

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO

Escuela de Ciencias Químicas

Biblioteca Central

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO

ESTUDIO DEL 2(MORFOLINOTIO) BENZOTIAZOL
MEDIANTE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

T E S I S
Que para obtener el título de
Q U I M I C O
p r e s e n t a:
ARTURO GUERRA BECERRA

1971

No. Reg 52308

TS

Clas. 541.39

G934e

Con gratitud a mis padres:

Jesús Guerra Arellano y
Ma. Dolores B. de Guerra.

Afectuosamente a mis hermanos.

Ma. Elena

Roberto

Josefina

Jesús

Rosa María

Héctor

Leticia

Oscar.

A mis familiares.

Deseo manifestar mi agradecimiento al Quím.
Victor Manuel Loyola Vargas, por su valiosa
dirección durante la realización de este --
trabajo.

Con gratitud a mis Maestros.

A mis compañeros.

INDICE

INTRODUCCION.

CAPITULO I.- CINETICA QUIMICA.

- 1) Generalidades.
- 2) Generalidades sobre catálisis.
- 3) Naturaleza química de los aceleradores.

CAPITULO II.- OBTENCION INDUSTRIAL DE LOS ACCELERADORES.

- 1) Reacciones químicas que dan origen a los aceleradores.
- 2) Sustancias que modifican su acción acelerante.

CAPITULO III.- SU IMPORTANCIA EN LA VULCALIZACION.

- 1) Vulcanización en ausencia de aceleradores.
- 2) Vulcanización en presencia de aceleradores.
- 3) Ventajas en el uso de aceleradores y desventajas en el caso contrario.

CAPITULO IV.- CONTROL DE CALIDAD DE LOS ACCELERADORES.

- 1) Generalidades.

CAPITULO V.- CONDICIONES Y PREVENCIÓN PARA SU MEJOR FUNCIONAMIENTO.

- 1) Tiempo activo.
- 2) Condiciones de temperatura.

CAPITULO VI.- EXPERIMENTACION.

CAPITULO VII.- CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION.

La industria del caucho utiliza en la actualidad una gran cantidad de compuestos químicos de origen orgánico principalmente, con el fin de acelerar el proceso de vulcanización.

Estos compuestos químicos han sido denominados "Aceleradores" y aunque se les ha atendido en una forma individual, los estudios logrados no han sido suficientes para comprender del todo su comportamiento dentro del proceso vulcanizante.

Esta es la razón de este trabajo, pues uno de los problemas sin resolver es cuando aparecen diferencias al final del proceso sin causa o motivo alguno, tal es el caso cuando los aceleradores pasan exitosamente las pruebas de control de calidad y el producto final es de mala calidad imposibilitándolo de salir al mercado. Para esto se introdujo un estudio sobre la naturaleza química de diferentes muestras dentro de una misma sustancia, esperando nos den una posible comprensión sobre su anormal comportamiento y así prevenir problemas de esta naturaleza en lo futuro.

CAPITULO I CINETICA QUIMICA

1) GENERALIDADES

En base a un gran número de estudios en lo que concierne a las reacciones químicas, se han obtenido logros de gran importancia, tales como la cinética química, que complementando a la termodinámica en sus consideraciones acerca de las relaciones energéticas entre las sustancias reaccionantes y los productos que intervienen en una reacción, ha dado excelentes resultados por lo que se refiere a la velocidad con que se lleva a cabo y al mecanismo por el cual proceden (1).

Como es natural, la mayoría de las investigaciones cinéticas, han sido enfocadas principalmente hacia todas aquellas reacciones que presentan velocidades fáciles de medir sin hacer uso de métodos especiales, tales como las nuevas técnicas electrónicas; estas incluyen aquellas reacciones que parecen ser instantáneas como muchas reacciones iónicas, explosiones y otras que parecen no llevarse a cabo por su gran lentitud (2) (3).

De esta forma se han determinado dos tipos de problemas que marcan una trayectoria en cualquier investigación cinética y que son: el establecer las relaciones entre la velocidad y los diversos factores como naturaleza, concentración, temperatura y presión, así como el interpretar las leyes empíricas en términos de un mecanismo de reacción (3).

