



## Département de Technologie chimique industrielle

### Rapport de soutenance

En vue de l'obtention du diplôme  
de Licence professionnelle en :

### Génie de la formulation

### Thème :

**Impact d'oxyde de zinc sur la formulation et les propriétés  
du caoutchouc naturel**

Réalisé par :

BOUDJERADA MERIEM

Encadrée par :

- MOULAHCENE LAMIA
- BOUHMILA ILYES

MCB / Institut de technologie  
Responsable de laboratoire

Soutenu devant le jury:

Examineur : *BETTEYEB.Souhila*

MAA / Institut de technologie

Président de jury : *ABDELBAKI Nourdinne*

Professeur / Institut de technologie

## Remerciement

*Dieu merci de m'avoir donné l'énergie, la patience et le courage nécessaire pour l'aboutissement de ce travail.*

*Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribuées de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Tous d'abord, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Madame MOULAHCENE Lamia pour avoir dirigé ce mémoire.*

*Un grand merci BOUHMILA Ilyes, responsable du laboratoire IRIS, j'ai eu le plaisir de travailler avec lui.*

*Je remercie également les membres du laboratoire pour leurs soutiens, générosité et leur bonne ambiance.*

## Dédicace

### *A mes chers parents*

*Quoi que je dise ou que je fasse, je n'arrivai jamais à vous remercier comme il se doit. C'est grâce à vos encouragements, vos bienveillances et votre présence à mes côtés, que j'ai réussi ce respectueux parcours.*

*Je souhaite que vous soyez fière de moi, et que j'ai pu répondre aux espoirs que vous avez fondé en moi.*

### *A mes chers frères*

*Merci pour vos soutiens moraux, vos confiances et vos conseils précieux, qui m'ont aidé dans les moments difficiles.*

*Je vous souhaite le bonheur et la réussite dans vos vies.*

### *A toute ma famille et mes amis*

*À travers ses lignes je ne peux pas vous décrire tous mes sentiments d'amour, le seul mot que je peux dire est merci, vraiment merci beaucoup à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce mémoire*

# *Sommaire*

Remerciement.....	I
Dédicace .....	II
Liste des tableaux .....	V
Liste de figure.....	VI
Liste des abréviations .....	VII
Introduction .....	2

### **Chapitre I: Partie théorique**

I.1	Présentation de l'entreprise IRIS pneumatique Sétif.....	3
I.2	Présentation du laboratoire .....	3
I.3	Généralités sur les pneus.....	4
I.3.1	Définition .....	4
I.3.2	Objectif.....	4
I.3.3	Matériaux utilisés dans un pneu .....	5
I.3.4	Composition d'un pneu .....	5
I.4	Formulation.....	7
I.4.1	Définition .....	7
I.4.2	Formulation du caoutchouc naturel.....	7
I.5	Matières et ingrédients .....	8
I.5.1	Caoutchouc naturel.....	8
I.5.1.1	Historique .....	8
I.5.1.2	Définition et explication.....	9
I.5.1.3	Fabrication du caoutchouc naturel .....	10
I.5.1.4	Formule chimique et composition.....	10
I.5.1.5	Propriété de caoutchouc naturel .....	11
I.5.2	Oxyde de zinc.....	11
I.5.2.1	Historique .....	11
I.5.2.2	Définition .....	11
I.5.2.3	Formule chimique et composition.....	12
I.5.2.4	Utilisation de l'oxyde de zinc .....	12
I.5.3	Noir de carbone .....	12
I.5.4	Sulfure .....	13

I.5.5	Acide stéarique .....	13
I.5.6	Accélérateur .....	13
I.6	Vulcanisation .....	13
I.6.1	Vulcanisation du caoutchouc naturel .....	14
I.7	Instruments et méthodes d'analyse .....	15
I.7.1	Mooney Viscosimètres .....	15
I.7.2	Rhéomètres .....	16
I.7.3	Test de traction .....	16
I.7.4	Test de dureté .....	16

## **Chapitre II: Méthodes et matériel**

II.1	Matériel et machines utilisés.....	19
II.2	Ingrédients .....	20
II.2.1	Caoutchouc naturel .....	20
II.2.2	Noir de carbone.....	20
II.2.3	Oxyde de zinc .....	20
II.2.4	Acide stéarique .....	21
II.2.5	Sulfure.....	21
II.2.6	Accélérateur .....	21
II.3	Mode opératoire .....	21
II.3.1	Première Étape .....	22
II.3.2	Étape finale .....	22
II.4	Analyses.....	22
II.4.1	Test mooney viscosité.....	22
II.4.2	Test de traction.....	23
II.4.3	Test de Rhéomètre .....	24
II.4.4	Test de la dureté.....	24

## **Chapitre III: Résultats et discussion**

III.1	. Test Mooney Viscosité (ML1+4).....	25
III.1.1	Première étape .....	25
III.1.2	Étape final.....	26
III.2	Test Rhéomètre .....	27
III.3	Test de Traction.....	29
III.4	Dureté.....	32

Conclusion..... 33  
Références bibliographiques ..... 34

# *Liste des tableaux*



## Liste des tableaux

### Chapitre II : Matériels et méthodes

<b>TABLEAUX II. 1:</b> INGREDIENTS DE LA FORMULE .....	21
--	----

### Chapitre III : résultats et discussion

<b>TABLEAU III. 1:</b> RESULTATS OBTENUS PAR MOONEY VISCOSITE. ....	25
<b>TABLEAU III. 2:</b> RESULTATS OBTENUS PAR LE TEST DE RHEOMETRE. ....	27
<b>TABLEAU III. 3:</b> RESULTATS OBTENUS PAR LE TEST DE TRACTION. ....	29
<b>TABLEAU III. 4:</b> RÉSULTATS OBTENUS PAR LE TEST DE LA DURETÉ.....	32

# *Liste des figures*

## Liste des figures

### Chapitre I : Partie théorique

<b>FIGURE I. 1:</b> PNEUS.....	4
<b>FIGURE I. 2:</b> REPARTITION DES INGREDIENTS. ....	5
<b>FIGURE I. 3 :</b> STRURE RADIALE DES PNEUS.....	6
<b>FIGURE I. 4:</b> EXPLICATION D'EXTRACTION DU LATEX. ....	9
<b>FIGURE I. 5:</b> ORGANISATION GENERALE DES TISSUS SECONDAIRE DU TRONC DE L'HEXEA BRASILINSIS. ....	10
<b>FIGURE I. 6:</b> FORMULE DU CAOUTCHOUC NATUREL.....	10
<b>FIGURE I. 7:</b> D'OXYDE DE ZINC. ....	12
<b>FIGURE I. 8:</b> STRUCTURE CHIMIQUE DU ZNO.....	12
<b>FIGURE I. 9:</b> NOIR DE CARBONE.....	13
<b>FIGURE I. 10:</b> SULFURE.....	13
<b>FIGURE I. 11:</b> FORMULE D'ACIDE STEARIQUE.....	13
<b>FIGURE I. 12:</b> INSERTION DU SULFURE DANS LE CAOUTCHOUC NATUREL.....	15

### Chapitre II : Méthodes et matériel

<b>FIGURE II. 1:</b> MACHINE DE DUROMETRE.....	19
<b>FIGURE II. 2:</b> MACHINE DE TRACTION ....	19
<b>FIGURE II. 3:</b> MACHINE DE MOONEY VISCOSIMETRE.....	19
<b>FIGURE II. 4:</b> MACHINE DE RHEOMETRE ....	19
<b>FIGURE II. 5:</b> BALANCE ELECTRONIQUE ....	20
<b>FIGURE II. 6:</b> SPATULE ....	20
<b>FIGURE II. 7:</b> PREPARATION DE L'ETAPE FINALE ....	22
<b>FIGURE II. 8:</b> ECHANTILLONS DU TESTE DE MOONEY VISCOSITE (PREMIERE ETAPE).....	23
<b>FIGURE II. 9:</b> EPROUVETTE POUR TEST DE TRACTION ....	23
<b>FIGURE II. 10:</b> ECHANTILLONS DU TEST DE RHEOMETRE ....	24
<b>FIGURE II. 11:</b> APPLICATION DE TEST DE LA DURETE ....	24

### Chapitre III : Résultats et discussion

<b>FIGURE III. 1:</b> COURBES DES RESULTATS OBTENUS PAR LE TEST MOONEY VISCOSITE .....	25
<b>FIGURE III. 2:</b> COURBES DES RESULTATS OBTENUS LE TEST MOONEY VISCOSITE.....	26
<b>FIGURE III. 3:</b> COURBES DES RESULTATS OBTENUS DE LA TEST RHEOMETRE.....	28

<b>FIGURE III. 4:</b> COURBES DES RESULTATS OBTENUS PAR LE TEST DE LA TRACTION (TEMOIN /0 PHR).....	30
<b>FIGURE III. 5:</b> COURBES DES RESULTATS OBTENUS PAR LE TEST DE LA TRACTION (ESSAI1/ 2 PHR).....	30
<b>FIGURE III. 6:</b> COURBES DES RESULTATS OBTENUS PAR LE TEST DE LA TRACTION (ESSAI 2/3 PHR).....	31
<b>FIGURE III. 7:</b> COURBES DES RESULTATS OBTENUS PAR LE TEST DE LA TRACTION (ESSAI3/5 PHR).....	31

# *Liste des abréviations*

## Liste des abréviations

**NR** : naturel rubber (caoutchouc naturel)

**Phr** : parts per hundred of rubber (parties pour cent de caoutchouc)

**Tc** : temps de cuisson

**PCR**: passenger car radial

**TBR** :truck and bus radial tyrer

**MOD300** : Module 300

**ML1+4** : test de mooney viscosité

# *Introduction*

## **Introduction**

Le caoutchouc est une matière d'origine naturelle, provenant de la transformation du latex de l'arbre hévéa et utilisée dans un large éventail de produits ; son mélange ou sa formulation fait référence à l'ajout de certains composants chimiques au caoutchouc brut afin d'obtenir les propriétés souhaitées et l'oxyde de zinc est parmi ces composants.

