



DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PERFLUOROPOLIÉTER CATALISADA POR ÁCIDO DE LEWIS



Lilian C. Lopérgolo\*, Eduardo F. Alfaro\*, Leonardo G. Andrade e Silva\*\* e Ademar B. Lugão\*\*

\* Coordenadoria para Projetos Especiais - COPESP - SP

\*\* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN

SUMÁRIO

O processo de degradação térmica do perfluoropoliéter, conhecido comercialmente como Fomblin, catalisado por ácido de Lewis foi estudado. O mecanismo de degradação se dá por desproporcionamento intramolecular. A reação ocorre muito rapidamente em setores de grupos acetais das cadeias poliméricas,  $-O-CF_2-O-$ , e mais lentamente em setores de poliéter,  $-O-CF_2-CF_2-CF_2-O-$ , encontrados no Fomblin-Y. Setores internos com grupo pendente são resistentes ao processo.

Neste trabalho utilizamos o Fomblin-Y para o estudo da degradação e os catalizadores examinados foram:  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $NaAlF_3$  e  $AlCl_3$ .

PALAVRAS CHAVES

Perfluoropoliéter, Degradação Térmica, Viscosidade e Catalizador.

INTRODUÇÃO

Os fluidos fluorados são oligômeros com estrutura de poliéteres perfluorados, estes consistem somente de átomos de carbono, oxigênio e flúor.

Os perfluoropoliéteres são usados como fluidos dielétricos para transformadores, condensadores e retificadores; lubrificante para suportes elétricos de mancais de ultracentrífugas; lubrificante em ambientes corrosivos à altas temperaturas; fluido monométrico e vedante; lubrificante de mídia magnética e de bombas de vácuo [1].

Suas aplicações devem-se a excelentes propriedades lubrificantes e dielétricas, possuindo ainda baixa tensão superficial; baixa pressão de vapor; resistência à radiação; estabilidade química e térmica e não toxicidade [1].

Comercialmente os perfluoropoliéteres são conhecidos como Fomblin-Z, Fomblin-Y, Krytox e Demnum. Suas fórmulas estruturais estão representadas na Fig.1. Fomblin-Z e Y são sintetizados pela fotooxidação do tetrafluoroetileno e hexafluoropropileno, respectivamente [2]. Krytox e Demnum são preparados via polimerização, catalisada por base, de óxido de perfluoropropileno e óxido de trimetileno, respectivamente [3].

Por possuírem alta estabilidade química e térmica, o processo de degradação destes compostos têm sido investigado por vários autores [4 - 8].

Helmick e Jones [4] concluíram que os perfluoropoliéteres sofrem decomposição à temperaturas superiores à  $350^{\circ}C$ , e esta

decomposição é independente das diferentes estruturas da Fig.1.

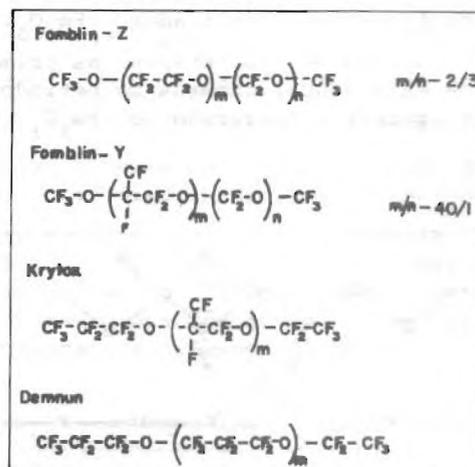
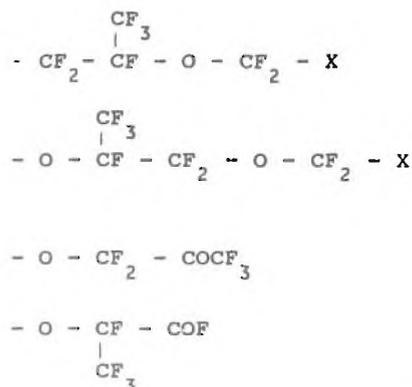


FIG. 1. FORMULA ESTRUTURAL DOS PERFLUOROPOLIÉTERES COMERCIAL.

