

POLIMERIZAÇÃO DO TETRAFLUOROETILENO, EM MASSA, INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA

H. Kadoi, A.B. Lugão, H. Oikawa, A.R. Vieira, L.C. Dias, A.C.G. Castagnet
Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN/SP

SYNOPSIS.— Kadoi, H., Lugão, A.B., Oigawa, H., Vieira, A.R., Dias, L.C. & Castagnet, A.C.G. 1985/6. **Bulk Polymerization of Tetrafluoroethylene Induced by Gamma Radiation.** *An. Assoc. Brasil. Quím.* 36/37 (1-4) 79-83.

The bulk polymerization of tetrafluoroethylene (TFE) induced by γ -rays from a 3000 Ci Co-60 source was studied at several temperatures (room temp., 0°C, -23°C, and -78°C). The monomer was introduced into stainless steel cylinders of 15 ml and 60 ml under vacuum. Glass cylinders of 60 ml and 700 ml were also used for irradiation at -78°C. The control of polymerization was rather hard at -23°C and higher temperatures because the heat of reaction is difficult to remove. However, the polymerization at -78°C was very easy to control and post-polymerization proceeded at this temperature. The polymer was obtained as white agglomerated particles. The IR spectra of polymer samples were consistent with those reported by other authors. The melting points of samples were between 327°C and 331°C.

1. INTRODUÇÃO

O politetrafluoroetileno (PTFE) possui excepcionais propriedades químicas e físicas. Caracteriza-se pela sua inércia química, estabilidade térmica, baixo coeficiente de fricção, alta constante dielétrica e baixa perda dielétrica. Entretanto, como o PTFE tem sido produzido a partir do clorodifluorometano (R-22), que é caro quando comparado às matérias-primas petroquímicas, e sendo o PTFE um produto importado, tem suas utilizações limitadas pelo custo.

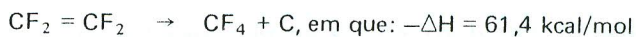
Considerando-se que existem no Brasil grandes reservas de fluorita, a principal fonte industrial do flúor, e que a radiação parece oferecer um caminho viável para a produção do PTFE, foi iniciada nos laboratórios da CNEN/SP uma pesquisa para verificar esta possibilidade.

Neste trabalho são apresentados os resultados preliminares da polimerização do tetrafluoroetileno induzida por radiação gama.

2. REVISÃO

Inúmeros processos de iniciação química da polimerização do TFE tem sido utilizados.^{1,3} Basicamente, as fluoro-

olefinas são polimerizadas em meio aquoso na presença de um dispersante (grupo alquila polifluorado) e um iniciador de polimerização (persulfatos ou peróxidos solúveis em água), misturados ou não com um agente redutor. O processo é conduzido sob pressão na faixa de 30 a 300 kg/cm² e em temperaturas entre 40 e 80°C. Nestas condições, o TFE é instável; por exemplo, já na pressão de 11 kg/cm² e em temperatura ambiente, o TFE pode reagir explosivamente, pela seguinte reação de desproporcionamento:⁴



o que indica a necessidade de um cuidadoso controle do processo.

Destacam-se, entre as características da química da radiação, a possibilidade de iniciação da reação a baixas temperaturas, a obtenção de produtos com maior pureza em virtude da ausência de catalisadores e a grande flexibilidade de operação (é possível iniciar ou interromper imediatamente uma reação).

A adequação das dificuldades já citadas com as características da química da radiação, tornaram possível o desenvolvimento de alguns processos de polimerização induzida por radiação, já aplicados industrialmente.^{5,7}

Os sistemas de polimerização geralmente empregados, são os seguintes: — polimerização em massa, em solução, em suspensão e em emulsão.

A polimerização em massa é a mais simples, pois somente monômero é usado; entretanto, a reação é incontrolável quando realizada por meio de catalisadores, em virtude do calor de polimerização do TFE ser muito alto.⁸

$n(\text{CF}_2 = \text{CF}_2) \rightarrow \text{-(CF}_2 - \text{CF}_2\text{)}_n$, em que:
 $-\Delta H = 41,12 \text{ kcal/mol}$

Neste caso, a dissipação do calor torna-se um problema importante, o que não ocorre nos outros 3 processos, pois neles o calor é absorvido pelo solvente ou pelos elementos da suspensão.

