

Determinação da Distribuição do Peso Molecular do Perfluoropoliéter Através da Destilação Fracionada em Alto Vácuo

Flavia Martellini e Selma Matheus Loureiro Guedes*

Resumo: A distribuição do peso molecular de 3 tipos de FOMBLIN Y-VAC comerciais foi determinada em função do peso molecular de cada fração destilada, em alto vácuo. A relação entre viscosidade e peso molecular utilizada foi $\eta = 5,3 \times 10^{-7} \text{ Mr}^{2,474}$. O peso molecular médio de cada tipo de óleo comercial coincide com o valor obtido pelo fabricante. A variação de peso molecular para cada tipo de óleo está de acordo com a literatura. O sistema de destilação fracionada, em alto vácuo, montado segundo a norma ASTM D-1160, apresentou um excelente desempenho na separação de frações do FOMBLIN Y-VAC. O método de destilação fracionada em alto vácuo, foi adequado para determinar a distribuição do peso molecular de perfluoropoliéteres, como também separar em cortes de interesse, conforme a faixa de peso molecular.

Palavras-Chaves: Perfluoropoliéter, distribuição do peso molecular, destilação fracionada em alto vácuo, viscosidade.

INTRODUÇÃO

Os perfluoropoliéteres (PFPE) foram sintetizados pela primeira vez nos anos 60 pela Montedison através da fotooxidação do hexafluoropropeno [1].

O PFPE é um polímero líquido linear perfluorado, $\text{CF}_3[(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_m(\text{OCF}_2)_n]\text{OCF}_3$, cujo nome comercial é FOMBLIN. Ligações químicas covalentes fortes (C-O, C-F, C-C), ausência de átomos de hidrogênio e o caráter neutro dos grupos funcionais conferem uma excepcional estabilidade térmica e química, alta resistividade elétrica e não toxicidade [2,3]. A presença de átomos de oxigênio na cadeia carbônica, o torna líquido em ampla faixa de temperatura (-120 a 250°C). Conseqüentemente, o PFPE apresenta um

desempenho excepcional como lubrificante, fluido hidráulico e isolante elétrico [4,5].

O uso do PFPE como lubrificante em sistemas de alto vácuo foi proposto, pela primeira vez por Baker et alii., no início dos anos 70 [6,7,8]. Embora o peso molecular e a razão m/n entre as unidades OC_3F_6 e OCF_2 podem ser controlados pelas condições de síntese, a utilização do PFPE nas várias aplicações da tecnologia de vácuo, só ocorreu após a obtenção de frações de PFPE com uma distribuição de peso molecular restrita. As propriedades físico-químicas dependem, também, da faixa de peso molecular [9]. A destilação fracionada do PFPE bruto, em alto vácuo, permite a obtenção dessas frações com faixas de peso molecular restritas e crescentes [10].

Flavia Martellini e Selma Matheus Loureiro Guedes* — Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP-Travessa R, 400 - Cidade Universitária - CEP 05508-900 - São Paulo - Brasil (mandar correspondência para*)

O IPEN desenvolveu a síntese do PFPE, pelo método da fotooxidação do hexafluoropreno [11], com o objetivo de substituir o óleo comercial da Montefluos, FOMBLIN Y-VAC, utilizado como lubrificante em sistemas de vácuo.

Este trabalho consistiu em montar um sistema de destilação em alto vácuo, eficiente no fracionamento do FOMBLIN Y-VAC, que permitisse determinar a distribuição dos pesos moleculares de três tipos de PFPE comerciais, 25/5, 18/8 e 06/6, com o objetivo de fracionar adequadamente o PFPE bruto sintetizado no IPEN.

PARTE EXPERIMENTAL

A destilação fracionada, em alto vácuo, de cada um dos três tipos de FOMBLIN Y-VAC (25/5, 18/8 e 06/6), foi realizada em um intervalo de pressão de 10^{-1} a 10^{-2} mm Hg em um sistema que consiste basicamente de (Figura 1):

1. Sistema de destilação de vidro pyrex (norma ASTM D-1160), contendo um balão de 500 ml de capacidade, um condensador refrigerado a água e 5 coletores de 50 ml de capacidade individual.

