

→ M. Dieudonné (1),
C. Delesalle (2) P. Marsan (1),
J.C. Protois (1)

(1) Service Evaluation et prévention
du risque chimique, centre de
recherche de l'INRS, Nancy

(2) Service Prévention de la CRAM
d'Auvergne, Clermont-Ferrand

Risques chimiques liés à la mise en œuvre du polyéthylène

CHEMICAL HAZARDS RELATED TO POLYETHYLENE PROCESSING

Samples taken in firms where polyethylene is processed into films and bags were used to assess the chemical hazards during the three main processing phases :

- **extrusion-blowing** : this phase in the making of film from hot compound granules does not generate much pollution. The manufacture of the film is generally followed by surface treatment using the CORONA effect. It is essential to extract the large quantities of ozone produced, as is done in more recent plants. Few employees are exposed in the workshops concerned;

- **hot cutting and welding** : the fumes given off contain low molecular weight irritant compounds (formaldehydes and acetaldehydes, ketones, formic and acetic acids, etc.) which must be captured at source;

- **printing** : flexographic printing uses large quantities of solvents (inks and cleaning fluids). Solvent selection and the quality of exhaust must be carefully studied.

The gradual replacement of old machines greatly helps to reduce pollution. This pollution may be taken into account to explain the pathologies reported.

● plastics ● processing ● polyethylene ● chemical ● solvent ● ozone

Des campagnes de prélèvements effectuées dans les entreprises de transformation du polyéthylène en films, sacs, sachets ont permis d'évaluer le risque chimique au cours des trois phases principales de la fabrication :

- **extrusion-soufflage** : cette phase de fabrication du film à partir des granulés de compound chauffés est peu polluante. La fabrication du film est en général suivie d'un traitement superficiel par effet CORONA. Les quantités importantes d'ozone émis doivent impérativement être captées comme cela est fait dans les installations récentes. Peu de salariés sont en fait exposés dans les ateliers concernés ;

- **thermocoupage et thermosoudage** : les fumées émises lors de ces opérations contiennent des composés irritants de bas poids moléculaire (aldéhydes formique et acétique, cétones, acides formique et acétique...) qu'il est nécessaire de capter à la source ;

- **impression** : la flexographie met en œuvre des quantités importantes de solvants (encres et nettoyage). Le choix des solvants et la qualité des aspirations doivent être particulièrement étudiés.

Le remplacement progressif des machines anciennes contribue largement à la réduction des pollutions, qui peuvent cependant être prises en compte dans l'explication des pathologies signalées.

● matière plastique ● mise en œuvre ● polyéthylène ● produit chimique ● solvant ● ozone

La demande de plusieurs entreprises, l'étude présentée ici a été initiée par le service Prévention de la Caisse régionale d'assurance maladie d'Auvergne qui contrôle en Haute-Loire, sur le plateau de Sainte-Sigolène et de Saint-Pal-de-Mons, plus d'une cinquantaine de PME spécialisées dans la transformation du polyéthylène et employant plus de 2 500 personnes. Cette activité locale florissante est le résultat d'une reconversion réussie des anciens tisseurs et passementiers implantés dans cette région. Le site industriel, en plein essor, contribue à la transformation de plus de la moitié du polyéthylène produit en France chaque année, sous forme de films, de gaines et de sacs aux utilisations les plus diverses.

S'agissant d'un secteur industriel en développement relativement récent, l'en-

cadrement des entreprises et le service Prévention de la CRAM ne disposent pas de données suffisantes pour évaluer et maîtriser le risque chimique éventuel correspondant.

D'autre part, le polyéthylène a une bonne réputation de stabilité thermique avec un pourcentage d'additifs faible. Cependant, en parcourant les unités de fabrication, on peut se rendre compte que le risque chimique est présent dans pratiquement toutes les phases de la transformation et les odeurs caractéristiques des «matières plastiques» en début de dégradation, de l'ozone et des solvants sont là pour le confirmer.

- **Les polyéthylènes** les plus couramment rencontrés peuvent se classer en trois catégories :

- PEBD et PEHD : polyéthylènes basse

densité et haute densité ;

- PEBDL : polyéthylène basse densité linéaire.

