

Polyesters insaturés UP

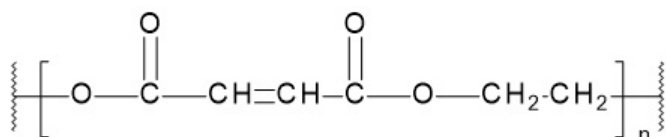
Présentation du polymère

Les polyesters insaturés sont des pré-polymères résultant de la polycondensation d'un diacide insaturé ou de son anhydride (ex : anhydride maléique) sur un diol ou un polyol (ex : propylène glycol). Ce polyester insaturé est mis en solution dans un monomère (en général le styrène) qui sert à la fois de diluant et de réticulant. Le transformateur reçoit le mélange polyester insaturé/monomère et ajoute un système catalytique (amorceur type peroxyde et accélérateur) pour réaliser la réticulation et obtenir un polyester réticulé après sa mise en oeuvre.

Les propriétés de ces résines varient énormément en fonction notamment de la nature des diacides et des polyols. Les résines sont souvent couplées à des charges ou renforts pour en faire des matériaux composites avec de bonnes propriétés mécaniques.

Synthèse

Formule développée n°1



Caractéristiques

Solubilité

Ils sont solubles dans les solvants chlorés, les cétones et les esters.

Stabilité

Ils ont de bonnes propriétés mécaniques jusqu'à 130°C, résistent aux solvants organiques mais sont attaqués par les solvants chlorés, les cétones, les esters, les acides oxydants et les bases.

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Carbonate de calcium
Charges	Craie
Charges	Kaolin calciné
Charges	Silice
Charges	Billes de verre
Charges	Graphites
Charges	Fibres de carbone
Charges	Fibres de verre
Charges	Fibres de polyamides
Charges	Oxydes métalliques
Charges	Sulfate de baryum
Colorants	Pigments organiques
Colorants	Sels de cadmium
Colorants	Sels de cobalt
Colorants	Sels de manganèse
Colorants	Dioxyde de titane
Divers	Benzophénone (stabilisants UV)
Divers	Benzotriazoles 0,1 à 0,2 % (stabilisant UV)
Divers	Hydroquinone

Mise en oeuvre

Utilisation des polymères

Les résines non renforcées servent à faire des revêtements, des laques, des vernis, des mastics, des liants (par exemple dans le béton, pour le faux marbre...).

Les résines renforcées sont utilisées principalement pour la fabrication d'objets moulés et de stratifiés pour les bateaux, les pièces de carrosserie, les cuves ou réservoirs de stockage, les bungalows, les piscines...

Solvants intervenant dans les procédés

Les hydrocarbures chlorés sont utilisés comme solvant de nettoyage.

L'acétone et l'acétate d'éthyle sont utilisés pour faire varier la viscosité des gel coat. Le gel-coat est une résine sans charge, solubilisée dans du styrène, utilisée pour la finition, la protection UV, la protection contre l'humidité...

Procédés mis en oeuvre

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Usinage		En particulier par 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).
Gelcoatage	Température ambiante	Le gel coat est appliqué à la surface du moule par pulvérisation manuelle le plus souvent ou par pulvérisation robotisée ou application manuelle.
Infusion	Température ambiante	Ce procédé utilise un demi moule isolé de l'environnement par une bâche plastique qui permet sa mise sous vide. La résine, additionnée de catalyseurs et d'amorceurs, est transférée et répartie dans le moule grâce au vide préalablement créé.

