

ESTUDO DA FOTO-POLIMERIZAÇÃO DO HEXAFLUOROPROPILENO
NA OBTENÇÃO DO PERFLUOROPOLIÉTER

Leonardo G. Andrade e Silva, Hiroshi Oikawa, Jonas S. Cavalcante, Reinaldo G. da Silva e Ademar B. Lugão
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN/CNEN-SP. Travessa R, 400 - Cidade Universitária
CEP-05508-900 São Paulo-SP - Brasil

SUMÁRIO

O processo de produção do perfluoropoliéter (PFPE) envolve diferentes etapas. A foto-polimerização do hexafluoropropileno (HFP) em presença de oxigênio, é uma das etapas deste processo. Este trabalho apresenta um estudo da foto-polimerização do HFP com o objetivo de produzir PFPE para ser testado em uma bomba de vácuo, fazendo a comparação do comportamento do PFPE nacional e comercial. Foi utilizado o monômero HFP com 99 % de pureza e uma lâmpada ultravioleta de vapor de mercúrio tipo TQ-150, da Hanau. A foto-polimerização foi acompanhada medindo-se a viscosidade do produto polimérico e fazendo análises de infravermelho.

PALAVRAS CHAVES

Perfluoropoliéter, Hexafluoropropileno, Foto-polimerização

INTRODUÇÃO

A química dos compostos organo-fluorados recebeu o primeiro grande impulso comercial a partir da síntese dos gases refrigerantes realizada pelo americano Thomas Midgley em 1928, baseado nos trabalhos pioneiros do belga Frederic Swarts no início do século [1].

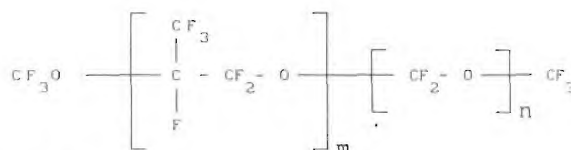
Um segundo ímpeto para a expansão deste campo foi o advento da segunda guerra mundial e da indústria nuclear que criaram a necessidade de produtos inertes ao UF⁶. Conseqüentemente, desenvolveram-se os processos de produção do Teflon^R, Krytox^R (marca registrada Du Pont), Fluorel^R (3M), Fomblin^R (Montedison) e muitos outros [2].

Com o recente desenvolvimento tecnológico, os organo-fluorados não se limitam mais à indústria nuclear e de refrigeração, mas estão presentes em todos os aspectos da vida moderna. Suas utilizações vão desde as mais simples, como a panela antiaderente e a fita veda rosca, até as mais sofisticadas, como por exemplo as de tecnologia (novos materiais, eletro-eletrônicas, química fina, biotecnologia, etc).

No Brasil são fabricados somente os gases refrigerantes e o flutane anestésico. Recentemente, foi desenvolvida a produção piloto do flúor molecular no IPEN e este grupo de pesquisa desenvolveu, também nos laboratórios do IPEN, o processo do Teflon^R. Todos os organo-fluorados consumidos no Brasil, com exceção dos gases refrigerantes, são importados. Situação, esta, que acarreta perdas de divisas e dependência tecnológica em áreas de ponta como a química fina, a

biotecnologia, a eletro-eletrônica e os novos materiais.

O perfluoropoliéter (PFPE), conhecido comercialmente como Fomblin, também não é produzido no Brasil, conseqüentemente é importado a custos elevados, seu preço FOB chega a US\$ 800,00/kg. São misturas de polímeros lineares que apresentam a seguinte estrutura molecular básica:



onde $m/n = 40/1$

O PFPE possui excelentes propriedades químicas e físicas e inúmeras aplicações estratégicas como lubrificantes [3].

A presença de átomos de F, altamente eletronegativos, ligados a grupos -C-C- ao longo da cadeia molecular, assegura ao PFPE alta estabilidade química e térmica. A presença de oxigênio intercalado no esqueleto carbônico torna-o líquido em uma ampla faixa de temperatura. Pode-se considerá-lo como equivalente, em termos de propriedades, a um hipotético Teflon^R líquido.

