

ANALYSE COMPARATIVE DES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE LA RÉSISTANCE DES MATÉRIAUX DE PROTECTION CUTANÉE À LA PERMÉATION DES PRODUITS CHIMIQUES

Cet article présente une étude comparative des méthodes d'essai de résistance des matériaux à la perméation des produits chimiques en s'intéressant à l'influence que les variations des conditions techniques normalisées peuvent avoir sur les différents indicateurs normalisés de résistance et sur un nouvel indicateur d'évaluation du risque. La méthodologie mise en place a permis d'estimer les écarts maximums possibles des indicateurs de résistance de référence, de constater les faiblesses de l'évaluation de la résistance des protections telle que réalisée actuellement, de quantifier l'influence des différents facteurs techniques sur les indicateurs de résistance et d'introduire une approche plus globale d'évaluation du risque. Les recommandations proposées au terme de cette étude sont de nature à harmoniser les évaluations de résistance des matériaux de protection cutanée tout en apportant des informations complémentaires sur la compatibilité entre un produit chimique donné et sa protection cutanée.

La protection individuelle des travailleurs est le dernier rempart de protection contre les nuisances chimiques, après que toutes les autres mesures de prévention aient été mises en place.

La main est une des parties du corps la plus exposée à des agents chimiques et requiert fréquemment le port de gants de protection. Le reste du corps peut également être exposé et nécessiter le port de vêtements de protection (combinaisons, bottes). En effet, le contact des produits

avec la peau peut générer brûlures, dermatoses, irritations et, dans certains cas, intoxications par pénétration profonde du derme de composés toxiques véhiculés par le sang vers des organes vitaux. A titre d'exemple, suite à des contacts avec des équipements de travail ou des substances nocives [1], près de 2 000 cas d'allergies professionnelles sont déclarés chaque année, et près de 40 cas d'eczéma de contact et 110 cas de dermatoses professionnelles sont recensés sur une population de 100 000 individus.

- Produit chimique
- Perméation
- Normalisation
- Équipement de protection individuelle (EPI)
- Résistance des matériaux
- Polymère
- Protection cutanée

► *François ZIMMERMANN, Alain CHOLLOT, YAO Jin, INRS, département Ingénierie des procédés*

► *Frédéric CLERC, INRS, département Métrologie des polluants*

COMPARATIVE STUDY OF METHODS FOR DETERMINING THE PERMEATION RESISTANCE OF CUTANEOUS PROTECTION MATERIALS

This paper describes a comparative study of testing methods for material resistance to chemical permeation. It focuses on the potential impact of variations in standardised technical conditions on the different standardised resistance indicators and on a new risk assessment indicator. The implemented methodology allowed us to estimate the possible maximum differences in the reference resistance indicators, to reveal the weaknesses in current protection resistance evaluation, to quantify the influence of different technical factors on resistance indicators and to introduce a more global approach to risk assessment. The recommendations proposed at the end of this study typically harmonise resistance determinations for cutaneous protection materials, whilst providing additional information on compatibility between a given chemical and its cutaneous protection.

- Chemical
- Permeation
- Standardisation
- Personal protective equipment (PPE)
- Resistance of materials
- Polymer
- Skin protection

La protection cutanée est donc essentielle. Or, aucune protection ne constitue un rempart universel contre l'ensemble des produits chimiques utilisés dans les entreprises. La plupart des protections aux produits chimiques sont des matériaux à base de polymères. La résistance des matériaux polymères varie beaucoup en fonction du type de substances avec lesquels ils sont en contact. Les polymères étant perméables aux substances chimiques dans des conditions et des intervalles de temps très variables, un matériau peut être bien adapté à l'utilisation d'un produit chimique donné et inefficace pour un autre.

Pour aider les entreprises, les préventeurs et les utilisateurs de solvants, l'INRS a développé en coopération avec l'IRSSST un logiciel de recommandation des matériaux polymères de protection cutanée (<http://protecpo.inrs.fr> ou via le site web de l'INRS). Le logiciel ProtecPo est une aide au choix de protections cutanées adaptées lors de l'utilisation de solvants. Les présélections de matériaux sont issues d'une modélisation des interactions physico-chimiques des solvants et des polymères. Malgré la pertinence des recommandations de ProtecPo, une présélection algorithmique ne se substitue toutefois pas à l'expérience et aux tests de performance des matériaux de protection.

La résistance des matériaux polymères de protection aux solvants est généralement déterminée empiriquement par des tests expérimentaux normalisés de perméation.

La perméation est le processus en 3 étapes par lequel un produit chimique traverse le matériau de protection à une échelle moléculaire :

- 1 - la sorption des molécules par la surface de contact d'un matériau,
- 2 - la diffusion des molécules adsorbées à l'intérieur du matériau,
- 3 - la désorption des molécules par la surface intérieure.

Différentes méthodes normalisées d'essai de perméation développées permettent d'évaluer la résistance des matériaux polymères de protection aux produits chimiques. Les principales familles de méthodes sont de 4 types : perméation bilatérale, gravimétrique, d'allongement dynamique et volumétrique.

Les normes françaises pour déterminer la résistance des gants et vêtements de protection aux produits chimiques, NF EN 374-3 [2] et NF EN ISO 6529 [3], s'ap-

puient exclusivement sur des méthodes de perméation bilatérale. Semblables dans le principe, les méthodes de perméation bilatérale peuvent utiliser des matériels et des conditions techniques différentes. La manière d'évaluer la résistance à partir des courbes de perméation obtenues peut également varier, ce qui peut entraîner *in fine* des écarts d'interprétation quant à la compatibilité d'un matériau de protection cutanée avec un produit chimique.

Suite à une alerte lancée par deux scientifiques de l'université de Bordeaux relative à l'inefficacité de certaines combinaisons de protection mises sur le marché, la Direction Générale du Travail a adressé dans un premier temps une saisine à l'AFSSET (ANSES) dont l'avis a été rendu public en janvier 2010 [4], et a souhaité, dans un second temps, apporter une réflexion sur les insuffisances des normes d'essai à la perméation et sur les actions correctives à entreprendre. Un comité de normalisation est en cours de réflexion pour un projet de proposition d'une méthode d'essai unique.

Dans ce contexte, l'INRS a mené une étude comparative des normes en s'intéressant à l'influence des variations des conditions techniques normalisées sur les différents indicateurs normalisés de résistance et sur de nouveaux indicateurs de résistance et de risque proposés dans cette étude. La méthodologie mise en place a permis de quantifier l'influence des différents facteurs techniques, d'estimer les écarts maximums possibles des indicateurs de la résistance, de constater les points faibles de l'évaluation de la résistance des protections telle que réalisée actuellement et d'introduire une approche plus globale d'évaluation du risque.

Sur la base de l'ensemble de ces résultats, des recommandations ont été établies pour une meilleure harmonisation des méthodes par un resserrement des variations internes tolérées conduisant à une évaluation comparable et rigoureuse des performances des matériaux de protection.

COMPARAISON DES PRINCIPALES MÉTHODES NORMALISÉES DE DÉTERMINATION DE LA RÉSISTANCE À LA PERMÉATION DES PRODUITS CHIMIQUES

Au niveau international, les normes ISO 6529, EN374-3, ASTM F739, ASTM F1407 sont souvent prises comme référence pour mesurer la résistance de protection des matériaux aux solvants chimiques. Les trois premières s'appuient sur des méthodes bilatérales et la dernière sur une méthode gravimétrique. Une analyse comparative primaire des quatre normes est présentée dans le *Tableau 1*.

Les variations présentées dans ce tableau sont de deux niveaux :

■ variations intra-normatives : variations internes tolérées de paramètres donnés au sein même d'une norme,

■ variations inter-normatives : variations globales tolérées de paramètres donnés communs à plusieurs normes.

La suite de cette étude est une analyse comparative des variations de paramètres au niveau inter-normatives des normes ISO 6529 et EN 374-3 ; dans la mesure où ces deux normes répondent aux exigences françaises et européennes.

MÉTHODOLOGIES EXPÉRIMENTALES DE L'ANALYSE COMPARATIVE

PLAN D'EXPÉRIENCE

Un plan d'expérience a été établi à l'aide du logiciel STATGRAGHICS-centurion afin de caractériser systématiquement les effets de facteurs initiaux supposés influencer les résultats des mesures de perméation. La construction de ce plan nécessite, dans un premier temps, de définir le domaine d'étude par la sélection des facteurs et de leurs amplitudes de variation, ainsi que des indicateurs de résultats.

