

Les additifs [1-3]

TABLE DES MATIERES

Introduction	3
Plastifiants [4]	4
Plastifiants primaires	4
Les phtalates.....	4
Les adipates et les sébaçates	4
Les huiles époxydées (de lin et de soja).....	4
Les plastifiants polyesters	5
Les phosphates.....	5
Les glycols et leurs dérivés	5
Plastifiants secondaires	5
Les dérivés organiques chlorés.....	5
Les dérivés de l'acide toluènesulfonique	5
Charges et renforts [2,3]	6
Pigments et colorants	7
Solvants [5-7]	8
Hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylènes ...).....	9
Hydrocarbures halogénés	10
Cétones	10
Alcools.....	10
Esters.....	10
Ethers de glycols ou cellosolves	11
Autres solvants très utilisés	11
Catalyseurs, initiateurs et accélérateurs [1,5]	11
Risques d'incendie et d'explosion	12
Stockage	12
Manipulation	13
Effets sur la santé.....	13
Durcisseurs (réticulants) [2,3,5]	14
Anhydrides.....	14
Amines aromatiques	14
Amines aliphatiques.....	14
Stabilisants et anti-oxydants [2,5]	15
Stabilisants thermiques	15
Sels métalliques d'acides gras et autres acides organiques.....	15
Stabilisants « lumière »	15
Anti-oxydants	16
Ignifugeants ou retardateurs de combustion [9-11]	16
Retardateurs de flamme inorganiques et synergistes	17
Hydroxyde d'aluminium.....	17
Hydroxyde de magnésium.....	17
Polyphosphate d'ammonium (APP).....	17

Borate de zinc.....	17
Hydroxystannate et stannate de zinc (ZHS et ZS)	17
Retardateurs de flamme organophosphorés.....	18
Phosphate de triéthyl.....	18
Phosphate d'aryle.....	18
Retardateurs de flamme phosphorés contenant des halogènes.....	18
Retardateurs de flamme de type réactif.....	18
Retardateurs de flamme organiques azotés	18
Systèmes intumescents.....	19
Retardateurs de flamme organophosphorés.....	19
Autres adjuvants [15,5,7].....	20
Lubrifiants.....	20
Anti-statiques	20
Fongicides.....	20
Porogènes ou agents gonflants	21
Bibliographie	21
Auteurs	22

INTRODUCTION

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

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

Suivant les cas, on ajoute généralement :

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

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

Leur importance respective dans les polymères ou mélanges polymères est très variable, suivant la nature du composant auxiliaire et le polymère ou mélange polymère

considérés. Leur concentration peut aller de quelques ‰ à plus de 100 % de la masse du polymère ou mélange polymère de base.

PLASTIFIANTS [4]

Le plastifiant est défini dans la norme ISO 472 (1988) comme suit : substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un plastique, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité.

Les plastifiants sont des composés généralement liquides, polymérisés ou non, de faible masse molaire (200 à 400 g/mol.). Ils peuvent entrer à plus de 100 % en masse de polymère dans la composition d'une matière plastique. Ils modifient les propriétés rhéologiques du polymère ou mélange de polymères, améliorent la mise en œuvre, permettent d'améliorer la souplesse du produit fini, sa tenue aux chocs et aux basses températures.

Les molécules du plastifiant agissent en affaiblissant localement les forces de cohésion intermoléculaires et rendent ainsi possible le déplacement de segments de chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres, ce qui a pour effet de diminuer la rigidité de l'édifice moléculaire. Il est matériellement impossible de les passer tous en revue. Nous nous contenterons d'énumérer les familles de produits les plus utilisés, en distinguant *plastifiants primaires* et *plastifiants secondaires*, utilisés en association avec les premiers pour en modifier les propriétés et diminuer les prix de revient.

PLASTIFIANTS PRIMAIRES

Les phtalates

Ce sont des plastifiants très utilisés pour les polymères ou mélanges polymères polyvinyliques et cellulosiques. En fonction de leur structure chimique ils peuvent être classés CMR ou toxiques jusqu'à sans effet spécifique sur la santé humaine.

