

L'industrie plastique est parmi les plus importantes activités industrielles chimiques en termes de quantité et diversité des secteurs d'applications. La production mondiale de matières plastiques a atteint un niveau record de 320 millions de tonnes en 2015 par an avec une part importante du secteur emballage (30 %) conduisant à des problèmes de gestion de déchets [1].

Ce secteur dépendant essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver une alternative aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, les polymères biodégradables pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques.

Les biopolymères représentent une très bonne alternative aux polymères d'origine fossile. Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille.

Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [2].

Parmi les polymères biodégradables on trouve le Poly(L-lactique acide). Un polyester aliphatique issu de la réaction de polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide ou par la polycondensation de l'acide L-lactique. Son application principale se trouve dans le domaine biomédical en raison de la possibilité d'hydrolyser les fonctions esters de la chaîne polymère et de la biocompatibilité des produits de dégradation. Ainsi on peut trouver des applications dans le domaine d'encapsulation de principes actifs et dans la synthèse de sutures bio-résorbables.

Cependant, pour d'éventuelles applications biomédicales, il est d'autant plus l'intérêt de la synthèse de ce polymère dans des conditions spécifiques pour aboutir à des produits exempts de toutes traces de produits toxiques telles que des traces d'amorceurs dérivés de métaux.

Dans cet objectif, nous avons conçu et réalisé une méthode alternative pour la synthèse du poly(L-lactique acide). Cette méthode consiste à l'application de la "Maghnite", un eco-

catalyseur aluminosilicate à base d'argile de type Montmorillonite pour amorcer la réaction de polymérisation de l'acide L-lactique.

Le présent travail consiste en l'étude de l'efficacité catalytique de la Maghnite vis-à-vis de la réaction de polymérisation de l'acide L-Lactique.

Cette étude est répartie en trois chapitres :

Dans le première chapitre, nous présentons un rappel bibliographique sur les polymères biorésorbable et biodégradables, leurs déférentes voie de polymérisation et les catalyseurs utilisés dans leur synthèse. Dans ce chapitre une partie a été également consacrée sur les argiles, leurs structures et leurs propriétés.

Le deuxième chapitre rapporte sur la synthèse et la caractérisation du poly-L-lactique par la polymérisation directe et l'acide -L- lactique catalysé par la Maghnite.

Enfin, le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique de la polycondensation de l'acide -L -lactique catalysée par la Maghnite-H⁺.

I. Introduction

Les polymères ont pris depuis un siècle une importance de plus en plus grande dans notre quotidien. On les trouve essentiellement dans les plastiques, mais aussi dans les textiles, les peintures .Des végétaux comme la cellulose et la lignine [3]. Ils servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance [4]. On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules [5]. Par polymérisation de ces monomères, Les microorganismes, par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères [6].

C'est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature pour ces polymères [7].

I.1. Définition d'un polymère :

Les polymères sont des macromolécules formées par la répétition successive d'un même motif élémentaire appelé monomère. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation.

Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères ; lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère .les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécules ; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères [8].

I.2. Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs catégories leur origine, structure chimique, morphologie ou usage technologique. (figureI .1)

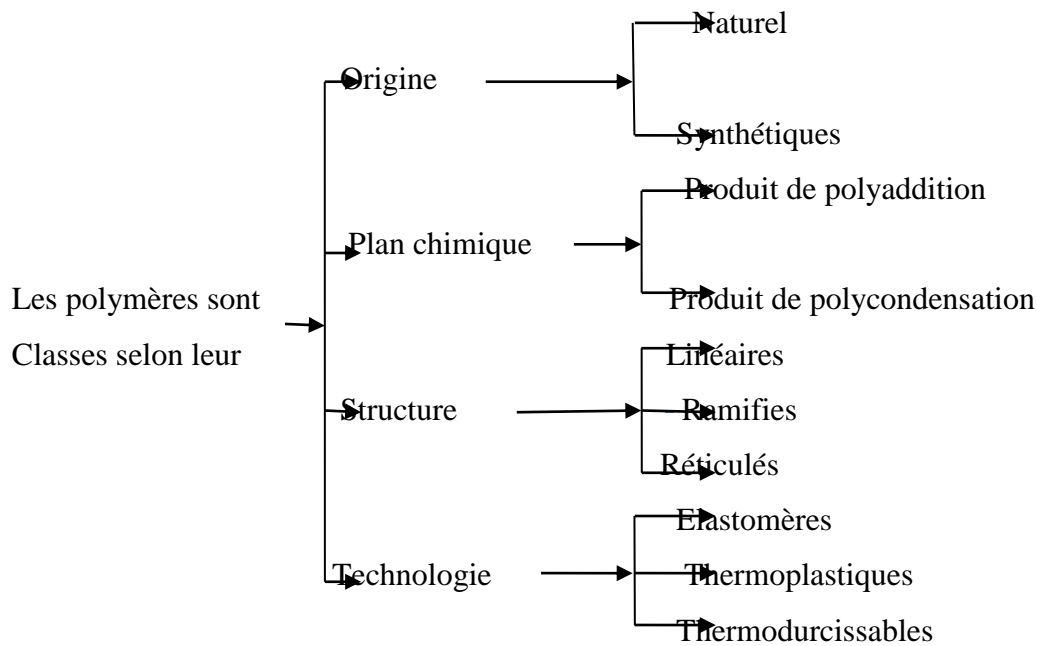


Figure I.1 : principales classes des polymères [9]

II. polymère dégradables :

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille.

Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [2].

III. Les Différentes Familles De Polymères Bio-résorbables.

III.1. polymères végétaux (naturel) :

III.1.1.Introduction

Les polymères issus du monde végétal offrent une nouvelle source de matières premières renouvelables en industrie plastique. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. Le plus souvent, c'est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature pour ces polymères [7]

III.1.2. Les grandes classes de biopolymères issus du monde végétal

Les polymères issus des plantes ou biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine[3], On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules [5]. Par polymérisation de ces monomères, des polymères que l'on dit issus du végétal sont obtenus. Les microorganismes, par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères[6].

III.1.3 Les propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. La biodégradabilité est la plus importante.

III.1.4. La biodégradabilité des biopolymères

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [2].

La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire ou d'un changement chimique. Dans le cas de l'oxydation biologique, les enzymes réagissent directement avec l'O₂ comme les cytochromoxidases qui sont des enzymes actives dans la chaîne respiratoire. La plupart du temps, l'oxygène est incorporé directement au substrat-. Parfois, il joue le rôle d'un accepteur d'hydrogène-.

Les polyesters sont des polymères avec des liaisons, facilement clivables par les estérases largement présentes chez les organismes vivants suivant la réaction :



Le polylactide (PLA), par exemple, est attaqué par la protéinase K, la pepsine ou la bromélaïne [10]. Néanmoins, il semblerait que la dégradation enzymatique *in vivo* du PLA n'a lieu qu'après libération de produit de dégradation soluble et s'opère en deux étapes.

La première étape est une hydrolyse des liaisons esters autocatalysée par les acides libérés conduisant à la réduction du poids moléculaire et la formation de fragments à bas poids moléculaire.

La deuxième étape consiste à l'assimilation par les microorganismes de ces fragments pour une minéralisation complète en formant du CO₂, H₂O et humus [11].

III.1.4.1. Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes [12], ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

III.1.5. Les applications

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

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [13].

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications [14].

III.2. Les polymères d'origine bactérienne

Ces polymères sont synthétisés à l'intérieur des bactéries lors de la fermentation et sont accumulés dans le cytoplasme. La fermentation a souvent comme matière première les sucres et l'amidon et donne des polymères tels le PHV (Poly hydroxy valérate) et le PHB (Poly hydroxy butyrate).

III.3. Les polymères synthétiques

Les monomères dans ce cas sont obtenus par fermentation bactérienne et sont ensuite polymérisés par polycondensation (par chauffage). L'un des exemples les plus connus de ces polymères est l'acide polylactique (PLA).

IV. Exemple de quelque polymère Biorésorbable :

IV.1. L'acide polylactique (PLA) :

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique, linéaire et biodégradable, produit à partir d'acide lactique (monomère de base). Ce monomère a deux isomères optiques L et D. L'acide lactique peut être dérivé de la fermentation de différents polysaccharides naturels, principalement le glucose extrait de l'amidon de maïs. Il peut aussi être obtenu par voie pétrochimique. Cependant, la fermentation est plus respectueuse de l'environnement, d'où sa large utilisation depuis les années 1990. L'acide lactique dérivé de la fermentation existe presque exclusivement.

Il existe deux principales voies pour produire le PLA à partir de l'acide lactique:

- Polymérisation directe par condensation de l'acide lactique :

Elle consiste en l'élimination de l'eau, l'utilisation de solvant sous vide et à température élevée. En plus de cela, elle nécessite des réacteurs relativement grands et conduit à une coloration et une racémisation accrue. Elle ne peut produire que des polymères de bas ou moyen poids moléculaire.

- Polymérisation par ouverture de cycle en utilisant un intermédiaire lactide:

Un pré polymère de faible poids moléculaire est d'abord produit par élimination de l'eau dans des conditions douces et sans utilisation de solvant. Un dimère cyclique intermédiaire, le lactide, est alors produit par dépolymérisation catalytique de ce prépolymère. Le monomère lactide est en outre soumis à une polymérisation par ouverture de cycle en absence de solvant pour produire le PLA.

En règle générale, le PLA a un faible poids moléculaire et possède des propriétés mécaniques médiocres.

IV.2. Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) :

Au cours des dernières années, les polymères biodégradables ont attiré une attention considérable en tant que biomatériaux dans les applications d'ingénierie pharmaceutique, médicale et biomédicale.

