

**Caractérisation
physique et chimique
de l'exposition des travailleurs
aux isocyanates**



**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

Jacques Lesage
Guy Perrault
France Desjardins

Décembre 1988 R-029

RÉSUMÉ



IRSST
Institut de recherche
en santé et en sécurité
du travail du Québec

La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et finance, par subvention ou contrats, des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications.

Il est possible de se procurer le catalogue des publications de l'Institut et de s'abonner à *Prévention au travail* en écrivant à l'adresse au bas de cette page.

ATTENTION

Cette version numérique vous est offerte à titre d'information seulement. Bien que tout ait été mis en œuvre pour préserver la qualité des documents lors du transfert numérique, il se peut que certains caractères aient été omis, altérés ou effacés. Les données contenues dans les tableaux et graphiques doivent être vérifiées à l'aide de la version papier avant utilisation.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec

IRSST - Direction des communications
505, boul. de Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1 551
Télécopieur: (514) 288-7636
Site internet : www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche en santé
et en sécurité du travail du Québec,

**Caractérisation
physique et chimique
de l'exposition des travailleurs
aux isocyanates**

Jacques Lesage, Guy Perrault
et France Desjardins
Direction des laboratoires, IRSST

**RECHERCHES
SANTÉ
TRAVAIL**

RÉSUMÉ

Jacques Lesage, Guy Perrault et
France Desjardins

Caractérisation physique et chimique de l'exposition des travailleurs aux isocyanates

Facteur de risque:

L'intoxication aux isocyanates.

Groupe de travailleurs concerné:

Tous les travailleurs des ateliers de peinture,
de fabrication de mousse, de plastique, certaines
fonderies et aciéries, etc.

1.0 ORIGINE ET CONTEXTE

La production de polymères à base d'isocyanates débute vers 1940. Dès le début d'une production et d'une utilisation massive de ces produits dans de nombreux secteurs industriels, les effets des isocyanates chez l'humain commencent à se manifester par l'apparition de cas d'intoxication aiguë et d'asthme professionnel. La littérature scientifique rapporte que 5 à 10% des travailleurs exposés à une forte concentration d'isocyanates développent une sensibilisation de type allergique à ces substances. Ces travailleurs deviennent extrêmement sensibles aux isocyanates et en viennent à produire des réactions allergiques même en présence de quantités minimales de polluants. Sous plus d'un aspect, le problème de sensibilisation asthmatique aux isocyanates et à leurs dérivés se présente de la même façon que la mousse urée-formaldéhyde, il y a quelques années. Cependant, contrairement à la mousse urée-formaldéhyde, le domaine d'utilisation des isocyanates n'a cessé de croître durant les dix dernières années.

Dans le secteur industriel, les isocyanates les plus fréquemment utilisés sont peu nombreux. Mentionnons les principaux: le toluène diisocyanate (TDI) dans la préparation de mousse souple et semi-rigide et des colles, le diphenyle méthane diisocyanate (MDI) dans les peintures, les mousses rigides et le revêtement d'isolation, le 1,6 - hexaméthylène diisocyanate (HDI) et l'isophorone diisocyanate (IPDI) dans les peintures. Ces substances sont rarement utilisées uniquement sous leur forme monomère (une seule molécule). En effet, dans le but de modifier les propriétés physiques des constituants de départ et des produits, les isocyanates sont surtout utilisés sous forme d'oligomères (petit polymère de deux à six molécules).

La prévention des atteintes respiratoires associées à l'exposition aux isocyanates a jusqu'ici été difficile, en raison de la diversité et de la complexité des procédés d'utilisation et de la faible sensibilité des systèmes d'analyse utilisés dans les milieux de travail. Jusqu'ici, les méthodes d'analyse par manque de sensibilité, exigeaient un temps d'échantillonnage d'environ une heure. Ces contraintes s'associent mal à la nature complexe des procédés de courte durée et au faible niveau de concentration en milieu de travail. De plus, ces méthodes ne permettaient pas la caractérisation physique (gaz, aérosol) du polluant, une donnée pourtant essentielle dans les critères de sélection d'un système adéquat de ventilation générale et de protection personnelle.

1.1 Modèle théorique de la matrice d'exposition aux isocyanates

Durant la réaction de polymérisation des isocyanates, plusieurs polluants sont émis dans l'environnement de

travail. Selon le procédé et le stade de la réaction, les isocyanates sont libérés dans l'environnement en différentes proportions sous formes de monomères et d'oligomères. Le type de procédé et les propriétés physiques des produits influencent la génération dans l'air de ces monomères et oligomères en phase gazeuse ou aérosol.

