

# Université KASDI-MERBAH Ouargla

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des Procédés



## Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

### MASTER ACADEMIQUE

**Domaine :** Sciences et Technologies.

**Filière :** Industries Pétrochimiques.

**Spécialité :** Génie du Pétrochimique.

**Présenté par:**

BOUMAAZA ABDELLAH

OUBBICHE RAOUYA

**Thème :**

*Etude sur les Plastifiants Naturels (Huile de Ricin)*

*Et synthétiques (Huile Naphténique)*

Soutenue publiquement le :

Devant le jury composé de :

Mr.Bacha Oussama	MCA	President	UKM Ouargla
Mr.Rouane Azeddine	MAA	Rapporteur	UKM Ouargla
Mme.Benabdessaem Soulef	MCA	Examineur	UKM Ouargla

**Année universitaire: 2021/2022**

# *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions notre Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force d'atteindre notre objectif et accomplir notre travail. Surtout les parents, pour leur veille tardive, leur travail acharné et leur patience avec nous.*

*Nous remercions vivement et particulièrement notre encadreur Monsieur **ROUANE AZEDDINE**, pour sa disponibilité, son aide, ses conseils, sa patience et ses encouragements qui nous ont aidés à bien mener ce travail.*

*Nous remercions le Président : Dr .BACHA Oussama et l'examinatrice Dr. benabdessalam. Souhaitons d'avoir accepté jugé ce mémoire*

*Nos sincères remerciements vont à tous les personnes qu'on n'a pas citées et qui ont nous aidés de près ou de loin pour réaliser ce travail.*

## *Dédicaces*

***Je dédie ce travail :***

***À moi-même***

***A l'âme de mon cher père qui avait espéré voir ce jour.***

***A ma mère qui m'a soutenu pendant mes études et ne  
m'a jamais privé d'elle***

***Amour, attention et encouragement à toi maman je te  
dédie ça Travail.***

***A mes beaux-frères et belle -sœur***

***A toute ma famille***

***A tous mes amis et collègues.***

***Et à tous ceux qui m'ont aidé***

# LISTE DES FIGURES

<i>N</i>	FIGURES	<i>P</i>
I.1	Propylène Styène	3
I.2	polyéthylène	3
I.3	a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d.copolymère séquencé)	4
I.4	Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)	4
I.5	Polymère reticulé (tridimensionnels)	4
I.6	les réactions de polymérisation	6
I.7	Schéma d'une réaction en chaine	8
I.8	les réactions de condensation	9
II.9	Formule chimique des Phthalates	14
II.10	Représenter Esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques : adipates, sébaçates, azélates	15
II.11	Formule chimique de polyadipates de glycol	15
II.12	Formule générale des phosphates	16
II.13	Schématization du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire...	19
IV.14	Appareil Zwick.	25
V.15	Photomicrographie SEM de mélange d'huile de ricin à (4 phr) de concentration	26
V.16	Photomicrographie SEM de mélange d'huile naphénique à (4 phr) concentration	26
V.17	d'allongement (N/mm <sup>2</sup> ) avec teneur en plastifiant [+NO Mélange d'huile naphénique n CaO - Mélange d'huile de ricin]	27
V.18	Variation de l'allongement à la rupture (%) avec la teneur en plastifiant [+ NO-mélange d'huile naphénique]	27

## LISTE DES TABLEAUX

<b>N</b>	<b>Tableau</b>	<b>P</b>
<b>II.1</b>	Facteurs influençant le phénomène de plastification	19
<b>IV.2</b>	Formulation	25
<b>V.3</b>	Caractéristiques de dégradation des mélanges	27

## Liste des abréviations

**Tg** : Température de transition vitreuse

**Tf** : Température de fusion

**DOP**: Di-2-éthylhexylphtalate

**PVC**: polychlorure de vinyle

**MBTS**: Mercaptobenzthiazyle

**TMTD**: tétraméthylthiurame

**HAF**: High Atlas Foundation

**ASTM**: American Society for Testing and Materials

**NO**: Naphthenic oil

**Cao**: castor oil

**Pcr**: partie pour cent de résine

## *Table de matières*

### **I. Les Polymères**

I.1	Introduction .....	4
I.2	Historique.....	4
I.3	Definitions.....	5
	. Monomères.....	5
	Polymère5	
I.4	Structure de polymère .....	5
	Polymères linéaires.....	5
	Polymère ramifié (Bidimensionnels).....	6
	Polymère réticulé (tridimensionnels) .....	6
I.5	Classification des Polymères .....	6
	Polymères naturels .....	6
	Polymères artificiels.....	7
	Polymères synthétique .....	7
I.6	Propriétés du polymère .....	7
	Propriétés physiques des polymères.....	7
	Propriétés Thermiques .....	7
I.7	Polymérisation .....	8
I.8	Methods de synthèses de polymères .....	8
	Polycondensation.....	8
	Polymérisation en chaîne.....	9
I.9	Types de réactions de polymérisation .....	10
	Polymérisation par addition .....	10
	Réactions de condensation.....	10
I.10	Procédés de polymérisation .....	11
	Polymérisation en masse .....	11
	Polymérisation en solution .....	11
	Polymérisation en émulsion .....	11
	Polymérisation En suspension .....	11
I.11	Avantages et les inconvénients.....	12
	Avantages.....	12
	Inconvénients.....	12

### **II les Plastifiants**

II.1	Introduction .....	11
II.2	Généralité sur le plastifiant.....	11
	Définitions.....	11

Principe de sélection .....	12
Principe d'action du plastifiant .....	13
Classification des plastifiants .....	13
<b>II.3 Type des plastifiants .....</b>	<b>14</b>
Esters de phtalates.....	14
Esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques : adipates, sébaçates, azélates, etc.....	15
Polyesters ou plastifiants polymériques.....	15
Autres plastifiants primaires.....	16
Plastifiants secondaires .....	16
Phosphates.....	16
<b>II.les Plastification .....</b>	<b>17</b>
Définition .....	17
Principe de la plastification.....	17
Type De Plastification .....	17
Théories de la plastification.....	18
<b>III Les Plastifiants naturels et synthétiques</b>	
<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>22</b>
Plastifiants naturels .....	22
<b>III.2 Plastifiants synthétiques.....</b>	<b>23</b>
Définition .....	23
Avantages des plastifiants synthétiques.....	23
L'effet des plastifiants naturels et synthétiques.....	23
<b>IV Les Expérimentale.....</b>	<b>26</b>
IV.1 But de l'expérience .....	26
IV.2 Matières premières.....	26
IV.3 Traitement .....	خطأ! الإشارة المرجعية غير معرفة.
<b>V Résultats et discussion .....</b>	<b>29</b>
V.1 Resultants et discussion.....	29
Conclusion.....	29

# Introduction générale

Un plastifiant est une substance incorporée dans un matériau pour augmenter sa flexibilité, sa maniabilité ou son extensibilité. Un plastifiant peut réduire la viscosité à l'état fondu, abaisser la température de la transition de second ordre ou abaisser le module d'élasticité du produit. Les plastifiants sont des substances organiques inertes à faible pression de vapeur, principalement des esters, qui réagissent physiquement avec les hauts polymères pour former une unité physique homogène, que ce soit par gonflement, dissolution ou autre. Actuellement, quelque 300 plastifiants sont fabriqués, dont au moins 100 ont une importance commerciale. [1]

Et le plastifiant est habituellement défini en termes des propriétés souhaitées d'un système de plastifiant polymère donné. Ainsi, pour les revêtements ou les films, il peut être défini comme un composé qui donne de la flexibilité, de la résistance aux chocs, etc. etc., ou du moins permet cela à des températures plus basses. Pour de nombreux plastiques moulés, extrudés et calandrés, il s'agit d'un composé qui confère un degré de flexibilité souhaitable sur une large plage de températures d'utilisation et abaisse le point de fragilité (température à laquelle le matériau devient cassant). [2]

Les plastifiants se répartissent généralement en plastifiants naturels (biodégradables) représentés dans les huiles végétales telles que l'huile de ricin et l'huile de tournesol... et les plastifiants synthétiques préparés à partir d'une base pétrolière (charbon, gaz naturel...)

Au cours des dernières années, une grande attention a été portée sur la recherche visant à remplacer les plastiques de base à base de pétrole, de manière rentable, par des matériaux biodégradables offrant des propriétés mécaniques compétitives. Les bio-polymères ont été considérés comme les matériaux les plus prometteurs à cet effet. Cependant, ils présentent généralement de mauvaises propriétés mécaniques en ce qui concerne l'aptitude au traitement et l'application finale, car les fragilités présentées lors du thermoformage peuvent limiter leur potentiel d'application. Afin de surmonter ce problème, des plastifiants sont ajoutés pour fournir la maniabilité nécessaire aux biopolymères. Cette classe de produits est devenue plus visible lorsque les additifs et plastifiants biodégradables sont également devenus le centre d'intérêt des spécialistes des matériaux. L'utilisation de plastifiants naturels et/ou biodégradables, à faible toxicité et bonne compatibilité avec plusieurs plastiques, résines, caoutchouc et élastomères en remplacement des plastifiants conventionnels, tels que les phtalates et autres plastifiants



conventionnels synthétiques, a attiré le marché parallèlement à la tendance mondiale croissante à l'utilisation de bio-polymères. [3]

Par conséquent, nous avons décidé d'étudier dans cette recherche un exemple (expérience) qui montre l'efficacité de chaque type de plastifiant (naturel et synthétique). Nous avons divisé la recherche en trois chapitres comme suit :

Dans le premier chapitre, nous avons abordé les concepts de base des polymères (définition du monomère et du polymère, classification des polymères, propriétés des polymères, polymérisation, méthodes et types de polymérisation...)