A pesquisa em pauta foi iniciada pelo processo mais simples, i.e., a polimerização em massa.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Monômero

O tetrafluoroetileno foi produzido por meio da pirólise do clorodifluorometano (R-22). O produto foi destilado em baixa temperatura e armazenado em baixa pressão. A pureza do monômero foi verificada por cromatografia em fase gasosa, com colunas de Porapak Q.

O processo para a produção de monômero está descrito com detalhes em trabalho anterior.⁹

3.2. Procedimento

O monômero TFE foi introduzido sob vácuo, na temperatura do N_2 líquido (-196°C), em cilindros evacuados a 10^{-3} Torr. Utilizaram-se cilindros de aço inoxidável de 15 ml e 60 ml para toda a faixa de temperatura estudada (pressão de vapor do TFE a $25^\circ\text{C} \approx 35 \text{ kg/cm}^2$) e cilindros de vidro de 60 ml e 700 ml para a temperatura de -78°C , na qual a pressão de vapor do TFE $\leq 1,0 \text{ kg/cm}^2$. O volume de monômero foi determinado por leitura direta em cilindro de vidro graduado, na temperatura de -78°C . O monômero foi solidificado em N_2 líquido e o cilindro foi evacuado várias vezes até 10^{-3} Torr, para retirar todo o oxigênio presente, que por possuir grande afinidade por radicais livres, diminuiria a conversão e o peso molecular do polímero.

As irradiações processaram-se principalmente a -78°C usando banhos refrigerantes de gelo seco e acetona, a -23°C com gelo e NaCl, e também a 0°C . As temperaturas foram medidas por meio de termopar de Ni-NiCr e indicadas graficamente. Para iniciar a reação de polimerização, utilizou-se uma fonte de ^{60}Co de 3000 Ci. As taxas

de dose foram determinadas por meio de dosimetria de Fricke, e as doses totais foram obtidas variando-se a distância do cilindro à fonte e o tempo de irradiação.

Após a polimerização sob radiação, o cilindro era imediatamente evacuado para interromper a reação de pós-polimerização, secado e pesado para a determinação da conversão. Os números obtidos foram afetados por várias incertezas, em virtude de terem sido utilizados monômeros com diferentes concentrações de TFE e diferentes composições de impurezas. Como a conversão e a qualidade do PTFE são sensivelmente afetadas por estes fatores, esse trabalho tem caráter preliminar e os resultados devem ser vistos apenas sob o aspecto qualitativo.

Nos ensaios de pós-polimerização, os cilindros foram retirados das proximidades da fonte de ^{60}Co por precaução em virtude da possibilidade de ocorrer uma reação de desproporcionamento. E, após transcorrido o tempo desejado, foram evacuados, secados e pesados para a determinação da conversão.

A análise térmica diferencial (DTA), com equipamento desenvolvido em nossos laboratórios, foi utilizada para a determinação dos pontos de fusão com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$. Usualmente, cerca de 10 mg de polímero foram utilizados em cada experimento. Os polímeros resultantes foram lavados com acetona e 1,1,2-triclorotrifluoroetano a fim de retirar o monômero residual e os sub-produtos orgânicos de baixo peso molecular que ficaram retidos na massa do polímero. As amostras de polímero foram secadas e prensadas em forma de pastilhas com, aproximadamente, 250 kg/cm^2 de pressão. As pastilhas foram sinterizadas a temperaturas ao redor de 350°C , e posteriormente comparadas com pastilhas de PTFE comercial (Hostafilon-TF, Hoechst) preparadas nas mesmas condições.

O PTFE permanece com alta viscosidade acima de seu ponto de fusão, não sendo dissolvido por nenhum solvente, tornando a espectroscopia infra-vermelha o melhor processo disponível de identificação. As análises foram efetuadas com espectrômetro Perkin-Elmer modelo 180, à temperatura ambiente. Empregaram-se pastilhas de KBr e filmes obtidos por prensagem do polímero em pó. Compararam-se os resultados das amostras de laboratório, com os obtidos a partir do PTFE comercial (Hostafilon-TF, Hoechst).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os polímeros obtidos exibiam cor branca, apresentando-se em blocos razoavelmente macios e também em grãos um pouco mais rígidos.

