

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

BR 816893  
INIS-BR-100;

PRODUÇÃO DO POLITETRAFLUOROETILENO MEDIANTE A POLIMERIZAÇÃO  
INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA

ADEMAR BENÉVOLO LUGÃO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, SP  
C. P. E. N.

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Hajime Kadoi



SÃO PAULO  
1986

aos meus pais  
Célio e Gleide  
e à minha avô  
Carlota

COMPANHIA BRASILEIRA DE CEMENTOS - PORTLAND - S.A. - SÃO CARLOS - SP

## AGRADEÇO

- Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do IPEN-CNEN/SP, que possibilitou a realização dessa pesquisa;
- Ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Diretor da Área de Técnicas Nucleares, pelo apoio recebido;
- Ao Eng. Antonio Carlos Castagnet, Chefe do Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria, TE, pelas valiosas sugestões, pela orientação sempre segura, pelo incentivo e espírito de luta e, também, pela revisão dos manuscritos;
- Ao Eng. Cláudio Szulak, Chefe da Divisão de Radiações, TER, pela colaboração na solução dos problemas da pesquisa;
- Ao Dr. Hajime Kadoi, quem iniciou e dirigiu os trabalhos, por ter cedido os resultados de anos de pesquisas, pela sua coerência profissional, pelo esforço e paciência na transmissão de seus conhecimentos e, principalmente, por saber dizer "não sei";
- Ao Mestre Hiroshi Oikawa e aos técnicos Manoel Nunes Mori e Samir Luiz Somessari, pela colaboração na obtenção dos resultados;
- Ao Eng. Carlos Gaia da Silveira e à Eng. Elizabeth Sebastiana Ribeiro, pela colaboração na irradiação das amostras.
- À Secretária Sueli Ivone Borrely, pela revisão dos manuscritos e pela paciência e dedicação na datilografia desta dissertação;
- Ao Artur, à Cristina, à Helena e à Elza que sempre colaboraram na realização dessa pesquisa;
- e aos demais colegas do TE pelo apoio e incentivo recebidos;
- Aos organismos de fomento à pesquisa por financiarem parcialmente este trabalho. São eles: - JICA (Japan International Cooperation Agency) que doou valiosos equipamentos como a fonte de Co-60, registradores gráficos, bombas de vácuo, equipamentos eletrônicos e vários outros, mas prin

principalmente, por ter enviado e custeado a estadia do Dr. Hajime Kadoi; - CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico); - FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

COM. 11/03/68 A L. NUCLEAR/SP

## RESUMO

O politetrafluoroetileno (PTFE) tem grande aplicação técnica e industrial em virtude das suas excepcionais propriedades químicas e físicas. Porém, é um produto importado de preço elevado, o que limita suas aplicações. Portanto, iniciou-se nos laboratórios do IPEN-CNEN/SP uma pesquisa para desenvolver o processo de produção do PTFE.

O monômero tetrafluoroetileno (TFE) foi preparado e purificado por meio da pirólise do clorodifluorometano (R-22) e destilação fracionada em baixa temperatura, respectivamente. A pureza do monômero verificada por C.G. excedia 99,9%.

A conversão do R-22 situou-se entre 34 e 85% e o rendimento em TFE entre 31 e 93%, dependendo da temperatura, tempo de contacto e pressão do R-22 no reator de pirólise. A conversão aumentou com o tempo de contato e a temperatura, e permaneceu quase constante com a pressão. Já o rendimento diminuiu com o aumento da conversão.

A polimerização do TFE em massa induzida pela radiação gama proveniente de uma fonte de Co-60 de 185 TBq (5000 Ci) foi estudada em temperaturas de  $-78^{\circ}\text{C}$ ,  $-23^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ . O monômero foi introduzido em cilindros de aço inoxidável sob vácuo. Cilindros de vidro de 10, 50 e 700 ml também foram utilizados para irradiação em  $-78^{\circ}\text{C}$ . O controle da reação em  $-23^{\circ}\text{C}$  e temperaturas maiores foi difícil porque a dissipação do calor de reação é lenta. Entretanto, a polimerização em  $-78^{\circ}\text{C}$  foi fácil de controlar, porém, a pós-polimerização não foi confirmada.

O PTFE foi obtido como um aglomerado de partículas brancas. Os espectros I.V. das amostras do polímero de laboratório foram consistentes com o espectro da amostra de PTFE comercial. Os ensaios de ponto de fusão, determinado por análise térmica diferencial (ATD), ficaram entre 327°C e 331°C.

COLIB

ENERGIA E MATERIAIS

## ABSTRACT

As it is well known, polytetrafluoroethylene (PTFE) has several superior properties. However, PTFE has been supplied from external sources in Brazil. To improve this situation, the investigation of PTFE production was started at IPEN-CNEN/SP's laboratories.

The TFE monomer was prepared by pyrolysis of chloro difluoromethane (R-22) and purified by low temperature fractional distillation. The purity of the monomer was checked by G.C. and found to exceed 99.9%.

The conversion of R-22 varied from 34% to 85% while the yield of TFE varied from 31% to 93%, depending upon temperature, contact time and pressure of R-22 in the furnace. The conversion of R-22 increases with the increase of temperature and contact time, and it is almost constant with pressure. The yield of TFE decreases with the increase of conversion of R-22.

The bulk polymerization of tetrafluoroethylene (TFE) induced by gamma rays from a 185 TBq (5000 Ci) Co-60 source was studied at several temperatures (0°C, -23°C e -78°C). The purified monomer was introduced into stainless steel cylinders of 15 and 60 ml under vacuum. Glass cylinders of 10, 50 and 700 ml were also used for irradiation at -78°C. The control of polymerization was rather hard at -23°C and higher temperatures because the heat of reaction is difficult to remove. However, the polymerization at -78°C was very easy to control, but post-polymerization was not confirmed.

The polymer was obtained as white agglomerated particles. The I.R. spectra of polymer samples were consistent with those of commercial PTFE. The melting points of samples were between 327 and 331°C.

## NOMENCLATURA

PTFE	-	Politetrafluoroetileno ou politetrafluoroeteno
TFE	-	Tetrafluoroetileno ou tetrafluoroeteno
R - 22	-	Clorodifluorometano
R - 23	-	Trifluorometano
HFP	-	hexafluoropropileno ou hexafluoropropeno
C.G.	-	Cromatografia gasosa
I.V.	-	Infra-Vermelho
ATD	-	Análise térmica diferencial
Ref.	-	Referência
<del>---</del>	-	Radiação ionizante
Conc.	-	Concentração
YEW	-	Yokogawa Electric World
Co-60	-	Fonte gama de $^{60}\text{Co}$
Mod.	-	Modelo
C	-	Conversão do R - 22
R	-	Rendimento em TFE
Nº	-	Número
Temp.	-	Temperatura
Vol.	-	Volume
t	-	temperatura
-	-	equivalente
*	-	proporcional

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	01
1.1 Objetivos .....	01
1.2 Justificativa do Trabalho .....	01
1.3 Considerações Gerais .....	02
2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	05
2.1 Tetrafluoroetileno .....	05
2.1.1 Propriedades Físicas .....	05
2.1.2 Propriedades Explosivas .....	07
2.1.3 Inibição da Reação Explosiva .....	09
2.1.4 Propriedades Químicas .....	10
2.2 Preparação do Monômero .....	11
2.2.1 Introdução .....	11
2.2.2 Produção Industrial .....	11
2.2.3 Pirólise do Clorodifluorometano (R-22) ....	13
2.3 Polimerização .....	17
2.3.1 Considerações Gerais .....	17
2.3.2 Polimerização Induzida pela Radiação .....	17
2.3.2.1 Características Gerais .....	17
2.3.2.2 Ação da Radiação Ionizante .....	18
2.3.2.3 Polimerização Radicálica .....	19
2.3.2.4 Condição de Regime Permanente .....	20
2.3.2.5 Regime Não permanente .....	20
2.3.2.6 Efeito Gel ou Efeito Trommsdorf .....	22
2.3.2.7 Efeito da Temperatura .....	22
2.3.3 Efeito das Altas Doses .....	23

2.3.3.1	Rendimento .....	23
2.3.3.2	A Reação em Altas Conversões .....	23
2.3.3.3	Pós-polimerização .....	24
2.4	Polimerização do Tetrafluoroetileno .....	25
2.4.1	Introdução .....	25
2.4.2	Polimerização do TFE Iniciada por Radiação	27
2.4.2.1	Processos Utilizados .....	27
2.4.2.2	Peso Molecular .....	29
3	- MATERIAIS E MÉTODOS .....	31
3.1	Obtenção do Tetrafluoroetileno .....	31
3.1.1	Introdução .....	31
3.1.2	Pirólise do Clorodifluorometano .....	31
3.1.2.1	Sistema de Pirólise .....	31
3.1.2.2	Materiais Utilizados na Pirólise .....	34
3.1.3	Purificação do Tetrafluoroetileno .....	34
3.1.4	Análises .....	36
3.1.4.1	Cromatografia .....	36
3.1.4.2	Espectrometria de Massa .....	36
3.2	Polimerização do Tetrafluoroetileno .....	37
3.2.1	Procedimento de Polimerização .....	37
3.2.2	Reatores de Polimerização .....	38
3.2.3	Fonte de Irradiação .....	40
3.3	Análise do Politetrafluoroetileno .....	40
3.3.1	Ponto de Fusão .....	40
3.3.2	Sinterização .....	41
3.3.3	Infra-Vermelho .....	41

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
4.1 Pirólise do Clorodifluorometano .....	42
4.1.1 Produtos de Pirólise .....	42
4.1.2 Conversão do R-22 e Rendimento em TFE .....	43
4.2 Polimerização do Tetrafluoroetileno .....	46
4.2.1 Calor de Polimerização .....	46
4.2.2 Polimerização sob Irradiação e Pós-polimeriza ção .....	47
4.2.3 Qualidade do Polímero .....	52
4.2.4 Identificação do PTFE .....	53
5 - CONCLUSÕES .....	55
5.1 Pirólise do R-22 .....	55
5.2 Polimerização do TFE Induzida por Radiação ....	56
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR/SP  
 L. P. E. 74

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 OBJETIVOS

Estudar a influência dos principais parâmetros do processo de pirólise do clorodifluorometano (R-22) na obtenção do tetrafluoroetileno (TFE), ou seja, a pressão, a temperatura e o tempo de contato.

Estudar a polimerização do TFE em massa, induzida pela radiação gama, com vistas à utilização industrial deste processo para a produção do politetrafluoroetileno (PTFE), avaliando a influência dos seguintes parâmetros no rendimento da polimerização, na qualidade do polímero e na segurança do processo: taxa de dose, tempo de irradiação, tempo de pós-polimerização, temperatura durante a irradiação, temperatura durante a pós-polimerização e pureza do monômero.

#### 1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O PTFE tem grande aplicação técnica e industrial, em virtude de suas excepcionais propriedades químicas e físicas. Caracteriza-se pela sua inércia química, alta rigidez dielétrica, baixo fator de potência, baixíssimo coeficiente de atrito e utilização em uma ampla faixa de temperatura (-250 a 280°C) sem prejuízo de suas outras propriedades.

O Brasil importou em 1985 cerca de 500 toneladas de PTFE, sendo o preço FOB aproximadamente US\$ 10,00/kg. Somando as despesas de importação, o polímero sai para o fabricante por não menos de US\$ 16,00/kg e, para o consumidor

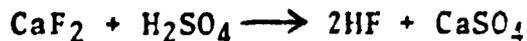
final, por volta de US\$ 30,00/kg a US\$ 36,00/kg. O consumo de PTFE tende a aumentar com o crescimento econômico, principalmente, com a modernização do parque industrial e com a crescente sofisticação dos produtos consumidos no Brasil. Porém, o preço elevado do polímero limita o desenvolvimento de novas aplicações.

Esse preço elevado é causado não só pela importação, mas, fundamentalmente, pela complexidade do processo de fabricação e por ser o PTFE um derivado do flúor. Considerando que existem no Brasil grandes reservas de fluorita, a principal fonte industrial do flúor, e que a radiação parece oferecer um caminho viável para a sua produção, foi iniciada nos laboratórios da CNEN/SP uma pesquisa para verificar esta possibilidade. O Dr. Hajime Kadoi coordenou e orientou toda uma equipe para executar esse projeto.

### 1.3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O PTFE é sintetizado comercialmente por meio de uma complexa seqüência de processos, cujas etapas principais estão descritas a seguir.

A fluorita (fluoreto de cálcio) reage com ácido sulfúrico produzindo o fluoreto de hidrogênio (HF), que, por sua vez, reagindo com o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), produz o clorodifluorometano ( $\text{CHClF}_2$  ou R-22);



O clorodifluorometano é pirolisado em altas temperaturas obtendo-se, principalmente, o tetrafluoroetileno ( $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  ou TFE):



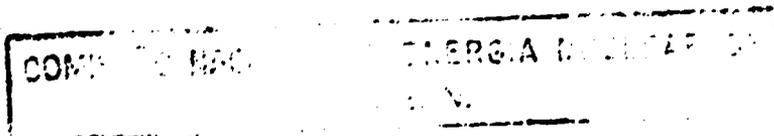
Finalmente, este monômero é purificado a mais de 99,9% e polimerizado em suspensão aquosa, com iniciação por meio de peróxidos e catalisadores, para a obtenção do PTFE.

Como o R-22 é produzido industrialmente no Brasil pela Du Pont e pela Hoechst (marcas registradas Freon-22 e Frigen-22, respectivamente), iniciou-se a pesquisa em pauta a partir da pirólise do R-22 para a produção do TFE, seguindo o procedimento de Park et alii<sup>(1)</sup>, que é a base do processo utilizado industrialmente.

A iniciação da reação de polimerização por meio de peróxidos e catalisadores é praticamente o único processo industrial utilizado mundialmente. A radiação, entretanto, possibilita a obtenção de um polímero mais puro e mediante um processo mais controlável, o que constitui uma grande vantagem sobre os métodos clássicos em virtude da explosividade do monômero. Esta última característica do monômero impede que ele seja polimerizado em massa por meio de peróxidos, pois os próprios peróxidos fluorados adequados ao processo são explosivos, o que torna a reação praticamente incontrolável<sup>(2)</sup>. Já a polimerização do TFE em massa induzida por radiação pode ser controlada, como revelam as patentes e os artigos publicados sobre o tema. Portanto, esse processo, caso possibilite a obtenção de polímero de qualidade comercial, talvez possa apresentar um custo de produção menor em razão de ser

a polimerização em massa mais simples que os processos em sus  
pensão.

A pirólise do R-22 assim como a polimerização do TFE serão detalhadas e fundamentadas no capítulo 2. Nos capí  
tulos seguintes serão apresentados os procedimentos experi -  
mentais, os resultados e discussões e as conclusões desta pes  
quisa.



## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 TETRAFLUOROETILENO

##### 2.1.1 Propriedades Físicas

O TFE comporta-se, aproximadamente, como um gás ideal mostrando apenas um pequeno desvio quando se leva em conta sua pressão e temperatura crítica. Em 1,5 MPa sua densidade é de 0.092 g/ml em 0°C e 0.064 g/ml em 60°C, comparado com 0.070 g/ml e 0.057 g/ml para o gás ideal, respectivamente (3).

No quadro 2.1, abaixo, estão apresentadas as propriedades físicas que são mais diretamente vinculadas ao processo de produção do PTFE.