Es por ello que se ha logrado observar en un proceso isotérmico, una marcada dependencia entre la velocidad de reacción y las concentraciones, siendo desde luego, característico para cada uno de los diferentes tipos de - -

reacción por lo cual y para diferenciarlos dentro de su estudio cinético, se les ha clasificado de acuerdo con su orden de reacción, o sea un término que representa a los átomos o moléculas cuyas concentraciones determinan la velocidad del proceso.

Para que una reacción se logre completamente, es necesario que todas las moléculas de los reaccionantes, presenten o adquieran una energía adicional a la energía media que de por sí llevan, con objeto de alcanzar el límite de energía apropiado para la reacción. A esta energía adicional se le denomina energía de activación, y es suficiente para que las moléculas reaccionantes por medio de sus colisiones debido a su constante movimiento, se unan dando origen en esta forma a un complejo activado cuya posterior descomposición origine los productos, que presentan una diferente energía media. La diferencia entre la energía media resultante en los productos y la energía media de los reactivos, es lo que representa el calor de reacción.

Refiriéndose a las reacciones unimoleculares, se observa que existe un tiempo entre la activación y la reacción, lo que puede dar lugar ya sea a la reacción mutua entre las moléculas activadas o a una desactivación de las mismas que las haga regresar a moléculas ordinarias y por consiguiente la velocidad de reacción no será proporcional a todas las moléculas activadas, sino solamente a aquellas que permanecen activas (1).

Dentro de las reacciones bimoleculares, la eficiencia de la reacción queda representada por la fracción de moléculas que son activadas.

Únicamente se ha llegado a obtener hasta reacciones de tercer orden, ya que la probabilidad de que se encuen

tren simultáneamente más de tres moléculas con la energía de activación necesaria para reaccionar, es extremadamente pequeña y por lo tanto, reacciones que en su ecuación estequiométrica muestren más de tres moléculas como sustancias reaccionantes, lo más lógico es que la reacción ocurra por un mecanismo de dos o más ecuaciones cinéticas, donde cada una de ellas nos representa un orden de reacción (7).

No obstante que las reacciones frecuentemente presentan complicaciones como resultado de reacciones reversibles, consecutivas, paralelas y algunas otras, es conveniente sin embargo, para lograr obtener las relaciones de velocidad en los diferentes tipos de reacción según su orden, - considerarlas en un estado aislado o sea libre de estos efectos secundarios (2).

VELOCIDAD DE REACCION.

La velocidad de una reacción puede ser expresada como la velocidad de disminución de la concentración de reactivos o como la velocidad con que aumenta la concentración de productos, de esta manera y en base a la ley de acción de masas, se determina que la velocidad de reacción en cualquier instante es proporcional a la concentración activa de cada una de las moléculas que participan en el proceso, logrando así obtener una relación de velocidad característica para cada orden de reacción (1) (2) (3).

$$- \frac{dR}{dt} = \quad ; \quad \frac{dP}{dt} = \quad ;$$

De aquí se puede deducir, que la velocidad de reacción se hace cada vez más lenta a medida que la concentración de los reaccionantes va disminuyendo, hasta lograr un valor considerable que dentro de la práctica indique -

que la reacción es completa, aunque teóricamente la reacción lo sería cuando su velocidad fuese cero, para lo cual es necesario disponer de un tiempo infinito (1).

Una característica de gran importancia para cada orden de reacción es su tiempo de vida media, que concierne a aquel tiempo requerido para que la mitad de los reaccionantes puedan ser consumidos.

CLASIFICACION DE LAS REACCIONES.

Generalmente se refiere a la fase en que se desarrolla el proceso, aunque otras veces se clasifican también según el tipo de proceso a que da lugar en un reactor y aún mas, de acuerdo con las condiciones para la reacción.

Reacciones homogéneas: donde el sistema reaccionante presente una sola fase.

Reacciones heterogéneas: donde el sistema reaccionante este formado por mas de una fase.

Reacción continua: a medida que van entrando los reaccionantes al reactor se van obteniendo los productos de reacción.

Reacción intermitente: aquí es necesario de un tiempo dentro del reactor para obtener los productos.