4.1. Calor de polimerização

A Figura 1 mostra um exemplo da variação da temperatura durante a irradiação. 2,0 ml do monômero TFE li-

quefeito, com pureza de 84%, foram irradiados à temperatura ambiente e com várias taxas de dose, na faixa de 4,5 krad/h até 160 krad/h.

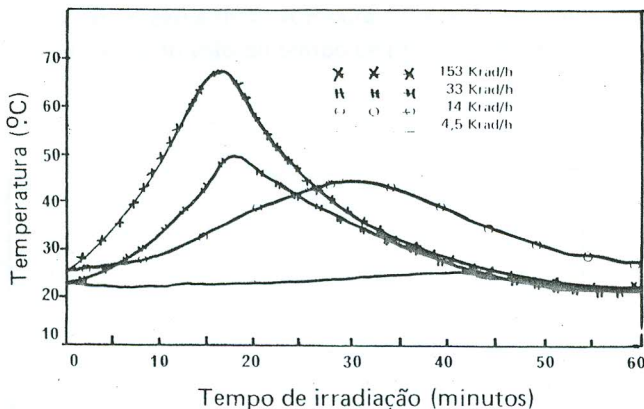


FIGURA I — Temperatura em função do tempo de irradiação, para a polimerização em massa, do tetrafluoroetileno. Pureza do monômero: 84%.

Volume de TFE: 2 ml.

Apesar da baixa pureza do monômero, da pequena quantidade de amostra e da baixa taxa de dose, a temperatura aumentou acima de 68°C, mostrando que é muito difícil remover o calor de polimerização quando se opera na temperatura ambiente.

4.2. Polimerização sob radiação

A polimerização do TFE, em massa, foi realizada a -78°C e 0°C. As taxas de dose foram 33 krad/h a 0°C e -78°C, e 14 krad/h a -78°C. Um gráfico da conversão em função do tempo de irradiação está mostrado na Figura II.

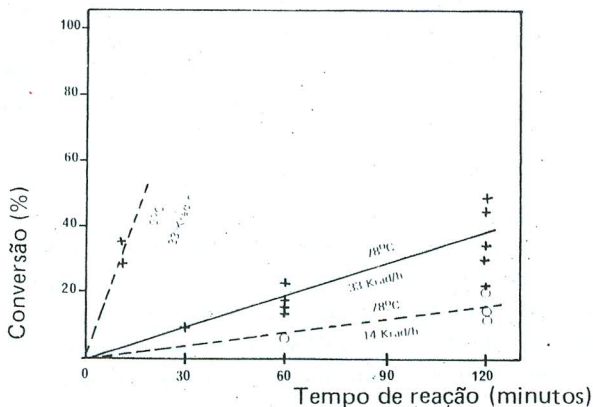


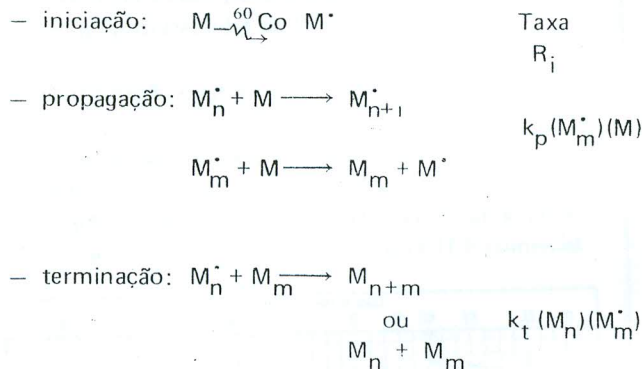
FIGURA II — Polimerização do tetrafluoroetileno em massa.

Taxa de dose a -78°C de 33 Krad/h e 14 Krad/h e a 0°C de 33 Krad/h.

Pureza do monômero: 99%.

A polimerização a -23°C foi realizada poucas vezes, sendo difícil obter boa reprodutibilidade em função das variações da taxa de dose, em virtude do monômero ser facilmente explosivo nessas condições¹⁰ (as irradiações foram interrompidas ao menor sinal de aumento na temperatura, eram retomadas quando a temperatura voltava ao valor inicial).

A seqüência de reações descrevendo a polimerização do TFE por radical¹¹ pode ser escrita da seguinte forma:



Da seqüência acima, a velocidade de polimerização R_p é expressa por:

$$R_p = \frac{-d(M)}{dt} = k_p K_t^{-1/2} \cdot (R_i)^{1/2} \cdot (M)$$

Como $M = M_0(1-Z)$, onde Z é o grau de conversão, plotando-se $-\ln(1-Z)$ em função do tempo de reação, verifica-se que a reação pode ser considerada de 1ª ordem em relação à concentração do monômero, como está mostrado na Figura III.