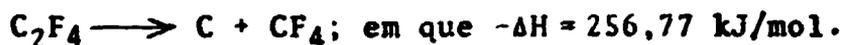
Quadro 2.1 Propriedades Físicas<sup>(3,4,5)</sup>

peso molecular	100,02
temp. de ebulição em 0,1MPa, °C	-76,3
temp. de solidificação, °C	-142,5
densidade do líquido em t °C, g/ml	
-100 < t < -40	= 1,202 - 4,14 x 10 <sup>-3</sup> t
-40 < t < 8	= 1,1507 - 6,935 x 10 <sup>-3</sup> t
8 < t < 30	= 1,1325 - 2,904 x 10 <sup>-3</sup> t
pressão de vapor em kPa (Temp. em K)	
196,85 < T < 273,15	logP = 6,4593 - 875,14/T
273,15 < T < 306,45	logP = 6,4289 - 866,84/T
temperatura crítica, °C	33,3
pressão crítica, MPa	3,92
densidade crítica, g/ml	0,58
condutividade térmica em 30°C , mW/(m.K)	15,5
calor de formação para gás ideal em 25°C, ΔH, kJ/mol	-635,5
calor de polimerização para PTFE sô- lido em 25°C, ΔH, kJ/mol de TFE	-172,0
limite de inflamabilidade no ar em 0,1MPa, vol.%	14 - 43

É importante destacar: 1) a natureza exotérmica da reação de polimerização, que implica na necessidade do projeto de um sistema de dissipação de calor muito eficiente para o reator de polimerização; 2) a pressão de vapor elevada ( em  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$  e  $25^{\circ}\text{C}$  a pressão de vapor do TFE alcança 1,0 MPa, 1,8 MPa e 3,5 MPa, respectivamente) que exige equipamentos robustos e caros; 3) o limite de inflamabilidade que juntamente com a temperatura de ignição (cerca de  $620^{\circ}\text{C}$ ) aumentam os riscos inerentes às altas temperaturas e altas pressões que podem ser atingidas durante a polimerização.

### 2.1.2 Propriedades Explosivas

H.C. Duus, em 1955, estudou a decomposição explosiva do TFE<sup>(5)</sup>. A reação de desproporcionamento é representada por:



O TFE em  $24^{\circ}\text{C}$  e sob pressão maior ou igual a 1,1 MPa decompõe-se em carbono e tetrafluoreto de carbono quando a ignição é feita em temperaturas iguais ou superiores a  $1350^{\circ}\text{C}$ . S. Sherratt<sup>(6)</sup> relatou que esta reação libera aproximadamente a mesma quantidade de energia (2567 J/g) que a explosão da pólvora negra (2842 J/g). E também verificou-se que o TFE é incapaz de explodir na pressão atmosférica, mas explode com violência crescente com o aumento da densidade de carga do vaso (grama de TFE por ml de volume do vaso). O exemplo seguinte ilustra a violência das explosões do TFE: densidades de carga de 0,07 , 0,6 , 0,8 e 1,1 g/ml em vasos robustos de 240 ml, contendo TFE inicialmente de 0 a  $15^{\circ}\text{C}$ , pro

porcionam incrementos de pressão de 12, 160, 300 e 470 MPa , durante a explosão (sendo este último valor baixo porque o vaso foi destruído durante o ensaio). Um trabalho similar, em maior escala, foi realizado com vasos mais fracos de 39 li tros de capacidade total, equipados com um disco de ruptura de 10 cm de diâmetro interno (81 cm<sup>2</sup> de área de fluxo), cali brado em 3,7 MPa. Nesta série, densidades de carga de 0,07 , 0,6 e 0,8 g/ml proporcionam incrementos na pressão de 5, 50 e 140 MPa (sendo este último valor baixo porque o vaso foi destruído durante o ensaio). Após a ruptura do disco, em 0,3 a 0,7 s , o vaso sofreu um recuo violento causado pela saída dos produtos da explosão através do orifício de passagem do sistema; foram verificados impulsos máximos de recuo do vaso de 6 , 27 e 55 toneladas, respectivamente. Portanto, toda ins talação para a produção de TFE/PTFE deve ser projetada consi derando-se os possíveis riscos de explosão do monômero; ris cos que se tornam mais agudos com o aumento de pressão e, par ticularmente, na fase líquida em virtude do grande aumentada densidade de carga.

Outros estudos forneceram resultados muito interes santes, por exemplo, Ryo Kiyama, Jiro Osugi e Sigeru Kusu - hara<sup>(7)</sup> estudaram as reações explosivas do TFE com o O<sub>2</sub> e do TFE com o ar na faixa de pressão, temperatura e composição vo lumétrica de TFE, de 50 a 500 mmHg, 50 a 500°C e 5 a 90% de TFE, respectivamente. Mostraram que nestas condições as explo sões já ocorrem na pressão de 50 mmHg em 500°C e na tempe ratura de 196°C em 500 mmHg. Em todos os casos estudados as explosões ocorriam com maior facilidade quando a porcentagem

de TFE alcançava de 40 a 60% em volume.

Hiroshi Teramishi<sup>(8)</sup> estudou as explosões das misturas de TFE com O<sub>2</sub> e do TFE com o ar em pressões até 10 MPa. Segundo o autor, quando o TFE contém uma pequena quantidade de O<sub>2</sub>, a polimerização espontânea pode ser consideravelmente promovida, tornando muito difícil o controle da reação, e que a reação de combustão do TFE pode ocorrer em pressões e temperaturas normalmente atingidas nas polimerizações incontroladas. Nos testes realizados, as pressões da explosão atingiram milhares de atmosferas e as conexões das válvulas foram fundidas pela alta temperatura do fluxo de gás durante a onda de choque.

### 2.1.3 Inibição da Reação Explosiva

Basicamente, a reação de desproporcionamento espontânea pode ser evitada purificando-se o TFE do O<sub>2</sub> até níveis menores que 20 ppm<sup>(9)</sup>, controlando-se a temperatura, preferivelmente em baixas temperaturas para diminuir a velocidade de polimerização, e, utilizando-se um sistema de agitação eficiente<sup>(10)</sup>.

Existem, também, uma série de inibidores químicos da reação de polimerização como os terpenos, as quinonas e outros; porém, o TFE precisa ser exaustivamente purificado dos inibidores antes da polimerização, caso contrário, o PTFE obtido pode apresentar um peso molecular muito baixo<sup>(11,6)</sup>, ou ocorrer um aumento do tempo de indução da reação de polimerização<sup>(12)</sup>.

Naturalmente, a reação explosiva ocorre quando al-

gum ponto na massa em polimerização atinge a temperatura de ignição. A ocorrência deste ponto quente é facilitada quando existe a formação de blocos de PTFE durante a polimerização; isto porque a reação é altamente exotérmica e a dissipação do calor é dificultada pela condutividade térmica muito baixa do PTFE (Tabela 1). Portanto, a formação de blocos e aglomerados fibrosos constitui a maior preocupação na polimerização do PTFE, como revela a constante pesquisa industrial para superar este problema<sup>(13 a 22)</sup>.

Nas unidades produtoras de TFE/PTFE, o TFE líquido deve ser destilado e armazenado em local diferente da instalação de polimerização para minimizar os prejuízos da explosão acidental<sup>(6)</sup>.

#### 2.1.4 Propriedades Químicas

Na síntese do TFE é importante considerar que, sob aquecimento (600°C a 800°C) este monômero é consumido em uma série de reações exotérmicas em que, principalmente, produtos das séries  $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  e ciclo- $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  são formados em quantidade progressivamente menores com o crescimento da cadeia (n)<sup>(1,6,23,24)</sup>.

O TFE incorre nas reações usuais de adição de halogêneos, alcoois, bisulfitos, aminas, amônia, clorofluorocarbonos ( $\text{CHCl}_2\text{F}$ ,  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CCl}_4$ ). O TFE queima no ar formando  $\text{CF}_4$  e  $\text{CO}_2$  mais  $\text{COF}_2$ , e pode copolimerizar com o oxigênio para formar peróxidos poliméricos explosivos<sup>(3,6)</sup>.

## 2.2 PREPARAÇÃO DO MONÔMERO

### 2.2.1 Introdução

Segundo Donald I. Mc.Cane<sup>(24)</sup>, tentativas para sintetizar o TFE já foram registradas desde 1890. Porém, a partir dos dados fornecidos por esses pesquisadores não foi possível confirmá-las. Humiston pensou que havia preparado o TFE pela reação do flúor com o carvão; entretanto, a única constante física apresentada não era correta. A primeira descrição confiável do monômero foi fornecida por Ruff and Bretschneider em 1933, que o obteve a partir da decomposição do  $CF_4$  em arco elétrico. Entre as preparações de laboratório, cabe mencionar as seguintes:

- Locke reagiu zinco com  $C_2F_4Cl_2$  (diclorotetrafluoroetano);
- Ruff decompos  $F_3C-N=N-CF_3$  (hexafluoroazometano) em arco elétrico;
- Hals descarboxilou  $CF_3CF_2CO_2Na$  (pentafluoropropionato de sódio).

O método de laboratório mais eficiente é, sem dúvida, a decomposição térmica do PTFE<sup>(25)</sup>. Esta reação apresenta rendimentos em TFE superiores a 95%.

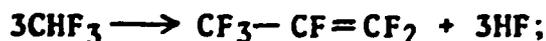
### 2.2.2 Produção Industrial

Os métodos de laboratório apresentam a desvantagem de não serem passíveis de produção contínua, ou terem custos elevados. Vários processos foram patenteados pelos produtos de PTFE. São os seguintes:

1. Declorinação do diclorotetrafluoroetano ( $C_2Cl_2F_4$ , R-114)<sup>(26)</sup>.

Realizada por meio de catalisadores como o zinco, cobre e cromo, acrescidos de metais alcalinos. A principal vantagem é o preço do Zn, o tempo de vida das misturas de Cu e Cr com metais alcalinos e ser difícil operá-lo continuamente.

2. Decloração do diclorodifluorometano ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , R-12) <sup>(27)</sup>.  
Realizada por meio de um tratamento com uma amálgama de um metal alcalino ou alcalino terroso em um meio de reação contendo no mínimo um solvente polar aprótico (acetona, éter etc) para obter-se o diradical  $\text{CF}_2\cdot$ , que é imediatamente dimerizado no mesmo meio.
3. Redução eletrolítica do diclorodifluorometano (R-12) <sup>(28)</sup>.  
Este método não tem registro de aplicação industrial.
4. Pirólise\* do trifluorometano ( $\text{CHF}_3$ , R-23) <sup>(29,30)</sup>. O R-23 é pirolisado em temperaturas entre 900 e 1200°C, em pressões parciais entre 3 kPa e 40 kPa e em tempos de contato entre 0,5 e 0,001 s. As principais reações que ocorrem são:



O  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}_3$  (hexafluoropropileno, HFP, é um monômero muito caro, empregado com o TFE na fabricação do politetrafluoroetileno co-hexafluoropropileno). As principais características do processo são:

- a) a razão da produção de TFE/HFP é função das variáveis da reação, isto é, temperatura, pressão e tempo de contato.

\* Pirólise, neste texto, significa a conversão de 1 composto químico em outros pela ação do calor, independentemente da complexidade dos produtos finais serem maiores ou menores que a da matéria prima.

Rendimentos em HFP de 80 a 95% podem ser obtidos reciclando-se o TFE na alimentação do reator de pirólise. O TFE pode ser obtido com rendimentos de 85 a 90% simplesmente por ajuste das variáveis do processo.

- b. O HF formado como subproduto da pirólise não está contaminado com HCl; portanto é facilmente recuperável e reutilizável.
- c. A pirólise é feita sob alta temperatura, tornando problemática a escolha do material a ser utilizado na construção do reator de pirólise.
- d. O R-23 é uma matéria-prima comparativamente mais cara sendo produzida em quantidades menores que o R-22.

Este processo tem sido preferido em favor da pirólise do R-22 que recebeu uma atenção consideravelmente maior por parte da indústria. Na pesquisa em pauta optou-se pela pirólise do R-22, sem maiores discussões, visto que o R-23 não é produzido no Brasil.

### 2.2.3 Pirólise do Clorodifluorometano (R-22)

J.D.Park, A.F.Benning, F.B.Downing, J.F.Laucius e R.C.McHarness<sup>(1)</sup> reportaram em 1947 a pirólise do R-22 para a obtenção de compostos orgânicos fluorados, sugerindo, pela primeira vez, este método para a síntese do TFE.

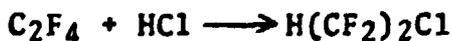
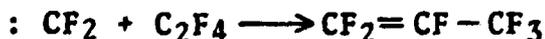
O R-22 é pirolisado sob temperaturas entre 700 e 850°C, nas pressões parciais de 10 a 100 kPa e com tempos de contato de 0,1 a 0,8 s.

A reação global da pirólise do R-22 é:



Vários outros artigos e patentes descreveram as principais características do processo (1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38), que são as seguintes:

- a) a temperatura mínima para a produção do TFE é 400°C;
- b) a conversão de R-22\* (a) aumenta com a temperatura, (b) permanece constante com a pressão e (c) aumenta com o tempo de contato;
- c) o rendimento em TFE\*\* (a) diminui com a temperatura, (b) diminui com a pressão e (c) diminui com o tempo de contato;
- d) obtêm-se o rendimento ótimo em TFE de 90 a 94% quando 20 a 25% de R-22 são convertidos;
- e) a composição da parede do tubo do reator de pirólise não altera o rendimento em TFE, embora influa na liberação de HF;
- f) a diminuição da razão "superfície/volume" do reator de pirólise diminui a liberação de HF;
- g) verificou-se a formação de sub-produtos, gerados nas seguintes reações secundárias:



\* conversão de R-22 é a razão entre o número de moles de R-22 que se transformaram em TFE e nos vários subprodutos orgânicos e o número de moles de R-22 iniciais.

\*\* rendimento em TFE é a razão entre o número de moles de R-22 convertidos em TFE e o número de moles de R-22 convertidos em TFE e nos demais subprodutos orgânicos.

Além desses subprodutos, conforme já citado, foram obtidos outros compostos das séries  $\text{HCF}_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_n\text{F}_{2n}$  e ciclo- $\text{C}_n\text{F}_{2n}$ . Foram obtidos, também, compostos insaturados como o  $\text{CHF}=\text{CF}_2$  e o  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$  (olefinas que polimerizam com o TFE degradando a qualidade do PTFE). É importante destacar a produção do octafluoroisobutileno ( $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ ) e do HF, ambos extremamente tóxicos. A quantidade destes subprodutos aumenta com a conversão do R-22.

- h) O sistema é operado facilmente em regime contínuo;
- i) O R-22 é um fluido refrigerante de grande aplicação comercial, que pode portanto ser produzido com menores custos, em função da economia de escala.

Essas duas últimas características, ao lado dos altos rendimentos em TFE obtidos mesmo para elevadas conversões de R-22, são os principais fatores que determinam a preferência comercial deste processo.

Outros trabalhos contribuíram para o aperfeiçoamento do processo. O quadro 2.2 apresenta uma revisão dos principais resultados. Atenção especial deve ser dada ao material de revestimento do tubo de pirólise, pois a reação de pirólise gera HCl em temperaturas maiores que  $700^\circ\text{C}$  e, também, um pouco de HF (1 a 2%), criando uma atmosfera altamente corrosiva.

O uso de NaCl/NaCO<sub>3</sub> fundidos com CO<sub>2</sub> como diluente do R-22 apresenta rendimentos em TFE de 90%, mesmo com conversões de R-22 de 92%, o que é altamente conveniente. Entretanto, foi verificado que o uso e a realimentação dos elementos fundidos é problemático para o projeto e para a manutenção dos equipamentos.