Dans un effort pour rationaliser ce problème complexe d'exposition, tout en conservant le maximum d'information sur la nature de l'exposition (monomère, oligomère, gaz, aérosol), les auteurs proposent un modèle théorique d'exposition (Tableau I). Ce modèle distribue les isocyanates en trois groupes en fonction des matières premières, des procédés et des produits. Ces trois groupes sont: le groupe des monomères, le groupe des oligomères, le groupe des polymères. Chacun de ces groupes se caractérise par une matrice distincte de polluants (chimique et physique).

Tableau I

Modèle théorique d'exposition aux isocyanates

GROUPES	NATURE DES MATIÈRES	TYPES D'EXPOSITION		INDUSTRIES
		Chimiques	Physiques	
Monomères	Monoisocyanates Diisocyanates volatils (phase initiale du procédé)	NCO monomérique Trace NCO oligomère	Aérosol	Synthèses spécialisées Fabrication d'isocyanates Fabrication de prépolymères Polymérisation (par coulée ou moulage et mousse souple)
Oligomères	Diisocyanates non volatils Polyisocyanates Prépolymères (oligomères) Diisocyanates volatils (phase finale du procédé)	NCO oligomère NCO monomérique Trace NCO monomérique	Aérosol Aérosol Gazeux	Polymères (plastiques et élastomères) Fabrication de bases prépolymérisées Peintures et vernis Mousses semi-rigides et rigides Colles, textiles Revêtements (isolants)
Polymères	Polyuréthanes	Produits de décomposition Petite quantité de NCO monomérique	Gaz et aérosol Gaz	Fonderies (à la coulée) Acierie (à la coulée) Extrusion et mélange à haute température

Ainsi, dans le groupe des monomères, se retrouvent les industries de synthèse utilisant les isocyanates comme réactifs. C'est-à-dire les industries de préparation de polyuréthane par coulage et par injection, et les industries de préparation des bases prépolymérisées. Les expositions aux isocyanates dans ce groupe se caractérisent par une exposition importante aux monomères gazeux. L'exposition aux oligomères est ici moins importante. Ces oligomères se retrouvent principalement sous la forme d'aérosol et dans une faible proportion sous la forme gazeuse.

Le groupe des oligomères inclut les industries de fabrication de plastique, d'élastomère, de peinture, de mousse semi-rigide et rigide ainsi que les industries de recouvrement. Ce groupe se caractérise par une matrice de polluants oligomères principalement sous forme d'aérosol, et dans une proportion moins importante des monomères présents sous forme de gaz et d'aérosol.

Finalement, le groupe des polymères provient des industries qui utilisent les polyuréthanes, telles que les fonderies. Bien que ces polyuréthanes ne devraient pas contenir de fonction isocyanate libre en concentration significative, la littérature rapporte, que lors de la dégradation thermique de ces substances, plusieurs polluants dont les isocyanates monomères et oligomères, peuvent être générés dans l'environnement.

L'évaluation de l'exposition aux isocyanates, pour chacun des groupes du modèle théorique, demande le développement de nouvelles techniques spécialisées d'échantillonnage et d'analyse pour caractériser chacune de ces espèces.

2.0 OBJECTIF DE L'ÉTUDE

L'objectif principal de l'étude consiste à définir et à mettre au point les outils analytiques nécessaires à l'évaluation des différents types de matrices de polluants d'isocyanates, selon les différents groupes décrits dans le modèle théorique (Tableau I). Les auteurs atteignent cet objectif en trois étapes successives, soit par le développement d'un système d'échantillonnage, la mise au point des méthodes analytiques et la validation de ces outils analytiques en milieu industriel.

Les trois types de matrice de polluants du modèle théorique requièrent une caractérisation physique et chimique.

D'une part, l'implantation d'un système d'échantillonnage doit permettre de prévoir la nature physique des polluants présents, sous la forme de gaz ou d'aérosols. D'autre part, la mise au point des méthodes d'analyse se doit d'être sensible et spécifique, pour quantifier les

polluants présents, sous la forme de monomère et d'oligomère tout en demandant un temps d'échantillonnage court (15 minutes), qui s'associe mieux aux procédés industriels utilisant les isocyanates.

Finalement un essai comparatif doit être effectué en milieu industriel entre les nouvelles méthodes proposées et les méthodes déjà existantes, pour fin de validation. Ces interventions serviront également à évaluer l'applicabilité et la fiabilité de ces nouvelles méthodes, pour l'évaluation des polluants que propose le modèle théorique.