Viola e colaboradores [5], verificaram que a estabilidade térmica dos perfluoropoliéteres, principalmente o Fomblin-Z, é violentamente abalada na presença de superfícies metálicas. O processo de decomposição térmica compreende o aquecimento do perfluoropoliéter em temperaturas entre  $150^{\circ}C$  -  $380^{\circ}C$  na presença de catalizadores, tais como:  $AlF_3$ ;  $AlCl_3$ ;  $Al_2O_3$ ;  $TiF_3$ ;  $NaF_3$ ;  $FeF_3$ ;  $Fe_2O_3$ ; etc. ou mistura dos mesmos, em quantidades correspondentes a 0,1 % a 2 % em peso de perfluoropoliéter.

Em presença dos catalisadores citados acima, a cadeia do perfluoropoliéter é decomposta em cadeias menores de perfluoropoliéteres tendo como grupo terminal:



onde : X = F, -CF<sub>3</sub>, -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>.

Então é possível obter a decomposição da cadeia de perfluoropoliéter com formação de perfluoropoliéteres contendo um baixo número de unidades monoméricas apenas por modificação apropriada das condições experimentais, tais como: temperatura, tempo de reação, concentração e tipo de catalizador [6].

Kasai, Tang e Wheeler [7], reportaram a completa degradação do Fomblin - Z à 185°C na presença do catalisador Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O processo ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, a mais lenta, chamada de período de indução, ocorre a conversão do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para

FeF<sub>3</sub>, e na segunda etapa a degradação ocorre rapidamente catalizada pelo ácido de Lewis FeF<sub>3</sub> (Fig. 2). A correspondente degradação não foi observada com Krytox. Uma severa degradação do Fomblin - Z ocorreu em presença de AlCl<sub>3</sub> à temperaturas inferiores à 100°C.

A grande reatividade do Fomblin - Z é atribuída a presença de unidades acetais (-O - CF<sub>2</sub>-O-) na cadeia polimérica [7 e 8].

Recentemente, Kasai e Wheeler [8], realizaram estudos espectroscópicos (RMN e Massa) no processo de degradação de perfluoropoliéteres em presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes autores observaram a total degradação do Fomblin - Z à 200°C durante a segunda etapa após a formação do AlF<sub>3</sub>. A correspondente degradação não foi observada no Fomblin - Y, Krytox e Demnum quando aquecidos na presença de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Kasai e Wheeler [7 e 8] usaram um haleto de alumínio diretamente, sem passar pelo período de indução. O Fomblin - Z degradou imediatamente quando aquecido à 200°C na presença de AlCl<sub>3</sub>; no caso do Fomblin-Y unidades acetais esporadicamente presentes na cadeia foram seletivamente removidas. Durante a degradação do Fomblin - Y na presença de AlCl<sub>3</sub>, uma elevação da temperatura resultou não só na rápida remoção de unidades acetais, mas também na remoção seletiva de certos grupos finais.

Neste trabalho verifica-se o comportamento do processo de degradação térmica do Fomblin - Y na presença de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corundum, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alumina e NaAlF<sub>3</sub> por 6 horas. Investiga-se, também, a degradação do Fomblin - Y catalizada por AlCl<sub>3</sub>.

#### METODOLOGIA

Para o estudo da decomposição de perfluoropoliéter utiliza-se óleo Fomblin-Y comercial produto da Companhia Montedison e Fomblin - Y nacional produzido em nossos laboratórios. A faixa de peso molecular foi de 2000 à 8000. Os catalisadores estudados foram: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NaAlF<sub>3</sub> e AlCl<sub>3</sub>. O α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alumina (produto da Merck) foi tratado à 1200°C por 3 horas a fim de obter o γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corundum. O catalisador NaAlF<sub>3</sub> (produto da Nitroquímica) foi tratado à 250°C por 3 horas à vácuo e o AlCl<sub>3</sub> anidro (produto da Merck) não sofreu tratamento.

