

# ESTUDIO DE LA FOTO-POLIMERIZACION DEL HEXAFLUOROPROPILENO PARA LA SINTESIS DEL PERFLUOROPOLIETER

L. G. DE ANDRADE E SILVA, A. B. LUGÃO, D. B. DIAS, R. G. DA SILVA (1), L. C. LOPERGOLO, E. GHILARDI y A.R.M. DE CASTRO (2)

(1) Inst. de Investigaciones Energ. y Nucleares, Caixa Postal 11049, Pinheiros, 05422-970 São Paulo, SP - Brasil

(2) Coord. para Proyectos Especiales, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-900 Sao Paulo, SP - Brasil

---

## STUDY OF THE HEXAFLUOROPROPYLENE PHOTOPOLYMERIZATION FOR THE SYNTHESIS OF PERFLUOROPOLYETHER

### ABSTRACT

This article presents a study on the photopolymerization of hexafluoropropylene to obtain perfluoropolyether under oxygen atmosphere. The lubricant performance of the synthesized perfluoropolyether was evaluated in a vacuum pump and was compared to the behavior of a commercial oil. The viscosity of both products were found to be very similar (about 60 centistokes), while the vapor pressure of the synthesized product was about the double of that of the commercial oil. This difference in vapor pressure is probably due to a greater distribution of molecular weight of the cut obtained during distillation of the synthesized product .

*Keywords: perfluoropolyether, photopolymerization, hexafluoropropylene, synthesis*

### RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio sobre la fotopolimerización del hexafluoropropileno para obtener perfluoropoliéter, bajo atmósfera de oxígeno. Se evaluó el comportamiento lubricante del perfluoropoliéter sintetizado en una bomba de vacío y se comparó con el de un aceite comercial. La viscosidad de ambos productos resultó muy similar (alrededor de 60 centistokes), mientras que la presión de vapor del producto sintetizado fue de alrededor del doble de la del producto comercial. Esta diferencia en presión de vapor se debe probablemente a la mayor distribución del peso molecular del corte obtenido durante la destilación del producto sintetizado.

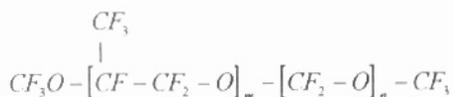
La química de los compuestos órgano-fluorados recibió el primer gran impulso comercial a partir de la síntesis de los gases refrigerantes realizada por Thomas Midgley en 1928, con base en los trabajos de Frederic Swarts a principio de este siglo, los cuales fueron descritos por Banks y Tatlow (1986).

Un segundo impulso para el desarrollo de este campo fue la segunda guerra mundial y el desarrollo de la industria nuclear donde hubo la necesidad de estudiar compuestos inertes al  $UF_6$ . Consecuentemente, se desarrollaron investigaciones de los procesos de producción del Teflon<sup>R</sup> (Du-Pont), Krytox<sup>R</sup> (DuPont), Fluorel<sup>R</sup> (3M), Fomblin<sup>R</sup> (Montedison) y muchos otros compuestos fluorados (Pierce, 1980).

Con el reciente desarrollo tecnológico, los compuestos órgano-fluorados no se limitan solamente a la industria nuclear y a de refrigeración, sino que están presentes en muchos de los aspectos de la vida moderna. Sus usos van desde los mas sencillos, como en las ollas anti-adherente, hasta los más sofisticados, como por ejemplo los de alta tecnología, siendo usados en el campo de nuevos materiales, electro-electrónico, química fina, biotecnología, etc.

En Brasil se fabrican solamente los gases refrigerantes y el "fluotane" anestésico. Recientemente fue desarrollado la producción piloto del flúor molecular en el Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) y nuestro grupo de investigaciones estudió el proceso de producción del Teflon. Todos los compuestos órgano-fluorados consumidos en Brasil, con excepción de los gases refrigerantes, son importados. Esta situación, provoca pérdidas en divisas y dependencia tecnológica en áreas importantes como la química fina, la electro-electrónica y de los nuevos materiales.

El perfluoropoliéter (PFPE), conocido comercialmente como Fomblin, tampoco es producido en Brasil, su precio FOB llega a US\$800,00/kg de acuerdo con el valor de mercado. Los perfluoropoliéteres son mezclas de polímeros lineares que presentan la siguiente estructura molecular básica:



donde  $m/n = 40/1$ .

El PFPE posee excelentes propiedades químicas y físicas, y tiene muchas aplicaciones estratégicas como lubricante, las cuales fueron descritas por Caporiccio (1986).