Poly (ϵ -caprolactone) (PCL) est un membre de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables. Sa utilisation importante comme biomatériaux dans les prothèses, les

systèmes d'administration de médicaments. En tant que matériau commercial, les principales attractions de PCL sont son approbation par la Food and Drug Administration (FDA) pour utilisation chez l'homme, sa biodégradabilité, sa compatibilité avec un large éventail d'autres polymères, sa bonne processabilité qui permet la fabrication d'une variété de structures et de formes, sa facilité de traitement en fusion en raison de sa stabilité thermique élevée et son coût relativement faible. Il peut également être transformé par filage en filaments pour la fabrication ultérieure de structures textiles souhaitables. En raison d'excellentes caractéristiques, telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, les réactions hostiles légères indésirables, et les structures poreuses tridimensionnelles et directionnelles, la fibre PCL, dont le diamètre va du nanomètre au millimètre, est largement étudiée. Sous forme fibreuse, PCL et ses copolymères ont été étudiés pour leur utilisation dans des systèmes de délivrance de médicaments, des sutures résorbables de longue durée et des échafaudages 3D pour des applications en ingénierie tissulaire. Par exemple, pour l'utilisation dans des guides nerveux absorbables, l' ϵ -caprolactone a été copolymérisée avec du DL-lactide et du carbonate de triméthylène. Il existe peu d'études portant sur différentes méthodes de fabrication et l'application biomédicale des fibres PCL. Les applications de ces fibres dans les domaines biologiques et médicaux sont également discutées.

V. Les Argiles :

Les matériaux argileux (ou plus simplement «ARGILES ») sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, généralement ils sont un polyphasiques, composés en deux phases minérales et organiques.

Les phases minérales pures, dites « minéraux argileux », représentent alors des proportions variables des matériaux globaux.

Ces matériaux peuvent être utilisés dans plusieurs domaines tels que le forage pétrolier, l'industrie des détergents et la purification des huiles industrielles et la fonderie, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse, dans l'industrie du papier, des peintures, des produits cosmétiques et pharmaceutiques [15-18], dans la fonderie [19] et la catalyse [20,21].

Les argiles sont classées en trois (3) grandes familles en fonction de l'empilement des couches, et la distance entre elles dite inter-foliaire :

- _ La Kaolinite.
- _ La chlorite.
- _ La Smectite : cette famille regroupe plusieurs types, la plus connue est la **Montmorillonite**.

V.1.La montmorillonite

La montmorillonite est un phyllo silicate de type T : O : T, qui comporte des substitutions isomorphes ordonnées, localisées principalement dans la maille octaédrique et dont la formule chimique est $[(Si_4O_{10}(Al_{2-x}R_{x+2})(OH)_2] CEx_nH_2O$. La structure a été définie par Yong [22]. Quelques modifications ont été apportées par certains auteurs [23-24]. La structure cristalline de la maille de montmorillonite est présentée sur la Figure 2. Les cations compensateurs de la montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium, c'est pourquoi on emploie généralement les qualificatifs 'calcique' ou 'sodique' lorsque l'on cite l'origine minérale des montmorillonites.

La distance entre feuillets appelée distance interfoliaire d_{001} correspond à la dimension de la maille cristalline dans la direction (001). Cette distance est de 7 \AA pour une montmorillonite anhydre, mais cette valeur est variable, elle est fonction du type cation compensateur et de l'état d'hydratation du silicate.

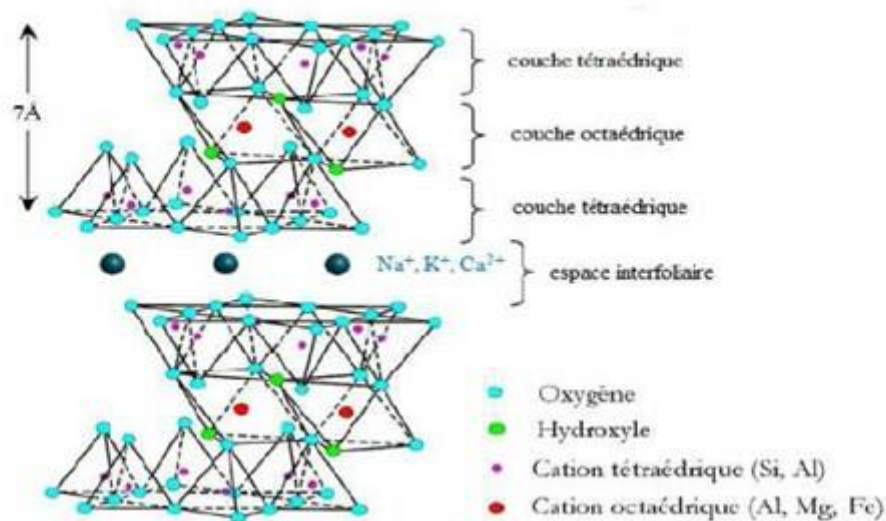


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

Cette organisation, à l'échelle atomique, peut être considérée comme un premier niveau de structure. L'étude de ce minéral fait apparaître la notion d'organisation multi-échelles (comme représenté sur Figure I.2).

V.1.1. Le feuillet élémentaire :

La répétition de la maille dans les directions x et y forme un feuillet, dont la forme est assimilable à une plaquette ou encore un disque, de dimension latérale variant de 500 à 700 nm et d'épaisseur proche du nanomètre. Ces dimensions anisotropes confèrent une surface spécifique très élevée. C'est la combinaison de ces deux propriétés, anisotropie et surface d'interaction importante qui rend ce matériau intéressant comme renfort dans les nanocomposites. La densité de la montmorillonite, caractéristique importante dans le domaine du renforcement des polymères, est de 2,6 g/cm³. Une autre valeur à prendre en compte lorsque l'on aborde le domaine du renforcement et des composites est le module mécanique du matériau [25].

V.2. Propriétés des argiles :

Compte tenu de sa structure et texture, l'argile possède des propriétés physicochimiques diverses. Nous détaillons dans ce qui suit quelques unes des propriétés les plus intéressantes à étudier.

V.2. 1. Capacité de gonflement :

Beaucoup de minéraux argileux absorbent l'eau entre leurs couches, qui se déplacent en dehors et les gonfle d'argile. Pour gonflement efficace, l'énergie libérée par des cations et / ou la couche solvation doit être suffisante pour surmonter les forces d'attraction (telles que la liaison hydrogène entre les couches) adjacents. [26-29] Dans 1 :1 (OT) minéraux d'argile (kaolinite), de l'eau forme de fortes liaisons hydrogène avec des groupes hydroxyle sur des couches octaédriques hydrophiles, permettant le gonflement de se produire.

Avec 2 :1 (TOT) des minéraux argileux, la capacité à gonfler dépend de la solvation des cations entre les couches et charge de couche. Le degré de gonflement peut être observé en mesurant la séparation entre les couches en utilisant la spectroscopie de diffraction des rayons X

V.2. 2. Capacité d'échange cationique (CEC) :

La substitution isomorphe d'atomes de métal dans le réseau de l'argile peut conduire à une charge globale négative sur les couches d'argile individuelles. Cette charge est compensée par des cations qui existent dans la région entre les couches de l'argile connues comme la région de la couche intermédiaire. Ces cations entre les couches sont des cations

échangeables et peuvent échanger leur place avec d'autres cations dans des conditions appropriées [30].

La capacité d'échange de cations (CEC) des minéraux argileux dépend de la taille des cristaux, le Ph et le type de cation échangeable [31], habituellement mesurée en milliéquivalents par 100 g d'argile sèche.

Dans des argiles naturelles il ya une variabilité dans les cations entre les couches équilibrage de charge, qui tendent à être petites espèces inorganiques tels que cations Na^+ et Ca^{2+} . Cependant, ces petits cations simples peuvent être échangés contre des espèces les plus complexes, y compris des molécules alkyle-ammonium.

Une étude expérimentale récente de l'adsorption d'un polymère breveté d'amine quaternaire polycationique sur trois minéraux argileux différents fourni des preuves clair que, dans le cas de la montmorillonite, l'intercalation du polymère dans les espaces intercalaires se produit avec un échange de polymère avec des cations intercalaires [32]. Comparaison des isothermes d'adsorption avec l'évolution de la CEC avec addition de polymère a démontré que cet échange de cations constitué le mécanisme d'adsorption principale. En outre, les surfaces à base de silicate de feuilles tétraédriques de minéraux argileux sont relativement hydrophobes permettant l'intercalation de molécules organiques neutres tels que les polyéthers [33].



Figure I.3 : Schématisation de la disposition des ions du sodium dans la Montmorillonite

V.2. 3. Acidité :

Une source importante d'acidité dans les argiles est la génération de protons à partir de l'ionisation des molécules d'eau coordonnés à cations échangeables. Cela se produit en raison de l'espace inter lamellaire. Le proton ainsi généré se fixe à un atome d'oxygène de la surface. L'acidité est donc cruciale dépend de la nature et de la concentration des cations échangeables. Certains de ces cations peuvent être des protons ou des cations de polarisation

(ex. Al^{3+}) qui donnent lieu à une forte acidité de Bronsted. Plus l'électronégativité de M^+ , le plus fort sont les sites acides générés.

Acidité de Bronsted découle également des groupes hydroxyle terminaux et forme les atomes d'oxygène de pontage. En outre, les minéraux argileux ont couche de surface et des défauts de bords, ce qui aboutirait à plus faible de Brønsted et / ou une acidité de Lewis.