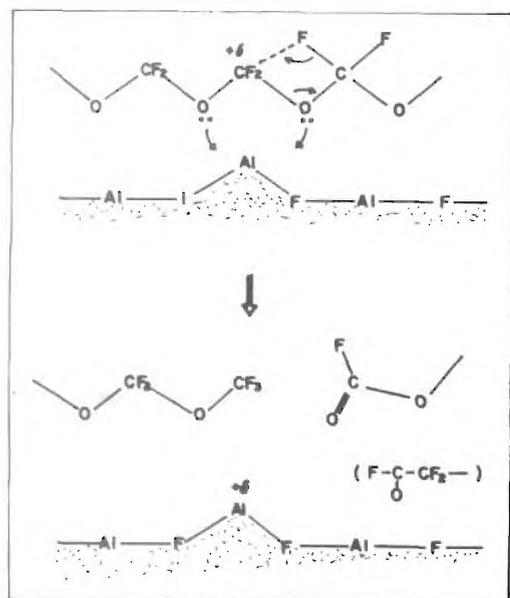


FIG. 2. INTERAÇÃO ENTRE O SÍTIO DO ÁCIDO DE LEWIS E O SETOR ACETAL DO FOMBLIN-Z

As medidas de viscosidades foram obtidas em viscosímetro "tipo Oswald". O peso molecular foi calculado segundo a fórmula abaixo:

$$\eta = 5.3 \times 10^{-7} \times \text{P.M.}^{2.474} \quad [9]$$

onde:  $\eta$  = viscosidade à 20°C  
P.M. = peso molecular

Os espectros de RMN de flúor do Fomblin-Y apresentados foram retirados das referências [7 e 8]. Para os experimentos de degradação foi utilizado o sistema de degradação da Fig.3.

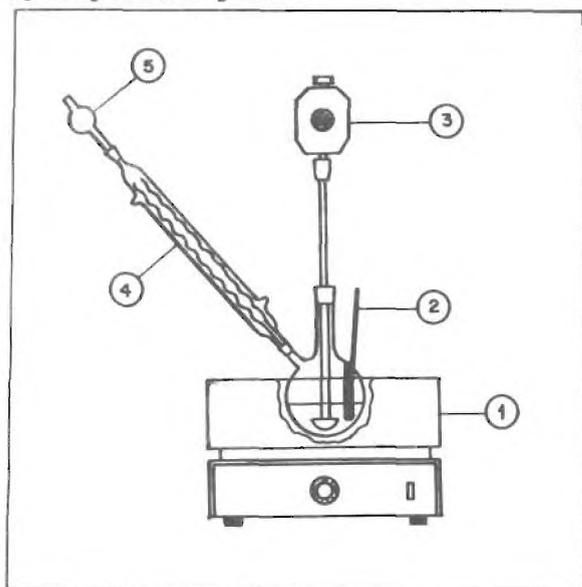


FIG. 3. SISTEMA DE DEGRADAÇÃO.  
1. BANHO DE AREIA  
2. TERMÔMETRO  
3. AGITADOR MECÂNICO  
4. CONDENSADOR DE BOLAS.  
5. TUBO SECANTE

Para o estudo da degradação colocou-se 60g do óleo Fomblin-Y ( com  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e sem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ) no balão de degradação imerso em banho termostático à 250°C por 6 horas. O mesmo procedimento foi adotado para o catalisador  $\text{NaAlF}_6$ , já que previamente realizou-se experiências em tempo menor sem ocorrer decomposição do óleo. Foi utilizado, então, o catalisador  $\text{AlCl}_3$  anidro diretamente, sem passar pelo período de indução, com resultados excelentes de decomposição do óleo. Várias experiências foram realizadas variando-se o tempo de decomposição e o peso molecular.

Foi examinada também, a dependência da porcentagem de degradação com o peso molecular do óleo Fomblin-Y. Neste caso foram feitas várias degradações utilizando o catalisador  $\text{AlCl}_3$  à 250°C modificando apenas o peso molecular do óleo Fomblin-Y.

## RESULTADOS e DISCUSSÃO

### 1. Degradação do Fomblin-Y Catalizada por $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Um balão de degradação de capacidade de 80 mL contendo 60g de óleo Fomblin-Y com peso molecular na faixa de 4.000 e 0,12g ( 2 % em peso ) de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  alumina foi imerso em um banho de areia mantido termostaticamente à 250°C por 6 horas Fig.3. Após este período mediu-se a viscosidade do óleo.