TABLEAU I

Comparatif des normes selon les extraits documentaires

Paramètres	EN 374-3	ISO 6529		ASTM F739		ASTM F1407
Cellule						
Méthodes suivies	bilatérale	bilatérale		bilatérale		gravimétrique
Sens de perméation	horizontale	horizontale	verticale	horizontale		verticale
Surface de contact/cm ²	20,42	20,42	4,91	5,06	20,42	47,80
Diamètre d'interface de perméation/mm	51	51	25	25,4	51	78
Capacité de produit chimique/cm ³	44,92	44,92	17,17	12,86	44,92	86,04
Conditions techniques						
Température/°C	23 ± 1	20 - 27 (cellule ± 2°C avant essai)		27 ± 1		variable ± 3
Sensibilité - masse de perméation normalisée	1 µg/(cm ² .min)	0,25/2,5 µg/cm ²		0,1 µg/(cm ² .min)(plus 5min)		à calculer
Flux de perméation pour déterminer le temps de détection du passage (temps de claquage)	1 µg/(cm ² .min)	1/0,1 µg/(cm ² .min)		0,1 µg/(cm ² .min)		/
Milieu collecteur gazeux	l'air sec/l'azote/gaz inerte sec	l'air sec/l'azote/gaz inerte sec		l'air/l'azote/hélium		/
Circuit	ouvert/fermé	ouvert/fermé		ouvert/fermé		ouvert
Débit de milieu collecteur/ renouvellements de volume par minute	5 ± 0,5	5 ± 0,5		> 5,64	> 4,0	/
Débit de milieu collecteur/mL/min	522,50	522,50	74,73	> 100	> 300	/
Durée de test	8 h	≥ 8 h		jusqu'à perméation stable		1 h
Détecteur	adapté au produit chimique	adapté au produit chimique		adapté au produit chimique		balance
Éprouvette (matériau testé)						
Épaisseur	variable	variable		variable		environ 0,02 mm
Diamètre/cm	6,80	NC*		5,10		8,70
Prétraitement	exposé à 23 ± 2°C pendant 24h, l'épaisseur est mesurée conformément à l'ISO 4648	exposé à 21 ± 5°C et à une humidité de (60 ± 10) % pendant 24h ; mesurer l'épaisseur à 0,02 mm et la masse à 1 g		exposé à 27 ± 2°C et à l'humidité de 30 % - 80 % pendant 24 h ; mesurer l'épaisseur à 0,02 mm et la masse par surface		NC

*NC : non spécifique

En noir : paramètres imposés par normes En orange : interprétations des normes

Détermination des facteurs du plan

Les facteurs du plan sont de deux types : quatre facteurs techniques liés aux paramètres initiaux inter-normes et deux facteurs inhérents à la réalisation des tests.

Détermination des facteurs techniques

La comparaison des deux normes ISO 6529 et EN 374-3 indique que certains facteurs techniques possèdent des variations inter- et intra-normatives. La flexibilité laissée aux expérimentateurs dans le positionnement des niveaux des facteurs peut conduire à des différences de résultats et à des risques d'interprétations différentes dans l'évaluation de la résistance du matériau testé. Les quatre facteurs retenus dans cette étude sont :

■ **Facteur A : température.** La température d'essai est une condition technique supposée influencer la perméation. Le domaine de variation inter-normative de la température au cours d'un essai se situe entre 20 et 27°C (variation intra-normative selon EN 374-3 : 23 ± 1°C, variation intra-normative selon ISO 6529 : 20 - 27°C – Cellule ± 2°C avant essai). Le domaine de variation de température retenu dans cette étude est fixé entre 18°C et 29°C.

■ **Facteur B : cellule.** Deux types de cellules coexistent : une cellule de perméation verticale de 25 mm de diamètre et une cellule de perméation horizontale de 51 mm de diamètre.

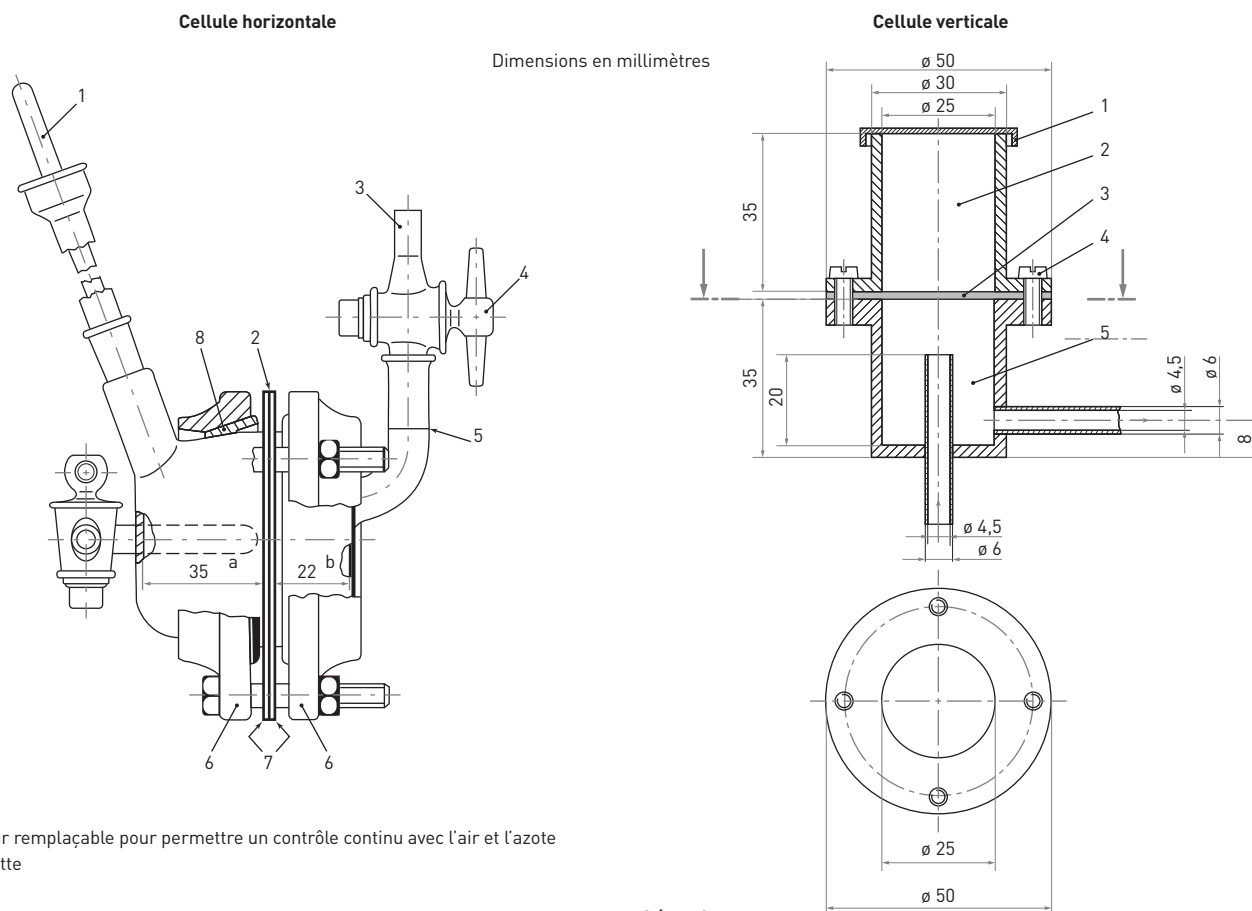
■ **Facteur C : milieu collecteur.** Le milieu collecteur peut être gazeux, liquide ou solide. Cette analyse se limite à l'étude du milieu gazeux. Les deux normes proposent l'air sec ou l'azote sec comme milieu collecteur gazeux.

■ **Facteur D : débit du milieu collecteur.** De précédents travaux ont déjà démontré l'effet important du débit du milieu collecteur sur les résultats [5, 6]. Les deux normes ont établi des amplitudes de débit du milieu collecteur à 522,5 mL/min au maximum et 74,7 mL/min au minimum. L'amplitude retenue dans cette étude est fixée entre 70 mL/min et 550 mL/min.

Les circuits de passage et de collection des flux seront des circuits ouverts.

FIGURE 1

Schéma de cellule de perméation bilatérale



Légende

- 1 Agitateur remplaçable pour permettre un contrôle continu avec l'air et l'azote
- 2 Éprouvette
- 3 Entrée
- 4 Robinet
- 5 Niveau de remplissage
- 6 Compartiment réservoir pour le produit chimique d'essai
- 7 Joints en PTFE (fixation de l'éprouvette)
- 8 Compartiment d'échantillonnage en verre pour le milieu collecteur
(liquide ou air, volume collecteur total = 100 ml)
- a) Cale de retenue de la chambre
- b) Réservoir pour les produits chimiques d'essai

Légende

- 1 Couverture amovible
- 2 Compartiment du liquide
- 3 Matériau d'essai
Surface exposée du matériau d'essai : 4,91 cm²
Volume du compartiment d'écoulement : 17,2 cm³
- 4 Vis
- 5 Compartiment d'écoulement

Détermination des facteurs inhérents

Au-delà des facteurs techniques intrinsèques aux normes, deux facteurs inhérents ont également été pris en compte : le matériau à tester et le solvant utilisé. L'objectif est de comparer l'effet des facteurs techniques sur différents couples solvant - matériau.