2. Sistema de alto vácuo que consiste de uma linha de alto vácuo conectada a uma bomba mecânica de duplo estágio, que atinge a pressão mínima de 1×10^{-9} mm Hg. Um manômetro McLeod foi utilizado para medir as pressões durante a destilação.

3. Sistema de aquecimento que consiste de um forno contendo resistências. A temperatura é ajustada por um controlador tiristorizado.

4. Sistema de detecção de temperatura com três termopares, tipo K, acoplados a um registrador de três canais marca YEM modelo 3066. Os três termopares foram instalados de forma a medir a temperatura do sistema de aquecimento, do óleo a ser destilado e a de destilação (topo da coluna de destilação). A temperatura do sistema de aquecimento e a pressão da linha de alto vácuo são fatores de

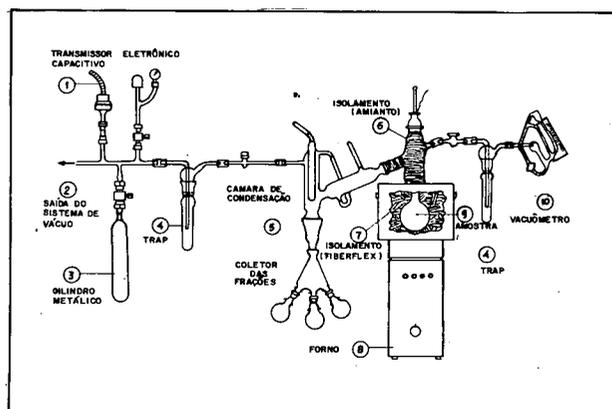


Fig. 1 - Sistema de destilação fracionada em alto vácuo.

terminantes das condições de operação, como também indicadores de segurança do sistema. A temperatura do óleo informa a variação da quantidade de calor fornecido pelo sistema de aquecimento, permitindo determinar a velocidade de aquecimento.

A viscosidade cinemática de cada fração de óleo comercial destilada foi medida, em cSt, com um viscosímetro padrão de Ostwald.

A distribuição de pesos moleculares de cada tipo de óleo comercial, foi determinada a partir da curva viscosidade x volume fracional, utilizando-se uma função logística.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Destilação Fracionada

Os três tipos de óleo comercial FOMBLIN Y-VAC 25/5, 18/8 e 06/6, foram destilados separadamente, no sistema esquematizado na Figura 1, conforme ASTM D-1160. Os parâmetros de destilação estão apresentados na Tabela 1. Frações de 15 a 25 ml de destilado foram recolhidas para determinar o peso molecular através das medidas de viscosidade.

TABELA 1

PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DE DESTILAÇÃO DO FOMBLIN Y-VAC

Parâmetros	Tipos de FOMBLIN Y-VAC		
	25/5	18/8	06/6
Tempo de Destilação (h)	22	12	25
Números de Cortes	13	09	11
Volume Médio da Fração (ml)	20	25	15
Volume da Amostra (ml)	280	240	205
Intervalo de Temperatura (°C)	120-250 (190-290)*	130-210 (200-230)*	110-170 (130-210)*
Intervalo de pressão (mm Hg)	10^{-1} - 10^{-2} (0,3-0,4)*	10^{-1} - 10^{-2} (0,2)*	10^{-1} - 10^{-2} (0,3-0,4)*
Velocidade de Aquecimento (°C/h)	15,6	20	9,5
Velocidade de Destilação	13	20	8,5

*Valores da literatura (12,13)

Na destilação fracionada em alto vácuo a pressão e a velocidade de aquecimento definem as condições de destilação. A pressão da linha de alto vácuo foi de 1×10^{-9} mm Hg, mas o intervalo de pressão durante a destilação variou entre 10^{-1} e 10^{-2} mm Hg.

