

Polytétrafluoroéthylène

PTFE

Présentation du polymère

Le PTFE est obtenu par polymérisation du tétrafluoroéthylène.

- En suspension dans l'eau pour obtenir une poudre blanche granulaire de poids moléculaire élevé.
- En émulsion dans l'eau :
 - après concentration on obtient un latex de PTFE
 - Après coagulation on obtient une poudre fine.

Numéro CAS _____ 9002-84-0

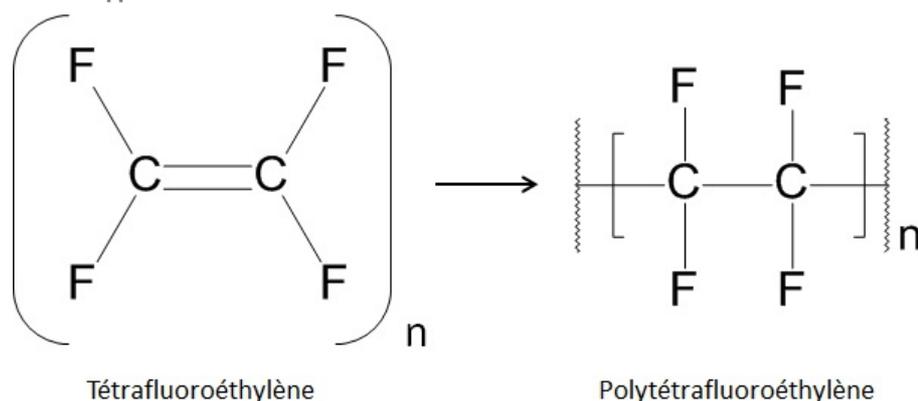
Famille du polymère _____ Polyfluoroéthènes

Synonymes _____

- Poly(difluorométhylène)
- Teflon-PTFE
- Téflon

Synthèse

Formule développée n°1



Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

[1,2]

Température de fusion (°C) _____ 327

Température de transition vitreuse (°C) _____ - 30

Solubilité

Le PTFE est insoluble dans les solvants organiques et minéraux courant, même à chaud.

Stabilité

Le PTFE n'est attaqué que par les métaux alcalins en fusion, le fluor et certains dérivés fluorés.

- Acides dilués
- Composés organiques

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Fibres de verre
Charges	Graphites

Charges	Bisulfure de molybdène
Charges	Mica
Charges	Bronze
Colorants	Pigments minéraux résistant aux températures élevées

Mise en oeuvre

Les méthodes de transformation du polytétrafluoroéthylène ont ceci de particulier qu'elles doivent tenir compte des propriétés tout à fait exceptionnelles de ce matériau et notamment le fluage avec l'augmentation de volume et sa grande résistance aux produits chimiques.

- Le PTFE conserve ses propriétés entre - 100 °C et + 250 °C. Ce n'est pas un véritable thermoplastique. Au delà de son point de transition vitreuse, il donne un gel qui flue avec augmentation du volume (20 % environ) ; Cette propriété doit être prise en compte lors de sa mise en oeuvre, surtout pour les pièces mécaniques.
- propriétés électriques et diélectriques : c'est un très bon isolant, même à haute température
- propriétés anti-adhésives : son coefficient de frottement est très faible et il a un pouvoir de glissement très élevé
- ténacité et flexibilité élevées
- absorption d'eau pratiquement nulle
- bonne résistance à la lumière et aux intempéries
- Sensible au fluage en traction ou en compression. Cette propriété limite son emploi pour des pièces mécaniques sollicitées.