V.3. Modification des argiles :

Argiles naturelles ne peuvent pas être des catalyseurs efficaces. Mise en forme des propriétés telles que l'acidité, la porosité, la stabilité thermique, la résistance mécanique, etc. Du catalyseur peut être effectuée avec une modification de l'argile par divers procédés dans le but de faire face à ce besoin. Diverses méthodes de modification comprennent l'activation de l'acide, échange de cations, l'intercalation, de piliers, de modification organique, greffage chimique etc.

V.3.1. Activation par l'acide :

Une des modifications chimiques les plus communs des argiles, utilisées à des fins industrielles et scientifiques est l'activation par les acides.

Ce traitement consiste de l'argile avec une solution d'acide minéral, généralement HCl ou H_2SO_4 . La tâche principale est d'obtenir du matériel partiellement dissous de l'augmentation de superficie, la porosité et la surface acidité. Du point de vue industriel, le terme « argiles activées par un acide » était principalement réservé aux bentonites traitées à l'acide.

Les différentes recherches sur l'activation acide des bentonites ont abouti aux résultats suivants :

- _ Elimination de certaines impuretés (calcaire, ...)
- _ Elimination de l'eau et des cations métalliques
- _ Augmentation de la porosité de la surface spécifique
- _ Changement de la structure cristalline
- _ Possibilité d'élimination des ions hydroxydes (OH^-) du réseau cristallin
- _ Remplacement de l'aluminium (Al_2O_3) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution
- _ Remplacement des cations échangeables tel que Ca^{+2} Na^{+2} par le proton H^+
- _ Apparition de défautuosité dans la structure cristalline.
- _ Augmentation de l'activité de l'argile due à la porosité de SiO_2 libre

Cependant, une activation acide poussée peut aussi avoir un effet négatif sur l'efficacité catalytique des bentonites dans les réactions chimiques.[34]

La bentonite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 pour donner la Maghnite- H^+ .

V.3. 2. Intercalation :

Montmorillonite peut efficacement adsorber divers composés organiques, Ioniques ou neutres, dans ses couches intermédiaires. L'intercalation est assez facile Accomplie par agitation magnétique d'argile dispersée dans la solution aqueuse avec Une quantité appropriée d'ions clients dissous dans l'eau ou smectites ajouté Directement sous forme de poudre. Cette intercalation peut être utilisée comme sonde pour l'identification de Minéraux argileux 2 :1

Les smectites peuvent être exfoliée dans des matrices polymères par Polymérisation in-situ et nano composites argile/polymère présentent une amélioration des propriétés mécaniques par rapport à ceux de l'argile seule-, qui a attiré un intérêt croissant au cours des dix dernières années [35].

I. Introduction

Un polymère est un matériau composé de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. par exemple le l'acide lactique.

L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle dans divers processus biochimique, l'acide lactique est un acide alpha hydroxyle, sa formule chimique $C_3H_6O_3$ et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxypropanoïque. Dans ce chapitre nous représentons la réaction de polycondensation du L-lactique catalysée par la Maghnite-H⁺ un catalyseur solide non toxique pour aboutir au poly (L-lactique).

Le produit de la réaction a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse IR et ¹H-RMN

I.1. Définition de l'acide lactique :

L'acide lactique est un acide organique qui joue un rôle dans divers processus biochimiques. Un lactate est un sel de cet acide (ou autrement dit la forme ionisée de l'acide lactique). Contrairement à ce que peut laisser penser son nom. L'acide lactique n'est pas présent uniquement dans le lait, mais également dans le vin. et dans certains fruits et légumes, et il n'est pas produit dans le métabolisme par les cellules de la peau, des muscles et par les globules rouge car il résulte d'un autre mécanisme que la fermentation, qui se nome « glycolyse » dont le produit finale n'est autre que le lactate par addition d'atome H⁺ au pyruvate. **L'acide lactique et le lactate sont bien deux molécules différentes [36-37].**

L'acide lactique est un acide alpha hydroxyle, sa formule chimique $C_3H_6O_3$ et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxypropanoïque.

L'acide lactique a été découvert par Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), est isolé du lait aigre en 1780 et en 1808 Jöns Jacob Berzelius constate que l'acide lactique est également produit dans des muscles pendant l'effort. En 1856, Louis Pasteur découvre le lactobacille et son rôle dans la fabrication de l'acide lactique. L'acide lactique a commencé à être produit commercialement par l'entreprise pharmaceutique allemande Boehringer Ingelheim des 1895.

La structure de l'acide lactique a été établie par Johanne Wislicenus en 1873. C'est un acide carboxylique hydroxylé, de formule brute $C_3H_6O_3$, l'atome C-2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique que rendant la molécule chirale. L'acide lactique se présente donc

Synthèse et Caractérisation de poly acide L-lactique

sous forme de deux énantiomères :acide –(R)-lactique (ou acide –D(-)-lactique) et acide–(S)-lactique (ou acide –L(+)-lactique).

I.2.Propriétés et application de l'acide lactique :

I.2.1.Fabrication :

Les méthodes les plus importantes des fabrications de l'acide lactique reposent la fermentation d'un hydrate de carbone.

De nombreuses bactéries peuvent provoquer la transformation des sucres en acide lactique, cette bactéries fournissent en même temps des quantités importantes d'autre acide organique, et seul les bactéries lactique ne fournissent que de l'acide lactique par un mécanisme très complexe qui n'a été que récemment élicité.



Dans les cas des disaccharides : lactose, sucrose et maltose



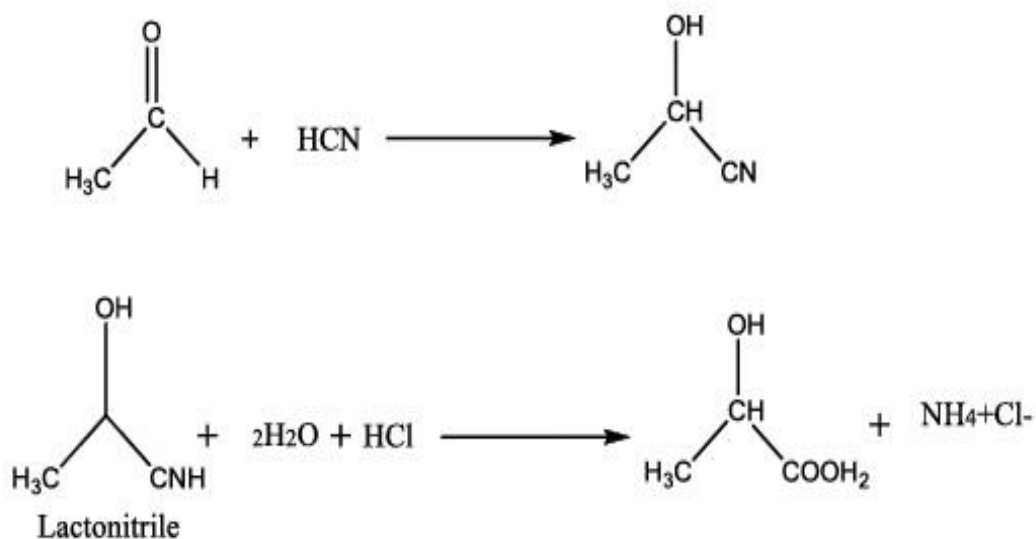
L'acide lactique en partant de glucose comme milieu nutritif et en employant des moisissures, et dans ce cas encore, il a été décrit un procédé qui permet d'obtenir [38], de l'acide lactique avec un bon rendement.

I.3.Synthèse chimique :

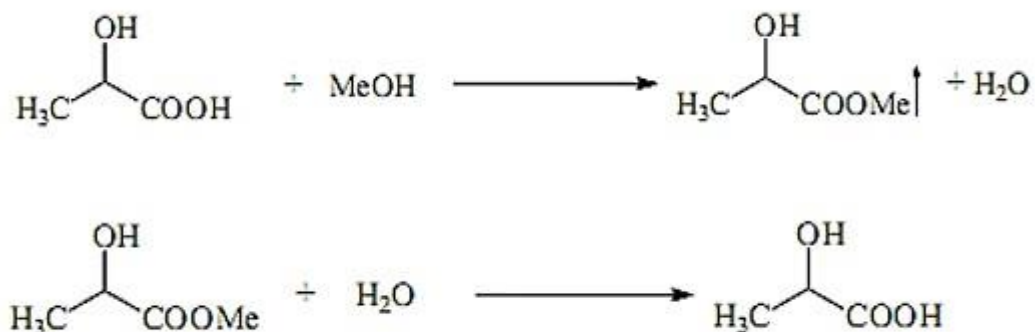
Le procédé commercial de synthèse chimique est composé de plusieurs étapes.

Pour commencer, du cyanure d'hydrogène est ajouté à l'acétaldéhyde sous catalyse basique pour produire le lactonitrile

Synthèse et Caractérisation de poly acide L-lactique



Cette réaction se produit en phase liquide sous pression atmosphérique le lactonitrile brut est récupéré et purifié par distillation. Il est ensuite hydrolysé par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentré. Pour produire et sel d'ammonium correspondant l'acide lactique :

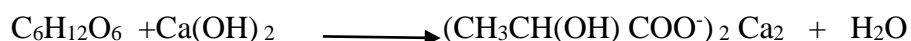


Cette synthèse chimique produit un mélange racémique d'acide lactique.

D'autres procédés existent, et consistent par exemple en une dégradation catalysée de sucres, l'oxydation de propylène glycol, la réaction d'acétaldéhyde de monoxyde de carbone et d'eau sous température d'hydrate de carbone, ou l'oxydation du propylène par l'acide nitrique.

