

STYRENE



COMMENT FAIRE D'UNE EXIGENCE RÉGLEMENTAIRE UNE OPPORTUNITÉ À AGIR ?

Jean-François LANNURIEN
Carsat Bretagne





Emmanuel JOUVE
Carsat Bretagne

Morgan BARROUX
ID Composite

LE STYRÈNE : CE QUI CHANGE

- La valeur limite d'exposition sur 8 h est divisée par deux :
215 à 100 mg/m³
- Une valeur limite d'exposition sur 15 minutes est créée :
200 mg/m³
- L'exposition des salariés doit être mesurée pour vérifier que les valeurs limites ne sont pas dépassées

SOMMAIRE

-  **Les dangers du styrène**
-  **Les leviers d'action**
-  **2 exemples d'entreprises**
-  **Les soutiens aux entreprises**

LES DANGERS DU **STYRÈNE** CONTENU DANS LES RÉSINES ET GELCOATS



- **Reprotoxique cat. 2** : susceptible de nuire au fœtus (selon classification UE*)
- **Cancérogène possible** pour l'homme (2B selon classification CIRC **)
- **Nocif par inhalation** :
 - Troubles respiratoires : Rhinite/Asthme
 - **Effets sur le système nerveux (neurotoxique)** :
 - Baisse de l'audition (ototoxique)
 - Perturbation de la vision des couleurs
 - Troubles de l'humeur, céphalées, mémoire ↘, dextérité ↘
- **Irritant pour les yeux et la peau**
- **Inflammable**

Tableaux MP
66 & 84

* UE : Union Européenne

** CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer

LES DANGERS DES AUTRES SUBSTANCES UTILISÉES

- Catalyseurs : essentiellement des Peroxydes de méthyléthylcétone

- Graves lésions des yeux et brûlures de la peau

- Agressifs sur les voies respiratoires

- Inflammables et comburants (entretient un incendie)

- Instables et incompatibles avec les matières organiques → Attention au stockage !.



- Accélérateurs à base de Cobalt

- Les composés du cobalt sont cancérogènes possibles pour l'homme (2B selon classification CIRC)

- Irritants et sensibilisants pour la peau

- Rhinite, asthme



Tableaux MP
65 & 70

SANS OUBLIER LES SOLVANTS DE NETTOYAGE



- Acétone

- Irritant respiratoire et pour les yeux
- Somnolences et vertiges, troubles neurologiques
- Dessèchement de la peau
- Facilement inflammable

Tableaux MP
84



- Dichlorométhane

- **Susceptible de provoquer le cancer.**
- Agit sur le système nerveux central (vertiges, maux de tête, altération des réflexes)
- Irritant respiratoire, pour la peau (dermatoses) et pour les yeux
- Très volatil : dans une pièce fermée, peut conduire à un **risque d'anoxie**

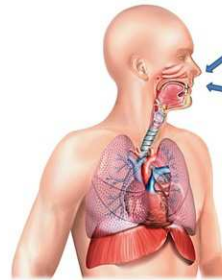
NB : masque à cartouche inadapté

→ **A PROSCRIRE**

Tableaux MP
12

COMMENT LE PRODUIT PEUT AGIR SUR LE CORPS HUMAIN ?

