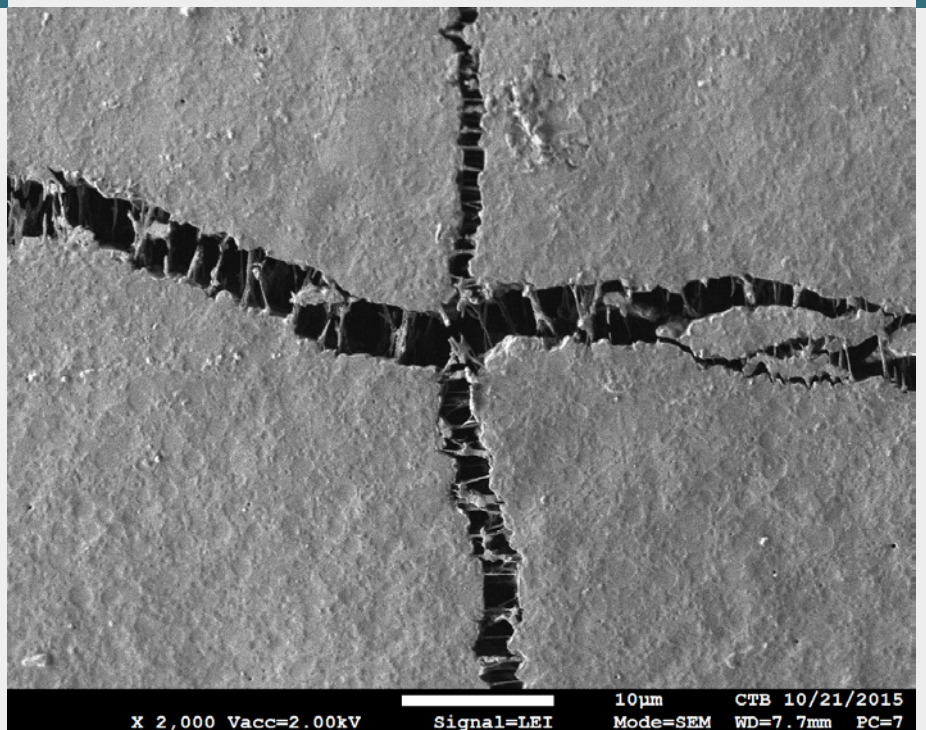
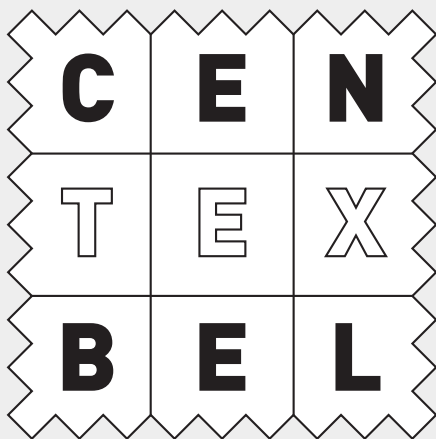


Centexbel INFO

Newsletter pour les industries textiles et plasturgiques

2015-09

Analyses Chimiques



SEM image of the month : "microscopic crack"

Centexbel INFO : “Analyses Chimiques”

<i>Substances chimiques dites perturbateurs endocriniens: Les risques liés aux produits d’usage courant</i>	<i>3</i>
<i>Analyse des stabilisants UV</i>	<i>5</i>
<i>Le Téflon : une substance fortement critiquée !</i>	<i>6</i>
<i>Visite guidée du labo chimique : techniques d’inspection et de screening</i>	<i>8</i>
<i>DMF? Détection du N,N-diméthylformamide ainsi que du diméthylfumarate</i>	<i>12</i>
<i>Centexbel recherche des alternatives écologiques aux additifs nocifs</i>	<i>14</i>
<i>Outside-the-Box</i>	<i>16</i>

Éditeur responsable : *Jan Laperre, Directeur Général*

Comité de rédaction : *Jan Laperre, Stijn Devaere, Eline Robin*

Layout : *Eline Robin*

Photographie : *Marc Van Hove*

© Centexbel 2015

Disclaimer:

Centexbel vise à vous fournir des informations correctes et actuelles mais ne peut nullement garantir que ces informations le soient toujours au moment où elles sont réceptionnées ni ultérieurement. Vous ne pouvez dès lors revendiquer vos droits sur ces pages et Centexbel ne peut être tenu responsable des dommages subis à cause d’informations imprécises et/ou obsolètes.

Substances chimiques dites perturbateurs endocriniens

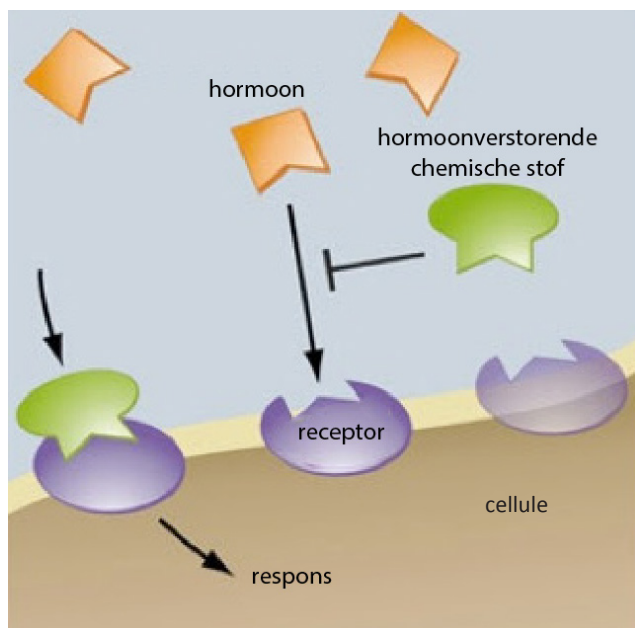
Les risques liés aux produits d'usage courant

Eddy Albrecht | ea@centexbel.be & Stijn Steuperaert | ss@centexbel.be

En 2012, Greenpeace a analysé 141 vêtements. Dans quatre d'entre eux, des concentrations élevées de phtalates ont été détectées. Dans 89 articles, des quantités trop élevées d'éthoxylates de nonylphénol (NPE), outre une kyrielle d'autres substances toxiques, ont été identifiées. Les phtalates et les éthoxylates de nonylphénol sont considérés comme étant des perturbateurs endocriniens ou EDC (endocrine disruptors). Le problème s'étend bien au-delà du textile car les EDC se retrouvent dans quasi tous les produits que nous utilisons couramment. Centexbel prend ce problème très au sérieux depuis de nombreuses années et consacre ses efforts à la détection et à l'analyse des substances interdites et indésirables dans les textiles et les plastiques.

Les EDC pénètrent dans notre organisme suite à l'ingestion d'aliments, de poussières ou d'eau, l'inhalation de gaz ou de particules présentes dans l'air et par contact avec la peau (produits cosmétiques, contact avec les vêtements et autres articles). En outre, pendant la grossesse, les futures mamans risquent de transmettre ces EDC à leur fœtus. Les enfants constituent le groupe le plus vulnérable et l'effet de l'exposition aux EDC se révèle souvent bien plus tard. Plusieurs études ont démontré que l'exposition aux EDC peut accroître la sensibilité aux maladies non-transmissibles.

Le système endocrinien régule de nombreuses fonctions vitales telles que la croissance (y inclus le développement du cerveau et du système nerveux), le développement sexuel, la production et la consommation d'insuline, le métabolisme, l'intelligence et la fonction du système reproducteur. Les hormones sont des substances chimiques, comprenant notamment l'insuline, les œstrogènes et la testostérone, qui interagissent avec des cellules cible spécifiques. Le système endocrinien fait appel à ces substances chimiques pour transmettre des messages à ces cellules. Il est comparable au système nerveux qui émet des signaux électriques pour contrôler et coordonner les mouvements du corps.



Une fois qu'ils ont pénétré l'organisme, les EDC peuvent perturber le fonctionnement du système endocrinien :

- en imitant l'action des hormones naturelles telles que les œstrogènes et la testostérone;
- en bloquant les récepteurs hormonaux, empêchant ainsi l'action des hormones naturelles;
- en agissant sur la synthèse, le transport, le métabolisme et la sécrétion des hormones, modifiant ainsi les concentrations d'hormones naturelles.

Comme c'est le cas des hormones naturelles, les EDC ont également des effets à de très faibles doses.

Les soixante dernières années ont connu une hausse croissante du nombre de perturbateurs endocriniens utilisés dans la production de quasi tous les biens que nous consommons ou utilisons couramment tels que les articles d'intérieur (au domicile ou en voiture), cosmétiques, détergents, jouets, emballages alimentaires, tapis, ordinateurs, téléphones, amalgames dentaires, appareils électriques et vêtements.

Certaines substances chimiques peuvent causer des problèmes de santé, notamment cancers, malformations à la naissance, retards au niveau du développement cognitif. Certaines d'entre elles peuvent même entraîner la mort.

Ainsi, des études ont par exemple apporté des preuves irréfutables que l'amiante peut donner lieu à une forme fatale de cancer du poumon, que la thalidomide (un produit mieux connu sous la dénomination commerciale Softenon) est à l'origine de graves malformations des membres chez le fœtus et que l'inhalation de concentrations élevées de certains solvants industriels engendre des lésions cérébrales irréversibles et peut même entraîner la mort.

