

## Les plastifiants

Les plastifiants sont des substances peu volatiles très utilisées dans le secteur de la plasturgie, afin d'apporter de la flexibilité aux plastiques. Les plastifiants s'insèrent entre les chaînes de polymère mais ne sont pas liés chimiquement à ces derniers, ce qui entraîne bien souvent leur migration en surface des plastiques au cours du temps. Les professionnels peuvent donc être exposés aux plastifiants tout au long du cycle de vie des plastiques, de la chaîne de fabrication des pièces jusqu'à l'élimination des déchets. Des mesures de prévention doivent donc être mises en œuvre pour réduire les risques associés.

### Utilisation des plastifiants

Historiquement, les plastifiants ont été utilisés dans le polychlorure de vinyle (PVC) pour donner des PVC flexibles utilisés dans de très nombreuses applications, avec une gamme de souplesse très étendue et des propriétés des matériaux stables dans le temps. La plupart des plastifiants sont aujourd'hui encore incorporés dans les matrices PVC (85 % de la consommation totale). Des plastifiants sont également utilisés dans des résines thermodurcissables, des polyamides, des éthers de cellulose, des résines acryliques et styréniques...

Les polymères plastifiés se retrouvent sous la forme de films ou de feuilles, de tubes, de revêtements de sol, de tissus enduits, de gaines de câbles électriques, etc. Tout plastique alliant tenue structurelle et souplesse ou flexibilité peut être un polymère plastifié.

Les plastifiants peuvent aussi être

ajoutés dans les caoutchoucs. Ils permettent de baisser leur viscosité afin de favoriser l'incorporation des charges au mélange. Ils facilitent également l'écoulement du caoutchouc pour sa mise en œuvre.

### Définition et rôle des plastifiants

La norme NF EN ISO 472 définit un plastifiant comme : « une 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 généralement des composés liquides, polymérisés ou non, de faibles masses molaires. Ils modifient les propriétés rhéologiques du polymère, augmentent la souplesse du produit fini, sa tenue aux chocs et sa flexibilité aux basses températures. Deux principes fondamentaux sont à l'origine de la plastification :

- le plastifiant vient diminuer la force des liaisons entre les chaînes de polymère ;
- le plastifiant vient augmenter le volume libre en s'insérant entre les chaînes de polymère. L'insertion est favorisée si un groupement au moins du plastifiant est un solvant du polymère.

Les plastifiants sont inclus dans la formulation du plastique avec les charges et stabilisants. Ils peuvent être présents en grande quantité dans les formulations (parfois à parts égales avec le polymère). Selon le polymère de départ et l'application visée, différents procédés de formulation sont utilisés. Par exemple pour les formulations de PVC, deux méthodes sont couramment mises en œuvre :

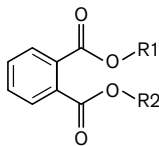
- la préparation d'un plastisol. Le polymère et les charges sous forme de poudres sont dispersés dans le plastifiant liquide à température ambiante. Après chauffage entre 140 et 180 °C, le plastisol est transformé en un solide homogène ;

- la préparation d'un « dry blend » qui consiste à mélanger le polymère et les charges sous forme de poudre avec le plastifiant liquide à des températures de 100-120 °C. Une fois le plastifiant absorbé dans le polymère, on obtient une poudre qui peut ensuite être mise en forme par les techniques classiques de plasturgie.

Pour le caoutchouc, l'ajout du plastifiant se fait la plupart du temps dans un mélangeur interne où deux rotors tournent à contresens pour incorporer le plastifiant et les charges au caoutchouc.