Grâce à sa formulation, les molécules à longue chaîne sont chimiquement liées entre elles, formant des réseaux et transformant le matériau d'un liquide visqueux en un solide élastique. C'est ce qui se passe lors de la vulcanisation ou de la cuisson, qui augmente la résistance, le module et diminue l'hystérésis [1].

L'oxyde de zinc joue un grand rôle dans la formulation et impact du caoutchouc naturel en améliorant ses propriétés et c'est ce que nous allons étudier dans ce mémoire

Ce travail illustre une étude de l'impact de différents dosage d'oxyde de Zinc (ZnO) dans la formulation du caoutchouc naturel, le mélange a été réalisé dans l'entreprise IRIS pneumatique au laboratoire dans un mixeur du marque Intermeshing de 1,74 L, le compound a été préparé selon la norme ASTM D312-21 , puis il a été testé dans des équipements de laboratoire qualité/RD pour caractérisation



# *Chapitre I : partie théorique*

## Chapitre I : partie théorique

### I.1 Présentation de l'entreprise IRIS pneumatique Sétif

L'entreprise IRIS TYRES a été fondée en fin de l'année 2017, une entreprise dynamique, née d'une véritable passion pour la production et l'exportation pneumatique, située à Sétif, Algérie.

Elle bénéficie d'une expertise de son fondateur en partenariat avec un panel de fournisseurs et producteurs sélectionnés sur la base de leurs compétitivités et surtout leurs efficacités dans les tâches.

IRIS vient de présenter son premier pneu 100% Made In Algérie, produit au sein de sa nouvelle usine moderne au standard international, cette initiative est la première du genre en Algérie et la troisième en Afrique.

L'équipe de travail a commencé avec une production de 2.000.000 PNEU en PCR (Passenger Car Radial), ensuite ils ont fixé un but d'atteindre un taux plus élevé (extension en PCR) et installation d'une autre entreprise concernant la production TBR (Truck and Bus Radial tyres).

### I.2 Présentation du laboratoire

Le laboratoire IRIS PNEUS est équipé de divers équipements d'analyses rhéologiques, physiques, mécaniques et dynamiques pour la caractérisation des caoutchoucs. L'objectif du laboratoire est d'homologuer de nouvelles matières premières ainsi que de tester de nouvelles formulations, d'inspecter la qualité des matières premières reçues et les composants semi-finis.

Les instruments des analyses désignées pour l'étude sont : Mooney Viscosimètre, Rhéomètre, Traction, Duromètre.

Les paramètres étudiés sont :

- 1- (ML1+4) Mooney viscosité par rapport à la norme internationale ISO 289-1 :2015.
- 2- Temps de cuisson 10 Tc 10 (min), Temps de cuisson 50 Tc 50 (min), Temps de cuisson 90 Tc 90 (min), Temps de cuisson 100 Tc 100 (min), Torque Minimum S'min (dN.m), Torque Maximum S'min (dN.m), par rapport à la norme internationale ASTM D5289 : 2012.
- 3- Résistance à la rupture  $F_{break}$ , l'allongement à la rupture  $E_{break}$ , Modulus MOD100, Modulus MOD200, Modulus MOD300 par rapport à la norme internationale ISO 37 :2017.

## I.3 Généralités sur les pneus

### I.3.1 Définition

Le pneu est un composant technique complexe des automobiles d'aujourd'hui et doit remplir une variété de fonctions. Il doit amortir, assurer une bonne stabilité directionnelle et fournir un service à long terme [2].

Avant tout, un pneu doit être capable de transmettre de forts efforts longitudinaux et latéraux (lors des manœuvres de freinage, d'accélération et de virage) afin d'assurer une qualité de tenue de route optimale et fiable [2].



Figure I. 1: Pneus

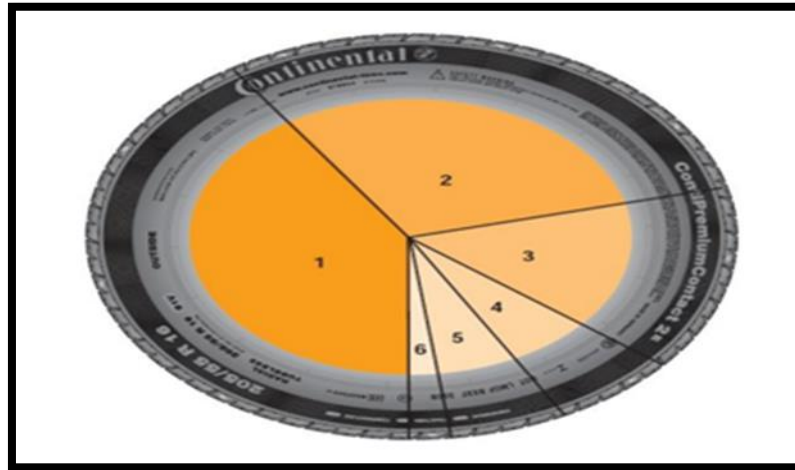
### I.3.2 Objectif

Les pneus assurent le contact entre le véhicule et la route et doivent être adaptés aux différentes natures de revêtements et de conditions météorologiques. Un pneu est donc soumis à de nombreuses contraintes :

- 1/ Porter et transporter le véhicule, y compris sa charge, grâce à la pression de grand âge.
- 2/ Amortir les inégalités de la route et absorber les vibrations.
- 3/ Assurer la transmission du couple moteur et du couple de freinage (adhérence).
- 4/ Diriger le véhicule et maintenir sa trajectoire [3].

### I.3.3 Matériaux utilisés dans un pneu

Pour produire un pneu, il est nécessaire de conjuguer une diversité de matériaux dans différents montants, en fonction non seulement de l'objectif visé, mais également de facteurs tels que la taille et le climat. Habituellement, les matériaux utilisés sont répertoriés comme suit, et comme indiqué dans la **Figure I.2** [2].

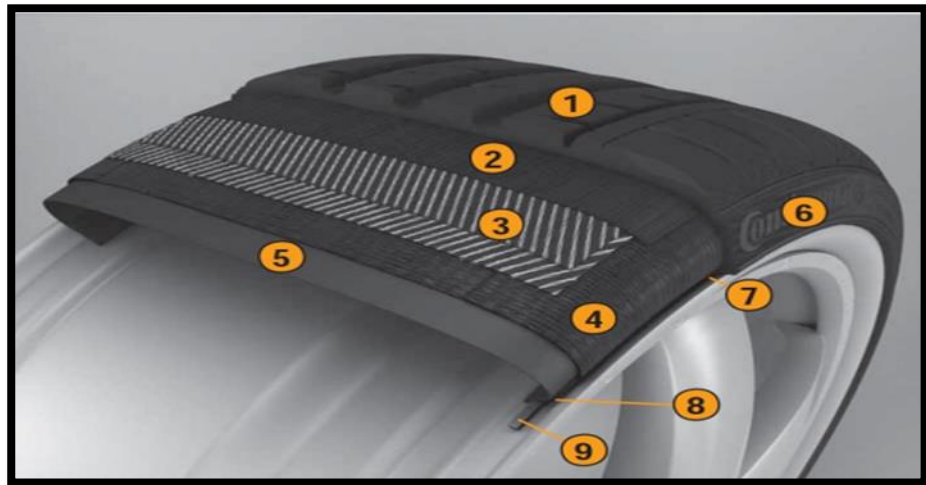


**Figure I. 2:** Répartition des ingrédients.

- 1- Caoutchouc (caoutchouc naturel et synthétique) 41%.
- 2- Charges (noir de carbone, silice, carbone, craie) 30%.
- 3- Matériaux de renfort (acier, polyester, rayonne, nylon) 15%.
- 4- Plastifiants (huiles et résines) 6%.
- 5- Produits chimiques pour la vulcanisation (sulfure, oxyde de zinc, divers autres produits chimiques) 6%.
- 6- Agents anti-âge et autres produits chimiques 2%.

### I.3.4 Composition d'un pneu

Après avoir examiné les matériaux utilisés dans un pneu, il est important de réaliser où ils se trouvent appliqués et leur répartition, **figure I.3**. Compte tenu de la complexité de la structure résultante, une explication segmentée et détaillée de ses fonctions est nécessaire.



**Figure I. 3** : Strure radiale des pneus

Un pneu moderne est composé de [2] :

Ensemble bande de roulement/ceinture composé de :

- 1- la bande de roulement : assurant un kilométrage élevé, une bonne adhérence à la route et une expulsion de l'eau. Surtout composé de caoutchouc synthétique et naturel. Il est divisé comme suit :
  - ✓ la chape : offre une adhérence sur toutes les surfaces de la route, une résistance à l'usure et une stabilité directionnelle.
  - ✓ Une nappe : réduit la résistance au roulement et les dommages à la carcasse.
  - ✓ L'épaule : forme une transition optimale entre la bande de roulement et le flanc.
- 2- Les nappes ceintures : permettent des vitesses élevées. Elles se composent du nylon noyé dans du caoutchouc.
- 3- Les bandages d'acier : optimisent la stabilité directionnelle et la résistance au roulement. En outre, ils améliorent la rétention de forme et réduisent la résistance au roulement et augmentent les performances kilométriques du pneu.

Carter composé de:

- 4- la nappe textile : Cette couche de textile, composée de rayonne caoutchoutée ou de polyester, contrôle la pression interne du pneu et permet de maintenir sa forme.

- 5- le calandrage : Une couche étanche faite de caoutchouc butyle qui remplit deux fonctions cruciales :
  - Rend hermétique la chambre intérieure remplie d'air, pour permettre le contrôle de la pression.
  - Agit comme un tube interne pour les pneus sans chambre à air d'aujourd'hui
- 6- le flanc : protège des dommages extérieurs et des conditions atmosphériques. Il est construit de caoutchouc naturel.
- 7- la bandelette : favorise la stabilité directionnelle et une réponse précise de la direction. Fabriqué en nylon et aramide.
- 8- l'apex : favorise la stabilité directionnelle, les performances de direction et le confort de niveau. Composé de caoutchouc synthétique.
- 9- la tringle : assure une assise ferme sur la jante, grâce au fil d'acier intégré dans le caoutchouc.

