

**Matières plastiques
& adjuvants
hygiène et sécurité**

L'Institut national de recherche et de sécurité (INRS)

Dans le domaine de la prévention des risques professionnels, l'INRS est un organisme scientifique et technique qui travaille, au plan institutionnel, avec la CNAMTS, les CRAM-CGSS et plus ponctuellement pour les services de l'État ainsi que pour tout autre organisme s'occupant de prévention des risques professionnels.

Il développe un ensemble de savoir-faire pluridisciplinaires qu'il met à la disposition de tous ceux qui, en entreprise, sont chargés de la prévention : chef d'entreprise, médecin du travail, CHSCT, salariés. Face à la complexité des problèmes, l'Institut dispose de compétences scientifiques, techniques et médicales couvrant une très grande variété de disciplines, toutes au service de la maîtrise des risques professionnels.

Ainsi, l'INRS élabore et diffuse des documents intéressants sur l'hygiène et la sécurité du travail : publications (périodiques ou non), affiches, audiovisuels, site Internet... Les publications de l'INRS sont distribuées par les CRAM.

Pour les obtenir, adressez-vous au service prévention de la Caisse régionale ou de la Caisse générale de votre circonscription, dont l'adresse est mentionnée en fin de brochure.

L'INRS est une association sans but lucratif (loi 1901) constituée sous l'égide de la CNAMTS et soumise au contrôle financier de l'État. Géré par un conseil d'administration constitué à parité d'un collège représentant les employeurs et d'un collège représentant les salariés, il est présidé alternativement par un représentant de chacun des deux collèges. Son financement est assuré en quasi-totalité par le Fonds national de prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles.

Les Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et Caisses générales de sécurité sociale (CGSS)

Les Caisses régionales d'assurance maladie et les Caisses générales de sécurité sociale disposent, pour participer à la diminution des risques professionnels dans leur région, d'un service prévention composé d'ingénieurs-conseils et de contrôleurs de sécurité. Spécifiquement formés aux disciplines de la prévention des risques professionnels et s'appuyant sur l'expérience quotidienne de l'entreprise, ils sont en mesure de conseiller et, sous certaines conditions, de soutenir les acteurs de l'entreprise (direction, médecin du travail, CHSCT, etc.) dans la mise en œuvre des démarches et outils de prévention les mieux adaptés à chaque situation. Ils assurent la mise à disposition de tous les documents édités par l'INRS.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.

Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de deux ans et d'une amende de 150 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

© INRS, 2006.

Matières plastiques & adjuvants hygiène et sécurité

R. Farhi
C. Morel
J. Chéron
INRS

avec la participation
du Centre d'étude des matières plastiques

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	7
A. — GÉNÉRALITÉS	9
I. DÉFINITIONS	11
Polymérisation - polycondensation - polyaddition	11
II. CLASSIFICATION DES MATIÈRES PLASTIQUES	13
1. Thermoplastiques et thermodurcissables	13
2. Élastomères thermoplastiques	14
3. Principales familles de matières plastiques	15
4. Principales abréviations normalisées	16
III. COMPOSANTS AUXILIAIRES	17
1. Plastifiants	18
2. Charges et renforts	20
3. Pigments et colorants	21
4. Solvants	22
5. Catalyseurs	24
6. Durcisseurs	27
7. Stabilisateurs, antioxydants	27
8. Ignifugeants	29
9. Autres adjuvants	30
IV. MÉTHODES DE TRANSFORMATION	31
1. Mise en œuvre des thermodurcissables	31
2. Mise en œuvre des thermoplastiques	32
3. Mise en œuvre des matériaux allégés et des mousses	33
4. Transformation des demi-produits	34
5. Nettoyage des outillages	34
V. RISQUES ET MESURES GÉNÉRALES DE PRÉVENTION	35
1. Résines et mélanges prêts à l'emploi	35
2. Risques au cours de la mise en œuvre	35
3. Les matières plastiques et l'incendie	38
VI. ÉLIMINATION DES DÉCHETS	41

	Pages
3. Aminoplastes : Urée-formaldéhyde	167
Mélamine-formaldéhyde	172
4. Alkydes modifiés aux huiles : Oléoglycérophtaliques	177
5. Polyépoxydes.....	180
6. Polyimides.....	188
7. Polyuréthannes	192
8. Polyorganosiloxanes	200
C. — TABLEAU	205
Caractéristiques des divers produits entrants dans la composition des matières plastiques ou pouvant se dégager lors de leur mise en œuvre ou en cas de dégradation thermique.....	206
D. — INDEX ALPHABÉTIQUE DES NOMS COMMERCIAUX.....	215
E. — BIBLIOGRAPHIE	223

INTRODUCTION À LA PREMIÈRE ÉDITION

Cette brochure est destinée à tous ceux qui, à divers titres, ont à connaître des problèmes d'hygiène et de sécurité dans l'industrie de TRANSFORMATION des matières plastiques. Elle a été conçue de manière à rassembler les éléments, extrêmement dispersés, relatifs à leur composition et, partant, aux risques d'intoxication, d'inflammation et d'explosion découlant de leur emploi.

Malgré notre désir de faire de cet ouvrage un instrument de travail complet pour toute personne concernée par la sécurité dans l'industrie des matières plastiques, nous avons été conduits à en limiter l'étendue.

C'est ainsi que nous avons délibérément ignoré les risques particuliers à l'industrie de synthèse des matières plastiques ainsi que ceux afférents aux machines et matériels utilisés.

Dans le premier cas, nous avons considéré que les risques à aborder étaient ceux de la grande industrie chimique et, par conséquent, très différents des risques que l'on rencontre dans l'industrie de transformation. En ce qui concerne les machines et matériels mis en œuvre, il est conseillé de se reporter aux brochures citées dans la bibliographie (référence 62)

Nous n'avons pas traité de certains produits comme les caoutchoucs synthétiques et naturels à l'exception des élastomères thermoplastiques. Nous avons également passé sous silence les problèmes relatifs à certains processus de fabrication tels que l'élaboration des fibres synthétiques.

De même, à l'exception de quelques mesures générales de prévention à appliquer lors de la manipulation des résines et des adjuvants, l'aspect « PRÉVENTION » et, à quelques exceptions près, l'aspect « RÉGLEMENTATION » n'ont pas été abordés. Cependant il a été fait référence dans le texte aux publications INRS portant sur la prévention chaque fois qu'elles existent.

Enfin, étant donné le nombre extrêmement élevé de produits commercialisés, il nous a été impossible d'établir une liste complète des matières plastiques. Nous nous sommes simplement efforcés d'être aussi complets que possible pour les produits français.

Dans cet ouvrage, chacune des matières plastiques est étudiée sous l'angle de ses « CARACTÉRISTIQUES », de sa « MISE EN ŒUVRE » et des « RISQUES D'EMPLOI ».

Ces trois paragraphes nous renseignent respectivement sur :

- la nature des produits et adjuvants de base de la formulation ;
- les méthodes de transformation utilisées ;

—la nature des risques découlant de la composition de matière plastique, des méthodes de transformation et de la dégradation thermique au cours de la mise en œuvre et aux températures supérieures.

Ces informations sont complétées par un tableau en fin de volume dans lequel le lecteur trouvera, pour divers composés chimiques cités dans le texte :

- des caractéristiques physiques : température d'ébullition ou de fusion, point d'éclair, limites d'explosivité ;
- la notation du numéro de la fiche toxicologique INRS relative à ce produit, si elle existe.

REMARQUES CONCERNANT LA TROISIÈME ÉDITION

Cette brochure a été éditée pour la première fois en 1982. Dans cette troisième édition, les références aux textes réglementaires (valeurs limites, tableaux des maladies professionnelles, étiquetage...) n'ayant pas pu être mises à jour, ont été supprimées. Il est seulement fait référence dans le tableau de la partie C aux fiches toxicologiques, qui sont remises à jour régulièrement.

La liste des noms commerciaux n'a pas été réactualisée. Elle est laissée à titre indicatif.

A. GÉNÉRALITÉS

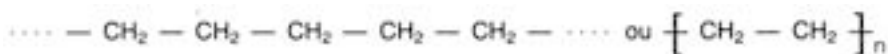
I. – DÉFINITIONS. PRÉPARATION DES COMPOSÉS MACROMOLÉCULAIRES

Les matières plastiques ou « plastiques » sont constitués d'une résine appelée « polymère » additionnée ou non de composants auxiliaires.

Dans la synthèse de cette résine, le produit de base mis en œuvre par les producteurs est appelé « monomère ». C'est une molécule simple de faible poids moléculaire généralement inférieur à 100.

Les transformateurs utilisent un composé macromoléculaire : le polymère. C'est une molécule géante de haut poids moléculaire constituée par l'enchaînement, linéaire ou spatial, d'un grand nombre de petites molécules.

Ainsi, le polyéthylène est obtenu à partir de l'éthylène. (C_2H_4 ou $CH_2 = CH_2$), un gaz de poids moléculaire 28. L'assemblage suivant un processus bien défini d'un grand nombre de molécules d'éthylène soit n molécules conduit au polyéthylène, un solide poids moléculaire pouvant aller de 10 000 à 4 000 000 qui peut se schématiser de la manière suivante :



Les éléments constituant les principales macromolécules sont le carbone C, l'hydrogène H, souvent l'oxygène O, le chlore Cl, l'azote N, parfois le fluor F, le soufre S, le silicium Si, etc.

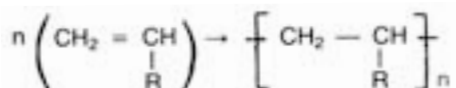
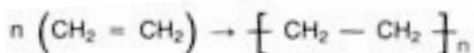
Les macromolécules organiques ou organo-minérales (silicones) sont le plus souvent des produits de synthèse mais il en existe d'origine naturelle, la cellulose par exemple.

Les réactions chimiques mises en jeu dans la synthèse des macromolécules peuvent être de trois types : polymérisation – polycondensation – polyaddition.

Polymérisation.

C'est une réaction sans résidus qui, par soudure bout à bout des motifs monomères, mène aux polymères à chaîne plus ou moins longue ; les cas types de polymérisation sont ceux des monomères à double liaison éthylénique tels que l'éthylène, le chlorure de vinyle et en général de tous les dérivés vinyliques.

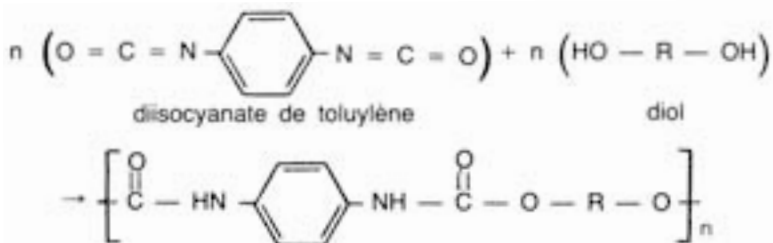
Pour l'éthylène, la réaction peut s'exprimer :



Polyaddition.

C'est une réaction d'addition de molécules différentes sans élimination de petites molécules comme dans les polycondensations. Ce type de réaction est peu courant dans la chimie actuelle des polymères.

Théoriquement, les polyuréthanes sont obtenus par réaction d'addition d'isocyanates et d'alcools :



Nota :

Dans ces trois types de réaction, la valeur de n est très variable. La macromolécule ne se termine pas par une valence libre mais par :

- un atome d'hydrogène ou un radical saturé pour les polymérisations ;
- un groupe réactif (acide, isocyanate...) pour les polycondensations et les polyadditions.

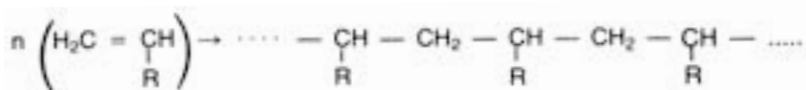
II. – CLASSIFICATION DES MATIÈRES PLASTIQUES

1. – THERMOPLASTIQUES ET THERMODURCISSABLES

Le développement extrêmement rapide de l'industrie des matières plastiques et la prolifération des composés macromoléculaires ne permettent pas une classification nette et précise de ces matériaux. Tout classement est incomplet et aucun n'englobe dans un ensemble de catégories définies, toute la gamme des produits connus sous le nom de matières plastiques.

La classification fondée sur la distinction entre résines THERMOPLASTIQUES et résines THERMORIGIDES, communément appelées thermodurcissables, correspond assez bien aux réalités industrielles ; en effet les propriétés et les méthodes de mise en œuvre qui les concernent respectivement sont différentes.

Les *composés THERMOPLASTIQUES* sont pour la plupart constitués des enchaînements « unidimensionnels », résultant de l'association de molécules simples. L'exemple type est celui des dérivés polyvinyliques.



Par chauffage et par refroidissement successifs, on peut modifier l'état physique et la viscosité des matières thermoplastiques, de façon réversible. Leur mise en œuvre est fondée sur cette propriété.

Les *composés THERMORIGIDES* sont constitués par des macromolécules s'étendant dans les trois directions de l'espace, d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel est plus dense.

Il existe deux procédés de fabrication des résines thermorigides :

- polycondensation de molécules, dont l'une possède plus de deux sites réactifs : l'exemple type est celui des résines formophénoliques ;
- réticulation de macromolécules linéaires sous l'influence de catalyseurs ou de durcisseurs, par création de ponts entre les chaînes linéaires ; deux exemples peuvent être cités :
 - polyesters réticulés avec du styrène ou du méthacrylate de méthyle (par ouverture des doubles liaisons de la chaîne insaturée de départ) ;
 - polyépoxydes réticulés avec des amines ou des anhydrides d'acide (par ouverture de la liaison « époxy » du produit de départ).

Dans les deux cas, la phase finale de la réticulation ou de la polycondensation tridimensionnelle coïncide avec la mise en œuvre de la résine : sous l'action conjuguée du catalyseur et de l'élévation de température, la résine, initialement poudre à mouler fusible, résine liquide ou solution, se transforme chimiquement en un objet fini infusible et insoluble. La forme et la rigidité ainsi acquises par la matière pendant la mise en œuvre ne peuvent plus être modifiées par la suite de façon réversible.

Il serait souhaitable d'utiliser deux vocables distincts « *thermodurcissable* » pour désigner l'état initial fusible et soluble, « *thermorigide* » ou « *thermodurci* » pour désigner l'état final infusible insoluble.

Néanmoins, dans ce qui suit, nous utiliserons le terme unique « matières thermodurcissables » car il est employé dans l'industrie et consacré par l'usage, pour désigner cette classe de produits.

2. – ÉLASTOMÈRES THERMOPLASTIQUES

D'autre part, ainsi que nous l'avons précisé dans l'introduction, les ÉLASTOMÈRES THERMOPLASTIQUES, produits intermédiaires entre les caoutchoucs et les matières thermoplastiques, sont cités dans cet ouvrage. Étant donné qu'ils se trouvent disséminés dans les différentes monographies concernées de la deuxième partie, nous les définissons ici rapidement [45].

Ce sont des matériaux qui possèdent des propriétés élastomériques mais qui sont mis en œuvre comme les thermoplastiques c'est-à-dire sans opération de réticulation par le soufre ou d'autres composés. On peut les classer en quatre grandes familles :

Les *élastomères à base de polystyrène* : ce sont des copolymères le plus souvent triséquencés de styrène et de butadiène (SBS), de styrène et d'isoprène (SIS), ou de styrène et d'une polyoléfine ; dans ce dernier cas la séquence paraffinique est généralement obtenue à partir d'un SBS par hydrogénation de la séquence centrale. Ils sont cités dans le chapitre « Copolymères styréniques ».

Les *élastomères de polyesters* : il s'agit de copolymères multiséquencés constitués de zones rigides de polyesters (polybutylène téréphtalate) et de zones souples de polyéthers (polytétraméthylène étherglycol notamment). Ils sont cités dans le chapitre « Polyesters linéaires ».

Les *élastomères à base de polypropylène* : ce sont des mélanges « mécaniques » ou des copolymères greffés de polypropylène et de caoutchouc EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) ou EPM (éthylène-propylène monomère). Ils sont cités dans le chapitre « Polypropylène ».

Les *élastomères polyuréthannes* : ils sont constitués de séquences souples de polyéthers ou polyesters diols macromoléculaires et de séquences rigides de polyuréthannes obtenus par réaction classique de diisocyanates avec des diols simples et sont cités dans le chapitre « Polyuréthannes ».

3. – PRINCIPALES FAMILLES DE MATIÈRES PLASTIQUES TRAITÉES DANS CET OUVRAGE

— THERMOPLASTIQUES

Polyoléfines : Polyéthylène
Polypropylène

Polyvinyliques : Polychlorure de vinyle et copolymère (Chlorure de vinyle/ acétate de vinyle) ou polyacétochlorure de vinyle.

Polyalcool vinylique
Polyacétate de vinyle
Polychlorure de vinylidène
Polybutyral et polyformal de vinyle

Polystyréniques : Polystyrène - standard, polystyrène - choc et polystyrène - chaleur
Copolymères ABS, SAN, MBS, SBS et SIS

Polyacryliques et Polyméthacryliques :
Polyméthacrylate de méthyle
Polyacrylonitrile et copolymères

Polyoxyphénylène

Polyacétals : Polyoxyméthylène ou polyformaldéhyde et copolymères

Polyamides : PA 6, PA 11, PA 12, PA 6-6, PA 6-10

Polycarbonates

Polyesters linéaires : Polyéthylène téréphtalate
Polybutylène téréphtalate

Cellulosiques : Acétate de cellulose
Nitrate de cellulose

Polyfluoréthènes ou Polymères fluorés :
Polychlorotrifluoréthylène
Polyfluorure de vinylidène
Polytétrafluoréthylène

Polysulfones

Polysulfure de phénylène

— THERMODURCISSABLES

Phénoplastes : Phénol-formaldéhyde

Aminoplastes : Urée-formaldéhyde
Mélamine-formaldéhyde

Polyesters réticulés à partir de polyesters insaturés (couramment appelés polyesters insaturés)

Polyuréthannes

Polyépoxydes (résines époxydiques)

Silicones (polyorganosiloxanes)
Alkydes modifiés aux huiles (oléo-glycérophtaliques)
Polyimides

Les principales familles citées, thermoplastiques d'une part, thermodurcissables d'autre part, sont classées suivant leur importance commerciale décroissante (tonnage produit ou consommé).

Ce tableau n'est pas complet, car il n'est traité dans cet ouvrage que des matières plastiques les plus usuelles. Certaines familles de produits, cellulose et polyoléfines par exemple, ne sont représentées dans cette classification, que par les produits les plus utilisés dans l'industrie. D'autres familles (polyuréthanes, polyimides...) ne sont citées que dans les « thermodurcissables » alors qu'elles comprennent également des produits thermoplastiques (les risques sont généralement identiques).

4. - PRINCIPALES ABRÉVIATIONS NORMALISÉES DES MATIÈRES PLASTIQUES*[38]

CA	Acétate de cellulose
CN	Nitrate de cellulose
EC	Éthyl cellulose
EP	Polyépoxydes
MF	Mélatamine-Formaldéhyde
PA	Polyamides
PAN	Polyacrylonitrile
PBTP	Polybutylène téréphtalate
PC	Polycarbonates
PCTFE	Polychlorotrifluoroéthylène
PE	Polyéthylène
PETP	Polyéthylène téréphtalate
PEOX	Polyoxyéthylène
PF	Phénol-formaldéhyde
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PMP	Polyméthylpentène
POM	Polyoxyméthylène
PP	Polypropylène
PPO	Polyoxyphénylène
PROX	Polyoxypropylène
PPSU	Polyphényl sulfone
PS	Polystyrène
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PUR	Polyuréthanes
PVAC	Polyacétate de vinyle
PVAL	Polyalcool vinylique
PVB	Polybutyral de vinyle
PVCC	Polychlorure de vinyle chloré ou surchloré
PVDC	Polychlorure de vinylidène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVF	Polyfluorure de vinyle
PVFM	Polyformal de vinyle
SI	Silicones
UF	Urée-formaldéhyde
UP	Polyèneester - Polyester insaturé

* Les transformateurs utilisent assez peu ces abréviations ou les modifient (exemple : PBT au lieu de PBTP...)

COPOLYMÈRES

On sépare, d'après la norme NFT 50-050 (38), les différents monomères associés dans la réaction de copolymérisation par des traits obliques. Mais ceux-ci sont le plus souvent omis dans les symboles usuels :

ABS ou A/B/S	Poly (acrylonitrile/butadiène/styrène)
FEP	Poly (éthylène/propylène perfluoré)
MBS ou M/B/S	Poly (styrène/butadiène/méthacrylate de méthyle)
VDC/VC	Poly (chlorure de vinylidène/chlorure de vinyle)
SAN ou S/AN	Poly (styrène/acrylonitrile)
VC/VAC	Poly (chlorure de vinyle/acétate de vinyle) ou poly (acéto-chlorure de vinyle)

III. – COMPOSANTS AUXILIAIRES [1] [3] [61]

Dans de nombreux cas et plus particulièrement en ce qui concerne les thermoplastiques, la matière brute ne pourrait être exploitée sans l'adjonction de certains constituants dont le rôle consiste soit à conférer des caractéristiques particulières aux produits finis, soit à permettre la transformation de la matière plastique, soit encore à en abaisser le prix de revient.

Parfois, pour les thermodurcissables notamment, des produits sont nécessaires pour amorcer ou catalyser les réactions de polycondensation ou pour provoquer la réticulation.

Suivant les cas, on ajoute :

- des plastifiants ;
- des charges et agents de renfort ;
- des colorants et pigments ;
- des solvants ;
- des catalyseurs et des durcisseurs ;
- des adjuvants divers : ignifugeants, stabilisants, lubrifiants, antistatiques, fongicides.

Tous ces produits constituent une gamme variée de composés chimiques. Suivant leur nature et leur rôle, ils ont une action chimique, physique ou physico-chimique au sein du polymère.

Leur importance respective dans les résines est très variable, suivant la nature du composant auxiliaire et la résine considérée. Leur concentration peut aller de quelques ‰ à plus de 100 % du poids de la résine de base. On peut distinguer les adjuvants introduits en faible pourcentage qui n'influencent pas les propriétés finales et les additifs, souvent en forte proportion, qui peuvent changer les caractéristiques des produits (plastifiants, charges, renforts, etc.).

Dans ce qui suit, nous aborderons successivement les grandes familles de composants auxiliaires, pour définir leur rôle, leur nature chimique, leur toxicité et donner quelques règles générales de sécurité pour leur utilisation.

En ce qui concerne les composants auxiliaires ajoutés aux matières plastiques à usage alimentaire, on se reportera utilement aux ouvrages de M. LEFAUX, cités en référence 3 et 13.

1. – PLASTIFIANTS

Les plastifiants sont des substances de faible volatilité que l'on ajoute à certaines résines en vue de modifier principalement leurs propriétés plastiques et élastiques sans changer leur nature chimique.

Les plastifiants sont des composés liquides ou solides, polymérisés ou non, de faible poids moléculaire (200 à 400). Ils peuvent entrer jusqu'à plus de 100 % en poids de résine dans la composition d'une matière plastique et permettent d'améliorer la souplesse du produit fini, sa tenue aux chocs et aux basses températures.

Les molécules du plastifiant agissent en affaiblissant localement les forces de cohésion intermoléculaires et rendent ainsi possible le déplacement de segments de chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres, ce qui a pour effet de diminuer la rigidité de l'édifice moléculaire.

Étant donné le nombre toujours élevé de produits utilisés pour la plastification des résines, il est matériellement impossible de les passer tous en revue. Nous nous contenterons d'énumérer les familles de produits les plus utilisés, en distinguant *plastifiants primaires* et *plastifiants secondaires*, utilisés en association avec les premiers pour en modifier les propriétés et diminuer les prix de revient.

a) Plastifiants primaires.

— *Les phtalates.*

Ce sont des plastifiants très utilisés pour les résines polyvinyliques et cellulosiques. Ils peuvent être légèrement irritants pour la peau et les muqueuses.

— *Les adipates et les sébaçates.*

Ce sont des produits relativement peu nocifs, très employés pour la fabrication des résines vinyliques et cellulosiques, en particulier dans les applications nécessitant une bonne souplesse à froid.

— *Les huiles époxydées* (de lin et de soja), assez nocives par ingestion [3], sont à la fois de bons plastifiants et des stabilisants des résines. Elles sont parfois allergisantes.

— *Les plastifiants polyesters.*

Ces plastifiants polymères : polysuccinate, polyadipate et polysébaçate d'éthylène glycol de poids moléculaire 1 000 environ présentent l'avantage d'être peu nocifs, de ne pas migrer, ni exsuder et d'être peu extraits par l'huile.

— *Les phosphates.*

Ce sont des esters de l'acide phosphorique qui, outre leur pouvoir plastifiant, offrent des propriétés appréciables d'ignifugation. Ils sont compatibles avec une gamme étendue de résines synthétiques – polyvinyliques, cellulosiques, caoutchoucs synthétiques, polystyrène. Ce sont des produits généralement toxiques et, pour cette raison, ils ne peuvent être utilisés pour la confection de jouets ou d'emballages alimentaires. Les plus dangereux à ce point de vue sont les phosphates de tricrésyle et de triphényle.

— *Les glycols et leurs dérivés.*

Ils peuvent être employés avec les cellulosiques, la caséine, les phénoplastes et les aminoplastes. Dans certains cas, on les utilise également avec les alcool et butyral polyvinyliques. Ils ont une nocivité par ingestion qui est importante pour le mono et le diéthylène glycol et moindre pour les polyéthylène glycols et les propylène glycols.

Parmi leurs dérivés, les éthers d'éthylène glycol sont irritants pour les yeux et les voies respiratoires. Les acétates correspondants sont nocifs par inhalation et contact cutané.

b) Plastifiants secondaires.

— *Les esters d'acides gras* (stéréates, glycolates, salicylates, oléates).

Ils sont généralement peu nocifs. Certains d'entre eux peuvent avoir une action légèrement irritante sur la peau.

La nocivité des esters métalliques d'acide gras dépend de la nature du métal.

— *Les dérivés organiques chlorés.*

On les appelle aussi *extendeurs* car ce sont des produits peu compatibles avec les résines, qui ne peuvent être introduits qu'en quantité limitée dans les plastifiants « vrais », de façon à en abaisser le prix, et à réduire l'inflammabilité.

L'emploi des *diphényles chlorés* a été abandonné, en raison de la haute toxicité de ces produits, qui agissent principalement par contact cutané et par ingestion.

Les *naphtalènes chlorés* ont une toxicité moindre mais de même type.

Les *paraffines chlorées*, très peu volatiles, sont très faiblement nocives. Certaines peuvent avoir un effet légèrement irritant.

— *Les dérivés de l'acide toluènesulfonique.*

Ils sont surtout utilisés avec les cellulosiques, mais également avec les résines phénol-formol et urée-formol. Ils exercent une action irritante sur les yeux et la peau.

En règle générale, l'incorporation du ou des plastifiants à la résine de base sera effectuée avec les précautions visant à éviter tout risque d'inhalation de poussière ou de contact cutané au cours de la manipulation et du mélangeage.

La plupart des plastifiants sont susceptibles de migrer vers la surface de l'objet fini, de s'évaporer à l'air ou bien d'être extraits en partie par l'eau ou d'autres liquides en contact avec la matière plastique. C'est pourquoi, en raison de leur toxicité propre, leur utilisation dans les plastiques à usage alimentaire fait l'objet d'une réglementation précisant les produits autorisés et leur taux limite.

2. – CHARGES ET RENFORTS

Les charges sont des substances organiques ou minérales, végétales ou synthétiques qui, ajoutées aux résines, permettent d'en modifier les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et électriques ou simplement d'en abaisser le prix de revient.

Les propriétés ainsi conférées aux résines dépendent de la nature et de la forme de la charge utilisée (poudres, fibres, filaments, feuilles, petites billes...) ainsi que de la quantité ajoutée. Les charges minérales améliorent les propriétés électriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité ; elles permettent également d'augmenter la densité de la matière à mouler et de diminuer le retrait.

D'une manière générale, les **charges granulaires** ont une faible interaction interfaciale avec la résine et se comportent comme un agent d'extension inerte qui remplace, par effet de masse, un certain volume de résine dans la composite. Ainsi les poudres et farines bon marché ont un intérêt économique évident. Elles réduisent le coût de l'opération de moulage, diminuent le retrait et améliorent l'aspect de surface et la résistance. Les plus utilisées sont : la farine de bois, les poudres de carbonate de calcium, de kaolin, d'argile, de mica, d'ardoise, le talc, la silice, la farine de diatomées, les sulfates de baryum et de calcium, l'alumine et d'autres poudres d'oxydes métalliques, les noirs de carbone, le graphite colloïdal, les déchets broyés de résines synthétiques.

Les **charges fibreuses** donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice, ce qui explique leur rôle renforçant. On obtient ainsi une meilleure tenue aux chocs et une plus grande rigidité. Toutefois, ces produits peuvent entraîner une anisotropie* des propriétés mécaniques du matériau. Les plus couramment employées dans les matières plastiques sont : les fibres de cellulose (chanvre, jute, ramie, coton et rayonne), certaines fibres synthétiques, les fibres d'amiante et surtout les fibres de verre.

D'autres **charges de renfort à haute performance** sont apparues récemment, mais en raison de leur coût prohibitif, leur emploi reste limité à certaines applications bien spécifiques, dans l'industrie aérospatiale notamment. Il s'agit de fibres de carbone, de graphite, de bore, de fibres monocristallines de métaux appelées « whiskers », ainsi que de fines particules de métaux dont la manipulation présente des risques d'inflammation spontanée et d'explosion par combustion dans l'air.

Incorporées dans la matière plastique, la plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas. Les dangers qu'elles présentent apparaissent au moment de leur *incorporation* dans la résine, ou lors d'opérations *d'usage* :

* Anisotropie : Variation des propriétés suivant la direction.

dangers découlant, soit de l'inhalation des poussières dégagées (amiante, silice, talc, oxydes de plomb, etc.), soit du contact direct avec l'épiderme (fibres de verre, d'amiante, fibres de bois, etc.).

Les poussières « inertes » sans toxicité spécifique, inhalées en quantité importante, sont nocives par effet de surcharge sur l'appareil pulmonaire.

L'inhalation de *silice* sous forme cristallisée (quartz, tridymite, cristobalite) peut provoquer la silicose. Par contre, la forme amorphe, qui constitue la majeure partie des silices ultra-fines (colloïdales), ne présente pas les mêmes risques. Il convient néanmoins d'en éviter l'inhalation massive.

Le *talc* et le *kaolin* peuvent contenir des quantités variables de silice cristallisée.

Les *fibres d'amiante* sont responsables, d'une part, d'une fibrose pulmonaire, l'asbestose, d'autre part, de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

Les *fibres de verre* sont particulièrement irritantes pour les voies respiratoires et la peau. Leur toxicité fait actuellement l'objet d'études.

Parmi les *oxydes métalliques*, les oxydes de plomb sont nocifs même à faible dose à cause de leur caractère de poison cumulatif agissant sur les systèmes nerveux, digestif, sanguin et sur les reins.

3. – PIGMENTS ET COLORANTS

Les matières colorantes peuvent être classées en deux catégories :

- les *colorants* solubles, de nature organique, qui se dissolvent dans la résine, lui conservent sa transparence ou sa translucidité. Ce sont des mono ou des diazoïques portant des groupements – OH ou – NH₂, des amines d'antraquinone, des bases de nigrosine ou d'induline, etc. Ils sont essentiellement utilisés pour les matières transparentes ;
- les *pigments* insolubles, qui colorent et opacifient la matière plastique. Ils peuvent être minéraux (oxydes de sels métalliques de titane, plomb, chrome, manganèse, cobalt, cadmium, fer, etc.), organiques (azoïques et diazoïques copulés, certains colorants d'indanthrène, noirs d'aniline et de pétrole, etc.) ou mixtes (sels colorés d'acides organiques).

Les pigments et colorants sont ajoutés en quantité relativement faible, 0,1 à 5 % au maximum. Beaucoup sont nocifs. Le risque apparaît essentiellement au moment de l'incorporation où les produits purs sont manipulés. Les transformateurs peuvent recevoir les résines soit sous forme de « mélanges maîtres » dans lesquels les colorants et pigments sont déjà incorporés, soit sous forme de granulés colorés de façon homogène. Le risque concerne alors les fabricants de ces mélanges.

Il est impossible de préciser la toxicité de tous les colorants et pigments.

Parmi les **pigments minéraux**, les sels et oxydes métalliques sont les plus dangereux.

Les *composés du plomb* sont des produits nocifs à effet cumulatif agissant sur les systèmes nerveux, digestif, sanguin et sur les reins.

Les *chromates*, les *bichromates* et en particulier le chromate de zinc, sont allergisants et irritants pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Ils peuvent être à l'origine d'ulcérations cutanées et nasales et de dermites eczématiformes. Il en est de même pour l'anhydride chromique qui est particulièrement corrosif et pourrait avoir un rôle dans l'apparition de certains cancers du poumon.

Les sels de *cobalt* sont sensibilisants.

Les sels et oxydes de *cadmium* sont des produits nocifs à effet cumulatif, ils peuvent provoquer des troubles intestinaux, respiratoires, rénaux et métaboliques.

L'inhalation de poussières d'*oxydes de fer* peut entraîner une fibrose pulmonaire, la sidérose.

Les **pigments et colorants organiques** sont extrêmement nombreux.

Certains se sont révélés sensibilisants notamment parmi les azoïques, les anthraquinoniques et les phtalocyanines [35] [61]. Par ailleurs, ils peuvent contenir des résidus d'amines aromatiques ayant servi à leur fabrication (benzidine notamment, qui est un cancérogène reconnu) [164].

4. – SOLVANTS

Parmi tous les produits chimiques que l'on peut rencontrer dans l'industrie des matières plastiques, les solvants sont, avec les monomères, les produits les plus dangereux, tant par leur action sur l'organisme (inhalation et contact cutané) que par les risques d'inflammation et d'explosion des vapeurs qu'ils peuvent émettre parfois dès la température ambiante. Les risques qu'ils présentent concernent leur manipulation comme véhicule ou support des résines mais ne se retrouvent pas dans le produit fini.

En effet, les solvants sont principalement utilisés pour la mise en solution des polymères dans la préparation de peintures et vernis, de colles à base de résines synthétiques, dans l'enduction, l'imprégnation, et le revêtement d'objets divers, dans la confection de fibres artificielles, etc., ainsi que pour le nettoyage de matériels divers.

Quoique de nature chimique très différente, les solvants ont, à quelques exceptions près, un certain nombre de propriétés communes :

— Presque tous les solvants industriels courants sont *liposolubles* et agissent, localement, par contact, sur l'enduit cutané lipoacide. La destruction de cet enduit conduit au dessèchement et à la fissuration de la peau. La « défense » acide étant neutralisée, le développement microbien s'effectue plus particulièrement au niveau des fissurations. C'est le processus le plus fréquent d'apparition des dermites. Les manifestations cutanées de mécanisme allergique sont beaucoup plus rares, mais peuvent être favorisées.

— En outre, la plupart des solvants ont une action sur les organes riches en lipides : centres nerveux, foie, cortico-surrénales, moelle osseuse... Les solvants à bas point d'ébullition notamment, même en dehors de toute toxicité aiguë, peuvent être à l'origine de troubles nerveux (vertiges, céphalées, somnolence...) et digestifs (nausées, vomissements...);

— À l'exception des composés halogénés, souvent ininflammables, qui présentent un risque de décomposition par pyrolyse avec formation de gaz toxiques (chlore, phosgène, acide chlorhydrique), tous les solvants sont inflammables et explosibles en mélange avec l'air :

- températures d'ébullition de 40 à 200 °C environ ;
- tensions de vapeur de 1 à 400 mbar environ à 25 °C ;
- points d'éclair de - 20 °C à + 70 °C environ.

De nombreux solvants contiennent sous leur forme commerciale ou technique des impuretés qui rendent difficile l'appréciation exacte de leur toxicité. Les principales *familles de solvants* et leurs effets toxiques particuliers sont énumérés ci-après :

— **Hydrocarbures benzéniques** (benzène, toluène, xylènes...).

Le *benzène*, extrêmement dangereux, exerce une action toxique particulière sur les organes formateurs de cellules sanguines. La réglementation interdit d'employer des solvants en renfermant plus de 1 % en volume, autrement qu'en appareil clos en marche normale.

Le *toluène* et les *xylènes* sont nocifs par inhalation (action sur le système nerveux, le foie et les reins) et irritants pour la peau et les muqueuses.

— **Hydrocarbures halogénés** (tétrachlorure de carbone, dichlorométhane, dichloréthylènes, trichloréthylène, dichloréthanes, 1,1,1-trichloréthane, hydrocarbure chlorofluorés...).

Ils sont en général irritants et nocifs par contact cutané et inhalation. Le tétrachlorure de carbone, toxique particulièrement dangereux en raison de son action sur les reins, n'est pratiquement utilisé qu'en circuit fermé.

La plupart sont ininflammables dans les conditions normales d'utilisation sauf les dichloréthanes, les dichloréthylènes et le chlorure de méthyle.

— **Cétones** (acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone, méthylbutylcétone, N-méthylpyrrolidone, isophorone...).

La *cyclohexanone* est nocive par inhalation ; certaines cétones sont suspectées de favoriser l'apparition de polynévrites (pour la méthylbutylcétone, ceci a été confirmé expérimentalement chez le rat) ; la *N-méthylpyrrolidone* est irritante pour la peau et les muqueuses.

D'une manière générale, les cétones sont des produits relativement peu nocifs à faible concentration.

— **Alcools** (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol...).

Le plus souvent irritants pour les muqueuses, ils sont peu dangereux à faible concentration à l'exception du *méthanol* toxique et du *butanol* nocif par inhalation.

— **Esters** (acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle...).

Ils peuvent être irritants pour les muqueuses oculaires et respiratoires et narcotiques à forte concentration.

— **Éthers de glycols ou cellosolves.**

Irritants, ils peuvent être absorbés par la peau ; leur faible volatilité limite les risques d'intoxication par inhalation.

— Autres solvants très utilisés.

- Le *diméthylformamide* (DMF), nocif par inhalation et contact cutané peut provoquer des gastrites avec retentissement hépatique. Le risque est limité par la faible volatilité.

- Le *diméthylsulfoxyde* (DMSO) est peu dangereux mais traverse rapidement la peau et peut favoriser la pénétration d'autres substances.

- Le *tétrahydrofuranne*, irritant des muqueuses oculaires et respiratoires peut être narcotique par inhalation. De plus, sous l'action de l'air et de la lumière il s'oxyde en donnant naissance à des peroxydes explosifs.

- Le *sulfure de carbone*, extrêmement inflammable, est très toxique par inhalation.

Le tableau en fin de volume résume les principales caractéristiques et effets nocifs de la plupart de ces solvants et indique les valeurs limites de concentration dans l'air préconisées par les hygiénistes américains. Il faut signaler que ces valeurs limites concernent le cas d'un seul polluant dans l'atmosphère.

La toxicité et l'inflammabilité des solvants entraînent des risques qu'il serait imprudent de négliger. C'est pourquoi, des mesures très strictes de prévention et de protection ont été prévues par la réglementation. Il s'agit principalement de l'étiquetage des produits, de la captation et de l'évacuation des vapeurs qui sont susceptibles de se dégager au poste de travail, du port de vêtements de protection et de la surveillance médicale spéciale du personnel.

Dans tous les cas, il est utile de procéder à des contrôles d'atmosphère, soit périodiques, soit par sondage, au moyen par exemple d'appareils à réponse instantanée. En ce qui concerne le degré d'explosivité, on peut recourir à l'explosimètre.

5. – CATALYSEURS ET ACCÉLÉRATEURS*

D'après Sabatier, les « catalyseurs » sont des substances qui, sans subir de transformation visible, provoquent ou accélèrent les réactions.

Dans l'industrie d'élaboration des matières plastiques, certains catalyseurs répondent à cette définition. Il existe cependant un certain nombre de composés qui provoquent ou accélèrent les réactions, mais qui, en fait, ne sont pas des catalyseurs véritables car ils participent à la réaction ; on retrouve, dans le produit final, certains de leurs éléments et ils sont en général détruits, au cours de la polymérisation.

Ce sont principalement des *peroxydes organiques*, tels que peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauryle, peroxyde d'acétyle, peroxyde de butyle tertiaire, peroxyde de cyclohexanone, peroxyde de méthyléthylcétone, etc. L'azo-bis (isobutyronitrile) est également utilisé (voir toxicité dans le tableau en fin de volume). L'oxygène peut être employé, notamment pour les polyéthylènes.

* Dans ce chapitre, nous avons estimé devoir traiter, plus en détail, des risques relatifs à l'emploi des peroxydes, car nous n'en avons pas abordé l'étude dans la suite de cet ouvrage, comme nous l'avons fait pour d'autres produits.

Chaque peroxyde est caractérisé par une stabilité thermique qui lui est propre. Au-delà d'une certaine température (entre 40 et 130 °C, généralement), ces substances sont susceptibles de se décomposer sous l'influence d'un agent physique ou chimique, en donnant naissance à des radicaux libres, qui réagissent avec les molécules de monomères ou des produits de base de polycondensation : c'est la phase d'activation. Dans la phase suivante, dite « de croissance », la molécule de monomère qui a réagi avec le radical libre suivant un processus d'addition, fixe une nouvelle molécule de monomère et ainsi de suite. La réaction en chaîne ne prend fin qu'avec la disparition des radicaux libres.

Certains catalyseurs peuvent être utilisés à la température ambiante grâce à l'action d'*accélérateurs* qui favorisent celle des peroxydes en activant leur décomposition. Les plus utilisés sont le naphthénate de cobalt, l'alumine, etc.

En général les peroxydes sont utilisés au cours de la fabrication des résines et sont plus rarement manipulés en tant que tels par les transformateurs : c'est le cas de la réticulation des résines polyester avec du styrène ou du méthacrylate de méthyle.

L'emploi de peroxydes rend absolument nécessaires certaines mesures de prévention et de protection, en raison des risques d'incendie et d'explosion qu'ils présentent ainsi que des effets nocifs qu'ils peuvent avoir sur l'organisme.

— *Risques d'incendie et d'explosion*

Les peroxydes sont des composés relativement peu stables. Ils ont la propriété particulière de se décomposer spontanément en dégageant une quantité importante de chaleur qui entraîne une élévation de température. La décomposition s'accélère alors et peut conduire à l'explosion.

Outre l'élévation de température, le contact avec la plupart des matières organiques oxydables peut conduire à la décomposition explosive des peroxydes. C'est pourquoi il est nécessaire de les tenir à l'abri des poussières d'origine organique, de la paille, du papier, des chiffons, etc. Par leur action catalytique, certains composés minéraux peuvent également provoquer cette décomposition explosive. C'est le cas des oxydes de fer, de l'alumine, de certains sels de cobalt, etc.

Quoique tous les peroxydes ne présentent pas le même degré de danger, ils sont livrés dans le commerce sous forme de mélanges avec des *flegmatisants* tels que l'eau, certains plastifiants, certaines charges, etc. Sous cette forme, ils ne sont pas très dangereux à condition d'observer des précautions lors du stockage et de la manipulation.

Stockage

Il doit s'effectuer à l'abri de la lumière solaire directe et de la chaleur (température inférieure à 0 °C ou à 25 °C suivant les peroxydes), dans les emballages d'origine, loin de tout autre produit. Il faut notamment proscrire le voisinage avec les sels de cobalt utilisés également dans le cas des polyesters. Le lieu de stockage dépend des quantités emmagasinées. Pour quelques kilogrammes, il suffit d'entreposer les peroxydes dans un local construit en matériaux non combustibles, en veillant à les séparer nettement des produits combustibles. Pour des quantités plus importantes, il est obligatoire d'utiliser un local spécial, répondant à des normes bien

définies. En cas d'incendie, il y a lieu d'évacuer rapidement le personnel et de combattre les incendies avec des extincteurs à poudre ou en les noyant avec de grandes quantités d'eau.

Manipulation

Il est recommandé de manipuler les peroxydes avec prudence, en évitant les chocs et les frottements même avec des matériaux dits « non étincelants » et en général, tout traitement pouvant provoquer une élévation, même momentanée, de la température.

La propreté est d'une importance primordiale. On doit se débarrasser immédiatement de tout vêtement souillé, et recueillir aussi vite que possible les peroxydes répandus accidentellement au moyen d'une quantité suffisante de vermiculite. Les produits recueillis doivent être détruits immédiatement par combustion de très petites quantités, en lieu sûr et à bonne distance de tout bâtiment. L'allumage doit s'effectuer de loin à l'aide d'une mèche de longueur suffisante.

Certains peroxydes ne doivent pas être détruits par combustion. C'est le cas pour le peroxyde de benzoyle que l'on traite habituellement avec une solution de soude à 10 % à raison d'une partie de peroxyde pour quatre parties de solution. On envoie ensuite à l'égout dans un courant d'eau, les égouts étant généralement drainés vers une station d'épuration. Le peroxyde de méthyléthylcétone doit être laissé en contact pendant 24 h avec une solution de soude à 20 % à raison d'une partie de peroxyde pour dix parties de solution.

Afin de limiter les risques, il est instamment recommandé de n'entreposer dans les ateliers que des quantités très faibles de peroxyde : en règle générale, ne pas dépasser la quantité nécessaire pour un jour d'utilisation.

Enfin, il est bon d'instruire le personnel des risques découlant des propriétés particulières à ces substances.

— Effets nocifs

Les risques découlant de l'emploi de peroxydes sont limités quand ils sont utilisés à faible concentration, ce qui est le cas des résines prêtes à l'emploi. Le danger est plus important à la préparation des mélanges ; dans ce cas, les quantités de peroxydes peuvent atteindre jusqu'à 5 % en poids de la résine.

Le danger qui résulte d'un contact de certains peroxydes avec les yeux est extrêmement grave. Les peroxydes de méthyléthylcétone et de cyclohexanone ainsi que l'hydroperoxyde de butyle tertiaire sont particulièrement dangereux. Il est instamment recommandé de rendre obligatoire le port de lunettes de protection pour produits chimiques chaque fois que l'on manipulera ces substances.

Certains peroxydes liquides, le peroxyde de butyle notamment, ont une tension de vapeur assez élevée. Les vapeurs qu'ils émettent, dès la température ordinaire, ont des effets agressifs sur les voies respiratoires. Une bonne ventilation du poste de travail s'impose (vitesse minimale de l'air 0,5m/s dans la zone de manipulation avec une direction de l'air telle que les voies respiratoires de l'utilisateur soient dans la veine d'air frais et non pollué).

Le contact dermique avec ces produits entraîne des irritations plus ou moins violentes qui peuvent se transformer, à la longue, en eczémas

extrêmement tenaces. Pour éviter l'attaque dermique, il est nécessaire d'observer une propreté corporelle et vestimentaire très stricte. Il est, en outre, recommandé d'utiliser des gants de protection.

6. – DURCISSEURS

Ils interviennent directement comme agents de réticulation pour la transformation chimique des poudres à mouler ou des résines liquides, fusibles et solubles en une matière thermorigide.

Ils seront étudiés dans la suite de l'ouvrage pour chaque famille de plastiques notamment pour les phénoplastes, les aminoplastes, les polyépoxydes. Nous ne citerons dans ce qui suit que les anhydrides d'acides et les amines très utilisées.

— **Anhydrides** (anhydrides phtalique, triméllitique, méthyltétrahydrophthalique...).

Ce sont des irritants et souvent des sensibilisants. L'*anhydride phtalique* notamment est un irritant puissant des voies respiratoires et peut provoquer, après sensibilisation, des asthmes.

— **Amines aromatiques** (phénylènediamines, diaminodiphénylméthane...).

Elles sont irritantes pour la peau. Toxiques, elles peuvent provoquer des troubles sanguins ; certaines sont cancérogènes.

— **Amines aliphatiques** (éthylènediamine, triéthylènetétramine, méthylènediamine...).

Elles sont très nombreuses. En général, elles sont irritantes pour la peau. Les polyamines sont corrosives ; certaines comme la *diéthylènetriamine* et la *triéthylènetétramine* sont sensibilisantes.

Des précautions sont nécessaires pour la manipulation de tous ces composés. Il faut notamment capter les vapeurs à leur source d'émission et éviter tout contact avec la peau.

7. – STABILISANTS ET ANTI-OXYDANTS

L'adjonction de ces produits à la résine a pour but de prévenir ou simplement de retarder la dégradation des matières plastiques sous l'action de la chaleur, de la lumière et des agents oxydants de l'air.

a) Les **stabilisants** sont plus spécialement destinés à empêcher la dégradation thermique du polymère au cours de la mise en œuvre et à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation.

Principalement employés dans le PVC, ils évitent la déchloruration des chaînes macromoléculaires. Ils sont également utilisés mais en plus faible quantité avec les polymères styréniques.

Il existe une gamme très variée de produits stabilisants, tant minéraux qu'organiques ; on les associe souvent les uns aux autres pour obtenir des effets synergétiques, c'est-à-dire une plus grande efficacité du mélange par rapport à celle de chacun des constituants.

Leurs teneurs dans la résine sont assez faibles (entre 0,25 et 3 % du poids de la résine suivant les produits), ce qui n'exclut pas les risques au moment de leur incorporation. Ce sont généralement :

— *des sels métalliques d'acides gras et d'autres acides organiques* :

- stéarates d'aluminium, de zinc, de plomb, de sodium, de cadmium, de magnésium, de calcium ou de baryum ;
- laurates de baryum, de cadmium et d'étain ;
- maléates, phtalates et naphtéates de plomb, de magnésium ou de sodium.

Les sels de plomb et de cadmium notamment sont nocifs par ingestion et inhalation.

— *des composés organo-métalliques.*

Il s'agit principalement du dilaurate et du maléate de dibutylétain et de mercaptides de dialkylétain.

Les sels de dibutylétain sont nocifs et peuvent contenir comme impuretés des dérivés tributylés, toxiques du système nerveux. Les sels de dioctylétain sont peu toxiques. Les mercaptides sont plus toxiques que les sels dialkylés correspondants.

— *des dérivés époxydés.*

On utilise des résides époxydes et des huiles époxydées de soja ou de ricin.

b) Les **absorbeurs d'ultraviolets** ont pour rôle d'éviter les réactions de photodégradation des polymères sous l'influence de la lumière, en particulier du rayonnement ultraviolet.

Les plus utilisés sont des benzophénones et des benzotriazoles substitués. On emploie aussi des complexes du nickel, du noir de carbone, du dioxyde de titane et de l'oxyde de zinc. Le noir de carbone peut renfermer fortement absorbées de très faibles quantités d'hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérigènes, le benzo (a) pyrène notamment.

c) Les **anti-oxydants** sont des stabilisants qui s'opposent généralement à la rupture des liaisons dans les macromolécules sous l'action de l'oxygène et des agents polluants de l'air, au cours du vieillissement des matières plastiques.

Ce sont généralement :

— *des amines aromatiques* comme les phénylnaphtylamines : elles sont sensibilisantes et certaines sont cancérigènes ;

- des *phénols* : phénol, crésols, xylénols corrosifs et toxiques par contact cutané ;
- des *phosphites organiques* : les composés à longue chaîne alkylée sont moins nocifs que ceux à chaîne courte.

Ces produits n'interviennent en général qu'à de très faibles teneurs dans les résines. Les risques se situent principalement au moment de leur incorporation.

8. – IGNIFUGEANTS OU RETARDATEURS DE COMBUSTION [60]

Il existe de nombreux produits, dont l'addition aux résines permet d'améliorer leur comportement au feu. Ces produits rendent plus difficile l'inflammation de la matière, diminuent la vitesse de propagation de la flamme et peuvent dans les meilleurs des cas, provoquer l'arrêt spontané de la combustion.

Toutefois, la présence de l'ignifugeant n'empêche pas toujours la combustion franche, ni surtout la pyrolyse, c'est-à-dire la combustion sans flamme (feu qui couve) des matériaux ignifugés. Dans ce cas, il faut attirer l'attention sur la présence de gaz et de fumées en quantité souvent plus importante et d'une toxicité plus grande que dans le cas d'une matière non ignifugée. En effet, les produits de dégradation des ignifugeants (vapeurs corrosives d'acides chlorhydrique et bromhydrique notamment) s'ajoutent à ceux de la matière plastique proprement dite.

On peut distinguer les additifs ignifugeants inertes et les ignifugeants réactifs.

Les **additifs ignifugeants inertes** les plus utilisés sont :

- les *composés phosphorés* (phosphates, phosphites et phosphonates...).

