

Polyimide PI

Présentation du polymère

Les polyimides sont des polymères de spécialité. Ils se caractérisent par la présence dans le polymère d'hétérocycles imides. Ils ont de bonnes propriétés diélectriques, une forte stabilité thermique et une résistance élevée à l'usure. Ces bonnes propriétés sont notamment possibles grâce au fait qu'ils ne présentent ni température de fusion, ni température de transition vitreuse avant leur décomposition autour de 500°C. Il y a deux types de polyimides sur le marché :

- Les plus anciens, de type Kapton, sont le résultat de la condensation d'un dianhydride et d'une diamine aromatique. Ils présentent l'inconvénient de n'être mis en forme que par frittage ou usinage de pièces semi-finies ;
- Les plus récents, de type thermoplastique, peuvent être mis en oeuvre avec les méthodes classiques de transformation (injection, extrusion...). Ils sont cependant moins résistants aux solvants et en température. La synthèse est réalisée cette fois avec un excès de diamine par rapport au dianhydride.

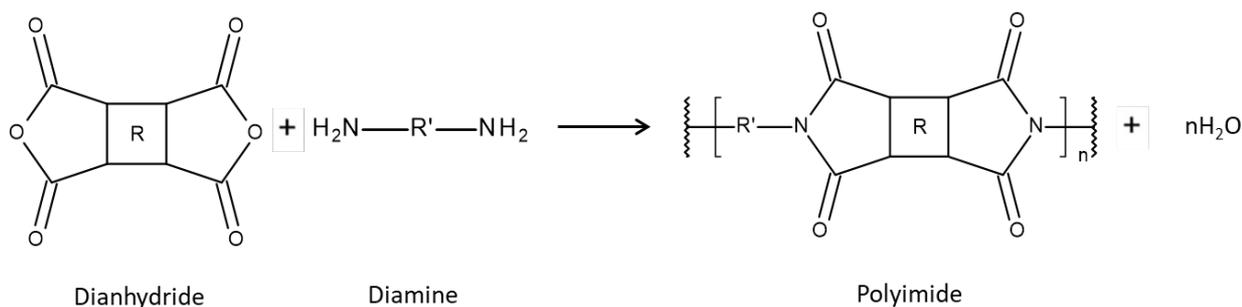
Numéro CAS _____ 62929-02-6

Famille du polymère _____ Polyimide

Synthèse

Formule développée n°1

Polycondensation d'un dianhydride et d'une diamine :



Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

[1 - 2 - 9 - 11]

Température de fusion (°C) _____ Aucune

Solubilité

Les polyimides sont peu solubles dans les solvants. Les prépolymères peuvent être mis en solution dans les solvants polaires.

Stabilité

Ces polymères sont caractérisés par leur résistance à la chaleur : ils résistent à 250°C en continu avec des pics à 480°C. Ils résistent également aux radiations et aux attaques chimiques (excepté les acides inorganiques concentrés, les bases et les agents oxydants). Leurs propriétés mécaniques sont excellentes, ils résistent au frottement, à l'usure, au choc, ils ont un fluage réduit à haute température et gardent leur tenue mécanique sur une importante plage de température (-100°C à 200°C).

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Fibres de verre
Charges	Graphites
Charges	Polytétrafluoroéthylène en poudre
Charges	Oxydes métalliques
Charges	Fibres de carbone

Mise en oeuvre

Utilisation des polymères

Historiquement, les PI sont utilisés dans l'aéronautique et l'aérospatiale comme pièces mécaniques ou isolants grâce à leur bonne tenue en température. Leur résistance à l'usure est valorisée dans les pièces des moteurs de voiture ou l'éclairage automobile. Compte-tenu de leurs propriétés diélectriques, ils sont utilisés comme supports de circuits imprimés. Les fibres sont employées dans la confection de vêtements de protection et pour des applications de filtration à haute température.

Solvants intervenant dans les procédés

Les polyimides sont mis en solution dans des mélanges de solvant polaire et de diluant benzénique, tel que le mélange N-méthylpyrrolidone-xylène, pour l'obtention des vernis d'émaillage.

Procédés mis en oeuvre

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Collage		Le polyimide peut être collé par des résines phénoliques ou époxy par exemple.
Emaillage		Ce sont généralement des solutions de polymère à 25 % environ dans des mélanges de solvants. Elles peuvent être utilisées pour l'émaillage direct ou le surcouchage. L'émail obtenu a une bonne résistance à l'abrasion, aux hydrocarbures fluorés et une bonne tenue aux surcharges thermiques.
Usinage		Grâce à sa rigidité le polyimide est facilement usinable.
Imprégnation	170-250	Ce sont des prépolymères thermodurcissables en solution dans des solvants polaires qui servent à l'imprégnation de substances fibreuses. On opère en continu par trempe dans la résine fondue ou dans une solution à 50 % de résine. L'imprégnation des fibres est également utilisée dans l'enroulement filamentaire. Les pré-imprégnés à base de tissus de verre permettent la réalisation de stratifiés plans ou tubulaires et l'obtention de circuits imprimés multicouches. Ils sont cuits à 170°C et recuits à 250°C. Pour le transport et la manutention ils sont protégés par deux films de polyéthylène.
Frittage	180 à 250	Ce procédé est réalisé à 100 mPa et est suivi d'une cuisson entre 180 et 250°C pendant 12h.
Moulage	190 à 260	Le moulage se fait à partir de poudres ou de granulés constitués de résines associées à des charges. Les résines utilisées sont des pré-polymères thermodurcissables possédant un point de ramollissement allant de 70 à 200°C en général. Le procédé de moulage par compression peut se faire à 20 mPa et entre 250 et 260°C. Le procédé de moulage par transfert s'effectue vers 190°C et de 20 à 60 mPa.
Injection	200 à 250	Les PI sont renforcés en fibres courtes (3mm) à hauteur de 40 %. La pression d'injection est de 50 à 150 mPa à 110°C, pour une température de moule de 220°C. Les pièces sont recuites à 200-250°C pendant 8h.
Stratification	200-250	Le moulage des stratifiés peut s'effectuer par cuisson sous presse ou moulage à sec. On fait suivre le moulage d'un recuit à 200-250°C. Les produits ainsi obtenus ont une meilleure tenue mécanique à 250°C que l'aluminium.