I.4.Synthèse par fermentation :

Alors que la synthèse chimique produit un mélange racémique, la fermentation de glucide permet d'obtenir des acides de stéréo – isomérisie spécifique en fonction des souches utilisées, la première étape consiste à produire calcium par fermentation à partir de glucides et d'hydroxyde de calcium :



Le milieu aqueux contenant le lactate de calcium est filtré pour éliminer les cellules puis acidifié par l'acide sulfurique pour obtenir l'acide lactique et le sulfate de calcium :



Le sulfate de calcium insoluble est éliminé par filtration /puis, de la même façon que lors de la synthèse chimique, l'acide lactique est obtenu par hydrolyse estérification avec le méthanol, distillation, puis hydrolyse.

De nombreuses études ont été menées de façon à multiplier les sources d'hydrate de carbone utilisables de coproduits négligeables, une fermentation rapide, un faible coût, et une grande disponibilité de matière première. Ainsi, les sources glucose, maltose et dextrose extraits de l'amidon de maïs et de pomme de terre, le sucrose extrait de la mélasse.

II. Le poly acide lactique :

Le poly (acide lactique) (PLLA) est un bio résorbable polyester aux propriétés thermoplastiques, il est semi cristallin avec un Tg d'environ 60°C et Tm 175°C[39], de module et résistance élevés (3 et 16GPa /50 et 70 MPA) respectivement [40]. Il peut cristalliser sous deux formes α , β correspondent aux températures de fusion (Tm) 185°C, la forme la plus stable, et 175°C pour les formes α et β respectivement [41].

Le PLA est un polymère chiral contenant des carbones asymétriques. Deux isomères l'acide (L)-lactique et (D)-lactique sont utilisés dans la synthèse de PLA.

II.1.Synthèse

Le poly (acide lactique) ou polylactide fait partie de la famille des polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables. La matière première telle que l'amidon, extrait par exemple du maïs ou de la betterave [42], [43], est transformée en sucre

par hydrolyse enzymatique. Ces sucres sont ensuite traités par fermentation bactérienne pour convertir ceux-ci en acide lactique. Le processus de polymérisation peut s'effectuer ensuite suivant deux schémas : par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle du lactide, obtenu après dimérisation de l'acide lactique.

II.2. Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant et un système sous haute température et des monomères d'une très grande pureté afin d'éviter la formation de produits secondaires. La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers *et al.* [44]. Comme cela est généralement le cas pour des polymères synthétisés par polycondensation, les masses molaires obtenues pour ceux-ci sont faibles. Tous ces inconvénients font que la polycondensation de l'acide lactique n'est pas utilisée pour la fabrication industrielle du PLA.

II.3. Propriétés du PLA

Les propriétés générales du PLA sont présentées dans ce paragraphe et les propriétés plus spécifiques à cette étude sont décrites plus précisément dans les parties suivantes. Le PLA est un polymère thermoplastique de masse volumique égale à 1,25 g.cm⁻³ et est biodégradable en condition de compost industriel. De plus, ses propriétés mécaniques élevées, comparables aux polymères conventionnels, lui garantissent un large spectre d'applications [45].

II.3.1. Propriétés mécaniques :

D'une manière générale, les propriétés mécaniques du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée. Ses propriétés peuvent donc varier fortement allant d'un polymère souple et ductile à un polymère rigide et résistant.

II.3.2. Propriétés thermiques :

Les formes cristallines adoptées par le PLA, dépendantes de la mise en œuvre, peuvent être contrôlées. La cinétique de cristallisation, largement étudiée, est relativement lente, mais augmente avec la diminution de la masse molaire. Ce paramètre peut être particulièrement contraignant pour les applications de moulage par injection par exemple. La température de transition vitreuse est située autour de 60°C comparable à la température d'un compost

Synthèse et Caractérisation de poly acide L-lactique

industriel ($58 \pm 5^\circ\text{C}$ et 60% RH), ce qui peut être un inconvénient pour de nombreuses applications [46] et la température de fusion varie entre 160 et 180°C.

Le PLA est donc considéré comme un polymère biodégradable mais seulement en conditions de compost industriel. Néanmoins, une fois que la taille des chaînes macromoléculaires est suffisamment petite, la biodégradation peut se dérouler à température ambiante [47].

III. Polycondensation de l'acide L-lactique par Maghnite H^+

III.1. Partie Expérimentale :

III.1.a. Préparation de Maghnite- H^+ :

15g de la poudre argileux ont été traité avec 100 ml d'Hexamétaphosphate de sodium à 1M, après agitation 3 heures, nous avons versée la suspension dans l'éprouvettes de séparation (250 ml) de la Mmt-Na séparer en jouant sur sa vitesse de chute, la montmorillonite traverse a 20°C, une distance de 10 cm chaque 8h. Donc la Mmt-Na est récupérée par siphonage à une distance de 20 cm après 16h de décantation. Nous avons ajouté de l'eau distillés aux éprouvettes. après chaque siphonage, ensuite, nous avons maintenu l'agitation pendant 15 min et on laisse la suspension de décanter (16h) avant de procédera un nouveau siphonage .la montmorillonite est ensuite récupérée par centrifugation a 4500tr /min pendant 20 min. A la fin , elle est lavée a l'eau distillée (a plusieurs reprise),Après filtration à l'aide d'un fritté de porosité 4 (diamètre maximal de pores de 16 a 40 μm),nous avons séchée la montmorillonite dans l'étuve a 110°C, broyéea l'aide d'un mortier et gardée dans un dessiccateur.

On disperse 8g de Maghnite-Na dans 120ml d'eau distillée par agitation pendant 20min, la suspension obtenue est traitée avec 120 ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration (0.5) M pour préparer Maghnite-0.25 H^+ .

Analyse par infrarouge de Maghnite-Na :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3600	Bonde de vibration de -O-H
1600	//
800	Bonde de vibration Si-O-Al ⁺
1000-1050	Bonde de vibration Si-O
510-520	Bonde de vibration Al-OH

Tableau II.1. les pics IR caractéristique attribués au Maghnite -Na

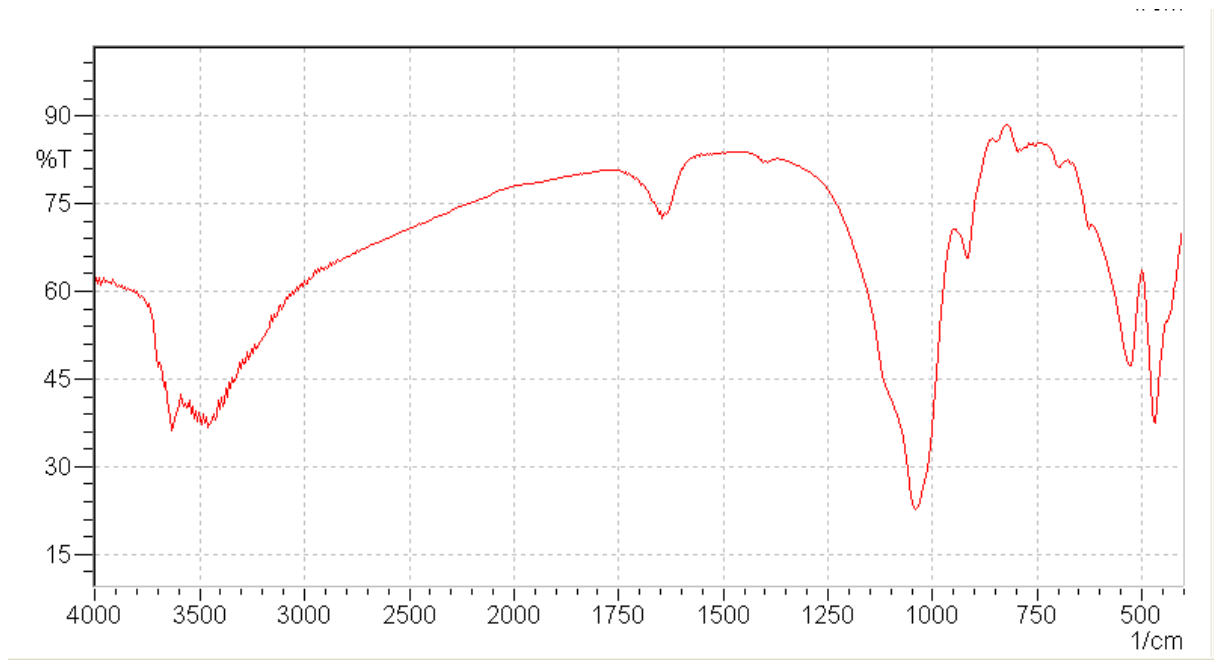


Figure II.1: spectre infrarouge de montmorillonite sodée

Analyse par infrarouge de Maghnite –H⁺ :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3400	Bonde de vibration de –O-H (liée)
1600	//
1000-1030	Bonde de vibration Si-O
950	Bonde de vibration Si-O-Al ⁺

