

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**RECUBRIMIENTOS DE TEFLON EN LA
INDUSTRIA QUIMICA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A

JAIME

VITE

TORRES

México, D. F.

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A MIS PADRES:

LIC. NEFTALI VITE TERAN

Ma. COMCEPCION TORRES ARELLANO

A estos dos seres que me han dado todo su amor y comprensión, a ellos, quienes con palabras aunadas a los hechos han alentado mi vida.

Gracias por su amor, por su cariño, por su - -
aliento, por su apoyo total. Gracias por todo
lo que ellos significan para mi.

AGRADECIMIENTO.

Quiero hacer patente el más profundo agradecimiento al Dr. Angel Guzman, por la supervisión de esta tesis, así como de sus valiosos consejos que me han sido de gran utilidad.

A MIS HERMANOS:

NEFTALI
MARCO TULIO
LUDMITA
MANUEL
ARIEL
URIEL.

A MIS SOBRINOS:

LUMITA
TALINCITO
ATZIRITA.

A MIS AMIGOS Y COMPAÑEROS, POR SU SOLIDARIDAD EN MOMENTOS DIFI-
CILES, Y POR SU COMPAÑIA EN LAS OCASIONES FELICES.

A LA REVOLUCION DEL EJERCITO SAN
DINISTA DE LIBERACION NACIONAL,-
DEL PUEBLO HERMANO DE NICARAGUA.

A MEXICO.

A LA FACULTAD DE CIENCIAS
QUIMICAS.

ANEXO II

PAGINA I

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TITULO DEL TEMA: Recubrimientos de reflón en la industria Química.
mica.

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: Jaime Vite Torres

CARRERA Químico

AÑO: 1979.

Presidente Julio Teran Zavaleta

Vocal Angel Guzmán Sánchez

Secretario Héctor Sobol Zaslav

Jurado Asignado 1er. Suplente Fernando Iturbe Hermann

según 20. Suplente Rolando Barrón Ruiz

el tema.

Sitio donde se desarrolló el tema _____

Nombre Completo y firma del sustentante: Jaime Vite Torres

Nombre completo y firma del asesor del tema: Angel Guzmán Sánchez

Nombre completo y firma del supervisor técnico _____
(si lo hay)

I N T R O D U C C I O N

La primera noticia que se tiene sobre la preparación del tetrafluoruro etileno, data de 1932, cuando El Doctor Harold Simons Booth y colaboradores unieron etileno con fluoruro de la plata a 220 grados durante cuatro horas y publicaron sus resultados en el Journal of the American Chemical Society (1).

Posteriormente los doctores Brode, Locke y Henne (2) en 1934 volvieron a estudiar el tetrafluoruro etileno, el estudio se complementó en 1938, cuando el doctor Plunkett (3) encontró, que el tetrafluoruro etileno que estaba usando en su trabajo sobre este material era refrigerantes se había polimerizado espontáneamente dando un nuevo material, una especie de polvo sedoso blanco. Este descubrimiento, condujo a una investigación extensiva y finalmente a la comercialización del Teflón.

Fué hasta el año de 1947, cuando el Ing. Park J.D. (4) y colaboradores hicieron una publicación en la Revista Industrial and Engineering Chemistry, a cerca de la fabricación Industrial de este material. A partir de este año el polotetrafluoruro etileno mejor conocido que como Teflón ha tenido muchos usos, como protector de electrodos, reactores, metales etc., de la manera que el fin de los usos del Teflón esta lejos de verse aún.

PARTE TEORICA.

PLAN DE ELABORACION DE LA PARTE TEORICA.

- 1.- Aspectos generales de lo que es químicamente un polímero.
- 2.- Breve análisis de los derivados fluorados más importante.
- 3.- Preparación del tetrafluoruro etileno y polimerización del mismo.
- 4.- Importancia de la corrosión, así como las pérdidas que causas.

GENERALIDADES Y DEFINICIONES DE LO QUE ES QUIMICAMENTE UN POLÍMERO.

Las sustancias formadas por la repetición de unidades individuales se les llama polímeros (del Griego-muchas partes). La sustancia, que constituye la unidad fundamental de un polímero, recibe el nombre de monómero. Las moléculas, compuestas de cuando menos dos unidades monoméricas (5) diferentes se llaman copolímeros. Cuando se conoce el número de unidades de un polímero y éste, es pequeño, se puede usar el prefijo griego que indica, el número de unidades (dímero, trímero etc.) cuando el número de unidades es grande (más de cuatro o cinco) y no se puede determinar exactamente, resulta inapropiado usar prefijos. - Cuando la polimerización es de tal magnitud que los pesos moleculares llegan a ser de cientos de miles al producto se le llama alto polímero y a sus partículas constitutivas se les llama macromoléculas.

PRODUCCION DE POLIMEROS.

En la actualidad se conocen dos métodos de producción de polímeros:

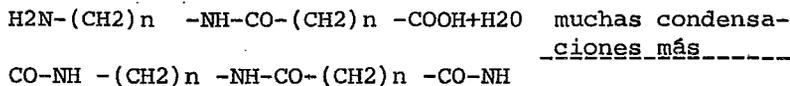
Los polímeros de adición o polímero (a) y los polímeros de condensación o polímero (c).

PRODUCCION DE ALTOS POLIMEROS SINTETICOS: Polimerización por condensación.

La síntesis controlada de altos polímeros, por métodos de condensación, alcanzó un alto grado de prosperidad industrial en la década de 1930, debido en gran parte al trabajo de Wallace H. Carothers.

Un polímero por condensación, debe prepararse a partir de monómeros que contengan más de un grupo funcional, para que las reacciones intermoleculares ocurran en forma continua. Carothers, logró producir polímeros por condensación calentando las sales de diaminas con ácidos dicarboxílicos a 200-250 grados, con eliminación de agua.

$H_2N-(CH_2)_n-NH-CO-(CH_2)_n-COOH+H_2O$ La reacción se efectúa mediante intermediarios salinos.



En el caso de polimerización por adición es necesario que el aducto (Producto de Adición) de los dos monómeros sea capaz de intervenir en otra reacción de adición, para que el proceso continúe hasta formar una macromolécula. Si no fuese así, la adición se suspendería después de la primera etapa. Este es el tipo de determinación que ocurre al bromar al etileno; el producto está saturado y carece de capacidad para adicionarse nuevamente; es decir para formar cadenas más largas, se sabe que la polimerización por adición sigue un curso que implica la

formación inicial de una especie reactiva que puede componerse de radicales o iones, seguida de la adición de esta especie reactiva a otra molécula, con regeneración de la parte reactiva, en esta forma, las reacciones de adición pueden ocurrir en forma continua. Los primeros estudios de este tipo fueron realizados por Hermann. Staudinger en la década de 1920.

La polimerización por adición implica reacciones de iniciación y de propagación, así como también de terminación de la adición; por unión a las especies reactivas. Con respecto a esta adición de radicales libres, podemos representar estos tres tipos de reacción como: (a) Iniciación por polimerización por adición.:

descomposición

2 R'

a) iniciador o catalizador

radical.

R: M Adición monómero

M,
Radical.

b) Propagación.

M, +M Propagación

M2
Radical dímero.

M2 +M _____

M3 Radical trímero.

etc. _____

M:
Radical polímero.

Si la velocidad de terminación, de la reacción, es mayor que la velocidad de iniciación, el proceso se hace lento y la polimerización, llega a cesar. Si la velocidad de inicia-

ción es la mayor de las dos, el proceso total puede progresar demasiado y formar productos poco deseables. Para la mejor regulación de la velocidad de polimerización, el iniciador, (catalizador) se añade de tal manera que se mantenga una concentración constante de radicales produciéndolos tan rápidamente, como se consuman.

PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS.

Las sustancias poliméricas, exhiben una gran variedad de propiedades físicas y químicas, esto resulta lógico, en vista del gran número de posibilidades de composición macromolecular y de distribuciones. Esta versatilidad, en las macromoléculas, permite la existencia de materiales, fibroso, adhesivos, plásticos, películas, espumas y similares al hule, de gran utilidad en la vida moderna.

Para poder establecer generalizaciones, con respecto a la relación de propiedades antes mencionadas y constitución, tenemos que tomar en cuenta la unidad monomérica, que es en sí misma, un factor muy importante, que determina las propiedades. Las diferencias de estabilidad térmica y de resistencia mecánica, de diversos polímeros, están relacionados, en parte a las diferencias de enlazamiento y a la estructura del monómero. Una buena parte de la reactividad química del polímero, se debe a la reactividad de sus componentes moleculares, por ejemplo el -

hule natural se deteriora, cuando el Ozono ataca a las dobles ligaduras de la cadena polimérica, una cadena saturada, tal como el polietileno resiste este tipo de ataque. Los polímeros celulósicos, pueden hacer reaccionar sus grupos oxhidrilo libres, con una gran variedad de reactivos, la cual hace posible modificar provechosamente sus propiedades.

Las propiedades de un polímero, también dependen de la forma estérica de sus macromoléculas. Además, con respecto a este punto existe la posibilidad de producir variaciones sin necesidad de alterar los grupos químicos funcionales.

La estereorregularidad (distribución ordenada en el espacio) también facilita la cristalinidad.

Los cambios en distribución molecular, producidos por la elevación de la temperatura, van acompañados, de variaciones en las propiedades.

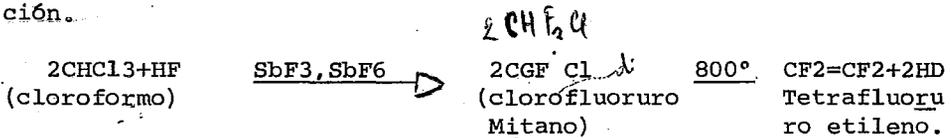
En esta forma el calentamiento de un polímero, de baja cristalinidad puede producir, una sucesión de estados, desde el rígido-vitrio, hasta el líquido viscoso, pasando por una condición semiflexible, similar a la del hule y por un estado sólido altamente elástico. La deformación mecánica también, afecta las propiedades del polímero. El ejemplo más sorprendente es quizá el estiramiento del hule. Cuando no hay elongación, las moléculas se mueven desordenadamente; este movimiento se restringe al estirarlo, la entropía se reduce y las moléculas asu-

men una distribución lineal cristalina. El subsiguiente desprendimiento de energía, es muy conocido, para todo aquel que haya estirado una banda de hule y, llevándoselo inmediatamente a los labios, haya sentido el inesperado calor.

(DERIVADOS FLUORADOS MAS IMPORTANTES).

Entre los derivados fluorados más importantes comercialmente, se encuentran los Halogenuros mixtos, llamados freones, que se usan como propulsores en aerosoles (6), agentes insuflantes en plásticos espumosos y como refrigerantes, no son inflamables ni corrosivos; los siguientes ejemplos son los más comunes CCl_2F_2 ; CClF_2 ; CHClF_2 .

Ahora bien el tetrafluoruro etileno base de esta tesis, se polimeriza en presencia de un peroxido, dando un polímero (Teflón) que es resistente al calor y a la corrosión química aunque el precio del teflón es más alto que el del polietileno sus propiedades especiales justifican su uso en donde es importante una gran estabilidad. El monómero que es un gas se prepara a partir del cloroformo como se indica en la siguiente reacción.



Otra manera de obtener el tetrafluoruro de etileno es a partir del CHClF_2 (Difluoruro Cloro Metano)

2CHClF₂ 500-1000°CF₂=CF₂ + 2H₂^{cl}

El C₂F₄ puede obtenerse, también "condensado" radicales CF₂ formados a temperaturas mayores de 1500 grados por acción del carbono sobre cualquier compuesto que provea fluor. El tetrafluoruro etileno, que hierve -76.6 grados, puede ser polimerizado, térmicamente o en emulsiones acuosa por acción del oxígeno o (peróxidos). Un método conveniente para la obtención del C₂F₄ en el Laboratorio consiste en la ruptura (Cracking) del polímero (7).