La presencia de átomos de flúor, altamente electronegativos, ligados a los grupos -C-C- a lo largo de la cadena molecular, asegura al PFPE una alta estabilidad química y térmica. El oxígeno intercalado en la cadena carbónica lo torna líquido en un amplio intervalo de temperatura. Siendo equivalente, en términos de propiedades a un hipotético Teflon líquido. En consecuencia, estos líquidos presentan un desempeño excepcional como lubricantes o como fluidos hidráulicos, siendo muchas veces la solución para problemas tecnológicos difíciles, minimizando costos de mantenimiento y garantizando el buen funcionamiento de las máquinas por un tiempo prolongado.

El PFPE substituirá, probablemente, a los fluidos derivados de hidrocarburos en todas las aplicaciones donde la estabilidad térmica, oxidativa y la no inflamabilidad, sean requisitos fundamentales. Son muchas sus aplicaciones en las industrias química, electrónica, electro-mecánica, nuclear, como también en los instrumentos aeroespaciales. Su proceso de producción comprende varias etapas, una de ellas es la foto-polimerización del hexafluoropropileno (HFP) en la presencia de oxígeno.

Lugão et. al. (1988) estudiaron la síntesis del monómero hexafluoropropileno a partir de la pirólisis del tetrafluoroetileno (TFE), el cual fue sintetizado por medio de la pirólisis del clorodifluorometano estudiada, en otro trabajo, por Lugão et. al. (1988).

Actualmente estos sistemas de pirólisis y purificación de monómeros están funcionando y produciendo TFE y HFP.

Los primeros ensayos de la foto-polimerización del HFP, fueron publicados por Lugão et. al. (1990).

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la foto-polimerización del HFP para la producción del perfluoropoliéter para ser probado en una bomba de vacío, haciendo la comparación del comportamiento del PFPE sintetizado con el comercial.

## PARTE EXPERIMENTAL

El proceso de la síntesis del perfluoropoliéter puede ser descrito por la secuencia de las siguientes etapas:

- pirólisis del clorodifluorometano (R-22) para producir tetrafluoroetileno (TFE);
- purificación del TFE;
- pirólisis del TFE para producir hexafluoropropileno (HFP);
- purificación del HFP;
- foto-polimerización del HFP para producir PFPE;
- fluoración del PFPE;
- destilación de los varios cortes del PFPE;

h) caracterización de los productos finales.

En este trabajo se estudió la foto-polimerización del HFP usando el monómero sintetizado en nuestros laboratorios. Después de la síntesis y purificación, el HFP fue llevado al sistema de foto-polimerización (Figura 1) siguiendo el procedimiento experimental descrito por Sianesi et. al. (1969), con algunas modificaciones.

De acuerdo con la Figura 1 el sistema de fotopolimerización consiste, básicamente, de un reactor de foto-polimerización con condensador de reflujo, lámpara ultravioleta, columnas de neutralización y secado, gasómetro de oxígeno y cilindro de almacenamiento del monómero.

El reactor de polimerización es de borosilicato con capacidad de 1,5L y con cuatro entradas. Una para la fuente de radiación ultravioleta y su sistema de enfriamiento, otra que va hasta el fondo con burbujeador para oxígeno, una tercera para introducción del termopar de cromo-alumina con el cual se controla la temperatura de reacción y por último una entrada para medir la presión interna del reactor. Tiene, también, dos salidas, una con un tubo que va hasta el fondo para retirar los productos y la otra para la salida del oxígeno que no reacciona y que nuevamente puede circular por el sistema. Esta última salida está conectada al condensador el cual es mantenido a baja temperatura (-70°C).

La función del condensador es impedir la salida del HFP que no reacciona y de sub-productos más livianos que pueden ser arrastrados por el oxígeno.

no. Estos gases condensan y retoman al reactor, permitiendo solamente la circulación del oxígeno, que no es condensable a temperatura de -70°C, por el sistema.

Después del condensador, hay dos columnas de PVC con solución de KOH, con la finalidad de neutralizar los gases que son arrastrados por el oxígeno y que consiguen pasar por el condensador. Luego, siguen dos columnas de lavado, hechas de vidrio, una con ácido sulfúrico concentrado y una de seguridad. Estas columnas funcionan como secante del oxígeno nuevo que viene del gasómetro y que alimenta la línea de circulación y del oxígeno que está siendo reciclado por el sistema. Después de la columna de secado se tiene una columna de vidrio con KOH sólido, con la finalidad de neutralizar los vapores ácidos que vienen de las columnas anteriores.