Dans le deuxième chapitre, nous avons abordé ce qu'on appelle les plastifiants (généralités sur les plastifiants, leurs types, plastification...)

Dans le dernier chapitre, nous avons abordé le concept de plastifiants naturels et synthétiques, ainsi que les sources de chacun des deux. Enfin, nous avons présenté une expérience pour comparer l'efficacité des plastifiants naturels et synthétiques.

# **Chapitre I :**

# **Les Polymères**

## I. Les Polymères

### I.1 Introduction

Les polymères sont de plus en plus présents dans la vie quotidienne. De tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, pour produire de l'énergie, pour construire, améliorer et agrémenter son habitat, pour se protéger et se vêtir, pour se déplacer et transporter, mais aussi pour décorer. Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux, permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun. L'utilisation de matériaux composites, préférentiellement aux matériaux traditionnels (polymères, céramiques, métaux, et alliages) se justifie par de meilleures propriétés spécifiques. . [4].

Le terme plastique est devenu le nom générique des composés organiques Macromoléculaires. Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leurs Aptitudes à être facilement mis en forme. Ces qualités sont liées à la structure qui se décline à différents niveaux : de l'agencement des différents atomes et groupes d'atomes qui constituent la molécule de polymère (macromolécule) jusqu'à celui du matériau constituant l'objet final. . [5].

### I.2 Historique

Le terme de polymère a été utilisé pour la première fois en 1832 par Jacob Jacobs Pericleus. Historiquement, les polymères naturels ont été utilisés par les humains sous la forme de matériaux ou de fibres de tissus. La rareté de certains chercheurs s'est mobilisée à la fin du XIXe (19) siècle, en convertissant chimiquement des polymères naturels et en générant des polymères synthétiques. Ainsi, ils ont créé une nitrocellulose (celluloïd, soie artificielle) pour remplacer la boutique de soie ivoire ... ou de nouvelles propriétés qui pourraient conduire à de nouvelles applications de matériaux (ébonite avec vulcanisation maximale du caoutchouc naturel).

Il a franchi une étape importante avec la production industrielle des premiers polymères synthétiques (bakélite et caoutchouc synthétique). Mais dans la théorie de Stodinger, sa diversité a augmenté de façon spectaculaire. L'utilisateur principal et la plupart des polymères vinyliques synthétiques utilisés aujourd'hui proviennent de son travail.

Les polymères ont été utilisés dans la décennie 1940-1950 pour remplacer de nombreux matériaux traditionnels. Ce processus n'est pas toujours fait avec le sérieux que vous méritez,

résultant en une réputation pour les antiquités de mauvaise qualité. La recherche dans les laboratoires industriels et académiques et de surmonter les principales lacunes des polymères, qui sont maintenant utilisés dans des applications plus sophistiquées dans les domaines de la technologie de pointe. [4]

### I.3 Définitions

#### . Monomères

Un monomère du grec « mono » une et « meros » partie, est un atome ou une partie molécule qui peut se lier chimiquement à d'autres monomères pour former un polymère. Le nombre d'unités monomères constitutive d'une chaîne de polymère est appelé degré de polymérisation. [6]

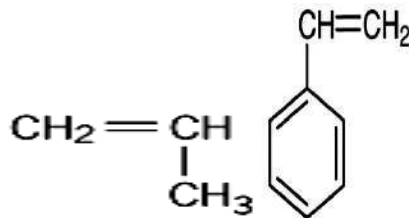


Figure I.1: Propylène Styrène [7]

#### Polymère

Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères. [4]

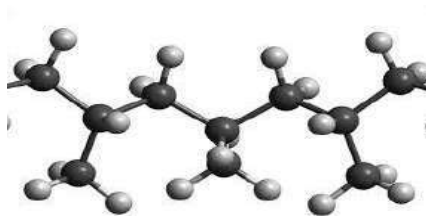
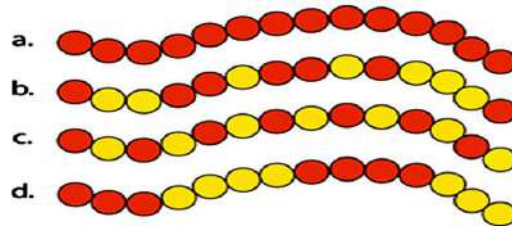


Figure I.2: polyéthylène. [7]

### I.4 Structure de polymère

#### Polymères linéaires

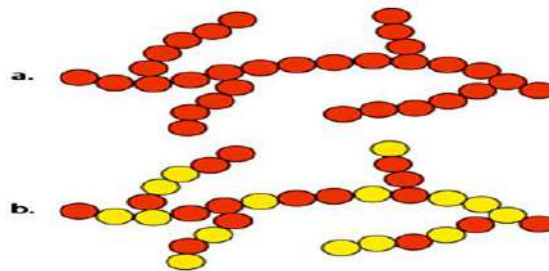
Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. [8]



**Figure I.3:**a. homopolymère, b. copolymère statistique, c. copolymère alterné, d.copolymère séquencé). [9]

## Polymère ramifié (Bidimensionnels)

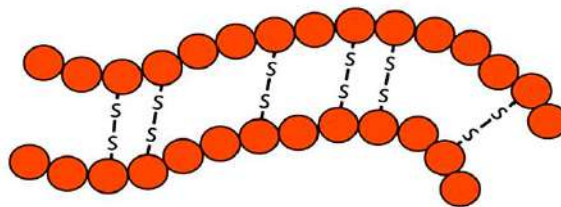
Les polymères ramifiés se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples. [10]



**Figure I.4:** Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b). [9]

## Polymère réticulé (tridimensionnels)

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau. [10]



**Figure I.5:** Polymère réticulé (tridimensionnels). [9]

## I.5 Classification des Polymères

### Polymères naturels

Les polymères naturels sont issus d'originalité végétal ou l'animal, par exemple le bois et le coton caoutchouc naturels sont les polymères naturels : amidon, protéines et cellulose. [4]

## **Polymères artificiels**

Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique. [4]

## **Polymères synthétique**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature, cependant on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [4]

## **I.6 Propriétés du polymère**

### **Propriétés physiques des polymères**

**La masse volumique :** La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion. En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone). [4]

### **Propriétés Thermiques**

Effet de la température sur l'état structural :  $T_g$ ,  $T_f$  :

Lorsque la température augmente, l'énergie thermique fournie aux molécules augmente. Le nombre de liaisons de faible intensité, Van der Waals diminue quand la température augmente ce qui libère les mouvements moléculaires.

Nous considérerons que la température de transition vitreuse d'un matériau  $T_g$ , est la température en-dessous de laquelle les molécules ont une faible mobilité relative ou autrement dit, à la plus grande modification de la capacité de déformation. La température  $T_g$  est habituellement utilisée pour les phases totalement ou partiellement amorphes telles que les verres et les plastiques. Les polymères thermoplastiques (non-réticulés) sont complexes car, en plus de posséder une température de fusion,  $T_f$ , au-dessus de laquelle leur structure cristalline disparaît, de tels plastiques ont une seconde température, plus basse,  $T_g$  en-dessous de laquelle ils deviennent rigides et cassants, et peuvent fissurer ou se briser en éclats.

Au-dessus de  $T_g$ , les liaisons secondaires (Van der Waals) non-covalentes entre les chaînes des polymères deviennent faibles en comparaison de l'agitation thermique, et le polymère devient souple et capable de se déformer élastiquement ou plastiquement sans rupture. Ce comportement est l'une des propriétés qui rendent la plupart des plastiques si utiles. Un tel comportement n'existe pas pour les plastiques thermodurcissables réticulés qui, une fois fabriqués, le sont de manière irréversible et se briseront en éclats plutôt que se déformer, sans jamais redevenir plastiques ni fondre en étant chauffés. [11]

### I.7 Polymérisation

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). [12]

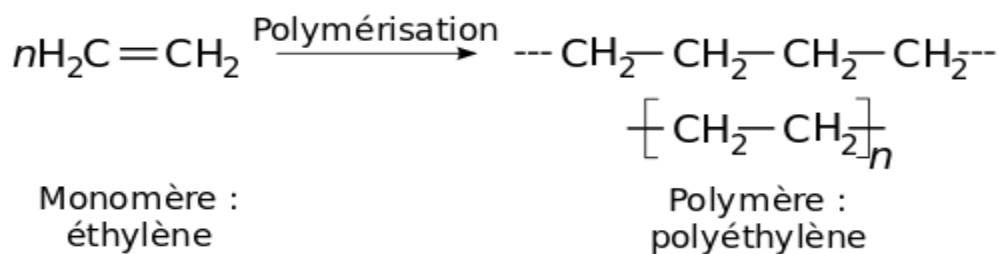


Figure I.6: les réactions de polymérisation. [13]

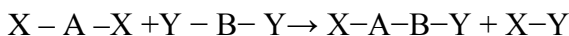
### I.8 Methods de synthèses de polymères

Les polymères synthétisés sont préparés à partir de molécules de faible masse moléculaire par deux procédés:

