

Les gants de protection en caoutchouc

Pour une protection efficace des mains à la maison et au travail

Michel Renaud

Abstract

The rubber gloves: a safe protection

Rubber gloves for household and occupational use are essential in helping to protect one of man's most valuable yet exposed tool: the hand. They are available in a wide range of natural or synthetic rubbers and multiple designs as to cover every situation for hand protection. Making a polymer film in the complex shape of the hand that performs as barrier protection from mild or harsh chemicals, protects from cuts, puncture and abrasive materials is quite a challenge. That's possible in large part with new products development based on latest findings in polymer science, colloids chemistry and process engineering. Increasing concern about the prevention of allergic reactions is urging glove manufacturers for safer products to respond to regulatory requirements.

Mots-clés

Gants en caoutchouc, travaux ménagers, protection, élastomère, latex.

Key-words

Rubber gloves, household, protective equipment, elastomer, latex.

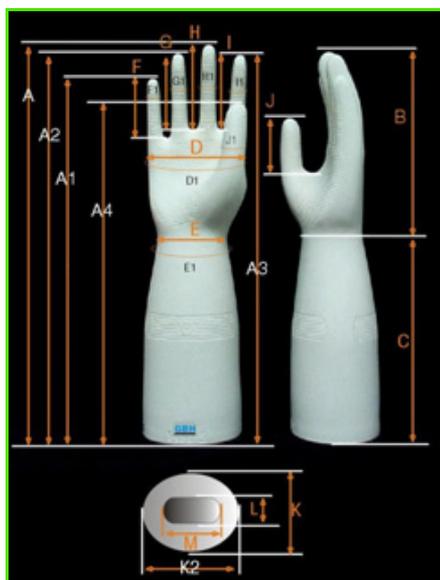


Figure 1 - Moule en porcelaine de forme anatomique.
Source : GBH, 238 Jalan Segambut, 51200 Kuala Lumpur, Malaisie.

Jadis, les seigneurs protégeaient leurs mains des coups d'épée par les gants en lames métalliques des armures, ou des griffes de faucon par un gant de cuir. De nos jours, l'utilisation de gants de protection s'est généralisée sous la contrainte des réglementations du travail et la multiplicité des dangers auxquels nos mains sont soumises. La variété des utilisations possibles – protéger des agressions mécaniques, des produits chimiques, du chaud ou du froid – a occasionné un foisonnement de types de gants.

La fonction principale des gants de protection est de protéger la main tout en conservant la dextérité et le sens tactile nécessaires à l'accomplissement de la tâche

concernée. La sensation de confort, à l'enfilage et après une utilisation prolongée, est déterminante pour que l'utilisateur ne soit pas tenté d'enlever ses gants et d'opérer à mains nues.

Une directive européenne sur les équipements de protection individuelle et les normes harmonisées qui l'accompagnent imposent des exigences sur les tailles et les niveaux de performances selon le type de protection revendiqué, ainsi que sur le marquage signalétique et la garantie de l'innocuité. D'autres réglementations limitent la nature et la quantité d'ingrédients susceptibles de migrer des gants destinés à une utilisation en contact avec les aliments. Enfin, la destruction des gants dans les incinérateurs ne doit pas générer de fumées corrosives.

Les contraintes économiques ne sont pas les moindres et sont d'autant plus critiques que les gants sont des articles consommables, fabriqués en grande série. Le plus souvent, la pression vient de petits fabricants sans frais de structure qui produisent dans les pays asiatiques à un faible coût de main d'œuvre.

Le marché mondial des gants de protection à usage industriel (hors cuir et toile) est estimé à 900 millions d'euros en 2002, dont près de la moitié est détenue par les producteurs américains qui ont bénéficié des volumes conséquents générés par leur marché national homogène, contrairement aux usages hétérogènes des utilisateurs européens.

Quelles barrières de protection pour la main ?

A la maison, l'utilisateur souhaite se protéger principalement des détergents ménagers qui dégraissent l'épiderme, provoquent le dessèchement et peuvent engendrer des dermatoses. Un film en caoutchouc naturel d'une épaisseur comprise entre 0,3 et 0,5 mm constitue une barrière étanche qui résiste aux perforations et aux déchirures susceptibles

Les paramètres de solubilité

Le paramètre de solubilité est une propriété intrinsèque des molécules :

$$\delta = [\Delta E/V]^{1/2}$$

ΔE et V étant respectivement l'énergie de cohésion et le volume molaire des molécules.

