

Risques et mesures générales de prévention [1,2]

CONTENU

Résines et mélanges prêts à l'emploi	2
Risques au cours de la mise en œuvre	3
Dangers des poussières par inhalation et contact cutané	3
Explosivité des poussières	4
Electricité statique.....	4
Produits dégagés sous l'action de la chaleur [8-11].....	5
Combustibilité des matières plastiques [7,12-14].....	6
Mesures préventives [2,14].....	7
Bibliographie	9
Auteurs	10

RESINES ET MELANGES PRETS A L'EMPLOI

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

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

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

- a. Des composés macromoléculaires, à grande longueur de chaîne, stables dans un domaine de températures et de conditions chimiques ;
- b. Des adjuvants ou des composants auxiliaires. Certains, en particulier les stabilisants, les plastifiants, les lubrifiants, conservent une activité, plus ou moins masquée, à la surface de la matière plastique ;
- c. Des oligomères ou polymères à chaîne courte possédant des fonctions chimiques libres et des monomères ou produits de départ.

Dans les thermoplastiques correctement synthétisés et transformés, les oligomères et monomères (chlorure de vinyle, acrylonitrile...) se trouvent en très faible quantité, quelques ppm (parties par million) ou ppb (parties par billion).

Mais ils peuvent être présents en quantité plus ou moins importantes, si un produit est mal polymérisé, si le mélange initial est mal dosé ou si l'excès, souvent nécessaire, du monomère reste inclus dans le polymère. Pour les thermoplastiques, ce phénomène est négligeable.

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

C'est aussi le cas de certaines colles, laques ou peintures qui sont à base de résines à faibles masses molaires.

La présence de monomères ou oligomères confère à tous ces produits des propriétés parfois toxiques, souvent irritantes ou sensibilisantes pour la peau [3,4] et les voies respiratoires (qui seront développées dans chaque monographie). Il faut en éviter le contact cutané et l'inhalation, manipuler sous hottes d'aspiration et avec le matériel de protection individuelle approprié [5].

RISQUES AU COURS DE LA MISE EN ŒUVRE

Nous passerons volontairement sous silence les dangers mécaniques ou physiques propres aux machines ou aux matériels de transformation et d'usinage, pour n'évoquer que les dangers provoqués par les poussières et le dégagement de produits volatils toxiques.

DANGERS DES POUSSIÈRES PAR INHALATION ET CONTACT CUTANÉ

Le mélangeage et le broyage des polymères ou mélanges de polymères avec leurs adjuvants et les charges en particulier ainsi que de nombreuses opérations d'usinage libèrent des quantités plus ou moins importantes de poussières. Celles-ci peuvent être toxiques, irritantes ou sensibilisantes¹. Même si ce sont des poussières inertes, c'est-à-dire sans toxicité spécifique, elles sont dangereuses car elles peuvent contenir des particules extrêmement fines (de 1 à 10 microns), qui agissent sur l'appareil pulmonaire par effet de surcharge. Ces fines particules se répandent dans l'atmosphère, pénètrent les vêtements et les voies respiratoires. Il est extrêmement difficile d'en éviter le contact même avec les vêtements de protection les mieux conçus. Le moyen de prévention le plus efficace est le captage des poussières à leur source d'émission [6].

¹ Se reporter au chapitre des généralités relatif à la toxicité des composants auxiliaires des résines.

EXPLOSIVITE DES POUSSIÈRES

D'autre part, les poussières de matières plastiques, toutes plus ou moins combustibles peuvent former en mélange avec l'air, dans certaines conditions, des aérosols explosifs ou déflagrants. Le danger dû à ces mélanges explosifs est plus élevé dans les appareils fermés que dans l'atmosphère d'un atelier de transformation.

Les moyens de prévenir ce risque consistent à :

- ◆ Aspirer les poussières notamment au-dessus des mélangeurs, broyeurs et malaxeurs et à toutes sources d'émission ;
- ◆ Eviter l'accumulation de dépôts de poussières par des nettoyages fréquents par aspiration ;
- ◆ Supprimer les sources d'inflammation possibles (éviter notamment la formation d'étincelles d'origine mécanique ou électrique) ;
- ◆ Ecouler les charges d'électricité statique (l'interconnexion des éléments métalliques au conducteur, bien que nécessaire n'est pas toujours suffisante) ;
- ◆ Travailler sous atmosphère inerte, azote par exemple, dans des appareils clos ;
- ◆ Installer dans les enceintes fermées des dispositifs de suppression des explosions par extincteurs déclenchés.

Le danger d'explosion dû aux poussières de polymères ne sera pas repris, sauf cas particuliers, dans le paragraphe « Risques » de chaque monographie car il existe à un degré plus ou moins important pour toutes les matières plastiques [7].

