

Le choix optimal pour protéger votre bien le plus précieux : l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) utilisé dans la production des équipements de sécurité pour la tête.

Livre blanc technique Auteur :

D^e Mandy Humphreys, directrice
technique et des opérations chez
Centurion Safety Products Ltd

Présidente du TC 158 (Comité technique européen pour toutes les protections de la tête).
Présidente du PH6 (UK groupe miroir national de tutelle du TC158 au Royaume-Uni).
Membre du comité du PH2 (Comité technique du Royaume-Uni pour la protection du visage et des yeux).

Contributeurs et signataires :

D^e Vanessa Goodship PHD
titulaire de doctorat, chargée de
recherches principale, université de
Warwick

D^r Kylash Makenji C.Eng, PHD
titulaire de doctorat, spécialiste
du transfert de connaissances,
université de Warwick

Sommaire

Contexte	3
Qu'est-ce que l'ABS?	4
Comment créons-nous des produits avec l'ABS?	5
Pourquoi mentionner l'ABS dans les protections pour la tête susmentionnées?	6
L'ABS sur le marché des protections pour la tête	9
Alors quel matériau mentionneriez-vous pour protéger votre bien le plus précieux?	10
Références	10
Auteurs	11

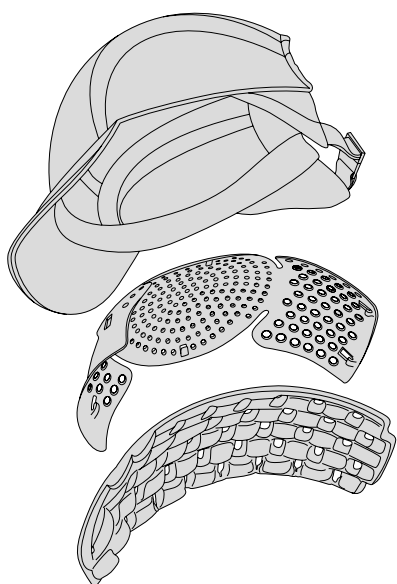
Contexte

Cette ce livre blanc ont pour but d'expliquer la raison qui pousse Centurion Safety Products à faire évoluer la composition de son portefeuille de produits pour la tête vers l'acrylonitrile butadiène styrène (ABS).

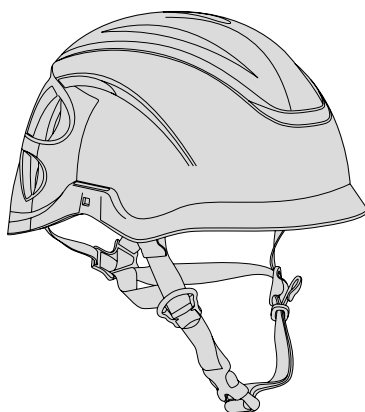
Actuellement, les coques protectrices au cœur de la gamme de produits de protection pour la tête sont faites soit de polyéthylène haute densité (PEHD) semi-cristallin, soit d'acrylonitrile butadiène styrène (ABS) amorphe.

Les produits d'entrée de gamme sont souvent fabriqués à base de PEHD moins onéreux et plus facile à manier, tandis que les produits supérieurs sont fabriqués à partir d'ABS de qualité de construction spécifique.

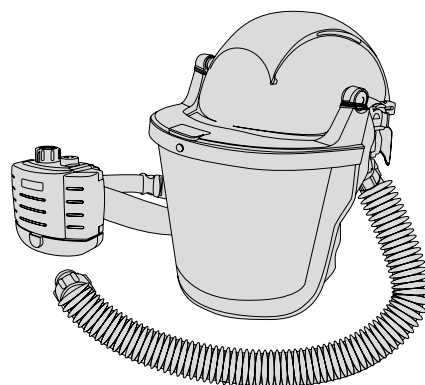
De nos jours, il existe une certaine confusion au sein du marché concernant le choix des polymères et les raisons sous-jacentes. Cela est dû au fait que les familles de polymères du PEHD et de l'ABS se déclinent toutes les deux en milliers de qualités respectives aux propriétés différentes. Les qualités d'ABS ou de PEHD ne correspondent pas toutes aux caractéristiques de performance attendues du produit fini.



Casquettes de protection



Casques de protection

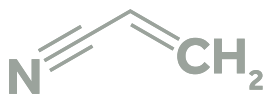


Protections Respiratoires

Figure 1
Types de produits ABS

Qu'est-ce que l'ABS ?