Les adipates et les sébaçates

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

Les huiles époxydées (de lin et de soja)

Ce sont à la fois de bons plastifiants et des stabilisants thermiques des résines PVC, elles sont utilisées aussi comme plastifiant secondaire. Certaines sont utilisées pour les jouets ou l'emballage alimentaire. Elles sont parfois allergisantes.

Les plastifiants polyesters

Ces plastifiants polymères : polysuccinate, polyadipate et polysébaçate d'éthylène glycol sont de différentes masses molaires. Les plastifiants à hautes masses molaires présentent l'avantage d'être peu nocifs, de ne pas migrer, ni exsuder et confèrent également une résistance à la température et aux solvants du polymère ou mélange de polymères.

Les phosphates

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

Les glycols et leurs dérivés

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

Parmi leurs dérivés, certains éthers d'éthylène glycol sont toxiques ou CMR (voir ED4222).

PLASTIFIANTS SECONDAIRES

Les dérivés organiques chlorés

On les appelle aussi « extendeurs » car ce sont des produits peu compatibles avec les polymères ou les mélanges de polymères, qui ne peuvent être introduits qu'en quantité limitée dans les plastifiants « primaires », de façon à en abaisser le prix et à réduire l'inflammabilité. Ils étaient autrefois utilisés comme anti choc.

Les paraffines chlorées, très peu volatiles, sont très faiblement nocives. Certaines peuvent avoir un effet légèrement irritant. Elles étaient autrefois utilisées comme anti choc.

Les dérivés de l'acide toluènesulfonique

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

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

CHARGES ET RENFORTS [2,3]

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

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

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

Les **charges fibreuses** donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymère, ce qui explique leur rôle renforçant. On obtient ainsi une amélioration du module d'Young (résistance en traction) sans perdre trop en tenue aux chocs. Toutefois, ces produits peuvent entraîner une anisotropie¹ des propriétés mécaniques du matériau à cause de leur orientation dans le flux de matière en extrusion ou injection. Les charges fibreuses les plus couramment employées dans les matières plastiques sont : les fibres de cellulose (chanvre, jute, ramie, coton et rayonne), certaines fibres synthétiques (polyester, polyamide...) et surtout les fibres de verre (les fibres d'amiante utilisées par le passé sont interdites en France depuis janvier 1997 et plus utilisées depuis encore plus longtemps).

D'autres charges de renfort à haute performance sont utilisées pour des matériaux « haute performance », mais en raison de leur coût élevé, leur emploi reste limité à des applications bien spécifiques, dans l'industrie aérospatiale, aéronautique, automobile notamment. Il s'agit de fibres de carbone, de basalte, d'aramide, de bore, de fibres monocristallines de métaux appelées « whiskers ». Des microbilles de verre vides, incorporées dans un polymère augmentent considérablement la résistance du matériau aux chocs, mais leur emploi n'est pas encore industriel.

De fines particules (taille inférieure à 100 nm) appelées « nanoparticules », de métaux, oxyde de métaux, carbone et autres matériaux peuvent, à très faible pourcentage, incorporées dans les polymères ou mélanges de polymères, modifier les propriétés thermiques, électriques, physiques etc. Une évolution de ces nanoparticules est les

¹Anisotropie : Variation des propriétés suivant la direction

nanotubes de carbone. Des problématiques toxicologiques et environnementales limitent pour le moment leur développement.

Incorporées dans la matière plastique, la plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas. Les dangers qu'elles présentent apparaissent au moment de leur incorporation dans le polymère ou mélange de polymères, ou lors d'opérations d'usinage : dangers découlant, soit de l'inhalation des poussières dégagées (silice, talc, oxydes de métaux, (les fibres d'amiante utilisées par le passé sont interdites en France depuis janvier 1997) etc.), soit du contact direct avec l'épiderme (fibres de verre, fibres de bois, etc.).

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

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

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

Les *fibres de verre* sont particulièrement irritantes pour les voies respiratoires et la peau. Actuellement, leur diamètre est supérieur à 7 microns ; elles ne pénètrent donc pas dans le poumon profond.

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

Les effets sur la santé des nanoparticules (et des nanotubes de carbone) sont encore peu connus car leur études est en cours. Les résultats préliminaires indiquent un effet de ces produits sur l'organisme humain.