Quadro 2.2 - Pirólise do R-22

Nº	Material do tubo de pirólise	Diluyente	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Rendimento (%)	Ref.
1	Pt, Ag, C	-	600 a 800	15 - 100	60 - 90	1,31 40
2	Cu + enchimento de CuCl/Cu	-	800	43	98	39,40
3	Ni + NaCl/NaCO <sub>3</sub> fundido	CO <sub>2</sub>	760	92	90	40,41 42
4	Pt, Si	H <sub>2</sub> O	800	75	95	40,43 44,45

A utilização do sistema Cu/CuCl como catalizador, além de apresentar rendimentos em TFE de 98% com conversões de R-22 de 43%, permite a utilização de Cu como material de construção do tubo de reação. Outras vantagens do processo são:

- 1) pequena formação de HF. Para altas conversões de R-22 a formação do HF em relação ao total de ácido é menor que 2%;
- 2) pequena ou nenhuma formação de CHF=CF<sub>2</sub>;
- 3) não ocorre decréscimo no rendimento, mesmo quando reatores de grandes diâmetros são utilizados em escala industrial.

Apesar das características vantajosas mencionadas acima, o processo de pirólise do R-22 que parece ser o mais utilizado industrialmente está baseado na diluição do R-22 a 400°C com vapor de água a 1000°C, ocorrendo a pirólise por

volta de 800°C. Este processo além de apresentar o excelente rendimento em TFE de 95%, inclusive para altas conversões de R-22 de até 75%, provavelmente seja também mais econômico, graças ao emprego do vapor de água como diluente.

## 2.3 POLIMERIZAÇÃO

### 2.3.1 Considerações Gerais

A polimerização de compostos orgânicos insaturados (monômeros vinílicos) pode ser iniciada por reagentes iônicos ou por reagentes que se decompõem em radicais livres. Os peróxidos ou azo-compostos podem decompor-se em radicais sob a ação da luz, do calor ou de catálise "redox", para iniciar a reação. A polimerização iônica tem sido menos estudada e são conhecidos poucos exemplos. A iniciação é realizada por ácidos e bases fortes, e catalizadores de Friedel-Crafts ( $AlCl_3$ ). Ambos os tipos, radical e iônica, podem ser iniciadas pela radiação ionizante, como será mostrado a seguir<sup>(46,47)</sup>.

### 2.3.2 Polimerização Induzida por Radiação

#### 2.3.2.1 Características Gerais da Polimerização Induzida por Radiação<sup>(32)</sup>

Entre as características da polimerização induzida por radiação destacam-se:

- a possibilidade de iniciação da reação de polimerização em baixas temperaturas, sendo possível iniciá-la em estado sólido;
- a obtenção de polímeros com maior pureza, em virtude da ausência de iniciador químico;

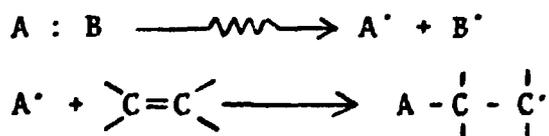


A partir da seqüência acima, observa-se que radicais livres e íons são ambos gerados nesses processos e, portanto, durante a irradiação de monômeros pode ocorrer a polimerização radicálica ou a polimerização iônica, dependendo principalmente do monômero irradiado. Apenas a polimerização radicálica será abordada neste texto, já que os haletos vinílicos, em particular o TFE, geralmente polimerizam via radical livre.

### 2.3.2.3 Polimerização Radicálica<sup>(\*)</sup>

Radicaís livres são átomos ou moléculas que têm um ou mais elétrons desemparelhados disponíveis para formar ligações químicas.

Na iniciação da polimerização em massa induzida por radiação, os radicais são formados pela clivagem homolítica da ligação covalente. Estes radicais adicionam-se à dupla ligação dos monômeros formando novos radicais, esquematicamente:



onde A : B significa monômero vinílico.

As reações básicas de polimerização via radicais livres estão sumarizadas no quadro 2.3.

A taxa de formação de radicais livres (estádio 1) é diretamente proporcional à intensidade da radiação I, e depende do valor G para a formação de radicais no monômero. O parâmetro  $k_1$  inclui ambos fatores; então para a polimerização em massa:

$$k_1 = k_r G_m(M) \quad ; \quad (2.1)$$

onde  $k_r$  é uma constante que depende somente das unidades em que a intensidade da radiação é expressa, e  $G_m$  é o valor de  $G$  para formação de radicais no monômero.

A velocidade de polimerização (ou velocidade de desaparecimento do monômero) pode ser expressa na forma:

$$\frac{d(P)}{dt} = - \frac{d(M)}{dt} \propto I^n \quad (2.2)$$

em que  $n$  depende do regime em que a polimerização ocorre.

#### 2.3.2.4 Condição de Regime Permanente<sup>(48)</sup>

Normalmente, a reação dos radicais primários com o monômero é mais provável do que com cadeias em crescimento, ou com outros radicais. Nestas condições, a polimerização procede por meio dos estádios 1, 2, 3 e 4 da tabela 2.2. Pode-se assumir que a velocidade de propagação é constante e a velocidade de terminação é igual a velocidade de iniciação. A expressão apropriada deduzida para estas condições é:

$$\frac{dP}{dt} = k_p \left( \frac{k_1 I}{k_t} \right)^n \cdot (M) \quad (2.3)$$

em que  $n = 1/2$ .

#### 2.3.2.5 Regime Não-permanente<sup>(48)</sup>

Se o polímero formado for insolúvel em seu monômero ou solvente, como é o caso da polimerização do TFE, a cadeia em crescimento precipita na solução, tornando difícil ou mesmo impossível a terminação mútua (estádio 4). Estas poli-

Quadro 2.3 - Reações na Polimerização via Radicais Livres<sup>(48)</sup>

ESTÁDIO	REAÇÃO	VELOCIDADE	OBSERVAÇÕES
1) formação de radicais	$M \xrightarrow{k_1} 2R\cdot$	$d(R\cdot)/dt = k_1 I$	formação de radicais a partir do monômero
2) iniciação da cadeia	$R\cdot + M \xrightarrow{k_2} RM\cdot$	$-\frac{d(R\cdot)}{dt} = \frac{d(RM\cdot)}{dt} = k_2(R\cdot)(M)$	ataque do radical ao monômero
3) crescimento da cadeia	$RM_n\cdot + M \xrightarrow{k_p} RM_{n+1}\cdot$	$-\frac{d(M)}{dt} = k_p (RM\cdot)(M)$	ataque da cadeia em crescimento ao monômero
4) terminação mútua	$RM_n\cdot + RM_m\cdot \xrightarrow{k_t} RM_n + R_m$ $RM_n\cdot + RM_m\cdot \xrightarrow{k_t'} RM_n + RM_m$	$-d(RM\cdot)/dt = k_t (RM\cdot)^2$ $-d(RM\cdot)/dt = k_t' (RM\cdot)^2$	combinação desproporcionamento
5) terminação por radicais primários	$RM_n\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_5} RM_n R$	$-\frac{d(R)}{dt} = \frac{-d(RM\cdot)}{dt} = k_5 (RM\cdot)(R\cdot)$	adição de radical à cadeia em crescimento
6) combinação de radicais primários	$R\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_6} RR$	$-\frac{d(R)}{dt} = k_6 (R\cdot)^2$	perda de radicais primários
7) reação de transferência	$RM_n\cdot + M \xrightarrow{k_7} RM_n + M\cdot$	$\frac{d(M\cdot)}{dt} = \frac{-d(RM\cdot)}{dt} = k_7 (RM\cdot)(M)$	transferência ao monômero
8) reação de transferência	$RM_n\cdot + P \xrightarrow{k_8} RM_n + P\cdot$	$-\frac{d(RM\cdot)}{dt} = \frac{d(P\cdot)}{dt} = k_8 (RM\cdot)(P)$	transferência ao polímero

(R·) = radical primário ou incidente ; (M) = concentração do monômero; (RM·) = conc.de cadeias de radicais poliméricos  
k = constante de velocidade ; I = intensidade da radiação; P = polímero estável; (P) = conc.de cadeias poliméricas

merizações podem ser caracterizadas por longos períodos de indução e de pós-polimerização, já que os radicais necessários para a terminação da cadeia em crescimento não estão disponíveis no local. Neste caso a dependência observada da velocidade de polimerização com a intensidade da radiação é

$$\frac{dP}{dt} \propto I^n \quad \text{em que } 0,5 < n < 1 \quad (2.4)$$

#### 2.3.2.6 Efeito Gel ou Efeito Trommsdorf<sup>(48,49)</sup>

Com altas taxas de conversão, a reação aumenta bruscamente de velocidade, formando-se moléculas de polímeros de peso molecular crescente. O efeito Trommsdorf ocorre a partirir do aumento de viscosidade da mistura, reduzindo a mobilidade das cadeias em crescimento e diminuindo, portanto, a probabilidade da terminação mútua.

#### 2.3.2.7 Efeito da Temperatura<sup>(46,48)</sup>

Nas polimerizações iniciadas termicamente, as alterações da temperatura irão afetar a iniciação, a propagação e a terminação. Na polimerização radicálica iniciada por radiação, o número de radicais primários formados dependerá apenas da intensidade da radiação e não da temperatura. Um aumento na temperatura irá então aumentar a velocidade de propagação e em geral a conversão, significando um aumento no peso molecular. A velocidade de terminação também pode ser aumentada com a temperatura.

A dependência do número de radicais formados com a intensidade da radiação e não com a temperatura é uma propriedade de valor prático na polimerização de monômeros instáveis,

pois permite a iniciação em baixa temperatura, em meio muito viscoso ou até em fase sólida.

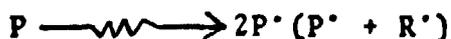
### 2.3.3 Efeito das Altas Doses

#### 2.3.3.1 Rendimento<sup>(46)</sup>

As altas taxas de dose induzem altas velocidades de iniciação, isto é, velocidades elevadas de produção de radicais. Visto que a terminação é um processo de interação radical-radical, o polímero resultante terá peso molecular médio menor. Por outro lado, o rendimento da reação (razão entre a conversão e a taxa de dose), ou a eficiência de utilização da radiação, será mais baixa. Com taxas de dose ainda maiores, ocorre um outro processo: a terminação pode ser causada por radicais primários, o que decresce a eficiência de utilização da radiação ainda mais, e também o peso molecular médio.

#### 2.3.3.2 A Reação em Altas Conversões<sup>(46)</sup>

A transferência de energia da radiação ionizante a um composto, não está limitada ao grupo químico que absorve em um dado comprimento de onda (reações fotoquímicas), mas ocorre com os elétrons orbitais de toda a molécula. Sendo assim, o polímero formado pode ser reativado. Nesse caso, a reação em altas conversões é governada por dois estádios de iniciação:



em que P é um polímero estável e P' é um radical polimérico.

Tão logo a conversão alcança certo valor, por exemplo 20%, a iniciação pelos radicais poliméricos não pode mais ser desprezada. Então o monômero é homo-enxertado, isto é, enxertado em seu próprio polímero. Neste processo, formam-se polímeros ramificados que podem se converter em um gel reticulado.

Mais ainda, já que as moléculas poliméricas têm a mesma estrutura química do monômero a menos do do caráter insaturado do último, o valor  $G(R^{\cdot})$  do polímero normalmente será maior que o do monômero.

Quando a conversão alcança valores muito elevados, a concentração de monômero é muito pequena para o predomínio dos processos de propagação e terminação, e então a radiólise do polímero torna-se o processo predominante, ocorrendo tanto reticulação quanto degradação.

### 2.3.3.3 Pós-polimerização

A radiólise do polímero e também o homo-enxerto, ambas geralmente indesejáveis, podem ser evitadas interrompendo-se a irradiação em baixas conversões. Neste caso, a massa reativa pode pós-polimerizar, isto é, o processo de polimerização continua apesar do término da irradiação.

A conversão atingida na pós-polimerização depende do tempo de vida dos radicais remanescentes, geralmente longo, e principalmente da energia de ativação para o processo<sup>(50)</sup>.

## 2.4 POLIMERIZAÇÃO DO TETRAFLUOROETILENO

### 2.4.1 Introdução

O PTFE foi descoberto acidentalmente em 1938 por Roy J. Plunkett<sup>(51,52)</sup> que nessa época estava pesquisando para a Kinetics Chemical (subsidiária da Du Pont e da General Motors) a utilização do TFE como fluido refrigerante. Plunkett armazenou o TFE sob pressão em temperatura ambiente, e abrindo a válvula do cilindro verificou que não saía gás. Pensou, naturalmente, na ocorrência de entupimento ou vazamento e resolveu cortar o cilindro. Para sua surpresa encontrou um sólido branco intratável pois era insolúvel em todos os solventes e inerte aos ácidos e bases. Plunkett teve o mérito de reconhecer naquele sólido um polímero de grande potencial.

A produção do PTFE desenvolveu-se durante a 2ª guerra mundial, ligada ao projeto Manhattan. A Du Pont em 1943, colocou em operação uma planta piloto e, em 1949, a primeira unidade industrial.

Rapidamente reconheceu-se que o PTFE comercial exigiria um peso molecular superior a 1.000.000, o que implica em uma viscosidade de 10 GPa.s ( $10^{11}$ p) a 380°C. Conseqüentemente, as técnicas convencionais de fabricação não podiam ser aplicadas e a Du Pont teve o mérito de desenvolver métodos não convencionais de fabricação que possibilitaram o aproveitamento comercial do polímero<sup>(53)</sup>. Esses métodos assemelham-se às técnicas da metalurgia do pó, onde as partículas do polímero são prensadas em temperatura ambiente para tomar forma e consistência e, a seguir, são aquecidas em temperatura acima do seu ponto de fusão para ganhar tenacidade e flexibi

lidade.

As primeiras polimerizações foram realizadas em massa na presença de catalisadores, sem agitação. Demoravam 8h a 21 dias e apresentavam baixo rendimento<sup>(52,54)</sup>. Logo em seguida desenvolveram-se as polimerizações em suspensão aquosa sob intensa agitação, e em 1946 é mencionada pela primeira vez a polimerização em dispersão coloidal aquosa sob agitação moderada<sup>(55)</sup>.

Atualmente, o processo básico é o mesmo, ou seja, a polimerização do TFE é realizada na presença de água e iniciadores solúveis, via radical livre (principalmente peroxidissulfatos e peróxido do ácido dissuccínico), ou utiliza-se sistemas redox de ativação. A água atua como meio de dissolução do iniciador e, também, como agente de transferência e dissipação do calor de polimerização. Adiciona-se, geralmente, uma base forte ou um sal de base forte para manter o pH constante e impedir que o HF formado na polimerização ataque ao longo do tempo as paredes do reator e contamine o polímero. Para diminuir a coagulação e a adesão do polímero nas paredes e no agitador do reator, pode-se adicionar um surfactante perfluorado (que também aumenta a superfície específica), um ácido dicarboxílico, um comonômero perfluorado (que também melhora a processabilidade do PTFE) ou uma combinação destes compostos. Também podem utilizar-se sistemas especiais de agitação, revestimentos anti-aderentes, controles de pressão na faixa de 0,2 a 3 MPa e de temperatura entre 0 e 150°C.

Os aditivos perfluorados são de difícil obtenção e, portanto, caros. O reator deve ser robusto para suportar altas pressões, estar dotado de um sistema eficiente de troca

térmica e necessita ter um sistema de segurança complexo que envolve discos de ruptura, molas de alívio e, principalmente, uma barricada contra as explosões.

Conseqüentemente, é muito desejável contar com um processo alternativo de polimerização que seja susceptível de um maior controle e mais simples.

## 2.4.2 Polimerização do TFE Iniciada por Radiação

### 2.4.2.1 Processos Utilizados

Tendo em vista que a radiação possibilita um processo de iniciação mais controlável, vários laboratórios desenvolveram processos de polimerização do TFE em massa<sup>(50,56)</sup>, em solução<sup>(40,57,58)</sup> e em dispersão<sup>(59)</sup>, utilizando a radiação ionizante para induzir as reações.

As principais características dos processos estão sumarizadas no quadro 2.4.