Dans le cas des polymères purs, il est possible, à l'aide des paramètres de solubilité, de prédire le degré d'interaction entre un polymère et un solvant.

Plus la valeur de δ du polymère ressemble à celle du solvant, plus la solubilité est grande.

Hansen a développé une théorie qui considère que le paramètre de solubilité est le résultant de la contribution des forces de dispersion, polaire et de lien hydrogène de chaque molécule. Ainsi, il pourrait être représenté de la façon suivante :

$$\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$$

où δ_t = paramètre total de solubilité, δ_d = paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion, δ_p = paramètre de solubilité dû aux forces polaires, δ_h = paramètre de solubilité dû aux liens hydrogène.

Le degré d'interaction entre le solvant et le matériau polymère pourrait être évalué à l'aide de cette théorie en se servant de l'équation suivante :

$$A = [(\delta_d^p - \delta_d^s)^2 + (\delta_p^p - \delta_p^s)^2 + (\delta_h^p - \delta_h^s)^2]^{1/2}$$

où les exposants p et s représentent respectivement le matériau polymère et le solvant.

Les valeurs des paramètres de solubilité pour les solvants et les polymères sont disponibles dans la littérature.

de se produire en manipulant des ustensiles ménagers contondants. Au Japon, le polychlorure de vinyle (PVC) plastifié est communément utilisé à la place du caoutchouc (figure 2).

En milieu professionnel, les risques sont en général plus élevés du fait de leur nature et surtout de la durée d'exposition. La protection des opérateurs contre les produits chimiques potentiellement dangereux, parfois toxiques ou corrosifs, requiert une barrière renforcée à l'aide d'un polymère résistant au produit concerné. Le matériau et son épaisseur sont

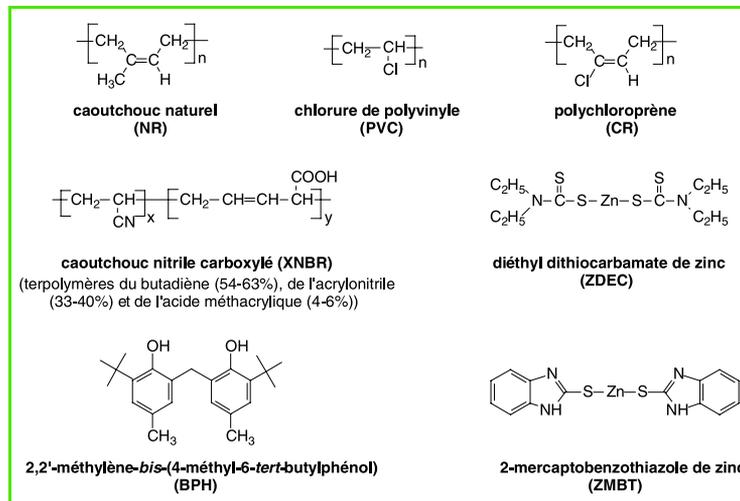


Figure 2 - Formules chimiques de quelques composants des gants de protection.

choisis pour éviter que la résistance mécanique du gant ne se dégrade significativement ou qu'il ne devienne perméable pendant la durée du contact avec le produit. On choisira de préférence un polymère dont les paramètres de solubilité (voir encart) sont éloignés de ceux de la substance chimique. A défaut de réaliser la totalité du gant en ce matériau, il est possible de l'utiliser sous la forme d'une couche protectrice en surface comme pour les durites ou les réservoirs d'essence. Les mélanges de solvants de faibles masses molaires (essence sans plomb, décapant pour peintures) sont les plus agressifs pour les gants.

La réticulation des élastomères avec formation d'un réseau tridimensionnel par pontage des macromolécules réduit le ramollissement résultant du gonflement par le produit chimique. La matière première, le caoutchouc cru, étant plastique, sa forme peut être modifiée de façon permanente en appliquant une contrainte. Il est transformé en élastomère (une matière qui recouvre sa forme originelle une fois

Tableau I - Exemple simplifié de formulation à base de latex.

BPH : 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tert-butylphénol) ; CR : polychloroprène ; FAE : alcools gras éthoxylés ; NR : caoutchouc naturel ; PAS : alkylsulfates de sodium ; XNBR : caoutchouc nitrile carboxylé ; ZDEC : diéthyl dithiocarbamate de zinc ; ZMBT : mercapto benzothiazole de zinc. Les formules sont données sur la figure 2.