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Frittage	375	Après préformage par moulage sous pression à froid, la préforme est cuite à 375 °C. Sous l'effet de la dilatation des grains, l'objet moulé acquiert sa cohésion définitive.
Extrusion-frittage	120-130 440	Extrusion pâteuse : Après préformage par moulage à froid par pression, la préforme est introduite dans une extrudeuse à piston ; à la sortie le profilé extrudé passe dans un four à 120 -130 °C où sont éliminées les vapeurs de lubrifiants, puis le frittage est réalisé à une température pouvant atteindre 440 °C.
recouvrement et imprégnation	380	Fibres (verre, graphite), matériaux poreux (bronze fritté) sont imprégnés de PTFE par immersion dans une dispersion de polymère suivi d'un calandrage si nécessaire et séchage à chaud.
Formage	380	Cette technique est utilisée pour des pièces présentant des différences sensibles d'épaisseur. Après préformage à froid, sous pression, la préforme est placée dans un moule ; on fritte vers 380 °C puis on refroidit sous pression.
Usinage	température ambiante	Les pièces en PTFE s'usinent sans difficulté. Il faut cependant tenir compte du coefficient de dilatation élevé de ce polymère. Il est souvent préférable de recuire au préalable pendant plusieurs heures. Pour éviter les échauffements, il est bon de refroidir l'outil par arrosage à l'eau ou aux huiles solubles.
Collage		Les surfaces en PTFE peuvent être soudées par action combinée de la chaleur et de la pression ou collées à l'aide d'additifs spéciaux (cire, amidure de sodium), ou traitées notamment par un mélange (naphthalène-sodium) avant collage. Le soudage thermique est possible pour des feuilles d'épaisseur faible (0.2 mm)
Enduction		À partir d'émulsions de PTFE dans l'eau. En raison de l'anti-adhérence intrinsèque du PTFE, l'accrochage sur un support métallique est réalisé par un procédé artificiel : — addition à l'émulsion de produits chimiques tels que acide chromique, dérivés chromés, acide phosphorique, toluène, etc., qui conduit aux vernis à base de PTFE ; — modification de la structure du support métallique par sablage ou traitement chimique adapté. Ce procédé est utilisé pour les revêtements anti-adhérents des ustensiles culinaires. L'application de l'émulsion sur le support est réalisée au pistolet ou au pinceau, etc., par trempage ou par coulage. Elle est suivie d'un séchage vers 100 °C et d'un frittage entre 380 et 400 °C. Pour le coulage, l'émulsion est appliquée sur une plaque polie suivi du séchage et du frittage.

Risques

Risques chimiques

[3,4]

Risques spécifiques au polymère

Le polymère ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ordinaire à l'exception du danger habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée sous forme pulvérulente.

Dans les différentes opérations de transformation et lors des manipulations, le risque principal est dû au dégagement de particules fines et de gaz sous l'action de la chaleur.

Les risques dus aux additifs, essentiellement aux charges, se manifestent surtout au moment de leur incorporation ou lors des travaux d'usinage.

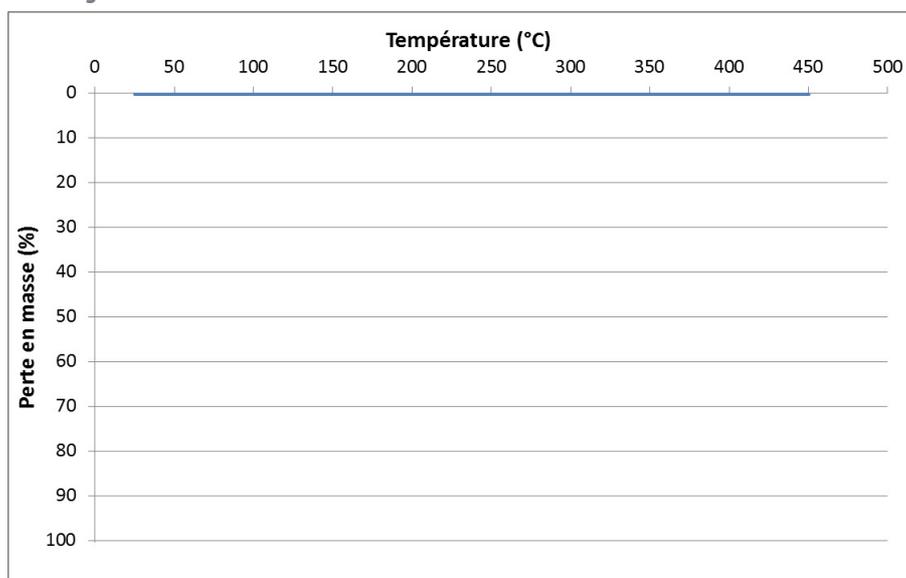
Certains produits (acide phosphorique, acide chromique, sels de chrome) employés avec le polymère pour les revêtements ont en plus de leur nocivité propre, la propriété de diminuer notablement la stabilité du polymère à la chaleur. La décomposition commence alors à des températures inférieures à celles couramment admises.

Dégradation thermique : résultats expérimentaux

Protocole de dégradation thermique ¹

¹ http://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_6-1/Protocole%20DgtTh%20avril%202019.pdf

Thermogramme



A 450 °C, il est dégradé à 0 %.

