

ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO DO TETRAFLUOROETILENO E DA TEMPERATURA DE IRRADIAÇÃO NA SEGURANÇA DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DO MONÔMERO INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA

Moura, E. A. B.; Lugão, A. B.; Andrade e Silva, L. G.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Neste trabalho, estudou-se a influência da temperatura inicial de irradiação na segurança do processo de polimerização do tetrafluoroetileno (TFE) líquido e a eficiência dos inibidores terpenos: dipenteno, α -pineno e terpinoleno na estabilização do TFE, usando a radiação gama, para induzir as reações de polimerização e de desproporcionamento do monômero. Estudou-se a influência da temperatura irradiando 40 gramas de TFE líquido, introduzido previamente em um vaso de reação (reator), dotado de sistema de proteção contra explosões, nos intervalos de temperatura entre -78°C e -64°C e entre 20°C e 24°C . A eficiência dos terpenos: dipenteno, terpinoleno e α -pineno na polimerização do TFE, foi testada, irradiando-se o TFE sem e com terpenos, introduzido, previamente, em um reator similar ao utilizado nos experimentos anteriormente descritos. Os resultados mostraram que as reações de polimerização foram facilmente controladas, quando iniciadas no intervalo de temperatura entre 20°C e 24°C que entre -78°C e -64°C . Nos ensaios com TFE contendo terpenos a polimerização foi efetivamente inibida pela adição de até 0,1% de dipenteno, α -pineno e terpinoleno ou da mistura 1:1:1 destes terpenos. Os resultados mostraram que o uso da radiação ionizante é um método seguro, adequado e facilmente controlável para estudar a estabilização do TFE e a sua polimerização no intervalo de temperatura entre 20°C e 24°C .

I INTRODUÇÃO

O tetrafluoroetileno (TFE), um monômero altamente instável, é a matéria-prima para a produção de polímeros como o politetrafluoroetileno (PTFE) e os perfluoropoliéteres (PFPEs) e copolímeros que constituem a maior parte dos produtos comerciais fluorados da atualidade. A razão para a diversidade e quantidade destes produtos no mercado reside nas suas excepcionais combinações físico-químicas, conferindo-lhes excelentes resistência química e à degradação mecânica, estabilidade térmica alta e propriedades dielétrica, antifricção e antiaderente boas^[1,2]. Embora estes produtos despertem grande interesse comercial, os seus preços são elevados em decorrência da presença do flúor e da complexidade dos processos de fabricação. Estes processos envolvem altos riscos de explosões e requerem equipamentos projetados adequadamente para suportarem altas pressões, elevando

ainda mais o custo final e, conseqüentemente, limitando-os a utilizações específicas bem como o desenvolvimento de novas aplicações. As explosões são causadas, fundamentalmente, pela polimerização exotérmica e instabilidade do monômero TFE. O monômero TFE polimeriza-se espontaneamente liberando grande quantidade de calor ($\Delta H = -41 \text{ kcal/mol}$)^[2], formando blocos poliméricos que obstruem dutos e válvulas. A condutividade térmica baixa do PTFE ($k = 15,5 \text{ mW/m.K}$, 30°C)^[2] dificulta a dissipação do calor gerado na polimerização favorecendo a reação de desproporcionamento exotérmica e explosiva do monômero que libera, aproximadamente, a mesma quantidade de energia (2567J/g) liberada na explosão da pólvora negra (2842J/g)^[1]. Muitos compostos químicos podem inibir estas reações, como o ácido metacrílico e seus derivados

funcionais, as quinonas e os hidrocarbonetos terpenos entre outros. Os mais utilizados comercialmente são os terpenos: dipenteno, terpinoleno e α -pineno. O TFE comercial contém, geralmente, 1% em massa de uma mistura destes terpenos, garantindo-lhe armazenamento e transporte seguros^[3,4,5,6].

A polimerização do TFE pode ser iniciada termicamente ou por radiação ionizante (radiação de energia alta), pelo mecanismo de radicais livres. A radiação, entretanto, possibilita a obtenção de um polímero mais puro mediante um processo mais controlável, o que constitui uma grande vantagem sobre os métodos clássicos em virtude da explosividade do monômero. Kadai e colaboradores^[7] ao estudarem a polimerização do TFE, induzida por radiação gama nas temperaturas de -78°C, -23°C e 0°C, observaram um aumento da temperatura com velocidade crescente durante a irradiação, principalmente em -23°C, onde uma reação resultou em violenta explosão.