PIGMENTS ET COLORANTS

Les matières colorantes peuvent être classées en deux catégories :

- ◆ Les colorants solubles qui se dissolvent dans le polymère ou mélange de polymères, lui conservant sa transparence ou sa translucidité. Ce sont des mono ou des diazoïques portant des groupements – OH ou – NH₂, des amines d'antraquinone, des bases de nigrosine ou d'induline, etc. Ils sont essentiellement utilisés pour les matières transparentes ;
- ◆ Les pigments insolubles qui colorent et opacifient la matière plastique. Ils sont mis en œuvre sous forme de dispersions. Ils peuvent être minéraux (oxydes de sels métalliques de titane, plomb, chrome, manganèse, cobalt, cadmium, fer, etc.), organiques (azoïques et diazoïques, certains colorants d'indanthrène, noirs d'aniline et de pétrole, etc.) ou mixtes (sels colorés d'acides organiques).

Les pigments et colorants sont ajoutés en quantité relativement faible, 0,1 à 5 % au maximum. Beaucoup sont nocifs. Le risque apparaît essentiellement au moment de l'incorporation où les produits purs sont manipulés. Les transformateurs peuvent recevoir les polymères ou mélanges de polymères soit sous forme de « mélanges maîtres » dans

lesquels les colorants et pigments sont déjà incorporés à des doses importantes et qui sont ensuite « dilués » avec le polymère, soit sous forme de granulés colorés de façon homogène à la teinte souhaitée. Le risque concerne alors les fabricants de ces mélanges. Il est impossible de préciser la toxicité de tous les colorants et pigments, chaque produit doit être étudié à part.

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

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

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

Les sels de *cobalt* sont sensibilisants.

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

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

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

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

C'est avec les colorants et pigments que l'on est souvent le moins vigilant et le plus laxiste alors que la majorité de ces substances sont dangereuses.

SOLVANTS [5-7]

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

En effet, les solvants sont principalement utilisés pour la mise en solution des polymères dans la préparation de peintures et vernis, de colles à base de polymères ou mélanges de polymères synthétiques, dans l'enduction, l'imprégnation, et le revêtement

d'objets divers, dans la confection de fibres artificielles, etc., ainsi que pour le nettoyage de machines et outils divers. Mis à part ces utilisations les solvants organiques sont peu utilisés dans la phase « plasturgie ». Actuellement leur utilisation est en cours de diminution car la profession cherche à les substituer par des solutions moins dangereuses (nettoyage aux détergents, peintures à l'eau etc...)

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

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

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

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

- ◆ Températures d'ébullition de 40 à 200 °C environ ;
- ◆ Tensions de vapeur de 100 à 40000Pa environ à 20 °C ;
- ◆ Points éclair de - 20 °C à + 70 °C environ.

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

HYDROCARBURES AROMATIQUES (BENZENE, TOLUENE, XYLENES ...)

Le *benzène*, extrêmement dangereux, exerce une action toxique particulière sur les organes formateurs de cellules sanguines. La réglementation interdit d'employer des solvants en renfermant plus de 0.1 % en volume, autrement qu'en appareil clos en marche normale. On n'en trouve plus que dans certains laboratoires.

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

HYDROCARBURES HALOGENES

Tétrachlorure de carbone, dichlorométhane, dichloréthylènes, trichloréthylène, dichloréthanes, 1,1,1-trichloréthane, hydrocarbure chlorofluorés....

Ils sont encore utilisés pour dégraisser en mécanique et pour les moules mais on ne doit théoriquement plus en trouver dans la mise en œuvre des matières plastiques.

Ils sont en général irritants et nocifs par contact cutané et inhalation. Le tétrachlorure de carbone et le trichloréthylène sont particulièrement toxiques et ne sont pratiquement utilisés qu'en circuit fermé.

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

Les effets sur la santé et l'environnement associés à cette classe de solvants poussent à ne plus les utiliser.

CETONES

Acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone, méthylbutylcétone, N-méthylpyrrolidone, isophorone....