As velocidades de aquecimento foram de 15,6°C/h, 20°C/h e 9,5°C/h para 06/6, 18/8 e 25/5 respectivamente (Figura 2). O óleo 06/6 foi destilado em um tempo maior, de 25 horas, embora o volume da amostra foi menor, de 205 ml e, 240 ml do óleo 18/8 foi destilado em apenas 12 horas (figura 3).

As temperaturas iniciais e finais de destilação foram sempre menores que as obtidas pela Montedison (Tabela

1), porque a pressão da linha de alto vácuo foi menor.

Embora esses três tipos de óleos comerciais foram destilados em diferentes velocidade (Figura 3), mas constantes, observa-se que para destilar 1 ml de óleo é necessário aumentar de 1°C a temperatura de aquecimento. É interessante notar que esta relação não depende do intervalo de temperatura de destilação e nem do tipo do óleo.

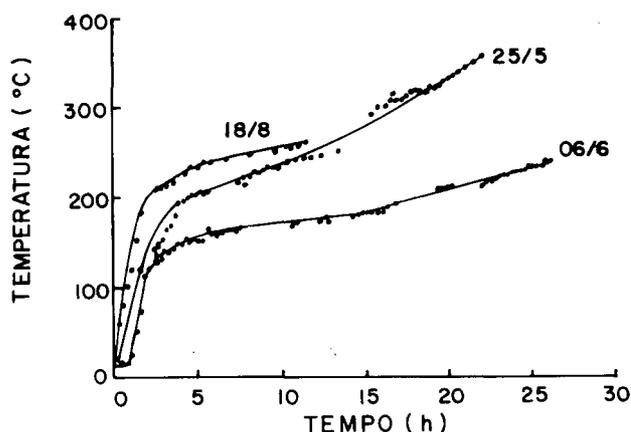


Fig. 2 - Velocidade de aquecimento de óleos comerciais FOMBLIN Y-VAC na destilação fracionada de alto vácuo.

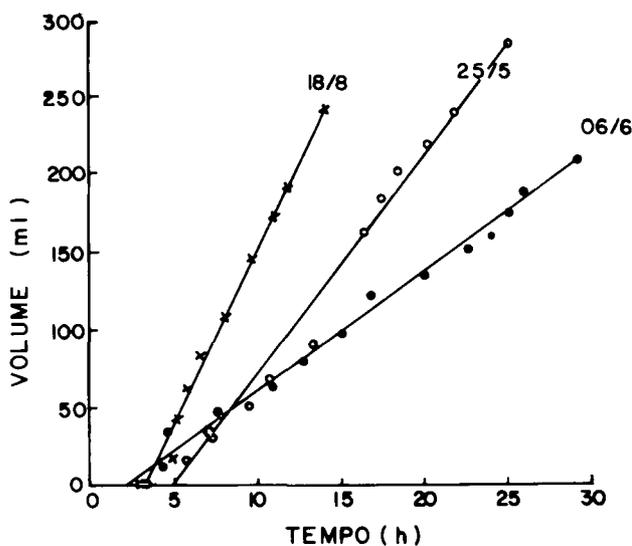


Fig. 3 - Velocidade de destilação dos óleos comerciais FOMBLIN Y-VAC

O arranjo experimental utilizado apresentou um bom desempenho, a nível de laboratório, na destilação fracionada dos óleos comerciais FOMBLIN Y-VAC 06/6, 18/8 e 25/5. O intervalo de pressão durante a destilação foi de 10^1 a 10^2 mm Hg. A variação de velocidade de aquecimento foi de 10-20 °C/h, causando um intervalo de velocidade de destilação de 10-20 ml/h.

Determinação do Peso Molecular

O PFPE bruto apresenta uma larga distribuição de peso molecular (1.000-10.000), mas frações com peso molecular restrito e crescente, portanto com propriedades controladas, podem ser obtidas por destilação fracionada em alto vácuo.