Le phosphore agit comme déshydratant de la matière carbonée. En début d'inflammation, il se forme à la surface de la matière une croûte carbonée qui fait écran à la propagation du feu ;

- les *composés halogénés* (paraffines chlorées, chlorobenzènes, tétrabromoéthane...).

Les dérivés bromés et chlorés, associés à l'oxyde d'antimoine, agissent en phase solide par déshydrogénation de la matière et surtout en phase gazeuse ;

- les *composés halogénés-phosphorés* (phosphates halogénés...).

L'action combinée du phosphore et du chlore ou du brome se révèle être plus efficace pour donner une bonne ignifugation de la matière ;

- les *composés de l'antimoine* (trioxyde, trisulfure, trichlorure...).

Très utilisés.

- les *composés du bore* (borate de zinc...).

Ils sont utilisés pour ignifuger les matières cellulosiques notamment ;

- les *hydrates d'aluminium*.

Ces charges ignifugeantes sont utilisées pour les polyesters et se développent dans d'autres domaines. Elles agissent par absorption de l'excès de chaleur de la matière et départ de l'eau de constitution de ces produits.

À la place de ces additifs ignifugeants inertes, on emploie également mais plus rarement, des **ignifugeants réactifs ou de constitution**. Ce sont des composés entrant dans la réaction de polymérisation ou de polycondensation (polyols, polyacides, dérivés éthyléniques...) qui contiennent dans leur molécule des éléments ignifugeants tels que des atomes de chlore, de brome ou de phosphore (par exemple, le dibromobutènediol, l'anhydride chlорendique, le styrène halogéné...).

Parmi ces composés et en particulier parmi les additifs ignifugeants, certains sont dangereux à manipuler. La toxicité des phosphates et phosphites a été traitée dans les paragraphes précédents. Les chlorobenzènes sont nocifs par inhalation. Le trioxyde d'antimoine est nocif et irritant pour les voies respiratoires. Le tétrabromoéthane est très toxique par inhalation et irritant pour les yeux. Toutefois, ces produits sont souvent livrés aux transformateurs déjà incorporés aux résines, ce qui réduit les risques à l'emploi.

Par ailleurs, il faut attirer tout particulièrement l'attention sur les dangers que peuvent présenter les produits de décomposition de ces ignifugeants d'une part au cours de la mise en œuvre, mais surtout lors d'une combustion accidentelle ou de la dégradation sans flamme de la matière plastique ignifugée comme il a été dit plus haut.

9. – AUTRES ADJUVANTS

Les autres catégories d'adjuvants secondaires des matières plastiques et leurs rôles sont cités pour mémoire.

a) Lubrifiants.

L'addition de lubrifiants à usage externe a pour but d'éviter que la résine n'adhère au métal des outillages, elle facilite donc la mise en œuvre et le démoulage. Les lubrifiants à usage interne réduisent les frictions entre les grains au sein de la résine.

Les principaux lubrifiants sont des stéarates métalliques, des stéaramides, des esters d'acides gras, des cires d'hydrocarbures et des acides gras.

b) Antistatiques.

De par leur constitution, les matières plastiques ont tendance à se charger d'électricité statique. L'addition de produits, tels que amines, sels d'ammonium quaternaire, phosphates organiques, est destinée à éviter l'accumulation des charges électriques. Ces produits, déjà incorporés à la résine, sont utilisés en faible quantité.

c) Fongicides.

Leur rôle est d'empêcher le développement de micro-organismes se nourrissant de certains adjuvants des matières plastiques (plastifiants

et lubrifiants) ou susceptibles de modifier les propriétés de surface de ces matériaux.

On utilise généralement des composés du cuivre ou du mercure. Les composés organo-mercuriels sont particulièrement toxiques par inhalation et contact cutané notamment, et doivent être manipulés avec précautions [159].

d) Porogènes ou agents gonflants.

Ils servent à obtenir des mousses ou des produits allégés. Ce sont :

- des gaz inertes, azote notamment ;
- des produits chimiques qui, par action de la chaleur, libèrent un gaz inerte : bicarbonate de sodium, azodicarbonamide peu nocifs ; azobis (isobutyronitrile) nocif par inhalation et dangereux par son produit de décomposition thermique, le tétraméthyl-succinonitrile très toxique ;
- du pentane (très inflammable) dans le cas du polystyrène expansé ;
- des fluorocarbures dans le cas des polyuréthanes notamment.

IV. – TRANSFORMATION DES MATIÈRES PLASTIQUES [1] [2] [4] [11]

Le but de ce chapitre est de donner un bref aperçu des différentes méthodes de mises en œuvre pour transformer les résines en semi-produits ou en produits finis. Cela permet de mieux expliquer les risques qui en découlent et de se familiariser avec les termes employés dans les monographies de cet ouvrage.

Au cours de la mise en œuvre, une résine et ses adjuvants peuvent présenter certains risques, car les matières de base y sont soumises à des températures et pressions élevées, et à un travail mécanique intense.

Un produit entrant dans la composition d'une matière plastique peut perdre tout caractère de nocivité, en même temps que la liberté de diffuser hors de la matière. Par contre, la mise en œuvre de débouche sur l'effet contraire ; l'élévation de la température notamment peut provoquer un début de dépolymérisation ou de décomposition de la résine, entraînant la libération de produits volatils éventuellement dangereux.

Les méthodes de transformation des matières plastiques peuvent être séparées en deux catégories, celles qui sont réservées aux matières thermodurcissables et celles qui concernent les matières thermoplastiques.

1. – MISE EN ŒUVRE DES MATIÈRES THERMODURCISSABLES.

Avant transformation, les résines thermodurcissables sont dans un état de polycondensation partielle. La mise en œuvre a pour but d'achever la polycondensation et de donner sa forme définitive à l'objet.

Le produit de départ est une poudre à mouler fusible, une résine en solution dans les solvants, ou une résine liquide contenant un catalyseur ou

un durcisseur. Après une mise en forme par une méthode de « MOULAGE », la résine devient solide, infusible et insoluble, grâce à l'élévation de température imposée à la résine, associée à l'action du catalyseur ou du durcisseur.

- **Moulage par coulée.**

La matière de base liquide est versée dans un moule. Seul un nombre limité de résines peuvent être façonnées de cette manière : polyépoxydes, polyuréthanes, silicones, polyesters insaturés.

- **Moulage par compression.**

La poudre à mouler, pastillée ou non, préchauffée ou non, est introduite dans un moule chaud, puis comprimée pendant un temps plus ou moins long.

Cette technique est utilisée pour les résines aminoplastes, phénoplastes, polyesters, polyépoxydes, silicones et polyimides.

- **Moulage par transfert et moulage par injection.**

Un piston ou une vis mobile chasse le produit plastifié par la chaleur dans l'empreinte du moule fermé et chauffé. Cette méthode est appliquée essentiellement avec les aminoplastes et phénoplastes.

- **Stratification – Lamification – Imprégnation.**

La résine liquide est appliquée au pinceau ou au pistolet sur un moule, en couches alternées avec des tissus ou fibres de verre (polyesters stratifiés) ou bien entre des feuilles de papier ou de tissu ensuite (lamifiés).

On peut aussi imprégner le support avec une résine dissoute dans un solvant.

2. – MISE EN ŒUVRE DES THERMOPLASTIQUES.

Elle est basée sur leur propriété de thermoplasticité.

- **Moulage par injection.**

La matière est transformée par chauffage en un fluide plus ou moins visqueux que l'on contraint à s'écouler sous la pression d'une vis mobile à l'intérieur d'un moule refroidi.

- **Extrusion.**

Cette opération consiste à pousser la matière fondue au travers d'une filière pour lui conférer un profil déterminé. Elle est réalisée dans une machine appelée « extrudeuse » ou « boudineuse », constituée essentiellement d'une ou plusieurs vis tournant à l'intérieur d'un cylindre chauffé. La matière en

granulés, en poudre ou en déchets y est introduite, malaxée, chauffée et comprimée par la vis puis véhiculée vers l'extrémité où une filière lui donne la forme recherchée du profilé.

L'extrusion-soufflage des bouteilles ou corps creux et l'extrusion-gonflage des gaines et films minces sont des cas particuliers d'application des techniques d'extrusion.

Le thermoformage est une extrusion-soufflage en deux temps nettement séparés : extrusion d'une plaque puis réchauffage et formage par soufflage ou par le vide.

- **Calandrage.**

Après extrusion d'une plaque épaisse, on fabrique en continu, des plaques, des feuilles et des films d'épaisseur contrôlée au moyen d'une machine comportant plusieurs cylindres à axes parallèles. Avant refroidissement, les films peuvent être étirés dans le sens de la longueur ou bi-étirés en longueur et en largeur.

- **Enduction.**

La matière sous forme de pâte (solution, plastisol) est déposée en couche très mince sur un support (papier, tissu, aluminium) entraîné dans un four de séchage.

- **Revêtement par poudres** (également applicable aux thermodurcissables)

Il est possible de fabriquer des objets ou de revêtir des métaux en faisant fondre et s'agglomérer certaines poudres thermoplastiques au contact d'une surface métallique chauffée. La couche de matière ainsi formée, d'épaisseur sensiblement constante, possède, après un refroidissement, des propriétés mécaniques suffisantes pour de nombreuses applications.

- **Divers.**

On peut citer pour mémoire le moulage par coulée, par rotation, par trempage et par frittage.

3. – MISE EN ŒUVRE DES MATÉRIAUX ALLÉGÉS ET DES MOUSSES.

— les matériaux allégés de densité 0,8 à 1, rigides, sont obtenus par introduction ou dégagement d'un gaz inerte à l'intérieur du polymère fondu. Les plus courants sont les ABS, PVC, polystyrène, polycarbonates et polyoxyphénylènes allégés. La matière est mise en œuvre par injection à l'aide de presses spéciales à grande vitesse d'injection.

— Les « mousses » de densité plus faible sont préparées de façons différentes suivant qu'il s'agit de mousses polyuréthanes, phénoliques ou de polystyrène expansé notamment.

4. – TRANSFORMATION DES DEMI-PRODUITS

- **Formage ou thermoformage.**

La matière sous forme de demi-produit (plaques, feuilles, profilés ou blocs) est transformée en objet par chauffage, déformation imposée (emboutissage, étirage, soufflage, aspiration) puis refroidissement rapide en dessous de sa température de transition.

- **Soudage.**

Il est réservé aux thermoplastiques. L'élévation locale de la température est effectuée par résistance chauffante, jet d'air chaud, friction, vibrations ultrasoniques, etc.

- **Collage.**

Se pratique aisément sur la plupart des plastiques, soit avec colle, soit simplement avec un solvant approprié dans quelques cas.

- **Usinage.**

Les matières plastiques se prêtent à de nombreuses techniques d'usinage : sciage, tournage, taraudage, découpage, fraisage, perçage, rabotage, etc., permettant la fabrication des pièces les plus diverses.



Il existe beaucoup d'autres usages des matières plastiques entraînant des mises en œuvre différentes et spécifiques. Citons pour exemples :

- le noyautage en fonderie ;
- les caractères plastiques en imprimerie ;
- les traitements antifroisse des tissus, etc.

5. – NETTOYAGE DES MACHINES DE TRANSFORMATION.

Le nettoyage ou purge des machines de transformation, notamment de leur ensemble vis fourreau, peut être réalisé par :

- passage de polymères dits de nettoyage ;
- passage de poudre de polyméthacrylate de méthyle ;
- action de solvants (ceux de la matière plastique mise en œuvre), et dans des cas exceptionnels (blocage de la machine notamment) ;
- fusion en étuve ou à la flamme ;
- pyrolyse ;
- action de bains de sels oxydants.

V. – RISQUES ET MESURES GÉNÉRALES DE PRÉVENTION

1. – RÉSINES ET MÉLANGES PRÊTS À L'EMPLOI.

Il est courant d'affirmer que les polymères synthétiques sont inertes et non toxiques. Ceci est vrai pour certains polymères mais trois restrictions au moins sont à apporter :

- le danger dû aux poussières même inertes lorsque les résines sont manipulées à l'état pulvérulent ;
- le danger dû à l'éventuelle présence de monomères, oligomères ou produits de départ ;
- le danger dû à une élévation de la température qui libère et décompose les polymères et leurs constituants.

En effet, les matières plastiques industrielles thermoplastiques et thermorigides contiennent :

a) Des composés macromoléculaires, à grande longueur de chaîne, stables à l'intérieur d'un domaine de température et de conditions chimiques.

b) Des adjuvants ou des composants auxiliaires. Certains, en particulier les stabilisants, les plastifiants, les lubrifiants, conservent une activité, plus ou moins masquée, à la surface de la matière plastique. D'autres, comme les solvants, exercent une action directe lors de la manipulation de colles ou de peintures. La nocivité de tous ces composés a été étudiée au chapitre III.

c) Des oligomères ou polymères à chaîne courte possédant des fonctions chimiques libres et des monomères ou produits de départ.

Dans les thermoplastiques correctement fabriqués et transformés, les oligomères et monomères (chlorure de vinyle, acrylonitrile...) se trouvent en très faible quantité, quelques p.p.m. (parties par million) ou même absents. Mais ils peuvent être présents en quantité plus ou moins importantes, si un produit est mal polymérisé, si le mélange initial est mal dosé ou si l'excès, souvent nécessaire, du monomère reste inclus dans le polymère.

Par contre, les résines thermodurcissables, avant transformation sous l'action de la chaleur, contiennent pratiquement toujours des molécules actives d'oligomères ou de produits de départ (formol, phénol, isocyanates et prépolymères, dérivés époxydiques légers...).

C'est aussi le cas de certaines colles, laques ou peintures qui sont à base de résines à faible poids moléculaire.

Le présence de monomères ou oligomères confère à tous ces produits des propriétés parfois toxiques, souvent irritantes ou sensibilisantes pour la peau et les voies respiratoires (qui seront développées dans chaque monographie). Il faut en éviter le contact cutané et l'inhalation, manipuler sous hottes d'aspiration et avec le matériel de protection individuelle approprié.

2. – RISQUES AU COURS DE LA MISE EN ŒUVRE.

Nous passerons volontairement sous silence les dangers mécaniques ou physiques propres aux machines ou au matériel de transformation et d'usinage (se reporter à ce sujet aux ouvrages cités en référence 62 et 157), pour n'évoquer que les dangers provoqués par les *poussières* et le *dégagement de produits volatils toxiques*.

a) Poussières.

Dangers des poussières par inhalation et contact cutané.

Le mélangeage et le broyage des résines avec leurs adjuvants ainsi que de nombreuses opérations d'usinage libèrent des quantités plus ou moins importantes de poussières. Celles-ci peuvent être toxiques, irritantes ou sensibilisantes*. Même si ce sont des poussières inertes, c'est-à-dire sans toxicité spécifique, elles sont dangereuses car elles contiennent des particules extrêmement fines (de 1 à 10 microns), qui agissent sur l'appareil pulmonaire par effet de surcharge. Ces fines particules se répandent dans l'atmosphère, pénètrent les vêtements et les voies respiratoires. Il est extrêmement difficile d'en éviter le contact même avec les vêtements de protection les mieux conçus. Le moyen de prévention le plus efficace est le captage des poussières à leur source d'émission.

Explosivité des poussières.

D'autre part, les poussières de matières plastiques, toutes plus ou moins combustibles, forment en mélange avec l'air des aérosols explosifs ou déflagrants. Le danger dû à ces mélanges explosifs est plus élevé dans les appareils fermés que dans l'atmosphère d'un atelier de transformation. Les moyens de prévenir ce risque consistent à :

- aspirer les poussières notamment au-dessus des mélangeurs, broyeurs et malaxeurs et à toutes sources d'émission ;
- éviter l'accumulation de dépôts de poussières par des nettoyages fréquents ;
- supprimer les sources d'inflammation possible (éviter notamment la formation d'étincelles d'origine mécanique ou électrique) ;
- évacuer les charges d'électricité statique (l'interconnexion des éléments métalliques au conducteur, bien que nécessaire n'est pas toujours suffisante) ;
- travailler sous atmosphère inerte, azote par exemple, dans des appareils clos ;
- installer dans les enceintes fermées des dispositifs de suppression des explosions par extincteurs déclenchés [165].

On se reportera utilement à ce sujet à la brochure citée en référence 63. La danger d'explosion dû aux poussières de polymères ne sera pas repris, sauf cas particuliers, dans le paragraphe « Risques » de chaque monographie car il existe à un degré plus ou moins fort pour toutes les matières plastiques. [64].

Électricité statique.

Toute matière plastique étant isolante (conductibilité électrique très faible) peut se charger d'électricité statique par frottement, malaxage, séparation. Les quantités accumulées peuvent être importantes lorsqu'un

* Se reporter au chapitre des généralités relatif à la toxicité des composants auxiliaires des résines.

condensateur est constitué (deux éléments conducteurs, généralement métalliques, séparés par un diélectrique air ou isolant).

Lorsque le potentiel disruptif est atteint, des effluves ou des étincelles se produisent et déchargent les surfaces chargées. Le danger est grand si l'étincelle est d'énergie élevée et si l'atmosphère contient des vapeurs de solvants ou même des poussières.

L'électricité statique se manifeste aussi par effet de répulsion entre les particules chargées de même signe (stabilité des aérosols de poussières), ou effet d'attraction entre surfaces chargées de signe contraire (adhérence de feuilles entre elles ou de poussières à la surface de la matière).

Pour y remédier, il existe plusieurs moyens de protection, dont aucun n'est réellement satisfaisant :

- incorporation aux résines d'agents antistatiques (qui augmentent la conductibilité des matières plastiques, au moins à leur surface) ;
- utilisation, soit d'éliminateurs préionisants (en employant un générateur haute tension ou des éléments radio-actifs), soit d'éliminateurs fonctionnant par influence (éliminateurs à pointe) ;
- humidification de l'air ambiant (des essais précis et chiffrés ainsi qu'un contrôle de l'atmosphère peuvent être nécessaires).

Pour plus de détails, on peut se reporter à la brochure citée en référence 65.

b) Produits dégagés sous l'action de la chaleur [5], [6], [7], [66].

Aux températures de mise en œuvre, qui vont de 100 °C à 400 °C environ, on peut observer plusieurs phénomènes :

- libération de monomères ou produits de base résiduels (formol, phénol, isocyanates...) lors de la mise en œuvre de certaines résines thermodurcissables (formo-phénoliques, prépolymères polyuréthane notamment) et parfois aussi certains thermoplastiques ;
- libération de certains adjuvants volatils (phénols, amines...) et des solvants lorsqu'ils sont présents lors de la transformation ;
- début de décomposition : fréquents au cours de la mise en œuvre. La dégradation dépend à la fois de la température de transformation et du temps passé par la matière en fusion dans l'appareil en chauffe. Elle entraîne le dégagement de quantités, qui peuvent être très faibles ou importantes, de produits volatils, principalement des hydrocarbures aliphatiques et benzéniques légers, des composés oxygénés : alcools, cétones, aldéhydes, acides carboxyliques et parfois des composés particuliers comme l'acide chlorhydrique pour le polychlorure de vinyle ou des carbures fluorés pour les polyfluoréthènes ;
- débuts de dépolymérisation : ils peuvent se produire avec certains polymères : polyméthacrylate de méthyle, polystyrène...

Les composés gazeux qui se dégagent sont souvent toxiques, irritants ou inflammables.

Il est nécessaire d'empêcher le plus possible les débuts de décomposition lors de la mise en œuvre en évitant les surchauffes et les stagnations de matière fondue à l'intérieur des machines [119]. Mais la dégradation restant toujours possible, il convient de prévoir des installations d'aspiration et d'évacuation des vapeurs au-dessus des machines. Suivant la technique de

mise en œuvre employée et les produits dégagés, il faut définir avec soin les points d'aspiration.

Pour chaque famille de polymères, des précisions sont apportées dans les monographies (2^e partie de cet ouvrage) sur la nature des produits dégagés sous l'action de la chaleur au cours de la mise en œuvre. Mais aucune indication de pourcentage ne peut être donnée : en effet certains produits se dégagent en quantité importante, d'autres en quantité minime suivant les conditions réelles de transformation. Indépendamment des proportions de chaque constituant, les quantités totales des mélanges gazeux formés lors de la transformation augmentent généralement avec la température (qui varie selon le polymère et la technique envisagée). Ces quantités peuvent être inexistantes ou minimales aux températures les plus basses de transformation et devenir notables ou même importantes aux températures les plus élevées.

Dans les monographies et le tableau en fin de volume, les effets nocifs des produits de volatilsation ou de décompositions sont donnés pour chaque constituant volatil pur, sans tenir compte de sa proportion dans le mélange gazeux qui se dégage lors de la mise en œuvre. Par exemple les vapeurs d'acide chlorhydrique sont le plus souvent indiquées « corrosives » ; elles peuvent toutefois n'entraîner que des effets irritants si elles se trouvent mélangées en faible pourcentage avec des gaz non dangereux.

3. – LES MATIÈRES PLASTIQUES ET L'INCENDIE.

a) Combustibilité de matières plastiques [8], [18], [24], [33], [43].

Au même titre que toutes les matières organiques, naturelles ou synthétiques, les matières plastiques sont plus ou moins combustibles mais à des degrés divers. Leur pouvoir calorifique est parfois très élevé, celui du polyéthylène notamment. Leur comportement au feu dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels :

- la nature de la résine et celle des adjuvants ;
- la structure : un matériau dense et compact brûle plus difficilement que la même matière à l'état divisé ou sous forme de mousse ou d'allégé ;
- les conditions de combustion : atmosphère ouverte ou fermée, riche en oxygène ou non.

La phase de *combustion proprement dite* des matières plastiques est caractérisée par divers phénomènes d'importance variable [67] :

- diminution rapide des propriétés mécaniques ;
- dégagement de fumées et de suies ;
- dégagement de gaz toxiques et parfois corrosifs ;
- diminution de la concentration en oxygène de l'air des locaux ;
- montée très rapide de la température ambiante ;
- vitesse de la propagation et hauteur des flammes ;
- formation de gouttes ou même de ruissellements brûlants ou enflammés.

Les manifestations sont moins nettes mais dangereuses également dans la phase préliminaire à l'incendie où le matériau s'échauffe progressivement (combustion sans flamme) et perd une partie de ses caractéristiques mécaniques. Cette phase peut entraîner la formation de fumées et de gaz extrêmement toxiques qui alimentent l'incendie lorsqu'il est vraiment déclaré [66].

Les principaux gaz formés lors de la combustion ou de la pyrolyse qui la précède et l'accompagne, sont :

- l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique, la vapeur d'eau ;
- le méthane et les hydrocarbures aliphatiques et benzéniques.

Pour les matières plastiques contenant des atomes de chlore, fluor, azote, soufre, etc., il y a également formation :

- d'acide chlorhydrique et d'hydrocarbures chlorés dans les cas de polymères chlorés ;
- de composés fluorés et d'acide fluorhydrique pour les polyfluoréthènes ;
- d'ammoniac, de nitriles, de cyanogène, d'acide cyanhydrique et plus rarement d'oxydes d'azote pour les polymères azotés (polyamides, polyuréthanes, polyacrylonitrile, aminoplastes...) ;
- d'anhydride sulfureux, d'hydrogène sulfuré pour les polysulfones et polysulfure de phénylène.

Souvent des produits issus de dégradation incomplète (oligomères, aldéhydes, acides gras...) ont été décelés dans les fumées.

De nombreux auteurs [16], [22], [24], [26]... citent ces composés et indiquent leurs effets toxiques sur l'homme [33].

La présence d'ignifugeants retarde l'inflammation et peut dans certains cas provoquer l'arrêt de la combustion. Elle ne peut cependant empêcher la dégradation. Au-delà d'un certain stade, les ignifugeants sont inopérants et l'incendie se déclare. Les produits de décomposition (gaz et fumées) de l'ignifugeant s'ajoutent alors aux gaz toxiques dégagés par la résine et ses adjuvants.

Ceci peut se produire même s'il n'y a pas incendie, par exemple lorsque la pyrolyse est suffisamment avancée.

L'oxyde de carbone est souvent le toxique majeur. Mais le danger supplémentaire apporté par les autres gaz de dégradation est loin d'être négligeable* [33] [68].

b) Mesures préventives.

Les risques d'incendie dans les ateliers de transformation de matières plastiques proviennent essentiellement de l'accumulation, au voisinage d'une source de chaleur, de résines stockées, de poussières, d'emballages d'expédition et d'autres produits inflammables, tels que fluides sous pression, adjuvants divers, solvants, lubrifiants...

Dans un atelier, les sources d'ignition sont très nombreuses : moteurs électriques, moteurs à combustion interne, câblages, chalumeaux, dispositifs de chauffe, fours, étuves, etc., sans oublier les cigarettes.

De plus, les plastiques sont souvent sensibles aux phénomènes d'électricité statique, qui présentent un réel danger. Les fines particules et

* On pourra trouver dans les monographies des précisions sur la nature des produits de décomposition. Mais aucune indication de quantité ne peut être fournie. Quelques informations sur les effets nocifs de ces produits à l'état pur sont également données dans les monographies et le tableau en fin de volume.

poussières de matières plastiques en suspension dans l'atmosphère sont susceptibles de s'enflammer spontanément et quelquefois de provoquer une explosion.

L'aspect « lutte contre l'incendie » ne sera pas abordé dans ce chapitre. Seront simplement citées quelques mesures simples, mais efficaces dans la plupart des cas, pour prévenir un sinistre :

1° Installations suffisamment vastes, aérées, propres, bien tenues et ordonnées. Ateliers construits en matériaux incombustibles – murs coupe-feu. Structures porteuses du bâtiment et de la charpente stable au feu ; la stabilité au feu est caractérisée par le temps entraînant la ruine de l'élément soumis à un programme thermique normalisé (arrêté du 5 janvier 1959 du ministère de l'Intérieur).

2° Bonne ventilation des ateliers. Si la ventilation est satisfaisante pour prévenir le risque d'intoxication, elle sera en général suffisante pour pallier le risque d'incendie. Dans les cas particuliers des locaux de stockage et de ceux qui ne nécessitent pas la présence de personnel, la ventilation devra être calculée pour que les vapeurs de solvants soient à une concentration au moins inférieure au $\frac{1}{4}$ de la limite inférieure d'explosivité.

Elle doit se faire de préférence par extraction, l'emplacement des bouches d'extraction devant tenir compte de la densité du mélange air-vapeur à la température d'émission.

3° Aspiration efficace des poussières ou particules de matières dans l'atmosphère, notamment près des appareils de broyage et mélangeage ainsi qu'aux postes d'usinage. La concentration en poussières ne devra en aucun cas dépasser la valeur limite permettant l'inflammation.

4° Limitation de la hauteur de stockage.

— Stockage rationnel et ordonné des produits. Aménagement de cuvettes de rétention lorsque des liquides inflammables sont utilisés. Contrôle permanent des stocks de matières, celui des mousses plastiques en particulier.

5° Élimination des déchets des ateliers particulièrement dans le cas de résines polyester.

6° Installation et équipements électriques bien entretenus et appropriés à la nature du risque.

Vérification de l'état d'isolement des conducteurs et des appareils électriques ainsi que l'absence de résistance - de liaison ou de contact - anormalement élevées qui peuvent causer des échauffements dangereux.

7° Réparation des installations et nettoyage immédiat des locaux en cas de fuite d'huile dans les ateliers.

Protection contre les risques de détérioration mécanique des flexibles de fluides hydrauliques.

8° Issues de secours dégagées et libres.

9° Extincteurs en état de marche, accessibles sans difficulté et vérifiés.

10° Personnel entraîné à la lutte contre le feu et informé du danger propre à chaque produit.

11° Détection incendie, de préférence détection précoce (détecteurs à ionisation, dosage de gaz combustibles), plutôt que détection tardive (élévation de température, détection de fumées).

12° Installation d'extinction automatique généralement souhaitable en particulier lors des stockages à des hauteurs supérieures à 4 mètres.

13° Postes d'incendie comportant des robinets d'incendie armés, accessibles à tout moment et vérifiés.

14° Pour les interventions de réparation sur les silos de stockage en vrac, nécessité d'établir un permis de travail décrivant avec précision les moyens de réparations autorisés et les mesures de sécurité à mettre en œuvre.

On pourra également se reporter aux brochures citées en référence 44 et 70.

VI. - ÉLIMINATION DES DÉCHETS

Certains procédés peuvent être dangereux pour l'homme, l'environnement et le matériel. Il est donc recommandé de s'adresser à des sociétés spécialisées et bien équipées pour la destruction des déchets.

La destruction peut être effectuée par :

- combustion pour certaines matières plastiques, polyoléfines notamment. Des précautions sont à prendre en particulier lors de la combustion des polymères chlorés, fluorés et ceux contenant de l'azote. Des sociétés sont spécialisées dans la combustion des déchets industriels. Il est indispensable que les divers types de matières plastiques ne soient pas mélangés lors du ramassage ;
- procédés chimiques : notamment pour certains monomères ou pré-polymères. Pour les isocyanates par exemple une décontamination et une destruction rapide peuvent être nécessaires, en cas de souillures ou de déversement. Celles-ci doivent alors être effectuée sur place. Des précisions sur les procédés sont apportées dans les fiches toxicologiques correspondant à ces produits [34].

Dans certains cas, on ne peut ou on ne sait pas détruire les déchets de plastiques. Ils sont alors stockés par certains sociétés spécialisées, en un lieu autorisé.

Des informations peuvent être obtenues, auprès des Services des Mines, des préfetures et de l'Agence nationale pour la récupération et l'élimination des déchets au ministère de l'Environnement.

B.-I. MONOGRAPHIES
DES THERMOPLASTIQUES

POLYOLÉFINES

POLYÉTHYLÈNE

Abréviation normalisée : PE

COPOLYMÈRES ÉTHYLÈNE/ACÉTATE DE VINYLE

Abréviation usuelle : EVA

Noms commerciaux

Polyéthylène

AC PE	ÉTHYVER	PETEN
AETERNALEN PE	FERTÈNE	PÉTILEN
ALATHON	FLAMOLIN	PÉTROTHÈNE
ALCIVER	FORTIFLEX	POLYANE
ALKATHÈNE	HOSTALEN G, LD	POLYTHÈNE
AMBYLÈNE	LACOTÈNE	REXÈNE
ARDYLAN	LATÈNE HD	REXLON
BAYLON	LOTRÈNE	RIBLÈNE
BRALEN	LUPOLEN	ROPOL
CARLONA	MAERSK	ROPOTEN
CELÈNE	MANOLÈNE	RUMITEN
CESTIDUR	MARLEX	SCLAIR
CESTITITE	MIRASON	SHOLEX
CHEMPLEX	MIRATHEN	SIMONA PE
CIPSARÈNE	MONSANTO PE	SIRTÈNE
CIRES	MOPLEN RO	STAFLÈNE
COLUMBIAN CARBON	NATÈNE	STAMYLAN
DEHOPLAST	NIPOFLEX	STARETEN
DOW-PE	NIOLON	SUMIKATHÈNE
DYLAN	NORCHEM	SUPRALEN
ELTEX	NORSOPLAST	SUPRANE
ENJAY	NOVATEC	TÉNITE PE
ERACLÈNE	NUC-PE	TOTAL VESTOLEN
ERTALÈNE	OFALÈNE	UBE
ESCORÈNE PE bd	OKITEN	VESTOLEN A
ESSÈNE	PAS-POLYÉTHYLÈNE	WEFAPRESS 1000
ESTYLÈNE	PEG	YUKALON

Copolymères Éthylène/Acétate de vinyle (EVA)

ALATHON EVA - ELVAX - ESCORÈNE Ultra - ÉVAFLEX - ÉVATANE - ÉVATATE - LEVAPREN - LUPOLEN V - ULTRATHÈNE.

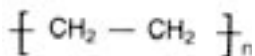
I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polyéthylène est obtenu par polymérisation de l'éthylène.

Il faut distinguer :

- les polyéthylènes basse densité (PEbd) ou haute pression ou ramifiés (densité : 0,91 — 0,925) ;
- les polyéthylènes haute densité (PEhd) ou basse pression ou linéaires (densité : 0,94 — 0,965).

Le polyéthylène a pour formule générale :



C'est un solide incolore, inodore, d'aspect cireux. Il fond vers 120-140 °C. Il devient cassant vers - 25 °C. Il est insoluble à température ordinaire, mais à partir de 60-80 °C, il est soluble dans certains solvants organiques, notamment les hydrocarbures benzéniques et chlorés. Il n'est généralement pas plastifié.

Il est livré sous des formes commerciales diverses : granulés pour extrusion et injection, demi-produits (feuilles, plaques), dispersions aqueuses, mousses.

Les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) sont utilisés purs ou en mélange avec des matières thermoplastiques ou des hydrocarbures paraffiniques. Ils servent notamment à la préparation de colles du type « *Hot-Melt* ».

Divers adjuvants peuvent être associés au polyéthylène :

1. – Charges.

Le noir de carbone allie à son pouvoir opacifiant anti-UV, une action renforçante. Il est très utilisé pour les tuyaux et les câbles.

La silice, le silicate de calcium, le carbonate de calcium, des fibres de verre sont également utilisés.

2. – Colorants et pigments :

- Pigments organiques.
- Pigments minéraux : oxyde de chrome, de fer et de titane, sels de cadmium, de cobalt, de manganèse (moins employés car ils catalysent la dégradation oxydante du polyéthylène).

3. – Adjuvants divers :

- Anti-oxydants : ils sont utilisés en faible quantité pour protéger le polyéthylène de l'oxydation ; ce sont des phénols, des amines ou des thioesters.
- Retardateurs de combustion : essentiellement hydrates d'aluminium, borate de zinc, phosphates, oxyde d'antimoine, paraffines chlorées.
- Modificateurs de surface : ils atteignent la surface, en diffusant lentement à travers la résine et modifient les propriétés optiques (brillant), le glissement et la conductibilité électrique superficielle (propriétés antistatiques).
- Réticulants : le polyéthylène peut être réticulé par des peroxydes notamment le peroxyde de dicumyle.
- Agents porogènes : ils peuvent être ajoutés au polyéthylène en vue de l'obtention de matériaux alvéolaires [71].

II. – MISE EN ŒUVRE

La transformation du polyéthylène ne présente pas de difficultés particulières.

1. – Extrusion.

Elle est mise en œuvre surtout avec le polyéthylène basse densité pour obtenir des films utilisés pour l'emballage et dans l'agriculture. Les températures sont de l'ordre de :

- 190-200 °C pour les polyéthylènes basse densité ;
- 160-180 °C pour les polyéthylènes haute densité.

2. – Extrusion-soufflage.

Elle permet l'obtention de corps creux à des températures de l'ordre de 200 °C.

3. – Injection.

Après ébarbage et décarottage, les pièces sont utilisables sans usinage.

Les températures habituellement appliquées sont de l'ordre de :

- 170-230 °C pour les polyéthylènes basse densité ;
- 150-300 °C pour les polyéthylènes haute densité.

4.- Rotomoulage.

Il est réalisé avec du polyéthylène en poudre dans un moule creux qui tourne en tous sens pendant qu'on le chauffe.

5. – Frittage.

Il est utilisé à la température de 250 °C pour revêtir l'intérieur ou l'extérieur de tuyaux.

6. – Enduction.

Cette technique est surtout utilisée avec le polyéthylène basse densité, sur des supports lisses : températures de l'ordre de 280-320 °C.

7. – Revêtements par projection.

Revêtement au chalumeau par introduction de poudre de polyéthylène dans la flamme et projection sur des objets froids.

Revêtement par fluidisation dans un nuage de poudre de polyéthylène sous forme de lit fluidisé.

Revêtement par projection avec un pistolet à charges électrostatiques.

8. – Soudage.

Il est effectué au chalumeau à l'aide d'un gaz chaud (air ou azote) pour les pièces de chaudronnerie ou par application d'éléments chauds pour les films. Les ultra-sons sont également utilisés.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polyéthylène est généralement inflammable. La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

En fin de polymérisation, le polymère est saturé en éthylène. S'il est insuffisamment dégazé, lorsqu'il est stocké, l'éthylène peut se dégager en faible quantité dans les magasins ou silos de stockage en vrac.

Les adjuvants sont ajoutés en faible quantité, ce qui n'exclut pas les risques au moment de leur incorporation ou lors des travaux de finition.

— Charges.

La silice sous sa forme cristallisée peut provoquer la silicose. Par contre la forme amorphe qui constitue la majeure partie des silices ultrafines ne présente pas les mêmes risques.

Les fibres de verre sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau.

— Anti-oxydants.

Principalement phénols et amines, ces composés sont souvent irritants pour la peau ou sensibilisants.

— Colorants.

L'anhydride chromique peut être à l'origine d'ulcérations de la peau et des muqueuses.

2. – Dégradation thermique.

a) Aux températures de mise en œuvre (150° à 300 °C) [53], [56], [75].

La décomposition thermique encore faible vers 200 °C devient sensible vers 240 °C. Ce phénomène est autocatalytique et peut se poursuivre à température ambiante.

Les principaux produits susceptibles de se former lors de cette décomposition sont :

— des hydrocarbures aliphatiques, saturés et insaturés légers, peu nocifs (méthane, éthylène, butènes...);

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

- des cétones (acétone, méthyléthylcétone...) et des aldéhydes (formol, acétaldéhyde, acroléine...) irritants pour les muqueuses et les voies respiratoires ;
- des acides gras volatils peu nocifs (odeur de bougie).

Selon certains auteurs, la dégradation du polyéthylène conduirait surtout à la formation d'aldéhydes et celle du polypropylène à la formation de cétones [72].

D'autre part, les antioxydants, aux températures élevées de transformation deviennent volatils. Leur départ facilite l'oxydation de la résine avec cassure de la chaîne et émission des produits de décomposition cités.

Les copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA) commencent à se décomposer vers 200 °C en libérant principalement des vapeurs irritantes d'acide acétique et des aldéhydes. Des acétates et des hydrocarbures légers peuvent se dégager également [56].

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion* [73], [74].

Le polyéthylène est combustible et possède un très fort pouvoir calorifique (environ 11 000 kcal/kg) [16]. Il brûle assez facilement en dégageant essentiellement de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone toxique, des hydrocarbures aliphatiques (méthane et hydrocarbures insaturés légers) et benzéniques et des fumées de noir de carbone. De l'acide acétique s'ajoute à ces composés dans le cas des copolymères EVA.

Quand un feu de polyéthylène couve, il se forme aussi des aldéhydes et des acides gras volatils [156].

Les polyéthylènes expansés sont plus inflammables en raison de leur mauvaise conductivité thermique qui empêche la diffusion de la chaleur due à une élévation de la température en un point quelconque de la masse [43]. Les produits de décomposition de certains ignifugeants (paraffines chlorées par exemple) peuvent être dangereux lorsque la combustion se produit malgré leur présence.

POLYOLÉFINES

POLYPROPYLÈNE

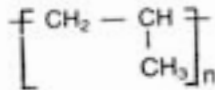
Abréviation normalisée : PP

Noms commerciaux

AETERNALEN PP	NAPRYL	<i>Elastomères</i>
AVI-SUN	NOVOLEN	<i>thermoplastiques</i>
CARLONA P	PLASKON FR PP	DUTRAL TP
CELMAR	PROFAX	KELTAR TP
CODIX	PROPATHÈNE	NORDEL TP
DAPLEN	PROPYLEN	PROPATHÈNE
ELTEX P	PROPYVER	TELCAR
ERTALÈNE PP	PRYLÈNE	TPR
ESTYPRO	RHIAMER PP	VESTOPREN TP
EXTRULAM	SIRTÈNE	VISTAFLEX
HOSTALEN PP	STAMYLAN P	
LACQTÈNE P	STARPYLEN	
LATÈNE	TÉNITE PP	
MARLEX MG 400	TRESPAPHAN	
MAURYLÈNE	ULSTRON	
MÉRAKLON	VENTÈNE	
MÉRAKRIN	VESTOLEN P	
MOPLEN	WALOTHEN	

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polypropylène a pour formule générale :



Il est obtenu par polymérisation du propylène.

C'est un solide qui fond vers 160-170 °C.

Ses propriétés essentielles sont sa bonne résistance à la chaleur et à la plupart des agents chimiques.

Il est totalement insoluble à froid. À 80 °C, il commence à se dissoudre dans les hydrocarbures aromatiques et chlorés.

Le polypropylène est livré sous forme de poudres, granulés, fibres et semi-produits (blocs, feuilles, profilés, tubes, plaques, films).

Les adjuvants dans la plupart des cas, sont les mêmes que ceux du polyéthylène.

1. – Antioxydants.

Ce sont des phénols utilisés en très petite quantité (en particulier des sulfures de phénol) et du noir de carbone employé comme filtre UV.

2. – Pigments.

Peu de colorants solubles mais de nombreux pigments organiques et minéraux.

3. – Charges.

Graphite, silice, silicates, carbonate de calcium, fibres de verre ou d'amiante, talc et mica.

4. – Retardateurs de combustion.

Trioxyde d'antimoine et paraffines chlorées.

Des élastomères thermoplastiques sont obtenus par mélange mécanique et greffage partiel de polypropylène et de caoutchouc EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) ou EPM (éthylène-propylène monomère). Ils sont mis en œuvre comme des thermoplastiques. Se reporter au chapitre II des généralités [45], [158].

II. – MISE EN ŒUVRE

Les différentes techniques de transformation du polypropylène sont :

1. – Moulage [12].

— *Injection.*

Elle est particulièrement aisée à cause de la grande fluidité du produit à l'état fondu : températures de l'ordre de 200-280 °C.

— *Extrusion-soufflage et extrusion* : les températures sont de l'ordre de 175-230 °C.

2. – Usinage.

Il ne présente aucune difficulté particulière.

3. – Soudage.

Il est effectué au chalumeau à l'aide d'air ou d'un gaz inerte chauffé (vers 220° C) et également au moyen de plaques et de miroirs chauffants ; les ultrasons sont également utilisés.

4. – Revêtements de surface.

Ils sont réalisés par projection de poudre à l'état fondu à l'aide d'un pistolet chauffant entre 230 et 260 °C.

5. – Filage.

Il permet d'obtenir des monofilaments étirés et des fibres, sans l'utilisation de solvants.

III. – RISQUES*

Ils sont analogues à ceux qui ont été décrits à propos du polyéthylène. Ils ne seront pas entièrement retranscrits ici.

1. – Résine et adjuvants.

Le polypropylène est inflammable.

La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Les adjuvants, bien qu'ajoutés en faible quantité, présentent des risques quand on les manipule, en particulier dans les ateliers de prétransformation.

— *Charges* :

Les fibres de verre sont irritantes pour la peau et les voies respiratoires.

La silice sous sa forme cristallisée peut provoquer la silicose. Par contre, la silice amorphe qui constitue la majeure partie des silices ultrafines ne présente pas les mêmes risques.

Les fibres d'amiante sont responsables, d'une part, de l'asbestose, d'autre part, de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (150 à 300 °C environ) [5]*

Le polypropylène commence généralement à se décomposer vers 200-250 °C [8]. Les principaux produits susceptibles de se former lors de cette décomposition sont :

- des hydrocarbures aliphatiques, principalement insaturés (éthylène, butènes...);
- des aldéhydes (formol, crotonaldéhyde...) et des cétones (méthylcétones...) irritants de muqueuses oculaires et respiratoires ;
- des acides gras volatils peu nocifs.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Selon certains auteurs, la dégradation du polypropylène conduirait surtout à la formation de cétones et celle du polyéthylène à la formation d'aldéhydes [72].

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion* [73], [74].

Le polypropylène brûle assez facilement. Sa combustion dégage essentiellement de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, mais également des hydrocarbures aliphatiques (principalement, méthane et hydrocarbures insaturés légers), des hydrocarbures benzéniques et du noir de carbone.

Un feu qui couve sans éclater peut également entraîner des dégagements gazeux comparables à ceux obtenus aux températures élevées de mise en œuvre.

D'autre part, certains ignifugeants (paraffines chlorées) peuvent, lorsque la combustion se produit malgré leur présence, se décomposer en produits dangereux, notamment acide chlorhydrique.

POLYVINyliQUES

POLYCHLORURE DE VINYLE

Abréviation normalisée : PVC

COPOLYMÈRE CHLORURE DE VINYLE/ACÉTATE DE VINYLE OU

POLYACÉTOCHLORURE DE VINYLE Abréviation normalisée : VC/VAC

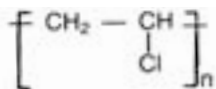
Noms commerciaux des principales résines
et compositions vinyliques utilisées en France

ARTÉVYL	KRÈNE	TROSIPLAST
BENVIC	LACQVYL	ULTRYL
BRÉON	LUCOLÈNE	VARLAN
CAPRINYL	LUCOMIX	VESTOLIT
CARINA	LUCOREX	VINATEX
CORVIC	LUCOVYL	VINNOL
DORLYL	QUIRVYL	VINOFLEX
DURVINYL	RÉSINOPLAST	VINYCHLORE
ÉKAVYL	RHODOPAS (VC/VAC)	VINYDUR
GARBEL	SARNYLÈNE	VINYLITE
GEDEVYL	SICRON	VIPLA
GÉON	SOLVIC	VIXIR
HOSTALIT	STERVYL	
HYDEX	TÉFANYL	

Les composés polyvinyliques étant très nombreux, il est difficile de les citer tous. Pour les autres résines, compositions, copolymères et demi-produits, se reporter aux ouvrages cités en référence 12, 14, 16 et 162.

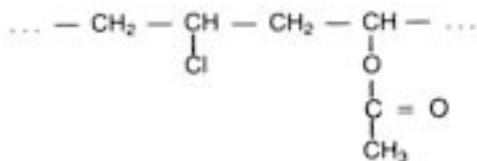
I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polychlorure de vinyle a pour formule générale :



Le polymère est une poudre blanche inodore. Sa teneur en chlore est de 56,7 %. Il est obtenu à partir du chlorure de vinyle monomère par polymérisation par dispersion, en masse ou en émulsion.

Des copolymères du chlorure de vinyle avec d'autres monomères sont également réalisés : le plus courant est le poly (chlorure de vinyle/acétate de vinyle) ou polyacétochlorure de vinyle. Sa formule comporte des groupements du type :



En fait, ce copolymère contient de 85 à 97 % de chlorure [19].

Le polychlorure de vinyle est livré sous des formes commerciales très diverses : poudres (polymère ou prémélanges, dry-blend), granulés (mélanges maîtres), pâtes (plastisols), émulsions, dissolutions (organosols), etc.

On le trouve également en demi-produit pour transformation ultérieure : profilés, tubes, plaques, feuilles, films, etc.

Divers produits sont ajoutés au polychlorure de vinyle, parfois en proportion très importante par rapport au polymère : certains facilitent la mise en œuvre et sont indispensables (stabilisants, lubrifiants) ; d'autres permettent de faire varier les caractéristiques de la résine dans de larges limites (plastifiants, charges, pigments...).

La plupart des produits commercialisés contiennent déjà tout ou partie de ces adjuvants, le reste pouvant être ajouté aux divers stades de la transformation.

1. – Stabilisants.

Ce sont des composés que l'on ajoute à la résine plastifiée ou non, afin de lui conférer une stabilité accrue vis-à-vis de la chaleur et de la lumière (rayonnement ultra-violet).

Ils sont employés à raison de quelques % par rapport au poids de la résine.

Ce sont généralement :

- des sels minéraux (carbonates, sulfates, silicates, phosphates) de métaux tels que le plomb ;
- des sels organiques de métaux : stéarate et phtalate de plomb ; stéarate de calcium ; palmitate de zinc ; dilaurates, maléates, mercaptides de dibutyl et dioctyl-étain ; heptanoates, hexoates, ricinoléates de cadmium ou de baryum ;
- des composés organiques : époxydes, phosphites, alphaphénylindole, diphénylthiourée, esters de l'acide amino-crotonique, etc.

2. – Lubrifiants.

Suivant le but recherché qui est, soit d'éviter l'adhérence de la matière plastique sur les parois métalliques des machines de transformation, soit de modifier les propriétés rhéologiques des mélanges fondus, on a recours à des lubrifiants externes ou internes.

Ces lubrifiants sont par exemple des cires, des acides gras (acide stéarique...), des alcools gras, des stéarates ou laurates de métaux alcalinoterreux.

3. – Plastifiants.

Ces produits qui se présentent la plupart du temps sous forme de liquides plus ou moins fluides, à température d'ébullition élevée et faible tension de vapeur, sont ajoutés à la résine à doses variables (de quelques % jusqu'à 50 % du mélange) pour conférer une souplesse permanente aux produits finis.

Ce sont principalement des :

Adipates	Phosphates	} les plus utilisés
Azélates	Phtalates	
Benzoates	Sébacates	
Citrates	Époxystéarates	

Les paraffines chlorées sont utilisées à doses moindres, du fait de leur moins bonne compatibilité avec le PVC.

4. – Charges.

Elles se présentent généralement sous la forme de poudres fines et sont incorporées aux mélanges pour améliorer certaines propriétés, notamment la résistance électrique, aux chocs ou à la chaleur.

Leur taux d'utilisation est variable (depuis quelques % jusqu'à plus de 100 % du poids de résine) suivant l'application prévue.

Les plus utilisées sont les charges minérales telles que :

- les carbonates de calcium (naturels ou précipités) ;
- les kaolins calcinés ;
- le talc ;
- les dolomies ;
- le sulfate de baryum ;
- les oxydes métalliques ;
- les fibres d'amiante ;
- la silice.

5. – Pigments et colorants.

Ils sont ajoutés en petites quantités. Ce sont principalement :

- des pigments et colorants organiques (colorants anthraquinoniques, dérivés de la benzidine...) ;
- des pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, de cadmium, de manganèse, de cobalt...) ;
- des organo-métalliques (phtalocyanine de cuivre...) ;
- des noirs de carbone ;
- des pigments métallisés.

6. – Solvants.

Ils sont utilisés seuls ou en mélange pour la préparation de fibres, de colles et adhésifs, des organosols.

Ce sont :

- le tétrahydrofuranne ;
- la diméthylformamide ;
- le dioxanne ;
- les cétones (cyclohexanone, méthyléthylcétone...) ;
- des solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane, 1,2-dichloro-éthane...).

II. – MISE EN ŒUVRE

Après addition à la résine des différents adjuvants, le mélange est rendu homogène par un traitement thermomécanique approprié à sa nature et aux modes de transformation prévus.

Ceux-ci varient suivant la forme physique du mélange (poudre, granulé, pâte, solution) et sa composition (plastifié ou non). Ils sont également différents s'il s'agit de demi-produits ou de produits finis*.

1. – Poudres sèches-granulés.

Ils sont susceptibles d'être transformés par :

- extrusion (tubes, plaques, profilés...) ;
- extrusion-soufflage (corps creux...) ;
- calandrage (films, revêtements muraux...) ;
- moulage par injection (raccords, pièces industrielles...).

Les températures de moulage sont :

- pour le polychlorure de vinyle rigide : 150-205 °C ;
- pour le polychlorure de vinyle plastifié : 180-195 °C.

2. – Pâtes.

On distingue, parmi les pâtes, les plastisols, les organosols et les plastigels.

Les pâtes sont susceptibles d'être transformées par :

- enduction (simili-cuir, nappes, revêtements) ;
- moulage (jouets souples) ;
- trempage (gants, pièces industrielles) ;
- projection au pistolet (revêtements).

3. – Solutions (colles, adhésifs, filage de fibres, revêtements, peintures et vernis...).

* Les différentes techniques de mise en œuvre sont ici simplement énumérées. On se reportera utilement aux ouvrages cités notamment en référence 1, 10 et 12.

4. – Transformation des produits semi-finis ou finis.

Ils sont susceptibles d'être transformés par :

- thermoformage ;
- pressage ;
- usinage ;
- sciage ;
- perçage ;
- tournage ;
- étirage ;
- soudage à l'air chaud pour les plaques épaisses (température : 200-220 °C) et par rayonnement magnétique à hautes fréquences ou au moyen d'éléments chauds pour les feuilles ;
- collage par dissolution partielle du produit dans un solvant.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

a) *Résine.*

Le polychlorure de vinyle n'est pas considéré jusqu'à présent comme dangereux par lui-même à température ambiante. Cependant, une étude fondée sur l'expérimentation animale et une observation sur l'homme évoquent la possibilité de lésions granulomateuses pulmonaires par inhalation des poussières fines de polymère [76], [86].

D'autre part, les résines, homopolymères ou copolymères, peuvent contenir des teneurs variables (de 1 à 100 ppm dans des cas exceptionnels) de monomère résiduel : le chlorure de vinyle. Ces teneurs, qui tendent actuellement à diminuer, dépendent des procédés de fabrication et du traitement final du polymère [79], [80].