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DEL TEFLON.

| Propiedad | Unidades | Grado Optimo | Grado observado. |
|--|----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Densidad relativa | ----- | 2.1-2.2 | 2.25 |
| Elongacional rompimiento. | % | 250 a 400 | 200-300 |
| Fuerza de impacto a 20 grados | cm.kgf/cm.2 Ft. lbf/in2 | 8 4. | 9 4.5 |
| Dureza | - - - | 50-55 | 55-70 |
| Resistividad de volumen | ohm-cm | 18 mayor que 10 | 15 10 |
| Resistividad de superficie | | | |
| Expansión térmica lineal entre 20-150 grados paralelo a la dirección del moldeado. | % | 1.9 | 1.8 |
| Perpendicular a la dirección del moldeado. | % | 1.8 | 1.0 |
| Servicio continuo a temperaturas | OC. OF. | -250+260 -420a+500 | -250a+260 -420 a+500 |

| | | | |
|--------------|-----|---------------|---------------|
| Flamibilidad | --- | No inflamable | No inflamable |
| Resistencia | --- | Excelente | Excelente |

I.- COMPATIBILIDAD QUIMICA.

Por compatibilidad química, se entiende, que el TFE - puede estar en contacto con sustancias corrosivas y ser prácticamente inerte.

Esta característica presenta en el teflón, se observa para casi todos los disolventes químicos industriales y esto, - es debido principalmente a dos causas:

1.- A la muy fuerte unión interatómica entre los átomos de carbono-carbono y los átomos -fluor.

2.- Al gran peso molecular (cadenas sumamente largas) comparados con los demás polímeros.

Sin embargo, bajo determinadas condiciones el teflón - no es compatible con ciertos materiales como el sodio metálico - fluor u otros agentes fluorados fuertes (como el trifluoruro de bromo) otro caso que podemos citar es cuando se divide finamente (8) el aluminio y magnesio, en mezcla íntima con el teflón - finamente dividido sometido a altas temperaturas, esta mezcla, - reacciona muy vigorosamente. Sin embargo se puede afirmar que el teflón es una resina químicamente inerte.

En la tabla No.2 se puede ver las sustancias con las cuales es compatible químicamente.

Tabla No. 2.

SUBSTANCIAS QUIMICAS CON QUE EL TEFLON ES COMPATIBLE.

| | | |
|---|-----------------------|------------------------|
| acido acético | acetato de etilo | naftaleno |
| anhidrido acético | alcohol etílico | naftoles |
| acetona | etil ether | acido nítrico |
| acetofenona | etil hexoato | nitrobenceno |
| cloruro de alu- minio | bromuro de etileno | 2 nitrobutanol |
| Amonio líquido | etilen glicol | nitrometano |
| Anilina | cloruro férrico | tetroxido de nitrogeno |
| benzonitrilo | forzato férrico ? | 2 nitro 2 metil |
| cloruro de bencilo | fluoruro naftaleno | propanol |
| butil metacrilato | fluoronitro benceno | alcohol noctadecil |
| cloruro de calcio | formaldehido | aceites animales |
| disulfuro de carbono | Acido fórmico | y vegetales. |
| cetano | furano | ozono |
| Cloro | gasolina | percloroetileno |
| cloroformo | hexacloroetano | pentaclorobenzamida |
| acido clorosulfo nico | hexano | perfluoroxileno |
| acido crómico | hidracina | fenol |
| ciclo hexano | acido hidroclicorico | acido fosfórico |
| ciclohexanona | peróxido de hidrógeno | |
| dibutyleftalato | plomo | acidoftálico |
| dietil carbonato | cloruro de magnesio | pineno |
| dietil ether | mercurio | piperidina |
| dimetil formamida | acido metacrílico | acetato de potasio |
| dimetil hidracina | metanol | hidroxido de potasio |
| dioxano | metacrilato de metilo | potasio |
| permanganato de potasio | piridina | jabones y detergentes |
| hidroxido de sodio | hipoclorito de sodio | peróxido de sodio |
| disolventes alifá ticos y aromáticos | cloruro de estaño | sulfuros |
| acido sulfúrico | tetrabromoetano | tetracloro etileno |
| acido tricloroaceti co | tricloroetileno | fosfato de tricresil |
| trietanolamina | metacrilato de vinilo | agua |
| xileno | cloruro de zinc | metil etil cetona. |

Absorción.

Casí todos los plásticos absorben pequeñas cantidades de ciertos materiales con los que están en contacto, esto es debido a los espacios submicroscópicos que hay entre las moléculas del polímero; este fenómeno tiene como consecuencia un ligero aumento de peso debido al líquido absorbido.

La cantidad de líquido absorbido se incrementa con la presión y el tiempo de contacto. En el caso de teflón habrá una pequeña cantidad absorbida según el disolvente de que se trate y de las condiciones que imperen; se ha comprobado que es el teflón un material que minimiza este problema. En la tabla No. e se pueden ver los % de absorción para los disolventes comunes.

ABSORCION DE SOLVENTES COMUNES EN RESINAS DE TEFLON.

| Solvente | Temperatura | | tiempo de Exposición | %Peso incremen- tado. |
|----------------------------|-------------|-----|----------------------|--------------------------|
| | °C | F° | | |
| Acetona | 25 | 77 | 12 meses | 0.30 |
| | 50 | 122 | 12 meses | 0.40 |
| | 70 | 158 | 2 semanas | 0.0 |
| Hexeceno | 78 | 172 | 95 horas | 0.50 |
| | 100 | 212 | 8 horas | 0.60 |
| | 200 | 392 | 8 horas | 1.0 |
| Tetracloruro de benceno | 25 | 77 | 12 meses | 0.60 |
| | 50 | 122 | 12 meses | 1.60 |
| | 70 | 158 | 2 semanas | 1.90 |
| | 100 | 212 | 8 horas | 2.50 |
| | 200 | 392 | 8 horas | 2.70 |
| Alcohol etilico 95% | 25 | 77 | 12 meses | 0.0 |
| | 50 | 122 | 12 meses | 0.0 |
| | 70 | 158 | 2 semanas | 0.0 |
| | 100 | 212 | 8 horas | 0.10 |
| | 200 | 392 | 8 horas | 0.30 |
| Acetato etilo | 25 | 77 | 12 meses | 0.50 |
| | 50 | 122 | 12 meses | 0.70 |
| | 70 | 158 | 2 semanas | 0.70 |
| Tolueno | 25 | 77 | 12 meses | 0.30 |
| | 50 | 122 | 12 meses | 0.60 |
| | 70 | 158 | 2 semanas | 0.60 |

En general en soluciones acuosas, el teflón, absorbe, muy poco de la solución, especialmente cuando está a presiones atmosféricas o más bajas.

Permeabilidad:

Gases y vapores, corroen los conductos de las industrias y su capacidad se incrementa con la temperatura, presión y área de contacto, este problema se aminora con una barrera de plástico, sin embargo estos materiales, se ven también afectados por un proceso de difusión debido a la vibración molecular-

y al movimiento en las moléculas; esto hace al plástico más denso, facilitando nuevamente la actividad corrosiva de los gases.

El coeficiente de permeabilidad es:

$P = \frac{\text{cantidad de gas que atraviesa la barrera de plástico} \times \text{espesor de la barrera de plástico}}{\text{área de la barrera de plástico} \times \text{tiempo de contacto} \times \text{diferencia de presión}}$

El teflón tiene una baja porosidad y una alta densidad, por lo que disminuye la permeabilidad. Inclusive, el teflón tiene una mejor capacidad para resistir a los disolventes corrosivos a altas temperaturas y presiones, bajo las condiciones más severas en donde otros plásticos solo tienen un rendimiento regular.

Abajo se da una lista de la permeabilidad del teflón en disolventes comunes en la industria química.

Tabla No. 4.

Tabla No. 4

Permeabilidad del teflón a vapores de disolventes uti-

lizados en la industria química.

| Disolvente | 23°C | 30°C |
|-----------------------------|-------------------|------|
| Acido acético | | |
| acetona | | |
| acetofenona | 0.56 | |
| Benceno | 0.36 | 0.80 |
| nbutil ether | | |
| tetrafluoruro de carbono | 0.06 | |
| tetrafluoruro de decano | | |
| etil acetato | 0.13 | |
| etil alcohol | | |
| hexano | menor de 0.01 | |
| acido clorhídrico 20% | | |
| Metanol | | |
| Piperidina | 0.07 | |
| hidroxido de sodio 50% | 5×10^5 | |
| Acido sulfúrico 98% | 1.8×10^5 | |
| tolueno | | |
| agua | | 0.35 |

Efecto de la inmersión química:

Para probar el uso del teflón en la industria, se tuvieron que hacer una serie de pruebas que consistieron en la inmersión de este polímero en diferentes disolventes inorgánicos y orgánicos, durante un determinado lapso, para después comprobar cuales eran las propiedades físicas retenidas. Los disolventes más utilizados, fueron los más usados en la industria. De esta manera se verificó la posibilidad de utilizar este políme -

mero, para recurrir a los conductos y aparatos industriales.

Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla No. 5 así como las temperaturas a que estuvieron sometidas.

Tabla. No. 5

Efecto de la inmersión química (durante 168 horas)

| Substancias química | Temperatura | | %de propiedades físicas retenidas | %de peso ganado | |
|-------------------------|-------------|-----|-----------------------------------|-----------------|------|
| | °C | F° | | | |
| Disolventes inorgánicos | | | | | |
| Acidos minerales | | | | | |
| Hidroclórico | 120 | 248 | 98 | 100 | 0.00 |
| Sulfurico Con | 120 | 248 | 95 | 98 | 0.00 |
| Hidroclorico (60%) | 23 | 73 | 99 | 99 | 0.00 |
| Sulfurico Fumante | 23 | 73 | 95 | 96 | 0.00 |
| Acidos Oxidantes | | | | | |
| Agua Regia | 120 | 248 | 99 | 100 | 0.00 |
| Crómico (50%) | 120 | 248 | 93 | 97 | 0.00 |
| Nitrico (conc) | 120 | 248 | 95 | 98 | 0.00 |
| Nitrico fúmate | 23 | 73 | 99 | 99 | 0.00 |
| Bases Inorganicas | | | | | |
| Hidroxido de Amonio | 66 | 150 | 98 | 100 | 0.00 |
| Hidroxido de Sodio | 120 | 248 | 93 | 99 | 0.40 |
| Peróxidos | | | | | |
| Peróxido de Hidrogeno | 23 | 73 | 93 | 95 | 0.00 |
| Halogenos | | | | | |
| Bromo | 23 | 73 | 99 | 100 | 0.50 |
| Bromo | 59 | 138 | 95 | 95 | 0.00 |
| Cloro | 120 | 248 | 92 | 100 | 0.50 |
| Soluciones de | | | | | |
| Sales de metal | | | | | |
| Cloruro férrico (25%) | 100 | 212 | 93 | 98 | 0.00 |
| Cloruro de Zinc (25%) | 100 | 212 | 96 | 100 | 0.00 |
| Otras soluciones inorg. | | | | | |
| sulfuro de cloro | 69 | 156 | 83 | 100 | 2.70 |
| acido cloro sulfónico | 151 | 304 | 91 | 100 | 0.70 |
| acido fosfórico (conc.) | 100 | 212 | 93 | 100 | 0.00 |

