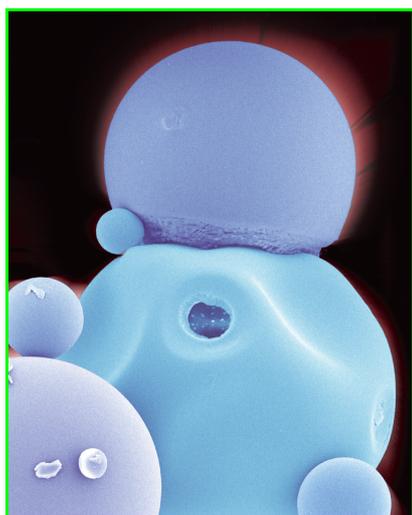


Conséquences de l'application du règlement REACH pour les polymères

Compte rendu d'une expertise demandée par l'ANR

Bernard Sillion, Adrien Normand et Benoit de Guillebon



© CNRS Photothèque/COT-Didier.

En 2009, la production mondiale de polymères était de 230 millions de tonnes (Mt), dont 55 en Europe. La récupération des plastiques en Europe porte sur 13,1 Mt, dont 5,5 sont recyclés et 7,6 utilisés pour la production d'énergie [1].

Le rapport d'expertise collective CNRS/INERIS « Comment les chercheurs peuvent-ils répondre aux enjeux de REACH ? » [2], commandé par les Ministères de l'Écologie, de l'Industrie et par l'ANR,

posait en 2009 la question de savoir si toute la chaîne industrielle produisant et utilisant les polymères se verrait affectée par la réglementation.

Considérés sous forme de « substances » – selon la terminologie de REACH –, les polymères ne sont pas aujourd'hui soumis à déclaration [3]. Cependant, certains monomères et additifs sont soit déjà inscrits à l'annexe XIV, soit sur une liste candidate. De plus, on a maintenant montré que certains polymères posent des problèmes car ils libèrent des substances toxiques lors de leur utilisation (c'est le cas des polycarbonates et d'autres polycondensats [4]). Enfin, un groupe de travail mandaté par l'OCDE chargé de réfléchir à une gestion rationnelle des produits chimiques a édité un rapport qui montre que certains polymères pourraient avoir un impact sur la santé et l'environnement s'ils contiennent des masses molaires faibles, des groupes fonctionnels réactifs et s'ils présentent une certaine solubilité dans l'eau [5].

L'ensemble de ces éléments a conduit le « 8th Meeting of the competent authorities for REACH and CLP » à envisager, pour la révision de REACH en 2012, une évaluation des données pour un enregistrement des polymères qui prendrait en compte une analyse des risques présentés par l'utilisation de ces matériaux [6].

Cette évolution prévisible d'une intégration, au moins partielle, des polymères dans le périmètre de REACH, pose des questions scientifiques et industrielles pour les acteurs, tout au long de toute la chaîne de valeur. L'ANR a donc demandé à la division de Chimie industrielle de la Société Chimique de

France d'animer un groupe de travail sur « les conséquences de l'application du règlement REACH dans le domaine des polymères ». Nous rendons compte ci-après de ses travaux et conclusions.

Les principales idées issues des travaux du groupe

Les réflexions ont été menées par un groupe d'une vingtaine de personnes issues des milieux industriel et académique (voir remerciements en fin d'article) et représentant l'ensemble des acteurs de la chaîne de valeur (voir figure). Les idées forces qui se sont dégagées sont :