Según las condiciones de reacción se tienen: adiabáticas, isotérmicas, isobéricas e isométricas (7).

No obstante que hay cierta similitud entre reacciones homogéneas y heterogéneas, el mecanismo cinético - incluye factores tanto de carácter físico como químico para las heterogéneas y factores químicos únicamente para las homogéneas. Esto ocasiona que las reacciones heterogéneas presenten una mayor complicación para establecer un orden

definido, pues la influencia principalmente de los factores físicos es tan considerable que en muchos casos se logra obtener un orden aparente (7).

Diversas teorías se han desarrollado por lo que se refiere al mecanismo de reacción, y tratar de un estado de transición o complejo activado que se origina a consecuencia del encuentro que tienen las moléculas con la energía de activación necesaria.

Inicialmente y cuando las moléculas reaccionantes se encuentran relativamente alejadas, presentan en su estructura un movimiento de vibración y separación normal, pero a medida que se aproxima una molécula a otra, sus núcleos tienden a separarse cada vez más, aumentando por consiguiente la energía potencial del sistema y dando lugar a la formación de una configuración que se puede representar como el complejo activado en cuyo caso, es igualmente posible que se obtengan productos de reacción como que se regeneren moléculas reaccionantes (6).



De aquí que la velocidad de la reacción pueda ser representada, por la velocidad con que se descompone la fracción del complejo activado que se transforma a productos (2) (6).

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCION.

El aumento de temperatura en una reacción trae como consecuencia un aumento en la velocidad de reacción y por consiguiente un aumento en la constante de velocidad.

Esta dependencia de la constante de velocidad de reacción para con la temperatura, es representada mediante

la ecuación de Arrhenius en donde se incluye la energía de activación para reacciones homogéneas o la energía de activación aparente para reacciones heterogéneas, la temperatura absoluta y la constante de los gases.

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{E_a}{RT^2}$$

La energía aparente de activación no es necesariamente la energía requerida para activar a los reaccionantes, ya que puede ser modificada por calores de adsorción de reaccionantes, o reaccionantes y productos, lográndose así una energía aparente que puede diferir en forma bastante considerable con respecto a la energía verdadera de activación (1).

DETERMINACION PRACTICA DE LA VELOCIDAD DE REACCION.

Los métodos aquí utilizados se pueden separar en tres grupos para su mejor control.

El primero comprende la toma de muestras de la mezcla reaccionante a determinados intervalos de tiempo, se enfrían rápidamente para reducir al mínimo la reacción ulterior y se analizan con rapidez para determinar la concentración existente de reaccionantes, productos o ambos.

El segundo consiste en poner simultáneamente en marcha varias muestras de la mezcla de reacción, deteniéndolas o reduciéndolas posteriormente, hasta lograr el hecho de que cada muestra se pueda analizar para un determinado intervalo de tiempo.

El tercer grupo comprende un análisis en función del tiempo de la mezcla reaccionante, sin necesidad de ex-

traer o separar muestras del sistema, menos aún detener el curso de la reacción. Para su realización se utilizan: métodos de polarización, colorimetría, cromatografía, dilatometría, conductividad etc. (7).

2) GENERALIDADES SOBRE CATALISIS.

La velocidad de un gran número de reacciones es influenciada por la presencia de sustancias que aunque frecuentemente sufren cambios físicos, permanecen químicamente inalterables cuando se termina el proceso (3).

Esta influencia, comprende una variación en la velocidad normal de reacción y trata tanto de sustancias que producen una aceleración positiva, como sustancias que producen una aceleración negativa. A la sustancia en sí se le atribuye el nombre de catalizador y al proceso de catálisis.

La función principal de un catalizador, es inducir la reacción a que alcance su equilibrio con determinada rapidez en relación a la velocidad normal, pero sin llegar a alterar dicho estado, logrando explicar esto, por el hecho de que tanto cambia la velocidad de la reacción en un cierto sentido como en el sentido inverso (3).