### **I.4 Formulation**

#### **I.4.1 Définition**

La notion de la formulation est très large puisqu'elle concerne toutes les industries qui élaborent des intermédiaires ou des produits finis en mélangeant plusieurs matières premières. Plus précisément, la formulation peut être définie comme l'ensemble des connaissances et des opérations mises en œuvre lors du mélange, de l'association ou de la mise en forme d'ingrédients d'origine naturelle ou synthétique, souvent incompatibles entre eux, de façon à obtenir un produit commercial caractérisé par sa fonction d'usage (laver du linge, soigner un malade, maquiller la peau, etc.) et son aptitude à satisfaire un cahier des charges préétabli. Parmi les constituants d'une formule, il faut distinguer les matières actives qui remplissent la fonction principale recherchée et les auxiliaires de formulation qui jouent des rôles accessoires [4].

#### **I.4.2 Formulation du caoutchouc naturel**

Le mélange ou la formulation du caoutchouc fait référence à l'ajout de certains produits chimiques au caoutchouc brut afin d'obtenir les propriétés souhaitées. Les produits chimiques bien connus réticulent agents, renforts, anti dégradants et colorants.

Des agents de réticulation sont nécessaires pour établir les réticulations pour s'interconnecter au niveau moléculaire améliorant ainsi la résistance et l'élasticité. Les

élastomères non formulés se présentent comme un haut poids moléculaire avec une faible élasticité et résistance. Les molécules à longue chaîne permettent de former des réseaux et transformer la matière d'un liquide visqueux à un solide élastique. C'est ce qui arrive pendant la vulcanisation ou le durcissement, ce qui augmente la résistance et le module et diminue l'hystérésis. Le sulfure est largement utilisé comme agent de vulcanisation [5].

### I.5 Matières et ingrédients

#### I.5.1 *Caoutchouc naturel*

##### I.5.1.1 Historique

L'histoire du caoutchouc est longue et passionnante [6,7]. Ce sont les civilisations précolombiennes d'Amérique qui furent les premières à s'intéresser au caoutchouc. Celui-ci, considéré comme une substance sacrée, faisait l'objet d'offrandes aux divinités et accompagnait les victimes des sacrifices humains (le caoutchouc était répandu sur le visage ou sur le corps).

Au XVIII<sup>e</sup> siècle, plusieurs récits signalent qu'au Mexique, les Espagnols utilisaient le caoutchouc pour imperméabiliser les vêtements. Au siècle suivant, deux voyageurs français, Borée en 1720 et la Neuville en 1723, séjournant parmi les indiens de la Guyane Française, ont noté la présence d'objets en caoutchouc : des seringues et des anneaux.

En 1736, Charles Marie de la Condamine, envoyé par l'Académie des Sciences de Paris sur le continent américain pour mesurer la longueur d'un quart de méridien terrestre à la hauteur de l'équateur, redécouvre le caoutchouc et ses utilisations.

Après avoir rencontré à la Condamine, c'est Fresneau, alors ingénieur du roi à Cayenne qui, en 1747, identifie l'arbre à caoutchouc (appelé plus tard hévéa), le latex et la pratique de la saignée [8].

En 1791, la première application commerciale du caoutchouc fut lancée par un industriel britannique, Samuel Peal, qui breveta une méthode d'imperméabilisation des tissus par traitement avec une solution de caoutchouc dans la térébenthine. En 1823, Charles Macintosh fit construire une usine à Glasgow pour la fabrication de tissus et de vêtements auxquels il a donné son nom.



**Figure I. 4:** Explication d'extraction du latex.

#### **I.5.1.2 Définition et explication**

Le caoutchouc naturel est un hydrocarbure polymère obtenu à partir de l'extraction du latex de certaines plantes ; un exemple particulier est obtenu par le procédé de coagulation du latex extrait de l'hévéa. C'est un élastomère amorphe formé par l'addition de 1,4-cis de l'isoprène [9].



### I.5.1.3 Fabrication du caoutchouc naturel

Le mot caoutchouc provient de l'indien : Cao (bois) et ochu (pleurer). Quand on pratique une incision (saignée) dans l'écorce de l'hévéa, un liquide laiteux (latex) s'écoule goutte à goutte, composé de 1/3 de caoutchouc et de 2/3 d'eau. Le latex est d'abord filtré puis traité par une solution acide diluée. On constate alors qu'il y a coagulation, le caoutchouc apparaît, sous forme solide, en suspension. Après laminage, les feuilles de caoutchouc sont séchées et pressées en balles, constituant la matière première utilisée dans l'industrie [10].

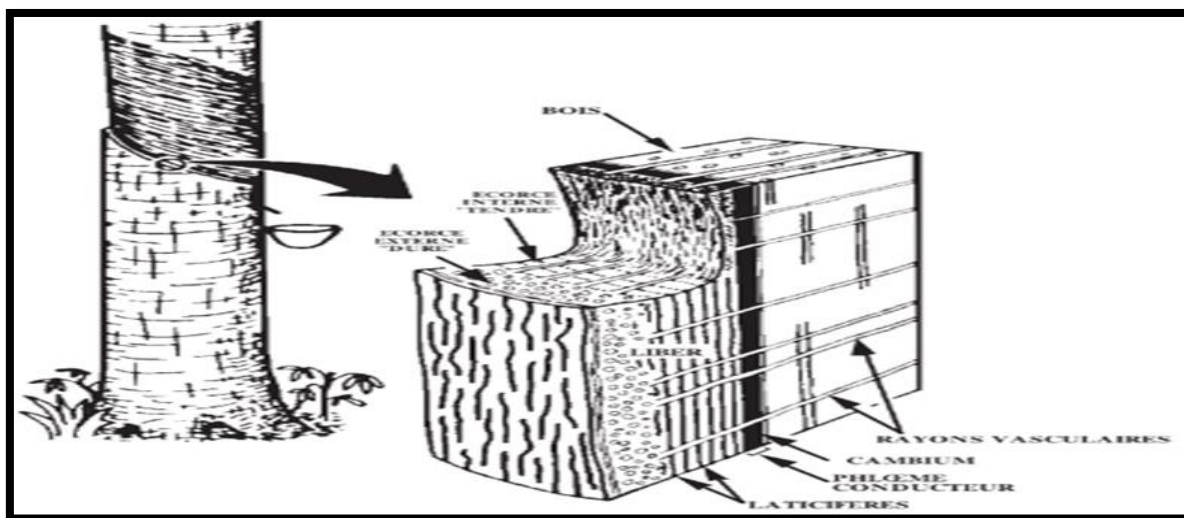


Figure I. 5: Organisation générale des tissus secondaire du tronc de l'hexea brasiliensis.

### I.5.1.4 Formule chimique et composition

Le caoutchouc naturel est constitué de milliers d'unités d'isoprène liées entre elles pour former un polymère [11].

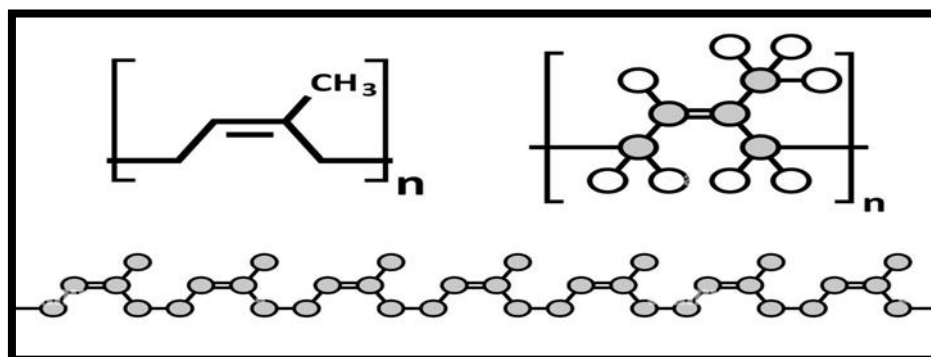


Figure I. 6: Formule du caoutchouc naturel.

### I.5.1.5 Propriété de caoutchouc naturel

- ✓ C'est un matériau incompressible (Il ne change pas de volume).
- ✓ C'est un matériau viscoélastique, c'est à dire qu'il peut se déformer sous contrainte et reprendre sa dimension initiale, lorsque cesse cette contrainte. De plus, c'est l'un des seuls matériaux à pouvoir s'allonger couramment jusqu'à 500%, voire 1 000% dans certains cas ! (On parle alors d'hyper-élasticité).
- ✓ C'est un matériau imperméable à l'air, aux gaz et à l'eau (Il est étanche).
- ✓ Il a également une grande capacité à filtrer le bruit ou les vibrations et à amortir les chocs.
- ✓ En outre, il est relativement résistant aux hautes et basses températures, après vulcanisation (Ajout de soufre en le chauffant) [12].

### I.5.2 Oxyde de zinc

#### I.5.2.1 Historique

L'oxyde de zinc est utilisé depuis au moins 2000 ans avant Jésus Christ comme constituant des onguents médicaux, pour le traitement des furoncles et des anthrax. Un peu plus tard, le minerai de ZnO a été exploité comme source de zinc pour le laiton, une découverte généralement attribuée aux Romains [13]. Mais qui pourrait provenir de l'Inde un siècle plus tôt [14].

Un développement majeur au cours de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle a été l'utilisation de ZnO dans le caoutchouc pour réduire les temps de processus de vulcanisation. L'oxyde de zinc a été utilisé comme agent de renforcement dans le caoutchouc jusqu'en 1912, date à laquelle il a été remplacé par du noir de carbone. Avec la découverte du premier accélérateur organique de vulcanisation par Oenslager en 1906, le blanc de zinc trouve une nouvelle application comme activateur dans ces matériaux [15,16].

#### I.5.2.2 Définition

L'oxyde de zinc est un composé inorganique avec la formule ZnO. Le ZnO est une poudre blanche insoluble dans l'eau. Il est utilisé comme additif dans de nombreux matériaux et produits, notamment les cosmétiques, les compléments alimentaires, les caoutchoucs [17].



**Figure I. 7:** D'oxyde de zinc.

### **I.5.2.3 Formule chimique et composition**

L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé chimique du zinc et de l'oxygène qui, d'une part, forme des cristaux incolores et hexagonaux ou, d'autre part, se présente sous forme de poudre blanche en vrac en raison de la réfraction de la lumière dans de très petits cristaux [17].