Les critères de sélection des couples ont été :

- les différences de propriétés et de nature chimique entre les solvants (en particulier la volatilité) ;
- des facteurs de réponse acceptables au détecteur à photo-ionisation (PID) (Facteur de réponse Fr supérieur à 1) ;
- des temps de claquage des couples compris entre 30 min et 4 h.

Une cinquantaine de solvants parmi les plus utilisés en France a été listée en se référant au document de l'INRS Panorama de l'utilisation des solvants en France [7]. Ensuite, une pré-sélection a été réalisée à l'aide du logiciel ProtecPo développé par l'INRS et l'IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec) et permettant de prédire les performances de matériaux de protection aux solvants. Deux ouvrages [8, 9] ont également été utilisés afin d'estimer le temps de claquage de chaque couple matériau-solvant. Enfin, des essais expérimentaux de perméation ont été réalisés pour vérifier les prévisions et déterminer les choix des couples les mieux adaptées.

En tenant compte des critères énumérés ci-dessus, les deux solvants et les

deux matériaux retenus sont donnés *Tableau II*.

Synthèse des facteurs retenus

L'ensemble des facteurs du plan et leur domaine de variation sont présentés dans le *Tableau III*.

Le plan retenu est un plan factoriel incluant les interactions d'ordre 1, dont le nombre d'expériences a été limité à 31 (sur 64 pour une expérimentation exhaustive). Ainsi, un maximum d'informations sur les facteurs choisis et leurs interactions est obtenu tout en optimisant le nombre d'expériences.

TABLEAU II

Caractéristiques des matériaux et des solvants

a. Caractéristiques des solvants utilisés lors des essais					
Dénomination	Fabricant	Pureté	Fr PID	T°C éb	P sat à 20°C
Acrylate de butyle	ALDRICH	≥ 99 %	1,6+	145	0,54 kPa
Acétate de vinyle	ALDRICH	≥ 99 %	1,2	72,5	11,7 kPa
b. Caractéristiques des matériaux utilisés lors des essais					
Matériau	Fournisseur	Référence		Épaisseur (mm)	
Butyle	Ansell	Chem Tek™ 38-514 Taille 9		0,4 ± 0,003	
Néoprène	MAPA	CHEM-PLY 414320 Taille 10		0,65 ± 0,008	

TABLEAU III

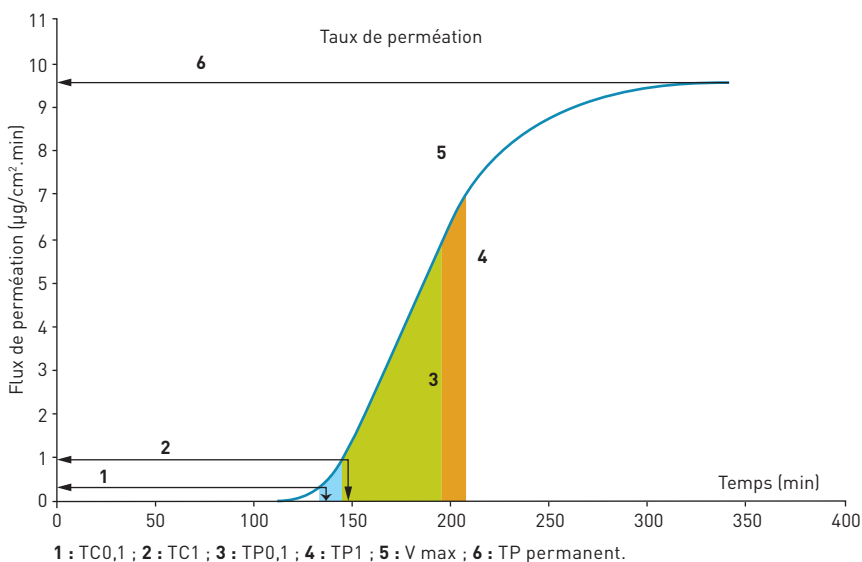
Les facteurs du plan et leurs domaines d'étude

	Facteurs		Modalités/Niveaux des facteurs	
	Dénomination	Variable	Modalité 1 Niveau bas	Modalité 2 Niveau haut
A	Température (°C)	Continue discrétisée	18	29
B	Cellule de perméation	Discrète	Verticale	Horizontale
C	Milieu collecteur	Discrète	Air	Azote
D	Débit du milieu collecteur (mL.min ⁻¹)	Continue discrétisée	70	550
E	Solvants	Discrète	Acétate de vinyle	Acrylate de butyle
F	Matériaux	Discrète	Butyle	Néoprène

*En noir : facteurs techniques *En orange : facteurs inhérents

FIGURE 2

Flux de perméation au cours du temps lors de test de perméation



Détermination des indicateurs de résultats du plan

Les indicateurs du plan comprennent les indicateurs normalisés et des indicateurs complémentaires issus de l'exploitation des courbes de perméation de chaque essai du plan. L'objectif étant de

déterminer des indicateurs qui contiendront le maximum d'information nécessaire à l'évaluation de la résistance des matériaux aux solvants. Ces indicateurs vont subir l'influence de la variation des facteurs au cours des essais du plan. Les résultats exploitables de ces essais sont

issus du suivi de l'évolution de la perméation dans le temps, à partir de la mise en contact du solvant avec le matériau, et traduits sous la forme d'indicateurs de résultats suivants.

■ Indicateurs normalisés 1 et 2 : temps de claquage. Le temps de claquage est le temps nécessaire au solvant pour traverser entièrement le matériau testé. Actuellement, ce temps détermine le niveau de performance des matériaux. Le temps de claquage normalisé est considéré atteint lorsque le flux de perméation mesuré atteint 0,1 µg/(cm².min) ou 1 µg/(cm².min). Deux indicateurs sont ainsi retenus : le temps de claquage normalisé à 0,1 µg/cm²/min (TC_{0,1}) et le temps de claquage normalisé à 1 µg/cm²/min (TC₁).

■ Indicateurs 3 et 4 : taux de perméation cumulée 1 h. Le taux de perméation cumulée 1h est la quantité de produit chimique ayant traversé le matériau durant l'heure suivant l'atteinte du temps de claquage. Deux indicateurs correspondants aux deux temps de claquage à 0,1 µg/cm²/min (TC_{0,1}) et à 1 µg/cm²/min (TC₁) sont retenus : le taux de perméation cumulée pendant une heure après le claquage normalisé à 0,1 µg/cm²/min (TP_{0,1} en µg/cm²) et normalisé à 1 µg/cm²/min (TP₁ en µg/cm²).

■ Indicateur 5 : vitesse maximale. La vitesse maximale d'accroissement de la perméation pendant l'essai (V max en µg/cm²/min²).

■ Indicateur 6 : TP permanent. Le taux de perméation en régime stable (TP permanent en µg/cm²/min).

Ces six indicateurs reflètent de manière relativement complète l'ensemble des informations exploitables des courbes de perméation. En revanche, aucun d'entre eux ne peut expliquer entièrement la résistance des matériaux de protection et encore moins mettre ces informations en cohérence avec la croissance du risque dans le temps d'un contact solvant-matériau. La définition d'un nouvel indicateur intégré a donc été entreprise.

■ Indicateur 7 : temps avant risque de nuisance. Cet indicateur supplémentaire évalue davantage le risque d'exposition à la substance utilisée que la seule résistance d'un matériau puisqu'il propose d'intégrer la toxicité du solvant dans l'évaluation par la notion de DJA (dose journalière

admissible). La DJA représente la quantité d'une substance qu'un individu moyen de 60 kg peut théoriquement ingérer quotidiennement, sans risque pour sa santé. Elle est habituellement exprimée en mg de substance par kg. En se référant aux fiches de données de sécurité des deux solvants, les DJA ne sont pas référencées. Nous avons alors retenu, à titre purement pédagogique, une limite d'exposition cutanée journalière au solvant de $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

La Figure 3 montre que l'intégration des courbes de perméation jusqu'à une quantité de solvant passée (entrant potentiellement en contact avec la peau) de $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ permettant d'obtenir un temps maximum d'utilisation tolérable de la protection avant risque de nuisance. Ce nouvel indicateur, le temps avant risque de nuisance (TN), intègre également la notion de résistance du matériau et la suite de l'étude vérifiera si TN est corrélé aux autres indicateurs.

La synthèse des indicateurs de réponse est présentée Tableau IV.