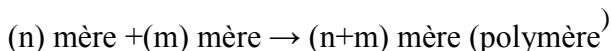
#### Polycondensation

La polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réaction par étapes, entre les formations chimique réactives portée par les molécules monomère ou polymère. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère ...).La formation de macromolécule résulte de réaction successive entre deux formation chimique (X, Y) portées par des molécules (Espace\_réservé2)comportant au moins deux fonction chimique: [14]

Les réactions où les monomères réagissent sans élimination de molécules, sont appelées réactions de polyaddition

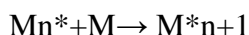


monomère + monomère → dimère bi fonctionnel



### Polymérisation en chaîne

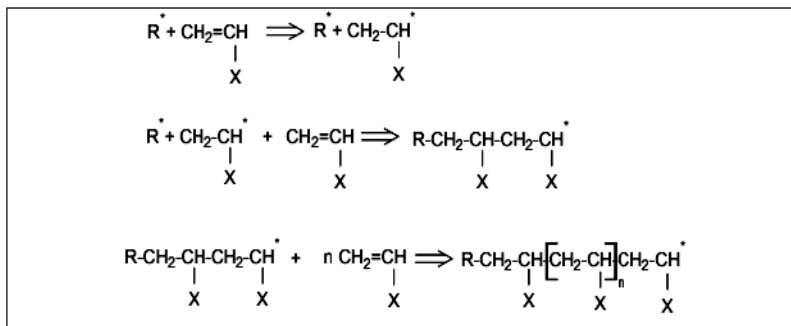
La polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance. Sion appelle M\* une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :



Le signe étoile indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, causant ainsi une augmentation de la taille de la chaîne. On rappelle que l'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif. [15]

#### 1.8.1.1 Polymérisation radicalaire:

Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs R\* très réactifs (radicaux, anions, cations). Ces centres actifs additionnent, en un laps de temps très court (généralement inférieur à la seconde), un grand nombre de monomères (10<sup>3</sup> à 10<sup>5</sup> molécules par seconde). La figure 6 montre un processus explicatif d'une réaction en chaîne. [15]



**Figure I.7 :** processus d'une réaction en chaîne. [16]



### ***1.8.1.2 Polymérisation ionique***

Dans ce type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la polymérisation anionique et la polymérisation cationique.

### ***1.8.1.3 Polymérisation anionique***

La polymérisation anionique contrôle la croissance des chaînes et leur architecture à travers

- (1) une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes
- (2) la croissance simultanée de toutes les chaînes
- (3) la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les Polymérisations radicalaires.

### ***1.8.1.4 Polymérisation cationique***

La polymérisation cationique est une réaction cinétique en chaînes qui se produit sous l'action d'un amorceur acide et d'un centre actif porteur d'une charge positive, généralement associé à un contre ion négatif. Les amorceurs utilisés peuvent être des acides portiques, des acides de Lewis et de leurs sels. Les centres actifs sont des électrophiles et sont choisis selon la nature chimique du monomère

## **I.9 Types de réactions de polymérisation**

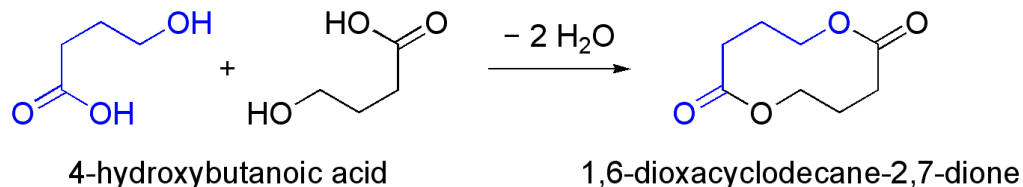
### **Polymérisation par addition**

Molécule de monomère dans son ensemble deviennent un segment du polymère. Les polymères d'addition se forment via plusieurs mécanismes différents, notamment les polymérisations radicalaires, les polymérisations anioniques, les polymérisations cationiques, etc. Les polymères courants formés grâce à des réactions de polymérisation par addition comprennent les polyoléfines, le polystyrène et le polychlorure de vinyle. [17]

### **Réactions de condensation**

Un polymère et une molécule de sous-produit, telle que l'eau ou HCl, se forment conjointement lorsque les monomères se rejoignent. Si les monomères comportent deux groupes fonctionnels réactifs ou davantage, une quantité accrue de polymères ramifiés est obtenue. Les réactions de condensation sont communément décrites comme des polymérisations par étapes, elles produisent initialement des dimères, puis des trimères, pour aboutir à des oligomères à chaîne

plus longue. Les polymères courants formés par des réactions de condensation comprennent les polyamides, le polyester et le polycarbonate. [18]



**Figure I.8 :** les réactions de condensation. [19]

### I.10 Procédés de polymérisation

Il existe quatre (4) procédés de polymérisation

#### **Polymérisation en masse**

Dans ce cas il n'y ni solvant, ni diluant. Le monomère est directement polymérisé sous l'action de la chaleur, de radiations ou d'un amorceur. On a une augmentation de la viscosité de la chaleur et consommation du monomère. Le milieu peut alors se solidifier ou précipiter à partir d'un certain degré de polymérisation], si le polymère n'est pas soluble dans son monomère. [20]

#### **Polymérisation en solution**

Est une méthode de polymérisation industrielle. Dans cette procédure, un monomère est dissous dans un solvant non réactif qui contient un catalyseur ou un initiateur. a réaction aboutit à un polymère également soluble dans le solvant choisi. La chaleur dégagée par la réaction est absorbée par le solvant, et ainsi la vitesse de réaction est réduite. De plus, la viscosité du mélange réactionnel est réduite, ne permettant pas l'auto- accélération à des concentrations élevées en monomères [21]

#### **Polymérisation en émulsion**

Il est un type de polymérisation en chaîne radical dans lequel l'environnement de réaction Il est d'abord constitué d'un monomère, un solvant (En général, eau) Et agent tensio-actif. L'agent tensioactif a pour but de stabiliser la formation de petites gouttelettes de monomères, qui forment la phase système dispersé, tandis que le solvant aqueux formant la phase continue. Le monomère non soluble dans l'eau, mais il est l'initiateur. Ils peuvent également être présents des agents émulsifiants ou stabilisants, tels que alcool polyvinylique ou hydroxyéthyl. [22]

#### **Polymérisation En suspension**

C'est un procédé de polymérisation radicalaire hétérogène qui utilise une agitation mécanique pour mélanger un monomère ou un mélange de monomères dans une phase liquide , telle que

l'eau, tandis que les monomères polymérisent, formant des sphères de polymère. Les gouttelettes de monomère (taille de l'ordre de 10-1000  $\mu\text{m}$ ) sont mises en suspension dans la phase liquide. Les gouttelettes de monomère individuelles peuvent être considérées comme subissant une polymérisation en masse. La phase liquide à l'extérieur de ces gouttelettes aide à une meilleure conduction de la chaleur et tempère ainsi l'augmentation de la température. . [23]

### I.11 Avantages et les inconvénients

#### Avantages

- Les vitesses de réaction sont élevées
- Bonne maîtrise de la température de réaction
- Le degré de polymérisation est grand, masses moléculaires élevées
- On obtient des chaînes isolées et une émulsion stable de fines particules qui peuvent être utilisées en l'état ou coagulées

#### Inconvénients

- Le polymère peut être difficile à séparer du tensioactif. [24]

# **Chapitre II :**

## **Les Plastifiants**

### II. Les Plastifiants

#### II.1 Introduction

Les Plastifiants se présentent généralement sous forme liquide plus au moins fluide, à température d'ébullition élevée, et sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis. Les principaux sont les phtalates organiques. Ils sont utilisés à un taux de 50 % en moyenne pour les produits souples. Le rôle du plastifiant est de diminuer les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. Cela permet d'abaisser la température de transition vitreuse du PVC (78 ° C pour le PVC poudre) et d'obtenir un comportement souple et une meilleure résistance au choc, à température ambiante. Les plastifiants peuvent être internes ou externes, les plastifiants externes interagissent avec les chaînes du polymère mais ne sont pas chimiquement liés. Ils peuvent donc être facilement perdus par évaporation, migration, extraction. Au contraire, les plastifiants internes font partie inhérente de la molécule du polymère. Les interactions intermoléculaires entre les chaînes du polymère diminuent avec l'augmentation du plastifiant.

