

Polyamide 11

PA 11

Présentation du polymère

[1]

Produit à partir d'un produit bio-sourcé, l'huile de ricin, le PA 11 est utilisé dans une large gamme d'applications, de par ses propriétés : résistance chimique, résistance mécanique, facilité de mise en oeuvre, possibilité d'utilisation dans une large gamme de températures (-40 à +130°C). De plus, le PA 11 a une bonne résistance électrique et un faible coefficient de frottement ainsi qu'une faible reprise d'eau comparé aux autres polyamides. Le PA 11 trouve son emploi, entre autres, dans le secteur de l'industrie automobile (câbles, circuits d'essence, transfert de fluides pour le refroidissement et les freins, connecteurs), le pneumatique, le domaine spatial (câbles électriques, tuyaux hydrauliques, réservoir d'essence), l'industrie du câble, la pétrochimie (flexibles, tubes), l'emballage médical, l'agro-alimentaire, le textile ou le sport (raquettes, semelles, outils à skier).

Numéro CAS _____ 25035-04-5

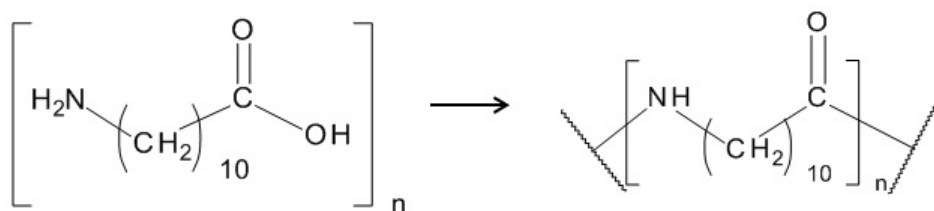
Famille du polymère _____ Polyamides

Synonymes _____

- PA 11
- Polyundécanamide

Synthèse

Formule développée n°1



Acide amino-undécanoïque

Polyundécanamide (PA 11)

Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

[2-4]

Température de fusion (°C) _____ 186

Température de transition vitreuse (°C) _____ 42

Solubilité

- Acide formique
- Acides organiques
- Alcools fluorés
- Phénols

Stabilité

- Aldéhydes
- Cétones
- Esters
- Graisses
- Huiles
- Hydrocarbures

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif

Charges	Billes de verre
Charges	Fibres de verre
Charges	Silicates
Colorants	Pigments organiques
Colorants	Pigments minéraux
Plastifiants	Phosphates
Plastifiants	Phtalates
Plastifiants	Benzoates
Retardateur de flamme	Composé à base d'aluminium
Retardateur de flamme	Composé à base de bismuth
Retardateur de flamme	Composé à base de bore
Retardateur de flamme	Composé phosphoré
Divers	Sels métalliques (stabilisants)
Divers	Polyphénols (stabilisants)

Mise en oeuvre

À la livraison, les polyamides en poudres à mouler ou en granulés sont généralement prêts à l'emploi, avec une teneur en humidité maximale de 0,2 %. Si ce n'est pas le cas, il est indispensable de prévoir un séchage préalable pour prévenir tout risque de dégradation lors de la transformation.

Solvants intervenant dans les procédés

Les solvants les plus employés sont l'acide formique (FT-149)¹, l'acide trichloroacétique. Généralement l'emploi des solvants est réservé au collage.

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_149

Des acides forts comme l'acide formique, des phénols comme le méthacrésol (FT-97)² et des solvants chlorés sont également utilisés pour analyse en laboratoire. Leur emploi diminue de plus en plus car la profession les remplace par des produits de substitution moins dangereux.

² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_97

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Injection	220-260	La résine est étuvée avant injection pour séchage.
Extrusion	205-260	Par cette technique sont obtenus des tubes, feuilles, filaments, gainage (extrusion soufflage) et des films (films multicouche par co-extrusion pour des produits barrière à l'oxygène, arômes, etc., dans l'industrie alimentaire). L'extrusion est réalisée en vue de l'usinage ultérieur des pièces.
Frittage		Compression de poudres très fines en présence d'un pourcentage important de charges.
Rilsanisation	190	Au préalable, les surfaces métalliques à revêtir doivent subir une préparation pour enlever les graisses, la rouille, les écailles de laminage, etc. On procède : — par décapage par projection de sable, de corindon ou de grenaille d'acier ; — par traitement chimique, à l'aide de différents produits, tels que : trichloréthylène, acide sulfurique à 10 %, etc. ; — parfois, les surfaces métalliques à recouvrir sont revêtues d'une sous-couche avant le trempage ; celle-ci peut contenir des solvants aromatiques ou chlorés. Le revêtement ou rilsanisation au PA 11 se fait par trempage du support chauffé à 190°C dans un lit fluidisé de polymère.
Usinage	Température ambiante	Fraisage, perçage, taraudage, tournage. Ce procédé ne présente pas de difficulté particulière.
Assemblage	Température ambiante	Par collage avec des colles époxydiques et des colles de polyuréthane.
Rotomoulage	Température ambiante	

Risques

Risques chimiques

[4-7]

Risques spécifiques au polymère

Les polyamides, une fois polymérisés, ne présentent pas de risque particulier à température ambiante à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsque les résines sont manipulées à l'état pulvérulent (au cours de la « rilsanisation » notamment).