3.0 CRITÈRES DE SÉLECTION D'UN SYSTÈME D'ÉCHANTILLONNAGE

Dans un environnement de travail, en présence de multiples polluants, les critères de sélection sont un élément important pour le développement et l'implantation d'un système d'échantillonnage.

De façon générale les critères de prélèvement des isocyanates dans l'air, visent les objectifs suivants:

- permettre le fractionnement des polluants selon leur nature physique;
- répondre à des considérations pratiques lors de l'échantillonnage en poste personnel;
- maintenir le nombre de manipulation des échantillons au minimum lors de l'utilisation.

Les critères de sélection du système d'échantillonnage reliés à l'analyse des échantillons sont:

- les faibles possibilités d'interférences;
- un nombre minimal de manipulations de l'échantillon, afin d'éviter toute contamination avant l'analyse;
- la méthode d'extraction du polluant compatible avec la méthode d'analyse;
- une efficacité de captage et de récupération du polluant supérieure à 90%.

Le processus d'évaluation pour la sélection du système d'échantillonnage se présente sous forme de schéma décisionnel (figure 1). Pour ces évaluations le captage par adsorbant solide à été préféré en raison de sa facilité d'utilisation en prélèvement personnel.

L'utilisation de ce schéma décisionnel permet une étude séquentielle des différents critères de sélection pour définir l'ordre d'évaluation.

La première étape du développement constitue un étalage des différents adsorbants solides pouvant être sélectifs aux polluants gazeux dans leur application. Dans la deuxième étape, le choix judicieux d'un réactif, pour l'imprégnation de l'adsorbant solide est nécessaire afin d'assurer la stabilité des fonctions isocyanates par la formation immédiate d'un dérivé. Les étapes subséquentes sont toutes reliées. Elles visent à la fois l'évaluation de la performance combinée de l'adsorbant solide et du réactif. Un résultat négatif dans l'une de ces étapes renvoie (côté gauche) à la sélection d'un autre réactif, combiné à l'un des adsorbants solides.

Le cheminement de ces décisions, du côté positif (coté droit), aboutit à la sélection d'un adsorbant solide et d'un réactif utilisable pour l'échantillonnage des isocyanates monomères sous la forme de gaz.

De la même façon, un schéma décisionnel identique est proposé pour l'évaluation des isocyanates monomères et oligomères sous la forme d'aérosol (gouttelette solide ou liquide). Ce système doit être compatible au système d'échantillonnage des gaz afin de permettre une évaluation exacte du niveau de concentration du polluant dans l'air. L'union des deux composantes du système (gaz et aérosol) permet une évaluation complète des polluants d'isocyanates.

3.1 Le système d'échantillonnage

Le système d'échantillonnage à double filtre (figure 2); filtre de Teflon et filtre de fibre de verre imprégné du réactif(N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA) a été sélectionné parce qu'il présente la meilleure performance sur les tests de validation en laboratoire.

L'évaluation de la réactivité entre la fonction isocyanate et le réactif MAMA, ainsi que la récupération du dérivé urée produit, ont été effectuées par les techniques d'adsorption et de génération.

Pour la validation en laboratoire la récupération du dérivé urée de l'hexaméthylène diisocyanate (HDIU) pour une concentration équivalente à la norme admissible de $0,14 \text{ mg/m}^3$ de HDI pour un volume de 15 L est de 97% avec un coefficient de variation de 4,6%.

3.2 Méthode analytique pour le dosage des isocyanates

Pour déterminer la composition chimique des polluants conduisant à une mesure de l'exposition des travailleurs aux isocyanates, deux méthodes d'analyse ont été mises au point pour le dosage des isocyanates captés sur chacune des deux composantes du système d'échantillonnage.