#### II.2 Généralité sur le plastifiant

##### Définitions

**Un plastifiant** : est une molécule ou un oligomère, à l'état solide ou à l'état liquide plus ou moins visqueux, ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients et/ou plus faciles à manipuler .un plastifiant

- Rend le plastique souple et flexible. Il abaisse la température de transition vitreuse du matériau... [25]

Les plastifiants sont divisés en plastifiants internes et plastifiants externes :

**Plastifiant interne:** Le second monomère est introduit lors de la polymérisation du polymère. Etant donné que le second monomère est copolymères dans la structure moléculaire du polymère, la cristallinité de la chaîne moléculaire du polymère est réduite. Un autre type de plastification interne est l'introduction de branches (ou de substituants ou de branches greffées) sur les chaînes moléculaires du polymère. Les branches peuvent réduire l'interaction entre la chaîne de polymère et la chaîne, augmentant ainsi la plasticité du plastique. Etant donné que le second monomère présente une combinaison stable de liaisons chimiques avec le segment de chaîne polymère, il n'est pas extrait par le milieu mais, eu égard au procédé et au coût, la plage

de températures d'utilisation du plastifiant interne est relativement étroite et doit être ajoutée pendant le cycle de traitement. Procédé de polymérisation. Habituellement utilisé uniquement dans les produits en plastique légèrement flexibles. [26]

**Plastifiants externes:** C'est la méthode de plastification la plus couramment utilisée car les plastifiants liquides à faible coût donnent au formateur la liberté de développer des formulations pour une gamme de produits (de semi-rigide à très flexible selon la quantité). Les plastifiants externes les plus largement utilisés comprennent les esters formés à partir de la réaction d'acides ou d'anhydrides d'acides avec des alcools. Il existe deux grands groupes de plastifiants externes :

**Plastifiant primaire :** améliore l'allongement, la douceur et la flexibilité du polymère. Ils sont hautement compatibles avec les polymères et peuvent être ajoutés en grande quantité. Par exemple : jusqu'à 50 % des gants en vinyle sont composés de plastifiants, ce qui rend le PVC suffisamment souple et doux à porter. [27]

**Un plastifiant secondaire :** est un plastifiant qui ne peut généralement pas être utilisé comme seul plastifiant dans un polymère plastifié. Les plastifiants secondaires peuvent avoir une compatibilité limitée avec le polymère et/ou une volatilité élevée. Ils peuvent ou non contenir des groupes fonctionnels qui leur permettent de solvater le polymère aux températures de traitement.

Les plastifiants secondaires sont diversement utilisés pour :

1. Réduction des coûts
2. Réduction de la viscosité
3. Amélioration de la solvabilité
4. Augmentation du pouvoir lubrifiant de surface, et
5. Amélioration des propriétés à basse température [27]

### Principe de sélection

Des plastifiants sont généralement choisis sur la base des critères suivants :

1. Compatibilité du plastifiant avec le polymère concerné.
2. Caractéristiques de transformations.
3. Les propriétés thermiques, électriques et mécaniques désirées du produit fini.
4. Résistance à l'eau, produits chimiques, rayonnement solaire, intempéries, saleté, micro organismes.
5. - Effets de plastifiant sur les propriétés rhéologiques du polymère.

### 6. - Toxicités, et coûts. [28]

#### **Principe d'action du plastifiant**

Les plastifiants habituellement à faible poids moléculaire. Ils forment les liaisons secondaires entre les chaînes de polymère et augmentent ainsi la distance intermoléculaire des chaînes de polymère. En d'autres termes, ils ont écarté les chaînes de polymère à part. Pour cette raison, les plastifiants réduisent les forces latérales de liaison covalente des chaînes et établissent plus de mobilité pour les macromolécules. En conséquence, un matériel plus mou et plus facilement déformable est obtenu. Pour les polymères cristallins, la région cristalline reste inchangée, parce que les plastifiants occupent seulement les régions amorphes des polymères. Les plastifiants réduisent le module, la résistance à la traction, la dureté, la densité, la température de transition vitreuse, la charge électrostatique et la résistivité volumique d'un polymère. [28]

#### **Classification des plastifiants**

Le but de toute classification est tel qu'il organise notre peuvent être mémorisés et leurs relations peuvent être comprises plus facilement pour un objectif spécifique La classification nous aide à faire face à la complexité. Il y a trop objets à considérer individuellement. Si nous pouvons trouver des propriétés ou des comportements communs entre eux, nous pouvons faire des classes significatives pour nous aider à organiser nos connaissances et simplifier notre processus de prise de décision.

Les plastifiants sont généralement classés en fonction de leur composition chimique car ils est plus facile de comprendre l'influence des éléments structuraux (par exemple, différents plastifiants et leurs effet sur les matériaux qui les contiennent. Pour cette raison, nous regroupons également les plastifiants. par famille (ou catégorie) chimique comme les esters, les phtalates, les paraffines chlorées. Il est important de considérer que la classification devrait aider à extraire une vérité objective plutôt que d'être utilisé pour des simplifications grossières. Par exemple, regrouper les paraffines selon la longueur de leur chaîne carbonée et leur concentration en chlore aident à comprendre leur impact écologique. la catégorisation appropriée de l'information et de la littérature sur le sujet. De la même manière, l'étude du taux de migration des phtalates alcools dans un séries homologues de phtalates, adipates, etc.) sur les propriétés des ayant différents alcools ou de leurs solubilités dans différents solvants permet de formuler de meilleurs produits. D'autre part, appelle à l'élimination de l'ensemble du groupe de plastifiants sans comprendre les

avantages ou les inconvénients donnés par les propriétés des membres individuels du groupe est une simplification grossière qui devrait n'ont pas leur place dans la science.

Montre que les plastifiants affectent différentes propriétés physiques et chimiques de matériaux. Il est très probable que dans de nombreuses applications, un concepteur de produit ait l'intention de modifier les propriétés du matériau dans une certaine direction qui rend obligatoire la sélection d'un plastifiant particulier. [29]

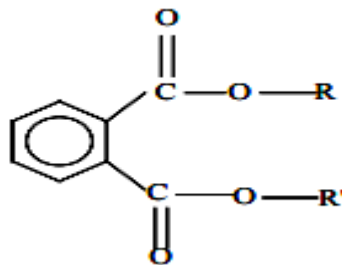
### II.3 Type des plastifiants

Le but d'utiliser un plastifiant est de minimiser les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. L'ajout du plastifiant fait crier un volume libre dans le polymère qu'il l'occupe après son incorporation, provoque un abaissement de Tg (donc faciliter la mobilité des chaînes moléculaires et passage de la phase rigide à la phase plastique). Il existe de nombreuses familles de plastifiant :

#### Esters de phtalates

Il est préparé par l'estérification de la molène à partir d'un alcool monohydrate avec Une mole d'anhydride phtalique. Bien que les esters de phtalate puissent être préparés à partir de nombreux Divers alcools, le groupe d'alcools utilisés pour fabriquer des plastifiants pour les applications PVC sont Il est généralement limité aux alcools en C4 à C13. Esters de phtalates préparés à partir d'alcools inférieurs à C4 Très volatil, alors que les esters de phtalates préparés à partir d'alcools supérieurs à C13 sont limités Compatibilité.

De nombreux phtalates commerciaux sont préparés à l'aide d'un mélange de monomères des alcools, tels que le butanol avec le 2-éthylhexanol, ou une combinaison d'heptanol linéaire, de Nonnos, et undécanol, etc. Di-2-éthylhexylphtalate (DOP). [30]



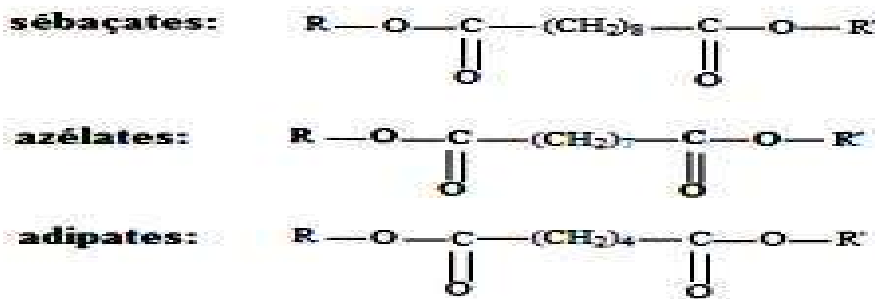
**Figure II.9:** Formule chimique des phtalates. [30]



### Esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques : adipates, sébaçates, azélates, etc.

La linéarité d'une partie de la chaîne carbonée de ces esters se traduit par une amélioration des caractéristiques aux basses températures des produits plastifiés. Il existe toute une série de ces esters, en particulier les adipates, fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des mono alcools linéaires ou non. Ces plastifiants sont toujours considérés comme des spécialités (à cause de leur coût) et utilisés, en association avec des phtalates, pour obtenir les caractéristiques requises aux basses températures.

Leur compatibilité avec le PVC est d'ailleurs limitée quand ils sont utilisés seuls. [31]



**Figure II.10 :** Représenter Esters d'acides aliphatiques di-carboxyliques : adipates, sébaçates, azélates. [31]

### Polyesters ou plastifiants polymériques

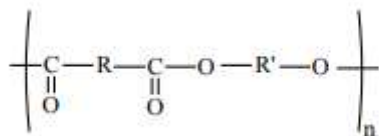
Ce sont les produits de la réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont des polyadipates de glycol, de masses moléculaires variées (de 800 à 10 000).

La volatilité de ces produits est, bien entendu, fonction de leur

Masse moléculaire. Plus celle-ci est élevée, plus faible sera leur perte par évaporation à une température donnée.

Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en œuvre, ne s'utilisent que dans les applications pour températures élevées, où ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés.

Leur excellente résistance à l'extraction par les solvants et l'eau savonneuse augmente avec leur masse moléculaire. [31]



**Figure II.11:** Formule chimique de polyadipates de glycol. [31]

### Autres plastifiants primaires

Comme il a été dit, de nombreuses substances sont utilisables en tant que plastifiants, ou l'ont été quand leur prix les rendait attrayantes pour le formulateur.