La *cyclohexanone* est nocive par inhalation ; certaines cétones sont suspectées de favoriser l'apparition de polynévrites (pour la méthylbutylcétone, ceci a été confirmé expérimentalement chez le rat) ; la *Nméthylpyrrolidone* est reprotoxique et elle est de moins en moins utilisée. La cyclohexanone est utilisée comme solvant mais aussi dans les colles PVC.

D'une manière générale, les autres cétones sont des produits relativement peu nocifs à faible concentration. En revanche leur utilisation doit être limitée car elles traversent rapidement la peau et peuvent favoriser la pénétration d'autres substances.

ALCOOLS

Méthanol, éthanol, propanol, isopropanol....

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

ESTERS

Acétates de méthyle, d'éthyle, de propyle....

Ils peuvent être irritants pour les muqueuses oculaires et respiratoires, et narcotiques à forte concentration. Sans être directement toxique leur utilisation doit être limitée car ils traversent rapidement la peau et peuvent favoriser la pénétration d'autres substances.

ETHERS DE GLYCOLS OU CELLOSOLVES

Irritants, ils peuvent être absorbés par la peau ; leur faible volatilité limite les risques d'intoxication par inhalation. En revanche certains représentants sont reprotoxiques et donc peu utilisés.

AUTRES SOLVANTS TRES UTILISES

- ◆ Le *diméthylformamide* (DMF), nocif par inhalation et contact cutané peut provoquer des gastrites avec retentissement hépatique. Le risque d'intoxication par inhalation est limité par la faible volatilité. Il est utilisé dans le collage du PVC
- ◆ Le *diméthylsulfoxyde* (DMSO) est peu dangereux mais traverse rapidement la peau et peut favoriser la pénétration d'autres substances.
- ◆ Le *tétrahydrofurane*, irritant des muqueuses oculaires et respiratoires peut être narcotique par inhalation. De plus, sous l'action de l'air et de la lumière il s'oxyde en donnant naissance à des peroxydes explosifs. Encore parfois utilisé pour le collage PVC.
- ◆ Le *sulfure de carbone*, extrêmement inflammable, est très toxique par inhalation.

Aujourd'hui l'emploi des solvants se limite aux utilisations décrites plus haut. La tendance est de les supprimer ou de diminuer leur utilisation.

CATALYSEURS, INITIATEURS ET ACCELERATEURS [1,5]

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

Généralement les initiateurs sont des *peroxydes organiques*, tels que peroxyde de benzoyle, peroxyde de lauryle, peroxyde d'acétyle, peroxyde de butyle tertiaire, peroxyde de cyclohexanone, peroxyde de méthyléthylcétone, etc. L'azo-bisisobutyronitrile est également utilisé.

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

Chaque peroxyde est caractérisé par une stabilité thermique qui lui est propre. Au-delà d'une certaine température (entre 40 et 130 °C, généralement), ces substances sont susceptibles de se décomposer sous l'influence de la température, en donnant naissance à

des radicaux libres, qui réagissent avec les molécules de monomères : (en polymérisation par polycondensation il n'y a pas de peroxyde) c'est la phase d'activation. Dans la phase suivante, dite « de croissance », la molécule de monomère qui a réagi avec le radical libre suivant un processus d'addition, se lie à une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La réaction en chaîne ne prend fin qu'avec la disparition des radicaux libres.

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

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

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

RISQUES D'INCENDIE ET D'EXPLOSION

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

Outre l'élévation de température, le contact avec la plupart des matières organiques oxydables peut conduire à la décomposition explosive des peroxydes. Par leur action catalytique, certains composés minéraux peuvent également provoquer cette décomposition explosive. C'est le cas des oxydes de fer, de l'alumine, de certains sels de cobalt, etc.

Quoique tous les peroxydes ne présentent pas le même degré de danger, ils sont livrés dans le commerce sous forme de mélanges avec des *flegmatisants* tels que l'eau, certains plastifiants, certaines charges, etc.

Sous cette forme, ils ne sont pas très dangereux à condition d'observer des précautions lors du stockage et de la manipulation.

STOCKAGE

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

produits combustibles. Pour des quantités plus importantes, il est obligatoire d'utiliser un local spécial, répondant à des normes bien définies encadrant les installations classées pour l'environnement. En cas d'incendie, il y a lieu d'évacuer rapidement le personnel et de combattre les incendies avec des extincteurs à poudre ou en les noyant avec de grandes quantités d'eau.

