

Polyorganosiloxanes

Présentation du polymère

Les polyorganosiloxanes (ou silicones) constituent la branche la plus importante des dérivés organosiliciques. La caractéristique essentielle de ces polymères est de présenter dans leur chaîne, à la fois la liaison silicium-carbone et la liaison silicium-oxygène.

Ils sont formés à partir de l'hydrolyse de chlorosilane suivi de la polycondensation des silanols formés.

Leurs caractéristiques sont leur grande stabilité thermique, leur caractère hydrophobe, leur résistance aux agents chimiques et leurs propriétés diélectriques en basse comme en haute fréquence.

Suivant la nature des groupements chimiques rattachés au silicium et les conditions de fabrication, les produits obtenus sont très variés : huiles, gommages, résines, etc. De même à l'intérieur de chaque groupe, les produits sont très différents selon leur composition, leur degré de polycondensation, de ramification et de réticulation ; d'où leurs multiples applications dans des domaines divers. On retrouve :

- Les huiles qui sont des liquides transparents, inodores, stables au vieillissement. Leur propriété la plus remarquable est certainement la faible variation de leur viscosité en fonction de la température.
- Les pâtes et graisses qui sont constituées par des huiles de silicone pour la plupart épaissies par des charges minérales très fines ;
- Les résines qui sont généralement en solution dans un état de polymérisation incomplet. Au moment de l'utilisation par chauffage et sous l'action d'un catalyseur, le solvant est éliminé et la polycondensation achevée ;
- -Les poudres à mouler ;
- Les élastomères.

Famille du polymère _____ polyorganosiloxanes

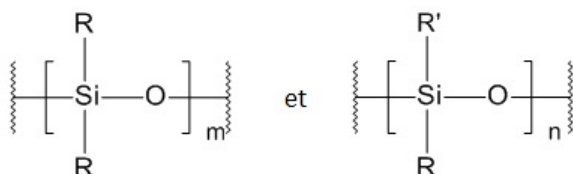
Synonymes _____

- Polysiloxane
- Silicone

Synthèse

Formule développée n°1

Formule générale :



Où R et R' sont des groupes alkyles ou aryles.

Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

[1 à 3 - 8 - 9]

Solubilité

- Cétones
- Hydrocarbures

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Silice
Charges	Fibres de verre
Charges	Carbure de silicium
Charges	Cuproaluminium
Charges	Dioxyde de zirconium
Charges	Oxydes métalliques
Charges	Noir de carbone
Colorants	Sulfure de cadmium
Colorants	Organo-métallique

Mise en oeuvre

Utilisation des polymères

Les huiles sont utilisées par exemple pour le transfert de chaleur comme fluides caloporteurs. On les retrouve dans des produits d'entretien pour leurs propriétés hydrophobes. Elles servent aussi d'agents de démoulage ou comme antimousse.

Les pâtes et graisses sont employées comme lubrifiants à des températures élevées.

Les élastomères sont utilisés comme joints d'étanchéité pour la fabrication de moules ou revêtements.

Les résines servent à l'enduction de papier anti-adhérents, à réaliser des stratifiés à base de mica ou de tissu de verre ou pour la préparation de peintures ou vernis pour l'hydrofugation des matériaux notamment.

Solvants intervenant dans les procédés

Le méthylcyclohexane est un solvant très utilisé.

Procédés mis en oeuvre

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Enduction		
Projection		
Trempe		Les résines en solution sont appliquées par trempage, à la brosse, au rouleau ou au pistolet. Le séchage peut être réalisé à l'air ou en étuve.
Moulage	170-190	Ce procédé utilise des poudres à mouler, généralement sous forme de granulés formés d'un mélange de résines de silicones et de fibres textiles, de fibres de verre ou d'autres matières minérales. Le moulage peut être réalisé par transfert ou par compression à des températures de l'ordre de 170-190 °C.
Recouvrement et imprégnation	175	Ce procédé est réalisé à partir de fibres de verre. Les fibres sont imprégnées d'une résine à 60 % dans le toluène, puis préséchées et pressées sur presse « basse pression » à des températures de l'ordre de 175°C.

Risques chimiques

Risques spécifiques liés au polymère

[4 - 7 - 10]

Exceptée une légère action irritante pour les yeux (conjonctivite), les silicones ne présentent pas de risque toxicologique particulier à température ambiante. S'ils sont manipulés sous forme pulvérulente, l'inhalation de poussières même inertes, peut entraîner une surcharge pulmonaire.

Par contre, les chlorosilanes (produits intermédiaires dans la fabrication des silicones) sont des produits corrosifs. Ils dégagent au contact de l'humidité, de l'acide chlorhydrique (FT 13¹).

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_13

La préparation des surfaces métalliques, avant l'application d'une enduction de silicone, fait intervenir l'acide phosphorique (**FT-37**²) et le chromate de zinc (**FT-256**³). Le premier, est corrosif pour la peau et les yeux. Le chromate de zinc est notamment classé cancérigène de catégorie 1A par le règlement CLP.

² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_37

³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_256

Les risques dus aux adjuvants qui se manifestent surtout au moment de leur incorporation peuvent aussi intervenir au cours de la transformation.

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

Les silicones commencent généralement à se décomposer au-dessus de 350°C, les polyphénylsiloxanes sont plus résistants à la chaleur que les polyméthylsiloxanes. La pyrolyse des silicones produit du monoxyde de carbone (**FT-238**⁴), du dioxyde de carbone (**FT-47**⁵), des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques et des poussières de silice.

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

Risques en cas d'incendie / explosion

[5-6]

Descriptif :

Les silicones brûlent difficilement.

Risques associés aux 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.

Fibres de verre :

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

Carbure de silicium :

Irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires

Dioxyde de zirconium :

Irritant pour les yeux et les voies respiratoires

Noir de carbone :

Le noir de carbone pénètre dans l'organisme essentiellement par inhalation mais aussi par voies orale et cutanée. Après inhalation, il s'accumule dans le tractus respiratoire et s'élimine lentement par voie digestive. Il est classé comme cancérigène possible pour l'homme (groupe 2B) par le CIRC. Il ne possède pas de classification harmonisée au niveau européen mais est auto-classé comme cancérigène de catégorie 2 par un certain nombre de fournisseurs.

FT-264

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 | DUVAL C. - Plastiques et automobile - D'aujourd'hui à demain . Techniques de l'Ingénieur, AM3591, 2007. 15 p.
- 4 | 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.
- 5 | HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Company, 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.
- 8 | - Fiches toxicologiques, INRS. Disponible sur www.inrs.fr.
- 9 | Silicones, Techniques de l'ingénieur, A 3 475 1982
- 10 | Produits de dégradation thermique des matières plastiques. INRS, ND2097, Hygiène et sécurité du travail - n°174, 1er trimestre 1999.

Historique

Version	date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
---------	------	--

Polyorganosiloxanes V01	Février 2024	Création
-------------------------	--------------	----------