Elles sont, le plus souvent, du type diester – obtenu par réaction soit d'un monoalcools sur un diacide, soit d'un dialcool sur un monoacide, par exemple le benzoate de glycol ou l'iso butyrate. On trouve aussi d'autres esters :

1. Des mono esters (oléates, palmitates, pèlargonates).
2. Des tris ou polyesters (trimellitates et pyromellitates pour les hautes températures, citrates, pentaérythrates...)... [31]

### Plastifiants secondaires

Ce sont des produits qui, employés seuls, conduisent à des polymères plastifiés ayant des performances médiocres.

Leur principal inconvénient est une compatibilité très limitée qui se traduit par de l'exsudation. Cela peut être, en partie, pallié par l'addition d'un plastifiant primaire qui augmente la compatibilité du plastifiant secondaire. [31]

### Phosphates

Très utilisées dans les anciennes formulations du PVC, les orthophosphates d'alkyle ou (et) d'aryle sont souvent mixtes. Le plus ancien est le phosphate de tricrésyle mais les phosphates de diphényl-octyle (ou de diphényl-isodécyle) sont, en général, préférés car ils confèrent de bonnes performances à froid. Leur utilisation quasi unique exploite leur excellente résistance à la propagation de la flamme par formation d'une couche carbonée isolant la zone ignée de l'air ambiant. Pour augmenter l'effet ignifugeant, on peut utiliser des alcools chlorés estérifiant l'acide ortho phosphorique... [32]

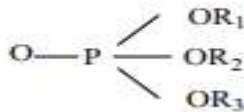


Figure II.12 : Formule générale des phosphates. [32]

### II.4 Plastification

#### Définition

La plastification, en général, fait référence à une modification des propriétés thermiques et mécaniques d'un polymère donné qui implique : [33]

- a. Une diminution de la rigidité à température ambiante.
- b. Abaissement de la température, auquel des déformations substantielles peuvent être effectuées avec des forces pas trop importantes.
- c. Augmentation de l'allongement à la rupture à température ambiante.
- d. Augmentation de la ténacité (résistance aux chocs) jusqu'à la température de service la plus basse.

Ces effets peuvent être obtenus :

1. En mélangeant le polymère donné avec un composé de bas poids moléculaire ou avec d'autres polymères
2. En introduisant dans le polymère d'origine un Co-monomère qui réduit la cristallisation et augmente la flexibilité de la chaîne.

#### Principe de la plastification

Les plastifiants peuvent être divisés en deux types, plastifiant interne et plastifiant externe, selon leur principe d'action et leur mode d'action :

Plastification interne: copolymérisation séquencée ou Copolymérisée greffée de molécules monomères hétérogènes, réduisant ainsi l'attraction intermoléculaire, telle que la copolymérisation de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle

Plastification externe: à l'aide de substances de faible poids moléculaire dotées d'un pouvoir de solvation, elles sont incorporées aux molécules de résine pour augmenter la distance entre les molécules de manière à réduire la force intermoléculaire entre les molécules de résine. En raison de la plastification, la force d'attraction intermoléculaire diminue. Ramollit la résine plastifiée tout en abaissant la température de traitement de la résine. [34]

#### Type De Plastification

**La plastification à chaud ou en capsulage** : à chaud est un système de chauffe consistant à recouvrir complètement un document recto/verso d'une pellicule plastique chauffée par des rouleaux chauffants ou des sabots chauffants. Cette technique fera réagir la colle adhésive et permettra de rendre étanche votre document lui assurant ainsi protection et mise en valeur. Ainsi

plastifié, votre document, affiche, bannière, poster ou flyer pourra être utilisé à l'extérieur sans risque de dégradations naturelles.[35].

**La plastification à froid ou en capsulage à froid** : est une technique qui consiste également à recouvrir un document recto/verso d'une pellicule plastique plus ou moins épaisse selon la rigidité recherchée et de manière complète. Cependant la pochette ou le film utilisé pour un en capsulage à froid sera constitué d'un côté adhésif sensible à la pression. C'est seulement la pression du rouleau qui va faire adhérer le plastique au document. Cette technique permet aussi de rendre étanche votre document lui assurant ainsi protection et mise en valeur. Ainsi plastifié, votre document, affiche, menus, notices ou prospectus pourra être utilisé à l'extérieur sans risque de dégradations naturelles. [35]

### **Théories de la plastification**

La compréhension du mécanisme de plastification s'est affinée au cours du temps, mais nombreux phénomènes ne sont encore que partiellement quantifiés. Cela tient à ce que les polymères qui fixent les molécules relativement simples des plastifiants sont des ensembles complexes comportant, dans le cas des polymères semi cristallins, des domaines cristallins et des domaines amorphes qui réagissent différemment vis-à-vis des plastifiants .Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action de plastifiants .[36]

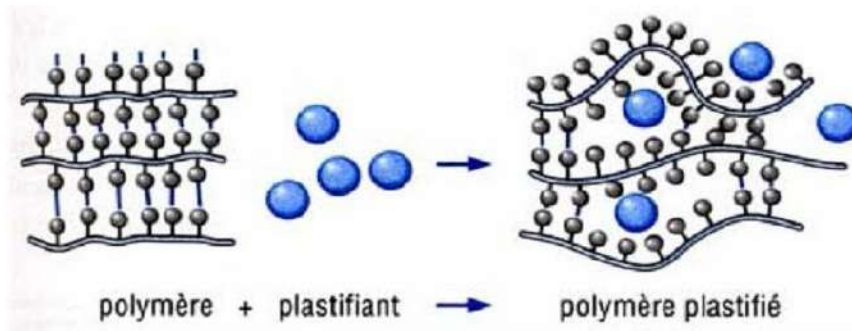
#### ***II.4.4.1 théorie de la lubrification***

Le plastifiant permet de lubrifier le mouvement des molécules, grâce au glissement des molécules les unes par rapport aux autres, ce qui réduit par conséquent la friction intermoléculaire entre les chaînes du polymère. [36]

#### ***II.4.4.2 Théorie de gels***

L'organisation des groupements polaires du plastifiant et les chaînes macromoléculaires du polymère peut générer des dipôles. Dans l'ensemble, il existe des zones non-polaires et polaires, cette dernière permet de concevoir une structure gel polymère, responsable d'un fluide visqueux. La structure tridimensionnelle du gel formé est régie par un processus de solvation – désolvation, c'est-à-dire une rupture temporaire d'interactions polymère/polymère par l'introduction du plastifiant et par un mécanisme statique, c'est-à-dire que le temps d'association plastifiant/polymère doit être suffisamment long par rapport à l'échelle du mouvement des

chaînes .La théorie empirique de Moorhead (1962) est basée sur la formation de gel par les phénomènes décrits précédemment[37].



**Figure II.13 :** Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire. [37]

### II.4.4.3 Théorie du volume Libre

Basée sur l'analyse des différentes propriétés des polymères, comme la température de transition vitreuse des polymères. Le volume libre est défini comme l'espace interne disponible dans le polymère pour permettre le mouvement des chaînes de polymère dans toutes les directions avoisinant la Tg du polymère. Les facteurs provoquant la plastification sont nombreux. [37].

Le Tableau Répertorie les principaux paramètres influençant le phénomène et les conséquences engendrées :

**Table II.14:** Facteurs influençant le phénomène de plastification. [37]

Facteurs	Conséquences
<b>Groupes fonctionnels</b>	Bonne compatibilité résulte d'une attraction mutuelle entre le polymère/le plastifiant
<b>Groupes terminaux, diminution de la masse molaire du polymère, température</b>	Augmentation du mouvement des segments de la chaîne principale et des chaînes latérales
<b>Plastifiants Agents gélifiants</b>	

Afin d'éviter tout phénomène de migration entre le plastifiant et le polymère, il est nécessaire d'avoir une bonne compatibilité entre les deux. Cette compatibilité s'effectue au travers de

nombreux groupes fonctionnels permettant l'attraction mutuelle entre le polymère et le plastifiant. Le nombre élevé des chaînes latérales et des segments dans la chaîne principale favorise les théories de la plastification interne. [37].

### ***II.4.4.4 Théorie mécanistique***

Enfin, on a proposé une synthèse des théories précédentes en incluant un concept cinétique (théorie mécanistique). Le polymère plastifié est en équilibre dynamique résultant d'une solvatisation et d'une désolvatation du plastifiant sur certains sites sensibles de la chaîne du polymère et peut donc être considéré comme une solution solide. Ce concept a donné naissance à une approche thermodynamique de la plastification faisant appel à des notions de pression interne, de paramètre de solubilité et de densité d'énergie de cohésion pour expliquer certaines des propriétés des plastifiants vis-à-vis du polymère. [37].