MANIPULATION

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

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

Certains peroxydes ne doivent pas être détruits par combustion. C'est le cas pour le peroxyde de benzoyle que l'on traite habituellement avec une solution de soude à 10 % à raison d'un volume de peroxyde pour quatre volumes de solution. Le peroxyde de méthyléthylcétone doit être laissé en contact pendant 24 heures avec une solution de soude à 20 % à raison d'un volume de peroxyde pour dix volumes de solution.

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

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

EFFETS SUR LA SANTE

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

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

Certains peroxydes liquides, le peroxyde de butyle notamment, ont une tension de vapeur assez élevée. Les vapeurs qu'ils émettent, dès la température ordinaire, ont des effets agressifs sur les voies respiratoires.

Le contact dermique avec ces produits entraîne des irritations plus ou moins violentes qui peuvent se transformer, à la longue, en eczémas extrêmement tenaces. Pour éviter l'attaque dermique, il est nécessaire d'observer une propreté corporelle et vestimentaire très stricte. Il est, en outre, recommandé d'utiliser des gants de protection.

DURCISSEURS (RETICULANTS) [2,3,5]

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

ANHYDRIDES

Anhydrides phtalique, triméllitique, méthyltétrahydrophthalique....

Ce sont des irritants et souvent des sensibilisants. L'*anhydride phtalique* notamment est un irritant puissant des voies respiratoires.

AMINES AROMATIQUES

Phénylènediamine, diaminodiphénylméthane....

Elles sont irritantes pour la peau. Toxiques, elles peuvent provoquer des troubles sanguins ; certaines sont cancérogènes [1]. De moins en moins utilisées, elles sont à proscrire.

AMINES ALIPHATIQUES

Ethylènediamine, triéthylènetétramine, méthylènediamine....

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

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

STABILISANTS ET ANTI-OXYDANTS [2,5]

L'adjonction de ces produits au polymère ou mélange polymère a pour but de ralentir, retarder ou inhiber les processus responsables de la dégradation des matières plastiques sous l'action de la chaleur, de la lumière, des agents oxydants, de l'eau etc.

STABILISANTS THERMIQUES

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

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

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

Leurs teneurs dans le polymère ou mélange de polymères sont assez faibles (entre 0,25 et 3 % en masse du polymère suivant les produits), ce qui n'exclut pas les risques au moment de leur incorporation. Ce sont généralement :

SELS METALLIQUES D'ACIDES GRAS ET AUTRES ACIDES ORGANIQUES

- ◆ Stéarates d'aluminium, de zinc, de plomb, de sodium, de cadmium, de magnésium, de calcium ou de baryum ;
- ◆ Laurates de baryum, de cadmium et d'étain ;
- ◆ Maléates, phtalates et naphthénates de plomb, de magnésium ou de sodium. Les sels de plomb et de cadmium notamment sont nocifs par ingestion et inhalation et sont de moins en moins utilisés ;
- ◆ Des composés organo-métalliques : il s'agit principalement du dilaurate et du maléate de dibutylétain et de mercaptides de dialkylétain. Les sels de dibutylétain sont nocifs et peuvent contenir comme impuretés des dérivés tributylés, toxiques du système nerveux. Les sels de dioctylétain sont peu toxiques ;
- ◆ Des dérivés époxydés : on utilise des résines époxydes et des huiles époxydées de soja ou de ricin.

STABILISANTS « LUMIERE »

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

Les plus utilisés sont des benzophénones et des benzotriazoles substitués. On emploie aussi des complexes du nickel, du noir de carbone, du dioxyde de titane et de l'oxyde de

zinc. Le noir de carbone peut renfermer de très faibles quantités d'hydrocarbures polycycliques aromatiques cancérigènes, le benzo(a)pyrène notamment.