- En ce qui concerne **les additifs**, ils sont divers et très nombreux, souvent fonction des applications prévues (film extérieur, film alimentaire, film agricole...) :

- agents anti-chaueur : ils limitent la dégradation thermique du polyéthylène au cours des diverses transformations et le protègent des attaques de l'oxygène. Il s'agit essentiellement d'anti-oxydants phénoliques de masse moléculaire élevée ou de phosphites organiques ;

- agents anti-UV : ils assurent une protection courte ou longue durée contre les rayonnements solaires. La benzophénone ou ses dérivés et le quencher nickel sont souvent utilisés ;

- agents anti-chlore : ils neutralisent le chlore des catalyseurs de fabrication du polyéthylène et évitent ainsi la dégradation du polymère et la corrosion des machines (talc, stéarate de calcium, carbonate de calcium) ;

- agents anti-blocking : ils évitent le «collage» de films lors du passage sur machines (talc, silice amorphe) ;

- agents glissants : ce sont pratiquement toujours des amides grasses (oléamide, érucamide) ;

- agents anti-statique : ils protègent les films contre les poussières en diminuant les charges électrostatiques (amines, stéarates de glycérine) ;

- agents anti-buée : produits de la famille des polyalkylènes éthoxylés, ils sont surtout employés dans la fabrication des films alimentaires et agricoles ;

- agents de mise en œuvre : souvent à base de polymères fluorés, ils se déposent sur la surface des outillages et facilitent l'écoulement du polymère.

La littérature se révèle riche en études concernant les produits de dégradation thermique du polyéthylène [1 à 8]. Les informations qualitatives et quantitatives fournies sur les produits formés dépendent bien sûr des conditions de dégradation : dégradation oxydante ou non, température, vitesse de chauffe, pression, nature du polymère et de ses additifs. Elles dépendent également et dans une large mesure de la puissance des moyens analytiques mis en œuvre.

Hoff [1] étudie en laboratoire la dégradation thermo-oxydante du polyéthylène basse densité entre 264 et 289 °C, à un faible niveau de volatilisation (4 %). Par couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse, il identifie 44 composés dont 16 oxygénés. Les acides gras sont les principaux composés

organiques formés suivis par les aldéhydes et les cétones. L'acide formique est le composé le plus abondant.

Bravo [3] détermine, par couplage chromatographie en phase gazeuse-olfactométrie, que l'odeur de cire des produits de dégradation thermo-oxydante du polyéthylène est essentiellement due aux aldéhydes et cétones α -insaturés.

Barabas [4] étudie par chromatographie gazeuse les produits organiques volatils émis par thermo-oxydation du polyéthylène entre 150 et 160 °C. Le principal produit formé est l'acétaldéhyde. Les autres produits majeurs sont l'acétone, le propionaldéhyde, le butyraldéhyde et la méthyléthylcétone.

Spor [5] étudie l'effet de la température sur la concentration des molécules formées dans l'intervalle 75-200 °C. Si la concentration de 9 produits formés est proportionnelle à la température, la concentration de 4 autres passe par un maximum, 11 autres présentant une combinaison de ces deux effets.

Dalbey [7] fournit les intervalles de concentrations des principaux polluants prélevés et dosés dans les usines de polyéthylène :

- aldéhydes : entre 0,13 et 0,19 mg.m⁻³, dont essentiellement formaldéhyde et acétaldéhyde ;

- hydrocarbures : entre 5,5 et 10,5 mg.m⁻³, dont alcanes, cycloalcanes, alcènes et hydrocarbures benzéniques ;

- acides : entre 0,13 et 0,14 mg.m⁻³, dont essentiellement acide formique et acide acétique.

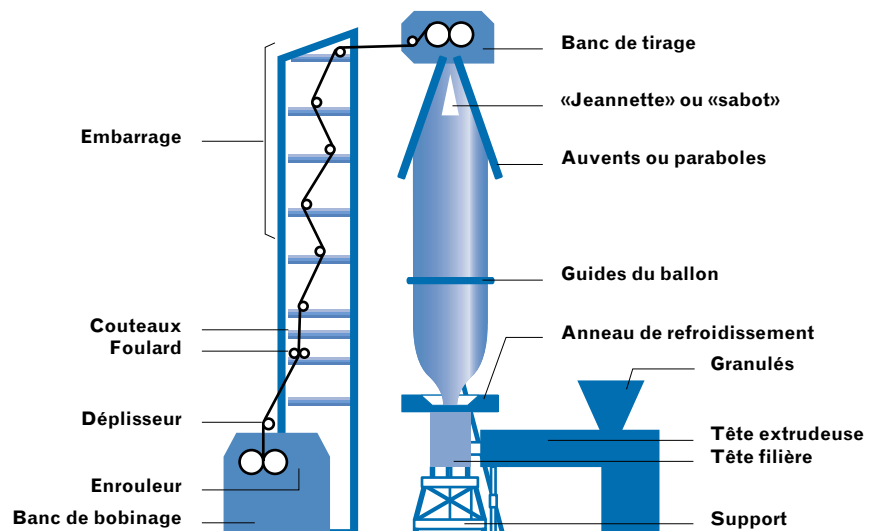
La littérature ne rapporte que peu d'observations de pathologies pouvant être reliées à l'exposition aux fumées de mise en œuvre du polyéthylène.