Dependiendo de la sustancia catalizadora, la reacción obrará en la mejor forma adecuada siguiendo una trayectoria característica para el proceso implicado por el catalizador. Esta trayectoria está constituida por - a) un comienzo de reacción, b) una aceleración o retarda- ción de la reacción, c) el dirigir la reacción hacia un fin específico y d) la máxima reducción que pueda lograrse para aquellas reacciones colaterales que originen sub- productos indeseables consiguiéndose en esta forma una -

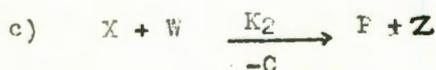
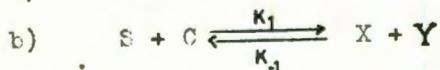
gran pureza para los productos de reacción (8).

El solo hecho de que cualquier reacción se verifique, significa que en el estado final del sistema debe tener una energía libre menor que en el estado inicial y si se satisface esta condición, deberá existir alguna tendencia para que se verifique el cambio. La velocidad a que tiene lugar dependerá principalmente de la energía de activación necesaria la cual estará en función del mecanismo con que se verifica el cambio.

MECANISMO DE LA CATALISIS.

El mecanismo de la catálisis trata acerca de un complejo intermedio formado entre el reaccionante o sustrato y el catalizador en un sistema que comprende a un solo reaccionante, en tanto que este complejo puede envolver una o más moléculas de la sustancia reaccionante o sustrato combinado con el catalizador, en un sistema donde se hace intervenir a más de un reaccionante.

El complejo intermedio es un estado que presenta tanto la posibilidad de reconvertirse en sustratos y catalizador, motivado por una velocidad significativamente mayor a la que se logran los productos finales, como la posibilidad de convertirse en dichos productos causados por el caso contrario (3).

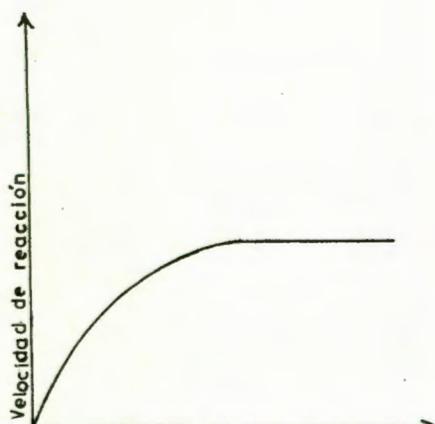


Siendo S, el sustrato o molécula reaccionante que origine el complejo intermedio X; C, el catalizador; W, otra molécula reaccionante; P, los productos y Z, una molécula que se elimina.

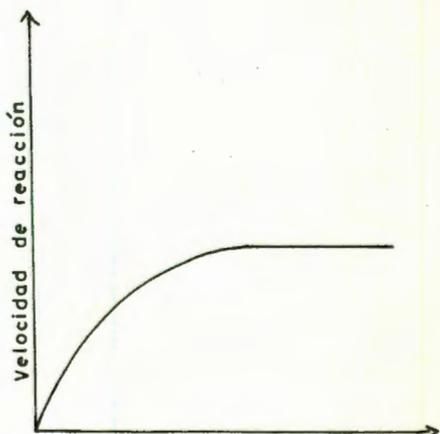
La representación matemática de la velocidad de reacción queda representada en la siguiente ecuación:

$$\text{Velocidad de reacción} = K_2(X)(W)$$

Y la forma como depende la velocidad de reacción respecto a la concentración del sustrato y del catalizador, es representada mediante las figuras 1.1 y 1.2.



Concentración del sustrato
Figure 1.1 Velocidad de reacción en función de la concentración del sustrato



Concentración del catalizador.
Figure 1.2 Velocidad de reacción en función de la concentración del catalizador.

Como se ha hecho notar en cinética química, para que las moléculas reaccionantes en un proceso no catalizado puedan llevar a cabo su transformación química, necesitan de una cantidad de energía igual a la energía de ac-

tivación.

En una reacción catalítica, el catalizador lleva como objetivo disminuir el límite de la barrera de energía de activación para los reaccionantes participando en tiempos intermedios de reacción y facilitando con ello el curso total de la misma. Esto se logra mediante una serie de pasos, cada uno de los cuales tiene una poca energía de activación, en sustitución del único paso que presenta una reacción no catalizada que entraña gran energía de activación.