Tableau II.2. les pics IR caractéristique attribués au Maghnite –H⁺

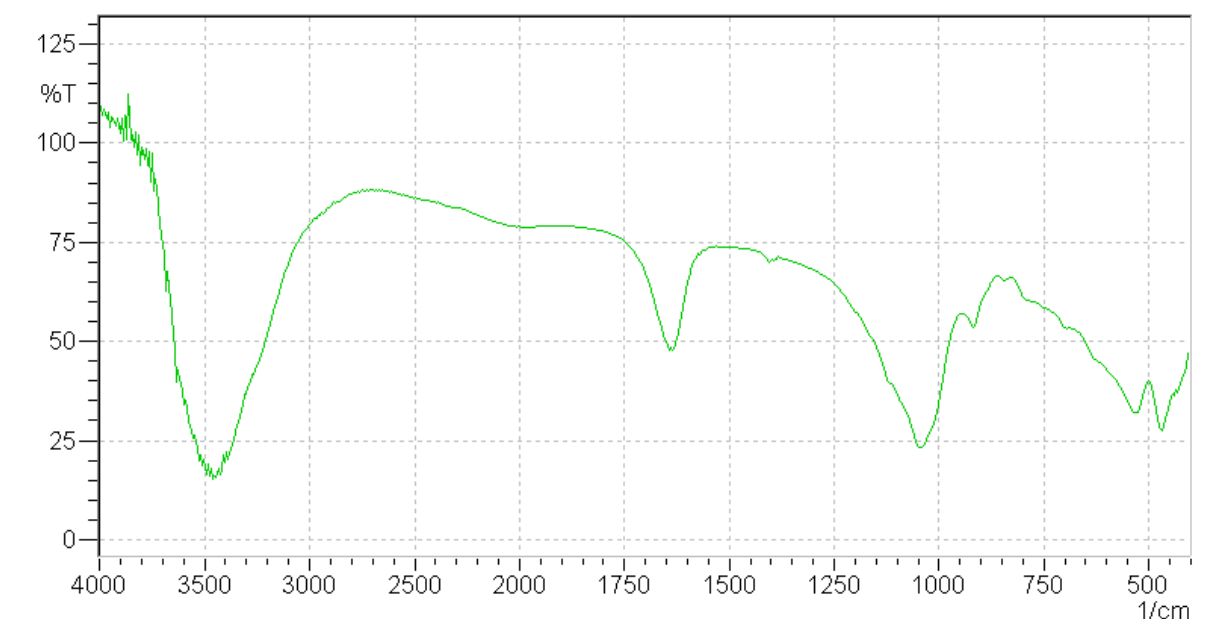
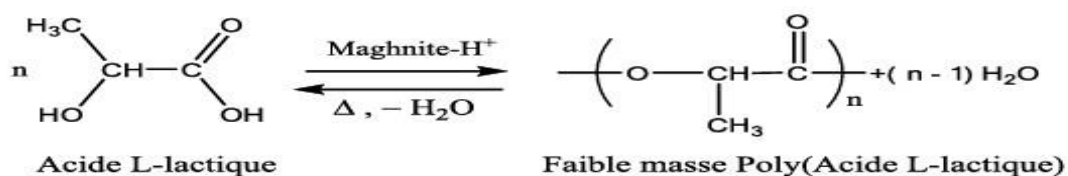


Figure II.2 : spectre infrarouge de montmorillonite – H⁺

III.1.b. synthèse du polymère :

Nous avons synthétisé le poly (acide L-lactique) par polycondensation directe de l'acide L-lactique en utilisant la Maghnite H⁺ comme catalyseur selon le schéma réactionnel suivant (figure1)



FigureII.3 : polymérisation de l'acide l-lactique catalysée par la Maghnite H⁺

Avant de commencer la réaction, nous avons condensé l'acide L-lactique aqueux (88%) pendant 30 min, sans catalyseur, ce qui nous a permis l'élimination de l'eau présente dans le monomère.

Pour notre synthèse en utilisant le montage le Dean-Stark, le Dean-Stark est un montage de verrerie de laboratoire utilisé en chimie des synthèses pour extraire de l'eau du milieu réactionnel

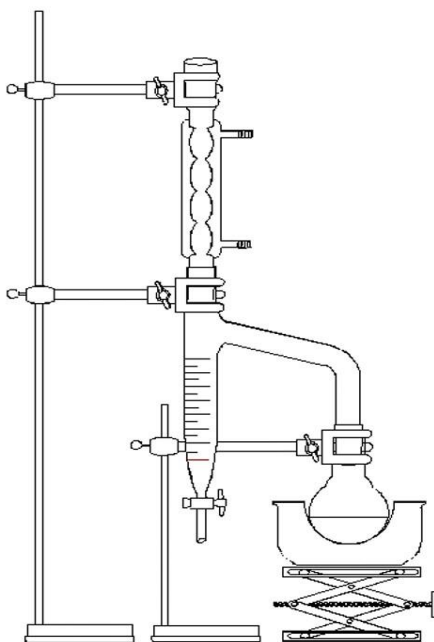


Figure II.4 : Montage de la réaction
(un décanteur de type Dean-Stark)

III.2. Caractérisation de produit :

Nous avons dissout les produit obtenue dans le chloroforme (CHCl_3) ,puis ,nous avons filtré les solutions pour éliminer la Maghnite H^+ , finalement nous avons précipite le produit dans le Méthanol CH_3OH froid .

III.2.1. Analyse par infrarouge de polymère:

Les spectres IR produit polymère et celui obtenue par polymérisation qui permet distinguer les différents groupement chimique dans les structures de polymère .

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
3400-3500	groupement COOH
2997-3000	vibration CH
1750	vibration C=O ester
1000-1250	vibration de C-O ester

Tableau II.3. les pics IR caractéristique attribués au polymère

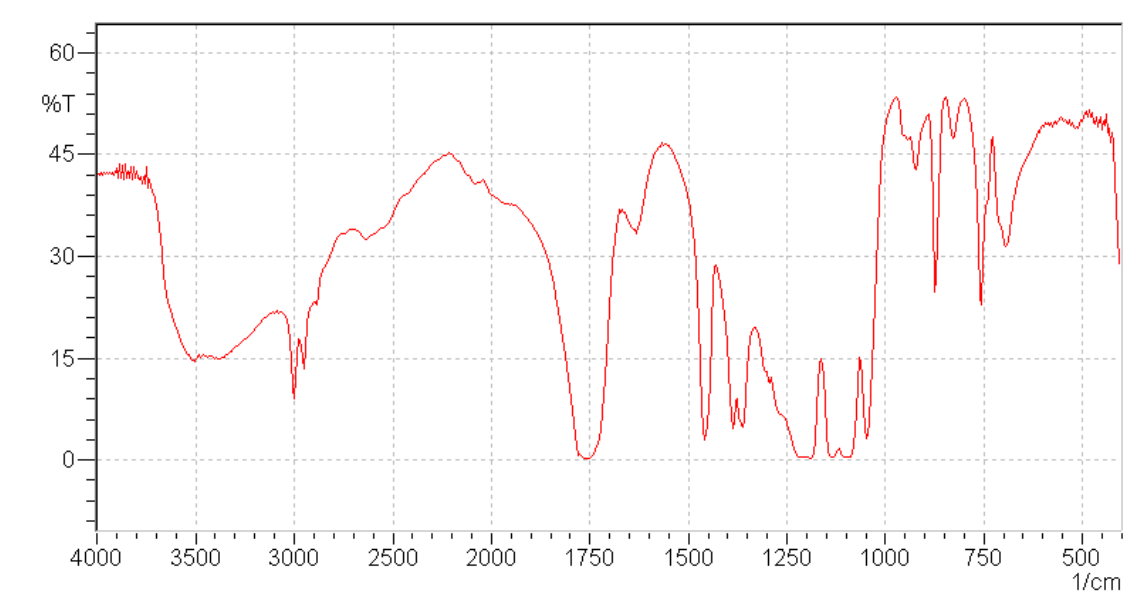


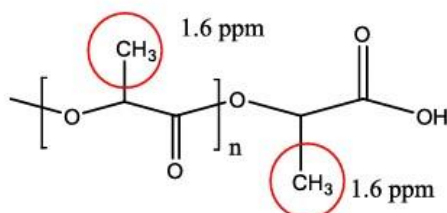
Figure II.5 : spectre infrarouge de polymère

III.2.2. Analyse par RMN ^1H :

Pour mieux distinguer la structure le poly (acide L-lactique) nous avons analysée le produit par RMN ^1H , le spectre de Résonance magnétique nucléaire ^1H a été réalisé dans le CDCl_3 au moyen d'un appareil Ultrashield Brucker dont la fréquence d'utilisation est de 300 MHz.

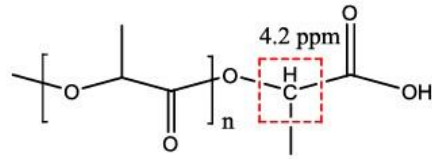
Les déplacements chimiques dans le spectre RMN ^1H (figure 6) du poly (acide L-lactique) sont attribués comme suit

$\delta = 1,6$ ppm correspond on proton des groupement méthyles $-\text{CH}_3$ présents dans la chaîne de polymère.

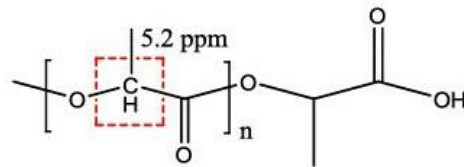


Synthèse et Caractérisation de poly acide L-lactique

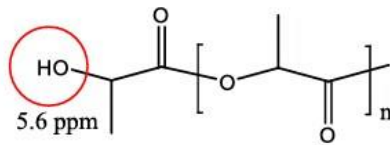
$\delta = 4,2$ ppm déplacement est attribué au groupement $-\text{CH}$ présents dans les bouts de chaîne.



$\delta = 5,2$ ppm correspond au groupement $-\text{CH}$ présents dans la chaîne de polymère.



$\delta = 5,6$ ppm correspond aux groupement $-\text{OH}$ présent dans les bouts de chaîne du polymère.



$\delta = 7$ ppm déplacement chimique du solvant utilisée CDCl_3 .