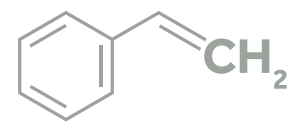
L'ABS est un terpolymère ; une longue chaîne d'unités chimiquement liées entre elles, constituée de trois monomères distincts, qui sont des unités de base répétées pour former un matériau polymère. Le composé chimique qui forme l'ABS est illustré ci-dessous.



ACRYLONITRILE



1,3-BUTADIENE



STYRENE

Figure 2

Composition chimique du plastique ABS

$(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$, qui en termes simples et généraux, signifie que chacune des unités monomères sont liées dans une séquence répétée.

Chaque monomère de l'ABS mérite sa place dans la formule car il apporte un ensemble de caractéristiques de performances;

1. **L'acrylonitrile** apporte une résistance thermique, chimique et à la traction.
2. **Le butadiène** (caoutchouc) apporte une résistance à l'impact, de la robustesse et de bonnes performances à de faibles températures.
3. **Le styrène** apporte l'aspect brillant, sa capacité de traitement et la rigidité.

La répartition des particules de la phase « butadiène » est manipulée, ce qui peut avoir un effet supplémentaire important sur les propriétés matérielles, c'est-à-dire qu'une augmentation de la taille des particules peut accroître la robustesse et l'augmentation de la longueur de la chaîne polymère produit un matériau plus résistant. Tous ces facteurs sont compensés avec la « fabricabilité » du matériau plastique, c'est-à-dire que les matériaux avec des longueurs de

chaîne polymère excessivement longues présentent de bonnes propriétés physiques. Cependant, ces types de matériau avec de longues chaînes affichent des indices de fluidité très bas, ce qui complique le processus de fonte. Les propriétés des polymères obtenus peuvent être manipulées en modifiant les ratios de ces monomères. Les ratios types de l'ABS sont acrylonitrile 20 : butadiène 25 : styrène 55 %. (Figure 3)

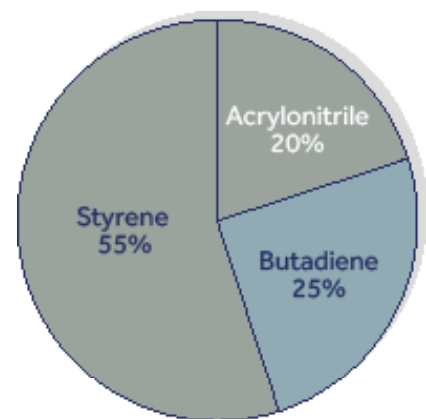


Figure 3
Mélange moléculaire

Comment créons-nous des produits avec l'ABS ?

Les conditions de traitement du matériau ABS peuvent être manipulées pour optimiser les caractéristiques souhaitées, c'est-à-dire que le moulage à hautes températures améliorera la brillance et la résistance thermique des pièces moulées obtenues, alors que le moulage à faibles températures augmentera la résistance aux impacts du produit.

La force constante du matériau dépend de son caractère amorphe (non cristallin) après traitement et les longues chaînes de butadiène traversent les chaînes de poly (styrène-co-acrylonitrile) plus courtes. Ceci génère une « matrice » complexe résistante et uniforme dans toutes les directions (figure 4). Ce résultat contraste avec d'autres polymères (notamment le PEHD) qui ont tendance à former une structure semicristalline avec des « chaînes » présentant une configuration plate en zigzag pliée tous les 5-15 nm, qui peuvent former des lamelles planes afin de conférer une résistance mécanique (figure 5).

Peu de ces chaînes, par exemple dans le PEHD, ont tendance à s'interconnecter via une région amorphe formant des sphérulites, des « boules » cristallisées de structure lamellaire pouvant constituer une source de brillance pour le matériau.

Pendant une préparation optimisée de la fonte de l'ABS avant le moulage par injection, ces longues chaînes de butadiène sont alignées pour conférer une résistance longitudinale au produit moulé obtenu. La nature non newtonienne ou viscoélastique de l'ABS signifie que les conditions de moulage doivent être soigneusement contrôlées.

Ceci permet de garantir un cisaillement minimal, afin d'éviter des pressions d'injection excessives pendant la phase de conditionnement du processus de moulage et pour favoriser la formation linéaire de chaînes de butadiène. Tous ces caractères moléculaires permettent de s'assurer que l'ABS a « évolué » pour présenter des caractéristiques de performances supérieures et, à ce titre, qu'il constitue un matériau idéal pour les applications structurales nécessitant résistance aux impacts, robustesse et rigidité.