Contamination par inhalation

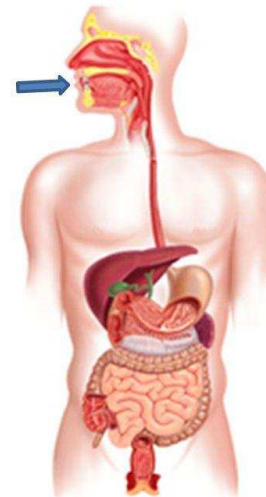


C'est la voie de contamination principale

Contamination cutanée et oculaire



La contamination par ingestion



LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

> Impact du type de résine

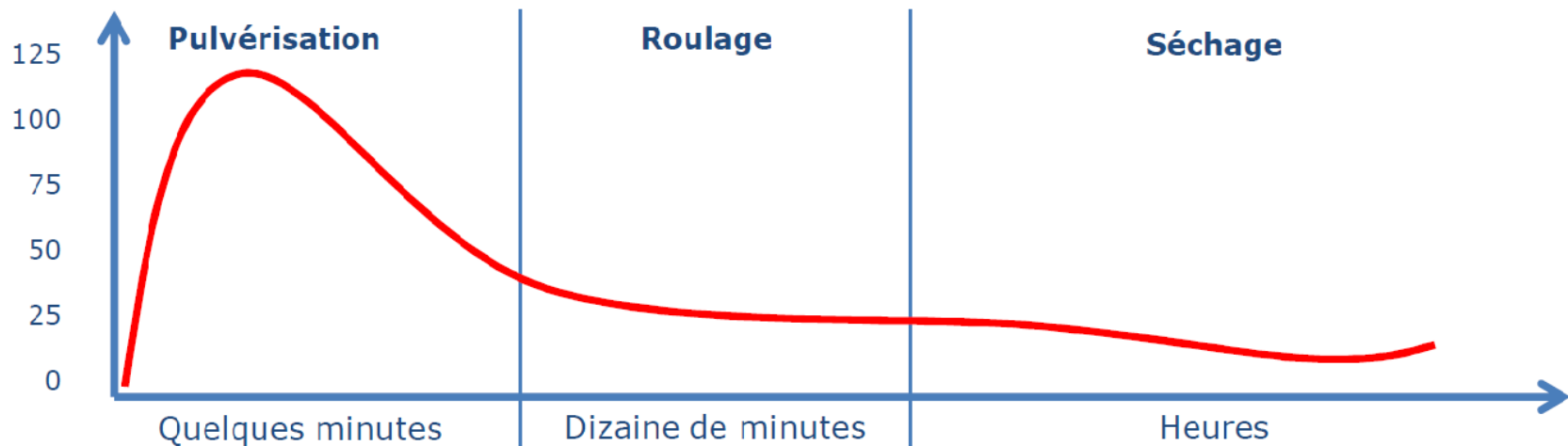
On distingue :

- les émissions dynamiques : pendant la projection, l'imprégnation au rouleau...
- les émissions statiques : pendant les phases de repos, de polymérisation (séchage)...

Evolution de la concentration en styrène en fonction du temps

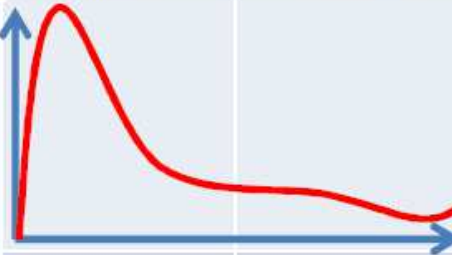
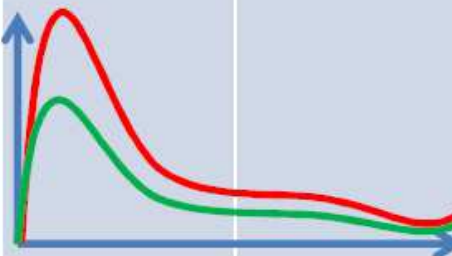
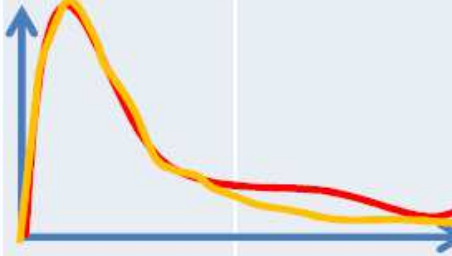
(application en moule ouvert : contact et projection simultanée)

Styrène en ppm



LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

> Impact du type de résine

Désignation Résines / gelcoats	Observations	Emissions en styrène	Influence les émissions	
			Dynamiques	Statiques
Classiques	Concentration > à 35 % de styrène	++++		
Faible Teneur (FTS ou LSC)	Teneur en styrène < à 35 %. Le pré-polymère DCPD permet : <ul style="list-style-type: none"> • de diminuer la proportion de styrène à viscosité constante ; • de formuler des résines de faible viscosité ; • d'optimiser la cinétique de polymérisation et, de facto, le temps de démoulage. 	++		
Faible Emission (FES ou LES)	Ajout d'adjuvants afin d'avoir un film barrière en surface et de limiter les émanations de styrène.	+++		

LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

Les procédés moules ouverts (fortement émissifs)