Depuis peu, nous savons aussi qu'un grand nombre de substances chimiques pénètrent dans l'utérus et ont un effet sur le développement embryon-fœtal, même à des doses extrêmement faibles.

Certains EDC sont solubles dans les corps gras (lipophiles). Ils s'accumulent dans les graisses de différentes espèces animales et contaminent ainsi une grande partie de la chaîne alimentaire.

Les EDC sont souvent identifiés dans les liquides corporels (sang, urine, liquide amniotique et lait maternel) et dans les tissus des hommes, femmes, enfants et fœtus.

L'organisme est donc exposé chaque jour, toute la vie durant, à ces contaminants.

Les perturbateurs endocriniens (vert) peuvent perturber les fonctions physiologiques et le processus normal qui assure les liaisons entre les hormones (orange) et leurs récepteurs (violet).



Les perturbateurs endocriniens et leur impact sur la santé humaine

Les hormones sont soit d'origine naturelle, soit produites par l'homme par synthèse chimique. Les hormones naturelles regroupent les œstrogènes, la progestérone et la testostérone présents dans le corps de l'homme et de l'animal et les phyto-œstrogènes présents dans certaines plantes, comme la luzerne et le soya et qui présentent une fonction similaire à celle des œstrogènes d'origine animale lorsqu'ils sont absorbés par l'organisme. L'organisme humain absorbe facilement ces substances et les sécrète aussi rapidement. Ces substances ne s'accumulent donc pas dans les tissus. Par contre, les substances dites "man-made" ou anthropiques comprennent les produits chimiques qui sont utilisés dans le secteur industriel, l'agriculture et dans un large éventail de biens de consommation. Il existe en outre d'autres hormones synthétiques, telles que les contraceptifs, les produits hormonaux de substitution ou les additifs alimentaires hormonaux dans l'élevage du bétail, qui ont été spécialement mis au point pour influencer le système hormonal.

De nombreuses maladies et troubles sont associés aux EDC, notamment :

- diminution de la qualité du sperme chez les jeunes hommes
- développement anormal des organes génitaux
- naissances prématurées et faible poids à la naissance
- troubles cognitifs et anomalies cérébrales
- diverses formes de cancer
- développement mammaire prématuré chez les petites filles
- obésité et diabète
- Alzheimer et Parkinson

Bon nombre des maladies et troubles mentionnés ci-dessus sont de plus en plus fréquents, principalement en Amérique du Nord et en Europe où les perturbateurs endocriniens connaissent une progression considérable.

Le rythme de progression de certaines maladies et troubles exclut tout facteur génétique comme seule explication plausible.

De quelle manière sommes-nous en contact avec les EDC ?

Les EDC se libèrent dans l'air sous forme de produit résiduel de processus de fabrication ou d'incinération des déchets. Les pesticides à usage agricole et domestique sont une source bien connue d'EDC. Toutefois, les perturbateurs endocriniens se retrouvent également dans de nombreux produits d'usage courant, à savoir produits cosmétiques, textiles, jouets, articles de puériculture, meubles, voire aliments. N'importe quel ménage utilise, à son insu, tout un arsenal d'EDC.

Nous pouvons être exposés aux EDC par ingestion, inhalation ou tout simplement par contact avec des objets. Les EDC peuvent être inhalés en cas d'utilisation de certains produits tels que des désodorisants, laques capillaires et déodorants. L'ingestion d'EDC est par exemple possible suite à la consommation d'aliments ou de boissons ou l'utilisation de boîtes en plastique pour la conservation des denrées alimentaires. La poussière constitue une autre source d'exposition. Les EDC s'accumulent dans les poussières de maison auxquelles les bambins en particulier sont exposés. Une étude¹ incluant 20 bambins et jeunes enfants de 1,5 à 4 ans a révélé que les enfants présentaient en moyenne une concentration sanguine de retardateurs de flammes identifiés perturbateurs endocriniens 3,2 fois supérieure à celle de leurs mères. A cela s'ajoute le fait que de nombreux EDC sont absorbés dans l'environnement et s'accumulent dans les graisses. L'exposition à ces EDC peut résulter de la consommation d'aliments gras et de poisson provenant d'eaux contaminées.

Valeurs limites ?

Een standaardtest tracht meestal de hoogste dosis te achterhalen. Een getest normaliseert en identificeert de maximale dosis waaraan een organisme blootgesteld kan worden zonder dat er een toename is in de frequentie of de ernst van de effecten die optreden bij een testgroep vergeleken met een controlegroep. Dit is de zogenaamde dosis NOAEL (No Observed Adverse Effects Level). A des fins de stratégie politique, la dose NOAEL est divisée par un facteur de sécurité afin de tenir compte de la différence entre l'exposition réelle chez l'homme et les expériences en laboratoire qui sont généralement menées sur des animaux.

Des études récentes ont toutefois révélé que la phase de vie au cours de laquelle une personne est exposée aux EDC joue principalement un rôle essentiel. Les hormones ont un rôle fondamental dans le développement des enfants, et l'exposition des enfants et des fœtus, même des adolescents aux EDC peut avoir des effets négatifs sur leur développement. **En d'autres termes, même à des doses extrêmement faibles, les EDC présentent un impact négatif sur la santé.**

Et c'est précisément pour être capable de détecter ces doses minimales que Centexbel investit dans des appareils ultramodernes et la formation de collaborateurs hautement spécialisés. Nous avons le plaisir de vous présenter quelques tests de ce genre aux pages suivantes.

¹ <http://www.ewg.org/research/fire-retardants-toddlers-and-their-mothers>

Analyse des stabilisants UV

Eddy Albrecht | ea@centexbel.be & David Van De Vyver | dvv@centexbel.be

Les stabilisants UV sont utilisés pour protéger les matières plastiques et les textiles dédiés aux applications extérieures contre les effets des rayons UV transmis par la lumière solaire. Ces substances peuvent également être utiles dans les rideaux de vitrage ou les textiles dédiés au revêtement intérieur des voitures. Jusqu'à peu, les producteurs et les clients s'intéressaient surtout à la teneur présente en raison du coût de ces stabilisants UV et la valeur ajoutée pour le produit fini.

UVA et REACH SVHC

Cependant, au cours des révisions récentes de la liste REACH SVHC (substances extrêmement préoccupantes), plusieurs stabilisants UV ont été repris. Il s'agit de stabilisants UV de type benzotriazole. Ces substances sont également appelées stabilisants UVA car leur mécanisme se base sur le principe de l'absorption des UV.

	CAS nr
2-benzotriazol-2-yl-4,6-di-tert-butylphénol (UV-320)	3846-71-7
2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4,6-ditertpentylphénol (UV-328)	25973-55-1

Dans le cadre de la présente concertation de l'ECHA (objectif de publication nouvel ajout à la liste SVHC mi-décembre 2015), 2 types de benzotriazole supplémentaires ont été pris en considération:

	CAS nr
2,4-di-tert-butyl-6-(5-chlorobenzotriazol-2-yl)phénol (UV-327)	3864-99-1
2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(tert-butyl)-6-(sec-butyl)phénol (UV-350)	36437-37-3

Il est présumé que ces deux stabilisants UV seront également repris dans la liste SVHC.

Centexbel est en mesure de détecter la présence de ces substances à l'aide d'une méthode LCMS. Un extrait global est réalisé et analysé afin de contrôler si ces stabilisants UV sont présents en quantités importantes. En outre, cette méthode permet également de vérifier la présence d'autres substances extrêmement préoccupantes telles que les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénol, le PFOA, l'azodicarbonamide (agent chimique gonflant) et une série de colorants directs.

Pour chacune de ces substances, Centexbel dispose également d'une méthode quantitative. Nous reprenons ainsi une description de l'analyse du PFOA à la page 7. Pour les stabilisants UV à base de benzotriazole, une extraction en solvant quantitative est suivie d'une analyse HPLC.

En raison de l'activité UV des substances, la méthode permet d'utiliser un détecteur UV ou DAD. Centexbel utilise toutefois la spectrométrie de masse car cette technique permet d'obtenir de plus amples renseignements (par ex. en cas de chevauchements). Le Tinuvin P (drométrizole) et le Tinuvin 326 sont également deux stabilisants UVA de ce type qui sont utilisés couramment. Outre les benzotriazoles, les benzophénones se classent également parmi les stabilisants du type à absorption UV.