O gráfico 1 mostra a porcentagem de perda de peso do Fomblin-Y catalizada por  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e/ou  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  em função do tempo. Nota-se que ocorreu uma decomposição de apenas 0,5 % quando se usa  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e 1 % quando se usa  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mesmo mudando a fase cristalina do catalisador  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a degradação não ocorreu. De acordo com Kasai, Tang e Wheeler [7] o Fomblin-Z degrada violentamente na presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neste trabalho usa-se o Fomblin-Y o qual não decompõe na presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Este comportamento pode ser explicado em base a diferença nas fórmulas estruturais do Fomblin-Z e do Fomblin-Y Fig.1. O Fomblin-Z possui um número de unidades acetais ( $-\text{CF}_2-\text{O}-$ ) bem maior se comparado com o Fomblin-Y. Como o  $\text{AlF}_3$ , formado após o período de indução do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é um ácido de Lewis fraco, este degrada apenas os grupos acetais do óleo. Portanto o  $\text{AlF}_3$  não é suficientemente forte para induzir carga nos carbonos vizinhos à quebra. Por isso observa-se uma grande diferença entre o comportamento dos Fomblin Z e Y em relação a degradação na presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

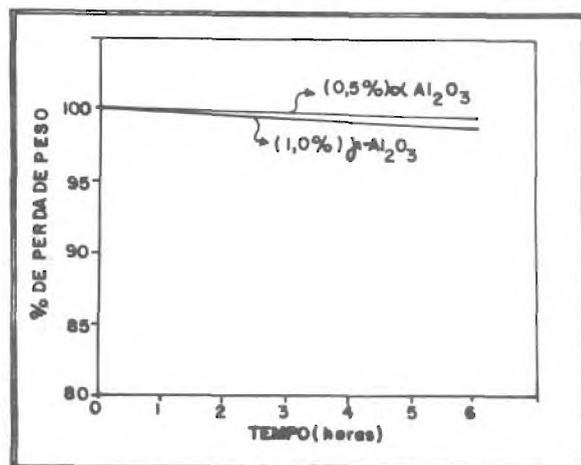


GRÁFICO 1. DEGRADAÇÃO DO FOMBLIN-Y CATALISADA POR  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  E  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (2% EM PESO) A 250°C PESO MOLECULAR DO ÓLEO 4.000

## 2. Degradação do Fomblin-Y Catalisada por $\text{NaAlF}_3$

Na mesma aparelhagem (Fig.3) colocou-se 60g de Fomblin-Y com peso molecular na faixa de 4.000 e 0,12g ( 2 % em peso ) de  $\text{NaAlF}_3$  a 250°C por 6 horas. Após este período mediu-se a viscosidade do óleo.

O gráfico 2 mostra a porcentagem de perda de peso do Fomblin-Y catalisada por  $\text{NaAlF}_3$  em função do tempo. Ocorreu uma decomposição de 1,5 % do óleo. A explicação para esta baixa porcentagem de degradação é basicamente a mesma que no caso anterior com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O  $\text{AlF}_3$  neste caso é usado diretamente, sem passar pelo período de indução, mas o  $\text{AlF}_3$  é um ácido de Lewis fraco e consegue degradar apenas as unidades acetais (  $-\text{CF}_2-\text{O}-$  ) do Fomblin-Y [6-8].

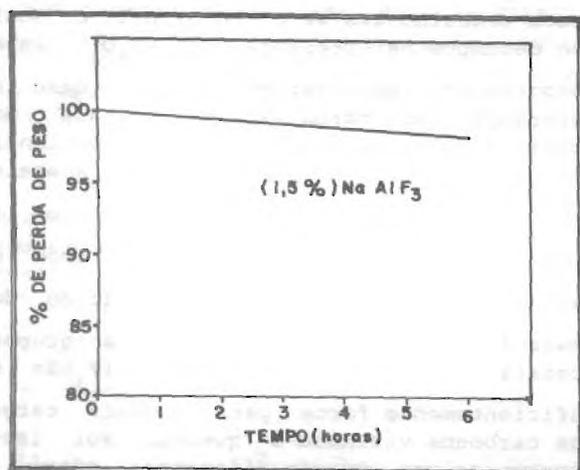


GRAFICO 2. DEGRADAÇÃO DO FOMBLIN-Y CATALISADA POR  $\text{NaAlF}_3$  (2% EM PESO) A 250°C PESO MOLECULAR DO ÓLEO 4000.