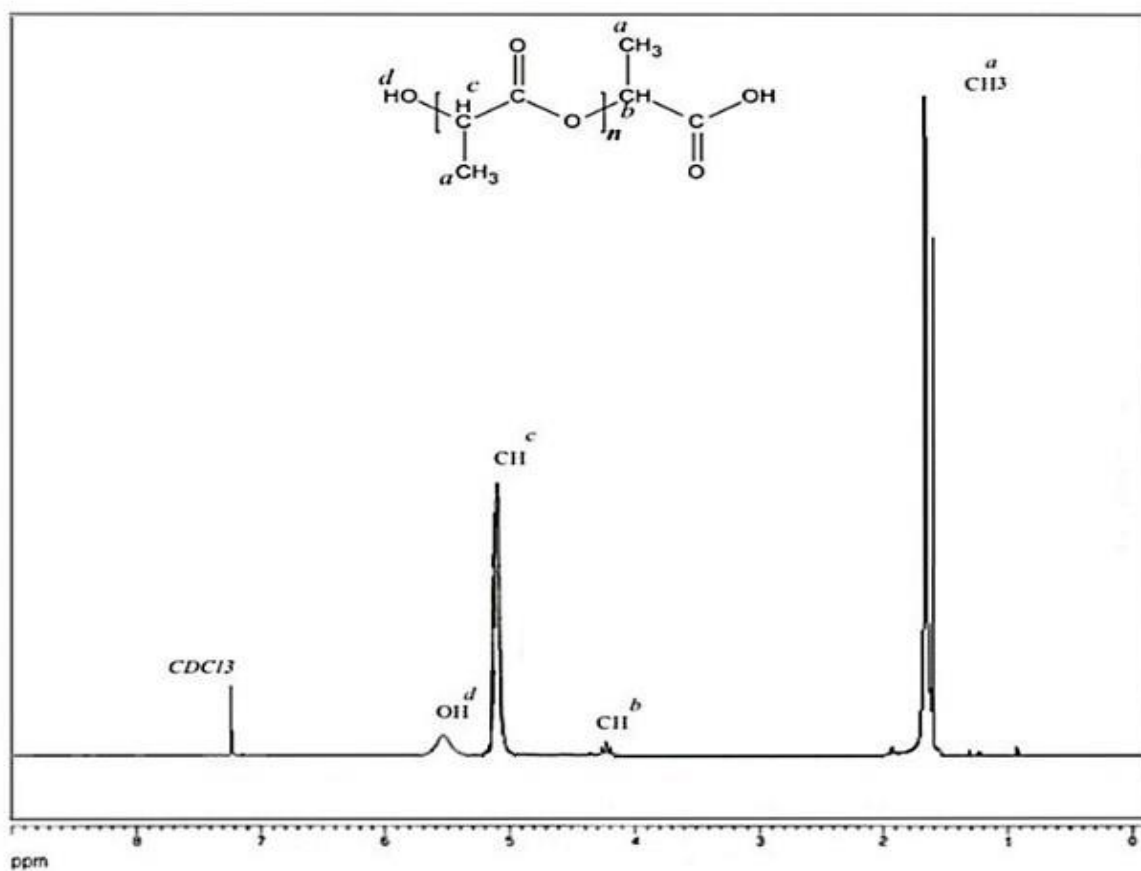


Figure II.6 : analyse par RMN

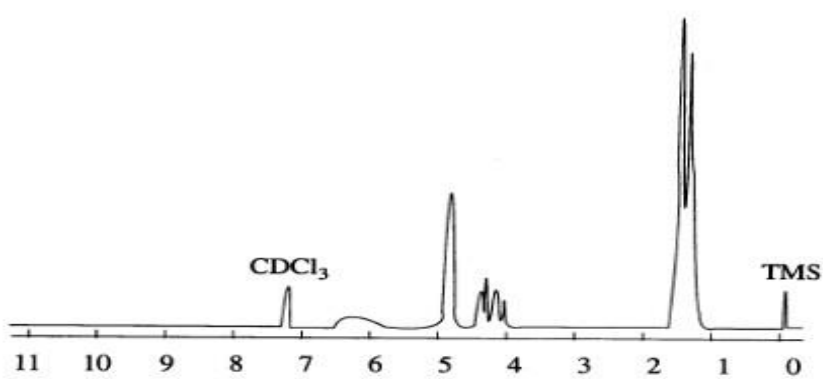


Figure II.7: spectre RMN ^1H du poly (acide lactique)

IV. Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit la structure de la montmorillonite , et le monomère et polymère par différente méthode de la spectroscopie qui montre les fonction de OH et COOH, les analyses par IR et RMN montre que le monomère est un l'acide lactique comporte des fonctions carboxyliques (COOH) et hydroxyle (OH) et le polymère obtenue

Est un le poly acide lactique porteur des fonction (COOH) et (CO-) .

Introduction

L'emploi de la Maghnite H^+ ($Mag-H^+$) comme un catalyseur pour la réaction de la polymérisation de l'acide L-lactique a permis la synthèse du poly (L-lactique) (PLLA), cette synthèse a été confirmée par différentes méthodes de caractérisation détaillées dans le chapitre précédent (IR, RMN¹H).

Afin d'obtenir les conditions optimales de la réaction de polycondensation de l'acide L-lactique, une étude cinétique de la réaction a été entreprise. L'effet de la quantité du catalyseur sur la conversion et sur la masse moléculaire moyenne du poly(L-lactique) résultant a été étudié pour la polymérisation en masse et en solution dans le toluène, Ces deux paramètres, la conversion et la masse moléculaire moyenne, ont été déduits par l'étude de la variation de la concentration des groupements carboxyliques terminaux COOH et par la quantité de H₂O résultante comme un sous-produit de la réaction de la polymérisation du L-lactique

II. Titration des fonctions carboxyliques :

Selon le schéma réaction de la réaction de polycondensation du L-lactique (Schéma .1).

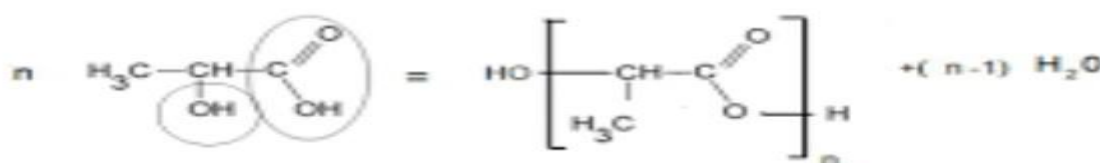


Schéma.1. Réaction de polycondensation du L-lactique catalysée par la Maghnite- H^+

Chaque chaîne de polymère contient un groupement carboxylique terminal. L'évolution de la concentration des groupements COOH disponibles dans le milieu réactionnel et la quantité d'eau résultante, permet donc de déduire la conversion de la réaction et la masse moléculaire moyenne du polymère.

II.1. Dosage des fonctions carboxyliques :

L'objectif de ce dosage est de déterminer le nombre des fonctions carboxyliques (-COOH) contenue dans un gramme de produit (polymère) par un dosage acido-basique. Le point d'équivalence est déterminé par l'utilisation d'un indicateur coloré (phénolphaléine) et par conductimètre.

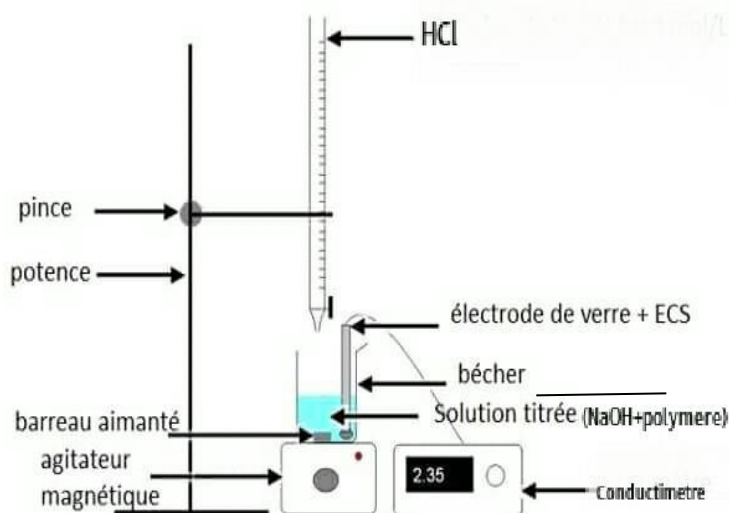


Figure III.1. Titration des fonctions COOH par conductimétrie

II.1.1. Mode opératoire :

1g de polymère a été introduit dans un bécher, auquel 20ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration $C_0=1,00M$ a été ajoutée sous agitation magnétique. Cette solution basique permet de neutraliser tous les groupements COOH. L'excès de la base NaOH a été dosé par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_{0HCl}=1,00M$ après l'ajout de quelques gouttes de phénolphaléine. Le système a été laissé s'équilibrer entre chaque ajout d'acide avant de prendre la mesure de la conductivité. Une courbe de la variation de la conductivité en fonction du volume d'HCl ajouté a été tracée afin de déterminer le point d'équivalence.