Considerando a importância do TFE para o desenvolvimento de produtos de grande aplicação no campo da engenharia convencional e nuclear e os riscos iminentes em virtude das explosões, originadas pela sua instabilidade, propõe-se o estudo da eficiência dos hidrocarbonetos terpenos: dipenteno, α -pineno e terpinoleno e da mistura 1:1:1 destes terpenos na estabilização do monômero. Outro objetivo é estudar a influência da temperatura inicial de irradiação na segurança do processo de polimerização do TFE líquido, induzida por radiação ionizante. O monômero TFE utilizado nestes estudos foi produzido nos laboratórios do IPEN-CNEN/SP pela pirólise do clorodifluorometano.

II. METODOLOGIA

Estudo da Eficiência dos Hidrocarbonetos Terpenos na Estabilização do TFE. Este estudo consistiu em induzir as reações de polimerização e de desproporcionamento exotérmicas e explosivas do TFE na presença e ausência de terpenos, com raios gama proveniente de uma fonte de ⁶⁰Co. Estudou-se a eficiência dos terpenos: dipenteno, terpinoleno e α -pineno e da sua mistura 1:1:1, simulando-se em laboratório as condições de temperatura e pressão em que o TFE encontra-se nas diversas etapas do processo de sua produção e estocagem, bem como no processo de produção do monômero hexafluoropropeno (HFP). **Procedimentos Experimentais:** Os ensaios foram realizados em batelada segundo as condições estabelecidas na Tabela 1. Utilizou-se um reator de aço inoxidável, dotado de sistema de segurança constituído de válvulas de alívio de pressão e disco de ruptura, projetado para possibilitar a fácil retirada de polímero depositado nas suas paredes, e a monitoração "on-line" da temperatura e pressão internas. A capacidade do reator é de 290mL e a massa mínima de TFE utilizada nos ensaios foi de 1g (Figura 1).

TABELA 1 - Condições Experimentais Para o Estudo da Eficiência dos Terpenos na Estabilização do TFE

MATERIAIS	P ^a	TEMP. ^b	TERPENOS ^c	T.D. ^d	T.I. ^e	T.P.P. ^f
TFE	1-30,7	-78; +24	..*	107-550	0,5-5,0	0-70
TFE+MISTURA DE TERPENOS	1-47	-78; +35	0,1%-1,0%	107-448	0,5-5,0	24-70
TFE+ TERPINOLENO	1-47	-78; +35	0,1%-1,0%	66-545	0,5-5,0	24-70
TFE+ DIPENTENO	1-47	-78; +35	0,1%-1,0%	66-545	0,5-5,0	24-70
TFE+ α PINENO	1-47	-78; +35	0,1%-1,0%	66-545	0,5-5,0	24-70

a. pressão (kgf/cm²abs.); b. temperatura inicial de irradiação (°C); c. terpeno (%); d. taxa de dose (Gy/h); e. tempo de irradiação(h); f. tempo de pós-polimerização(h).

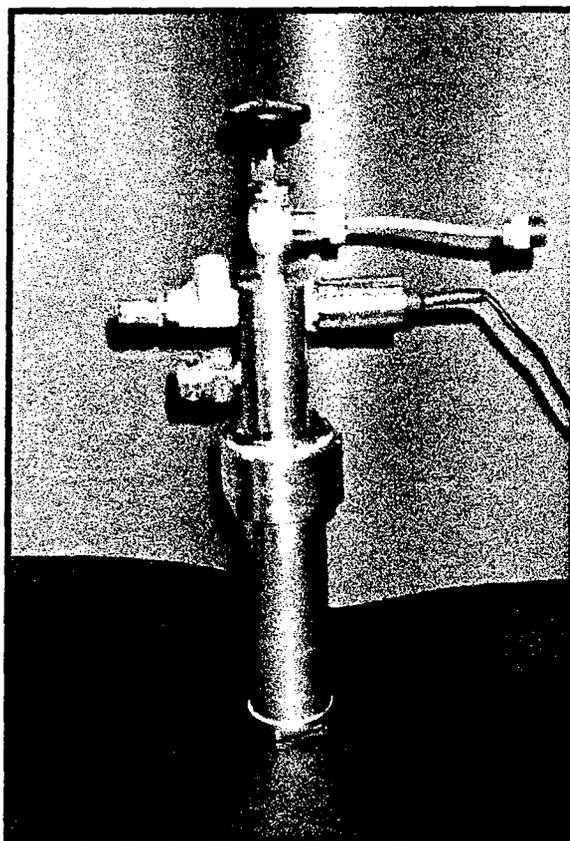


Figura 1 - Reator de Polimerização do TFE.