Teyssier-Cotte [9] et Faure [10] présentent une douzaine de cas de laryngites chroniques dans des entreprises fabriquant des sacs de polyéthylène. Ces auteurs concluent à une relation de cause à effet entre l'exposition aux fumées de décomposition thermique du polyéthylène et les pathologies laryngées observées. Ils préconisent une inscription à un tableau de maladies professionnelles.

Robinson [11] liste les symptômes décrits par les salariés exposés aux fumées de polyéthylène : irritations oculaires et nasales, maux de tête, toux, respiration réduite, asthme... Cependant les tests fonctionnels ne différencient pas les travailleurs exposés des travailleurs non exposés. L'auteur pense que les troubles décrits sont dus à la nature irritante des fumées dans une ambiance excessivement chaude et bruyante.

Helbecque [16] rapporte trois cas d'affections laryngées liées aux opérations de thermo-soudage et thermo-découpage de polyéthylène. Il semble que l'exposition aux produits de décomposition thermique ne puisse pas être seule à l'origine des

Fig. 1. Extrusion-soufflage du film



pathologies constatées (nodules ou polypes au niveau des cordes vocales). L'ensemble des nuisances physiques (bruit, chaleur, hygrométrie) et chimiques serait plutôt à mettre en cause.

Dalbey [12] ne constate aucune modification de la RD₅₀ (1) chez des souris exposées à des fumées de dégradation de polyéthylène à des concentrations voisines de celles enregistrées dans les ateliers.

Benvenuti [15] fait le point de problèmes d'hygiène industrielle liés à différents procédés de traitement de surface des matières plastiques de types oléfines (procédé CORONA et flammage).

Legrele [14] relate un cas de dermatose chez un salarié extrudeur de sacs de polyéthylène.

La plupart des entreprises effectuent elles-mêmes, soit en ligne, soit dans des ateliers équipés spécifiquement, l'impression graphique du film polyéthylène (marques, logos, décor...). Il nous a semblé intéressant dans le cadre de la présente étude de déterminer les niveaux d'exposition aux solvants utilisés en flexographie.

1. Déroulement de l'étude

La campagne de prélèvements a été effectuée sur une série de six entreprises de Haute-Loire et une du Bas-Rhin. Par un procédé continu, ces établissements transforment le polyéthylène, livré en granulés, en films, gaines et sacs. Les différents ateliers concernent les quatre étapes principales suivantes :

- extrusion et soufflage (fig. 1) : extrudé sur une plage de température pouvant aller de 160 °C à un peu plus de 200 °C, le polyéthylène passe à travers une filière annulaire à partir de laquelle il se trouve gonflé et étiré sous forme d'une bulle cylindrique de diamètre et d'épaisseur désirés ;

- guidage, tirage et enroulage : la fabrication du film est généralement suivie immédiatement d'un pré-traitement superficiel, notamment par effet CORONA, qui le prépare à l'impression. L'arc électrique créé entre une barre portée à un potentiel

élevé et le rouleau d'acier sur lequel passe le film, modifie la surface du polymère en la rendant microporeuse. La décharge et le rayonnement UV induit génèrent de l'ozone ;

- impression : cette étape consiste au marquage du polyéthylène par flexographie. Les solvants des encres et des opérations de nettoyage sont des alcools (éthanol ou isopropanol), des esters (acétate d'éthyle ou d'isopropyle), des éthers de glycol ou leurs acétates (éthylglycol, méthoxypropanol et acétate de méthoxypropyle), des cétones (méthylisobutylcétone). Quant aux pigments des encres, ils peuvent être de nature minérale ou le plus souvent organique ;

- sacherie (formage, coupage et thermosoudage) : la confection des sacs à partir du film, le découpage ou le collage des bretelles, les perçages et emboutissages divers sont effectués par des machines dont certains éléments chauffants (barres, lames ou couteaux) sont portés à des températures supérieures à, ou de l'ordre de 300 °C.