Réalisation des essais de perméation du plan d'expérience

Protocole de réalisation des essais de perméation

Les tests de perméation sont effectués par les méthodes normalisées de perméation bilatérale. L'éprouvette (échantillon du matériau de protection à tester) tient lieu de séparation entre le compartiment supérieur de la cellule d'essai de perméation contenant le solvant et le compartiment inférieur balayé par le milieu collecteur gazeux. Le détecteur connecté en série à ce flux est un PID ToxiRAE dont la gamme de détection s'étend de 0,1 ppm à 2 000 ppm avec un temps de réponse inférieur à 10 secondes. Les tests de perméation sont effectués dans une enceinte thermostatée.

Le protocole de réalisation de test de perméation est décrit ci-dessous.

■ L'éprouvette est placée dans une enceinte fermée à la température d'essai (18°C ou 29°C) 24 h avant le test, la cellule d'essai est placée dans l'enceinte au moins 30 min avant le début du test.

■ La cellule est connectée avec le flux gazeux, un débitmètre et le détecteur. Le compartiment inférieur est balayé par le flux du milieu collecteur à l'aide d'un régulateur de débit d'une précision de 1 ml/min.

FIGURE 3

Détermination de TN par la courbe de perméation

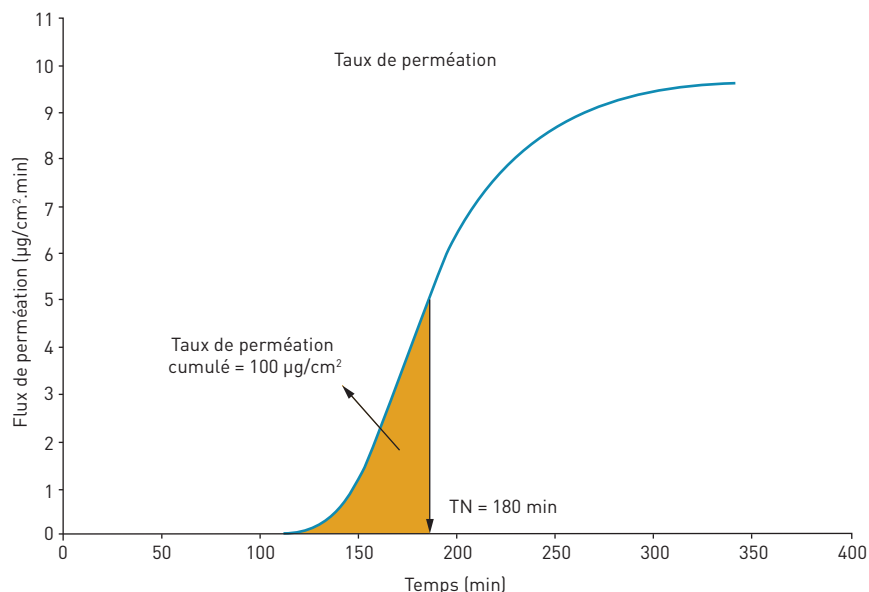


TABLEAU IV

Synthèse des indicateurs de réponse du test de perméation

Nom d'indicateur		Unité	Méthode d'obtention	
Indicateurs normalisés	Indicateur 1	TC0,1	min	Lecture graphique
	Indicateur 2	TC1	min	Lecture graphique
Indicateurs supplémentaires de la résistance de matériau	Indicateur 3	TP0,1	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Intégration numérique
	Indicateur 4	TP1	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Intégration numérique
	Indicateur 5	V max	$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}^2$	Calcul pente de la courbe
	Indicateur 6	TP-permanent	$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$	Lecture graphique
Indicateur d'évaluation du risque	Indicateur 7	TN	min	Intégration numérique

FIGURE 4

Schéma du montage du test de perméation

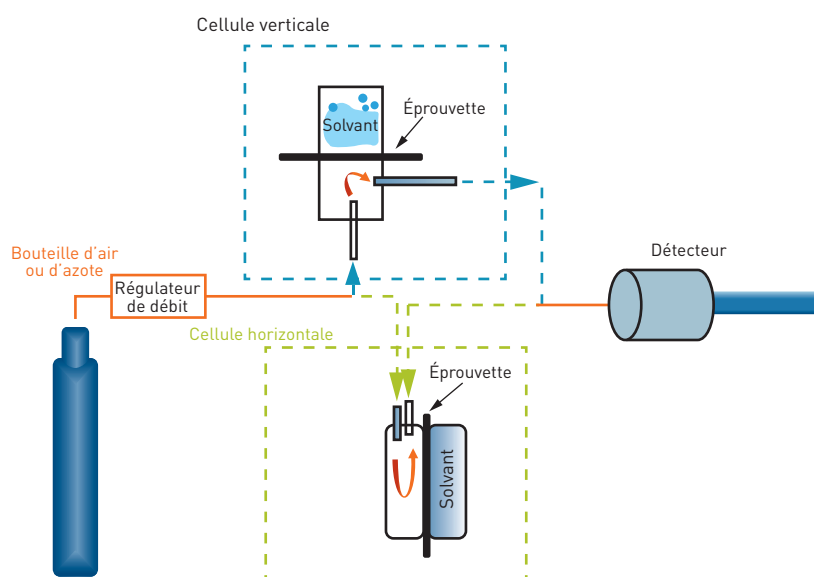


TABLEAU V

Synthèse des essais du plan d'expérience et résultats des indicateurs

Essai	Température °C	Cellule	Milieu collecteur	Débit ml/min	Solvant	Matériaux	TC _{0,1} min	TC ₁ min	TP _{0,1} µg/cm ³	TP ₁ µg/cm ³	Vitesse max µg/cm ³ min ²	TP permanent µg/cm ³ min	TN min
1	29	verticale	air	550	vinyl acétat	néoprène	23,85	24,87	13875,34	14202,99	15,14	324,57	30,25
2	18	verticale	air	70	vinyl acétat	néoprène	44,41	46,32	11709,20	12372,96	10,32	362,17	55,50
3	18	horizontale	air	550	vinyl acétat	néoprène	43,35	45,94	5976,11	6441,05	5,39	179,33	57,63
4	29	horizontale	azote	70	vinyl acétat	néoprène	27,91	29,65	14013,06	14565,35	21,46	314,08	35,75
5	18	verticale	air	550	butylacryl	néoprène	58,63	60,69	6687,52	7120,10	5,20	267,81	68,50
6	29	horizontale	azote	550	butylacryl	butyl	40,11	43,17	3954,99	4242,29	4,35	97,76	50,00
7	29	verticale	azote	550	butylacryl	néoprène	41,11	43,49	6590,62	7068,23	5,98	215,50	53,75
8	18	verticale	air	70	butylacryl	butyl	81,18	84,26	1761,76	1916,09	1,32	65,15	94,75
9	29	verticale	air	550	butylacryl	butyl	40,87	42,38	4444,29	4591,81	5,60	98,37	49,25
10	18	horizontale	azote	550	butylacryl	néoprène	61,91	65,58	2523,53	2808,46	2,18	99,76	78,25
11	18	verticale	azote	550	butylacryl	butyl	77,00	79,52	2583,68	2747,39	2,57	68,88	89,00
12	29	horizontale	air	550	vinyl acétat	butyl	51,99	60,19	666,31	833,47	0,58	22,29	77,50
13	18	verticale	azote	70	vinyl acétat	néoprène	38,68	40,34	14036,02	14736,90	14,28	428,65	50,00
14	18	horizontale	air	550	butylacryl	butyl	68,45	72,42	1155,00	1283,94	0,94	35,90	87,50
15	29	horizontale	azote	70	butylacryl	néoprène	43,81	48,80	1046,93	1201,18	0,72	64,50	65,25
16	29	verticale	azote	70	butylacryl	butyl	42,74	47,04	2422,03	2723,50	2,05	86,34	57,25
17	18	horizontale	air	70	butylacryl	néoprène	74,53	83,46	315,95	414,20	0,21	24,82	108,50
18	29	verticale	azote	550	vinyl acétat	butyl	50,24	57,59	891,03	1097,10	0,81	29,01	75,50
19	29	horizontale	air	550	butylacryl	néoprène	38,18	40,66	6400,50	6844,97	5,89	194,88	49,75
20	29	horizontale	air	70	vinyl acétat	butyl	60,15	66,89	1235,48	1503,04	1,24	46,23	81,00
21	29	horizontale	air	70	butylacryl	butyl	49,36	55,56	588,71	715,11	0,40	40,93	76,75
22	18	horizontale	azote	70	butylacryl	butyl	86,43	97,03	252,44	347,30	0,16	20,05	126,50
23	18	verticale	air	70	vinyl acétat	butyl	126,64	143,15	229,60	434,70	0,26	20,26	169,25
24	29	verticale	air	70	butylacryl	néoprène	41,34	46,80	3034,18	3684,61	2,41	208,14	60,50
25	18	horizontale	azote	550	vinyl acétat	butyl	127,09	149,20	124,92	248,09	0,12	9,63	180,00
26	18	horizontale	air	550	butylacryl	néoprène	66,79	69,56	3218,24	3490,44	2,82	123,34	82,88
27	18	verticale	air	550	vinyl acétat	néoprène	37,17	41,08	7224,62	8035,01	6,98	208,89	49,50
28	18	verticale	air	550	vinyl acétat	butyl	128,40	144,51	174,86	286,43	0,12	10,56	175,00
29	29	verticale	azote	70	vinyl acétat	néoprène	25,35	26,31	21180,12	21698,08	20,23	536,32	32,75
30	29	horizontale	azote	70	vinyl acétat	butyl	49,70	55,33	1185,84	1407,78	1,05	42,14	73,00
31	18	horizontale	azote	70	vinyl acétat	butyl	117,29	131,95	241,65	409,59	0,22	21,75	163,00

■ L'éprouvette est fixée entre le compartiment inférieur et supérieur de la cellule.