O TFE, antes de ser coletado no vaso de reação (reator de polimerização), foi solidificado em nitrogênio líquido, purgado sob vácuo de 10⁻³ torr e liqüefeito a -78°C (acetona e gelo seco) por quatro vezes sucessivas para permitir a retirada do oxigênio presente, uma vez que o

oxigênio é um iniciador da reação de desproporcionamento exotérmica e explosiva do TFE. A redução do oxigênio contido no TFE, para níveis iguais ou inferiores a 0,04%, foi confirmada por análise cromatográfica gasosa.

O TFE, contendo não mais que 0,04% de oxigênio, foi introduzido à temperatura de 77K (N₂ líquido) no reator de polimerização do TFE, previamente limpo e evacuado a 10⁻³ torr. O volume de TFE, requerido para atingir a pressão de trabalho, foi medido com o auxílio de um medidor de vazão (rotâmetro). O reator contendo a amostra de TFE foi irradiado com raios gama emitidos por uma fonte de ⁶⁰Co, conforme as condições apresentadas na Tabela 1. A porcentagem em massa de terpeno, requerida para o ensaio, foi calculada tomando-se por base a massa de TFE necessária no reator para atender as condições de pressão e temperatura estabelecidas para cada ensaio e a massa de 1mL do terpeno em questão ou da mistura de terpeno. O terpeno foi introduzido no reator de polimerização, antes do TFE, com o auxílio de uma seringa volumétrica, onde foi solidificado e evacuado a 10⁻³ torr para a retirada do ar presente.

Após a irradiação e o tempo de pós-polimerização pré-estabelecido, o qual variou de zero a setenta horas (Tabela 1), transferiram-se os produtos gasosos remanescentes para um cilindro de amostragem e abriu-se o reator para a retirada do PTFE.

Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa no cromatógrafo à gas, modelo CG-500 da Instrumentos Científicos C.G. Ltda. e o PTFE por DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), modelo DSC-50, da Shimadzu Corporation. Para avaliar a eficiência dos terpenos na estabilização do TFE, comparou-se um experimento de polimerização de TFE sem inibidor com outro, nas mesmas condições, contendo terpeno.

Estudo da Influência da Temperatura Inicial de Irradiação na Segurança do Processo de Polimerização do TFE Líquido Induzida por Radiação Ionizante. Este estudo consistiu na irradiação do TFE líquido à temperatura inicial de -78°C a -64°C e de 20°C a 24°C com raios gama emitidos por uma fonte de ⁶⁰Co e análise dos resultados. **Procedimentos Experimentais :** Nestes experimentos 40 gramas de monômero TFE, contendo não mais que 0,04% de oxigênio foi introduzido no reator de polimerização previamente limpo e evacuado a 10⁻³ torr, seguindo-se os mesmos procedimentos adotados para os experimentos da eficiência dos terpenos na estabilização do TFE anteriormente descritos. O reator de polimerização é similar ao utilizado nos ensaios da eficiência dos terpenos na estabilização do TFE (Figura 1). Porém, ele foi projetado para uma capacidade de apenas 74mL em virtude dos altos riscos envolvidos nestes experimentos, uma vez que a violência das explosões é diretamente proporcional à densidade de carga do reator (grama de TFE/mL de volume do reator). Durante a irradiação e a pós-polimerização, a temperatura e a pressão internas do reator foram monitoradas continuamente por termopares de ferro-constantan e um transdutor de pressão, respectivamente, ligados a um registrador gráfico YEW de 2 penas.

Para avaliar a influência da temperatura inicial de irradiação na segurança do processo de polimerização, comparou-se os resultados dos experimentos no intervalo de temperatura entre -78°C e -64°C com aqueles obtidos no intervalo de temperatura entre 20°C e 24°C.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos experimentos realizados com o TFE sem inibidor, a polimerização sempre ocorreu, independente da dose total de radiação gama aplicada e do tempo de pós-polimerização. Porém, quanto maior a pressão inicial do TFE no reator, ou seja, maior densidade de carga do reator (grama de TFE/mL de volume do reator), mais pronunciada foi a queda da pressão durante a irradiação, uma vez que a velocidade da reação é diretamente proporcional à densidade de carga do reator (Figura 2).