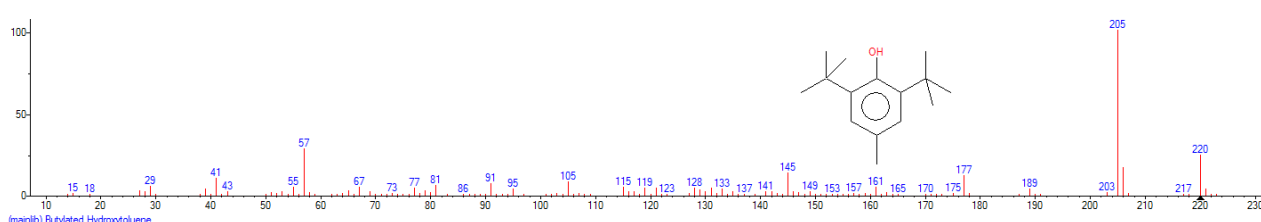
Les Stabilisants du type amine à encombrement stérique - HALS

Outre les benzotriazoles, les composés HALS constituent également une catégorie importante de stabilisants UV. De longue date, nous utilisons dans ce cas une analyse de l'azote pour assurer la détection. Toutefois, cette méthode est peu spécifique. En raison de la disponibilité de la méthode de détection Triple Quad MS, nous avons désormais également des possibilités via l'analyse LCMS pour les stabilisants du type HALS. Centexbel s'attache en ce moment à développer des méthodes permettant également d'analyser toute une série de stabilisants HALS. Bon nombre des types HALS sont des stabilisants polymères. L'analyse chromatographique est par conséquent plus complexe.

Stabilisants du type phénol à encombrement stérique

Les antioxydants constituent une autre catégorie de stabilisants. Pour les polyoléfines par exemple, l'industrie utilise couramment des structures du type phénol à encombrement stérique qui empêchent la dégradation thermique du polymère au cours de l'extrusion. Le BHT (l'hydroxytoluène butylé – voir fig.) appartient également à ce groupe. Cette substance est souvent responsable de traces de jaunissement sur les vêtements et peut constituer un paramètre important dans le cadre des émissions de composés organiques volatils.

Pour l'analyse de ce groupe d'antioxydants, Centexbel dispose d'une méthode HPLC. Outre le BHT, nous déterminons également Irgafos 168 – Irganox 1010 – Irganox 1076 – Irganox 3114 et l'agent antidérivant Erucamide.



Structure et spectre de masse du BHT. Le groupe –OH du phénol est masqué par des groupes butyle tertiaires

Le Téflon : une substance fortement critiquée !

DuPont, l'inventeur du Téflon, fait l'objet de 3.600 actions en justice aux Etats-Unis

Eddy Albrecht | ae@centexbel.be

Le Téflon est la marque déposée du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Il est produit par polymérisation du tétrafluoroéthylène. Le Téflon est stable jusqu'à une température de 260 degrés. A 350 degrés, la décomposition de la substance s'amorce. Le PTFE se compose de fluor et de carbone. C'est pourquoi, ces substances sont donc libérées lors de la décomposition. Le Téflon est utilisé notamment comme revêtement antiadhésif pour les poêles à frire et les plats résistants à la chaleur. La première poêle à frire revêtue de Téflon a été commercialisée en 1954 sous la marque "Tefal", l'association de "Tef" de Téflon et "al" d'aluminium.



Le Téflon trouve également application au sein des emballages alimentaires lipophobes et des appareils électroniques (il élimine les bruits de fond dans les antennes). Il s'utilise aussi comme isolant dans les boîtes de vitesses automatiques des voitures. Enfin, le Téflon trouve usage dans les conduites pour empêcher la corrosion.

L'acide perfluorooctanoïque (PFOA) est également connu sous la dénomination C8. Dans l'industrie, cette substance est également utilisée comme agent tensioactif dans la production des polymères.

Dans le contexte des biens de consommation, cet acide est utilisé principalement dans le cadre de la production du téflon ou du polytétrafluoroéthylène (PTFE).

A l'état pur, le PFOA est une substance solide et incolore. En cas d'usage correct d'une poêle revêtue de téflon par exemple, il n'y a aucun risque. Toutefois, la substance peut se libérer en cas de surchauffe au-delà de 260 degrés et lorsque la poêle souffre d'usure.

Tant la pollution de l'environnement que l'exposition des personnes au cours de la production sont des faits extrêmement préoccupants qui ont donné lieu à l'interdiction des PFOA aux Etats-Unis et au Danemark.

La société DuPont a quant à elle cessé d'utiliser l'usage des PFOA à l'échelle mondiale en 2013. Toutefois, elle n'a jamais rappelé les produits qui avaient été fabriqués avant cette date.

L'organisme n'est pas capable de décomposer le PFOA. La

substance persiste donc durant des années dans l'organisme et s'y accumule. A long terme, le PFOA est nuisible pour l'appareil digestif, le foie et la thyroïde. Présent dans le placenta et le lait maternel, le PFOA présente également des effets nocifs pour les enfants et les fœtus.

Malgré cela, l'usage du PFOA n'a pas encore été interdit à l'échelle mondiale et la Chine et la Russie utilisent cette substance encore abondamment dans les articles de sport et les poêles à frire contrefaites bon marché dotées d'un revêtement antiadhésif.

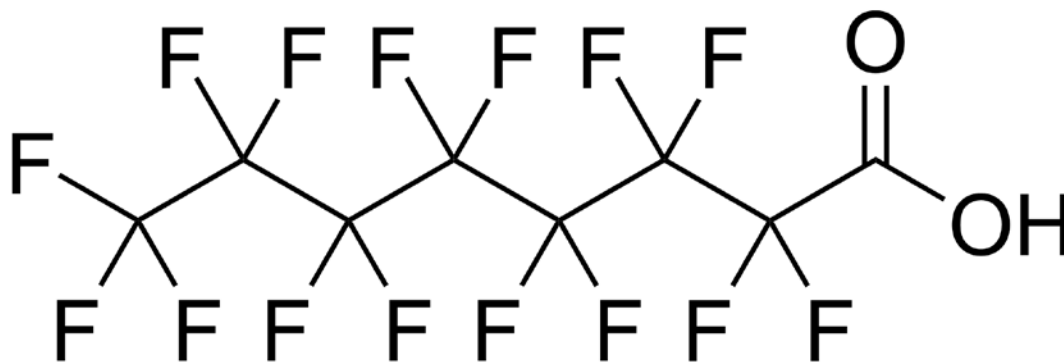
En plus, les grandes marques mondiales ont également reçu un "carton rouge" de la part de Greenpeace¹ en raison de l'usage du PFOA détecté dans des chaussures de foot et des gants de gardiens de but.

"Seventeen out of twenty-one football boots and half of the goalkeeper's gloves tested were found to contain ionic PFCs such as the particularly dangerous PFOA."

Greenpeace

A la page suivante, nous décrivons les méthodes d'analyse utilisées par Centexbel pour le screening qualitatif et l'analyse quantitative du PFOA. Dans ce contexte, des valeurs limites toujours plus basses sont recherchées (afin de répondre à l'évolution dans le domaine de la normalisation et de la réglementation), une tendance que suivent également les fabricants des appareils d'analyse.

¹ <http://www.greenpeace.org/international/en/press/releases/Greenpeace-investigation-reveals-toxic-scandal-with-World-Cup-merchandise/>



Le screening et l'analyse du PFOA se font en différentes étapes

Screening du fluor et du PFOA

Lorsqu'un article de consommation doit être examiné en vue de détecter des composants à risque, nous commençons par analyser la présence de fluor.

Nous pouvons réaliser cette analyse par microscopie électronique à balayage couplée à un détecteur EDX. Les électrons du MEB excitent le fluor qui émet alors des rayons X spécifiques qui peuvent faire l'objet d'une mesure. Il est impossible d'effectuer ce screening à l'aide d'un système XRF classique doté d'une détection EDX.

La présence du Téflon dans des membranes et apprêts à teneur en téflon relativement élevée peut aussi être détectée et identifiée par spectroscopie FTIR.

La mesure de la présence de fluor laisse présager la présence de traces résiduelles de PFOA.

Si nous souhaitons examiner si cette quantité est significative, nous pouvons obtenir un résultat fiable par screening via LCMS d'un extrait solvanté global.

En association avec le PFOA, d'autres substances sont détectées, notamment les nonylphénols et les éthoxylates de nonylphénol, l'azodicarbonamide et les stabilisants UV (= paramètres REACH SVHC).

Analyse quantitative du PFOA

L'évaluation du PFOA présente un aspect particulier. La substance est en effet détectée jusqu'à une limite extrêmement basse alors que la méthode même comprend des risques de contamination. Le téflon s'utilise tant pour la production d'eau de haute pureté, des étalons analytiques que des produits chimiques ainsi que dans l'appareillage d'analyse même. C'est pourquoi, il est essentiel de faire une distinction entre le "PFOA parasite" et le PFOA contenu dans l'échantillon.

Centexbel utilise à cet effet des appareils Triple Quad LCMS de la société ABSciex. Ces appareils sont également utilisés dans le cadre d'analyses de dopage, d'analyses oligo-éléments dans les aliments et dans le secteur médical. Dans ce contexte, nous atteignons des limites de détection extrêmement basses. Dans le cas du PFOA, ces limites s'imposent car la Norvège adopte depuis juin 2014 une limite de 1 µg/m² pour les textiles, tapis et autres articles enduits. La limite doit obligatoirement être atteinte indépendamment du poids du matériau, ce qui rend l'analyse encore plus complexe.

Depuis de nombreuses années, Centexbel a acquis une grande expérience dans ce domaine d'analyse.

La méthode permet non seulement de mesurer conjointement le PFOS (acide perfluorooctanesulfonique), substance qui est

également dans le collimateur. L'analyse s'est également étendue aux acides perfluoroalkyliques supérieurs (C9 à C14).