La magnitud de la reducción de energía de activación va de acuerdo con el catalizador utilizado; así la aceleración de una reacción determinada puede ser pequeña o muy grande (8). Figuras 1.3, 1.4

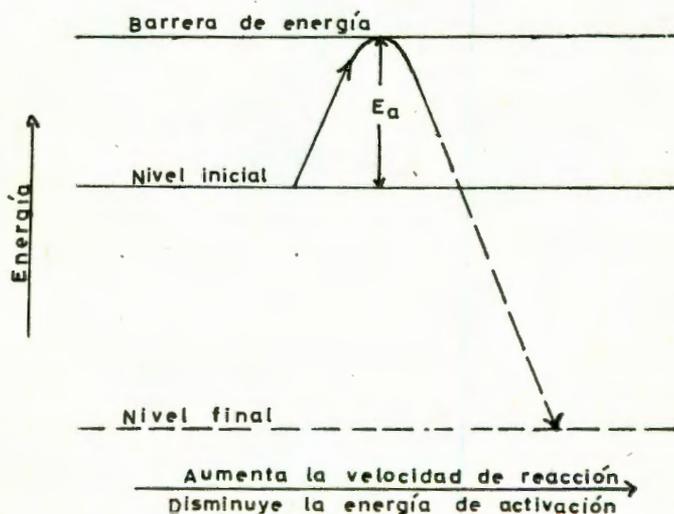


Figura 1.3 Reacción no catalítica.

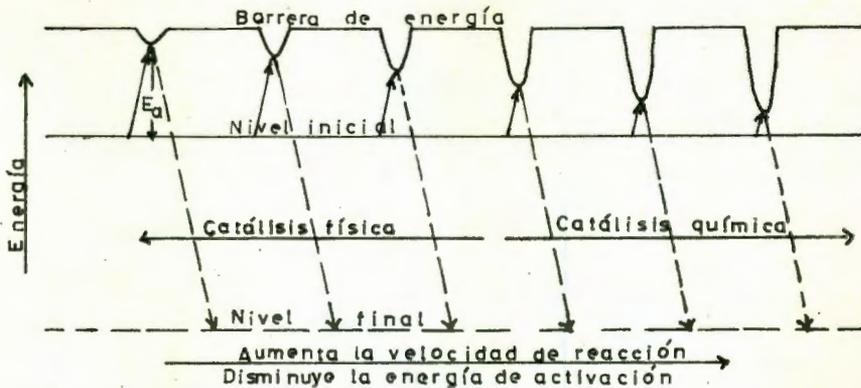


Figura 1.4 Reacción catalítica.

CLASIFICACION DE LAS REACCIONES CATALITICAS.

Generalmente la clasificación mas común de las reacciones catalíticas incluye la relación de fase entre el catalizador y los reaccionantes iniciales; así se tiene:

Catálisis homogénea: es aquella donde tanto el catalizador como los reaccionantes presentan una sola fase.

Catálisis heterogénea: es aquella donde existen fases diferentes en el catalizador y los reaccionantes.

catálisis microheterogénea: es aquella donde el componente activo se halla en estado coloidal.

Entre las reacciones catalíticas homogéneas se tienen principalmente reacciones en solución y en fase gaseosa, siendo de un gran interés aquellas reacciones catalizadas por iones hidrógeno o hidroxilo y por ácidos y bases en un sentido general.

Dentro de las reacciones catalíticas heterogéneas se incluyen las de tipo sólido-gas y sólido-líquido a las cuales se les ha atribuido en particular el nombre de catálisis por contacto (ξ).

Por lo que se refiere a las reacciones catalíticas sólido-gas que comprenden a la mayoría de las reacciones catalíticas heterogéneas, se ha encontrado cuando se introduce una superficie sólida dentro de un proceso reaccionante, una notable aceleración sobre la velocidad de reacción donde este incluye, a) la difusión de las moléculas reaccionantes a la superficie del sólido, b) la adsorción de los gases sobre la superficie, c) la reacción que se lleva a cabo sobre la misma superficie y f) la desorción de los productos de reacción (3).