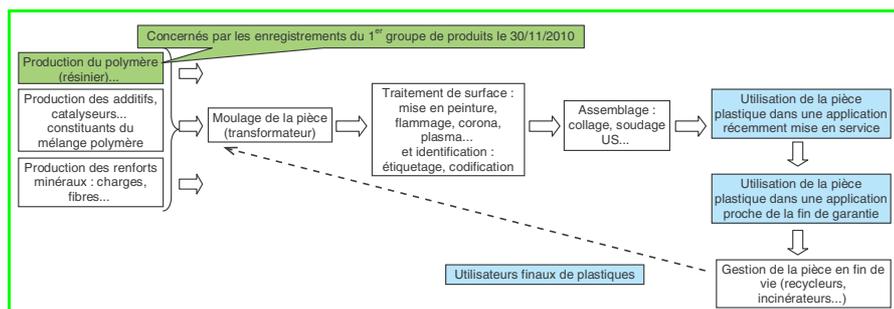
- une réflexion générale sur la nécessité d'avoir au niveau national un rôle actif en ce qui concerne l'enregistrement des polymères dans le cadre de la révision de REACH ;
- le besoin d'analyser les problèmes posés tout au long de la chaîne de valeur : production du matériau polymère formulé, évolution du matériau formulé tout au long de sa vie, recyclage ;
- les besoins en caractérisations analytiques qui peuvent être spécifiques pour chaque étape mais relèvent d'une même approche scientifique.

Certaines de ces idées appellent des travaux de recherche – ce qui est l'objet de la commande de l'ANR –, d'autres ont une portée plus générale mais peuvent avoir une influence indirecte sur les travaux de recherche.

La production du matériau polymère formulé

Une demande forte des utilisateurs : la transparence sur les constituants du polymère et les additifs de formulation

Avant même de se poser des questions sur les recherches à mener, les utilisateurs sont unanimes pour



Ensemble des acteurs de la chaîne de valeur pièces plastiques.

réclamer une plus grande transparence. La question posée est simple : comment connaître les constituants d'une matière plastique de manière transparente et exhaustive (polymère et additifs) ? Cette demande s'oppose à la confidentialité exigée par les producteurs pour protéger leur propriété industrielle et au secret des « compoundeurs » pour leur savoir-faire.

Il n'en reste pas moins que si on ne connaît pas les constituants, il est impossible pour le transformateur-intermédiaire de répondre à la demande de son client final vis-à-vis de REACH. La connaissance des systèmes d'additifs est en outre nécessaire pour pouvoir maîtriser les émissions et les risques d'extraction de substances non liées lors des différentes étapes du cycle de vie.

Cette transparence, réclamée par tous, a clairement des impacts en termes de recherche, car elle peut permettre à chacun de gagner beaucoup de temps. Il ne faudrait pas que des utilisateurs soient obligés de lancer des recherches pour développer des techniques analytiques leur permettant de retrouver des informations que le producteur n'a pas souhaité leur communiquer pour des raisons de confidentialité. On peut ajouter que cette nécessité d'information est demandée par le règlement REACH dans ses attendus (voir encadré).

Pour développer une recherche efficace sur REACH et les polymères, il sera donc probablement nécessaire d'établir des banques de données afin de capitaliser la connaissance (par exemple sur les produits de dégradation, en lien avec leur impact toxicologique et écotoxicologique).

L'enjeu de la substitution

Concernant la production du matériau formulé à base de polymère, il y a clairement des enjeux, tant au niveau des monomères et réactifs – actuellement visés par REACH – qui peuvent être libérés pendant l'usage, qu'à celui des additifs et charges intervenant dans la formulation, ou encore des catalyseurs dont certains sont (ou peuvent être) dans les listes de substances candidates à l'annexe XIV.

Pour les utilisateurs finaux, le besoin est clair : le sujet prioritaire de recherche est de trouver des solutions de substitution pour tous les composants à risque (y compris les monomères) pour lesquels il y a un risque de relargage.

Attendus du règlement REACH concernant l'information (extraits du règlement)

(55) Il conviendrait d'encourager les fabricants et les importateurs d'une substance telle quelle ou contenue dans une préparation à communiquer avec les utilisateurs en aval de ladite substance au sujet de leur intention d'enregistrer la substance. Ces informations devraient être communiquées aux utilisateurs en aval suffisamment tôt avant l'échéance d'enregistrement lorsque le fabricant ou l'importateur n'entend pas enregistrer la substance, afin de permettre à l'utilisateur en aval de rechercher d'autres sources d'approvisionnement.