Conseqüentemente, estes fluidos apresentam um desempenho excepcional como lubrificantes ou fluidos hidráulicos, sendo muitas vezes a solução de problemas tecnológicos difíceis, minimizando custos de manutenção e garantindo a integridade de maquinárias por tempo prolongado.

O PFPE substituirá, provavelmente, os fluidos derivados de hidrocarbonetos em todas as aplicações onde a estabilidade térmica e oxidativa, e a não inflamabilidade, forem requisitos fundamentais. São inúmeras suas aplicações nas indústrias química, eletrônica, eletro-mecânica e nuclear, e projeto aeroespacial. Seu processo de produção envolve diferentes etapas. A foto-polimerização do hexafluoropropileno (HFP), na presença de oxigênio, é uma das etapas deste processo.

A síntese do monômero hexafluoropropileno foi previamente estudada por este grupo de pesquisa [4], a partir da pirólise do tetrafluoroetileno (TFE) obtido por meio da pirólise do clorodifluorometano [5]. Atualmente os sistemas de pirólise e purificação de monômeros encontram-se operativos produzindo TFE e HFP.

Os primeiros ensaios da foto-polimerização do HFP foram publicados, previamente, por Lugão e colaboradores [6]. Neste trabalho apresenta-se um estudo da foto-polimerização do HFP visando a produção do perfluoropoliéster para ser testado em uma bomba de vácuo, fazendo a comparação do comportamento do PFPE nacional com o comercial.

METODOLOGIA

O processo de síntese do perfluoropoliéster pode ser descrito, simplificado, pela sequência das seguintes etapas:

- pirólise do clorodifluorometano (R-22) para produzir tetrafluoroetileno (TFE);
- purificação do TFE;
- pirólise do TFE para produzir hexafluoropropileno (HFP);
- purificação do HFP;
- foto-polimerização do HFP para produzir PFPE;
- fluoração do PFPE;
- destilação dos vários cortes;
- caracterização dos produtos finais.

Neste trabalho estudou-se a foto-polimerização do hexafluoropropileno utilizando o monômero sintetizado em nossos laboratórios. Após a síntese e purificação do HFP, este foi levado ao sistema de foto-polimerização (Figura 1) seguindo o procedimento experimental descrito por Sianesi e colaboradores [7] com algumas modificações.

De acordo com a Figura 1 o sistema de foto-polimerização consiste basicamente de: um reator de foto-polimerização com condensador de refluxo, lâmpada ultravioleta, colunas de neutralização e secagem, gasômetro e cilindro de armazenamento do monômero.

O reator de polimerização é de borossilicato com capacidade de 1,5L contendo quatro entradas: uma para a fonte de radiação ultravioleta e seu sistema de resfriamento, outra alcançando o fundo com borbulhador para oxigênio, outra para introdução do termopar de Alumel-Chromel pelo qual controla-se a temperatura de reação e por último, uma entrada para medir a pressão interna no reator. Ele possui duas saídas: uma alcançando o fundo para retirada dos produtos e outra para saída do oxigênio não reagido que novamente circula pelo sistema. Esta última saída está conectada a um condensador mantido a baixa temperatura (-70°C).

A função do condensador é impedir o escape de HFP não reagido e sub-produtos mais leves que possam ser arrastados pelo oxigênio. Estes gases condensam e retornam ao reator, permitindo somente a circulação do oxigênio que não é condensável a esta temperatura.

Logo após o condensador, encontram-se duas colunas de PVC contendo solução de hidróxido de potássio com a finalidade de neutralizar os eventuais gases que são arrastados pelo oxigênio e conseguem passar pelo condensador. Em seguida, temos duas colunas de lavagem, feitas de vidro, contendo ácido sulfúrico concentrado e uma de segurança. Estas colunas funcionam como