Il n'en est pas de même au cours de la polycondensation qui peut intervenir en même temps que la mise en œuvre dans certains cas comme le moulage de pièces massives ou le rotomoulage.

Certains risques sont particulièrement dus aux méthodes de mise en œuvre :

— au cours de l' **injection** et de l' **extrusion**, il existe des risques importants de brûlures par suite de projections dues à des décompositions accidentelles, brûlures particulièrement graves car le polyamide chaud adhère à la peau. L'appareillage doit comporter une régulation parfaitement contrôlée pour éviter des décompositions qui comportent, en plus des risques de brûlures, des dangers d'intoxication par les produits de dégradation (voir plus loin dans le paragraphe "produit de dégradation") ;

— les opérations de **revêtement par poudre** ou « **rilsanisation** » comportent également des risques dus aux poussières (inhalation et explosion) ; de plus la préparation des surfaces fait intervenir des produits dangereux : l'acide sulfurique (**FT-30**)³ ; le décapage au jet de sable peut entraîner des risques de silicose ;

³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?reflNRS=FICHETOX_30

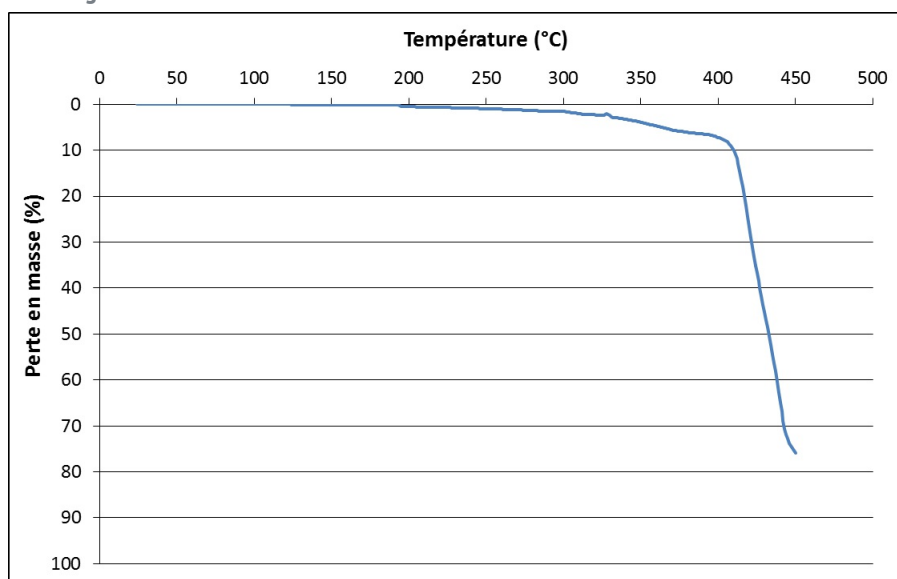
— les opérations d' **usinage** peuvent provoquer des surchauffes locales entraînant une décomposition.

Dégradation thermique : résultats expérimentaux

Protocole de dégradation thermique⁴

⁴ http://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_6-1/Protocole%20DgtTh%20avril%202019.pdf

Thermogramme



Le polymère se dégrade à partir de 250 °C.

A 450 °C, il est dégradé à 77 %.

Tableau des produits de dégradation thermique

Famille	250 °C	380 °C	450 °C	Lien Fiche Toxicologique	Lien Méthode METROPOL
Aldéhydes		Acétaldéhyde, benzaldéhyde, aldéhydes de C4 à C9	Formaldéhyde (1,1%), acétaldéhyde (0,4%), benzaldéhyde (0,2%), propionaldéhyde (0,4%), aldéhydes C5, C7, C9	FT-120, FT-7, FT-153	M-66, M-4
Cétones		Acétone, butyrolactone		FT-3, FT-247	M-37, M-192, M-142