# **Chapitre III : les Plastifiants naturels et synthétiques**

### III. Plastifiants naturels et synthétiques

#### III.1 Introduction

Les plastifiants sont une classe importante de composés non volatils de faible poids moléculaire qui sont largement utilisés dans les industries des polymères en tant qu'additifs. Le rôle principal de ces matériaux est d'améliorer la flexibilité et la rigidité des polymères en abaissant la température. Le Conseil IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée) définit un plastifiant comme une substance incorporée dans un matériau (généralement un plastique ou un élastomère) qui « réduit la contrainte, la rigidité, la densité et la viscosité du polymère, tout en augmentant la chaîne, la flexibilité et la résistance à la rupture du polymère, ces plastifiants sont généralement préparés à partir de matériaux naturels ou synthétiques. [38]

##### III.1.1.1 *Plastifiants naturels*

##### III.1.1.2 *Définition*

Ce groupe comprend les huiles végétales, les époxydes de triglycérides de l'huile de soja les époxydes se triglycérides, l'huile de lin de ricin, l'huile de tournesol et les esters d'acides gras. [38]

##### III.1.1.3 *Source de plastifiant naturels*

Les huiles végétales représentent une voie prometteuse pour la production de plastifiants naturels, qui sont principalement constitués de triglycérides, constitués de glycérol et de divers acides gras, et les triglycérides ont une spécificité qui consiste en deux sites actifs : le groupement ester et la double liaison, Le groupe ester est constitué d'acides gras qui peuvent être estérifiés et utilisés comme plastifiant. Le site actif de la double liaison peut être utilisé après avoir traversé l'époxydation. [39]

##### III.1.1.4 *Avantages des plastifiants naturels*

- les plastifiants naturels ont une faible toxicité
- les plastifiants naturels ont une immigration
- les plastifiants naturels est biodégradable
- les huiles végétales de soja, de lin, de palmier de ricin sont de bonnes et efficaces sources de plastifiants
- soluble dans les hydrocarbures organiques. [38]



### III.2 Plastifiants synthétiques

#### III.2.1.1 Définition

Le plastifiant synthétique est préparé à partir d'une base pétrolière (pétrole brut, gaz naturel, charbon. Il est généralement ajouté aux polymères tels que les plastiques et le caoutchouc, Les plastifiants artificiels sont répartis dans les catégories suivantes selon leur composition esters, phtalates, esters d'acides gras, ester phosphate polyesters, époxyde .[40]

#### III.2.1.2 Avantages des plastifiants synthétiques

Les phtalates sont utilisés dans les produits en PVC souple, qui sont des phtalates de poids moléculaire plus élevé et sont donc plus durables, moins solubles et ont également des taux de migration. De plus, c'est un plastifiant avec de faibles niveaux de transmission et une faible toxicité.

#### III.2.1.3 L'effet des plastifiants naturels et synthétiques

Les plastifiants sont connus depuis longtemps pour leur efficacité dans la production de plastiques flexibles pour des applications allant de l'industrie automobile aux produits médicaux et de consommation. L'industrie des plastifiants s'est développée avec l'utilisation des plastiques dans le monde entier. Mais cela ne dispense pas de prêter attention aux défis auxquels le monde est confronté du fait de l'utilisation de ces matériaux, notamment : [41]

- Risques pour la santé, y compris ceux liés à l'approvisionnement en sang dans le corps résultant de l'exposition à certains plastifiants tels que les phtalates utilisés dans les plastiques médicaux.
- Les plastifiants donnent de la souplesse au plastique d'une part, mais conduisent à une détérioration de ses propriétés thermomécaniques d'autre part.
- La plupart des jouets pour enfants sont en plastique et le contact des enfants avec des jouets peut causer des problèmes de santé.
- Le dysfonctionnement du système reproducteur humain et de la fonction hormonale dans le corps humain ainsi que l'obstruction bronchique chez les enfants sont directement liés à la quantité de substances émettant des plastifiants présentes dans la maison.

Certaines études ont confirmé que les plastifiants naturels idéaux devraient être non toxiques, très résistants à la lixiviation, miscibles, efficaces et relativement peu coûteux. Les plastifiants naturels tels que les huiles végétales époxydes, les cardinaux, les citrates et les esters

isosorbides sont dérivés de modifications supplémentaires d'huiles, de triglycérides, d'amidon, de cellulose, d'acides citriques et de glycérol. Au moyen de sources de biomasse, on obtient des huiles et des triglycérides à partir de plantes oléiques, de l'amidon et de la cellulose à partir de céréales et des acides citriques à partir d'agrumes. Les plastifiants au citrate ont une bonne miscibilité, sont biodégradables, résistent à la lixiviation et à l'eau et ont une utilisation légale en tant qu'additifs. Il a été signalé que la demande de bio plastifiants est passée de 887 kT en 2016 à 1 900 kT en 2025, avec des revenus correspondants de 1 124 millions de dollars US en 2016 à 2 683,7 millions de dollars US d'ici 2025. . [42]

**Chapitre IV : Les Expérimentale**

### IV Les Expérimentales

#### IV.1 But de l'expérience

Dans cette expérience, ils ont utilisé l'huile de ricin comme plastifiant dans un composé de caoutchouc naturel typique contenant 45 Pcr de noir de carbone. Les propriétés mécaniques et les propriétés thermiques de ces composés ont été comparées à celles du composé témoin contenant de l'huile naphthénique. [43]

#### IV.2 Méthodes premières

1. Caoutchouc naturel: est une matière naturelle d'origine végétale, provenant de la transformation du latex de l'arbre hévéa.
2. Oxyde de zinc, acide stéarique, Méta zinc et Soufre
3. Disulfure de mercaptobenzthiazyle (MBTS) et disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD), Soufre, Noir de carbone (HAF N -330)
4. Huile naphthénique:Le pétrole brut est extrait Ses spécifications incluent : gravité spécifique 0,98, point d'aniline 78°C, constante gravitationnelle de viscosité 0,87.
5. L'huile de ricin est une huile végétale. Il est obtenu à partir des graines de la graine de ricin (*Ricinus communis*).est une huile incolore avec une viscosité comparativement plus élevée. Une grande partie des acides gras présents est l'acide récinoléique (acide 12-hydroxyoctadéca-9-énoïque), qui confère à l'huile une viscosité plus élevée. La composition en acides gras est palmitique 2%, stéarique 2%, oléique 5%, linoléique 7%, linoléique 2% et récinoléique 82%. [43]

#### IV.3 Treatment

Les mélanges sont placés dans une installation de malaxage à deux cylindres de taille laboratoire (16 cm x 33 cm). les ingrédients ci-dessus De sorte que nous mettons dans le premier cylindre tous les ingrédients de manière égale sauf l'huile de naphthène et ajoutons de l'huile de ricin en double quantité à chaque fois, et mettons dans le deuxième cylindre tous les ingrédients de manière égale sauf l'huile de ricin et ajoutons de l'huile de naphthène en double quantité pour chaque temps et la durée estimée de l'expérience est de 18 minutes. [43]

La formule des mélanges est donnée dans le tableau suivant :

**Table IV.2:** Formulation des mélanges. [43]

Ingrédients	NOMBRE MIXTE										
	C0	C2	C4	C6	C8	C10	N0	N2	N4	N6	N10
Caoutchouc naturel	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Oxyde de zinc	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
acide stéarique	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Vulcanox HS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Vulcanox 4020	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
MBTS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
HAF	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
huile de castor	0	2	4	6	8	10	-	-	-	-	-
Huile naphénique	-	-	-	-	-	-	2	4	6	8	10
Soufre	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

Propriétés de durcissement déterminées à 150°C et la résistance à la traction et à la déchirure est mesurée selon ASTM D 412 et ASTM D 624. La dureté des échantillons a été déterminée à l'aide de Zwick 3114.



**Figure IV.14:** Appareil de dureté. [44]

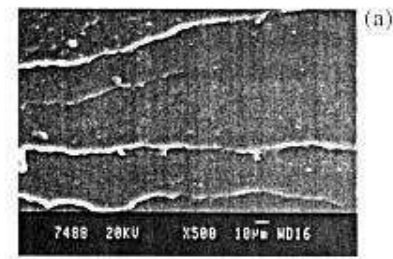
Les résistances à la flexion des vulcanisats ont été déterminées à l'aide d'une machine de flexion Wallace De Mattia selon la norme ASTM D 430-57 T

L'accumulation de chaleur a été testée à l'aide d'un flexomètre Goodrich selon la méthode A ASTM D 623-78.

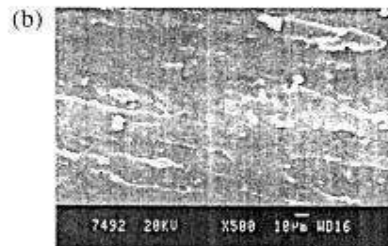
**Chapitre V: Résultats et discussion**

### V.1 Resultants ET discussion

Les figures(15) et (16) donnent les photomicrographies SEM de la surface brisée d'éprouvettes de traction contenant 4 phr d'huile de ricin et d'huile naphénique, respectivement. Dans le cas du mélange d'huile de ricin, des fissures majeures sont visibles. Cela suggère que plusieurs fissures sont initiées à partir d'emplacements différents et qu'elles se propagent à travers la masse, entraînant une fracture prématurée. Dans le cas d'un mélange d'huiles naphéniques, le schéma de fissure est différent, sans chemin de fissure majeur. La présence de multiples fissures mineures qui ne se propagent pas à travers la surface suggère une propagation restreinte des fissures. Ceci est en accord avec la résistance à la traction supérieure observée des mélanges d'huiles naphéniques. La différence dans les modes de rupture peut provenir de la différence dans les densités de réticulation des deux ensembles de mélanges. [43]



**Figure V.15 :** Photomicrographie SEM de mélange d'huile de ricin à dans du caoutchouc naturel à (4 Pcr) de concentration. [43]



**Figure V.16 :** Photomicrographie SEM de mélange d'huile naphénique à (4 Pcr) dans du caoutchouc naturel à de Concentration. [43]