Le chlorure de vinyle est un produit gazeux très dangereux en raison notamment de ses propriétés cancérogènes : l'inhalation de vapeurs de chlorure de vinyle est susceptible de provoquer des lésions osseuses et angioneurotiques et d'induire certains cancers (angiosarcomes) notamment du foie [83]. Le chlorure de vinyle est susceptible d'être libéré dans l'atmosphère très faiblement, au cours des traitements, manipulations et stockage à température ambiante et au cours de la première mise en œuvre à chaud. Pour les mesures de prévention, se reporter notamment au document cité en référence 79.

b) *Adjuvants.*

D'une manière générale, les adjuvants pulvérulents ou liquides présentent durant les opérations de pesées, transvasements, « mélangeage », des risques par inhalation et par contact.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Ces mêmes risques se retrouvent durant les opérations de transformation des mélanges et lors des travaux de finition [82].

— *Plastifiants.*

La plupart des esters de l'acide phosphorique sont des substances nocives et irritantes pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. L'orthotricrésylphosphate est toxique et peut être à l'origine de polynévrites. Toutefois, il intervient le plus souvent à une concentration inférieure à 1 % dans le phosphate de tricrésyle industriel.

Les phtalates peuvent être légèrement irritants.

Les paraffines chlorées ont une très faible nocivité.

— *Solvants.*

Les solvants chlorés (chloroforme, dichlorométhane) et le dioxanne sont nocifs par inhalation.

Le tétrahydrofuranne est un irritant des muqueuses oculaires et respiratoires ; de plus sous l'action de l'air et de la lumière il s'oxyde en donnant naissance à des peroxydes explosifs.

— *Charges.*

Elles sont souvent pulvérulentes : même sans toxicité spécifique, elles peuvent provoquer par inhalation des troubles respiratoires.

Les fibres d'amiante peuvent être responsables, d'une part, de l'asbestose, d'autre part, de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

La silice, sous sa forme cristallisée, peut provoquer la silicose. Par contre la silice amorphe qui constitue la majeure partie des silices ultrafines ne présente pas les mêmes risques.

De même, le kaolin et le talc contiennent des quantités variables de silice libre cristallisée.

— *Stabilisants.*

Ils interviennent dans la résine en faible quantité et sont surtout dangereux lors de leur manipulation en vrac.

Les sels de plomb sont fréquemment employés comme stabilisants. Même à faible dose, ils ont une action sur le système nerveux et peuvent provoquer des troubles digestifs, rénaux et conduire à des altérations hématologiques [77].

Les sels de cadmium, poisons cumulatifs comme ceux du plomb, peuvent provoquer des troubles intestinaux, respiratoires, rénaux et métaboliques.

Les dérivés de dibutyl et de dioctylétain sont respectivement moyennement et peu nocifs ; ils peuvent renfermer comme impuretés des dérivés de tributylétain, toxiques nerveux ou de trioctylétain peu

dangereux. Les mercaptides sont plus toxiques que les dérivés dialkylés correspondants [3].

Parmi les stabilisants organiques, l' α -phénylindole a été mis en cause dans l'apparition de troubles cutanés et hématologiques [85], [89].

— *Pigments.*

Leur caractère pulvérulent les rend dangereux dans les manipulations à sec.

Leur toxicité propre est très variable :

- les pigments minéraux ont en général la même toxicité que le métal qu'ils contiennent ;
- les pigments organiques peu nocifs peuvent contenir comme impuretés des produits toxiques ou cancérogènes (benzidine) servant à leur fabrication.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (80-220 °C)*, [55], [81], [87].

Dès 175-200 °C, le polychlorure de vinyle commence à se décomposer en libérant principalement des vapeurs d'acide chlorhydrique, très irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires, en quantités croissantes avec la température (cf. chapitre V-2 des généralités). Des hydrocarbures aliphatiques et benzéniques, notamment le benzène, peuvent également se former en plus faible proportion.

Des traces de chlorure de vinyle peuvent être libérées, comme il a été dit plus haut, si le polymère contient du monomère résiduel [79], [80].

D'autre part, certains adjuvants, en particulier les plastifiants, peuvent se volatiliser, notamment les phtalates [78], et surtout se décomposer dès 150 °C en libérant des aldéhydes (formol, acroléine : irritants des voies respiratoires) et/ou de l'anhydride phtalique (irritant et allergisant).

Dans le cas des copolymères poly(chlorure de vinyle/acétate de vinyle), on constate, en outre, la présence, dans les vapeurs, d'acide acétique irritant.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion* [24], [33], [88].

Les compositions de polychlorure de vinyle non plastifié sont en général difficilement inflammables. Leur pouvoir calorifique est de l'ordre de 3 500 à 5 000 kcal/kg.

Les compositions de polychlorure de vinyle plastifié peuvent être inflammables ou très inflammables. Leur pouvoir calorifique varie de 1 000 à 6 500 kcal/kg [12], [84].

Les copolymères à base de polychlorure de vinyle sont généralement inflammables alors que le PVC pur l'est difficilement.

Dans les deux cas se dégage une abondante fumée constituée principalement d'acide chlorhydrique corrosif, d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone toxique et également des produits cités au paragraphe précédent, en proportions variables suivant la température.

Le comportement au feu des produits finis à base de polychlorure de vinyle dépend de leur nature (plastifiés ou non) mais également de la forme et des dimensions des objets et de leur mode de pose.

POLYVINyliQUES

POLYALCOOL VINyLIQUE

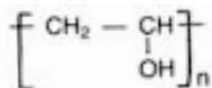
Abréviatiion normalisée : PVAL

Noms commerciaux

ALCOTEX	PÉVALON
ALVYL	POLYVIOL
BRAX	REVYLOL
CIPOVIOL	REYNOLON
ÉLOTEX PAE	RHODOVIOL
ELVANOL	SOLAPRENE
GELVATOL	VINAROL
GOHSENOl	VINAVILOL
MOWIOL	VINYLOL

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polyalcoool vinylique également appelé alcoool polyvinylique a pour formule générale :



C'est une résine blanche ou légèrement jaunâtre, plus ou moins soluble dans l'eau froide.

Le monomère alcoool de vinyile n'existe pas à l'état libre. Le polymère est obtenu par hydrolyse du polyacétate de vinyile. Le produit final peut contenir un nombre variable de groupements « acétyle ».

Le polyalcoool de vinyile se présente sous des formes commerciales diverses : poudres, écailles, granulés, solutions.

Différents produits peuvent être ajoutés à la résine pour en modifier les propriétés.

1. – Plastifiants.

— *Indirects ou hygroscopiques* : ce sont essentiellement la glycérine, certains polyalcoools (hexanetriol, triméthylolpropane...), l'éthylène-glycol et les produits analogues à haut point d'ébullition, solubles dans l'eau et hygroscopiques.

— *Directs* : acide chlorhydrique ou phosphorique ajouté à la glycérine ou à l'éthylène-glycol.

2. – Solvants.

Le polyalcool de vinyle est caractérisé par sa sensibilité à l'eau et son insolubilité dans presque tous les solvants organiques.

3. – Insolubilisants.

Ce sont des produits qui, ajoutés à la résine, diminuent sa sensibilité à l'eau.

Les composés utilisés sont principalement le borate de sodium, les sels de chrome et de zirconium (à raison de 2 à 10 %), les aldéhydes (formol, furfural) ou leurs dérivés solubles dans l'eau.

4. – Charges.

Talc, stéarate de calcium.

II. – MISE EN ŒUVRE – APPLICATIONS

Elles dépendent à la fois du poids moléculaire de la résine de départ (polyacétate de vinyle) et de son taux d'hydrolyse, c'est-à-dire du nombre de groupements « acétyle » contenus dans la molécule.

Dans la plupart des cas, le polyalcool de vinyle, employé en solution aqueuse, est utilisé pour son haut pouvoir liant et ses propriétés tensio-actives.

Ses principaux emplois sont :

1 – Liant pour bain de couchage papier et carton.

2 – Liant pour bain d'encollage de fibres textiles.

3 – Apprêt pour tissus.

4 – Liant pour colles industrielles de toutes sortes, y compris les ciments, les colles et les enduits de ragréage.

5 – Colloïde protecteur pour la fabrication d'émulsion et pour les procédés de polymérisation en suspension des monomères, tels que le chlorure de vinyle et l'acétate de vinyle.

6 – **Filage** : on prépare les fibres d'alcool polyvinylique à partir d'une solution aqueuse à 40 % d'un polyalcool vinylique presque entièrement hydrolysé que l'on file à 100 °C. Après coagulation dans le formol, les fibres sont séchées. Toutefois, cette technique ne s'est développée qu'au Japon, mais sur une très grande échelle.

7 – On réalise des films par coulée, sur un tapis sans fin ou sur une roue refroidis, d'une solution aqueuse chaude de polyalcool vinylique. On sèche à l'air chaud vers 80 °C.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvant.

Le polyalcool vinylique est une résine inflammable. Du fait de sa grande solubilité dans l'eau, on attribue au polyalcool vinylique une certaine nocivité au niveau respiratoire. Il faut mettre en garde contre l'inhalation de résine à l'état pulvérulent.

Les adjuvants de l'alcool polyvinylique ne présentent pas ou présentent peu de nocivité. Il en est ainsi du solvant (généralement de l'eau) et des plastifiants (le plus souvent de la glycérine qui ne présente pas de risque).

Par contre, les acides chlorhydrique et phosphorique ajoutés à la glycérine sont des produits corrosifs ; les vapeurs chlorhydriques sont fortement irritantes.

Certains insolubilisants ajoutés à la résine pour diminuer sa sensibilité à l'eau peuvent s'avérer nocifs en raison de leur proportion dans le mélange, 2 à 10 % et en particulier, au moment de leur incorporation dans la résine. Il en est ainsi des aldéhydes tels que le furfural, toxique par inhalation, et le formaldéhyde, irritant des muqueuses oculaires et respiratoires, et de certains sels de chrome qui sont notamment irritants et sensibilisants.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (80-180 °C)*, il n'y a, en général, pas de risque de décomposition du polyalcool vinylique. En effet, jusqu'à 260 °C on constate seulement une modification des propriétés mécaniques par formation d'eau et apparition de doubles liaisons sur la chaîne du polymère [5]. Toutefois, il est signalé que, lors de travaux utilisant des températures supérieures à 170 °C, il peut y avoir formation de faibles quantités d'éthers, produits à effets narcotiques [3].

b) *Aux températures supérieures à 200 °C et en cas de pyrolyse ou de combustion.*

À partir de 260 °C, les produits de décomposition sont principalement des aldéhydes irritants (formol, acétaldéhyde, acroléine...) [5] ; vers 400 °C, des hydrocarbures insaturés ; aux températures plus élevées et, lors de la combustion, de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone toxique et des hydrocarbures saturés et insaturés [6].

De l'acide acétique peut également se former avec des polymères contenant des groupements acétyle.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

POLYVINyliQUES

POLYACÉTATE DE VINYLE

Abréviation normalisée : PVAC

Noms commerciaux

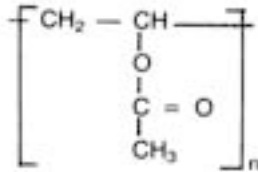
EPOK V
MOWILITH
POLIMUL
RESCOVIN

RHODOPAS
SIRPOL
SYNRESYL
TEXICOTE

VINAMULL
VINAVIL
VINNAPAS

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polyacétate de vinyle a pour formule générale :



Il est obtenu par polymérisation de l'acétate de vinyle.

C'est une résine transparente, inodore, qui se présente sous des formes commerciales diverses : granulés ou perles, berlingots, demi-produits souples, émulsions aqueuses à 50 %, solutions à 60 % environ...

La résine peut être modifiée par l'adjonction des produits suivants :

1. – Plastifiants.

Les plus employés sont les phtalates, les maléates, le monobutylbenzylamide, la triacétine, les huiles d'antracène, à raison de 25 % au maximum.

2. – Charges.

Le noir de fumée ne peut être incorporé qu'à raison de 10 % au maximum. Les autres charges utilisées sont les oxydes de zinc et de titane, la silice, le kaolin, le talc, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium, le

sulfate de baryum, le lithopone (mélange de sulfate de baryum et de sulfure de zinc)...

3. – Pigments et colorants.

Les colorants organiques, généralement solubles dans l'alcool, conviennent parfaitement, ainsi que les poudres d'aluminium et de bronze. Leur quantité dans les mélanges est relativement faible. Le jaune de chrome (chromate de plomb) est souvent utilisé comme pigment.

4. – Solvants.

Les solvants du polyacétate de vinyle sont nombreux. Ce sont les cétones, et en particulier l'acétone, les alcools méthylique et éthylique, l'acide acétique, les acétates de méthyle et d'éthyle, les hydrocarbures benzéniques et en particulier le toluène, les solvants chlorés.

II. – MISE EN ŒUVRE

Les résines de polyacétate de vinyle pures se façonnent très peu et ne s'usinent pas. On les utilise surtout sous forme de copolymère avec le polychlorure de vinyle. Les méthodes et températures de transformation sont alors semblables à celles du polychlorure de vinyle (voir chapitre correspondant).

Les solutions et les émulsions de polyacétate de vinyle sont principalement employées à la fabrication de peintures, vernis, apprêts et colles.

1. – Peintures et vernis.

Ils sont préparés :

- soit à partir de solutions de résine. Le séchage peut s'effectuer au four ou simplement à l'air ;
- soit à partir d'émulsions de résines dans l'eau, dans lesquelles on ajoute charges, plastifiants et colorants.

Le séchage est effectué pendant 30 à 60 minutes après l'application.

Les vernis et peintures à base de polyacétate de vinyle conviennent pour un grand nombre de supports : bois, tôles, ciments...

2. – Apprêts.

Ils sont très utilisés dans l'industrie textile, pour l'imprégnation des tissus et des fibres. On opère par trempage dans une solution ou une émulsion de polyacétate de vinyle.

Après essorage, on sèche à température convenable.

3. – Colles.

Les colles sont particulièrement adaptées au collage des métaux ; leur tenue au froid est améliorée par addition de plastifiants.

On utilise des solutions ou des émulsions de résine auxquelles on a ajouté des adjuvants nécessaires.

Le durcissement peut s'effectuer à l'air ou au four. Ces colles sont principalement utilisées en ébénisterie et pour les revêtements muraux et de sol.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polyacétate de vinyle est inflammable. Il brûle facilement et fond en continuant de brûler. La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire, à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Les risques dus aux adjuvants se manifestent essentiellement lors de la préparation des mélanges et dans le cas de solvants lors de la manipulation des vernis, peintures, colles et apprêts à base de ce polymère [3], [25].

Plastifiants.

Parmi eux, les phtalates peuvent être légèrement irritants pour la peau et les muqueuses et les huiles d'anthracène peuvent contenir des hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérigènes.

Solvants.

Ils interviennent dans la préparation des vernis, colles et apprêts. Les solutions sont préparées par dissolution du polymère, sous agitation et chauffage, dans un solvant convenable. La plupart des solvants sont nocifs et volatils.

Charges.

Elles peuvent atteindre 150 % de la résine pure. Parmi elles, la silice, le kaolin et le talc peuvent contenir des quantités variables de silice libre cristallisée qui est susceptible de provoquer la silicose contrairement à la forme amorphe qui ne présente pas les mêmes risques.

Pigments.

Parmi eux, le chromate de plomb (jaune de chrome) présente, au moment de son incorporation dans les mélanges, les risques des composés du plomb et du chrome hexavalent.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

a) *À partir d'environ 200 °C* [56], le polyacétate de vinyle commence à se décomposer en libérant essentiellement des vapeurs d'acide acétique qui sont irritantes pour les voies respiratoires, les muqueuses et les yeux. Des dégagements d'aldéhydes (acétaldéhyde, crotonaldéhyde), de cétones (méthyléthylcétone) et d'acétates, notamment de vinyle et d'éthyle, peuvent aussi être observés.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion*, les produits de décomposition sont l'acide acétique, l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone et des hydrocarbures saturés et insaturés [6].

POLYVINyliQUES

POLYCHLORURE DE VINYLIDÈNE

Abréviation normalisée : PVDC

Noms commerciaux

Poudres (solubles ou à mouler)

AFCOLAC C

BRÉON CS

IXAN

SARAN

VICLAN

Dispersions aqueuses

DIOFAN

GÉON 200

IXAN

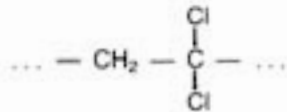
POLIDÈNE

I. – CARACTÉRISTIQUES

La dénomination « polychlorure de vinylidène » désigne différents copolymères à base de chlorure de vinylidène associé au chlorure de vinyle ou à l'acrylonitrile sous forme de poudres, à l'acrylate de méthyle ou à d'autres monomères sous forme de latex.

La formule du monomère chlorure de vinylidène est $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$.

Les copolymères comportent le groupement :



Les copolymères de polychlorure de vinylidène se caractérisent par une bonne résistance chimique et une haute imperméabilité à la vapeur d'eau, aux gaz, aux huiles et aux graisses.

Ils se présentent sous forme de poudres et de dispersions aqueuses.

Les dispersions aqueuses de PVDC sont généralement mises en œuvre sans adjuvants. Par contre, différents produits peuvent être ajoutés aux poudres de PVDC avant transformation.

1. – Catalyseurs.

Le plus utilisé pour la polymérisation est l'azo-bis butyronitrile (AIBN).

2. – Stabilisants.

Les résines de PVDC ont une mauvaise résistance thermique aux températures de moulage et sont très sensibles à l'action de la lumière. C'est pourquoi il est souvent nécessaire de les stabiliser à l'aide de différents produits : sels de plomb, benzotriazoles substitués...

3. – Cires anticollantes.

Ce sont généralement des cires naturelles ou synthétiques (par exemple : cire de Candellila, de Carnauba, de paraffine).

4. – Plastifiants, charges et colorants.

Les résines destinées à l'enduction de supports n'en contiennent pas. Pour la fabrication des films, certains plastifiants (adipates, sébaçates...) peuvent être ajoutés. Les poudres à mouler peuvent contenir également différents plastifiants, des charges (silice, talc, bentonite...) et des colorants.

5. – Solvants.

Le PVDC pur est insoluble à froid, mais les copolymères sont solubles à chaud dans divers solvants : tétrahydrofuranne, méthyléthylcétone, dioxanne, toluène...

II. – MISE EN ŒUVRE

Suivant la nature, la forme du produit de départ et l'application envisagée, les méthodes de transformation sont très différentes.

1. – Dispersions aqueuses.

Les latex du copolymère chlorure de vinylidène/acrylate de méthyle sont utilisés pour l'enduction du papier et des complexes à base de papier (papier-aluminium, papier-polyéthylène) ainsi que de divers films plastiques (polyesters, polypropylène, polyamides).

L'application se fait sur machine d'enduction à lame d'air, à râcles rotatives (Mayer bars) ou à rouleaux. La formation de l'enduit s'opère par coalescence lors de l'évaporation de l'eau de la dispersion dans un tunnel à air chaud.

2. – Solutions organiques.

La plupart des copolymères solubles de chlorure de vinylidène/chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène/acrylonitrile sont utilisés pour l'enduction de pellicules en cellulose régénérée. Le copolymère est dissous, soit à la température ambiante dans un mélange tétrahydrofuranne-toluène, soit à chaud dans un mélange méthyléthylcétone-toluène.

L'enduction est réalisée au trempé sur les deux faces de la pellicule. Le solvant est évaporé dans un four vertical à air chaud humide ou par projection de vapeur d'eau.

Quelques types de copolymères plus solubles sont utilisés dans la fabrication de laques pour matériaux d'emballage.

3. – Poudres et granulés pour moulage.

Avant la mise en œuvre, il est recommandé de procéder au préchauffage et au séchage des poudres et granulés de PVDC dans des fours à circulation d'air à 105 °C pendant une heure ou deux.

La transformation des poudres ou granulés de PVDC additionnés des plastifiants, des stabilisants – chaleur et des autres adjuvants, est réalisée avec l'appareillage classique par :

- moulage par injection : la température est de l'ordre de 170-180 °C. Le PVDC présente l'avantage d'un écoulement aisé et d'une solidification rapide : le démoulage peut être effectué dès la température de 100 °C ;
- moulage par extrusion : température de l'ordre de 185 °C ;
- moulage/transfert : il est réalisé dans le matériel traditionnel des résines formophénoliques. La température du moule est d'environ 65-95 °C ;
- moulage par compression. Il s'effectue à partir de granulés ou de poudres de PVDC ou bien à partir de préformes obtenues par chauffage diélectrique. Un refroidissement rapide à l'eau froide est nécessaire.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

a) *Résine.*

Le polychlorure de vinylidène est généralement considéré comme non ou difficilement inflammable. La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Toutefois, les polymères et copolymères peuvent contenir de faibles quantités (de l'ordre de 10 ppm) de monomère résiduel : le chlorure de vinylidène [90]. Ce composé, dépresseur du système nerveux central, irritant de la peau et des yeux, peut également altérer les fonctions du foie.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

b) *Adjuvants.*

Les risques dus aux adjuvants se manifestent surtout au moment de leur incorporation ; ils peuvent aussi intervenir au cours de la transformation.

— *Solvants.*

Ils constituent le risque essentiel des opérations d'enduction d'autant plus qu'ils sont utilisés à chaud.

Le tétrahydrofuranne est un irritant des muqueuses et des voies respiratoires ; sous l'action de l'air et de la lumière, il s'oxyde en donnant naissance à des peroxydes organiques.

Le toluène est nocif par inhalation (action ébrio-narcotique), il est irritant pour la peau et les muqueuses.

Le dioxanne est nocif par inhalation.

En outre, ces solvants sont inflammables et peuvent former dans l'air des mélanges explosifs.

— *Stabilisants.*

Les sels de plomb sont nocifs. Ils exercent, même à faible dose, une action sur le système nerveux et peuvent provoquer des troubles digestifs, rénaux et des altérations de la formule sanguine.

— *Charges.*

Pour la silice et le talc, se reporter au tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de transformation (60-190 °C) [5], [7].*

Le polychlorure de vinylidène commence généralement à se décomposer vers 210 °C en libérant principalement des vapeurs d'acide chlorhydrique très irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Toutefois, au cours du moulage, dès 185 °C, un début de décomposition peut se produire en cas de surchauffe ou de stagnation de la matière fondue à chaud. De plus, certains métaux et leurs chlorures catalysent cette décomposition ; c'est pourquoi l'appareillage d'injection doit être prévu dans un matériau non catalytique (alliage de nickel par exemple) et résistant aux vapeurs corrosives d'acide chlorhydrique.

Dans le cas des copolymères à base d'acrylonitrile, le monomère acrylonitrile, toxique et cancérigène suspecté, peut également être libéré.

Si le polymère contient des plastifiants, leur dégradation spécifique peut donner lieu à la formation d'aldéhydes.

Au cours des opérations d'enduction, il ne se produit pas de décomposition du polymère dans les conditions normales de séchage des dispersions et des solutions.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion*, de l'acide chlorhydrique, de l'oxyde de carbone toxique et de l'anhydride carbonique se forment principalement [33].

Dans le cas de copolymères avec l'acrylonitrile, des composés azotés toxiques peuvent aussi se dégager : ammoniac, nitriles, acide cyanhydrique.

Les polymères de polychlorure de vinylidène sont considérés comme ininflammables ou difficilement inflammables. Toutefois, la présence d'adjuvants, notamment de plastifiants, peut augmenter leur inflammabilité.

POLYVINYLIQUES

POLYBUTYRAL ET POLYFORMAL VINYLIQUES

POLYBUTYRAL VINYLIQUE

Abréviation normalisée : PVB

Noms commerciaux

BUTACITE
BUTVAR
MOWITAL B

PIOLOFORM B
REVYL B
RHOVINAL B

POLYFORMAL VINYLIQUE

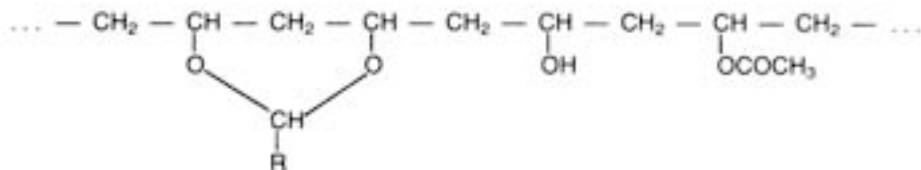
Abréviation normalisée : PVFM

FORMVAR
PIOLOFORM F

RHOVINAL F
REVYL F

I. – CARACTÉRISTIQUES

La formule générale approximative du polyformal et du polybutyral vinyliques peut être à titre d'exemple :



Le radical R est H dans le cas du polyformal vinylique et C₃H₇ dans le cas du polybutyral vinylique. Les groupements « hydroxyle » OH et « acétyle » OCOCH₃ proviennent du polyalcool et/ou du polyacétate vinylique servant à la préparation du polyformal et du polybutyral. Le nombre de ces groupements dépend du degré de polymérisation des produits de départ et des conditions de leur réaction avec les aldéhydes formique et butyrique.

Le **polybutyral vinylique**, poudre jaune crème, inodore ou à très faible odeur butyrique est livré sous forme de poudres, d'émulsions ou de feuilles.

Différents adjuvants peuvent être ajoutés à la résine pure :

1. – Plastifiants.

Phtalates, phosphates, huile de ricin.

2. – Solvants.

Hydrocarbure chlorés, méthyléthylcétone, méthylcyclohexanone, dioxanne, alcool méthylique.

Le **polyformal vinylique**, poudre incolore ou jaunâtre et inodore, est livré sous forme de poudres ou d'émulsions.

La résine peut être modifiée par l'adjonction des produits suivants :

1. – Plastifiants.

Phtalate de méthyle, tartrate de butyle, salicylates, triacétine.

2. – Solvants.

Alcool méthylique, chlorure de méthylène, chlorure d'éthylène, dioxanne, phénol et crésols.

3. – Charges.

Farine de bois, stéarate de calcium.

II. – MISE EN ŒUVRE

La transformation du **polybutyral vinylique** s'effectue le plus souvent à partir de solutions ou d'émulsions [11].

1. – Enduction-vernis.

En raison de la bonne adhérence de cette résine en solution sur l'acier et l'aluminium, on l'utilise pour les couches de fond sur métaux, dans les peintures marines et industrielles anticorrosion (Wash Primer, Shop Primer) et pour vernir l'intérieur des boîtes de conserves.

2. – Imprégnation.

— soit à partir de solutions de résines à 50 % dans le méthanol ;

— soit à partir d'émulsions aqueuses de résines.

3. – Extrusion-calandrage.

À partir d'un polybutyral vinylique spécial, correctement plastifié, on réalise des feuilles qui servent d'armatures d'assemblage de deux plaques de verre pour la confection de verre feuilleté pour pare-brise automobile de sécurité.

Le **polyformal vinylique** est principalement utilisé dans la fabrication de vernis, pour l'émaillage de fils électriques ainsi que dans la préparation de colles pour métaux.

1. – Vernis.

En association avec le phénol ou les crésols, le polyformal vinylique permet de fabriquer des vernis d'émaillage pour fils électriques en cuivre ou en aluminium. Après cuisson, l'émail au formal présente une adhérence excellente au métal, une grande souplesse, une résistance à l'abrasion et des propriétés diélectriques remarquables, mais la tenue thermique d'un tel émail reste limitée.

2. – Colles.

L'utilisation de colles pour métaux à base de polyformal vinylique et de phéno-plaste prend actuellement de l'importance.

On enduit la surface à coller avec la solution phénolique. Après un séchage partiel, on projette la poudre de polyformal. Le séchage s'effectue sous pression vers 150 °C.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Le polyformal et le polybutyral vinyliques sont des résines moyennement inflammables [12], [16]. Ils ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsque la résine est manipulée sous forme pulvérulente.

Les risques dus aux adjuvants se manifestent surtout au moment de la préparation des mélanges et de la mise en solution des poudres.

— *Plastifiants.*

Pour les risques dus aux phosphates, aux phtalates, se reporter au tableau en fin de volume.

— *Solvants.*

L'alcool méthylique est toxique en particulier par inhalation. Les hydrocarbures chlorés et le dioxanne sont nocifs également par inhalation.

Le phénol et les crésols utilisés pour les vernis de polyformal vinylique sont généralement caustiques et toxiques par contact cutané.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre.*

Dès 150 °C, il peut y avoir un début de décomposition des résines avec dégagement d'aldéhydes formique et butyrique irritants pour les muqueuses oculaires et respiratoires.

Ce début de décomposition a lieu surtout en cas de surchauffe accidentelle ou non de la matière (défaut de régulation, durée prolongée de chauffe...).

De l'anhydride phtalique, irritant des muqueuses et voies respiratoires et allergène, peut se former si les phtalates figurent parmi les plastifiants.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion.*

Les produits de décomposition sont toujours les aldéhydes formique et butyrique en quantité plus importante que précédemment.

Il se forme également de l'aldéhyde acétique, irritant puissant des voies respiratoires, des hydrocarbures aliphatiques (méthane et hydrocarbures insaturés légers), de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone, toxique.

POLYSTYRÉNIQUES

POLYSTYRÈNE

Abréviation normalisée : PS

Noms commerciaux

Polystyrène standard et polystyrène choc

AETERNYROL
AFCOLÈNE
AMBYRÈNE
BUTOFAN
CARINEX
COSDEN
CRIOBEX
DISTRÈNE
DYLÈNE
EDISTIR
ESTYPRÈNE
GÉDEX
HOSTYREN
LACQRENE
LASTIROL
LORKALÈNE
LUSTREX
PLASTRYL
POLYFLEX

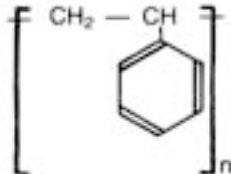
POLYSTYROL
RESTIROLO
RHENOSTYROL
ROBEX
SICOSTIROL
SOCARÈNE
STARASTYR
STERNITE
STYPAC PS
STYRACON
STYRAFIL
STYRANEX
STYRANIL
STYRAVER
STYROFLEX
STYRON
STYVARENE
TROLITUL
VESTYRON

Polystyrène expansé

AFCOLÈNE E
AIRFOAM
AVICAR
BALIPOR
EXLANSOR
EXTIR
GEDEXAL
HOSTAPOR
MONTOPORE
PELASPAN
POLISOL
RESTITCEL
ROOFMATE
STYROCELL
STYROFOAM
STYROMAT
STYROPOR
VESTYPOR

I. – CARACTÉRISTIQUES

La formule générale du polystyrène peut s'écrire :



Il faut distinguer :

- le polystyrène standard communément appelé polystyrène cristal à cause de sa transparence qui résulte de la polymérisation du styrène sous l'action de catalyseurs. Il est caractérisé par sa rigidité et sa fragilité ;

- le polystyrène choc, produit translucide ou opaque résultant d'une copolymérisation par greffage avec un élastomère ; polybutadiène ou poly(butadiène/styrène) qui lui confère une rigidité atténuée et une bonne tenue aux chocs (3 à 10 % de butadiène) ;
- le polystyrène chaleur résultant d'une copolymérisation avec de l' α -méthylstyrène qui lui confère une meilleure résistance à la chaleur.

Les polystyrènes sont des résines de faible densité ayant une bonne résistance aux acides faibles, aux bases et aux huiles. Ils sont solubles dans la plupart des solvants organiques.

Le polystyrène commence à se déformer sous l'effet de la chaleur entre 70 et 90 °C. Il se présente sous la forme d'un fluide visqueux vers 140-180 °C.

Il est livré sous des formes commerciales diverses : poudres, granulés, billes, pâtes, solutions et émulsions, demi-produits (feuilles, plaques, tubes, profilés...).

Divers adjuvants peuvent lui être ajoutés :

1. – Plastifiants.

Ce sont généralement des huiles de paraffine, certains esters d'acides gras ou des phtalates, notamment le phtalate de dibutyle. Ils sont employés en faible quantité.

2. – Solvants.

- le monomère styrène ;
- les hydrocarbures tels que toluène, xylènes, cyclohexane, méthylcyclohexane, solvant naphta ;
- les hydrocarbures chlorés : 1,1,1-trichloréthane ;
- les cétones : acétone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, cyclohexanone ;
- les acétates de méthyle, d'éthyle, de butyle ;
- le tétrahydrofuranne.

3. – Charges.

Le polystyrène est le plus souvent sans charge pour respecter sa transparence naturelle.

On peut néanmoins le renforcer avec des fibres de verre ou lui ajouter des charges telles que carbonate de calcium, noir de carbone, mica.

4. – Colorants et pigments.

Toute la gamme des pigments et colorants habituels est utilisable pourvu qu'ils soient solides aux températures de mise en œuvre (160-250 °C).

On utilise aussi l'oxyde de titane comme opacifiant et, pour des effets décoratifs spéciaux, de la poudre d'aluminium et de bronze.

5. – Stabilisants et anti-oxydants.

En ce qui concerne le polystyrène standard, les stabilisants sont très peu utilisés, si ce n'est pour améliorer la résistance à la lumière. Dans ce but, on lui ajoute des absorbeurs UV, tels que benzophénones et benzotriazoles, à raison de 0,1 à 0,2 %.

Dans le polystyrène-choc, la protection contre la dégradation thermique est réalisée par adjonction d'anti-oxydants phénoliques seuls ou mélangés à des phosphites à raison de 0,1 à 0,2 % environ.

6. – Antistatiques.

Pour faciliter l'écoulement des charges électrostatiques, on peut ajouter à la résine de base 1 à 2 % d'amines ou d'alcools et des sels d'ammonium quaternaire.

7. – Lubrifiants.

Ils sont ajoutés en très faible quantité (inférieurs à 1 %) pour faciliter la mise en œuvre et améliorer la résistance à l'abrasion. Ce sont généralement des stéarates de zinc ou de magnésium, des stéaramides, des cires naturelles ou synthétiques.

II. – MISE EN ŒUVRE

1. – Moulage.

On opère généralement un préchauffage des granulés dans une étuve à 70-80 °C pendant quelques heures pour en éliminer l'humidité.

— *Injection* : les températures sont de l'ordre de 160-320 °C.

— *Extrusion* : les températures sont de l'ordre de 180-300 °C.

Thermoformage.

Les feuilles extrudées de polystyrène choc sont formées sous vide à partir de rouleaux de feuilles ou directement à la sortie de l'extrudeuse.

Les feuilles biorientées de polystyrène standard sont formées sous pression.

Extrusion-soufflage.

Cette technique est très peu utilisée. Elle permet néanmoins de fabriquer des flacons à usage alimentaire et pour la parfumerie.

2. – Revêtements et enduction.

On part de résines en solution dans le monomère ou dans un mélange de solvants. On peut également utiliser le polymère en émulsion aqueuse.

Solutions.

Les solvants utilisés dans les peintures et vernis pour imperméabilisation des matériaux de construction sont des hydrocarbures benzéniques, des esters, des cétones ou leurs mélanges.

Émulsions.

Ce sont des suspensions aqueuses de fines particules de polystyrène plastifié ou non, en milieu neutre ou peu alcalin. Elles sont utilisées dans l'industrie du papier et pour l'apprêtage du tissu.

3. – Usinage et finition.

Le polystyrène standard, cassant et rigide, s'usine mal. Par contre, l'usinage du polystyrène choc ne pose pas de problème particulier, si ce n'est d'éviter les surchauffes locales de la matière par un refroidissement approprié.

4. – Collage.

Le polystyrène est collé à lui-même par dissolution dans un solvant ou un mélange de solvants. Les solvants les plus employés sont le toluène, la méthyléthylcétone, l'acétate de butyle et le tétrahydrofuranne. Le collage peut s'effectuer à froid ou à chaud (environ 60 °C).

Une autre technique de plus en plus utilisée est le soudage par ultrasons.

5. – Produits allégés et expansés.

On distingue généralement :

- les polystyrènes allégés [71], de densité comprise entre 0,7 et 1, obtenus :
 - soit par procédé chimique : un agent porogène (azodicarbonamide, bicarbonate de sodium...) libère par action de la chaleur un gaz inerte (anhydride carbonique, azote...) dans la matière fondue ;
 - soit par procédé physique : de l'azote est envoyé sous pression dans le polystyrène fondu ;
- les polystyrènes expansés de très faible densité : la polymérisation est effectuée avec incorporation de n-pentane à raison d'environ 6 % dans le mélange. Les perles obtenues subissent une expansion en deux étapes : préexpansion des perles de polystyrène à la vapeur d'eau et expansion à plus haute température [91], [94].

6. – Découpe de blocs de P.S. expansé au fil chaud.

Température : environ 400 °C.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polystyrène est inflammable.

La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Les adjuvants sont ajoutés en faible quantité ce qui n'exclut pas les risques au moment de leur incorporation [25].

— *Plastifiants.*

Parmi les plastifiants, les phtalates sont légèrement irritants pour la peau et les muqueuses.

— *Solvants.*

À côté des solvants tels que cétones et esters, les opérations de collage et d'imprégnation utilisent les monomères et les hydrocarbures benzéniques beaucoup plus dangereux :

- Le styrène a d'abord une action irritante sur les yeux et les voies respiratoires. À plus forte concentration, il peut exercer une action dépressive sur le système nerveux central.
- Les hydrocarbures benzéniques : toluène et xylènes sont nocifs par inhalation (action ébrio-narcotique) et irritants pour la peau et les muqueuses.
- Les hydrocarbures chlorés sont nocifs par contact cutané et par inhalation.

— *Stabilisants.*

La benzophénone est légèrement irritante [95].

— *Charges.*

Les fibres de verre sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau.

— *Antistatiques.*

Les amines et sels d'ammonium quaternaires sont irritants pour la peau et certains sont allergisants.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (160-320 °C) [5], [6], [7], [54].*

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

La décomposition thermique du polystyrène commence généralement vers 250 °C en présence d'air avec dégagement de différents produits gazeux :

- Styène : le pourcentage de monomère dans les produits de dégradation augmente en fonction de la température. Il y a également formation d'oligomères (dimère, trimère...).
- Hydrocarbures benzéniques notamment le benzène, l'éthylbenzène et le cumène.
- Aldéhydes, notamment le benzaldéhyde.

Comme il a été signalé dans la partie « GÉNÉRALITÉS », les deux facteurs, température et temps de chauffe, interviennent sur la décomposition : ainsi dès 230 °C, un séjour de plusieurs heures dans une machine en chauffe peut provoquer un début de décomposition.

Parmi les adjuvants, les antioxydants phénoliques notamment se libèrent au cours de la dégradation.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion* [33], [92].

Les gaz formés sont essentiellement l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, le styrène, l'éthylbenzène, le benzène, le toluène et des hydrocarbures lourds.

Le polystyrène brûle facilement. Son pouvoir calorifique est d'environ 9 500 kcal/kg [16] ; l'incendie se propage rapidement à cause des gaz formés dont certains sont eux-mêmes combustibles.

Il existe cependant des qualités de polystyrène comportant des retardateurs de combustion en particulier pour les produits allégés et expansés particulièrement inflammables [18], [43], [93]. Lors de la fabrication et du stockage du polystyrène expansé, il faut attirer l'attention sur les risques présentés par la présence de pentane utilisé comme agent d'expansion.

POLYSTYRÉNIQUES

COPOLYMÈRES STYRÉNIQUES

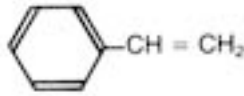
SAN - ABS - MBS - SBS - SIS

Noms commerciaux

ABS	STYPAC (ABS)
ABSACON	TERLURAN
ABSON	TRONAL
AÉTERNACRYL	UGIKRAL
AFCORYL	URTAL
ALTUCHOC	
AMPAGLAS	SAN
BLENDEX	DIKARYL
BUTAVER	ESTYSAN
CYCOLAC	KOSTIL
CYCOLON	LASTIL
DOW ABS	LURAN
ESTOLABS	LUSTRAN A
KAPRONET (matière de purge)	RESTIL
KLÉGISAB	STARASAN
KRALASTIC	STYRABIL
LASTILAC	STYVACRYL
LORKARIL	TYRIL
LUSTRAN I	VERSAN
NABUTÈNE	VESTORAN
NÉOKARIL	
NORSORAU	MBS
NOVODUR	BLENDEX MBS
RAVIKRAL	MÉTACRYLÈNE BS
RESTIRAN	SICOFLEX MBS
RONFALIN	
ROYALEX	<i>Élastomères</i>
SABEX	<i>thermoplastiques SIS et SBS</i>
SICOFLEX ABS	CARIFLEX TR
SOCARYL	EUROPRÈNE SOL.T
STARABS	KRATON
STRATO	SOLPRÈNE
STYLAC	

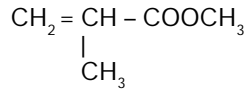
I. – CARACTÉRISTIQUES

Pour améliorer les propriétés chimiques et physiques du polystyrène, des copolymères ont été réalisés en associant le styrène de formule

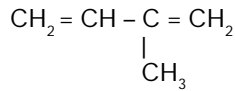


à d'autres monomères :

- l'acrylonitrile : formule du monomère $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$;
- le butadiène : formule du monomère $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$;
- le méthacrylate de méthyle formule du monomère



- l'isoprène : formule du monomère



Les copolymères ainsi obtenus sont les suivants :

- SAN poly(styrène/acrylonitrile) ;
- ABS poly(styrène/acrylonitrile/butadiène) ;
- MBS poly(styrène/méthacrylate de méthyle/butadiène) ;
- SIS poly(styrène/isoprène/styrène) ;
- SBS poly(styrène/butadiène/styrène).

Les deux derniers sont des copolymères triséquencés qui ont des propriétés d'élastomères thermoplastiques. Se reporter, à ce sujet, au chapitre II des généralités, [11], [45], [158].

Les SAN sont des copolymères statistiques simples, obtenus par copolymérisation en émulsion.

Les MBS sont obtenus par greffage en masse d'un mélange de méthacrylate de méthyle et de styrène sur un élastomère styrène/butadiène. Le produit fini est une dispersion transparente de MBS dans une matrice méthacrylate de méthyle-styrène.

Les ABS sont obtenus :

- soit par greffage en émulsion d'acrylonitrile et de styrène sur polybutadiène (on obtient une dispersion d'élastomère ABS dans une matrice nitrile-styrène) ;
- soit par des dispersions d'un élastomère nitrile-butadiène dans une matrice nitrile-styrène (obtenus tous les deux en émulsion).

Suivant les proportions des monomères de départ, on obtient toute une gamme de produits aux propriétés modulées.

Les copolymères styréniques sont des résines incolores, inodores.

Les MBS et SAN sont transparents, tandis que les ABS, les SBS et les SIS sont opaques. Leurs températures de ramollissement sont de l'ordre de 90-100 °C et ils deviennent fluides et visqueux entre 180 °C et 200 °C.

Divers produits peuvent leur être adjoints.

1. – Stabilisants, lubrifiants.

— les SAN peuvent contenir :

- des lubrifiants : stéarate de butyle, stéarates métalliques, stéaramides ;
- des absorbeurs de rayons ultra-violet : benzophénone et benzotriazoles (0,1 à 0,2 %) ;
- des anti-oxydants thermiques : dérivés phénoliques, phosphites organiques, thioesters notamment le thiopropionate de lauryle ;

— les ABS peuvent contenir :

- des lubrifiants : huile de paraffine, phtalates, stéaramides ;
- des agents antistatiques : amines et alcools ;
- des stabilisants ;

— les MBS contiennent très peu d'additifs :

- lubrifiants : stéarates métalliques, stéaramides (0,1 %) ;

— les adjuvants des SBS et des SIS sont identiques à ceux des ABS, mais ces copolymères en contiennent généralement très peu.

2. – Charges.

Les copolymères styréniques sont habituellement peu chargés. Certaines qualités spéciales sont renforcées aux fibres de verre.

3. – Colorants et pigments.

Pratiquement tous les ABS sont colorés (utilisation esthétique, mobilier, etc.).

Les MBS sont utilisés le plus souvent sans colorant pour préserver leurs bonnes propriétés optiques.

4. – Solvants.

Les principaux solvants des copolymères styréniques sont le styrène, la méthyléthylcétone, la méthylisobutylcétone. Ils sont utilisés en particulier dans les opérations de finition et de collage.

II. – MISE EN ŒUVRE

La transformation des copolymères styréniques ne présente pas de difficulté particulière. Toutefois, il est souvent nécessaire de sécher au préalable les granulés, dans une étuve à circulation d'air, pendant plusieurs heures à 80 °C, [2], [11].

1. – Injection.

C'est la technique la plus utilisée pour les SAN. Les températures sont de l'ordre de 170 à 260 °C.

Les conditions d'injection sont pratiquement les mêmes pour les ABS et les MBS. Les températures sont alors de 190-250 °C.

2. – Extrusion.

Cette technique, très utilisée pour les ABS, permet de réaliser des plaques et des feuilles. Par contre, les SAN sont peu souvent extrudés, sinon pour la fabrication de mono-filaments.

Les températures sont de l'ordre de 170-240 °C.

Il est également possible d'obtenir des feuilles d'épaisseurs allant de quelques dizaines de microns à plusieurs millimètres.

3. – Extrusion-soufflage.

Elle permet de fabriquer des corps creux en ABS, SAN et MBS à des températures de 190-240 °C.

4. – Fabrication d'allégés.

Le transformateur ajoute habituellement un porophore en mélange à sec avec les poudres et granulés de SAN et ABS. Ce porophore, sous l'action de la chaleur, dégage un gaz qui expande la matière au cours du moulage et conduit à une structure macromoléculaire moins dense.

5. – Thermoformage.

Les feuilles extrudées d'ABS et de MBS peuvent être thermoformées, à partir de rouleaux de feuilles, ou directement à la sortie de l'extrudeuse à des températures de 140-180 °C.

Les feuilles bi-orientées de SAN sont formées sous pression.

6. – Usinage et finition.

L'usinage des ABS est très facile, tandis que celui des MBS et des SAN présente quelques difficultés en raison de leur rigidité et leur fragilité.

L'assemblage des pièces peut s'effectuer :

- par soudage au chalumeau à air chaud ;
- par soudage aux ultrasons ;
- par collage : dissolution superficielle dans la méthyléthylcétone ou de préférence dans une solution d'ABS ou de SAN (à 10-20 %) dans ce solvant.

7. – Galvanoplastie.

Le chromage et le nickelage peuvent être effectués sur l'ABS, la fixation étant réalisée par les sels de Palladium, après une dissolution sélective superficielle pour permettre l'accrochage et une métallisation chimique pour rendre la surface conductrice.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les copolymères styréniques sont généralement inflammables.

Les résines ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire sauf si elles renferment des monomères résiduels (acrylonitrile, styrène...) [52] :

- l'acrylonitrile est toxique par inhalation et contact cutané. C'est un poison du système nerveux et il est suspecté d'être cancérogène [40] ;
- le styrène et le méthacrylate de méthyle sont irritants pour les yeux et les voies respiratoires.

Les adjuvants sont ajoutés en quantité assez faible ce qui n'exclut pas les risques au moment de leur incorporation ou lors de l'usinage.

- *Lubrifiants et agents antistatiques.*

Les phtalates peuvent être légèrement irritants.

Les amines exercent une action irritante ou même corrosive sur la peau. Certaines sont sensibilisantes.

- *Charges.*

Les fibres de verre présentent un danger d'irritation de la peau et des voies respiratoires notamment au moment de leur incorporation dans les résines.

- *Solvants.*

La méthyléthylcétone est irritante pour les muqueuses oculaires et respiratoires.

Le styrène a également une action irritante sur les yeux et les voies respiratoires. À plus forte concentration, il peut exercer une action dépressive sur le système nerveux central.

- *Stabilisants.*

La benzophénone est légèrement irritante [95].

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (170-260 °C) [51], [52].*

Les copolymères styréniques commencent généralement à se décomposer avant 260 °C (l'ABS notamment commence vers 200 °C mais sa

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

décomposition n'est pas encore très marquée à 250 °C). Au cours de cette décomposition, il y a dégagement des produits de départ : les monomères en particulier, le styrène, l'acrylonitrile, le méthacrylate de méthyle. Ces dégagements peuvent découler de la présence de monomères résiduels mais proviennent surtout d'un début de dépolymérisation. Ils sont favorisés par le temps passé par la matière dans la machine en chauffe. Les monomères sont dangereux et inflammables (voir paragraphe précédent).

Il y a également formation d'hydrocarbures benzéniques, de nitriles et d'aldéhydes, notamment l'acroléine.

D'autre part, les anti-oxydants phénoliques présents parfois dans les SAN se dégagent facilement.

b) En cas de pyrolyse ou de combustion.

Outre les monomères cités ci-dessus, il se forme également de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique, des hydrocarbures aliphatiques.

Des nitriles, de l'ammoniac, de l'acide cyanhydrique, toxique par inhalation, peuvent se former dans le cas de l'ABS et du SAN.

Se reporter également aux différents chapitres correspondant à chacun des produits de base des copolymères.

Les copolymères styréniques brûlent facilement [21], [24]. Pour certaines applications, ils peuvent être ignifugés au moyen d'adjuvants spéciaux ou bien de petites quantités de PVC leur sont ajoutées pour améliorer leur réaction au feu. Dans ce cas, un dégagement d'acide chlorhydrique est à prévoir en cas de combustion.

POLYACRYLIQUES ET POLYMÉTHACRYLIQUES

POLYMÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

Abréviation normalisée : PMMA

Noms commerciaux de résines polyacryliques
et polyméthacryliques

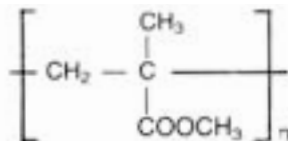
ACRONAL
ACRYLITE
ALTUFIX
ALTUGLAS
ALTULITE
AQUAREX
ATLAS
CRILAT
DEGADUR
DEGALAN
DEGLAS
DEWOGAN

DIAKON
EDIMET
ELVACITE
GERGLASS
KORAD
LARODUR
LUCITE
LUMIPLAN
LUPRENAL
OROGLAS
PARAGLAS
PERSPEX

PÉTERGLAS
PÉTERLITE
PLEXIDUR
PLEXIGLAS
RÉSARIT
RÉSARTGLAS
SHINKOLITE A
TEXICRYL
TRANSPLEX
VÉDRIL
VÉDRILÈNE
VITREDIL

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polyméthacrylate de méthyle a pour formule générale :



Il est obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle :

- en masse (plaques coulées et poudres à mouler) ou en sirop (colles polymérisables à froid) ;
- en suspension (poudres à mouler et poudres pour peintures et vernis) ;
- en émulsion (peintures, vernis et revêtements).

Le PMMA est caractérisé par sa transparence, ses facilités de mise en œuvre, ses propriétés diélectriques et sa résistance au vieillissement.

Il est livré sous différentes formes : plaques coulées, joncs, disques, bâtons, poudres à mouler par injection et extrusion, poudres pour peintures et vernis, granulés, émulsions, sirops, demi-produits extrudés.

Certains adjuvants peuvent être ajoutés à la résine :

1. – Catalyseurs de polymérisation.

Ce sont des peroxydes organiques ajoutés en très faible quantité.

2. – Colorants et pigments.

Ce sont en général des complexes minéraux, que l'on incorpore dans la masse du sirop avant polymérisation dans le cas des plaques coulées ou bien que l'on mélange intimement à la poudre de PMMA avant sa mise en œuvre.

3. – Plastifiants.

Le polyméthacrylate n'en contient qu'exceptionnellement, pour des applications bien spécifiques. On utilise alors des phtalates.

Habituellement, la plastification du PMMA est obtenue par copolymérisation avec l'acrylate d'éthyle ou de méthyle, par exemple.

4. – Charges.

Le polyméthacrylate de méthyle n'en contient généralement pas.

Seules certaines résines de coulée peuvent être chargées de silice ou d'autres produits, pour des applications routières particulières.

5. – Solvants.

Le monomère méthacrylate de méthyle, qui se présente sous forme d'un liquide visqueux, d'odeur piquante, est le solvant employé généralement dans les colles polymérisables ainsi que dans les mélanges polymère-monomère utilisés en dentisterie.

Les autres solvants les plus actifs sont : des hydrocarbures chlorés (chlorure de méthylène, monochlorhydrine de glycol, trichloréthylène, chloroforme, etc.), des cétones, des hydrocarbures benzéniques.

Ces solvants sont utilisés dans les opérations d'assemblage des plaques coulées et dans la préparation de peintures, vernis, adhésifs et revêtements.