Acides		Acide acétique, acide hexanoïque	Acide undécanoïque	FT-24	M-294, M-321, M-423, M-288, M-300
Hydrocarbures aromatiques		Benzène	Benzène (<0,1%), Toluène (<0,1%), Styrène (<0,1%), éthylbenzène (<0,1%)	FT-49, FT-74, FT-2, FT-266	M-243, M-237, M-40, M-240, M-41, M-256, M-239, M-266, M-238, M-265
Hydrocarbures saturés	Méthylhexane, méthyloctane	Méthylcyclopropane	Méthylhexane, diméthylhexane, diméthylloctane, diméthylodécane, dicyanodécane, Diméthylcyclopropane, Cyclopropane		
Hydrocarbures insaturés	2-méthylpropène	2-méthylpropène	1-Hexène, 7-tétradécène, 11-nitro-1-undécène		
Siloxanes	Hexaméthylcyclotrisiloxane, octaméthylcyclotetrasiloxane				
Nitriles		Acétonitrile, acrylonitrile, benzonitrile, 11-bromo-undécane nitrile, nitrile C5 à C9	Acétonitrile, acrylonitrile, benzonitrile, 11-mercapto-undécane nitrile, nitriles C5 à C10	FT-104, FT-105	M-229
Autres		Pyridine		FT-85	
Lactames		Caprolactame			M-183, M189

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

Jusqu'à 290-300°C (température maximale de moulage), la décomposition est encore faible ; il se forme des hydrocarbures aliphatiques, des aldéhydes, (acroléine (FT-57)⁵, crotonaldéhyde...) irritants, des nitriles (acide cyanhydrique (FT-4)⁶...) très dangereux.

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_57

⁶ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4

Vers 400°C, température pouvant être atteinte lors de la rilsanisation, la décomposition devient très nette. Les gaz dégagés sont, en plus de ceux précédemment cités :

— de l'ammoniac toxiques et irritants pour les muqueuses oculaires et respiratoires (FT-16)⁷ ;

⁷ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_16

— de l'oxyde de carbone toxique (FT-47 ; ⁸ FT-238)⁹.

⁸ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

⁹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

Risques en cas d'incendie / explosion

[8,9]

Pouvoir calorifique (Kcal/Kg) _____ 9000

Descriptif :

Les polyamides sont le plus souvent peu inflammables. Leur pouvoir calorifique est d'environ 7 500 à 9 000 kcal/kg. Leur comportement au feu varie suivant la nature chimique du polyamide, sa température de fusion et la forme des objets réalisés avec ce matériau.

Les produits sont des composés nitriles (acrylonitrile, acétonitrile, acide cyanhydrique...) ou aldéhydes (acétaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde...) tous dangereux.

La présence de certains adjuvants (plastifiants) modifie ce comportement au feu dans le sens d'une plus grande inflammabilité.

L'adjonction de certains apprêts et colorants en particulier à base de chrome peuvent rendre les polyamides très inflammables.

Les gaz se dégageant lors de la pyrolyse ou de la combustion sont principalement :

- l'anhydride carbonique ;
- l'oxyde de carbone ;
- l'ammoniac ;
- l'acide cyanhydrique, très toxique par inhalation, et des nitriles toxiques (acétonitrile, acrylonitrile...).

Risques associés aux additifs

4 additifs :

Fibres de verre :

Danger d'irritation de la peau et des voies respiratoires, notamment au moment de leur incorporation dans les résines.

Pigments minéraux :

Les pigments minéraux ont en général la même toxicité que le métal qu'ils contiennent. L'anhydride chromique peut-être à l'origine d'ulcérations de la peau et des muqueuses.

FT-1

Phtalates :

La toxicité des phtalates varie de "non classé" jusqu'à "reprotoxique" selon le type de phtalate utilisé.

Composé phosphoré :

Nocifs et irritants pour la peau et les muqueuses.

Bibliographie générale

- 1 | SAID LOT HAFSAOUI - Etude et modélisation de stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage. Thèse en mécanique et matériaux. Paris, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, septembre 2013, 159 pp.
- 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 oeuvre, normalisation. Nathan 2 éd., 2006. 231 p.
- 4 | MERCIER J-P, MARECHAL E. - Chimie des polymères. Synthèse, réactions, dégradations. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. 466 p.
- 5 | HARRIS RL, BINGHAM E, CORHSEN B, POWELL CH. - Patty's industrial hygiene and toxicology. CD-ROM. John Wiley and Sons, 5e édition, 2005. mult. p.
- 6 | 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.
- 7 | ARFI C, C. R-L, RENACCO E, PASTOR J. - Gaseous toxic emission from plastic materials during their thermal decomposition. Extrait de : Geosciences and water resources : environmental data modeling. 1997, pp. 125-135.
- 8 | Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- 9 | VOVELLE C, DELFAU JL. - Combustion des plastiques. Techniques de l'Ingénieur, AM3170, 2007. 25 p.