

## Phénol-formaldéhyde PF

### Présentation du polymère

Les résines phénoplastes sont obtenues par polycondensation de phénols (phénol, crésol, résorcine...) et d'aldéhydes (formaldéhyde, furfuraldéhyde...). Les plus courantes sont les résines phénol-formaldéhyde. Suivant le pH de la réaction et la proportion phénol/formaldéhyde, la préparation de ces résines conduit à des produits thermoplastiques puis/ou thermodurcissables.

- En milieu basique et en excès de formaldéhyde, on obtient un réseau tri-dimensionnel dont le degré de polycondensation dépend de la température. On obtient ainsi des résines thermodurcissables appelées résol ou PF1. Elles sont essentiellement utilisées dans les vernis, peintures, stratifiés...

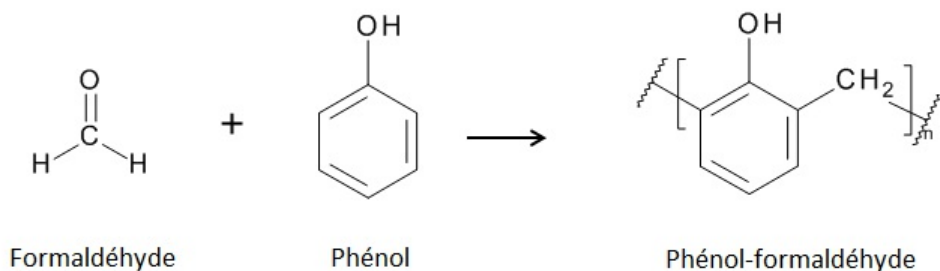
- En milieu acide et en défaut de formaldéhyde, on obtient dans un premier temps un polymère thermoplastique. Il faut ensuite ajouter un agent de réticulation (l'hexaméthylène-tétramine le plus souvent) pour obtenir, sous l'action de la chaleur, une résine réticulée thermodurcissable. Ces résines sont appelées novolaques ou PF2. Elles sont vendues sous forme de poudres pour être moulées.

Les principales propriétés des phénoplastes sont une bonne tenue en température, une bonne résistance chimique sauf aux bases fortes et une bonne adhérence sur les substrats polaires.

Numéro CAS	9003-35-4
Famille du polymère	Phénoplastes
Synonymes	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Phénol-formol</li> <li>■ Phénoplastes</li> </ul>

### Synthèse

#### Formule développée n°1



### Caractéristiques

#### Solubilité

La solubilité dans les alcools, les cétones et les hydrocarbures dépendra fortement de la masse molaire de la résine.

#### Stabilité

Stabilité chimique : Les phénoplastes résistent à la plupart des agents chimiques (solvants, acides et bases). Les acides forts et surtout les bases fortes attaquent les phénoplastes.

Stabilité thermique : Elles offrent une excellente tenue thermique de 170°C à 200°C.

## Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Farine de bois
Charges	Mica
Charges	Coton
Charges	Fibres de verre
Charges	Graphites
Charges	Oxydes métalliques
Colorants	Sels de manganèse
Colorants	Sels de cobalt
Colorants	Dioxyde de titane
Durcisseurs	Acide chlorhydrique
Durcisseurs	Hexaméthylènetétramine
Divers	Cire naturelle (lubrifiant)
Divers	Paraffines

## Mise en oeuvre

### Utilisation des polymères

Parmi les nombreuses applications des résines formophénoliques, on peut citer par exemple :

- La fonderie pour agglomérer le sable de fonderie utilisé dans la fabrication de moules
- L'industrie du bois pour le collage des feuilles pour le contreplaqué
- L'industrie du papier pour l'imprégnation des feuilles de stratifié
- L'isolation thermique et acoustique en ce qui concerne les mousses
- L'utilisation comme liant pour les grains des revêtements abrasifs
- Les colles, peintures et vernis
- Les encres d'imprimerie.
- L'utilisation dans les matériaux de friction

### Solvants intervenant dans les procédés

Ce sont des alcools et des cétones utilisés pour les mises en solution des résines.

