

EFEITO CATALÍTICO DE METAIS NA ESTABILIDADE TÉRMICA DO PERFLUOROPOLIÉTER

Lopérgolo, Lilian C.*; Alvim, Cláudia P.*;
Andrade e Silva, Leonardo G.**; Lugão, Ademar B.**

* COPESP - Coordenadoria para Projetos Especiais -SP
** IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -SP

SUMMARY

This work studies the catalytic effect of metals on thermal stability of perfluoropolyethers, Fomblin-Y. This was examined by thermogravimetric analysis. The inertness of perfluoropolyethers at temperatures higher than 300°C is strongly affected by presence of some metals. Also certain Al and Sn alloys cause fluid degradation at 250°C. Corrosion of the metal specimens and thermal degradation of the fluid are minimized in the absence of oxygen. Thus, degradation must involve an oxidized surface on the metals. By X-ray analysis the presence of Al_2O_3 and TiO_2 was found on the surface of some alloys of Al or Ti after thermal treatment.

INTRODUÇÃO

Os perfluoropoliéteres pertencem a uma nova classe de compostos com propriedades físicas e químicas excelentes, que os colocam como lubrificantes de alta potencialidade suportando árduas condições como reagentes químicos e oxidantes.

Estes fluidos possuem a estrutura de poliéteres. Eles são polímeros contendo uma cadeia linear na qual unidades perfluoroalquílicas são intercaladas por um átomo de oxigênio. A estrutura molecular contém somente átomos de carbono, flúor e oxigênio, dando-lhes propriedades peculiares, em particular, inércia química e alta estabilidade térmica. O Fomblin-Y tem uma larga distribuição de peso molecular e contém moléculas com pesos moleculares na faixa de 1.000 a 10.000. Os três tipos Y 6/06, 18/08 e 25/05 são frações com aumento de peso molecular obtidos por destilação a alto vácuo [1,2].

A densidade destes óleos é aproximadamente duas vezes a dos óleos minerais. As excelentes propriedades viscosimétricas são atribuídas a alta flexibilidade da cadeia polimérica devido as ligações carbono-oxigênio. A alta flexibilidade evita a cristalização e explica a baixa temperatura de transição vítrea. O estado líquido está presente em uma larga faixa de temperatura, o que é muito importante tecnologicamente. Os perfluoropoliéteres são insolúveis em muitos solventes orgânicos e inorgânicos, exceto tipos fluorados, por isso são usados para lubrificação na presença de gasolina ou derivados do petróleo e solventes comumente usados na indústria química [3].

Viola e colaboradores[4] verificaram que a estabilidade térmica dos perfluoropoliéteres é violentamente abalada na presença de superfícies metálicas. O processo de decomposição térmica compreende o aquecimento do perfluoropoliéter a temperaturas entre 150°C - 380°C na presença de catalisadores inorgânicos em quantidades correspondentes a 0,1% a 2% em peso de perfluoropoliéter.

Este trabalho tem por objetivos estudar o efeito catalítico de metais na estabilidade térmica do perfluoropoliéter, Fomblin Y, já que este é bastante utilizado na lubrificação de mídia magnética, e diminuir o peso molecular das frações mais pesadas do óleo através da degradação térmica na presença de catalisadores inorgânicos. Foram investigados os seguintes catalisadores: Al_2O_3 e SnO_2 . Os ensaios foram baseados em análises termogravimétricas e experiências de laboratório.

METODOLOGIA

Para o estudo da degradação térmica do perfluoropoliéter utilizou-se óleo Fomblin tipo Y 25/05 comercial da Companhia Montedison, com peso molecular na faixa de 3200. Os catalisadores estudados foram Al_2O_3 anidro da Merck e SnO_2 anidro produto da QM. Os catalisadores não sofreram tratamento prévio.