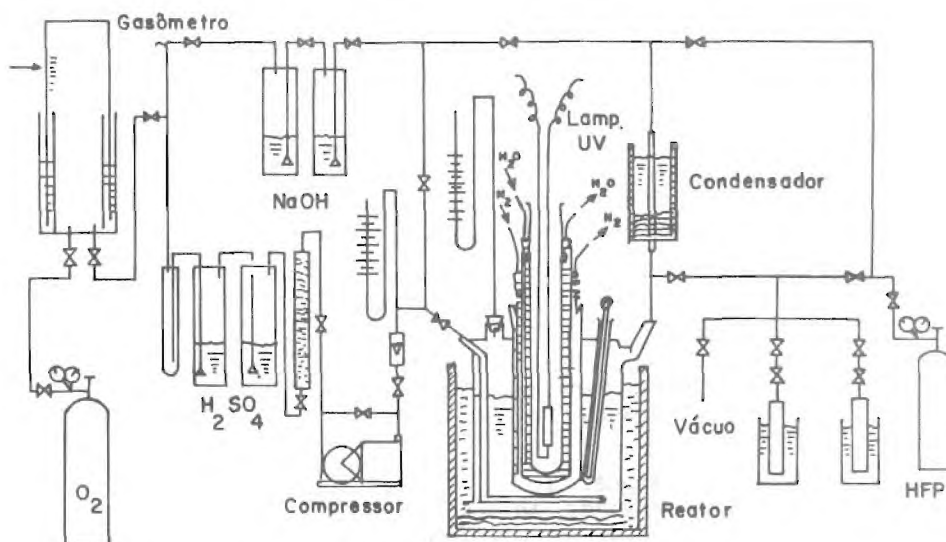


Figura 1. Sistema de Foto-Polimerização do HFP

secantes do oxigênio novo proveniente do gasômetro e que alimenta a linha de recirculação e do oxigênio que está sendo reciclado pelo sistema. Depois da coluna de secagem tem-se uma coluna de vidro contendo hidróxido de potássio sólido com a finalidade de neutralizar os vapores ácidos provenientes das colunas anteriores.

Após esta coluna tem-se um compressor de diafragma que tem a função de circular oxigênio pelo sistema, passando pelo reator continuamente. A vazão de oxigênio que circula pelo sistema (1482mL/min) é controlada por um rotâmetro localizado logo após o compressor.

O oxigênio é alimentado ao sistema desde um gasômetro feito de PVC com selo de água e com capacidade de 41,5L. O gasômetro é alimentado continuamente com oxigênio comum proveniente de um cilindro comercial da Oxigênio do Brasil.

O hexafluoropropileno é armazenado em um cilindro de aço inox com capacidade máxima de 2000g de monômero o qual é conectado a uma das entradas do reator.

Como fonte de radiação ultravioleta utiliza-se uma lâmpada de vapor de mercúrio de pressão média, da Hanau, tipo TQ-150. A lâmpada é resfriada por meio de um sistema de duas camisas de quartzo, onde na camisa interna circula água e na externa nitrogênio seco.

Para realizar a reação de foto-polimerização colocou-se o reator em um banho de refrigeração a -70°C .

Posteriormente, pesou-se cerca de 1100g do monômero hexafluoropropileno no cilindro de aço e realizou-se a transferência do HFP para o reator. Uma vez carregado o reator circulou-se oxigênio pelo sistema, borbulhando-o na solução de monômero. Em seguida, a lâmpada ultravioleta foi introduzida no poço de quartzo iniciando-se, assim, a reação de foto-polimerização.

Decorrido o tempo de polimerização programado, desligou-se a lâmpada UV, fechou-se a entrada e a saída de circulação de oxigênio do reator, abriu-se a linha que conecta o cilindro de aço que deve estar imerso num "dewar" contendo nitrogênio líquido e depois aqueceu-se gradativamente o corpo do reator até a temperatura ambiente. O excesso de HFP juntamente com alguns subprodutos foram transferidos para este cilindro. Depois o reator foi aquecido até aproximadamente 30°C para forçar a saída dos produtos voláteis dissolvidos no material formado.

O polímero de aspecto oleoso, que permaneceu no reator, foi transferido para um recipiente de plástico para utilização nas etapas subsequentes do processo.

O HFP que sobrou da polimerização foi misturado ao HFP novo e depois enviado ao reator para uma nova polimerização.

As primeiras polimerizações foram

realizadas seguindo esta metodologia. Posteriormente, visando uma maior produção, operou-se o sistema semi-continuamente. Após 22 horas de produção interrompeu-se a circulação do oxigênio pelo reator mediante um "by-pass", retirando o produto formado juntamente com HFP não reagido. Em seguida carregou-se o reator novamente com HFP e iniciou-se a reação reativando a circulação do oxigênio.