ANTI-OXYDANTS

Les **anti-oxydants** sont des stabilisants qui s'opposent généralement à la rupture des liaisons dans les macromolécules sous l'action de l'oxygène et des agents polluants de l'air, au cours du vieillissement des matières plastiques. Ils sont employés à hauteur de maximum 1%. Ce sont généralement :

- ◆ des *amines aromatiques* comme les phénylnaphtylamines : elles sont sensibilisantes et certaines sont cancérigènes[1] et de moins en moins utilisées. Elles sont à proscrire totalement ;
- ◆ Les amines aliphatiques : les amines se colorent en brun lors de l'oxydation ;
- ◆ des *phénols* : phénol, crésols, xylénols, corrosifs et toxiques par contact cutané ne sont plus utilisés, ils ont été remplacés par des composés phénoliques encombrés. Ce sont les plus utilisés mais ils sont suspectés d'être perturbateurs endocriniens ;
- ◆ des *phosphites organiques et les mercaptans* : les composés à longue chaîne alkylée sont moins nocifs que ceux à chaîne courte.

Les risques se situent principalement au moment de leur incorporation.

IGNIFUGEANTS OU RETARDATEURS DE COMBUSTION [9-11]

Il existe de nombreux produits, dont l'addition aux polymères ou mélanges de polymères permet d'améliorer leur comportement au feu. Ces produits rendent plus difficile l'inflammation de la matière, diminuent la vitesse de propagation de la flamme et peuvent dans le meilleur des cas, provoquer l'arrêt spontané de la combustion. Les concentrations en ignifugeants peuvent dépasser les 10 % massique.

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

On peut distinguer les additifs ignifugeants inertes et les ignifugeants réactifs [2-4].

RETARDATEURS DE FLAMME INORGANIQUES ET SYNERGISTES

Hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium est utilisé comme retardateur de flamme et suppresseur de fumée. Il agit en partie par absorption de la chaleur et en partie par dilution des gaz combustibles dans l'eau qui se forme à l'issue de sa déshydratation. Il a en outre été établi que l'alumine qui résulte de sa dégradation thermique à un peu plus de 200° C forme une couche intumescence superficielle thermo-isolante qui empêche le feu de se propager plus loin dans le matériau. Le problème majeur de l'hydroxyde d'aluminium est la teneur requise pour atteindre le même niveau de protection qu'avec les autres ignifugeants. Les matériaux de charge récemment mis au point, tels que l'hydroxyde d'aluminium enrobé de hydroxystannate de zinc, offrent par ailleurs la possibilité d'obtenir une résistance au feu et une suppression de fumée équivalentes, voire plus élevées, à des taux d'incorporation sensiblement réduits.

Hydroxyde de magnésium

L'hydroxyde de magnésium agit généralement de la même manière que l'hydroxyde d'aluminium, sauf que sa décomposition thermique intervient à des températures légèrement plus élevées, situées aux alentours de 325 C. Combiné à l'hydroxyde d'aluminium, il constitue un excellent suppresseur de fumée pour le PVC.

Polyphosphate d'ammonium (APP)

L'APP s'utilise principalement comme source d'acide dans les systèmes intumescents. Utilisé seul en tant que retardateur de flamme, il s'est avéré efficace dans les polyamides et les polymères similaires.

Borate de zinc

Le borate de zinc (qui s'utilise principalement dans le PVC) est, par lui-même, incapable de conférer aux polymères les propriétés anti-feu requises. Il sert donc de synergiste pour d'autres ignifugeants, lesquels sont souvent des composés bromés.

Hydroxystannate et stannate de zinc (ZHS et ZS)

Le ZHS et le ZS s'utilisent essentiellement comme agents synergiques non toxiques de remplacement du trioxyde d'antimoine dans le PVC et d'autres systèmes polymères halogénés.

RETARDATEURS DE FLAMME ORGANOPHOSPHORÉS

Phosphate de triéthyle

Le phosphate de triéthyle, seul ou combiné à un synergiste du brome comme, par exemple, le trioxyde d'antimoine, sert à traiter les résines polyester insaturées. Il existe d'autres types de retardateurs de flamme moins volatils, dont les phosphates obtenus à partir de trialkyles à chaîne plus longue tels que le tributyle, le trioctyle ou le tributoxyéthyle. Plusieurs produits de ce genre, qui s'utilisent à des taux d'incorporation moins élevés, sont disponibles dans le commerce.