## Les familles de plastifiant et les critères de choix

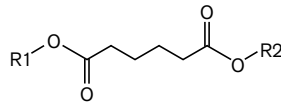
### Phtalates



Les phtalates avec des chaînes latérales hydrocarbonées (R1 et R2) comprenant de 4 à 12 carbones sont les plus couramment utilisés dans le PVC plastifié. Ils représentent 90 % des plastifiants du PVC et leur part de marché reste stable depuis de nombreuses années. Ils sont en effet utilisables dans de très nombreuses applications et ont un faible coût. Les dix dernières années, la répartition entre les différents phtalates a évolué. La consommation de DBP (phtalate de dibutyle), DEHP (phtalate de bis(2-éthylhexyle)) et BBP (phtalate de benzyle et de butyle) a diminué suite à la connaissance de leur danger pour la santé. Ces phtalates classés toxiques pour la reproduction au niveau européen sont maintenant remplacés par des substances non classées et ayant des performances techniques et des coûts assez proches, comme le DINP (phtalate de diisononyle) et le DIDP (phtalate de diisodécyle).

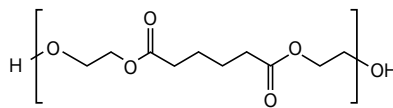
Les phtalates sont extractibles par les hydrocarbures aliphatiques et ne doivent donc pas être utilisés au contact des produits pétroliers.

### Les esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques



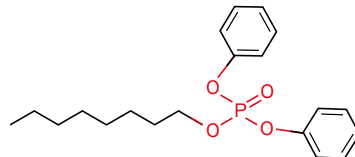
Ce sont les adipates, sébaçates... Ils sont très utiles pour améliorer le comportement à basse température en complément des phtalates par exemple.

### Polyesters ou plastifiants polymériques



Le plus courant est le polyadipate de glycol avec une masse molaire entre 1 000 et 10 000 g/mol. Il est surtout utilisé pour des applications à hautes températures ou lorsqu'une bonne résistance au solvant ou à l'eau est requise. Il présente l'avantage d'une faible migration grâce à une masse molaire plus élevée.

### Phosphates



Les phosphates, comme le phosphate de diphényl-octyle, sont employés comme plastifiant ayant aussi un rôle d'ignifugeant.

### Les huiles

Elles sont utilisées comme plastifiants pour les caoutchoucs. Pendant de nombreuses années, le principal plastifiant notamment dans l'industrie du pneumatique était un produit pétrolier appelé DAE (Distillate Aromatic Extract). Il a été supprimé par les fabricants de pneumatiques depuis 2010 car il présentait des dangers pour la santé. On retrouve dorénavant des huiles aromatiques qui présentent une dangerosité plus faible avec une teneur réduite en hydrocarbures aromatiques

polycycliques (HAP) (TDAE : Treated Distillate Aromatic Extracted ; MES : Mild Extract Solvated...). Des huiles végétales comme les huiles de soja et de tournesol ont déjà été testées par certains industriels. Enfin les huiles paraffiniques sont très utilisées en particulier pour les caoutchoucs EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) dans les applications hors pneumatiques.

Il existe aussi des plastifiants secondaires qui sont utilisés en binôme avec un plastifiant primaire des classes décrites précédemment. Leur intérêt premier est généralement de réduire le coût de la formulation sans trop altérer les propriétés finales. On peut citer par exemple les paraffines chlorées, les dérivés de l'acide toluènesulfonique, les huiles époxydées...

Le choix du plastifiant se fait selon différents critères : une bonne compatibilité avec la matrice polymère, une bonne plastification, une faible migration du plastifiant hors du polymère et une bonne stabilité dans le polymère.

## Dangers associés aux plastifiants

Les plastifiants présentent des dangers très différents. Certains figurent dans l'annexe VI du règlement CLP (règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008) et sont classés par exemple toxiques pour la reproduction ou cancérogènes de catégorie 1B. D'autres ne sont pas inscrits à l'annexe VI du règlement CLP et ne possèdent pas d'étiquetage officiel harmonisé au niveau de l'union européenne (tableau 1).

Pour certains plastifiants de la famille des phtalates, il faut ajouter l'effet perturbateur endocrinien. Le DEHP, le BBP, le DBP, le DCHP (phtalate de dicyclohexyle) et le DIBP (phtalate de diisobutyle) sont reconnus comme perturbateurs endocriniens par le règlement européen n° 2021/2045.

Il est donc nécessaire de connaître la nature et la classification du plastifiant utilisé afin de pouvoir effectuer une évaluation des risques.

