

Polyméthacrylate de méthyle PMMA

Présentation du polymère

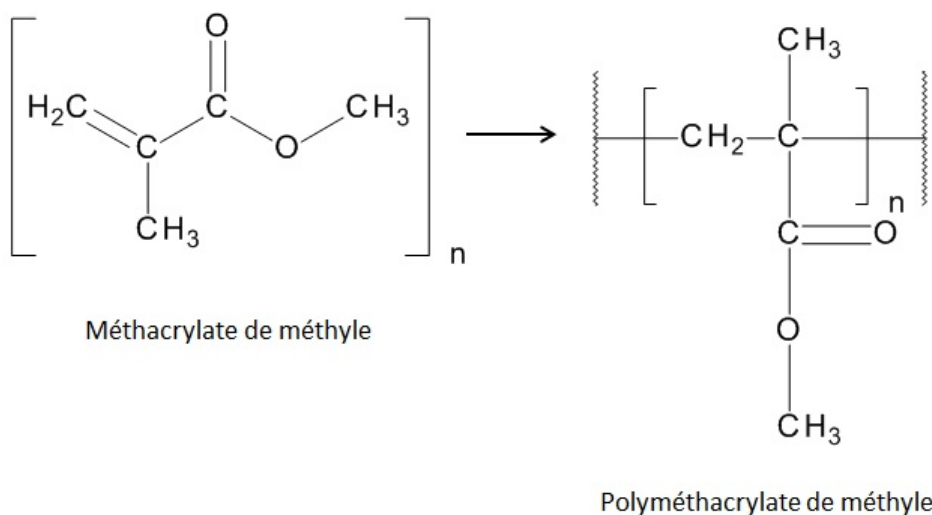
Le PMMA est obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle. Il est caractérisé par sa transparence (excellentes propriétés optiques, 92 % transmission lumineuse), ses facilités de mise en œuvre, ses propriétés mécaniques (rigidité et résistance au choc) ses propriétés diélectriques et sa résistance au vieillissement (excellente tenue aux UV).

Numéro CAS _____ 9011-14-7

Famille du polymère _____ Polyméthacryliques

Synthèse

Formule développée n°1



Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

Références bibliographiques : 1,2

Température de fusion (°C) _____ 130-140

Température de transition vitreuse (°C) _____ 108

Solubilité

Il a une bonne solubilité dans un certain nombre de solvants, utilisés pour les opérations de nettoyage par exemple. Cependant on ne retiendra que l'acétone, les autres étant beaucoup plus dangereux.

- Acétone

Stabilité

Il a une bonne résistance chimique (acides et bases dilués, hydrocarbures aliphatiques), en revanche il est sensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés.

- Acides dilués
- Hydrocarbures aliphatiques

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Silice

Plastifiants	Phtalates
Colorants	Pigments minéraux
Divers	Peroxydes organiques (catalyseur)

Mise en oeuvre

Le PMMA est livré sous différentes formes : plaques coulées, joncs, disques, bâtons, poudres et granulés à mouler par injection et extrusion, poudres pour peintures et vernis, émulsions, sirops, demi-produits extrudés.

Pour catalyser les opérations de polymérisation, des peroxydes organiques peuvent être ajoutés en très petites quantités.

Solvants intervenant dans les procédés

Le monomère, méthacrylate de méthyle (FT-62)¹, se présentant sous la forme d'un liquide visqueux, d'odeur piquante, est le solvant employé généralement dans les colles polymérisables ainsi que dans les mélanges polymère/monomère utilisés en dentisterie.

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_62

Les solvants sont utilisés dans les opérations d'assemblage des plaques coulées et dans la préparation de peintures, vernis, adhésifs et revêtements.

