

GANTEX UN UTILITAIRE D'AIDE AU CHOIX DES GANTS DE PROTECTION POUR LES SOLVANTS ET LES MÉLANGES BINAIRES

Gérald Perron^a,

Jaime Lara^b, François Lemay^b, Daniel Drolet^b, Emmanuelle St-Pierre^b, Julian Zhu^a et
Charles H. Hansen^c

a Université de Montréal
b IRSST, c Consultant

Choisir un gant de protection contre les solvants et les mélanges de solvants est très complexe dû à la grande diversité de solvants et des matériaux de protection. Pour orienter l'utilisateur dans le choix de gants, un outil de sélection a été mis au point. Cet outil utilise un modèle théorique basé sur les paramètres de solubilités développés par Hansen pour les solvants purs. S'ajoute une approche basée sur des paramètres d'interactions entre les solvants pour prédire la protection dans les cas de mélanges binaires de solvants. L'outil GANTEX comprend initialement environ 200 solvants des plus utilisés dans l'industrie, environ 800 mélanges de solvants ainsi que les matériaux de gants les plus utilisés.

Introduction

Les gants de protection contre les produits chimiques sont fabriqués à partir de polymères. Parmi les plus connus nous pouvons citer les gants en nitrile (copolymère de butadiène et acrylonitrile), néoprène (chloroprène), butyle (copolymère isobutylène-isoprène) et le caoutchouc naturel. Aucun matériau de gant de protection n'est résistant à toutes les classes de produits chimiques. La grande diversité de produits chimiques utilisés dans des opérations industrielles ainsi que la diversité des matériaux de gants complexent le choix de la meilleure protection cutanée contre les agresseurs chimiques. Le but de l'étude est de mettre au point un utilitaire permettant d'orienter le choix vers les meilleurs gants de protection. L'outil mis au point, GANTEX, contient de l'information sur le choix des gants lorsqu'il s'agit d'une exposition aux solvants purs ou aux mélanges binaires de solvants. L'approche choisie est le concept des paramètres de solubilités tridimensionnelles de Hansen (3D HSP) pour estimer la solubilité entre les polymères et les solvants. Les paramètres d'interactions entre deux solvants déduits des viscosités d'excès des mélanges de

solvants servent aux prévisions appliquées aux mélanges binaires de solvants. Dans cette étude, les paramètres de solubilité des polymères de gants ont été calculés à partir des mesures de gonflement de pièces de gants avec 40 solvants couvrant un large spectre de paramètres 3D-HSP. La base de données de GANTEX contient les informations suivantes : les paramètres de solubilité 3D-HSP de 1226 solvants dont 200 sont utilisés dans la première version de l'outil, les solubilités des matériaux, les paramètres de solubilité calculés pour des matériaux génériques de gants, le temps de claquage et le taux de perméation rapporté par les manufacturiers, la viscosité et le volume molaire des solvants.

La prévision de la résistance d'un matériau à un solvant donné est basée sur des paramètres de sélectivités établis en corrélant le paramètre RED (Relative Energy Difference) de Hansen et des données expérimentales disponibles.

Les paramètres 3D de Hansen

Le modèle de Hansen établit que le paramètre de solubilité totale des liquides est défini par

$$\delta = \left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{1/2} \quad (1)$$

où ΔE est l'énergie de vaporisation et V le volume molaire du liquide, les unités sont en $\text{Mpa}^{1/2}$. Le rapport $\Delta E/V$ représente l'énergie de cohésion des molécules. Deux liquides seront miscibles si leurs δ sont similaires. Il a appliqué ce concept aux solubilités des polymères dans les solvants et sépara le paramètre δ en trois types d'interactions :

$$\delta_t = \left(\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \right)^{1/2} \quad (2)$$

Où δ_t est le paramètre de solubilité total résultant de la contribution de chacun des paramètres de solubilité, D définit la force de dispersion, P la force de polarité et H la force lien hydrogène. Les paramètres 3D pour le polymère peuvent être calculés à partir de mesures expérimentales de gonflement du matériau avec une batterie de solvants ayant des paramètres 3D très différents.