Puede deducirse que la catálisis heterogénea por incluir superficies sólidas comprende determinados fenómenos de superficie, donde la adsorción de un gas o un líquido sobre la superficie sólida es de principal importancia.

Se presentan dos tipos de adsorción, una donde las fuerzas son de naturaleza física llamadas fuerzas de Van-der Waals y donde la adsorción es relativamente débil y otra donde la adsorción se efectúa por medio de fuerzas de valencia, del mismo tipo que los enlaces de los átomos en una molécula. Al calor envuelto en este último tipo de adsorción se le llama quimisorción y desde luego es mayor que el que interviene en el primer caso.

En la quimisorción después que la superficie se ha cubierto con una capa simple de moléculas adsorbidas, se considera saturada pues la formación de una segunda capa presentará ya una gran dificultad.

Es notorio que la actividad de una superficie no es uniforme ya que partes de la misma son más activas para unas moléculas que para otras de diferente especie y viceversa. A las partes activas para una determinada molécula de reaccionante se les denominan centros activos de la superficie y a consecuencia de ellos, se logra obtener -

reacciones parcial o totalmente inhibidas, tal es el caso cuando la molécula mayormente adsorbida es alguna impureza o algunos de los mismos productos (3).

Tanto la catálisis homogénea como heterogénea se aplican a un variado número de especies de reacciones catalizadas tales como: síntesis, oxidación, hidrogenación, deshidrogenación, hidratación, deshidratación, polimerización, hidrólisis, esterificación, acetilación, nitración, etc. (8).

Puesto que la función que desempeña un catalizador es bastante delicada, es lógico suponer que muchos de ellos principalmente líquidos y gases deben ser de una alta pureza química, mientras que los sólidos además de presentar pureza es importante tomar en consideración su estado físico.

La naturaleza química de un catalizador por contacto determina en forma considerable la reacción particular en que se puede usar, pero de su estado físico depende en gran parte su actividad. El estado físico incluye una gran superficie de contacto para su mayor alcance catalítico, para lo cual se hace uso de sustancias firmemente divididas que generalmente son los mejores catalizadores.

En numerosos experimentos, se observó que la adición de un segundo componente a un catalizador, intensifica la actividad de este en mayor grado del que podría predecirse por el simple efecto aditivo. Este fenómeno se denomina acción promotora y se puede definir más claramente, diciendo que es un caso en que una mezcla de dos o más sustancias tiene la propiedad de producir mayor efecto catalítico, del que se podría computer si se supiese que cada sustancia de la mezcla obrara por separado y en proporción a su cantidad (8).

Algunos otros catalizadores se encuentran consti-

tuidos por dos o tres sustancias, donde cada una de ellas es apta para catalizar determinada reacción.

Muchas sustancias extrañas que se presentan con frecuencia en muy pequeñas cantidades dentro de un sistema reaccionante, son capaces de inhibir las reacciones catalíticas, por lo cual son llamadas venenos catalíticos. El envenenamiento puede ser temporal o permanente. Es temporal cuando el veneno es efectivo solo en el momento en que se encuentra en presencia del catalizador; al ser separado del sistema se restaura nuevamente la actividad del catalizador. El envenenamiento permanente incluye una interacción bastante marcada entre el catalizador y el veneno, de tal forma que lo cambia virtualmente por completo. En este último caso la actividad del catalizador puede ser restablecida por regeneración química (1).

En ciertas ocasiones un catalizador puede resultar envenenado para una reacción mientras que otra que tenga lugar sobre el mismo catalizador queda sin ser afectada, hecho que resulta de gran interés práctico.

3) NATURALEZA QUÍMICA DE LOS ACELERADORES.

Inicialmente el proceso de vulcanización utilizó determinados compuestos de tipo inorgánico para acelerar la velocidad de reacción, entre ellos el plomo blanco, el óxido de magnesio, el hidróxido de calcio y el litargirio amarillo fueron los más usados.

En la actualidad y a partir del descubrimiento de la capacidad aceleradora de la azulita, fué invadido el campo de los aceleradores por compuestos orgánicos que lograron excelentes resultados, muy superiores a los obtenidos mediante el uso de compuestos inorgánicos, por lo cual los estu-

dios trazar enfoques hacia ellos en forma principal.