O perfluoropoliéster produzido foi separado do HFP por um sistema "flash" e o HFP recuperado foi novamente usado na foto-polimerização.

Foi realizada a análise infravermelho bem como a determinação da viscosidade, em um viscosímetro tipo "Oswald", do perfluopoliéster bruto obtido em ambos processos (batelada e semi-contínuo).

A mudança para um sistema semi-contínuo teve como objetivo aumentar a produção do perfluopoliéster, uma vez que se necessitava de 650mL do corte 6/06 para ser testado em uma bomba de vácuo. Para obter tal quantidade deste corte necessita-se produzir 6,5L do PFPE bruto. Esta quantidade elevada é necessária porque o rendimento da produção do corte 6/06 está abaixo de 20% na penúltima etapa do processo (destilação do PFPE).

Após a foto-polimerização fez-se a fluoração do óleo com a finalidade de eliminar os grupos ácidos formados durante esta fase. Posteriormente realizou-se a destilação do PFPE fluorado em vários cortes obtendo-se o corte 6/06, o qual foi testado em uma bomba de vácuo comparando o seu comportamento com o comercial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na foto-polimerização do HFP obteve-se uma mistura polimérica bastante viscosa, transparente e com forte cheiro ácido. Os espectros infravermelhos deste produto foram coincidentes em todos os casos estudados, sendo um deles apresentado na Figura 2, o

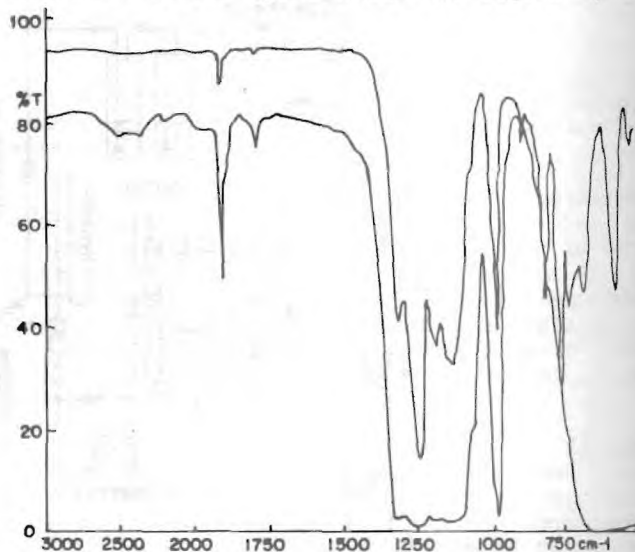


Fig.2 Espectro Infravermelho do PFPE Produzido no IPEN

qual é coincidente, também, com o do perfluoropoliéter obtido por Sianesi e colaboradores [7]. Tanto o PFPE nacional como o produzido por Sianesi mostraram bandas de absorções em $5,25\mu$ (1897cm^{-1}) e $5,6\mu$ (1781cm^{-1}), explicando o caráter ácido do produto. A banda de absorção em $5,25\mu$ é atribuída ao grupo fluorado ácido -COF e em $5,6\mu$ ao grupo carboxílico -COOH, provavelmente formado pela hidrólise do grupo -COF em contato com a umidade do ar.

A Tabela 1 apresenta os resultados da viscosidade do PFPE bruto obtidos em diferentes tempos de reação de foto-polimerização do HFP, já seja na produção por batelada ou semi-contínua.

Tabela 1. Resultados da Viscosidade do PFPE bruto após a foto-polimerização.

TEMPO DE REACAO h	VISCOSIDADE A 20°C cst	TIPO DE PRODUCAO
25	504	BATELADA
22	457	BATELADA
22	407	BATELADA
22	256	SEMI-CONTINUA
22	200	SEMI-CONTINUA

Observa-se que a viscosidade obtida no processo semi-contínuo é menor. Mesmo assim, após a fluoração e destilação do PFPE, obteve-se uma porcentagem baixa do corte 6/06.

Foram realizadas várias foto-polimerizações obtendo-se um total de 6,5L de PFPE bruto, que após a fluoração e destilação chegou-se a 650mL do corte 6/06. Esta quantidade corresponde à carga da bomba de vácuo, na qual o óleo obtido foi testado.