ELECTRICITE STATIQUE

Toute matière plastique étant isolante (conductibilité électrique très faible) peut se charger d'électricité statique par frottement, malaxage, séparation. Les quantités accumulées peuvent être importantes lorsqu'un condensateur est constitué (deux éléments conducteurs, généralement métalliques, séparés par un diélectrique air ou isolant).

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

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

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

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

PRODUITS DEGAGES SOUS L'ACTION DE LA CHALEUR [8-11]

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

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

Ces phénomènes sont de moins en moins fréquents dus à l'optimisation des processus et à l'intérêt des fabricants de ne pas dégrader leur produits.

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

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

Pour chaque famille de polymères, des précisions sont apportées dans les fiches « polymères » sur la nature des produits dégagés sous l'action de la chaleur au cours de la mise en œuvre. Indépendamment des proportions de chaque constituant, les quantités totales des mélanges gazeux formés lors de la transformation augmentent généralement avec la température (qui varie selon le polymère et la technique envisagée). Ces quantités peuvent être inexistantes ou minimales aux températures les plus basses de transformation et devenir notables ou même importantes aux températures les plus élevées.

Dans les différentes fiches « polymères » les liens vers la Fiche Toxicologique et la Fiche Metropol sont donnés pour chaque constituant volatil pur, sans tenir compte de sa proportion dans le mélange gazeux qui se dégage lors de la mise en œuvre. Par exemple les vapeurs d'acide chlorhydrique sont le plus souvent indiquées « corrosives » ; elles peuvent toutefois n'entraîner que des effets irritants si elles se trouvent mélangées en faible pourcentage avec des gaz non dangereux.

Globalement aujourd'hui, on définit un ensemble de produits volatils par le terme COV (composés organiques volatils). Que ce soit lors de la mise en œuvre ou lors de son utilisation, une matière est susceptible d'émettre des composés organiques volatils dangereux pour l'homme et l'environnement. Des mesures spécifiques du taux de COV sont aujourd'hui demandées dans les ateliers de transformation ou sur les produits finis avant

leur mise sur le marché. Ces contraintes sont associées à la réglementation en charge de l'environnement et ne seront pas développées dans ce document.

LES MATIERES PLASTIQUES ET L'INCENDIE

COMBUSTIBILITE DES MATIERES PLASTIQUES [7,12-14]

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

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

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

- ◆ Diminution rapide des propriétés mécaniques ; et passage à l'état fondu avec écoulement ;
- ◆ Dégagement de fumées et de suies ;
- ◆ Dégagement de gaz toxiques et parfois corrosifs ;
- ◆ Diminution de la concentration en oxygène de l'air des locaux ;
- ◆ Montée très rapide de la température ambiante ;
- ◆ Vitesse de la propagation et hauteur des flammes ;
- ◆ Formation de gouttes ou même de ruissellements brûlants ou enflammés.

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

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

- ◆ L'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique, la vapeur d'eau ;
- ◆ Le méthane et les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques.

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

- ◆ D'acide chlorhydrique et d'hydrocarbures chlorés dans les cas de polymères chlorés ;
- ◆ De composés fluorés et d'acide fluorhydrique pour les polymères fluorés ;

- ◆ D'ammoniac, de nitriles, de cyanogène, d'acide cyanhydrique et d'oxydes d'azote pour les polymères azotés (polyamides, polyuréthanes, polyacrylonitrile, aminoplastes...);
- ◆ D'anhydride sulfureux et d'hydrogène sulfuré pour les polysulfones et le polysulfure de phénylène.

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

De nombreux auteurs [**Erreur ! Signet non défini.**,15-18] citent ces composés et indiquent leurs effets toxiques sur l'homme.

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

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

L'oxyde de carbone est souvent le toxique majeur. Mais le danger supplémentaire apporté par les autres gaz de dégradation est loin d'être négligeable² [19].

MESURES PREVENTIVES [2,14]

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

Dans un atelier, les sources d'ignition sont très nombreuses : moteurs électriques, moteurs à combustion interne, câblages, chalumeaux, dispositifs de chauffe, fours, étuves, etc. A titre accidentel, le briquet ou les cigarettes allumées représentent une source d'ignition.

De plus, les plastiques sont souvent sensibles aux phénomènes d'électricité statique, qui présentent un réel danger. Les fines particules et poussières de matières plastiques en suspension dans l'atmosphère sont susceptibles de s'enflammer spontanément et quelquefois, de provoquer une explosion dans certaines conditions.

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

1° Installations suffisamment vastes, aérées, propres, bien tenues et ordonnées. Ateliers construits en matériaux incombustibles – murs coupe-feu. Structures porteuses du bâtiment et de la charpente stable au feu ; la stabilité au feu est caractérisée par le temps entraînant

² On pourra trouver dans les monographies des précisions sur la nature des produits de décomposition. Mais aucune indication de quantité ne peut être fournie. Quelques informations sur les effets nocifs de ces produits à l'état pur sont également données dans les monographies et le tableau en fin de volume.

la ruine de l'élément soumis à un programme thermique normalisé (arrêté du 5 janvier 1959 du ministère de l'Intérieur).

