

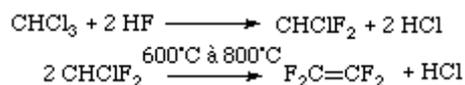
POLYTETRAFLUOROETHYLENE 1993

Les principales résines fluorocarbonées sont le PTFE (polytétrafluoroéthylène), le FEP (éthylène-propylène fluoré), le PFA (perfluoroalkoxy), le PVDF (polyfluorovinylidène), ETFE (copolymère modifié d'éthylène et de tétrafluoroéthylène) et l'ECTFE (éthylène/chlorotri-fluoroéthylène). Les polymères PTFE, FEP et PFA sont souvent appelés Teflon* du nom de la marque déposée par Du Pont de Nemours pour l'ensemble des résines, films et produits fluorocarbonés fabriqués par cette société.

Matière première : tétrafluoroéthylène.

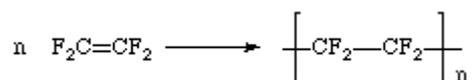
FABRICATION INDUSTRIELLE :

Le tétrafluoroéthylène est préparé selon les réactions suivantes :



Le chloroforme CHCl_3 est obtenu par chlorations successives du méthane à 5 bar et 320°C (voir les chapitres chlore et solvants chlorés).

Le tétrafluoroéthylène est ensuite polymérisé :



Historique (pour la société Du Pont) : Le premier polymère fluoré PTFE, appelé Teflon*, est découvert le 6 avril 1938 au laboratoire Jackson de Du Pont de Nemours, dans le New Jersey. Ce jour là, l'équipe du Dr Roy J. Plunkett qui travaille sur le fluide frigorigène Freon* (dichlorofluorométhane, fluorochlorométhane), découvre qu'un échantillon s'est spontanément polymérisé en un solide blanc et cireux. Ce nouveau matériau présente une résistance à pratiquement tous les produits chimiques ou solvants connus, sa surface est tellement glissante que presque aucune substance ne peut y adhérer. Il ne gonfle pas sous l'effet de l'humidité et il ne se dégrade pas ou ne se fragilise pas après une exposition prolongée à la lumière du soleil. Son point de fusion est de 327°C et contrairement aux thermoplastiques classiques (polyéthylène, polypropylène, PVC qui peuvent être injectés) son modelage nécessite d'avoir recours aux procédés de frittage et d'extrusion.

Les PTFE sont linéaires avec ou sans chaînes latérales. Par exemple le Teflon* 62 présente des chaînes latérales $-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$. Ces ramifications ont pour effet de diminuer la cristallinité et par conséquent de diminuer l'anisotropie des propriétés mécaniques. En 1960, Du Pont de Nemours commercialise le Teflon* FEP (éthylène-propylène fluoré, copolymère de tétrafluoroéthylène et de tétrafluoropropylène) qui peut être

modelé à l'état fondu.

En 1970, Du Pont de Nemours commercialise le polymère fluoré Tefzel*, copolymère modifié d'éthylène et de tétrafluoroéthylène (ETFE) qui présente une meilleure résistance à la rupture en traction.

En 1972, Du Pont de Nemours commercialise le Teflon* PFA (perfluoroalkoxy, copolymère de tétrafluoroéthylène et de vinyl éther perfluoré) doté d'excellentes qualités de mise en œuvre et de caractéristiques équivalentes à celles du PTFE. La résine fluorocarbonée la plus récente (1989) est le Teflon* AF qui est amorphe avec une température de fusion de 300°C.

Autres types de résines fluorocarbonées :

- PVDF (polyfluorovinylidène [-CH₂-CF₂-]_n) : grande facilité pour une mise en forme mécanique.
- ECTFE (copolymère éthylène/chlorotrifluoroéthylène) : destiné à l'isolation des câbles.

Propriétés principales des résines fluorocarbonées :

- Résistance vis à vis de pratiquement tous les produits chimiques. Cette propriété est due d'une part à la force de la liaison C-F (484 kJ/mol comparés aux 412 kJ/mol de la liaison C-H) et d'autre part au fait que la chaîne polyéthylénique est "enrobée" dans une gangue d'atomes de fluor qui la protège. Par exemple, le Téflon* PFA, immergé pendant sept jours dans l'eau régale à 120°C subit une modification de ses propriétés physiques (traction, allongement) de l'ordre de 1 % seulement.
- Températures d'utilisation élevées. Elle vont de 155°C pour le Tefzel* à 260°C pour le Téflon* PTFE pour les utilisations permanentes et peuvent être augmentée dans le cadre d'utilisations plus courtes. Ces produits ne commencent à se dégrader que vers 400-500°C.
- Faible coefficient de frottement.
- Excellentes propriétés diélectriques.

PRODUCTIONS : capacités annuelles, en 1990, en milliers de tonnes. Monde : 52 Europe de l'Ouest : 17 Japon : 16 États-Unis : 13,5 France (production 1993) : 2

PRODUCTEURS :

Du Pont de Nemours est le premier producteur au monde de polymères fluorés. Ses usines sont implantées aux États-Unis à Parkesburg (Virginie Occidentale) et à Circleville (Ohio), aux Pays-Bas à Dordrecht et (avec Mitsui Fluorochemicals) à Shimizu au Japon.