As medidas de viscosidades foram obtidas em viscosímetro tipo "Oswald". A média de peso molecular de cada tipo pode ser obtido da viscosidade à 20°C pela equação empírica:

$$\eta = 5,3 \times 10^{-7} \text{ PM}^{2,474} \quad [5]$$

onde: η = viscosidade à 20°C
PM = peso molecular

As curvas de análise térmica foram obtidas em uma analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu. Para os experimentos de laboratório foi utilizado o sistema de degradação à vácuo [6].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades Térmicas

Uma propriedade excepcional dos perfluoropoliéteres é a alta estabilidade térmica comparada com os perfluorocarbonos. Mesmo durante a degradação térmica eles não formam resíduos. O modelo termogravimétrico dinâmico do perfluoropoliéter comparado com o PTFE (Teflon) é dado na Figura 1. O comportamento em presença de oxigênio também é mostrado. A taxa de perda de peso sob atmosfera inerte e em oxigênio para o óleo de alto peso molecular, são dados na Tabela 1[7].

Nota-se na Figura 1 que a temperatura "onset" (temperatura de decomposição) dos fluídos Y em atmosfera inerte é de 300°C . Na ausência de metais, o mecanismo de degradação dos perfluoropoliéteres é do tipo radical livre. A ligação C-C na cadeia é quebrada uma a uma, todas as macromoléculas são decompostas com liberação de produtos gasosos como: C_3F_6 , CF_3COF e COF_2 e são formadas quantidades equimolares sob condições inertes. As propriedades físicas da parte não decomposta permanecem inalteradas. Os produtos gasosos da decomposição são tóxicos e corrosivos na presença de humidade[3,7].

Tabela 1. Taxa de decomposição do perfluoropoliéter Y em atmosfera inerte e em ar.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	% Perda de Peso em N_2	% Perda de Peso em Ar
210	—	—
220	—	—
230	—	0,25
240	0,50	0,70
250	0,60	0,90
260	0,85	1,36
270	0,95	1,50
280	1,04	1,75
290	2,87	3,34
300	3,26	5,36

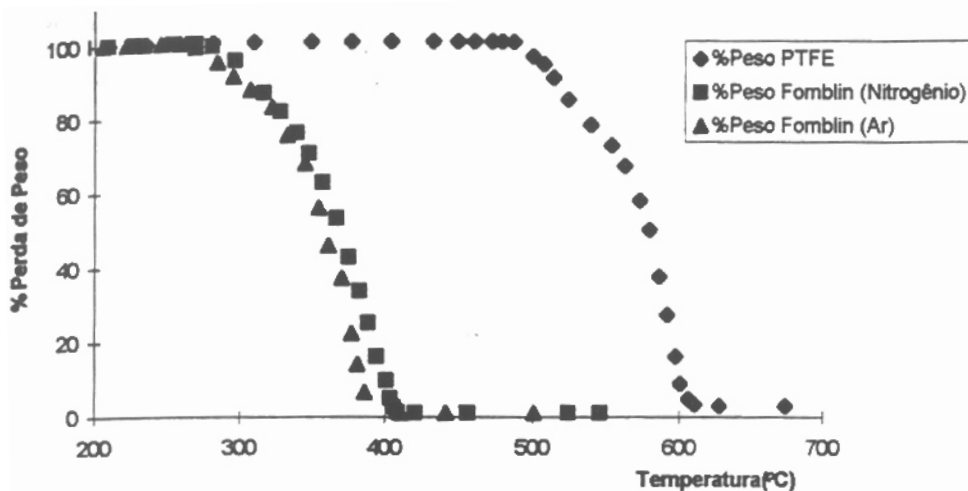


Figura 1. Comparação de Curvas Termogravimétricas; razão de aquecimento 3°C/min.

Compatibilidade dos Perfluoropoliéteres com Metais

A estabilidade térmica dos perfluoropoliéteres à temperaturas maiores que 300°C é fortemente afetada na presença de alguns metais. Certos metais como Al e Sn causam a degradação do óleo à 250°C. A degradação térmica na presença de metais foi minimizada na ausência de oxigênio. Então, a degradação deveria envolver uma superfície oxidada nos metais. Em análise de raio-X foi encontrado a presença de Al_2O_3 e SnO_2 na superfície de alguns metais de Al e Sn depois do tratamento térmico. O efeito de óxidos inorgânicos na degradação do perfluoropoliéter tipo Y é mostrado na Figura 2 [3,8].