**Figure I. 8:** Structure chimique d'oxyde de zinc

### **I.5.2.4 Utilisation de l'oxyde de zinc**

L'application majeure du ZnO (plus de la moitié de l'utilisation totale) est actuellement dans l'industrie du caoutchouc où il est utilisé comme activateur de vulcanisation (une substance appliquée à petites doses pour augmenter l'efficacité de l'accélérateur de vulcanisation).. Les accélérateurs organiques ont permis de réduire significativement la quantité de soufre et les temps de vulcanisation, mais une percée significative dans le processus de vulcanisation a impliqué des activateurs tels que ZnO [18].

### **I.5.3 Noir de carbone**

Le noir de carbone, plus homogène plus fin que la suie, et présentant des nodules dont la surface est plus lisse que celles trouvés dans la suie. Il est actuellement produit en condition contrôlées pour répondre aux besoins industriels [19].



**Figure I. 9:** Noir de carbone.

#### **I.5.4 Sulfure**

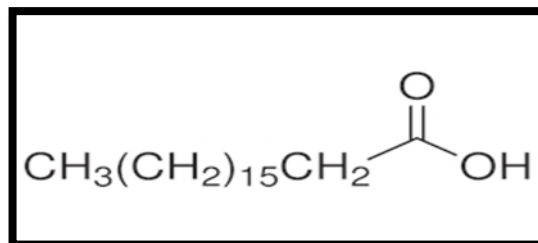
Tout composé du sulfure avec un autre élément (métal, métalloïde) ou avec un cation complexe ; tout sel ou ester de l'acide sulfhydrique [20].



**Figure I. 10:** Sulfure.

#### **I.5.5 Acide stéarique**

L'acide stéarique est un acide gras présent naturellement dans de nombreuses huiles végétales.



**Figure I. 11:** Formule d'acide stéarique

#### **I.5.6 Accélérateur**

La raison principale de l'utilisation d'accélérateurs est d'aider à contrôler le temps et/ou la température nécessaire à la vulcanisation et donc d'améliorer les propriétés de la Vulcanisation [21].

### **I.6 Vulcanisation**

Après avoir bien mélangé et façonnés les composés de caoutchouc, en ébauches pour moulage ou calandrage, extrusion ou fabrication d'un article composite (comme un pneu), ils

doivent être vulcanisés par l'un des nombreux procédés. Lors de la vulcanisation, les modifications suivantes se produisent :

1- Les longues chaînes des molécules de caoutchouc sont réticulées par des réactions avec l'agent de vulcanisation pour former des structures tridimensionnelles. Cette réaction transforme le matériau plastique souple et faible en un produit élastique fort.

2- Le caoutchouc perd son pouvoir collant et devient insoluble dans les solvants et est plus résistant à la détérioration normalement causée par la chaleur, la lumière et les processus de vieillissement.

Ces changements se produisent généralement avec l'utilisation des systèmes de vulcanisation suivants [22].

### **I.6.1 *Vulcanisation du caoutchouc naturel***

La vulcanisation est le processus par lequel le caoutchouc vulcanisé est obtenu. Il s'agit de parvenir à une réaction chimique en ajoutant du sulfure au caoutchouc naturel. Il est ensuite chauffé à environ 120° pendant un temps déterminé (voir la figure I.12)

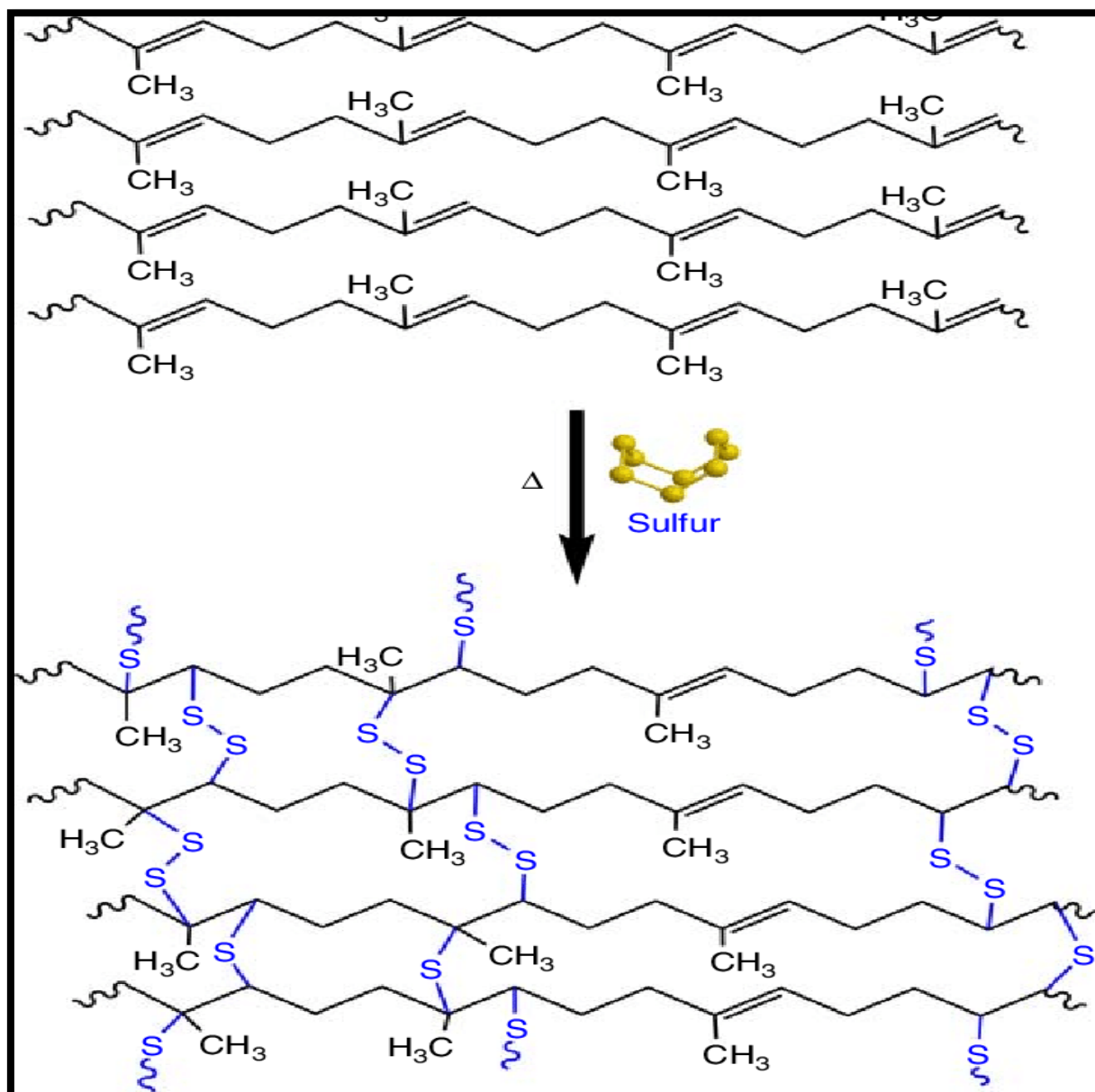


Figure I. 12: Insertion du sulfure dans le caoutchouc naturel.

## I.7 Instruments et méthodes d'analyse

### I.7.1 Mooney Viscosimètres

L'essai de Mooney Viscosité est une méthode bien connue de caractérisation des matériaux en caoutchouc non vulcanisés. Selon une procédure normalisée bien définie, l'échantillon est

préchauffé pendant une durée d'1 minute, puis cisailé à vitesse constante pendant 4 minutes. La viscosité Mooney est enregistrée à partir de la fin de cette étape de déformation [23].

### **I.7.2 Rhéomètres**

Les rhéomètres à matrice mobile sont la méthode de test standard pour la caractérisation du durcissement du caoutchouc dans le contrôle de la qualité ainsi que dans la recherche et le développement. La filière des rhéomètres transfère la chaleur à l'échantillon avec une contrainte et une fréquence spécifique permettant d'étudier la rigidité (axe y) de l'échantillon de caoutchouc en fonction du temps (axe x), lorsque la rigidité/le couple augmente, l'écart minimal est observé, X% du temps de durcissement représente une augmentation de 10% de la rigidité du couple maximal [24].

### **I.7.3 Test de traction**

L'essai de traction constitue l'essai mécanique le plus classique et le mieux étudié, il consiste à exercer sur une éprouvette, une force croissante ou une déformation constante qui va la déformer progressivement et la rompre [25].

### **I.7.4 Test de dureté**

L'application d'un essai de dureté permet d'évaluer les propriétés d'un matériau telles que sa résistance, sa ductilité, sa résistance à l'usure et contribue ainsi à déterminer si le matériau ou le traitement de ce matériau convient à l'usage souhaité [26].

*Chapitre II : Méthodes et  
Matériel*



## Chapitre II : Méthodes et Matériel

### II.1 Matériel et machines utilisés

- Balance électronique
- Spatule
- Mixeur
- Press de cuissons
- Machine de mooney viscosimètre de marque (Mon Tech)
- Machine de rhéomètre de marque (Mon Tech)
- Machine de traction de marque (zwick /roell)
- Machine de duromètre de marque (Mon Tech)



Figure II. 1: Machine de duromètre



Figure II. 2: Machine de traction



Figure II. 3: Machine de mooney viscosimètre



Figure II. 4: Machine de rhéomètre



Figure II. 6: Spatule

électronique

## II.2 Ingrédients

Pour étudier l'effet d'oxyde de zinc sur les propriétés du caoutchouc naturel nous changeons la dose de ZnO dans la formulation suivante :

### II.2.1 *Caoutchouc naturel*

Le caoutchouc naturel vulcanisé présente des propriétés intrinsèques très intéressantes (Élasticité, étanchéité, adhérence sur tout type de surface, grande résistance mécanique).

Cependant, ces propriétés s'avèrent insuffisantes quand il s'agit d'applications industrielles spécifiques telles que le pneumatique [27].