■ Le solvant est introduit dans le compartiment supérieur de la cellule : 10 mL de produit chimique dans le cas de la cellule verticale et 60 mL dans le cas de la cellule horizontale.

■ L'ajout du solvant correspond à l'instant $t = 0$ de l'essai. La concentration en solvant détectée par le PID est enregistrée toutes les 15 secondes.

■ L'essai prend fin lorsque la perméation a atteint un régime stable.

■ L'ensemble du montage est alors entièrement démonté et nettoyé.

Le montage de réalisation du test de perméation est représenté *Figure 4*. Selon le positionnement du facteur Cellule de perméation au cours des différents essais, seule l'une des deux cellules présentes simultanément sur le schéma est engagée dans un test.

RÉSULTATS, ANALYSE ET EXPLOITATION

RÉSULTATS GÉNÉRAUX DES ESSAIS DU PLAN

L'ensemble des essais et résultats du plan d'expérience sont présentés dans le *Tableau V*.

ANALYSE GÉNÉRALE DU PLAN D'EXPÉRIENCE

Reproductibilité du plan

La reproductibilité est mesurée en calculant la moyenne des écarts types des résultats obtenus sur 3 répétitions de 6 essais du plan (cf. *Tableau VI*).

Les indicateurs obtenus directement par lecture (les temps de claquage, le taux de perméation permanent) semblent sensiblement plus reproductibles que ceux qui sont obtenus par calcul ou intégration (les taux de perméation cumulée, Vitesse max). Il est à noter que l'indicateur de risque, le temps sans nuisance, présente une bonne reproductibilité.

Sous réserve de la représentativité et de l'exhaustivité des données du plan d'expérience, l'ensemble des exploitations statistiques (valeurs d'effets, modélisations et équations) reflètent des tendances.

TABLEAU VI

Écarts types des essais sélectionnés

Essai	TC _{0,1}	TC _I	TP _{0,1}	TP _I	Vitesse max	TP permanent	TN
3	2 %	3 %	6 %	5 %	4 %	1 %	4 %
15	3 %	1 %	7 %	6 %	6 %	4 %	3 %
18	1 %	2 %	5 %	4 %	6 %	0 %	2 %
21	1 %	1 %	0 %	1 %	1 %	1 %	1 %
23	3 %	0 %	8 %	3 %	2 %	2 %	1 %
26	1 %	1 %	2 %	2 %	2 %	3 %	1 %
Moyennes écarts types	1,8 %	1,3 %	4,7 %	3,5 %	3,5 %	1,8 %	2 %

FIGURE 5

Corrélations des indicateurs

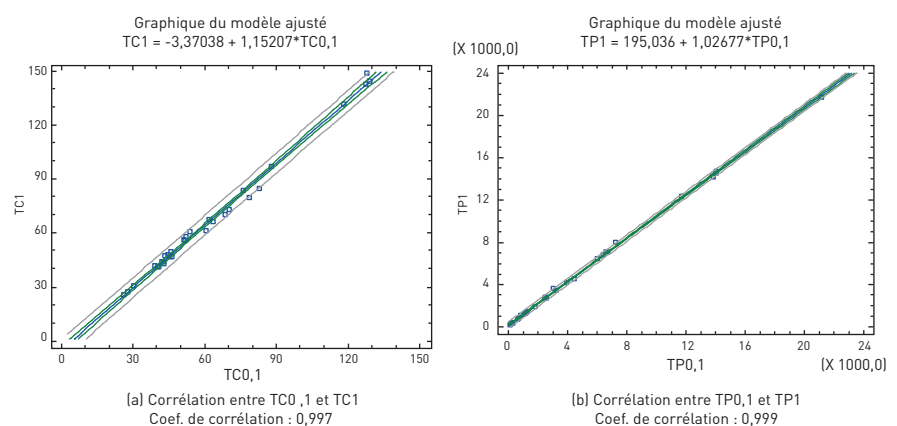
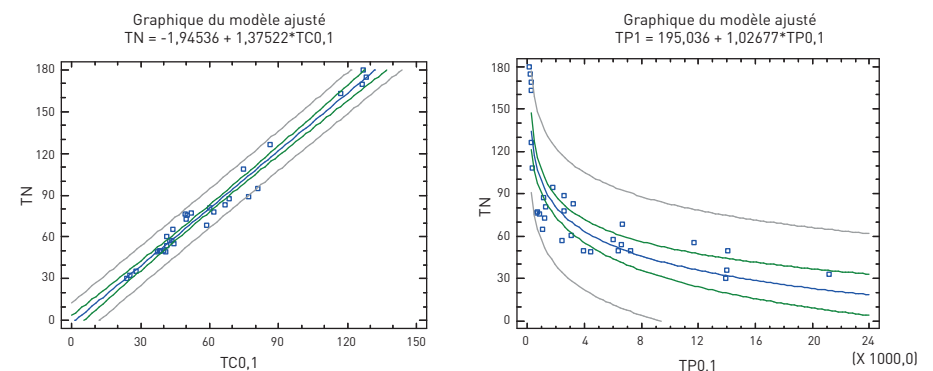


FIGURE 6

Corrélations entre TN et autres indicateurs



Corrélations entre les indicateurs

La *Figure 5* présente les corrélations entre les temps de claquage TC_{0,1} et TC_I, ainsi qu'entre les taux de perméation TP_{0,1} et TP_I, obtenues par une analyse de régression.

La *Figure 5(a)* présente la corrélation entre TC_{0,1} et TC_I. Elle montre que la corrélation entre les deux temps de claquage est linéaire croissante. Cela signifie que, dans le domaine d'étude, TC_{0,1} et TC_I ont la même tendance d'évolution quel que soit le niveau des facteurs expérimentaux. La connaissance de l'un des

deux temps de claquage normalisé permet de prédire la tendance de l'autre temps de claquage par la relation :

$$TC_I = -3,37 + 1,15 \cdot TC_{0,1}$$

Coef de corrélation $R = 0,997$

En conséquence, plus le temps de résistance d'un matériau à un produit chimique augmente, plus l'écart entre les deux temps de claquage TC_{0,1} et TC_I augmente et plus l'interprétation de la résistance peut diverger selon que TC_{0,1} ou TC_I sont retenus comme indicateurs de résistance.

TABLEAU VII

Moyennes et effets des facteurs du plan global

		TCo,1 (min)	TC1 (min)	TPO,1 (µg/cm ²)	TP1 (µg/cm ²)	Vitesse Max (µg/cm ² /min ²)	TP permanent (µg/cm ² /min)	TN (min)
Moyenne		59 ± 4	65 ± 5	4 708 ± 894	5 026 ± 806	4,9 ± 0,9	141 ± 19	79 ± 6
Effets des facteurs isolés	A : Température	- 18	- 20	1 164	1 184	1,6	22	- 23
	B : Cellule	- 1	- 2	1 152	1 207	0,6	42	- 4
	C : Milieu collecteur	- 1	- 1	485	499	0,6	12	- 1
	D : Débit du milieu collecteur	- 2	- 2	179	180	0,3	- 4	- 4
	E : Solvant	3	4	1 705	1 749	2,2	27	5
	F : Matériau	- 16	- 19	3 169	3 306	3,5	92	- 22
Effets des interactions entre les facteurs	AB	2	3	- 102	- 136	- 0,2	- 7	5
	AD	- 1	- 1	166	150	0,3	0	- 1
	BC	- 2	- 2	92	97	- 0,3	5	- 2
	BD	1	1	- 492	- 522	- 0,1	- 20	3
	CD	2	2	- 315	- 306	- 0,2	- 9	2

■ Facteurs significatifs : facteurs ayant des effets supérieurs à l'intervalle de confiance des résultats. Ils sont considérés comme ayant des effets significatifs par l'analyse de la variance (ANOVA)

Une analyse similaire peut être faite pour les taux de perméation cumulée 1 h. La *Figure 5(b)* montre la corrélation entre TPO,1 et TP1. La connaissance d'un taux de claquage peut prédire la tendance de l'autre par la relation :

$$TP1 = 195,03 + 1,03 TPO,1 \quad R = 0,999$$

De la même manière, une corrélation existe entre TN et les 6 autres indicateurs, en particulier avec les temps de claquage normalisé et les taux de perméation cumulée 1 h. La *Figure 6* présente les courbes et équations de corrélation entre TN et TCo,1 et entre TN et TPO,1.