Ingrédients	Structures chimiques	Rôles	%
Élastomères	NR, CR, XNBR		Qsp 100
Bases minérales	NH ₃ , KOH	Augmentent le pH du latex pour renforcer la charge anionique des particules avant l'introduction des autres ingrédients	0,2 - 1
Tensioactifs	PAS FAE	Affaiblissent l'action des cations divalents (Ca ²⁺ , Zn ²⁺)	0,3 - 1
Agents de réticulation	Soufre : S ₈ Oxyde de zinc : ZnO	Ponte les doubles liaisons de l'isoprène ou du butadiène Se lie aux carbonates	0,5 - 2
Accélérateurs	ZDEC ZMBT	Améliorent la cinétique de vulcanisation en air chaud à 90 - 130 °C	1 - 2
Antioxydants	BPH	Protègent le polymère de l'oxydation	0,5 - 1,5
Charges	GCC : CaCO ₃ broyé à 1 - 5 µm Kaolin : Al ₂ O ₃ .2 SiO ₂ .2 H ₂ O	Favorisent la prise en épaisseur Diminuent le collant de surface	5 - 30
Pigments	Bioxyde de titane : TiO ₂ rutile Organiques PG7, PB 15 du « color index »	Opacifiant, colorent les gants	0,5 - 5 0,1 - 1

relâchée la contrainte qui lui imprimait une forme particulière) par un procédé thermique plus connu sous le nom de vulcanisation (figure 3). La réticulation par le soufre des caoutchoucs diéniques, appelée vulcanisation, fut découverte par hasard sur le caoutchouc naturel par Charles Goodyear en février 1839. Elle occasionne la formation de nouveaux liens polysulfures entre les différentes chaînes de polymère et les empêchent de se démêler, ce qui donne au produit l'élasticité que l'on associe habituellement au caoutchouc.

La résistance des films minces de polymères souples aux perforations et coupures étant forcément limitée, les gants de protection aux objets pointus ou tranchants sont renforcés par une doublure textile tricotée. On dispose d'une large palette de fibres qui permet de choisir la fibre la mieux adaptée aux performances souhaitées. La fibre de coton est la plus commune, utilisée seule ou associée à des fibres synthétiques (polyester ou polyamide). Les fibres à haute ténacité (aramide, acier, polyéthylène) sont réservées aux gants de protection contre les coupures pour l'industrie mécanique.

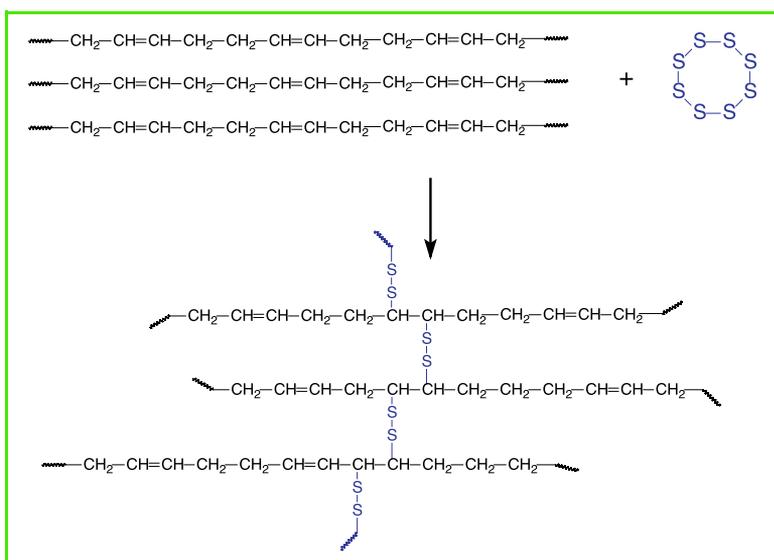


Figure 3 - Le procédé de vulcanisation.

Les composantes du confort

Une certaine gêne, pouvant aller jusqu'à une sensation d'inconfort, accompagne le port de gants et la tentation d'opérer à mains nues est d'autant plus forte que le risque est mal perçu et que le gant est inadapté à son utilisation. Idéalement, le gant est une seconde peau protégeant de tout type d'agression ; dans la réalité, il sera d'autant plus épais que les risques sont importants. Sa forme et ses dimensions sont choisies de façon à conserver la dextérité nécessaire à l'accomplissement de la tâche, tout en limitant la contrainte exercée sur la main à un niveau acceptable.