En fonction de cette température, de la vitesse de travail et des différents systèmes de transfert, certaines machines émettent des fumées irritantes plus ou moins bien captées par des hottes rapportées pour les plus anciennes et des dispositifs d'aspiration intégrés pour les plus récentes. Les produits de dégradation et d'oxydation thermique du polyéthylène ont été prélevés. On identifie principalement des aldéhydes (essentiellement formaldéhyde et acétaldéhyde), des acides organiques (acide formique et acétique) et des cétones.

Méthodes de mesurage utilisées

- Ozone : un analyseur spécifique (Environnement SA), fonctionnant sur l'absorption dans l'ultra-violet, a été utilisé.

- Aldéhydes : prélèvement par pompes autonomes sur des tubes de gel de silice imprégnés de dinitro-2,4-phénylhydrazine (DNPH). Analyse par HPLC. Application de la norme NF X 43-264.

- Acides organiques : prélèvement effectué par pompes autonomes sur tubes de FLORISIL, dosage par chromatographie ionique, détection par conductimétrie.

- Solvants organiques : prélèvement par pompes autonomes sur tubes INRS de charbon actif. Dosage par chromatographie en phase gazeuse, détection par ionisation de flamme. Application de la norme NF X 43-252.

2. Résultats

Les résultats sont donnés sous forme de tableaux pour chaque entreprise numérotée afin d'en conserver l'anonymat.

2.1. Extrusion - soufflage

Les prélèvements gazeux ont été effectués à la sortie de l'extrudeuse et vers le sommet de la bulle, en général à l'étage supérieur (tableau I).

Les concentrations des aldéhydes identifiés sont très faibles dans les ateliers de fabrication du film. Nous avons pu observer dans certains ateliers un dépôt d'une substance blanche, neigeuse, sur les structures métalliques, matière identifiée par infrarouge comme étant du polyéthylène. Les dépôts gras sur le bâti des machines et aux raccords des gaines de ventilation

TABLEAU I

	Formaldéhyde (mg.m ⁻³)	Acétaldéhyde (mg.m ⁻³)
Entreprise 1		
Extrudeuse Khune (sortie annulaire)	0,015 0,006	0,015 0,01
Extrudeuse Kiefel 80 (1 ^{er} étage banc de tirage)	0,015 0,008	0,035 0,02
Entreprise 2		
R4 (extrusion)	0,010 0,007	0,015 0,01
K2 (sommet de la bulle)	0,015 0,009	0,020 0,007
Entreprise 4		
Windmoller (extrusion)	< 0,04 < 0,04	< 0,05 < 0,05
Windmoller (sommet de la bulle)	< 0,04 < 0,04	< 0,05 < 0,05

(1) RD₅₀ : concentration qui diminue la fréquence respiratoire de 50 %.

sont à base d'acides gras saturés, de stéarates métalliques et de produits aminés non identifiés.

Les machines utilisant du polyéthylène régénéré émettent quelquefois des poussières contenant les charges de «recom-poundage».

Les concentrations d'ozone produit par effet CORONA sont très importantes au voisinage immédiat des générateurs (10 à 20 ppm). La teneur atmosphérique en ozone chute rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne mais demeure voisine ou supérieure à la valeur maximum admissible dans les ateliers de 4 entreprises (VME = 0,1 ppm) et ceci malgré la taille imposante de ces ateliers. Il est à noter que sauf lors d'opérations de maintenance sur les installations génératrices d'ozone ou sur des installations proches, le personnel ne séjourne pas à ces endroits. Dans plusieurs ateliers la génération d'ozone se traduit par une corrosion importante des structures métalliques voisines de l'émission.

Les machines récentes sont équipées d'un capotage très efficace. Certains «bricolages maison» se sont également montrés performants.

2.2. Découpe et thermo-collage

Les chiffres relatifs à l'acide formique et l'acide acétique correspondent à des prélèvements effectués très près de la source, dans les fumées, et ne correspondent pas à ce que respirent réellement les salariés (tableaux II et III).

