

Polyfluorure de vinylidène PVDF

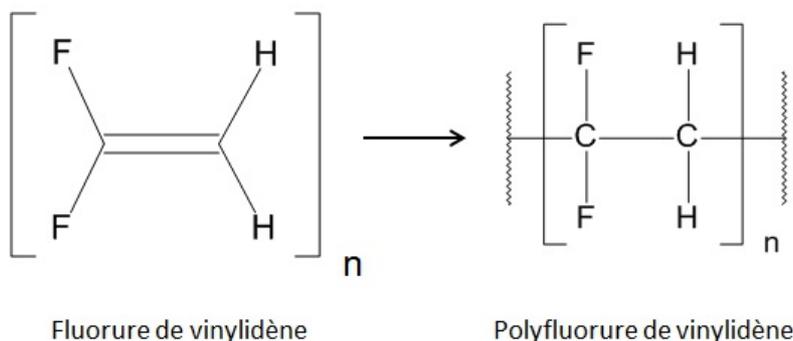
Présentation du polymère

Le polyfluorure de vinylidène est obtenu par polymérisation (en émulsion ou suspension) du fluorure de vinylidène. Le PVDF est un polymère dont les propriétés essentielles sont son excellente tenue aux agents chimiques, une très bonne résistance au vieillissement et de bonnes propriétés mécaniques.

Numéro CAS _____ 24937-79-9
 Famille du polymère _____ Polyfluoroéthènes
 Synonymes _____ ■ Poly(1,1-difluoroéthylène)

Synthèse

Formule développée n°1



Caractéristiques

Propriétés physico-chimiques

[1-2]

Température de fusion (°C) _____ 170-180

Température de transition vitreuse (°C) _____ -40

Stabilité

Le PVDF a une excellente tenue aux agents chimiques (acides et bases minérales, hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, alcools, solvants halogénés) et une bonne résistance aux UV. Il est stable entre -10 et 150°C et est un bon anti-adhérent. Il est également plus imperméable aux gaz que le PTFE.

Additifs

Classe de l'additif	Nom de l'additif
Charges	Sulfure de zinc
Charges	Oxyde de zinc
Colorants	Pigments minéraux

Mise en oeuvre

Utilisation des polymères

Le PVDF garde la majorité des propriétés du PTFE (à des valeurs plus modestes) en revanche il est plus facile à mettre en oeuvre par les méthodes associées aux polymères thermoplastiques.

L'addition de pigments et de charges doit être menée avec prudence, car il se produit parfois des interactions chimiques violentes entre le polymère et les adjuvants mal choisis, provoquant pendant la mise en œuvre un dégagement d'acide fluorhydrique (très dangereux, FT-6¹) ou d'autres composés fluorés (voir § dégradation thermique). Éviter le Cu, Al, Zn qui sont des catalyseurs de la dégradation du PVDF.

¹ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_6

Il est utilisé comme isolant, imperméabilisant, revêtement de tubes et canalisation ou dans le domaine médical entre autres.

Procédés mis en œuvre

Procédé	Gamme de température (°C)	Informations complémentaires
Injection-moulage	200-275 140 -160 pour le recuit	Après refroidissement à l'eau, le retrait peut atteindre 3 %. Un recuit est nécessaire.
Extrusion	220-275	A partir de granulés.
Moulage	185-200	Par compression : Il s'effectue de préférence à partir d'un crêpe obtenu en travaillant les granulés sur un malaxeur. Le crêpe placé ensuite dans un moule chauffé est mis sous pression pendant 5 min environ. Le refroidissement est réalisé lentement, sous pression.
Etirage	220-260	Le PVDF fondu se prête bien à la fabrication de monofilaments orientés ou non orientés. Les solutions de PVDF dans la DMF permettent la filature de fibres.
Extrusion-soufflage	Température ambiante	Elle est utilisée pour réaliser des corps creux servant à l'emballage à cause de leur inertie chimique, de leur imperméabilité aux gaz et de leur résistance aux chocs.
Extrusion-Gonflage	Température ambiante	Elle permet de réaliser des films non orientés, d'épaisseur de 10 à 50 microns, des feuilles et des plaques. Ces films ont fortement tendance à se charger en électricité statique. Il faut donc prendre les précautions d'usage.
Projection	200-250	La surface métallique à revêtir subit d'abord un prétraitement adéquat puis est chauffée entre 200 et 250°C. Le recouvrement se fait : — soit par pulvérisation de poudre de PVDF à l'aide d'un pistolet électrostatique ; — soit par immersion dans un lit fluide de PVDF en suspension, dans une cuve de fluidisation alimentée en air sec ou en gaz inerte. (Avec ces deux méthodes, la pièce obtenue est recuite quelques minutes à 225-250 °C puis trempée à l'eau froide ou tiède.) — soit par projection à la flamme, à l'aide d'un pistolet chalumeau, à combustion de propane dans l'oxygène. La surface à revêtir est prétraitée par sablage à gros grains et dégraissage, puis est préchauffée à l'aide de la flamme nue. Ensuite, la poudre est amenée autour de la flamme puis projetée entre 250 et 350 °C sur le sujet. Un revêtement correct de 500 à 700 microns d'épaisseur peut être ainsi obtenu pour des applications sur des chantiers dans lesquels on ne peut pas introduire la pièce dans un four.