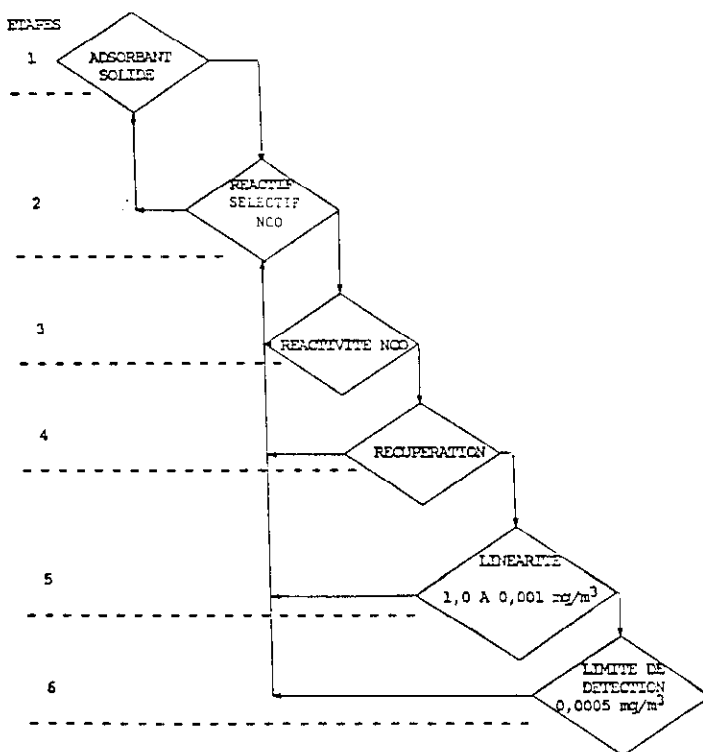


Figure 1 : Schéma décisionnel pour la sélection d'un adsorbant solide lors de l'échantillonnage et l'analyse des isocyanates sous forme gazeuse.

3.3 Dosage des isocyanates gazeux captés sur le filtre de fibre de verre

L'isocyanate gazeux réagit avec le réactif (N-méthylamino-méthyl)-9 anthracène, connu sous l'abréviation MAMA, imprégné sur le filtre de fibre de verre pour former un dérivé urée stable non volatil. Le dérivé urée ainsi produit est mis en solution et analysé par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP), pour séparer les différents monomères et oligomères. De plus, l'utilisation du réactif MAMA pour la dérivation permet l'utilisation d'un détecteur UV et d'un détecteur à fluorescence en série. L'utilisation en série de ces détecteurs permet de couvrir un domaine d'application variant de 0,001 à 0,28 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 15 L.

3.4 Dosage des isocyanates sous forme d'aérosol captés sur le filtre de Teflon

Immédiatement après l'échantillonnage, le filtre de Teflon est retiré de la cassette et placé dans une solution de 1-(2-méthoxyphényl) piperazine (MOPIP), dans le toluène. Après l'étape de réaction de dérivation, la solution est évaporée à sec et le dérivé est dissous à nouveau dans la solution de désorption, afin d'être analysé par CLHP. Cette méthode permet la séparation des différents monomères et oligomères d'isocyanates. Le domaine d'application de cette méthode a été établi de 0,008 à 1,00 mg/m³ exprimé en isocyanate monomère, pour un volume de 15 L.

4.0 VALIDATION DES MÉTHODES ANALYTIQUES EN MILIEUX INDUSTRIELS

La production d'une nouvelle méthode analytique en vue d'une application routinière en laboratoire nécessite une étape de validation. La validation expérimentale a pour objectif de démontrer l'applicabilité générale de la méthode et de définir expérimentalement le domaine d'application et les limites spécifiques de l'utilisation de la nouvelle méthode.

Le choix du protocole de validation s'est arrêté sur la comparaison de la nouvelle méthode avec une méthode indépendante. La méthode sélectionnée pour l'évaluation comparative est la méthode du National Institute of Occupational Safety and Health # NIOSH 5505 modifiée pour l'évaluation des isocyanates monomères et oligomères.

La validation statistique est effectuée en utilisant le test de T apparié. Les résultats de la validation pour les méthodes de dosage des monomères et des oligomères

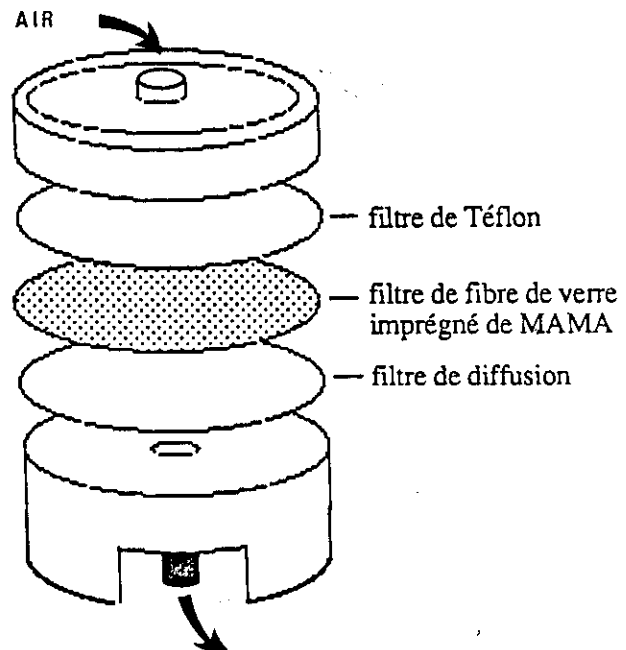


Figure 2 : Système d'échantillonnage pour les isocyanates.

montrent que statistiquement il n'y a pas d'écart entre les résultats des deux méthodes.