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Injection	170-240	- 180°C pour les résines molles ; - 210 à 240°C pour les poudres et granulés. C'est le procédé le plus employé, mais il demande quelques précautions particulières : une bonne régulation thermique des zones de chauffage, des précautions pour éviter les phénomènes d'électricité statique, une grande propreté des locaux et des équipements et une matière à mouler parfaitement sèche. Les pressions peuvent atteindre 1500 bars. Le risque de dégradation par dépolymérisation est grand avec départ du monomère allergène. On évitera les surchauffes et les temps à hautes températures trop longs.
Extrusion	160-220	Extrusion des poudres. Le refroidissement de l'objet extrudé en PMMA est assuré par de l'air froid et non par de l'eau, pour éviter tout choc thermique à la matière.
Thermoformage	130-160	Thermoformage des plaques coulées s'effectue dans des étuves à air chaud, à rayonnement infrarouge ou sous vide pour les plaques extrudées.
Usinage	Température ambiante	Sciage, découpage, perçage, tournage, fraisage, polissage... Ce procédé est particulièrement aisé, puisque les machines habituelles de mécanique et de travail du bois sont utilisables. Il convient d'éviter un échauffement de la matière en cours d'usinage par une lubrification et un refroidissement localisé à l'aide d'eau pure.
Assemblage		Le collage du poly(méthacrylate de méthyle) sur lui-même peut s'effectuer soit : — par dissolution (ramollissement) des surfaces de contact au moyen d'un solvant (acétone, hydrocarbures chlorés) ; — à l'aide de colles-solvant qui sont des dissolutions dans un solvant, de faibles quantités de poly(méthacrylate de méthyle) de basses masses molaires ; — à l'aide de colles polymérisables à base de PMMA à faibles masses molaires en solution dans le monomère. L'addition au moment de l'emploi du catalyseur de polymérisation permet d'obtenir un joint de PMMA. — par soudage haute fréquence, ultra-sons, air chaud...
Extrusion	230-270	Il s'agit de poly(méthacrylate de méthyle) transformé par extrusion, à partir de poudres ou granulés de hautes masses molaires pour obtenir des plaques extrudées. On ne retrouve la mémoire élastique que dans une très faible partie de la plage de transformation précédente.
Emulsions	Température ambiante	Elles sont obtenues par polymérisation dans l'eau avec des agents émulsifiants. Leur plastification est obtenue par copolymérisation avec de l'acrylate d'éthyle ou de n-butyle notamment. Les applications sont les vernis, peintures, revêtements, apprêts pour tissus et papiers, protections murales.

Risques

Risques chimiques

Références bibliographiques : 3,4,7

Risques spécifiques au polymère

À l'état polymérisé, le PMMA ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ambiante.

Toutefois, sous forme pulvérulente, au cours de la préparation de mélanges, solutions ou émulsions et lors de l'usinage, le polymère peut entraîner des irritations de la peau et du système respiratoire pouvant être dues à la présence de monomère résiduel. Certains dérivés de l'acide acrylique (FT-233)² sont suspectés d'effets CMR ou réactions allergiques.

²http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_233

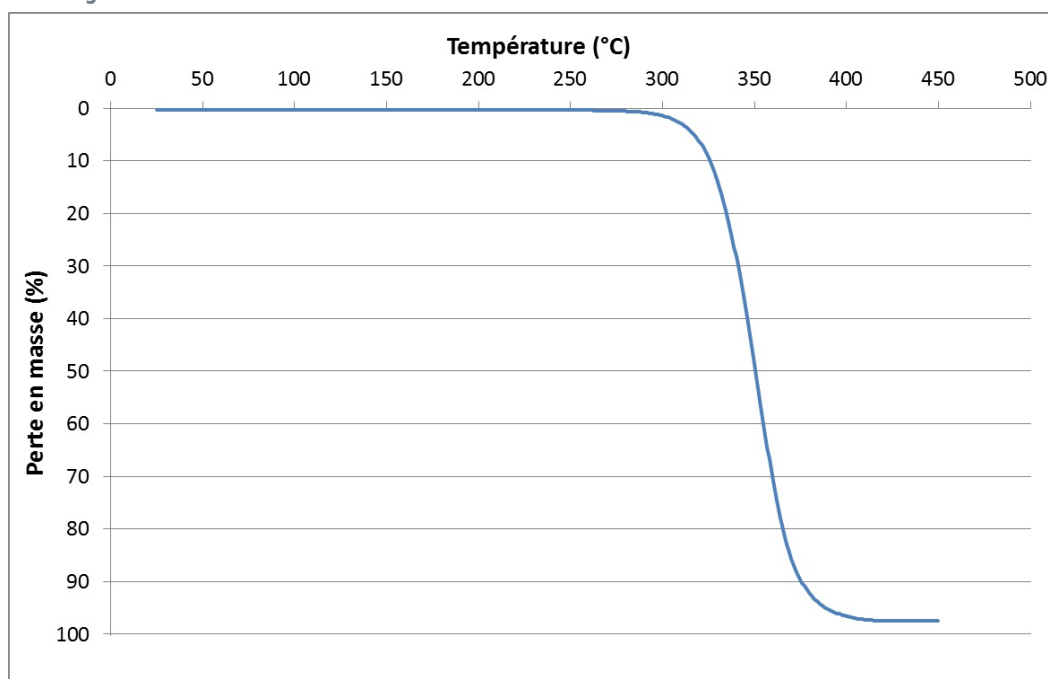
Les risques dus aux adjuvants se manifestent au cours de leur incorporation et lors de la transformation notamment lors des travaux d'assemblage et de collage pour les solvants. Le méthacrylate de méthyle monomère, utilisé comme solvant, est un composé inflammable qui peut former des mélanges explosifs avec l'air. Ses vapeurs, irritantes pour les yeux et les voies respiratoires, peuvent avoir un effet narcotique à forte concentration. Le liquide est irritant pour la peau et peut être sensibilisant lors de son utilisation dans les pâtes et colles autopolymérisantes notamment. Le méthacrylate de méthyle est toxique et suspecté d'effets CMR ou de réactions allergiques fortes (oedème de Quincke).