En pratique, l'usage de la technologie aux fluorocarbures C8 semble aussi toujours donner lieu à la présence des composés alkylés "pairs" supérieurs (C10-; C12-, C14-). La teneur est plus basse.

La technologie C6 couramment utilisée actuellement semble également toujours engendrer une faible quantité de C8 (PFOA). Toutefois, lorsque la technologie est appliquée correctement, la teneur se situe sous la stricte valeur limite norvégienne pour le PFOA.

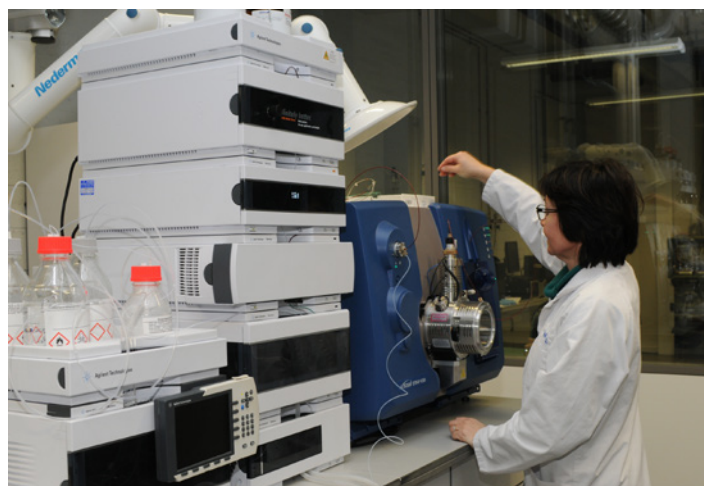
Que l'avenir nous réserve-t-il ?

Etant donné que la problématique est d'une brûlante actualité, nous serons confrontés à l'avenir à quelques évolutions importantes tant en matière de législation que dans le domaine de l'instrumentation.

L'Allemagne et la Norvège ont introduit récemment une proposition pour limiter à 2 ppb les substances dérivées du PFOA (notamment les sels et les substances qui peuvent se décomposer et libérer du PFOA). Cette proposition ne sera probablement pas adoptée mais la problématique reste néanmoins hyper importante.

Dans le domaine de l'instrumentation également, des innovations sont pleinement en cours de développement. Ainsi, la spectroscopie Raman serait une bonne technique pour caractériser la structure des composés perfluorés.

Dans le domaine de la chromatographie, la tendance visant à atteindre des limites de détection toujours plus basses se poursuit.



Triple Quad LCMS - ABSciex

Visite guidée du labo chimique

Techniques d'inspection et de screening

Eddy Albrecht | ea@centexbel.be

Plus de 60 ans d'expérience dans le domaine des analyses chimiques et de la recherche appliquée ont permis de mettre au point un laboratoire chimique "à la pointe du progrès". Lors de l'évaluation des instruments dernier cri ou lors de la mise au point de nouvelles méthodes d'essai, nous tenons compte des besoins journaliers de nos partenaires industriels. Au sein du labo accrédité ISO 17025, Centexbel propose en outre un large éventuel d'essais normalisés.

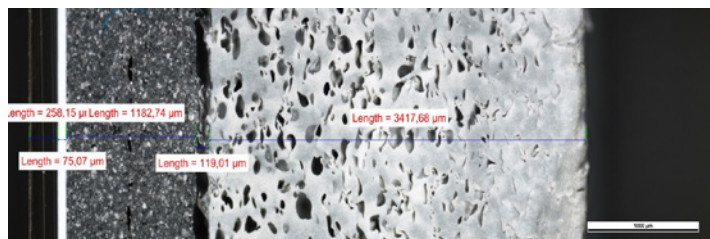
Le labo chimique est particulièrement fier de son expertise dans les domaines suivants : techniques d'inspection, évaluation des vêtements de protection, analyses thermiques, identification des éléments, techniques de séparation chromatographiques et tests d'émissions sur matériaux d'intérieur. Aujourd'hui nous vous invitons à nous suivre au sein du labo d'inspection.

Une image en dit plus long que 1000 mots

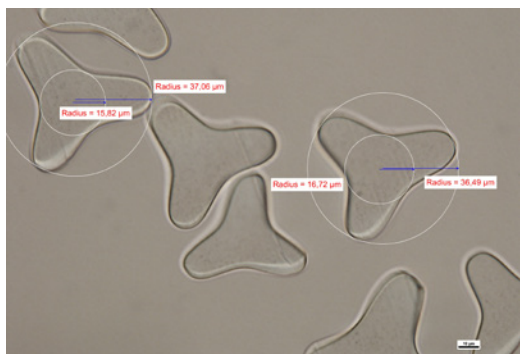
Une photo bien nette facilite clairement la communication entre les clients et les fournisseurs originaires de continents différents : toutes les parties comprennent tout de suite de quoi il s'agit. Les chercheurs aiment également faire appel à ces images pour vérifier si leurs idées ont conduit à de véritables innovations.

Microscopie optique et analyse d'images

Les microscopes dernier cri permettent de réaliser des reconstructions 3D. Le microscope **Nikon Eclipse LVPol - "3D"** permet à Centexbel de saisir des images "progressivement". Le système permet de combiner mathématiquement ces piles Z (stacks) pour obtenir une image en 3D qui est visualisable à l'aide d'une paire de lunettes 3D. Le "stitching" constitue également une nouvelle technique d'imagerie : ce procédé consiste à assembler plusieurs cadres pour former un aperçu qui peut ensuite faire l'objet d'une analyse d'image.



Vue en coupe d'un revêtement de sol en vinyl (3D + stitching)



Actuellement, l'analyse d'images est devenue une technique de routine permettant par exemple de mesurer les paramètres de fibres extrudées trilobées.

Microscopie optique numérique binoculaire

La numérisation permet de développer de nouveaux instruments qui remplacent progressivement les microscopes binoculaires.

L'**Olympus DSX 100** permet à Centexbel d'obtenir des images particulièrement nettes pour une profondeur de champ extrême.

L'association avec la technique de stitching nous permet d'obtenir une vue panoramique de macro-objets : "extended focal image". En inclinant librement l'objectif ("Free tilting"), nous pouvons observer un échantillon sous tous ses angles.



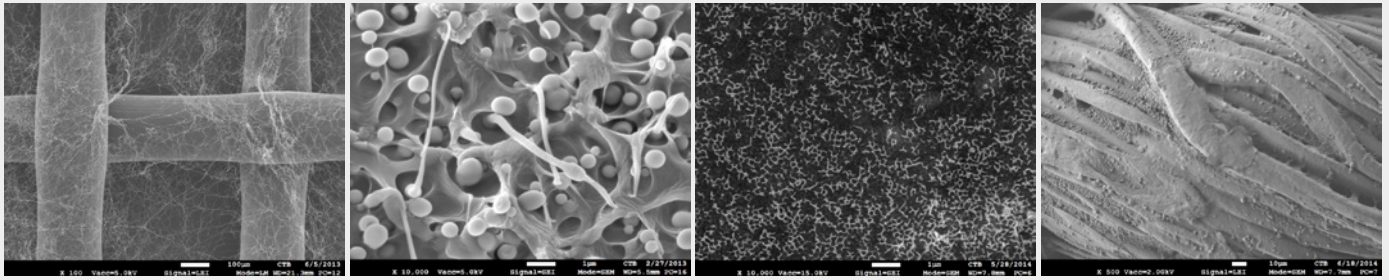
Tapis au dossier en jute



Mousse imprimée pour pouffe "cube"



Analyse d'image d'un tissu d'ameublement



Images FEG-SEM de nanomatériaux : électrofilage, microfibrils, nanotubes de carbone et microcapsules

Microscope électronique FEG SEM

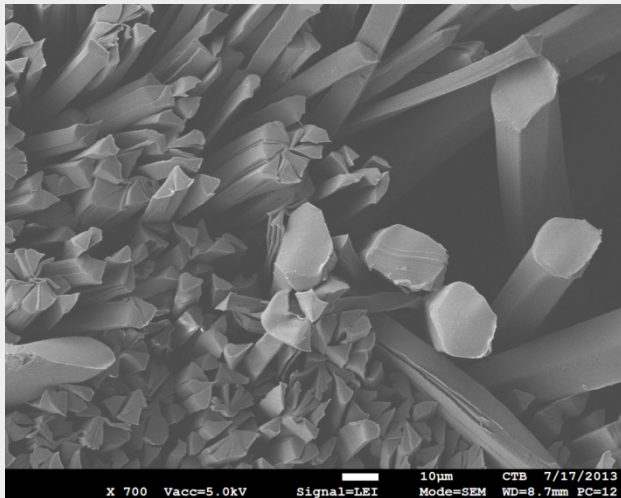
Bien entendu, la microscopie optique a ses limites. Pour observer des nanomatériaux, nous devons faire appel à un microscope électronique hautement performant.

Au labo, Centexbel utilise le microscope électronique à balayage à canon à émission de champ "JEOL JSM7600F" (Field Emission Gun Scanning Electron Microscope) pour vérifier si un procédé d'électrofilage a réussi, de quelle manière des nanotubes de carbone (CNT) ont été déposés ou comment des nanofibrilles parviennent à renforcer une structure polymère.