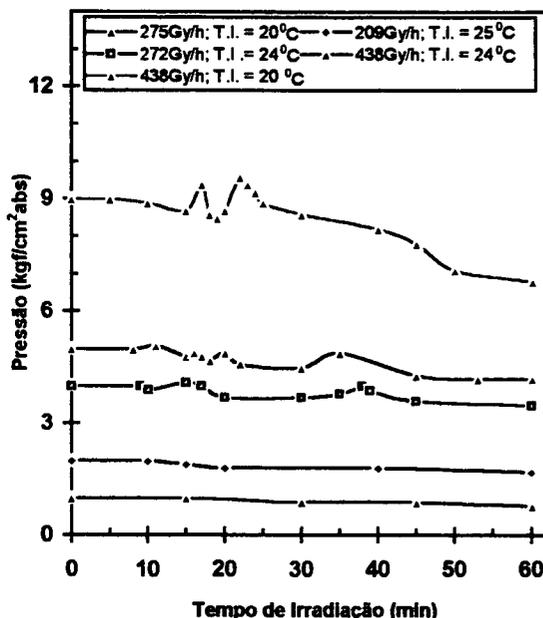


Figura 2 - Curvas da Pressão Versus Tempo de Irradiação do TFE sem Inibidor, a Diferentes Taxas de Dose (Gy/h) e Temperaturas Iniciais de Irradiação (°C).

Para o TFE contendo terpeno, a pressão e a temperatura internas do reator mantiveram-se praticamente constantes durante a irradiação e a pós-polimerização estabelecidas para cada ensaio, mesmo para uma porcentagem em massa dos terpenos da ordem de 0,1%, independentemente do terpeno utilizado. Ao passo que, nos experimentos com o TFE sem inibidor, observou-se um período de indução, oscilações da pressão do TFE no reator e finalmente a diminuição da pressão, evidenciando a ocorrência da reação de polimerização do monômero TFE.

O comportamento do TFE contendo 0,1% de terpeno e do TFE sem inibidor, durante a irradiação e a pós-polimerização, é ilustrado na Figura 3.

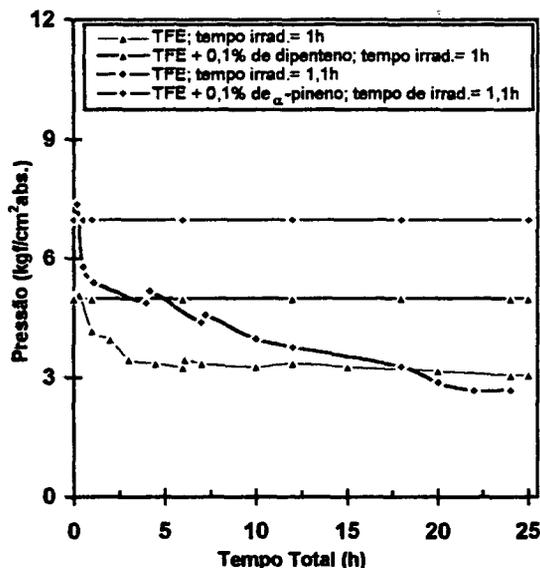


Figura 3 - Curvas da Pressão Versus Tempo Total (Irradiação + Pós-Polimerização) para o TFE Gasoso sem Inibidor e Contendo Terpeno; à Taxa de Dose de 388Gy/h e à Temperatura Inicial de 24°C.

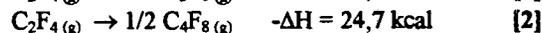
A análise por cromatografia em fase gasosa das amostras irradiadas do TFE contendo terpeno, revelou que a composição e a concentração das impurezas gasosas inicialmente presentes permaneceram inalteradas. Para o TFE sem inibidor, os cromatogramas das amostras irradiadas revelaram alterações significativas tanto na composição quanto na concentração inicial dos gases (Tabela 2).