Los aceleradores orgánicos están clasificados en categorías según su efecto técnico y de mayor importancia en grupos de acuerdo a las especies de sustancias químicas a las cuales pertenecen.

Según su efecto técnico se tienen:

- a) Ultra aceleradores.
- b) Semi ultra aceleradores.
- c) Aceleradores de rapidez normal.
- d) Aceleradores de retardo.

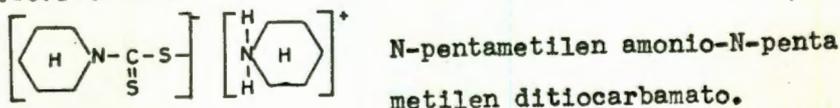
Esta clasificación a medida que avanza el incremento en la producción de hules sintéticos, ha llegado a sufrir variaciones ya que, un compuesto que para un determinado hule se comporte como ultra acelerador, para otros hules diferentes varía notablemente en su acción (10).

Según su especie química se tienen:

- a) Litio-carbonatos.
 - i) Sales de amonio.
 - ii) Sales metálicas.
- b) Xeratos.
- c) Tiurams.
 - i) Tiuram monosulfuros.
 - ii) Tiuram disulfuros.
- d) Tiazol.
 - i) Mercapto.
 - ii) Sulferemida.
- e) Aceleradores amino-alcohólico.
- f) Aceleradores básicos.
 - i) Guanidina.
 - ii) Otros aceleradores básicos.

SALES DE SODIO DE ACIDOS DITIOCARBAMICO

Pertenece al grupo de los ultraceleradores y que su acción es demasiado fuerte. Este grupo lo constituyen principalmente el N-pentametilenamónio-N'-pentametilen-ditiocarbamato, y el N-ciclohexiletílamónio-N'-ciclohexiletílditiocarbamato.

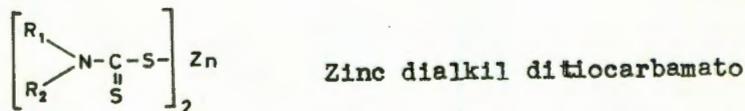


SALES METÁLICAS DE ACIDOS DITIOCARBAMICO.

Dentro de este subgrupo son incluidas las sales de sodio, zinc, selenio y telurio de ácidos ditiocarbámico, todas ellas con una acción menos fuerte que las sales de amonio.

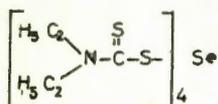
Entre las sales de sodio de ácidos ditiocarbámico, se tienen de mayor importancia al sodio-N-ciclohexil-ditiocarbamato y al sodio-N-dibutil ditiocarbamato, que debido a su buena solubilidad en el agua son utilizados para acelerar reacciones en medios acuosos.

Las sales de zinc de ácidos ditiocarbámico son las más importantes dentro de los ditiocarbamatos. Los más conocidos son los zinc-dialkilditiocarbamatos y algunos derivados como el zinc-N-etilferil ditiocarbamato y el zinc-N-pentametilen-ditiocarbamato (10).



Las sales de selenio y telurio presentan una mayor acción sobre la velocidad de reacción, superior a las anteriores sales metálicas y lo representan principalmente

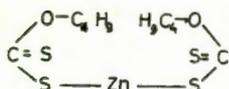
el selenio-ditilditiocarbamato (4).



Entre otras sales metálicas cuya acción sobre la velocidad de reacción es muy fuerte, se incluyen a sales de plomo, cadmio, cobre y bismuto de ácidos ditiocarbámico como: plomo-hexametilditiocarbamato, cadmio-hexametilditiocarbamato, cobre-dimetil ditiocarbamato y bismuto-dimetil ditiocarbamato (10).

ACELERADORES XANTATO.

A este grupo pertenecen aceleradores de acción extremadamente rápida sobre la velocidad de reacción, tal efecto de lugar a que solo en pocas ocasiones se les utiliza para acelerar reacciones sobre hule sólido. Entre los más usuales se comprenden al socio-isopropil xantato, zinc-isopropil xantato y el zinc-butyl xantato (10) (4).