Moulage au contact



Enroulement
filamentaire



Gelcoatage



Moulage par projection simultanée



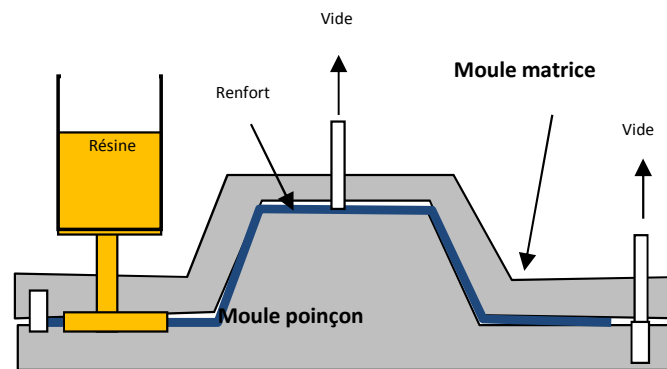
LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

> Les procédés moules fermés

Les techniques en moule fermé permettent une forte réduction des expositions
(la majorité des émissions est contenue dans le moule)

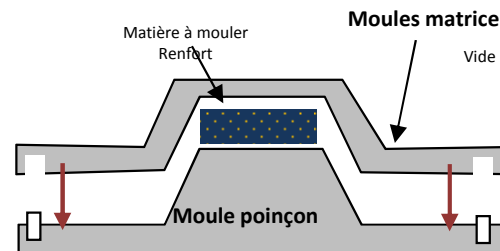
RTM

(Resin Transfer Molding)



Moulage sous vide

Infusion



SMC
(Sheet Molding compound)

Toutes les formes de pièces ne sont pas adaptées à ces techniques
... mais il faut toujours se poser la question pour ne pas passer à côté de cette amélioration

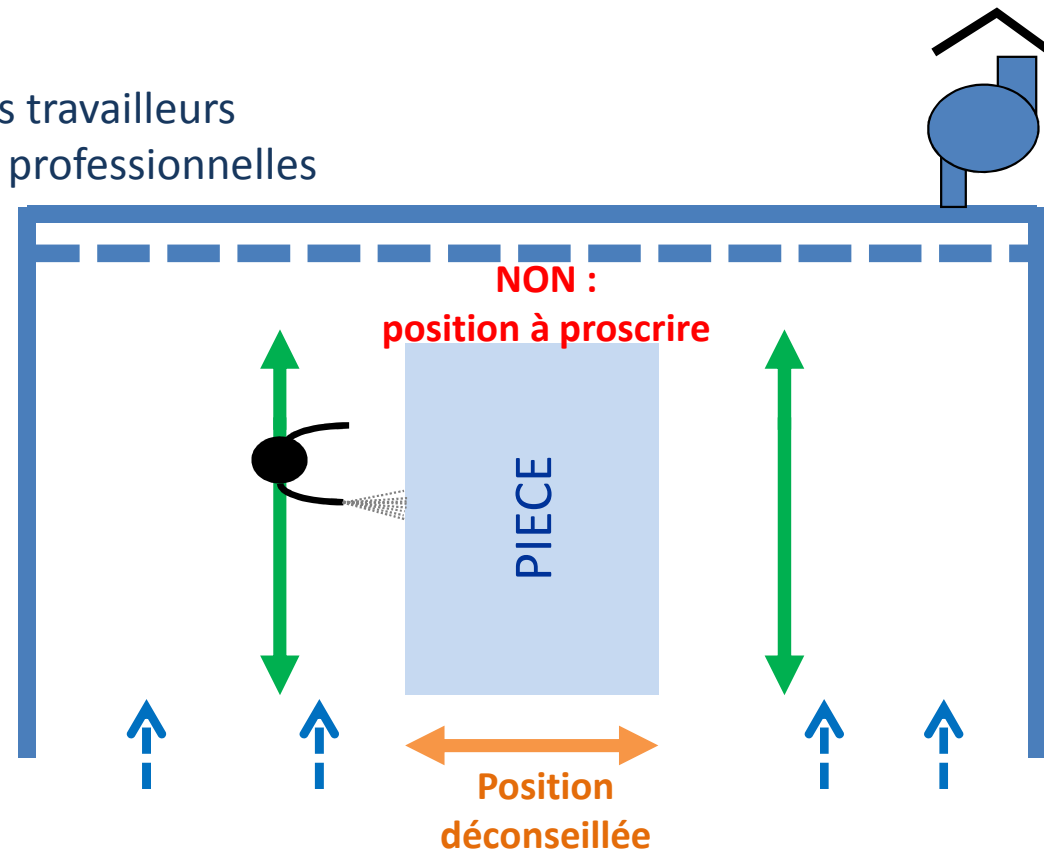
LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

