



TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES POLIMÉRICAS COM FLÚOR

JAMIL M.S. AYOUB, FÁTIMA M.S. CARVALHO E WAGNER DOS S. OLIVEIRA
 IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - IPEN-CNEN/SP



Pesquisa-se no IPEN o desenvolvimento de um processo para o tratamento de polímeros com flúor elementar, originando um filme superficial. A obtenção dessas camadas superficiais compreende a geração de flúor por eletrólise de sais fundidos e o contato dos materiais poliméricos com uma mistura do flúor com um gás inerte. A camada fluorada é proporcional ao tempo de residência no reator, à concentração de flúor e à temperatura, sendo substancialmente diferente para cada parâmetro adotado.

Tecnologia fluoração polímeros temperatura tempo concentração

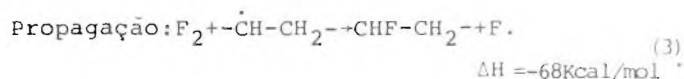
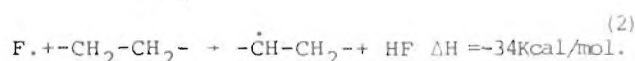
INTRODUÇÃO

Há cerca de 20 anos Rudge [1] publicou uma patente na qual registrou resultados um tanto quanto surpreendentes afirmando que, na reação com o flúor, os hidrogênios do polietileno poderiam ser substituídos pelo flúor de um modo controlado. Formava-se, assim, uma cobertura superficial a qual parecia, com base em análise elementar, estudos de difração de raios-X e em suas propriedades físicas e químicas, ser uma forma de politetrafluoretileno de muito baixa cristalinidade, confirmando posteriormente por outros autores [2,3].

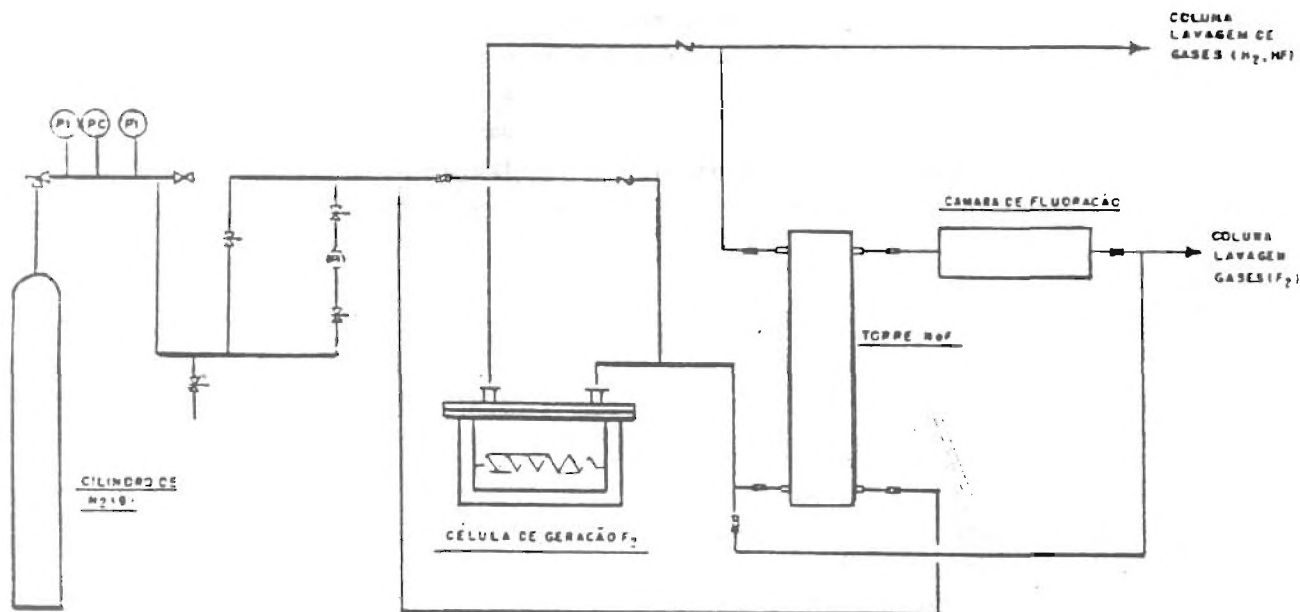
Após o trabalho original de Rudge, alguns grupos continuaram as investigações sobre a fluoração direta de polímeros para finalidades industriais as mais diversas, como na redução da permeabilidade de reservatórios de polietileno à composição de perfumes, óleos, hidrocarbonetos aromáticos [4,5]; melhorando a superfície de tanques destinados ao armazenamento de gasolina [4,6]; em cordões de es-covas para uso doméstico em geral [7]. Nos campos médico e nuclear, a fluoração tem particular aplicabilidade devido aos problemas de contaminação advindos de reservatórios sujeitos à degradação, prejudicando a carga neles contidas, além de o tratamento destas superfícies com o flúor aumentar a estabilidade térmica dos mesmos [8].

