedpoly(lactic acid)/linear low-density polyethylene blends. Journal of

- Macromolecular Science, Part B, 48(4), 823-833.
- [43] Van Krevelen, D. W. Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [44] Wang, Y., Hillmyer, M. A. (2001). Polyethylene-poly (L-lactide) diblock copolymers: Synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 39(16), 2755-2766
- [45] Yomogida, Y., Tsukada, H., Li, Y., Shimizu, H. Reactive blending of polyethylene and poly (L-lactic acid) using a high-shear extruder, 18th International Conference On Composite Materials, Aug 2011, Jeju Island, South Korea.
- [46] Balakrishnan, H., Hassan, A., Wahit, M. U. (2010). Mechanical, thermal, and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends. Journal of Elastomers and Plastics, 42(3), 223-239.
- [47] Singh, O., Upadhyaya, P., Chand, N., Mishra, T.k (2012) Mechanical and Optical Polyethylene (LLDPE/LDPE) Blend Blown Film, International Journal of Mechanical and Industrial Engineering, 2(1) 2231–6477.
- [48] Creton, C., Kramer, E. J., Hui, C. Y., Brown, H. R. (1992). Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers. Macromolecules, 25(12), 3075-3088.
- [49] Ogata N., Jimenez G., Kawai H., Ogihara T., Structure and thermal/mechanical properties of poly(Llactide)-clay blend. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 35: 389–96, (1997).
- [50] Bandyopadhyay S., Chen R., Giannelis E.P., Biodegradable organic-inorganic hybrids based on poly(L-lactide). Polym. Mater. Sci. Eng., 81:159–60, (1999)
- [51] Sinha R.S., Okamoto K., Yamada K., Okamoto M., Novel porous ceramic material via burning of polylactide/layered silicate nanocomposite, Nano. Lett. , 2: 423–426, (2002)
- [52] Sinha R.S., Yamada K., Ogami A., Okamoto M., Ueda K., New polylactide layered silicate nanocomposite: nanoscale control of multiple properties, Macromol. Rapid. Commun., 23: 493–497, (2002)
- [53] Sinha R.S., Maiti P., Okamoto M., Yamada K., Ueda K., New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization and properties, Macromolecules, 35: 3104–3110, (2002)
- [54] L. Zaidi, « *Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites Polylactide /Argile dans Différents Environnements* », Thèse de doctorat à l'université de Bejaia, (2012).
- [55] J. Goupy. Introduction aux plans d'expériences .2ème Ed. Dunod, Paris, 2001.

- [56] G., Sado, M. C. Sado. Les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité. Ed. Afnor Technique, 1991.
- [57] E.P.G. Box, G.W. Hunter, J.S. Hunter. Statistics for Experimenters. 2ème Ed. John Wiley and Sons. New-York, 2005.
- [58] J. Goupy. Modélisation par les plans d'expériences » Technique de l'ingénieur R275.
- [59] J. Faucher. Les plans d'expériences pour le réglage de commandes `a base de logique floue. Thèse doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [60] J. Goupy, 1996. Unconventional experimental designs Theory and application Chemometrics and intelligent laboratory systems, 33, 3-16.
- [61] J. Goupy, 1996. Outliers and experimental designs. Chemometrics and intelligent laboratory systems, 35, 145-156.
- [62] J. Vial, A. ardy, 1998. Utilisation des plans d'expériences pour évaluer la robustesse d'une méthode d'analyses par C.P.L. Analysis, 26, 15-24.
- [63] J. Goupy, 1990. Revue de statistique appliquée, tome 38, n°4, Ed. Numdam, 5-44 .
- [64] V. Kafarov. Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Ed. MIR Moscou, 1974.
- [65] W. Djoudi, F. Aissani-Benissad, S. Bourouina-Bacha, 2007. Optimization of copper cementation process by iron using central composite design experiments.Chem. Eng.J., 133, 1 - 6.
- [66] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, H. Ait-Amar, 2010. Optimization of silver cementation yield in fixed bed reactor using factorial design and central composite design. Can. J.Chem. Eng., 88, 1099-1106.
- [67] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, 2010. Experimental design for copper cementation process in fixed bed reactor using two-level factorial design. Arab. J. Chem., 3, 187-190.
- [68] D. Benoit, Y.Taubier, S. Germain. Plans d'expériences, construction et analyse Technique et Documentation. Ed. Lavoisier, Paris, 1994.
- [69] P. Ozil. Plans d'expériences : méthode de TAGUCHI. E.N.S. d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG-1997
- [70] P. Ozil, J.P. Caire. Initiation aux plans d'expériences. Ed. Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.
- [71] H. Simard. Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles. Thèse de Magister, Université de Montréal, 1996.
- [72] S. Adjabi. Méthodes statistiques de la prévision. Ed. LAMOS universitéBejaia.

- [73] J. Goupy. Factorial experimental design: Detecting an outlier with the dynamic variable and the Daniel's diagram *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 80, 156 – 166, 2006 .
- [74] J. Goupy. *Plans d'expériences pour surfaces de réponse* » Ed. Dunod, Paris, 1999.
- [75] Box G.E.P. et Behnken D.W. (1960). Some new three-level designs for the study of quantitative variables. *Technometrics*, 2, 455–75.]
- [76] Clark DC, Baker WE, Whitney RA. Peroxide-initiated comonomer grafting of styrene and maleic anhydride onto polyethylene: effect of polyethylene microstructure. *J Appl Polym Sci* 2001;79:96e107.
- [77] Sukeewandetyothin et al. reactive of poly(lactic acid): effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA.
- [78] Fowlks AC, Narayan R. The effect of maleated poly(lactic acid) (PLA) as an interfacial modifier in PLA- talc composites. *J Appl Polym Sci* 2010;118:2810e20.
- [79] Lee SH, Ohkita T. Mechanical and thermal flow properties of wood flour biodegradable polymer composites. *J Appl Polym Sci* 2003;90:1900e5.
- [80] Wu CS. Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone starch composite. *Polym Degrad Stab* 2003;80:127e34.
- [81] ASTM Committee D20. ASTM D7389 standard test methods for acid number (empirical) of MAH grafted waxes; 2007.
- [82] Ana I. Vicente et al Maleic anhydride modified ethylene–diene copolymers: Synthesis and properties .
- [83] Premphet K, Chalearmthitipa S. Melt grafting of maleic anhydride onto elastomeric ethylene-octene copolymer by reactive extrusion. *Polym Eng Sci* 2001;41:1978e86.
- [84] Sang Bong Lee Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties.
- [85] Murthy M.S.R.C., Swaminathan T., Rakshit S.K. et Kosugi Y. (2000). Statistical optimization of lipase catalysed hydrolysis of methyl oleate by response surface methodology. *Bioprocess Engineering*, 22, 35-39.