TABELA 2 - Composição e Concentração dos Produtos Gasosos das Amostras de TFE em Diferentes Condições

TFE ANTES DA IRRADIAÇÃO		TFE SEM INIBIDOR APÓS A IRRADIAÇÃO		TFE COM INIBIDOR APÓS A IRRADIAÇÃO	
COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	COMPOSIÇÃO	CONC. (%)	COMPOSIÇÃO	CONC. (%)
AR	0,04	AR	0,04	AR	0,04
C ₂ F ₄	99,18	C ₂ F ₄	94,85	C ₂ F ₄	99,18
C ₃ F ₆	0,44	C ₃ F ₆	4,44	C ₃ F ₆	0,44
C ₄ F ₈ ciclo	0,33	C ₄ F ₈ ciclo	0,64	C ₄ F ₈ ciclo	0,33
		C ₄ F ₈ iso	0,03		

A razão das alterações pode ser explicada pela ocorrência, paralelamente à reação de polimerização, de reações secundárias de dimerização do monômero. Provavelmente, durante a iniciação da polimerização, parte dos radicais primários formados deram prosseguimento à reação de polimerização e parte reagiu com o TFE presente, formando segundo as reações [1] e [2], o HFP e o

octafluorociclobutano^[5]. Estes monômeros, dependendo da quantidade de energia presente no sistema, podem também ter sofrido dimerização e recombinação, alterando ainda mais a composição dos gases presentes no reator.



A Figura 4 mostra os cromatogramas típicos das amostras de TFE sem inibidor antes e após a irradiação.

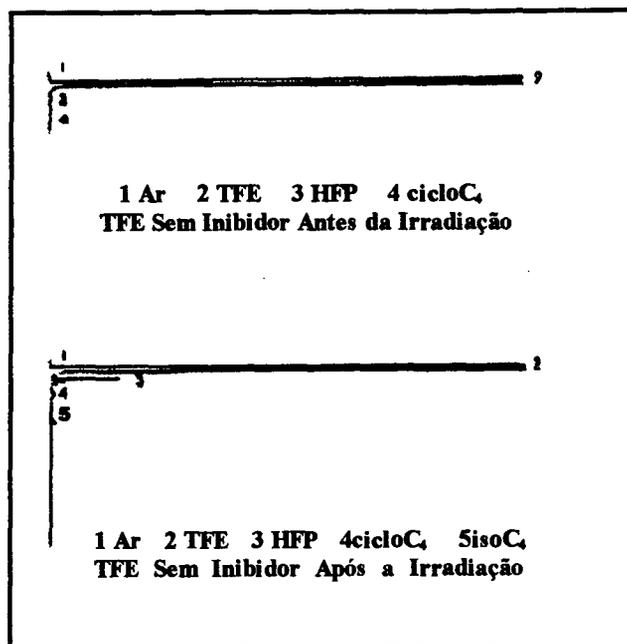


Figura 4 - Cromatogramas do TFE sem Inibidor Antes e Após a Irradiação.

Nos experimentos do TFE sem inibidor uma porcentagem entre 5% e 100% do TFE foi convertido em PTFE de massa molar média, da ordem de 10⁴ a 10⁶. A massa molar média foi calculada pela equação [3] desenvolvida por Takeshi Suwa e colaboradores^[8], que relaciona quantitativamente a massa molar média à entalpia de cristalização do PTFE fundido.

$$\overline{M}_n = 2,1 \times 10^{10} \Delta H_c^{-5,16} \quad [3]$$

sendo,

\overline{M}_n = massa molar média do PTFE

ΔH_c = entalpia de cristalização do PTFE fundido (cal/g)

Estudo da Influência da Temperatura Inicial de Irradiação na Segurança do Processo de Polimerização do TFE Líquido Induzida por Radiação Ionizante. Observou-se nestes experimentos que a auto-aceleração da reação e a intensidade das explosões, medida pela variação da pressão interna do reator, foram menores nos ensaios do

TFE no intervalo de temperatura entre 20°C e 24°C que entre -78°C e -64°C, para uma mesma quantidade em massa de monômero inicial (Figura 5). Possivelmente, nas temperaturas entre -78°C e -64°C há uma maior tendência da massa reativa em formar blocos poliméricos e da ocorrência do efeito gel. Isto facilita a formação de pontos quentes, os quais podem conduzir às explosões, já que a reação é muito exotérmica e a dissipação do calor é dificultada pela condutividade térmica muito baixa do PTFE.