## 3. Degradação do Fomblin-Y Catalisada por $\text{AlCl}_3$

No balão de degradação da Fig.3 colocou-se 60g de Fomblin-Y de peso molecular na faixa de 3.500 e 0,06g ( 1 % em peso ) de  $\text{AlCl}_3$  anidro e manteve-se em um banho termostático a 250°C por 1 hora. Após este período mediu-se a viscosidade do óleo.

O gráfico 3 mostra a porcentagem de perda de peso do Fomblin-Y catalisada por  $\text{AlCl}_3$  em função do tempo. Pode-se observar que o óleo Fomblin-Y degradou 50 % em 1 hora.

Este comportamento se deve, aparentemente, a força do ácido de Lewis de poder induzir a reação de desproporcionamento intramolecular não só em unidades acetais, mas em unidades onde o ácido de Lewis  $\text{AlCl}_3$  possa induzir uma carga diferencial nos dois átomos de carbono ao lado da quebra ( $-\text{C}^{+\delta}-\text{O}-\text{C}^{+\delta}$ ) [6-8].

O gráfico 4 mostra a degradação do Fomblin-Y catalisada por  $\text{AlCl}_3$  nas mesmas condições que a experiência anterior, mas com tempo de 2 horas. Pode-se observar que ocorreu uma decomposição de 53 %. Apenas 3 % a mais que a anterior. Isto quer dizer que para se conseguir uma porcentagem maior de degradação, deve-se fornecer uma energia de ativação maior, aumentando a temperatura de decomposição ou aumentando a porcentagem do catalisador. Modificar apenas o tempo de degradação não foi suficiente.

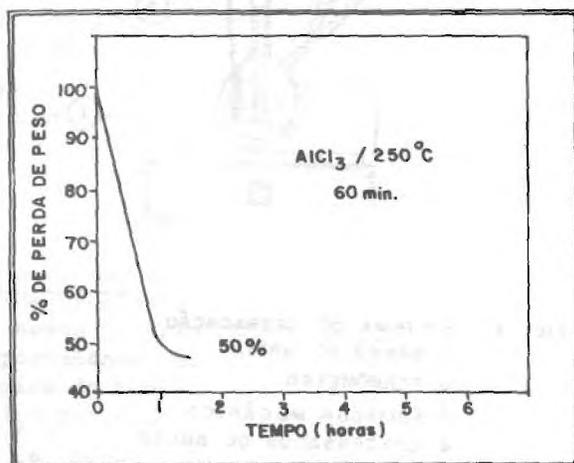


GRAFICO 3. DEGRADAÇÃO DO FOMBLIN-Y CATALISADA POR  $\text{AlCl}_3$  (1% EM PESO) A 250°C POR 1 HORA. PESO MOLECULAR 3500.

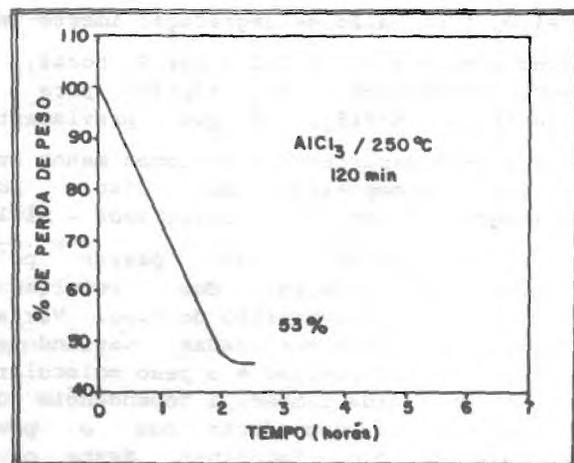


GRAFICO 4. DEGRADAÇÃO DO FOMBLIN-Y CATALISADA POR  $\text{AlCl}_3$  (1% EM PESO) A 250°C POR 2 HORAS PESO MOLECULAR 3500.