Dégradation thermique : résultats expérimentaux

Protocole de dégradation thermique³

³http://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_13-1/Protocole%20Thermod%C3%A9gradation.pdf

Thermogramme



Le polymère se dégrade à partir de 289 °C.

A 450 °C, il est dégradé à 97 %.

Tableau des produits de dégradation thermique

Famille	80 °C	190 °C	240 °C	260 °C	450 °C	Lien Fiche Toxicologique	Lien Méthode METROPOL
Aldéhydes	formaldéhyde, acétaldéhyde	formaldéhyde, méthylpropénal	Acétaldéhyde	Formaldéhyde, acétaldéhyde	Formaldéhyde (1,7%), acétaldéhyde (<0,1%), méthacroléine	FT 7 FT 120	M-4 M-66
Alcools		acide méthacrylique	Ethanol	Méthanol, éthanol	Méthanol	FT-5 FT-48	M-26 M-38
Cétones				Acétone		FT-3	FT-37;FT-92
Esters			Méthacrylate de méthyle	Méthacrylate de méthyle, acrylate de méthyle	Méthacrylate de méthyle (45%), acrylate de méthyle (1,4%), pyruvate de méthyle, méthylènesuccinate de diméthyle	FT-62	M-54

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

La dépolymérisation du PMMA par élévation de la température est une des voies de recyclage du polymère avec recyclage du monomère de départ.

Risques en cas d'incendie / explosion

Références bibliographiques : 7

Combustible _____ oui

Pouvoir calorifique (Kcal/Kg) _____ 6000

Descriptif :

Une fois la matière enflammée, la combustion continue d'elle-même en dégageant principalement des vapeurs de méthacrylate de méthyle monomère, de l'anhydride carbonique (FT-238)⁴ et de l'oxyde de carbone (FT-47)⁵, toxique, et en quantité moins importante, des hydrocarbures aliphatiques et des aldéhydes.

⁴ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

Il existe certains copolymères du polyméthacrylate de méthyle coulé, classés difficilement inflammables qui brûlent lorsqu'ils sont placés dans une flamme mais s'éteignent d'eux-mêmes lorsque le foyer est éloigné.

Risques associés aux additifs

4 additifs :

Silice :

La silice amorphe n'a pas d'effet spécifique sur la santé. En revanche la silice cristalline peut provoquer la silicose et joue également un rôle certain dans le développement de cancers pulmonaires.

Phtalates :

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

Peroxydes organiques (catalyseur) :

Instables, les peroxydes peuvent donner lieu à des décompositions explosives. D'autre part ils sont irritants et particulièrement dangereux pour les yeux.

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

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 | FORREST MJ, JOLLY AM, HOLDING SR, RICHARD SJ. Emissions from processing thermoplastics. Annals of Occupational Hygiene. 1995, vol, 39, n°1, pp. 35-53
- 4 | CZECH P, PETECH R. - Thermal degradation of poly(alkyl methacrylates). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010, vol. 101, n°1, pp. 309-313.
- 5 | HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Compagny, 1982. 191 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.