Y. Tabata, H. Shibano, K. Oshima e H. Sobue<sup>(56)</sup> observaram, em 1967, estudando a dependência de conversão com o tempo de irradiação, um período de indução na polimerização em fase líquida. Relataram, também, o fenômeno de auto-aceleração, que foi atribuído à formação de pontos quentes na massa reativa e ao efeito gel.

A energia de ativação para a polimerização em fase líquida foi estimada em 9,6 kJ/mol (2,3 kcal/mol). Este valor é baixo quando comparado com outros valores de energia de ativação em fase líquida.

Com base no estudo dos efeitos do capturador de ra

Quadro 2.4 - Principais características dos processos de polimerização do TFE iniciada por radiação.

Sistema	Dose Total (Gy)	Temperatura (°C)	Pressão 10 <sup>5</sup> kPa	Observações	Ref.
massa	- 10 <sup>2</sup>	-10 a 50	1 a 20	sistema contínuo com controle de temp.	60
massa	10 <sup>1</sup> a 10 <sup>7</sup>	< 0	-	polimerização e pós-polimerização mesmo a -78°C	61
dispersão	10 <sup>1</sup> a 10 <sup>6</sup>	15 a 90	5 a 50	dispersante não fluorado e inibidor de polimerização em fase gasosa	62
dispersão	10 <sup>1</sup> a 10 <sup>6</sup>	5 a 80	3 a 50	pós-polimerização, sistema contínuo, peso molecular - 10 <sup>6</sup>	63
dispersão	- 10 <sup>2</sup>	- 70	15 a 25	ausência de emulsificante. Peso molec. > 2.5x 10 <sup>6</sup>	64 e 65

dicais DPPH (1,1 difenil 2-picril hidrazina) concluiu-se que a polimerização em massa do TFE em fase líquida é provocada por um processo típico de radicais livres.

Y. Tabata, W. Ito e K. Oshima<sup>(50)</sup> em 1970 publicaram um trabalho no qual relataram com mais detalhes a polimerização sob radiação e a pós-polimerização do TFE.

Foi demonstrada a dependência da conversão com a taxa de dose e a dose total, e também, que a reação prossegue sem qualquer reação de terminação no estágio inicial da po-

limerização.

O exame da dependência da conversão com a temperatura mostrou que a velocidade de polimerização aumenta na região de  $-78$  a  $-40^{\circ}\text{C}$ . A energia de ativação foi estimada em  $11,3$  kJ/mol ( $2,7$  kcal/mol), ligeiramente superior ao valor anteriormente relatado. Este valor baixo sugere que a polimerização prossegue muito facilmente, mesmo em baixas temperaturas.

Os mesmos autores relataram, também, uma marcante pós-polimerização em fase líquida, sendo este um caso raro que tem sido observado somente sob condições muito específicas. O exame da dependência da conversão com a temperatura de pós-polimerização mostrou um aumento na velocidade da reação na região de  $-78$  a  $-38^{\circ}\text{C}$ . A energia de ativação para a pós-polimerização foi estimada em  $43$  kJ/mol ( $10,3$  kcal/mol), quatro vezes, aproximadamente, o valor da energia de ativação para o processo sob radiação.

Em  $-78^{\circ}\text{C}$ , não foi observada pós-polimerização durante um período apreciavelmente longo, apesar da reação sob radiação atingir altas velocidades. Verificou-se também, que a velocidade de pós-polimerização aumenta com a dose pré-irradiada. Segundo esses autores, este fato confirma que os radicais poliméricos crescem independentemente, sem terminação, nos estádios iniciais de polimerização.

#### 2.4.2.2 Peso Molecular

A determinação do peso molecular do PTFE não pode ser realizada pelo método usual da medida da viscosidade do polímero em solução, pois esse polímero é quase totalmente in

solúvel. O único método direto para medir o peso molecular é por meio da marcação dos grupos finais com traçadores radioativos<sup>(66)</sup>, tornando extremamente trabalhosa essa determinação. Métodos mais práticos e confiáveis foram desenvolvidos, utilizando a massa específica<sup>(67)</sup> ou o calor de cristalização<sup>(67,68)</sup>. Outra possibilidade é a estimativa do peso molecular por meio da determinação da temperatura de fusão<sup>(69)</sup>.

Uma avaliação grosseira do peso molecular do PTFE pode ser feita comparando o aspecto visual e a flexibilidade do polímero após sinterizado, em relação à presença de bolhas, fissuras e distorções das formas<sup>(70)</sup>, pois estas ocorrências sugerem a presença de ligações fracas na cadeia polimérica devido a impurezas existentes no monômero.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 OBTENÇÃO DO TETRAFLUOROETILENO

##### 3.1.1 Introdução

A matéria prima R-22 foi transformada em TFE com pureza maior que 99,9% por meio de uma série de operações unitárias, que podem ser agrupadas em dois processos globais:

- 1) pirólise do clorodifluorometano (R-22);
- 2) purificação do tetrafluoroetileno (TFE).

##### 3.1.2 Pirólise do Clorodifluorometano

###### 3.1.2.1 Sistema de Pirólise

Basicamente o sistema de pirólise é semelhante ao proposto por Park et alii<sup>(1)</sup> (figura 3.1).

O R-22 em fase gasosa (cilindro C - 1) flui com vazão, temperatura e pressão controlados através do reator de pirólise, que é composto de um tubo de quartzo de 400 mm de comprimento, 8 mm de diâmetro interno, 1 mm de parede, aquecido por um forno tubular ( F ) de  $3,60 \times 10^6$  j/h ( 1 kW ). A pressão e a vazão de R-22 são ajustadas por meio das válvulas de agulha V-1 e V-2, indicadas pelo manômetro de mercúrio M - 2 e o rotâmetro r, respectivamente. O manômetro de Bourdon M - 1 é utilizado para estimar a perda de carga no reator. A temperatura é medida com termopar de Alumel-Chromel<sup>R</sup> e ajustada com controlador proporcional ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ).

Na saída do reator de pirólise, o tubo de quartzo é imerso em um banho de água ( B - 1 ) na temperatura ambiente

para esfriar os gases efluentes.

Os gases já esfriados são borbulhados em duas colunas de PVC: a primeira (B - 2), preenchida com 2 litros de água destilada para absorver o HCl e o HF e a segunda (B - 3), preenchida com 2 litros de solução de KOH, inicialmente 10N, para a neutralização total dos ácidos restantes.

Já sem os produtos ácidos, porém com a água gerada na reação de salificação do HCl e do HF com o KOH, os gases passam por 2 frascos de vidro contendo 200 ml cada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (B - 4 e B - 5), para eliminar os monômeros - traços CF<sub>2</sub>=CFH e CF<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> e também absorver a água.

Com a finalidade de assegurar a retirada total da água, os gases passam através de uma coluna de vidro de 1 m de comprimento contendo KOH sólido, para retirar a névoa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> para secagem e uma pequena quantidade de sílica-gel que serve como indicador de saturação úmida da coluna.

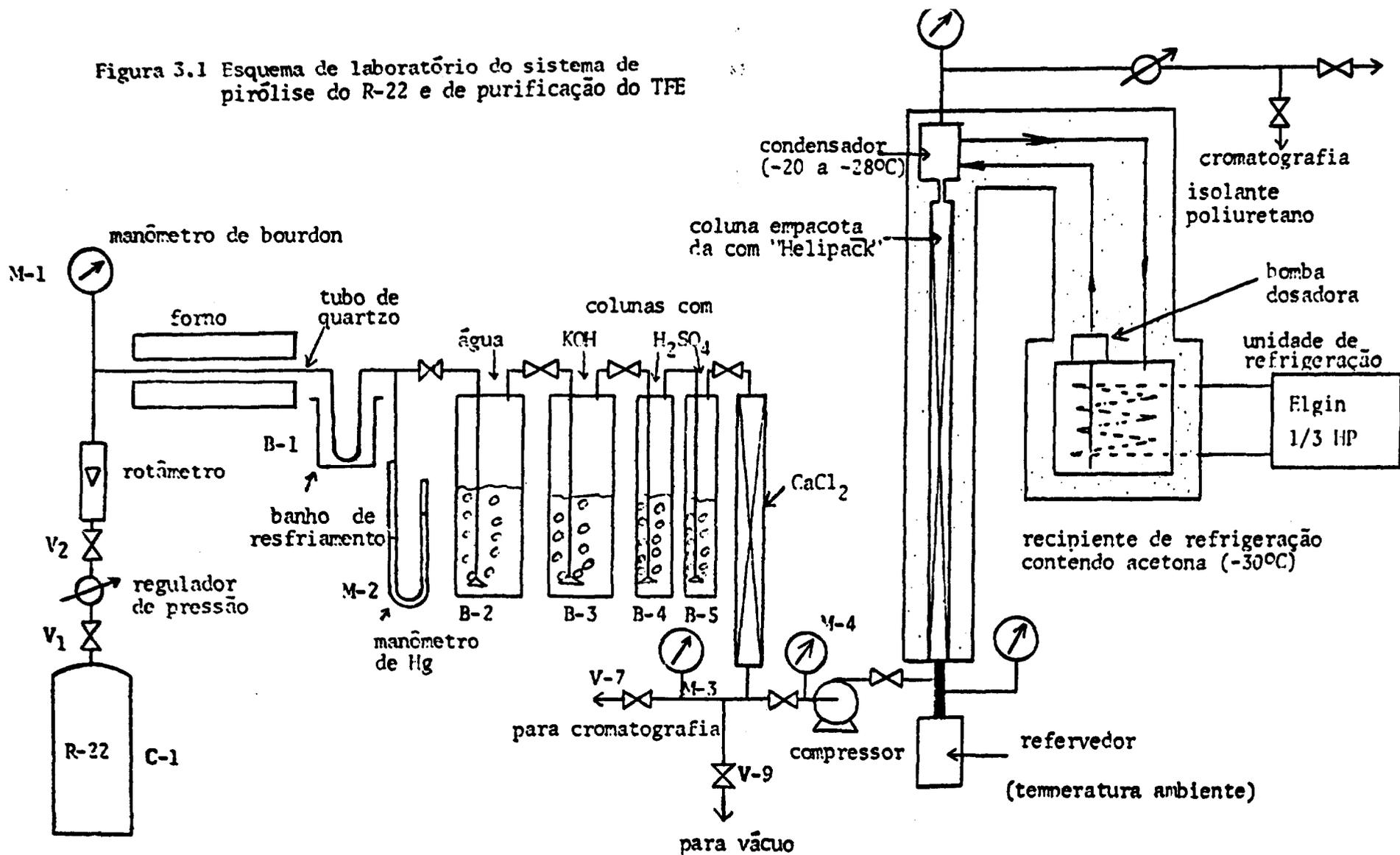
Finalmente, os gases são enviados por meio de um compressor ao sistema de destilação fracionada, para a purificação do TFE.

O produto de pirólise é analisado por cromatografia gasosa (retirada de amostra em V - 7), para o acompanhamento da dependência da conversão de R - 22 e do rendimento em TFE com a pressão, a temperatura e o tempo de contato.

Os manômetros de Bourdon M - 3 e M - 4 são utilizados para assegurar que todo o sistema esteja em pressões ligeiramente superiores à atmosférica, evitando-se, assim, a penetração de ar.

Antes do início de operação é realizado um teste de

Figura 3.1 Esquema de laboratório do sistema de pirólise do R-22 e de purificação do TFE



pressão com  $N_2$  comum para a verificação de vazamentos; em seguida, purga-se o sistema sob vácuo para retirar todo o ar eventualmente presente (V - 9).

### 3.1.2.2 Materiais Utilizados na Pirólise

O clorodifluorometano utilizado foi o Freon-22 comercial (marca registrada Du Pont) cuja análise cromatográfica revelou uma pureza maior que 99,9%.

Os demais reagentes utilizados, hidróxido de sódio, ácido sulfúrico, cloreto de cálcio, foram produtos do grau pró-análise de diversas marcas. Estes reagentes são utilizados sem troca em diversas operações do sistema. Realiza-se para a água destilada, o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico, um acompanhamento constante da variação da concentração. A água destilada é substituída quando sua concentração se aproxima de 7 a 8N, o hidróxido de potássio quando a concentração cai para 3 a 5N e o ácido sulfúrico é trocado quando ele se torna muito escuro, ou quando há um aumento de volume de cerca de 10% causado pela absorção da água.

### 3.1.3 Purificação do Tetrafluoroetileno

A grosso modo, uma pirólise típica produz em volume 30% de TFE, 65% de R - 22 não convertido e 5% de subprodutos orgânicos. O TFE precisa ser purificado em no mínimo 99,9% para a obtenção de PTFE de alto peso molecular. Para tanto, recorre-se a destilação fracionada em baixa temperatura (figura 3.1), uma vez que a pressão de vapor do produto de pirólise em temperatura ambiente é de cerca de 1,5 MPa.

O sistema de destilação fracionada (totalmente em

ação inoxidável 304) é composto por uma coluna de 1,5 m de comprimento e 20,7 mm de diâmetro interno empacotada com "Heli Pak"<sup>R</sup>, pelo refeedor com 2 % de capacidade, operado entre 0°C e 30°C e pelo condensador operado entre -30°C e -10°C.

A temperatura de condensação é atingida por meio de dois sistemas de refrigeração: 1) o sistema primário, que é constituído de uma unidade condensadora hermética Elgin modelo TUB 1 - 012 - E, com capacidade calorífica de 773 J/h, em -30°C, cujo evaporador está submerso em um banho de acetona; e 2) o sistema secundário que circula esta acetona resfriada através do condensador, por meio de uma bomba centrífuga cuja vazão é ajustada com um reostato.

Uma camada de cerca de 12 cm de poliuretano isola do ambiente a coluna de destilação, o condensador e o sistema secundário de refrigeração.

A destilação é operada em batelada, com alimentação de cerca de 2.000 ml de produto de pirólise líquido por vez. A vazão do produto de topo (TFE 99,9%) é ajustada entre 500 e 2.000 ml/min em fase gasosa sendo este produto recolhido em vasos a 200kPa. A razão de refluxo é determinada automaticamente pela vazão de saída do produto de topo e pela temperatura de condensação.

Considerando que a coluna seja alimentada por uma mistura binária composta por 30% de TFE e 70% de R - 22, são necessários cerca de 14 pratos teóricos para atingir uma pureza maior que 99,9% em TFE (fórmula de Rose)<sup>(71)</sup>.

O desenrolar da destilação é acompanhado por cromatografia gasosa, e também pela variação de temperatura no interior da coluna. Para isto foram instalados pontos de coleta

de amostras na coluna, no condensador e no refulvedor juntamente com termopares de NiCr-Constatan<sup>(R)</sup> ligados a um registrador YEN de 12 pontos.

Após a retirada do TFE, destila-se a mistura restante, composta de R-22 e subprodutos orgânicos, para a obtenção do R-22 não convertido que é reciclado e novamente pirolisado.

### 3.1.4. Análises

#### 3.1.4.1 Cromatografia

As análises cromatográficas de rotina foram realizadas em cromatógrafo a gás Yanagimoto M.F.G. Co. Ltda. modelo C.G.G. SDH, série 73008, utilizando-se uma coluna de aço inoxidável com 3 mm (1/8") de diâmetro interno, 2 m de comprimento preenchida com Porapak Q<sup>R</sup> e hélio como gás de arraste. As condições de análise foram as seguintes:

- 1) temperatura da coluna: 100°C
- 2) corrente do detetor de condutividade térmica: 100 mA
- 3) temperatura do detetor: 150°C
- 4) vazão do gás de arraste: 35 ml/min.

#### 3.1.4.2 Espectrometria de Massa

O espectro de massa do produto de pirólise foi determinado utilizando-se um sistema de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa da JEOL (Japan Electron Optics Co.). O cromatógrafo é modelo J6C-20k e está acoplado a um espectrômetro de massa modelo JMS-D 100.