(56) La responsabilité de la gestion des risques liés aux substances qui incombe aux fabricants ou aux importateurs suppose notamment la communication d'informations sur ces substances à d'autres professionnels, tels que les utilisateurs en aval ou les distributeurs. En outre, les producteurs ou les importateurs d'articles devraient fournir des informations concernant l'utilisation en toute sécurité des articles aux utilisateurs industriels et professionnels, ainsi qu'aux consommateurs à la demande. Cette importante responsabilité devrait s'appliquer également tout au long de la chaîne d'approvisionnement pour permettre à tous les acteurs de s'acquitter de leurs obligations en matière de gestion des risques résultant de l'utilisation de substances.

La chaîne des fournisseurs a ainsi besoin d'identifier rapidement les utilisations/applications des substances qui vont disparaître prochainement ou à moyen terme, leur rôle dans le matériau fini ou dans le procédé d'obtention du polymère vierge, de façon à imaginer des solutions de substitution en remontant au besoin fonctionnel.

Cette substitution nécessite un travail conjoint entre chimistes et utilisateurs finaux. D'une manière générale, REACH demande une collaboration entre les disciplines scientifiques – analyse, réglementation et normes, chimistes et physico-chimistes, toxicologues... – et les différents métiers de la chaîne de valeur – producteurs, formulateurs et utilisateurs finaux, spécialistes des cycles de vie et d'environnement.

La substitution est un axe fort de recherche pour les intermédiaires, qui doivent concevoir leurs produits à partir de substances moins toxiques, mais aussi pour les chimistes, qui doivent proposer à leurs clients de nouvelles solutions, même si ce n'est pas toujours simple. En effet, remplacer un monomère « toxique » par un autre « plus vert » acceptable pour la santé et l'environnement, ou remplacer les catalyseurs ou/et les additifs posant des problèmes d'hygiène et de sécurité par d'autres plus sûrs sont des projets de recherche de grande ampleur – l'expérience montre qu'ils peuvent prendre une dizaine d'années avant l'obtention de résultats opérationnels.

Un autre axe de travail, en lien avec le thème « évolution du matériau tout au long de sa vie », est de concevoir des additifs de façon à ce qu'ils ne soient pas libérés : il s'agit de limiter, voire d'empêcher les extractibles de sortir de l'objet polymère (effets scavenger, d'inhibition contrôlée, de désactivation thermique, chimique, UV...). Une attention particulière doit être portée aux procédés de mise en œuvre des polymères qui, si on s'écarte des conditions opératoires optimales, peuvent avoir un impact sur le relargage. La stabilité du polymère et de ses additifs et ainsi de la robustesse du procédé de mise en œuvre sont donc des éléments critiques pour les problèmes de relargage.

D'une manière générale, on peut noter un fort besoin pour les utilisateurs de changer de méthode de conception des produits et de réellement faire de l'écoconception, sans utiliser de substance toxique chaque fois que c'est possible. Ce faisant, non seulement l'utilisateur protège le consommateur final, mais il se protège aussi de risques importants (rupture de la chaîne d'approvisionnement, impact sur la santé et l'environnement sur ses sites industriels, mauvaise image...).

Par ailleurs, l'anticipation des enjeux de REACH peut permettre des économies substantielles par rapport à des schémas de reconception/validations multiples liés à des nécessités de substitution.

Les méthodologies et les bases de données nécessaires à l'écoconception sont à développer. Un outil informatique qui permettrait le partage de la composition des matières plastiques en substances pourrait être utile.

L'évolution du matériau formulé tout au long de sa vie

Le deuxième point est l'étude de l'évolution, tout au long de sa vie, du matériau formulé afin de déterminer les risques, liés au relargage, de substances toxiques lors de la mise en œuvre, de l'usage et du recyclage, pour mieux connaître le produit en fin de vie, qui deviendra la matière première secondaire.

On a vu plus haut que les conditions initiales de mise en œuvre avaient un rôle à jouer dans l'évolution du matériau au cours de sa vie. Il reste néanmoins du travail de recherche à faire pour obtenir une compréhension plus fine des évolutions du polymère et de ses additifs en conditions d'utilisation, ainsi que des interactions possibles entre les espèces chimiques en présence. Ces études doivent prendre en compte le fait que le polymère et les additifs se dégradent partiellement lors de l'usage et que les interactions polymère/additifs peuvent changer de nature. Des questions spécifiques concernent notamment le devenir des stabilisants thermiques et UV.