Risques

Risques chimiques

[3,6]

Risques spécifiques au polymère

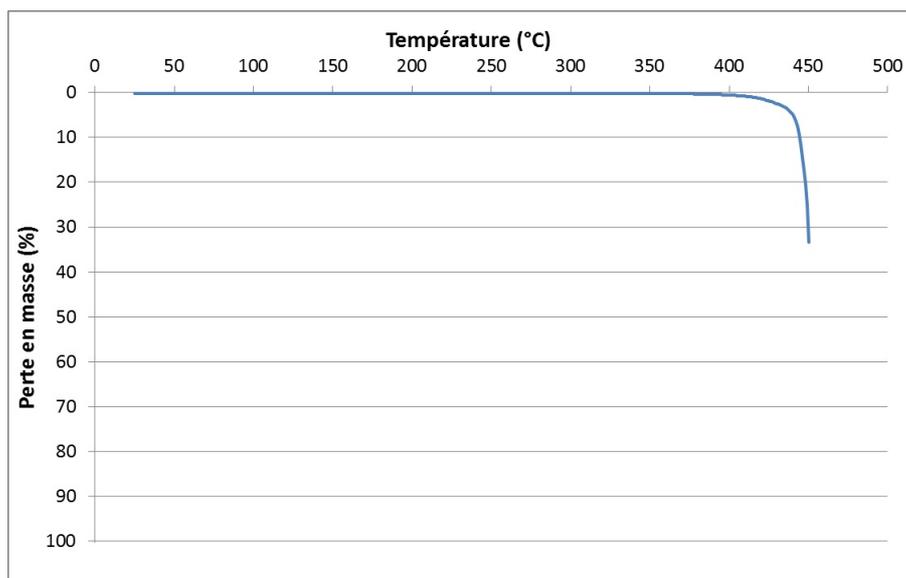
La résine ne présente pas de risque particulier à température ambiante si ce n'est le risque habituel dû aux poussières inertes lorsqu'elle est manipulée à l'état pulvérulent. Il convient de signaler les dangers de l'incorporation imprudente de certaines charges ou pigments incompatibles avec la résine qui abaissent fortement la température de début de dégradation du produit et peuvent, dans certains cas, conduire à une décomposition explosive.

Dégradation thermique : résultats expérimentaux

Protocole de dégradation thermique²

² https://www.inrs.fr/dms/plastiques/DocumentCompagnonPlastiques/PLASTIQUES_DocCompagnon_6-1/Protocole%20DgtTh%20avril%202019.pdf

Thermogramme



Le polymère se dégrade à partir de 408 °C.

A 450 °C, il est dégradé à 33 %.

Tableau des produits de dégradation thermique

Famille	450 °C	Lien Fiche Toxicologique	Lien Méthode METROPOL
Aldéhydes	Formaldéhyde (0,1%)	FT-7 FT-120	M-4 M-66
Acides	Acide acétique	FT-24	M-284; M-288; M-300; M-321
Esters	Adipate de dioctyle (Plastifiant)		
Autres	Pentachlorobenzène		

Produits de dégradation décrits dans la bibliographie

Composés fluorés toxiques, en particulier de l'acide fluorhydrique (**FT-6**)³.

³ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?reflNRS=FICHETOX_6

Risques en cas d'incendie / explosion

[4,5]

Descriptif:

Le PVDC ne s'enflamme pas. Il fond et se décompose en libérant divers produits :

- des composés fluorés dangereux ;
- de l'acide fluorhydrique, irritant et hautement toxique dont l'inhalation peut provoquer un œdème aigu du poumon ;
- du dioxyde de carbone (**FT-238**)⁴ et du monoxyde de carbone toxique (**FT-47**)⁵.

⁴ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?reflNRS=FICHETOX_238

⁵ http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?reflNRS=FICHETOX_47

Risques associés aux additifs

1 additif :

Pigments minéraux :

Les pigments minéraux ont en général la même toxicité que le métal qu'ils contiennent.

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 | Matières plastiques. Polytétrafluoréthylène. Cahiers de médecine interprofessionnelle. 1983, vol. 23, n° 91, pp. 11
- 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 | 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.

Historique