Les figures (17) et (18) comparent le module et l'allongement à la rupture des vulcanisats. Le module des mélanges d'huile de ricin s'avère être presque égal à celui du mélange témoin alors

que l'allongement à la rupture est plus faible. L'évolution dans le cas de l'allongement à la rupture est en accord avec les valeurs de traction observées. [43]

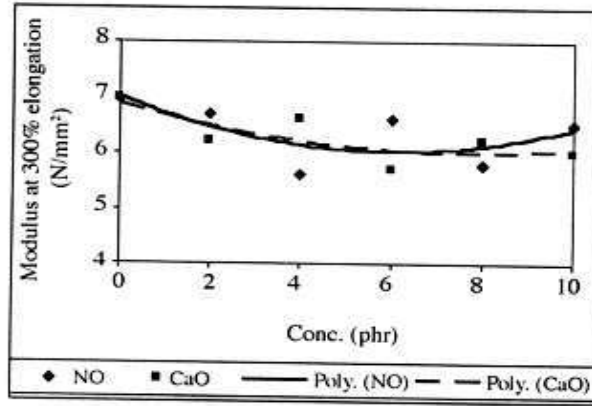


Figure V 17 : Variation du module à 300 % d'allongement (N/mm2) avec teneur en plastifiant [+NO Mélange d'huile naphthénique n CaO - Mélange d'huile de ricin]. [43]

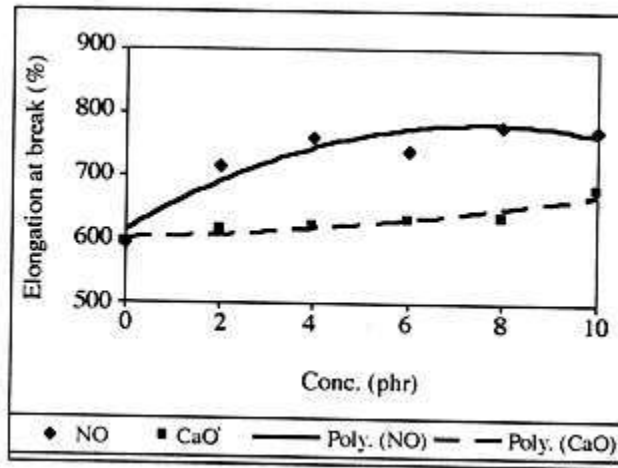


Figure V.18 : Variation de l'allongement à la rupture (%) avec la teneur en plastifiant [+ NO- Mélange d'huile naphthénique. [43]



Le tableau représente les propriétés de la décomposition des mélanges :

**Table V. 3** : Caractéristiques de dégradation des mélanges. [43]

Mélanger	Température d'amorçage (Ti)	Température de dégradation maximale) (°C)	Taux de décomposition maximal(RPD) (% / min)	Résidu à600 °C (%)
N4	298	382	1.17	29.6
C4	306	388	1.09	31.6

Les valeurs de résilience et la perte par abrasion se sont avérées presque comparables dans les Deux cas, indiquant une influence plus faible de la densité de réticulation sur ces propriétés. Les deux huiles offrent une très bonne résistance aux fissures de flexion. L'accumulation de chaleur est nettement plus élevée par rapport aux mélanges d'huiles naphténiques. La valeur la plus élevée est de 28 °C pour l'huile de ricin alors qu'elle n'est que de 15 °C pour l'huile naphténiq. La perte à l'abrasion des deux huiles est dans la même gamme. Les valeurs de résilience et de résistance à la flexion des vulcanisés sont comparables à celles du mélange témoin. La stabilité thermique améliorée des composés d'huile de ricin est évidente à partir de la température plus élevée d'initiation de la dégradation (T) des mélanges. Le Ti du mélange d'huile de ricin est de 306 °C tandis que celui de l'huile naphténiq est de 298 °C seulement. La température maximale de dégradation du mélange d'huile de ricin est de 388 °C par rapport à 382 °C du mélange d'huile naphténiq. Il montre également un taux de dégradation relativement plus faible et un poids résiduel plus élevé [43].

# Conclusion

L'étude a montré que lorsque des plastifiants sont ajoutés dans le processus de synthèse du caoutchouc naturel afin de le ramollir lors du broyage et du mélange du caoutchouc. L'effet des plastifiants synthétiques et naturels sur les propriétés physiques n'est pas significativement différent, notamment :

- L'huile de ricin est une alternative potentielle à l'huile naphthénique en tant que plastifiant dans les composés de caoutchouc naturel.
- L'huile de ricin améliore la manipulation et la résistance à la rupture, qui est la force requise pour initier et maintenir la rupture du caoutchouc dans certaines conditions et la stabilité thermique du caoutchouc. L'élasticité et la perte d'usure sont comparables à un mélange d'huile naphthénique. Cependant, l'échauffement et la déformation résiduelle à la compression sont supérieurs à ceux des mélanges d'huiles naphthéniques. La charge optimale d'huile de ricin est de 2 à 4 phr pour des échantillons de caoutchouc naturel rempli de noir de 45 Pcr
- La décomposition de l'huile de ricin a commencé à une température de 306°C, tandis que l'huile de naphthane était à 298°C. La température maximale de décomposition du mélange d'huile de ricin est de 388°C contre 382°C pour le mélange d'huile naphthénique. Autrement dit, l'huile de ricin a une résistance plus élevée et ne se décompose pas rapidement.
- Nous ne concluons que les plastifiants naturels que ces plastifiants ont une faible toxicité et une bonne compatibilité avec de nombreux matériaux plastiques, résines, caoutchouc et élastomère.

# Références

- [1] Journals, the Effect of Concentration and Type of Plasticizer on the Mechanical Properties Of Cellulose Acetate Butyrate Organic-Inorganic Hybrid.
- [2] Ed mundH. Immersed and Herman F. Mark .Principles of Plasticization Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, N. Y. **p1**.
- [3] Journals Natural-based plasticizers and biopolymer films ,University of Rio de Janeiro, Rodovia Brazil, , 2011; p1
- [4] Ben Abdelhamid .B.Kerrouchi. A. Elaboration d'un filtre composite à base d'une matrice polymère PVC et l'étude de sa capacité pour la filtration des eaux polluées. El Oued. Université Hamma Lakhdar El Oued..**2018 ; [2-7] p**.
- [5] Maou. S, Etude des propriétés thermiques de mélanges à base de PVC et les phénomènes de dégradation, Ouargla. Université Kasdi Merbah. **2012. ; 1p**.
- [6] Merabti Dhya .Malek Sihem, Migration et biodégradation des additifs du polychlorure De vinyle (PVC).Tazi –Ouzou.Universite Mouloud Mammeri.,**2021. p5**
- [7][https://www.bing.com/images/search?view=detailV2&ccid=O%2f12phFL&id=9A592D882CAC53019C126BB3A57E3D7D192F7931&thid=OIP.O\\_12phFLFEEpE4cDFf3L](https://www.bing.com/images/search?view=detailV2&ccid=O%2f12phFL&id=9A592D882CAC53019C126BB3A57E3D7D192F7931&thid=OIP.O_12phFLFEEpE4cDFf3L)
- [8]<http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/4.html>).19:3.**3/3/2022**
- [9] La Chimie Des Polymères Université Médicale Virtuelle Francophone 2009-2010
- [10]-Adjoudj. F, Mohammedia, D.Etude du comportement de nouvelles formulations Base de polychlorure de vinyle (PVC), Tazi Ouzou .Université Mouloud Mammeri. **2017 ; p3**
- [11] Francophone. Université Médicale Virtuelle Francophone. La chimie des polymères .**p1**
- [12].H,Benkharbeche.A,Bedda.M,Latrche.Dégradationthermique despolymères thermoplastiques, M'silla. Université Mohamed Boudiaf . **2021 ; p (17-16)**.
- [13].[https://www.google.com/search?q=Les+R%C3%A9actions+De+Polym%C3%A9risation&rlz=1c1gceb\\_Endz964dz965&Sxsr=Aliczsy3xfmnvqeptzwhfx0qne1c8jsv-W:1653313588228&Source=Lnm](https://www.google.com/search?q=Les+R%C3%A9actions+De+Polym%C3%A9risation&rlz=1c1gceb_Endz964dz965&Sxsr=Aliczsy3xfmnvqeptzwhfx0qne1c8jsv-W:1653313588228&Source=Lnm) **2022**
- [14]Omar Saadi, Zaibet Aladi .Synthèse de Particules Polymériques Hydrophiles Biocompatibles Modification, Bordj Bou Arreridj .Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy..**2020. P7**
- [15]Mr. Bnsaid ,Mohamed Ouassini, étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire. Do Oran. Université Des Cienes et de la technologie Mohamed Boudiaf p 23-24.**2015**
- [16] Doran. Université Des Sciens Et De La Technologie Mohamed Boudiaf. Etude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire. Mr. Bnsaid Mohamed Ouassini. **2015. p24**
- [17].([https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/L2\\_Polymerization.html](https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/L2_Polymerization.html)) **05/03/2022 ; 23:15**.
- [18][https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ReactionAnalysis/L2\\_Polymerization.html](https://www.mt.com/ca/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis/L2_Polymerization.html) 23:45.**05/03/2022**
- [19].[https://www.google.com/search?q=4hydroxybutanoic+Acid+Les+R%C3%A9actions+De+Condensation&rlz=1c1gceb\\_Endz964dz965&Sxsr=Aliczsa2oss388ftc9jravqz7yutbjqg:1653314384436&Tb](https://www.google.com/search?q=4hydroxybutanoic+Acid+Les+R%C3%A9actions+De+Condensation&rlz=1c1gceb_Endz964dz965&Sxsr=Aliczsa2oss388ftc9jravqz7yutbjqg:1653314384436&Tb)