L'indicateur de risque TN semble bien intégrer la notion de résistance du matériau tout en considérant la toxicité du produit chimique testé.

Effets des facteurs généraux sur les indicateurs de résultats

Le *Tableau VII* rassemble les moyennes des 7 indicateurs, l'ensemble des effets des facteurs sur ces indicateurs ainsi que l'effet des interactions des facteurs. Ces analyses de résultats ont été établies à l'aide de STATGRAPHICS, en considérant un modèle statistique d'Interactions d'ordre 2.

L'effet d'un facteur correspond à la variation de la réponse quand il passe du niveau bas (modalité 1) au niveau haut (modalité 2).

Les deux facteurs inhérents au test de perméation influencent évidemment l'ensemble des indicateurs qui varient en fonction de la nature des couples solvant/matériau testés.

Effets sur les indicateurs 1 et 2 : temps de claquage

Le temps de claquage TCo,1 est en moyenne de 59 min. Le temps de claquage TC1 est en moyenne de 65 min. La température est le facteur dominant la variation des temps de claquage TCo,1 et TC1 avec des effets respectifs de - 18 min et - 20 min. Cela signifie que lorsqu'on passe, par exemple, d'une température d'essai de 18°C à 29°C, le temps de claquage détecté à 0,1 µg/cm²/min est relevé 18 min plus tôt. Les effets des trois autres facteurs techniques sont relativement négligeables, soit environ 1 à 2 min de différence en fonction de la nature de la cellule, du milieu collecteur et du débit de milieu collecteur. Aucun effet significatif des interactions des facteurs n'est observé.

Effets sur les indicateurs 3 et 4 : taux de perméation cumulée

Le taux de perméation cumulé 1 h à partir de TCo,1 (TPO,1) est en moyenne de 4708 µg/cm². Le taux de perméation cumulée 1 h à partir de TC1 (TP1) est en moyenne de 5026 µg/cm². La température est à nouveau un facteur dont l'influence est considérable puisque sa variation de 18°C à 29°C augmente le TP-0,1 et le TP1 respectivement de 1164 et 1184 µg/cm². La cellule a également un effet important. Lorsqu'on passe de la cellule horizontale à la cellule verticale, le TPO,1 et TP1 augmentent respectivement de 1152 et 1207 µg/cm². Il n'y a pas d'effet significatif des interactions des facteurs observés.

Effets sur l'indicateur 5 : vitesse max

La vitesse de croissance de perméation maximale est en moyenne de 4,9 µg/cm²/min². La température a une influence importante. Il n'y a pas d'effet significatif des autres facteurs et des interactions.

Effets sur l'indicateur 6 : TP permanent

Avec une moyenne de 141 µg/cm²/min, TP permanent est influencé par la cellule et la température principalement. La cellule est le facteur le plus influent : 42 µg/cm²/min d'augmentation lors de changement de la cellule d'horizontale à verticale. L'effet de la température est également important : 22 µg/cm²/min d'augmentation quand elle passe de 18°C à 29°C. Il n'y a pas d'effet significatif des interactions des facteurs observés.

Effets sur l'indicateur 7 : temps sans risque de nuisance

TN est en moyenne de 79 min. La température est aussi le facteur dominant avec un effet de - 23 min. Les effets de la cellule augmentent légèrement par rapport à ses effets sur les temps de claquage. Comme les indicateurs précédents, aucun effet significatif des interactions des facteurs n'est observé.

TABEAU VIII

Moyennes et effets des facteurs des plans découplés par solvant

	TC _{0,1}		TC ₁		TP _{0,1}		TP ₁		V max		TP perm		TN	
	AB	AV	AB	AV	AB	AV	AB	AV	AB	AV	AB	AV	AB	AV
Moyenne	58 ± 3	61 ± 3	62 ± 3	68 ± 3	2847 ± 613	6575 ± 1368	3116 ± 640	6952 ± 1327	2,6 ± 0,5	7,1 ± 1,7	107 ± 24	178 ± 35	76 ± 5	82 ± 14
A : Température	- 15	- 21	- 16	- 24	711	1 681	768	1 658	0,9	2,2	19	27	- 18	- 31
B : Cellule	0	- 1	- 1	- 1	860	1 362	924	1 382	0,7	0,8	36	39	- 4	1
C : Milieu collecteur	1	- 2	1	- 2	- 161	1 073	- 165	1 077	- 0,2	1,4	- 9	25	1	4
D : Débit du milieu collecteur	- 4	- 1	- 6	0	1405	- 1 137	1 432	- 1 169	1,5	- 1,0	27	- 37	- 10	1
E : Matériau	- 3	- 28	- 3	- 33	701	5 646	795	5 829	0,4	6,3	43	143	- 3	- 42

AB : Acrylate de butyle, AV : Acétate de vinyle

■ Facteurs significatifs : Facteurs ayant des effets supérieurs à l'intervalle de confiance des résultats. Ils sont considérés comme ayant des effets significatifs par l'analyse de la variance (ANOVA)

DISCUSSION

L'exploitation du plan d'expérience montre que les essais sont reproductibles. Les amplitudes de variation de certains indicateurs sont importantes. De fortes corrélations entre TC_{0,1} et TC₁, entre TP_{0,1} et TP₁, entre TN et les six autres indicateurs ont été notées.

Lors de l'analyse des effets, l'interprétation globale des résultats indique que la température à laquelle les essais sont réalisés est le facteur le plus influent. Elle a des effets importants sur les sept indicateurs. Notamment, elle est le seul facteur technique dominant et le seul qui soit significatif sur les temps de claquage et le temps avant nuisance. Il semble aussi que la cellule influence significativement les taux de perméation cumulée et permanent. Simultanément, les effets des facteurs inhérents (solvant et matériau) sont toujours significatifs sur presque tous les indicateurs, ce qui était pour le moins attendu.

Concernant les interactions des facteurs, aucun effet significatif n'est observé. Ces observations sont toutefois à considérer avec précautions dans la mesure où le support de données conduisant à cette analyse est relativement restreint (31 expériences). Ce constat s'applique particulièrement aux interactions entre facteurs.

Contrairement à de précédentes études [5, 6], l'effet du débit du milieu collecteur n'a pas été donné significatif par cet angle d'analyse du plan. Les performances du néoprène et du butyle au contact de l'acétate de vinyle sont

très différentes, tandis que leurs performances de protection face à l'acrylate de butyle sont presque identiques. Il est possible que la différence d'amplitude de variation des indicateurs entre la partie du plan ayant recours à l'acrylate de butyle et celle utilisant l'acétate de vinyle masque des effets complémentaires.

Une seconde approche a donc été entreprise en découplant le plan par solvant pour une analyse plus ciblée.

ANALYSE DÉCOUPLÉE PAR SOLVANT

Cette partie présente comparative-ment les analyses des effets des facteurs dans le cas d'une utilisation d'un solvant peu volatil, l'acrylate de butyle (Teb : 145°C, Pression de vapeur saturante à 20°C : 0,54 kPa), et dans le cas d'un solvant plus volatil, l'acétate de vinyle (Teb : 72,5°C, Pression de vapeur saturante à 20°C : 11,7 kPa).

Chacun des deux nouveaux plans a été recomposé à partir des essais utilisant soit l'acrylate de butyle soit l'acétate de vinyle. Le facteur solvant devient ainsi une constante fixée dans l'analyse des plans. Comme le plan global, les effets des quatre facteurs techniques sont considérés. Dans la mesure où les effets des interactions des facteurs ont été montrés non significatifs par le plan global, seuls les effets des facteurs isolés sont inter-
prétés.

ANALYSE DES EFFETS SUR LES INDICATEURS DE RÉSULTATS

Le *Tableau VIII* présente les effets des facteurs sur les deux plans d'expériences découplés par solvant : l'acrylate de butyle (AB) et l'acétate de vinyle (AV).

Comparativement à l'analyse du plan complet, il n'y a pas de différences significatives des effets des facteurs techniques Température, Cellule et Milieu collecteur ; les tendances restent inchangées.