### II.2.2 *Noir de carbone*

Le noir de carbone, une fois incorporé dans le mélange de caoutchouc, décuple la résistance à l'usure des pneus. Couleur au pneu, couleur qui a par ailleurs un réel pouvoir contre le rayonnement des ultraviolets pour s'opposer à la fissuration et au craquelage de caoutchouc.

### II.2.3 *Oxyde de zinc*

C'est un oxyde métallique qui joue un rôle dans l'activation de l'accélérateur en faisant un complexe de St.Acid-ZnO-Acc-S

St.Acid : acide stéarique.

ZnO : Oxyde de zinc.

Acc : accélérateur.

S : sulfure.

### II.2.4 Acide stéarique

C'est un acide gras à longue chaîne de carbone d'ordre C<sub>18</sub> et plus. Son rôle est de solubiliser l'oxyde de zinc en créant un complexe de stéarate de zinc St.Acide-ZnO

### II.2.5 Sulfure

C'est un sulfure polymérique que joue un rôle de vulcanisation, il est un élément principal dans cette réaction par formation des liaisons entre les chaînes moléculaires à l'aide d'un accélérateur et les activateurs présents.

### II.2.6 Accélérateur

Accélérer la réaction de vulcanisation.

**Tableaux II. 1:** Ingrédients de la formule.

Etape	Les ingrédients	Témoin		Essai 01		Essai 02		Essai 03	
		Phr	g	Phr	g	Phr	g	Phr	g
1	Caoutchouc naturel	100	898.68	100	896.41	100	895.27	100	893.01
1	Noir de carbone	50	449.34	50	448.2	50	447.64	50	446.51
1	Oxyde de zinc	0	0	2	17.93	3	26.86	5	44.65
1	Acide stérique	2	17.97	2	17.93	2	17.91	2	17.86
F	Sulfure	2.3	19.81	2.3	19.76	2.3	19.73	2.3	19.69
F	Accelerator	0.6	5.17	0.6	5.15	0.6	5.15	0.6	5.14

Phr: parties pour cent de caoutchouc.

## II.3 Mode opératoire

- On introduit les ingrédients (voir le tableau II.1)
- Le processus de mélange est divisé en deux parties (première étape, étape finale)

### II.3.1 Première Étape

- allumez l'appareil et laissez-le chauffer quelques secondes
- mettre le caoutchouc naturel et 300 g de noir de carbone et mélanger pendant 40s
- ajouter le ZnO et acide stéarique +148g de noir de carbone et mélanger jusqu'à ce que la température atteint 135 °c.
- faire sortir le mélange et analyser puis laisser reposer pendant 3h.

Analyse de test mooney viscosité



Figure II. 7: Préparation de l'étape finale

### II.3.2 Étape finale

- Ajouter la quantité préparée durant la première étape + le sulfure + l'accélérateur et mélanger pendant une minute.

Remarque : durant toute la formulation la pression est constante.

## II.4 Analyses

### II.4.1 Test mooney viscosité

Mode opératoire (première étape et étape finale)

- couper l'échantillon. (voir la figure II.8) ;
- Placer dans la machine mooney viscosité (voir la figure II.3) ;
- Démarrer l'analyse.



**Figure II. 8:** Echantillons du teste de mooney viscosité (première étape)

#### II.4.2 *Test de traction*

##### Mode opératoire

- Nous mettons un échantillon dans un appareil (press de cuisson) pendant 15 minute ( $T= 180^{\circ} C$ )
- Sortir l'échantillon et laisser reposer pendant 16 heures.
- Pour chaque expérience couper 6 éprouvettes.
- Couper l'éprouvette (voir la figure II.9) ;
- Placer la dans les têtes de serrage.
- Mettre l'affichage à zéro.
- Démarrer l'analyse.



**Figure II. 9:** Eprouvette pour test de traction

### II.4.3 Test de Rhéomètre

#### Mode opératoire

Le temps de cuisson du sulfure est déterminé en utilise un rhéomètre suivant les étapes ci-dessus :

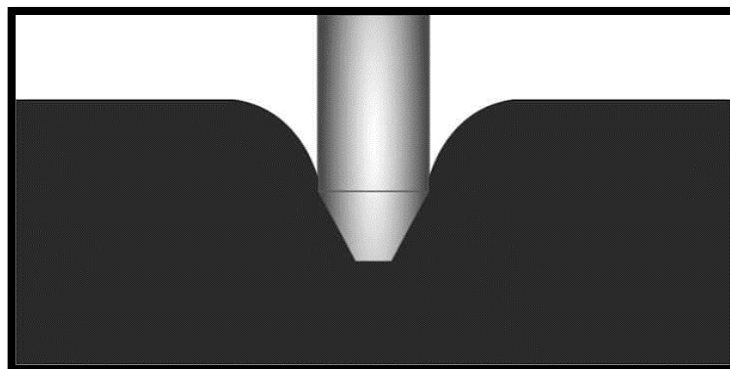
- Couper l'échantillon (voir figure II.10) ;
- Placer dans la machine rhéomètre.
- Démarrer analyse.



**Figure II. 10:** Echantillons du test de rhéomètre

### II.4.4 Test de la dureté

Le poinçon déforme le caoutchouc sous sa pression



**Figure II. 11:** Application de test de la dureté

*Chapitre III : Résultats et  
discussion*

### III.1. Test Mooney Viscosité (ML1+4)

Tableau III. 1: Résultats obtenus par mooney viscosité.

Test	Paramètres	Témoin (0 phr)	Essai 01 (2 phr)	Essai 02(3 phr)	Essai 03(5 phr)
MV <sub>I</sub>	ML1+4-1	120.6	97.01	94.72	105.46
MV <sub>F</sub>	ML1+4-F	86.12	67.86	71.94	77.66

MV<sub>I</sub>: Mooney Viscosité première étape.

MV<sub>F</sub>: Mooney Viscosité étape Final.

#### III.1.1 Première étape

Les résultats du test mooney viscosité dans la première étape sont représentés dans la **figure N°III.1** de mooney viscosité (MU) en fonction du temps (minute).