- [20].<https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Procede-de-polymerisation.Htm>  
**.13/04/2022**
- [21] [https://hmn./fr/Solution\\_polymerization11:15](https://hmn./fr/Solution_polymerization11:15).**13/04/2020**
- [22].[info/art/les-reactions-de-polymerisation/la-polymerisation-en-emulsion.html](http://info/art/les-reactions-de-polymerisation/la-polymerisation-en-emulsion.html)  
 23:45.**14/04/2022**
- [23].[https://stringfixer.com/fr/Suspension\\_polymerization23:00](https://stringfixer.com/fr/Suspension_polymerization23:00).**14/04/2022**
- [24].Omar Saadi, Zaibet Aladi .Synthèse de Particules Polymériques Hydrophiles Biocompatibles Modification, Bordj Bou Arreridj .Université Mohamed El Bachir El Ibrahim **2020.9p.**
- [25]Talit.S, Dgouade, Etude de la plastification du PVC Par des Huiles Naturelles Alimentaires..Licence. Université Ferhat Abbas Sétif p1.**2014/2015**
- [26].([http://m.jiaaoplasticizer-fr.com/news/the-plasticizing-principle-of-plasticizers-19056746.html?fbclid=IwAR2D4q\\_pGQ4Z66QdWSB7zt\\_xuf2K35gpemq-HbETKbXS](http://m.jiaaoplasticizer-fr.com/news/the-plasticizing-principle-of-plasticizers-19056746.html?fbclid=IwAR2D4q_pGQ4Z66QdWSB7zt_xuf2K35gpemq-HbETKbXS))
- [27].[https://www.arageek.community/?fbclid=IwAR3zrpwC7MfAxcQc36PTwuA4ZdOTZdQe90HXJq\\_\\_4NU6r-Vq6IxdAi1zGw.\)](https://www.arageek.community/?fbclid=IwAR3zrpwC7MfAxcQc36PTwuA4ZdOTZdQe90HXJq__4NU6r-Vq6IxdAi1zGw.))P.12;30 .**12-3-.2022.**
- [28].Ladjal Yamina, Etude des migrations des plastifiants des PVC et autres polymères vers les liquides, Bouira ,Master en Physique , Université de Bouira./**05/05/2015.**
- [29](Library and Archives Canada Cataloguing in Publication Handbook of plasticizers / George Wypych, editor. -- 2nd ed. includes bibliographical references and index. ISBN 978-1-895198-50-8 1. Plasticizers--Handbooks, manuals,.)
- [30] VERRIER,P. plastifiants. Supérieure des Industries Chimiques)Ancien « Research Associates », Exxon Chemical International Bruxelles. O Techniques de ;Ingénieur, Plastique set Composites(26)
- [31]-AR Pierre VERRIER Ingénieur ENSIC (École Nationale Supérieure des Industries Chimiques) Ancien « ResearchAssociates », Exxon Chemical International - Bruxelles. **P5**
- [32]M.O.Boussoum, Etude Des Méthodes De Traitement pour Diminuer La Migration a Partie Des Emballages En PVC, diplôme de Doctorat, Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Ecole Nationale Polytechnique –ENP-./**19/04/2012.**
- [33]. Principles Of Plasticization 1 Edmund H. Immergut An D Herman F. Mark Polytechnic Institute Of Brooklyn, Brooklyn, N. Y.Platzer; Plasticization And Plasticizer Processes Advances In Chemistry; American Chemical Society: Washington, Dc, , **1965. P1**
- [34]<http://m.jiaaoplasticizer-fr.com/news/the-plasticizing-principle-of-plasticizer19056746.html>  
 23:15.**05/03/ 2022.**
- [35]. - <https://www.pro-plastifieuses.com/guide-achat.11:00> .**12-5-.2022**
- [36]-Maiza Munira, Formulation Et Caractérisation Des Matériaux Biodégradables A Base De L'acide polylactique -Plastifiants, Presente Pour L'obtention Du Diplôme De Doctorat 3éme Cycle, Université Ferhat Abbas .**09 / 04 /2016.**
- [37] Jennifer Renoux, Elaboration Par Extrusion De Melanges De Polymeres Et De Nano composites Biodegradables Avec Des Proteines De Soja Isolees, Docteur, Université De Lille Delivré Par It Lille Doua.,. **2018**

[38] Journals Natural-based plasticizers and biopolymer films, University of Rio de Janeiro, Rodovia Brazil, p [2-10], 2011

[39]<https://www.ijert.org/title-a-review-on-plasticizers-and-eco-friendly-bioplastics-biomass-sources-and-market> 02/04/2022

[40]([https://www.google.com/search?q=synthetic+plasticizer&rlz=1C1GCEB\\_enDZ964DZ965&sxsrf=APqWBupU026TomsRRifmEPCfv42fv5gog%3A1649419494481&ei=5iRQYs](https://www.google.com/search?q=synthetic+plasticizer&rlz=1C1GCEB_enDZ964DZ965&sxsrf=APqWBupU026TomsRRifmEPCfv42fv5gog%3A1649419494481&ei=5iRQYs))02/04/2022.

[41].The Plasticizer Market: An Assessment Of Traditional Plasticizers And Research Trends To Meet New Challenges Department Of Chemical And Biological Engineering, The University Of Alabama December 2004.

[42]A Review on Plasticizers and Eco-Friendly Bioplastics: Biomass Sources and Market.

[43]A Study on the Use of Castor Oil as Plasticizer in Natural Rubber Compounds, Department of Polymer Science and Rubber Technology, Cochin University of Science and Technology, Kochi, Kerala, India 2 St. Paul's College, Kalamassery, Kerala, India 29 August, 2006 . p [169-178].

[44][https://www.google.com/search?q=1%27aide+de+Zwick+3114&rlz=1C1GCEB\\_enDZ964DZ965&sxsrf=ALiCzsZYT6g08RCpfjzleIOt8HZdejfa:1653314623057&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjxnLz25PX3AhUri\\_0HHWu6CwMQ\\_AUoAXoECAEQAw#imgrc=ZLV7VUelwIGZxM](https://www.google.com/search?q=1%27aide+de+Zwick+3114&rlz=1C1GCEB_enDZ964DZ965&sxsrf=ALiCzsZYT6g08RCpfjzleIOt8HZdejfa:1653314623057&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjxnLz25PX3AhUri_0HHWu6CwMQ_AUoAXoECAEQAw#imgrc=ZLV7VUelwIGZxM).

## الملخص العام

في السنوات الأخيرة ، تم تركيز الكثير من الاهتمام على البحث لاستبدال المواد البلاستيكية البترولية ، بطريقة فعالة من حيث التكلفة ، ب مواد قابلة للتحلل البيولوجي توفر خصائص ميكانيكية تنافسية. تعتبر البوليمرات الحيوية من أكثر المواد الواعدة لهذا الغرض. ومع ذلك ، فإنها تقدم عمومًا خصائص ميكانيكية ضعيفة فيما يتعلق بإمكانية المعالجة وتطبيق الاستخدام النهائي ، نظرًا لأن الهشاشة والهشاشة التي تظهر أثناء التشكيل الحراري يمكن أن تحد من إمكانية استخدامها. للتغلب على هذه المشكلة ، تمت إضافة الملدنات لتوفير قابلية التشغيل اللازمة للبوليمرات. اجتذب استخدام الملدنات الطبيعية (زيت الخروع ) القابلة للتحلل الحيوي ، ذات السمية المنخفضة والتوافق الجيد مع العديد من المواد البلاستيكية والراتنجات والمطاط واللدائن لاستبدال الملدنات التقليدية ، مثل الفثالات وغيرها من الملدنات الاصطناعية التقليدية . يدرس هذا البحث تأثير الزيوت ذات الأساس الطبيعي كمواد ملدنة بديلة لتحل محل الزيوت البترولية في المطاط الطبيعي. الكلمات المفتاحية : الملدنات الطبيعية ، الملدنات الاصطناعية

## RESUME

Ces dernières années, beaucoup d'attention s'est concentrée sur la recherche pour remplacer les matériaux plastiques du pétrole, de manière rentable, par des matériaux de décomposition biologique qui offrent des propriétés mécaniques compétitives. Les polymères bioplastiques sont l'un des matériaux les plus prometteurs à cette fin. Cependant, il fournit généralement des propriétés mécaniques faibles par rapport à la possibilité de traitement et à l'application de l'utilisation finale, étant donné que la fragilité et la fragilité qui apparaissent pendant la formation thermique peuvent limiter la possibilité de l'utiliser. Pour surmonter ce problème, plastifiant ont été ajoutés pour fournir la capacité opérationnelle nécessaire pour les polymères. et les plastiques pour remplacer les plastifiants traditionnels, tels que les gels et autres plastifiant synthétiques traditionnels. Cette recherche étudie l'effet des huiles avec une base naturelle en tant que substances alternatives épuisées pour remplacer les huiles de pétrole dans le caoutchouc naturel.

**Mots clés :** plastifiants naturels, plastifiants synthétiques