Poucas informações têm sido fornecidas

com respeito aos estágios das reações do flúor com o polietileno os quais devem ser iniciados na superfície, devendo-se esperar uma continuidade da reação como uma função das condições de fluoração, como tempo, temperatura e concentração do flúor. Segundo alguns autores a fluoração ocorre via reação em cadeia [9-11]



A baixa energia de dissociação da ligação do flúor (37Kcal/mol), associada a entalpia muito negativa das reações (2) e (3) asseguram uma eficiente reação em cadeia. Sabe-se que a energia de ativação para a separação de um hidrogênio pelo flúor é muito baixa para uma cadeia linear de hidrocarbonetos ($\cong 0,2$ Kcal/mol) [10] e isto representa aproximadamente uma ordem de grandeza menor que as energias de ativação típicas relacionadas para a difusão em polietileno e fluoropolímeros em geral. É razoável supor, portanto, que outras reações que não as muito superficiais do polímero deverão ocorrer por difusão controlada [9].



IPEN DEPARTAMENTO ENG. QUÍMICA		
DES	MARTA	ESQUEMA DE PROCESSO
PROJ	JAMIL/FATIMA	FLUORAÇÃO DE SUP. POLIMÉRICAS
APROV	WAGNER	
3004C		

Figura 1. Esquema da aparelhagem para processo de fluoração de polímeros

METODOLOGIA

Para os estudos preliminares utilizou-se uma aparelhagem cujo esquema é mostrado na Figura 1.

Obtém-se o flúor gasoso por meio de uma cuba eletrolítica, contendo um eletrólito formado por fluoreto de hidrogênio e bifluoreto de potássio (composição aproximada $KF \cdot 2HF$), a qual é mantida termostaticamente em torno de $85^{\circ}C$. Aplicando-se à célula uma corrente elétrica de 10A e um potencial de 8-10V, obtém-se aproximadamente 6,5g/h de flúor.

Antes do início da operação purga-se a aparelhagem com nitrogênio por uma hora. Em seguida deve-se aplicar à célula uma baixa am

peragem por cerca de quatro horas para assegurar que o flúor a ser gerado possua pureza adequada.

Opera-se a célula eletrolítica a 5A e na saída, o flúor gerado passa por uma coluna de absorção contendo pastilhas de fluoreto de sódio para remoção de fluoreto de hidrogênio. É então, diluído com um fluxo de nitrogênio. Introduce-se a mistura na câmara de fluoração onde se encontram as amostras dos polímeros.

Estabelecem-se os parâmetros da fluoração e inicia-se o tratamento da superfície do polímero. Absorve-se o excesso de flúor gerado em colunas contendo solução alcalina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fizeram-se vários experimentos mudando-se em cada etapa as variáveis do processo que são a temperatura, o tempo de exposição e a concentração do gás flúor na câmara. Variando-se a concentração do flúor na câmara e mantendo-se fixas a temperatura e o tempo de contato entre o polietileno e o flúor, observou-se que a diluição do flúor pelo gás inerte não é crítica, podendo-se usá-lo puro ou diluído até aproximadamente 90%. Diluições maiores que 90% não são desejáveis, tendo-se em vista que a velocidade no aumento da concentração do gás flúor na câmara é muito lenta para fluorações práticas. Já quando se trabalha sem diluição, o controle efetivo da velocidade de fluoração pode ser conseguido mantendo-se baixo o fluxo do gás.

Ao se alterar a temperatura desde 20°C até 80°C verificou-se um aumento da camada superficial fluorada, conforme o aumento da temperatura. Podem ser usadas diferentes temperaturas dependendo da duração do tratamento desejado. Pode-se encurtar o tempo de tratamento pelo uso de temperaturas maiores, porém isto aumenta o risco do flúor inflamar-se pois a reação pode ficar descontrolada.