La morphologie des mains est éminemment variable en fonction du sexe, de la race et des spécificités locales de certaines populations. Seules quelques données anthropométriques limitées, le plus souvent anciennes, ont été collectées, principalement à des fins militaires.

La taille des mains est caractérisée par la mesure du périmètre au niveau de la paume exprimée en pouces (par exemple, une taille 7-7 1/2 correspond à une paume de 178

à 190 mm de circonférence). Les autres dimensions, en particulier les longueurs et périmètres de doigts étant également très variables d'une personne à l'autre, le choix de valeurs types associées à une taille donnée résulte d'un compromis basé sur l'expérience plus que sur les statistiques.

Les dimensions des gants sont définies à partir de celles de la main en les augmentant sans excès de façon anisotrope pour donner de l'aisance dans les zones articulées en fonction de la souplesse du matériau de fabrication. Ainsi, un gant fin en latex naturel sera plus ajusté à la main qu'un gant de jardinage en textile enduit. Un excès d'aisance est néfaste à la sensibilité tactile et diminue la dextérité.

Comme pour les vêtements de confection, la sélection de la bonne taille d'un modèle de gant est un processus très personnel qui se fera de préférence par essayage en se repérant à l'aide du marquage de taille.

La forme du gant intègre des données ergonomiques, de façon à éviter certaines postures (hyperextension du pouce) et à privilégier le contact avec la peau dans les zones innervées de la face interne des doigts.

En contact avec la peau, le revêtement intérieur contribue de façon significative au confort du gant par sa capacité d'absorption de la transpiration et son « toucher ».

La quantité de transpiration générée par une main d'une surface moyenne de 0,043 m² est comprise entre 0,8 et 10 g/heure. L'élimination de la transpiration par évaporation est perturbée lors du port de gants réalisés en un matériau étanche à la vapeur d'eau. La sensation de moiteur apparaît rapidement lors du port de gants étanches dont l'intérieur est saupoudré d'amidon réticulé (gants fins vinyle) ou rendu glissant par un traitement du caoutchouc par chloration (gants de ménage satinés).

Le floccage (un revêtement intérieur à base de brins de coton ou de rayonne implantés dans un adhésif) ou une doublure en tricot différent ce désagrément dans le temps en absorbant par capillarité entre 2 et 10 g de sueur de la main. Les doublures en tricot offrent un confort accru par leur capacité d'absorption supérieure à 10 g.

Cette macération de la main à l'intérieur des gants en caoutchouc est le principal grief des utilisateurs car elle est source d'inconfort et de mauvaises odeurs sur les mains qui résultent de proliférations bactériennes dans le revêtement intérieur après une utilisation répétée.

Un certain dessèchement d'épiderme se produit après le retrait des gants quand la sueur résiduelle de la main surchauffée s'est évaporée.

La fabrication des gants

Les gants sont fabriqués par un procédé « au trempé » dans lequel un moule convexe de forme appropriée est partiellement immergé dans une formulation fluide, puis ressorti lentement pour obtenir un dépôt gélatineux uniforme. Une fois solidifié en un film continu après l'évaporation de l'eau et la coalescence des particules sous l'action de la chaleur, le gant est retiré du moule puis subit d'éventuels traitements de finition avant conditionnement dans son emballage.

Les moules appelés « formes » sont réalisés le plus souvent en porcelaine en dupliquant un modèle sculpté par un artiste à des dimensions spécifiées (figure 1). Les formes présentent, dans tout ou partie de leur surface (bouts des doigts, paume), un relief qui sera transféré en négatif sur le gant pour améliorer la préhension des objets ou indiquer la

taille. La porcelaine est un matériau de choix pour son mouillage aisé par les formulations aqueuses, pour son inertie chimique et sa résistance aux cycles de température. Des formes métalliques en tôle d'acier inoxydable emboutie ou en aluminium moulé sont préférées lors de la transformation des plastisols de PVC ou des formulations thermosensibles nécessitant une gélification du dépôt par apport rapide des calories emmagasinées par la forme. Plusieurs milliers de formes étant nécessaires au fonctionnement d'une ligne de production, elles constituent pour les fabricants un capital immobilisé de plusieurs millions d'euros.