D'autres composés ont été identifiés à de très faibles concentrations : méthyléthylcétone, crotonaldéhyde, valéraldéhyde, acétone.

2.3. Impression flexographique

Les tableaux IV à IX de résultats sont ceux qui figurent dans les comptes rendus de mesures et analyses rédigés après chaque intervention. Les noms des personnes ayant porté des prélèvements individuels ont été occultés.

Conventionnellement, lors de l'exposition simultanée aux vapeurs de plusieurs solvants, on définit un «indice d'exposition» comme la somme des concentrations de chaque solvant rapportées aux valeurs limites correspondantes :

$$\text{Indice d'exposition} = \frac{\sum Ci}{VMEi}$$

Utilisée par tous les préventeurs, cette détermination d'indice d'exposition doit faire l'objet d'une interprétation.

■ L'additivité ne peut être appliquée que pour des polluants ayant le même type de toxicité (irritation, action sur le système nerveux central...). Les indices élevés calculés dans l'entreprise 3 sont dus à la présence d'éthylglycol dont la VME est particulièrement basse, non seulement pour ses propriétés irritantes et dépressives sur le système nerveux central, mais surtout pour les altérations hématologiques et les atrophies testiculaires qu'il est susceptible d'entraîner. Dans ce cas précis, la seule action préventive possible est d'inciter l'entreprise à utiliser un produit de remplacement.

■ Le calcul de l'indice d'exposition ne prend pas en compte d'éventuelles synergies entre polluants.

TABLEAU II

	Formaldéhyde (mg.m ⁻³)	Acétaldéhyde (mg.m ⁻³)
Entreprise 1		
Machine Stiegler 900/3 (au voisinage de la découpe)	0,06 0,15	0,07 0,15 0
Machine WH	0,02	0,08 0,1
Prélèvements individuels	0,008 0,04	0,01 0,09
Entreprise 2		
Machine FMC	0,07 0,06	0,05 0,4
Machine Stiegler	0,6 0,9	0,5 0,8
Prélèvements individuels	0,02 0,02 0,02	0,2 0,2 0,2
Entreprise 4		
Machine Printex	0,4	0,2

TABLEAU III

	Formaldéhyde (mg.m ⁻³)	Acétaldéhyde (mg.m ⁻³)	Acide formique (mg.m ⁻³)	Acide acétique (mg.m ⁻³)
Entreprise 5				
Machine RC2	0,15 0,08	0,60 0,60	0,4 0,4	2,0 2,3
Machine Lemo SW	0,08 0,08	0,75 0,7	0,6 -	2,1 -
Machine Alpine	- -	- -	0,6 0,5	5,3 1,9
Coupe longitudinale	0,09	0,88	-	-

TABLEAU IV

Entreprise 1	Ethanol		Iso-propanol		Acétate d'éthyle		1-Ethoxy-2-propanol		1-Méthoxy-2-propanol		Acétate de n-propyle		n-Propanol		Total Indice d'expo.
	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	
1 ^e Journée															
Conducteur Karint	101	0,05	21	0,02	224	0,16	5	-	33	0,09	36	0,04	36	0,07	0,4
Conducteur Orion	38	0,02	21	0,02	374	0,27	4	-	53	0,15	20	0,02	23	0,05	0,5
Ambiance Karint	128	0,07	14	0,01	139	0,10	3	-	33	0,09	13	0,02	22	0,05	0,35
Ambiance Orion	146	0,08	36	0,04	292	0,21	4	-	59	0,16	39	0,05	45	0,09	0,6
Ambiance local de lavage	175	0,09	18	0,02	192	0,14	3	-	21	0,06	18	0,02	36	0,07	0,4
2 ^e Journée															
Conducteur Karint	121	0,06	12	0,01	162	0,12	11	-	22	0,06	29	0,03	20	0,04	0,32
Conducteur Orion	135	0,07	14	0,01	306	0,22	3	-	24	0,07	16	0,02	8	0,02	0,41
Aide-conducteur, lavage	158	0,08	7	0,01	198	0,14	2	-	20	0,06	8	0,01	13	0,03	0,33
Ambiance Karint	148	0,08	20	0,02	207	0,15	25	-	30	0,08	51	0,06	103	0,21	0,60
Ambiance Orion	143	0,07	18	0,02	234	0,17	4	-	31	0,09	21	0,03	22	0,04	0,42
Ambiance local de lavage	73	0,04	4	0,01	106	0,08	2	-	13	0,04	4	< 0,01	5	0,01	0,19