II. – MISE EN ŒUVRE

Le polyméthacrylate de méthyle se prête à la plupart des méthodes habituelles de mise en œuvre des résines. Suivant la nature et la forme du produit de départ, les techniques sont différentes.

1. – Plaques coulées.

Dans cette méthode, le polyméthacrylate de méthyle est une résine de haut poids moléculaire, obtenue par polymérisation lente en masse sous forme de plaques, blocs, feuilles, joncs ou bâtons. Il possède alors une bonne mémoire élastique dans une large zone de température, ce qui rend possible certaines techniques de transformation :

— *Thermoformage sous pression d'air.*

Le chauffage à 130-160 °C s'effectue dans des étuves à air chaud ou à rayonnement infrarouge.

— *Plage à froid* avec chauffage local le long de la génératrice de pliage à l'aide d'une résistance chauffante à des températures de l'ordre de 130-160 °C.

— *Usinage* (sciage, découpage, perçage, tournage, fraisage, polissage...).

Il est particulièrement aisé, puisque les machines habituelles de mécanique et de travail du bois sont utilisables.

Il convient d'éviter un échauffement de la matière en cours d'usinage par une lubrification et un refroidissement localisé à l'aide d'eau pure.

— *Assemblage.*

Le collage du polyméthacrylate de méthyle sur lui-même peut s'effectuer :

— par dissolution (ramollissement) des surfaces de contact au moyen d'un solvant (acétone, hydrocarbures chlorés) ;

— ou bien à l'aide de colles-solvant qui sont des dissolutions dans un solvant, de faibles quantités de polyméthacrylate de bas poids moléculaire ;

— ou bien à l'aide de colles polymérisables à base de PMMA à bas poids moléculaire en solution dans le monomère. L'addition au moment de l'emploi du catalyseur de polymérisation permet d'obtenir un joint de PMMA.

2. – Plaques extrudées.

Il s'agit de polyméthacrylate transformé par extrusion, à partir de poudres à mouler de bas poids moléculaire.

Ces plaques ont une excellente transparence. On ne retrouve la mémoire élastique que dans une très faible partie de la plage de transformation précédente.

— *Thermoformage sous vide.*

Les températures sont de l'ordre de 130-160 °C.

— *Pliage à froid.*

— *Usinage.*

— *Assemblage.*

Ces trois opérations présentent les mêmes caractéristiques que dans le cas des plaques coulées.

3. – Poudres à mouler.

Ce sont des poudres de polyméthacrylate de méthyle de bas poids moléculaire, obtenues par polymérisation lente en suspension dans l'eau puis séchage.

La poudre, après adjonction des adjuvants, est dans la plupart des cas, transformée en granulés ou en lentilles pour la mise en œuvre par :

— *Injection.*

C'est le procédé le plus employé, mais il demande quelques précautions particulières : une bonne régulation thermique des zones de chauffage, des précautions pour éviter les phénomènes d'électricité statique, une grande propreté des locaux et de l'appareillage et une matière à mouler parfaitement sèche. Les températures sont de :

- 170-240 °C pour les résines dures ;
- 180 °C pour les résines molles.

— *Extrusion* : températures de l'ordre de 160-220 °C.

Une très bonne régulation des températures, pression et vitesse est nécessaire.

Le refroidissement de l'objet extrudé en PMMA est assuré par de l'air froid et non pas de l'eau, pour éviter tout choc thermique à la matière.

— *Dissolution* pour fabrication des peintures, vernis et encres d'imprimerie.

— *Moulage* utilisé en dentisterie du mélange polymère-monomère en présence d'adjuvants [30].

4. – Émulsions.

Elles sont obtenues par polymérisation dans l'eau avec des agents émulsifiants.

Leur plastification est obtenue par copolymérisation avec du méthacrylate d'éthyle ou de n-butyle notamment.

Les applications sont les vernis, peintures, revêtements, apprêts pour tissus et papiers, protections murales.

5. – Sirops.

Ce sont des résines de coulée pouvant être polymérisées par addition de catalyseurs, agissant soit à froid, soit à chaud, soit sous rayonnement UV, β ou γ . Leurs applications sont les colles polymérisables, permettant de souder deux pièces de PMMA.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polyméthacrylate de méthyle est une résine inflammable.

À l'état polymérisé, elle ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire.

Toutefois, sous forme pulvérulente, au cours de la préparation de mélanges, solutions ou émulsions et lors de l'usinage, la résine peut entraîner des irritations de la peau et du système respiratoire pouvant être dues à la présence de monomère résiduel [30].

Les risques dus aux adjuvants se manifestent au cours de leur incorporation et lors de la transformation notamment lors des travaux d'assemblage et de collage pour les solvants [98].

— *Solvants.*

Le méthacrylate de méthyle monomère est un composé inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air.

Ses vapeurs, irritantes pour les yeux et les voies respiratoires peuvent avoir un effet narcotique à forte concentration. Le liquide est irritant pour la peau et peut être sensibilisant lors de son utilisation dans les pâtes et colles autopolymérisantes notamment [96], [97].

Parmi les autres solvants, les hydrocarbures chlorés et aromatiques sont nocifs en particulier par inhalation.

— *Catalyseurs.*

Les peroxydes, instables, peuvent donner lieu à des décompositions explosives. D'autre part, ils sont irritants et particulièrement dangereux pour les yeux. Se reporter au chapitre III.5 des généralités.

— *Plastifiants.*

Les phtalates peuvent être légèrement irritants pour la peau.

Les acrylates de méthyle ou d'éthyle, habituellement employés en copolymérisation pour plastifier le polyméthacrylate de méthyle, sont nocifs par inhalation et ingestion et irritants pour la peau, les yeux et les voies respiratoires.

Les résines plastifiées avec les acrylates peuvent entraîner des réactions d'irritation et de sensibilisation lors de leur utilisation.

— *Charges.*

Silice : se reporter au tableau en fin de volume.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (100-24 °C) [48].*

Dès 180 °C, le polyméthacrylate de méthyle commence généralement à se décomposer en libérant le monomère d'abord en faible quantité puis en quantité plus importante quand la température s'élève.

Ces dégagements peuvent avoir lieu lors du moulage, lors de l'usinage si le refroidissement des pièces usinées n'est pas suffisant et chaque fois qu'une surchauffe se produit.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion.*

Le polyméthacrylate de méthyle est généralement inflammable. Il brûle facilement. Son pouvoir calorifique est d'environ 6 000 kcal/kg, [16]. La matière une fois enflammée, la combustion continue d'elle-même en dégageant principalement des vapeurs de méthacrylate de méthyle monomère, de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone, toxique, et en quantité moins importante, des hydrocarbures aliphatiques et des aldéhydes [33].

Il existe certaines variétés de polyméthacrylate coulé, classées difficilement inflammables [21] qui brûlent lorsqu'elles sont placées dans une flamme mais s'éloignent d'elles-mêmes lorsque le foyer est éloigné.

POLYACRYLIQUES ET POLYMÉTHACRYLIQUES

POLYACRYLONITRILE ET COPOLYMÈRES

Abréviation normalisée : PAN

Noms commerciaux

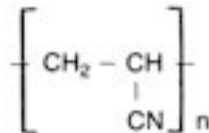
ACRILAN
ACRYBEL
ACRYTEX
BAREX
COURTELLE
CRESLAN

CRYLOR
DRALON
KRILIUM
LEACRIL
LOPAC
NOMELLE

ORLON
PLASTOÏD
RÉSIACRYL
VÉLICREN
ZÉFRAN

I. – CARACTÉRISTIQUES

La formule générale du polyacrylonitrile peut s'écrire :



1. – Fibres synthétiques.

Sous forme d'homopolymère ou copolymérisé avec de faibles proportions d'autres polymères vinyliques (au moins 85 % d'acrylonitrile), le polyacrylonitrile est utilisé comme fibre synthétique dans l'industrie textile : les fibres « acryliques ». La résine ne peut fondre sans se décomposer mais sa solubilité dans quelques solvants permet le filage [3].

Copolymérisé avec des monomères chlorés (chlorure de vinyle ou de vinylidène), l'acrylonitrile donne des fibres appelées « modacryliques » si elles contiennent une proportion suffisante d'acrylonitrile (de 35 % à 85 %).

Peu d'adjuvants sont ajoutés en général au polyacrylonitrile :

- catalyseurs de polymérisation : peroxydes organiques ;
- solvants : diméthylformamide,
diméthylsulfoxyde,
diméthylacétamide.

2. – Résines thermoplastiques.

a) En copolymérisation par greffage avec les acrylates, les méthacrylates, le butadiène ou le styrène, l'acrylonitrile, à des teneurs supérieures à 60 %, conduit à un groupe de résines thermoplastiques, servant essentiellement à la fabrication de corps creux [11], [99]. Ce copolymère rigide transparent est pratiquement imperméable aux gaz et imprimable.

Solvants : diméthylformamide, acétonitrile.

b) En copolymérisation avec le styrène et le butadiène, l'acrylonitrile conduit au terpolymère acrylonitrile/butadiène/styrène : (ABS) et au copolymère styrène/acrylonitrile (SAN). Pour ces polymères, se reporter au chapitre « Polystyréniques ».

3. – Caoutchoucs « nitriles ».

Copolymérisé avec du butadiène, l'acrylonitrile conduit à des caoutchoucs « nitriles » qui ne sont pas traités dans le cadre de cette brochure.

II. – MISE EN ŒUVRE

1. – Fibres.

Le polymère est dissout à chaud dans un solvant approprié. Les fibres sont obtenues à partir de cette solution de viscosité définie et constante par extrusion et coagulation ultérieure.

2. – Résines.

Les copolymères polyacrylonitrile à haute teneur en acrylonitrile sont surtout moulés par soufflage pour obtenir des bouteilles et des flacons. Les températures sont de l'ordre de 200-215 °C.

Le calandrage et le formage sous vide sont aussi applicables [11].

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les résines polyacrylonitrile et les copolymères ne présentent pas de risque particulier à température ordinaire. Toutefois, l'éventuelle présence dans ces résines d'acrylonitrile monomère, toxique et cancérigène suspecté [40], a conduit aux États-Unis à l'interdiction des résines à base d'acrylonitrile pour la fabrication des bouteilles à usage alimentaire.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Les risques dus aux adjuvants proviennent essentiellement des *solvants* :

- le diméthylformamide est nocif par inhalation et irritant pour la peau et les muqueuses ;
- le diméthylsulfoxyde, peu toxique, traverse rapidement le peau et peut favoriser la pénétration d'autres substances. Il peut être irritant ;
- le diméthylacétamide est moyennement nocif par inhalation et contact cutané.

Les *peroxydes* instables peuvent donner lieu à des décompositions explosives. D'autre part, ils sont irritants et particulièrement dangereux pour les yeux (se reporter au chapitre III.5 des généralités).

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à environ 250 °C)* [6], [51], [52].

Les copolymères polyacrylonitrile commencent généralement à se décomposer vers 200 °C, avant de fondre en libérant :

- des aldéhydes (notamment l'acroléine) irritant pour les voies respiratoires ;
- de l'acrylonitrile, et d'autres nitriles.

On note aussi la présence d'hydrocarbures aliphatiques et d'acrylates.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion* [3], [7], [33], les principaux gaz de décomposition sont :

- l'oxyde de carbone, toxique et l'anhydride carbonique ;
- l'acrylonitrile toxique par inhalation et voie cutanée, cancérogène suspecté [40] ;
- l'ammoniac, gaz toxique et très irritant pour les muqueuses oculaires et respiratoires ;
- l'acide cyanhydrique, gaz très toxique qui est libéré en quantités croissantes en fonction de la température.

Les fibres de polyacrylonitrile sont inflammables [26]. L'introduction dans un tissu acrylique de fibres « modacryliques » diminue son inflammabilité [7], [21].

POLYAMIDES

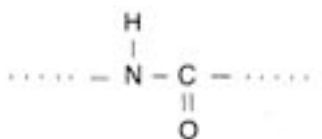
Abréviation normalisée : PA

Noms commerciaux

AETERNAMID	PERLON N (PA 6-10)
AKULON (PA 6 – PA 6-6)	POLYANYL
CAPRAN (PA 6)	PRODILAN
CAPROLAN (PA 6)	RÉNYL (PA 6)
CELON (PA 6)	RHODIALON (PA 6)
CIPONYL	RILFORM (PA ou complexe)
DURÉTHAN B, A, C (PA 6 – PA 6-6 – PA 12)	RILSAN A (PA 12)
ENKALON (PA 6)	RILSAN B (PA 11)
ERTALON (PA 6)	SNIAMID (PA 6 – PA 6-6)
FABELNYL (PA 6 - PA 6-6)	SNIAVITRID (PA 6 – PA 6-6)
FELOR	STARAMIDE (PA 6 – PA 6-6, 11, 12)
GRILAMID (PA 12)	SUPRONYL (PA 6-6)
GRILON (PA 6)	TECHNYL (PA 6, 6-6, 6-10)
LATAMID	ULTRAMID A (PA 6-6)
LURON	ALTRAMID B (PA 6)
MARANYL	ULTRAMID S (PA 6-10)
MINLON (PA 6-6)	VÉRAMIDE
MONOCAST	VERSAMID
NYLATRON (PA 6 – PA 6-6)	VESTAMID (PA 6-12 – PA 12)
NYLFRANCE (PA 6-6)	WALOMID (film)
NYLON (PA 6)	ZYTEL (PA 6-6)
NYLSÈNE (PA 6 – PA 6-6)	NOMEX (polym, phénylène, isophthalamide)
NYLTEST (PA 6-6)	TROGAMID T (à partir d'acide téréphtalique et d'isomères 2,2,4 et 4,4,2-triméthylhexaméthylène diamine)
OBTEL (PA 6-6)	
ORGAMIDE R (PA 6)	
ORGASSAN (PA 11)	
PERLON L (PA 6)	

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les polyamides sont caractérisés du point de vue chimique par le groupement amide :

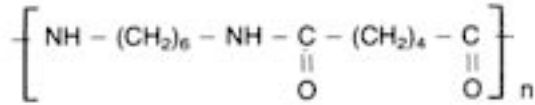


qui se répète à intervalles réguliers dans la molécule.

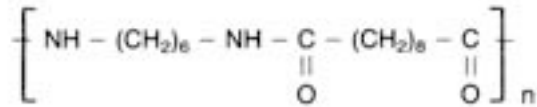
Les polyamides peuvent être obtenus selon les procédés classiques suivants :

- polycondensation d'un diacide avec une diamine, exemples :

PA 6-6 : polyhexaméthylène adipamide :



PA 6-10 : polyhexaméthylène sébacamide :

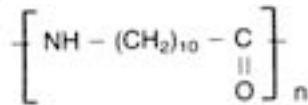


qui mettent en réaction pour :

le PA 6-6 : l'hexaméthylènediamine et l'acide adipique,

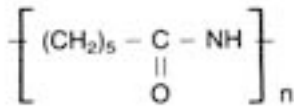
le PA 6-10 : l'hexaméthylènediamine et l'acide sébacique ;

- polycondensation d'un amino-acide sur lui-même, exemple : PA 11 : polyundécaneamide :

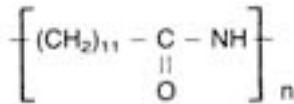


qui met en réaction l'acide amino-undécanoïque ;

- polymérisation d'un lactame, exemple : PA 6 : polycaprolactame



PA 12 : polyaurolactame :



qui mettent en réaction pour :

PA 6 : le caprolactame,

PA 12 : le dodécalactame ;

- polycondensation ne faisant pas intervenir la fusion des monomères. Dans ce cas, les techniques de polycondensation mettent en cause des solutions de monomère ; il existe des procédés qui utilisent des monomères plus réactifs, comme des chlorures d'acides.

D'une manière générale, ces polyamides spéciaux à zone de fusion élevée, sont préparés selon une technologie particulière adaptée aux fibres.

Par convention, les polyamides obtenus à partir d'aminoacides ou de lactames sont désignés par un seul chiffre indiquant le nombre de carbones des monomères (PA 6, PA 11, PA 12, etc.). Pour les polyamides désignés par deux chiffres : le 1^{er} chiffre désigne le nombre de carbones de la diamine et

le second celui du diacide (PA 6-6, PA 6-10). Dans certains cas de copolyamides, la désignation peut être PA 6/PA 6-6/PA 6-10.

Les polyamides sont livrés sous forme de poudres, granulés, solutions, demi-produits, fibres. Par élévation de température, ils ne se ramollissent pas progressivement comme la plupart des autres thermoplastiques, mais passent brusquement de l'état solide à l'état liquide (fusion entre 150 et 270 °C suivant le type de polyamides).

Ce sont des polymères filables. Une grande partie de la production mondiale est transformée en fibres textiles.

Ils sont aussi utilisés comme plastiques techniques qui sont transformés comme les autres polymères.

Les caractéristiques des polyamides peuvent être modifiées par l'adjonction de différents produits :

1. – Plastifiants.

Couramment utilisés pour les polyamides : les phosphates, les phtalates, les benzoates ou encore les dérivés des acides benzènesulfonique, permettent d'obtenir des polyamides souples.

2. – Solvants.

Les solvants les plus employés sont des mélanges d'alcools (méthylique, éthylique, isopropylique), de chloroforme et de trichloréthylène ou des mélanges d'alcools et d'eau.

Des acides forts comme l'acide formique, des phénols comme le métacrésol et des solvants chlorés sont également utilisés pour certains polyamides.

3. – Charges.

Les polyamides « renforcés » nécessaires pour des applications dont le coefficient de frottement entre deux pièces doit être le plus bas possible peuvent contenir de 15 à 40 % de charges.

Ces charges qui servent aussi à augmenter la résistance mécanique sont généralement des fibres de verre, des billes de verre, certains graphites, du bisulfure de molybdène, des silicates et parfois du polytétrafluoroéthylène en poudre.

4. – Colorants et pigments.

Il existe une grande variété de colorants et de pigments ; ils peuvent être organiques ou minéraux. Leur teneur dans les polyamides est faible en général (5 à 10 %) ; mais dans certains cas (polyamides utilisés en câblerie) les charges de pigments peuvent atteindre 15 %. D'une manière générale, le choix de ces colorants et pigments est tel qu'ils doivent résister aux températures élevées de mise en œuvre.

5. – Stabilisants.

Les sels métalliques (halogénures de cuivre) et les polyphénols (hydroquinone et pyrocatechine) sont utilisés dans les applications particulières pour éviter la dégradation thermique ou solaire.

6. – Retardateurs de combustion.

Bien que brûlant mal, certains polyamides coulent à la fusion et s'ils sont enflammés, peuvent propager la flamme. Pour remédier à ce risque, on incorpore aux polyamides des additifs spéciaux ; ils sont généralement à base d'halogènes, de phosphore, de bore, de bismuth, d'aluminium...

7. – Lubrifiants.

Ce sont des charges spéciales qui permettent d'étendre le domaine d'application de certains polyamides : stéarates de calcium et de zinc à faible concentration.

II. – MISE EN ŒUVRE

À la livraison, les polyamides en poudres à mouler ou en granulés sont généralement prêts à l'emploi, avec une teneur en humidité maximale de 0,2 %.

Si ce n'est pas le cas, il est indispensable de prévoir un séchage préalable pour prévenir tout risque de dégradation lors de la transformation.

1. – Moulage.

Moulage par injection.

Températures de l'ordre de : 270-290 °C pour le PA 6-6,
230-260 °C pour le PA 6,
220-260 °C pour le PA 11.

Moulage par coulée.

Il est utilisé pour fabriquer des pièces massives, avec des résines polyamides polymérisées en masse, dans le moule, notamment directement à partir du monomère caprolactame pour le PA 6.

2. – Extrusion.

Cette technique est applicable aux polyamides dont les zones de fusion ne sont pas très élevées et qui possèdent une bonne plage thermoplastique.

L'extrusion du polyamide 6-6 est difficile car la latitude de mise en œuvre d'un tel polymère est restreinte, beaucoup plus que celle des PA 6 et PA 11, par exemple.

Températures de l'ordre de : 255-265 °C pour le PA 6-6,
220-260 °C pour le PA 6,
205-260 °C pour le PA 11.

L'extrusion est toujours réalisée en vue de l'usinage ultérieur des pièces.

3. – Frittage.

Compression de poudres très fines en présence d'un pourcentage important de charges métalliques.

4. – Revêtement couramment appelé « rilsanisation ».

Au préalable, les surfaces métalliques à revêtir doivent subir une préparation pour enlever les graisses, la rouille, les écailles de laminage, etc. On procède :

- par décapage par projection de sable, de corindon ou de grenaille d'acier ;
- par traitement chimique, à l'aide de différents produits, tels que : trichloréthylène, acide sulfurique à 10 %, etc. ;
- parfois, les surfaces métalliques à recouvrir sont revêtues d'une sous-couche avant le trempage ; celle-ci peut contenir des solvants aromatiques ou chlorés.

Le revêtement des pièces métalliques peut être obtenu par différents procédés, à des températures pouvant atteindre 380-400 °C :

- *le trempage* qui consiste à plonger les pièces préalablement chauffées dans une cuve qui contient la poudre en suspension dans l'air ou dans un gaz inerte ;
- *la projection au pistolet-chalumeau* de la poudre de polyamide à travers une flamme sur la surface métallique préchauffée ;
- *la projection au pistolet électrostatique.*

5. – Enduction.

Elle s'effectue au moyen de polyamides dits « solubles », soit dans des solvants aqueux (alcools + eau), soit dans des mélanges de solvants anhydres (alcools + chloroforme + trichloréthylène).

Les concentrations en résine sont relativement faibles.

On peut utiliser jusqu'à 50 % de plastifiants ; on peut également ajouter des charges, des colorants, des diluants, etc.

6. – Usinage : fraisage, perçage, taraudage, tournage.

Il ne présente pas de difficulté particulière.

7. – Assemblage.

Collage.

On a recours à des produits spécifiques dont les principaux sont : phénol, m-crésol, alcools lourds, acide formique, solvants chlorés. Certaines colles sont à base de résine phénol-formol, de résorcine-formol, précondensées et polymérisées à chaud ; il existe également des colles époxydiques et des colles de polyuréthane.

Soudage.

Possible par friction, par vibrations, par impulsions thermiques et à haute fréquence plus rarement ou par ultrasons.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les polyamides, une fois polymérisés, ne présentent pas de risque particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsque les résines sont manipulées à l'état pulvérulent (au cours de la « rilsanisation » notamment).

Il n'en est pas de même au cours de la polycondensation qui peut intervenir en même temps que la mise en œuvre dans certains cas comme le moulage de pièces massives.

a) Certains *monomères* sont dangereux.

D'une manière générale, les diamines aliphatiques ou aromatiques sont des produits toxiques.

L'hexaméthylène diamine, en particulier, est un produit corrosif, irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. On a également noté des anémies du type hémolytique et des dermites eczématiformes.

Le ϵ -caprolactame, qui intervient directement lorsqu'il est polymérisé en masse dans le moule, peut entraîner, à des concentrations assez importantes, des signes nerveux (irritabilité, nervosité...). Ses vapeurs sont irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires [103]. L'expérimentation animale a permis d'observer des troubles sanguins et hépato-rénaux [25].

Des chlorures d'acide sont parfois employés comme monomères à la place des acides correspondants. Ce sont en général des produits plus nocifs et corrosifs que les acides.

b) Les risques dus aux *adjuvants* se manifestent au cours de leur incorporation mais aussi lors de la transformation ou des travaux de finition :

- *l'acide formique* fortement corrosif et le *crésol* toxique et corrosif peuvent provoquer des brûlures ;
- *les phosphates organiques* sont nocifs et irritants pour la peau et les muqueuses ;
- *les hydrocarbures chlorés* nocifs par inhalation et contact cutané exercent une action narcotique ;
- *les fibres de verre* sont irritantes pour la peau et les voies respiratoires.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Pour les autres adjuvants dangereux cités, se reporter au tableau en fin de volume.

c) Certains risques sont particulièrement dus aux *méthodes de mise en œuvre* :

- au cours de l'injection et de l'extrusion, il existe des risques importants de brûlures par suite de projections dues à des décompositions accidentelles, brûlures particulièrement graves car le polyamide chaud adhère à la peau. L'appareillage doit comporter une régulation parfaitement contrôlée pour éviter des décompositions qui comportent, en plus des risques de brûlures, des dangers d'intoxication par les produits de dégradation (voir plus loin dans le chapitre « Dégradation thermique ») ;
- les opérations de revêtement par poudre ou « rilsanisation » exposent à l'inhalation des produits de décomposition du polyamide vers 400 °C (voir chapitre « Dégradation »). Elles comportent également des risques dus aux poussières (inhalation et explosion) ; de plus la préparation des surfaces fait intervenir des produits dangereux : les hydrocarbures aromatiques et chlorés (nocifs et irritants), l'acide sulfurique (liquide corrosif pour la peau et les yeux, aux vapeurs irritantes pour les voies respiratoires) ; le décapage au jet de sable peut entraîner des risques de silicose ;
- les opérations d'usinage peuvent provoquer des surchauffes locales entraînant une décomposition.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (200-400 °C) [6], [7].*

Les polyamides commencent généralement à se décomposer avant 250 °C.

Jusqu'à 290-300 °C (température maximale de moulage), la décomposition est encore faible ; il se forme des hydrocarbures aliphatiques, des aldéhydes (acétaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde...) irritants, des nitriles (acrylonitrile, acétonitrile...) et des cétones (acétone...) [50].

Vers 400 °C, température pouvant être atteinte lors de la rilsanisation, la décomposition devient très nette. Les gaz dégagés sont, en plus de ceux précédemment cités [48], [104] :

- de l'ammoniac et des nitriles toxiques et irritants pour les muqueuses oculaires et respiratoires ;
- de l'oxyde de carbone toxique ;
- de l'anhydride carbonique.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion.*

Les polyamides sont le plus souvent peu ou moyennement inflammables. Leur pouvoir calorifique est d'environ 7 500 à 9 000 kcal/kg [16]. Leur comportement au feu varie suivant la nature chimique du polyamide, sa température de fusion et la forme des objets, réalisés avec ce matériau [102].

La présence de certains adjuvants (plastifiants) modifie ce comportement au feu dans le sens d'une plus grande combustibilité [21].

L'adjonction de certains apprêts et colorants en particulier à base de chrome peuvent rendre les polyamides très inflammables [100].

Les gaz se dégageant lors de la pyrolyse ou de la combustion sont principalement [33], [101], [104] :

- l'anhydride carbonique ;
- l'oxyde de carbone ;
- l'ammoniac ;
- l'acide cyanhydrique, très toxique par inhalation, et des nitriles toxiques (acétonitrile, acrylonitrile...).

POLYCARBONATES

Abréviation normalisée : PC

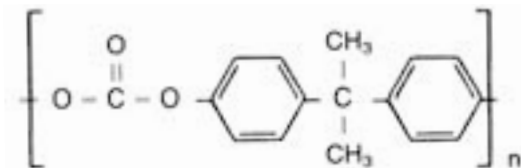
Noms commerciaux

ALTULEX PC
AETERNABON
CARBAVER
GERPALON
LATILON
LEXAN
MAKRISOL
MAKROLON

MERLON
ORGALAN
PANLITE
POKALON
POLYCARBAFIL
SINVET
STARBONATE
ULTRAPHAN

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les polycarbonates sont des composés macromoléculaires obtenus principalement à partir du diphenylopropane ou bis-phénol A, par polycondensation. Leur formule générale peut s'écrire :



Ils sont livrés sous des formes commerciales diverses : granulés ou demi-produits (plaques, feuilles, films...).

Ce sont des matériaux à usage technique, durs et rigides, difficilement combustibles, dont les propriétés principales sont :

- stabilité mécanique et dimensionnelle et résistance aux chocs ;
- solidité et résistance à l'abrasion ;
- bonne stabilité aux très basses températures jusqu'à - 150°C et aux températures élevées jusqu'à 140°C environ ;
- transparence ;
- bonnes propriétés électriques et diélectriques ;
- résistance vis-à-vis des produits chimiques et de certains solvants.

Les polycarbonates sont assez sensibles à l'humidité et sont perméables à certains gaz.

Certains adjuvants peuvent lui être incorporés :

1. – Charges - plastifiants.

Les polycarbonates n'en contiennent généralement pas. Cependant, pour des opérations particulières, certains sont renforcés aux fibres de verre.

2. – Stabilisants.

Pour stabiliser ces produits au rayonnement ultraviolet, de petites quantités de noir de carbone peuvent être ajoutées s'il n'est pas nécessaire que le polymère soit transparent.

3. – Colorants et pigments.

La gamme des colorants et pigments pouvant être incorporés aux résines brutes est limitée, car ils doivent rester solides aux températures élevées de mise en œuvre (225-300 °C).

4. – Solvants.

Le meilleur solvant des polycarbonates est le dichlorométhane. Le 1,2-dichloroéthane, le dioxanne, le monochlorobenzène et les mélanges de ces solvants sont également utilisés, principalement dans les opérations de collage des polycarbonates sur eux-mêmes.

II. – MISE EN ŒUVRE

La transformation des polycarbonates exige l'utilisation d'un produit absolument sec sous peine de dégradation immédiate du matériau.

Le séchage des granulés sera effectué pendant plusieurs heures dans une étuve à 120°C au minimum.

1. – Moulage par injection.

Les polycarbonates se prêtent sans inconvénient à cette technique de mise en œuvre à des températures de l'ordre de 250-330 °C.

L'utilisation d'une buse chauffante est recommandée et la trémie d'alimentation doit être maintenue fermée pour éviter le passage de poussières et d'humidité.

2. – Moulage par extrusion.

Les températures sont de l'ordre de 240-300 °C.

Cette technique permet de fabriquer tubes, barres, tuyaux, feuilles.

Les semi-produits sont ensuite transformés par thermoformage, soufflage, emboutissage sous vide.

3. – Usinage et finition.

Les polycarbonates peuvent être aisément usinés. Le polissage est réalisé avec des pâtes à polir exemptes de produits alcalins pour éviter toute corrosion.

L'assemblage de polycarbonates peut se faire par dissolution superficielle à l'aide de solvants ou par soudage aux ultrasons.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les polycarbonates sont combustibles mais difficilement inflammables. Les résines ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elles sont manipulées à l'état pulvérulent.

Les risques dus aux adjuvants peuvent se manifester au moment de leur incorporation et/ou lors des travaux de finition :

- les *fibres de verre* sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau ;
- parmi les *solvants*, le dichlorométhane [105] très employé et le 1,2-dichloroéthane sont très volatils ; ce sont de puissants narcotiques qui sont aussi dangereux pour les yeux et la peau. Le dioxanne et le monochlorobenzène sont également nocifs par inhalation.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre : 220-320 °C* [2], [50].

Les polycarbonates commencent à fondre à partir de 220 °C.

Entre 250 °C et 280 °C, la dégradation est peu marquée ; il se dégage seulement des traces d'hydrocarbures aliphatiques insaturés et benzéniques (benzène, toluène...) et des traces d'aldéhydes divers. Il peut y avoir également émission des solvants chlorés utilisés parfois dans la fabrication (dichlorométhane, monochlorobenzène) [50].

Mais vers 320 °C-340 °C, la décomposition débute réellement en entraînant un changement de couleur par modification de structure et un dégagement des mêmes gaz en quantité plus importante.

b) *Aux températures supérieures à 330 °C.*

Vers 380 °C [7], la décomposition, importante, entraîne la formation d'anhydride carbonique, d'oxyde de carbone toxique, d'hydrocarbures, notamment le méthane, et de bisphénol A ou diphenylolpropane.

Les polycarbonates sont combustibles. Leur pouvoir calorifique est d'environ 7 000 kcal/kg. Ils sont ordinairement difficilement inflammables mais peuvent être inflammables sous forme de feuilles, plaques ou tubes [8].

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

CELLULOSIQUES

ACÉTATE DE CELLULOSE

Abréviation normalisée : CA

Noms commerciaux

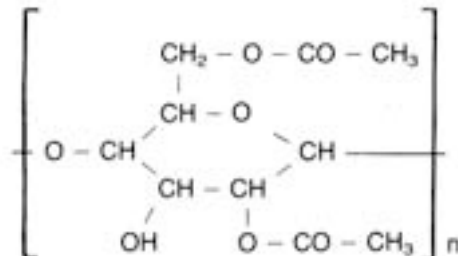
ACÈLE
ACÉLOÏD
ACÉTAT
ACÉTOPHANE
CALEPPIOFILM
CELLIDOR A, S, U
CELLON
CELLONEX
CELLUFILM
CLARIFOIL
DEXEL
LUMALINE
NACROLAQUE
NAXOID
NAXOLITE
RHODANITE

RHODEX
RHODIALINE
RHODIALITE
RHODOÏD
RHODOPHANE
RHOPTIX
SÉTILITHE
SICALIT
SOLOMBREX
TÉNITE Acétate
TEXEL
TRIAFOL
TRIALITHE
TUBICÉTA
VONDAFOL CA
X CEL

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les différents acétates de cellulose préparés par acétylation de la cellulose se distinguent par leurs propriétés et leurs applications, d'après leur teneur en acide acétique combiné. Dans la pratique, ce sont les acétates de cellulose dits « secondaires » (diacétates) dont le taux d'acétylation est compris entre 51 et 57 % qui sont les plus utilisés.

Leur formule générale peut s'écrire :



Le triacétate de cellulose (taux d'acétylation de 62,5 %) est également utilisé. Il sert à fabriquer des vernis, des films photographiques et des fibres.

Les propriétés caractéristiques des acétates de cellulose sont la transparence, la souplesse, la stabilité à la chaleur et à la lumière. Ce sont des produits sensibles à l'humidité et au froid.

Différents produits peuvent être ajoutés aux résines d'acétate de cellulose :

1. – Plastifiants.

À raison de 20 à 40 % du poids de la résine. Les plus utilisés sont les phtalates de diméthyle et de diéthyle, le phosphate de triphényle ou de trichloréthyle, les dérivés des toluènes – sulfamides, la triacétine, l'acétophénone, le lactate de butyle, etc. On les emploie généralement en mélanges.

2. – Solvants.

La solubilité des acétates de cellulose varie avec leur taux d'acétylation.

Le meilleur solvant du triacétate est le dichlorométhane additionné ou non d'alcools.

Les acétates à 54-57 % d'acétyl sont solubles dans l'acétone, le perchloréthylène, le dioxanne, l'acide acétique, le lactate d'éthyle, la cyclohexanone, le furfural, la méthyléthylcétone, le nitrométhane, le nitroéthane, les acétates d'éthyle et de méthyle, etc.

Les solvants sont principalement utilisés dans les vernis, les colles, ainsi que pour la fabrication des films et des fibres. Ils permettent aussi le collage des films et des feuilles.

3. – Colorants et pigments.

Les acétates de cellulose peuvent être colorés de deux façons :

- *par coloration dans la masse* : à l'aide de colorants organiques solubles, ou bien avec des pigments minéraux : sels de cadmium, de cobalt ou de manganèse, oxydes de chrome et de fer, anhydres, etc. ;
- *par teinture en bain aqueux* : les objets, fibres et fils d'acétate de cellulose peuvent être teints dans une dispersion aqueuse de colorants plasto-solubles à environ 80 °C.

4. – Charges.

On peut incorporer de la silice, de la poudre de mica, de la farine de bois, des charges fibreuses, du noir de carbone et de l'oxyde de zinc.

En fait, les charges sont peu utilisées et les charges basiques sont à proscrire en raison de leur incompatibilité avec la résine.

II. – MISE EN ŒUVRE

La transformation des acétates de cellulose ne présente pas de difficultés particulières. Il est cependant indispensable, dans la plupart des cas, de sécher poudres et granulés avant l'emploi.

1. – Moulage.

La préparation des poudres à mouler, c'est-à-dire l'incorporation à la résine des plastifiants, pigments et charges éventuelles, peut être réalisée :

- soit en présence de solvants dans un malaxeur interne (type WERNER) à 35 °C. Les solvants ajoutés s'éliminent par évaporation pendant le mélangeage ;
- soit en l'absence de solvants dans un malaxeur externe (type BANBURY) à température élevée (130-160 °C).

Les poudres à mouler sont généralement préchauffées pour parfaire leur séchage avant le moulage.

• *Injection.*

Les températures sont de l'ordre de 180-250 °C.

• *Extrusion.*

Elle permet l'obtention de tubes, joncs, feuilles et films minces à des températures de l'ordre de 180-215 °C.

• *Soufflage.*

Des feuilles d'acétate de cellulose fortement plastifiées sont spécialement mises au point pour le soufflage. Ces feuilles sont chauffées vers 170-225 °C, puis serrées entre les coquilles d'un moule à la même température. Le soufflage est réalisé par pression d'air.

2. – Calandrage.

Cette technique est utilisée pour la fabrication de films épais. La résine et éventuellement les colorants sont mélangés sur laminoirs chauffants (200 °C environ) jusqu'à l'obtention d'un ruban continu de l'épaisseur désirée.

3. – Usinage (sciage, découpage, perçage, taraudage, fraisage, etc.)

Il est recommandé tout en évitant une surchauffe locale, d'opérer à température supérieure à 10 °C, sinon la matière risque d'être cassante.

4. – Assemblage.

• *Collage.*

Le collage des pièces, films et feuilles en acétate de cellulose est réalisé très simplement par dissolution superficielle à l'aide d'une faible quantité d'acétone.

Dans certains cas, en particulier pour les emballages alimentaires qui ne doivent présenter aucune odeur, le soudage à haute fréquence est préférable au collage.

5. – Filage.

À partir d'acétate de cellulose à 51-57 % d'acide acétique combiné, en solution dans un mélange d'acétone et d'alcools. Après dégazage, le collodion est filé à sec dans une cellule verticale où un courant d'air chaud évapore le solvant.

6. – Recouvrement et imprégnation.

On emploie des solutions d'acétate de cellulose de différentes viscosités. Des plastifiants et des diluants (alcools et hydrocarbures aromatiques) peuvent être éventuellement ajoutés.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Les acétates de cellulose ne présentent pas de risque particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'ils sont manipulés sous forme pulvérulente.

Par contre, les risques dus aux adjuvants, ajoutés parfois en quantité importante, se manifestent au moment de leur incorporation dans la préparation des mélanges et lors de la mise en œuvre.

Plastifiants.

Les phosphates également utilisés comme ignifugeants sont les plus nocifs en particulier le phosphate de triphényle [25]. Les phtalates, particulièrement volatils aux températures de mise en œuvre peuvent être légèrement irritants.

L'acétophénone est irritant et narcotique à forte concentration.

Solvants.

Tous les solvants utilisés sont plus ou moins dangereux en raison de leur toxicité par inhalation, de leur volatilité ou de leur inflammabilité (risque de formation de mélange gazeux explosifs).

Parmi les alcools, l'alcool méthylique est toxique par inhalation. Le furfural, toxique, est également irritant pour les voies respiratoires. Le dichlorométhane, très volatil, est narcotique. Le dioxanne, la cyclohexanone, le nitrométhane et le nitroéthane sont nocifs par inhalation. Les risques interviennent lors de la manipulation et de l'évaporation des solvants au cours des opérations de filage, collage, recouvrement et imprégnation.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (130-250 °C)*

Les acétates de cellulose peuvent être chauffés jusqu'à environ 175 °C sans décomposition [3]. Au delà, on observe le dégagement de vapeur d'eau et d'aldéhydes (formol, acroléine, butyraldéhyde) irritants des muqueuses oculaires et respiratoires [48].

D'autre part, si l'acétate de cellulose contient des phtalates comme plastifiants, ceux-ci peuvent se dégrader aux températures de mise en œuvre en formant de l'anhydride phtalique (irritant et allergisant) et des aldéhydes.

b) *Aux températures supérieures, lors de la pyrolyse ou de la combustion.*

Au-delà de 350 °C, la pyrolyse des acétates de cellulose conduit principalement à la formation d'anhydride carbonique et de vapeurs corrosives d'acide acétique. De l'oxyde de carbone, de l'acétaldéhyde, de l'acétone sont aussi libérés en plus faibles quantités [6], [21].

Les acétates de cellulose sont en général peu à moyennement inflammables. Une fois enflammés, la flamme se propage lentement [2], [12]. Leur pouvoir calorifique est d'environ 5 600 kcal/kg [16].

CELLULOSIQUES

NITRATE DE CELLULOSE

Abréviation normalisée : CN

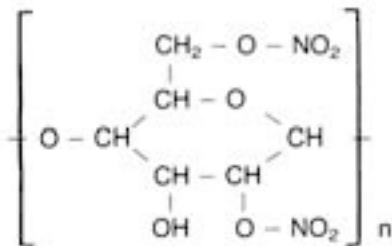
Noms commerciaux de produits transformés
à base de nitrocellulose

CELLULOÏD
NAXELLOSE
NICABEL
NOVOÏD

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les nitrates de cellulose ou nitrocellulose sont des polymères à structure fibreuse, obtenus par nitration plus ou moins poussée de la cellulose purifiée (linters de coton ou pulpe de bois).

Leur formule générale peut s'écrire :



Les différentes nitrocelluloses industrielles se distinguent les unes des autres par leur taux d'azote (variant entre 11 et 12 % du poids de nitrocellulose sèche pour les produits courants) et leur viscosité qui dépend étroitement du degré de polymérisation de la résine, c'est-à-dire de la longueur de la chaîne cellulosique.

En raison de son instabilité, le produit pur n'est jamais livré à 100 % de sec, mais toujours mouillé à l'eau ou à l'alcool, ou plastifié.

Les nitrocelluloses industrielles se présentent donc sous différentes formes :

- en floches, mouillées à l'eau ou imprégnées d'alcool ;
- en granulés sphériques plastifiés ;

- en solutions appelées « collodions » ;
- en dispersions auto-émulsionnables, etc.

Divers produits peuvent être ajoutés à la nitrocellulose :

1. – Plastifiants.

Leur rôle est d'apporter aux films nitrocellulosiques la souplesse qui leur manque. Parmi les plus utilisés, citons les phtalates (d butyle, de dioctyle, d'isobutyle ou de cyclohexyle), les phosphates (de triphényle et de tricrésyle, ignifugeants), l'adipate d'octyle et le sébaçate de dioctyle, le camphre, etc. La plupart ont une action gélatinisante par opposition à l'huile de ricin, qui est un plastifiant lubrifiant. Leur taux par rapport à la résine peut varier entre 20 et 80 % et dépasser 100 % dans certains cas.

2. – Pigments.

Les pigments basiques sont à éviter, car ils entraînent souvent une dégradation de la nitrocellulose. Les pigments minéraux, tels que le dioxyde de titane, le lithopone, le chlorure de zinc, les oxydes de fer et de plus en plus les pigments organiques sont très souvent employés.

3. – Solvants.

Les nitrocelluloses sont solubles dans un grand nombre de solvants :

- des esters acétiques (acétates de butyle, d'éthyle et d'isoamyle) ;
- des cétones (acétone, méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone) ;
- des éthers de glycol (méthylglycol, éthylglycol).

On utilise généralement ces solvants en mélange avec des diluants : hydrocarbures aromatiques (toluène, xylènes) et alcools (isopropylique...).

4. – Liants.

On ajoute très souvent à la nitrocellulose d'autres résines compatibles afin d'augmenter les extraits secs de peintures et vernis : résines glycérophtaliques, mélamine-formol ou urée-formol, polyesters, polyamides, polyacryliques, etc.

II. – MISE EN ŒUVRE

Selon leur teneur en azote, les nitrocelluloses ont des applications différentes.

La fabrication de « celluloid », l'une des plus anciennes matières plastiques est pratiquement abandonnée, en raison de l'inflammabilité et de la fragilité de ce produit.

Le principal débouché des nitrocelluloses est actuellement l'obtention de laques, vernis, peintures, colles, encres et revêtements.

1. – Laques et vernis.

Les résines utilisées pour cette application ont un taux d'azote compris entre 11,8 % et 12,2 % et une viscosité très faible, faible ou moyenne.

— *Vernis en solution.*

Les vernis nitrocellulosiques sont des collodions de viscosités variables, contenant des solvants, des plastifiants, des résines additives naturelles ou synthétiques, des pigments ou colorants. Pour diminuer la viscosité de ces solutions, il est possible de les utiliser à chaud.

L'application de ces vernis peut être faite au pistolet, à la brosse ou au trempé.

— *Vernis en émulsion.*

Ce sont des émulsions aqueuses de nitrocellulose, en présence d'agents mouillants et émulsifiants. En outre, elles contiennent toujours un faible pourcentage de solvants (18 à 20 %) dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau, pour permettre la coalescence du film.

Ces vernis sont employés pour les applications sur bois, cuir, tissu, maçonnerie.

2. – Colles.

Ce sont des dissolutions de nitrocellulose de forte viscosité dans l'acétone et les esters, avec adjonction de diluants. Elles sont plastifiées à l'huile de ricin et aux phosphates. Ces colles sont utilisées dans les industries du cuir et du bois.

3. – Films cellulosiques.

Ils sont réalisés par coulée à partir d'un mélange de plastifiants et de résines à 12 % d'azote, dans un solvant en présence d'un retardateur d'évaporation.

4. – « Celluloïd ».

Le « Celluloïd » est une matière plastique à base de nitrocellulose à 11-11,5 % d'azote, soluble à l'alcool, de forte viscosité, plastifiée au camphre à raison de 25 à 40 % du poids de la résine sèche.

Le Celluloïd se travaille par :

— *Soufflage.*

Deux feuilles de Celluloïd préchauffées à 110 °C sont placées entre les deux parties d'un moule à 115 °C fixé sur les plateaux chauffants d'une presse. Après fermeture de la presse, on injecte de la vapeur entre les deux feuilles. On démoule après refroidissement complet.

— *Formage.*

Il est très facile, après ramollissement dans l'eau chaude (80-90 °C)

— *Collage.*

Le collage du celluloid sur lui même peut se faire par ramollissement à l'acétone. Il est préférable d'utiliser une dissolution de résine dans un mélange de solvants.

— *Usinage.*

Perçage, sciage, fraisage, tournage, etc. Pour éviter l'échauffement, il est nécessaire de prévoir des arrêts fréquents et un refroidissement à l'eau de savon.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

La nitrocellulose est la matière plastique qui présente le degré d'inflammabilité le plus élevé.

Les nitrocelluloses insuffisamment plastifiées ou humidifiées, sont très facilement inflammables. Si elles sont sèches ou non gélatinisées, elles doivent être assimilées à des explosifs.

Les nitrocelluloses en floches peuvent acquérir un caractère explosif, si on laisse l'alcool (ou l'eau) de mouillage s'évaporer exagérément (même si un faible pourcentage de plastifiant a été ajouté dans les floches). Par contre, les granulés, parce qu'ils sont plastifiés et les collodions, à cause de leur faible concentration en nitrocellulose, ne peuvent pas présenter de caractère explosif.

Les nitrocelluloses sont caractérisées par [106], [107], [108] :

- un degré d'inflammabilité très élevé ;
- une grande vitesse de combustion ;
- un pouvoir calorifique d'environ 4 000 kcal/kg [16] et une température de la flamme qui peut atteindre 1 500-1 800 °C.

La combustion des nitrocelluloses s'accompagne d'un dégagement de fumées irritantes, chaudes et fortement toxiques composées d'oxyde de carbone et d'oxydes d'azote. Ces gaz forment avec l'air un mélange détonant, si bien que l'inflammabilité peut être suivie d'une violente explosion.

Les feux de nitrocellulose en floches ou en granulés se combattent bien avec l'eau. Il faut tenter de noyer très vite et abondamment le foyer d'incendie, la pulvérisation d'eau sur le feu est en général moins efficace.

Les feux de collodions se combattent bien avec les extincteurs à mousse ou de préférence à poudre polyvalente.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Le celluloid qui brûle est très difficile à éteindre, car il assure lui-même sa combustion avec son oxygène propre. Même à l'abri de l'air, le celluloid peut s'enflammer et brûler. L'inflammation spontanée peut être provoquée par une élévation de température de la matière. Ce risque doit être pris en considération pendant l'usinage et plus particulièrement au cours des opérations de sciage et de découpage qui nécessitent un refroidissement approprié.

De plus, les poussières dégagées pendant l'usinage donnent lieu à des phénomènes d'électricité statique d'où le danger d'explosion ou d'inflammation.

Pour les précautions à prendre lors de la manipulation, du traitement et du stockage de la nitrocellulose et pour la lutte contre le feu, on peut se reporter à la note documentaire « Risques d'incendie et d'explosion présentés par la nitrocellulose » [106].

Par ailleurs, on retrouve les risques dus aux adjuvants :

Plastifiants.

Le camphre, plastifiant du celluloid, est inflammable. Il est modérément nocif par inhalation et peut provoquer à de fortes concentrations des troubles de la vision et des étourdissements.

Parmi les autres plastifiants, les phosphates de triphényle et surtout de tricrésyle sont de loin les plus dangereux. Se reporter au tableau en fin de volume.

Solvants et diluants.

Les esters et les cétones sont des solvants inflammables et explosibles en mélange avec l'air. Leur toxicité est relativement faible par rapport à celle des hydrocarbures aromatiques utilisés comme diluants : toluène et xylènes en particulier sont nocifs par inhalation et irritants pour la peau et les muqueuses.

Les vapeurs de méthylglycol et d'éthylglycol sont irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Celles de méthylglycol peuvent à forte concentration exercer un effet narcotique.

2. – Dégradation thermique [24], [106].

La nitrocellulose commence généralement à se décomposer vers 150 °C mais la décomposition peut commencer dès 40 °C en particulier pour des matières vieilles ou emmagasinées depuis longtemps. D'autre part, cette décomposition est exothermique ; elle s'entretient et s'accélère elle-même et conduit à l'inflammation.

Elle produit des quantités importantes de gaz inflammables et toxiques : hydrocarbures, nitriles, ammoniac, acide cyanhydrique, anhydride carbonique, oxyde de carbone.

POLYESTERS LINÉAIRES

POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE
POLYBUTYLÈNE TÉRÉPHTALATE
ou POLYTÉTRAMÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE

PETP
PBTP
PTMT

Noms commerciaux

AÉTERNAPOL
ARNITE PETP et PBTP
CÉLANAR
CRASTIN
DACRON
DEROTON
DIOLEN
ERTALYTE
GLASSESTER
HOSTAPHAN
KELANEX
KODAR
LASTER
LUREX
MÉLINEX
MYLAR
ORGATER
PIBITER
POCAN
RHODESTER

RYNITE
SCOTCHPAK
SCURADEZ
STARESTER
TÉNITE PET et PBT
TERGAL
TÉRITAL
TERPHANE
TRÉVIRA
ULTRADUR
VALOX
VESTODUR A et B
VIDÈNE

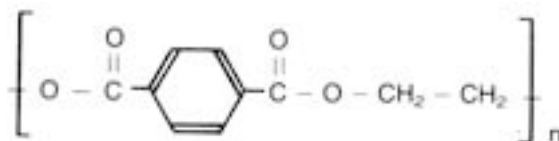
*Élastomères polyesters
thermoplastiques*

ARNITEL
EKTAR PCT E
HYTREL

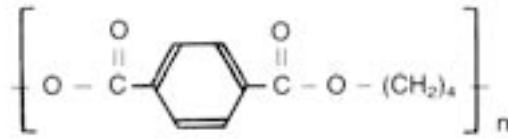
I. – CARACTÉRISTIQUES

Les polyesters linéaires sont des produits de polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène-glycol ou le butylène-glycol.

Leur formule générale peut s'écrire pour le polyéthylène téréphtalate (PETP) :



Pour le polybutylène téréphtalate (PBTP) ou polytétraméthylène téréphtalate (PTMT) :



Ils ont d'abord été utilisés essentiellement pour la fabrication de fibres textiles (tergal, diolen...) ou de films (mylar, terphane...). Mais la tendance actuelle est de développer leurs applications en tant que matières plastiques techniques pour les industries mécaniques et électriques, en raison de leurs propriétés de dureté, de résistance à l'abrasion et aux chocs, de résistance chimique aux huiles, aux hydrocarbures, aux solutions salines et à l'eau froide [109].

Par contre, les polyesters linéaires ne résistent pas à l'eau chaude. Ils sont attaqués par les acides minéraux oxydants et les bases concentrées, ainsi que par les phénols et les crésols, qui sont des solvants des PETP et PBTP.

On peut citer parmi les polyesters linéaires, des copolymères multiséquencés qui sont des élastomères thermoplastiques, constitués de séquences rigides de polyesters (PBTP) et de séquences souples de polyéthers [45] (voir également le chapitre II des généralités).