Le latex de caoutchouc naturel (figure 4) est toujours le plus utilisé dans la fabrication des gants médicaux et à usage domestique, pour sa facilité de mise en œuvre et son excellent rapport performances/prix. C'est un matériau renouvelable d'origine agricole, apprécié dans les gants médicaux pour son étanchéité aux microorganismes, sa souplesse, son élasticité et sa ténacité au déchirement. Il a néanmoins quelques faiblesses : il gonfle au contact des graisses ou des hydrocarbures et résiste mal à l'abrasion. Pour les gants de manutention ou ceux destinés

à la protection chimique, on lui préfère les latex de caoutchoucs synthétiques, plus performants mais plus onéreux. Ce sont des dispersions aqueuses d'élastomères, synthétisées par polymérisation radicalaire en émulsion de monomères issus de la pétrochimie (butadiène, chloroprène, acrylonitrile, acide méthacrylique). Les plastisols, constitués d'une dispersion de PVC dans un plastifiant (de la famille des di-alkyl phtalates) sont très utilisés pour fabriquer les « gants vinyle » à usage unique, et des gants supportés textile (pour la pêche ou le ravitaillement des avions en carburant). Certains polymères, non disponibles en dispersion dans l'eau, peuvent être mis en solution dans un solvant approprié pour le trempage de gants spéciaux.

Un film d'une épaisseur de quelques dizaines de microns étant obtenu lors du trempage simple d'une forme dans une formulation aqueuse, l'obtention d'un gant de 100 à 600 microns nécessiterait la répétition de séquences de trempage et séchage pour superposer plusieurs couches en pénalisant la productivité. Un trempage préalable de la forme dans une solution d'un sel de calcium permet de déposer une couche de coagulant qui gélifie le latex sur l'épaisseur désirée. De une à trois couches sont déposées selon l'épaisseur du gant, en multipliant le nombre de trempes dans des formulations identiques ou de compositions différentes selon la fonctionnalité de la couche (ex. : barrière mécanique, chimique, adhésif du floc...).

Les formes séjournent plusieurs minutes dans des bacs remplis d'eau chaude pour extraire du dépôt gélatineux le sel de calcium et les ingrédients hydrosolubles. Cette étape est déterminante pour l'obtention d'un gant mécaniquement résistant, exempt de résidus pouvant occasionner des intolérances cutanées. Suit une étape de séchage où les formes défilent dans des fours à air pulsé de température

croissante. Beaucoup d'eau s'évapore progressivement sans occasionner de tensions excessives dans le gant qui rétrécit. La cuisson se poursuit dans des fours chauffés à 100-120 °C pour activer la vulcanisation. Celle-ci est interrompue avant que le gant ne soit trop réticulé, de façon à ce qu'il puisse être dépouillé de la forme sans effort excessif ni déformation rémanente.

Cette opération de démoulage ou « stripping » est réalisée le plus souvent manuellement, en exerçant une traction sur la manchette retournée par soufflage d'air comprimé. Elle est précédée d'un rinçage de ce qui sera ultérieurement l'intérieur des gants en trempant des formes dans de l'eau chaude. Les propriétés ultimes du gant sont atteintes après un complément de cuisson à 110-130 °C dans un tambour en rotation semblable à un séchoir à linge.

Des traitements de finition par lavage en eau chlorée sont réalisés pour enlever les résidus de poudres lubrifiantes ajoutées en cours de fabrication afin d'empêcher que le gant ne colle sur la forme ou sur lui-même lors du démoulage. La chloration (figure 5) est une oxydation superficielle du caoutchouc avec formation de micro-crevasses dont le but



Figure 4 - L'hévéa : le latex d'origine naturelle.

Source : *Le caoutchouc naturel*, brochure réalisée par Louma productions, éditée par le Cirad et consultable sur leur site (voir *Pour en savoir plus*). Aquarelles de Helen Larkins.

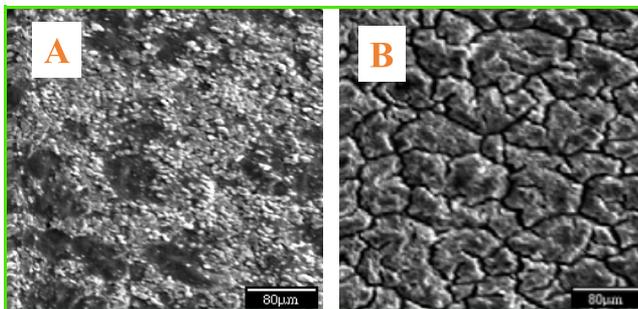


Figure 5 - **Traitement par chloration.**

A : témoin (caoutchouc naturel) ; **B** : surface traitée : apparition de micro-craquelures.