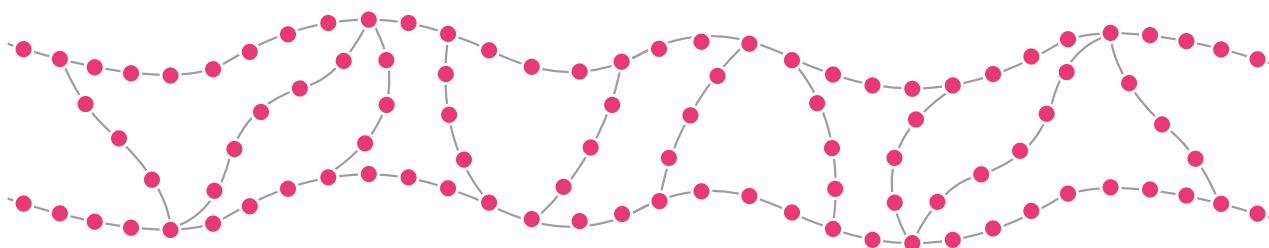


Figure 4
Polymère ABS réticulé (Matrice)

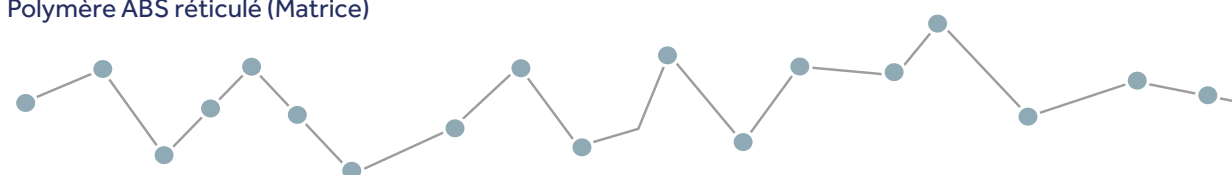


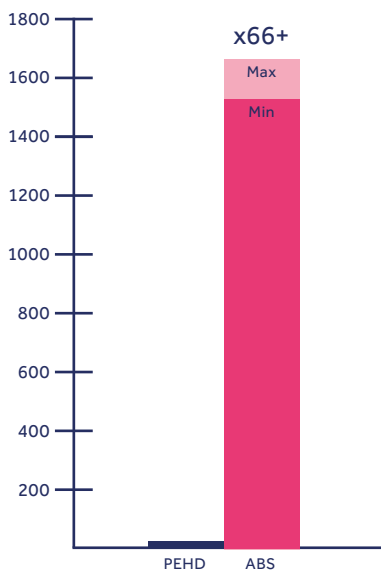
Figure 5
PEHD Linéaire

Pourquoi mentionner l'ABS dans les protections pour la tête susmentionnées ?

Bien que l'ABS présente des propriétés supérieures, il peut être difficile à utiliser. Les degrés élevés de tolérance aux impacts de l'ABS en termes d'impact et de résistance ont tendance à afficher des indices de fluidité faibles, ~1,8 g/10 mm, par rapport au PEHD pouvant atteindre ~26 g/cc via la norme ISO 1133, ce qui peut poser des problèmes pendant le moulage par injection de ce matériau, en particulier dans des parois minces de formes complexes. Cependant, une fois cette étape maîtrisée, les parties moulées bénéficient des caractéristiques de l'ABS présentées à la figure 6. Comme pour beaucoup de choses, les défis (rencontrés pendant le traitement) sont largement récompensés.

Figure 6
Comparaison ABS/PEHD

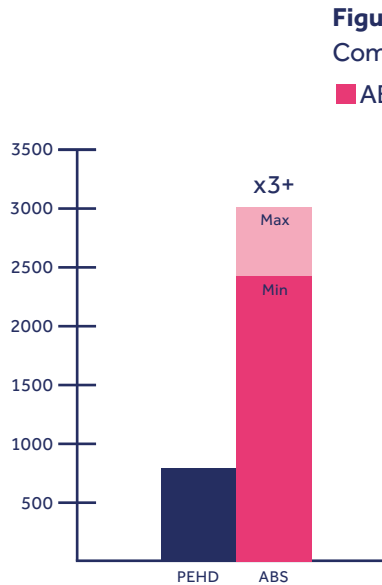
Méthode de test	Description	ABS impact élevé	PEHD
Module de compression ASTM D695	Capacité d'un matériau à résister à une force de compression	1310-1650MPa	19-25MPa
Module de Young (élasticité) ISO 527	Définit la relation entre la tension et la contrainte, c'est-à-dire qu'un élastique affichera un module faible	2400-3000MPa	800MPa
Profondeur de pénétration de la bille ISO2039-1	Définit la force requise pour créer une empreinte avec une bille en acier de 5 mm	110-120N/mm	35-65N/mm