O gráfico 5 mostra a decomposição do Fomblin-Y catalisada por  $AlCl_3$ . Nesta experiência foi modificado apenas o peso molecular do óleo. Verifica-se que a porcentagem de decomposição aumentou para 90%. Sendo a cadeia polimérica mais longa, ela possui um número maior de unidades acetais ( $-CF_2-O-$ ) por isso ocorre uma degradação mais acentuada.

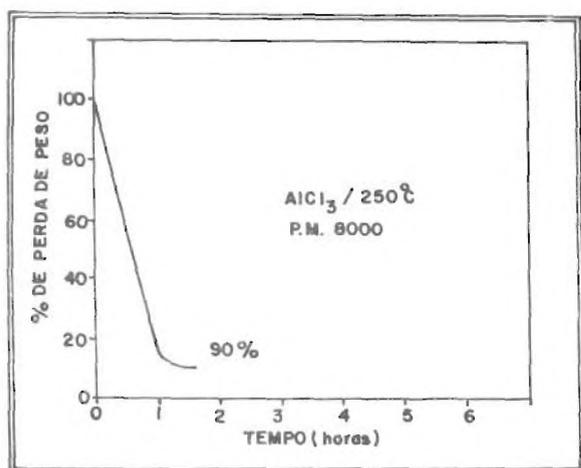


GRAFICO 5. DEGRADAÇÃO DO FOMBLIN-Y CATALISADA POR  $AlCl_3$  (1% EM PESO) A  $250^\circ C$  PESO MOLECULAR (P.M.) DO ÓLEO 8000.

O gráfico 6 mostra a dependência da porcentagem de degradação do óleo com o peso molecular. Pode-se notar que conforme aumenta-se o peso molecular do óleo a porcentagem de degradação aumenta. A função da curva é exponencial, isto indica que para pesos moleculares maiores à 8.000, a porcentagem de degradação permanecerá em torno de 90%, usando-se 1% do catalisador.

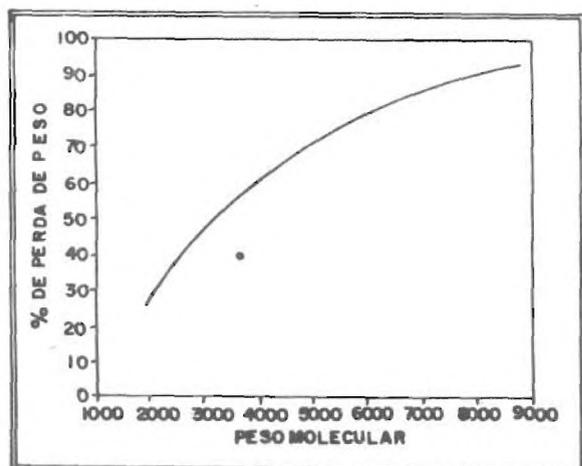


GRAFICO 6. DEGRADAÇÃO DO FOMBLIN-Y CATALISADA POR  $AlCl_3$  (1% EM PESO) A  $250^\circ C$  COM DIFERENTES PESOS MOLECULARES.

A figura 4 mostra o espectro de RMN de flúor do Fomblin-Y inicial e aquecido na presença de  $AlCl_3$  [8]. Verifica-se que ao aquecer o óleo com  $AlCl_3$  ocorre o aparecimento dos grupos  $COF$  e  $CF_3-CF_2-O$  que indicam a quebra das cadeias do polímero, confirmando a decomposição do óleo.