> Protection collective : captage à la source, ventilation

La ventilation et l'aération des lieux de travail jouent un rôle essentiel pour :

- ↳ limiter la concentration de vapeurs de styrène et de solvant (COV) dans l'air ambiant
 - ↳ les évacuer des lieux de travail
- de façon à :

- réduire les conséquences sur la santé des travailleurs
- respecter les valeurs limites d'exposition professionnelles



En process « moule ouvert », notamment s'il y a pulvérisation :
privilégier une cabine adaptée quand la taille et la forme des pièces le permettent

LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

> Protection collective : captage à la source, ventilation

Étuves ventilées



Confinement motorisé pour séchage après enroulement filamentaire (aspiration vers le fond)

Pour le séchage/la polymérisation des pièces, utiliser des étuves/enceintes ou locaux ventilés avec rejet à l'extérieur des bâtiments.



Nettoyer les outils sous aspiration avec un captage le plus enveloppant possible.

LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

> Protection individuelle

EPI respiratoire



Quel type de cartouche ?

- Styrène : type **A**
- Acétone : type **AX**
- Styrène + acétone : type **AX**

Attention, si génération d'un aérosol (pulvérisation), utiliser une cartouche combinée **A2P2** ou **AXP2 mini**



Pour les enceintes très polluées et/ou si l'applicateur est situé à l'intérieur de la pièce

→ cagoule à adduction d'air

Attention à la qualité de l'air respirable !

Pour un meilleur confort :
cagoule à ventilation assistée

→ Ne pas hésiter à tester !

LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

> Protection individuelle

EPI cutané et oculaire



Type de gants de protection à utiliser lors de la mise en œuvre de résines polyesters :

- Styrène et dichlorométhane : élastomère fluoré (ex : Viton[®], Barrier[®]), PVA, ...
- Acétone : caoutchouc butyle.

Attention, les gants en latex et en nitrile ne sont pas recommandés (problème de résistance et de porosité).



Lors de l'utilisation de produits chimiques, il est recommandé de porter des lunettes de sécurité ou un écran facial (offrant une protection frontale et latérale et permettant le port de verres correcteurs).



2 exemples d'entreprises

Accompagnement vers :

- le RTM Light
- L'infusion



id. composite

Centre Technique et de Formation
Polymères et Composites



- **Nos Missions :**
 - Favoriser le développement des entreprises régionales par le soutien à l'innovation
 - Favoriser la diffusion technologique dans le domaine des matériaux polymères et composites
- **Nos Valeurs :**
 - Répondre au mieux à la demande des entreprises
 - Promouvoir l'innovation technologique
 - Optimiser le ratio performance/coût de nos solutions
- **Nos Partenaires :**



Exemple 1 : Projet RTM XXL

- **Stratégie de développement du sous traitant :**
 - Proposer à leurs clients des fonctions complètes
 - Doubler la cadence de production
 - Réduire fortement les dispersions physiques et structurelles
 - **Améliorer les conditions de travail**
 - **Supprimer les opérations contraignantes**
 - **Limiter les COV dans l'atelier**
 - Améliorer la compétitivité sur le marché européen
 - Augmenter les compétences
- **Besoins du client final :**
 - Issus d'une fabrication plus reproductible et traçable
 - Conserver le coût de l'ancien produit
 - Supprimer les opérations de reprise sur chaîne (ajustage, perçage, ...)
 - Anticiper les nouvelles réglementations de taux de COV lors de sa fabrication



LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

- ② Réduire le risque à la source
→ process ou produits moins émissifs

- ② Protections collectives
Captage localisé, hottes d'aspiration, confinement, ventilation générale ...