En seguida se tiene un compresor de diafragma que tiene la función de hacer circular oxígeno por el sistema, haciéndolo pasar de forma continua por el reactor. El flujo de oxígeno que circula por el sistema es de 1482mL/min y es controlado por un rotámetro colocado después del compresor.

La alimentación del oxígeno al sistema es realizada desde un gasómetro de PVC con sello de agua con capacidad de 41,5L. El gasómetro es alimentado de forma continua con oxígeno común.

El HFP es almacenado en un cilindro de acero inoxidable con capacidad máxima de 2000g de monómero, el cual es conectado a una de las entradas del reactor.

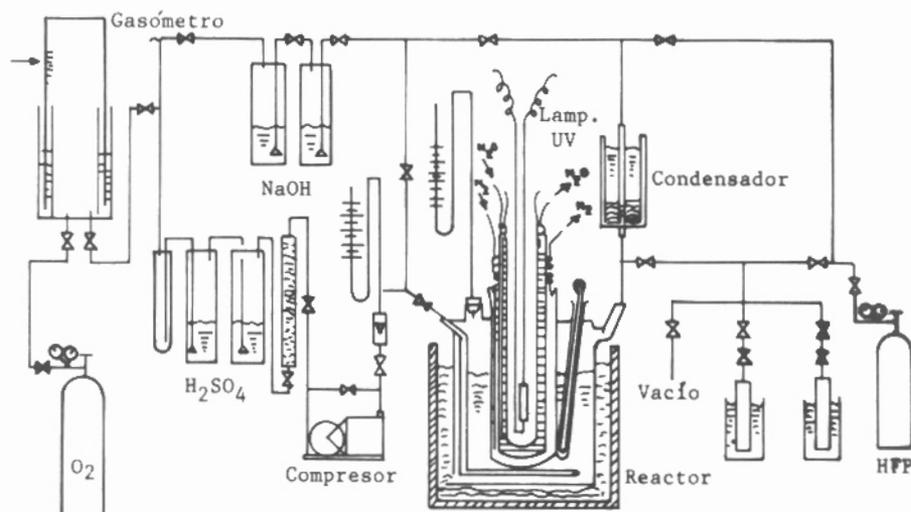


Figura 1- Sistema de Foto-polimerización del HFP

Como fuente de radiación ultra-violeta se usa una lámpara de vapor de mercurio de presión mediana, marca Hanau tipo TQ-150 (Alemania). La lámpara es enfriada por medio de un sistema de dos camisas de cuarzo. Por la camisa interna circula agua y por la externa nitrógeno seco.

Para realizar la reacción de foto-polimerización el reactor es colocado en un baño de refrigeración a  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Posteriormente, se pesa 1100g del monómero hexafluoropropileno en un cilindro de acero inoxidable y se transfiere el HFP para el reactor. Una vez cargado el reactor, se hace circular oxígeno por el sistema burbujeándolo en la solución de monómero. En seguida la lámpara ultravioleta es instalada y puesta en el tubo de cuarzo y conectada para iniciar la reacción.

Después de alcanzar el tiempo de polimerización programado se desconecta la lámpara UV, cerrando la entrada y salida de circulación de oxígeno del reactor, se abre la línea que conecta el cilindro que debe estar en un termo con nitrógeno líquido y después se calienta poco a poco el reactor hasta la temperatura ambiente. El HFP en exceso junto con los subproductos más livianos son transferidos hasta este cilindro. Después el reactor es calentado hasta  $30^{\circ}\text{C}$  para permitir la salida de los productos volátiles disueltos en el polímero formado.

El polímero de aspecto oleoso, que quedó en el reactor, es transferido a un frasco de plástico para ser usado en las etapas posteriores del proceso. El HFP que no polimerizó es mezclado con el HFP nuevo y después enviado al reactor para una nueva polimerización.

En seguida se realiza el análisis infrarrojo del PFPE bruto en un espectrofotómetro Perkin Elmer (Inglaterra) y se determina la viscosidad en un viscosímetro marca Riolab tipo Ostwald (Brasil).

Después de la foto-polimerización se realiza la fluoración del aceite con la finalidad de eliminar los grupos ácidos formados durante esta fase del proceso.

La fluoración es realizada en un reactor de vidrio haciendo pasar una mezcla especial de gases, flúor/nitrógeno en una proporción de 10/90, por el perfluoropoliéster bruto a una temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  por 24 horas. El control de la eficiencia de la reacción fue hecha por análisis infrarrojo.