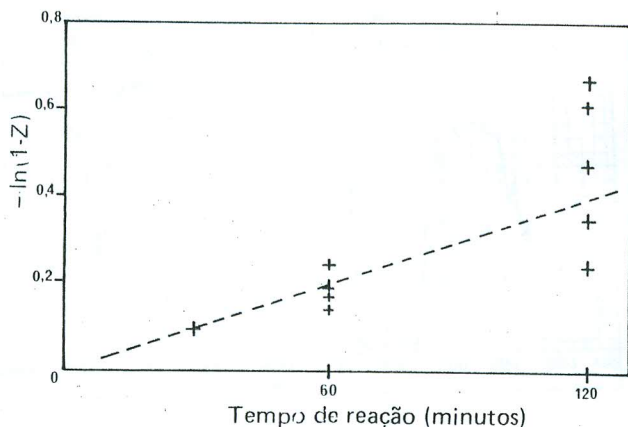


FIGURA III — Polimerização em massa do tetrafluoroetileno a -78°C, utilizando equações para cinética de 1ª ordem.

Taxa de dose: 33 Krad/h.

Pureza do monômero maior que 99%.

4.3. Pós-polimerização

Os cilindros contendo TFE, após a irradiação, foram mantidos em seus banhos originais. As temperaturas foram mantidas constantes durante todo o transcorrer da pós-polimerização, com exceção da amostra irradiada a -23°C , que foi pós-polimerizada entre -23°C e 0°C . As amostras foram pré-irradiadas com diferentes doses totais. A pureza do monômero excedia 99%. A Figura IV mostra a conversão do TFE como função do tempo de pós-polimerização.

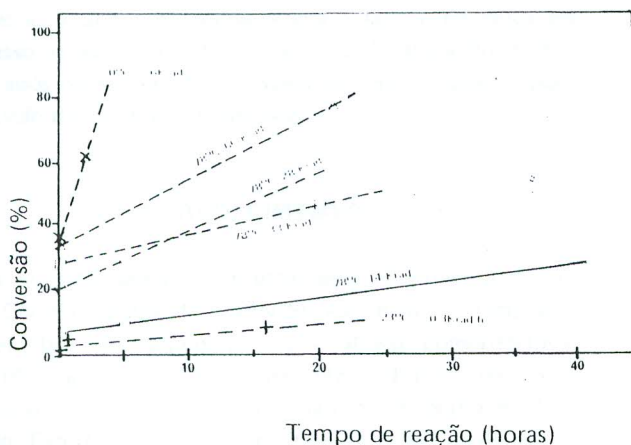


FIGURA IV — Pós-polimerização do TFE a -78°C , -23°C e 0°C .

Taxas de dose de 14 Krad/h e 33 Krad/h.
Pureza do monômero: 99%.

Uma pós-polimerização marcante foi observada nos ensaios a -78°C , o que está em oposição aos resultados publicados por Y. Tabata et alii.¹² Este fato pode ser explicado pela diferença dos volumes de polimerização empregados, pois a condutividade térmica do polímero e do monômero são muito pequenas.

4.4. Ponto de fusão e sinterização

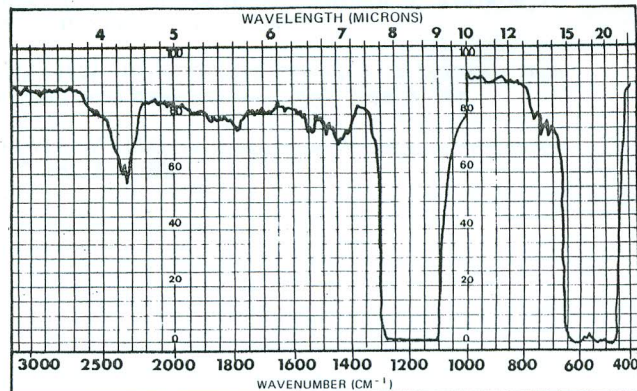
O PTFE é um polímero termoplástico, mas devido às suas características, ele necessita ser previamente moldado e sinterizado a temperaturas superiores ao ponto de fusão. As variações do ponto de fusão e do estado das amostras (após sinterizadas) em função da pureza do monômero, estão mostradas na Tabela I.