4.1 Application de la méthode à double filtre

L'étape de validation en milieu industriel a contribué à établir le domaine et les limites d'utilisation de cette méthode, dans des conditions réelles d'un milieu de travail et de démontrer l'efficacité du nouveau système d'échantillonnage.

Pour les ateliers et les hangars de peinture du groupe des oligomères, les milieux de travail ne possédaient aucun système de ventilation ou alors un système de ventilation horizontale. Dans tous ces ateliers et hangars, les concentrations d'isocyanate ont été mesurées à différents endroits, afin d'établir une cartographie de la dispersion des polluants. Des mesures ont aussi été prises à différents moments, après l'application de peinture, pour évaluer le temps de présence des isocyanates dans l'air. Il a ainsi été possible de mesurer le taux de ventilation nécessaire après une application de peinture pour éliminer le polluant dans l'air et par conséquent, de

mesurer indirectement l'efficacité des systèmes de ventilation. La communication des résultats aux compagnies impliquées dans la validation s'est rapidement traduite par des actions concrètes de la part de la direction de ces entreprises. Ainsi, ces résultats ont contribué à la réorganisation des postes de travail, en relocalisant les travailleurs ne manipulant pas d'isocyanates, à l'extérieur des zones de concentration des isocyanates. De plus, certains systèmes de ventilation ont été rebalancés afin de protéger plus efficacement les travailleurs.

L'utilisation du système à double filtre permet aussi de faire une séparation physique des polluants pour déterminer la proportion de gaz et d'aérosol. Ces données sont très utiles pour établir les critères de sélection d'un système de ventilation générale ou de protection personnelle adéquats. Cette séparation indique bien que l'application de peintures génère des concentrations importantes d'isocyanates sous forme d'aérosol. Ces nouveaux résultats pourront également servir à mieux comprendre la toxicité de ces produits.

5.0 CONCLUSION

Les retombées de cette recherche sont nombreuses. Grâce à la sensibilité de la nouvelle méthode, il est maintenant possible de mesurer des concentrations très faibles d'isocyanates (1,0 ug/m³ pour un volume de 15 L) là où les anciennes méthodes n'en indiquaient pas, et de connaître la proportion d'isocyanates gazeux par rapport aux aérosols. Le temps d'échantillonnage (15 minutes) correspond mieux aux conditions des milieux de travail.

La méthode mise au point par l'IRSST est facile et pratique à utiliser en milieu de travail: la cassette contenant les deux filtres pouvant être portée sans inconvénient par les travailleurs. Ainsi, l'amélioration de la précision de la mesure et de la limite de détection permettent d'établir la cartographie des isocyanates, c'est-à-dire, la distribution des isocyanates dans un environnement. L'analyse de ces résultats, jumelés à l'évaluation du temps de vie des isocyanates après l'arrêt du procédé, permet de prendre les dispositions nécessaires afin de protéger efficacement le travailleur.

De plus, ce nouveau système d'échantillonnage breveté permet l'applicabilité de ce principe de séparation et de quantification des aérosols et des gaz à tout autre polluant retrouvé simultanément sous ces deux formes en milieu de travail.

La nouvelle méthode ouvre également des perspectives intéressantes en matière de recherche. Il est désormais possible d'envisager des études cliniques et toxicologiques pour connaître la toxicité réelle des isocyanates (monomères et oligomères).

Cette meilleure connaissance de la toxicité réelle des isocyanates, de la proportion de gaz et d'aérosols permettra le choix de systèmes de protection personnelle et collective mieux adaptés.

Principales publications reliées à la recherche

LESAGE, Jacques, PERRAULT, Guy, DESJARDINS, France, «Caractérisation physique et chimique de l'exposition des travailleurs aux isocyanates», Annexe au rapport de recherche, Montréal, IRSST, 1988 115 pages.

Brevet, «Improved Sampling Device and Method for its Use», no. 201, 176.