Tableau 1 – Classification des principaux plastifiants

Plastifiant	Numéro CAS	Classement officiel harmonisé au niveau de l'Union Européenne (règlement CLP)	Fiche toxicologique*
DINP (Phtalate de diisononyle)	28553-12-0	Non	245
DIDP (Phtalate de diisodécyle)	26761-40-0	Non	246
DIBP (Phtalate de diisobutyle)	84-69-5	Toxicité pour la reproduction, catégorie 1B – H360Df	-
DCHP (Phtalate de dicyclohexyle)	84-61-7	Toxicité pour la reproduction, catégorie 1B – H360D Sensibilisation cutanée, catégorie 1 – H317	-
DBP (Phtalate de dibutyle)	84-74-2	Toxicité pour la reproduction, catégorie 1B – H360Df Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 – H400	98
DEHP (Phtalate de bis (2-éthylhexyle))	117-81-7	Toxicité pour la reproduction, catégorie 1B – H360FD	161
BBP (Phtalate de benzyle et de butyle)	85-68-7	Toxicité pour la reproduction, catégorie 1B – H360Df Dangers pour le milieu aquatique – Danger aigu, catégorie 1 – H400 Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 1 – H410	317
Adipate de diméthyle	627-93-0	Non	252
Poly(éthylène adipate)	24938-37-2	Non	-
Phosphate de diphenyl octyle	115-88-8	Non	-
Phosphate de tritolyle			44
Isomère ortho	78-30-8	Toxicité spécifique pour certains organes cibles - Exposition unique, catégorie 1 – H370 Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégorie 2 – H411	
Isomère para	78-32-0	Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 4 – H312 Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 – H302 Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégorie 2 – H411	
Isomère méta	563-04-2	Non	
DAE (Distillate aromatic extract)	64742-04-7	Cancérogénicité 1B – H350	-
MES (Mild Extract Solvate) : Distillats paraffiniques lourds (pétrole), hydrotraités	64742-54-7	Cancérogénicité 1B – H350 - Ne s'applique pas s'il a été démontré que la substance contient moins de 3 % d'extrait de Diméthylsulfoxyde (DMSO) mesuré selon la méthode IP 346 (note L)	-

\*Les fiches toxicologiques sont disponibles sur le site [www.inrs.fr](http://www.inrs.fr)

Les phtalates comprennent de nombreuses substances aux profils toxicologiques variés (en fonction notamment de la longueur des chaînes latérales hydrocarbonées), plus ou moins bien documentés selon les composés. Toutefois, ces substances possèdent quelques caractéristiques communes. Elles sont rapidement absorbées par voies orale et pulmonaire tandis que l'absorption cutanée est plus limitée et lente. D'une façon générale, les phtalates ont une faible toxicité aiguë, et ne sont classiquement pas irritants pour la peau et les muqueuses, ni sensibilisants expérimentalement. Cependant,

leur toxicité chronique, en particulier leur toxicité pour la reproduction, fait l'objet de nombreuses préoccupations et d'études. Les phtalates de poids moléculaire intermédiaire (DBP, DIBP, BBP, DEHP), caractérisés par la présence d'une portion linéaire de 4 à 6 atomes de carbone dans les chaînes latérales hydrocarbonées se distinguent des autres composés par une plus grande toxicité pour la reproduction (fertilité et développement). Expérimentalement chez l'animal, divers effets ont ainsi été identifiés, tels que : perturbations hormonales (effet anti-androgénique), atteinte des

organes reproducteurs (effets testiculaires, perturbations du cycle œstral), pertes embryonnaires, malformations, retards de croissance, etc. La nature de ces effets et les niveaux de preuve associés sont variables selon les composés. Les données issues des études épidémiologiques sont insuffisantes pour conclure quant aux effets sur la reproduction chez l'être humain.

Moins de données sont disponibles concernant les sébacates, les adipates et les plastifiants polyesters. Ces substances sont irritantes pour la peau ainsi que pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Il n'y a pas de données

en faveur d'une toxicité à long terme. Les plastifiants polyesters présentent l'avantage d'une plus faible migration du fait de leur poids moléculaire plus élevé.