Phosphate d'aryle

Ce grand groupe de retardateurs de flamme organophosphorés comprend des phosphates de triphényle, de triaryle substitué par des groupements isopropyle et t-butyle, et de crésyle. Outre ces derniers, des organophosphates dotés d'une chaîne carbonée de longueur plus importante (et, donc, moins volatils) sont disponibles. Les phosphates d'aryle s'utilisent comme ignifugeants dans le PVC plastifié au phtalate. Bien que le PVC vierge ne nécessite aucune ignifugation, l'adjonction de phtalate le rend inflammable.

RETARDATEURS DE FLAMME PHOSPHORES CONTENANT DES HALOGENES

Plusieurs phosphates halogénés, notamment des chloro- et des bromophosphates, sont disponibles dans le commerce. Les phosphates de chloroalkyle se sont avérés efficaces dans les mousses souples de polyuréthane mais ils provoquent des décolorations dues au fait qu'ils ne restent pas stables lors de la polymérisation, réaction fortement exothermique.

RETARDATEURS DE FLAMME DE TYPE RÉACTIF

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

RETARDATEURS DE FLAMME ORGANIQUES AZOTES

Les polymères azotés et les composés phosphorés sont synergiques. Parmi les retardateurs de flamme azotés les plus courants, on peut citer la mélamine (toxique), que l'on retrouve souvent dans les systèmes intumescents.

SYSTÈMES INTUMESCENTS

Dans les polymères, l'intumescence s'obtient, entre autres, par imprégnation avec du graphite expansible dans le cas des mousses, par des traitements de surface, et par des technologies exploitant l'effet barrière.

Presque tous les systèmes intumescents contiennent les trois éléments suivants :

- ◆ Un agent déshydratant, tel que l'APP
- ◆ Un composé riche en carbone, tel que le pentaérythritol (PER)
- ◆ Une source de gaz généralement constituée d'un composé azoté tel que la mélamine

La principale fonction de l'APP est de catalyser la déshydratation des autres éléments constitutifs du système. Cela étant, on a observé qu'il est néanmoins utilisé à des concentrations assez élevées, en partie parce qu'il contribue à la formation d'une structure charbonneuse. Dans les polyoléfines, il s'est avéré synergique avec la mélamine et le PER.

D'autres systèmes intumescents faisant appel, entre autres, au graphite expansible ou à des composés siliceux ou contenant des hydroxydes métalliques, parfois incorporés sous forme de nanocomposites, existent pour les polymères. Les nanoparticules d'argile montreraient des promesses en tant que matériaux de charge producteurs de résidu charbonneux offrant une bonne protection contre le feu.

Dans le PVC, on se sert de complexes métalliques, tels que les composés zinc-molybdène, associés à des esters de phosphate et à l'ATH pour augmenter efficacement la production de carbonisat.

Quel que soit leur mode de fonctionnement exact, le fait qu'ils induisent la formation d'une épaisse couche charbonneuse, une forte concentration de carbone, une viscosité élevée du matériau fondu et une faible capacité de pénétration et de propagation de la chaleur permet aux systèmes intumescents de réduire efficacement l'inflammabilité et les émanations.

RETARDATEURS DE FLAMME ORGANOPHOSPHORÉS

Ce sont des ignifugeants halogénés, à base de polyéthylène chloré, de produits cycliques halogénés tels que l'hexabromocyclododécane, de dérivés aromatiques bromés tels que l'octa- ou le décabromodiphényloxyde.

La littérature contient des mentions de divers retardateurs de flamme halogénés, en majorité des produits bromés, au nombre desquels on trouve des composés de la famille des polybromodiphényléthers (PBDE), dont les congénères du pentaBDE font partie, le tétrabromobisphénol-A (TBBPA), le tribromophénol (TBP) et l'anhydride bromophtalique. L'utilisation de ces additifs dépend essentiellement de la nature des polymères concernés. Certains retardateurs de flamme bromés font déjà l'objet de restrictions dans plusieurs pays et donc sont de moins en moins utilisés.