Il est nécessaire de plus de dissocier différentes conditions de fonctionnement : conditions normales avec une nuance selon l'âge du produit – état neuf ou proche de la date de fin de garantie – et conditions anormales.

Le recyclage

En ce qui concerne le recyclage, l'un des enjeux de recherche est de trouver des méthodes de caractérisation permettant d'évaluer de manière la plus fine possible et en ligne les produits (matière première secondaire) qui rentrent dans les procédés de recyclage (voir le paragraphe suivant sur les techniques analytiques).

Les matériaux arrivent au recyclage après une vie plus ou moins longue et certaines substances aujourd'hui interdites (mais pas hier) existeront encore pour quelques années dans le gisement recyclable ; il y a donc obligation d'avoir une traçabilité forte sur les entrants. Il faut aussi déterminer des seuils admissibles pour ces substances dans les recyclés, et ainsi définir le taux de matériaux vierges permettant une dilution acceptable.

Un autre enjeu est d'évaluer le rôle des additifs contenus dans les polymères entrant dans le processus de recyclage, qui peuvent être des impuretés dans la nouvelle utilisation ; de la même manière que défini plus haut, il est important d'évaluer les interactions de ces impuretés avec la matière polymère.

Il ne faut pas négliger non plus les auxiliaires de transformation (lubrifiants d'extrusion par exemple) que l'on peut aussi retrouver dans les produits entrant dans le processus de recyclage.

Ces impuretés peuvent avoir un impact sur les opérations de transformation, tant au niveau technique que pour la santé des opérateurs ; en particulier, il faut étudier finement les problématiques liées au broyage (poussières nanométriques émises lors d'un broyage mécanique et composés volatils relargués). D'une manière générale, la protection des travailleurs nécessite notamment une bonne connaissance des risques engendrés par les procédés de recyclage et de la mise en œuvre de la matière à recycler.

Des stratégies spécifiques peuvent être développées afin de limiter les émissions potentielles des matériaux recyclés et aboutir à des matériaux « REACH compliant », par exemple en développant des procédés visant à créer des structures cœur/peau avec le polymère régénéré à l'intérieur et un polymère vierge à l'extérieur.

Les caoutchoucs sont des cas particuliers car ce sont des matériaux contenant des taux élevés d'additifs (en moyenne, l'élastomère ne représente que 50 % du caoutchouc final). Dans le produit à recycler, on trouve des produits issus des élastomères eux-mêmes..., mais également des produits de décomposition des agents de vulcanisation... et des produits de transformation ou de décomposition des antioxydants.

Caractérisation analytique

Au niveau analytique, l'enjeu n'est pas l'analyse physico-chimique macromoléculaire des polymères, mais clairement l'analyse des « petites molécules organiques » et des composés inorganiques volatils, extractibles, relargables.

Les défis analytiques les plus immédiats apparaissent dans le domaine de l'analyse organique (monomères résiduels, additifs...) ou inorganique (catalyseurs et additifs) de composés (ou de leurs produits de dégradation) dans de très faibles quantités. Il faudra faire appel aux techniques analytiques les plus sensibles – spectrométrie de masse à temps de vol, ICP-MS haute résolution... – et développer les protocoles analytiques correspondants.

À côté de ces techniques, il faudra prendre en compte le besoin de méthodes de screening, avec des méthodes analytiques rapides, donnant parfois simplement des ordres de grandeur, utilisant des appareils portables et pouvant être installées « en ligne ».

En termes de programmes de recherche, un axe analytique doit être intégré avec comme premier objectif de pouvoir réaliser des dosages (éventuellement *in situ*) des composés « libres » dans le polymère, en conditions réelles d'utilisation (après formulation et mise en forme). Ceci serait très utile pour suivre l'évolution des « impuretés » dans le polymère dans le temps et au cours de son cycle de vie, impuretés qui peuvent évoluer en quantité et en qualité dans un polymère neuf et après usage et vieillissement.