A Tabela 2 apresenta as pressões de vapor e viscosidades do PFPE nacional (produzido em nossos laboratórios) e do comercial, ao serem testados em uma bomba de vácuo.

Tabela 2. Comparação do Comportamento do uso do PFPE Nacional e Comercial.

TIPO PFPE CORTE 6/06	COMERCIAL	NACIONAL
VISCOSIDADE A 20°C cst	60	57
PRESSAO DE VAPOR mbar	$2,0 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-2}$
COMPATIBILIDADE COM UF ₆	boa	boa

Observa-se que em termos de viscosidade os óleos são semelhantes, havendo apenas uma pequena diferença na pressão de vapor. Esta diferença pode ser proveniente de uma distribuição maior de peso molecular do óleo nacional.

CONCLUSÕES

Com a utilização do sistema semi-contínuo foi possível obter uma quantidade bem maior de PFPE bruto em menos tempo, mas apesar da viscosidade ter sido menor, o rendimento do corte 6/06 continuou sendo abaixo de 20%. Este fato nos levou a estudar a degradação do PFPE bruto com o objetivo de aumentar o rendimento do corte 6/06. Tal estudo já foi iniciado por nosso grupo.

Ao comparar o PFPE nacional com o comercial, verifica-se que apesar da diferença observada na pressão de vapor, pode-se dizer que o produto nacional teve um bom desempenho, sendo compatível com o UF₆ presente no sistema de vácuo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à "Coordenadoria para Projetos Especiais" (COPESP) pelo apoio financeiro dado a este projeto de pesquisa e a colaboração do projetista Cláudio Botelho pela reprodução das figuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BANKS, R.E.; TATLOW J. C. Synthesis of C-F bonds: The pioneering years 1835-1940 J. Fluorine Chem., 33, pp. 93-97, (1986).
- [2] PIERCE, O.R. - Fluorine Compounds, Organic. In: KIRK, R. E.; OTHMER, D.F. Encyclopedia of chemical technology. 3 ed. New York, Wiley, 1980. V.10, p. 829.
- [3] CAPORICCIO, G. Perfluoropolyether fluids: properties and applications. J. Fluorine Chem. 33: 314-20, (1986).
- [4] LUGÃO, A.B.; ANDRADE E SILVA, L.G.; MOURA, E. A. B. & ITO, N.M. Perfluoropolyether production. II. Preliminary study of hexafluoropropylene synthesis by tetrafluoroethylene pyrolysis. In: Instituto de Macromoléculas. Polímeros: Proceedings do IV Seminário... realizado no Rio de Janeiro, 12-16 setembro, 1988, V.B., p. 344-352.
- [5] LUGÃO, A.B.; ANDRADE E SILVA, L.G.; MOURA, E.A.B. & ITO, N.M. Production of the perfluoropolyether. I. Optimization of the chorodifluoromethane pyrolysis reactor for the synthesis of the tetrafluoroethylene. In: Instituto de Macromoléculas. Polímeros: Proceedings do VI Seminário... realizado no Rio de Janeiro, 12-16 setembro, 1988. V.B. p. 338-343

- [6] LUGÃO, A.B.; ANDRADE E SILVA, L.G. & OIKAWA, H. Perfluoropolyether Production III. Hexafluoropropylene photo-oxidation and polymerization Proceedings do 4. Macromolecular Colloquium Freiburg - Porto Alegre, realizado em Gramado, 14-18 outubro, 1990, p. 91.
- [7] ESTADOS UNIDOS U.S. Patent 3,442,942 Fluorinated oxygen containing acyl fluorides. SIANESI, D.; PASETTI, A.; CORTI, C. Maio, 6, (1969).

SUMMARY

The process of perfluoropolyether production (PFPE) involves different steps. The hexafluoropropylene (HFP) photo-polymerization in presence of oxygen, is one of the steps of this process. This work presents a study of the HFP photo-polymerization with the aim of producing PFPE to be tested in a vacuum pump, doing the comparison of the behaviour of the national PFPE with the commercial. The monomer was utilized with 99% of purity and a quartz ultraviolet-ray lamp of the Hanau type TQ-150. The photo-polimerization was followed measuring the viscosity of the polymeric product and making infra-red analysis.