punto de ebullición

Tabla No. 6

Efecto de la inmersión química en disolventes orgánicos (168 horas)

| Substancia química | Temperatura | | %de propiedades físicas retenidas | | %de peso ganado |
|---------------------------------|-------------|-----|-----------------------------------|------------|-----------------|
| | °C | °F | tensiles | Elongación | |
| <u>Acidos/ Anhidridos</u> | | | | | |
| Acido acético glacial | 118# | 244 | 95 | 100 | 0.40 |
| Anhidrido acético | 139# | 282 | 91 | 99 | 0.30 |
| Acido tricloro acético | 196# | 384 | 90 | 100 | 2.20 |
| <u>Hidrocarbonos</u> | | | | | |
| Isoctano | 99# | 210 | 94 | 100 | 0.70 |
| Nafta | 100# | 212 | 91 | 100 | 0.50 |
| Aceite Mineral | 180# | 356 | 87 | 95 | 0.00 |
| Tolueno | 110# | 230 | 88 | 100 | 0.70 |
| <u>Aromáticos funcionales</u> | | | | | |
| o-cresol | 191# | 376 | 92 | 96 | 0.20 |
| Nitrobenzeno | 210# | 410 | 90 | 100 | 0.70 |
| <u>Alcoholes</u> | | | | | |
| Alcohol bencílico | 205# | 401 | 93 | 99 | 0.30 |
| <u>Aminas</u> | | | | | |
| Anilina | 185# | 365 | 94 | 100 | 0.30 |
| nbutilamina | 78# | 172 | 86 | 97 | 0.40 |
| etilediamina | 117# | 242 | 96 | 100 | 0.10 |
| <u>Ether</u> | | | | | |
| Tetrahidrofurano | 66# | 152 | 88 | 100 | 0.70 |
| <u>Cetonas/aldehidos</u> | | | | | |
| Benzal dehído | 179# | 355 | 99 | 99 | 0.50 |
| Ciclohexanona | 156# | 312 | 92 | 100 | 0.40 |
| Metil etil cetona | 80# | 176 | 90 | 100 | 0.40 |
| Acetofenona | 202# | 396 | 90 | 100 | 0.60 |
| <u>Esteres</u> | | | | | |
| Ftalato de dimetilo | 200# | 392 | 98 | 100 | 0.30 |
| Acetato de nbutilo | 125# | 257 | 93 | 100 | 0.50 |
| Fostato de tri-n-butil | 200 | 392 | 91 | 100 | 2.00 |
| <u>Disolventes clorados</u> | | | | | |
| Cloruro de metileno | 40# | 104 | 94 | 100 | 0.80 |
| Percloro etileno | 121# | 250 | 86 | 100 | 2.00 |
| Tetracloruro de carbono | 77# | 171 | 87 | 100 | 2.30 |
| <u>Disolventes de polímeros</u> | | | | | |
| Dimetil formamida | 154 | 309 | 96 | 100 | 0.20 |
| Dimetil sulfóxido | 189 | 372 | 95 | 100 | 0.10 |
| Dioxano | 101 | 214 | 92 | 100 | 0.60 |

#.- punto de ebullición.

PROPIEDADES MECANICAS Y ELECTRICAS DEL TEFLON.

El teflón, además de poseer excelentes propiedades anticorrosivas, también posee buenas propiedades mecánicas y eléctricas; las cuales han colocado al teflón como un gran aislante eléctrico, entre otras tantas de sus características, estas propiedades fueron estudiadas por sellars T.F. (9) haciendo un examen de este polímero

DEFINICION E IMPORTANCIA DE LA CORROSION.

Corrosión, es el ataque destructivo de un metal por reacción química con su medio ambiente. Los daños causados por medios físicos, no se denominan corrosión, sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos, el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión-erosión, desgaste corrosivo, o corrosión por fricción. Esta definición no incluye a los materiales no metálicos. Los plásticos, pueden hincharse o agrietarse y romperse, la madera, abrirse o podrirse; el granito, erosionarse y el cemento Portland, lixiviarse, pero en la actualidad el término corrosión se aplica, solo al ataque químico de los metales.

IMPORTANCIA DE LA CORROSION.

La importancia de los estudios de la corrosión (10) es doble. En primer lugar, figura el aspecto económico, que com -

prende la reducción de las pérdidas de material, que se producen por el desgaste progresivo o rotura repentina de tuberías - recipientes, componentes metálicos de máquinas. cascos de buques, estructuras marinas etc, en segundo término, hay que considerar la conservación de los recursos naturales, aplicada en principio a los metales cuya reserva mundial es limitada, y cuyo consumo incluya las correspondientes pérdidas de reservas de energía y agua que, acompañan la producción y montaje de las estructuras metálicas. No menos importante es el consiguiente ahorro de potencial humano, que se empeña en diseñar y reconstruir, los equipos metálicos corroídos, que de otra manera sería utilizado para otros fines útiles a la sociedad.

El motivo principal de la investigación de la corrosión se deriva en la actualidad, del factor económico, las pérdidas que sufre la industria ascienden a muchos miles de millones de pesos al año.

Las pérdidas económicas se dividen en 1.- pérdidas directas y 2.- pérdidas indirectas. Se entiende por pérdidas directas los costos que implican reponer estructuras y maquinarias corroídas, o sus partes componentes, tales como tubos, condensadores, silenciadores de tubos de escape, conductos, tuberías, tejados metálicos etc. en los que se incluye la mano de obra necesaria.

Otros ejemplos son el repintado periódico de estructu-

ras, cuyo motivo principal es, evitar el derrumbe o el costo de adquisición y mantenimiento de las tuberías con protección catódica. La reposición anual, de varios millones de depósitos domésticos, para agua caliente, debido a fallas por corrosión o a la reposición de millones de silenciadores corroidos de automóviles, constituyen pérdidas directas, de bastante importancia. Las pérdidas directas incluyen el costo extra, debido al empleo de aleaciones y metales resistentes a la corrosión, en aplicaciones, donde el acero al carbono cumpliría las exigencias mecánicas, pero no sería utilizable, por su insuficiente resistencia a la corrosión; así mismo comprende el costo de galvanizado o niquelado del acero; el de la adición de inhibidores al agua y el de deshumidificación de almacenes, para equipos metálicos. Solo, en los Estados Unidos se estima que el costo, total, de todas estas pérdidas, es de unos 5,500 millones de dolares por año.

Aunque resulta más difícil establecer las pérdidas indirectas, un breve exámen de las pérdidas típicas de esta clase, conduce a la conclusión de que totalizan varios millones de dolares por encima del valor de las pérdidas directas ya mencionadas. Como ejemplos de las pérdidas indirectas citaremos los siguientes:

INTERRUPCIONES EN LA PRODUCCION.

Reponer una tubería corroida en una refinería de pe -

troleo, costar unos miles de pesos, pero el parar la unidad de producción, como consecuencia de la avería en la tubería, puede alcanzar mientras dura la reparación un costo, de varios miles de pesos por hora, en concepto de pérdida de producción. De igual manera la parada de una gran central de energía, para cambiar una caldera de vapor corroida o los cuales se utilizarían para la compra de energía a otras centrales eléctricas interconectadas, a fin de efectuar el suministro a los clientes habituales, mientras la caldera esta parada.

PERDIDAS DE PRODUCTOS.

Aquí podemos incluir las pérdidas de petróleo, gas o agua que se producen a través de tuberías corroidas, hasta localizar la avería y hacer la preparación. Un ejemplo común lo tenemos, en la pérdida de anticongelante en el radiador corroido de un automóvil.

PERDIDAS DE RENDIMIENTO.

Tales pérdidas ocurren como consecuencia de la formación de capas acumuladas de productos de corrosión (11) que, disminuyen la transmisión de calor, o por la formación de herrumbre en el interior de tuberías que producen obstrucciones parciales y obligan por lo tanto a aumentar la capacidad de bombeo en las redes de conducción (por ejemplos se estima que en los Estados Unidos el aumento de la capacidad de bombeo a que obligan las obstrucciones parciales, que causa le herrumbre en-

los conductos de agua, cuesta una cantidad anual aproximada de - 40 millones de dolares).

Otro ejemplo lo tenemos en los motores de combustión - interna de los automóviles, cuyos segmentos de pistones y pare - des de los cilindros se corroen constantemente por la acción de - los gases de combustión y de los productos condensados, las pér - didas de las medidas críticas de los segmentos y cilindros que - conduce, a un consumo excesivo de gasolina y aceite se debe con - frecuencia a la acción de la corrosión, tanto o más que el des - gaste.

CONTAMINACION DE LOS PRODUCTOS.

Consideramos una fábrica de jabón que al margen, del - efecto, que aquí se describe, puede ser resistente y duradero, - puede estropear todo el jabón producido en un lote. Las sales - de cobre, aceleran el proceso de enraciamiento de los jabones y - acortan el tiempo que pueden permanecer almacenados antes de su - venta. De ^{igual} igual manera, la acción de algunos metales, en canti - dades del orden de pequeñas trazas, pueden alterar el color de - tintes y colorantes.

Las instalaciones y equipos hechos con plomo, que por - otra parte son muy resistentes, no están autorizados para la pre - paración de alimentos y bebidas a causa de las propiedades tóxi - cas de las sales de plomo, aún en pequeñas cantidades. Por razo

nes idénticas las aguas blandas conducidas por tuberías no son seguras para su empleo como aguas potables.

Se incluye en la categoría de contaminación de productos, la inutilización de alimentos (12), que ocurre en los envases metálicos corroidos. Un ^{conservado} ~~conservero~~ de frutas vegetales perdió en un año, más de un millón de dólares porque las tapas se perforaban prematuramente debido a un tipo de corrosión por picaduras, lo cual, permitía la contaminación bacteriológica del contenido.

SOBRE MEDIDAS.

Este factor es común en el diseño de recipientes de -- reacción calderas, tubos condensadores, vástagos de bombas de extracción de pozos petrolíferos, tuberías enterradas, tanques de agua y estructuras marinas. Debido a que se desconocen las velocidades de corrosión, o porque los métodos para el control de la corrosión son dudosos, se recurre con frecuencia, a proyectar los equipos instalaciones, varias veces más fuertes que lo requerido por las presiones normales de trabajo o tensiones aplicadas, con objeto de asegurar una duración razonable. Con un conocimiento apropiado de la corrosión se puede hacer cálculo más seguro de la vida del equipo y de esta manera simplificar el diseño, en lo que se refiere a materiales y trabajo. Un ejemplo típico, de sobre diseño, en la actualidad menos corriente que antes, lo tenemos en la instalación de oleoductos enterrados. Para una lí

nea de 362 kilómetros de tubería de 203.2 mm de diámetro (8 pulgadas) se especificó, que habría de tener un espesor de pared de 8.18 mm, previsto para resistir la corrosión producidas por el terreno. Con una producción adecuada contra la corrosión, se hubiera podido emplear un espesor de pared de solo 6.35 mm con un ahorro de 3,700 toneladas y un aumento del 5% de la capacidad interna de la tubería (13). Aunque es difícil llegar a una estimación clara de las pérdidas totales, que originan lo que llamamos las pérdidas indirectas, ni aún dentro de un solo tipo de industria, es obvia que son en gran parte debidos a la corrosión. -- Las pérdidas indirectas son aún más difíciles de establecer. En los casos de pérdidas de salud o vida, por explosiones o fallas imprevistos en las instalaciones químicas. accidentes de aviación, ferrocarril o automóvil, todos ellos debidos a fallas repentinas por corrosión de piezas importantes, ya que entonces, - su valor va más allá de toda interpretación posible en términos de dinero.