RÉSISTANCE À LA COMPRESSION

Plus la valeur est élevée, plus la pression appliquée au matériau pour le déformer doit être élevée. Cette mesure fournit une très bonne indication des excellentes performances de l'ABS pour maintenir l'intégrité de sa forme de moulage. Dans la coque des protections de la tête, ce type de caractéristique serait important pour les propriétés de produits tels que le maintien d'une faible déformation latérale sous la pression avec le temps. Plus la valeur est élevée, moins le matériau s'étire sous la pression.

Cette mesure fournit une très bonne indication des excellentes performances de l'ABS, qui résiste à la déformation élastique sous la tension. Dans certaines applications spécifiques, un module de Young faible est une excellente caractéristique (par exemple, avec un élastique), cependant, dans la coque de protection de la tête, un résultat élevé pour cette caractéristique serait optimal pour les propriétés de produit où la forme intégrale du matériau est essentielle.



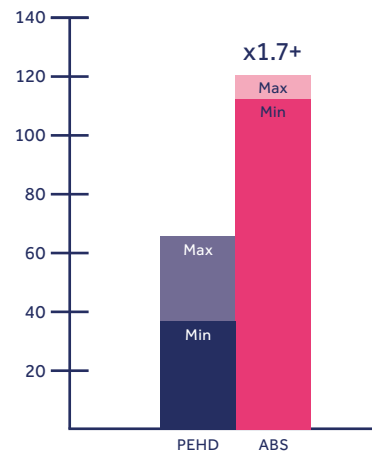
RÉSISTANCE À LA TRACTION

Plus la valeur est élevée, plus la force nécessaire pour produire une indentation dans le matériau testé est élevée. Cette mesure fournit une indication très forte des excellentes performances de l'ABS pour maintenir son intégrité structurelle en cas d'exposition à un projectile (dans ce cas, une boule en acier). Dans la coque des protections de la tête, un résultat élevé dans cette zone est extrêmement bénéfique car l'objectif principal d'une protection de tête industrielle est d'éviter toute blessure de l'utilisateur causée par la chute d'un objet.

Figure 7

Comparaison de la force et de la dureté entre l'ABS et le PEHD

■ ABS ■ PEHD



DURETÉ

Figure 7. Le graphique 1 indique une sélection de propriétés matérielles pertinentes dans la fabrication d'équipements de sécurité impliqués dans la protection contre les impacts. En tenant compte des différents environnements dans lesquels le produit peut être utilisé, il est logique de choisir un matériau nécessitant un haut niveau de force pour entraîner une indentation, et nécessitant une pression élevée pour « déformer » la structure, c'est-à-dire le module de Young et de compression. Avec de telles propriétés matérielles, il n'est pas surprenant que de nombreuses industries préconisent jusqu'à 20% d'ABS recyclé dans un matériau vierge, sans perte substantielle de performance, et cet ABS est le thermoplastique technique le plus vendu au monde. La grande stabilité dimensionnelle de l'ABS en fait un choix idéal pour un matériau moulé produit en grandes quantités, car cela favorise la constance du produit. La nature amorphe de l'ABS contribue à sa réponse relativement plate à la température, c'est-à-dire que les propriétés matérielles et par conséquent, les performances sont relativement indépendantes de la température sur une vaste plage de température. Cela semble particulièrement important pour les faibles températures, auxquelles l'ABS préserve sa force.