TABELA I				
Variação do ponto de fusão e do estado da amostra em função da pureza do monômero				
Nº	PUREZA DO MONÔMERO (%)	DOSE DE IRRADIAÇÃO (Krad)	PONTO DE FUSÃO ($^{\circ}\text{C}$)	POLÍMERO SINTERIZADO
1	84	4,5	326	quebrado
2	84	14	a	
3	84	33		
4	84	160	328	
5	94,5	20	330	Hexível
6	94,5	64		
7	99,98	17	329	
8	99,98	33	a	
9	99,98	54	331	Hexível
10	comercial			

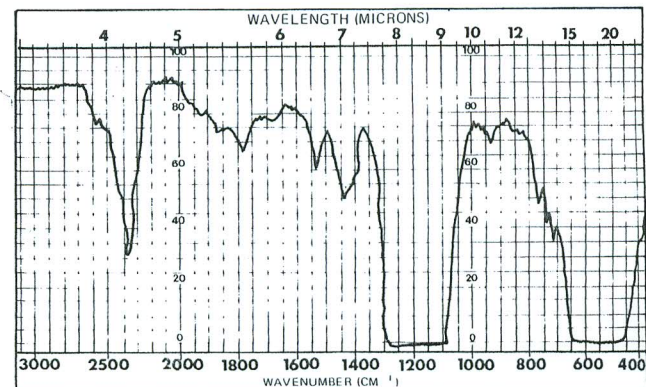
Da Tabela I, observa-se que as qualidades do polímero dependem da pureza do monômero, como mencionado anteriormente. As propriedades do polímero, obtido a partir do monômero com pureza maior que 99%, são muito próximas das propriedades do PTFE comercial.

4.5. Identificação do polímero

A interpretação dos espectros mostra que o polímero sintetizado nos laboratórios da CNEN/SP não possui absorção na região correspondente ao C-H, apresentando um espectro coerente com o obtido a partir do PTFE comercial.



PTFE sintetizado a partir de monômero com pureza $> 99\%$.



PTFE (Hostafon-TF, Hoechst)

CONCLUSÃO

Como resultado da pesquisa preliminar, até agora desenvolvida, ficou demonstrada a viabilidade técnica da produção do PTFE mediante o processo descrito, com qualidade similar ao produto comercial. Considerando também as dificuldades encontradas, mostra-se oportuno iniciar ensaios de polimerização em solução, suspensão e emulsão.

Resta, finalmente, avaliar a viabilidade econômica do processo, o que será feito numa segunda etapa dos trabalhos, após completar a montagem de uma instalação para produção de PTFE em escala piloto.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam expressar seu reconhecimento ao Eng. Cláudio Szulak da CNEN/SP e ao Prof. Y. Tabata da Universidade de Tóquio, por seus valiosos comentários e sugestões, ao Eng. J. Khouri da CNEN/SP pelo auxílio na análise do monômero por meio da cromatografia em fase gasosa. Este trabalho teve suporte parcial da "Japan International Cooperation Agency" (JICA), à qual os autores agradecem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PLUNKETT, R.J. 1941, U.S. Patent, 2.230.654.
2. BRIT. Patent, 918.153 (1959).
3. SMITH, R.P. 1960. Brit Patent, 836.741.
4. DUUS, H.C. 1955. Ind. Eng. Chem., 47, 1945.
5. BRIT. Patent, 994.735 (1965).
6. BRIT. Patent, 1.045.611 (1963).
7. BRIT. Patent, 1.067.068 (1967).
8. BRYANT, W.M. 1962, J. Polymer Sci., 56, 277.
9. KADOI, H.; OIKAWA, H.; LUGÃO, A.B.; VIEIRA, A.R.; DIAS, L.C. e CASTAGNET, A.C.G., enviado para publicação.
10. TABATA, Y.H.; SHIBANO, H.; OSHIMA, K. e SOBUE, H. 1967. J. Polymer Sci., C, 16, 2403.
11. LENZ, R.W. 1967. Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, John Wiley and Sons., New York, p. 244.
12. TABATA, Y.; ITO, W. e OSHIMA, K. 1970. J. Macromol. Sci. Chem., A4, 789.