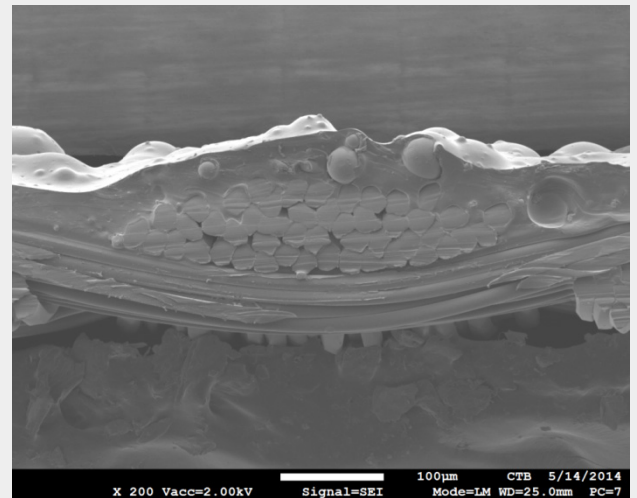
Il est évident que l'usage du microscope électronique ne se limite pas à la visualisation des nanomatériaux.

Ainsi est-il particulièrement utile d'observer la structure "dédoublée" des microfibrilles ou d'une fermeture auto-agrippante. Ou que pensez-vous des images d'un tissu revêtu d'une enduction contenant des perles de verre incorporées ou des alvéoles d'un polymère expansé ?

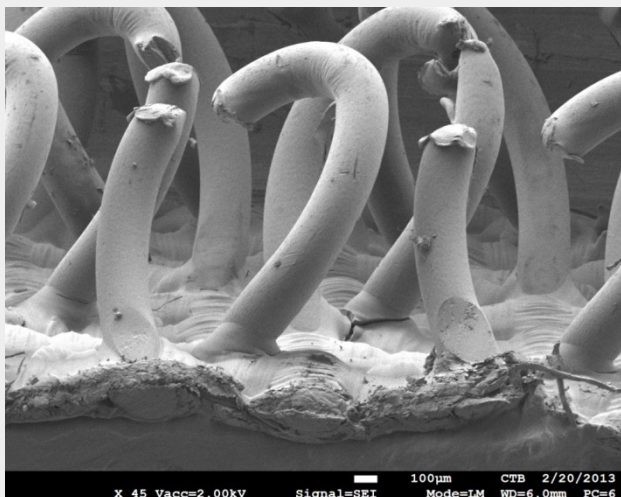
Sur le site de Centexbel, nous publions tous les mois une photo issue de notre banque d'images SEM
www.centexbel.be/fr/photo-du-mois



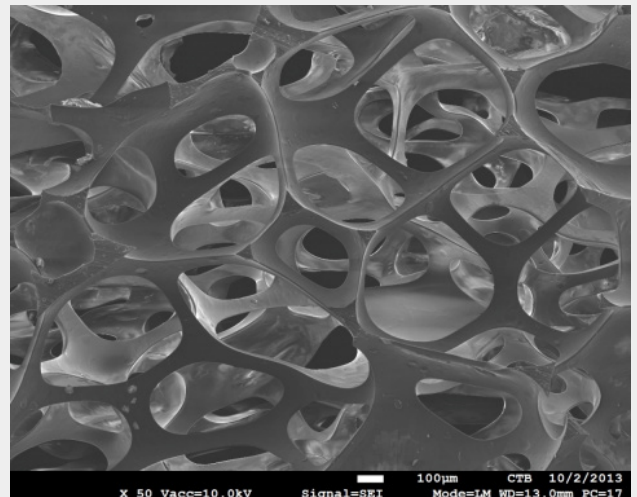
FEG-SEM: microfibrilles



FEG-SEM: enduction aux perles de verre



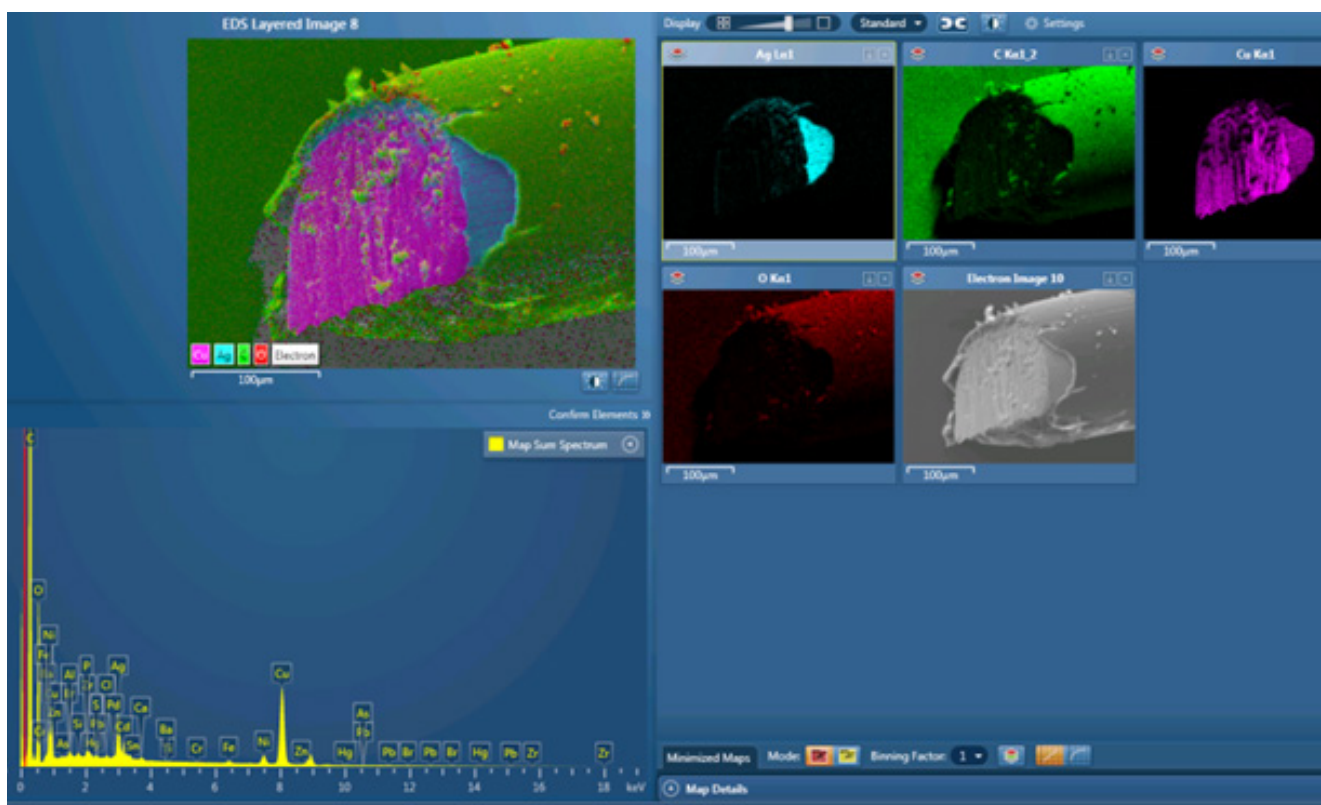
FEG-SEM: fermeture de type Velcro



FEG-SEM: alvéoles d'une structure "mousse"

SEM EDX mapping

Les images sont complétées par le mapping EDX (Energy Dispersive XRay measurement).



Le Mapping EDX une fibre de cuivre enduites révèle la présence d'une couche d'argent intermédiaire

A part le microscope électronique à balayage, d'autres techniques permettent également de réaliser un mapping :

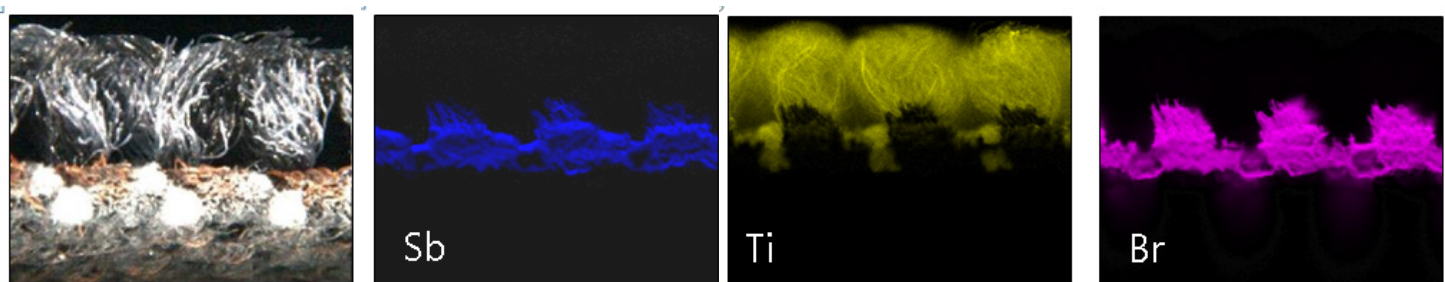
- les techniques μ XRay permettent également d'obtenir une image de la distribution des éléments
- la microscopie IR fournit des informations de mapping identiques pour les composés chimiques des éléments
- l'analyse par headspace dynamique (DHS) permet de détecter la présence de composés volatils et semi-volatils (VOC et SVOC) dans des composants de biens de consommation
- les techniques LCMS et ICPMS sont également utilisables en mode screening.