D I S C U S I O N .

Plan de la elaboración de la discusión.

- Prevensión*
- I.- Prevensión de la corrosión por recubrimientos.
 - II.- Recubrimiento de teflón en la industria.
 - (a). Recubrimientos en válvulas.
 - (b). Recubrimientos en conductos.
 - (c). Recubrimientos en bombas.
 - III.- Comparación de los recubrimientos de teflón con -
otro tipo de recubrimientos utilizados en la in -
dustria.
 - IV.- Evaluación de costos y los diversos usos del te--
flón en la industria.
 - V.- Breve análisis de la producción de polímeros en -
México.

PREVENCION DE LA CORROSION POR RECUBRIMIENTO

La necesidad de la protección anticorrosiva, a los metales hizo que muchos investigadores, dedicaran su trabajo a este aspecto, así en 1962 Than B. y Benham P.P. (14) publicaron un trabajo en el que reportan la protección del acero con varios recubrimientos, como cloruro de vinilo, acetato de vinilo, epoxi polisulfuro y politetrafluoruro etileno. En este trabajo se señaló, el mejor rendimiento de este último. De esta manera surgieron una serie de trabajos como el de Rogers E.J. (15) o el de Luce W.A. (16) donde se verificó la estabilidad a altas presiones y temperaturas así como la resistencia y la permeabilidad de los gases del teflón.

Posteriormente en el lapso de 1973 a 1975 se incrementó este estudio y fue el doctor Yabu Taichiro (17) quien realizó un estudio más completo sobre este recubrimiento para protección del aluminio contra el desgaste y la corrosión. Y por último, los estudios más recientes, hasta ahora, lo han hecho, Kowalski (18) y Teti J. (19) quienes estudiaron el espesor que debe de tener el recubrimiento, así, como su resistencia a la corrosión.

Para objetizar este tipo de recubrimiento, así, como sus aplicaciones, H. Amelungse (20) así como Stewl L. (21), hicieron una recopilación de los resultados obtenidos, al utilizar este polímero.

En general la elección de un método de protección, no es fácil. Además de que los métodos de protección no son de aplicación universal (22), la elección debe tomar en cuenta por un lado las condiciones del medio y por otro, los factores económicos. Estos incluyen no solo el costo inicial, si no también los gastos de sustitución de las partes corroídas (23) y la eventual renovación del medio protector. Para decidir sobre la elección del polímero recubriente, habrá que hacer uso de los parámetros ^{económicos} y, manejarlos con la misma familiaridad que los datos técnicos. De esta manera se podrá escoger el método de protección más conveniente.

- RECUBRIMIENTOS DE TEFLON EN LA INDUSTRIA.

Muchos fueron los tipos de recubrimientos, a los que se recurrieron para proteger a las instalaciones metálicas contra sus peores enemigos químicos. Se recurrió a recubrimientos orgánicos tales como las pinturas las cuales, son una mezcla de partículas insolubles que forman el pigmento, suspendidas en un vehículo orgánico. Los pigmentos son por lo general de óxidos metálicos por ejemplo TiO_2 , Pb_3O_4 , Fe_2O_3 y otros, mientras que los vehículos suelen ser un aceite natural, como lo son el aceite de linaza o de Tung. Actualmente se emplean con frecuencia las resinas sintéticas como vehículos o componentes de los vehículos, en particular en casos donde se requiera contacto

continuo con agua, o resistencia a los ácidos; o de los álcalis- o a temperaturas elevadas. Estas resinas se secan por evapora - ción del disolvente, en el cual se hallan disueltas, o se polime rizan por aplicación de calor o por la aplicación de catalizado - res adecuados.

Las resinas vinílicas en realidad presentan buena re - sistencia a la penetración del agua y resistencia a los álcalis. Las pinturas de aceite de linaza y el aceite de Tung, como compa ración se saponifican con rapidez y se desintegran por la acción de álcalis. En general, las pinturas no son útiles para prote - ger estructuras enterradas, entre otras razones por que es difí - cil evitar el daño mecánico que por el contacto del suelo sufren los recubrimientos delgados, habiendo demostrado los ensayos rea lizados, que en esta aplicación su vida, es relativamente corta - se ha encontrado mucho más práctica y menos cara las aplicacio - nes de gruesas capas de alquitrán de hulla (24). Las pinturas - normales al aceite de linaza-tung no son duraderas para estructu ras metálicas sumergidas en agua (ref. 12) excepto para perio - dos cortos del orden de un año o menos, aplicando cuatro o cinco capas de pintura que contiene un vehiculo sintético, tal como se hace en la industria química. Debido al gasto, que representa - un método, de capas múltiples de esta clase en muchos casos sobre todo cuando se van a recubrir materiales que están en contacto - con agua natural o de mar, se emplean, en su lugar, recubrimien -

tos gruesos de alquitrán de hulla. Estos problemas afectan a muchas industrias como las petroquímicas o farmaceuticas entre otras, de ahí, que se buscara otro camino para solucionar este problema. De esta manera surgió Colin. R.L. (25), que aplicó teflón en los metales de la maquinaria, a una temperatura -70 a $+ 260$ grados, verificando, la gran resistencia de este recubrimiento. Junto con este trabajo, aparecieron otros, como los de Zybin Yu A. (26) y Hovey R.L. (27) que en sus artículos, relatan como el teflón es un recubrimiento muy recomendable para industrias que trabajan con disolventes muy corrosivos, a presiones y temperaturas considerables.

RECUBRIMIENTOS EN VALVULAS. ✓

Las industrias procesadoras del petroleo, petroquímica y alimentos utilizan en gran escala los recubrimientos de teflón, en las válvulas, la razón de su uso es la gran resistencia que tiene el teflón a disolventes clorados, ácido sulfúrico nítrico y otros más. En la tabla I, se explica las condiciones tanto de presión, como de temperatura, a la que son manejables los recubrimientos con teflón.

Tabla. I.

| Soluciones | Presión psi | Temperatura °F |
|---|-------------|-------------------|
| HCl, bromo, alcohol | 5 | 280 |
| Tolueno | 5 | 280 |
| HCl (20%) H ₂ SO ₄ (30%) | 30 | 250 |
| Sosa caustica | 100 | 230 |
| HCl (17%), SO ₂ y Azufre | 40 | 40 |
| Acido Nítrico(40%) | 80 | 260 |
| Agua salobre | 30 | 150 |
| HCl (30%) | 35 | 125 |
| H ₂ SO ₄ (70%), HF, Oleum | 100 | 100 |
| SO ₂ , Cl ₂ HCl | 50 | 250 |
| Tetracloruro de Carbono | 50 | 230 |

LA BOCA DE LA VALVULA.

Cuando en una industria química, se requiere, de válvulas, para su servicio hay que tomar en cuenta, la protección que debe dársele a la boca de la válvula, contra la corrosión.- El problema de selección de la válvula correcta, es más crítico en la industria química, que, en las demás industrias, ya que en estas, se tiene que afrontar dos problemas cruciales:

1.- El tipo de válvula que se tiene que usar, va con el tipo del disolvente industrial, que se va a manejar.

2.- La válvula debe soportar un periodo largo cuando se están manejando sustancias altamente corrosivas, ya que si se observaran algún deterioro en alguna de ellas esto ocasionaría que se parara la industria, con las consiguientes pérdidas-

económicas, por reparación y producción. Es aquí cuando se hace necesario el teflón, ya que como hemos visto anteriormente - el teflón, es un polímero muy resistente, a sustancias muy corrosivas de ahí su aplicación en la industria. En particular, - la razón, del uso del teflón en la industria, obedece a tres - causas.

1.- Es un producto completamente inerte (28 y 29), - es ideal para los ataques de ácidos y álcalis en todas las concentraciones.

2.- Es operable entre los rangos de temperatura de - -250°C a $+260^{\circ}\text{C}$, esto viene a facilitar el uso de válvulas, que son usadas en condiciones de baja temperatura, así como de procesos, en que se utilizan temperaturas considerablemente altas - (30).

3.- Tiene un coeficiente de fricción bastante bajo, - garantizando de esta manera, la eliminación de la lubricación. Esta última propiedad, quizá sea la más importante y digna de - estudios. El doctor Yamaguchi, Yukisaburo (31), compara el coeficiente de fricción de varios plásticos, bajo de terminadas - condiciones y concluyó, que el coeficiente de fricción del teflón es óptimo. De la misma opinión, fueron Bowers R.C. (32), - que se experimentó con el teflón a altas presiones y McDonell -

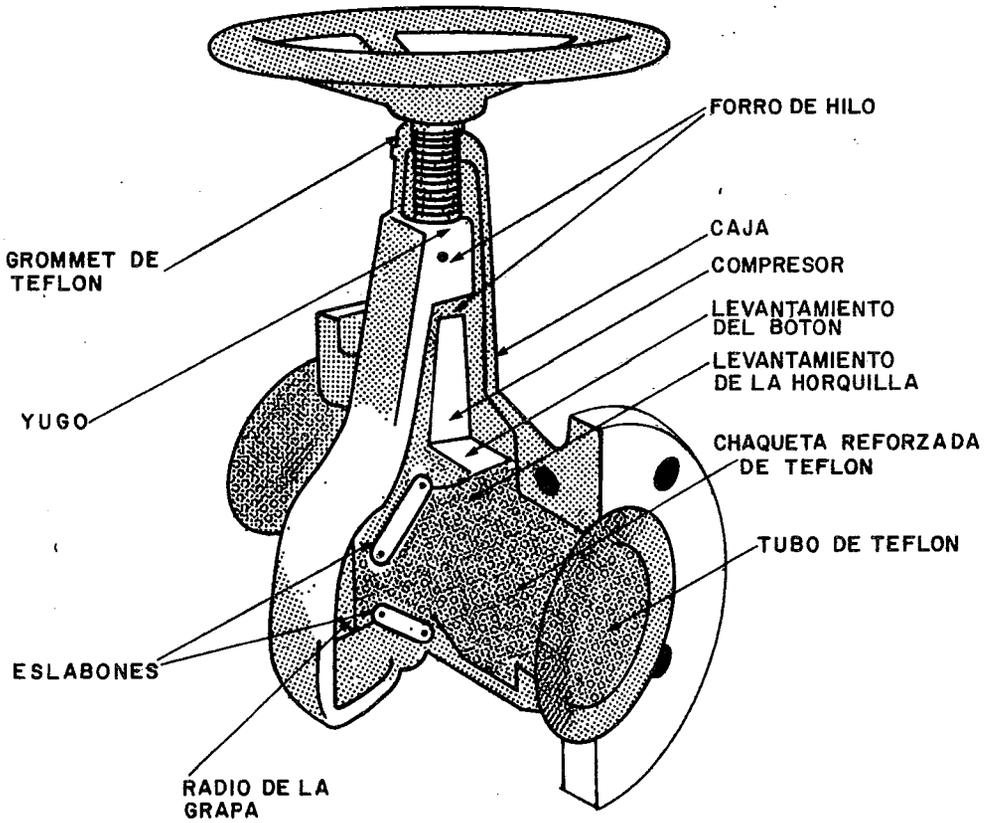


Figura N° 1

T.F. (33), que midió el coeficiente de fricción del teflón con un aparato de su invención (ver la gráfica No. 3.) Este tipo de recubrimientos ha tenido su auge últimamente, puesto que en años anteriores el personal encargado del mantenimiento, usaban g^{au}cho o alguna pintura anticorrosiva. Con la aparición del teflón se resolvió el problema que presentaba la corrosión. Las industrias más interesadas en este aspecto, como se mencionó anteriormente, fueron las farmacéuticas, petroquímicas y de alimentos, pero no fueron las únicas, sino también compañías productoras de detergentes, colorantes, pinturas, perfumes etc. los cuales usan en la actualidad este polímero.