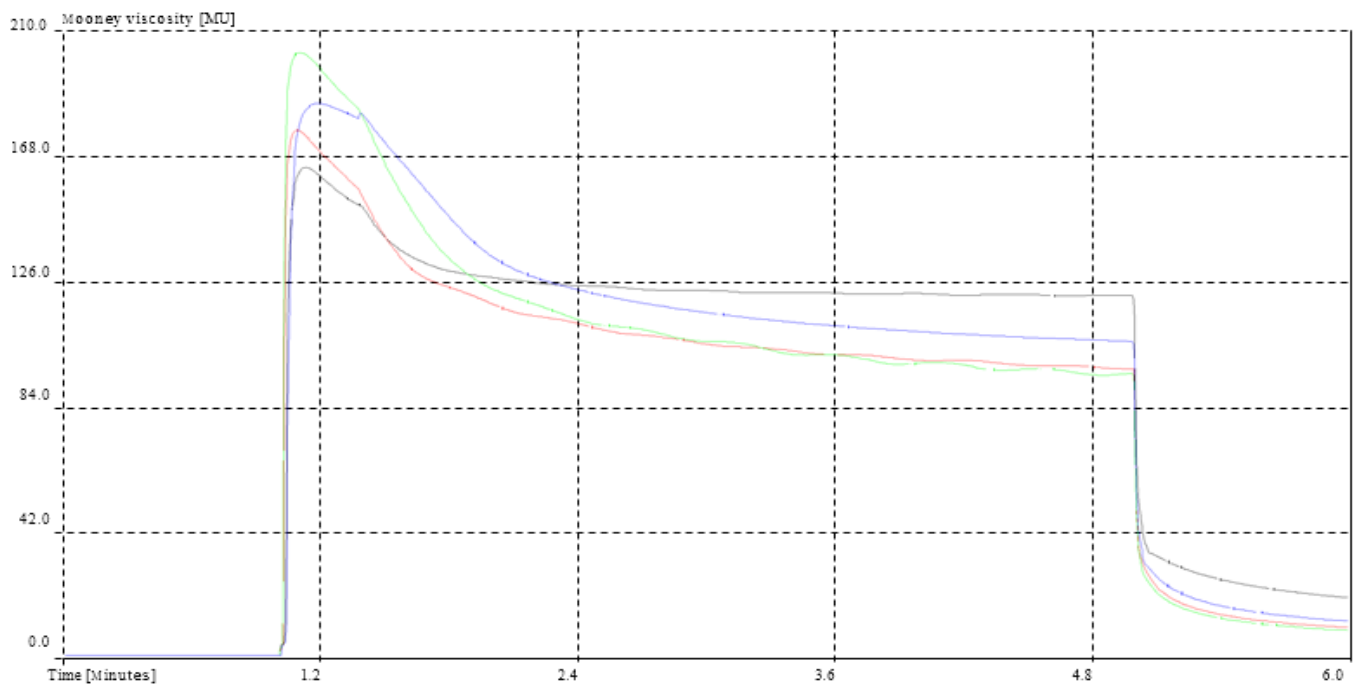


Figure III. 1: Courbes des résultats obtenus par le test mooney viscosité

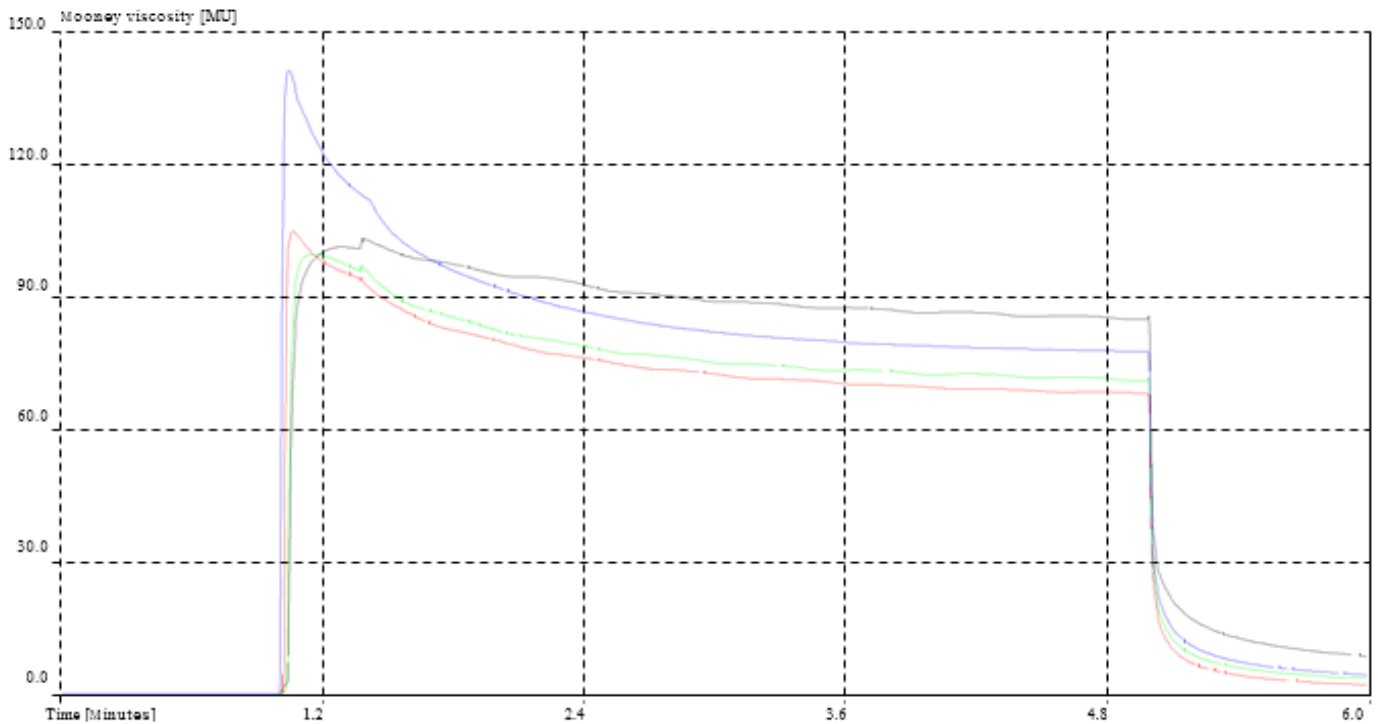
MU : unité de mooney viscosité



	Témoin (0 phr)
	Essai 01(2 phr)
	Essai 02 (3 phr)
	Essai 03 (5 phr)

### III.1.2 Etape final

Les résultats du test mooney viscosité dans étape finale sont représentés dans la figure N°III.2 de mooney viscosité (MU) en fonction du temps (minute).



**Figure III. 2:** courbes des résultats obtenus le test mooney viscosité.

➤ Selon les figures (figure III.1-figure III.2) :

Le niveau d'addition de l'oxyde de zinc influe sur les résultats de la viscosité, il n'a pas seulement un impact sur les propriétés mécaniques du mélange, mais il a également un faible impact sur les propriétés rhéologiques. La structure en oxyde de zinc aide à décomposer les longues liaisons moléculaires de caoutchouc naturel, ce qui réduit la viscosité.

### III.1 Test Rhéomètre

Tableau III. 2: Résultats obtenus par le test de rhéomètre.

Paramètre	Témoin (0 phr)	Essai 01 (2 phr)	Essai 02 (3 phr)	Essai 03 (5 phr)
S' Min (dN.m)	3,31	2.48	2.31	2.91
S' Max (dN.m)	7.94	16.58	16.85	17.94
Ts 1 (min)	1.25	1.72	1.69	1.26
Ts 2 (min)	1.48	2.07	2.1	1.75
Ts 5 (min)	1.80	2.65	2.69	2.34
Ts 10 (min)	1.1	1.9	1.93	1.56
Ts 30 (min)	1.33	2.5	2.57	2.24
Ts 40 (min)	1.43	2.78	2.85	2.51
Ts 50 (min)	1.57	3.08	3.16	2.79
Ts 70 (min)	4.88	3.91	4	3.58
Ts 90(min)	12.34	5.55	5.66	5.22

Les résultats sont représentés dans la figure N°III.4 de valeur du couple (torque) S (dNm) en fonction du temps (minutes) (voir la figure III.3).

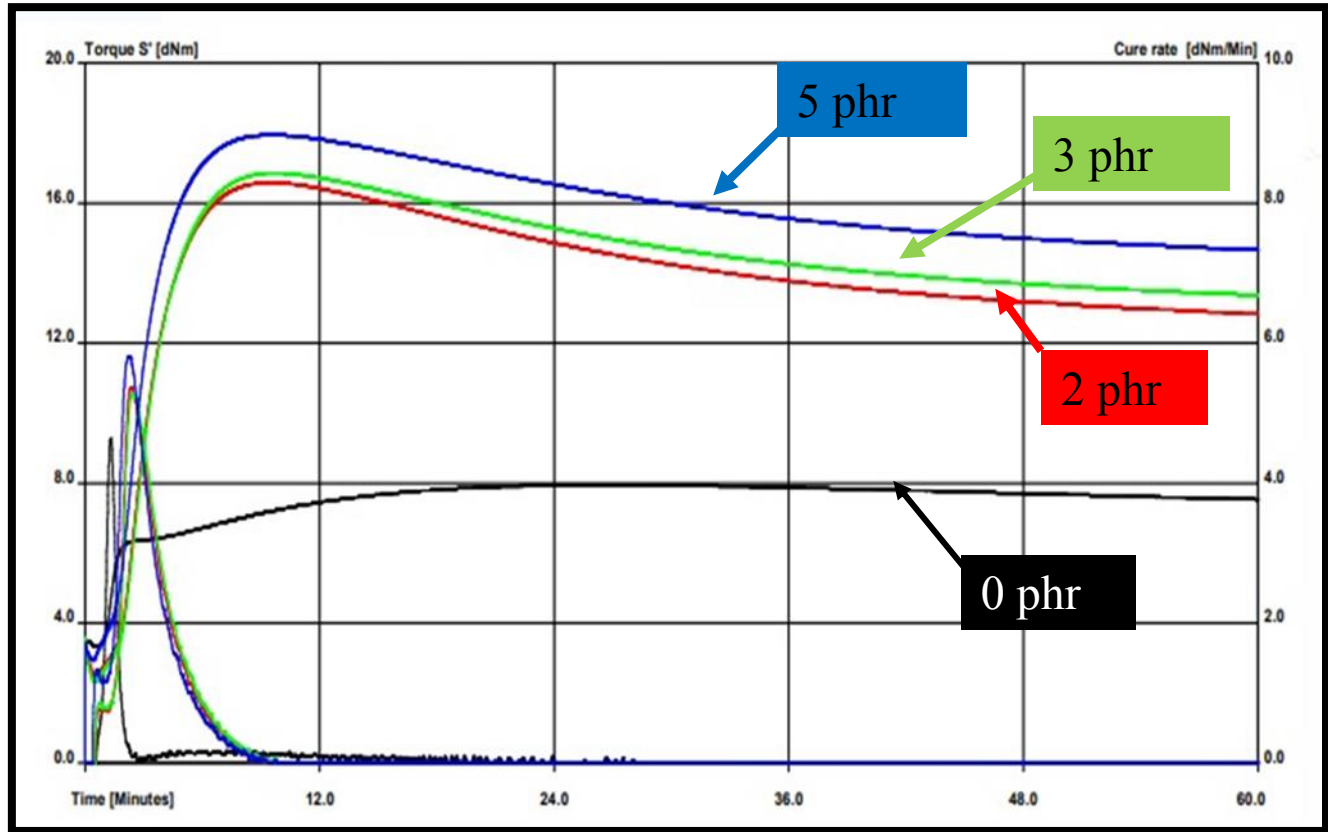


Figure III. 3: Courbes des résultats obtenus du test rhéomètre.

D'après la figure III. 3 on remarque que la valeur du couple (minimum) diminue avec l'ajout d'oxyde de zinc en raison de la meilleure dispersion du mélange qui montre clairement en lecture de la viscosité.

La valeur du couple (maximum) augmente avec l'ajout d'oxyde de zinc ce qui indique la formation de plus de ponts de soufre dans la matrice de caoutchouc. La densité des réticules augmente avec l'ajout d'oxyde de zinc. 5 PHR de ZnO donne la valeur de couple la plus élevée.

Temps de durcissement (Tc 10, Tc 50, Tc 90 et Tc 100) : Temps de durcissement 10%, 50%, 90% (Optimal), 100% diminue drastiquement par rapport à la version avec l'absence d'oxyde de zinc qui prouve qu'il permet d'activer et d'accélérer la vulcanisation du soufre et de diminuer le temps de vulcanisation. Parmi les formulations avec la présence d'oxyde de zinc, 5 PHR ZnO donne la valeur du couple la plus élevée avec un temps de séchage adéquat.

Taux de séchage : Selon les courbes ci-jointes

Ps : le rhéomètre à 150° C et à 180°C donne le même résultat.

### III.2 Test de Traction

Tableau III. 3: Résultats obtenus par le test de traction.

Paramètre	Témoin (0 phr)	Essai 01(2 phr)	Essai 02(3 phr)	Essai 03(5 phr)
L0 St (mm)	25	25	25	25
L0 (mm)	24,94166666666667	24,94	24,935	24,93833333333333
Fmax(MPa)	12,23333333333333	27,06666666666667	25,78333333333333	25,43333333333333
dl at Fmax (%)	598,25	554,1666666666667	531,7833333333333	509,7166666666667
Mod 50% (MPa)	0.69	1.429999999999999	1.438333333333333	1.438333333333333
Mod 100% (MPa)	0.9016666666666666	2.623333333333333	2.605	2.636666666666666
Mod 200% (MPa)	1.828333333333333	7.020000000000000	6.800000000000000	7.106666666666666
Mod 300% (MPa)	3.838333333333333	13.085000000000000	12.76833333333333	13.38333333333333
Force at break (MPa)	12,05	26,6	25,46666666666667	25,28333333333333
Elong. at break (%)	598,4166666666667	554,3333333333333	531,9	512,3333333333333

Les résultats du test de traction sont représentés dans les figure III (4.5.6.7) représentant la force en (Mpa) en fonction de l'allongement (%).