Enfin, il sera probablement nécessaire de développer des techniques de déformulation de mélanges complexes afin de mieux cerner le rôle des différentes matières premières existantes ou nouvelles.

Conclusions et recommandations

Un besoin fortement exprimé d'approche systémique

À travers tout ce qui a été dit précédemment, on sent bien que les travaux de recherche à mener doivent dépasser les approches disciplinaires classiques. Beaucoup des participants au groupe de travail ont exprimé directement ou indirectement le besoin d'une approche systémique de la problématique « REACH et polymères » et la constitution de groupes de travail multidisciplinaires, mais intégrant aussi tous les acteurs de la chaîne de valeur.

Le développement de matières plastiques recyclées doit aussi pouvoir s'appuyer sur des qualifications de matériaux en rapport avec leurs propriétés fonctionnelles et sur des analyses de cycle de vie intégrant de manière précise les impacts environnementaux et toxicologiques afin d'aboutir à une acceptabilité par le public.

Les recommandations

L'implication des acteurs français dans la révision du règlement REACH

D'une manière générale au niveau européen, la nécessité de promouvoir et cadrer l'enregistrement REACH des polymères lors d'une révision du règlement apparaît souhaitable pour satisfaire le besoin de transparence concernant la constitution des matériaux polymères et des additifs, et les risques associés.

L'enjeu de cette évolution du règlement REACH est d'éviter une prise de position dogmatique et bureaucratique, mais de favoriser au contraire une approche proportionnée aux enjeux sanitaires et environnementaux. À ce titre, il est apparu à l'occasion de ces travaux qu'il est nécessaire et possible de **définir le cahier des charges des dossiers d'enregistrement des polymères** en considérant le polymère comme un mélange pouvant libérer des substances sous certaines conditions d'usage.

Les acteurs français doivent donc s'impliquer fortement et positivement dans la révision du règlement REACH en contribuant à l'élaboration de ce cahier des charges. La révision de cette partie du règlement étant prévue au **tout début de 2012**, il est nécessaire que les représentants français auprès de l'ECHA (« European Chemical Agency ») soient alertés rapidement sur cette contribution qui peut leur être apportée.

Le besoin d'études en amont sur certains matériaux existants

Des recherches sont nécessaires pour connaître les mécanismes d'élimination de substances qui devraient être fixées aux polymères et mieux comprendre les phénomènes de vieillissement des mélanges polymères/additifs, ceci ayant un fort impact sur le recyclage.

Le besoin de définir des priorités en ce qui concerne la substitution

Il a été souligné par les représentants des industries automobiles et aéronautiques (entre autres) l'importance des délais nécessaires au lancement d'une nouvelle machine. Il faut donc anticiper et de se pencher dès aujourd'hui sur certaines substances préoccupantes qui sont actuellement incontournables pour la réalisation de certains matériaux.

Dans les monomères, ont été cités le styrène pour les SMC (« sheet molding compounds ») à base de polyesters, le formol pour les résines formophénoliques urée ou mélamineformol, etc., l'acrylamide, les amines aromatiques pour les polyuréthanes et certaines résines époxydes, le bisphénol A pour les polycarbonates et résines époxydes, ainsi que certains catalyseurs et amorceurs.

Dans les additifs, on peut citer les phtalates, les éthers de glycol, les alkyphénols, les retardateurs de flamme halogénés ou contenant de l'antimoine, les sels de Ni, Cr^{VI}, Co...

Pour toutes ces substances à risques connues – et non uniquement pour celles inscrites à l'annexe XIV –, il convient d'examiner les moyens de substitution ou les moyens d'éliminer les risques lors des manipulations, et de confiner la substance dans le matériau.

Tous les acteurs s'accordent sur le fait qu'il ne sera pas possible de tout faire tout de suite, tant en matière d'études plus poussées qu'en matière de substitution. Les priorités seront donc à définir en fonction des tonnages des matériaux et des conséquences d'une éventuelle interdiction pour l'industrie nationale. Il faut aussi prendre en considération le temps nécessaire entre la recherche et l'industrialisation ; si l'on considère un polymère formulé, la substitution d'une formulation par une autre sera plus rapide que le développement d'un nouveau polymère.