### Procédés mis en oeuvre

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Assemblage		On emploie des colles à base de résines phénol-formaldéhyde ou résorcine-formaldéhyde en solution alcoolique ou aqueuse. À chaud, on peut également réaliser un joint entre deux pièces à partir de résine solide en poudre.
Usinage		On peut effectuer les opérations de découpage, sciage, perçage, poinçonnage, taraudage, tournage, fraisage, polissage sans difficultés particulières.
Coulée	80-170	Les « résols », résines liquides peu condensées, additionnées de charges et de catalyseurs, peuvent être coulées en moules, à chaud ou à froid. La cuisson est effectuée sous pression atmosphérique entre 80 et 170°C.
Stratification	140	Les stratifiés sont obtenus à partir de résines condensées avec un excès de formaldéhyde et des catalyseurs appropriés par imprégnation de strates (feuilles de tissu, papier, bois, carton, etc.) que l'on presse ensuite à chaud à des températures de l'ordre de 140°C et de 2 à 3 MPa de pression. Les agglomérés sont fabriqués à partir de résidus celluloseux, de bois, ou de poudres spéciales : le marbre et la silice notamment. Après broyage et malaxage avec une résine en solution, le mélange est pressé à chaud.
Compression moulage	160-175	La matière sous forme de pastilles, est préchauffée notamment par haute fréquence. C'est le mode de moulage traditionnel des phénoplastes, encore très utilisé avec des presses automatiques à dosage volumétrique. Les températures sont de l'ordre de 160-

		175°C et pressions de 20 à 40 MPa. Les durées de cuisson, c'est-à-dire le temps nécessaire à l'achèvement de la polymérisation jusqu'à l'état thermodurcissable, sont assez longues, suivant la nature de la matière à mouler, et suivant l'utilisation ou non d'un préchauffage haute fréquence de la matière.
Compression transfert	160-180	La matière est comprimée dans une chambre, puis, sous l'action d'un piston, fluidifiée et transférée dans les empreintes. Cette technique de moulage permet des temps de cycles plus courts mais provoque une usure plus rapide des moules et une anisotropie des propriétés du produit. Les températures sont de l'ordre de 160-180°C et les pressions de 60 à 100 MPa.
Injection-moulage	160-180	Cette technique plus récente a encore permis de réduire les temps de cuisson, de réaliser des cycles entièrement automatiques et d'obtenir des pièces de meilleure qualité (meilleures propriétés mécaniques).
Imprégnation	190	On utilise les mêmes résines que pour la fabrication des stratifiés, mais aussi des résines formophénoliques modifiées par des huiles, de la colophane. Les températures sont de l'ordre de 190°C et 14 MPa de pression.

## Risques chimiques

### Risques spécifiques liés au polymère

Les **résines** formophénoliques utilisées à l'état partiellement condensées ou condensées peuvent entraîner des irritations primaires et des sensibilisations observées notamment lors de leur mise en œuvre ; celles-ci s'expliquent par la nature chimique des **produits de départ** :

- Le **formaldéhyde** ( **FT-7**<sup>1</sup> ) est un irritant et un sensibilisant, il agit sur la peau, les yeux et les voies respiratoires. Il est également classé cancérigène de catégorie 1B et mutagène de catégorie 2. Il est responsable des symptômes observés chez le personnel manipulant les résines, tels que maux de tête, accidents pulmonaires, dermatoses.

<sup>1</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_7](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_7)

— Le **Phénol** ( **FT-15**<sup>2</sup> ). Il est corrosif, toxique et classé comme mutagène de catégorie 2 par le règlement CLP.

<sup>2</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_15](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_15)

Une certaine quantité de ces composants subsiste à l'état libre dans la résine ; leur action peut se manifester de diverses manières :

- *Exposition aux vapeurs* :

En particulier lors du moulage, aux températures mises en œuvre, il y a dégagement de phénol et de formaldéhyde.

- *Exposition cutanée aux colles, vernis, apprêts* :

Toutes ces préparations contiennent en solution des phénoplastes insuffisamment polycondensés, souvent en présence d'un excès de monomères. Leur manipulation peut entraîner l'apparition de dermatoses. En outre, un risque supplémentaire est dû aux solvants, particulièrement l'alcool méthylique ( **FT-5**<sup>3</sup> ) qui est toxique par inhalation, contact cutané et ingestion.