Il s'ensuit que la différence des paramètres de solubilité est reliée au niveau de résistance d'un matériel vis-à-vis le solvant agresseur chimique. Pour quantifier le niveau de dissimilarité entre un polymère et un solvant, Hansen proposa l'équation suivante :

$$A = \left[4(\delta_D^p - \delta_D^s)^2 + (\delta_P^p - \delta_P^s)^2 + (\delta_H^p - \delta_H^s)^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

Dans cette équation, A représente le facteur de dissimilarité entre le solvant et le polymère et les abréviations p et s désignent le polymère et le solvant. Le nombre 4 dans l'équation ci-dessus est un artifice mathématique qui permet de représenter le volume de solubilité d'un polymère sous la forme d'une sphère dans une représentation tridimensionnelle ayant pour axe δ_D , δ_P , δ_H . La sphère est ainsi décalée de deux unités dans l'axe δ_D car l'écart entre la valeur maximale et minimale du paramètre D est environ deux fois plus petit que l'écart pour P et H .

Chaque matériau a une sphère distincte de rayon r . La difficulté est de déterminer la meilleure sphère en utilisant différents solvants dont les paramètres de solubilités sont connus. Les bords de la sphère correspondent à la limite de solubilité. Ainsi, si la différence des paramètres de solubilité entre le polymère et le solvant est telle que la valeur de A est inférieure au rayon de la sphère de solubilité du polymère, le polymère et le solvant seront solubles. Plus A se rapproche du centre de la sphère, plus la résistance du polymère au solvant est diminuée. Hansen a formalisé ceci sous le concept de RED (Relative Energy Difference).

$$\text{RED} = A/r \quad (4)$$

Cette approche peut être utilisée pour estimer le niveau de résistance des matériaux de gants aux solvants. Une valeur de RED supérieure à 1 pour un couple matériau de gant-solvant offrira une protection alors qu'une valeur inférieure à 1 n'offrira pas de protection. Plus cette valeur diverge de 1, plus l'effet discriminatoire sera valable. Ce concept a été appliqué dans plusieurs domaines mais aucune démarche systématique n'a été faite au niveau de la protection contre les agresseurs chimiques.

Expérimentale

La première étape dans cette étude a été de mesurer la solubilité de gants en différents matériaux dans les 40 solvants sélectionnés. Essentiellement, la solubilité se mesure par trempage d'une bande d'un matériau polymérique dans le solvant. On suit l'augmentation du poids en fonction du temps correspondant à l'absorption de solvant par le polymère, ceci jusqu'à poids constant. Pour les polymères vulcanisés en contact avec certains bons solvants, l'effet se traduit par un gonflement pouvant atteindre 80% des dimensions initiales. Dans beaucoup de cas il s'agit d'une dégradation physique réversible, le matériau récupère ses propriétés après désorption du solvant. La solubilité volumique est calculée par : $S_v : (P_s/d_s)/(V_i)$ ou P_s est le poids du solvant dans l'éprouvette gonflée,

ds est la densité du solvant à 20°C, Vi est le volume initial de l'éprouvette.

Les différentes phases expérimentales impliquées lors d'une mesure de solubilité en fonction du temps sont illustrées à la figure 1 :