OPERACION.

En la figura I se muestra un corte de una válvula, así como los componentes que la forman. La caja, el compresor y el yugo que son de fierro dúctil, están cubiertos con una resina epoxi, que es resistente a atmósferas corrosivas, otras partes son de acero inoxidable, mientras que el tubo que fuerza la chaqueta, así como la arandela son de teflón.

RECUBRIMIENTOS EN CONDUCTOS.

El teflón es un polímero, que tiene mucha aceptación en las industrias debido a su fácil manejo ya sea que se trate de recubrir equipo sometido a altas temperaturas o presiones con

COEFICIENTES DE FRICCIÓN DE ALGUNOS MATERIALES

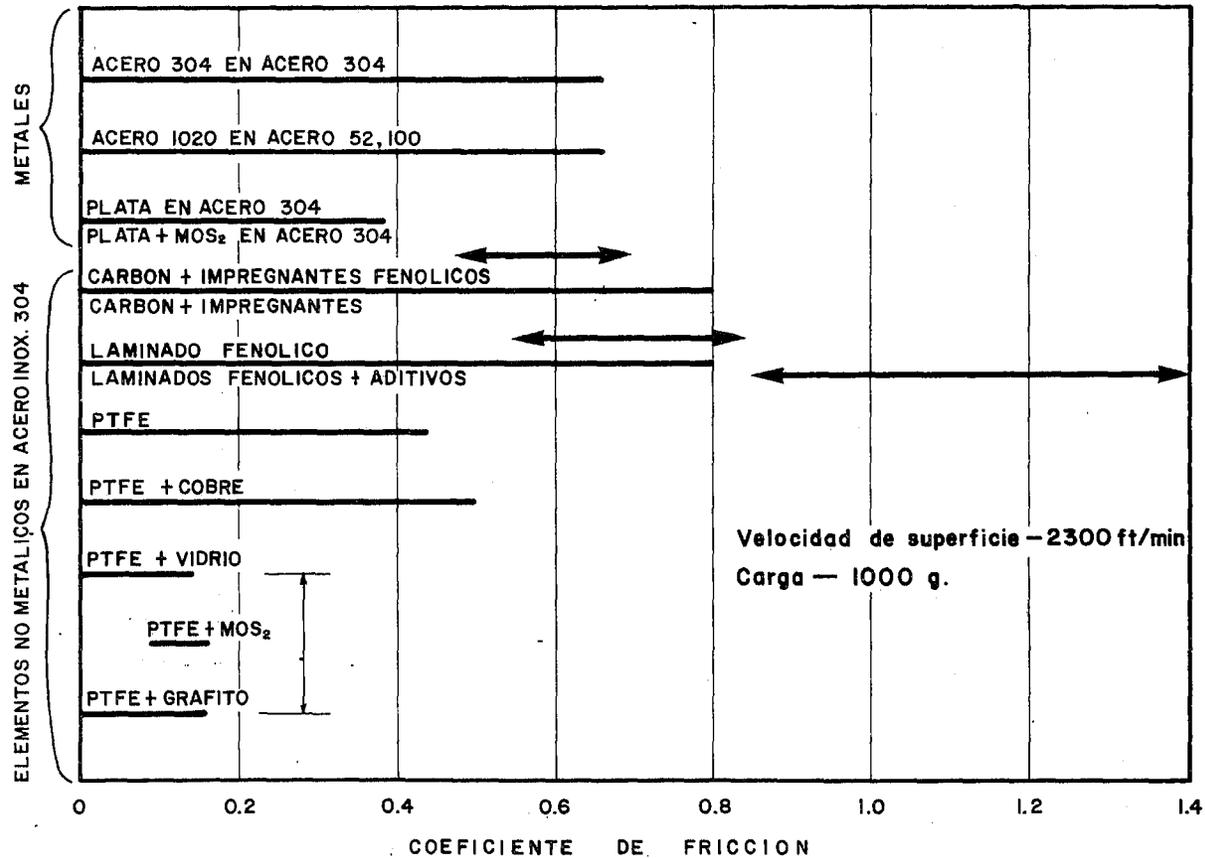


Figura N° 3

siderables. Los conductos recubiertos con teflón, tienen un magnífico, resultado, primero por la eficacia que representa este polímero y segundo por la durabilidad de este recubrimiento. Al respecto de este último punto podemos citar el trabajo publicado por Langrall C.H. (34), en donde hace mención de un recubrimiento con teflón en un conducto, que tuvo tres años de durabilidad transportando ácido nítrico (96%) a 93 grados y también menciona otro caso de resistencia de un conducto recubierto con teflón, que transportaba una mezcla de BF₃,HF.

A continuación se presenta una tabla con los recubrimientos más utilizados en conductos.

TABLA No. 2

Plásticos

Cloruro de polivinilo (PVC)

Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)

Cubrimientos en acero

Teflón-resinas de fluorocarbono

Vidrio (GL)

Metales y aleaciones

Acero inoxidable, tipo 304

Acero inoxidable tipo 316

Nickel-cobre (67/29) aleación (A-1)

Aleación Nickel-cromo-hierro (A-2)

Aleación Hierro-Cromo-Nickel (42/19/28) (A-3)

Aleación Nickel-Cromo-Molibdeno (59/17/5) (A-4)

Los costos de instalación por recubrimientos de teflón en las industrias, es más bajo en este, que en otros recubrimientos, esto significa, por ejemplo que los sistemas, recubrier-

tos, con teflón, tienen de dos a tres veces mayor durabilidad - que el de algunas aleaciones.

Cita de algunos casos, donde se usa los recubrimien - tos de teflón en las instalaciones industriales.

1.- Cerca de 1220 metros de conducto son recubiertos con teflón, el cual transporta ácido sulfúrico, a una temperatu - ra de 71 grados y con una concentración del 68 y 78% (36). El - uso de este recubrimiento, permite el control de la temperatura concentración y velocidad del líquido a través del conducto.

2.- En una extensiva instalación de conducto, hecho - de acero y recubiertos con teflón que transportaba mezclas de á - cidos, a una temperatura de 104 grados, se tuvo un resultado - óptimo (36), anteriormente se había utilizado fibra de vidrio, - pero las sustancias corrosivas como el HF atacaban el vidrio de - ahí que se hubiera tenido que operar con otro recubrimiento más - eficaz que resultó ser precisamente el teflón.

3.- Otro caso notable es la utilización de tubos me - tállicos, cubiertos con teflón, para transportar vidrio derreti - do (37).

Hubo tantas aplicaciones del teflón en conductos y - tuberías, que tuvo que hacerse una guía, entre los autores de - ésta, estuvo el doctor Bettison R.A. (38), el cual da una expli - cación de la protección para el acero utilizando pinturas o te -

flón.

Más información de este tipo de recubrimientos se encuentran en los boletines expedidos por la du Pont (36).

La utilidad del teflón en los conductos industriales se pueden resumir en cuatro puntos básicos:

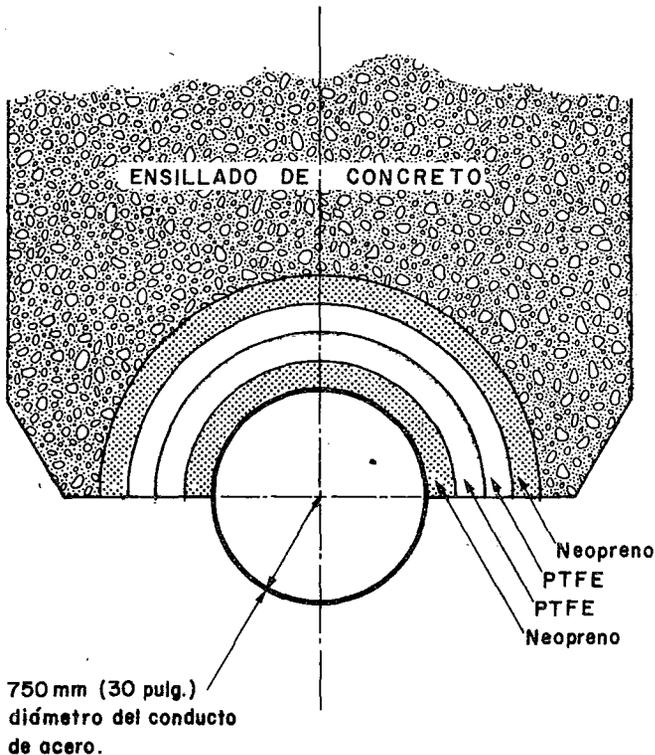
1.- La estabilidad química del recubrimiento, así, - como su aceptable permeabilidad, a la difusión por ácidos disolventes.

2.- Su fácil unión a los conductos, no necesita de empaquetaduras sofisticadas o de implementos complejos.

3.- Los pequeños problemas mecánicos que da los cubrimientos con teflón de por resultado que este polímero con esta propiedad, sea muy utilizada en la industria petroquímica, - donde se maneja a temperaturas de 120 grados en adelante. Es muy útil durante el cracking ya que no contamina el producto, - propiedades, que, no cualquier polímero ofrece.

4.- Los costos de instalación y reemplazamiento, por deterioros ocasionados por diferentes causas, son muy pequeñas con el teflón, aunque el cubrimiento sea al principio aparentemente caro.

A continuación damos una gráfica donde se demuestra el uso del teflón en los conductos industriales (fig.2)



VISTA FRONTAL

Figura Nº 2 RECUBRIMIENTO EN CONDUCTOS QUE TRANSPORTAN PETROLEO .

RECUBRIMIENTOS EN BOMBAS.

Son las bombas, las unidades en un sistema donde fluyen toda clase de líquidos, en diferentes rangos de temperatura. Y son estas unidades, tal vez, las más atacadas por la corrosión siendo las resinas de teflón las que presentan una mayor seguridad, en este tipo de unidades. Las respuestas que da el teflón a los problemas que tienen las bombas, son los siguientes:

(a) Es un elemento sumamente inerte, resistente a todos los productos excepto a algunos derivados del fluor, como el tricloruro de fluor.

(b) Tiene un bajo coeficiente de fricción, lo cual, es muy importante, por que de esta manera se elimina, la lubricación que tendría que hacérsele.

(c) Posee una magnífica resistencia cuando se trabaja a presiones y temperaturas considerables.

USOS DIVERSOS DEL TEFLON EN LAS BOMBAS.

En un artículo hecho por la du Pont (39), da cuenta, de varios casos en donde se utilizó este polímero, damos cuenta de algunos de ellos.

1.- Los metereologistas, usaron, un nuevo tipo de instrumento recubierto de teflón, el cual cubría la parte interior de una bomba que ayudaba a precedir, la cantidad de aire contaminado así como el pronóstico del tiempo. Ambos casos requieren de una gran exactitud. La cantidad de ozono en el aire, es uno-

de los factores que ayudan a precedir el tiempo, singularmente el ozono es un elemento sumamente inestable, y está presente solamente en pequeñas cantidades, por lo que su manejo debe ser muy cuidadoso, además de que no se debe reaccionar con ninguno otro elemento, para que su medición sea exacta; todos estos requisitos proporcionó y el teflón y gracias a él, el resultado fué óptimo.

2.- Otra experiencia, en bombas recubiertas con teflón esta señalado en un artículo de The Journal of teflón (40) en donde se detalla las conveniencias de utilizar el teflón, como recubrimiento, por su bajo coeficiente de expansión térmica, ya que este polímero; su coeficiente es el óptimo.

COMPARACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TEFLON CON OTROS UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA.