O tempo de tratamento dependerá em particular do material a ser tratado, da concentração de flúor usada, e da temperatura e da camada superficial desejada. Notou-se que num tempo de tratamento de até 3 horas com a temperatura elevada, sem atingir a da deformação do polímero e com uma concentração média de flúor, escolhidas como práticas, viáveis e com pouco índice de risco, os resultados mostraram-se satisfatórios para os estudos iniciais. Os estudos foram feitos por comparação entre as amostras fluoradas e as não fluoradas, as quais foram submetidas ao tratamento com solventes agressivos e a aumentos lineares de temperatura, notando-se que as fluoradas mostraram-se bem mais resistentes.

CONCLUSÕES

Alguns cuidados devem ser tomados previamente e durante o processo para assegurar melhores resultados na fluoração da camada superficial do polímero.

Efetua-se a limpeza das amostras, antes de serem submetidas à fluoração pela lavagem

das mesmas com um solvente próprio para óleo ou graxa tal como tetracloreto de carbono, acetona ou eter, removendo-se posteriormente os traços residuais do solvente por meio de jatos de ar comprimido tratado.

Deve-se levar a reação, preferencialmente, sob condições anidras e também em ausência de oxigênio, pois pode-se formar o óxido de flúor, altamente reativo, o qual pode causar decomposição do material que está sendo tratado, reações indesejadas ou mesmo reações de degradação. Dessa forma é sempre desejável purgar-se a câmara com nitrogênio.

A quantidade de flúor absorvida por unidade de área depende do tempo de exposição, da temperatura, da concentração de flúor e da área superficial da amostra.

Não se fez, nestes estudos preliminares, determinações da pureza do flúor mas sabe-se, de análises prévias, que a mesma é maior que 98%, tendo-se como impurezas principais o flúor de hidrogênio, oxigênio e traços de água.

Opera-se, preferencialmente, à temperatura elevada desde que não exceda a da degradação do polímero, conseguindo-se um menor tempo de tratamento. O mesmo acontece quanto maior for a atmosfera de flúor na câmara.

No momento, a ênfase predominante dada ao trabalho tem sido tecnológica e feita por comparação entre o comportamento de polímeros fluorados com os não fluorados, tendo-se o intuito de realizar estudos posteriores das propriedades das superfícies e subsuperfícies para um detalhamento da estrutura molecular. Os estudos tem por fim um processo de impermeabilização simples e econômico, sem oferecer perigo e podendo ser integrado à escala industrial apresentando ao mercado brasileiro polímeros de melhor resistência. Como o IPEN domina em escala industrial a produção de flúor, o processo de fluoração de polímeros, faz parte de um grupo de tecnologias a serem desenvolvidas que foram denominadas de "Tecnologias de Aproveitamento do Flúor".

REFERÊNCIAS

- [1] A.J.RUDGE, U.K. Pat, 710,523 June (1954).
- [2] J.L.MARGRAVE, R.J.LAGOW, C&EN; Jan 12, 40 (1970).
- [3] R.J.LAGOW, J.L.MARGRAVE, Pol. Letter Ed. 12, 177 (1974).
- [4] J.L.SCOTLAND, U.S. Pat., 3,647,613, mar (1972).
- [5] S.P. JOFFRE, U.S. Pat., 2,811,468. Oct (1957).
- [6] A. ROCHETERIE, M.H. LEGAY et P.BOUARD, FR Pat. 2,570,964-A1, Oct (1984).
- [7] E.L.KROPA, U.S. Pat 2,497,046, Feb. (1950).
- [8] H.DITTRECH, B.ANDREAE, U.K. Pat., 1.440,605, Sept (1973).
- [9] D.T.CLARK, W.J. FEAST, W.K.R. MUSGRAVE and I.RITCHIE, J. of Polym. Science: Polym. Chem Ed., 13, 857 (1975).
- [10] J.M.TEDDER, Quart Rev, 14, 336 (1960).
- [11] H.SCHONHORN, P.K. GALLAGHER, J.P.LUONGO, F.J.PADDEN, JR, Macromolec., 3,6,800 (1970).

SUMMARY

The superficial proprieties of polymers have a huge technological importance and as a consequence, a large amount of technics have been employed in the modification of the surfaces, to assure that not occur changes during the contact of the same with several environments which will be submitted during the manufacture, fabrication and use. The purpose of this work is the fluorination of polymeric surface to prepare chemical resistant material for corrosive substances, solvents and also have better resistance of heat and abrasion than the original materials. The fluorination is done by the passage of mixture between the fluorine gas (generated by electrolise) and an inert gas, through. The samples of polymers were arranged. Studies of behavior of fluorinated polyethylene are presented when variables are changing such as time, temperature and fluorine concentration.