Risques chimiques

Risques spécifiques liés au polymère

[3 - 6 à 8 -10]

La manipulation et la mise en oeuvre des polyimides peuvent comporter des risques. Il est possible que le polymère contienne de petites quantités d'amines aromatiques utilisées lors de sa synthèse.

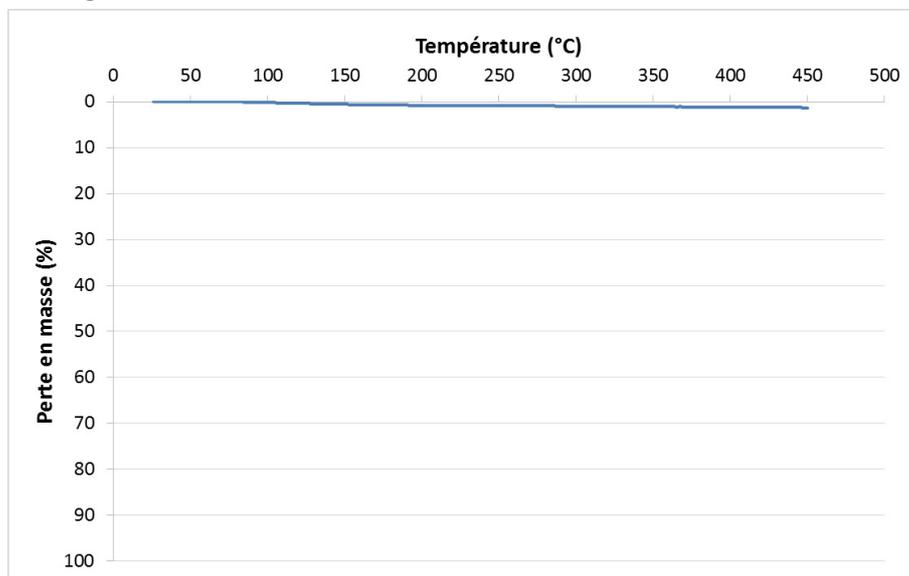
Certaines de ces amines peuvent, à l'état pur, être responsables d'irritations cutanées, de perturbations sanguines et de cancers.

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



Le polyimide ne se dégrade quasiment pas.

A 450 °C, il est dégradé à 2 %.

Tableau des produits de dégradation thermique

Famille	250 °C	450 °C	Lien Fiche Toxicologique	Lien Méthode METROPOL
Aldéhydes		Formaldéhyde (<0,1%), Acétaldéhyde (<0,1%)	FT-7 FT-120	M-4 M-66
Aldéhydes aromatiques		Benzaldéhyde (<0,1%)		
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	Benzène (<0,1%), Toluène (<0,1%)	FT-49 , FT-74	M-243 , M-237 , M-40 , M-240 , M-41 , M-256
Siloxanes	Hexaméthylcyclotrisiloxane, octaméthylcyclotétrasiloxane		FT-271	M-427
Autres	Tétrahydrofurane	Tétrahydrofurane, Furane	FT-42	M-44

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

Les polyimides sont peu sensibles à la chaleur. Ils commencent à se décomposer entre 400 et 500°C suivant la nature des composés de départ. Les produits de dégradation sont principalement le monoxyde de carbone (**FT-47**²), le dioxyde de carbone (**FT-238**³), l'acide cyanhydrique (**FT-4**⁴) et en quantité moins importante, l'hydrogène, l'ammoniac (**FT-16**⁵) et des hydrocarbures benzéniques.

² http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47

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

⁴ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_4

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_16

Risques en cas d'incendie / explosion

[4 - 5]

Risques associés aux additifs

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 | CONSO F. - *Cancers de la vessie d'origine professionnelle*. Revue du praticien. 2004, vol.54, n°15, pp. 1665-1670.
- 4 | HILADO CJ. - *Flammability handbook for plastics*. Westport (CO), Technomic Publishing Company, 1982. 191 p.
- 5 | *Comportement au feu des matières plastiques*. Face au risque. 1988, 241, mars, pp. 33-34.
- 6 | 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.
- 7 | VOVELLE C, DELFAU JL. - *Combustion des plastiques*. Techniques de l'Ingénieur, AM3170, 2007. 25 p.
- 8 | LAFOND D, GARNIER R. - *Toxicité des produits de dégradation thermique des matières plastiques*. Encyclopédie médico-chirurgicale. Toxicologie, pathologie professionnelle 16-541-C-10 Elsevier Masson, 2008 12p.
- 9 | - *Fiches toxicologiques*, INRS. Disponible sur www.inrs.fr.
- 10 | *Produits de dégradation thermique des matières plastiques*. INRS, ND2097, Hygiène et sécurité du travail - n°174, 1er trimestre 1999.
- 11 | *Polyimide linéaire*, Techniques de l'ingénieur, Doc. AM 3 398 2007

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
Polyimide V01	Mars 2024	Création