L'association de différentes techniques nous permet par exemple de déceler la présence de substances REACH/SVHC ou une kyrielle de substances ignifugeantes.

Le mapping XRay

L'appareil d'analyse par micro-fluorescence aux rayons X, l'**Edax Orbis PC (polycapillaire) μ XRay Fluorescence system**, permet de cartographier des éléments allant du sodium à l'uranium. Les différents composants d'un produit font l'objet de mesures qui se succèdent rapidement et qui permettent d'obtenir énormément d'informations à faible coût. En outre, les tests plus coûteux, tels qu'une analyse ICP, peuvent alors se limiter aux composants qui présentent un résultat positif.

Le mapping peut se faire tant sur la surface que sur une coupe. Le procédé permet par exemple de déceler dans un tapis la pénétration des retardateurs de flammes (antimoniaux et bromés) ainsi que l'enduction des poils. Les images ci-dessous révèlent la présence d'antimoine, de titane (dans le poil) et de brome.

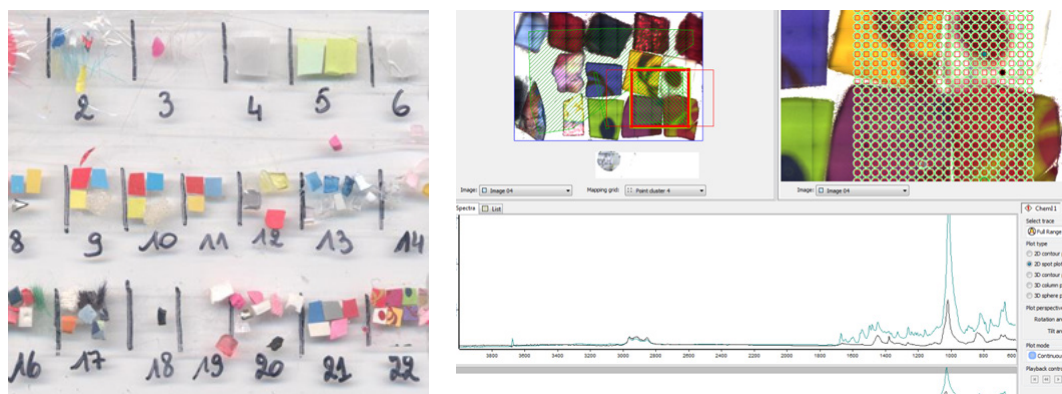


Mapping μ XRF - vue en coupe d'un tapis des éléments Ti, Br en Sb

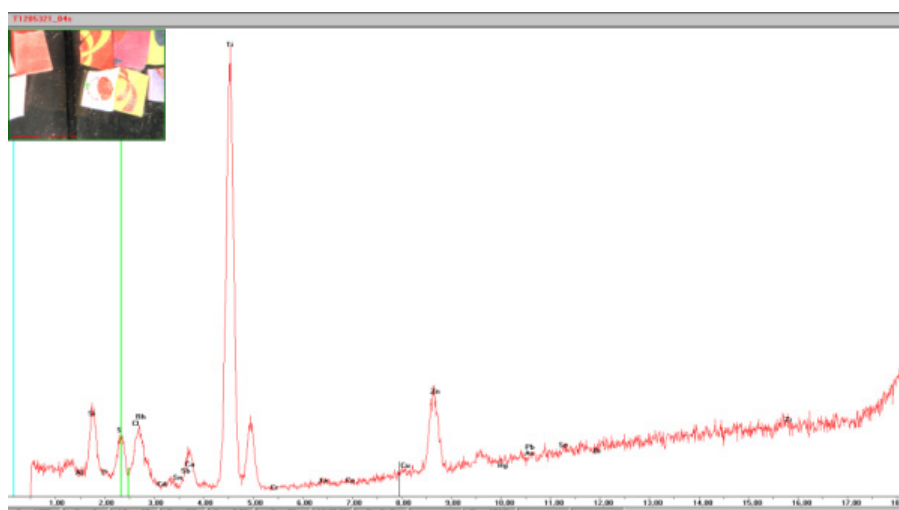
Combinaison XRF et FTIR

La technique XRF fournit des informations sur les éléments chimiques présents dans l'échantillon. L'analyse FTIR nous permet d'obtenir des informations complémentaires sur les composés de ces éléments. Centexbel a élaboré sa propre **bibliothèque FTIR** contenant les produits utilisés dans le secteur textile et l'industrie des polymères durant les 30 dernières années. Nous disposons également de bibliothèques commerciales.

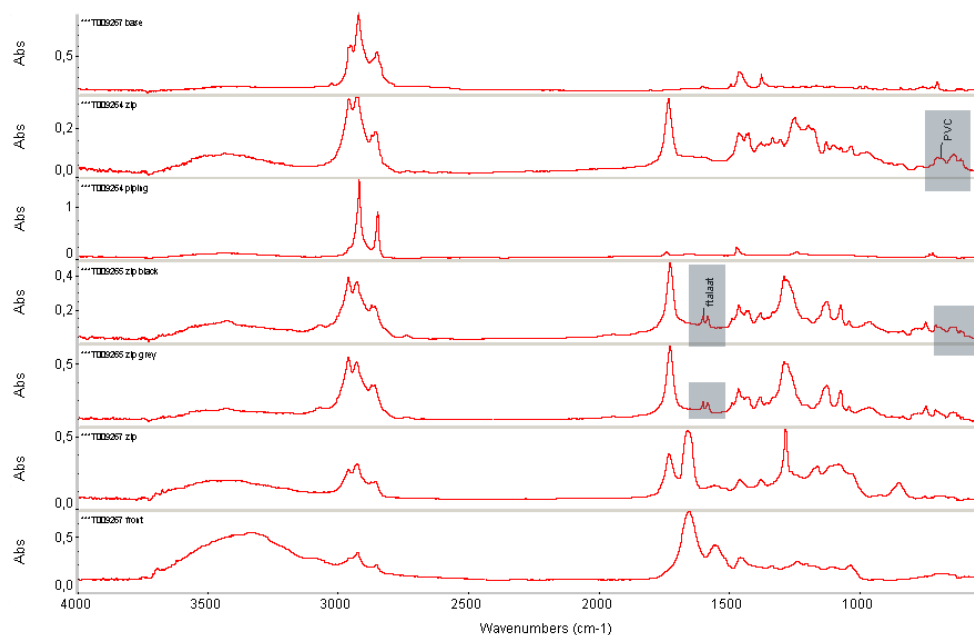
Les spectres sont visualisés en transmission ou par l'usage de cristaux ATR (réflexion). La sélection d'échantillons de plastifiants PVC à base de phtalates constitue un exemple typique d'un travail de screening. En association avec les informations obtenues par XRF sur la présence du chlore (Cl), le screening de biens de consommation à composition complexe peut être effectué rapidement.



Screening de composés de 22 jouets différents sur la présence de substances défendues à l'aide du FTIR spot testing ou mapping (ballons imprimés)



Les composés de ballons sont soumis au screening par μ XRF sur la présence de titane (agent de mattage), de soufre et de zinc (additifs dans la production de caoutchouc) et de silicone (dissolvant)



Screening de phtalates et/ou de PVC à l'aide du FTIR – XRF révèle la présence de chlore

DMF ? Deux substances différentes mais indésirables

Centexbel effectue des analyses de détection du N,N-diméthylformamide ainsi que du diméthylfumarate

Eddy Albrecht | ea@centexbel.be

Beschermende handschoenen voorzien van een polyurethaancoating kunnen productieresten van het coatingsolvent DMF (N,N-dimethylformamide) bevatten. Blootstelling aan DMF kan echter irritaties veroorzaken en/of de lever aantasten. Bovendien wordt het product beschouwd als reproductie-toxisch. Daarom wordt het gebruik ervan door REACH aan banden gelegd. Ook in de toekomstige productnormen voor beschermende handschoenen zal DMF worden vermeld.

Pour contrôler ce niveau, Centexbel applique une méthode d'analyse ultrasensible. Il y a quelques années, les sociétés belges spécialisées dans l'enduction ont anticipé cette problématique. Au profit de ces sociétés, Centexbel a élaboré une méthode pour les soutenir dans le développement d'enductions contenant un faible taux de DMF résiduel. Actuellement, nous disposons également d'un projet de norme européenne (prEN 16778-2014) pour la détermination du taux de DMF résiduel dans les gants.

L'autorité normative a opté pour une simple extraction par ultrasons permettant ainsi une exécution peu coûteuse et largement accessible (et réalisable dans le cadre de contrôles de production).