Resistencia química.

Los materiales no metálicos tienen un amplio rango de resistencia contra los disolventes químicos. Entre ellos tenemos a el caucho y otros polímeros, que sin embargo son muy selectivos al ataque de determinadas sustancias químicas.

Las aleaciones de metales, tienen en general una buena resistencia, pero sufren el ataque selectivo de ácidos, bases y gases.

Los recubrimientos de teflón, tienen un completo margen de resistencia a los ataques de diversas sustancias químicas.

cas. Otros materiales de vidrio, también son atacados por el ácido fluorhídrico y algunas sustancias alcalinas.

La aleación nickel-cromo-molibdeno, que es considerada como una de las mejores y más estables aleaciones contra la corrosión, también se ve afectada por algunos ácidos inorgánicos.

LIMITES DE TEMPERATURA.

Para un servicio continuo de un recubrimiento, hay que tomar en cuenta, el efecto que tiene la temperatura (41) sobre el ataque químico, al respecto podemos mencionar al respecto:

1.- La fibra de vidrio en los conductos de acero, así como las aleaciones en general, tienen una gran capacidad a altas temperaturas.

2.- Los recubrimientos con teflón tienen un servicio continuo a casi 260 grados las cuales la temperatura que pueda resistir el caucho y otros plásticos.

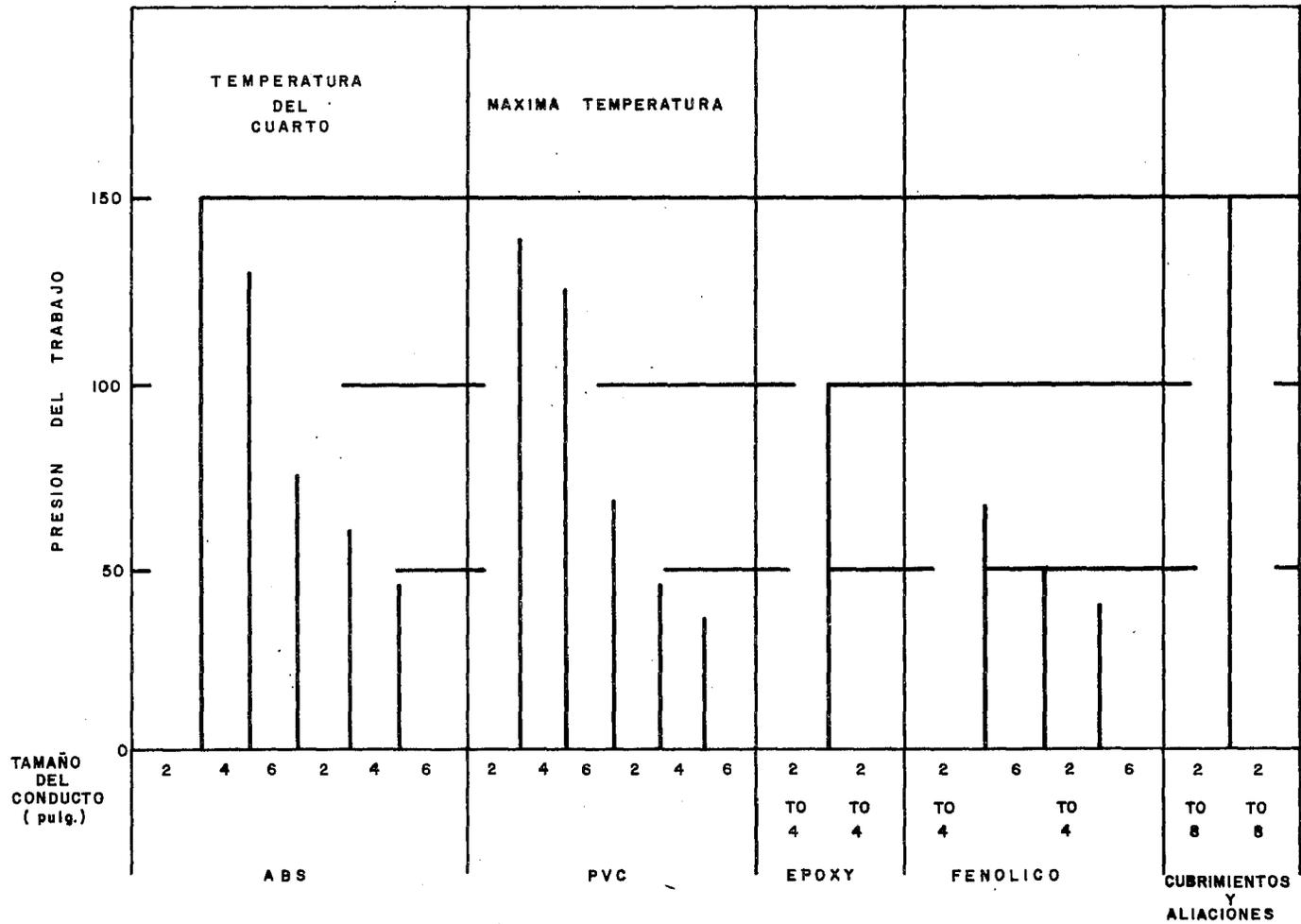
3.- Las resinas epoxi y fenólicas, tienen su límite muy cerca del punto de ebullición del agua; las cuales una temperatura crítica para muchos procesos.

4.- El resto de los materiales, son mucho menos resistentes a altas temperaturas y por lo tanto su uso queda más restringido.

RESISTENCIA MECANICA.

Las aleaciones soportan presiones muy altas sin ver -

Figura N° 4



se realmente afectadas, por lo que respecta al teflón (fig.4) - tiene un buen rendimiento, al igual que otro recubrimiento, - ahora que los recubrimientos hechos de cloruro de polivinilo -- (PVC) y el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) tienen en ge neral un buen rendimiento.

EVALUACION DE COSTOS Y LOS DIVERSOS USOS DEL TEFLON - EN LA INDUSTRIA.

La selección de un material barato, para ocuparlo como recubrimiento en las instalaciones industriales, trae efectos contraproducentes, puesto que al poco tiempo de uso, este material se deteriora.

El teflón pesa ser un material, aparentemente caro - las utilidades que se obtienen de él, son más útiles, puesto - que este material tiene un tiempo de duración más largo.

Cuando se desea recubrir los sistemas de una instalación industrial, atendiendo aquellas piezas que son más susceptibles de un ataque por corrosión química, se debe de tomar en cuenta a los conductos, tuberías y empaquetaduras y recubrirlas adecuadamente para evitar cualquier pérdida.

COSTOS DEL MATERIAL.

En la figura (6), se muestra, una serie de los materiales más utilizados para recubrir las piezas industriales. - De los costos van del 1 al 19 que como podemos observar el cos-

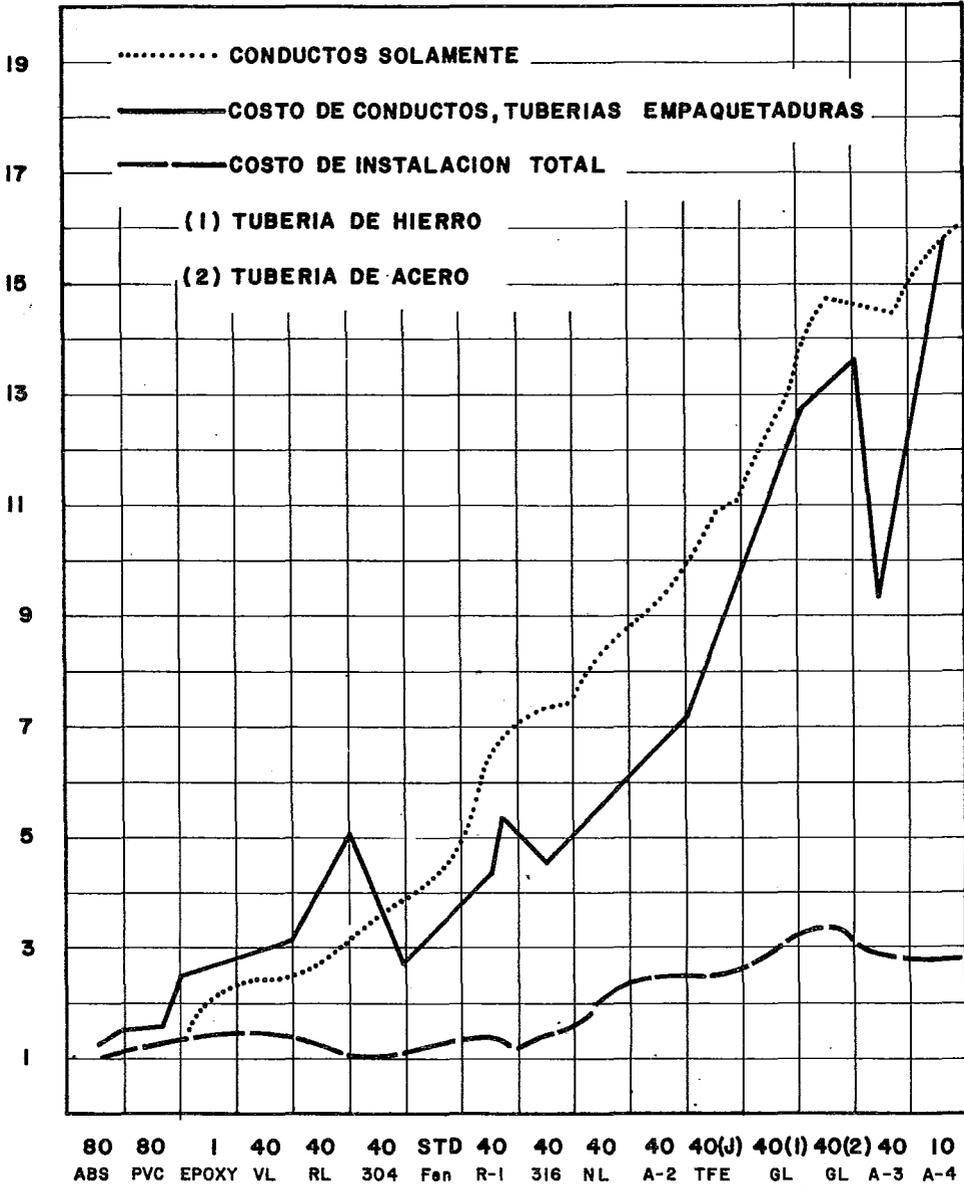


FIG. Nº 6 - LISTA DEL CONDUCTO MATERIAL .

to, del material más barato es el del acrilonitrillo-butadineo-estireno (ABS) que tiene un índice de costo de 1 y en el otro extremo la aleación níquel-cromo-molibdeno (A-4) con un índice de costo de 16, la línea de vidrio, con la que recubren acero, tiene el segundo lugar en el recubrimiento más caro con 14 puntos. El teflón ocupa aproximadamente el tercer lugar con diez puntos en su tabulación (la información anterior se recogió de boletines de la du Pont).

Los costos para un determinado tipo de recubrimiento varían según de recubrimiento que se trate, así como también varían las técnicas para adaptar estos recubrimientos a las piezas industriales. Acerca de este último punto podemos mencionar lo siguiente:

1.- Los conductos y tuberías recubiertas con teflón (42 y 43) o caucho necesitan, solamente de una aplicación a la sección, en que se van a unir.

2.- La línea de vidrio, es también muy utilizada, en la industria, pero resultan, un tanto complicadas cuando van unidas a una sección que tiene un plano vertical. Cada unión requiere aplicación de una empaquetadura especial.

3.- Las aleaciones requieren de una técnica muy especial, además de un especial cuidado, cuando van soldadas al conducto.