Etude cinétique de la polycondensation

- a) **Volume a l'équivalence** : correspondant au volume d'HCl permettant d'aboutir à la valeur minimale de la conductivité. La (figure III.2) est un exemple de dosage correspondant à un polymère de poly(L-lactique) obtenu en masse sans catalyseur après 24h de réaction à 140°C le volume à l'équivalence mesuré pour cette courbe est $V_{eq} = 2$ ml

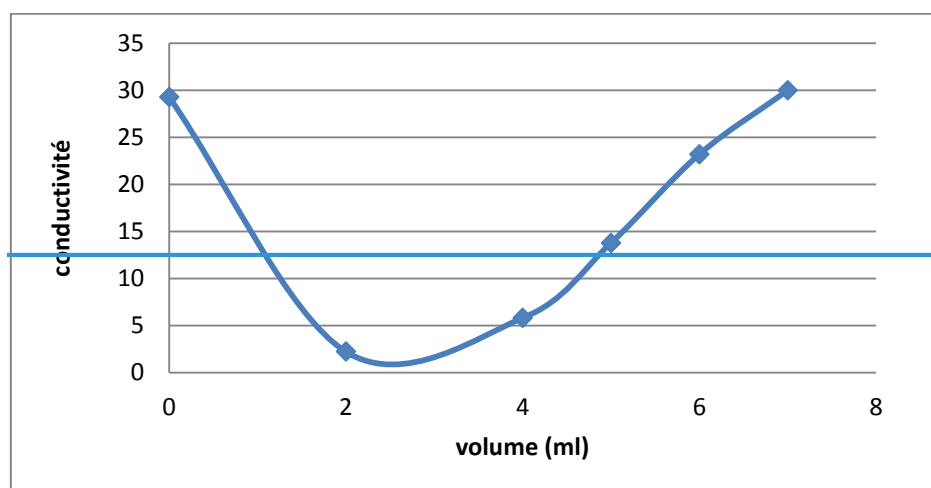


Figure III.2 : Variation de conductivité en fonction de volume d'HCl correspondante à un polymère obtenu en masse ($t=24h$)

Donc :

$$V_{eq} = 2 \text{ ml}$$

- b) **Le nombre de milli mole d'ion hydroxyde dans les 20ml de solutions de départ :**

$$\text{On a } c_0 = \frac{n(\text{HO}^-)_0}{v_0} \quad \longrightarrow \quad n(\text{HO}^-)_0 = C_0 \cdot V_0$$

$$\text{A.N : } n(\text{HO}^-)_0 = 1 \times 20 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Donc :

$$n(\text{HO}^-)_0 = 20,0 \text{ mmol}$$

- c) **Le nombre de milli moles d'ion hydroxyde consommés lors de la réaction de titrage :**

$$\text{A l'équilibre : } n(\text{HO}^-)_{\text{titres}} = C_1 V_1 = C_0 V_{eq}$$

$$\text{A.N } n(\text{HO}^-)_{\text{titres}} = 1 \times 2 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Donc :

$$n_{(\text{HO}^-)_{\text{titres}}} = 2 \text{ mmol}$$

d) On déduit le nombre d'ions hydroxyde qui ont réagi avec les fonctions carboxylique :

$$\text{On a } n_{(\text{HO}^-)_{\text{consommés}}} = n_{(\text{HO}^-)_0} - n_{(\text{HO}^-)_{\text{titres}}}$$

$$\text{A.N } n_{(\text{HO}^-)_{\text{consommés}}} = 20,0 - 2$$

Donc

$$n_{(\text{HO}^-)_{\text{consommés}}} = 18,0 \text{ mmol}$$

e) On déduit le nombre de moles de fonction carboxylique contenu dans 1 g de polymère

$$n_{(\text{HO}^-)_{\text{consommés}}} = n_{\text{COOH}} = 18,0 \text{ mmol}$$

f) On déduit la masse molaire moyenne du polymère : Sachant que le nombre moyen de moles de polymères égale au nombre de fonction COOH (chaque chaîne de polymère porte une fonction COOH). La M_n du polymère est calculée par la formule

$$M_n \text{ (g/mol)} = \frac{m}{n_{\text{COOH}}}$$

Où m est la masse de polymère de départ utilisée lors du dosage acido-basique

III- Exemple de calcul du degré de polymérisation moyen en nombre X_n : cet indice représente le nombre moyen d'unité répétitive par chaîne de polymère cet indice est calculé par la formule suivante

$$X_n = \frac{1}{1-P} \text{ avec } p \text{ est la conversion du monomère qui égale à la conversion des fonction COOH}$$

$$P = (n_{0\text{COOH}} - n_{\text{COOH}}) / n_{0\text{COOH}}$$

Avec $n_{0\text{COOH}}$ et n_{COOH} sont les nombres de moles de fonction COOH initiale et à l'instant t respectivement.

Etude cinétique de la polycondensation

Comme il est montré dans le schéma réactionnel (schéma 1) n_{COOH} à l'instant t égale à la différence entre le nombre de mole initial de COOH ($n_{0\text{COOH}}$) et le nombre de mole de H₂O formé $n_{\text{H}_2\text{O}}$. Donc :

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = n_{0\text{COOH}} - n_{\text{COOH}t}$$

$$P = n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{0\text{COOH}}$$

IV-La masse molaire moyenne en nombre de la chaîne de polymère :

On a $M_n = X_n * M_0$ avec M_0 est la masse molaire de l'unité répétitive du polymère

$$M_0 = 3M_C + 4M_H + 2M_O$$

$$M_0 = 3(12) + 4(1) + 2(16)$$

$$M_0 = 72 \text{ g/mol}$$

g) V- Le degré de polymérisation moyen en masse X_w : cet indice est donné par la formule

$$\text{On a: } X_w = \frac{1+P}{1-P}$$

h) VI- La masse molaire moyenne en poids de la chaîne de polymère : Cette masse est calculée par la relation

$$M_w = X_w * M_0 \text{ avec } M_0 \text{ est la masse molaire de l'unité répétitive du polymère}$$

Donc

La polydispersité du polymère obtenu est calculé par la relation $I = M_w / M_n = X_w / X_n$

Effet de la quantité de catalyseur sur la conversion et sur la masse moléculaire moyenne

La conversion de la réaction et la masse moléculaire moyenne ont été suivies en fonction du temps et en fonction de la quantité du catalyseur employée. Le tableau 1 regroupe les résultats obtenus pour les polymérisations en masse et en solution dans le toluène avec 10% ,15% et20% en poids de catalyseur.

Tableau III.1. Polycondensation du L-lactique en fonction du temps et fonction de la quantité du catalyseur (T=140°C)

Maghnite/ Monomère	Température (C°)	Temps (h)	P	Xn	Xw	Mn (Dalton)	Mw (Dalton)	$\frac{Mw}{Mn}$
Masse (10%)	140	24	0,6	2,50	1,6	180	288	1,6
Masse (15%)	140	3	0,1	1,11	1,22	79,92	87,84	1,1
Masse (15%)	140	5	0,25	1,33	1,67	95,76	126,72	1,3
Masse (15%)	140	7	0,4	1,67	2,33	120,24	167,76	1,4
Masse (20%)	140	3	0,06	1,07	1,13	77,14	81,19	1,1
Masse (20%)	140	5	0,27	1,37	1,74	98,64	125,28	1,3
Masse (20%)	140	7	0,39	1,64	2,28	118,08	164,07	1,4
Slt (10%)	140	3	0,23	1,30	1,60	93,60	115,2	1,2
Slt (10%)	140	5	0,9	10	19	720	1368	1,9
Slt (10%)	140	7	0,9	10	19	720	1368	1,9
Slt (15%)	140	3	0,45	1,8	2,64	129,6	190,08	1,5
Slt (15%)	140	5	0,7	3,33	5,7	239,67	410,4	1,4
Slt (15%)	140	7	0,85	6,76	12,33	486,72	887,76	1,8
Slt (20%)	140	3	0,455	2,22	3,44	159,84	247,68	1,5
Slt (20%)	140	5	0,7	3,33	5,67	239,76	408,24	1,7
Slt (20%)	140	7	0,9	10	19	720	1368	1,9

Les variations des masses moléculaires moyennes en nombre pour les réactions effectuées en masse et en solution dans le toluène en fonction de la quantité du catalyseur sont représentées dans les figures III. 3 et III.4 respectivement

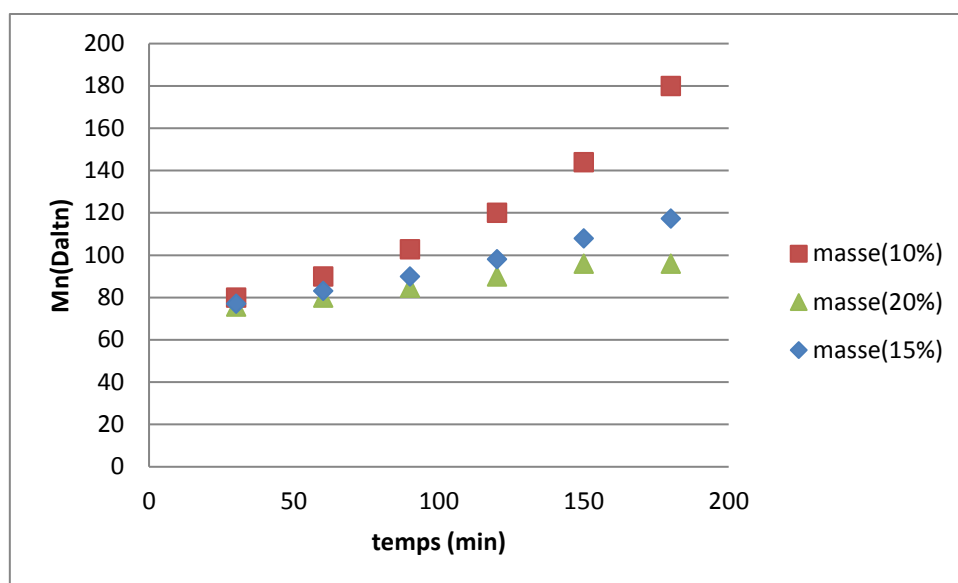


Figure III.3: effet de du rapport massique catalyseur /monomère sur la masse moléculaire moyenne en nombre obtenue pour la polymérisation en masse du L-lactique à 140°C°