- ② Protections individuelles
Masques respiratoires, gants et lunettes

- ② Formation, sensibilisation des salariés
La formation des salariés, les procédures, les règles d'hygiène ...
Le suivi médical du médecin du travail

Fabrication « traditionnelle »

- Moulage de deux pièces en projection simultanée :
 - Face extérieure
 - Peau intérieure



- Assemblage par collage avec intégration de fonctions :
 - Mousse d'isolation phonique et thermique

- Contraintes process :
 - Forte exposition aux COVs
 - Temps de process élevé
 - Reproductibilité aléatoire



Le challenge pour le sous-traitant

- Pour faire face à ce **challenge** aux **fortes contraintes**, nous avons levé des **verrous technologiques et économiques** :
 - Complexité des formes et des dimensions
 - L'intégration des isolants pour le meilleur compromis acoustique et thermique sans perturber les caractéristiques physiques du composite
 - La précision des surfaces d'accostage pour un montage rapide
 - Production iso-prix
- Engagement sur un **nouveau process** de fabrication, le RTM Light, et une **automatisation** de l'usinage

Le process retenu

RTM Light (Resin Transfert Molding)

✓ Avantages

- Grande cadences
- Sandwich en « one shoot »
- Bonne reproductibilité
- Intégration d'insert possible
- Perte de matière limitée

✓ Séries

- Moyennes à grandes

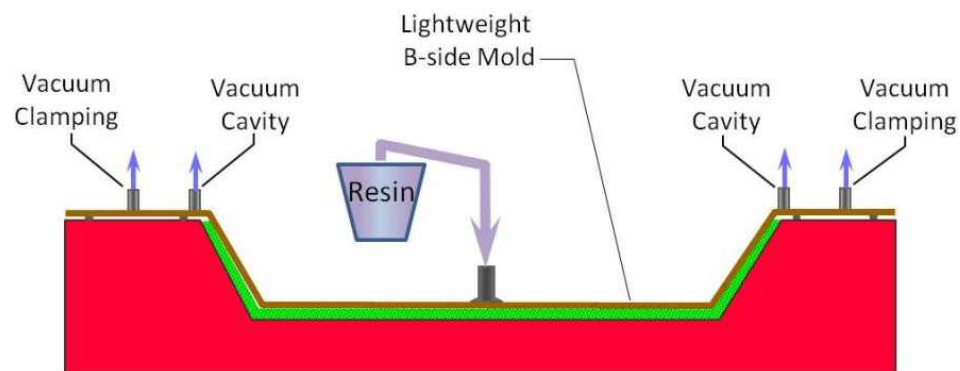


✓ Limites

- Utilisation de tissus spécifiques
- Capacité à manipuler les contre-moules
- Contre dépouilles difficiles à gérer
- Investissement dans l'outillage