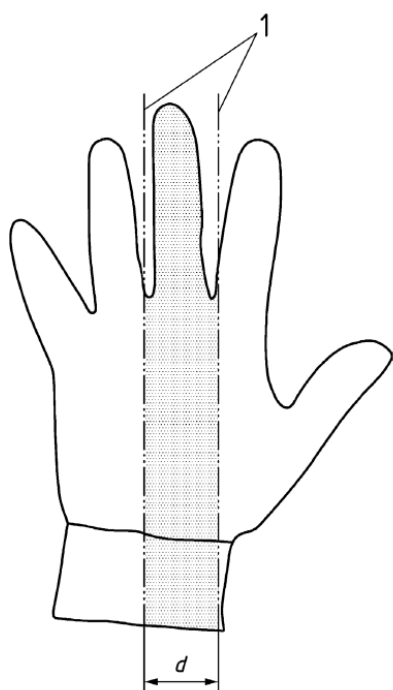
Le caractère volatil de la substance constitue un des grands défis dans l'analyse de la DMF. Une préparation méticuleuse des échantillons s'impose donc et doit s'accompagner notamment d'une conservation réfrigérée des échantillons. En outre, le degré de contamination des gants de travail n'est pas homogène. Nous devons donc veiller à effectuer un échantillonnage représentatif du matériau. Le projet de norme reprend une analyse sur deux échantillons.

L'analyse s'effectue sur le majeur jusqu'à la manchette et séparément sur le gant droit et le gant gauche. Lorsque l'écart entre les quantités mesurées dans les différents échantillons est trop grand, les deux résultats sont rapportés séparément. Si ce n'est pas le cas, la moyenne suffit.

Centexbel effectue tant les analyses sur gants conformément au prEN 16778 ainsi qu'une méthode apparentée sur des échantillons enduits en général.

Outre la DMF, la méthode générale nous permet aussi de déterminer d'autres solvants limités qui sont importants pour les vêtements de protection, à savoir la N-méthylpyrrolidone (NMP) et le diméthylacétamide (DMAc). Ces produits sont utilisés dans les processus d'enduction et/ou d'extrusion de fibres (acryliques) mais peuvent également se retrouver dans certains pigments.

Cette méthode convient aussi pour la détermination du formamide (typiquement présent dans les tapis-puzzle EVA), dont la quantité maximale admissible est limitée par la France et par Oeko-Tex® à 200 mg/kg.



échantillonnage (source prEN 16778)





Attention: l'une substance DMF n'est pas l'autre !

Une seconde substance, également abrégée en DMF (le diméthylfumarate), est quant à elle un biocide destiné à prévenir la formation de moisissures sur les meubles et les articles chaussants en cuir au cours du stockage ou du transport dans un climat humide. Ce type de DMF est généralement contenu dans de petits sachets attachés à l'intérieur des meubles ou déposés dans les boîtes à chaussures.

Le DMF s'évapore et imprègne le produit, le protégeant ainsi des moisissures. Cependant, il entraîne également des effets nocifs pour les consommateurs qui entrent en contact avec ces produits. Suite au contact avec le DMF, les consommateurs développent une sensibilisation cutanée (dermatite de contact), entraînant des pathologies douloureuses. Quelques cas de troubles respiratoires aigus ont en outre été rapportés. La dermatite est très difficile à traiter et la sensibilisation est irréversible.

Une sensibilisation au DMF peut survenir. C'est pourquoi, même dans des concentrations extrêmement faibles, cette substance peut provoquer des réactions indésirables chez certaines personnes.

Suite à une série de cas sévères d'irritations provoquées par des canapés et des bottes en cuir en 2008, notamment en France, en Grande-Bretagne et en Suède, la France, en premier lieu (décembre 2008) et ensuite l'UE (janvier 2009) ont décrété l'interdiction de la présence de diméthylfumarate dans les articles de consommation à une valeur limite extrêmement basse de 0.1 mg/kg. Pourtant, le diméthylfumarate était déjà interdit en Europe depuis 1998 par le biais de la directive relative aux biocides. Sous forme de produit de conservation utilisé dans le cadre du transport et contenue dans les articles de consommation, la substance est toutefois entrée dans l'Union Européenne sans être inquiétée.

- <http://www.dermnetnz.org/dermatitis/dimethyl-fumarate.html>
- http://www.liberation.fr/societe/2008/11/24/victimes-du-fauteuil-veneneux_259029
- http://www.60millions-mag.com/actualites/articles/le_dimethylfumarate_enfin_interdit

Analyses, screening, mesures

Centexbel effectue des analyses pour détecter la présence du diméthylfumarate (DMF).

Il est possible de déceler la présence de cette substance par extraction thermique ou en effectuant une extraction solvantée quantitative.

Les deux méthodes utilisent la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS) comme technique de détection.

L'extraction thermique offre en outre de vastes informations sur d'autres solvants ou substances REACH SVHC.

L'extraction solvantée quantitative constitue l'analyse de référence dans le cas d'une réelle présence de diméthylfumarate. Cette technique est également utilisée dans le cadre du label Oeko-Tex®.

Certains distributeurs demandent un rapport d'analyse lors de la livraison de biens qui seront utilisés par exemple dans la production de canapés.

Les deux analyses sont acceptées.

Recherche

Centexbel recherche des alternatives écologiques aux additifs nocifs

Myriam Vanneste | mv@centexbel.be - Ine De Vilder | ivi@centexbel.be - Anneke Saey | as@centexbel.be

David De Smet | dds@centexbel.be - Frederik Goethals | frg@centexbel.be - Isabel De Schrijver | ids@centexbel.be

Jan Hoogewys | jan.hoogewys@vkc.be - Monika Rymarczyk | mr@centexbel.be

Des études révèlent qu'un certain nombre de composants chimiques utilisés fréquemment dans le secteur textile et l'industrie plasturgique présentent des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. C'est pourquoi, nous devons rechercher des produits alternatifs inoffensifs. Le principal défi consiste à trouver des alternatives inoffensives qui soient au moins tout aussi efficaces que les produits existants à un coût raisonnable. C'est pourquoi, nous avons le plaisir de vous présenter quatre initiatives de Centexbel qui se consacrent au développement et à l'analyse de nouveaux produits parfois surprenants pour toute une série d'applications et de processus.

Produits alternatifs pour les enductions

Biocides biosourcés

Les biocides sont utilisés pour inhiber le développement des micro-organismes responsables de la diffusion d'odeurs désagréables, de la transmission d'infections et de la dégradation des matériaux. C'est pourquoi, des biocides sont ajoutés aux produits textiles sensibles au développement des micro-organismes. Malheureusement, les biocides contiennent souvent des substances extrêmement préoccupantes, peuvent entraîner des réactions allergiques et/ou sont cancérigènes, neurotoxiques et perturbateurs du système endocrinien.

Dans le cadre du projet Bio-AmiCoFitex (projet Cornet bénéficiant de l'aide de l'IWT 120273), Centexbel a mis au point plusieurs apprêts et enductions textiles antibactériens et antifongiques biosourcés qui répondent entièrement aux exigences de la nouvelle directive relative aux biocides.

C'est pourquoi, Centexbel a étudié l'utilisation de matériaux à effet biocide renouvelables sur base de matières qui sont également appliquées dans l'industrie alimentaire, à savoir le thym, l'ail et d'autres ingrédients "odoriférants", connus pour leurs effets antiseptiques. Les résultats sont excellents et ne requièrent qu'une optimisation minimale pour permettre leur utilisation au sein de l'industrie textile.

Pour en savoir plus sur les résultats, n'hésitez pas à consulter : <http://www.centexbel.be/news/biobased-textile-coating-and-finishing>



Enductions PU écologiques

Les enductions PU combinent plusieurs propriétés intéressantes. C'est pourquoi, elles sont utilisées dans des applications textiles courantes mais également dans le segment haut de gamme. Les enductions PU sont notamment flexibles à basses températures, présentent une résistance à la traction et au déchirement élevée, se caractérisent par une excellente résistance à l'abrasion et présentent une douceur au toucher.

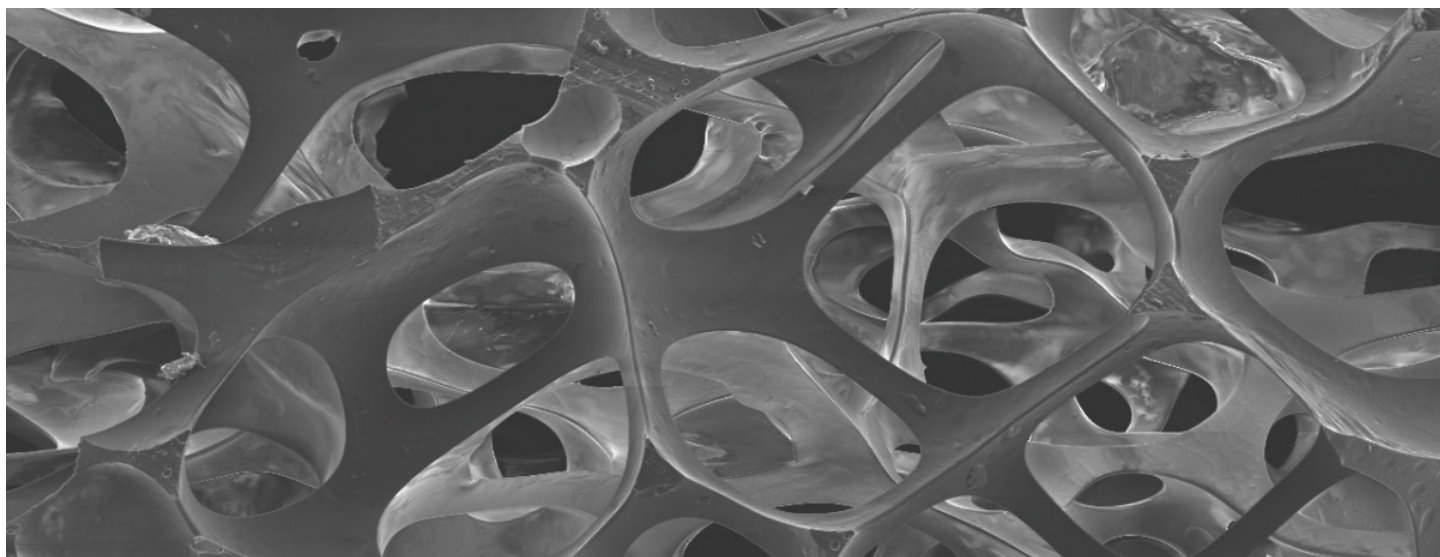
Des recherches approfondies sont toutefois nécessaires. La DMF (diméthylformamide), le solvant utilisé dans le cadre de la production d'enductions PU, a en effet été reprise sur la liste REACH-SVHC.