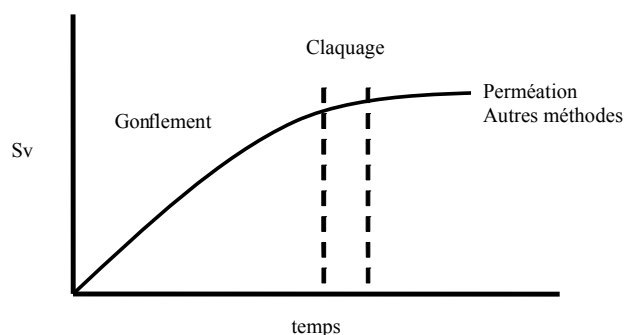


Figure 1

L'augmentation de Sv dans la première section de la courbe correspond à la solubilisation, soit un gonflement. Puis, l'équilibre de solubilisation est atteint et la zone entre les traits pointillés a été associée dans une étude précédente au temps de claquage déterminé par des essais de perméation. Par la suite on atteint l'équilibre au niveau du gonflement du matériau qu'on a associé au temps pour lequel le taux de perméation atteint son équilibre dans le phénomène de perméation. Généralement, le processus de gonflement est rapide quelque soit l'amplitude de la solubilité. Un couple solvant-matériau avec une petite valeur de solubilité (petit gonflement) atteindra son équilibre aussi rapidement que celui qui a une solubilité importante (grand gonflement). Ceci est illustré à la figure 2 avec un gant en nitrile du manufacturier Ansell, soit le Sol-Vex 37-165 d'une épaisseur de 0,6mm. Par exemple, la solubilité du Dichlorométhane (DCM) est beaucoup plus importante que celle de l'éther diéthylique (EtEther) alors que le temps pour atteindre l'équilibre est rapide dans les deux cas. Il en est de même pour l'acétone et le méthanol (MeOH). Mentionnons que le méthanol et l'éther diéthylique ont des valeurs de solubilités similaires autour de 0,3.

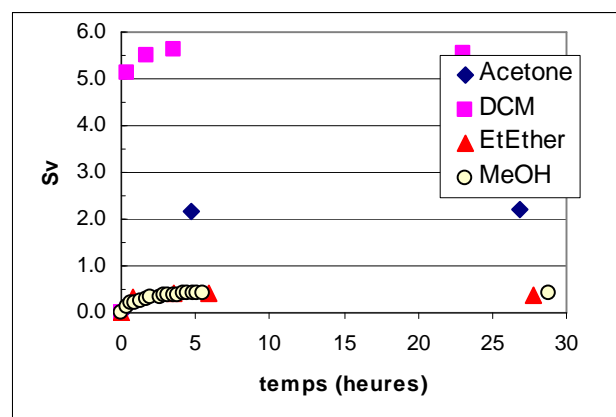


Figure 2

Un aperçu du gonflement obtenu avec deux échantillons de gants en nitrile minces d'usage courant lorsqu'ils sont mis en contact avec de l'acétone est montré à la figure 3. La plus petite bande correspond à la dimension de l'échantillon avant trempage. Il est à noter que l'équilibre de gonflement se produit en moins d'une minute.

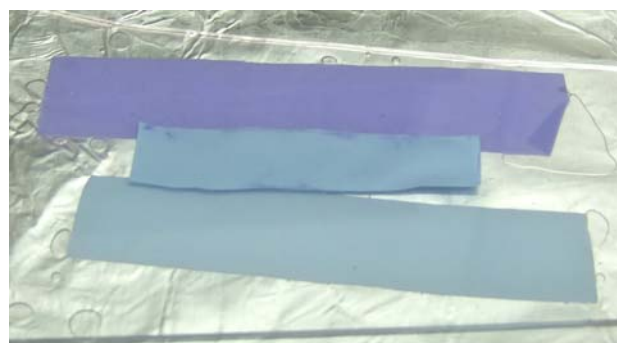


Figure 3

En ce qui concerne le gonflement nous avons démontré que :

- Le % d'allongement est indépendant de la longueur de la chaîne de la molécule du solvant pour une série tel que les alcanes. Par contre, le temps pour atteindre le plateau augmente avec la longueur de la chaîne. Ceci est en lien avec le fait que le taux de diffusion d'un solvant dans un polymère dépend de sa viscosité et de son volume molaire.
- Le % d'allongement d'un matériau est indépendant de l'épaisseur de l'échantillon alors

que le temps pour atteindre le plateau dépend de l'épaisseur.

- Les additifs souvent présents dans le matériau d'un gant accélèrent la diffusion et diminuent le temps de claquage.

Calcul des DPH des matériaux

Le calcul des valeurs DPH et r pour les matériaux des gants a été fait à l'aide du logiciel SPHERE version 1.3.3.8 de Charles Hansen. Il s'agit d'un calcul mathématique consistant à déterminer le centre de la meilleure sphère englobant les bons et les mauvais solvants, données issues des mesures de solubilités décrites précédemment. Un des paramètres le plus important dans l'approche de Hansen est la détermination du rayon r de cette sphère car la valeur de RED est fonction de ce rayon, équation 4. Ceci a été fait pour chacun des cinq matériaux génériques les plus couramment utilisés. Un exemple de calcul d'une sphère tridimensionnelle obtenue pour le gant en caoutchouc naturel Canner and Handler 356 du manufacturier Ansell, est montré à la figure 4.