Moulage par transfert de résine (RTM)	Température ambiante	Le système est sous vide et à pression contrôlée. Les renforts sont soit disposés préalablement aux endroits souhaités dans le moule, soit mélangés à la résine à injecter. Le mélange est transféré au centre ou à la périphérie du moule par le vide.
Enroulement filaire	Température ambiante	Le procédé consiste à pré-impregner de résine un fil de matériau de renfort et à l'enrouler autour du moule de la forme de l'objet à fabriquer.
Injection	Température ambiante	Du tissu de verre est placé dans un moule fermé avant l'injection de la résine.
Pultrusion	Température ambiante	Cette technique s'applique à la production de profilés. Une bande de feutre ou de tissu de verre passe dans un bac de résine puis dans une étuve où elle est successivement mise en forme et durcie.
Moulage au contact	Température ambiante	Dans la plupart des cas, on applique d'abord sur le moule revêtu de l'agent de démoulage, une première couche de gel coat. On y applique ensuite le renfort de verre que l'on imprègne de résine au rouleau, au pistolet ou à la raclette. Le durcissement se fait à froid (avec accélérateur) ou à chaud (en étuve). Ces opérations sont suivies d'un ébullage au rouleau qui permet de compacter le mélange et chasser l'air.
Moulage par projection simultanée	Température ambiante	C'est un procédé qui se fait par pulvérisation (manuelle ou robotisée). La résine et les fibres coupées sont projetées à la surface du moule, compactées puis ébullées. Au préalable, un gel coat peut être appliqué sur le moule.
Compression moulage	100-120	Le BMC (Bulk Moulding Compound) est une technologie de moulage de matériaux composites qui utilise une matière première disponible en "blocs" (fibres courtes et chargées) laquelle est introduite dans des moules chauffants (100-120°C) puis soumise à des pressions de l'ordre de 50-100 bars. Le SMC (Sheet moulding compounds) est un procédé de transformation pour les "préimprégnés". Ils se présentent sous la forme de tissus ou de mats de verre imprégnés de résine catalysée entre deux feuilles de polyéthylène. Ils sont chauffés (125 à 155°C) et pressés entre un moule et un contre moule pour être mis en oeuvre.
Coulée	110-130	Ce procédé permet d'emprisonner toute sorte d'objets, pièces électroniques ou biologiques. On opère avec la résine exempte de solvant autre que le monomère et le plastifiant. Le mélange contient les charges, adjuvants de durcissement et d'éventuels pigments. Le durcissement s'effectue soit à froid en présence d'un accélérateur soit à chaud vers 110-130°C. Cette réaction est toujours exothermique.

Risques chimiques

Risques spécifiques liés au polymère

Totalement polymérisés (procédé nécessitant 24 à 48 heures), les polyesters insaturés ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ambiante, à l'exception du danger dû au dégagement, lors de l'usinage, de poussières d'adjuvants et de produits de dégradation en particulier. Avant durcissement par contre, donc tout au long de la mise en œuvre, les risques sont importants. Ils sont dus principalement :

a) Aux résines polyesters insaturés.

Ces résines sont inflammables. Elles peuvent être à l'origine de certaines sensibilisations de contact notamment si de petites quantités des produits de départ (diacides, diols) y subsistent.

b) Aux monomères.

Les plus couramment utilisés sont le styrène (**FT-2**¹) et le méthacrylate de méthyle (**FT-62**²) qui sont des produits très réactifs, inflammables, susceptibles de former avec l'air des mélanges explosifs. Ils se dégagent au cours de la polymérisation en particulier pendant les premières heures. Le styrène est nocif, irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau. À forte concentration, ses vapeurs peuvent exercer une action dépressive sur le système nerveux central. Il est également classé toxique pour la reproduction de catégorie 2 par le règlement CLP. Le méthacrylate de méthyle est un irritant cutané et respiratoire, il peut être sensibilisant et exercer une action narcotique.

Le méthacrylate de méthyle est suspecté d'être la cause de réactions allergiques fortes (**œdème de Quincke**³). Parmi les composés « allyle » parfois utilisés, le phtalate de diallyle et le cyanurate de triallyle sont considérés comme nocifs par ingestion.

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_2

² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_62

³ http://fr.wikipedia.org/wiki/%C5%92d%C3%A8me_de_Quincke

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 "Catalyseurs, initiateurs, inhibiteurs et accélérateurs" du document " **Les additifs**"⁴.

⁴ http://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_11-1/3%20Additifs%20avril%202019.pdf

d) Aux accélérateurs.

Les sels de cobalt, notamment le naphtéate couramment utilisé, peuvent avoir une action sensibilisante.

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

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.

b) En cas de pyrolyse ou de combustion.

Les produits qui se dégagent lors de la combustion sont , :

— Le dioxyde de carbone (FT-238⁵), le monoxyde de carbone (FT-47⁶), et des hydrocarbures divers ;

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

⁶ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

— les acides chlorhydrique (FT-13⁷) et bromhydrique (FT-311⁸) corrosifs, et autres dérivés dans le cas des produits ignifugés respectivement avec des retardateurs de flamme chlorés ou bromés.