Adjuvants.

Les polyesters linéaires ne sont pas plastifiés et contiennent peu d'adjuvants, autres que les pigments et les colorants habituels des résines.

Il existe cependant certaines qualités spéciales contenant du graphite (8 %) ou des fibres de verre (10 à 36 %) qui améliorent les propriétés mécaniques de la matière.

Des stabilisants peuvent être ajoutés pour augmenter la résistance à la chaleur. Des agents retardateurs de combustion – oxyde d'antimoine, diphenyles polybromés, composés phosphobromés [8] – peuvent aussi leur être adjoints.

II. – MISE EN ŒUVRE

La transformation des polyesters linéaires se fait très aisément et permet des cycles de moulage très courts.

1. – Moulage.

Il se fait à partir de granulés bien secs, ayant séjourné plusieurs heures à l'étuve chauffée à 90-120 °C.

L'injection est de loin la technique la plus utilisée ; l'extrusion et l'extrusion-soufflage sont possibles mais peu courantes (généralement associées à l'étirage).

Les températures sont de l'ordre de 230-270 °C.

2. – Usinage (perçage, sciage, tournage, polissage).

Il ne présente aucune difficulté, il faut toutefois éviter les surchauffes locales de la matière, par un refroidissement à intervalles réguliers.

3. – Assemblage.

Le soudage de polyesters linéaires s'effectue de préférence à l'aide d'éléments chauffants (250-300 °C) ou bien par collage des pièces à l'aide d'adhésifs appropriés.

4. – Filage.

On fabrique à partir de PETP fondu des mono-filaments et des fibres à usage textile, relativement résistants à la lumière et à l'humidité, à point de ramollissement élevé. C'est là la première utilisation de ces polyesters linéaires, avant la fabrication de films et d'objets moulés.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Le polyéthylène téréphtalate et le polybutylène téréphtalate sont généralement considérés comme inflammables.

Les polymères ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lors de l'usinage par exemple.

Les risques dus aux *adjuvants* associés à certaines qualités spéciales se manifestent au moment de leur incorporation et lors de travaux de finition (usinage).

Les fibres de verre notamment sont irritantes pour la peau et les voies respiratoires.

L'oxyde d'antimoine est irritant pour les voies respiratoires et nocif.

Les diphényles polybromés sont dangereux notamment par ingestion et contact cutané.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (90-300 °C)* [3], [6], [57].

Les polyesters linéaires fondent généralement vers 250 °C et commencent à se décomposer aux environs de 270-280 °C en libérant

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

principalement des aldéhydes irritants notamment l'acétaldéhyde et l'acroléine.

Des hydrocarbures aliphatiques, principalement l'éthylène, de la vapeur d'eau, du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone peuvent également se dégager.

Vers 300 °C, au cours des opérations de filage, il peut se former d'importantes quantités de poussières d'acide téréphtalique.

D'autre part, les ignifugeants bromés, s'il y en a, peuvent être libérés lors du traitement à chaud du polyester.

La décomposition thermique des élastomères thermoplastiques à base de polyesters peut également libérer du tétrahydrofurane, produit très inflammable et irritant des muqueuses oculaires et respiratoires.

b) Aux températures supérieures lors de la pyrolyse ou de la combustion [33].

Les polyesters linéaires brûlent facilement en fondant, avec une flamme chargée de suies et en libérant principalement de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures et des aldéhydes.

Il existe des qualités ignifugées qui sont plus difficilement inflammables mais les ignifugeants bromés notamment se dégagent eux-mêmes lors de la pyrolyse ou de la combustion et se décomposent en libérant de l'acide bromhydrique aux vapeurs particulièrement corrosives.

POLYFLUORÉTHÈNES

POLYTÉTRAFLUORÉTHYLÈNE

Abréviation normalisée : PTFE

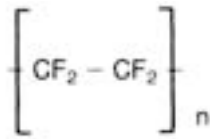
Noms commerciaux

ALGOFLON
ERTAFLUOR
FLUON
FTORLON 4
GAFLON
HALON
HOSTAFLON

OPALON
POLYFON
POLYPENCO PTFE
SOREFLON
TÉFLON
TEFZEL
TÉTRAFLON

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polytétrafluoréthylène a pour formule générale :



C'est un produit blanc, de densité élevée, obtenu par polymérisation du tétrafluoréthylène :

- en suspension dans l'eau pour obtenir une poudre blanche granulaire de poids moléculaire élevé, pour l'extrusion ;
- en émulsion dans l'eau : après concentration, on obtient un latex de PTFE destiné à l'imprégnation et aux revêtements anti-adhésifs ; après coagulation, il conduit à une poudre fine, destinée à être lubrifiée à l'aide de solvants divers (essences, kérosène, huiles paraffiniques) pour la technique dite « d'extrusion pâteuse ».

Il est caractérisé par les propriétés suivantes :

- résistance thermique : il conserve ses propriétés entre -100 °C et $+250\text{ °C}$. Ce n'est pas un véritable thermoplastique. Il présente un point de transition à 327 °C au-dessus duquel il donne un gel qui flue avec augmentation du volume (20 % environ) ;
- résistance chimique : il n'est attaqué que par les métaux alcalins en fusion, le fluor et certains dérivés fluorés. Il est insoluble dans les solvants organiques et minéraux courants, même à chaud ;

- propriétés électriques et diélectriques : c'est un très bon isolant, même à haute température ;
- propriétés anti-adhésives : son coefficient de frottement est très faible et il a un pouvoir de glissement très élevé ;
- ténacité et flexibilité élevées ;
- absorption d'eau pratiquement nulle ;
- bonne résistance à la lumière et aux intempéries.

Le PTFE ne contient ni plastifiant, ni stabilisant, ni agent de moulage. On peut ajouter à la résine brute des charges et des colorants.

1. – Charges.

Elles permettent en général d'améliorer les propriétés mécaniques du PTFE. Ce sont des substances minérales résistant aux températures élevées (400 °C) : fibres de verre, amiante, graphite, bisulfure de molybdène, mica, bronze...

2. – Colorants.

Seuls les pigments minéraux, résistant aux températures élevées, sont utilisables : noir de fumée, bioxyde de titane ou pigments à base de cadmium, etc., à raison de 0,5 à 1 %.

L'incorporation de ces adjuvants se fait de préférence dans un turboréacteur muni d'un agitateur à hélice, plutôt que sur un simple mélangeur à galets, qui ne permet généralement pas d'obtenir un mélange homogène.

II. – MISE EN ŒUVRE [12]

Les méthodes de transformation du polytétrafluoréthylène ont ceci de particulier, qu'elles doivent tenir compte des propriétés tout à fait exceptionnelles de ce matériau et notamment : fluage avec augmentation de volume, grande résistance aux produits chimiques. Les techniques mises en œuvre sont :

1. – Moulage.

Un tamisage préalable est souvent nécessaire car les poudres de PTFE ont tendance à constituer des agglomérats de grains plus ou moins compacts.

a) *Moulage par compression.*

Cette technique comporte plusieurs étapes discontinues :

- préformage :

Cette opération consiste à agglomérer sous pression et à 20 °C environ les grains de résine pour obtenir une pièce (préforme) aux dimensions voisines de celles de l'objet fini.

— frittage :

C'est la cuisson de la préforme à 375 °C. Sous l'effet de la dilatation des grains, l'objet moulé acquiert sa cohésion définitive.

b) *Moulage par extrusion.*

Extrusion « sèche » à partir de poudre de PTFE dans des extrudeuses à vis ou à poussoir animé d'un mouvement de va-et-vient. Cette technique permet la réalisation de pièces de grande longueur (tubes, joncs, profilés ou câbles gainés). Il s'agit en fait d'un moulage en continu : compression, frittage sous pression et refroidissement.

Extrusion « pâteuse » ou « par filage » à partir de dispersion de poudre de PTFE dans un lubrifiant (essence E, solvant naphta). Cette technique discontinue permet la réalisation de tubes minces, de rubans et de profilés de petite section ou le gainage de fils électriques. On prépare d'abord par compression une préforme qui, après démoulage, est introduite dans l'extrudeuse à piston. À la sortie de la filière, le profilé extrudé passe dans un four (120-130°C) où sont éliminées les vapeurs de lubrifiants, puis le frittage est réalisé à une température pouvant atteindre 440 °C.

2. – Estampage ou formage.

Cette technique est utilisée pour des pièces présentant des différences sensibles d'épaisseur.

Après préformage à froid, sous pression, la préforme est placée dans un moule ; on fritte vers 380 °C puis on refroidit sous pression.

3. – Usinage et finitions.

Les pièces en PTFE s'usinent sans difficulté. Il faut cependant tenir compte du coefficient de dilatation élevé de ce polymère.

Il est souvent préférable de recuire au préalable pendant plusieurs heures. Pour éviter les échauffements, il est bon de refroidir l'outil par arrosage à l'eau ou aux huiles solubles.

4. – Soudage et collage.

Les surfaces en PTFE peuvent être soudées par action combinée de la chaleur et de la pression ou collées à l'aide d'additifs spéciaux (cire, amidure de sodium), ou traitées notamment par un mélange (naphtalène-sodium) avant collage.

5. – Revêtements.

À partir d'émulsions de PTFE dans l'eau.

En raison de l'anti-adhérence intrinsèque du PTFE, l'accrochage sur un support métallique est réalisé par un procédé artificiel :

- addition à l'émulsion de produits chimiques tels que acide chromique, dérivés chromés, acide phosphorique, toluène, etc., qui conduit aux vernis à base de PTFE ;
- modification de la structure du support métallique par sablage ou traitement chimique adapté. Ce procédé est utilisé pour les revêtements anti-adhérents des ustensiles culinaires.

L'application de l'émulsion sur le support est réalisée au pistolet ou au pinceau, etc., par trempage ou par coulage. Elle est suivie d'un séchage vers 100 °C et d'un frittage entre 380 et 400 °C.

Les émulsions de PTFE dans l'eau servent également à :

- l'enduction de matières fibreuses (tissus de verre ou d'amiante...) ;
- l'imprégnation de support poreux ou microporeux ;
- la réalisation de films coulés très minces.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polytétrafluoréthylène est ininflammable. La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Dans les différentes opérations de transformation et lors des manipulations, le risque principal est dû au dégagement de particules fines et de gaz sous l'action de la chaleur. Voir ci-dessous, le paragraphe « dégradation thermique ».

Les risques dus aux *adjuvants*, essentiellement aux charges, se manifestent surtout au moment de leur incorporation ou lors des travaux d'usinage.

Les fibres de verre sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau.

Les fibres d'amiante peuvent être responsables, d'une part, de l'asbestose, d'autre part, de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

Les pigments à base de cadmium sont dangereux lors de leur manipulation à l'état pulvérulent ; les composés du cadmium peuvent provoquer des troubles intestinaux, rénaux et nerveux.

Certains produits (acide phosphorique, acide chromique, sels de chrome) employés avec la résine pour les revêtements ont en plus de leur nocivité propre, la propriété de diminuer notablement la stabilité de la résine à la chaleur. La décomposition commence alors à des températures inférieures à celles couramment admises.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

L'emploi de lubrifiants (essence C, solvant naphtha), dans l'extrusion « pâteuse », entraîne des risques d'inflammabilité des vapeurs, au moment de leur élimination par passage dans les fours.

2. – Dégradation thermique.

a) Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 440 °C).

Bien que le polytétrafluoréthylène subisse une légère perte de poids dès la température de 260 °C, on peut considérer que la décomposition de ce produit ne se manifeste de façon sensible qu'à partir de 350 °C à 400 °C [3].

Les produits de décomposition sont constitués :

- de particules : un « sublimé » qui est une poudre très fine, composées de produits fluorés divers mal définis [110], [111], [117] ;
- de gaz [111], [113] parmi lesquels :
 - des hydrocarbures fluorés, saturés et insaturés : tétrafluoréthylène (monomère), hexafluoréthane, hexafluoropropylène, octofluoroisobutylène...
 - des hydrocarbures fluorés cycliques : octofluorocyclobutane...

Ces composés (particules et gaz) ont des toxicités variables.

L'intoxication qu'ils provoquent se traduit au début par des douleurs musculaires et articulaires accompagnées de poussées de fièvre, alternant avec des périodes de chute anormale de la température. Il peut également se produire une irritation des voies respiratoires. L'octofluoroisobutylène est le plus toxique de ces produits de décomposition, il peut entraîner l'apparition d'œdème pulmonaire [111], [114]. Certains auteurs [115] attribuent les phénomènes de fièvre aux particules et ceux d'irritation au gaz.

Certaines opérations de transformation de polytétrafluoréthylène présentent plus spécialement des risques d'intoxication par les produits de dégradation de la résine, en particulier :

- l'usinage : en raison des vitesses de coupe élevées et du profil des outils, il peut se produire des surchauffes locales, entraînant une certaine décomposition. En outre, des copeaux et des poussières sont dispersés dans l'atmosphère et peuvent être soumis accidentellement à l'action de la chaleur (cigarette allumée par exemple). Il est nécessaire d'interdire de fumer dans les ateliers et de conserver sur soi du tabac ou des cigarettes pour éviter toute contamination par les poussières de PTFE ;
- le frittage : la résine est portée à des températures supérieures à 360 °C qui peuvent donner lieu à un dégagement de produits fluorés dangereux ;
- le soudage : il met en jeu des températures souvent supérieures à 375 °C qui peuvent entraîner des décompositions.

En conclusion, les opérations de transformation du polytétrafluoréthylène présentent des risques certains lorsqu'elles font intervenir des températures supérieures à 350 °C. Pour les mesures de prévention, se reporter notamment au document cité en référence 110.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion.*

Lors d'opérations anormales à hautes températures (PTFE se trouvant à proximité d'un matériau soumis à l'action d'une torche oxyacétylénique [116], par exemple) ou lors d'incendie, le polytétrafluoréthylène ne s'enflamme pas mais fond, se carbonise et se décompose en libérant divers produits [111], [33] ;

- les hydrocarbures fluorés cités plus haut mais en plus grande quantité ;
- de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone toxique.

On note aussi la présence [117], [118] :

- d'acide fluorhydrique irritant et hautement toxique : l'inhalation de ce gaz peut entraîner un œdème pulmonaire ;
- de fluorure de carbonyle qui s'hydrolyse à l'humidité en acide fluorhydrique directement au niveau des alvéoles pulmonaires.

POLYFLUORÉTHÈNES

POLYCHLOROTRIFLUORÉTHYLÈNE

Abréviation normalisée : PCTFE

Noms commerciaux

Plastiques

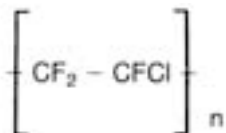
DAIFLON
FLUOROTHÈNE
FTORLON 3
HALAR
KEL F
PLASKON CFTE
VOLTALF

Huiles, cires, graisses

DAIFLOIL
FLUOROLUBE
HALOCARBON
VOLTALF

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polychlorotrifluoréthylène a pour formule générale :



Il est commercialisé sous deux formes distinctes :

- **hauts polymères** plastiques pour moulages sous forme de granules ou de poudres. Le coefficient n , cité ci-dessus, est alors de l'ordre de 1 000. Ils sont obtenus par polymérisation du chlorotrifluoréthylène.
- **bas polymères** (télomères) liquides plus ou moins visqueux : huiles, cires et graisses. Le coefficient n a une valeur allant de 1 à 10-12 environ. Ils résultent d'une polymérisation limitée du chlorotrifluoréthylène (télomérisation).

Les hauts polymères sont incolores, ininflammables et les pièces moulées peuvent être transparentes pour des épaisseurs inférieures à 2 mm. Ils présentent une température de fusion cristalline voisine de 214 °C. Leurs propriétés principales sont leurs stabilités thermique et chimique :

- température d'utilisation : - 250 °C + 150 °C en service continu ;
- ils résistent à la plupart des réactifs chimiques, acides forts, bases fortes, oxydants à toutes concentrations. Ils gonflent dans un certain nombre de solvants halogénés, hydrocarbures aromatiques.

Les bas polymères peuvent présenter toute une gamme de viscosité. Ils offrent la même stabilité chimique que les hauts polymères.

Les hauts polymères solides peuvent être plastifiés et chargés :

1. – Plastifiants.

On utilise des télomères qui permettent de conserver toute la stabilité chimique du polymère.

2. – Charges.

Les principales charges utilisées sont les fibres de verre, le graphite, le nickel.

II. – MISE EN ŒUVRE (hauts polymères)

La mise en œuvre du polychlorotrifluoréthylène nécessite l'emploi de températures élevées. Les machines de transformation sont munies de systèmes de chauffage appropriés et les parties en contact direct avec le polymère doivent être en alliages spéciaux (Hastelloy, Xalloy). Le cuivre notamment est à éviter car il exerce une action catalytique sur la décomposition du produit. Les principales méthodes de transformation sont :

1. – Moulage.

a) *Compression.*

Le moulage par compression permet l'obtention de feuilles, plaques et pièces diverses :

- feuilles et plaques : la poudre de polychlorotrifluoréthylène est comprimée entre deux plaques d'acier chromé : on introduit le tout dans une presse chauffée vers 270-280 °C, et on comprime lentement. Une deuxième pression est ensuite effectuée à froid ;
- pièces moulées diverses : la technique est très proche de la précédente, avec pression à chaud (260 °C) et à froid dans un moule en acier chromé.

b) *Injection.*

Suivant les objets à mouler, la température des moules varie entre 120-150 °C ; celle des pots d'injection peut atteindre 300 °C.

c) *Transfert.*

Le transfert est utilisé lorsque le petit nombre d'objets à obtenir ne justifie pas les frais d'une presse à injection. La température du pot de transfert varie entre 240 et 290 °C.

2. – Extrusion.

L'extrusion permet l'obtention de tubes, joncs, bandes, profils simples, etc.

Un contrôle sévère des températures est nécessaire :

Entrée du cylindre	180-200 °C
Sortie du cylindre	260-320 °C
Tête	260-320 °C
Filière.....	320-350 °C

3. – Recouvrement et enduction.

Le polychlorotrifluoréthylène peut être appliqué en « couche primaire » sur pièce chauffée vers 315-320 °C. La pièce est ensuite passée à l'étuve à 325-330 °C.

La poudre de polychlorotrifluoréthylène peut être projetée sur pièce chaude (280 °C) ou appliquée en lit fluidisé ; une cuisson à 250-265 °C est ensuite nécessaire.

4. – Fabrication de joints d'amiante.

La poudre de polychlorotrifluoréthylène peut être projetée sur pièce chaude (280 °C) ou appliquée en lit fluidisé ; une cuisson à 250-265°C est ensuite nécessaire.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polychlorotrifluoréthylène est une résine ininflammable.

La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Le risque principal provient de la dégradation du polymère par élévation de la température.

Peu d'*adjuvants* lui étant généralement ajoutés, on peut noter que, parmi les charges :

- les fibres de verre sont irritantes pour la peau et les voies respiratoires ;
- l'amiante utilisé pour les joints est dangereux en particulier lors de l'usage. Les fibres d'amiante sont responsables, d'une part, de l'asbestose et, d'autre part, de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

a) Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 350 °C environ)

Le polychlorotrifluoréthylène commence à se dégrader vers 280 °C [5]. À cette température, la décomposition est encore limitée. Elle devient plus rapide au-delà de 320 °C et libère des composés chlorés et fluorés dangereux [111], notamment le monomère : chlorotrifluoréthylène nocif par inhalation et irritant pour la peau et les muqueuses [25], [31]. Certaines opérations de transformation présentent plus spécialement des risques d'intoxication par les produits de dégradation de la résine, en particulier :

- *l'extrusion* : elle met en jeu des températures pouvant atteindre 350 °C à la filière ;
- *le recouvrement* : la température dépasse souvent 280 °C ;
- *l'usinage* : il peut se produire des surchauffes locales dépassant la température en début de dégradation. En outre, des poussières sont dispersées dans l'atmosphère et peuvent être soumises accidentellement à l'action de la chaleur (cigarette allumée par exemple).

b) En cas de pyrolyse ou de combustion.

Le polychlorotrifluoréthylène ne s'enflamme pas mais se ramollit par exposition à la flamme [24]. Il se décompose en libérant des composés chlorés et fluorés dangereux, de l'oxyde de carbone (toxique) et de l'anhydride carbonique.

Certains auteurs [111] signalent la présence dès 400 °C de fluorure de carbonyle, produit toxique car il s'hydrolyse facilement en présence d'humidité en acide fluorhydrique, hautement toxique.

POLYFLUORÉTHÈNES

POLYFLUORURE DE VINYLIDÈNE

Abréviation normalisée : PVDF

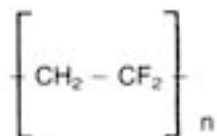
Noms commerciaux

DYFLOR 2000
FORAFLOX

KYNAR
SOLEF

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polyfluorure de vinylidène a pour formule générale :



Il est obtenu par polymérisation du fluorure de vinylidène.

C'est un produit récent, encore au stade du développement. Ses propriétés essentielles sont une excellente tenue aux agents chimiques (acides et bases minérales, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, alcools, solvants halogénés), une très bonne résistance au vieillissement et de bonnes propriétés mécaniques.

Aucun adjuvant n'est nécessaire pour assurer au PVDF sa résistance aux rayonnements ultraviolets et sa stabilité thermique.

L'addition de pigments et de charges doit être menée avec prudence, car il se produit parfois des interactions chimiques violentes entre la résine et les adjuvants mal choisis, provoquant pendant la mise en œuvre un dégagement d'acide fluorhydrique ou d'autres composés fluorés (voir § dégradation thermique).

1. – Charges.

Elles ne sont utilisées que dans des cas particuliers. Certaines sont incompatibles avec la résine ou provoquent une réduction de ses propriétés : dioxyde de titane, fibres de verre, silice.

Parmi les charges compatibles, citons l'oxyde et le sulfure de zinc.

2. – Pigments.

La gamme de pigments (essentiellement des complexes minéraux) pouvant être utilisés sans incompatibilité avec le PVDF est, dès à présent, très étendue.

Ils sont souvent fournis par le fabricant de la résine sous forme de mélange-maitre prêt à l'emploi.

II. – MISE EN ŒUVRE [12]

Le polyfluorure de vinylidène peut être facilement mis en œuvre avec les techniques habituelles des thermoplastiques, entre 180 °C (température de fusion du PVDF) et 275 °C. Il convient toutefois de veiller à la grande propreté du matériel utilisé, car toute contamination du PVDF risque d'abaisser la qualité des pièces obtenues et la sécurité des conditions de mise en œuvre.

1. – Moulage par injection.

Les températures sont de l'ordre de 200-275 °C.

Après refroidissement à l'eau, le retrait peut atteindre 3 %. Un recuit entre 140 et 160 °C est nécessaire.

2. – Moulage par extrusion à partir de granulés.

Les températures sont de l'ordre de 220-275 °C.

3. – Moulage par compression.

Il s'effectue de préférence à partir d'un crêpe obtenu en travaillant les granulés sur un malaxeur vers 185-200 °C. Le crêpe, placé ensuite dans un moule chauffé à 185-200 °C, est mis sous pression pendant cinq minutes environ. Le refroidissement est réalisé sous pression lentement.

Le moulage par compression est possible aussi à partir des granulés, dans ce cas un recuit entre 140-160 °C est recommandé.

4. – Filage et étirage.

Le PVDF fondu entre 220 et 260 °C se prête bien à la fabrication de monofilaments orientés ou non orientés.

Les solutions de PVDF dans le diméthylformamide permettent la filature de fibres.

5. – Extrusion-soufflage.

Elle est utilisée pour réaliser des corps creux servant à l'emballage à cause de leur inertie chimique, de leur imperméabilité aux gaz et de leur résistance aux chocs.

6. – Extrusion-gonflage.

Elle permet de réaliser des films non orientés, d'épaisseur de 10 à 50 microns, des feuilles et des plaques.

Ces films ont fortement tendance à se charger en électricité statique. Il faut donc prendre les précautions d'usage [65].

— Recouvrement.

La surface métallique à revêtir subit d'abord un prétraitement adéquat puis est chauffée entre 200 et 250 °C.

Le recouvrement se fait :

- soit par pulvérisation de poudre de PVDF à l'aide d'un pistolet électrostatique ;
- soit par immersion dans un lit fluide de PVDF en suspension, dans une cuve de fluidisation alimentée en air sec ou en gaz inerte.

(Avec ces deux méthodes, la pièce obtenue est recuite quelques minutes à 225-250 °C puis trempée à l'eau froide ou tiède.)

- soit par projection à la flamme, à l'aide d'un pistolet chalumeau, à combustion de propane dans l'oxygène. La surface à revêtir est pré-traitée par sablage à gros grains et dégraissage au trichloréthylène en phase vapeur, puis est préchauffée à l'aide de la flamme nue. Ensuite, la poudre est amenée autour de la flamme puis projetée entre 250-350 °C sur le projectile.

Un revêtement correct de 500 à 700 microns d'épaisseur peut être ainsi obtenu pour des applications sur des chantiers dans lesquelles on ne peut pas introduire la pièce dans un four.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polyfluorure de vinylidène est ininflammable. La résine ne présente pas de risque particulier à température ordinaire si ce n'est le risque habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée à l'état pulvérulent.

Peu d'adjuvants lui sont généralement ajoutés mais il convient de signaler les dangers de l'incorporation imprudente de certaines charges ou pigments incompatibles avec la résine qui abaissent fortement la température de début de dégradation du produit et peuvent, dans certains cas, conduire à une décomposition explosive.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 350 °C) [5], [7].*

Le polyfluorure de vinylidène commence à se décomposer vers 300 °C. À cette température, la dégradation est encore limitée. Elle devient plus importante au-delà de 330 °C et libère des composés fluorés toxiques, en particulier de l'acide fluorhydrique.

Certaines opérations de transformation sont plus spécialement dangereuses à ce sujet :

- *le moulage et le recouvrement par projection à la flamme* mettent en jeu des températures pouvant atteindre, accidentellement ou non, 350 °C ;
- *l'usinage*, en plus des surchauffes locales, et le *poudrage* dispersent dans l'atmosphère des poussières de polymère qui peuvent être soumises accidentellement à l'action de la chaleur (cigarette allumée par exemple) ;
- *le nettoyage* de l'équipement est parfois effectué par pyrolyse du polymère au chalumeau ; ce procédé doit être exclu.

b) *En cas de pyrolyse ou d'incendie*, le polyfluorure de vinylidène ne s'enflamme pas. Il fond et se décompose en libérant divers produits [6], [111] :

- des composés fluorés dangereux ;
- de l'acide fluorhydrique, irritant et hautement toxique dont l'inhalation peut provoquer un œdème aigu du poumon ;
- de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone toxique.

RÉSINES ACÉTALS OU POLYACÉTALS

POLYOXYMÉTHYLÈNE (et copolymères) Abréviation normalisée : POM

Noms commerciaux

ACÉTAVER
AETERNAFORM
CELCON
DELRIN

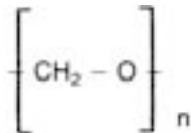
DURACON
ERTACÉTAL
FORMALDAFIL
HOSTAFORM

KÉMATAL
LATAN
STARÉTAL
ULTRAFORM

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les résines acétals sont généralement des polyoxyméthylènes obtenus par polymérisation du formaldéhyde ou des copolymères de ce composé avec l'oxyde d'éthylène.

La formule générale du polyoxyméthylène peut s'écrire :



Les propriétés des résines acétals sont :

- leur résistance mécanique élevée ;
- leur dureté, rigidité et résilience ;
- leur stabilité dimensionnelle à chaud ;
- leurs propriétés électriques et diélectriques ;
- leur résistance aux solvants organiques et minéraux usuels.

Les polyacétals sont livrés sous des formes diverses : poudres à mouler, granulés, semi-produits (plaques, barres, bâtons, tubes, profilés).

Un certain nombre de produits peuvent leur être ajoutés.

1. – Stabilisants.

Les polyacétals peuvent être stabilisés contre l'oxydation thermique et photochimique. Les stabilisants les plus utilisés sont des amines, phénols,

polyamides, mercaptothiazoles, orthohydroxybenzophénones, urée et thiourée, hydrazines, hydrazones substituées et hydrazides. Ces produits absorbent le formaldéhyde libre et stabilisent les groupements terminaux des macromolécules.

Du noir de carbone est parfois ajouté comme absorbeur des ultraviolets.

2. - Charges.

Les polyacétals peuvent contenir de petites quantités (0,1 à 4 %) de poudres métalliques (bronze, aluminium, cuivre).

Certaines qualités de résines sont renforcées aux fibres de verre ou aux fibres de polyéthylène téréphtalate.

3. - Colorants et pigments.

Il existe toute une gamme de pigments utilisables, pourvu qu'ils soient stables à la température de mise en œuvre des polyacétals.

4. - Solvants.

Il y en a peu. Les phénols et chlorophénols sont utilisés pour le collage des films et le filage des fibres.

II. – MISE EN ŒUVRE

Les résines acétals fondent à partir de 165 °C environ. La transformation s'effectue entre 200 et 240 °C. Il est recommandé de procéder à l'étuvage préalable des granulés, pour en éliminer l'humidité préjudiciable à la stabilité thermique du produit.

1. – Moulage.

Moulage par injection [11], [119].

C'est la méthode la plus utilisée en raison de la très grande fluidité des polyacétals fondus, qui permet des cycles très courts. Les températures sont de l'ordre de 180-230 °C.

Moulage par extrusion.

Températures de l'ordre de 170-200 °C.

Cette technique est surtout utilisée pour les résines à poids moléculaire plus élevé et à haute viscosité.

2. – Extrusion-soufflage.

Elle permet de fabriquer des flacons et autres corps creux caractérisés par une très faible perméabilité.

3. – Usinage.

Il ne présente aucune difficulté particulière.

4. – Assemblage.

Il peut se faire à l'aide d'éléments chauffants, au chalumeau, par friction, aux ultrasons, par induction et par rotation.

III. – RISQUES*

1.– Résines et adjuvants.

Les polyacétals sont facilement inflammables. Les résines ne présentent pas de risques toxicologiques particuliers à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elles sont manipulées sous forme pulvérulente.

Les risques dus aux adjuvants se manifestent surtout au moment de leur incorporation et peuvent aussi intervenir au cours de la transformation et lors de travaux de finition.

Les phénols et les amines sont irritants pour la peau et les muqueuses. Les amines peuvent se décomposer sous l'action de la chaleur en libérant des composés azotés toxiques.

Les chlorophénols sont nocifs et peuvent être à l'origine de dermatoses.

Les dérivés de l'hydrazine sont des produits irritants plus ou moins toxiques.

La thiourée est toxique par ingestion et peut être allergisante.

Les fibres de verre sont irritantes pour la peau et les voies respiratoires.

2.– Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (170-230 °C) [7], [50], [119].*

Pour les polyacétals, comme pour beaucoup de matières plastiques, les températures de décomposition dépendent du temps pendant lequel la résine est maintenue à cette température. Un séjour suffisamment long à 190 °C suffit à provoquer un début de décomposition. Celle-ci s'accompagne, pour le polyoxyméthylène, de dégagements de formaldéhyde, de méthylal, de 1,3-dioxolanne et de trioxanne principalement.

Les vapeurs de formaldéhyde et de méthylal sont irritantes pour les yeux et les voies respiratoires. Le 1,3-dioxolanne est irritant pour les yeux [49].

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Lors de la mise en œuvre et en particulier pendant le moulage par injection, ces vapeurs peuvent se dégager soit par élévation accidentelle de la température, soit par stagnation de la matière en fusion dans la machine. Il est possible d'éviter la formation de ces vapeurs irritantes en limitant le séjour de la résine fondue dans la machine notamment en certains points de stationnements habituels, par une bonne conception et en entretien régulier des machines à injecter. Se reporter notamment au document cité en référence 119.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion.*

Les produits dégagés sont, en plus des aldéhydes cités précédemment, des hydrocarbures, de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone toxique.

POLYSULFONES

Noms commerciaux

ASTREL
LASULF
PES

STARSULFONE
SULFOVER
SURFIL

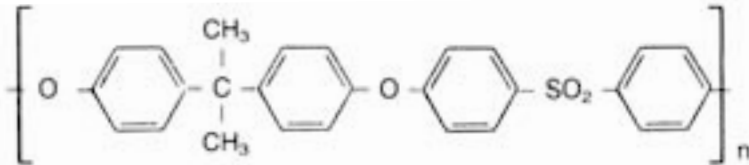
UDEL

I. – CARACTÉRISTIQUES

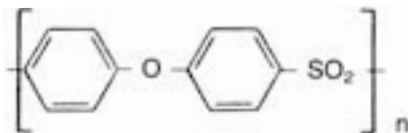
Les polysulfones constituent une famille de polymères caractérisés par la présence de groupe $-SO_2-$ dans la macromolécule. Ils sont obtenus par polycondensation.

On distingue généralement [11], [58] :

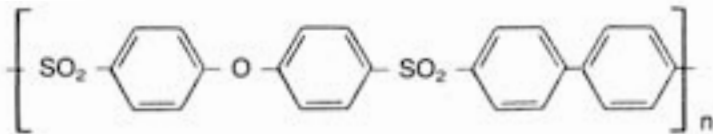
— les polysulfones obtenus à partir du bisphénol A de formule générale :



— les polyéthersulfones de formule générale :



— les polyarylsulfones de formule générale :



Leurs propriétés caractéristiques sont :

- rigidité et résistance mécanique élevées ;
- stabilité thermique et résistance à l'oxydation ;
- bonnes propriétés électriques et diélectriques ;
- stabilité dimensionnelle.

Les polysulfones ont une bonne résistance aux acides, aux bases, aux huiles et aux graisses. Par contre, ils sont attaqués par les cétones, les esters et certains solvants chlorés ou aromatiques.

Solvants : N-méthylpyrrolidone, diméthylformamide, certains solvants chlorés. La solubilité des polysulfones dans ces produits permet la fabrication de peintures et vernis et l'obtention de dissolutions de polymère qui donnent des films réalisés par coulée.

II. – MISE EN ŒUVRE

Il est indispensable de sécher au préalable les poudres et granulés de polysulfones, car l'eau absorbée influence défavorablement la qualité des pièces moulées et leur stabilité thermique. L'étuvage doit se faire à 120 °C, pendant au moins cinq heures, et il est préférable que les appareils de moulage soient munis d'une trémie chauffante.

1. – Transformation.

a) La transformation des polysulfones et polyéthersulfones se fait aisément dans les machines classiques de mise en œuvre, capables d'atteindre des températures élevées.

Le **moulage par injection**, au moyen d'appareils à préplastification à vis, est la technique la plus employée. Les températures sont de l'ordre de 320-390 °C.

Il est également possible d'**extruder** des films, feuilles, profilés, joncs et tubes pouvant ensuite être transformés en produits finis par thermoformage sous vide.

b) La mise en œuvre des polyarylsulfones requiert des conditions particulières en raison de leur point de ramollissement élevé et de leur haute viscosité à l'état fondu. Certaines modifications des machines de transformation sont parfois nécessaires.

L'**injection** exige des températures (370-410 °C) et des pressions très élevées.

Les polyarylsulfones peuvent également être moulées par **extrusion** (température 230-390 °C) et par compression (vers 400 °C).

2. – Usinage et finition.

Les polysulfones sont aisément usinables par les procédés classiques. Les procédés usuels de métallisation sous vide leur sont applicables, ainsi que ceux de galvanoplastie après avoir rendu la surface conductrice par une métallisation chimique.

3. – Assemblage.

Il peut être réalisé par **soudage aux ultrasons** ou par **collage** à l'aide d'un solvant, en particulier la N-méthylpyrrolidone dans le cas des polyarylsulfones.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les polysulfones sont généralement considérés comme ininflammables [8], [24].

Les résines ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elles sont manipulées sous forme pulvérulente.

Parmi les solvants :

- les hydrocarbures chlorés sont nocifs par contact cutané et inhalation ;
- le diméthylformamide est nocif par inhalation mais assez peu volatil. Il est irritant pour les yeux et pour la peau ;
- la N-méthylpyrrolidone peut être considérée comme moyennement irritante pour la peau et les muqueuses.

Au cours de la mise en œuvre, il peut y avoir des risques de brûlures par projection de matière en fusion notamment lors des purges de la presse à injecter ou de l'extrudeuse par d'autres matériaux peu stables à ces hautes températures de transformation.

2. – Dégradation thermique.

Les polysulfones sont assez stables thermiquement. Peu d'informations sont disponibles sur leurs produits de dégradation. Toutefois, certains auteurs [7] ont étudié la décomposition de polysulfones obtenus à partir du bisphénol A ; à 380 °C, température où la dégradation n'est pas encore très importante, les principaux gaz dégagés sont :

- l'anhydride sulfureux : toxique par inhalation, irritant des yeux et des voies respiratoires ;
- le méthane, inflammable ;
- l'oxyde de carbone, toxique et l'anhydride carbonique en proportions moins importantes.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

POLYSULFURE DE PHÉNYLÈNE

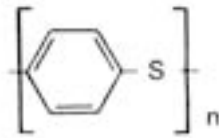
Noms commerciaux

LARTON
RYTON PPS

STARSULFIDE
SULFIVER

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polysulfure de phénylène a pour formule générale :



C'est une matière plastique de couleur foncée. Ses propriétés essentielles sont :

- sa stabilité thermique (bonne rétention des propriétés mécaniques jusqu'à 260°C) ;
- sa résistance aux produits chimiques (il est insoluble dans les solvants organiques et minéraux jusqu'à 200 °C) ;
- sa rigidité.

Il sert à réaliser des pièces anticorrosion. Mélangé avec du polytétrafluoréthylène, il permet de fabriquer des revêtements anti-adhérents pour ustensiles culinaires.

Certains adjuvants peuvent lui être ajoutés.

1. – Charges.

Fibres d'amiante ou de verre, oxydes de fer, alumine, graphite, dioxyde de titane.

2. – Pigments.

Ce sont essentiellement des pigments minéraux résistant à des températures de 340 à 370 °C.

II. – MISE EN ŒUVRE

1. – Moulage par injection.

Il est préférable d'utiliser des machines à vis-piston.

Les températures sont de l'ordre de 340-370 °C.

2. – Moulage par compression.

On réalise au préalable un mélange intime de poudre de PPS avec les charges et les pigments appropriés, puis on opère une cuisson du mélange à haute température (265-370 °C).

La masse obtenue est ensuite émiétée en petits grains pour le moulage proprement dit à 340-400 °C.

Un refroidissement lent et contrôlé est indispensable pour la bonne qualité des pièces moulées.

3. – Usinage.

Il ne présente pas de difficulté particulière. Cependant, les qualités renforcées aux fibres de verre provoquent une certaine usure de l'outillage.

4. – Revêtements.

La surface métallique doit être préalablement dégraissée avec de l'acétone ou du trichloréthylène. Le revêtement de PPS peut être appliqué par différentes techniques :

— *projection de préparations liquides.*

Le polysulfure de phénylène est mélangé aux charges et pigments et, dans certains cas, à du polytétrafluoréthylène et mis en suspension dans un liquide : eau ou solvants organiques tels que toluène, éthylèneglycol ou propylèneglycol. Cette préparation est ensuite projetée au pistolet sur la surface à revêtir, puis est cuite dans un four à 370 °C pendant quarante-cinq minutes.

— *projection de poudres sèches.*

Elle peut être réalisée par les deux techniques suivantes :

— pulvérisation de la poudre de PPS au pistolet sur la surface métallique préchauffée à 370 °C ;

— pistoletage électrostatique sur la surface préchauffée ou non. Dans les deux cas, l'étape finale du procédé est une cuisson du revêtement.

— *revêtement par bain fluidisé.*

La pièce à revêtir est chauffée jusqu'à 370 °C puis est plongée dans le bain fluidisé de PPS, pendant quelques secondes. Après la cuisson au four, l'opération peut être répétée plusieurs fois si nécessaire.

5. – Fabrication de stratifiés.

Les tissus de verre ou d'amiante sont enduits à l'aide d'un mélange composé de 1/3 de PPS, 1/3 d'eau, 1/3 d'alcool isopropylique puis cuits au four à 370 °C pendant trente minutes.

Les feuilles sont ensuite placées dans un moule à 370 °C pendant plusieurs heures et comprimées.

II. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polysulfure de phénylène est ininflammable.

La résine ne présente pas de risque particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Les risques dus aux *adjuvants* qui se manifestent surtout au moment de leur incorporation peuvent aussi intervenir au cours de la transformation et lors de l'usinage.

Les fibres d'amiante sont responsables, d'une part, de l'asbestose, d'autre part, de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

Les fibres de verre sont particulièrement irritantes pour la peau et les voies respiratoires.

L'inhalation de poussières d'oxydes de fer peut entraîner une fibrose pulmonaire : la sidérose.

Le procédé de revêtement à partir de polysulfure de phénylène en suspension dans les liquides organiques est particulièrement dangereux à cause de la toxicité et de l'inflammabilité des solvants utilisés. Le toluène notamment est très inflammable, nocif par inhalation (action ébriomarcotique) et irritant pour la peau et les muqueuses. D'autre part, si le polytétrafluoréthylène est associé au PPS pour le revêtement, des risques spécifiques se présentent (se reporter au chapitre correspondant). Enfin, le dégraissage des pièces métalliques à traiter comporte l'emploi de solvants : le trichloréthylène est nocif par contact cutané et par inhalation. L'acétone est inflammable.

Au cours des purges, il peut y avoir des risques de brûlures par projection de matières en fusion.

2. – Dégradation thermique [7], [32], [33].

Le polysulfure de phénylène ne subit qu'une faible perte de poids jusqu'à 400 °C. Au-delà, il se décompose en libérant principalement des produits sulfurés, notamment l'anhydride sulfureux, toxique par inhalation et irritant des yeux et des voies respiratoires, et éventuellement l'hydrogène sulfuré, très toxique par inhalation, l'oxyde de carbone, toxique et l'anhydride carbonique.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

POLYOXYPHÉNYLÈNE modifié

Abréviation normalisée : PPO

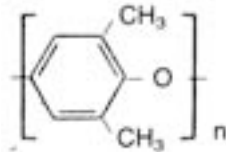
Noms commerciaux

AETERNAPHEN
ERTAPHÉNYL
LARIL

NORYL
PHÉNYVER
STARPHÉNYL

I. – CARACTÉRISTIQUES

Le polyoxyphénylène pur qui a pour formule générale :



est difficilement transformable.

C'est pourquoi les produits commercialisés, communément appelés polyoxyphénylènes modifiés, sont réalisés par mélange avec du polystyrène standard ou choc.

Nous ne traiterons donc dans ce chapitre que du polyoxyphénylène modifié.

Ses principales caractéristiques sont ses propriétés électriques, sa rigidité, sa résistance aux chocs à froid jusqu'à - 40 °C, sa température de déformation à chaud à 110-130 °C, son aptitude à la galvanisation.

Le PPO modifié résiste à l'eau, aux bases, aux acides mais est très sensible aux hydrocarbures halogénés et aromatiques.

Peu d'adjuvants lui sont associés :

1. – Charges.

Certaines qualités sont renforcées aux fibres de verre.

2. – Solvants.

Le 1,2-dichloréthylène est utilisé dans les opérations de collage.

II. – MISE EN ŒUVRE

Il est souvent nécessaire d'étuver préalablement la matière pendant 2 à 4 heures à 100°C, pour en éliminer l'humidité.

1. – Moulage par injection.

En raison de sa grande fluidité et de sa vitesse de solidification élevée, le polyoxyphénylène peut être injecté avec des cycles automatiques courts. Toutefois, une machine à injection à vis est indispensable. Les températures sont de l'ordre de 275-310 °C.

2. – Moulage par extrusion.

Il permet de fabriquer feuilles, plaques, tubes, barres, profilés. Les températures sont de l'ordre de 230-280 °C.

3. – Usinage.

Les opérations de sciage, perçage, taraudage, fraisage et découpage à l'emporte-pièce ne présentent pas de difficultés.

Les agents réfrigérants et les lubrifiants sont inutiles et leur emploi est même à déconseiller. Un refroidissement par air froid suffit.

4. – Assemblage.

Il est réalisé par soudage aux ultrasons ou par collage à l'aide d'un mélange solvant : dichloréthylène + 1 à 5 % de polyoxyphénylène en poudre.

5. – Galvanisation.

La technique est proche de celle utilisée par les ABS.

Une prégalvanisation est d'abord réalisée pour rendre conducteur le support plastique.

Les trois étapes de la galvanisation sont :

- la préparation de la surface de façon à garantir l'adhérence ultérieure de la couche métallique ;
- l'ensemencement catalytique de la surface préparée ;
- la déposition anélectrique du cuivre ou du nickel.

La fixation est effectuée au moyen de sels de palladium.

III. – RISQUES*

1. – Résine et adjuvants.

Le polyoxyphénylène modifié est difficilement inflammable [8].

La résine ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Les risques dus aux adjuvants se manifestent lors de leur incorporation ou lors de l'usinage pour les charges, lors du collage pour les solvants.

Charges : les fibres de verre sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau.

Solvants : le 1,2-dichloréthylène est nocif par inhalation (action narcotique). Il exerce une action irritante sur la peau et les muqueuses oculaires et respiratoires. C'est un liquide inflammable.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (230-310 °C)*, la décomposition du PPO est peu marquée [50]. Les produits susceptibles de se dégager sont des hydrocarbures insaturés légers (éthylène...), des hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, éthylbenzène...) et des aldéhydes (acroléine, butyraldéhyde...).

b) *Aux températures supérieures à 310 °C* [120].

Vers 350-400 °C, la décomposition est nettement plus importante.

Les principaux produits libérés sont l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, le styrène et les hydrocarbures benzéniques et aliphatiques cités ci-dessus.

Le polyoxyphénylène modifié est considéré comme difficilement inflammable. Son pouvoir calorifique est d'environ 7 500 kcal/kg [8].

Sa résistance au feu peut être améliorée par l'incorporation d'additifs retardateurs de combustion dans certaines qualités.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

B. – II. MONOGRAPHIES
DES THERMODURCISSABLES

POLYESTERS RÉTICULÉS À PARTIR DE POLYESTERS INSATURÉS

appelés couramment POLYESTERS INSATURÉS

Abréviation normalisée : UP

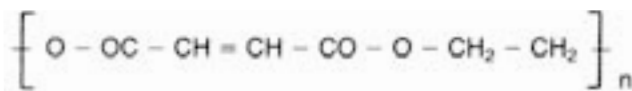
Noms commerciaux

ALPOLIT	NORSOMIX	STERLAC
ALTÉNAL	PALATAL	STERPON
ATLAC	PARAPLEX	STRATYL
CEGEMIX	POLNAC	STYPOL
CELLOBOND	POLYLITE	SYNOLITE
CRYSTIC	PRESTER	SYNRÉSITE
DAPON	RESART M.P.V.	TOROLITHE
DÉRAKANE	RESPOL	TOROMIX
GABRASTER	ROSKYDAL	UGIKADIOL
IMPOLEX	SÉTAROL	UGIKAPON
KÉRIPOL	SIRESTER	URAFLO
KRYSTON	SIRMASSE	URALAM
LEGUVAL	SNIATRON	VESTOPAL
NOGÉLITE	SPRIGEL	VIBRIN
NORSODYNE		

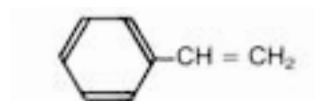
I. – CARACTÉRISTIQUES

Les polyesters réticulés sont obtenus à partir de polyesters insaturés et d'un solvant monomère.

Les polyesters insaturés résultent de la polycondensation d'un diacide insaturé ou de son anhydride (par exemple l'anhydride maléique) sur un diol ou un polyol, sous forme liquide (par exemple l'éthylèneglycol). Après élimination de l'eau formée, une résine « masse » est obtenue. La formule de ce polyester insaturé est, dans l'exemple précédemment choisi :



Ce polyester insaturé est mis en solution dans un solvant monomère, en général le styrène :



C'est ce mélange liquide plus ou moins visqueux de couleur claire, que reçoit le transformateur.

La réticulation du polyester insaturé par le solvant monomère, lui aussi insaturé, s'effectue après addition des adjuvants de durcissement, à chaud ou à température ambiante et forme un **polyester réticulé thermorigide**.

Il existe de nombreuses variétés de résines polyesters dont les caractéristiques physico-chimiques, et surtout les propriétés mécaniques, varient en fonction de la nature des diacides et des polyols qui ont servi à les fabriquer [3].

Les différents constituants de ces résines sont :

1. – Monomères.

Le plus utilisé est le styrène. On emploie également le méthacrylate de méthyle et pour certains polyesters spéciaux utilisés comme poudres à mouler le phtalate de diallyle ou le cyanurate de triallyle. Des recherches sont en cours pour trouver des monomères moins volatils que le styrène ou le méthacrylate de méthyle et moins chers que le phtalate de diallyle.

2. – Catalyseurs.

Ce sont généralement des peroxydes organiques ajoutés à la résine à raison de 0,5 à 3 %.

Pour la mise en œuvre à la température ambiante, citons les peroxydes de méthyléthylcétone, de cyclohexanone, de benzoyle, l'hydroperoxyde de cumène, etc.

Pour la mise en œuvre à chaud, citons les peroxydes de benzoyle, de méthylisobutylcétone, le perbenzoate de butyle tertiaire, etc.

Les catalyseurs sont des produits très actifs, habituellement livrés sous forme de pâtes, poudres ou liquides ou bien incorporés dans un plastifiant « flegmatisant » (phosphate de tricrésyle, par exemple).

Sous l'action de la chaleur et de la lumière, ou à froid sous l'action d'un accélérateur, ils se scindent en radicaux libres qui provoquent l'ouverture des doubles liaisons du monomère, pour conduire au réseau tridimensionnel du polyester réticulé [36].

3. – Accélérateurs.

Ce sont des initiateurs de décompositions des peroxydes à des températures inférieures à leurs températures normales de décomposition. On utilise habituellement :

- des sels métalliques (naphténate et octoate de cobalt, sels de manganèse et de vanadium) en solution dans du toluène à des concentrations de 1 à 6 % exprimées en métal ;
- des amines tertiaires (diméthylaniline, diéthylaniline, diméthylparatoluidine).

Citons aussi les sels d'ammonium quaternaire utilisés comme promoteurs associés au système catalyseur accélérateur.

4. – Charges et renforts.

Des charges de natures variées peuvent être ajoutées aux résines polyester : poudres minérales (craie, ardoise, mica, talc, kaolin, silice, baryte, graphite, trioxyde d'antimoine) ou charges fibreuses (verre, carbone, polyamides, éventuellement amiante et sisal).

L'adjonction de ces fibres (celles de verre sont les plus utilisées) donne les polyesters renforcés. Si les renforts sont orientés préférentiellement dans l'espace (feutres ou mâts de verre, tissus...), on obtient des polyesters stratifiés par empilement de couches enrobées de résine. La teneur d'un stratifié en renfort peut varier de 25 à 75 % du poids total.

5. – Pigments et colorants.

Ces produits doivent pouvoir résister en milieu fortement oxydant, à des températures pouvant atteindre 200 °C. On utilise des pigments organiques et minéraux pour les polyesters opaques et des colorants organiques solubles pour les polyesters transparents.

Les principaux pigments matériaux employés sont des sels de cadmium, de chrome, de cobalt, de manganèse, de plomb, ainsi que des oxydes de fer anhydres et l'oxyde de titane.

6. – Agents anti-UV.

Les qualités de résines destinées à la fabrication de stratifiés translucides contiennent des adjuvants dont le rôle est d'empêcher le jaunissement sous l'action des rayons ultraviolets, tels que benzotriazoles, benzophénones ou salicylate de phényle.

7. – Solvants.

L'acétone et l'acétate d'éthyle sont utilisés pour faire varier la viscosité des polyesters notamment sous forme de gel-coat.

Les hydrocarbures chlorés sont utilisés comme solvants de nettoyage.

8. – Stabilisants.

L'hydroquinone ou certains phénols sont utilisés.

II. – MISE EN ŒUVRE

Les résines polyester renforcées sont utilisées principalement pour la fabrication d'objets moulés et de stratifiés. Les résines non renforcées servent à faire des revêtements, des laques et vernis, des liants et adhésifs divers...

Le plus souvent, le catalyseur et éventuellement l'accélérateur sont ajoutés l'un après l'autre au mélange juste avant la mise en œuvre.

Il est impératif de ne jamais mettre au contact le catalyseur et l'accélérateur avant leur introduction dans le mélange, sinon la décomposition immédiate du catalyseur se fait d'une manière explosive.