Les phosphates sont absorbés par voie orale et cutanée. D'une façon générale, ils sont irritants pour la peau ainsi que pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Le phosphate de tritolyle peut provoquer des intoxications aiguës et chroniques sévères, se manifestant par des troubles digestifs et surtout par une neuropathie retardée, incomplètement réversible dans certains cas. Le phosphate de tri-ortho-tolyle est l'isomère le plus actif. C'est pourquoi les phosphates de tritolyle commerciaux sont très majoritairement à base des isomères méta et para moins dangereux.

Les huiles aromatiques ont été classées cancérigène de catégorie 1B en raison des quantités importantes d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qu'elles contiennent. Elles ont été remplacées notamment par des huiles qui présentent de faibles taux de HAP et ne sont pas classées cancérigènes (extrait au DMSO inférieur à 3 % selon la méthode IP 346).

## Situations d'exposition professionnelle

À température ambiante, l'exposition aux plastifiants se fait par contact cutané car ces substances sont peu volatiles. Elle peut avoir lieu lors de la manipulation des plastifiants (synthèse, réception, pesage, transvasement) mais aussi lors de la formulation du polymère.

Lors de la mise en œuvre du polymère formulé dans les ateliers de plasturgie, les températures utilisées sont suffisantes pour ajouter l'exposition par inhalation à l'exposition cutanée. Les plastifiants peuvent également se décomposer à chaud et former d'autres produits potentiellement dangereux par inhalation (formaldéhyde, acroléine...).

La manipulation du produit fini, surtout avant son refroidissement total peut ensuite exposer les salariés par contact

## Autorisations / restrictions

Quatorze phtalates sont inclus dans l'annexe XIV du règlement Reach. Une autorisation est donc nécessaire afin de pouvoir les mettre sur le marché au sein de l'Union européenne.

Il existe également différentes réglementations européennes pour certains secteurs :

### Les appareils électriques et électroniques

L'article R 543-171-3 du Code de l'environnement ainsi que l'arrêté du 5 mars 2020 relatif à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, limitent les concentrations de certains phtalates à 0.1 % dans les appareils électriques et électroniques.

### Les jouets et articles de puériculture

L'annexe XVII du règlement européen n° 1907/2006 dit Reach impose un pourcentage maximal de 0.1 % pour certains phtalates dans les jouets et articles de puériculture en général ou dans ceux pouvant être mis en bouche.

### Le matériel médical

Le règlement UE 2017/745, relatif aux dispositifs médicaux, prévoit un étiquetage spécifique des dispositifs médicaux lorsque ceux-ci contiennent un produit classé CMR de catégorie 1A ou 1B à plus de 0.1 %. L'article L. 5214-1 du Code de la santé publique interdit de son côté l'utilisation de tubulures contenant du DEHP à des concentrations supérieures à des niveaux fixés par l'arrêté du 13 avril 2017 dans les services de pédiatrie, néonatalogie et maternité.

### Les matériaux de contact alimentaire

La directive européenne 2007/19/EC prévoit certaines restrictions à l'utilisation des phtalates dans les matériaux en contact avec les denrées alimentaires.

### Les produits cosmétiques

Le règlement (CE) n° 1223/2009 interdit l'usage de certains phtalates dans les produits cosmétiques.

### Les produits de construction et de décoration

L'arrêté du 30 avril 2009, relatif aux conditions de mise sur le marché des produits de construction et de décoration contenant des substances cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques, fixe une limite d'émission de moins de 1 µg/m<sup>3</sup> de DEHP et de DBP pour les produits de construction et de décoration.

### Les textiles, vêtements, accessoires connexes et chaussures

L'annexe XVII du règlement Reach prévoit depuis le 1<sup>er</sup> novembre 2020, une limite de concentration à 1 000 mg/kg pour certains phtalates dans les textiles, vêtements, accessoires connexes et chaussures.