4.- Las resinas epoxi, necesitan ser calentadas para -

su instalación, puesto que de esta manera se reblandece el conducto o tubería que va a ser recubierta, debe ser serrada y posteriormente aplicarle cemento, que sirve para unir la resina al metal.

BREVE ANALISIS DE LA PRODUCCION DE LOS POLIMEROS EN MEXICO.

La industria química mexicana, es uno de los sectores más importantes de la economía Nacional, la producción en 1971 alcanzó la cifra de 17,500 millones de pesos, habiendo mantenido durante los últimos cinco años un crecimiento anual de aproximadamente, el 13% (44).

Dentro de la industria química nacional, el sector más dinámico es el de polímeros (resinas, elastómeros, pinturas y fibras sintéticas) esta industria se ha visto afectada por los siguientes problemas (45)

(a) La carencia de una tecnología propia, lo cual refleja en el número de patentes registradas en México, de acuerdo con su País de origen.

Estos conocimientos tecnológicos, que se adquieren en el exterior a un alto costo, no siempre coinciden con el mercado y los recursos nacionales.

(b) La escasa investigación que se realiza en los centros nacionales, no está muchas veces vinculada a los problemas de la industria del país: además se observa una carencia de carreras de técnicos a nivel medio y profesional, que satisfaga la creciente demanda de esta industria.

INSTITUCIONES DEDICADAS A ESTE TIPO DE INVESTIGACION.

Las instituciones de investigación, y asociaciones in-

dustriales de profesionistas son las siguientes:

Facultad de Química UNAM
 Centro de Investigación de Materiales UNAM
 Instituto Mexicano del Petroleo
 Instituto Nacional de Energía Nuclear
 Asociación Nacional de la Industria Química A.C.
 Asociación Nacional de Fabricantes y Tintas A.C.
 Grupo Hulero Mexicano A.C.
 Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos
 Sociedad de Ingenieros Plásticos

El principal proveedor de monómeros para los fabricantes nacionales de resinas, es Pemex. Por lo que respecta al etileno, elemento precursor del teflón, podemos enunciar lo siguiente: (46).

Se produce en las plantas localizadas en Minatitlán, ciudad Madero, Reynosa, y Pajaritos Ver.; y se acaba de construir, otra planta en Poza Rica Ver. El etileno es el monómero del polietileno, este es producido en su totalidad por Pemex y es solo de baja densidad; además el etileno se utiliza para la elaboración de otros monómeros, como son el cloruro de vinilo, oxido de etileno, etil benceno etc.

Los países que consumen mayor cantidad de plásticos en el mundo son los siguientes:

| País | Kg. percápita |
|--------------|---------------|
| Japón | 40.0 |
| E.E.UU. | 39 |
| Francia | 30 |
| Italia | 28 |
| Gran Bretaña | 23 |
| Israel | 14.5 |

| | | |
|------------------|-----|-----------------------|
| U.R.S.S. | 7.0 | #.- Datos tomados del |
| Promedio Mundial | 8.0 | de 1973. |

INFORMACION Y DOCUMENTACION.

El 50% de las industrias Nacionales, tienen una biblioteca y el 100% recibe información, por medio de publicaciones periódicas, entre las cuales destacan, Modern Plastics y - Konstoffe, el SPE Technology y revistas de Ingeniería Química.

En total reciben 49 títulos, de publicaciones periódicas en general las revistas periódicas corresponden a información tecnológica adecuada.

PROCESADORAS.

El grupo de industrias procesadoras, transforman la materia prima, (resinas, plásticos, elastómeros)

En productos terminados, para su consumo final, considerando la diversidad en la composición de este grupo, tanto en tamaño como en variedad de productos se ha clasificado en 14 secciones entre las que destacan por su importancia, vinilo, juguetería, película de polietileno, artículos para el hogar y el calzado plástico (47 y 48) En seguida presentamos un esquema.

| Sæcciones | Productos (Toneladas) | Personal Total | Obreros | técnicos |
|--|--------------------------|-------------------|---------|----------|
| Laminados Acrílicos | 2,130 | 578 | 150 | 20 |
| Calzado plástico | 9,150 | 1,441 | 570 | 55 |
| Laminado de alta presión | 6,630 | 952 | 155 | 45 |
| Plásticos reforza- dos | 4,500 | 1,144 | 355 | 33 |
| Espuma | 2,720 | 1,555 | 1,100 | 120 |
| Juguetería | 36,500 | 12,930 | 1,520 | 85 |
| Formadores, impre- sores y maquinado res | 9,080 | 2,349 | 1,982 | 140 |
| Vinilo | 40,750 | 3,895 | 2,300 | 202 |
| Artículo para el hogar | 23,000 | 2,789 | 1,420 | 22 |
| Botón soplado | 1860 | 1,662 | 849 | 57 |
| Película de polie- tileno | 2,850 | 1,428 | 1,010 | 120 |
| moldeadores por encargo | 3,100 | 2,822 | 4,970 | 120 |
| Perfiles y tubería | 7,630 | 7,720 | 680 | 55 |
| Termoplásticos | 8,600 | 1,297 | 655 | 55 |

A lo largo de esta tesis, se ha venido destacando las utilidades que representa el teflón, como recubrimiento de las piezas industriales. Interesados por estos acontecimientos, muchos científicos y técnicos han venido realizando estudios para encontrar mas aplicaciones de este polímero. De esta manera se han hecho estudios comparativos del teflón con otro tipo de recubrimientos (49 y 50); en este trabajo, son descritas las propiedades físicas de los recubrimientos del teflón, utilizados en platos de acero a una temperatura de 200 grados en presencia de soluciones concentradas de HNO_3 , HCL , H_2SO_4 , HF , NaOH , NH_4OH y CCl_4 , encontrándose, que otros plásticos de diferentes espe

cies, se ven atacados, ya sea por un ácido determinado o un alcalí.

También se ha comenzado a utilizar el teflón, como protector de alambres eléctricos (51). A todo esto, se agrega también, el uso del teflón como protector de hilos, hechos de nylon (52).

Por lo que respecta, a los recubrimientos de teflón en los metales, los investigadores han avanzado considerablemente, por ejemplo, R.J. Hovey (53) reporta el recubrimiento de teflón a metales, y agrega que los metales más utilizados son el aluminio y el magnesio.

También se ha buscado afanosamente, las mejores condiciones de aplicabilidad del teflón, así, Gregoire Marc. (54), informa, como el polímero, es aplicado a la superficie del metal, con ayuda de Sulfato de Hierro. Este recubrimiento soporta el paso de ácido Fosfórico al 85%. Sobre el mismo tema, destaca un artículo (55), donde se apunta, que el metal, debe estar previamente limpio, antes de recubrirse con una capa de teflón, el cual ayuda a prevenir la superficie metálica, contra la corrosión, aguantando esta capa del polímero temperaturas superiores a 143-227 grados.

Otro uso del teflón, es como protector de la fibra de vidrio, que cubre algunos metales (56), en este trabajo se reporta que dichas uniones contienen de 30-82% en volumen de PTFE, de

15-50% en volumen de polvo de vidrio y 3-20% de polvo de algún metal o aleación, de baja dureza y buena conductividad térmica. El vidrio usado debe contener 5% de bióxido de silicio. 20% de óxido de boro y 75% de óxido de plomo. La unión tiene un coeficiente de fricción de 0.15. En otros artículos se explica, las técnicas, para aplicar el teflón aleaciones de cobre (57), o como protector de las aleaciones de magnesio. (58).

Una de las principales características del teflón es su bajo coeficiente de fricción, donde se ha comprobado, que este polímero, es resistente a la corrosión y desgaste (59), además que por sus propiedades físicas y químicas hace que este polímero, sea utilizado, en pistones, válvulas y empaquetaduras por ser un material químicamente estable (60).

Recubrimientos En empaquetaduras.

Los recubrimientos con teflón que se llevan a cabo en empaquetaduras, han tenido tal éxito que, inclusive se han aplicado en los dispositivos de las naves espaciales(61), donde se utilizó en las empaquetaduras de tanques de oxígeno líquido, las cuales, se utilizaron en el vehículo espacial SATURNO. Estas empaquetaduras, estuvieron sometidas a temperaturas a-320 a 223 grados °F a 500 psi. El contenido que tenía el tanque no sufrió ningún cambio.

En algunos países, el teflón recibe diferentes nombres técnicos, por ejemplo, en la URSS, se le denomina FKN-7, en donde

se apunta, que este polímero, se utiliza para proteger la caja de la empaquetadura, que se usa con compresoras de alta presión (62), el recubrimiento para protección de la caja, está hecho de: FKN-7 en un 72% grafito 21% y MoS₂ 7%, se indica, que la durabilidad del FKN-7 en las cajas es de 40000 a 50000 horas. También se han publicado artículos, sobre recubrimientos con teflón a las empaquetaduras de acero (63), esta técnica resulta de gran ayuda, para las industrias que tienen este tipo de material, en sus construcciones.

Recubrimiento en Tubos.

Los recubrimientos, que se hacen con teflón en tubos, también se han utilizado en gran escala y se han publicado artículos de recubrimientos con teflón en tubos, en donde pueden usarse fluidos criogénicos: Si se usa en sello, en la interfase, metal-teflón; este proceso tienen mucha utilidad cuando se maneja una presión interna igual o menor de 800 psi (64). Una de las técnicas más interesantes que se han desarrollado últimamente sobre recubrimientos en tubos con teflón, es el depósito de una membrana fina y flexible de níquel (65), (66), en la superficie de un tubo con politetrafluoruro de etileno; el depósito se lleva a cabo mediante una descomposición pirolítica, en un vacío parcial en el interior del tubo; este proceso se utiliza en tubos de energía eléctrica, que se fabrican, para para naves aeroespaciales.

Recubrimientos En Conductos.

Sabido, es que los conductos, son piezas vitales de un complejo industrial, de ahí, que cuando se corroe alguno de estos, ocasiona grandes y graves pérdidas; para que no suceda esto último, se protege los conductos con algún recubrimiento, que ofrezca estabilidad ante disolventes muy corrosivos, como el ácido fluorhídrico o el ácido sulfúrico y es aquí donde el teflón tiene gran demanda por su gran estabilidad; los últimos estudios para proteger a los conductos, fueron hechos por Golovaneva T.A. (67), esta investigadora rusa, estudió la protección que ofrece el teflón contra la corrosión y el desgaste. Las técnicas para recubrir el interior de un conducto se dan en un artículo publicado por Keneipp (68) donde se menciona que el interior de un conducto, se puede reparar contra los efectos producidos por la corrosión, limpiando el tubo y recubriendo posteriormente el interior del tubo con una resina, los polímeros más utilizados para este efecto fueron: teflón, polietileno, polipropileno y también, aplicando una capa de un copolímero, como el cloruro de vinilo-cloruro de vinilideno.

Recubrimientos En bombas:

Las bombas son instrumentos muy caros, que deben tener una buena protección contra los ácidos, que manejan; de ahí que el teflón sea un recubrimiento que le ofrece esta propiedad. En rusia se hizo un estudio a este respecto y los resultados -

fueron publicados por el doctor Kruzhilin V.N. (68) donde, men
ciona, que este polímero, debido a sus propiedades así como a
su bajo coeficiente de fricción, lo hacen muy importante para
recubrir bombas que operan HCl o H₂SO₄ concentrados.

Recubrimientos En válvulas.