1. – Moulage.

Par coulée : on opère avec la résine exempte de solvants autres que le monomère et le plastifiant, contenant en outre les charges, les adjuvants de durcissement et les pigments éventuels.

Le durcissement s'effectue soit à froid sous l'action du catalyseur et de l'accélérateur, soit à chaud sous l'action du catalyseur seul vers 110-130 °C. Cette réaction est toujours exothermique (dégagement de chaleur).

Par compression : la mise en œuvre s'effectue à partir de mélanges pâteux, appelés « compounds » comprenant de la résine pure mélangée à des fibres de verre (environ 20 % du poids de la résine), les charges minérales et les pigments.

Ces mélanges peuvent être livrés prêts à l'emploi. Ils peuvent également être préparés à partir des divers constituants dans un malaxeur.

La pâte ainsi préparée est introduite dans des moules chauffants (100-120 °C) puis soumise à des pressions de l'ordre de 50-100 bars sur une presse à plateaux.

Il existe également des systèmes catalytiques spéciaux qui permettent de préparer des « préimprégnés », c'est-à-dire des tissus ou mâts de verre imprégnés de résine et de catalyseur et protégés par deux pellicules cellulose.

Ces imprégnés (ou prépregs) ne se conservent que quelques mois à l'abri de la chaleur. On les forme et les durcit comme précédemment sous presse en moules chauffants.

2. – Stratification [121], [129].

Dans la plupart des cas, on applique d'abord sur le moule revêtu de l'agent de démoulage, une première couche de résine pure dans du styrène, appelée « gel-coat » ou couche de surface, diluée ou non dans de l'acétone ou de l'acétate d'éthyle.

Moulage par contact : ce procédé ne fait intervenir qu'un seul moule et le moulage est réalisé sans application de pression. Après enduction du moule avec un agent de démoulage et un « gel-coat », on y applique le renfort de verre que l'on imprègne ensuite de résine au rouleau ou à la raclette. Le durcissement se fait à froid (avec accélérateur) ou à chaud (en étuve).

Dans une variante de ce procédé, appelée « moulage au sac » après imprégnation à l'aide de la résine, l'ensemble est recouvert d'une membrane et on fait le vide entre la membrane et le moule.

Moulage par pression : les deux moules chauffants mâle et femelle sont montés sur les plateaux d'une presse. La résine est versée sur le renforcement disposé au préalable sur le moule. Suivant les cas, le renforcement peut être soit un tissu, soit des fibres coupées et préalablement mises en forme selon le procédé dit « de préforme ».

Moulage par injection : le tissu de verre est placé dans un moule fermé et on y injecte la résine.

Enroulement filamentaire : on enroule sur un mandrin-moule tournant des couches croisées de fil continu imprégné.

Procédés continus : une bande de feutre ou tissus de verre passe dans un bac de résine puis dans une étuve où elle est successivement mise en forme et durcie. Le stratifié est sectionné à la sortie.

3. – Revêtements.

Les supports qui se prêtent aux revêtements par les résines polyesters sont très nombreux : bois, métal, ciment, etc. Après avoir mis sur le support une première couche d'accrochage, l'application de la résine se fait le plus souvent par projection au pistolet.

4. – Usinage.

En particulier sciage, perçage et fraisage.

Les outils servant au travail des alliages légers peuvent être utilisés.

Il est nécessaire de lubrifier et de refroidir (habituellement à l'eau).

III – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les polyesters réticulés après durcissement sont généralement considérés comme inflammables.

Totalement polymérisés, ils ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire, à l'exception du danger dû au dégagement, lors de l'usinage, de poussières d'adjuvants en particulier.

Avant durcissement par contre, donc tout au long de la mise en œuvre, les risques sont importants [126], [127]. Ils sont dus principalement :

a) Aux résines polyesters insaturés.

Ces résines sont inflammables.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Elles peuvent être à l'origine de certaines sensibilisations de contact notamment si de petites quantités des produits de départ (diacides, diols) y subsistent [32].

b) *Aux monomères.*

Le styrène et le méthacrylate de méthyle sont des produits très réactifs, inflammables, susceptibles de former avec l'air des mélanges explosifs.

Ils se dégagent au cours de la polycondensation en particulier pendant les premières heures [122], [125], [128].

Le styrène est un irritant des yeux, des voies respiratoires et de la peau. À forte concentration, ses vapeurs peuvent exercer une action dépressive sur le système nerveux central.

Le méthacrylate de méthyle est un irritant des muqueuses oculaires et respiratoires, il peut être sensibilisant et exercer une action narcotique.

Parmi les composés « allyle » parfois utilisés, le phtalate de diallyle est irritant [27]. Le cyanurate de triallyle, nocif par inhalation, est aussi irritant pour la peau et les yeux [19], [30].

c) *Aux catalyseurs.*

Les peroxydes organiques sont très dangereux, car ce sont des composés instables pouvant donner lieu à des décompositions explosives. Il est impératif de respecter certaines règles relatives à leur stockage et leur manipulation. Se reporter au chapitre III.5 des généralités.

d) *Aux accélérateurs.*

Les sels de cobalt, notamment le naphthénate couramment utilisé, peuvent avoir une action sensibilisante [123] (cf. également chapitre III.5 des généralités).

Le toluène, dans lequel ils sont solubilisés, est nocif et irritant.

Les amines tertiaires : le durcissement des résines polyesters étant exothermique (dégagement de chaleur), il favorise le dégagement de vapeurs nocives. La diméthylaniline et la diéthylaniline sont toxiques par inhalation et contact cutané. Elles peuvent entraîner une dépression du système nerveux central et avoir des effets méthémoglobinisants.

e) *Aux charges.*

Les charges pulvérulentes présentent des risques au moment de leur incorporation dans la résine et lors de l'usage :

- risques d'irritation respiratoire dans le cas de poussières inertes ;
- risques de silicose pour la silice, le talc ou le kaolin, qui peuvent contenir des quantités variables de silice libre cristallisée.

L'oxyde d'antimoine est irritant pour les voies respiratoires et nocif.

Parmi les charges fibreuses, l'amiante peut être responsable, d'une part de l'asbestose, d'autre part de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

Les fibres de verre très utilisées sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau [124]. De plus, l'action mécanique qu'elles exercent sur l'épiderme favorise la pénétration des autres composants nocifs. Elles se dégagent

principalement au cours des opérations de revêtement et d'imprégnation et lors de l'usinage.

f) *Aux pigments.*

Ils peuvent être particulièrement nocifs, lorsque la résine et ses adjuvants sont appliqués au pistolet.

Le jaune de chrome (chromate de plomb) en particulier présente les risques de sels de plomb et du chrome hexavalent. Se reporter au tableau en fin de volume.

g) *Aux solvants de nettoyage.*

Les solvants de nettoyage des outils et récipients ayant servi à la mise en œuvre des résines polyesters sont surtout l'acétone et les solvants chlorés, notamment le dichlorométhane.

Les vapeurs d'acétone sont irritantes et très inflammables.

Le dichlorométhane exerce une action narcotique.

h) *Aux agents anti-UV.*

La benzophénone est légèrement irritante.

Pour les mesures de prévention à appliquer au cours de la mise en œuvre des polyesters insaturés, se reporter notamment aux documents cités en référence 121, 125, 128 et 163.

2. – Dégradation thermique.

a) *Au cours de la mise en œuvre.*

Le durcissement par réticulation étant exothermique, il se produit des dégagements importants des monomères styrène, méthacrylate de méthyle et de certains adjuvants notamment les amines tertiaires servant d'accélérateurs comme il a été dit au paragraphe précédent.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion.*

Les polyesters insaturés et les monomères dans lesquels ils sont livrés sont inflammables. Les polyesters réticulés rigides le sont aussi.

Toutefois, il existe certains polyesters difficilement inflammables :

- ceux fabriqués à partir de certains produits de base contenant des atomes de chlore ou de brome ;
- ceux renfermant des retardateurs de combustion (trioxyde d'antimoine notamment) [8].

Il faut noter alors la plus grande toxicité des fumées (présence d'acide chlorhydrique ou bromhydrique) lorsque l'incendie se déclenche malgré la présence des ignifugeants ou en cas de pyrolyse sans air (feux qui couvent).

Les produits qui se dégagent lors de la combustion sont [22], [33] :

- l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, et des hydrocarbures divers ;
- les acides chlorhydrique et bromhydrique corrosifs, dans le cas des produits ignifugés ;
- des composés azotés toxiques (ammoniac...), s'il reste dans la résine une partie des amines utilisées pour accélérer le durcissement.

PHÉNOPLASTES

PHÉNOL-FORMALDÉHYDE OU PHÉNOL-FORMOL

Abréviation normalisée : PF

Noms commerciaux

Matières à mouler

Phénoplastés

ALCALINOX
AZOLONE
BAKÉLITE
BULITOL
CÉGÉITE
DUREZ
FATURAN
FÉNOCHEM
FÉNOLIK
FÉNYL
FIBÉRITE
FLUOSITE
GÉDELITE
KERIT
MOLDÉSITE
PROGILITE
RÉSART
RÉSINOL
ROCKITE
RUTAFORM
SÉTACÉGÉITE
SIRFEN
SUPRAPLAST
TROLITAN
VYNCOLITE

Résines

formo-phénoliques

ABLAPHÈNE
AÉRODUX
AÉROPHEN
ALBERTOL
ALNOVOL
AMBROLITHE
CASCOPHEN
CELLOBOND
DUROPHEN
ÉMULSITE
EPOK
EUROPHEN
NESTORITE
NOBÉPHÈNE
NORSOPHEN
PHÉNARON
PHÉNOREZ
PLYOPHEN
REDUX
RÉSOPHÈNE
RÉSURFÈNE
SOLUPHÈNE
SUPER BECKACITE
SYNRÉSOL
TECHNOPHEN
URAVAR
VARCUM
XYLOK

Stratifiés

CELORON
FRÉQUENCITE
PAPELAC
PHÉNOSTRAT
VITROSIL

Mousses

ALVÉOPHEN
ERVADUR
ERVAPHÈNE
PHÉNEXPAN
RÉSOCEL
ZOL

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les résines phénoplastés sont obtenues par polycondensation de phénols (phénol, crésol, résorcine...) et d'aldéhydes (formol, furfuraldéhyde...). Les plus courantes sont les résines phénol-formol.

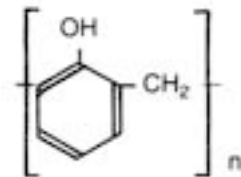
Suivant le catalyseur employé et la proportion phénol/formol, la préparation de ces résines conduit à des produits thermoplastiques puis/ou thermodurcissables.

En présence de catalyseurs acides et d'un défaut de formol, on obtient des « novolaques » thermoplastiques. Par addition d'hexaméthylène tétramine, les novolaques deviennent thermodurcissables.

En présence de catalyseurs basiques et d'un excès de formol, on obtient des « résols » puis des « résitols » thermodurcissables.

Les résines formophénoliques sont livrées sous forme de matières à mouler (poudres ou granulés), de sirops, de résines liquides, de résines en solutions, de résines solides ou de composés en poudre.

La formule générale des novolaques, polymères linéaires peut s'écrire :



Les produits thermodurcissables qui en découlent et les résitols sont composés de chaînes ramifiées formant un réseau tridimensionnel serré de structure pas obligatoirement régulière.

Sous forme liquide ou pâteuse, les produits sont utilisés avec des proportions variables de phénol ou de formol libres (plus de 5% dans les résols).

Différents adjuvants peuvent leur être ajoutés.

1. – Solvants.

Ce sont des alcools et des cétones utilisés pour les mises en solution des résines.

2. – Charges.

Elles sont incorporées dans les matières à mouler à des concentrations diverses (jusqu'à 50 %) et leur confèrent des propriétés particulières. Les phénoplastes chargés ont d'ailleurs une désignation spécifique constituée de deux chiffres : le premier indique la nature de la charge (1 : minérale ; 2 : bois ; 3 : cellulose ; 4 : textile), le second indique sa forme (1 : poudre ou flocons ; 2 : éléments fragmentaires) [2], [20].

Les principales charges sont :

- farine de bois (résines P 21) ;
- charges minérales en poudre : graphite, ardoise, mica... (résine P 11) ;
- charges minérales fibreuses : verre, amiante (résine P 12) ;
- fibres cellulosiques et synthétiques ;
- charges métalliques.

3. – Lubrifiants.

Ils sont destinés à faciliter la mise en œuvre et le démoulage. Ce sont principalement :

- des dérivés oléiques et stéariques ;
- des cires et des paraffines.

4. – Colorants et pigments.

Pour les matières à mouler.

On utilise soit des colorants organiques solubles dans la résine, soit des pigments minéraux : sels de cadmium, de manganèse, de cobalt, oxydes de fer anhydres ou hydratés, oxydes de chrome anhydres...

La forte coloration initiale de la résine rend impossible l'obtention de teintes claires.

Pour les vernis.

On utilise des pigments organiques à raison de 0,5 à 1 % en présence d'une forte proportion d'oxyde de titane.

5. – Durcisseurs.

Dans les composés en poudre, les résines solides et les poudres à mouler, on ajoute de l'hexaméthylène tétramine et éventuellement de la chaux ou de la magnésie.

Dans les résines liquides ou les colles, on ajoute du para-toluène sulfochlorure, de l'acide chlorhydrique, de l'acide para-toluène sulfonique.

Dans les colles à base de résorcine, le durcisseur comporte en général une charge et du paraformaldéhyde.

II. – MISE EN ŒUVRE

1. – Moulage.

La matière sous forme de pastilles, est préchauffée notamment par haute fréquence.

a) *Moulage par compression.*

C'est le mode de moulage traditionnel des phénoplastes, encore très utilisé avec des presses automatiques à dosage volumétrique. Les températures sont de l'ordre de 155-175 °C.

Les durées de cuisson, c'est-à-dire le temps nécessaire à l'achèvement de la polymérisation jusqu'à l'état thermorigide, sont assez longues, suivant la

nature de la matière à mouler, et suivant l'utilisation ou non d'un préchauffage haute fréquence de la matière.

b) *Moulage par transfert.*

La matière est comprimée dans une chambre, puis, sous l'action d'un piston, fluidifiée et transférée dans les empreintes.

Cette technique de moulage permet des temps de cycles plus courts mais provoque une usure plus rapide des moules et une anisotropie des propriétés du produit. Les températures sont de l'ordre de 160-180 °C.

c) *Moulage par injection sur presse à vis.*

Les températures sont d'environ 160-180 °C.

Cette technique plus récente a encore permis de réduire les temps de cuisson et de réaliser des cycles entièrement automatiques.

2. – Coulée des résines formophénoliques.

Les « résols », résines liquides peu condensées, additionnées de charges et de catalyseurs, peuvent être coulées en moules, à chaud ou à froid.

La cuisson est effectuée sous pression atmosphérique entre 80 et 170 °C.

3. – Stratifiés et agglomérés.

Stratifiés.

Ils sont obtenus à partir de résines condensées avec un excès de formol et des catalyseurs appropriés par imprégnation de strates (feuilles de tissu, papier, bois, carton, etc.) que l'on presse ensuite à chaud à des températures de l'ordre de 100-180 °C.

Agglomérés.

On les fabrique à partir de résidus cellulosiques, de bois, ou de poudres spéciales : le marbre et la silice notamment. Après broyage et malaxage avec une résine en solution, le mélange est pressé à chaud.

4. – Revêtements et imprégnation.

On utilise les mêmes résines que pour la fabrication des stratifiés, mais aussi des résines formophénoliques modifiées par des huiles, de la colophane, des caoutchoucs, etc., ainsi que des résines en solution aqueuse.

5. – Assemblage.

On emploie des colles à base de résines formol-phénol ou formol-résorcine en solution alcoolique ou aqueuse. À chaud, on peut également réaliser un joint entre deux pièces à partir de résine solide en poudre.

6. – Usinage et finitions.

On peut effectuer les opérations de découpage, sciage, perçage, poinçonnage, taraudage, tournage, fraisage, polissage sans difficultés particulières.

Parmi les nombreuses applications des résines formophénoliques, on peut encore citer leur emploi dans la fabrication de :

- mousses ;
- abrasifs appliqués et meules ;
- moules et noyaux de fonderie (températures atteignant 300 °C) ;
- têtes de lingotières ;
- garnitures de freins et d'embrayage ;
- colles, peintures et vernis ;
- encres d'imprimerie.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les résines formophénoliques durcies sont difficilement inflammables [8], [22].

Toutefois, les résines à l'état très divisé et les poudres peuvent exploser ou s'enflammer spontanément. Pour éviter ce risque, on opère avec des broyeurs lents en réduisant la teneur en oxygène de l'atmosphère en dessous de la limite explosive, avec un gaz inerte, pendant la préparation des poudres et en opérant les transformations en milieu humide.

a) Les résines formophénoliques utilisées à l'état partiellement condensées ou condensées peuvent entraîner des irritations primaires et des sensibilisations observées notamment lors de leur mise en œuvre ; celles-ci s'expliquent par la nature chimique des **matières de départ** [3], [35], [130] :

— *Formaldéhyde.*

C'est un irritant de la peau, des yeux et du système respiratoire. À forte concentration, il peut provoquer des nausées et des vertiges. Il est également responsable d'eczémas allergiques [133].

— *Phénols.*

Ils sont corrosifs et exercent également sur la peau une action sensibilisante, moins forte cependant que celle produite par le formaldéhyde.

Une certaine quantité de ces composants subsiste à l'état libre dans la résine ; leur action peut se manifester de diverses manières :

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

- *Exposition aux vapeurs :*

En particulier lors du moulage, aux températures mises en œuvre, il y a dégagement de phénol et de formol. Les troubles sont cutanés, digestifs et respiratoires [131].

- *Exposition cutanée aux colles, vernis, apprêts :*

Toutes ces préparations contiennent en solution des phénoplastes insuffisamment polycondensés, souvent en présence d'un excès de monomères. Leur manipulation peut entraîner l'apparition de dermatoses.

En outre, un risque supplémentaire est dû aux solvants, particulièrement l'alcool méthylique qui est toxique par inhalation.

- *Exposition à la poussière de phénoplaste :*

Toutes les opérations d'usinage des pièces (fraisage, sciage, taraudage...) dégagent de la poussière dangereuse pour les voies pulmonaires [132] et risquent de provoquer des éruptions cutanées par un mécanisme d'irritation primaire et de sensibilisation.

Ces opérations comportent aussi un risque de projection dans les yeux lors de l'ébarbage notamment.

b) Les **adjuvants** ajoutés à divers stades de la préparation présentent des risques au moment de leur incorporation et lors de l'usinage, risques qui s'ajoutent, dans ce cas, à l'action des poussières citées ci-dessus.

— *Charges :*

Les fibres d'amiante sont responsables, d'une part, de l'asbestose, d'autre part de cancers bronchiques et de mésothéliomes. Les fibres de verre sont irritantes pour la peau et les voies respiratoires.

— *Durcisseurs :*

L'hexaméthylène tétramine peut provoquer des irritations de la peau et des réactions allergiques spécifiques [3].

L'acide chlorhydrique est corrosif ; ses vapeurs sont très irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires.

L'acide p-toluène sulfonique est irritant pour la peau et les yeux [27].

— *Colorants et pigments :*

Les sels de cadmium sont nocifs par inhalation et contact cutané. Ils peuvent provoquer des troubles intestinaux, rénaux et nerveux.

Les sels de cobalt sont sensibilisants [123].

L'anhydride chromique peut provoquer des ulcérations de la peau et des muqueuses.

Les oxydes de fer peuvent entraîner par inhalation une fibrose pulmonaire, la sidérose.

2. – Dégénération thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 300 °C environ).*

Au cours de la mise en œuvre, notamment lors du moulage et de la fabrication des noyaux et des moules en fonderie [37], [46], il y a des

dégagements importants de vapeurs de phénol et de formol comme il a été dit au paragraphe précédent. D'autre part, l'hexaméthylène tétramine, si elle est présente, se décompose en libérant du formol et de l'ammoniac, toxiques et irritants.

b) *Aux températures supérieures à 300 °C, en cas de pyrolyse ou de combustion et en fonderie lors de la coulée notamment [39], [47], les produits de décomposition sont les suivants [6], [30], [33] :*

- oxyde de carbone toxique ;
- anhydride carbonique ;
- hydrocarbures aliphatiques (méthane...) ;
- phénol.

Il peut y avoir également formation de produits toxiques :

- ammoniac, acide cyanhydrique, nitriles dans le cas de résines durcies à l'hexaméthylène tétramine ;
- anhydride sulfureux si l'acide p-toluène sulfonique ou des produits soufrés sont utilisés.

AMINOPLASTES

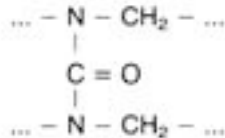
URÉE-FORMALDÉHYDE OU URÉE-FORMOL Abréviation normalisée : UF

Noms commerciaux

AMINOCEL	KAURIT	SCARAB
AMINOLAC UF	MÉLOCOL UF	SIRIT
BECKAMINE	MONOCOLLE	SIRITLE
BECKUROL	PLASTONEIGE	SIRMINOL UF
BEEBLE UF	PLASTOPAL	SKANOPAL
CASCO-RÉSINE	POLLOPAS S	SYNRÉSINE UF
CAURITE	PRESSAMINE	UFORMITE
CHÉMASBESTO	PROTESINE-ZOURON	ULTRAPAS UF
CIBAMINE UF	PRYSTALINE	URALITE UF
CIBANOIDE	RÉSICART UF	URAMEX UF
GABRITE	RÉSINA UF	UROCHEM
HYGROMULL	RÉSUFIN	UROPLAS

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les résines d'urée-formol résultent de la polycondensation de l'urée avec le formaldéhyde. Leur motif de base



se développe sur trois dimensions.

Elles peuvent être livrées soit sous forme de sirops peu polycondensés (milieux aqueux ou solvant) pour le moulage ou le collage, soit sous forme de poudres ou granulés contenant généralement divers adjuvants.

1. – Plastifiants.

On emploie la glycérine et l'eau, à raison de 0,5 à 5 % du poids de la résine.

2. – Charges.

La meilleure est l'alpha cellulose. On emploie également :

— des charges d'origine végétale : farine de bois, pâte de bois ;

- des charges synthétiques : fibres de polyamides ;
- des charges minérales : silice, mica, amiante, graphite, noir de carbone ;
- des charges métalliques : oxydes et poudres de métaux.

3. – Pigments et colorants.

La coloration est obtenue sur de la poudre de résine, ou bien dans l'émulsion aqueuse, par incorporation de :

- pigments minéraux : sels de cadmium, manganèse, cobalt, oxydes de fer hydratés et anhydres, oxydes de chrome anhydres ;
- colorants organiques.

4. – Lubrifiants.

Les plus employés sont l'eau et les glycols.

5. – Émulsifiants.

Ils sont à base d'acide phosphorique et de phénol.

6. – Solvants.

Ce sont généralement l'eau ou les alcools.

7. – Durcisseurs et catalyseurs de moulage.

On utilise habituellement des acides (acide phosphorique, acide chlorhydrique à 10 % dans l'alcool éthylique) ou des sels, notamment le chlorure d'ammonium.

Ils permettent l'achèvement de la polycondensation tridimensionnelle au cours du moulage, pour conduire à l'objet final en matière thermodurcie.

II. – MISE EN ŒUVRE

La transformation des résines urée-formol s'effectue soit à partir de poudres ou granulés généralement chargés, plastifiés et colorés, soit à partir de résines en solution.

Les techniques les plus utilisées sont :

1. – Moulage.

— *Par compression.*

La poudre est la plus souvent pastillée au préalable et préchauffée à 100 °C.

On opère à des températures comprises entre 130 et 170°C sous pression.

— *Par injection* .

De très fortes pressions sont mises en jeu.

— *Par extrusion*.

Pour la fabrication de joncs, tubes et profilés.

— *Par coulée*.

Les résines utilisées sont préparées en sirops avec 10 % d'eau.

Après addition d'un durcisseur (généralement acide), on cuit pour achever la polycondensation.

La coulée peut se faire, soit dans les moules (objets en forme), soit sur un tablier mobile chauffant (obtention de films à partir de la résine plastifiée).

2. – Fabrication des stratifiés et des agglomérés.

— *Stratifiés*.

À partir d'une résine peu polycondensée (sirop de résine catalysée au moment de l'emploi par un acide ou un sel, chlorure d'ammonium par exemple) on enduit le support (papier, bois, fibres de verre, tissus, etc.). On peut également utiliser une dissolution de résine solide dans un solvant.

Après enduction, on presse à température convenable.

— *Agglomérés*.

Ils sont préparés de façon identique à partir de déchets industriels divers : copeaux de bois, de liège...

3. – Enduction et imprégnation.

Les enduits sont soit des sirops épais, soit des émulsions aqueuses de résine, mélangée à des charges et colorants. En général, ils durcissent à froid.

4. – Vernis.

Pour obtenir des vernis plus souples et plus résistants, on utilise des résines urée-formol modifiées, solubles dans les solvants habituels des vernis (alcool, esters, hydrocarbures benzéniques).

Ces vernis peuvent durcir au four vers 120-180 °C ou simplement à l'air en présence d'un catalyseur de durcissement.

5. – Colles.

Les colles à base d'urée-formol peuvent être utilisées à chaud et à froid. Il suffit d'ajouter le catalyseur acide ou sel d'ammonium juste avant l'emploi.

6. – Usinage.

Découpage, perçage, tournage, etc.

Parmi les nombreuses applications de ces résines, on peut citer leur emploi dans la fabrication de mousses isolantes, de moules et noyaux de fonderie, d'apprêts pour l'industrie textile...

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

La résine pure d'urée-formol est ininflammable.

Toutefois, l'incorporation de certains adjuvants (charges et solvants) peut favoriser son inflammation, mais dans ce cas, la combustion est lente et s'arrête d'elle-même [24].

a) Les **résines d'urée-formol** peuvent entraîner des réactions d'irritation et de sensibilisation [35]. En effet, elles peuvent contenir jusqu'à 10 % de formol et d'urée non condensés.

— *L'urée* est considérée comme relativement peu nocive. Toutefois, l'urée technique du commerce préparée par synthèse peut provoquer dans certains cas, des irritations dermiques, du fait de la réaction fortement alcaline du produit.

— *Le formaldéhyde* est un irritant et un sensibilisant [133]. Il est également nocif pour les yeux et le système respiratoire. C'est le grand responsable des dermatoses remarquées chez le personnel manipulant ces résines [3].

L'action nocive du formaldéhyde peut se manifester, soit par contact cutané, soit par inhalation des vapeurs dégagées.

b) La toxicité éventuelle des **adjuvants** doit également être prise en considération.

— *Durcisseurs.*

L'acide phosphorique exerce, sur la peau, une forte action corrosive et il est particulièrement dangereux pour les yeux.

L'acide chlorhydrique est également un produit corrosif.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

— *Charges.*

Elles peuvent présenter un danger au moment de leur incorporation dans les mélanges ou lors de travaux de finition.

La silice, sous sa forme cristallisée, peut provoquer la silicose ; par contre la silice amorphe qui constitue la majeure partie des silices ultrafines ne présente pas les mêmes risques.

Les fibres d'amiante sont responsables, d'une part de l'asbestose, d'autre part de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

— *Pigments et colorants.*

Certains pigments minéraux présentent des risques au moment de leur incorporation :

- les sels de cadmium sont nocifs par inhalation et contact cutané. Ils peuvent provoquer des troubles intestinaux, rénaux et nerveux ;
- les sels de cobalt sont sensibilisants [123] ;
- l'anhydride chromique peut provoquer des ulcérations de la peau et des muqueuses ;
- les oxydes de fer peuvent entraîner par inhalation une fibrose pulmonaire, la sidérose.

— *Solvants.*

Ce sont surtout des alcools qui interviennent dans la préparation des colles, vernis et enduits.

Parmi eux, l'alcool méthylique, est toxique en particulier par inhalation.

Les hydrocarbures benzéniques (toluène, xylènes) sont nocifs par inhalation (action ébrio-narcotique) et irritants pour la peau et les muqueuses.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 200 °C environ).*

On note essentiellement un dégagement de vapeurs de formol notamment dans les opérations de moulage et en particulier lors du dégazage des moules. Ces vapeurs sont irritantes et sensibilisantes comme il a été dit au paragraphe précédent.

Il peut y avoir également formation d'ammoniac.

b) *Lors de la pyrolyse, en fonderie lors des coulées notamment [47] ou en cas d'incendie, les résines urée-formol se décomposent en libérant les produits suivants :*

- oxyde de carbone toxique ;
- anhydride carbonique ;
- ammoniac, gaz toxique et irritant pour les muqueuses oculaires et respiratoires ;
- acide cyanhydrique très toxique par inhalation et nitriles aux vapeurs le plus souvent toxiques ;
- hydrocarbures aliphatiques légers (méthane...).

AMINOPLASTES

MÉLANINE-FORMALDÉHYDE ou MÉLANINE-FORMOL

Abréviation normalisée : MF

Noms commerciaux

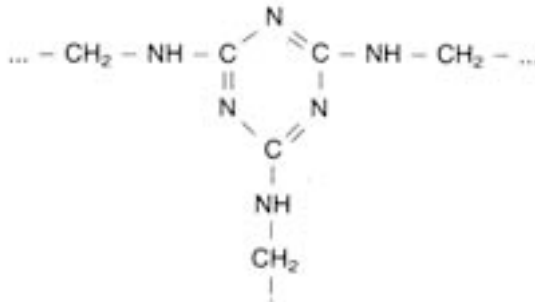
AMINOLAC
BEETLE MF
CIBAMINE FM
ERVAMINE
ISOMIN
LAMÉLITE
MÉLALIT
MÉLAMITE
MÉLASESTO
MELBRITE
MÉLIT

MELMEX
MÉLOCHEM
MÉLOCOL MF
MÉLOLAM
MÉLOPAS
MEL-RON
MELSIR
MELSPREA
MELWIT E
PROTÉSINE

RÉSART
RÉSICART MF
RESMELIN
RUTAFORM
SIRMINOL MF
SUPRAPLAST
SYNRÉSINE MF
ULTRAPAS MF
URALITE MF
URAMEX MF

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les résines de mélamine-formol résultent de la polycondensation incomplète de la mélamine et du formaldéhyde. Leur motif de base :



se développe de façon irrégulière et complexe sur trois dimensions. Elles sont livrées sous forme de résines à couler, de poudres ou granulés à mouler, ou de sirops (généralement dans l'eau ou les alcools), en fonction des usages auxquels elles sont destinées.

Leurs principaux adjuvants sont :

1. – Plastifiants.

Phtalates et phosphates, huiles de ricin, glycérine.

2. – Charges.

Il est encore plus facile de charger les résines de mélamine-formol que celles d'urée-formol, car elles sont compatibles avec un plus grand nombre de produits cellulosiques et minéraux.

Les principales charges utilisées sont l'alpha-cellulose, la poudre d'amiante finement broyée, la farine de bois, les flocons de bois et la silice.

3. – Colorants et pigments.

Ce sont les mêmes que pour les résines d'urée-formol, c'est-à-dire :

- des colorants organiques ;
- des pigments minéraux (sels de cadmium, de manganèse, de cobalt, oxydes de fer hydratés ou anhydres, oxydes de chrome anhydres).

4. – Catalyseurs de durcissement.

Les plus utilisés sont des acides (acide chlorhydrique par exemple) ou des sels (chlorure d'ammonium entre autres).

Ils permettent l'achèvement de la polycondensation tridimensionnelle au cours du moulage qui conduit à l'objet final en matière thermodurcie.

Dans le cas particulier des vernis à base de copolymères d'allyle-mélamine (et en particulier des leurs esters) on emploie des catalyseurs peroxydes avec un accélérateur au cobalt.

5. – Solvants.

Les résines mélamine-formol sont rendues solubles dans les solvants organiques par étherification avec des alcools.

Les principaux solvants utilisés pour la préparation de colles et vernis sont les alcools, les cétones et les hydrocarbures benzéniques.

II. – MISE EN ŒUVRE

Les différentes techniques de transformation sont les suivantes :

1. – Moulage.

Comme pour les résines urée-formol, il est fortement recommandé de préchauffer les poudres à mouler de mélamine-formol dans une étuve à air chaud 80-100 °C par chauffe infrarouge ou par haute fréquence puis de pastiller ou de préformer.

— *Par compression.*

Température 145-165 °C.

La durée du moulage et les températures dépendent de l'épaisseur de la pièce à mouler. Pour des pièces minces, on moule à des températures élevées pendant un temps très court, tandis que pour les pièces épaisses, on préfère travailler à température moins élevée, mais plus longtemps.

— *Par transfert.*

Le moulage par transfert est une opération délicate, qui repose essentiellement sur une bonne conception du moule. Les températures sont de l'ordre de 120-160 °C.

2. – Stratifiés.

Les stratifiés mélamine-formol ont pris une expansion ces dernières années.

Les différents supports (papier, coton, tissu de verre, amiante) sont imprégnés d'une solution ou d'une dispersion de résines en présence d'un catalyseur de durcissement, puis comprimés à chaud dans une presse. Les températures sont de l'ordre de 120-160 °C.

3. – Usinage.

Les pièces moulées sont caractérisées par un bel aspect de surface.

Elles peuvent être usinées par découpage, poinçonnage, sciage, perçage, fraisage, etc.

Le polissage peut se faire par voies mécanique ou chimique, à l'aide de solvants.

4. – Vernis.

On fabrique généralement les vernis à partir de résines mélamine-formol modifiées, pour en améliorer la qualité. Ces vernis sont fréquemment livrés dans le commerce en solution dans l'alcool butylique. Le séchage peut se faire à l'air en présence d'un catalyseur acide, mais le plus souvent il se fait dans un four.

Des copolymères d'allyle-mélamine ont été récemment mis au point pour la préparation de vernis en particulier des esters d'allyle-mélamine. Ils durcissent entre 0 et 80 °C, sous l'action d'un catalyseur peroxyde et éventuellement d'un accélérateur.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

a) Les résines mélamine-formol sont ininflammables et brûlent difficilement [24].

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Les résines incomplètement polycondensées contiennent des teneurs importantes de **monomères** libres qui agissent par contact cutané ou inhalation des vapeurs :

- la *mélamine* est considérée comme relativement peu nocive [3] ;
- le *formol* est un irritant et un sensibilisant [133], il agit sur la peau, les yeux et les voies respiratoires. Il est responsable des symptômes observés chez le personnel manipulant les résines, tels que maux de tête, accidents pulmonaires, dermatoses.

b) Les risques dus aux **adjuvants** qui se manifestent surtout au moment de leur incorporation peuvent aussi intervenir au cours de la transformation ou lors des travaux de finition.

— *Plastifiants.*

La plupart des phosphates organiques sont des substances nocives et irritantes pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. L'orthotricrésylphosphate est toxique et peut être à l'origine de polynévrites. Toutefois, il intervient le plus souvent à une concentration inférieure à 1 % dans le phosphate de tricrésyle industriel.

Les phtalates sont légèrement irritants pour les muqueuses.

— *Charges.*

La silice, sous sa forme cristallisée, peut provoquer la silicose ; par contre la silice amorphe qui constitue la majeure partie des silices ultrafines ne présente pas les mêmes risques.

L'amiante est responsable, d'une part de l'asbestose, d'autre part de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

— *Catalyseurs.*

L'acide chlorhydrique est un produit corrosif.

Les peroxydes utilisés dans les vernis à base d'esters d'allyle-mélamine sont irritants pour la peau et particulièrement dangereux pour les yeux. De plus, ils sont instables et peuvent donner lieu à des décompositions explosives. Il est impératif de respecter certaines règles de sécurité relative à leur stockage et leur manipulation. Se reporter au chapitre III.5. des Généralités.

— *Pigments.*

Les sels de cadmium sont nocifs par inhalation et contact cutané. Ils peuvent provoquer des troubles intestinaux, rénaux et nerveux.

Les sels de cobalt sont sensibilisants.

L'anhydride chromique peut provoquer des ulcérations de la peau et des muqueuses.

Les oxydes de fer peuvent entraîner par inhalation une fibrose pulmonaire, la sidérose.

— *Solvants.*

Parmi les alcools, l'alcool méthylique est toxique en particulier par inhalation, l'alcool butylique est nocif.

Les hydrocarbures benzéniques sont nocifs par inhalation et irritants pour la peau et les muqueuses.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 180 °C environ).*

Il y a principalement un dégagement de vapeurs de formol, produit irritant et sensibilisant (comme il a été dit au paragraphe précédent).

b) *Aux températures supérieures lors de la pyrolyse ou de la combustion les principaux gaz dégagés sont [30], [33] :*

- l'oxyde de carbone, toxique ;
- l'anhydride carbonique ;
- l'acide cyanhydrique, très toxique par inhalation ;
- l'ammoniac, toxique et irritant pour les muqueuses oculaires et respiratoires ;
- des hydrocarbures aliphatiques.

RÉSINES ALKYDES MODIFIÉES AUX HUILES OLÉOGLYCÉROPHALTIQUES

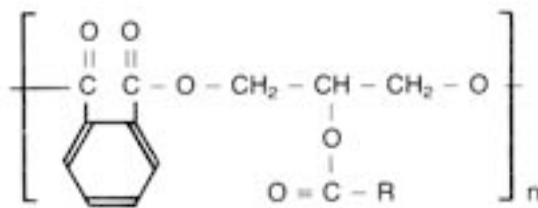
Noms commerciaux

ALCREA	CARGIL	SICALYD
ALFTALAT	GLYALKYDE	SIRALKYD
ALKYDAL	GLYPTAL	SYNRÉSATE
ALKYNOL	NAXOL	URADIL
A.M.C.	NORSOLYDE	URALAC
BECKACITE	RÉSIAL	URATHIX
BECKOSOL	ROUTALKYD	

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les résines alkydes modifiées aux huiles sont obtenues par polycondensation d'un polyacide ou d'un anhydride d'acide (anhydride phtalique, acides terpéniques, colophane) et d'un polyalcool (glycol, glycérol), en présence d'un agent modificateur, généralement un acide gras, ou une huile végétale siccatrice ou non.

Les glycérophthaliques sont plus précisément les alkydes obtenus à partir d'anhydride phtalique et de glycérol. On peut les représenter par la formule suivante :



L'utilisation principale des résines alkydes concerne les opérations de finition des objets manufacturés : traitements de surface par peintures, vernis et émaux au four. Elles sont aussi utilisées dans les encres d'imprimerie.

On classe habituellement les résines alkydes en longueur d'huile [36]. Ce sont :

- les alkydes « longues » séchant à l'air et contenant entre 70 et 80 % d'huile par rapport à la résine. Les solvants habituellement utilisés sont des essences et des hydrocarbures aliphatiques ;
- les alkydes « moyennes » séchant à l'air et au four contenant entre 40 et 60 % d'huile par rapport à la résine. Les solvants les plus employés sont le

solvant naphta, le white-spirit, les mélanges d'hydrocarbures benzéniques et alcools ;

- les alkydes « courtes » séchant au four et contenant moins de 40 % d'huile par rapport à la résine. Les solvants spécifiques sont les hydrocarbures benzéniques et les alcools. On utilise aussi des solvants polaires, en particulier l'acétate d'éthylglycol et l'acétate de l'éther éthylique du diéthylène glycol.

La notation industrielle de ces résines repose sur la juxtaposition de deux nombres dont le premier représente le pourcentage de résine alkyde pure et le second la proportion d'huile. En pratique, on peut mentionner plus simplement la longueur d'huile (ex : alkyde 60/40 ou alkyde à 40 % d'huile). Les résines glycérophthaliques les plus utilisées en peinture sont celles comprises dans l'intervalle 30/70 et 70/30.

Il existe maintenant des alkydes sans huile, qui sont des polyesters saturés que l'on peut rendre thermodurcissables par combinaison avec des aminoplastes, des polyuréthanes ou des composés époxydes. Dans cette classe, on trouve des produits pour peintures en poudre à appliquer au pistolet électrostatique et des agglomérants pour sables de fonderie (résine alkyde durcie notamment à l'aide de diisocyanate de diphenylméthane). Les résines alkydes se présentent le plus souvent en solution dans les solvants cités plus haut. Elles ne contiennent pas de plastifiants. On leur ajoute des pigments et des charges dans le cas des peintures satinées ou mates. Les résines pour peintures brillantes ne contiennent évidemment pas de charges.

1. – Les pigments.

Ils sont dispersés dans le liant par exemple par passage sur des broyeurs rapides à billes de verre ou de stéatite. On emploie des pigments organiques ou des pigments minéraux (dioxyde de titane, sels et oxydes de chrome, de cadmium, de cobalt, de fer, de molybdène, de manganèse, etc.).

2. – Les charges.

Ce sont des carbonates de calcium (craie, marbre), de la dolomie, du talc, etc.

II. – MISE EN ŒUVRE

Les résines alkydes sont livrées soit en solutions prêtes à l'emploi, soit en émulsions.

L'application des peintures et vernis peut se faire :

- par pulvérisation au pistolet ;
- à la brosse ou au rouleau ;
- au trempé (immersion de l'objet à peindre dans des bacs de peinture) ;
- par électrodéposition : l'objet à peindre, relié à un pôle électrique, est plongé dans une cuve de peinture en solution dans l'eau et qui contient une électrode de polarité inverse.

Le séchage s'effectue à température variable, suivant le produit utilisé, à partir de la température ambiante jusqu'à environ 200 °C environ.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Certaines résines alkydes sont légèrement allergisantes, l'anhydride phtalique pouvant être l'agent sensibilisant [35].

Mais les risques, lors de leur emploi, tiennent essentiellement à l'utilisation de *solvants* [42].

On peut classer ces risques en deux catégories distinctes :

- risques d'intoxication par inhalation des vapeurs et par contact cutané ;
- risques d'incendie et d'explosion.

Ils sont élevés en particulier lorsque l'application des produits s'effectue au pistolet et le séchage à l'air libre.

Les solvants les plus dangereux sont les hydrocarbures benzéniques (action ébrio-narcotique notamment).

Les essences très inflammables présentent des risques dus essentiellement à la présence d'hydrocarbures benzéniques et d'hexane, composé à l'origine de polynévrites.

L'acétate d'éthylglycol est nocif par inhalation et contact cutané.

Parmi les pigments, l'anhydride chromique est corrosif, les sels de chrome et de cobalt sont sensibilisants pour la peau, les sels de cadmium peuvent provoquer des troubles intestinaux, rénaux et nerveux.

Pour les mesures de prévention, se reporter notamment à la brochure citée en référence [42].

2. – Dégradation thermique.

Il existe peu d'information à ce sujet. Les seules données actuellement en notre possession portent sur la dégradation à haute température (800-900 °C) de résines alkydes durcies avec le diisocyanate de diphenylméthane et utilisées en fonderie [37], [39]. Les principaux produits de décomposition sont :

- l'oxyde de carbone toxique ;
- l'anhydride carbonique ;
- des hydrocarbures benzéniques nocifs par inhalation ;
- des aldéhydes (notamment l'acroléine) irritants pour les voies respiratoires.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

POLYÉPOXYDES OU RÉSINES ÉPOXYDIQUES

Abréviation normalisée : EP

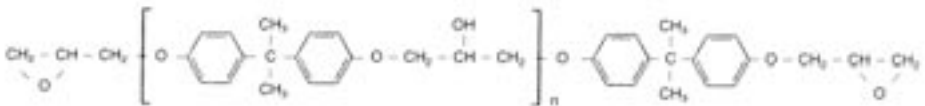
Noms commerciaux

ARALDITE
BECKOPOX
DOW D.E.H.
DOW D.E.N.
DOW D.E.R.
ECCOMOLD
EPIKOTE (EPON)
ÉPIPHEN
ÉPOCAST
ÉPONAL
ÉPONOL (ÉPIKOTE OL)
(phénoxydes)
ÉPOSIR

EUREPOX
LEKUTHERM
LEVEPOX
LOPOX
POLYDROX
RUTAPOX
SCOTCHCAST
SCOTCHKOTE
SCOTCHWELD
SILIROLITE
STYCAST
URANOX
VEREPOX

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les résines époxydiques résultent généralement de la polycondensation de l'épichlorhydrine avec un polyalcool ou un phénol. Lorsque ce dernier est le bisphénol A ou diphenylolpropane, leur formule peut s'écrire :



Il existe également des résines époxydiques à base de novolaques et des résines époxydiques aliphatiques ou cycloaliphatiques suivant leur poids moléculaire, ces résines ont l'aspect de liquides épais ou de solides jaunâtres. Celles qui ont un poids moléculaire inférieur à 1 000 sont en général des liquides plus ou moins visqueux, ou des semi solides. Elles sont livrées

sous des formes très variées : résines à couler, poudres à mouler, résines d'imprégnation et de revêtement, stratifiés, colles.

Ce sont des résines thermodurcissables de degré de polycondensation peu élevé, qu'il est nécessaire, sauf exception, d'associer à un durcisseur pour atteindre le stade thermorigide final, par formation de ponts entre les chaînes linéaires.

Durcisseurs.

Le choix du durcisseur est fonction de l'application envisagée et des caractéristiques souhaitées pour le produit fini. Les durcisseurs peuvent agir entre 15 et 200 °C, suivant leur nature chimique. On les classe habituellement en deux groupes.

— *Durcisseurs acides.*

À raison de 30 à 150 % du poids de la résine. Ce sont généralement des anhydrides d'acides (anhydrides méthyltétrahydrophthalique, endométhylène tétrahydrophthalique, phtalique, hexahydrophthalique, chlorendique, pyromellitique...).

— *Durcisseurs basiques.*

À raison de 5 à 100 % du poids de la résine.

Ce sont habituellement :

- des amines aromatiques (agissant généralement à chaud) : diaminodiphénylméthane, phénylène diamine... ;
 - des amines aliphatiques ou cycloaliphatiques (agissant généralement à température ambiante) triéthylène tétramine, éthylène diamine, triéthanolamine, isophorone diamine, méthylène diamine... ;
 - des polyaminoamides ;
 - des adducts de polyamines aliphatiques (mélanges de résines ayant partiellement réagi et contenant un excès d'amines).
- Le durcissement peut également être obtenu sous l'action de résines synthétiques telles que phénoplastes et aminoplastes. Dans ce cas, il se développe une réaction d'addition conduisant à la résine thermorigide.
- Certaines résines époxydiques modifiées, en particulier celles utilisées dans les applications électriques, sont des résines durcies sous l'action de polyanhydrides en présence de catalyseurs spéciaux qui sont généralement des amines tertiaires ou des aminophénols.
- Le complexe trifluorure de bore/monoéthylamine est souvent utilisé comme catalyseur latent, c'est-à-dire stable à froid, associé au durcisseur ainsi que le dicyanodiamide dans les poudres époxydiques pour peintures.

Différents adjuvants peuvent être ajoutés aux résines. Ce sont :

1. – Charges.

On peut ajouter jusqu'à 200 % du poids de la résine. Ce sont surtout des charges minérales (silice, talc, ardoise, mica, kaolin, graphite, amiante, fibres de verre, charges métalliques, baryte) et dans certains cas de la farine de bois.

2. – Solvants.

Les résines époxydiques, peu polycondensées, sont solubles dans les solvants organiques polaires : alcools, cétones, acétates, chloroforme.

On utilise souvent des mélanges de solvants, par exemple :

- acétate de méthyle + acétate d'éthyle + alcool méthylique + toluène ;
- diacétone-alcool + toluène + xylène + acétate d'éthyle ;
- méthylisobutylcétone + méthylisobutylcarbinol + toluène.

Les mises en solution de résines sont effectuées pour fabriquer les revêtements, adhésifs, peintures et vernis à base de polyépoxydes, ainsi que les préimprégnés destinés à la stratification.

3. – Diluants réactifs.

De nombreuses résines polyépoxydes liquides sont additionnées de diluants réactifs le plus souvent monoépoxydés. Ce sont en général, des éthers ou esters mono ou polyglycidiques à bas poids moléculaires, lors du durcissement, partiellement ou intégralement à la réaction : butylglycidyléther, crésylglycidyléther, phénylglycidyléther...

4. – Pigments et colorants.

Une vaste gamme de substances colorantes peut être utilisée.

5. – Plastifiants.

Certains phtalates sont quelquefois ajoutés aux résines.

6. – Extendeurs.

Ce sont des liquides non réactifs, ajoutés aux polyépoxydes, pour en abaisser le prix de revient :

- huile de pin pour les résines liquides sans solvant ;
- brais de houille ou de pétrole, goudrons pour les revêtements routiers.

7. – Flexibilisateurs.

Ce sont des liquides réactifs, c'est-à-dire susceptibles de réagir avec les groupes époxy, qui interviennent dans la réaction conférant une certaine flexibilité et souplesse aux résines. On utilise notamment des élastomères polysulfurés.

II. – MISE EN ŒUVRE

Suivant la nature de la résine époxydique de départ, les méthodes de transformation varient :

1. – Moulage.

— *Par coulée.*

Les résines faiblement polycondensées se présentent sous la forme de liquides visqueux ou de solides. Le durcisseur est ajouté à la résine liquide, ou bien à la résine préalablement fondue vers 130-140 °C. Le durcissement s'effectue ensuite dans un moule, soit à froid, soit à chaud jusqu'à 200 °C.

— *À la presse par compression et transfert.*

Il est utilisé pour l'obtention de matériaux renforcés à partir de granulés de polyépoxydes modifiés et chargés notamment de fibres de verre. Le durcissement s'effectue à des températures allant de 140 à 220 °C sous l'action de la pression.

— *À la presse par injection.*

Cette technique est utilisée pour mouler les pièces en polyépoxydes. Les températures sont de l'ordre de 150-220 °C.

2. – Revêtements.

Les résines époxydiques trouvent de larges applications dans l'industrie des vernis et peintures et dans les opérations d'imprégnation.

— *Peintures et vernis.*

Ces produits présentent de bonnes caractéristiques de dureté, souplesse et résistance aux produits chimiques. Leurs qualités d'adhérence permettent l'application sur les métaux.

On distingue :

- des systèmes multicomposants (résine et durcisseur) avec ou sans solvants susceptibles de durcir à froid ou à chaud. Ces systèmes font appel aux réactions du groupe époxy avec des fonctions amines, des résines aminoplastes ou phénoplastes.
- des esters d'acides gras obtenus par réaction des groupes époxy et hydroxyles d'une résine époxydique avec des acides gras. Ces produits en solution associés à des siccatifs ou des résines aminoplastes, permettent d'obtenir des vernis séchant à l'air ou durcissant au four. L'application peut être réalisée au pistolet, à la brosse. Le séchage peut s'effectuer, selon le cas, à la température ambiante ou par cuisson de 160 à 240 °C.

— *Poudres pour revêtements.*

Un mélange de résine finement broyée, avec les charges et le durcisseur est pulvérisé au pistolet électrostatique ou appliqué par immersion d'une pièce chaude dans un lit fluidisé. Le durcissement final s'opère par cuisson à l'étuve à 150-180 °C.

— *Résines d'imprégnation.*

Ce sont, soit des résines polyépoxydes contenant un durcisseur agissant à chaud, soit des résines contenant un accélérateur, auxquelles on ajoute le durcisseur agissant à froid avant l'emploi.

Des polyépoxydes modifiés peuvent également être employés.

3. – Colles.

Les colles à base de polyépoxydes ont d'excellentes propriétés d'adhérence. Elles se présentent sous forme de bâtonnets, de liquides, de solutions ou de pâtes. Elles peuvent être mono ou bicomposants (résine et durcisseur).

Selon leur présentation physique et les données de la production, les colles peuvent être appliquées manuellement (brosse, spatule, gant) ou à la machine (pulvérisation, extrusion, encolleuse à rouleau, etc.).

4. – Stratifiés.

Les supports sont à base de fibres ou tissus de verre, papier, coton, carbone...

Ils sont imprégnés d'une solution de résine et durcisseur.

La cuisson s'effectue aux environs de 100 °C pour les durcisseurs agissant à chaud. D'autres systèmes durcissent à froid.

Les matériaux préimprégnés et pré-gélinifiés peuvent être moulés à la presse.

Il existe d'autres procédés de stratification, dont l'un consiste à effectuer la projection simultanée de résines et de verre.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les polyépoxydes sont des résines difficilement inflammables mais brûlant assez facilement lorsque la combustion est entretenue.