En ce qui concerne les huiles aromatiques, des restrictions s'appliquent selon l'annexe XVII du règlement Reach selon leur teneur en HAP pour certains secteurs :

### Les pneumatiques

La teneur en HAP doit être inférieure à 0.001 % en poids pour la somme de tous les HAP énumérés et inférieure à 0.0001 % en poids pour le benzo(a) pyrène.

### Les articles rentrant en contact direct avec la peau humaine ou la cavité buccale

La teneur pour chaque HAP cité doit être inférieure à 0.001 % en poids.

### Les jouets et articles de puériculture rentrant en contact direct avec la peau humaine ou la cavité buccale

La teneur pour chaque HAP cité doit être inférieure à 0.00005 % en poids.

### Les aires de jeu ou applications sportives

La somme de tous les HAP énumérés doit être inférieure à 0.002 % en poids.

cutané. À cela s'ajoute l'exposition lors du nettoyage des locaux et des équipements ainsi que lors du traitement des déchets.

Enfin, au cours du vieillissement de la matière plastique, le plastifiant n'étant pas lié chimiquement aux chaînes du polymère, il migre vers la surface. Cette migration est lente, sur plusieurs années, et est influencée par les conditions extérieures (UV, température). Ce phénomène a pour conséquence une possible exposition lors de la manipulation ou la destruction de vieux plastiques.

## Démarche de prévention

Les règles générales de prévention du risque chimique s'appliquent dans le cas des plastifiants (articles R. 4412-1 à 93 du Code du travail). Elles visent à supprimer ou réduire le plus possible l'exposition à des agents chimiques dangereux et donc les risques associés. Les principes suivants sont mis en œuvre :

### Substituer les produits dangereux

Substituer lorsque cela est techniquement possible, les produits les plus dangereux par des alternatives moins dangereuses. Par exemple remplacer un plastifiant classé CMR par un produit non classé.

#### Exemple de la substitution des phtalates

Différentes réglementations dans différents secteurs (voir encadré « Autorisations / restrictions »), ont limité l'utilisation des phtalates. C'est pourquoi une attention particulière a été portée à la substitution des phtalates et notamment du DEHP par des produits moins dangereux. Les substances les plus fréquemment citées en substitution du DEHP (hors phtalates) sont indiquées dans le tableau 2. Il convient néanmoins de rester prudent dans le choix des produits de rempla-

cement. Peu de données existent sur ces composés (pas de classification selon le règlement CLP) et certains pourraient se révéler aussi dangereux que les composés qu'ils sont censés remplacer (Le DEHA (adipate de bis(2-éthylhexyle)) et le TOM (trimellitate de trioctyle) ont par exemple été évalués comme toxiques pour la reproduction par le SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks<sup>1</sup>)).

Tableau 2 – Principaux substituants du DEHP

Substituant	Numéro CAS
Adipate de bis(2-éthylhexyle) (DEHA)	103-23-1
Trimellitate de trioctyle (TOM)	3319-31-1
Alkyl sulfonates de phényle ester (ASE)	91082-17-6
Acétylcitrate de tributyle (ATBC)	77-90-7
Cyclohexane-1,2-dicarboxylate de diisononyle (DINCH)	166412-78-8

### Réduire la quantité d'agents chimiques dangereux ou modifier les procédés afin de réduire l'exposition

- Choix du plastifiant et de la matrice polymère :
  - utiliser des matrices polymère plus souples nécessitant un emploi de plastifiant plus faible lorsque cela est techniquement possible ;
  - utiliser des plastifiants qui migrent moins (plus haut poids moléculaire).
- Choix de la formulation du polymère :
  - formuler des plastisols plutôt que des « dry blend » pour éviter l'inhalation de poussières contenant les plastifiants ;
  - si l'utilisation d'un « dry blend » est techniquement indispensable, limiter les opérations de transvasement du « dry blend » et le stocker dans des systèmes clos.
- Mise en œuvre du polymère

formulé :