(*) : mg.m⁻³ ; (**) : C/VL

TABLEAU V

Entreprise 2		Ethanol		Iso-propanol		Acétate d'éthyle		1-Ethoxy-2-propanol		1-Méthoxy-2-propanol		MIBK		Total Indice d'expo.
		(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)			
Poste de soutirage	1	33	0,02	117	0,12	217	0,16	94	0,10	0,10	0,03	2	0,01	0,44
le 31/05 et le 01/06	2	76	0,04	202	0,21	145	0,10	170	0,18	7	0,02	10	0,05	0,50
Ambiance Karint 1	1	82	0,04	341	0,35	146	0,10	413	0,43	13	0,04	27	0,13	1,09
	2	85	0,04	282	0,29	-	0,10	522	0,55	16	0,04	25	0,12	1,14
Local stockage encre		24	0,01	116	0,12	148	0,04	132	0,14	8	0,02	3	0,01	0,34
Unité de recyclage solvants		7	0,004	21	0,02	277	0,20	71	0,07	-	-	-	-	0,02
Conducteur Karint 1	1	18	0,01	112	0,11	120	0,09	497	0,52	-	-	79	0,39	1,12
	2	44	0,02	177	0,18	183	0,13	436	0,46	5	0,01	86	0,42	1,21
Conducteur Comexi	1	16	0,01	82	0,08	76	0,05	121	0,13	-	-	8	0,04	0,31
	2	18	0,01	84	0,08	52	0,04	96	0,10	5	0,01	-	-	0,24
Coloriste	1	13	0,01	64	0,07	55	0,04	99	0,10	7	0,02	3	0,01	0,25
	2	15	0,01	115	0,12	54	0,04	131	0,14	5	0,01	-	-	0,32
Recyclage solvants	1	6	0,003	18	0,02	172	0,12	44	0,05	-	-	-	-	0,22
	2	12	0,01	29	0,03	259	0,19	62	0,07	-	-	-	-	0,30

(*) : mg.m⁻³ ; (**) : C/VL

TABLEAU VI

Entreprise 3	Acétate d'éthyle		Acétate d'isopropyle		Ethanol		Iso-propanol		Ethyl-glycol		Total Indice d'expo.
	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	
Prélèvement individuel	36	0,03	4	0,004	49	0,026	8	0,01	12	0,63	0,70
Prélèvement individuel	62	0,04	8	0,008	49	0,026	14	0,01	12	0,63	0,68
Machine 71	222	0,16	24	0,025	203	0,11	115	0,12	169	8,9	9,3
Local de nettoyage	285	0,20	25	0,026	108	0,06	126	0,13	28	1,5	1,8
Stockage des encres	3	0,002	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prélèvement individuel	221	0,16	20	0,021	338	0,18	30	0,03	99	5,2	5,6
Machine 65	103	0,07	10	0,01	154	0,08	24	0,02	51	2,7	2,9
Local de nettoyage	145	0,10	13	0,014	160	0,08	16	0,02	15	0,08	1,0

(*) : $mg.m^{-3}$; (**) : C/ML

TABLEAU VII

Entreprise 4	Ethanol		Iso-propanol		Acétate d'éthyle		Acétate d'isopropyle		1-Méthoxy-2-propanol		Total Indice d'expo.
	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	
Conducteur extrudeur (matin)	3	-	26	0,03	< 1	-	6	0,01	2	0,01	0,05
Conducteur extrudeur (après-midi)	27	0,01	126	0,13	3	-	52	0,05	14	0,04	0,23
Conducteur extrudeur (matin)	3	-	47	0,05	< 1	-	6	0,01	3	0,01	0,07
Alpine 4 couleurs Ambiance (matin)	18	0,01	160	0,16	3	-	51	0,05	13	0,04	0,26
Alpine 4 couleurs Ambiance (après-midi)	157	0,08	1035	1,06	12	0,01	352	0,37	97	0,27	1,79
Petite alpine (matin)	20	0,01	878	0,90	45	0,03	235	0,25	74	0,21	1,40
Petite alpine (après-midi)	139	0,07	1151	1,17	22	0,02	241	0,25	72	0,20	1,71
Local de nettoyage (matin)	7	-	38	0,04	3	-	11	0,01	3	0,01	0,06