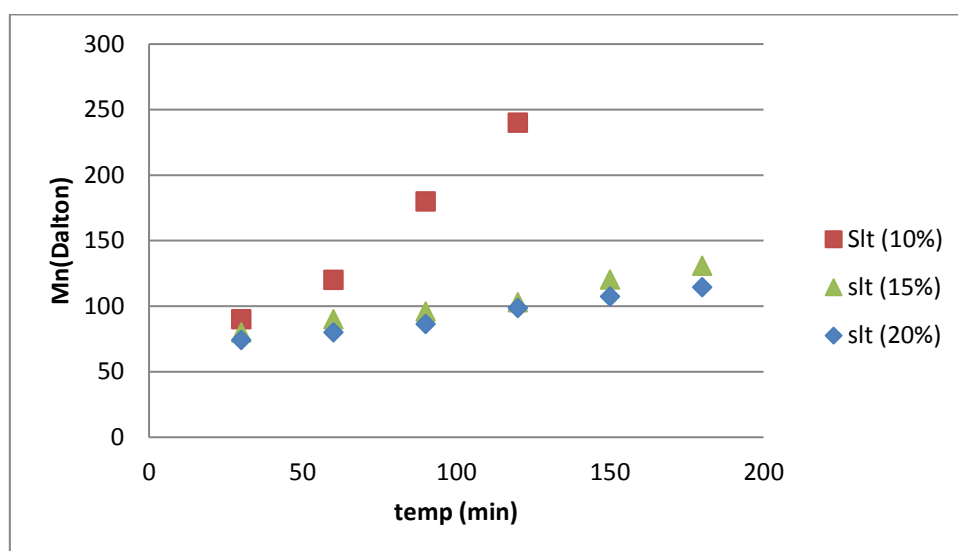


Figure III.4: effet de du rapport massique catalyseur /monomère sur la masse moléculaire moyenne en nombre obtenue pour la polymérisation en solution dans le toluène du L-lactique (T=140°C)

On remarque que Mn est inversement proportionnelle à la quantité du catalyseur employée. Les masses moléculaires moyennes obtenues pour les polymérisations en solution sont plus importantes et supérieures à celles obtenus pour la polymérisation en masse.

III. La vitesse de polymérisation :

III.1. Ordre partiel pour du monomère α :

On a $[M] = [COOH]$

$$V = - \frac{dM}{dt} = k [M]^\alpha \dots\dots\dots (1)$$

$$V = - \int dM = \int k [M]^\alpha dt \dots\dots\dots (2)$$

$$V = - \text{Ln} \frac{M}{M_0} = K [M]^\alpha t \dots\dots\dots (3)$$

On a $\frac{M}{M_0} = 1 - P$

$$V = -\text{Ln}(1-P) = K[M]^\alpha t \dots\dots\dots (4)$$

Pour les deux polymérisations effectuées en solution avec des rapports

Catalyseur/Monomère de 10% et 15% respectivement On exprime les vitesses de la réaction V_1 et V_2

$$V_1 = -\text{Ln}(1-P) = K[M]^\alpha t \dots\dots\dots (5)$$

$$V_2 = -\text{Ln}(1-P)' = K[M]^\alpha t \dots\dots\dots (6)$$

rapport de l'équation (5) sur (6) on trouve

$$\alpha = \frac{\text{Ln}(1-P)}{\text{Ln}(1-P)'} \dots\dots\dots (7)$$

La linéarité des courbes $\ln [1-P]$ en fonction du temps (figures III 5 et 6) permet de déduire que l'ordre partiel en monomère $\alpha = 1$

$$V = \frac{dM}{M} = - K dt \dots\dots\dots (8)$$

$$\int \frac{dM}{M} = \int -K dt \dots \dots \dots (9)$$

$$\ln \frac{M_t}{M_0} = -k (t-0) \dots \dots \dots (10)$$

Donc on a : $\frac{M_t}{M_0} = 1-P \dots \dots \dots (11)$

$$-\ln (1-P) = Kt \dots \dots \dots (12)$$

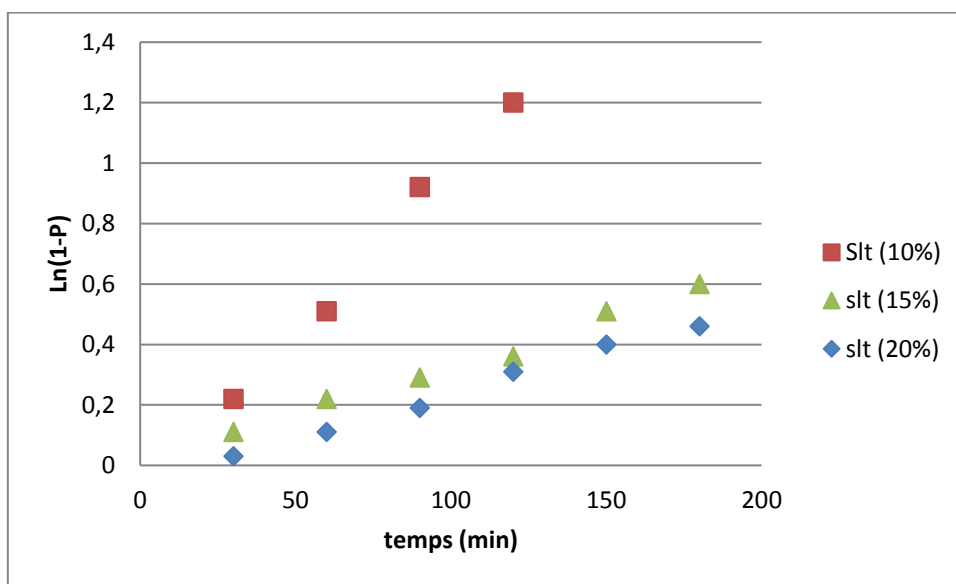


Figure III.5 Ln (1-P) en fonction du temps a T=140C°en (catalyseur avec solution de toluène)

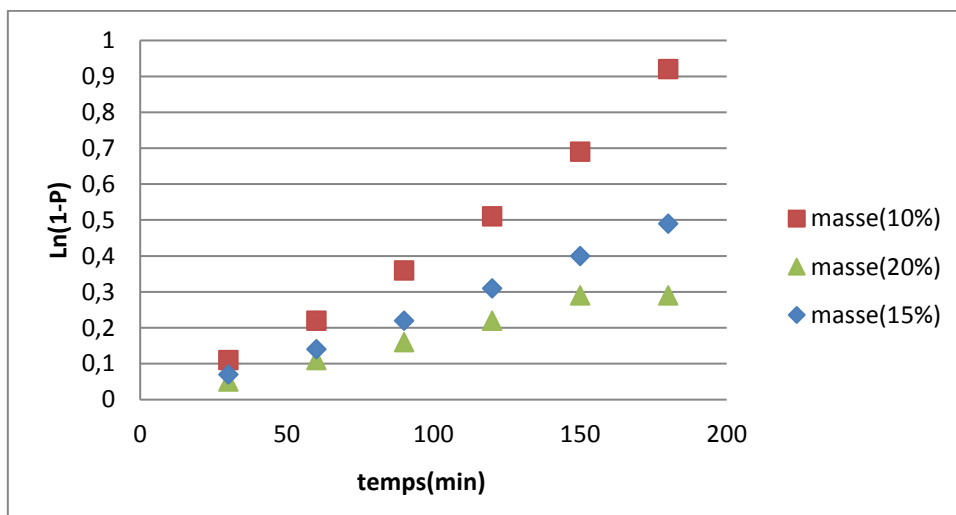


Figure III.6: Ln (1-P) en fonction du temps pour les polymérisation en masse du L lactique pour différent rapports Catalyseur /Monomère (T=140C°)

III.2. Constantes de Vitesse de polymérisation :

On calcule le k

D'après les courbes droites (figures 5 et 6) donc

$$Y=aX \dots \dots \dots (13)$$

$$-\ln (1-P) = Kt \dots \dots \dots (14)$$

On a $Y= -\ln (1-P)$ $a= K$ $X= t$

$a = K =$ la pente de la courbe droite

A partir des résultats précédents nous avons évalué les constantes de vitesse de polymérisation du L-lactique en masse et en solution pour différentes quantités en catalyseur. Le tableau III 2 regroupe les résultats obtenus :

Maghnite/ monomère	En masse avec catalyseur 10%	En masse avec catalyseur 15%	En masse avec catalyseur 20%	Solution avec catalyseur 10%	Solution avec catalyseur 15%	Solution avec catalyseur 20%
A constante de vitesse L.mol ⁻¹ .min ⁻¹	1,8110 ⁻³	2 10 ⁻³	2,33 10 ⁻³	2 ,2 10 ⁻³	2, 3310 ⁻³	2,8610 ⁻³

Tableau III.2. Calcule de la constante de la vitesse de polymérisation de L-lactique

IV. Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons réussi à effectuer la polycondensation de l'acide L-lactique catalysée par la Maghnite-H+. L'étude cinétique de la réaction de polymérisation nous a permis d'évaluer les ordres partiels en monomère et les constantes de vitesses de polymérisation en masse et en solution. Ces ordres partiels sont unitaires.

Nous avons dans ce travail effectuer la synthèse et la caractérisation de polymère le polyacide L-lactique, l'objectif de ce travail est l'étude de l'efficacité catalytique de la Maghnite vis-à-vis de la réaction de polymérisation de l'acide L-Lactique.

Après une étude bibliographie dans le premier chapitre sur les polymères biorésorbable et biodégradables, et sur les argiles .au deuxième chapitre, nous avons fait la synthèse et la caractérisation du poly-L-lactique par la polymérisation directe et l'acide -L- lactique catalysé par la Maghnite.

Au dernier chapitre, nous avons fait une étude sur la cinétique de la polycondensation de l'acide -L -lactique catalysée par la Maghnite.