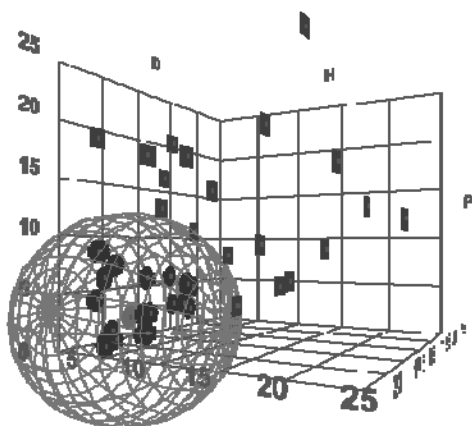


Figure 4

Les cercles pleins correspondant aux bons solvants se trouvent à l'intérieur de la sphère et les carrés pleins correspondent aux mauvais solvants se trouvant à l'extérieur de la sphère. Cette approche permet d'identifier les solvants pour lesquels le matériau n'est pas résistant, ceux qui se trouvent à l'intérieur de la sphère, et les solvants pour

lesquels le matériau est résistant, ceux qui se trouvent à l'extérieur de la sphère.

Vérification de la fiabilité des valeurs de RED calculées

Jusqu'à quel point les valeurs de RED calculées aux fins de prévision de la résistance de gants aux solvants sont fiables? Les valeurs DPH et r des matériaux permettent de calculer la valeur de RED des solvants en utilisant l'équation (4). Les valeurs de DPH et r des matériaux sont établies à partir des données de gonflement de 40 solvants. Illustrons ceci avec l'exemple du gant de la figure 4. Les paramètres DPH calculés pour ce matériau sont de 17,4, 4,4, 2,1 et r est de 6,98. Les résultats présentés à la figure 5 comparent deux séries de mesures : les résultats obtenus dans notre étude, carré plein, et les résultats publiés par Zeller en 1996 avec un gant en caoutchouc naturel, modèle L-118 du manufacturier MAPA, triangle ouvert. Zellers rapporte la solubilité de 33 solvants différents des 40 solvants utilisés dans notre étude.

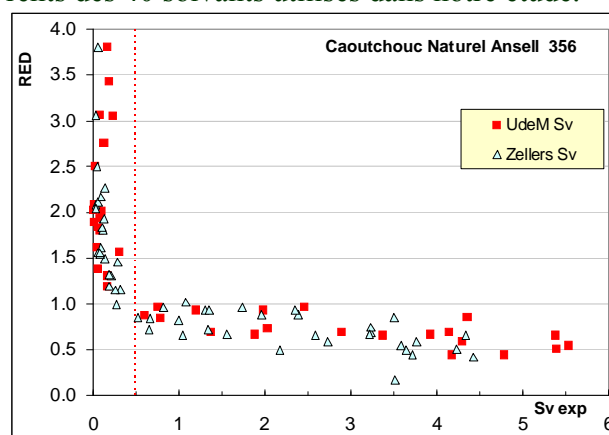


Figure 5

Ces résultats permettent de vérifier la fiabilité des valeurs RED générées par matériau générique aux fins de prévision. Nous avons volontairement omis de différencier les 22 solvants communs aux deux groupes dans la représentation graphique.

La limite de S_v à 0,5 (ligne en pointillé) à la figure 5 permet de différencier les solvants pour lesquels le matériau est résistant de ceux pour lesquels le matériau n'est pas ou est faiblement résistant. Les

valeurs de $S_v < 0,5$ (faible gonflement) correspondent à des valeurs de RED > 1 alors que les valeurs de $S_v > 0,5$ (gonflement important) correspondent à un RED < 1 . La valeur de 0,5 du S_v est une limite qui permet de faire des prévisions sur la résistance des gants aux solvants.

- La zone d'incertitude par rapport à la prévision sur la résistance du gant aux solvants correspond aux valeurs de RED proche de 1 qui peut s'étaler sur un large éventail de solubilité.
- Il est rassurant de constater que les prévisions de RED faites à partir de solvants utilisés dans notre étude prévoient correctement les résultats des 33 solvants de l'étude de Zellers considérés comme inconnus.