2° Bonne ventilation des ateliers. Si la ventilation est satisfaisante pour prévenir le risque d'intoxication (limiter la présence de polluant à une valeur minimale, inférieure à la valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP)), elle sera en général suffisante pour pallier le risque d'incendie. Dans les cas particuliers des locaux de stockage et de ceux qui ne nécessitent pas la présence de personnel, la ventilation devra être calculée pour que les vapeurs de solvants soient à une concentration au moins inférieure au $\frac{1}{4}$ de la limite inférieure d'inflammabilité. Elle doit se faire de préférence par extraction, l'emplacement des bouches d'extraction devant tenir compte de la densité du mélange air-vapeur à la température d'émission.

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

4° Rationaliser et gérer le stockage. Limiter la hauteur de stockage. Aménagement de cuvettes de rétention lorsque des liquides inflammables sont utilisés. Contrôle permanent des stocks de matières, celui des mousses plastiques en particulier.

5° Élimination des déchets des ateliers (matières plastiques, solvants, lubrifiants, torchons souillés).

6° Installation et équipements électriques bien entretenus et appropriés à la nature du risque. Vérification de l'état d'isolement des conducteurs et des appareils électriques ainsi que l'absence de résistances - de liaison ou de contact - anormalement élevées qui peuvent causer des échauffements dangereux.

7° Réparation des installations et nettoyage immédiat des locaux en cas de fuite d'huile dans les ateliers. Protection contre les risques de détérioration mécanique des flexibles de fluides hydrauliques.

8° Issues de secours dégagées et libres.

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

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

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

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

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

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Matières plastiques. Généralités. Cahiers de médecine interprofessionnelle. 1983, vol. 23, n° 91, pp. 5
- [2] Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. Librairie du BIT, 2000. mult. p.
- [3] LACHAPELLE JM. - Eczémas professionnels. Revue du praticien. 1998, vol. 48, n° 9, pp. 963-966
- [4] RAISON-PEYRON N. - Le diagnostic des eczémas professionnels. Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique. 2006, vol. 46, n° 1 (supp.), pp. S45-S50
- [5] 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.
- [6] Les mélanges explosifs 2 Poussières combustibles, INRS. ED 944.
- [7] HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Company, 1982. 191 p.
- [8] MERCIER J-P, MARECHAL E. - Chimie des polymères. Synthèse, réactions, dégradations. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. 466 p.
- [9] LAFON D, GARNIER R. - Toxicité des produits de dégradation thermique des matières plastiques. Encyclopédie médico-chirurgicale. Toxicologie, pathologie professionnelle 16-541-C-10 Elsevier Masson, 2008. 12 p.
- [10] FORREST MJ, JOLLY AM, HOLDING SR, RICHARDS SJ. - Emissions from processing thermoplastics. Annals of Occupational Hygiene. 1995, vol. 39, n° 1, pp. 35-53.
- [11] ARFI C, C. R-L, RENACCO E, PASTOR J. - Gaseous toxic emission from plastic materials during their thermal decomposition. Extrait de: Geosciences and water resources : environmental data modeling. 1997, pp. 125-135.
- [12] Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- [13] VOVELLE C, DELFAU JL. - Combustion des plastiques. Techniques de l'Ingénieur, AM3170, 2007. 25 p.
- [14] NANCEY de S. - Matériaux de synthèse et sécurité incendie. Les règles de mise en oeuvre et de maintenance. Maintenance et entreprise. 1996, vol. n° 491, pp. 42-45
- [15] Influence de la masse volumique sur la toxicité du polystyrène expansé soumis à une dégradation thermique. Préventive Sécurité. 1996, vol. n° 28, pp. 81-87
- [16] AZIZ HM, SAAD A. - Cardiorespiratory effects of occupational exposure to polyurethane thermal degradation products. 2005, vol. 11, n° 3, pp. 169-177
- [17] CZECH P, PETECH R. - Thermal degradation of poly(alkyl methacrylates). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010, vol. 101, n° 1, pp. 309-313
- [18] SIMS J, ELLWOOD PA, TAYLOR HJ. - Polluants from laser cutting and hot gas welding of plastics. Annals of Occupational Hygiene. 1993, vol. 37, n° 6, pp. 665-672 665-72.

[19] Fiches toxicologiques, INRS. Disponible sur www.inrs.fr

AUTEURS

M. Guillemot et C. Patrascu

INRS, Métrologie des polluants, Expertise et conseils techniques, (metropol@inrs.fr)