A viscosidade cinemática de cada fração destilada foi medida, a 20°C, com um viscosímetro capilar padrão tipo Ostwald. A relação viscosidade (η) e peso molecular numérico médio (M_n) utilizado foi [5]:

$$\eta_{20^\circ\text{C}} = 5,3 \times 10^{-7} M_n^{2,474} \quad (1)$$

Algumas considerações são necessárias para justificar o uso da equação (1). Tem-se conhecimento que a viscosidade, de polímeros no estado viscoso, obtida em temperatura constante, é expressa pela seguinte equação:

$$\eta = K M^\alpha \quad (2)$$

onde η é a viscosidade, M é o peso molecular médio, K é uma constante que depende do polímero e o expoente α caracteriza a dependência da viscosidade com o peso molecular médio

Em polímeros líquidos, como o PFPE, o entrelaçamento molecular e o efeito da ramificação fazem com que uma molécula arraste a outra e, conseqüentemente, a dependência da viscosidade com o peso molecular é alterada [14], a partir do peso molecular crítico, M_c . Abaixo do M_c as moléculas se movimentam livremente.

Ouano et alli. [15] comunicam o $M_c = 3.000$ para Krytox, que é uma classe de lubrificantes muito semelhante ao FOMBLIN Y-VAC. O peso molecular foi determinado por cromatografia por permeação de gel. Cantow et alli. [16] estimaram, teoricamente, $M_c = 75.000$, utilizando a constante K da equação Mark-Houwink-Staudinger-Sakurada (MHSS). Marchioni et alli. [3] estimam $M_c = 5.000-6.000$, para o FOMBLIN, a partir de temperaturas de transição vítrea utilizando a equação de Williams-Landel e Ferry, que relaciona viscosidade com volume livre. Sugerem, também, definir M_n experimentalmente, mas, não se dispõe de PFPE de altíssimo peso molecular.

Caporiccio et al. [5] determinaram experimentalmente a relação entre viscosidade e peso molecular do FOMBLIN Y-VAC. A viscosidade cinemática foi medida a 20°C, em cSt, o peso molecular médio foi determinado através da

pressão de vapor osmótica. A curva $\log M_c \times \log$ viscosidade apresenta uma única inclinação mostrando, experimentalmente, que o $M_c > 10.000$.

Desta forma, as viscosidades cinemáticas, a 20°C, foram medidas em cada fração destilada, e o peso molecular correspondente, foi calculado segundo a equação (1) (Figura 4).

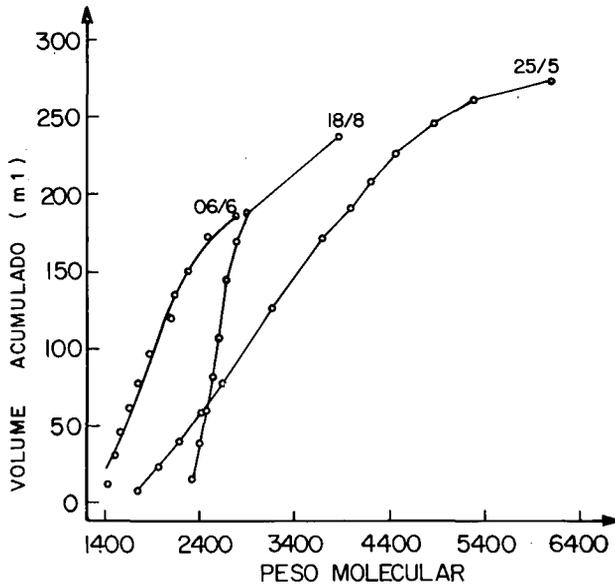


Fig. 4 - Peso Molecular das Frações Destiladas de cada tipo de FOMBLIN Y-VAC

Distribuição do Peso Molecular.

Curvas de volume destilado x peso molecular para os três tipos de óleo comercial (Figura 4), são semelhantes as das funções de "probito" e "logito" [17].