Las válvulas son instrumentos, que siempre, están ex
puestos a materiales muy corrosivos, de ahí, que se hicieron -
estudios recubrimientos de teflón, para proteger las válvulas,
y fue así, como Ferrin Ch. (70) describe el recubrimiento de-
la caja de válvulas cónicas con teflón, en este trabajo tam -
bién se hace mención de su óptimo coeficiente de fricción. Un
artículo similar a la anterior, también trata sobre la protec-
ción de válvulas (71), otro artículo describe el uso del te-
flón para proteger las válvulas de laboratorio (72), hechas de
vidrio con la cual se elimina el problema de goteo y se prote-
gen de ácidos y alcalis; en este trabajo, se hace mención, que
el espesor aproximado de la capa protectora es de 0.01 pulg.

Recubrimientos en edificios.

La aplicación de termoplásticos, en la conservación-
de edificios, es muy común (73), los plásticos, más usados son
los polieters, porque tienen una resistencia considerable, ade
más de soportar altas temperaturas (74), son utilizados, gene-
ralmente, en conjunción con fibra de vidrio o fibra de soporte-
Estas últimas fibras, son de polietileno, cloruro de polivinil,

poliestireno, PTFE, cerámica, neolite, cobre etc.

Recubrimientos en barcos y cohetes.

El teflón, se utiliza para recubrir los paneles de barcos que quedan sumergidos en el agua de mar el plástico protege efectivamente al metal, de la corrosión (75).

En las alas de las naves aeroespaciales, el teflón, también se ha utilizado como recubrimiento. Estas partes, debido a las operaciones a que están sujetos, deben protegerse con un polímero que tenga gran resistencia a las presiones y estabilidad a temperaturas elevadas, por esto, se escogió al Teflón entre otros, muchos recubrimientos, por reunir muchas propiedades para ser utilizados con este fin.

Recubrimientos en cerámicas.

Estos materiales, están recubiertos, por una capa protectora generalmente, para este efecto, se utiliza una resina como el PTFE (77). Los recubrimientos con este polímero, son muy manejables, a la temperatura de la flama (78) y su tiempo de duración es considerable.

Recubrimientos de PTFE contra la radiación.

El recubrimiento de partes, que se ven afectadas por las radiaciones, a base de capas de Teflón (79) es uno de los estudios más interesantes e importantes, que se han hecho con el Teflón. Un estudio sobre la resistencia presentada por algunos recubrimientos, como el teflón, policarbonato fluoruro de-

de polivinilo un silicón ultra puro, algunos objetos protegidos de esta manera fueron bombardeados por rayos ultra violeta, rayos X, y por protones de baja energía; (80), al final se comprobó que el Teflón fue el material que más conservó sus propiedades. Otro estudio parecido apareció en un artículo que publicó Ukous koi E.A. (81), donde hace referencia al recubrimiento hecho, a una superficie metálica con PTFE, que esta sujeta a un bombardeo de electrones. En este artículo se describe como la resistencia, puede ser calculada.

Recubrimientos de Teflón En Utencilios De Cocina.

Tal vez, el teflón ha recibido más propaganda, a través de los medios de difusión debido a su uso como recubrimiento en utensilios de cocina. En éste campo se han hecho bastantes estudios como los descritos por Sociate Anon. Tefal (82).- Este trabajo trata sobre la adhesión de teflón sobre una superficie metálica el proceso utiliza una dispersión acuosa de PTFE. Que se une al metal a una temperatura de 220-300 grados.

B I B L I O G R F I A .

- 1.- Booth et al J. Am. Chem. Soc. 55 2,231 (1933).
- 2.- Brode Loke, Henne. J. Am. Chem. Soc. 56 1,726 (1934)
- 3.- "Novedades del teflón" 1 2-10 (1974)
- 4.- Park Ind. Eng. Chem. 31 354 (1947)
- 5.- "Fundamentos de Química una moderna introducción"
Brescia Frank et al continental 765-785.
- 6.- Boletín de la E.I. du Pont de Nemoors and company pag
1-4.
- 7.- Stacey, M; Tatlow, J.C. and Sharpe, A.G. (advances in-
fluorine Chemistry).
- 8.- Cotton y Wilkinson Química inorgánica avanzada Limuza-
412-413.
- 9.- Sellars T.F. boletín de la E.I. du Pont de Nemoors 114-116 ✓
- 10.- Uhlig Herbert. corrosión y control de la corrosión Urno
14-17.
- 11.- Vernon W. the conservation of natural Resources, institu-
te of civil engineers Londres 1957.
- 12.- Uhlig H. Chemical and engineering News 27 2764 (1949)
- 13.- Stirling, J. Corroston 1 17 (1945)

- 14.- Than B. y Benhem p.p. Inter Congr. metalic corrosion institute 475-480. (1972)
- 15.- Rogers. E.J. instrumental techonology 49 9 79-82 (1967)
- 16.- Luce W. A; Process Eng. 80-1 (1973)
- 17.- Taichiro, Y., Ryukin Seisa kusho (1974)
- 18.- Kowalski et al. (inst mech. Procy. Warsaw., Pd.) 12-14 (1973)
- 19.- Teti J., Yallouraks boletín de la du Pont de Nemours E.I. and Co. (1975)
- 20.- Amelungse, H., Werkstoffe Korrosion 16 1 2 3-7 (1967)
- 21.- Ludmerer, S., boletín de la E.I. du Pont de Neours and Co. Inc.
- 22.- Scully Fundamentos de la corrosión Alhambra 124-125
- 23.- Burns, F.y Bradley W. Corrosión 9 173 (1953)
- 24.- Uhlig H; Corrosión Handbook. 857-878.
- 25.- Havey R.L. Amphenol Corp. Francia 1509 271
- 26.- Collin R.L. Ind. Chem. Belge 14 (1973)
- 27.- Zybin Yu. A. (Ucrancia-revista científica del instituto de Plásticos) 20 (1976).

- 28.- Boletín de la I.C.I. (1967)
- 29.- Harris, D.K. and Lancet 2 1008 (1951)
- 30.- Segmour A.B. Nat. Tech. inform. Serv. (1972)
- 31.- Yamaguchi Yukisaburo et al Junkatsu 12 11 485-91 (1966)
- 32.- Bowers, R.C., J. Appl. Phys. 42 12 4961-70 (1971)
- 33.- MacDonnell, T.F., and Noshol A. Wear 25 3 385-92 (1973)
- 34.- Langrall C.H. and Atkinson E.H. boletín de la E.I. de du Pont de Nemours and Co.
- 36.- The Journal of Teflón volumen 4 No. 4
- 37.- Owens-Illinois Inc. 2, 067 980 (1969)
- 38.- Bettisow R.A. Aust. Chem. Process, 25-8 (1972)
- 39.- Boletín de la E.I. de du Pont 31-33
- 40.- The Journal of Teflón No. 32
- 41.- Teflón in The Chemical Industry. boletín de la E.I. de Pont. de Nemours and Co.
- 42.- The Journal of Teflón 17 2
- 43.- The Journal of Teflón 17 1 (1976)
- 44.- The Journal of teflón 16 1 (1975)

- 45.- Datos proporcionados en la asociación nacional de la industria química A.C.
- 46.- Industria química mexicana asociación nacional de la industria química de México (1972)
- 47.- Datos obtenidos en la dirección general de normas de la S.I.C.
- 48.- Tratado general de plásticos Simons; Weuth y Bigeebw
- 49.- Brown Philip metal finish 67 12 44-6 (1969)
- 50.- Shigorina I.I., Zuyagintseva N.V., Egorov B.N. Lakokrasoch Matr I.R.H. Primen 1 47-9 (1970)
- 51.- J.E. (To air reduction Co Inc.) U.S. 3321944 (c172-46) mayo 30 1967 Dec. 31 1964. 4pp.
- 52.- Battista O.A. Cruz M.M. Jr. (F.M.C. Corn) S.African 68002-030, sep 1968 U.S. Appl 24 Apr. 1967
- 53.- Hovey R.J. Khan A.A. (Amphenol Corp) Fr. 1509271 12 Jan. 1968 U.S. Appl. 13 Jan. 1969 2pp.
- 54.- Gregoire Marc (Tefal) Fr 1527104 31 may 1968 Appl 18 april 1967
- 55.- Ernest Nathan Schew G.J. and Eggleten E.R. Ger. 1245099 July 20 1967 U.S. Appl sep 28 1961 2pp
- 56.- Ferault G.M. Ger. 1469894 19 nov 1970 Fr. Appl. 11 Aug 1961 Mar 1962 11pp.
- 57.- Lester A. U.S. 3434890, 23 Mar 1969 Appl May 1964 Apr. 1968 3 pp.

- 58.- Venezky D.L. Sands A.G. y Simmons E. Bdr. (Naval Res Lab-
Washington D.C.) N.A.S.A. accesiow nov 6 621 324 Rpt. -
No NRL 6353 (1965)
- 59.- Vorow Koy B.D. et al (U.S.S.R.) Leningrad Nauch Island
Konstor. Khim Kholod Mashiustr Abstr. 74726 (1968)
- 60.- Ganz S.N. Parkhomenko V.B. (Wright-Patterson Air Force-
Base Dayton, Ohio) U.S. Dep. Comm. A.D. 625092 25 pp.
- 61.- Curry J.E. and Sheck W.G. NASA Accesion No. 66-31435.
- 62.- Suzuki Tsuguo et al (Ajinomoto Co LTD) Kawasaki Japan Bo-
shok y Gijutsu 19 3 -6 (1970)
- 64.- Thurston R.S. Williamson K.D. Jr. Bronson J.C. (Los ala -
mos Scc Lab. Los alamos N. Mex) Adv. Crgog. Emg (pub 1968)
- 65.- Barnes Ch. R. y Geesner Ch. R. U.S. 3295059 Dec. 27 (1966)
- 66.- Owis D.B. (E.I. du Pont de Nemoors and Co) U.S. 325166 Jan
3 1967 Appl. July 241963 4 pp.
- 67.- Golovaneva T.A. Smirnov, G.M. and Matsywk, L.N. (USSR) - -
Plast Massy 6 74-5 (1969)
-
- 68.- Keneipp R.L. U.S. 3307996 March 7, 1967 Appl. Mar 29 19635
pp.
- 69.- Kruzhilin V.N. et al Chichinadze A.U. IZD. "Nawka" Moscow
USR. .
- 70.- Ferrin Ch, R. and Ruther-Ford B.J. U.S. 3288432 Nov. 29 19-
66. Appl. July 1963.
- 71.- Phillips E.D. U.S. 3305211 Feb. 21 1967 Appl. June 14 1963

- 72.- Simmons C.P. U.S. 3283354 Nov. 8 1966 Appl april 281965
- 73.- Bart B.P. and Hendricks E.G. Francia 1462501 Dec. 16 1966
Appl. Nov. 12 1964 2 pp.
- 74.- Dlether Sh. Ger. 1906036
- 75.- Morvaka J.J. Mater Prot. 9 3 23-6 (1970)
- 76.- Crossloy H.M. and Barley Percival W. Brit. 1164269 17 sep.
1969 Appl. 25 Oct. 1966 5 pp.
- 77.- Boehme W. HERNSDORTER Tech. Mitt 8 23729-35 (1968)
- 78.- Harold M.R. U.S. 3419414 31 Dic. Appl. 15 May 1969-29 5pp.
- 79.- Shigorina, I. et al Otkrytiya Izubket 46 11 71 (1969)
- 80.- Bernd L. and Griffin R.N. (NASA) 7 20 3818 (1966)
- 81.- Dukhouskoi E.A. (USSR) Nawch Printsipy Nav. Metody Ispyt
Mater Uzloy Traniya 91-4 (1968) "Nawka"
- 82.- Sociate Anom. Tefal. Fr. 1443368 June 24 1966 Appl. May
13 1965.