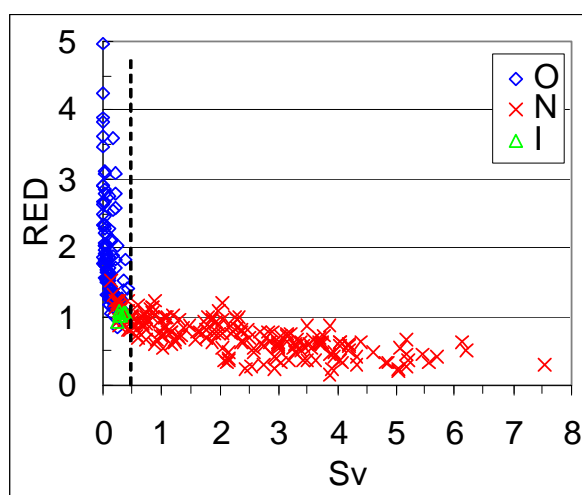


Figure 6

Nous allons élargir ce type de comparaison aux gants caractérisés dans cette étude. La figure 6 représente l'ensemble de 355 couples des valeurs de RED calculées pour cinq matériaux génériques en fonction de valeurs de S_v mesurées. On constate, à l'égal de l'exemple présenté à la figure 5 pour le cas du caoutchouc naturel, que l'approche de Hansen prédit assez bien la résistance aux solvants peu importe le type de matériau. Il y a 355 valeurs de couples matériau-solvant en tout. Les gants résistants sont représentés par des losanges (légende O), les gants non résistants par des x (légende N) et les cas incertains par des triangles (légende I).

Le processus d'établir la fiabilité des prévisions vise à éviter des recommandations d'une bonne résistance (O) pour un gant non résistant quitte à accepter une mauvaise recommandation, incertain (I) ou non résistant (N) pour un gant qui est résistant.

L'effet de l'épaisseur des matériaux

La prévision de la résistance des matériaux aux solvants basée sur les valeurs RED suivant l'approche de Hansen ne montre pas l'effet relatif relié à l'épaisseur d'un gant de protection. Le temps de claquage pour un gant épais sera plus élevé que celui pour un gant mince fait du même matériel. La diffusion d'un solvant à travers un gant permet de relier le temps de claquage (t_c), le taux de perméation (t_p) et l'épaisseur (e) du matériau par les relations suivantes :

$$\frac{t_c}{e^2} \cong k_1 \quad (5)$$

$$t_p \times e \cong k_2 \quad (6)$$

La figure 7 représente l'ensemble des données normalisées rapportées par les manufacturiers. Ainsi plus le matériau est mince plus le temps de claquage sera court et le taux de perméation sera élevé. Inversement, plus le matériau est épais plus le temps de claquage est élevé et le taux de perméation est faible. Ces deux constantes sont différentes pour chaque couple solvant-matériau.

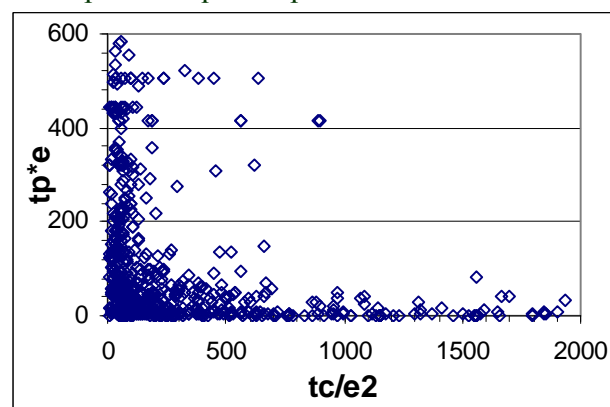


Figure 7

Le tableau suivant montre des exemples de l'effet de l'épaisseur d'un gant sur les deux propriétés pour une constante donnée.

	Temps claquage $t_c = k_1 * e^2$	Taux perméation $t_p = k_2 / e$
	$k_1 = 200$	$k_2 = 100$
Épaisseur mm	min	$\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$
0,1	2	1000
0,4	32	250
0,6	72	167
1,0	200	100
2,0	800	50

L'effet de la viscosité et du volume molaire du solvant sur la perméation.