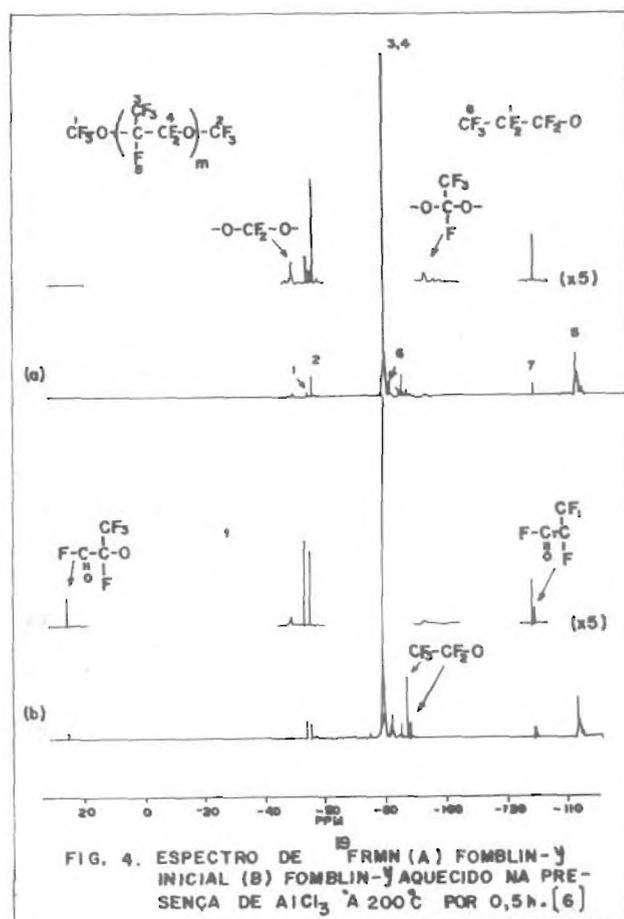


FIG. 4. ESPECTRO DE  $^{19}F$  RMN (A) FOMBLIN-Y INICIAL (B) FOMBLIN-Y AQUECIDO NA PRESENÇA DE  $AlCl_3$  A  $200^\circ C$  POR 0,5h. (8)

#### PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos pode-se concluir que o Fomblin-Y não degrada (nas condições apresentadas) na presença de  $Al_2O_3$  mesmo mudando sua fase cristalina. Já na presença de  $AlCl_3$  a degradação é clara. Ainda assim deve-se trabalhar com outros parâmetros como temperatura e a porcentagem de catalisador para aprimorar a degradação do Fomblin-Y na presença de  $AlCl_3$ .

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenadoria para Projetos Especiais COPESP, a equipe de trabalho do Projeto Fomblin e a colaboração do projetista Cláudio Botelho pela reprodução das figuras.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fomblin Y - VAC, " Fluorinated Fluids for Vacuum Industry " Montedison Spa, Italy (1978).
- [2] D. Sianesi; A. Pasetti; R. Fontanelli; G. C. Bernardi; G. Caporiccio "Perfluoropolyethers by Photooxidation of Fluoroolefins"Chim. Ind. 55 (1973) 208.
- [3] W. H. Gremprecht, ASLE trans 9 (1966) 24.
- [4] L.S. Helmick and W.R. Jones Jr., NASA TM-102493 (1990).
- [5] Viola, Giantommaso; Marchionni, Giuseppe; Capoccio, Geraldo."Process for Preparing Neutral and Functional Perfluoropolyethers with Controlled Molecular Weight" Ausimont Spa, an Italian Company with head quarters in Milan (Italy). Foro Buonoparte, 31 May, 23, 1984 - 21051 A/84, 21052 A/84.
- [6] Kasai, Paul H. "Perfluoropolyethers: Intramolecular Disproportionation" IBM-Research Division Almaden Research Center.
- [7] Kasai, Paul H.; Tang, T. Wing; Wheeler, Patrick "Degradation of Perfluoropolyethers Catalyzed by Aluminum Oxide" Applied Surface Science 51 (1991) 201-211 North Holland.
- [8] Kasai, Paul H.; Wheeler, Patrick "Degradation of Perfluoropolyethers Catalyzed by Aluminum Chloride" Applied Surface Science 52(1991) 91-106 North Holland.
- [9] Fomblin "Fluidos Fluorados" Montedison Spa, Italy (1978).

#### SUMMARY

In this work is studied thermal degradation process of perfluoropolyether, Fomblin-Y, catalyzed by Lewis acids ( $Al_2O_3$ ,  $NaAlF_3$  e  $AlCl_3$ ). The process occurs at internal units, results in fragmentation of polymer chains, and formation of chain segments having acylfluoride end-group, R-CFO. In the case of Fomblin-Y, no reaction was observed when heated in the presence of  $Al_2O_3$  and  $NaAlF_3$ ; when heated with  $AlCl_3$ , removal of acetal units and consequential formation of functional end-groups were observed.