### 3.2 Polimerização do Tetrafluoroetileno

#### 3.2.1 Procedimento de Polimerização

A polimerização do TFE foi realizada da maneira seguinte:

- 1) retirou-se todo o ar presente no reator de polimerização por meio de vácuo até cerca de  $10^{-3}$  Torr; pois o oxigênio tem grande afinidade por radicais livres e, por outro lado, é um iniciador de polimerização. Portanto, uma quantidade mínima de  $C_2$  não só altera a conversão, mas também pode iniciar a reação de desproporcionamento explosiva<sup>(\*)</sup>;
- 2) o TFE foi introduzido sob vácuo e na temperatura do  $N_2$  líquido ( $-196^{\circ}C$ ) em cilindros de vidro graduados ( $\pm 0,25ml$ ), previamente evacuados a  $10^{-3}$  Torr, onde foi solidificado;
- 3) novamente retiraram-se traços de ar presentes no monômero, por meio de vácuo;
- 4) o TFE foi liquefeito em um banho de gelo seco e acetona, para proceder-se a leitura do volume resultante;
- 5) transferiu-se o TFE do cilindro de vidro em  $-78^{\circ}C$  para o reator de polimerização resfriando o reator com  $N_2$  líquido;
- 6) o monômero foi novamente solidificado para retirar-se ao máximo os traços de ar presentes em ambos; monômero e reator de polimerização;
- 7) o reator de polimerização foi pesado em uma balança, com precisão de  $\pm 0,05g$ , para a determinação mais exata da massa do monômero, pois o rendimento da polimerização foi determinado gravimetricamente. Quando são utilizados reatores de vidro esta pesagem não foi realizada, determinando-se a massa pela densidade e o volume do monômero em  $-78^{\circ}C$  ( $1,525 g/cm^3$ );

- 8) colocou-se o reator de polimerização no banho refrigerante adequado ( $-78^{\circ}\text{C}$  com banho de gelo seco e acetona, em  $-23^{\circ}\text{C}$  com gelo e NaCl, e também em  $0^{\circ}\text{C}$ );
- 9) instalou-se um termopar de Ni-NiCr ligado a um registrador gráfico YEW de duas penas, para o acompanhamento do calor gerado na polimerização;
- 10) ajustou-se a taxa de dose requerida, variando a distância do reator à fonte de  $^{60}\text{Co}$ ;
- 11) a amostra foi irradiada durante um período pré-determinado e, em alguns casos, terminada a irradiação a amostra foi pós-polimerizada;
- 12) após a irradiação ou pós-polimerização, o monômero não convertido foi imediatamente purgado sob vácuo para interromper a reação;
- 13) o polímero foi retirado mecanicamente do reator;
- 14) secou-se em estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 15 a 17 horas;
- 15) pesou-se em balança com precisão de  $\pm 0,05\text{g}$ , para a determinação gravimétrica do rendimento da reação de polimerização.

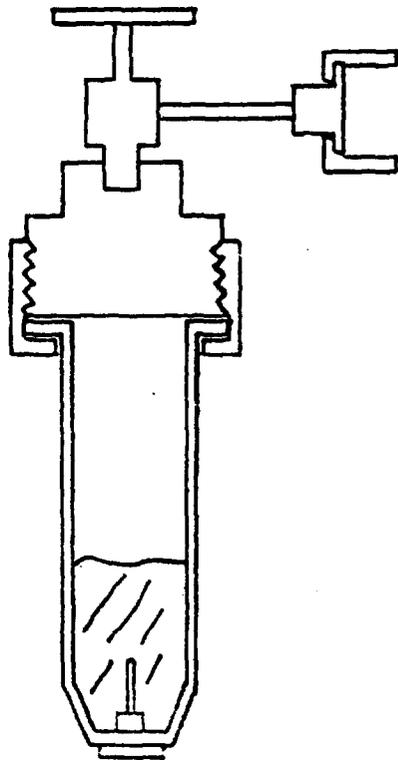
### 3.2.2 Reatores de Polimerização

Foram utilizados vários cilindros para polimerização (figura 3.2):

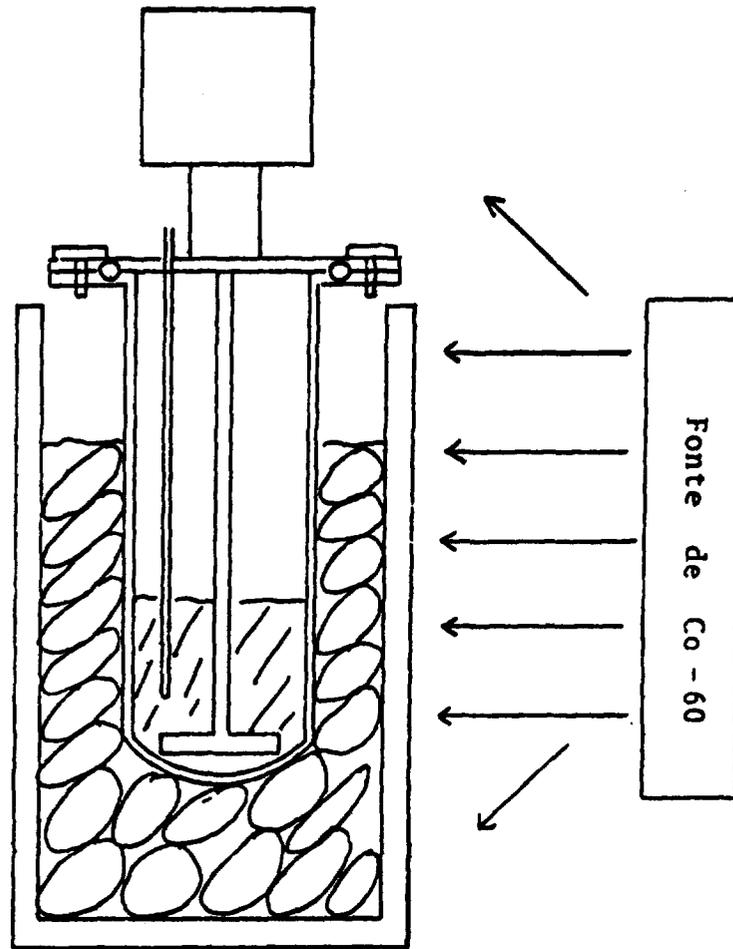
- cilindros de vidro "pyrex<sup>R</sup>" de 10 , 50 e 700 ml, este último com agitador magnético;
- cilindros de aço inoxidável de 15 e 60 ml.



cilindro de vidro  
de 10 e 50 ml



cilindro de aço inoxi  
dável de 15 e 60 ml



cilindro de vidro de 700 ml  
dotado de agitador magnético

Figura 3.2 - Cilindros de Polimerização

### 3.2.3 Fonte de Irradiação

As irradiações processaram-se em uma fonte panorâmica, fabricada por Yoshizawa Kiko Co. Ltd. (doada pela JICA), equipada com uma fonte de cobalto-60 de aproximadamente 185TBq (5 000 Ci) em dezembro de 1977.

O sistema consiste basicamente de uma fonte anular cercada por uma blindagem cilíndrica de chumbo. A fonte é concêntrica com a blindagem e está constituída de um "lápis" sendo que cada "lápis" possui um número não especificado de pastilhas de cobalto 60. A fonte é retirada da blindagem por um sistema de elevação especial que a posiciona ao nível do material a ser irradiado.

O cobalto 60 emite dois raios gama por desintegração, com uma energia média de 1,25 MeV e sua meia vida é de 5,27 anos.

A taxa de dose determinada por dosimetria de Fricke em agosto de 1980 era de 330 Gy/h a 30 cm da fonte.

### 3.3. Análise de Politetrafluoroetileno

#### 3.3.1 Ponto de Fusão

Foi determinado por meio da análise térmica diferencial (ATD). Este equipamento foi montado pelo grupo de pesquisa e é constituído de um bloco de cobre níquelado, envolto por uma resistência de 1,8 MJ/h (500 W), controlada por um reostato. O bloco de cobre possui um orifício para inserção do tubinho com amostra, outro para o tubinho com alumina e um terceiro para o termômetro de mercúrio.

As diferenças de temperatura entre o tubo com amostras

tra e o tubo com alumina e entre o tubo com alumina, e o padrão 0°C são medidas com registrador gráfico YEW. A precisão da medida é melhor que  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Usualmente, foram utilizados em cada ensaio cerca de 10 mg de PTFE, e a velocidade de aquecimento foi de aproximadamente  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3.3.2 Sinterização

As amostras de PTFE foram pré-moldadas com pressões na faixa de 25 a 35 MPa, e aquecidas em estufa em temperaturas pouco acima da fusão, usualmente  $350^\circ\text{C}$  a  $380^\circ\text{C}$ . Na temperatura de sinterização, a amostra torna-se esbranquiçada e ligeiramente translúcida.

Após a sinterização, foi feita uma avaliação qualitativa do aspecto visual da pastilha e de sua flexibilidade ao esforço manual.

### 3.3.3 Infra - Vermelho

Os ensaios para identificação do PTFE foram realizados com espectrômetro Perkin-Elmer Mod. 180, empregando-se filmes transparentes obtidos por prensagem do polímero virgem em pó, e pastilhas de KBr nas regiões espectrais adequadas, ambos na temperatura ambiente.

## CAPÍTULO 4

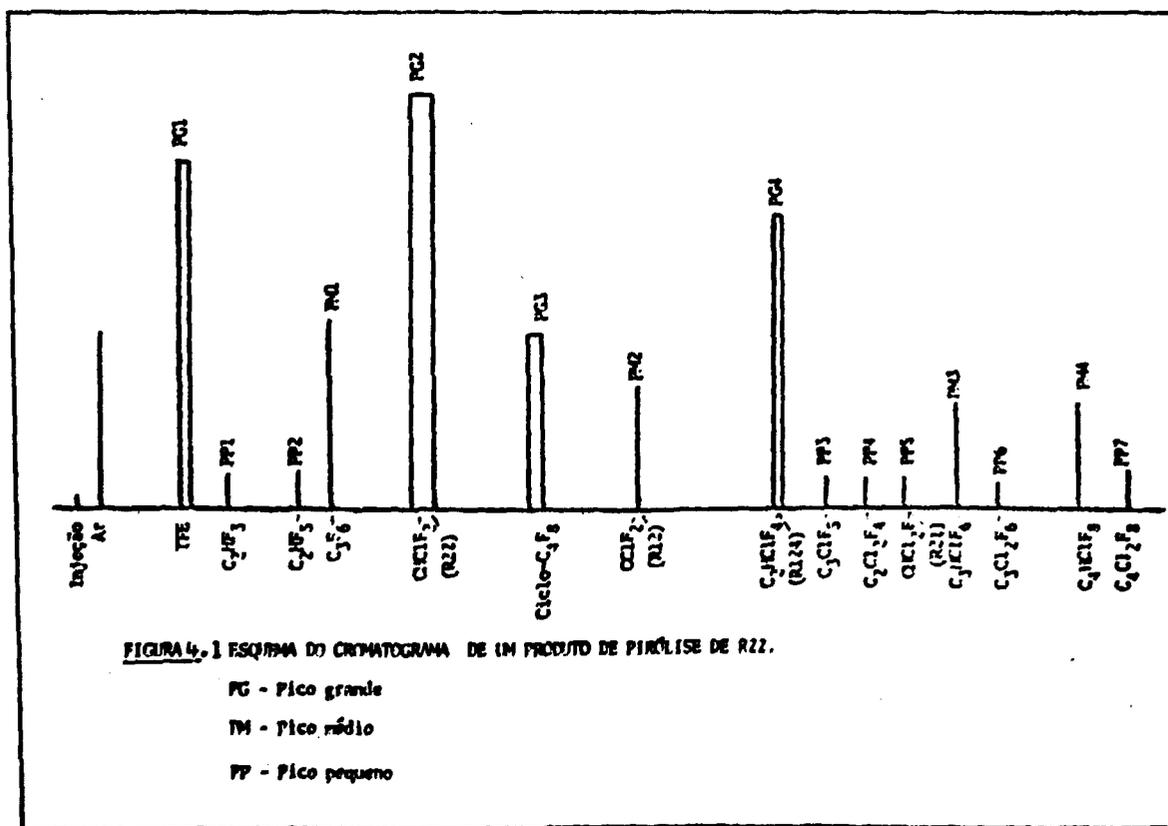
### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 PIRÓLISE DO CLORODIFLUOROMETANO

##### 4.1.1 Produtos de Pirólise

A figura 4.1 representa um cromatograma obtido em condições típicas de pirólise (temperatura 750°C, pressão de 150 kPa e tempo de contato de 1,15 s). Os produtos foram identificados por espectrometria de massa. Utilizou-se uma coluna de Porapak Q<sup>R</sup> e variou-se a temperatura de 50°C a 150°C com velocidades de aquecimento entre 2°C/min e 50°C/min.

Os principais produtos foram o TFE e o R-22 não reagido e os subprodutos que apareceram em maior quantidade foram o HFP, o ciclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> e o C<sub>2</sub>HClF<sub>4</sub>. O HCl e o HF foram retirados previamente nas colunas de lavagem com H<sub>2</sub>O e KOH.



#### 4.1.2 Conversão do R-22 e Rendimento em TFE

A expressão "conversão do R-22" exprime a razão entre o número de moles de R-22 que reagiram e se transforma-ram em TFE mais subprodutos, e o número de moles de R-22 que foi submetido às condições de pirólise.

A expressão "rendimento em TFE" exprime a razão entre o número de moles de R-22 que produziram o TFE, e o número de moles de R-22 que foram convertidos em TFE mais subprodutos.

A tabela 4.1 apresenta a conversão e o rendimento em função da temperatura, da pressão e do tempo de contato. Nas figuras 4.2 e 4.3 podem visualizar-se melhor os resultados apresentados na tabela supra-citada. Na figura 4.2 a conversão e o rendimento estão dados em função do tempo de contato, para várias pressões na temperatura de 760°C e, na figura 4.3, em função da temperatura, para várias pressões e um tempo de contato de 1,15 s. Observou-se que:

- 1º) a conversão cresceu com o aumento do tempo de contato e com o aumento da temperatura;
- 2º) a conversão praticamente não variou com a pressão;
- 3º) o rendimento caiu lentamente com o aumento da conversão, acusando um aumento da produção de subprodutos;
- 4º) o rendimento caiu com o aumento da pressão.

O cálculo da conversão e do rendimento foi feito a partir dos números de moles obtidos por meio de cromatografia em fase gasosa. Na avaliação da precisão dos resultados considerou-se apenas a instabilidade observada na fonte de corrente do detetor de condutividade térmica que, para as mes

Tabela 4.1 - Conversão e Rendimento em Função dos Parâmetros de Operação

Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Tempo de Contacto (s)											
		2,54				1,43				1,15			
		TFE %	R-22 %	C %	R %	TFE %	R-22 %	C %	R %	TFE %	R-22 %	C %	R %
700	120	34	63	55	89	26	72	45	89	19	80	34	91
	130	33	62	57	81	25	72	45	84	19	79	35	86
	150	32	62	57	80	24	72	45	80	18	79	35	83
730	120	42	42	76	63	41	57	61	93	30	67	51	86
	130	40	42	76	59	40	57	61	90	29	67	51	82
	150	37	44	75	56	38	57	61	84	27	68	50	78
	170	-	-	-	-	34	59	60	77	25	66	54	65
760	120	37	30	85	42	43	47	77	69	38	56	63	81
	130	33	32	84	39	42	47	77	64	37	56	63	78
	150	27	32	85	31	38	45	74	59	34	57	63	71
790	120	-	-	-	-	-	-	-	-	46	39	78	67
805	120	-	-	-	-	-	-	-	-	44	32	83	55

sendo: % TFE e % R-22 a razão volumétrica percentual destes compostos no produto de pirólise, % C a conversão do R-22, e % R o rendimento em TFE.