As curvas da Figura 4 foram ajustadas com a função logística (Equação 3), onde a e b representam os valores assintóticos superior e inferior, respectivamente, c é o valor de X quando $y(c) = (a+b)/2$, d é um termo exponencial.

$$y(X) = \frac{a-b}{[1+(X/c)^d]} + b \quad (3)$$

Empregando-se esta função como modelo analítico da distribuição de pesos moleculares, os parâmetros algébricos

tem os seguintes significados: a representa a quantidade total de óleo utilizado em cada experimento, c é o peso molecular médio do óleo e o parâmetro d está associado ao grau de distribuição do peso molecular. O parâmetro b é igual a zero porque a relação é entre peso molecular e volume fracional destilado. Portanto $a = 100\%$, $b = 0$, $c = M_{50}$, X = peso molecular de cada fração e a equação 3 pode ser reescrita assim:

$$D(M) = \frac{V_T}{[1+(M/M_{50})^d]} \quad (4)$$

onde D(M) é a função de distribuição do peso molecular, V_T é o volume total do óleo destilado ou frequência 100%. Derivando-se a equação 4, tem-se:

$$\left(\frac{dy}{dm}\right) = \frac{dM^{d-1}}{a(M_{50})^d} y^2 \quad (5)$$

A equação 5 é a função derivada, que mostra a distribuição de peso molecular, para cada tipo de FOMBLIN Y-VAC (Figura 5), obtida a partir dos pesos moleculares de cada fração destilada.

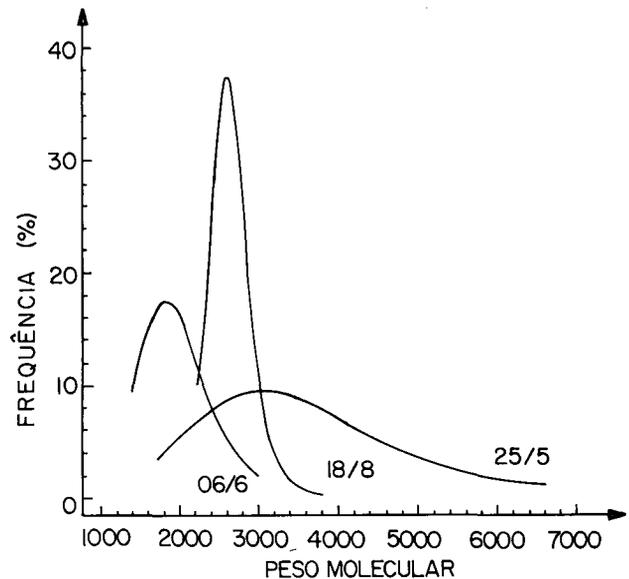


Fig. 5 - Distribuição dos pesos Moleculares dos 3 tipos de FOMBLIN Y-VAC

Pode-se observar que os tipos 06/6 e o 18/8 apresentam variações mais restritas de peso molecular, enquanto que o 25/5 apresenta uma faixa mais ampla, abrangendo também a faixa de peso molecular dos outros dois tipos. Por isso, apresentam propriedades diferentes e, conseqüentemente, aplicações diferentes. Por exemplo, o tipo 06/6 é utilizado, preferencialmente, em bombas turbomoleculares; o tipo 18/8 em bombas de difusão para alto vácuo e o tipo 25/5 em bombas mecânicas para vácuo [12].

As variações de peso molecular e o peso molecular médio para cada tipo de óleo comercial, obtidas com o sistema esquematizado da Figura 1, são comparados com outros valores da literatura (Tabela 2).

TABELA 2

COMPARAÇÃO DOS PESOS MOLECULARES
OBTIDOS COM OS DA LITERATURA

Fomblin Y-VAC	Peso Molecular		Faixa de Peso Molecular	
	Destilação Fracionada	Fabricante ⁽¹³⁾	Destilação Fracionada	Pressão de Vapor Osmótica ⁽⁵⁾
25/9	—	—	—	2750-4000
25/5	3450	3400	1800-6200	—
18/8	2620	2700	2350-3800	2350-3150
06/6	1920	1920	1450-2800	1500-2350

As faixas de peso molecular dos três óleos destilados ($M_{06/6} = 1450-2800$, $M_{18/8} = 2350-3800$ e $M_{25/5} = 1800-6200$) estão de acordo com os valores da literatura ($M_{06/6} = 1500-2350$, $M_{18/8} = 2350-3150$ e $M_{25/9} = 2750-4000$).