Le projet PU4HQ soutient les entreprises dans le cadre de la production de textiles enduits haut de gamme réalisés à l'aide de nouvelles technologies écologiques à base de polyuréthane.

A cet effet, le projet s'attache à

- identifier des matières premières et des processus à base de polyuréthane écologiques pour l'enduction des textiles
- développer des formulations à base de matières premières de polyuréthane et à évaluer les propriétés des nouvelles matières d'enduction mises au point.

Il est préférable de pouvoir appliquer les nouvelles technologies sur des installations existantes. Le projet permet également d'acquérir des connaissances dans le domaine des nouvelles technologies dédiées à l'application de ces systèmes PU.



Retardateurs de flammes alternatifs

FR4Tex

Dans les domaines des produits ignifugés, les producteurs sont confrontés à un défi de taille : d'une part, les produits doivent présenter une résistance au feu et contenir donc des retardateurs de flammes afin de sauver un maximum de vies humaines et de limiter les dégâts matériels. D'autre part, plusieurs retardateurs de flammes sont repris dans la liste SVHC des substances extrêmement préoccupantes (REACH) en raison de leur impact nocif sur l'homme et l'environnement.

La trajectoire FR4Tex (projet bénéficiant de l'aide de l'IWT - 110796) qui s'étend jusqu'au 31 mai 2016, s'attache donc à rechercher des systèmes retardateurs de flammes alternatifs pour les différentes applications dans le domaine de l'enduction et de l'extrusion textiles par :

- la mise en carte des principaux retardateurs de flammes et de leurs applications au sein du secteur textile
- la recherche de synergies entre les fournisseurs et l'industrie textile
- l'optimisation de textiles ignifuges via l'analyse et l'évaluation de systèmes retardateurs de flammes alternatifs
- la sensibilisation relative à la problématique et la diffusion d'informations sur la législation et l'étiquetage (REACH, Oeko-Tex®, EcoFlower...)
- la diffusion des résultats d'analyse aux entreprises du groupe-cible

Site du projet: <http://www.fr4tex.be/>

Alternatives pour les agents gonflants

Free Foaming

Les produits à base de polymères expansés sont très recherchés dans le cadre de la production de matériaux isolants (thermiques et acoustiques) ou dans le cadre de la création de plastiques plus légers sans perte des propriétés (mécaniques).

Dans le contexte des enductions textiles, l'usage des mousses garantit un confort accru et une meilleure résilience du cuir artificiel et des revêtements de sol vinyliques par exemple.

Toutefois, la substance azodicarbonamide (ADCA) a été ajoutée à la liste SVHC. Dès lors, tant la technologie d'expansion que les substances chimiques utilisées dans le procédé doivent faire l'objet de nouvelles recherches.

Toute substitution économiquement justifiée des agents gonflants SVHC ne se limite pas à passer tout simplement à un autre agent gonflant d'un autre producteur, mais implique aussi des développements au niveau des processus et des produits ainsi que d'éventuelles adaptations aux machines.

Le projet "Free Foaming" (projet Fisch bénéficiant de l'aide de l'IWT 145016) s'axe dès lors sur les tâches suivantes :

- screening et caractérisation des agents gonflants et des agents de nucléation dédiés à l'expansion des polymères (thermodurcissables, thermoplastiques, composites, enductions)
- spécifiquement pour les enductions textiles : remplacement de l'azodicarbonamide (ADCA) par des agents gonflants exothermiques et endothermiques ou des combinaisons de ces produits, par des microsphères expansibles... tant pour le plastisol (PVC) que les dispersions (polyuréthane)
- spécifiquement pour les matières plastiques : remplacement des agents gonflants exothermiques par des agents gonflants endothermiques, évaluation de l'expansion physique, présaturation en phase solide, perles expansibles en agents gonflants chimiques micronisés
- tests (semi-) industriels
- caractérisation des structures expansées et de leurs propriétés

Outside-the-Box

Looking for new, interesting, sometimes hilarious ideas that might be a breakthrough, one day

Eline Robin | er@centexbel.be

Source: tail-lights.com - <http://blaze.cc> and gizmag.com

During this month's search of great ideas others have come up with, we encountered a very beautiful safety device for... horses and a wonderful bike light using a laser projection.

Horse-riding safety device brings new meaning to the term "tail light"

It may look like a bit of disco bling for the equestrian set, but the Tail Lights Rider Safety System has a very serious purpose. According to Michigan-based Tail Lights, thousands of horses and riders are injured and killed each year in collisions, so it's come up with an LED lighting safety system for horses.



A more compact version of the previous Tail Lights Pro, the Tail Lights Rider System is based on a very simple concept. It consists of front and tail units with LED lights to warn any approaching motorist that there's a horse on the scene. The front unit, which is diffused so as not to effect the horses' vision, consists of a badge that clips to the breast collar or to the rider when bareback riding. Meanwhile, the tail unit is made of four strands of LED lights streaming down from, not surprisingly, the tail. The tail unit attaches to the base of the tail using a proprietary wrap.

The system is controlled by a handheld remote that allows the rider to turn the lights on and off, set the light pattern, change the colors, or adjust the brightness. The tail unit can be adjusted to various colors, including pink, green, and red.

Tail Lights is currently running a Kickstarter campaign through December 10 to raise US\$18,500 for tooling and production. Pledges for the Tail Lights Rider System are available for US\$155 and if the campaign works out, the company says its existing production capabilities mean that it can ship in December.





Blaze bike light uses a laser to keep cyclists safer

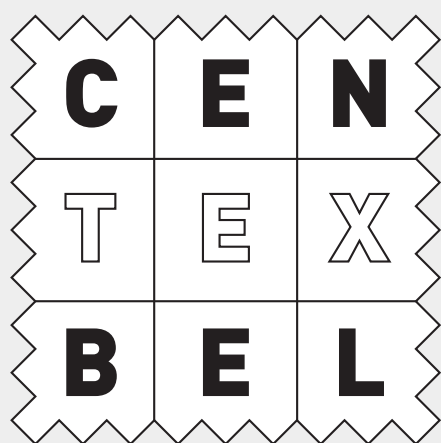
According to a study conducted by the UK's Transport Research Laboratory, 79 percent of bicycle-vs-car accidents occurred when drivers maneuvered into the path of cyclists travelling at speed. In order to help lower that number, University of Brighton product design student Emily Brooke created the Blaze Laserlight as a final-year project. The bicycle headlight is designed to let motorists know that a bike is approaching, by laser-projecting an image of a bicycle onto the road approximately six meters (20 ft) in front of the rider. Four years and one successful Kickstarter campaign later, the Laserlight is now available to buyers in North America.

First and foremost, if you're riding in a motorist's blind spot (or if they just don't shoulder-check), the glowing green bike symbol on the road surface slightly ahead of them should alert them to the fact that there's a bike back there – that's the idea, anyway. It could also let drivers crossing your path at intersections know that you're on your way, plus it may give motorists pulling out from curb-side parking spots a heads-up that it is not safe to proceed.

It is worth noting that although early reports stated that the laser was visible in bright daylight, it's not very visible. Although it stands out vividly once dusk approaches, the bike symbol mostly just looks like a single green point when the sun is high. Additionally, if you use the laser, be prepared for numerous questions and comments from curious onlookers – whether you consider that to be a detriment or a selling point is up to you.



Centexbel & VKC-Centexbel support the textile and plastic processing supply chains in the development and introduction of novel materials, innovative products and technological processes.



CENTEXBEL & VKC-CENTEXBEL

GENT | Technologiepark 7 | BE-9052 Gent | Belgium | +32(0)9 220 41 51 | gent@centexbel.be

KORTRIJK | E. Sabbelaan 49 | BE-8500 Kortrijk | Belgium | +32(0)56 28 18 28 | kortrijk@centexbel.be

GRÂCE-HOLLOGNE | Rue du Travail 5 | BE-4460 Grâce-Hollogne | Belgium | +32 4 296 82 00 | g-h@centexbel.be

www.centexbel.be | www.vkc.be