La caractérisation des entrants dans le domaine du recyclage

Cette caractérisation est le point clé. La question doit cependant se décliner à deux niveaux : la caractérisation

de familles au niveau du tri, mais aussi une caractérisation beaucoup plus fine prenant en compte les impuretés venant du vieillissement et les impuretés « externes » dues aux procédés de transformation.

L'importance d'intégrer les données analytiques

Les considérations analytiques pour toutes les approches visant à la compréhension des phénomènes de libération de produits à risques, au développement de matériaux de substitution formulés et aux technologies de recyclage doivent désormais participer à la conception du projet.

Les auteurs remercient Pascal Frou (Safran), Claude Janin (LRCCP), Jean-Jacques Lebrun (SCA-CNRS), José-Marie Lopez Cuesta (EMA), Brigitte Ohl (Schneider Electric), Philippe Rolland (Renault), Laurent Saint-James (Bluestar), Laurent Sarabando (PSA), Frédéric Viot (Plastic Omnium) pour leur aide à la rédaction de ce document, ainsi que l'ensemble des experts qui ont participé aux débats : Samira Abdesslam (CETIM), Bruno Andrioletti (UCB), Florence Andrioletti (Essex-IVA), Pierre Bardollet (Scheider Electric), Gérard Buisson (ARDI), Claude Cardinet (Hutchinson), Philippe Castaing (CETIM), Jean-Claude Daniel (GFP), Étienne Fleury (INSA Lyon), Jean-François Gérard (INSA Lyon), Henri Girardy (HEXCEL), Éric Gravier (Fédération de la Plasturgie), Michel Guerbet (Université de Rouen), Mattieu Houdeville (IFTH), Amélie Huchet (SITA), Patrick James (consultant), Philippe Juvin (ANSES), Claude Lambert (Tracing Technologies), Jean-Luc Ponchon (Rhodia), Sandrine Rochat (Rhodia), Patrick Vuillemoz (Pôle de plasturgie), Didier Vanhoye (Arkema).

Références

- [1] *Plastics – the facts 2010. An analysis of European plastics production, demand and recovery for 2009*, Plastics, **2010** (rapport téléchargeable sur www.plasticseurope.org/document/plastics—the-facts-2010.aspx?FOIID=2).
- [2] Rapport téléchargeable sur www.agence-nationale-recherche.fr/magazine/actualites/detail/comment-les-chercheurs-peuvent-ils-repondre-aux-enjeux-de-reach.
- [3] Articles des titres II (Enregistrement des substances) et VI (Évaluation) du règlement (Règlement 1907/2006, Chap. I, Art. 2, par. 9, p. L396/53).
- [4] Yang C.Z., Yaniger S.I., Jordan V.C., Klein D.J., Bittner G.D., Most plastic products release estrogenic chemicals: A potential health problem that can be solved, *Environ. Health Perspect.*, **2011**, 119, p. 989.
- [5] *Data analysis of the identification of correlations between polymer characteristics and potential for health or ecotoxicological concern*, OECD, **2009** (rapport téléchargeable sur www.oecd.org/dataoecd/3/23/42081261.pdf).
- [6] *Enterprise and industry: Thematic studies for review of REACH 2012*, European Commission (http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/documents/reach/review2012/commission_report_en.htm).



B. Sillion



A. Normand



B. de Guillebon

Bernard Sillion a été directeur de recherche à l'IFP, puis directeur du laboratoire des matériaux organiques du CNRS à Solaize. Il a animé l'expertise collective CNRS sur REACH*.

Adrien Normand est chargé de mission scientifique, programme « Chimie Durable – Industries, Innovations », Agence Nationale de la Recherche**.

Benoit de Guillebon est directeur de l'APESA, Centre Technologique Environnement & Maîtrise des risques***.

* b.sillion@sca.cnrs.fr

** Agence Nationale de la Recherche, 212 rue de Bercy, F-75012 Paris. Courriel : adrien.normand@agencerecherche.fr

*** APESA, Technopole Hélioparc, 2 avenue Pierre Angot, F-64053 Pau Cedex 09.

Courriel : benoit.deguillebon@apesa.fr