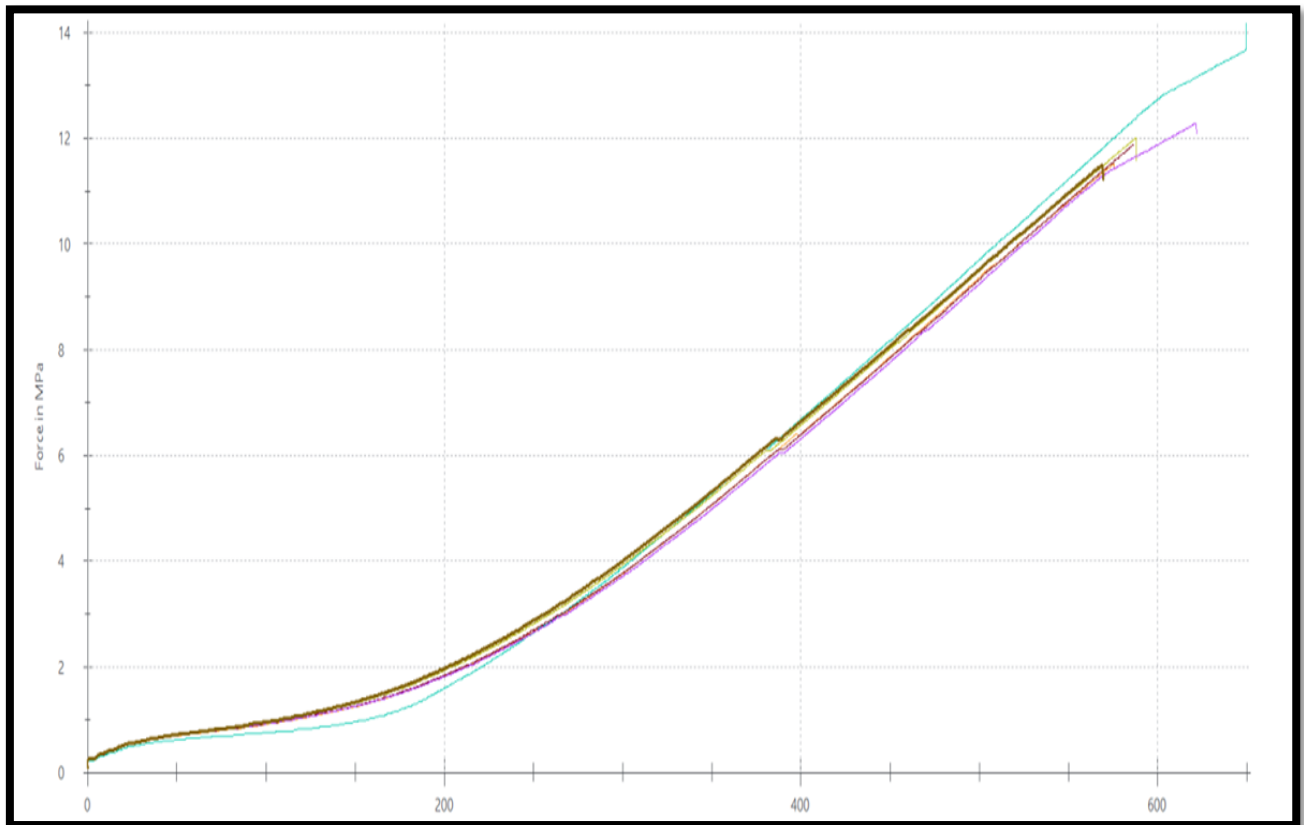


Figure III. 4: Courbes des résultats obtenus par le test de la traction (témoin /0 phr)

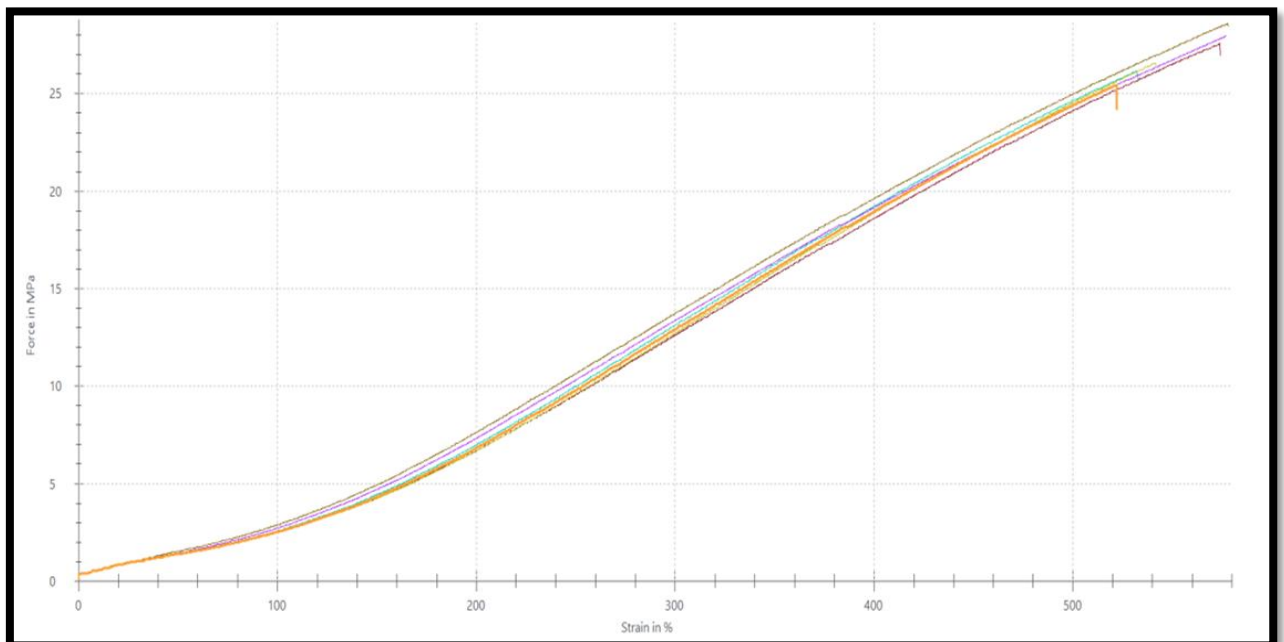
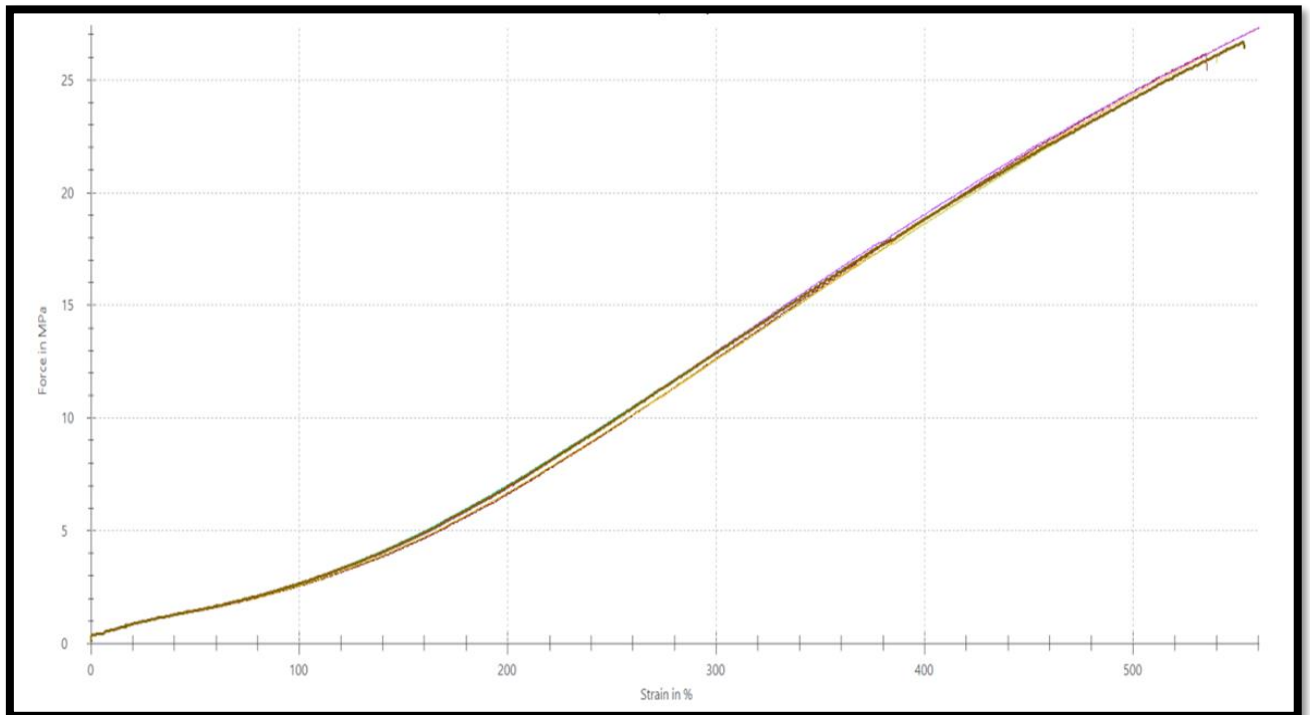
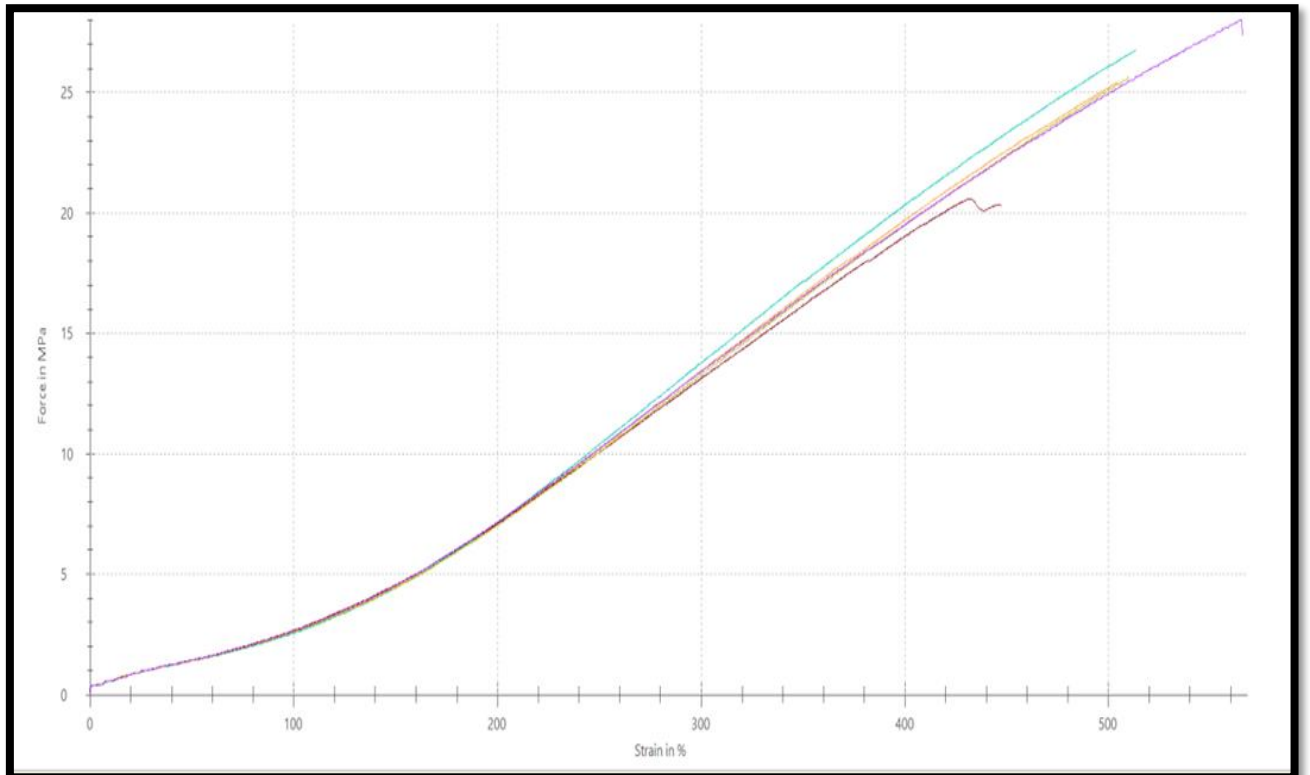