est de remplacer le toucher collant par une perception satinée et un glissant qui facilite l'enfilage du gant sur des mains sèches. Il présente de plus un intérêt majeur pour les gants en caoutchouc naturel, en éliminant les protéines du latex potentiellement allergisantes. Les fabricants savent maintenant, par ce moyen ou d'autres méthodes de lavage, résoudre le problème de l'allergie aux protéines du latex naturel qui est de fait aujourd'hui en régression significative. Le conditionnement automatisé en sachets ou en boîtes distributrices est compliqué par la mollesse des gants qui gêne leur manutention. Cette opération requiert un opérateur qui apparie les gants et les positionne à l'alimentation de l'équipement tout en effectuant simultanément un contrôle visuel.

Les gants sont soumis à un contrôle statistique portant sur l'étanchéité au gonflage, la mesure des caractéristiques mécaniques en traction, perforation, déchirement entaillé. L'état de vulcanisation est contrôlé par la mesure du gonflement à l'équilibre d'une pastille de gant dans un bon solvant du caoutchouc.

Quelles tendances futures ?

Les utilisateurs recherchent une protection maximale apportée par des gants plus fins et souples offrant le meilleur rapport performances/prix. A l'image du médical, l'utilisation de gants à usage unique se répand dans le grand public et l'industrie. Seuls les gants avec une doublure textile, plus onéreux à l'achat, sont réutilisés après lavage si leurs performances ne sont pas trop affectées.

Aucun nouveau matériau n'étant jugé susceptible de révolutionner la fabrication des gants dans les années à venir, l'effort des producteurs se concentre sur l'amélioration de la structure des gants en termes de forme, d'efficacité des différentes couches dans leur fonction de barrière mécanique, chimique, thermique ou leur contribution au confort. La démocratisation des nouvelles fibres synthétiques utilisées dans l'habillement (microfibres) ou dans les textiles techniques (fibres à haute ténacité) contribueront à cette évolution en remplaçant progressivement le coton.

La fabrication de gants à partir de dispersions aqueuses d'élastomères est très consommatrice d'eau, d'énergie et

de main-d'œuvre ; des améliorations de procédés et d'équipements permettront des économies sur ces ressources se raréfiant. A l'instar des développements récents dans les peintures et les encres en phase aqueuse, des progrès sont attendus impatientement dans la polymérisation de latex synthétiques sans tensioactifs extractibles, aptes au trempage en présence de coagulants à base de polyélectrolytes. Les gants médicaux, consommateurs de volumes conséquents, profiteront vraisemblablement en premier des avancées de ces latex de nouvelle génération, lesquels devraient améliorer en outre la tolérance cutanée.

Une raréfaction du latex de caoutchouc naturel s'accompagnant d'une augmentation continue des prix est annoncée par des prévisionnistes qui se basent sur un accroissement de la demande des pays en voie de développement en caoutchouc naturel solide pour la fabrication des pneumatiques de poids lourds. Cette prévision, si elle se réalisait durablement, aurait un impact majeur sur l'industrie des gants et motiverait la recherche active de matériaux et de procédés de substitution.



Michel Renaud

est ingénieur au service R & D de Mapa/Spontex*.

* Centre Technique Mapa, 60140 Liancourt.
Tél. : 03 44 69 18 33.
Courriel : michel.renaud@ms.hutchinson.fr

Pour en savoir plus

- **Charles Goodyear et l'étrange histoire du caoutchouc**
<http://www.goodyear.ca/corporate/strange-fc.html>
- **Literature review of polymer latex film formation and particle coalescence**
<http://www.initium.demon.co.uk/fftext.htm>
- **Latex compounding ; Bayer Latex Chemicals**
http://www.rubber-compounding.com/pages/backg_sub/latex.htm
- **Gants de protection**
<http://anmtaph.chez.tiscali.fr/epiGants.pdf>
<http://anmtaph.chez.tiscali.fr/gants%20.pdf>
- **Les fabricants**
<http://www.comasec.com/FR/index2.php?lg=FR>
<http://www.synamap.fr/>
<http://www.kcl.de>
http://www.mapa-professionnel.com/francais/index_fr.html
<http://www.bestglove.com/>
- **Protective gloves for occupational use**
Maibach H.I. *et al.*, 1994, CRC press, ISBN 0-8493-7359-X.
- **Le caoutchouc naturel**
http://www.cirad.fr/fr/web_savoir/curieux/brochures/hevea/pdf/hevea45.pdf