PTFE	Ausimont (États-Unis)	PFA	Asahi Glass (Japon)
	Asahi Glass/ICI (Japon)		Daikin (Japon)

	Daikin (Japon)		Du Pont (États-Unis, Japon)
	Du Pont (États-Unis, Pays-Bas)		Hoechst (Allemagne)
	Du Pont/Mitsui (Japon)		Montefluos (Italie)
	Hoechst (Allemagne)		
	ICI (Royaume-Uni, États-Unis)		
	Montefluos (Italie)		
			Asahi Glass (Japon)
			Daikin (Japon)
		FEP	Du Pont (États-Unis, Pays-Bas)
	Elf Atochem (France)		Hoechst (Allemagne)
	Daikin (Japon)		
	Kureha (Japon)		
PVDF	Montefluos (États-Unis)		Asahi Glass (Japon)
	Pennwalt (États-Unis)		Daikin (Japon)
	Solvay (France)	ETFE	Du Pont (États-Unis, Japon)
			Hoechst (Allemagne)
			Montefluos (Italie)

SITUATION FRANÇAISE :

Production par Elf Atochem à Pierre-Bénite (69) de composés fluorocarbonés.

Production par Solvay à Tavaux (39) de PVDF.

UTILISATIONS :

Secteurs d'utilisation : en %, en 1990 :

	Europe de l'Ouest	États-Unis	Japon
Appareillages pour la Chimie	34%	24%	30%
Véhicules, mécanique	22%	17%	31%
Électronique, électrotechnique	20%	45%	23%
Autres	24%	14%	16%

Consommation : en 1990, en milliers de tonnes. Monde : 42,5.
États-Unis : 14, Europe de l'Ouest : 12, Japon : 8, France (1993) : 2,6.

En 1993, la consommation de PTFE a représenté 0,07 % du total de la consommation de matières plastiques, en France.

Utilisations diverses :

Grâce à ses propriétés le PTFE trouve de nombreuses applications, aussi bien dans l'industrie que pour les emplois domestiques.

- Mécanique, automobile, aviation : il sert à fabriquer des mécanismes qui n'ont pas besoin d'être lubrifiés ainsi que des joints il intervient dans l'isolement des accessoires de direction assistée, dans les transmissions automatiques et les absorbeurs de chocs, dans les câbles de commande des freins il sert à la fabrication de joints résistant au kérosène et aux lubrifiants, de tuyauteries de pression et de parties du moteur. Une automobile européenne de type moyen en contient environ 100 g.

- Industrie, construction, électricité : on le trouve dans le revêtement intérieur des tuyauteries, dans des pompes destinées aux industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires dans le revêtement des fibres de verre tissées dans les isolants pour les câbles et les fils.

- Protection de l'environnement : on le retrouve au sein des procédés de recyclage (désulfuration des gaz issus des centrales thermiques, filtres à poussières dans les procédés industriels...).

- Médecine : on le trouve dans les implants (ligaments artificiels, cœurs artificiels et soins des brûlures) ainsi que dans divers ustensiles (catheters, tubes capillaires, seringues hypodermiques).

- Le sport et les loisirs : il sert dans les membranes textiles destinées à l'habillement, comme composant dans les fixations de ski. On en trouve environ 20 g dans un anorak. Le tissu Gore-Tex® est obtenu par collage d'un textile sur une membrane en Teflon* expansé et présente une protection contre les intempéries tout en laissant échapper la vapeur d'eau émise par le corps.

- Utilisations domestiques : on en trouve dans les revêtements antiadhérents pour poêles à frire (environ 4 g), pour fer à repasser. C'est la société française Tefal qui a mis au point en 1954 un procédé pour accrocher le PTFE sur de l'aluminium, basé sur l'attaque de l'aluminium par l'acide chlorhydrique en vue de créer des cavités pour fixer le polymère.

Autres utilisations :

- Prévention de la corrosion. Le Téflon* protège de la corrosion la Statue de la Liberté qui vient d'être restaurée. En effet, aux endroits où l'épiderme en cuivre vient au contact des structures en acier, la corrosion a fortement affaibli celles-ci. Afin

d'empêcher la réaction galvanique, les nouvelles structures ont été enveloppées d'un ruban enduit de Téflon* qui sépare les deux métaux. Ceci permet en outre une "lubrification" lors de la "respiration" de l'édifice lors de sa dilatation.

- Peu après sa découverte, le PTFE servit à la conception de la première bombe atomique car il était la seule matière plastique capable de résister à l'extrême corrosivité de l'hexafluorure d'uranium.

Recyclage :

En Europe de l'Ouest la demande en PTFE recyclé représente 10 % de celle en PTFE vierge. Selon les applications le potentiel de recyclage va de 15 % à 40 %. Les utilisations particulières du PTFE font que celui-ci ne se retrouve qu'en faible proportion dans les déchets urbains.

Lors de l'incinération de ceux-ci la présence de produits fluorés entraîne la formation de HF. On a en moyenne 200 mg de fluor par tonne de déchets. Pendant l'incinération, la majeure partie de ce fluor est convertie en gaz ce qui donne, environ, une production de 10 mg/m^3 de HF qui sont ramenés en dessous de la limite stricte de 2 mg/m^3 par fixation sur des composés basiques (voir chapitre oxyde de calcium).