Nous avons déjà mentionné que la solubilité totale des solvants est calculée à partir de l'énergie de vaporisation et du volume molaire du solvant. Lors de la perméation d'un solvant à travers un matériau de protection, le volume molaire et la viscosité (η) du solvant contribuent significativement au processus de diffusion. Dans cette section, nous présentons la corrélation existante entre la solubilité déterminée expérimentalement et le produit $\text{RED} * \eta * V_m$.

La figure 8 présente l'ensemble des données expérimentales de solubilités obtenues dans cette étude. La majorité des matériaux non résistants se trouve concentrée dans la région de valeurs inférieures à 120 sur l'axe horizontal, soit des solvants ayant un faible volume et viscosité.

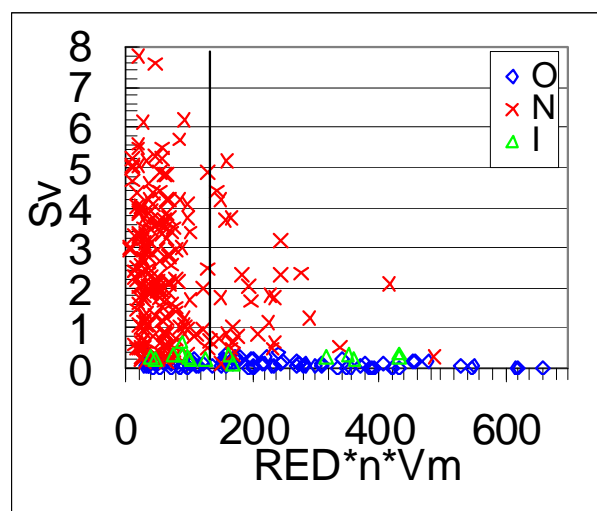


Figure 8

Ce graphique sous-tend l'impression répandue qu'une molécule avec un petit volume passera plus vite que celle plus grosse mais la viscosité et le RED sont plus importants dans le phénomène de perméation.

On obtient les mêmes tendances en substituant la solubilité par le temps de claquage ou par le taux de perméation ou toute autre propriété. Les effets sont plus marqués aux valeurs inférieures à 120 du produit combiné des propriétés.

La solubilité ne représente qu'une partie de l'information disponible. L'analyse de toutes les données permet de raffiner le processus de sélectivité pour chaque matériau lorsqu'on regarde l'effet de la famille de solvant et des groupes fonctionnels. On constate que ces solvants sont apparentés et sont typiques à un matériel.

Mélanges de solvants

Dans le cas des mélanges des solvants deux approches ont été considérées :

- L'effet de la viscosité d'un mélange de solvants est obtenu à partir des propriétés d'excès de la viscosité.

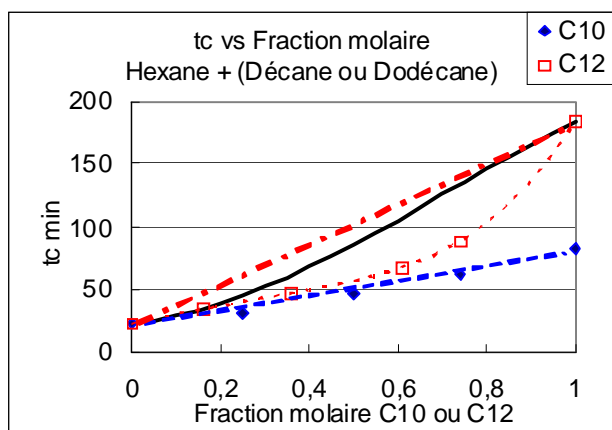


Figure 10

La viscosité d'excès est définie par la relation suivante :

$$\eta^E = \eta - X_1\eta_1^* - X_2\eta_2^*$$

Où X est la fraction molaire et η la viscosité. Les indices 1 et 2 identifient les deux solvants du mélange. Pour chaque mélange de solvant, il y aura deux paramètres d'interactions qui seront importants, soit lorsque la concentration du solvant 1 est très faible ($X_1 \rightarrow 0$) et lorsque la concentration du solvant 2 est très faible ($X_2 \rightarrow 0$). À titre d'exemple, le tableau 2 présente ces deux paramètres pour les mélanges d'hexane avec d'autres alcanes linéaires. Ces paramètres augmentent avec le nombre de CH_2 présent dans l'alcane mélangé à l'hexane. Selon l'augmentation dans les valeurs des paramètres η_{12} et η_{21} , nous devrions avoir une protection qui sera moins bonne pour les mélanges ayant une différence de longueur de chaîne importante.