Les effets du débit du milieu collecteur peuvent devenir significatifs et des effets antagonistes sur TP_{0,1}, TP₁, Vmax, TP perm et TN sont observés entre les deux solvants.

A titre d'exemple, l'augmentation du débit du milieu collecteur de 70 mL/min à 550 mL/min provoque une augmentation de 49 % sur TP_{0,1} (valeur de l'effet : 1 405 µg/cm²) lorsque l'essai est réalisé avec de l'acrylate de butyle ; alors que la même augmentation de débit provoque une diminution de 17 % (valeur de l'effet : - 1 137 µg/cm²) sur TP_{0,1} lorsque l'essai est réalisé avec de l'acétate de vinyle. Cette constatation inattendue pourrait s'expliquer par les différences de volatilité des solvants. Lorsqu'un solvant traverse l'éprouvette, sa quantité entraînée en phase gazeuse par le milieu collecteur est d'autant plus faible qu'il est peu volatil. Lors de l'augmentation de débit du milieu collecteur, l'entraînement en phase gazeuse du solvant est renforcé. Simultanément, l'augmentation de débit dilue davantage le solvant évaporé dans le milieu collecteur. Ces deux phénomènes apportent des influences antagonistes sur le taux de perméation détecté :

TABLEAU IX

Écarts extrêmes de deux indicateurs de résultats par couple solvant-matériau

Couple	Conditions techniques				Résultats	
	Température (°C)	Cellule	Milieu collecteur	Débit du milieu collecteur (mL/min)	TC _{0,1} (min)	TN (min)
Acrylate de butyle/ néoprène	29	Verticale	Air	550	Min : 36	44
	18	Horizontale	Azote	70	Max : 71	101
Acrylate de butyle/ butyle	29	Verticale	Air	550	Min : 38	40
	18	Horizontale	Azote	70	Max : 84	118
Acétate de vinyle/ néoprène	29	Verticale	Azote	550	Min : 18	26
	18	Horizontale	Air	277	Max : 46	59
Acétate de vinyle/ butyle	29	Verticale	Azote	70	Min : 49	69
	18	Horizontale	Air	550	Max : 129	178

le renforcement de l'entraînement du gaz provoque une augmentation du taux de perméation détecté, tandis que la dilution de la concentration du perméant cause une diminution de taux de perméation détecté. Le renforcement de l'entraînement du gaz serait donc l'effet dominant sur le solvant peu volatil, le taux de perméation détecté augmentant avec le débit du milieu collecteur. En revanche, c'est la dilution de la quantité de solvant entraîné qui semble avoir un effet dominant sur le solvant volatil, le taux de perméation détecté diminue avec l'augmentation du débit du milieu collecteur.

Analyse des écarts extrêmes des indicateurs de réponse TC_{0,1} et TN par couple solvant/matériau.

Les équations de régression de TC_{0,1} et TN pour les 4 couples solvant-matériau sont données ci-dessous.

Remarque : les valeurs des facteurs dans ces équations sont définies comme des variables codées de -1 + 1. Exemple : Si Température = 18°C, la valeur codée dans l'équation est -1.

Couple acrylate de butyle/néoprène :
 TC_{0,1} =
 $53,7 - 12,6 \cdot \text{température} - 1,4 \cdot \text{cellule} + 0,01 \cdot \text{milieu collecteur} - 3,2 \cdot \text{débit}$
 TN =
 $72,6 - 15,3 \cdot \text{température} - 3,3 \cdot \text{cellule} + 0,4 \cdot \text{milieu collecteur} - 9,6 \cdot \text{débit}$

Couple acrylate de butyle/butyle :
 TC_{0,1} =
 $60,8 - 17,5 \cdot \text{température} - 0,3 \cdot \text{cellule} + 0,8 \cdot \text{milieu collecteur} - 4,2 \cdot \text{débit}$
 TN =
 $78,9 - 20,6 \cdot \text{température} - 6,3 \cdot \text{cellule} + 1,8 \cdot \text{milieu collecteur} - 9,9 \cdot \text{débit}$

Couple acétate de vinyle/néoprène :
 TC_{0,1} =

$$33,4 - 7,1 \cdot \text{température} - 2,2 \cdot \text{cellule} - 2,9 \cdot \text{milieu collecteur} - 3,2 \cdot \text{débit}$$

TN =
 $43,7 - 9,8 \cdot \text{température} - 3,0 \cdot \text{cellule} - 2,5 \cdot \text{milieu collecteur} - 2,6 \cdot \text{débit}$

Couple acétate de vinyle/butyle :
 TC_{0,1} =

$$88,9 - 36,0 \cdot \text{température} - 0,3 \cdot \text{cellule} - 2,9 \cdot \text{milieu collecteur} + 0,6 \cdot \text{débit}$$

TN =
 $123,9 - 47,9 \cdot \text{température} - 1,6 \cdot \text{cellule} - 1,8 \cdot \text{milieu collecteur} + 3,1 \cdot \text{débit}$

A partir de ces équations de modélisation, les écarts extrêmes des indicateurs de réponses ont été estimés (cf. *Tableau IX*). Ces valeurs extrêmes ont été obtenues par un positionnement optimum dans le domaine d'étude des 4 facteurs techniques pour un couple solvant-matériau donné.

Dans le domaine d'étude, les tendances des écarts extrêmes des résultats pour un même indicateur peuvent être supérieures à des rapports de 2,5 entre les valeurs minimum et maximum. Une différence entre les temps de claquage TC_{0,1} de 1 h 20 min a, par exemple, été estimée entre les deux extrêmes pour des essais sur le couple acétate de vinyle-butyle. A noter que cette analyse ne prend pas en compte les écarts de valeurs entre TC_{0,1} et TC₁, occasionnant des différences supplémentaires d'interprétations de la résistance de protection d'un matériau.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Quatre normes de référence internationale pour mesurer la résistance de protection des matériaux à la perméation des produits chimiques ont été initialement comparées. Un plan d'expérience a été établi en prenant en compte les deux normes qui répondent aux exigences de standardisation européennes et françaises (ISO 6529 et EN 374-3).

Quatre facteurs techniques variant de manière inter- et intra-normatives ont été sélectionnés comme facteurs de ce plan d'expériences : la température d'essai, le type de cellule, la nature du milieu collecteur et le débit du milieu collecteur. Deux facteurs inhérents ont également été considérés : le solvant et le matériau. Les deux solvants retenus, l'acétate de vinyle et l'acrylate de butyle, ont des volatilités relativement différentes et forment avec les deux matériaux, le butyle et le néoprène, quatre couples dont les réponses aux tests de perméation offrent un panel diversifié. Sept indicateurs de résultats ont été retenus pour être interprétés : deux indicateurs normalisés (les temps de claquage normalisés à un flux de perméation de 0,1 µg/cm²/min ou 1 µg/cm²/min), quatre indicateurs supplémentaires de perméation (les taux de perméation cumulés pendant 1 h à partir des temps de claquage à 0,1 µg/cm²/min ou 1 µg/cm²/min, la vitesse maximale de croissance de perméation et le taux de perméation en régime stable) et un nouvel indicateur de risque (le temps sans nuisance).

Ce nouvel indicateur est globalisé. Il évalue la notion de risque pour la santé tout en intégrant l'évaluation de la résistance du matériau par une mise en relation entre le cumul de perméation de la substance au cours du temps et la toxicité de cette substance (dose journalière admissible). Ce temps sans nuisance est un scénario « pire des cas » puisqu'il est supposé que la totalité du produit passé au travers du matériau pénétrera in fine l'organisme.

L'exploitation des essais du plan d'expérience a mis en évidence que le temps sans nuisance était bien corrélé aux six indicateurs de résistance. Le temps sans nuisance peut donc représenter un complément d'information au temps de claquage pour évaluer plus

TABLEAU X

Synthèse des points remarquables et recommandations

Influence des paramètres techniques des normes sur l'évaluation de la résistance des matériaux		
Paramètres techniques	Effets sur les indicateurs de résultats	Recommandations
Température	Forte influence sur tous les indicateurs de résultats de test de perméation : - Diminution de 30 % sur les Temps de claquage et Temps sans nuisance pour une variation de 18 à 29°C - Augmentation de 25 % sur les 4 indicateurs de perméation (TP0,1, TP1, Vitesse max et TP permanent) pour une variation de 18 à 29°C	Une température unique d'essai devrait être tolérée, retenir idéalement une température relativement élevée (ex : 27°C)
Cellule	Pas d'influence sur les Temps de claquage (hypothèse : pas d'influence probable du sens de la perméation) Forte influence sur les 4 indicateurs de perméation (TP0,1, TP1, Vitesse max et TP permanent) et légère influence sur le Temps sans nuisance : - la cellule de perméation horizontale Ø 51 amène un flux de perméation 30 % plus important que la cellule verticale Ø 25	Uniformisation des diamètres des cellules, de préférence à 51 mm
Milieu collecteur	Très peu d'effet	Utilisation d'air comme milieu collecteur à privilégier
Débit du milieu collecteur	Peu d'influence sur les temps de claquage Influence forte et antagoniste selon le solvant sur les indicateurs de perméation : - Augmentation de 40 % de la perméation dans le cas du solvant peu volatil, pour une variation de 70 à 550 ml/min - Diminution de 20 % de la perméation dans le cas du solvant volatil, pour une variation de 70 à 550 ml/min Influence de - 13 % sur Temps sans nuisance pour solvant peu volatil	Utilisation d'un débit important lorsque le solvant est peu volatil, et d'un débit plus faible lorsque le solvant est volatil