Leur mise en œuvre présente des risques divers. En particulier, elle peut donner lieu à l'apparition de réaction d'irritation et de sensibilisation de la peau relativement fréquentes [134]. Les phénomènes d'irritation sont provoqués par les résines, les durcisseurs et/ou les solvants. Les réactions de sensibilisation se manifestent comme des allergies envers la résine, envers le durcisseur, envers la résine et le durcisseur ou envers d'autres constituants : les diluants réactifs, les résines formophénoliques notamment. Les lésions

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

sont localisées le plus souvent au visage, aux mains et aux avant-bras [35], [135]. Des troubles respiratoires beaucoup plus rares peuvent également être observés [136], [137].

a) *Résines.*

Les résines époxydiques *solides* à base de bisphénol A ne sont pas irritantes et pratiquement pas sensibilisantes.

Les résines à base de bisphénol A *liquides non modifiées, semi solides* ou solides en *solution*, les résines à base de novolaques liquides et les résines aliphatiques sont plus ou moins irritantes pour la peau et peuvent être sensibilisantes.

Les résines *liquides modifiées*, c'est-à-dire contenant des abaisseurs de viscosité du type éthers glycidiques sont plus irritantes et peuvent être fortement sensibilisantes. Une allergie de groupe a été signalée [30] entre les résines et les éthers glycidiques.

Les résines époxydiques modifiées et les diluants glycidiques peuvent contenir des traces (quelques p.p.m.) d'épichlorhydrine résiduelle, toxique par inhalation et contact cutané, cancérigène suspecté.

Certaines résines cycloaliphatiques ont été à l'origine de cancers chez l'animal.

b) *Durcisseurs :*

— amines : ce sont des composés à réaction fortement basique, facilement absorbés par la peau. Elles ont une action irritante et sensibilisante [17].

Parmi les amines aliphatiques, la triéthylènetétramine corrosive et sensibilisante peut avoir une action nocive sur le foie.

Les amines aromatiques peuvent provoquer des irritations, des troubles sanguins et pour certaines, des cancers. Le diamino-4-4'-diphénylméthane est, en particulier, un poison du foie [41] ;

— anhydrides [25] : ce sont également des irritants et des sensibilisants mais leur action est moins marquée que celle des amines ;

— résines synthétiques (phénoplastes et aminoplastes) : ajoutées comme modificateur de la résine époxydique, elles peuvent apporter leur pouvoir réactogène propre (allergie au formol notamment) ;

— les aminophénols : ils sont utilisés comme catalyseurs de certaines résines époxydiques modifiées ; ils peuvent également être irritants et allergisants [29].

Les durcisseurs agissent surtout par contact direct au moment de leur incorporation à la résine et lors de la manipulation du mélange « résine + durcisseur ». Sont également à incriminer les souillures des outils, des postes de travail et l'ébavurage des pièces coulées.

c) *Diluants réactifs.*

Les éthers glycidiques sont à des degrés variables irritants et sensibilisants pour la peau [140] ; leurs vapeurs sont irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. De plus, ils peuvent contenir un peu d'épichlorhydrine résiduelle que les résines elles-mêmes.

d) *Solvants.*

L'action nocive et irritante des solvants utilisés dans les vernis, colles et adhésifs s'ajoute à celle des durcisseurs. Les hydrocarbures benzéniques, toluène et xylène, sont les plus nocifs.

e) *Charges.*

La plupart des résines époxydiques sont fortement chargées.

L'action des charges (fibres de verre, silice, amiante...) peut se manifester au moment de leur incorporation dans le mélange ainsi qu'à l'usinage :

- les fibres de verre sont irritantes pour la peau et les voies respiratoires ;
- la silice et le talc peuvent contenir des quantités variables de silice libre cristallisée qui peut provoquer la silicose contrairement à la forme amorphe qui ne présente pas les mêmes risques.

f) *Extendeurs.*

Parmi eux, l'huile de pin peut être allergisante et le brai de houille comporte des risques d'effet cancérigène.

g) *Produits pour traitement de surface.*

À la mise en œuvre des colles et vernis, les surfaces des objets doivent être préparées au préalable. Les produits utilisés à cet effet (acide sulfurique, mélange sulfochromique, solvants chlorés, sable) font intervenir un risque supplémentaire. Se reporter au tableau en fin de volume.

D'une manière générale, lors de l'emploi de résines époxydiques, des *mesures de prévention* [134], [138], collective et individuelle, doivent être prises de façon à empêcher tout contact direct de l'épiderme ou des muqueuses avec les résines et leurs durcisseurs. Se reporter notamment aux documents cités en référence [134], [138] et [42] plus spécialement pour l'application par pulvérisation. Par ailleurs, il est nécessaire d'attirer l'attention de l'utilisateur sur la possibilité qu'il a d'effectuer un choix des produits les moins dangereux parmi les durcisseurs notamment.

Enfin en cas de souillures de la peau, ce qui doit être exceptionnel, il ne faut pas utiliser de solvants mais des crèmes dissolvantes spéciales du commerce.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre.*

Lors du durcissement à chaud (température pouvant atteindre 240 °C) il peut y avoir des dégagements des constituants volatils des résines ou des durcisseurs : éthers glycidiques, amines, triéthylènetétramine notamment. Leurs vapeurs ont irritantes pour les voies respiratoires et parfois sensibilisantes, comme il est dit au paragraphe précédent.

Au cours du durcissement à chaud obtenu par le complexe trifluorure de bore-monoéthylamine des gaz fluorés toxiques et corrosifs se dégagent malgré le faible pourcentage de fluorures.

La dégradation thermique des résines ne commence réellement qu'à partir de 250 °C [139] et même vers 350 °C pour certaines résines durcies [7].

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion* [33], [48].

Les principaux produits de dégradation sont l'oxyde de carbone, toxique, l'anhydride carbonique, des hydrocarbures aliphatiques (méthane, éthylène...), des hydrocarbures benzéniques légers (toluène...), nocifs et irritants, de petites quantités d'aldéhydes (formol...) irritants des voies respiratoires. Des produits azotés toxiques (ammoniac, acide cyanhydrique) peuvent également se dégager dans le cas de résines durcies avec des amines.

Les résines polyépoxydes, bien que difficilement inflammables, peuvent brûler assez facilement en dégageant en plus des gaz, des fumées noires de carbone [24]. La manipulation des résines en poudre notamment lors de l'application des revêtements comporte des dangers d'explosion, comme pour toutes les poussières organiques combustibles [42], [141].

POLYIMIDES

Noms commerciaux

BAYMID
IMIDAL
KAPTON
KÉRIMID
KINEL

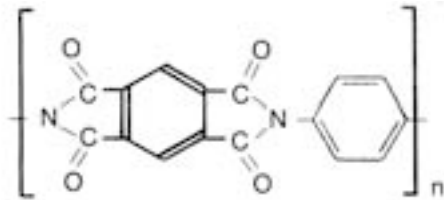
NOLIMID
PYRALEN
RESIN M 33
RHODEFTAL

SKYBOND
TÉRÉNAL
TORLON
VESPEL

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les polyimides, derniers-nés des matières plastiques ayant une bonne résistance à la chaleur (thermostables), sont caractérisés par la présence dans la macromolécule d'hétérocycles imides.

Ils peuvent être obtenus par polycondensation d'un dianhydride aromatique avec une diamine aromatique. Lorsque ce sont l'anhydride pyromellitique et le diaminobenzène par exemple, leur formule peut s'écrire :



Ils peuvent être également obtenus par polymérisation d'un composé contenant préalablement l'hétérocycle imide, l'aminobismaléimide notamment [142].

Il existe aussi les polyamides-imides, famille dérivée des polyimides.

Ces polymères sont caractérisés par leurs propriétés de résistance à la chaleur, aux radiations, à certains produits chimiques (huiles, solvants, fluides frigorigènes).

Des adjuvants peuvent leur être associés.

1. – Charges.

Les poudres à mouler sont habituellement chargées. Les charges sont de nature fibreuses (verre, carbone, amiante...) ou pulvérulentes (graphite, oxydes ou sulfures métalliques, polytétrafluoréthylène).

2. – Solvants.

Les polyimides sont peu solubles dans les solvants. Les prépolymères peuvent être mis en solution dans les solvants polaires.

Les vernis d'émaillage sont généralement utilisés sous forme de solution dans les mélanges de solvant polaire et de diluant benzénique, le mélange N-méthylpyrrodilone-xylène notamment.

II. – MISE EN ŒUVRE

Les polyimides se présentent dans le commerce sous des formes variées pour lesquelles les mises en œuvre sont différentes.

1. – Poudres à mouler.

Ce sont des poudres ou des granulés constitués de résines associées à des charges. Les résines utilisées sont des prépolymères thermodurcissables possédant un point de ramollissement allant généralement de 70 à 200 °C.

La transformation peut être effectuée par compression, par transfert avec préalablement un pastillage à chaud des préformes.

Le moulage par compression s'effectue vers 200-250 °C et est suivi d'un recuit à 250 °C.

Les pièces moulées sont utilisées en tant qu'élément de structure, élément de friction ou élément autolubrifiant. L'application de la technique du surmoulage permet l'obtention d'éléments complexes associant plusieurs de ces fonctions.

2. – Vernis d'émaillage.

Ce sont généralement des solutions de polymère à 25 % environ dans des mélanges de solvant (N-méthylpyrrodilone/xylène).

Ils peuvent être utilisés pour l'émaillage direct ou le surcouchage. L'émail obtenu a une bonne résistance à l'abrasion, aux hydrocarbures fluorés et une bonne tenue aux surcharges thermiques.

3. – Résines d'imprégnation.

Ce sont des prépolymères thermodurcissables en solution dans des solvants polaires qui servent à l'imprégnation de substances fibreuses. On opère en continu par trempé dans la résine fondue ou dans une solution à 50 % de résine.

L'imprégnation de « rovings » est utilisée dans l'enroulement filamentaire.

Les préimprégnés à base de tissus de verre permettent la réalisation de stratifiés plans ou tubulaires et l'obtention de circuits imprimés multicouches.

Le moulage des stratifiés peut s'effectuer par cuisson sous presse ou moulage à sec. On fait suivre le moulage d'un recuit à 200-250 °C.

4. – Ébauches.

Elles permettent la réalisation de pièces à géométrie complexe.

5. – Adhésifs.

Ce sont des adhésifs haute température destinés à l'assemblage de pièces métalliques (acier, titane) ou composites (structures isolantes) devant conserver une haute résistance en traction-cisaillement après des expositions à des températures de 200-300 °C. Ils sont utilisés dans l'électrotechnique et l'aéronautique.

6. – Films.

Dotés d'un ensemble inhabituel de propriétés physiques, chimiques et électriques, ils ont ouvert des perspectives nouvelles au niveau des applications pratiques.

Ces applications concernent le guidage des fils de bobinage de moteurs et de câbles d'avion, les garnitures d'encoches de moteurs, les circuits imprimés souples, les condensateurs, les transformateurs.

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

La manipulation et la mise en œuvre des résines et des polymères peut comporter des risques. Il est possible notamment qu'ils contiennent de petites quantités d'amines aromatiques servant à leur préparation.

Certaines de ces amines peuvent, à l'état pur, être responsables d'irritations cutanées, de méthémoglobinémie et de cancers.

D'autre part, les risques attribuables aux charges et aux solvants ne doivent pas être négligés.

— Charges.

Elles interviennent dans les poudres à mouler au moment de leur incorporation et au cours de la transformation.

Les fibres de verre sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau.

Les fibres d'amiante sont responsables, d'une part, de l'asbestose, d'autre part, de cancers bronchiques et de mésothéliomes.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

— *Solvants.*

Ils interviennent dans la préparation et la mise en œuvre des résines à imprégnation, des adhésifs et des vernis.

Les diluants benzéniques, les xylènes notamment, sont nocifs par inhalation et irritants pour la peau et les voies respiratoires.

Le N-méthylpyrrolidone est moyennement irritant pour la peau et les muqueuses.

2. – Dégradation thermique.

Les polyamides sont thermiquement stables. Ils commencent à se décomposer entre 400 et 500 °C suivant la nature des composés de départ [7], [32]. Les produits de dégradation sont principalement l'oxyde de carbone, toxique, l'anhydride carbonique, l'acide cyanhydrique, très toxique en particulier par inhalation, et en quantité moins importante, l'hydrogène, l'ammoniac et des hydrocarbures benzéniques [33].

POLYURÉTHANNES

Abréviation normalisée : PUR

Noms commerciaux

Polyuréthannes ou composants pour polyuréthannes.

ARGUTAN	LUPRANAT (isocyanates)
ATPOL (polyols)	LUPRANOL (polyols)
BAYFILL	LUVIPREN
BAYFIT	MARSIPOL
BAYMER	MO-DO
BAYTEC	NACCONATE (isocyanates)
BAYTHERM	NAPIOL (polyols)
BECKADUR	NIAX
BERMODOL	NOVADUR
CARADATE (isocyanates)	NOVATRON
CARADOL (polyols)	PAPI (isocyanates)
DALTOCAST (polyols)	PLURACOL (polyols)
DALTOCEL (polyols)	POLYFAN
DALTOLAC (polyols)	POLYLEN
DALTOROL	POLYPHEN
DESMOCOLL	PROPYLAN (polyols)
DESMODUR (isocyanates)	QUADROL
DESMOPHEN (polyols)	RIMTHANE
DURÉTHAN U	ROUTANATE
EKAMÈRE	ROUTANOL
EKANATE (isocyanates)	SCOTCHCAST
ELAP	SCURANATE (isocyanates)
ESTAL	SCURANE
EUROPOL	SCURANOL (polyols)
FLEXOROB (polyols)	SCURATAN
FLEXOTHANNE (isocyanates)	SODÉTHANE (polyols)
FORMREZ (polyols)	SORANE
GLENDION (polyols)	SUPRASEC (isocyanates)
HYLÈNE (isocyanates)	TÉDIMON (isocyanates)
ISONATE (isocyanates)	TERCAROL
ISOROB (polyols)	TOLONATE
ISOTHANNE (isocyanates)	UCÉCOAT
IXOL (polyols)	UGIPOL (polyols)
LASTANE	URADUR
LILÈNE (isocyanates)	VORANOL (polyols)

Mousses de polyuréthannes.

ALVÉOFLEX	POLINA
BAYDUR	POLITAN
DALTOFLEX	ROTANE
DUNLOPREN	ROTSTYL
KLEMOCELL	SCURAFLEX

KLEATHERCELL
MOLTOPREN
NERTRIL

TEXAS
URAFLEX
URAFOAM

Élastomères polyuréthannes thermoplastiques.

ADIPRÈNE
CYANAPRÈNE
DALTOMOLD
DESMOPAN
E 275
ESTANE

JECTOTHANE
PELLETHANE
ROYLAR
TEXIN
VULKOLLAN

La notation « isocyanates » signifie isocyanates, polyisocyanates, prépolymères, isocyanurates, adducts polyisocyanates...

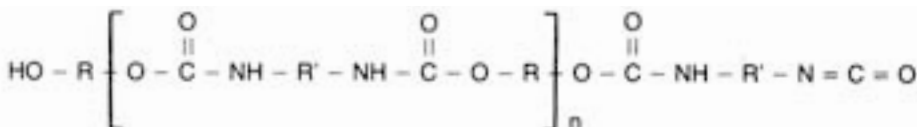
La notation « polyols » signifie polyols, polyétherpolyols, polyesteropolyols, pouvant contenir des additifs, catalyseurs aminés notamment.

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les polyuréthannes constituent une famille très vaste de produits : mousses rigides ou souples, thermoplastiques et thermodurcissables durs ou mous, élastomères, peintures, vernis, colles, solutions et dispersions pour enduction.

Ils résultent généralement de la réaction exothermique d'addition de polyisocyanates sur des polyols auxquels on peut ajouter, selon le cas, des catalyseurs, des tensio-actifs, des agents d'expansion, des solvants, des pigments, etc.

Lorsque les matières premières sont des diisocyanates et des diols, leur formule générale peut s'écrire :



R et R' étant des radicaux organiques variables. Des réticulations interviennent ensuite entre les chaînes conduisant à un réseau tridimensionnel. Des réactifs secondaires aminés ou de l'eau peuvent aussi réagir avec les polyisocyanates.

1. – Matières premières réactives [147]

— *Isocyanates* :

Diisocyanates de 2,4 et 2,6-totuyène (TDI).

Diisocyanate de diphénylméthane (MDI).

Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI).

Diisocyanate d'isophorone (IPDI).

Polyisocyanates de polyaryène, etc.

— *Composés à terminaison isocyanate.*

Ils dérivent des précédents et se comportent comme des isocyanates lourds, présentant une tension de vapeur et une réactivité diminuées. Ils contiennent des quantités variables de l'isocyanate monomère d'origine. Ce sont :

- les adducts polyisocyanates : le plus classique est l'adduct diisocyanate de toluylène-triméthylolpropane ;
- les prépolymères notamment le polyméthylène polyphénylisocyanate (poly MDI) ;
- les isocyanurates obtenus par polymérisation des diisocyanates.

— *Polyols :*

Ce sont des produits à chaîne carbonée plus ou moins longue possédant des groupements hydroxylés : polyéthers polyols, polyesters polyols, glycérine butanediol, etc.

Des polyols halogénés et/ou phosphorés sont utilisés pour améliorer le comportement au feu des produits finis.

— *Amines (réactifs secondaires) :*

- 4,4'-méthylène bis (ortho-chloraniline) (MOCA), méthylènedianiline...
- méthyl-diéthanolamine, N,N,N',N'tétrakis (2-hydroxypropyl) éthylène-diamine...

— *Eau (réactif secondaire).*

L'eau neutralise les fonctions isocyanates avec dégagement de gaz carbonique qui peut servir à l'expansion des mousses.

2. – Matières non réactives.

a) *Catalyseurs :*

- Amines secondaires ou tertiaires : triéthylamine, triéthylènediamine, tétraméthyléthylènediamine, benzyl-diméthylamine...
- Naphtésates de plomb et de cobalt.

b) *Agents d'expansion pour mousses et matériaux allégés :*

- Composés fluorocarbonés : trichlorofluorométhane (F11), dichlorodifluorométhane (F12).
- Solvants légers halogénés : dichlorométhane...

c) *Solvants pour peintures, vernis, colles, enduction et pour le nettoyage des machines :*

- Esters : acétates d'éthyle, de butyle, de méthylglycol.
- Cétones : acétone, méthyléthylcétone (MEC), cyclohexanone.
- Solvants chlorés : dichlorométhane, 1,2-dichloréthane.
- Sulfate de méthyle, tétrahydrofuranne (THF), diméthylformamide.
- Diluants : alcools, toluène, xylène, solvant naphta.

d) *Tensio-actifs pour produits alvéolaires et émulsions :*

- Silicones : huiles de diméthylsiloxane, copolymères diméthylsiloxane-oxydes d'alkylène.

e) *Stabilisants :*

- Sels organiques d'étain, dilaurate de dibutylétain notamment.

f) *Charges – Pigments* :

- Craie, sulfate de baryum, oxyde de titane, kaolins, oxydes de fer, poudres métalliques, graphite.
- Charges ignifugeantes : oxyde d'antimoine, alumine hydratée, composés halogénés, phosphorés notamment le phosphate de trischloroéthyle.

II. – MISE EN ŒUVRE

On doit distinguer la fabrication proprement dite des polyuréthanes à partir des matières premières de base réactives et la transformation qui ne fait plus appel à des réactions chimiques.

1. – Prépolymères et adducts.

Ils sont obtenus généralement par réaction à température rigoureusement contrôlée des isocyanates avec tout ou partie des polyols devant entrer dans la composition finale. Si nécessaire, on ajoute des solvants pour éviter la prise en masse ou faciliter la mise en œuvre ultérieure. Les prépolymères à fort excès d'isocyanates (dits semi-prépolymères) sont pour la plupart liquides sans adjonction de solvants. Après achèvement de la réaction, on refroidit et on stocke.

2. – Mousses et élastomères expansés.

Les mousses sont fabriquées directement à partir des matières premières réactives : polyisocyanates (ou prépolymères) et polyols, en présence de catalyseurs, de tensio-actifs et d'agents d'expansion.

Les différents constituants, dosés en quantités bien déterminées, sont mélangés vigoureusement. Le plus souvent l'opération se fait dans une machine à pompe doseuse et tête mélangeuse. Le mélange liquide, dont l'expansion commence très vite, est coulé sur une bande (blocs) ou dans des modules (moulages) ou dans des cavités à remplir (coulée *in situ* pour isolation thermique par exemple), ou bien il est projeté comme de la peinture (isolation thermique également).

3. – Élastomères et pièces coulées.

Ils se fabriquent comme les mousses mais sans agents d'expansion ; ils peuvent être moulés (pièces finies) ou coulées *in situ* (joints de bâtiment par exemple).

Les élastomères thermoplastiques polyuréthanes, obtenus à partir de diols simples et macromoléculaires et d'isocyanates sont des polymères séquencés comprenant des segments rigides et d'autres flexibles [45] (voir aussi le chapitre II des généralités).

4. – Peintures, vernis et enductions [148].

Les peintures et vernis peuvent se présenter sous des formes variées.

a) *Vernis réactifs à un composant.*

Il s'agit de prépolymères à terminaisons isocyanates généralement en solution qui réticulent sous l'action de l'humidité atmosphérique ; la réaction, lente, n'entraîne pas la formation de mousses.

b) *Peintures, vernis et enductions réactifs à deux composants.*

Ils sont constitués d'un prépolymère à terminaison isocyanate et d'un polyol ou d'une diamine plus ou moins complexes ; ces composants sont en solution ; on les mélange en proportions déterminées au moment de l'application.

Les charges et pigments, ainsi que les catalyseurs, le cas échéant, sont incorporés dans le polyol, plus rarement dans l'isocyanate.

c) *Peintures et enductions non réactives.*

Ce sont des uréthanes finis en solution. On peut leur assimiler les « huiles d'uréthanes » qui sont des peintures usuelles modifiées par des quantités plus ou moins importantes d'isocyanates (totalement uréthanisés) pour améliorer les propriétés.

d) *Vernis aux isocyanates bloqués.*

Ce sont des prépolymères dont la fonction isocyanate est bloquée par un phénol. Par chauffage, le phénol est libéré, les fonctions isocyanates sont régénérées et peuvent réagir avec l'agent de réticulation choisi. Ces produits sont employés pour l'émaillage des fils électriques.

5. – Thermoplastiques.

Ce sont des uréthanes finis, obtenus en solution ou émulsion, séchés et granulés ou mis en écailles. Après addition éventuelle de charges et colorants, on les transforme par compression, injection ou extrusion. Selon les cas, ils se comportent comme des thermoplastiques vrais ou comme des caoutchoucs injectables. Certains peuvent être mis en solution pour enduction.

6. – Utilisations diverses.

Les polyuréthanes sont utilisés comme liants dans la fabrication des noyaux de fonderie [37], [46].

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les résines polyuréthanes sont combustibles mais assez difficilement inflammables, exception faite des mousses qui peuvent donner lieu à des inflammations spontanées.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

Totalement polymérisés, les produits finis sont physiologiquement inactifs. Toutefois, ils peuvent renfermer des restes de catalyseurs (voir les risques ci-dessous) et pendant quelques heures après leur fabrication certains peuvent dégager des vapeurs d'isocyanates qui sont progressivement neutralisées par la vapeur d'eau atmosphérique.

Au cours de leur fabrication et de leur mise en œuvre [143], [144], [147], par contre, les polyuréthanes entraînent des risques, notamment lors du moulage, de la projection par pistolet pour enduction des moules, de la coulée, de l'application des mousses par projections et des peintures par pulvérisation [42], de la préparation des mélanges, etc. Ces risques sont différents suivant les postes de travail et sont liés en particulier à la toxicité des produits de départ et des adjuvants.

a) *Isocyanates et prépolymères* [145], [146].

Les isocyanates sont particulièrement dangereux. Leurs vapeurs sont irritantes pour les yeux et l'appareil respiratoire, et sensibilisantes. Leur inhalation peut provoquer des accidents pulmonaires aigus graves et des syndromes asthmatiformes.

Les 2,4 et 2,6-diisocyanate de toluylène (TDI) sont toxiques et particulièrement dangereux à cause de leur volatilité. Il en est de même du diisocyanate d'hexaméthylène. Le diisocyanate de diphenylméthane (MDI) est également dangereux malgré sa moins grande volatilité. Il peut pénétrer dans les voies respiratoires sous forme de vapeurs quand il est chauffé ou sous forme de gouttelettes quand il est pulvérisé. C'est aussi souvent le cas des prépolymères qui se comportent comme des isocyanates à poids moléculaire plus ou moins élevé. Leur toxicité dépend également de leur teneur en monomère libre.

L'action de ces composés intervient aussi bien lors de la préparation des mélanges que pendant la mise en œuvre lorsque les produits sont appliqués notamment à la brosse ou au pistolet (peintures, vernis, colles, etc.) [152].

b) *Polyols*.

Ce sont des produits stables à haut point d'ébullition donc relativement inoffensifs lorsqu'ils sont purs. Mais ils sont souvent livrés en mélange avec les catalyseurs parmi lesquels figurent des amines, ou avec d'autres additifs (agents d'expansion notamment), qui leur apportent leur toxicité propre.

c) *Amines*.

Les amines sont irritantes et parfois corrosives pour la peau. Certaines peuvent être sensibilisantes (dermites eczématiformes) [145]. Les amines aromatiques sont à l'origine de troubles sanguins et certaines sont responsables de cancers.

La méthylène bis o-chloraniline (MOCA) notamment est un cancérigène puissant chez l'animal [41].

d) *Stabilisants*.

Parmi les sels organiques d'étain, les dérivés dibutyles, le dilaurate de dibutylétain notamment, sont généralement nocifs, ils peuvent contenir

de faibles quantités de dérivés de tributylétain, toxiques du système nerveux.

e) *Agents d'expansion.*

Les hydrocarbures fluorés peu nocifs à faible concentration sont narcotiques à concentration élevée. Ils se décomposent en produits toxiques par contact avec une flamme ou une surface métallique portée au rouge.

Le dichlorométhane est nocif par inhalation.

f) *Solvants.*

Ils interviennent à des quantités relativement importantes et s'évaporent d'autant plus facilement que beaucoup d'opérations font intervenir l'action de la température.

Les hydrocarbures chlorés, ainsi que le toluène et les xylènes, sont nocifs par inhalation et contact cutané.

Le tétrahydrofurane est un irritant des voies respiratoires et des muqueuses.

Le sulfate de méthyle est particulièrement toxique par inhalation. Il est soupçonné d'être cancérigène pour l'homme [31], [161].

g) *Charges.*

Parmi les charges ignifugeantes, l'oxyde d'antimoine est nocif et irritant pour les voies respiratoires.

Parmi les composés halogénés et/ou phosphorés, le phosphate de trichloréthyle notamment est nocif.

Des mesures de prévention sont nécessaires lors de la fabrication et de la mise en œuvre des polyuréthanes. Se reporter notamment aux documents cités en référence [144], [145], [166] et [42] pour l'application par pulvérisation.

2. – Dégradation thermique.

a) *Aux températures de mise en œuvre (jusqu'à 250 °C environ)*

L'action de la chaleur augmente les risques de volatilité des produits de départ (isocyanates monomères, prépolymères...) et des autres réactifs utilisés lors de la fabrication ou encore présents au cours de la transformation.

En outre, il a été constaté pour des mousses ne contenant pas de composés de départ résiduels, une possibilité de dépolymérisation, parfois dès 200 °C, avec formation d'isocyanates et libération d'amines et de diols. La toxicité de ces composés a été précisée au paragraphe précédent.

On peut également observer pour certains polyuréthanes à partir de 180-200 °C une libération de traces de cétones, d'aldéhydes et d'hydrocarbures légers.

Certains modes de transformation, découpe au fil chaud notamment, peuvent accélérer cette décomposition.

Il y a lieu de remarquer que, dans certains cas (verniss au four livrés prêts à l'emploi) où les polyisocyanates sont remplacés par des phényluréthanes, l'influence de la chaleur peut libérer du phénol, produit corrosif pour la peau et les muqueuses.

b) *En cas de pyrolyse ou de combustion* [33], [48], [150].

Les principaux produits de décomposition sont l'anhydride carbonique, l'oxyde de carbone, toxique, des nitriles (acétonitrile, benzonitrile, acrylonitrile), tous toxiques par inhalation, de l'acide cyanhydrique, également très toxique, et des hydrocarbures aliphatiques et benzéniques. La dégradation s'accompagne également de la production de fumées composées de diisocyanates, de leurs dimères ou de leurs premiers polymères et de molécules possédant des terminaisons isocyanates [149]. Si la résine contient des retardateurs de combustion ou des polyols halogénés ou phosphorés, des acides corrosifs chlorhydrique ou bromhydrique notamment ou des produits phosphorés toxiques peuvent se dégager lors de la pyrolyse ou de la combustion [153].

Les polyuréthanes compacts sont combustibles mais propagent mal la flamme. Par contre, les produits alvéolaires (mousses) sont facilement inflammables [44]. Leur pouvoir calorifique est élevé (environ 10 000 kcal/kg) [8]. Leur combustion est assez vive et provoque une forte élévation de température. Certaines qualités ignifugées s'enflamment moins facilement mais brûlent aussi rapidement que les mousses non traitées [43] ; les mousses à base d'isocyanurates sont également moins inflammables [151].

Une attention particulière doit être portée aux blocs de mousse épais qui sont susceptibles de s'enflammer spontanément pendant quelques heures après leur fabrication, notamment s'ils sont empilés aussitôt.

Noms commerciaux

DOW CORNING FLUIDS
ECCOSIL
RHODORSIL
SILASTÈNE

SILASTIC
SILECTO
SILITRITE

I. – CARACTÉRISTIQUES

Les polyorganosiloxanes ou silicones ont pour formule générale :



où R est un groupe alkyle ou aryle.

Les silicones sont obtenus par polycondensation de silanols dérivés eux-mêmes de chlorosilanes par hydrolyse.

Leurs caractéristiques sont leur grande stabilité thermique, leur caractère hydrophobe, leur résistance aux agents chimiques et atmosphériques et leurs propriétés diélectriques en basse comme en haute fréquence.

Ces produits se trouvent dans le commerce sous des formes variées :

- *Huiles* : ce sont des liquides transparents, inodores, stables au vieillissement. Leur propriété la plus remarquable est certainement la faible variation de leur viscosité en fonction de la température.
- *Pâtes et graisses* : elles sont constituées par des huiles silicones pour la plupart épaissies par des charges minérales très fines. Certaines graisses contiennent en outre des adjuvants de lubrification. Leur consistance varie très peu avec la température et leur stabilité thermique est excellente.
- *Résines* : généralement livrées en solution, les résines se trouvent dans un état de polymérisation incomplète. Au moment de l'utilisation par chauffage et sous l'action d'un catalyseur, le solvant est éliminé et la polycondensation est achevée. Le produit obtenu est un solide de rigidité variable.
- *Poudres à moules* : elles se différencient entre elles par la nature des charges utilisées.

— *Des élastomères* sont également obtenus à partir de silicones.

Différents produits peuvent être ajoutés aux résines brutes de silicones :

1. – Solvants.

Les solvants les plus courants sont le toluène et le méthylcyclohexane, parfois employés conjointement.

D'autres solvants sont parfois utilisés et notamment :

- des hydrocarbures : xylènes, essence ;
- des hydrocarbures chlorés : trichloréthylène, perchloréthylène ;
- des cétones : acétone, etc.

2. – Charges.

On emploie surtout la silice, mais également les fibres de verre, la terre d'infusoires, le carborundum en poudre, le bronze d'aluminium, l'oxyde de zirconium, etc.

3. – Pigments.

Ajoutés à raison de 1 à 3% en poids de la résine, ce sont :

- des oxydes métalliques (titane, chrome, cobalt, fer, zinc) ;
- du sulfure de cadmium ;
- du noir de fumée.

II. – APPLICATIONS – MISE EN ŒUVRE

Elles varient avec la nature des silicones (fluides, solutions, émulsions, poudres, pâtes, etc.).

1. – Fluides.

Les fluides peuvent être utilisés chargés ou non, en solution ou en émulsion.

Ce sont d'excellents liquides thermoplastiques, supportant de grands écarts de température, particulièrement indiqués pour le refroidissement des moteurs d'avions et des compresseurs.

Ils trouvent encore de nombreuses applications comme agents de démoulage, anti-adhésifs, antimousses, adjuvants pour peintures.

2. – Pâtes et graisses.

Elles sont fréquemment employées comme lubrifiants à des températures élevées, comme agents d'étanchéité pour les vannes,

coussinets, roulements à billes, axes, etc., et comme agents de protection de connexions ou des isolateurs électriques.

3. – Résines et vernis.

Une première gamme de résines appelées « hydrofugeants » sert à l'hydrofugation de matériaux très divers : textiles, cuir, papier, matériaux de construction, produits pulvérulents, etc.

Ces hydrofugeants se présentent sous forme de fluide par silicone, en solution ou en émulsion dans l'eau.

Une deuxième gamme de produits, qui sont des solutions de résines dans un solvant, trouve des applications, d'une part dans les industries électriques et électroniques (verniss isolants – confection de stratifiés), d'autre part pour les revêtements protecteurs ou décoratifs (pigments) présentant une bonne stabilité à la chaleur et au vieillissement naturel. Ces produits ajoutés aux résines organiques leur apportent également ces avantages.

Les applications de ces résines sont faites au trempé, à la brosse, au rouleau ou bien au pistolet. Le séchage peut être réalisé à l'air, en étuve ou au four.

Lorsque le dépôt est appliqué sur des surfaces métalliques, celles-ci doivent être préparées à l'avance par trempage dans un mélange d'alcool, d'acide phosphorique et de chromate de zinc.

Dans certains cas, on recouvre ou imprègne à partir d'un chlorosilane utilisé en phase liquide ou en phase vapeur. Par hydrolyse (action de l'eau) on obtient les silicones correspondants avec départ d'acide chlorhydrique. Ce dernier est éliminé par chauffage. On lave et on sèche ensuite.

4. – Poudres à mouler.

Ce sont généralement des granulés formés d'un mélange de résines de silicones et de fibres textiles, de fibres de verre ou d'autres matières minérales.

Le moulage peut être réalisé par transfert ou par compression à des températures de l'ordre de 170-190 °C.

5. – Stratifiés.

Ils sont à base de fibres de verre ou d'amiantes. Les fibres sont imprégnées d'une résine à 60 % dans le toluène, puis préséchées et pressées à une température de l'ordre de 175 °C sur presse « basse pression ».

III. – RISQUES*

1. – Résines et adjuvants.

Les silicones brûlent très difficilement.

Excepté une légère action irritante pour la conjonctive [49], les résines ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elles sont manipulées sous forme pulvérulente.

Par contre, les chlorosilanes (produits intermédiaires dans la fabrication des silicones) sont des produits corrosifs. Ils dégagent au contact de l'humidité, de l'acide chlorhydrique, particulièrement dangereux pour les yeux et les voies respiratoires.

La préparation des surfaces métalliques, avant l'application d'une enduction de silicones, fait intervenir l'acide phosphorique et le chromate de zinc. Le premier, lorsqu'il vient au contact de la peau, exerce une forte action corrosive et est particulièrement dangereux pour les yeux. Le chromate de zinc peut provoquer des troubles par inhalation.

Les risques dus aux adjuvants qui se manifestent surtout au moment de leur incorporation peuvent aussi intervenir au cours de la transformation.

— *Solvants.*

Ils interviennent notamment dans la préparation des adhésifs, vernis « hydrofugeants ».

Les hydrocarbures benzéniques, toluène et xylènes sont inflammables et nocifs par inhalation (action ébrio-narcotique).

Les hydrocarbures chlorés : trichloréthylène et perchloréthylène sont nocifs par inhalation et contact cutané.

Tous ces solvants ajoutent à leur toxicité une action irritante pour la peau et les muqueuses.

— *Charges.*

Elles présentent un risque au moment de leur incorporation.

La silice sous sa forme cristallisée peut provoquer la silicose. Par contre, la silice amorphe qui constitue la majeure partie des silices ultrafines ne présente pas les mêmes risques.

Les fibres de verre sont irritantes pour les voies respiratoires et la peau.

— *Pigments.*

Se reporter au tableau en fin de volume.

* Pour les produits chimiques cités (monomères, adjuvants, produits de dégradation...), consulter également le tableau en fin de volume.

2. – Dégradation thermique.

Les silicones commencent généralement à se décomposer au-dessus de 350 °C, les polyphénylsiloxanes sont plus résistants à la chaleur que les polyméthylsiloxanes [32]. Lors de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone, des hydrocarbures aliphatiques ou benzéniques et des poussières de silice [33].

C. TABLEAU

**CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE**

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
Acétate de n-amyle	Eb. 149	25	1,1	7,5	175
Acétate d'éthyle	Eb. 77	- 5	2,5	9,0	18
Acétate d'éthylglycol	Eb. 156	52	1,7	5,8	71
Acétate d'isopropyle	Eb. 89	6	1,8	8,0	107
Acétate de méthyle	Eb. 57	- 13	3,1	16	88
Acétate de méthylglycol	Eb. 144	52	1,7	8,2	131
Acétate de n-propyle	Eb. 102	13	1,9	6,3	107
Acétone	Eb. 56	- 18	2,5	12,8	3
Acétonitrile	Eb. 82	6 (C.O.)			104
Acétophénone	Eb. 202	82-105			
Acide acétique (glacial)	Eb. 118	40	5,4	16 à 100 °C	24
Acide chlorhydrique	Eb. -83				13
Acide cyanhydrique	Eb. 26	- 18	6	41	4
Acide fluorhydrique	Eb. 19,5				6
Acide formique	Eb. 101	69 (C.O.)			149
Acide phosphorique	Eb. 260				37
Acide sulfurique	Eb. 290 (décomp.)				30
Acroléine	Eb. 53	- 26	2,8	31	57
Acrylate d'éthyle	Eb. 100	17	1,8		185
Acrylate de méthyle	Eb. 80	- 2,8	2,8	25	181
Acrylonitrile	Eb. 77	- 1	3,0	17	105

**CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE**

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
Alcool amylique	Eb. 138	33	1,2	10 à 100 °C	206
Alcool n-butylrique	Eb. 118	29	1,4	11,2	80
Alcool éthylique	Eb. 78	13	3,3	19,0	48
Alcool isopropylique	Eb. 82	12	2,0	11,8	66
Alcool méthylique	Eb. 65	12	6,0	36,5	5
Aldéhyde acétique	Eb. 21	- 38	4,0	57	120
Aldéhyde crotonique	Eb. 104	13	2,1	15,5	
Aldéhyde formique (formol)	Eb. - 19		7,0	73	7
Aldéhyde furfurylique	Eb. 162	60	2,1 à 152 °C		40
Amiante					145
Ammoniac	Eb. - 33		16	25	16
Anhydride carbonique	Sublimation - 78				
Anhydride chlorendique	Fus. 240				
Anhydride chromique	Fus. 196				1
Anhydride maléique	Fus. 53	102	1,4	7,1	205
Anhydride phtalique	Fus. 131	151	1,7	10,4	38
Anhydride (di-) pyromellitique	Fus. 285				
Anhydride sulfureux	Eb. - 10				41
Aniline	Eb. 184	70	1,3	20-25	19
Antimoine (trioxyde d')	Fus. 655				
Azo-bis (iso-butyrionitrile) AIBN	se décompose dès 30 °C	solide inflam.			
Benzène	Eb. 80	- 11	1,4	8	49

CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
Benzonitrile	Eb. 191	75			
Benzophénone	Fus. 26-49				
Biphényles chlorés Dérivés à 42% de Cl Dérivé à 54% de Cl	Eb. 340-375	195			194
Bisphénol A (diphénylol propane)	Fus. 153	79			
Brai de houille					91
Butylglycol	Eb. 171	60	1,1 à 170°C	10,6	76
Cadmium (composés du)					60
Camphre	Fus. 180	66	0,6	3,5	
ε-Caprolactame	Fus. 69				
Chloroforme	Eb. 61	non inflammable			82
Chlorophénols (o-, m- ou p-)		64-121			
Chromates et bichromates (sels de chrome hexavalent)					180
Cobalt (sels de)					128
Crésols : o- m- p-	Fus. 31 12 35	81 86 86	1,4 1,1 1,1 à 150 °C		97
Cumène (iso- propylbenzène)	Eb. 152	44	0,9	6,5	
Cyanurate de triallyle	Fus. 27	166-170			
Cyclohexane	Eb. 81	- 20	1,3	8,4	17
Cyclohexanone	Eb. 156	44-164	1,3	9,4	39
Diacétone- alcool	Eb. 166-169	pur 54 technique < 21	1,8	6,9	61

**CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE**

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
4,44'-diamino- diphénylméthane (méthylène dianiline)	Fus. 90	226			218
1,2- ou o-di chlorobenzène	Eb. 180	68-78 (C.O.)	2	9	73
1,2- dichloroéthane (chlorure d'éthylène)	Eb. 83,5	13	6,2	15,9	54
1,2- dichloréthylène - cis - trans	Eb. 60 48	4 2	9,7 9,7	12,8 12,8	79
Dichloro- difluorométhane (F 12)	gaz se liquéfie à - 30	non inflammable			135
Dichlorométhane (chlorure de méthylène)	Eb. 40	non inflammable	15,5	66,4	34
Diéthanolamine	Fus. 28	137-151 (C.O.)			147
Diéthylaniline	Eb. 215	85			
Diéthylène- triamine	Eb. 207	102 (C.O.)			143
Diisocyanate de diphénylméthane (MDI)	Fus. 37-39	196 (C.O.)			129
Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI)	Eb. 187 (à 133 mB)	135 (C.O.)			164
Diisocyanate d'isophorone (IPDI)	Eb. 310	155 (C.O.)			166
2,4-diisocyanate de toluylène (TDI)	Fus. 21,8 Eb. 251	132-135 (C.O.)	0,9	9,5	46
Diméthylacétamide	Eb. 165	77 (C.O.)	2,0	11,5 (à 160 °C)	
Diméthylaniline	Eb. 193	63			
Diméthylformamide (DMF)	Eb. 153	67 (C.O.)	2,2	15,2 à 100 °C	69
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	Eb. 189	95 (C.O.)	2,6	28,5	137

**CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE**

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
Dioxanne	Eb. 101	12,2	2,0	22,2	28
Dioxolane	Eb. 75	1,7 (C.O.)			
Épichlorhydrine	Eb. 117	40 (C.O.)			187
Essences spéciales A, B, C, E, F, G...	Interv. de distillation 30-160	En général < 0	1	6,5	96
Éthers glycidiques	voir oxydes de glycidyle				
Éthylène	Gaz		2,7	36	
Éthylène diamine (1,2- diamino-éthane)	Eb. 117	43,7			
Éthylène-glycol	Eb. 197	111	3,2		25
Éthylglycol	Eb. 135	40	2,6	15,7	58
Glycérine	Fus. 18 Eb. 290	160			
Hexaméthylène tétramine	Solide Sublim. vers 260	250			177
Huiles de ricin de soja de lin	Eb. 313 Fus. 22 Eb. 343	229 282 206			
Jaune de chrome (chromate de plomb)	Fus. 844				59
Lactate d'éthyle	Eb. 154	46	1,5	11,4	
Mélamine	Fus. 250				
Méthacrylate de méthyle	Eb. 101	10	2,1	12,5	62
Méthane	gaz		5,3	15	
Méthylal	Eb. 42	- 18 (C.O.)			139
2-méthylcyclo- hexanone	Eb. 160-170	48	1,6	6,1	

**CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE**

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
Méthylène bis (o-chloraniline) (MOCA)	Fus. 99-107				
Méthyléthylcétone (MEC)	Eb. 80	- 6	1,8	11,5	14
Méthylglycol	Eb. 124	41			103
Méthylisobutylcétone (MIBK)	Eb. 116	16	1,4	7,5	56
N-méthylpyrrolidone	Eb. 202	95			213
Monochlorobenzène	Eb. 132	24-29	1,3	7,1	23
Monoéthanolamine	Eb. 170	93 (C.O.)			146
Naphténate de cobalt	voir cobalt				
Nitrométhane	Eb. 101	35	7,3		210
Oxyde de carbone	Gaz		12,5	74,2	47
Oxyde de glycidyle et de butyle	Eb. 164				
Oxyde de glycidyle et de crésyle		121			
Oxyde de glycidyle et de phényle	Eb. 245				
n-Pentane	Eb. 36	< - 40	1,5	7,8	
Perchloréthylène	Eb. 121	Non inflam.			29
Peroxydes			Se reporter au chapitre « Catalyseurs » pour les risques d'explosions		33 50
Phénol	182	79	1,5		15
p-Phénylène diamine	267	155			
Phosgène	Gaz				72
Phosphate de tributyle	Eb. 293	146 (C.O.)			

**CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE**

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
Phosphate de tricrésyle commercial (TCP) (mélange des 3 isomères o, m, p)	Eb. > 400	230-250			44
Phosphate de triphényle (TPP)	Fus. 48	220			
Phtalate de diallyle	Eb. 157	165			
Phtalate de dibutyle (DBP)	Eb. 340	171 (C.O.)			98
Phtalate de diéthyle (DEP)	Eb. 302	162			
Phtalate de diméthyle (DMP)	Eb. 282	146			
Phtalate de dioctyle (DOP)	Eb. 385	218 (C.O.)			161
Plomb (composés du) mais non les dérivés alkylés					59
Solvant naphta	Intervalle de distillation 140-210	30-60	1	6	106
Styrène	Eb. 146	31	1,1	6,1	2
Sulfate de diméthyle	Fus. 32 Eb. 189	83			78
Sulfure de carbone	Eb. 46	- 30	1,25	50	12
Tétrachlorure de carbone	Eb. 76	non inflam.			8
Tétrahydrofurane (THF)	Eb. 64-66	- 17	2,3	11,8	42
Thiourée	Fus. 177				
Titane (oxyde de)	Fus. 1 860 (décomp.)				
Toluène	111	4	1,3	7	74
1,1,1-Trichloréthane	74	non inflam.			26

**CARACTÉRISTIQUES DE DIVERS PRODUITS ENTRANT DANS LA COMPOSITION DES
MATIÈRES PLASTIQUES OU POUVANT SE DÉGAGER LORS DE LA MISE EN ŒUVRE
OU EN CAS DE DÉGRADATION THERMIQUE**

Produits	Températures d'ébullition ou de fusion en °C	Points d'éclair coupelle fermée en °C	Limites d'explosivité en volume % dans l'air		Fiche toxicologique INRS n°
			inf.	sup.	
Trichloréthylène	Eb. 87	non inflam.			22
Trichlorobenzène technique	Intervalle de distillation 205-220	100	2,5	6,6	151
Trichloro- méthane (F11)	Eb. 23,8	non inflam.			136
Triéthanolamine	Eb. 360 (décomp.)	180			148
Triéthylamine	Eb. 89	- 7 (C.O.)	1,2	7,9	115
Triéthylène tétramine	Eb. 278	135			
Urée	Fus. 132				
White-spirit	Intervalle de distillation 135-205	30-65	1,1	6,5	94
o, m, p-Xylène	138-144	25-30	1	6-7	77
Zinc (composés du)					75

D. INDEX ALPHABÉTIQUE
DES NOMS COMMERCIAUX
(à titre indicatif)

INDEX ALPHABÉTIQUE DES NOMS COMMERCIAUX

Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages
ABLAPHENE	160	A.M.C.	177	CARBAVER	107
ABSACON	84	AMINOCEL	167	CARBON	45
ABSON	84	AMINOLAC M	172	CARGIL	177
ACELE	110	AMINOLAC UF	167	CARIFLEX TR	84
ACELOID	110	AMPAGLAS	84	CARINA	54
ACÉTAT	110	AQUAREX	90	CARINEX	78
ACÉTAVER	138	ARALDITE	180	CARLONA	45
ACÉTOPHANE	110	ARDYLAN	45	CARLONA P	50
AC PE	45	ARGUTAN	192	CASCOPHEN	160
ACRILAN	96	ARNITEL	120	CASCO-RÉSINE	167
ACRONAL	90	ARNITE PETP et PBTP	120	CAURITE	167
ACRYBEL	96	ARTEVYL	54	CEGEITE	160
ACRYLITE	90	ASTREL	142	CÉGEMIX	153
ACRYTEX	96	ATLAC	153	CELANAR	120
ADIPRÈNE	193	ATLAS	90	CELCON	138
AERODUX	160	ATPOL	192	CÉLÈNE	45
AEROPHEN	160	AVICAR	78	CELLIDOR, A, S, U	110
AETERNABON	107	AVI-SUN	50	CELLOBOND	153, 160
AETERNACRYL	84	AZOLONE	160	CELLON	110
AETERNAFORM	138	BAKELITE	160	CELLONEX	110
AETERNALEN PE	45	BALIPOR	78	CELLUFILM	110
AETERNALEN PP	50	BAREX	96	CELLULOID	115
AETERNAMID	99	BAYDUR	192	CELMAR	50
AETERNAPHEN	148	BAYFILL	192	CELON	99
AETERNAPOL	120	BAYFIT	192	CELORON	160
AETERNYROL	78	BAYLON	45	CESTIDUR	45
AFCOLAC C	69	BAYMER	192	CESTILITE	45
AFCOLENE	78	BAYMID	188	CHEMASBESTO	167
AFCOLENE E	78	BAYTEC	192	CHEMPLEX	45
AFCORYL	84	BAYTHERM	192	CIBAMIDE MF	172
AIRFOAM	78	BECKACITE	177	CIBAMINE UF	167
AKULON	99	BECKADUR	192	CIBANOIDE	167
ALATHON	45	BECKAMINE	167	CIPONYL	99
ALATHON EVA	45	BECKOPOX	180	CIPOVIOL	62
ALBERTOL	160	BECKOSOL	177	CIPSARENE	45
ALCALINOX	160	BECKUROL	167	CIRES	45
ALCIVER	45	BEETLE MF	172	CLARIFOIL	110
ALCOTEX	62	BEETLE UF	167	CODIX	50
ALCREA	177	BENVIC	54	COLUMBIAN	
ALFTALAT	177	BERMODOL	192	CORVIC	54
ALGOFLON	124	BLENDEX	84	COSDEN	78
ALKATHENE	45	BLENDEX MBS	84	COURTELLE	96
ALKYDAL	177	BRALEN	45	CRASTIN	120
ALKYNOL	177	BRAX	62	CRESLAN	96
ALNOVOL	160	BREON	54	CRILAT	90
ALPOLIT	153	BREON CS	69	CRIOBEX	78
ALTENAL	153	BULITOL	160	CRYLOR	96
ALTUCHOC	84	BUTACITE	74	CRYSTIC	153
ALTUFIX	90	BUTAVER	84	CYANAPRENE	193
ALTUGLAS	90	BUTOFAN	78	CYCOLAC	84
ALTULEX	107	BUTVAR	74	CYOLON	84
ALTULITE	90	CALEPPIOFILM	110	DACRON	120
ALVEOFLEX	192	CAPRAN	99	DAIFLOIL	130
ALVEOPHEN	160	CAPRINYL	54	DAIFLON	130
ALVYL	62	CAPROLAN	99	DALTOCAST	192
AMBROLITHE	160	CARADATE	192	DALTOCEL	192
AMBYLENE	45	CARADOL	192	DALTOFLEX	192
AMBYRENE	78				

Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages
DALTOLAC	192	EMULSITE	160	FLUOROTHENE	130
DALDOMOLD	193	ENJAY	45	FLUOSITE	160
DALTOROL	192	ENKALON	99	FORAFILON	134
DAPLEN	50	EPIKOTE	180	FORMALDAFIL	138
DAPON	153	EPIPHEN	180	FORMREZ	192
DEGADUR	90	EPOCAST	180	FORMVAR	74
DEGALAN	90	EPOK	160	FORTIFLEX	45
DEGLAS	90	EPOK V	65	FREQUENCITE	160
DEHOPLAST	45	EPON	180	FTORLON 3	130
DELFIN	138	EPONAL	180	FTORLON 4	124
DERAKANE	153	EPONOL	180	GABRASTER	153
DEROTON	120	EPOSIR	180	GABRITE	167
DESMOCOLL	192	ERACLENE	45	GAFLON	124
DESMODUR	192	ERTACETAL	138	GARBEL	54
DESMOPAN	193	ERTAFLUOR	124	GEDELITE	160
DESMOPHEN	192	ERTALENE	45	GEDEVYL	54
DEWOGAN	90	ERTALENE PP	50	GEDEX	78
DEXEL	110	ERTALON	99	GEDEXAL	78
DIAKON	90	ERTALYTE	120	GELVATOL	62
DIKARYL	84	ERTAPHENYL	148	GEON	54
DIOFAN	69	ERVADUR	160	GEON 200	69
DIOLEN	120	ERVAMINE	172	GERGLASS	90
DISTRENE	78	ERVAPHENE	160	GERPALON	107
DORLYL	54	ESCORENE		GLASSESTER	120
DOW ABS	84	PE bd	45	GLENDION	192
DOW CORNING		ESCORENE		GLYALKYDE	177
FLUIDS	200	Ultra	45	GLYPYAL	177
DOW DEH.	180	ESSENE	45	GLOHSENO	62
DOW DEN	180	ESTAL	192	GRILAMID	99
DOW DER	180	ESTANE	193	GRILON	99
DOW-PE	45	ESTOLABS	84	HALAR	130
DRALON	96	ESTYLENE	45	HALOCARBON	130
DUNLOPREN	192	ESTYPRENE	78	HALON	124
DURACON	138	ESTYPRO	50	HSTAFILON	124
DURETHAN B,		ESTYSAN	84	HSTAFORM	138
A, C	99	ETHYVER	45	HSTALEN G, LD	45
DURETHAN U	192	EUREPOX	180	HSTALEN PP	50
DUREZ	167	EUROPHEN	160	HSTALIT	54
DUROPHEN	167	EUROPOL	192	HSTAPHAN	120
DURVINYL	54	EUOPRÈNE		HSTAPOR	78
DUTRAL TP	50	SOL. T	84	HSTYREN	78
DYFLOR 2000	134	EVAFLEX	45	HYDEX	54
DYLAN	45	EVATANE	45	HYGROMULL	167
DYLENE	78	EVATATE	45	HYLÈNE	192
E275	193	EXLANSOR	78	HYTREL	120
ECCOMOLD	180	EXTIR	78	IMIDAL	188
ECCOSIL	200	EXTRULAM	50	IMPOLEX	153
EDIMET	90	FABELNYL	99	ISOMIN	172
EDISTIR	78	FATURAN	160	ISONATE	192
EXAMERE	192	FELOR	99	ISOROB	192
EKANATE	192	FENOCHEM	160	ISOTHANNE	192
EKAVYL	54	FENOLIK	160	IXAN	69
EKTAR PCT E	120	FENYL	160	IXOL	192
ELAP	192	FERTENE	45	JECTOTHANE	193
ELOTEX PAE	62	FIBERITE	160	KAPRONET	84
ELTEX	45	FLAMOLIN	45	KAPTON	188
ELTEX P	50	FLEXOROB	192	KAURIT	167
ELVACITE	90	FLEXOTHANNE	192	KELANEX	120
ELVANOL	62	FLUON	124	KEL F	130
ELVAX	45	FLUOROLUBE	130	KELTAR TP	50

Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages
KEMATAL	138	LURAN	84	NAXOL	177
KERIMID	188	LUREX	120	NAXOLITE	110
KERIPOL	153	LURON	99	NEOKARIL	84
KERIT	160	LUSTRAN A	84	NERTRIL	193
KINEL	188	LUSTRAN I	84	NESTORITE	160
KLEGISAB	84	LUSTREX	78	NIAX	192
KLEMOCELL	192	LUVIPREN	192	NICABEL	115
KLETHERCELL	193	MAERSK	45	NIPOFLEX	45
KODAR	120	MAKRISOL	107	NIPOLON	45
KORAD	90	MAKROLON	107	NOBEPHENE	160
KOSTIL	84	MANOLENE	45	NOGELITE	153
KRALASTIC	84	MARANYL	99	NOLIMID	188
KRATON	84	MARLEX	45	NOMELLE	96
KRENE	54	MARLEX MG 400	50	NOMEX	99
KRILIUUM	96	MARSIPOL	192	NORCHEM	45
KRYSTON	153	MAURYLENE	50	NORDEL TP	50
KYNAR	134	MELALIT	172	NORSODYNE	153
LACORENE	78	MELAMITE	172	NORSOLYDE	177
LACOTENE	45	MELASBESTO	172	NORSOMIX	153
LACOTENE P	50	MELBRITE	172	NORSOPHEN	160
LACQVYL	54	MELINEX	120	NORSOPLAST	45
LAMELITE	172	MELIT	172	NORSORAU	84
LARIL	148	MELMEX	172	NORYL	148
LARODUR	90	MELOCHEM	172	NOVADUR	192
LARTON	145	MELOCOL MF	172	NOVATEC	45
LASTANE	192	MELOCOL UF	167	NOVATRON	192
LASTER	120	MELOLAM	172	NOVODUR	84
LASTIL	84	MELOPAS	172	NOVOID	115
LASTILAC	84	MEL-RON	172	NOVOLEN	50
LASTIROL	78	MELSIR	172	NUC-PE	45
LASULF	142	MELSPREA	172	NYLATRON	99
LATAMID	99	MELWIT E	172	NYLFRANCE	99
LATAN	138	MERAKLON	50	NYLON	99
LATENE	50	MERAKRIN	50	NYLSENE	99
LATENE HD	45	MERLON	107	NYLTEST	99
LATILON	107	METACRYLENE BS	84	OBTEL	99
LEACRIL	96	MINLON	99	OFALENE	45
LEGUVAL	153	MIRASON	45	OKITEN	45
LEKUTHERM	180	MIRATHEN	45	OPALON	124
LEVAPREN	45	MO-DO	192	ORGALAN	107
LEVEPOX	180	MOLDESITE	160	ORGAMIDE R	99
LEXAN	107	MOLTOPREN	193	ORGASSAN	99
LILENE	192	MONOCAST	99	ORGATER	120
LOPAC	96	MONOCOLLE	167	ORLON	96
LOPOX	180	MONSANTO PE	45	OROGLAS	90
LORKALENE	78	MONTOPORE	78	PALATAL	153
LORKARIL	84	MOPLEN	50	PANTILE	107
LOTRENE	45	MOPLEN RO	45	PAPELAC	160
LUCITE	90	MOWILITH	65	PAPI	192
LUCOLENE	54	MOWIOL	62	PARAGLAS	90
LUCOMIX	54	MOWITAL B	74	PARAPLEX	153
LUCOREX	54	MYLAR	120	PAS-POLY-	
LUCOVYL	54	NABUTENE	84	ETHYLENE	45
LUMALINE	110	NACCONATE	192	PEG	45
LUMIPLAN	90	NACROLAQUE	110	PELASPAN	78
LUPOLEN	45	NAPIOL	192	PELLETHANE	193
LUPOLEN V	45	NAPRYL	50	PERLON L	99
LUPRANAT	192	NATENE	45	PERLON N	99
LUPRANOL	192	NAXELLOSE	115	PERSPEX	90
LUPRENAL	90	NAXOID	110	PES	142

Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages
PETEN	45	PYRALEN	188	ROCKITE	160
PETERGLAS	90	QUADROL	192	RONFALIN	84
PETERLITE	90	QUIRVYL	54	ROOFMATE	78
PETILEN	45	RAVIKRAL	84	ROPOL	45
PETROTHENE	45	REDUX	160	ROPOTEN	45
PEVALON	62	RENYL	99	ROSKYDAL	153
PHENARON	160	RESARIT	90	ROTANE	192
PHENEXPAN	160	RESART	{ 160	ROTSTYL	192
PHENOREZ	160		{ 172	ROUTALKYD	177
PHENOSTRAT	160	RESARTGLAS	90	ROUTANATE	192
PHENVYVER	148	RESART MPV	153	ROUTANOL	192
PIBITER	120	RESCOVIN	65	ROYALEX	84
PIOLOFORM B	74	RESIACRIL	96	ROYLAR	193
PIOLOFORM F	74	RESIAL	177	RUMITEN	45
PLASKON CTFE	130	RESICART MF	172	RUTAFORM	{ 160
PLASKON FR PP	50	RESICART UF	167		{ 172
PLASTOID	96	RESINA UF	167	RUTAPOX	180
PLASTONEIGE	167	RESIN M 33	188	RYNITE	120
PLASTOPAL	167	RESINOL	160	RYTON PPS	145
PLASTYRYL	78	RESINOPLAST	54	SABEX	84
PLEXIDUR	90	RESMELIN	172	SARAN	69
PLEXIGLAS	90	RESOCEL	160	SARNYLENE	54
PLURACOL	192	RESOPHENE	160	SCARAB	167
PLYOPHEN	160	RESPOL	153	SCLAIR	45
POCAN	120	RESTICEL	78	SCOTCHCAST	{ 180
POKALON	107	RESTIL	84		{ 192
POLIDENE	69	RESTIRAN	84	SCOTCH KOTE	180
POLIMUL	65	RESTIROLO	78	SCOTCHPAK	120
POLINA	192	RESUFIN	167	SCOTCHWELD	180
POLISOL	78	RESURFENE	160	SCURADEZ	120
POLITAN	192	REVYL B	74	SCURAFLEX	192
POLLOPAS S	167	REVYL F	74	SCURANATE	192
POLNAC	153	REVYLOL	62	SCURANE	192
POLYANE	45	REYNOLON	62	SCURANOL	192
POLYANYL	99	REXENE	45	SCURATAN	192
POLYCARBAFIL	107	REXLON	45	SETACEGEITE	160
POLYDROX	180	RHENOSTYROL	78	SETAROL	153
POLYFAN	192	RHIAMER PP	50	SETILITHE	110
POLYFLEX	78	RHODANITE	110	SHINKOLITE A	90
POLYFLON	124	RHODEFTAL	188	SHOLEX	45
POLYLEN	192	RHODESTER	120	SICALIT	110
POLYLITE	153	RHODEX	110	SICALYD	177
POLYPENCO PTFE	124	RHODIALINE	110	SICOFLEX ABS	84
POLYPHEN	192	RHODIALITE	110	SICOFLEX MBS	84
POLYSTYROL	78	RHODIALON	99	SICOSTIROL	78
POLYTHENE	45	RHODOID	110	SICRON	54
POLYVIOL	62	RHODOPAS	{ 54	SILASTÈNE	200
PRESSAMINE	167		{ 65	SILASTIC	200
PRESTER	153	RHODOPHANE	110	SILECTO	200
PRODILAN	99	RHODORSIL	200	SILIRITE	200
PROFAX	50	RHODOVIOL	62	SILITROLITE	180
PROGILITE	160	RHOPTIX	110	SIMONA PE	45
PROPATHENE	50	RHOVINAL B	74	SINNET	107
PROPYLAN	192	RHOVINAL F	74	SIRALKYD	177
PROPYLEN	50	RIBLENE	45	SIRESTER	153
PROPYVER	50	RILFORM	99	SIRFEN	160
PROTESINE	172	RILSAN A	99	SIRIT	167
PROTESINE-ZOURON	167	RILSAN B	99	SIRITLE	167
PRYLENE	50	RIMTHANE	192	SIRMASSE	153
PRYSTALLINE	167	ROBEX	78	SIRMINOL MF	172

Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages
SIRMINOL UF	167	STYVARENE	78		
SIRPOL	65	SULFIVER	145	TYRIL	84
SIRTENE	45	SULFOVER	142	UBE	45
SIRTENE P	50	SUMIKATHENE	45	UCECOAT	192
SKANOPAL	167	SUPER BECKACITE	160	UDEL	142
SKYBOND	188	SUPRALEN	45	UFORMITE	167
SNIAMID	99	SUPRANE	45	UGIKADIOL	153
SNIATRON	153	SUPRAPLAST	160	UGIKAPON	153
SNIAVITRID	99		172	UGIKRAL	84
SOCARYL	84	SUPRASEC	192	UGIPOL	192
SOCARENE	78	SUPRONYL	99	ULSTRON	50
SODETHANE	192	SURFIL	142	ULTRADUR	120
SOLAPRENE	62	SYNOLITE	153	ULTRAFORM	138
SOLEF	134	SYNRESATE	177	ULTRAMID A	99
SOLOMBREX	110	SYNRESINE MF	172	ULTRAMID B	99
SOLPRENE	84	SYNRESINE UF	167	ULTRAMID S	99
SOLUPHENE	160	SYNRESITE	153	ULTRAPAS MF	172
SOLVIC	54	SYNRESOL	160	ULTRAPAS UF	167
SORANE	192	SYNRESYL	65	ULTRAPHAN	107
SOREFLON	124	TECHNOPHEN	160	ULTRATHENE	45
SPRIGEL	153	TECHNYL	99	ULTRYL	54
STAFLENE	45	TEDIMON	192	URADIL	177
STAMYLAN	45	TEFANYL	54	URADUR	192
STAMYLAN P	50	TEFLON	124	URAFLEX	193
STARABS	84	TEFZEL	124	URAFLO	153
STARAMIDE	99	TELCAR	50	URAFOAM	193
STARASAN	84	TEINTE Acétate	110	URALAC	177
STARASTYR	78	TENITE PE	45	URALAM	153
STARBONATE	107	TENITE PET		URALITE MF	172
STARESTER	120	et PBT	120	URALITE UF	167
STARETAL	138	TENITE PP	50	URAMEX MF	172
STARETEN	45	TERCAROL	192	URAMEX UF	167
STARPHENYL	148	TERENAL	188	URANOX	180
STARPYLEN	50	TERGAL	120	URATHIX	177
STARSULFIDE	145	TERITAL	120	URAVAR	160
STARSULFONE	142	TERLURAN	84	UROCHEM	167
STERLAC	153	TERPHANE	120	UROPLAS	167
STERNITE	78	TETRAFLON	124	URTAL	84
STERPON	153	TEXAS	193	VALOX	120
STERVYL	54	TEXEL	110	VARCUM	160
STRATO	84	TEXICOTE	65	VARLAN	54
STRATYL	153	TEXICRYL	90	VEDRIL	90
STYCAST	180	TEXIN	193	VEDRILENE	90
STYLAC	84	TOLONATE	192	VELICREN	96
STYPAC (ABS)	84	TORLON	188	VENTENE	50
STYPAC PS	78	TOROLITHE	153	VERAMIDE	99
STYPOL	153	TOROMIX	153	VEREPOX	180
STYRABIL	84	TOTAL VESTOLEN	45	VERSAMID	99
STYRACON	78	TPR	50	VERSAN	84
STYRAFIL	78	TRANSPREX	90	VESPEL	188
STYRANEX	78	TRESPAPHAN	50	VESTAMID	99
STYRANIL	78	TREVIRA	120	VESTODUR	
STYRAVER	78	TRIAFOL	110	A ET B	120
STYROCELL	78	TRIALITHE	110	VESTOLEN A	45
STYROFLEX	78	TROGAMID T	99	VESTOLEN P	50
STYROFOAM	78	TROLITAN	160	VESTOLIT	54
STYROMAT	78	TROLITUL	78	VESTOPAL	153
STYRON	78	TRONAL	84	VESTOPREN TP	50
STYROPOR	78	TROSIPLAST	54	VESTORAN	84
STYVACRIL	84	TUBICETA	110	VESTYPOR	78

Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages	Noms commerciaux	Pages
VESTYRON	78	VINCHLORE	54	VULKOLLAN	193
VIBRIN	153	VINYDUR	54	VYNCOLITE	160
VICLAN	69	VINYLITE	54	WALOMID	99
VIDÈNE	120	VINYLON	62	WALOTHEN	50
VINAMULL	65	VIPLA	54	WEFAPRESS 1 000	45
VINAROL	62	VISTAFLEX	50	X CEL	110
VINATEX	54	VITREDIL	90	XYLOK	160
VINAVIL	65	VITROSIL	160	YUKALON	45
VINAVILOL	62	VIXIR	54	ZEFРАН	96
VINNAPAS	65	VOLTALÉF	130	ZOL	167
VINNOL	54	VONDAFOL CA	110	ZYTEL	99
VINOFLEX	54	VORANOL	192		

E. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Guide des matières plastiques en mécanique, Cetim Batelle, 1976.
- [2] REYNE M. – Les plastiques, *Guide pratique de l'utilisateur*, CFE, France, 1974.
- [3] LEFAUX R. – Chimie et toxicologie des matières plastiques, Paris, Compagnie française d'édition, 1964
- [4] BEAUDOUIN L. – Les matières plastiques dans l'industrie, document non publié.
- [5] ROCABOY F. – Comportement thermique des polymères synthétiques, Paris, Masson, 1972.
- [6] MADORSKY S. – Thermal degradation of organic polymers, New York, Interscience Publishers, 1964.
- [7] BAMFORD C. et TIPPER C. – Chemical kinetics, volume 14, Degradation of polymers, New York, Elsevier scientific publishing company, 1975.
- [8] Les plastiques et le feu, GPCP, Compagnie française d'éditions, Paris, 1976.
- [9] JOUSSET – Matières plastiques, Paris, Dunod, 1968.
- [10] DUBOIS P. – Plastiques modernes, Paris, Masson, 1968.
- [11] USER'S PRACTICAL SELECTION HANDBOOK for optimum plastics, rubbers and adhesives, ITI, Tokyo, 1976.
- [12] PLASTIQUES A9, Techniques de l'ingénieur, Paris, 1985.
- [13] LEFAUX R. – Les matières plastiques dans l'industrie alimentaire, Paris, Publications techniques associées, 1972.
- [14] Plastiques modernes et élastomères, Mémento, Paris, 1979-1980.
- [15] France plastiques, Annuaire officiel des plastiques, 1979-1980.
- [16] Prévention et protection incendie, tome 4, Paris, Entreprise moderne d'édition, 1972.
- [17] Médecine hygiène et sécurité du travail, Genève, BIT, 1973.
- [18] Matériaux facilement inflammables, *Cahiers de notes documentaires* INRS, n° 88, note n° 1071-88-77.
- [19] HAWLEY G. – The condensed chemical dictionary, New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1977.
- [20] Encyclopédie française des matières plastiques, Paris, Publications techniques associées, 1959.
- [21] Comportement au feu des produits en matières plastiques utilisées dans le bâtiment – UNIPLAST – Union Nationale pour la promotion des Produits et Industries Plastiques.
- [22] Note technique concernant les risques apportés par les matières plastiques en cas d'incendie, ministère des Armées, juin 1967.
- [23] DELORME W.J. – Dictionnaire des matières plastiques, Paris, éd. Emphora.
- [24] HILADO C. – Flammability handbook for plastics, Technomic Stamford, 1969.
- [25] Les plastiques. *Cahiers de médecine interprofessionnelle*, 2^e et 3^e trimestre 1972, ACMS.
- [26] EULENBURG – Expérience relative au comportement au feu des matières plastiques, *Brandchutz*, Allemagne, 1968, vol. 22, n° 3, pp57-64, trad. INRS, n° 121 A-69.
- [27] PATTY F.A. – Industrial hygiene and toxicology, New York, Londres, Interscience Publishers, 1982, vol. II.
- [28] PATTY F.A. – Industrial hygiene and toxicology, New York, John Wiley, 1980, volume I.
- [29] SAX N.I. – Dangerous properties of industrial materials. New York, Londres, Van Nostrand Reinhold Company, 1984.
- [30] MALTEN and ZIELHUIS. – Industrial toxicology and dermatology in the production and processing of plastics, New York, Londres, Elsevier Publishing Company, 1964.
- [31] Registry of toxic effects of chemical substances NIOSH, 1982.
- [32] FRAZER A.H. – High temperature resistant polymers, New York, London, Interscience publishers, 1968.
- [33] TAYLOR W. et SCOTT K.A.C. – Les gaz toxiques dans les incendies de matières plastiques, *Cahiers de notes documentaires* n° 95, note n° 1181-95-79.
- [34] Fiches toxicologiques INRS, édition révisée, 1980.
- [35] FOUSSEREAU et BENEZRA CI. – Eczémas allergiques professionnels, Paris, 1970, Masson.
- [36] BERTEAUX J. – Résines de polyesters saturés et insaturés pour peintures et vernis, Paris, 1975.
- [37] MULLER J., HERVÉ-BAZIN B., FERRARI P., PFLEGER A. – Salubrité dans les ateliers de fonderie – Nuisance d'ordre chimique – *Cahiers de notes documentaires* n° 96, note n° 1200-96-79.
- [38] Symboles pour la désignation abrégée des matières de base des compositions plastiques, norme NF T 50-050, octobre 1974.
- [39] SCOTT W., BATES C., JAMES K. – Chemical emission from foundry molds, AFS Casting Congress, Cincinnati, Ohio, 1977.

- [40] Risques cancérigènes de l'acrylonitrile – *Cahiers de notes documentaires* n° 94, note n° 1159-94-79.
- [41] GRADISKI D., LIMASSET J.C. – Potentialité cancérigène des amines de la famille du diphenylméthane – *Cahiers de notes documentaires* n° 72, note n° 853-72-73.
- [42] Application des peintures vernis et poudres par pulvérisation. Edition INRS n° 103, novembre 1979.
- [43] Risques d'incendie liés au stockage et à l'utilisation des matières plastiques expansées. *Cahiers de notes documentaires* n° 72, note n° 857-72-73.
- [44] Prévention et lutte contre le feu. Édition INRS n° 310, juin 1985.
- [45] SIGWALT P. – Structures et propriétés des caoutchoucs thermoplastiques, *Caoutchoucs et Plastiques*, avril 1976, n° 559, pp. 37-39.
- [46] CAVELIER et coll. – Ateliers de fonderies et fonction respiratoire, *Cahiers de notes documentaires* n° 93, note n° 1141-93-78.
- [47] Dégagement de fumée en fonderie de métaux ferreux, *Cahiers de notes documentaires* n° 79, note n° 958-79-75.
- [48] MULLER J. – Expérimentation du Centre de recherche de l'INRS – Résultats non publiés, à l'usage des services de prévention des Caisses régionales d'assurance maladie.
- [49] GRANT M.W. – The Toxicology of the eye, C. Thomas, USA, 1974.
- [50] MULLER J. et coll. – Dégradation dans les conditions de mise en œuvre de quatre matières plastiques techniques : polyamide, polycarbonate, polyoxyphénylène (280 °C) et polyacétal (190 °C). compte rendu d'analyse n° 774/CT, juillet 1979. Document INRS non publié à l'usage des services prévention des CRAM.
- [51] MULLER J. et coll. – Dégradation thermique des polyacrylonitriles et copolymères du type ABS vers 250°C. Rapport INRS 492/RE, janvier 1980.
- [52] MULLER J. et coll. – Dosage des monomères résiduels (acrylonitrile, styrène) dans une poudre ABS. Rapport interne INRS n° 490/RI.
- [53] MULLER J. – Dégradation thermique de cinq échantillons de polyéthylène dans les conditions de mise en œuvre. Compte rendu de mesures n° 700/CT, sept. 78. Document INRS, non publié, à l'usage des services prévention des CRAM.
- [54] MULLER J. – Dégradation thermique du polystyrène à 400°C. Compte rendu de mesures n° 670/CT, mai 1978. Document INRS non publié à l'usage des services prévention des CRAM.
- [55] MULLER J. et coll. – Dégradation thermique de films de PVC plastifiés utilisés dans l'emballage alimentaire. Compte rendu de mesures n° 669 CT, janvier 1978. Document INRS, non publié, à l'usage des services prévention des CRAM.
- [56] MULLER J. et coll. – Nuisances lors de la mise en œuvre de quatre colles de type « Hot-Melt ». Compte rendu de mesures n° 701/CT, septembre 1978. Document INRS non publié, à l'usage des services prévention des CRAM.
- [57] MULLER J. et coll. – Dégradation à 300 °C sous air de polytéréphtalate d'éthylèneglycol. Compte rendu de mesures n° 756/CT, mai 1979. Document INRS non publié à l'usage des services prévention des CRAM.
- [58] LASSAUZET A. – La polyéthersulfone, ses propriétés, ses applications. *Caoutchoucs et plastiques* n° 591, mai 1979, pp. 61-64.
- [59] HERVÉ-BAZIN B., FOUSSEREAU J. – Les eczéma allergiques professionnels dans l'industrie textile. Note scientifique et technique de l'INRS, n° 11, mars 1977.
- [60] RICHARD S. – L'ignifugation dans l'industrie. Rapport interne INRS n° 232/RI, avril 1976.
- [61] HERVÉ-BAZIN B. – Toxicologie et produits industriels, *Cahiers de notes documentaires* n° 1218-97-79 et 1227-98-80.
- [62] La sécurité dans la transformation des matières plastiques. Édition INRS n°s 449 et 450, juillet 1974 et février 1976.
- [63] Les mélanges explosifs. Édition INRS n° 335, juin 1981.
- [64] Explosibility of dusts used in the plastic industry. Bureau of Mines. US department of interior, 1962.
- [65] L'électricité statique. Édition INRS n° 507, mai 1984.
- [66] MULLER J. – Salubrité dans les ateliers de transformation et de mise en œuvre des matières plastiques. Rapport INRS, n° 339/RE, octobre 1977.
- [67] Matières plastiques. Risques présentés dans les incendies. Fiche synthèse CNPP. Face au Risque n° 151, mars 1979.
- [68] CHAIGNEAU M. et LE MOAN G. – Toxicité des produits de combustion des matières plastiques. *Annales pharmaceutiques françaises*, 1977, 35, n° 5-6, p. 153-159.
- [69] Toxicité relative des produits de pyrolyse des divers polymères. *Caoutchoucs et Plastiques* n° 591, mai 1979, p. 96-98.
- [70] Les extincteurs mobiles. Édition INRS n° 380, nouvelle édition en préparation.
- [71] DOMMINGHAUS H., TRAUSEN G., RAPP B. – Thermoplastiques allégés problèmes d'injection et d'extrusion. *Plastiques modernes et élastomères*, vol. 25, n° 7, sept. 73,

- pp. 112-126.
- [72] MITERA J. et coll. – Analysis of thermo-oxydation products of polypropylene and polyethylene by gas chromatography/Mass spectrometry, *Z. Anal Chem.* 281 (1976), pp. 23-27.
- [73] MICHAL J., MITERA J. – Toxicity of thermal degradation products of polyethylene and polypropylene, *Fire and materials*, déc 1976, vol. 1, n° 4, pp. 160-168.
- [74] CHAIGNEAU M., LE MOAN G. – Étude de la pyrolyse des matériaux en matière plastique ; IV Polyéthylène. *Annales pharmaceutiques françaises*, vol. 28, n° 6, juin 1970, pp. 417-423 ; V Polypropylène, vol. 29, n° 4, août 1976, pp. 259-262.
- [75] BARBAS K. et coll. – Study of the thermal oxydation of polyolefins, *Journal of polymer science symposium*, 1976, n° 57, pp. 65-71.
- [76] FRONGIA N. et coll. – Lésions pulmonaires expérimentales provoquées chez le rat et le cobaye par l'inhalation prolongée de poussières de polychlorure de vinyle au poste de travail. *Medicine del lavoro*, Italie, vol. 65, n° 9-10, sept-oct. 1974, pp. 321-342 (traduction INRS n° 5 B-76).
- [77] GATTELET M., CHAKLABREYSSE J., ANDLAUER P. – Nuisance des sels de plomb dans l'industrie des matières plastiques, *Arch. Mal. Prof.*, vol. 35, n° 6, juin 1974, p. 685.
- [78] ZDRAZIL J. et coll. – Les esters de l'acide phtalique dégagés dans l'atmosphère au cours de la transformation du chlorure de polyvinyle, *Pracovni lékarstyl*, Prague, août 1965, vol. 17, n° 6, pp. 257-260.
- [79] Risques présentés par le chlorure de vinyle monomère dans les industries transformatrices de ses polymères, recommandation n° 133, *Cahiers de notes documentaires* n° 90, note n° 1109-90-78.
- [80] SCHÜTZ A., WOLF D. – Risques liés au chlorure de vinyle lors des opérations de transformation du PVC, *Die Berufsgenossenschaft*, n° 1, janvier 1977, pp. 7-13 (traduction INRS n° 39 B-77).
- [81] LE MOAN G., CHAIGNEAU M. – Étude de la pyrolyse de matériaux en matières plastiques. 1 – Polychlorure de vinyle (PVC). Caractérisation d'éventuels composés toxiques volatils. *Annales pharmaceutiques françaises*, 1969, 27, n° 2, pp. 97-101.
- [82] POGUET J.-P. – Formules à base de polychlorure de vinyle. Adjuvants divers et compounds, CRAM Rhône-Alpes, juillet 1975, document non publié.
- [83] Les risques toxiques et cancérogènes du chlorure de vinyle. Un grand problème actuel d'hygiène industrielle. *Cahiers de notes documentaires* n° 80, note n° 973-80-75.
- [84] Feux de câbles électriques. Quelques dangers particuliers. Comportement des détecteurs d'incendie. *Cahiers de notes documentaires* n° 89, note n° 1080-89-77.
- [85] DUPORT J., CICOLLELA A. et coll. – Affections professionnelles liées à la fabrication de bouteilles plastiques en chlorure de polyvinyle, *Arch. Mal. Prof.*, 1975, 36, pp. 225-241, 315-327.
- [86] SKENDE B. et coll. – Pneumoconiose provoquée par l'inhalation de poussières de polychlorure de vinyle. *Medicinal del lavoro*, août-septembre 1970, n° 8-9, pp. 433-436.
- [87] PAULI et coll. – L'asthme des emballeurs de viande, *Cahiers de notes documentaires* n° 96, note n° 1196-96-79.
- [88] BOUDENE Cl., JOUANY J.M. et TRUHAUT R. – Étude de la toxicité des produits de combustion et de pyrolyse de matériaux utilisés dans le bâtiment, *Arch. Mal. Prof.*, 1978, 39, n° 1-2, pp. 3-24.
- [89] Les effets pathologiques de l'alpha-phénylindole, recommandation n° 123, *Cahiers de notes documentaires* n° 83, note n° 1012-83-76.
- [90] Potential industrial carcinogens and mutagens, Washington, Environmental Protection Agency Prepared for the Office of Toxic Substances, DC may 5, 1977, pp. 140-142.
- [91] SOGORB H. – Les mousses de polystyrène expansé, bâtiment Bâtir n° 5, mai 1977, pp. 51-58.
- [92] CHAIGNEAU M., LE MOAN G. – Étude de la pyrolyse des matériaux en matières plastiques : III Polystyrène, *Annales pharmaceutiques françaises*, vol. 28, n° 1, 1970, pp. 41-48.
- [93] Fabrication du polystyrène. Face au risque n° 124, juin 1976, pp. 33-36.
- [94] NEUFERT – L'architecture et l'isolation, Paris, Dunod, 1971, pp. 101-117.
- [95] Eczémas de sensibilisation à une résine utilisée en imprimerie, *Cahiers de notes documentaires* n° 87, note n° 1060-87-77.
- [96] SPIECHOWICZ E. – Étude expérimentale des effets cutanés des résines acryliques chez le lapin, RFA., *Berufsdermatosen*, juin 1971, vol. 19, n° 3, pp. 132-144.
- [97] MAGNUSSON G., MOBACKEN H. – Allergie de contact provoquée par une colle acrylique autodurcissante servant au montage de pièces métalliques, RFA, *Berufsdermatosen*, août 1972, vol. 20, n° 4, pp. 198-199.
- [98] FILLASSIER G. – Pathologie de quelques matières plastiques, le polyméthacrylate de méthyle, *Cahiers de médecine interprofessionnelle*, vol. 17, n° 65, 1977, pp. 39-42.
- [99] WHARTON F.D., LEVINSKAS G.J. – Toxicological studies on nitrile barrier polymers *Chemistry and industry*, n° 5, juin 1976, pp. 470-474.
- [100] MARTIN E.P. – L'inflammabilité des textiles modernes, traduction INRS 198-A-64, Paris,

1964.

- [101] CHAIGNEAU M., LE MOAN G. – Étude de la pyrolyse des matériaux en matière plastique : VII Polyamides, *Annales pharmaceutiques françaises*, vol. 31, n° 7-8, 1973, pp. 495-501.
- [102] Polyamides. Fiche synthèse du CNPP. Face au risque n° 90, février 1973, pp. 47-48.
- [103] FERGUSON W., WHEELER D. – Caprolactam vapor exposures, *Amer. Ind. Hyg. Assoc. Journal*, septembre 1973, vol. 34, n° 9, pp. 384-389.
- [104] RICHARD S. et MULLER J. – Dégradation thermique sous air de polyamide entre 400 °C et 1 000 °C, rapport INRS 462/RE, mai 1979.
- [105] RUSSKIH V.A. – Hygiène du travail et maladies professionnelles dans l'industrie des polymères de polycarbonate, Moscou, *Gigiena truda i professional*, mars 1973, n° 3, pp. 15-18.
- [106] Risques d'incendie et d'explosion présentés par la nitrocellulose, *Cahiers de notes documentaires* n° 69, note n° 812-69-72.
- [107] Nitrocellulose. Fiche synthèse du CNPP. Face au risque n° 137, novembre 1977, pp. 75-76.
- [108] Nitrocellulose. Chemical safety data sheet SD-96, Washington, 1970.
- [109] FISHER W. et GHERKE H. – Le polytéréphthalate de butylène, *Caoutchoucs et plastiques*, mai 1979, n° 591, pp. 57-59.
- [110] Les risques au cours du travail du polytétrafluoréthylène, *Travail et sécurité*, juillet 1967, n° 7, pp. 332-337.
- [111] Occupational exposure to decomposition products of fluorocarbon polymers, NIOSH, septembre 1977.
- [112] COLEMAN W., and coll. – The particles resulting from polytetrafluorethylene (PTFE). Pyrolysis in air, *Am. Ind. Hyg. Ass. Journal*, 1968, n° 29, pp. 54-60.
- [113] ARITO H. et SODA R. – Pyrolysis products of polytetrafluorethylene and polyfluoroethylene propylene with reference to inhalation toxicity, *Annals of occupation. Hyg.*, Grande-Bretagne, décembre 1977, vol. 20, n° 3, pp. 247-255.
- [114] PAULET G. – Dangers dans l'industrie du polytétrafluoréthylène, *Arch. Mal. Prof.*, 1964, t. 25, n° 3, pp. 105-114.
- [115] CAVAGNA G. et coll. – Étude expérimentale de la pathogenèse de la fièvre provoquée par les fumées du téflon, *Medicine del lavoro*, 1961, vol. 52, n° 4, pp. 251-261, (traduction INRS n° 122-A-63).
- [116] EVANS E. – Pulmonary edema after inhalation of fumes from polytetrafluorethylene (PTFE). *Journal of Occup. Medec.*, juillet 1973, vol. 15, n° 7, pp. 599-601.
- [117] CARTON B., LIMASSET J.-C., MAIRE C. – Le téflonage à chaud, *Cahiers de notes documentaires* n° 90, note n° 1097-90-78.
- [118] CHAIGNEAU M. – Sur la décomposition thermique du polytétrafluoréthylène sous vide et en présence d'oxygène, C.R. Académie des Sciences, mai 1971, t. 272, pp. 1639-1642.
- [119] BEAUDOUIN L. Les polyacétals. Moulage par injection. Risques et prévention. *Cahiers de notes documentaires* n° 85, note n° 1034-85-76.
- [120] BALL G., WEISS B., BOETTNER E. – Analysis of the volatile combustion products of polyphenylene oxide plastics, *Ann. Arbor.*, 1969 (Sancar 678-742).
- [121] BARBIER J. – Hygiène et sécurité dans la transformation des polyesters renforcés aux fibres de verre, *Travail et sécurité*, décembre 1969, pp. 644-654.
- [122] BOITEAU H.-L. et ROSSEL-RENAC F. – Étude expérimentale de l'évaporation du styrène au cours de la polymérisation de résines polyesters insaturés, *Arch. Mal. Prof.*, t. 39, janvier-février 1978, pp. 52-59.
- [123] L'eczéma allergique au cobalt, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, n° 8, INRS, octobre 1978.
- [124] LIMASSET J.-C. et LARDEUX P. – Risques liés à l'inhalation de fibres minérales synthétiques, *Cahiers de notes documentaires* n° 86, note n° 1045-86-77.
- [125] MAISONNEUVE J. et LARDEUX P. – Ventilation des locaux et postes de travail. Fabrication de bateaux en matières plastiques. *Cahiers de notes documentaires* n° 65, note n° 763-65-71.
- [126] BOURNE L.-B. et MILNER F.J. – Polyester resin, *Hasards British Journal Industrial Medecine*, 1963, n° 20, pp. 100-109.
- [127] ZIELHUIS R.L. – Problèmes d'hygiène liés à la fabrication des plastiques renforcés, trad. INRS 188 A-64.
- [128] Une cabine atelier pour le travail des stratifiés, tissus de verre, polyesters, *Travail et sécurité*, février 1972, pp. 94-98.
- [129] DE DANI A. – Plastiques renforcés aux fibres de verre. Eyrolles, Paris, 1966.
- [130] MALTEN K.E. – Les résines formaldéhyde de paratertiaire butylphénol et le paratertiaire butylphénol en médecine du travail, *Arch. Mal. Prof.*, avril-mai 1977, vol. 38, n° 4-5, pp. 417-435.
- [131] SCHOENBERG J.B., MITCHELL C.A. – Airway disease caused by phenolic resin exposure, *Arch. of Environm. Health*, USA, décembre 1975, vol. 30, n° 12, pp. 574-577.
- [132] PIMENTAL J.C. – A granulomatons lung disease produced by bakelite, USA, *American review*

- of respiratory disease*, décembre 1973, vol. 108, n° 6, pp. 1307-1310.
- [133] FOUSSEREAU J. – L'eczéma allergique au formaldéhyde, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, 1978, n° 14.
- [134] Résines époxydiques. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, juin 1976, n° 6.
- [135] MEHL J., FUCHS E., FOUSSEREAU J. – Pathologie professionnelle des résines d'époxy, *Arch. Mal. Prof.*, décembre 1971, vol. 32, n° 12, pp. 713-722.
- [136] SARGENT E., MITCHELL C.A. – Respiratory effects of occupational exposure to an epoxy resin system, *Arch. Of environmental health*, octobre 1976, vol. 31, n° 5, pp. 236-240.
- [137] MEHL J. – Manifestations respiratoires dues aux résines epoxy, *Arch. Mal. Prof.*, juillet 1967, t. 28, n° 7-8, pp. 595-600.
- [138] GERVAIS P. – L'allergie aux résines polyépoxydes, note documentaire n° 437-39-65, INRS.
- [139] NEIMAS M.V. et coll. – The thermal degradation of some epoxy resins, *Journal of polymer science*, 1962, vol. 56, pp. 383-389.
- [140] THORGEIRSSON A., FERGERT S., MAGNUSSON B. – Allergenicity of epoxy-reactive diluant in the guinea pig., *Berufdermatosen*, octobre 1975, vol. 23, n° 5, pp. 178-183.
- [141] KUT S. – Les questions de sécurité dans l'application des revêtements par poudre, *Galvano*, mars 1973, vol. 42, n° 431, pp. 261-266.
- [142] POUZOLS G. – Les polyimides, *Caoutchoucs et plastiques*, mai 1979, n° 591, pp. 53-56.
- [143] FARHI R. – Études des risques d'accidents du travail et de maladies professionnelles dans la fabrication des mousses polyuréthannes, *Cahiers de notes documentaires* n° 17, note n° 187-17-59.
- [144] BARBIER M. – Risques présentés par la mise en œuvre des mousses de polyuréthane, *Cahiers de notes documentaires* n° 71, n° 839-71-73.
- [145] Polyuréthannes, fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, n° 31, 1984, INRS.
- [146] CAVELIER C. et coll. – Isocyanates et fonction respiratoire, *Cahiers de notes documentaires* n° 88, note n° 1068-88-77.
- [147] GOUTET P. et PROTOIS J.-C. – Les mousses polyuréthannes. Risques liés à la fabrication et à la mise en œuvre. *Cahiers de notes documentaires* n° 98, n° 1226-96-80
- [148] ORSINI L. – Peintures et vernis polyuréthannes, EREC, Paris, 1975.
- [149] SKIDWARE D.W. and SEWELL PR. – The evolution of toxic gases from heated polymers. III – Isocyanates products, *European Polymer Journal*, 1975, vol. 11, n° 2, pp. 139-142.
- [150] CHAIGNEAU M. et LE MOAN G. – Étude de la pyrolyse des matériaux en matières plastiques. VI – Polyuréthannes, *Annales pharmaceutiques françaises*, 1972, vol. 30, n° 6, pp. 409-414.
- [151] STEPNICZKA H.E. – Les mousses de polyuréthannes ignifugées, *Information-Chimie*, n° 132, 1974, pp. 377-385.
- [152] Recommandations pour la manipulation des isocyanates organiques, *bulletin d'information technique International Isocyanate Institute*, janvier 1976.
- [153] BOULT M.A., NAPIER D.H. – Behaviour of polyurethane foams under controlled heating, *Fire prevention science and technology*, novembre 1972, n° 3, pp. 13-18.
- [154] WOLLEY W.D. – The production of free toluylene diisocyanate from the thermal and thermal-oxidative decomposition of flexible polyurethane foam, *Journal fire flammability*, 1974, n° 1, p. 259.
- [155] GRASSIE N., ZULFIQAR M. – Thermal degradation of polyurethane from 1,4-butanadiol and methylene bis(4-phenylisocyanate), *Journal of polymer science*, 1978, vol. 16, pp. 1563-1674.
- [156] MORIKAWA T. – Acrolein, formaldehyde and volatil fatty acids from smoldering combustion, *Journal of combustion toxicology*, mai 1976, vol. 3, pp. 135-150.
- [157] Norme E 63 600 NF. Machines à injecter pour plastiques et caoutchouc. Prescriptions techniques de sécurité pour la construction des machines.
- [158] BEAUDOUIN L. – Les caoutchoucs thermoplastiques. Document non publié.
- [159] Le mercure. Prévention de l'hydrargyrisme. Édition INRS n° 546, septembre 1982.
- [160] Valeurs limites de concentrations des substances dangereuses dans l'air. *Cahiers de notes documentaires* n° 121, note 1555-121-85.
- [161] IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, septembre 1979, vol. 1 à 20, supplement 1.
- [162] L'officiel du caoutchouc et des plastiques, juillet-août 1979.
- [163] LAFOREST J.-C. et MAHIEU J.-C. – Mise en œuvre des polyester stratifiés. *Cahiers de notes documentaires* n° 102, note n° 1305-102-81.
- [164] Colorants à base de zaldine, d'o-tolidine et d'o-dianisidine. Risque cancérigène. *Cahiers de notes documentaires* n° 104, note n° 1334-104-81.
- [165] PINEAU J., GILTAIRE M. et DANGREAUX J. – Suppression des explosions par extincteurs déclenchés. *Cahiers de notes documentaires* n° 100, note n° 1267-100-80.
- [166] MAHIEU J.-C. – Mise en œuvre des mousses polyuréthannes. *Cahiers de notes documentaires*

n° 102, note n° 1304-102-81.

POUR COMMANDER LES FILMS (EN PRÊT), LES BROCHURES ET LES AFFICHES DE L'INRS.
ADRESSEZ-VOUS AU SERVICE PRÉVENTION DE VOTRE CRAM OU CGSS.

SERVICE PRÉVENTION DES CRAM

ALSACE-MOSELLE

(67 Bas Rhin)
14 rue Adolphe-Seyboth
BP 10392
67010 Strasbourg cedex
tél. 03 88 14 33 00 – fax 03 88 23 54 13

(57 Moselle)

3 place du Roi-George
BP 31062
57036 Metz cedex 1
tél. 03 87 66 86 22 – fax 03 87 55 98 65

(68 Haut Rhin)

11 avenue De-Lattre-de-Tassigny
BP 70488
68018 Colmar cedex
tél. 03 89 21 62 20 – fax 03 89 21 62 21

AQUITAINE

(24 Dordogne, 33 Gironde, 40 Landes,
47 Lot-et-Garonne,
64 Pyrénées-Atlantiques)
80 avenue de la Jallère
33053 Bordeaux cedex
tél 05 56 11 64 00 – fax 05 56 39 55 93

AUVERGNE

(03 Allier, 15 Cantal, 43 Haute-Loire,
63 Puy-de-Dôme)
48-50 boulevard Lafayette
63000 Clermont-Ferrand
tél. 04 73 42 70 22 – fax 04 73 42 70 15

BOURGOGNE - FRANCHE-COMTÉ

(21 Côte-d'Or, 25 Doubs, 39 Jura,
58 Nièvre, 70 Haute-Saône,
71 Saône-et-Loire, 89 Yonne,
90 Territoire de Belfort)
ZAE Cap-Nord
38 rue de la Carcovie
21044 Dijon cedex
tél. 03 80 70 51 22 – fax 03 80 70 51 73

BRETAGNE

(22 Côtes d'Armor, 29 Finistère,
35 Ille et Vilaine, 56 Morbihan)
236 rue de Châteaugiron
35030 RENNES cedex
tél. 02 99 26 74 63 – fax 02.99 26 70 48

CENTRE

(18 Cher, 28 Eure-et-Loire, 36 Indre,
37 Indre et Loire, 41 Loir-et-Cher,
45 Loiret)
36 rue Xaintrailles
45033 Orléans cedex 1
tél. 02 38 81 50 00 – fax 02 38 79 70 30

CENTRE OUEST

(16 Charente, 17 Charente-Maritime,
19 Corrèze, 23 Creuse, 79 Deux-Sèvres,
86 Vienne, 87 Haute-Vienne)
4 rue de la Reynie
87048 Limoges cedex
tél. 05 55 45 39 04 – fax 05 55 79 00 64

ÎLE-DE-FRANCE

(75 Seine, 77 Seine-et-Marne,
78 Yvelines, 91 Essonne,
92 Hauts-de-Seine,
93 Seine-Saint-Denis, 94 Val-de-Marne,
95 Val-d'Oise)
17 – 19 place de l'Argonne
75019 Paris
tél. 01 40 05 32 64 – fax 01 40 05 38 84

LANGUEDOC ROUSSILLON

(11 Aude, 30 Gard, 34 Hérault,
48 Lozère, 66 Pyrénées-Orientales)
29 cours Gambetta
34068 Montpellier cedex 2
tél. 04 67 12 95 55 – fax 04 67 12 95 56

MIDI-PYRÉNÉES

(09 Ariège, 12 Aveyron,
31 Haute-Garonne, 32 Gers, 46 Lot,
65 Hautes-Pyrénées, 81 Tarn,
82 Tarn-et-Garonne)
2 rue Georges-Vivent
31065 Toulouse cedex
tél. 05 62 14 29 30 - fax 05 62 14 26 92

NORD-EST

(08 Ardennes, 10 Aube, 51 Marne,
52 Haute-Marne,
54 Meurthe-et-Moselle, 55 Meuse,
88 Vosges)
81 à 85 rue de Metz
54073 Nancy cedex
tél. 03 83 34 49 02 – fax 03 83 34 48 70

NORD - PICARDIE

(02 Aisne, 59 Nord, 60 Oise,
62 Pas-de-Calais, 80 Somme)
11 allée Vauban
59662 Villeneuve-d'Ascq cedex
tél. 03 20 05 60 28 – fax 03 20 05 63 40

NORMANDIE

(14 Calvados, 27 Eure, 50 Manche,
61 Orne, 76 Seine-Maritime)
Avenue du Grand-Cours, 2022 X
76028 Rouen cedex
tél. 02 35 03 58 21 – fax 02 35 03 58 29

PAYS DE LA LOIRE

(44 Loire-Atlantique,
49 Maine-et-Loire, 53 Mayenne,
72 Sarthe, 85 Vendée)
2 place de Bretagne
BP 93405, 44034 Nantes cedex 01
tél. 02 51 72 84 00 – fax 02 51 82 31 62

RHÔNE-ALPES

(01 Ain, 07 Ardèche, 26 Drôme,
38 Isère, 42 Loire, 69 Rhône, 73 Savoie,
74 Haute-Savoie)
26 rue d'Aubigny
69436 Lyon cedex 3
tél. 04 72 91 96 96 – fax 04 72 91 97 09

SUD-EST

(04 Alpes-de-Haute-Provence,
05 Hautes-Alpes, 06 Alpes-Maritimes,
13 Bouches-du-Rhône, 2A Corse Sud,
2B Haute-Corse, 83 Var, 84 Vaucluse)
35 rue George
13386 Marseille cedex 5
tél. 04 91 85 85 36 – fax 04 91 85 79 01

SERVICES PRÉVENTION DES CGSS

GUADELOUPE

Immeuble CGRR
Rue Paul-Lacavé
97110 Pointe-à-Pitre
tél. 05 90 21 46 00 – fax 05 90 21 46 13

GUYANE

Espace Turenne Radamonthe
Route de Raban, BP 7015
97307 Cayenne cedex
tél. 05 94 29 83 04 – fax 05 94 29 83 01

LA RÉUNION

4 boulevard Doret
97405 Saint-Denis cedex
tél. 02 62 90 47 00 – fax 02 62 90 47 01

MARTINIQUE

Quartier Place-d'Armes
97232 Le Lamentin, BP 576
97207 Fort-de-France cedex
tél. 05 96 66 50 79 – fax 05 96 51 54 00

NORD-EST

(08 Ardennes, 10 Aube, 51 Marne,
52 Haute-Marne, 54 Meurthe-et-Moselle,
55 Meuse, 88 Vosges)
81 à 85 rue de Metz
54073 Nancy cedex
tél. 03 83 34 49 02
fax 03 83 34 48 70
service.prevention@cram-nordest.fr

NORD-PICARDIE

(02 Aisne, 59 Nord, 60 Oise,
62 Pas-de-Calais, 80 Somme)
11 allée Vauban
59662 Villeneuve-d'Ascq cedex
tél. 03 20 05 60 28
fax 03 20 05 63 40
www.cram-nordpicardie.fr

NORMANDIE

(14 Calvados, 27 Eure, 50 Manche,
61 Orne, 76 Seine-Maritime)
Avenue du Grand-Cours, 2022 X
76028 Rouen cedex
tél. 02 35 03 58 21
fax 02 35 03 58 29
catherine.lefebvre@cram-normandie.fr
dominique.morice@cram-normandie.fr

PAYS DE LA LOIRE

(44 Loire-Atlantique, 49 Maine-et-Loire,
53 Mayenne, 72 Sarthe, 85 Vendée)
2 place de Bretagne
BP 93405, 44034 Nantes cedex 1
tél. 0 821 100 110
fax 02 51 82 31 62
prevention@cram-pl.fr

RHÔNE-ALPES

(01 Ain, 07 Ardèche, 26 Drôme,
38 Isère, 42 Loire, 69 Rhône,
73 Savoie, 74 Haute-Savoie)
26 rue d'Aubigny
69436 Lyon cedex 3
tél. 04 72 91 96 96
fax 04 72 91 97 09
preventionrp@cramra.fr

SUD-EST

(04 Alpes-de-Haute-Provence,
05 Hautes-Alpes, 06 Alpes-Maritimes,
13 Bouches-du-Rhône, 2A Corse Sud,
2B Haute-Corse, 83 Var, 84 Vaucluse)
35 rue George
13386 Marseille cedex 5
tél. 04 91 85 85 36
fax 04 91 85 75 66
documentation.prevention@cram-sudest.fr

Services prévention des CGSS**GUADELOUPE**

Immeuble CGRR
Rue Paul-Lacavé
97110 Pointe-à-Pitre
tél. 05 90 21 46 00
fax 05 90 21 46 13
lina.palmont@cgss-guadeloupe.fr

GUYANE

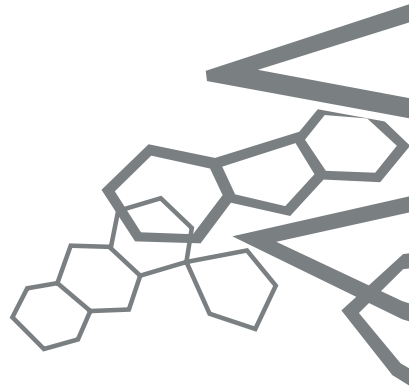
Espace Turenne Radamonthe
Route de Raban, BP 7015
97307 Cayenne cedex
tél. 05 94 29 83 04
fax 05 94 29 83 01

LA RÉUNION

4 boulevard Doret
97405 Saint-Denis cedex
tél. 02 62 90 47 00
fax 02 62 90 47 01
prevention@cgss-reunion.fr

MARTINIQUE

Quartier Place-d'Armes
97210 Le Lamentin cedex 2
tél. 05 96 66 51 31
05 96 66 51 33
fax 05 96 51 81 54
prevention@cgss-martinique.fr



Institut national de recherche et de sécurité
pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
30, rue Olivier-Noyer 75680 Paris cedex 14 • Tél. 01 40 44 30 00
Fax 01 40 44 30 99 • Internet : www.inrs.fr • e-mail : info@inrs.fr

Édition INRS ED 638

3^{ème} édition • réimpression octobre 2006 • 1000 ex. • ISBN 2-85599-442-X