Posteriormente se realiza la destilación del PFPE fluorado a presión reducida obteniéndose varios cortes del aceite con diferentes características; entre ellos el corte 6/06, el cual fue evaluado en una bomba de vacío y comparado su comportamiento con el aceite comercial.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la foto-polimerización del HFP se obtuvo una mezcla polimérica bastante viscosa, transparente y con fuerte olor ácido. En todos los casos estudiados; los espectros infrarrojos del PFPE presentaron las mismas bandas de absorción. Tanto el PFPE sintetizado como el producido por Sianesi et. al. (1969) mostraron bandas de absorción en  $5,25\mu\text{m}$  y  $5,6\mu\text{m}$ , explicando el carácter ácido del producto polimérico. La banda de absorción en  $5,2\mu\text{m}$  es atribuida al grupamiento fluorado ácido -COF y en  $5,6\mu\text{m}$  al grupo carboxílico -COOH probablemente formado por la hidrólisis del grupo -COF en contacto con la humedad del aire.

Los resultados de la viscosidad del PFPE bruto, obtenido en diferentes tiempos de reacción de foto-polimerización del HFP (25 a 22 horas), variaron entre 504 y  $410\text{cSt}$ .

Se realizaron varias foto-polimerizaciones obteniéndose un total de 6,5L de PFPE bruto que después de la fluoración y destilación se llega a 650mL del corte 6/06 una vez que el rendimiento del corte 6/06 es de aproximadamente 10%. Esta cantidad de 650 mL corresponde a la carga de la bomba de vacío en la cual fue evaluado el aceite sintetizado.

La Tabla 1 presenta las presiones de vapor y viscosidades del PFPE sintetizado y del PFPE comercial correspondiente al corte 6/06, al ser evaluados en la bomba de vacío.

Tabla 1: Comparación del Comportamiento del Uso del PFPE Sintetizado y Comercial

Tipo PFPE Corte 6/06	Sintetizado	Comercial
Viscosidad a $20^{\circ}\text{C}$ (cSt)	57	60
Presión de Vapor (mbar)	$0,5 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$
Compatibilidad con $\text{UF}_6$	+	+

Se observa que en relación a la viscosidad los aceites son semejantes, teniendo sólo una pequeña diferencia en la presión de vapor del aceite en la bomba durante las pruebas. Esta diferencia puede provenir de una mayor distribución del peso molecular del aceite sintetizado correspondiente al corte 6/06.

Al comparar el comportamiento del PFPE sintetizado con el comercial, se verifica que a pesar de la diferencia en la presión de vapor, se puede afirmar que el aceite sintetizado tuvo un buen desempeño, siendo compatible con el  $\text{UF}_6$  presente en el sistema de vacío conectado a la bomba usada en la prueba de calidad del aceite.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la "Coordenadoria para Projetos Especiais" (COPESP) por el apoyo financiero para la ejecución de este proyecto.

## REFERENCIAS

Banks, R. E. y J. C. Tatlow, Synthesis of C-F bonds: The pioneering years 1835-1940. *J. Fluorine Chem.*: 33, 93-97 (1986).

Pierce, O. R., Fluorine Compounds Organic. In: Kirk, R. E. y D. F. Othmer, Encyclopedia of chemical technology. 3 ed. New York, Wiley, 10, 829 (1980).

Caporiccio, G., Perfluoropolyether fluids: properties and applications. *J. Fluorine Chem.*: 33, 314-320 (1986).

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

ra y N. M. Ito, Perfluoropolyether production. II. Preliminary study of hexafluoropropylene synthesis by tetrafluoroethylene pyrolysis. In: Instituto de Macromoléculas. Polímeros: Proceedings del VI Seminario, (Rio de Janeiro, 12-16 setembro, 1988), 334-352 (1988).

Lugão, A. B.; L. G. Andrade e Silva; E. A. B. Moura y N. M. Ito, Production of the perfluoropolyether. I. Optimization of the chlorodifluoromethane pyrolysis reactor for the synthesis of the tetrafluoroethylene. In: Instituto de Macromoléculas. Polímeros: Proceedings del VI Seminario, (Rio de Janeiro, 12-16 setembro, 1988), 338-343 (1988).

Lugão, A. B.; L. G. Andrade e Silva y H. Oikawa, Perfluoropolyether Production III. Hexafluoropropylene photo-oxidation and polymerization. Proceedings del 4<sup>th</sup> Macromolecular Colloquium Freiburg-Porto Alegre, (Gramado, 14-18 outubro, 1990), 91 (1990).

Sianesi, D.; A. Pasetti y C. Corti, Fluorinated oxygen containing acyl fluorides. U.S. Patent 3,442,942, May, 6, (1969).