Influence des indicateurs de résultat sur l'interprétation de la compatibilité matériau de protection cutanée - Produit chimique		
Indicateurs de résultat	Influence sur l'évaluation de la résistance/du risque/ de la compatibilité	Recommandations
Les Temps de Claquage TC (ou temps de passage)	Corrélation linéaire croissante entre les 2 TC : - Plus les temps de claquage augmentent et plus l'écart entre les temps de claquage normalisés TC0,1 et TC1 augmente (de 1 à 22 min) Les TC ne renseignent pas sur la nature du passage, sur la quantité passée et sur la toxicité	Retenir en priorité TC0,1, l'indicateur le plus draconien Compléter par un indicateur d'évaluation du risque
Le Temps avant risque de Nuisance TN	TN est corrélé aux 6 indicateurs de résistance : - Prise en compte de la quantité de substance passée (entrant potentiellement en contact cutanée) - Prise en compte de la toxicité de la substance par la Dose Journalière Admissible ou par la définition de valeurs seuils	Baser son évaluation sur la complémentarité d'information entre temps de passage de la substance (TC) et temps avant risque de nuisance pour la santé (TN) et leur comparaison : - TC renseigne sur la durée de résistance d'un matériau et jusqu'à l'instant du passage (indicateur de résistance « avant passage ») - TN renseigne sur la durée de travail en sécurité, en tenant compte de la quantité passée (quantité de substance entrant potentiellement en contact cutanée) et de la toxicité des substances passées (indicateur de risque) - la comparaison TN-TC renseigne sur l'évolution de la perméation en relation avec la toxicité

judicieusement la compatibilité d'un matériau avec une substance chimique donnée, le temps de claquage évaluant la durée de port de la protection sans contact et le temps sans nuisance évaluant la durée de port de la protection sans risque pour la santé.

En pratique et dans l'immédiat, il est possible que le temps avant risque de nuisance ne soit pas systématiquement identifiable dans la mesure où les doses journalières admissibles ne sont pas encore connues pour de nombreux produits chimiques. La mise en application de la législation REACH, impli-

quant des étapes d'évaluation des substances mises sur le marché, devrait toutefois apporter de nouvelles données toxicologiques, accessibles par les fiches de données sécurité. A défaut ou à des fins de standardisation, une ou des valeurs seuils préventives pourraient être fixées. L'évaluation du matériau

serait ainsi basée sur la complémentarité et la comparaison du temps de claquage (TC) et du temps sans risque de nuisance (TN), deux indicateurs de même dimension (exemple d'informations exploitables pour l'évaluation : 1. Valeurs de TC et TN prises indépendamment, 2. Ordre d'apparition de TC et TN, 3. Ecart entre TC et TN).

Le temps de claquage détecté à $0,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ ($\text{TC}_{0,1}$) et le temps de claquage détecté à $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ (TC_1) ont une forte corrélation de type linéaire croissante : plus les temps de claquage augmentent et plus leurs écarts augmentent également. TC_1 peut être mesuré entre 1 min et 20 min plus tard que $\text{TC}_{0,1}$ dans le domaine d'étude de ce plan. Pour évaluer le temps de résistance d'une protection, l'adoption de $\text{TC}_{0,1}$ est recommandée.

La synthèse de l'analyse des effets des facteurs est détaillée ci-dessous.

■ Facteur A : température. La température influence fortement tous les indicateurs de résultats, notamment les temps de claquage et le temps avant nuisance. Ses effets sur ces deux indicateurs sont plus importants dans le cas du solvant volatil. En moyenne, une différence de 30 % des résultats des indicateurs engagés est provoquée par une variation de 11°C de la température (18 à 29°C). Il est recommandé d'utiliser une température unique de test, et de préférence relativement élevée.

■ Facteur B : cellule. Le type de cellule n'influence pas les temps de claquage, mais il influence les 4 indicateurs de perméation et, plus légèrement, le temps avant nuisance. La cellule de perméation horizontale amène un flux de perméation plus important que la cellule de perméation verticale, avec une différence de flux de 30 %. Il est donc recommandé d'utiliser la cellule horizontale pour privilégier les conditions qui favorisent une évaluation plus importante de la quantité de substance passée.

■ Facteur C : milieu collecteur. Le milieu collecteur n'a quasiment pas d'effet sur l'évaluation de la résistance et du risque. Toutefois, l'utilisation de l'azote comme milieu collecteur peut poser davantage de difficultés techniques. Pour des considérations pratiques, il est conseillé de privilégier l'air comme milieu collecteur.

■ Facteur D : débit du milieu collecteur. Le débit du milieu collecteur influence peu les temps de claquage, mais largement les taux de perméation. Son effet s'exprime en sens opposé suivant les essais avec l'acétate de vinyle, solvant relativement volatil, et avec l'acrylate de butyle, solvant relativement peu volatil. Avec le solvant volatil, l'augmentation de débit diminue les taux de perméation, tandis qu'avec le solvant peu volatil, la même augmentation de débit conduit à une augmentation des valeurs des indicateurs de perméation. Ce constat devrait toutefois faire l'objet de vérification sur un échantillonnage

plus important de solvants volatils et non volatils. Afin d'obtenir des valeurs minimums de temps avant nuisance (et des valeurs maximums des 4 indicateurs de perméation) pour privilégier la configuration technique qui prend le mieux en compte les risques des utilisateurs de protection individuelle, il serait donc recommandé d'utiliser un débit important lorsque le solvant est peu volatil et d'utiliser un débit plus faible lorsque le solvant est volatil.

Les écarts extrêmes des réponses en fonction des positions des facteurs techniques permises dans le domaine d'étude pour un couple solvant-matériau donné ont été estimés par une analyse de régression. Des rapports de 2 à 3 ont été constatés pour un même indicateur de résultat (temps de claquage $\text{TC}_{0,1}$ ou temps avant nuisance) en fonction du positionnement des facteurs techniques, sans tenir compte des écarts de valeurs entre $\text{TC}_{0,1}$ et TC_1 . Ces écarts estimés induisent un risque d'interprétation différent de la performance des matériaux de protection et appuient la nécessité d'une réflexion sur une harmonisation des normes et un resserrement de leurs variations internes tolérées. L'ensemble des points remarquables et recommandations est synthétisé dans le *Tableau X*.

Reçu le : 10/10/2011

Accepté le : 17/10/2011

BIBLIOGRAPHIE

[1] INRS, http://www.inrs.fr/htm/allergies_en_milieu_professionnel.html, Les allergies en milieu professionnel

[2] NF EN 374-3 : 2004 - Gants de protection contre les produits chimiques et les micro-organismes Partie 3 : Détermination de la résistance à la perméation des produits chimiques

[3] NF EN ISO 6529 : 2001 - Protection contre les produits chimiques - Détermination de la résistance des matériaux utilisés pour la confection des vêtements de protection à la perméation par des liquides et des gaz

[4] Avis de l'Afsset, Rapport d'appui scientifique et technique - Efficacité des combinaisons de protection chimique, Constat de l'efficacité de protection chimique des combinaisons de type 3 et 4 au regard de la perméation - Janvier 2010

[5] ERJA A, MAKELA, SINIKKA VAINIOTALO, KIMMO PELTONEN, Permeation of 70% Isopropyl Alcohol Through Surgical Gloves : Comparison of the Standard Methods ASTM F739 and EN 374, *Ann, Occup, Hyg*, 47(4)(2003) 305-312.

[6] GUNH, A, MELLSTROM, Comparison of chemical permeation data obtained with ASTM and ISO permeation test cells-I, *The ASTM standard test procedure*, *Ann, Occup, Hyg*, 35(2)(1991) 153-166.

[7] TRIOLET J., Panorama de l'utilisation des solvants en France, HST, 2005, 199, ND 2230, 65-97

[8] K. FORSBERG, L.H. KEITH, *Chemical protective clothing Performance Index* (second edition), Wiley-Interscience, 1999

[9] K. FORSBERG, S.Z. MANSDORF, *Quick selection guide to chemical protective clothing* (fifth edition), Wiley-Interscience, 2007