⁷ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_13

⁸ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_311

Risques en cas d'incendie / explosion

Descriptif :

Il est impératif de ne jamais mettre en contact le catalyseur et l'accélérateur avant leur introduction dans le mélange, sinon la décomposition immédiate du catalyseur se fait d'une manière explosive. Les polyesters réticulés après durcissement peuvent brûler.

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, FT-198⁹, notamment).

⁹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_198

Il faut noter alors la plus grande toxicité des fumées (présence d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, etc.) lorsque l'incendie se déclenche malgré la présence des ignifugeants ou en cas de pyrolyse sans air (feux qui couvent).

Risques associés aux additifs

Kaolin calciné :

Le kaolin est susceptible de contenir des quantités variables de silice cristalline, pouvant provoquer la silicose et jouant également un rôle certain dans le développement de cancers pulmonaires.

Silice :

La silice amorphe n'a pas d'effet spécifique sur la santé. En revanche la silice cristalline peut provoquer la silicose et joue également un rôle certain dans le développement de cancers pulmonaires.

Fibres de verre :

Danger d'irritation de la peau et des voies respiratoires, notamment au moment de leur incorporation dans les résines.

Sels de cobalt :

L'exposition chronique au cobalt en milieu professionnel peut être à l'origine de pathologies respiratoires (asthme, altérations fonctionnelles respiratoires, maladie des métaux durs) et cutanées (dermatite de contact allergique).

FT-128

Dioxyde de titane :

Le dioxyde de titane sous la forme d'une poudre contenant 1% pilus de particules d'un diamètre inférieur ou égal à 10µm est classé cancérogène de catégorie 2 par le règlement CLP. Selon le CIRC il est classé comme cancérogène possible pour l'homme (groupe 2B).

FT-291

Benzophénone (stabilisants UV) :

Légèrement irritante

Hydroquinone :

Elle est classée comme cancérogène et mutagène catégorie 2. Elle est nocive en cas d'ingestion, elle peut provoquer des allergies et des lésions oculaires graves.

FT-159

Bibliographie générale

- 1 | Plastiques et composites, Techniques de l'Ingénieur, T1100
- 2 | CARREGA M. - Aide mémoire. Matières plastiques. Dunod 2 ed., 2009. 247 p.
- 3 | TROTIGNON JP, VERDU J, DOBRACZYNSKI A, PIPERAUD M. Matières plastiques. Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation. Nathan 2 éd., 2006. 231 p.
- 4 | KRAWCZAK P, VILLOUTREIX G, Agassant JF, Binétruy C, Lacrampe MF. - Plastiques et composites - Avant-propos Techniques de l'Ingénieur, AM15, 2003. 4 p.
- 5 | REYNE M. - L'activité matières plastiques et composites en France. Extrait de : Pratique des plastiques et composites. Choix, contrôle, production, qualité. Dunod, 2003, pp.

- 6 | HEARN D. - Moulage des composites par projection simultanée. Techniques de l'Ingénieur, AM3723, 2012. 13 p.
- 7 | Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. Librairie du BIT, 2000. mult. p.
- 8 | HARRIS RL, BINGHAM E, CORHSEN B, POWELL CH. - Patty's industrial hygiene and toxicology. CD-ROM. John Wiley and Sons, 5e édition, 2005. mult. p.
- 9 | - Fiches toxicologiques, INRS. Disponible sur www.inrs.fr.
- 10 | HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Company, 1982. 191 p.
- 11 | VOVELLE C, DELFAU JL. - Combustion des plastiques. Techniques de l'Ingénieur, AM3170, 2007. 25 p.
- 12 | Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- 13 | Polyesters stratifiés. INRS, ED665, 2014.
- 14 | Réduction des expositions au styrène dans la mise en oeuvre du polyester stratifié - Recommandation CNAM R.500, 2018.
- 15 | Styrène et polyester stratifié : niveau d'exposition et actions de prévention - Hygiène et sécurité du travail, n°238 - mars 2015 - P40 à 47.
- 16 | Polyesters insaturés UP, Technique de l'ingénieur, AM 3 445 - 2004
- 17 | Produits de dégradation thermique des matières plastiques. INRS, ND2097, Hygiène et sécurité du travail - n°174, 1er trimestre 1999.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
Polyesters insaturés V-01	Décembre 2023	Création