Os pesos moleculares médios coincidem com os resultados obtidos pelo fabricante: $M_{06/6} = 1920$, $M_{18/8} = 2620$ e $M_{25/5} = 3450$.

O sistema de destilação a alto vácuo, apresentou um excelente desempenho na determinação da distribuição do peso molecular do PFPE comercial. O método de destilação fracionada em alto vácuo, pode ser utilizado na determinação da distribuição do peso molecular, como também para separar os cortes de interesse do PFPE sintetizado no IPEN.

CONCLUSÃO

O sistema de destilação, montado segundo a norma ASTM D-1160, apresentou um excelente desempenho, a nível de laboratório, na destilação fracionada do FOMBLIN Y-VAC.

O peso molecular de cada fração foi obtido a partir de medidas de viscosidade, segundo a seguinte $\eta = 5,3 \times 10^{-7} M_n^{2,474}$.

A distribuição do peso molecular para cada óleo comercial foi obtida através do ajuste da curva peso molecular x volume destilado, com uma função logística.

Os valores dos pesos moleculares médios coincidem com os valores do fabricante. As faixas de peso molecular, dos três tipos de óleo comercial, estão de acordo com os valores da literatura.

O método de destilação fracionada em alto vácuo é adequado para determinar a distribuição do peso molecular, como também para separar cortes de interesse do PFPE sintetizado no IPEN.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio dado pela COPESP, para a realização desta pesquisa e a orientação do Dr. Carlos Henrique de Mesquita, com relação ao desenvolvimento matemático da função distribuição do peso molecular.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SIANESI, D.; PASETTI, A.; CORTI, C., British Patent 1104482, (1968).
- 2 - SIANESI, D., Am. Chem. Soc. Polym. Prep., 12, 411-419, (1971).
- 3 - MARCHIONNI, G.; AJROLDI, G.; PEZZIN, G., Eur. Polym. J., 24(12), 1211-1216, (1988).
- 4 - CAPORICCIO, G., J. Fluorine Chem., 33, 314-320, (1986).
- 5 - CAPORICCIO, G.; CORTI, C.; SOLDINI, S.; CARNISELLI, G., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Div., 21, 515-519, (1982).
- 6 - BAKER, M. A.; HOLLAND, L.; LAURENSEN, L., Vacuum, 21, 479, (1971).
- 7 - HOLLAND, L.; LAURENSEN, L.; HURLEY, R. E.; WILLIAMS, K., Nucl. Instrum. Meth., 3, 555, (1973).
- 8 - LAURENSEN, L.; DENNIS, N.T.M.; NEWTON, J., Vacuum, 29, (11/12), 433-437, (1979).
- 9 - CAPORICCIO, G.; STEENROD, R.A.; LAURENSEN, L., J. Vac. Sci. Technol., 15, 775, (1978).
- 10 - SIANESI, D., Chim. Ind. (Milan), 50 (2), 206-214, (1968).
- 11 - LUGÃO, A.B.; SILVA, L.G.A.; OIKAWA, H., 4^o Macromol. Colloq. Friburg-Porto Alegre, nov/1990, Gramado, Resumo em Anais.
- 12 - FOMBLIN-Y-VAC, "Fluorinated Fluids for Vacuum Industry" — Montedison Spa., Italy, (1978).
- 13 - FOMBLIN, "Fluidos Fluorados", Montedison Spa., Itália (1978).
- 14 - HIEMENENZ, P.C., "Polymer Chemistry", Marcel Dekker Inc., New York, (1984).
- 15 - OUANO, A.C.; APPELT, B., Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc., 46, 230-236, (1981).
- 16 - CANTOW, M.J.R. et alii., Makromol. Chem., 187, 2475-2481 (1986).
- 17 - BLISS, C. I. et alii, "The Statistics of Biossey", Academic Press Inc., New York (1952).

Recebido em 28 de julho de 1992

Aprovado em 30 de novembro de 1992.