(*) : $mg.m^{-3}$; (**) : C/ML

TABLEAU VIII

PRÉLÈVEMENTS INDIVIDUELS

Entreprise 5	Ethanol		Acétate d'éthyle		1-Méthoxy-2-propanol		Total Indice d'expo.
	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	
Imprimerie 10	247	0,10	247	0,18	106	0,29	0,57
Régleur machine ELBA	216	0,10	57	0,04	300	0,83	0,97
Receveuse machine ELBA	- 200	0,10	66	0,05	282	0,78	0,93
Receveur machine COMAT	195	0,10	87	0,06	209	0,58	0,74
Régleur 1, 2, 3	- 200	0,10	79	0,06	241	0,67	0,83
Régleur	- 200	0,10	43	0,03	166	0,46	0,59
Receveuse	- 200	0,10	50	0,04	189	0,53	0,67

(*) : mg.m⁻³ ; (**) : C/ML

TABLEAU IX

PRÉLÈVEMENTS D'AMBIANCE

Entreprise 5	Ethanol		n-Propanol		1-Méthoxy-2-propanol		Acétate d'éthyle		Total Indice d'expo.
	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	(*)	(**)	
Au-dessus du mélangeur encres-solvants 1o	291	0,15	18	0,04	147	0,41	143	0,10	0,70
Milieu atelier bretelle au-dessus impression machine SB6	329	0,17	19	0,04	157	0,44	236	0,17	0,82
	481	0,25	11	0,02	538	1,49	72	0,05	1,82
	394	0,21	12	0,02	591	1,64	69	0,05	1,92

(*) : mg.m⁻³ ; (**) : C/ML

3. Discussion - Conclusion

La phase de fabrication du film (extrusion-soufflage) nous est apparue comme très peu polluante. La légère odeur de cire chaude est probablement due aux acides gras qui condensent en divers endroits (en particulier, étanchéité imparfaite des raccords des gaines de ventilation en sortie d'extrudeuse).

Les ateliers sont de très grandes dimensions, avec de grandes ouvertures assurant une ventilation importante, peu de personnes y séjournent.

La pollution par l'ozone émis par le procédé CORONA est à prendre en considération.

Rappelons les valeurs limites fixées pour l'ozone par les principaux pays industrialisés :

■ Etats-Unis : dans une note d'intention, l'ACGIH⁽²⁾ propose de fixer une TWA différenciée suivant la pénibilité du travail :

- travail pénible : 0,05 ppm (0,1 mg.m⁻³),
- travail courant : 0,08 ppm (0,16 mg.m⁻³),
- travail facile : 0,1 ppm (0,2 mg.m⁻³).

■ Allemagne (Commission MAK) : il n'y a pas de valeur limite pour l'ozone (MAK). Cependant l'ozone étant classée dans la catégorie B (substance suspectée d'être potentiellement cancérigène) l'exposition doit être réduite au minimum.

■ France :

- VME : 0,1 ppm (0,2 mg.m⁻³),
- VLE : 0,2 ppm (0,4 mg.m⁻³).

Les valeurs limites d'exposition professionnelle ont donc tendance à rejoindre les normes d'exposition environnementales. En effet, si les effets de l'ozone sur le système respiratoire apparaissent comme limités et réversibles chez des

sujets en parfaite santé, il ne semble pas en être de même chez les enfants ou des personnes déficientes respiratoires ou cardio-vasculaires.

Les concentrations d'ozone mesurées dans les ateliers d'extrusion de polyéthylène imposent que le plus grand soin soit apporté au capotage des machines, surtout lorsqu'elles sont anciennes.

Les opérations de thermocoupage et thermosoudage s'effectuent également dans de très grands ateliers où le nombre de machines est très important. L'odeur de cire y est plus forte, certaines machines anciennes émettent quelques fumées. Les concentrations en polluants principaux (aldéhydes, acides) sont très en deçà des valeurs limites. Certains composés identifiés dans des essais de laboratoire (alcènes linéaires ou cycliques par exemple) n'ont pas été retrouvés sur les prélèvements in situ, probablement en raison de leur très faible concentration.

La flexographie est la technique d'impression la mieux adaptée pour les supports polyéthylène ou polypropylène.

Les machines sont soit intégrées dans des ensembles fabriquant le produit final à partir du rouleau de polyéthylène, soit disposées dans des ateliers d'impression spécialisés.