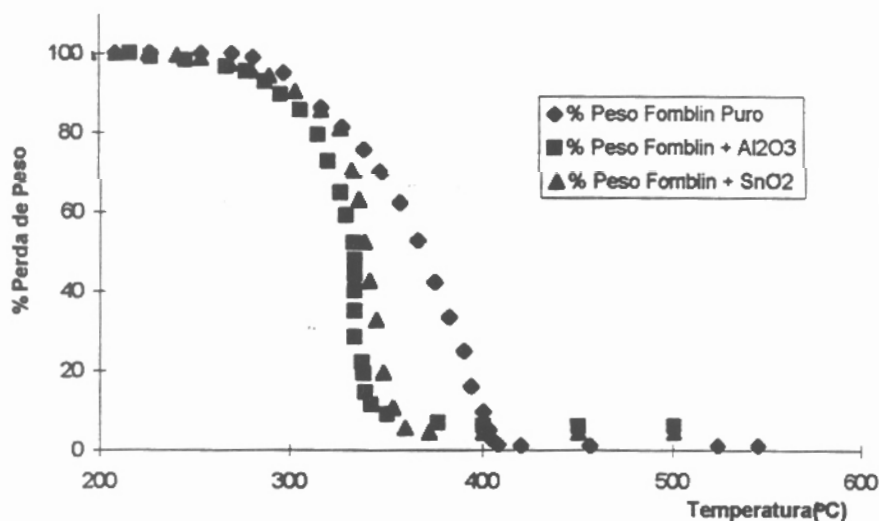


Figura 2. Efeito de óxidos na estabilidade do Fomblin-Y. Comparação de curvas termogravimétricas, razão 3°C/min.

Observa-se na Figura 2 que o óxido de alumínio degrada termicamente o Fomblin, mais rapidamente que o óxido de estanho. Ambos passam por um período de indução formando AlF_3 e SnF_2 , os quais serão responsáveis pela decomposição do óleo. O AlF_3 é um ácido de Lewis mais forte que o SnO_2 , por isso, degrada o óleo mais rapidamente [6,8].

CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos pode-se concluir que através de métodos termogravimétricos consegue-se exatamente a temperatura de decomposição do óleo Fomblin e uma segura avaliação da temperatura "onset" do Fomblin na presença de óxidos inorgânicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP), a equipe do Projeto Fomblin e a colaboração do químico Edson Gonçalves Moreira pela ajuda nas análises termogravimétricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Fomblin-Y Vac, **Fluorinated Fluids for Vacuum Industry**, Montedison Spa, Italy (1978).
- [2] Sianesi,D; Pasetti,A.; Fontanelli,R.; Bernardi,G.C.; Caporiccio,G. **Perfluoropolyethers by Photooxidation of Fluoroolefins**, *Chim. Ind.* 55 (1973) 208.
- [3] Sianesi,D.;Zamboni,V.; Fontanelli,R.; and Binaghi,M.; **Perfluoropolyethers: Their Physical Properties and Behaviour at High and Low Temperatures**, *Wear*, 18 (1971) 85-100.
- [4] Viola,G.; Marchionni,G.; Capoccio,G. **Process for Preparing Neutral and Functional Perfluoropolyethers with Controlled Molecular Weight**, Ausimont Spa Milan (Italy). *Foro Buonoparte*, 31 May, 23,1984 - 21051/52 A/84
- [5] Fomblin **Fluidos Fluorados** , Montedison Spa, Italy (1978).
- [6] Lopérgolo, L.C.; Alfaro, E.F.; Andrade e Silva, L.G.; Lugão, A.B. , **Degradação Térmica de Perfluoropoliéter Catalisada por Ácido de Lewis**, *Anais do Segundo Congresso de Polímeros - ABPOL* (1993)
- [7] Turi, E.A. , **Thermal Characterization of Polymeric Material**, Academic Press (1981).
- [8] Kasai, Paul H.; Tang, T. Wing; Wheeler, Patrick , **Degradation of Perfluoropolyethers Catalyzed by Aluminum Oxide**. *Applied Surface Science* 51 (1991) 201-211- North Holland.