Parmi ces composés et en particulier parmi les additifs ignifugeants, certains sont dangereux à manipuler. La toxicité des phosphates et phosphites a été traitée dans les

paragraphe précédents. Les chlorobenzènes sont nocifs par inhalation. Le trioxyde d'antimoine est nocif et irritant pour les voies respiratoires. Le tétrabromoéthane est très toxique par inhalation et irritant pour les yeux. Toutefois, ces produits sont souvent livrés aux transformateurs déjà incorporés aux résines, ce qui réduit les risques à l'emploi.

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

AUTRES ADJUVANTS [15,5,7]

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

LUBRIFIANTS

L'addition de lubrifiants à usage externe a pour but d'éviter que le polymère ou mélange de polymères n'adhère au métal des outillages, elle facilite donc la mise en œuvre et le démoulage. Les lubrifiants à usage interne réduisent les frictions entre les chaînes polymères au sein de la matière plastique. Leur présence est faible, de l'ordre de 0,1 à quelques pourcents. Les principaux lubrifiants sont des stéarates métalliques, des stéaramides, des esters d'acides gras, des cires d'hydrocarbures et des acides gras.

ANTI-STATIQUES

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

FONGICIDES

Leur rôle est d'empêcher le développement de micro-organismes se nourrissant de certains polymères (polyamides, polyuréthanes, alcool polyvinylique etc.) ou adjuvants des matières plastiques (plastifiants et lubrifiants) ou susceptibles de modifier les propriétés de ces matériaux. On utilise généralement des dérivés de l'isothiazoline, du tributylétain, des sels métalliques (composés du cuivre, du zinc ou du mercure) etc. Les composés organo-mercuriels sont particulièrement toxiques par inhalation et contact cutané notamment. Leur

utilisation est interdite comme les composés à base d'arsenic utilisés jusqu'à une époque récente.

POROGÈNES OU AGENTS GONFLANTS

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

- ◆ des gaz inertes, azote ou CO₂ notamment ;
- ◆ des produits chimiques qui, par action de la chaleur, libèrent un gaz inerte : bicarbonate de sodium peu nocifs, azodicarbonamide ; azobis (isobutyronitrile) nocifs par inhalation et dangereux par leurs produits de décomposition thermique, le tétraméthyl-succinonitrile ou l'acide cyanurique très toxique ;
- ◆ du pentane (très inflammable) dans le cas du polystyrène expansé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Plastiques et composites, Techniques de l'Ingénieur, TI100. Disponible sur www.techniques-ingenieur.fr
- [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 œuvre, normalisation. Nathan 2 éd., 2006. 231 p.
- [4] VERRIER P. - Plastifiants. Techniques de l'Ingénieur, AM3231, 1992. 14 p.
- [5] MERCIER J-P, MARECHAL E. - Chimie des polymères. Synthèse, réactions, dégradations. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. 466 p.
- [6] Peintures en solvants. Composition, risques toxicologiques et mesures de prévention, Norme INRS, ED 971, 2005.
- [7] SAX NI, LEWIS RJ. - Hawley's Condensed chemical dictionary. Wiley 15e édition, 2007. 1383 p
- [8] CONSO F. - Cancers de la vessie d'origine professionnelle. . Revue du praticien. 2004, vol. 54, n° 15, pp. 1665-1670
- [9] Plastiques. Détermination du comportement au feu au moyen de l'indice d'oxygène. Partie 1 : Guide., Norme AFNOR, NF EN ISO 4589-1, 1996.
- [10] Plastiques. Détermination du comportement au feu au moyen de l'indice d'oxygène. Partie 2 : Essai à la température ambiante., Norme AFNOR, NF EN ISO 4589-2, 1996.
- [11] Plastiques. Détermination du comportement au feu au moyen de l'indice d'oxygène. Partie 3 : essai à haute température., Norme AFNOR, NF EN ISO 4589-2, 1996.
- [12] HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Company, 1982. 191 p.
- [13] BROSSAS J. - Retardateurs de flammes. Techniques de l'Ingénieur, AM3237, 1999. 15 p.

- [14] Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- [15] KRAWCZAK P, VILLOUTREIX G, AGASSANT JF, BINETRUY C, LACRAMPE MF. - Plastiques et composites - Avant-propos Techniques de l'Ingénieur, AM15, 2003. 4 p.

AUTEURS

M. Guillemot et C. Patrascu

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