

Evaluer les dangers des matières qui polymérisent par méthodes expérimentales et chimie théorique

Guillaume Fayet¹, Patricia Rotureau¹, Patricia Vicot¹

¹ Ineris, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France.

Parmi les réactions chimiques impliquées dans les accidents industriels, on trouve les polymérisations incontrôlées de substances comme les hydrocarbures insaturés (éthylène, propylène, styrène, butadiène, etc.) et les nitriles insaturés (acrylonitrile, etc.). L'accidentologie met notamment en évidence des cas d'emballement de la polymérisation lors de l'utilisation de ces substances dans des procédés industriels chimiques ou lors de leur transport en camion-citerne.

Pendant longtemps, ces substances n'étaient pas spécifiquement classées dans la réglementation. Il a fallu attendre 2013 pour voir ces matières classées comme "matières et mélanges qui polymérisent (stabilisés)" de la division 4.1 (avec les numéros génériques ONU 3531 à 3534) dans les Recommandations relatives au Transport des Marchandises Dangereuses (TMD) [ONU, 2019a] et elles ne font toujours pas l'objet d'un classement spécifique dans d'autres réglementations, comme le SGH (Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques) [ONU, 2019b] ou le règlement européen CLP (Classification, Labelling and Packaging) [UE, 2011].

Définies dans la réglementation TMD comme des matières qui, sans stabilisation, sont susceptibles de subir une réaction fortement exothermique conduisant à la formation de molécules plus grandes ou de polymères dans des conditions de transport, leur classement repose sur plusieurs critères initialement prévus pour les matières auto-réactives et les peroxydes organiques (comme montré en Figure 1). Cependant, elles sont sujettes à des mécanismes de réactivité spécifiques et des adaptations des épreuves et des critères de classement peuvent être nécessaires.

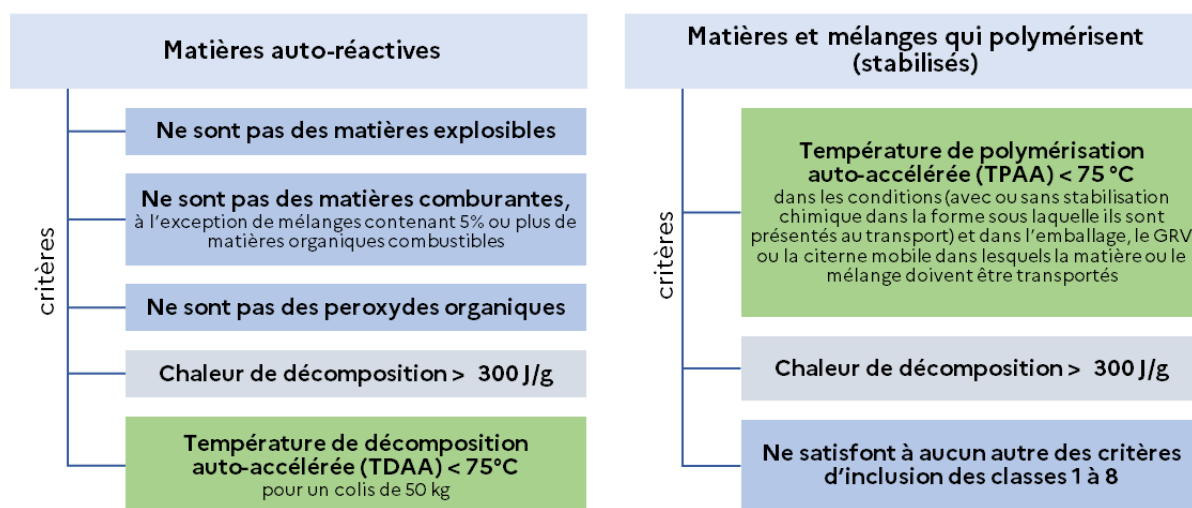


Figure 1 : Critères de classement des matières auto-réactives et des matières et mélanges qui polymérisent (stabilisés) de la division 4.1

Après un résumé de l'accidentologie existante relative à ces substances, le cadre réglementaire associé aux matières qui polymérisent sera discuté avec, en particulier, une analyse critique des critères de classement, qui sont proches de ceux utilisés pour les matières auto-réactives malgré leurs spécificités respectives.

Une analyse des méthodes d'épreuves mises en œuvre dans les procédures de classement existantes est ensuite proposée pour évaluer leur adéquation et leurs inconvénients pratiques dans le cas de la caractérisation des propriétés des matières qui polymérisent. La procédure de classement a également été analysée dans sa globalité afin d'analyser sa pertinence et son exhaustivité pour la prise en compte de la spécificité de ces substances notamment en ce qui concerne l'efficacité des stabilisants ou la prescription et le dimensionnement des dispositifs de décompression sur les emballages.

La connaissance des mécanismes réactionnels est une information clé pour anticiper le potentiel des substances à engendrer une polymérisation exothermique et pour les distinguer des matières auto-réactives (sujettes à des phénomènes de décomposition auto-accélérée). En complément des approches expérimentales, les méthodes de chimie quantique (par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)) ont été utilisées avec succès à l'Ineris pour mettre en évidence les mécanismes sous-jacents d'autres réactions dangereuses, comme la peroxydation [Di Tommaso, 2011] ou les incompatibilités chimiques [Cagnina, 2014]. De la même manière, leur utilisation pour l'étude théorique d'une possible auto-polymérisation des substances a été étudiée avec le toluène et ses dérivés comme cas de référence.

Références

Cagnina, S.; Rotureau, P.; Fayet, G.; Adamo, C., Modeling Chemical Incompatibility: Ammonium Nitrate and Sodium Salt of Dichloroisocyanuric Acid as a Case Study, *Industrial Engineering Chemical Research*, 2014, 53, 13920–13927.

Di Tommaso, S.; Rotureau, P.; Crescenzi, O.; Adamo, C., Oxidation mechanism of diethyl ether: a complex process for a simple molecule, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13, 14636–14645.

ONU, Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses – Règlement type, 21^{ème} édition révisée, ST/SG/AC.10/1/Rev.21, 2019 (a).

ONU, Système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH), 8^{ème} édition révisée, ST/SG/AC.10/30/Rev.8, 2019 (b).

UE, Règlement (UE) n°286/2011 de la Commission du 10 mars 2011 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique et scientifique, le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.