CRISTAUX

Il a déjà été indiqué que le PEHD contient des phases cristallines et l'on sait que pour de nombreux matériaux des défauts peuvent se former à la limite de ces cristaux. La pression environnementale et la fissuration du PEHD sont un phénomène bien connu. Ce phénomène est décrit comme une fissure externe ou interne dans un plastique qui est causée par les contraintes de traction inférieures à sa résistance mécanique à court terme. Ce type de fissure implique généralement une fissure fragile. Elle porte un autre nom : « propagation lente des fissures » qui constitue l'aspect le plus inquiétant de ce phénomène, car des fissures peuvent apparaître et avoir une incidence catastrophique sur les performances du plastique de nombreux mois après le moulage du produit. Le phénomène était tellement inquiétant par le passé qu'un test standard ASTM D883 a été développé. Il existe des cas de fissuration d'échantillons soumis à une pression (la pression peut

être causée à l'interface de deux composants, même lorsqu'ils ne sont pas utilisés), généralement (mais pas toujours) en présence d'agents mouillants de surface, notamment des alcools, savons et agents tensioactifs de substances. La littérature suppose que ces fissures prennent généralement leur origine dans des imperfections microscopiques / limites de cristaux et se propagent dans les régions cristallines de la structure du polymère. Au fil des années, la chimie des polymères s'est intéressée à ce problème et a identifié des grades de PEHD signalés comme ayant une certaine résistance aux fissures générées par des contraintes environnementales. Cependant, de nombreux grades ne présentent pas de résistance. La résistance aux fissures générées par des contraintes environnementales de degrés particuliers de PEHD a été obtenue grâce à la norme ASTM D1693 et l'exposition d'Igepal, un surfactant qui accélère la formation de fissures dues à

des tensions dans ces matériaux. L'éthylène étant le matériau brut associé à la production de polymère le plus rentable, il n'est guère surprenant qu'il soit utilisé pour fabriquer des plastiques à moindre coût, notamment le PEHD, ce qui en fait un choix populaire. Les améliorations des procédés de synthèse, à l'aide de catalyseurs métallocènes de Ziegler ou à site unique, ont également perfectionné les contrôles de fabrication sur la polymérisation et, par conséquent, les longueurs de chaînes. Il peut être difficile de choisir le degré de PEHD, car la mesure de la force et de la qualité peut s'avérer compliquée en raison de l'impact sur les performances du matériau associé aux caractéristiques de cristallin sphérolitique hétérogène dans le matériau, c'est-à-dire la nature moléculaire non uniforme du matériau.

L'ABS sur le marché des protections pour la tête

Quels éléments importants recherchent les utilisateurs finaux de protection pour la tête ?

- le produit « fait ce qui est écrit sur l'emballage »
- le produit dure pendant une période « raisonnable »
- le produit est confortable à porter
- le produit est perçu comme étant élégant sur le site

L'ABS et le PEHD sont tous deux dotés de propriétés bien différentes dont l'exploitation permet de fabriquer des produits de protection pour la tête d'une grande diversité. Sur le marché, il existe de nombreuses coques en ABS comme en PEHD qui correspondent aux performances décrites dans leur documentation commerciale. D'un point de vue matériel, il est donc possible d'obtenir ce que les utilisateurs finaux recherchent.

Les fabricants européens indiquent généralement une conformité des produits aux performances annoncées d'une durée de cinq ans à partir de la date de fabrication. Centurion, particulièrement confiant dans la majorité de sa gamme ABS, mentionne habituellement

une durée de stockage de cinq ans, additionnée d'une durée d'utilisation de cinq ans. Les fabricants recommandent généralement de nettoyer le produit à l'aide d'une solution savonneuse chaude. De nature, les savons sont des agents tensioactifs. Il reste encore nécessaire de traiter de façon suffisante le risque de fissures générées par des contraintes environnementales chez certains produits en PEHD disponibles sur le marché. Le confort perçu du produit est fonction de plusieurs facteurs : le poids et le style / la conception étant les deux facteurs les plus importants. La résistance et la robustesse de l'ABS ont déjà été mises en évidence. Ces propriétés matérielles permettent de réduire l'épaisseur des parois et, par conséquent, de mouler des

pièces plus légères : permettant une protection équivalente, et dans certains cas d'étude spécifiques, une protection supérieure aux coques en PEHD, c'est-à-dire que l'épaisseur de paroi de Centurion Concept au sommet est de 3,4 mm par rapport à l'épaisseur d'une ancienne coque Centurion en PEHD 1100/1125 de 5,1 mm. Ou, alternativement, l'épaisseur de la paroi et la conception de la coque restent les mêmes et les performances annoncées de la variante d'ABS sont supérieures. Centurion a produit une bonne étude de cas dans laquelle le même casque en deux polymères distincts est produit et vendu, c'est-à-dire Reflex (composé de PEHD) et Reflex Plus (composé d'ABS). Les différences de performances sont indiquées à la Figure 8.