Figure III. 5: Courbes des résultats obtenus par le test de la traction (essai1/ 2 phr)



**Figure III. 6:** Courbes des résultats obtenus par le test de la traction (essai 2/3 phr)



**Figure III. 7:** Courbes des résultats obtenus par le test de la traction (essai 3/5 phr).

La détermination du module 300 (MOD300) qui est le paramètre le plus essentiel dans la discussion des propriétés mécaniques, qui est également lié à la lecture des valeurs du couple. MOD300 augmente avec l'ajout d'oxyde de zinc. 5 PHR ZnO donne la valeur de module la plus élevée.

L'allongement à la rupture : L'allongement diminue avec l'augmentation de Modules ainsi que l'ajout d'oxyde de zinc. 5 PHR ZnO donne l'allongement le plus bas, cependant, l'allongement de 500 % pour le caoutchouc naturel est décent et la valeur change selon la formulation et l'application.

La force à la rupture : La variation de la force a la rupture est importante par rapport à la présence d'oxyde de zinc, cependant, la variation entre les niveaux de ZnO n'est pas très grande et au même niveau.

### III.3 Dureté

**Tableau III. 4:** Résultats obtenus par le test de la dureté

Teste	Paramètre	Témoin (0 phr)	Essai <sub>01</sub> (2 phr)	Essai <sub>02</sub> (3 phr)	Essai <sub>03</sub> (5 phr)
Dureté	(ShA)	44.2	62.8	62.6	63.7

D'après le tableau III.1 qui représente l'essai de la dureté, on remarque que l'ajout d'oxyde de zinc permet d'augmenter drastiquement la dureté, ce qui indique une grande formation de densité de réticule, 5 PHR oxyde de zinc donne la plus haute valeur de dureté.

# *Conclusion*



### **Conclusion**

L'oxyde de zinc joue un rôle majeur dans la vulcanisation du caoutchouc, il joue un rôle majeur dans l'activation de l'accélérateur en présence d'un acide gras (acide stéarique) qui dissout l'oxyde métallique dans la matrice du caoutchouc.

L'oxyde de zinc aide à donner de meilleures propriétés mécaniques dans un temps de durcissement plus court par la formation de maillons croisés sulfure-caoutchouc qui se traduit par une bonne maniabilité et des propriétés mécaniques (test de traction, test de la dureté).

# Références bibliographiques

## Références bibliographiques

- [1] Ramezani 2012, Rubber-pad forming processes, page 47
- [2] Continental AG, “Tyre Basics – Passenger Car Tyres” [Online]. Available [http://www.conti-online.com/www/download/banden\\_nl\\_nl/algemeen/links/download-area/download/reifengrundlagen\\_en.pdf](http://www.conti-online.com/www/download/banden_nl_nl/algemeen/links/download-area/download/reifengrundlagen_en.pdf) [Accessed September 2016]
- [3] L I V R E B L A N C DU PNEUMATIQUE Pour véhicules tourisme et poids lourd Edition 2006 page 4
- [4] Jean-Marie AUBRY Et Gilbert SCHORSCH présentation générale p2
- [5] Maziar Ramezani, Zaidi M. Ripin, in Rubber-Pad Forming Processes, 2012
- [6] Serier J.B., Histoire du caoutchouc, Paris, Desjonquères, 1993 ; Brosse J.C., Campistron I., Derouet D., Reyx D., Boccaccio G., Cauret L., de Livonnière H., les polymères naturels : Structure, Modifications, Applications, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Groupe Français d’Études et d’Applications des polymères (GFP), Strasbourg, France, 2000, vol. 13, p. 317.
- [7] Taladoire E., La recherche, 1995, 18, p. 26.
- [8] De La Condamine C.M., L’Histoire et les Mémoires, de l’Académie des Sciences pour l’année 1751, Paris, 1775.
- [9] <https://www.aquaportail.com/definition-5622-caoutchouc.html> 20/05/22
- [10] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/seconde/matiere-pneu-maleable.html> 20/05/22
- [11] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/seconde/matiere-pneu-maleable.html> 05/05/22
- [12] <https://www.aquaportail.com/definition-5432-oxyde-de-zinc.html> 05/05/22
- [13] B. Halioua, B. Ziskind, Medicine in the Days of the Pharaohs, Belknap Press of

Harvard University Press, 2005.

[14] F. Habashi, Zinc-the metal from the East, CIM Bull. 94 (2001) 71–76.

[15] A.K. Biswas, Rasa-Ratna-Samuccaya and mineral processing state-of-art in the 13th Century A.D. India, Indian J. Hist. Sci. 22 (1987) 22–46

[16] G. Auer, W.D. Griebler, B. Jahn, Industrial Inorganic Pigments, 3rd ed., Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.

[17] Battez AH, González R, Viesca JL, Fernández JE, Fernández JD, Machado A, Chou R, Riba J (2008). "Nanoparticules de CuO, ZrO<sub>2</sub> et ZnO comme additif anti-usure dans les lubrifiants d'huile". Porter . 265 (3–4): 422–428. doi : 10.1016 / j.wear.2007.11.013 .

[18] [http://www.physique-et-matiere.com/noir\\_de\\_carbone.php](http://www.physique-et-matiere.com/noir_de_carbone.php) 05/05/22

[19] <https://fr.starwincn.com/news/what-is-the-role-of-carbon-black-in-rubber-tir-48328633.html> 05/05/22

[20] <https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/seconde/matiere-pneu-maleable.html> 05/05/22

[21] H. J. Stem, Rubber: Natural and Synthetic, 2nd Ed., Maclaren and Sons, London, 1967. Rubber Technology and Manufacture, 2d ed., C. M. Blow and C. Hepburn, eds., Butterworth Scientific, London. 1982. W. Hofmann, Vulcanization and Vulcanization Agents, Palmerton, New York, 1967.

[22] JR white and SK De ,rubber technologist's handbook

[23] <https://www.rubber-testing.com/products> 19/05/22

[24] <http://www.cvm-france.com/ressources-techniques/lessai-de-traction/> 19/05/22

[25] <https://www.struers.com/fr-FR/Knowledge/Hardness-testing#hardnesstestingabout> 19/05/22

[26] <https://www.eurolab.com.tr/fr/sektorel-test-ve-analizler/spesifik-testler/yogunluk-olcumu-test-laboratuvari> 19/05/22

[27] Mme. Maud SAVE et M. Laurent CHAZEAU, Synthèse, caractérisation et évaluation en caoutchouc de nouvelles charges hybrides renforçantes, THESE de DOCTEUR, L'Université de BORDEAUX 1 année 2012 p 1

## ملخص

تقدم هذه المذكرة جوانب مختلفة من المطاط الطبيعي من إنتاجه إلى استخدامه وإعادة تدويره. يتم تسليط الضوء على أصالة هذه المادة وخصائصه متميزة، في الحالة الخام والمفلكن، وشرح استخداماتها التي لا يمكن الاستغناء عنها، خاصة في مجال للإطارات، وندرس تأثير أكسيد الزنك على الخصائص الريولوجية والميكانيكية للمطاط الطبيعي.

## Résumé

Ce mémoire présente les différents aspects du caoutchouc naturel depuis sa production jusqu'à son utilisation et son recyclage. L'originalité de ce matériau et ses propriétés particulières, à l'état bure et vulcanisé, sont mises en évidence ainsi l'expliquent ses utilisations irremplaçables, notamment pour le pneumatique, autour duquel s'articule notre étude, qui est l'impact du oxyde de zinc sur les propriétés rhéologiques et mécaniques du caoutchouc naturel.

## Abstract

It's presents various aspects of natural rubber, fromits production to its use and recycling. The originality of this material and its specific properties in its raw and vulcanized state are highlighted and help explain its irreplaceability, in particular for