<sup>3</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_5](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_5)

- *Exposition à la poussière de phénoplaste* :

Toutes les opérations d'usinage des pièces (fraisage, sciage, taraudage...) dégagent de la poussière dangereuse pour les voies pulmonaires et pouvant provoquer des éruptions cutanées par un mécanisme d'irritation primaire et de sensibilisation. Ces opérations comportent aussi un risque de projection dans les yeux lors de l'ébarbage notamment.

### Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

*Aux températures de mise en œuvre.* Au cours de la mise en œuvre, notamment lors du moulage et de la fabrication des noyaux et des moules en fonderie, il y a des dégagements importants de vapeurs de phénol et de formaldéhyde comme il a été dit au paragraphe précédent. D'autre part, l'hexaméthylène tétramine ( **FT-177**<sup>4</sup> ), si elle est présente, se décompose en libérant du formaldéhyde et de l'ammoniac ( **FT-16**<sup>5</sup> ).

<sup>4</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_177](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_177)

<sup>5</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_16](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_16)

*Aux températures supérieures à 300°C, en cas de pyrolyse ou de combustion et en fonderie lors de la coulée notamment, les produits de décomposition sont les suivants :*

— monoxyde de carbone ( **FT-47**<sup>6</sup> ) ;

<sup>6</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_47](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47)

— dioxyde de carbone ( **FT-238**<sup>7</sup> ) ;

<sup>7</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_238](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238)

— hydrocarbures aliphatiques (méthane...);

— phénol.

Il peut y avoir également formation d'autres produits dangereux :

— ammoniac, acide cyanhydrique ( **FT-4**<sup>8</sup> ), nitriles dans le cas de résines durcies à l'hexaméthylène tétramine ;

<sup>8</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_4](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4)

— anhydride sulfureux ( **FT-41**<sup>9</sup> ) si l'acide p-toluène sulfonique ou des produits soufrés sont utilisés comme durcisseurs.

<sup>9</sup> [http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_41](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_41)

### Risques en cas d'incendie / explosion

Descriptif :

Les résines formophénoliques durcies sont difficilement inflammables. Toutefois, les résines à l'état très divisé et les poudres peuvent exploser ou s'enflammer spontanément. Pour éviter ce risque, on opère avec des broyeurs lents en réduisant la teneur en oxygène de l'atmosphère en dessous de la limite explosive, avec un gaz inerte, pendant la préparation des poudres et en opérant les transformations en milieu humide.

## Risques associés aux additifs

### 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 cancérigène de catégorie 2 par le règlement CLP. Selon le CIRC il est classé comme cancérigène possible pour l'homme (groupe 2B).

**FT-291**

## Bibliographie générale

- 1 | CARREGA M. - Aide mémoire. Matières plastiques. Dunod 2 ed., 2009. 247 p.
- 2 | TROTIGNON JP, VERDU J, DOBRACZYNSKI A, PIPERAUD M. Matières plastiques. Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation. Nathan 2 éd., 2006. 231 p.
- 3 | Application par pulvérisation de produits liquides. Cas particulier des objets lourds ou encombrants. INRS, ED 906, 2003, 24 p.
- 4 | Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. Librairie du BIT, 2000. mult. p.
- 5 | MERCIER J-P, MARECHAL E. - Chimie des polymères. Synthèse, réactions, dégradations. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. 466 p.
- 6 | Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- 7 | LAFOND 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 12p.
- 8 | Produits de dégradation thermique des matières plastiques. INRS, ND2097, Hygiène et sécurité du travail - n°174, 1er trimestre 1999.
- 9 | Phénoplastes ou phénols-formols PF, Techniques de l'ingénieur, A 3 345, 1991
- 10 | Affections respiratoires professionnelles allergiques dans le secteur des plastiques, Documents pour le Médecin du Travail n°118, 2ème trimestre 2009, P 235-251
- 11 | Dermatoses professionnelles chez les peintres, Documents pour le Médecin du Travail, n°115, 3ème trimestre 2008, P413-426
- 12 | Isaksson M., Zimerson E., Bruze M., Occupational Dermatoses in Composite production, JOEM, volume 41, n°4, April 1999.

## Historique

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