

Nitrate de cellulose CN

Présentation du polymère

Le nitrate de cellulose est un polymère à structure fibreuse, obtenu par estérification par l'acide nitrique de la cellulose purifiée. Son utilisation est pratiquement abandonnée à cause de sa forte inflammabilité et son explosivité.

Les différentes nitrocelluloses industrielles se distinguent les unes des autres par leur taux d'azote (variant entre 11 et 12 % du poids de nitrocellulose sèche pour les produits courants) et leur viscosité qui dépend étroitement du degré de polymérisation de la résine, c'est-à-dire de la longueur de la chaîne cellulosique.

Les nitrocelluloses industrielles se présentent donc sous différentes formes :

- en floches, mouillées à l'eau ou imprégnées d'alcool ;
- en granulés sphériques plastifiés ;
- en solutions appelées « collodions » ;
- en dispersions auto-émulsionnables, etc.

Numéro CAS _____ 9004-70-0

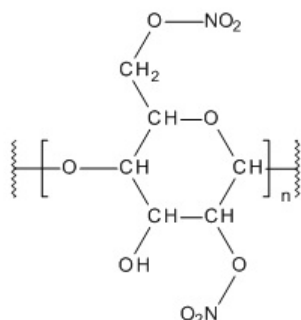
Famille du polymère _____ Cellulosiques

Synonymes _____

- Fulmicoton
- Nitrocellulose
- Pyroxyle
- celluloid

Synthèse

Formule développée n°1



Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

[1,2,6,7]

Température de fusion (°C) _____ 160-180

Température de transition vitreuse (°C) _____ 40

Solubilité

La solubilité du nitrate de cellulose est fonction de son taux de nitration et de son degré de polymérisation.

- Mélange éther-alcool

Stabilité

En raison de son instabilité le produit n'est jamais livré 100 % sec mais toujours mouillé à l'alcool ou à l'eau, ou plastifié.

- Alcool
- Eau

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Colorants	Pigments minéraux
Colorants	Pigments organiques
Plastifiants	Phtalates
Plastifiants	Camphre
Plastifiants	Adipates
Plastifiants	Sébaçates

Mise en oeuvre

Utilisation des polymères

Selon leur teneur en azote, les nitrocelluloses ont des applications différentes.

La fabrication de « celluloid », l'une des plus anciennes matières plastiques est pratiquement abandonnée, en raison de l'inflammabilité et de la fragilité de ce produit. Le principal débouché des nitrocelluloses est actuellement l'obtention de laques, vernis, peintures, colles, encres et revêtements.

Solvants intervenant dans les procédés

Les nitrocelluloses sont solubles dans un grand nombre de solvants :

— des esters acétiques (acétates de butyle **FT-124**¹, d'éthyle **FT-18**² et d'isoamyle **FT-175**³) ;

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_124

² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_18

³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_175

— des cétones (acétone **FT-3**⁴, méthyléthylcétone **FT-14**⁵, méthylisobutylcétone **FT-56**⁶) ;

⁴ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_3

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_14

⁶ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_56

— des éthers de glycol (méthylglycol, éthylglycol) **FT-103**⁷.

⁷ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_103

On utilise généralement ces solvants en mélange avec des diluants : hydrocarbures aromatiques (toluène, xylènes) et alcools (isopropylique...).

Leur emploi diminue de plus en plus car la profession les substitue par des solutions moins dangereuses.

Les esters et les cétones sont des solvants inflammables et explosibles en mélange avec l'air.

Leur toxicité est relativement faible par rapport à celle des hydrocarbures aromatiques utilisés comme diluants : toluène **FT-74**⁸ et xylènes **FT-77**⁹ en particulier sont nocifs par inhalation et irritants pour la peau et les muqueuses.

⁸ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_74

⁹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_77

Les vapeurs de méthylglycol et d'éthylglycol sont irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Celles de méthylglycol peuvent à forte concentration exercer un effet narcotique.

Procédés mis en oeuvre

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Fabrication laques et vernis		<p>Les résines utilisées pour cette application ont un taux d'azote compris entre 11,8 % et 12,2 % et une viscosité très faible, faible ou moyenne.</p> <p>- Vernis en solution ; Les vernis nitrocellulosiques sont des collodions de viscosités variables, contenant des solvants, des plastifiants, des résines additives naturelles ou synthétiques, des pigments ou colorants. Pour diminuer la viscosité de ces solutions, il est possible de les utiliser à chaud. L'application de ces vernis peut être faite au pistolet, à la brosse ou au trempé ;</p> <p>- Vernis en émulsion ; Ce sont des émulsions aqueuses de nitrocellulose, en présence d'agents mouillants et émulsifiants. En outre, elles contiennent toujours un faible pourcentage de solvants (18 à 20 %) dont le point d'ébullition est plus élevé que celui de l'eau, pour permettre la coalescence du film.</p> <p>Ces vernis sont employés pour les applications sur bois, cuir, tissu, maçonnerie.</p>
Coulée		Réalisation de film cellulose à partir d'un mélange de plastifiants et de résines à 12 % d'azote, dans un solvant en présence d'un retardateur d'évaporation.

Collage	Température ambiante	Le collage du celluloïd sur lui-même peut se faire par ramollissement à l'acétone. Il est préférable d'utiliser une dissolution de résine dans un mélange de solvants.
Usinage	Température ambiante	Perçage, sciage, fraisage, tournage, etc. Pour éviter l'échauffement, il est nécessaire de prévoir des arrêts fréquents et un refroidissement à l'eau de savon.
Formage	80-90	Il est très facile après ramollissement dans l'eau chaude.
Soufflage	110-115	Deux feuilles de celluloïd préchauffées à 110 °C sont placées entre les deux parties d'un moule à 115 °C fixé sur les plateaux chauffants d'une presse. Après fermeture de la presse, on injecte de la vapeur entre les deux feuilles. On démoule après refroidissement complet.