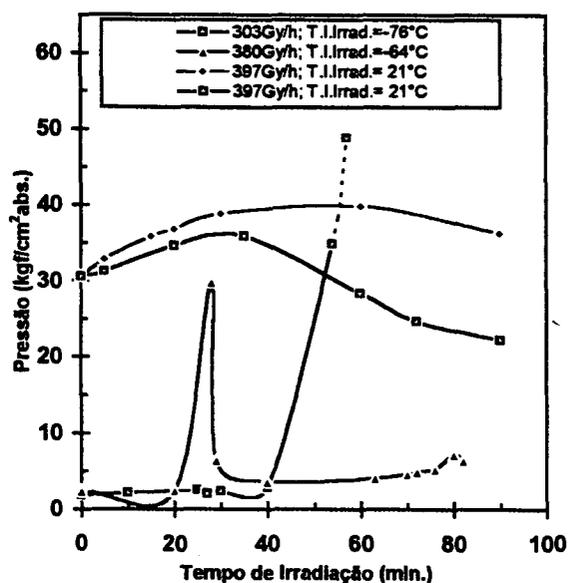


Figura 5 - Curvas da Pressão Versus Tempo de Irradiação para o TFE Líquido.

IV. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que as polimerizações no intervalo de temperatura iniciais de irradiação entre 20°C e 24°C foram mais facilmente controladas que entre -78°C e -64°C. Nos ensaios com TFE contendo terpenos a polimerização foi efetivamente inibida pela adição de até 0,1% de dipenteno, α -pineno e terpinoleno ou da sua mistura 1:1:1. Então, pode-se concluir que o uso da radiação ionizante é um método seguro, adequado e facilmente controlável para estudar a estabilização do TFE e a sua polimerização no intervalo de temperatura entre 20°C e 24°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - CARLSON, P.D.; SCHMIEGEL W. Fluoropolymers, Organic. In: KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. Encyclopedia of chemical technology. 3 ed., New York, Wiley, v.11, p.303-427, 1980.
- [2] - SHERRATT, S. Polytetrafluoroethylene. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D.F.

Encyclopedia of chemical technology. 2ed., N.Y., Wiley, v.9, p.805-831, 1980.

- [3] - GANGAL, S. V. Polytetrafluoroethylene. In: KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. Encyclopedia of chemical technology. 3ed., N. Y., Wiley, v.11, p.1-24, 1980.
- [4] - Du PONT DE NEMOURS & COMPANY; M.A. Dietrich; R.M. Joyce. Stabilization of tetrafluoroethylene. U.S. Pat. 2,407,405. Sept.10, 1946.
- [5] - TERANISHI, H. Studies on the explosions under high pressures, IV. The explosions of tetrafluoroethylene mixed with oxygen or air. Rev. Phys. Chem. Japan, v. 28, p.9-23, 1958.
- [6] - KIYAMA, R.; OSUGI, J.; KUSUHARA, S. Studies on explosives reactions of tetrafluoroethylene and acetylene with oxygen or air. Rev. Phys. Chem. Japan, v.28, p.9-23, 1958.
- [7] - KADOI, H.; LUGÃO, A. B.; OIKAWA, H. Radiation polymerization of tetrafluoroethylene. In: 4th Japan-Brazil Symposium, August 6-10, 1984, São Paulo. Proceedings...São Paulo:Academia de Ciências, v.1, p.277-285, 1984.
- [8] - SUWA, T.; TAKEHISA, M.; MACHI, S. Menting and crystallization behavior of poly (tetrafluoroethylene). New method for molecular weight measurement of poly (tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter. J. Appl. Polym. Sci., v.17; p.3253-57, 1973.

ABSTRACT

The superior objective of this work was the determination of the procedures for the safe process of TFE polymerization induced by radiation. It was studied the effects of the initial temperature on tetrafluoroethylene (TFE) irradiation. It was also studied the efficiency of terpenes (dipentene, terpinolene, α -pinene) on TFE stabilization. Both studies used gamma radiation to induce the polymerization and disproportionation reactions. For the temperature effect study, 40g of liquid TFE was introduced in a explosion proof vessel and initially irradiated in the range of -78° to -64°C and 20° to 24°C. The inhibition efficiency of terpenes on the TFE polymerization was studied by irradiating TFE with terpenes and without them, using a similar vessel also explosion proof. Surprisingly, the results on the irradiation temperature showed that the reactions in the range 20° to 24°C were more controllable than the one in -78° to -64°C. The results on TFE stability showed that the TFE polymerization was completely inhibited by the addition of 0.1% of all tested terpenes or 1:1:1 mixture of them. As a final conclusion it was shown that the use of the irradiation induced polymerization of TFE was a safe, satisfactory and more controllable method for the study of TFE stabilization and polymerization in the range of 20° to 24°C.