Figure 8

Comparaison des produits Reflex et Reflex Plus

Conformité aux spécifications	Reflex	Reflex Plus
Matériau de base	PEHD	ABS
EN 397 (chute depuis une hauteur de 1 mètre) @ -30°C	RÉUSSITE	RÉUSSITE
EN 397 (chute depuis une hauteur de 1 mètre) @ -40°C	ÉCHEC	RÉUSSITE
ANSI type I (chute depuis une hauteur de 1,12 mètre) @ -30°C	ÉCHEC	RÉUSSITE
Poids de la coque (g)	~ 240	~ 272

Alors quel matériau mentionneriez-vous pour protéger votre bien le plus précieux ?

Les propriétés matérielles de l'ABS conviennent aux environnements souvent robustes auxquels les casques de sécurité sont exposés, tout en fournissant une enveloppe protectrice d'un poids confortable à porter pour une durée de 8 à 12 heures d'affilée. Les plages de température et performance aux impacts supérieures offertes par l'ABS en font un choix évident de produit haut de gamme destiné à surpasser les normes écrites il y a bien longtemps.

Il existe clairement des produits moulés pour lesquels des degrés PEHD sont tout à fait appropriés, par exemple lorsque le produit est soumis à des tensions ou des pressions de façon linéaire. Cependant, la coque de protection d'un casque peut être « attaquée » depuis n'importe quel angle et, par conséquent, il est préférable d'utiliser des matériaux robustes. Lorsqu'il est question de protéger l'atout le plus important des personnes, nous recommandons de dépenser un peu plus pour dépasser les normes et pour la tranquillité de tous.

RÉFÉRENCES:

Robeson. Environmental stress cracking – A review. Polymer Engineering & Science 2012; 53, Issue 3 p453-467

Grassi, Pizzol & Forte. Influence of small rubber particles on environmental stress cracking. Journal of applied polymer science 2011, volume 121, issue 3, p 1697-1706

Rodriguez, Colen, Ober & Archer. Principle of Polymer Systems 2015 Handbook of Plastic Materials & Technology 1990



AUTEURE : D^{RE}. MANDY HUMPHREYS

Mandy a obtenu un diplôme en biochimie/microbiologie avant d'entamer sa formation professionnelle en tant que biochimiste au sein du département R&D de Rhône-Poulenc, initialement en tant que technicienne de laboratoire puis à la tête d'une équipe multidisciplinaire, tout en travaillant sur sa thèse de doctorat à l'université d'Essex.

Depuis qu'elle a rejoint Centurion, Mandy a optimisé le département technique et des opérations, et a joué un rôle important dans l'élaboration de la gamme primée Nexus.

Mandy est actuellement présidente du TC158, le Comité technique européen pour toutes les protections de tête. Spécialisée sur les applications de protection individuelle de la tête (casques industriels, pour les sports équestres, le canoë, etc.).

Mandy est également présidente de PH6. Il s'agit du groupe miroir britannique de TC158. Il s'inspire de TC158, discute au niveau national (Royaume-Uni) des domaines pris en compte dans TC158 et assure la représentation du Royaume-Uni sur la scène européenne.

Mandy est également membre du comité PH2, comité technique du Royaume-Uni pour la protection du visage et des yeux.



D^R. KYLASH MAKENJI SPÉCIALISTE DU TRANSFERT DES CONNAISSANCES, UNIVERSITÉ DE WARWICK

Le docteur Kylash Makenji est un ingénieur agréé possédant une vaste expérience des matériaux polymères et du développement de techniques de traitement innovantes.

Kylash possède un master en science et un doctorat en ingénierie de l'université de Warwick.

D^{RE}. VANNESSA GOODSHIP CHARGÉE DE RECHERCHES PRINCIPALE, UNIVERSITÉ DE WARWICK

En tant que chargée de recherches principale à l'université de Warwick ces sept dernières années, Vanessa Goodship est chargée d'apporter son expertise dans le domaine de la technologie du plastique pour l'industrie et le milieu universitaire.

Titulaire d'un doctorat en philosophie et en ingénierie, Vanessa est spécialisée dans le traitement de polymères, les matériaux plastiques, le recyclage et les composants multifonctionnels.