- diminuer les températures de mise en œuvre des polymères formulés pour diminuer les émanations et donc l'inhalation de plastifiant ;
- respecter strictement les températures de consigne et les temps de séjour pour éviter tout risque de surchauffe de la matière ;
- entretenir régulièrement les machines afin d'éviter des surchauffes ;
- réaliser les opérations de purge avec un respect strict de la température et l'utilisation d'une matière spécifique lorsque cela est possible. La matière récupérée à l'issue de cette purge (chique) doit être éliminée le plus rapidement possible (immersion dans un seau d'eau ou évacuation vers un dispositif ventilé) ;
- ne pas utiliser de soufflette pour nettoyer les machines de mise en œuvre.
- Manipulation des produits finis :
  - automatiser le transfert des pièces finies non refroidies pour éviter le contact cutané ;
  - automatiser les opérations de triage des plastiques lors du traitement des déchets.

### Mettre en place des moyens de protection collective

- Travailler en circuit fermé lorsque cela est possible (manipulation des plastifiants, des polymères formulés sous forme liquide ou de poudre...).
- Capturer les émissions à la source lors de la préparation de « dry blend », la mise en œuvre à chaud des polymères formulés, le refroidissement des produits finis...
- En complément des systèmes de captage à la source, installer une ventilation générale afin de fournir aux locaux de l'air neuf et de diluer les polluants résiduels.
- Stocker les produits finis dans un local ventilé, frais, à l'abri des rayonnements et séparé de l'atelier de fabrication des pièces.
- Capturer les poussières lors des opérations de broyage de vieux plastiques.

1. Comité indépendant mis en place par la Commission Européenne depuis 2004 et devenu SCHEER depuis 2016 (Scientific Committee on Health, Environmental and Emerging Risks)

## Compléter la protection avec des moyens de protection individuelle

Porter des vêtements et des gants protecteurs pour éviter toute exposition cutanée. Le choix des gants (matière, épaisseur) sera fait suite à l'analyse de l'activité afin de définir le temps de contact avec le plastifiant, la dextérité nécessaire à l'opération... Les gants butyle sont par exemple recommandés pour certains plastifiants (BBP, phosphate de tritolyle).

## Formation et information du personnel

Sensibiliser les professionnels exposés aux plastifiants aux risques encourus, notamment les professionnels travaillant à la récupération et à la destruction des plastiques. Dans ce secteur, les risques sont souvent méconnus et, même si aujourd'hui certains plastifiants comme le BBP ne sont plus utilisés, ils sont toujours présents dans des objets en PVC produits il y a plusieurs années.

## Vérifications

Contrôler régulièrement l'efficacité des installations de ventilation (captages à la source et ventilation générale).



© Gael Kerbaol - INRS



© Claude Almodovar pour l'INRS



© Cédric Pasquini

■ Exemples d'utilisation de matériaux plastiques pouvant contenir des plastifiants.

## Pour en savoir plus

### Coll. Fiches toxicologiques de l'INRS :

- Phosphate de tritolyle, n° 44.
- Phtalate de dibutyle (DBP), n° 98.
- Phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP), n° 161.
- Phtalate de diisononyle (DINP), n° 245.
- Phtalate de benzyle et de butyle (BBP), n° 317.
- Phtalate de diisodécyle (DIDP), n° 246.
- Adipate de diméthyle, glutarate de diméthyle, succinate de diméthyle, n° 252.

### Autres références :

- Plastifiants aromatiques étiquetables, fiche d'aide à la substitution n° 29, INRS.
- Information réglementaire | Substitution des phtalates (ineris.fr)

Fiche INRS élaborée par  
Cécile Fonteneau



Institut national de recherche et de sécurité  
pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles  
65, boulevard Richard-Lenoir 75011 Paris • 01 40 44 30 00 • info@inrs.fr

### Édition INRS ED 154

1<sup>re</sup> édition | Juin 2023 | 1 000 ex. | ISBN 978-2-7389-2840-5  
Mise en page : Valérie Latchague Causse | Imprimeur : Corlet

L'INRS est financé par la Sécurité sociale  
Assurance maladie - Risques professionnels

www.inrs.fr   