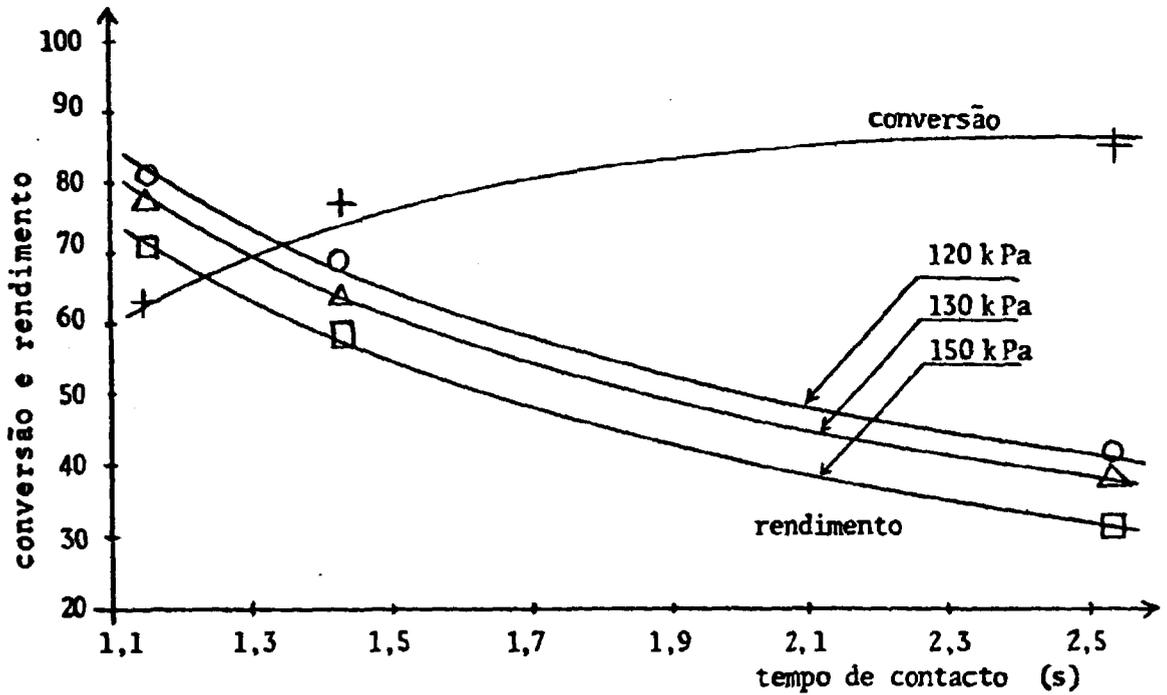


Figura 4.2 - Conversão e rendimento em função do tempo de contato para várias pressões em 760°C.

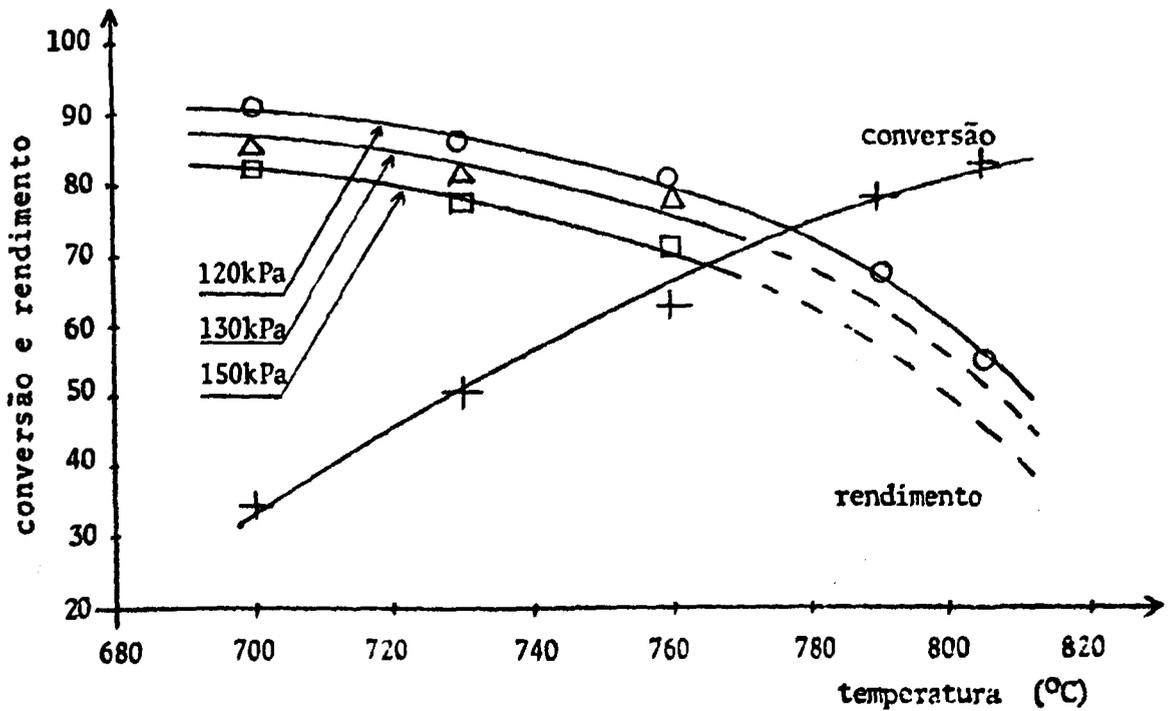


Figura 4.3 - Conversão e rendimento em função da temperatura para várias pressões em 1,15 s.

CC. ... I. P. E. N.

mas condições de operação e análise, implicou num erro da ordem de  $\pm 2\%$ . Portanto, o erro total nos valores da conversão e do rendimento foi estimado em cerca de  $\pm 3\%$ .

O tempo de contato foi calculado dividindo-se o volume do tubo de reação pela vazão do R-22, sem levar em conta o volume real da zona aquecida em temperaturas suficientes para converter o R-22, nem o acréscimo do número de moles durante a reação. Portanto, o tempo de contato real é bem menor que o calculado.

Por outra parte, a temperatura real no interior do tubo de reação é menor que o valor medido, pois o termopar foi colocado perto da parede externa do tubo.

Esses resultados aproximam-se qualitativamente e quantitativamente daqueles apresentados por Park et alii<sup>(1)</sup>.

## 4.2 POLIMERIZAÇÃO DO TETRAFLUOROETILENO

### 4.2.1 Calor de Polimerização

A figura 4.4 mostra um exemplo da variação da temperatura durante a irradiação; 2 ml do monômero TFE em fase líquida com pureza de 84% foram irradiados na temperatura ambiente, com taxas de dose entre 45 Gy/h e 1.600 Gy/h. Utilizaram-se cilindros de aço inoxidável de 15 ml previamente evacuados. O monômero foi transferido na temperatura do N<sub>2</sub> líquido, solidificado e evacuado.

Apesar da baixa pureza e da pequena quantidade de monômero, a temperatura alcançou 68°C para uma taxa de dose de 1600 Gy/h, confirmando ser muito difícil remover o calor de polimerização, pois a reação é altamente exotérmica e o PTFE possui baixa condutividade calorífica.

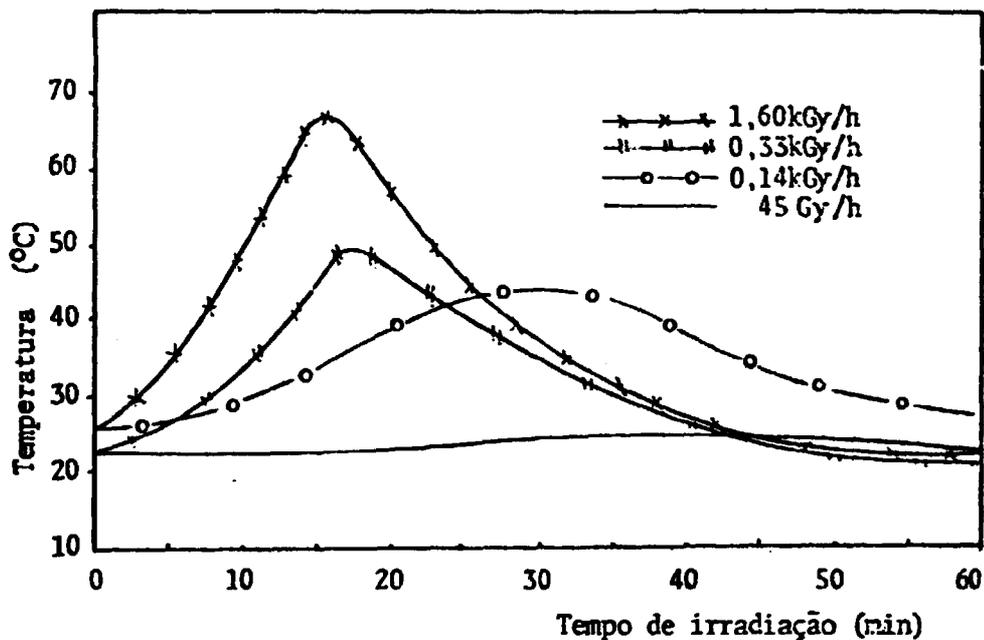


Figura 4.4 - Temperatura em função do tempo de irradiação em várias taxas de dose.

#### 4.2.2 Polimerização sob Irradiação e Pós-polimerização

A maioria dos ensaios foram realizados em  $-78^{\circ}\text{C}$  já que, para  $-23^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$  haviam riscos de explosão.

Em todos os ensaios, logo após o término da irradiação, o monômero não reagido foi purgado sob vácuo para impedir o prosseguimento da reação, ou seja, da pós-polimerização.

A figura 4.5 (a, b, c, d) mostra as variações da temperatura no interior do cilindro de polimerização durante a irradiação em  $-78^{\circ}\text{C}$  (a),  $-23^{\circ}\text{C}$  (b, c) e  $0^{\circ}\text{C}$  (d). Estes ensaios foram realizados em cilindros de aço inoxidável de 60ml com monômero puro ( $> 99,9\%$ ) em fase líquida, sendo, portanto, as pressões de polimerização em  $-78^{\circ}\text{C}$ ,  $-23^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$  de aproximadamente 0,1 MPa, 1 MPa e 2 MPa, respectivamente.

As polimerizações em  $-78^{\circ}\text{C}$  foram facilmente controladas, sendo observada apenas uma ligeira elevação de temperatura, possivelmente, em virtude da formação de um bloco de PTFE junto ao tubo do termopar. Aparentemente, com cerca de 40 min de irradiação o bloco caiu e a temperatura voltou às marcas anteriores.

Já em  $-23^{\circ}\text{C}$ , uma reação resultou em violenta explosão. Podemos observar nas figuras 4.5 (b) e (c) a notável auto-aceleração da reação nesta condição, ainda com menos de 2 min de irradiação.

Em  $0^{\circ}\text{C}$  foram realizados poucos ensaios, para evitar risco de explosão, pois a temperatura elevou-se bruscamente (d). Porém, apesar da reação de propagação ser dependente da temperatura, em  $0^{\circ}\text{C}$  a polimerização foi mais controlável do que em  $-23^{\circ}\text{C}$ . Isto pode ser explicado pela presença de inibidores de polimerização que se tornavam mais ativos com o aumento da temperatura ou, também, por ser a reação de terminação dependente da temperatura.

Observa-se também na figura 4.5 (a), (b) e (d), que a temperatura não subiu ou subiu muito lentamente no início da irradiação, caracterizando um período de indução. Logo após, a temperatura começou a aumentar com velocidade crescente, em função do fenômeno da auto-aceleração. Tal fenômeno foi observado mais claramente em  $-23^{\circ}\text{C}$  (b).

Após o término da irradiação, a temperatura continuou a subir nos ensaios em  $-23^{\circ}\text{C}$  e  $0^{\circ}\text{C}$ , mas em  $-78^{\circ}\text{C}$  não foi notada queda na temperatura, indicando que a reação continuou mesmo após o término da irradiação.

Várias tentativas foram feitas por este laboratório -

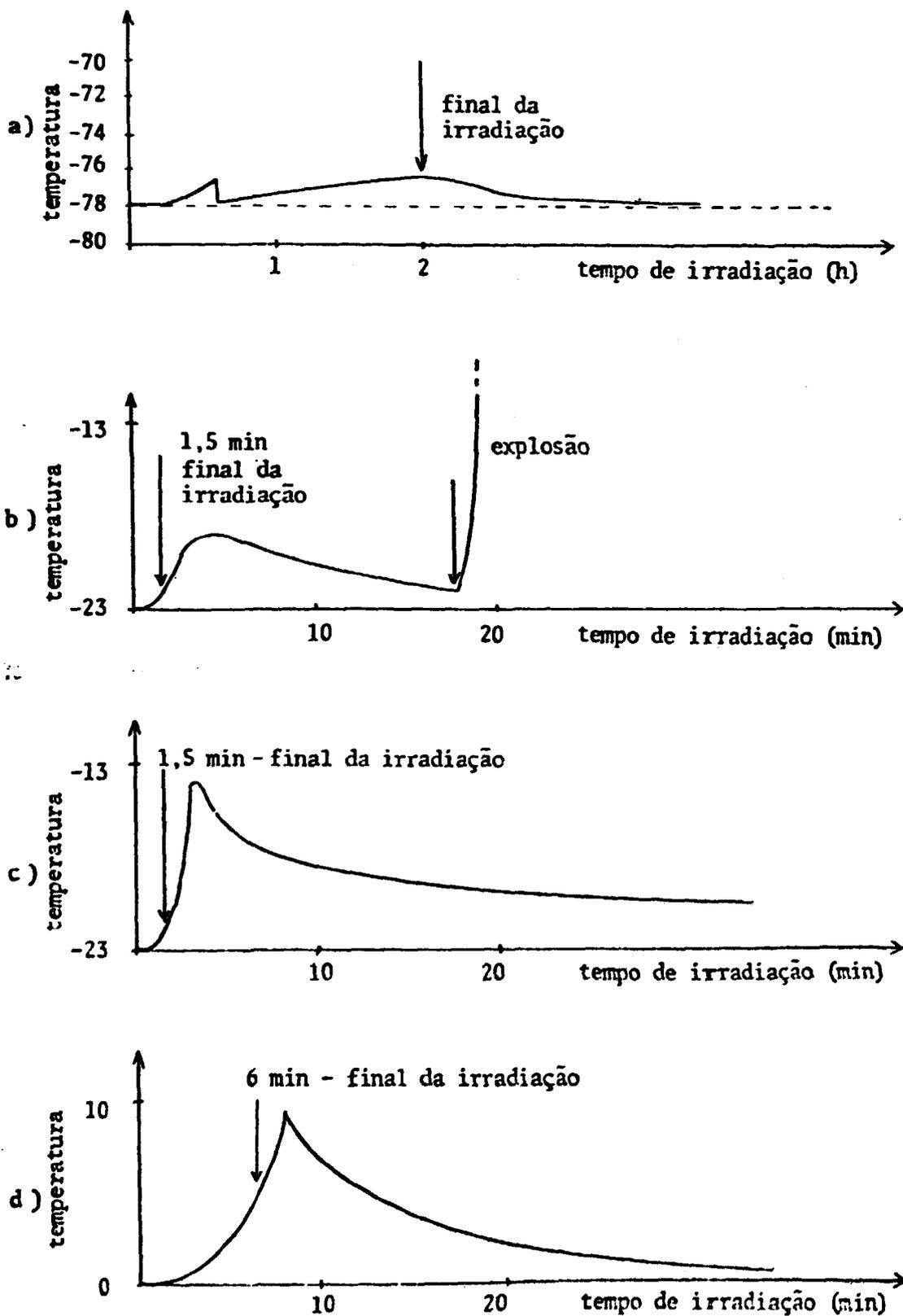


Figura 4.5 - Temperatura em função do tempo de irradiação

rio<sup>(32,36)</sup> e por diversos outros<sup>(50,56)</sup> para quantificar os rendimentos da polimerização sob radiação e da pós-polimerização; porém, os resultados não foram reprodutíveis. Por exemplo: a figura 4.6, que é a representação gráfica da tabela 4.2, mostra o rendimento da polimerização e da pós-polimerização em função da dose total, ou do tempo de irradiação para ensaios realizados com uma taxa de dose de 81 Gy/h, em -78°C e com cilindros de vidro de 10 ml. Pode-se observar na curva I, relativa à polimerização sob radiação, um pequeno período de indução, seguido do fenômeno de auto aceleração, conforme já havia sido visto nas figuras 4.5 (b) e (c). Na curva II, relativa à pós-polimerização, observa-se um aumento realmente notável do rendimento. Já na tabela 4.3, onde também estão mostrados os rendimentos da polimerização e da pós-polimerização em função da dose total em -78°C, porém com os ensaios tendo sido realizados em cilindros de vidro de 700 ml dotados de agitador magnético pode-se notar que os rendimentos da polimerização são consideravelmente menores que os apresentados na tabela 4.2, mesmo para doses totais bem mais elevadas. Observa-se, também, que a pós-polimerização não existiu ou foi muito fraca, pois no primeiro ensaio ela contribuiu com apenas 2%, no segundo com 14% e já no terceiro foi negativa.