Dans ces deux configurations des dispositifs d'aspiration sont en place. Comme dans la plupart des techniques d'impression l'opération la plus polluante est le nettoyage des rouleaux en fin de travail.

Les encres de flexographie sont de viscosité faible, formulées à partir de divers polymères synthétiques solubilisés dans des solvants de bas points d'ébullition. Le séchage se fait généralement par évaporation naturelle. Les solvants utilisés sont les alcools légers (éthylrique et isopropylique), les acétates légers (acétate d'éthyle, acétate d'isopropyle), les éthers de glycol légers (méthoxy- et éthoxypropanol).

L'effort fait pour remplacer l'éthylglycol et son acétate doit être poursuivi jusqu'à complète disparition de ces substances.

Globalement la pollution chimique dans les ateliers de mise en œuvre du polyéthylène nous est apparue comme relativement peu élevée. Les principales nuisances constatées (ozone et solvant) devraient être progressivement réduites par le remplacement des machines anciennes.

(2) ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

BIBLIOGRAPHIE

1. HOFF A., JACOBSSON S. - Thermo-oxidative degradation of low-density polyethylene close to industrial processing conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 1981, 26, pp. 3409-3423.
2. HOFF A. et coll. - Degradation products of plastics. Polyethylene and styrene containing thermoplastics. Analytical, Occupational and toxicologic aspects. *Scandinavian Journal of Work, Environment and Health*, 1982, 8 (suppl. 2), pp. 1-60.
3. BRAVO A., HOTCHKISS J.M. - Identification of volatile compounds resulting from the thermal oxidation of polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 47, pp. 1741-1748.
4. BARABAS K. et coll. - Study of the thermal oxidation of polyolefins. 5 Volatile products in the thermal oxidation of polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science - Symposium*, 1976, 57, pp. 65-71.
5. SPORE R.L., BETHEA R.M. - Techniques for oxidative degradation of polyethylene. *Industrial and Engineering Chemistry. Product, Research and Development*, 1972, 11, 1, pp. 36-45.
6. VOLKOV V.S. et coll. - Study of the kinetics and composition of products of pyrolysis of recycled polyethylene. *International Polymer Science and Technology*, 1991, 18, 10, pp. 60-63.
7. DALBEY W.E. et coll. - Characterization of thermal decomposition products in polyethylene fabrication plants. In : ANTEC 92. pp. 202-203.
8. BRAVO A. et coll. - Identification of odour active compounds resulting from thermal oxidation of polyethylene. *Journal of Agricultural Food and Chemicals*, 1992, 40, 10, pp. 1881-1885.
9. TEYSSIER-COTTE C. et coll. - Produits de décomposition thermique du polyéthylène et pathologies laryngées. *Archives des Maladies Professionnelles*, 1993, 54, 1, pp. 1-4.
10. FAURE M.H. - Les laryngites chroniques dues aux fumées de décomposition du polyéthylène. *Faculté de Médecine et de Pharmacie de Besançon, thèse de doctorat de médecine*, 1990.
11. ROBINSON H.E. et coll. - The effects of fumes from the thermal degradation of polyethylene on health. *Annals of Occupational Hygiene*, 1982, 25, 3, pp. 291-298.
12. DALBEY W.E. et coll. - Sensory irritation in mice during exposure to thermal decomposition products of polyethylene. In : ANTEC 92, pp. 209-210.
13. SKERFVING S., AKESSON B., SIMONSSON B.G. - Meat wrapper's asthma caused by thermal degradation products of polyethylene papers. *The Lancet*, 1980, 1, p. 211.
14. LEGRELE A.M., DESCHAMPS F., HANET Y., VASSEUR M. - Dermatoses professionnelles chez un agent de fabrication de sacs plastiques. *Archives des Maladies Professionnelles*, 1996, 57, 3, p. 237.
15. BENVENUTI F., DEVITOFRANCESCO G., LUPINI M. - Aspects technologiques et problèmes d'hygiène industrielle liés à la transformation des polyoléfines. *Archivio di Scienze del Lavoro*, 1986, 2, 2, pp. 97-102.
16. HELBECQUE Y., HAGUENAUER J.M., CHEVALIER D., MISSE C., GOIN M., LARMIER F. - Étude critique de trois nouveaux cas d'affections laryngées liées aux opérations de thermosoudage et de thermodécoupage du polyéthylène. *Archives des Maladies Professionnelles*, 1996, 57, 7, pp. 533-537.