✓ Propriétés

- Deux faces lisses
- Taux de fibre faible à moyen

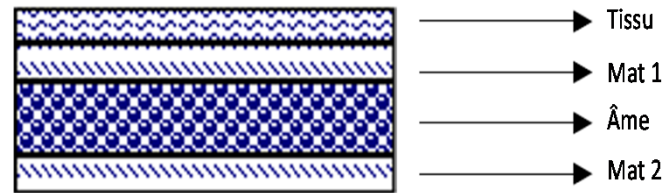


L'expertise ID Composite

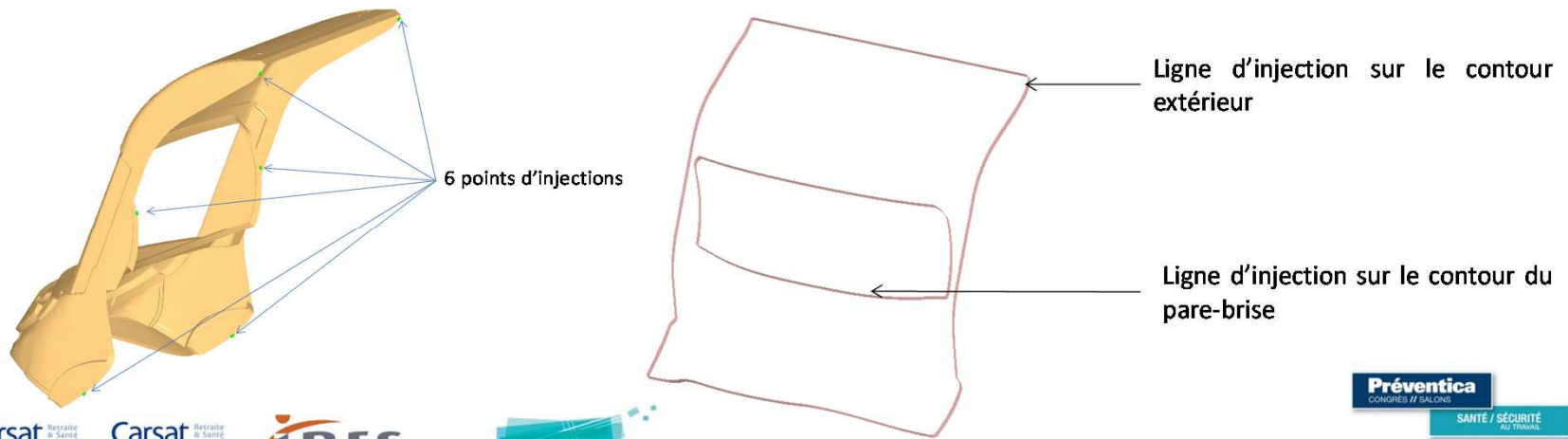
- **Analyse Préliminaire des Risques Process :**
 - identifier les dangers et évaluer leur criticité
- **Adaptation du Cahier des Charges** en lien avec le clients final et le process
- **Adaptation du produit au procédé** moule fermé :
 - Gain d'efficacité et de durée de vie des outillages
- **Analyse technico-économique** sur le procédé de fabrication RTM Light
- **Gestion des flux de production**, mise en place de l'atelier et investissements liés :
 - Mise en place d'une aire de travail dédié RTM avec cabine de Gelcoatage dédiée

L'expertise ID Composite

- Définition de l'échantillonnage, identification fournisseurs et tests matière

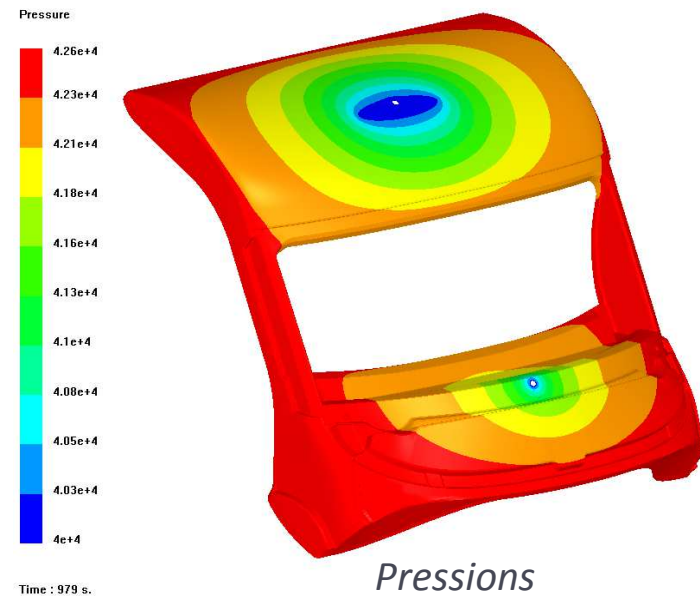
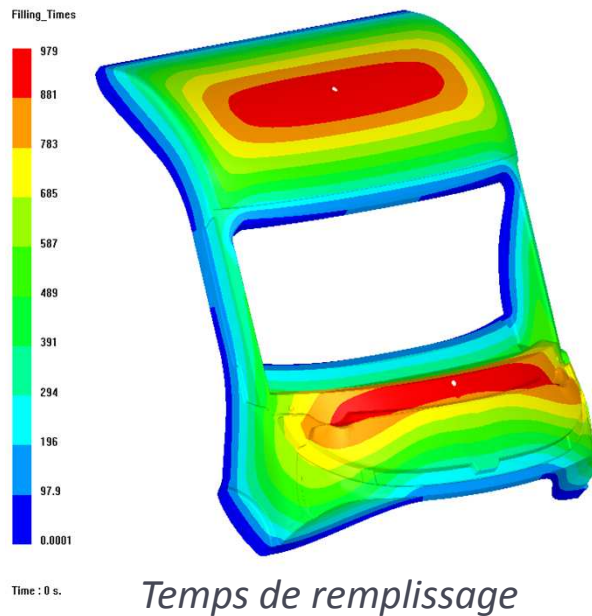


- Fourniture des données process pour la simulation numérique :
 - Résine (viscosité, cinétique de cuisson, ...)
 - Renforts (perméabilités, taux de fibre, cisaillement initial, ...)
 - Définition des ports d'injection et événements, débit,...