Vários outros ensaios de polimerização do TFE foram realizados; porém, qualquer pequena mudança nas condições acarretava resultados irreprodutíveis. Tal fenômeno foi atribuído por alguns autores<sup>(50)</sup> à formação de pontos quentes por causa da baixa condutividade térmica do PTFE ou, também, à presença de impurezas em quantidades traços que podem accele-

rar (por exemplo o Fe proveniente das paredes do cilindro) ou retardar a reação de polimerização (por exemplo o O<sub>2</sub> contido no monômero).

Tabela 4.2 - Polimerização em -78°C sem agitação

	Dose Total (Gy)	Tempo de pós (h)	Rendimento(%)	
			sem pós	com pós
Cilindro de vidro de 10ml sem agi- tador; taxa de do- se = 81 Gy/h.	41	17	1	1
	81	17	9	12
	162	17	33	53
	243	17	51	85
	405	17	70	96

Figura 4.6 - Rendimento em PTFE como função do tempo de irradiação

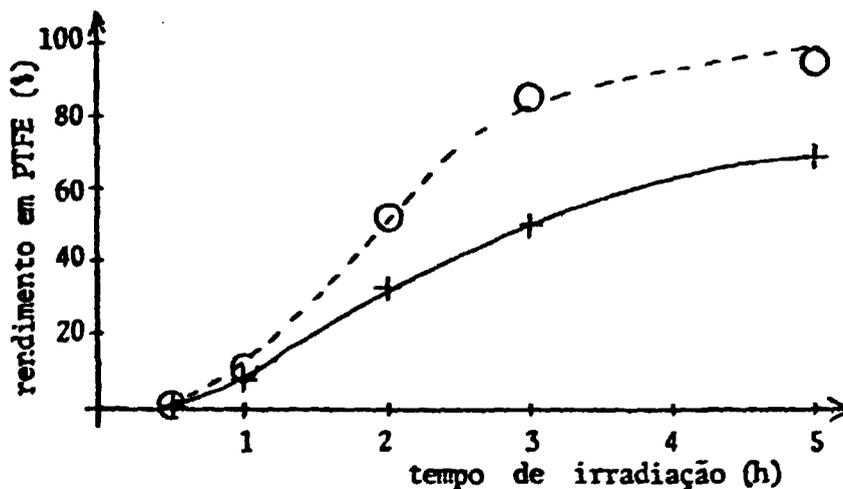


Tabela 4.3 - Polimerização em -78°C com agitação

	Dose Total (Gy)	Tempo de pós (h)	Rendimento(%)	
			sem pós	com pós
Cilindro de vidro de 700 ml com agi- tador; taxa de do- se = 90 Gy/h.	180	16	13	15
	270	16	19	33
	630	16	34	29

### 4.2.3 Qualidade do Polímero

A tabela 4.4 apresenta o ponto de fusão, o aspecto visual e a flexibilidade de amostras dos polímeros produzidos nos diversos ensaios e sinterizadas em condições equivalentes. O PTFE de maior peso molecular exige uma maior pressão de pré moldagem, variando de 15 a 50 MPa, e também, uma maior temperatura de sinterização, na faixa de 350 a 380°C.

Os monômeros de pureza menor que 99,9% foram preparados especialmente, pois o método de produção de TFE fornece purezas superiores a 99,9%.

Tabela 4.4 - Variação do ponto de fusão e do estado da amostra em função da temperatura, da pureza do monômero, da taxa de dose e da dose total

Nº	Temperatura °C	Pureza do monômero* (%)	Taxa de dose (Gy/h)	Dose de irradiação Gy	Ponto de fusão (°C)	Polímero sinterizado
1	-78	84	45	45	326	quebradiço, cor escura e com bolhas na superfície.
2	-78	84	140	140	a	
3	-78	84	330	330	328	
4	-78	84	1.600	1.600		
5	-78	94,5	320	320	330	igual ao anterior
6	-78	94,5	320	640		
7	-78	99,9	140	140	329 a 331	flexível, que bradiço, com pon tos escuros e poucas bolhas.
8	-78	99,9	330	330		
9	-78	99,9	540	540		
10	0	99,9	330	33		
11	-23	99,9	330	6		
12	polímero comercial				331 a 332	branco e flexível

\* As impurezas foram o R-22 e o R-23.

Considerando-se a temperatura de fusão e as condições do polímero sinterizado quanto a flexibilidade, forma e aspecto, resumidas na tabela 4.4, verifica-se que a qualidade do PTFE melhora sensivelmente com o aumento da pureza do monômero e que, praticamente, ela não é afetada pela taxa de dose, pela dose total nem pela temperatura, na faixa estudada.

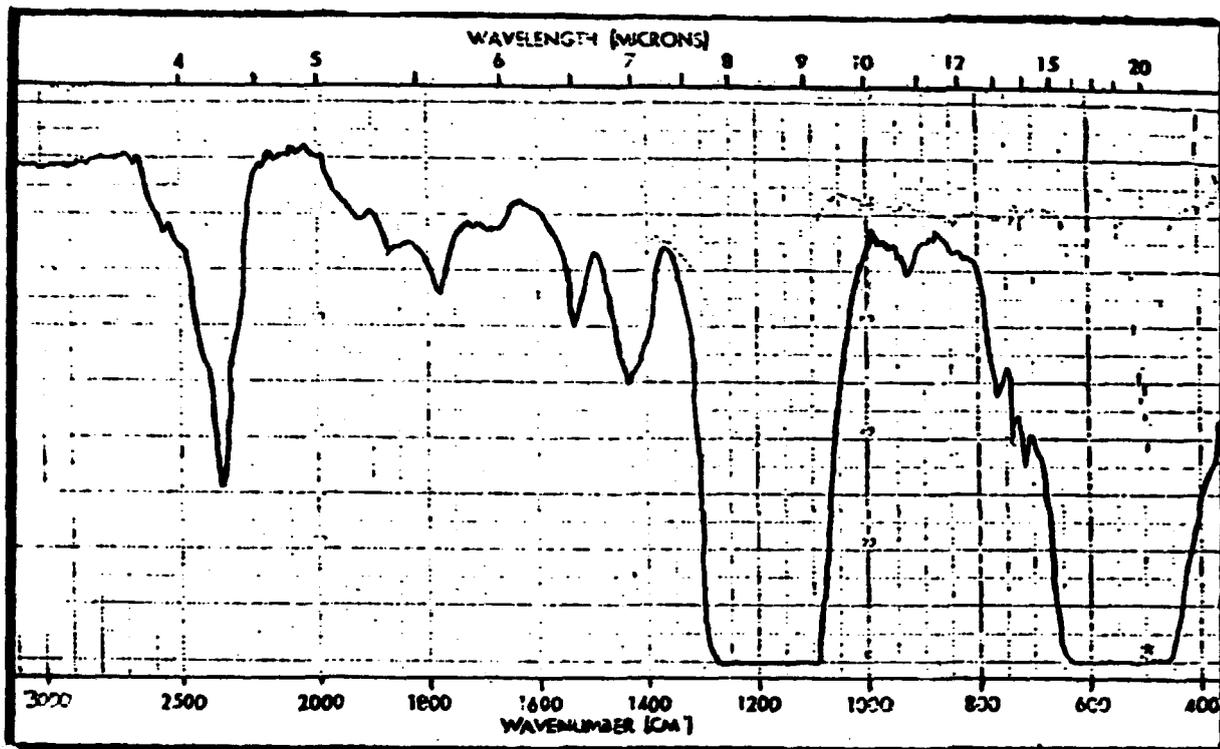
A presença de cor no PTFE é, em geral, atribuída à contaminação do produto com metais provenientes da reação da massa em polimerização com as paredes do cilindro<sup>(15,71,72)</sup>. Pode ser explicada, também, pelo rompimento de ligações fracas na cadeia principal do polímero, que ocasionariam a liberação de CO<sub>2</sub> e carbonizações. A liberação do CO<sub>2</sub>, possivelmente, acarreta também, a formação de bolhas na superfície do polímero<sup>(73)</sup>.

#### 4.2.4 Identificação do PTFE

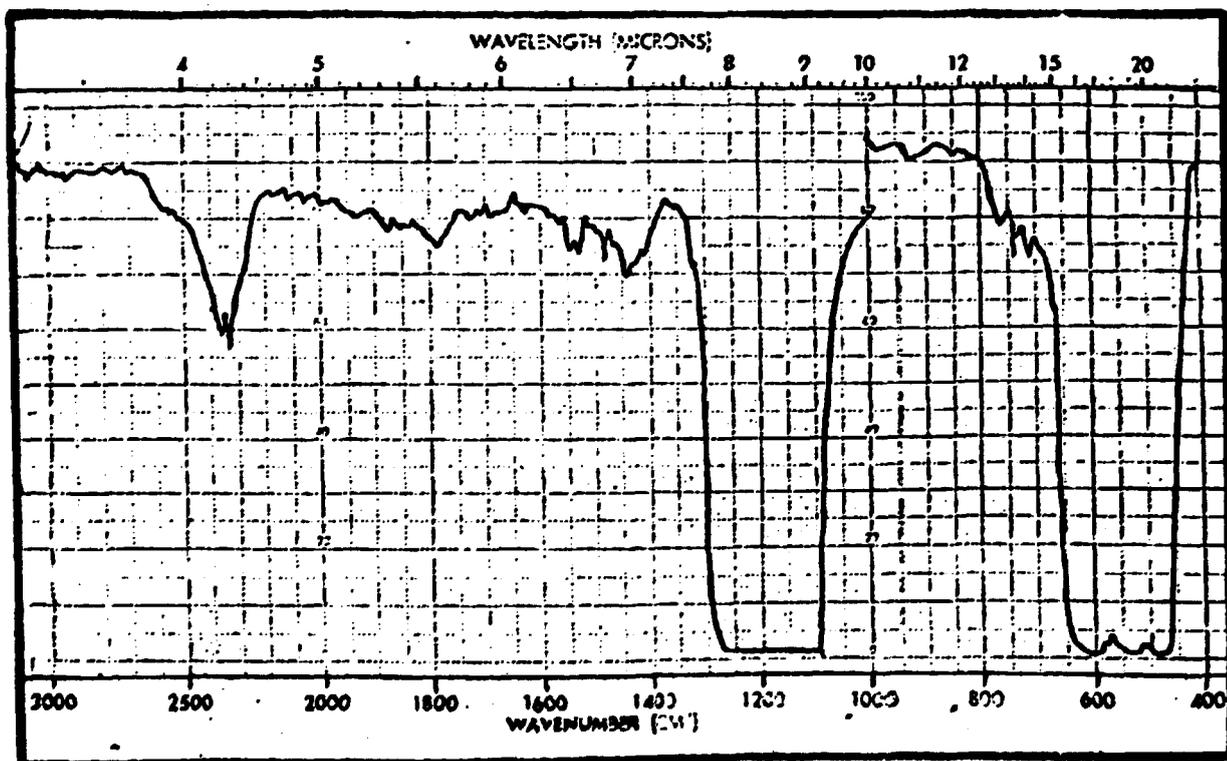
O PTFE logo após a polimerização tinha cor branca e foi obtido em blocos cuja maciez variava consideravelmente. Após a sinterização, a amostra apresentava deformações, manchas e bolhas na superfície.

A temperatura de fusão ficou na faixa de 326 a 331°C conforme a tabela 4.4, e o espectro I.V. do polímero de laboratório correspondeu ao do polímero comercial (figura 4.7).

Figura 4.7 - Infra - Vermelho



PTFE sintetizado a partir do monômero puro (> 99,9%)



PTFE comercial (Hoeschst)

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

#### 5.1 Pirólise do R-22

O espectro da figura 4.1 corresponde aos resultados obtidos por Park et alii<sup>(1)</sup> e diversos outros autores conforme já foi citado no item 4.1.1. Entre os vários subprodutos, o HFP e o ciclo-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> são compostos de valor industrial e podem ser purificados e comercializados. Os outros subprodutos, porém, não têm utilidade comercial no momento, mas talvez possam vir a ser aproveitados nas sínteses de fármacos e emulsificantes. Conseqüentemente, é conveniente manter o rendimento dos subprodutos o mais baixo possível enquanto desenvolvem-se aplicações para eles.

A partir da análise dos dados da tabela 4.1 é difícil determinar as condições ótimas de operação do sistema de pirólise, pois rendimentos em TFE crescentes implicam em conversões de R-22 decrescentes, obrigando a um trabalho maior para recuperar e reciclar este R-22 não reagido. Já uma operação com alta conversão de R-22 e menor rendimento em TFE implica em um aumento da formação de subprodutos recuperáveis e irrecuperáveis e, portanto, numa perda de R-22.

A questão do aumento de escala do sistema para produção industrial é um outro aspecto importante, uma vez que o aumento do diâmetro do tubo de reação provocaria uma redução da temperatura no interior do tubo, e um aumento da temperatura externa provocaria um ataque maior do HCl e do HF nas paredes do tubo.

Em busca de uma solução para os problemas expostos

acima serão realizados novos ensaios utilizando catalisadores (mistura  $\text{CuO/CuCl}_2$ ), gases diluentes ( vapor de água) ou agentes de troca térmica (mistura  $\text{NaCl/Na}_2\text{CO}_3$ ), conforme já foi apresentado no item 2.2.3.

## 5.2 Polimerização do TFE Induzida por Radiação

O problema da geração e dissipação do calor de polimerização, abordado no item 4.2.1, inviabiliza a polimerização em temperaturas elevadas, ou em vasos de maior capacidade. As únicas opções seriam a polimerização com baixos rendimentos, ou em temperaturas menores que  $-23^\circ\text{C}$ . Por exemplo, a reação em  $-78^\circ\text{C}$  mostrou ser completamente segura, pois a elevação de temperatura foi mínima e o rendimento com 2 horas de irradiação foi de 33%, com 81 Gy/h de taxa de dose. Comparativamente, este rendimento proporciona um aproveitamento do reator muito melhor que os processos industriais típicos em suspensão aquosa. Porém, o polímero produzido tem um peso molecular bem menor que os comerciais, e as amostras sinterizadas tinham manchas e aspecto irregular, tornando o polímero impróprio para as aplicações comerciais típicas.