Risques chimiques

Risques spécifiques liés au polymère

[3,5,8]

Les nitrocelluloses insuffisamment plastifiées ou humidifiées, sont très facilement inflammables. Si elles sont sèches ou non gélatinisées, elles doivent être assimilées à des explosifs.

Les nitrocelluloses en floches peuvent acquérir un caractère explosif, si on laisse l'alcool (ou l'eau) de mouillage s'évaporer exagérément (même si un faible pourcentage de plastifiant a été ajouté dans les floches). Par contre, les granules, parce qu'ils sont plastifiés et les collodions, à cause de leur faible concentration en nitrocellulose, ne peuvent pas présenter de caractère explosif. L'inflammation spontanée peut être provoquée par une élévation de température de la matière. Ce risque doit être pris en considération pendant l'usinage et plus particulièrement au cours des opérations de sciage et de découpage qui nécessitent un refroidissement approprié.

Les esters et les cétones sont des solvants inflammables et explosibles en mélange avec l'air. Leur toxicité est relativement faible par rapport à celle des hydrocarbures aromatiques utilisés comme diluants : toluène et xylènes en particulier sont nocifs par inhalation et irritants pour la peau et les muqueuses. Les vapeurs de méthylglycol et d'éthylglycol sont irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Celles de méthylglycol peuvent à forte concentration exercer un effet narcotique.

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

La nitrocellulose commence généralement à se décomposer vers 150°C mais la décomposition peut commencer dès 40°C en particulier pour des matières vieilles ou emmagasinées depuis longtemps. D'autre part, cette décomposition est exothermique ; elle s'entretient et s'accélère elle-même et conduit à l'inflammation.

Elle produit des quantités importantes de gaz inflammables et toxiques : hydrocarbures, nitriles, ammoniac (FT-16)¹⁰, acide cyanhydrique (FT-4)¹¹, anhydride carbonique (FT-238)¹², oxyde de carbone (FT-47)¹³.

¹⁰ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_16

¹¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4

¹² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

¹³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

Risques en cas d'incendie / explosion

[4,9]

Combustible _____ oui

Pouvoir calorifique (Kcal/Kg) _____ 4000

Descriptif :

La nitrocellulose est la matière plastique qui présente le degré d'inflammabilité le plus élevé. Elle se caractérise par un degré d'inflammabilité très élevé et une grande vitesse de combustion.

La combustion des nitrocelluloses s'accompagne d'un dégagement de fumées irritantes, chaudes et fortement toxiques composées d'oxyde de carbone et d'oxydes d'azote. Ces gaz forment avec l'air un mélange détonant, si bien que l'inflammabilité peut être suivie d'une violente explosion.

Les feux de nitrocellulose en floches ou en granules se combattent bien avec l'eau. Il faut tenter de noyer très vite et abondamment le foyer d'incendie, la pulvérisation d'eau sur le feu est en général moins efficace. Les feux de collodions se combattent bien avec les extincteurs à mousse ou de préférence à poudre polyvalente.

Le celluloïd qui brûle est très difficile à éteindre, car il assure lui-même sa combustion avec son oxygène propre. Même à l'abri de l'air, le celluloïd peut s'enflammer et brûler. L'inflammation spontanée peut être provoquée par une élévation de température de la matière. Ce risque doit être pris en considération pendant l'usinage et plus particulièrement au cours des opérations de sciage et de découpage qui nécessitent un refroidissement approprié.

De plus, les poussières dégagées pendant l'usinage donnent lieu à des phénomènes d'électricité statique d'où le danger d'explosion ou d'inflammation.

Pour les précautions à prendre lors de la manipulation, du traitement et du stockage de la nitrocellulose et pour la lutte contre le feu, on peut se reporter à la note documentaire « Risques d'incendie et d'explosion présentés par la nitrocellulose ».

Risques associés aux additifs

Pigments minéraux :

Les pigments minéraux ont en général la même toxicité que le métal qu'ils contiennent.

Phtalates :

La toxicité des phtalates varie de "non classé" jusqu'à "toxique pour la reproduction" selon le type de phtalate utilisé. Certains phtalates comme le Phtalate de Diisobutyle (DIBP), Phtalate de Dibutyle (DBP) ou le phtalate de bis 2-éthylhexyle (DEHP) sont classés comme toxique pour la reproduction de catégorie 1B par le règlement CLP.

Camphre :

Le camphre, plastifiant du nitrate de cellulose, est inflammable. Il est modérément nocif par inhalation et peut provoquer à de fortes concentrations des troubles de la vision et des étourdissements.

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 | HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Compagny, 1982. 191 p.
- 4 | Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- 5 | 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
- 6 | Peintures en solvants. Composition, risques toxicologiques et mesures de prévention, Norme INRS, ED 971, 2005.
- 7 | Application par pulvérisation de produits liquides. Cas particulier des objets lourds ou encombrants. INRS, ED 906, 2003, 24 p.
- 8 | BROSSAS J. - Retardateurs de flammes. Techniques de l'Ingénieur, AM3237, 1999. 15 p.
- 9 | 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.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
Nitrate de cellulose V-01	Décembre 2017	Création
Nitrate de cellulose V-02	Décembre 2023	Complément d'information sur les risques liés aux phtalates