L'expertise ID Composite

- Simulation numérique avec  **3DMAT** (Excelcar) et  **esi** get it right®
- ✓ Profil de l'écoulement
- ✓ Temps de remplissage
- ✓ Pression dans le moule
- ✓ Quantité de résine



L'expertise ID Composite

- Conception **process**
- Conception **outillage**
- **Qualification** et choix du sous-traitant et **suivi de la fabrication** outillage
- Assistance au **cahier des charges** pour la cellule d'usinage robotisée, analyse des offres et choix des solutions / du fournisseur
- **Intégration du process** dans la production existante
- **Formation** des opérateurs et de l'encadrement au RTM Light
- Lancement de la production et **optimisation**

Un projet collaboratif réussi !

- **ID Composite**
 - Apports sur la maîtrise du process
 - Développement des compétences (formation)
 - Amélioration des conditions de travail
- **3D MAT**
 - Validation numérique du process
- **Le sous-traitant**
 - Un partenariat vertueux ayant permis à l'entreprise de monter en compétences
 - Une ouverture possible vers de nouveaux marchés plus exigeants



Exemple 2 : Bihan 6.50

- Stratégie de développement du fabricant :
 - Augmenter la cadence de production
 - Assurer une fabrication plus reproductible
 - Limiter les opérations de reprise / réparation
 - Améliorer les conditions de travail
 - Augmenter les compétences dans l'atelier
 - Limiter les COV dans l'atelier et satisfaire la réglementation



Le process retenu

Infusion LRI / SCRIMP

✓ Avantages

- Possibilité de très grandes pièces
- Sandwich en « one shoot »
- Bonne reproductibilité

✓ Limites

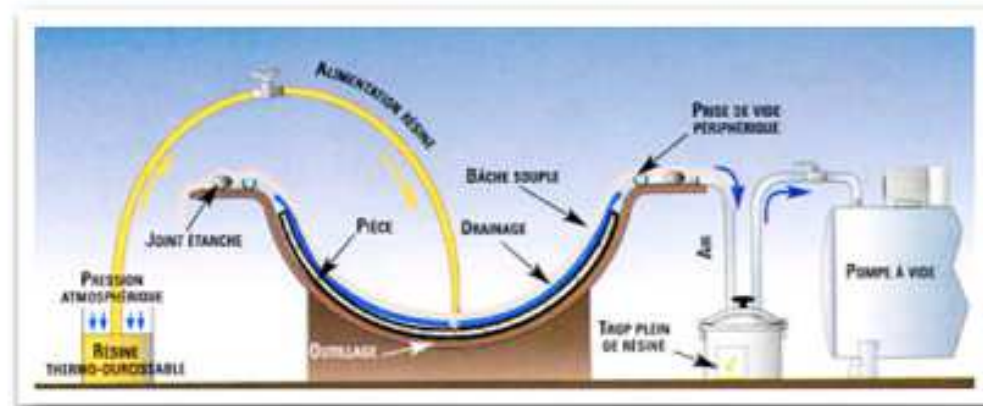
- Nombreux consommables

✓ Propriétés

- Une seule face lisse
- Taux de fibre moyen à élevé

✓ Séries

- Petites à moyennes



L'expertise ID Composite

- Etude technico économique
- Définition du process
- Validation de l'échantillonnage



L'expertise ID Composite

- **Formation** de 2 opérateurs à la technique d'infusion sous vide dans les locaux de l'IUT à Saint Briec.
- **Accompagnement** dans leur atelier pour la fabrication du premier bateau : Coque et Pont



LES LEVIERS D'ACTION POUR RÉDUIRE LE RISQUE CHIMIQUE

- ② Réduire le risque à la source
→ process ou produits moins émissifs

- ② Protections collectives
Captage localisé, hottes d'aspiration, confinement, ventilation générale ...

- ② Protections individuelles
Masques respiratoires, gants et lunettes

- ② Formation, sensibilisation des salariés
La formation des salariés, les procédures, les règles d'hygiène ...
Le suivi médical du médecin du travail

LES SOUTIENS AUX ENTREPRISES

- Les fédérations professionnelles
- Les chambres consulaires
- Les centres de formation initiale et continue
- Les centres techniques
- Les réseaux
- Les préventeurs
- Les fournisseurs