A técnica de aumentar o peso molecular por meio da pós-polimerização foi testada. Em  $-78^\circ\text{C}$ , não foi possível chegar à conclusão se existe pós-polimerização nesta condição, pois os resultados dos ensaios foram contraditórios, assim como a literatura a respeito (item 4.2.2). Novos ensaios deverão ser realizados com a temperatura mais precisamente controlada para dirimir a dúvida. De fato, a pós-polimerização verificada não contribuiu significativamente para melhorar a qualidade do polímero, provavelmente, porque foi muito pequena.

Uma forma de superar esta dificuldade seria a irradiação segura em  $-78^{\circ}\text{C}$  e o aumento gradual da temperatura durante a pós-polimerização, de modo que a velocidade da reação não fugisse ao controle, e fossem obtidos altos rendimentos em PTFE.

Os parâmetros do processo, temperatura de irradiação e de pós-polimerização, taxa de dose, tempo de irradiação e de pós-polimerização, na faixa em que foram estudados, não apresentaram influência na qualidade do polímero que fosse perceptível pelo método de análise empregado, apesar de serem, certamente, fatores importantes conforme exposto no item 2.4. Já a pureza do monômero alterou consideravelmente a qualidade do polímero. Possivelmente, um monômero exaustivamente purificado possa produzir PTFE de alto peso molecular, porém, essa purificação seria sofisticada e custosa.

Entretanto, o rendimento, ao contrário do peso molecular, foi bastante influenciado pelos parâmetros supra-citados, com excessão da pureza do monômero que parece não afetar a velocidade de polimerização quando as impurezas consideradas são o clorodifluorometano (R-22) ou o trifluorometano (R-23).

Naturalmente, um processo que reunisse rendimentos elevados com altos pesos moleculares e com segurança de operação seria o ideal; porém, em vista do exposto neste trabalho, a polimerização do TFE induzida pela radiação gama em massa apresenta dificuldades ainda não superadas. Contudo, a utilização de solventes ou dispersão aquosa pode oferecer uma solução para esses problemas, pois ambos possibilitariam a polimerização em condições de temperatura que na polimerização em massa seria muito arriscada. Esta elevação de temperatura po-

deria favorecer a reação de propagação e possibilitar a produção de PTFE de alto peso molecular, com altos rendimentos e segurança de operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. PARK, J.D.; BENNING, A.F.; DOWNING, F.B.; LAUCIUS, J.F.;  
McHARNES, R.C. Synthesis of tetrafluoroethylene.  
Pyrolysis of monochlorodifluoromethane. Ind. Eng. Chem.,  
39 (3): 354 - 8, 1947.
02. INGLATERRA. U.K. Patent 840.080. Fluorine-containing  
polymers and their production. Dec. 18, 1958.
03. GANGAL, S.V. Polytetrafluoroethylene. In: KIRK, R.E. &  
OTHMER, D.F. Encyclopedia of chemical technology. 3.ed.  
New York, Wiley, 1980. V.11, p.1 - 24.
04. RENFREW, M.M. & LEWIS, E.E. Polytetrafluoroethylene: heat  
resistant chemically inert plastic. Ind. Eng. Chem.,  
38: 870 - 7, 1946.
05. DUUS, H.C. Thermochemical studies in fluorocarbons. Ind.  
Eng. Chem., 47: 1445 - 9, 1955.
06. SHERRATT, S. Polytetrafluoroethylene. In: KIRK, R.E. &  
OTHMER, D.F. Encyclopedia of chemical technology. 2.ed.  
New York, Wiley, 1966. v.9, p.805 - 31.
07. KIYAMA, R.; OSUGI, J.; KUSUHARA, S. Studies on explosives  
reactions of tetrafluoroethylene and acetylene with  
oxygen or air. Rev. Phys. Chem. Japan, 27:22 - 41, 1957.
08. TERANISHI, H. Studies on the explosions under high pres-  
sures, IV. The explosions of tetrafluoroethylene mixed  
with oxygen or air. Rev. Phys. Chem. Japan, 28:9 - 23,  
1958.
09. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2,407,405. Stabilization of  
tetrafluoroethylene. DIETRICH, M.A. & JOYCE, R.M.  
Sept.10, 1946.

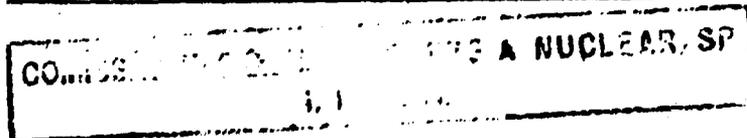
10. HANFORD, W.E. & JOYCE, R.M. Polytetrafluoroethylene. J. Am. Chem. Soc., 68:2082 - 5, 1946.
11. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2,753,329. Polymerization of tetrafluoroethylene with tertiary butil peroxide or peracetate. KROLL, A.E. & NELSON, P.A. Jul. 3, 1956.
12. WATANABE, T.; SUWA, T.; OKAMOTO, J.; MACHI, S. Emulsifier free emulsion polymerization of tetrafluoroethylene by radiation. IV. Effects of additives on polymer molecular weight. J. Appl. Polym. Sci., 23:967 - 83, 1979.
13. INGLATERRA. U.K. Patent 781.532. Improvements in or relating to the polymerization of perfluoro-olefines. Sept. 13, 1955.
14. INGLATERRA. U.K. Patent 918.153. Process for polymerizing fluorine-containing olefines. Feb. 16, 1959.
15. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,032,543. Polymerization of tetrafluoroethylene. BRO, M.I. & SCHREYER, R.C. May 1, 1962.
16. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,110,704. Low pressure tetrafluoroethylene polymerization process. HALLIWELL, R.H. Nov. 12, 1963.
17. INGLATERRA. U.K. Patent 1,042.887. Process for polymerization of fluorinated monomers. Mar. 20, 1963.
18. INGLATERRA. U.K. Patent 1.135.921. Polytetrafluoroethylene moulding powder and its preparation. Jan. 11, 1966.
19. INGLATERRA. U.K. Patent 1,161,023. Process for polymerizing tetrafluoroethylene. Jun. 13, 1967.
20. INGLATERRA. U.K. Patent 1.162.897. Process for obtaining powders of polytetrafluoroethylene. Dec. 15, 1967.

21. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,189,551. Process for reducing adhesions during suspension polymerization. GANGAL, S.V. Feb. 19, 1980.
22. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,381,384. Continuous polymerization process. KHAN, A.A. Apr. 26, 1983.
23. GOZZO, F. & PATRICK, C.R. The thermal decomposition of chlorodifluoromethane. Tetrahedron, 22:3329 - 36, 1966.
24. McCANE, D.I. Encyclopedia of polymer science and technology. New York, Wiley, 1970. V.13, p.623 - 30.
25. INGLATERRA. U.K. Patent 1.361.341. Method for the depolymerization of polytetrafluoroethylene. Jan. 6, 1972.
26. INGLATERRA. U.K. Patent 1.034.248. Improvements in on relating to the production of fluorocarbons. Sept. 24, 1964.
27. INGLATERRA. U.K. Patent 1.312.348. The preparation of tetrafluoroethylene. VECCHIO, M.; CARRARO, G.; CAMMARATA, I. Jun. 4, 1969.
28. INGLATERRA. U.K. Patent 2.135.669. Electrolytic production of tetrafluoroethylene. GAMLEN, P.H. Sept. 5, 1984.
29. INGLATERRA. U.K. Patent 918.971. Pyrolysis of fluorofom. Feb. 6, 1961.
30. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,262,981. Production of fluorinated olefins. FAINBERG, A.H.; FETTERMAN, D.S.; HAUPTSCHHEIN, M. Jul. 26, 1966.
31. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2,551,573. Pyrolysis of chloro-fluoro alkanes. DOWNING, F.B.; BENNING, A.F.; MCHARNESS, R.C. May 8, 1951.

32. KADOI, H.; LUGÃO, A.B.; OIKAWA, H. Radiation polymerization of tetrafluoroethylene. In: Science and technology: proceedings of the 4th Japan-Brazil symposium ... held in Rio de Janeiro and São Paulo, 6-10 August, 1984, v.1: Polymers. São Paulo, Academia de Ciências, 1984. p.277-285.
33. INGLATERRA. U.K. Patent 917.093. Process for producing fluoroolefins. Sept. 26, 1961.
34. INGLATERRA. U.K. Patent 1.041.738. Process for manufacturing tetrafluoroethylene. SHINGU, H. & HISAZUMI, M. Apr. 9, 1963.
35. KADOI, H.; LUGÃO, A.B.; OIKAWA, H. Obtenção do tetrafluoroetileno por meio da pirólise do clorodifluorometano. In: Química: 24º congresso brasileiro, realizado em São Paulo, 10 - 15 de outubro, 1983. (Separata)
36. KADOI, H.; LUGÃO, A.B.; OIKAWA, H. Produção de politetrafluoroetileno. I-Obtenção do tetrafluoroetileno. In: Polímeros: anais do 5º seminário Brasil-Chile ... realizado no Rio de Janeiro, 28 de julho - 1º de agosto, 1986. (separata, a ser publicado)
37. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,218,364. Purification of perfluoroolefins and chloroperfluoroolefins. KOMETANI, Y.; SUEYOSHI, T.; TATEMOTO, M. Nov. 16, 1965.
38. INGLATERRA. U.K. Patent 1.092.256. Process for preparing tetrafluoroethylene. Nov. 17, 1964.
39. INGLATERRA, U.K. Patent 1.061.377. A process for manufacturing tetrafluoroethylene. May 6, 1964.
40. SCHNAUTZ, N.G.; THOMPSON, J.C. Radiation polymerization of tetrafluoroethylene in freon-22. Pretoria, Atomic Energy Board, Feb. 1979. (PER-38).

41. INGLATERRA. U.K. Patent 983.222. Preparation of tetra - fluoroethylene. REVELL, K.S. June 20, 1963.
42. INGLATERRA. U.K. Patent 971.995. Preparation of tetra - fluoroethylene. REVELL, K.S. Jul. 12, 1963.
43. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3.308.174. Production of tetrafluoroethylene. EDWARDS, J.W.; SHERRATTS, S.; SMALL, P.A. Mar. 7, 1967.
44. INGLATERRA. U.K. Patent 1.041.591. Process for manufacturing tetrafluoroethylene. Feb. 19, 1963.
45. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,221,070. Isolation of tetra fluoroethylene and hexafluoropropene from the pyrolysates of chlorodifluoromethane. OKAMURA, K.; KOMETANI, Y.; TATEMOTO, M. Nov. 30, 1965.
46. CHAPIRO, A. Radiation induced polymerization. Radiat. Phys. Chem., 14: 101 - 16, 1979.
47. MANO, E.B. Introdução a polímeros. São Paulo, Edgard Blucher, 1985. p.30 - 41.
48. CHARLESBY, A. Atomic radiation and polymers. Oxford, Pergamon, 1960. cap.22, p.368 - 89.
49. LENS, R.W. Organic chemistry of synthetic high polymers. New York, Interscience, 1967. p.355 - 56.
50. TABATA, Y.; SHIBANO, H.; OSHIMA, K.; SOBUE, H. Radiation-induced polymerization of tetrafluoroethylene. J. Macromol. Sci.. Part A. 4(4):815 - 24, 1970
51. SPERATI, C.A. & STARKWEATHER JR., H.W. Fluorine-containing polymers. II - Polytetrafluoroethylene. Fortschr. Hochpolym. Forsch, 2:465 - 95, 1961.

52. ESTADOS Unidos. U.S. Patent 2,250,654. Tetrafluoroethylene polymers. PLUNKETT, R.J. Feb. 4, 1941.
53. ELY, B.E. Resins Containing Halogen. In: KIRK, R.E. & OTHMER, D.F. Encyclopedia of chemical technology. New York, Wiley, 1953. v.11, p.687 - 91.
54. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2,559,752. Aqueous colloidal dispersions of polymers. BERRY, K.L. Jul. 10, 1951.
55. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 2,478,229. Concentrated aqueous colloidal dispersions of polytetrafluoroethylene and methods for their preparation. BERRY, K.L. Aug. 9, 1949.
56. TABATA, Y.; SHIBANO, H.; OSHIMA, K.; SOBUE, H. Solid and liquid states polymerization of tetrafluoroethylene induced by ionizing radiation. J. Polym. Sci., Part C , 16: 2403 - 16, 1967.
57. SCHNAUTS, N.G. & THOMPSON, J.C. Radiation polymerization of tetrafluoroethylene in freon-12. Pretoria, Atomic Energy Board, 1979. (PER-41)
58. HISASUE, M.; UKIHASHI, H.; TABATA, Y. Kinetic studies on radiation-induced solution polymerization of tetrafluoroethylene. J. Macromol. Sci., Part A, 7(4): 795 - 811 , 1973.
59. SUWA, T.; TAKEHISA, M.; MACHI, S. Radiation-induced emulsion polymerization of tetrafluoroethylene. J. Appl. Polym. Sci., 18: 2249 - 59, 1974.
60. INGLATERRA. U.K. Patent 1.045.611. Process for production of tetrafluoroethylene polymer. Jan. 31, 1964.
61. INGLATERRA. U.K. Patent 994.735. Continous vapor-phase polymerization of tetrafluoroethylene. Nov. 12, 1963.



62. INGLATERRA. U.K. Patent 1.004.395. Method polymerizing fluoroolefins in aqueous medium. May 15, 1964.
63. INGLATERRA. U.K. Patent 1.199.312. Process for polymerizing tetrafluoroethylene in continuous manner. DOUNAS, A.C. Aug. 22, 1967.
64. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 3,941,671. Stable dispersion of high molecular weight polytetrafluoroethylene containing no additives and a process for the production thereof. MACHI, S.; SUWA, T.; TAKEHISA, M.; SEGUCHI, T. Mar. 2, 1976.
65. JAPÃO. Japanese Patent 74-29304. Process for the emulsion polymerization of tetrafluoroethylene. UKIHASHI, H. ICHIMURA, M.; ABE, T. Dez. 22, 1970 apud INIS Atomindex.
66. BERRY, K.L. & PETERSON, J.H. Tracer studies of oxidation-reduction polymerization and molecular weight of teflon tetrafluoroethylene resin. J. Am. Chem. Soc., 73: 5195-7, 1951.
67. ESTADOS UNIDOS. U.S. Patent 4,363,900. Process for preparing polytetrafluoroethylene fine powder. SHIMIZU, T.; KOIZUMI, S. Dec. 14, 1982.
68. SUWA, T.; TAKEHISA, M.; MACHI, S. Melting and crystallization behavior of poly (tetrafluoroethylene). New method for molecular weight measurement of poly (tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter. J. Appl. Polym. Sci., 17: 3253 - 57, 1973.
69. TAKENAGA, T. & YAMAGATA, K. Evaluation of average molecular weight of  $\gamma$ -irradiated polytetrafluoroethylene. Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn., 22: 543 - 6, 1979.
70. FUJIOKA, S.; SHIMORARA, Y.; NAKAMURA, T. Production of poly (tetrafluoroethylene) obtained by radiation-induced polymerization. Kogyo Kagaku Zasshi, 73 (4):

828 - 31, 1970 apud Chem. Abstr., 73: 26021q, 1970.

71. INGLATERRA. U.K. Patent 752.838. Dispersion polymerization process. Apr. 30, 1954.
72. INGLATERRA. U.K. Patent 755.183. Improvements in and relating to the polymerization of unsaturated compounds. Sept. 16, 1954.
73. FUJIOKA, S.; SHINOHARA, Y.; NAKAMURA, T. Production of poly (tetrafluoroethylene) by radiation-induced polymerization method. 4. thermal stabilization of poly (tetrafluoro - ethylene) obtained by radiation-induced polymerization. Kogyo Kagaku Zasshi, 73(4): 838-41, 1970 apud Chem. Abstr., 73: 26023s, 1970.