Tableau des produits de dégradation thermique

Famille	450 °C	Lien Fiche Toxicologique	Lien Méthode METROPOL
Aldéhydes	Formaldéhyde (<0,1%), acétaldéhyde (<0,1%)	FT-7 FT-120	M-4 M-66

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

Au delà de 400°C, les produits de décomposition sont constitués :

— de particules : un « sublimé » qui est une poudre très fine, composées de produits fluorés divers mal définis ;

— de gaz parmi lesquels :

- des hydrocarbures fluorés, saturés et insaturés : tétrafluorocarbure, tétrafluoroéthylène (monomère), hexafluoréthane, hexafluoropropylène, octofluoroisobutylène...
- des hydrocarbures fluorés cycliques : octofluorocyclobutane...
- Acide fluorhydrique (**FT-6**) ², fluorure de carbonyle.

Ces composés (particules et gaz) sont très toxiques. L'intoxication qu'ils provoquent se traduit au début par des douleurs musculaires et articulaires accompagnées de poussées de fièvre, alternant avec des périodes de chute anormale de la température. Il peut également se produire une irritation des voies respiratoires. L'octofluoroisobutylène et l'acide fluorhydrique sont les plus toxiques de ces produits de décomposition, ils peuvent entraîner l'apparition d'œdème pulmonaire même à quelques ppm, . Certains auteurs attribuent les phénomènes de fièvre aux particules et ceux d'irritation au gaz.

Certaines opérations de transformation de polytétrafluoroéthylène présentent plus spécialement des risques d'intoxication par les produits de dégradation de la résine, en particulier :

— l'usinage : en raison des vitesses de coupe élevées et du profil des outils, il peut se produire des surchauffes locales, entraînant une certaine décomposition. En outre, des copeaux et des poussières sont dispersés dans l'atmosphère et peuvent être soumis accidentellement à l'action de la chaleur

— le frittage : la résine est portée à des températures supérieures à 360 °C qui peuvent donner lieu à un dégagement de produits fluorés dangereux ;

— le soudage : il met en jeu des températures souvent supérieures à 375 °C qui peuvent entraîner des décompositions.

En conclusion, les opérations de transformation du polytétrafluoréthylène présentent des risques certains lorsqu'elles font intervenir des températures supérieures à 350 °C.

²http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_6

Risques en cas d'incendie / explosion

[7]

Descriptif :

Lors d'un incendie, le polytétrafluoréthylène ne s'enflamme pas mais fond, se carbonise et se décompose en libérant divers produits :

- les hydrocarbures fluorés cités plus haut mais en plus grande quantité ;
- de l'anhydride carbonique (FT-238)³ et de l'oxyde de carbone (FT-47)⁴ toxique.

³http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

⁴http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

On note aussi la présence :

- d'acide fluorhydrique irritant et hautement toxique : l'inhalation de ce gaz peut entraîner un œdème pulmonaire ;
- de fluorure de carbone qui s'hydrolyse à l'humidité en acide fluorhydrique directement au niveau des alvéoles pulmonaires.

Risques associés aux additifs

[5,6]

1 additif :

Fibres de verre :

Danger d'irritation de la peau et des voies respiratoires, notamment au moment de leur incorporation dans les résines.

Bibliographie générale

- 1 | CARREGA M. - Aide mémoire. Matières plastiques. Dunod 2 ed., 2009. 247 p.
- 2 | TROTIGNON JP, VERDU J, DOBRACZYNSKI A, PIPERAUD M. Matières plastiques. Structures propriétés, mise en oeuvre, normalisation. Nathan 2 éd., 2006. 231 p.
- 3 | ARFI C, C. R-L, RENACCO E, PASTOR J. - Gaseous toxic emission from plastic materials during their thermal decomposition. Extrait de : Geosciences and water resources : environmental data modeling. 1997, pp. 125-135.
- 4 | Matières plastiques. Polytétrafluoréthylène. Cahiers de médecine interprofessionnelle. 1983, vol. 23, n° 91, pp. 11
- 5 | HILADO CJ. - Flammability handbook for plastics. Westport (CO), Technomic Publishing Compagny, 1982. 191 p.
- 6 | Comportement au feu des matières plastiques. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- 7 | MERCIER J-P, MARECHAL E. - Chimie des polymères. Synthèse, réactions, dégradations. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996. 466 p.