Afin de vérifier que cet effet est réel, les temps de claquage et les taux de perméation pour les mélanges de solvants hexane-décane et hexane-dodécane ont été mesurés. Le matériel utilisé a été une membrane de néoprène avec une épaisseur de 0,4 mm. Les résultats sont montrés à la figure 10.

Tableau 2 : paramètres d'interactions entre l'hexane et les alcanes linéaires.

Nc	η_{12}	η_{21}
Heptane	-0,006	-0,006
Octane	-0,029	-0,011
Nonane	-0,08	-0,059
Décane	-0,153	-0,132
Dodécane	-0,468	-0,408
Tétradécane	-1,058	-0,835
Hexadécane	-1,947	-1,539

On constate que :

La variation du tc (\diamond) du mélange hexane-décane montre une faible déviation par rapport à la droite idéale.

La variation du tc (\square) du mélange hexane-dodécane montre une forte déviation par rapport à la droite idéale. La ligne pleine est la simulation calculée avec l'équation déduite de notre modèle en prenant les paramètres d'interactions de la viscosité d'excès.

Les mêmes tendances sont confirmées par un test avec une membrane en butyle. Ceci démontre que ces effets sont indépendants du matériau.

b) L'approche de Hansen pour les mélanges de solvants permet d'estimer les tendances, soit une diminution significative de la résistance de gants aux mélanges ou des changements linaires en fonction de la concentration des composants. Cependant, il ne prévoit pas les déviations positives dues à des interactions fortes entre les différents solvants qui auraient comme conséquence une augmentation de la résistance des matériaux de protection. Ce dernier cas a des conséquences moindres au niveau de la prévision de la protection.

Description de l'outil.

La première version de l'outil contient de l'information sur cinq matériaux pour lesquels les valeurs des paramètres de solubilité 3D de Hansen ont été calculées à partir des mesures de gonfle-

ment. Suite à un processus de vérification de l'information, nous avons limité à 191 le nombre de solvants purs. Nous avons aussi intégré des informations provenant des manufacturiers. Soulignons que la valeur de RED sera la seule information de prédiction disponible pour beaucoup de solvants.

L'utilitaire GANTEX donnera une recommandation concernant les matériaux pour chaque solvant contenu dans sa banque de données sous la forme O (pour un matériau résistant au solvant), N (pour un matériau non résistant au solvant) et I (pour un matériau pour laquelle la recommandation est incertaine et un test de gonflement sera nécessaire). Quelques exemples de prévisions pour quatre types de matériaux et sept solvants sont donnés au tableau 3. Ces prédictions ne s'appliquent pas aux gants faits de matériaux multiples.

Solvant	Prédiction			
	Néoprène	Latex	Nitrile	Butyle
Acétone	N	I	N	O
Acétonitrile	O	O	N	O
Benzène	N	N	N	N
Ethylenglycole	O	O	O	O
Heptane	N	N	O	N
Méthanol	O	O	I	O
Tétrahydrofurane	N	N	N	N

Conclusion

GANTEX est un outil de prévision de la résistance des matériaux de protection aux solvants purs et aux mélanges de solvants. Celui-ci aidera à sélectionner la meilleure protection cutanée en fonction des solvants auxquels on est exposés. Une fois le type de matériau du gant de protection sélectionné, il est recommandé de réaliser des tests de gonflement préliminaires pour vérifier l'exactitude de la prévision. Il s'agira juste d'immerger une pièce du gant dans la solution de travail et de vérifier si un gonflement se produit ou un changement de couleur.

Références

- C.M. Hansen, Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, CRC Press, 2000.
- E.T. Zellers, D.H. Anna, R. Sulewski and X. Wei; Improved Methods for the Determination of Hansen's Solubility Parameters and the Estimation of Solvent Uptake for Lightly Crosslinked Polymers; Journal of Applied Polymers Science, 62, 2081-2096, 1996.