Zinc, butil xantato.

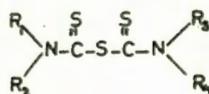
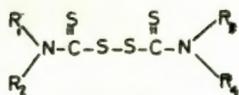
ACELERADORES TIURAM.

Son compuestos químicos que actúan sobre la velocidad de reacción como ultra aceleradores y que en ausencia de azufre elemental actúan como agentes vulcanizantes.

En muchas ocasiones estos aceleradores se utilizan en forma de acelerador secundario, con objeto de levantar la acción sobre la velocidad de reacción de aceleradores del tipo mercapto y sulfamídico, con objeto de disminuir

el efecto tan grande que tienen los aceleradores del tipo - ditionocarbamato.

Aquí se comprenden mono y disulfuros tetraalkil tiuram y algunos derivados como el disulfuro dimetil difenil tiuram y el tetrasulfuro dipentaetileno tiuram (10) - (12).



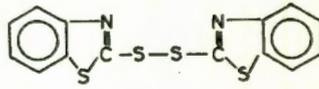
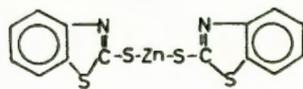
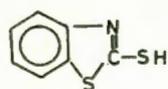
Disulfuro tetra alquil tiuram. Mono sulfuro tetra alquil

ADICIONES TIAZOL.

a) MERCAPTO.

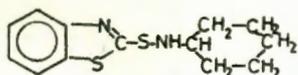
Son semi ultra aceleradores cuyo uso es mucho mas amplio en relación a los demás y requieren para su acción - sobre la velocidad de reacción, de la ayuda de promotores.

Pertenece a este subgrupo, el 2-mercaptobenzotiazol, el zinc-2 mercaptobenzotiazol y el disulfuro de benzotiazilo, siendo este último de una acción mas tardada sobre el arranque de la reacción que los dos primeros (10) (12).

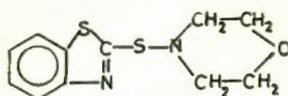


b) SULFENAMIDAS.

Son aceleradores con una acción retardada sobre el arranque de la reacción; su uso es bastante amplio e - incluyen a la dietil-amina, ciclohexil-amina, ciclohexil-amina y derivados morfólic del 2-mercaptobenzotiazol (10) (12).



N-ciclohexil benzotiazol-2-sulfenamida.



2-(morfolinotio)benzotiazol

Por combinación de varios aceleradores sulfenami-
da, es posible ajustar el arranque de la reacción como se
desee. Además si se desea obtener un arranque de reacción
mas rápido, basta combinar proporcionalmente aceleradores
sulfenamidas con ditiocarbamatos o tiurams.

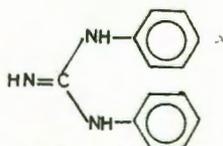
ACELERADORES AMINO-ALDEHIDO.

A este grupo corresponden los aceleradores buti-
raldehido anilina, crotonaldehido amonio, hexameten te-
tramina y anhídrido formaldehido-p-toluidina.

El butiraldehido anilina se considera como un se-
mi ultra acelerador, no así el crotonaldehido amonio que
es un acelerador de acción un poco menos fuerte, pero de
acción aún más lenta que estas dos es el anhídrido formalde-
hido-p-toluidina (10).

ACELERADORES GUAIDINA.

Son aceleradores que presentan acción lenta sobre
el arranque de reacción teniéndose entre los mas importan-
tes a la difenil guanidina, di-O-tolil guanidina y O-tolil
biguanidina (10) (12)



Difenil guanidina.

OTROS ACCELERADORES BASICOS.

Ciertos aceleradores amino como la ciclo hexil -
etil amina y la dibutil amina a consecuencia de su gran e-
fecto acelerante, son utilizados como aceleradores secundá-
rios pues importan una gran rapidez en la acción sobre la
velocidad de la reacción aún a temperatura ambiente (10).

CAPITULO II

OBTENCION INDUSTRIAL DE ACELERADORES

1) REACCIONES QUIMICAS QUE DAN ORIGEN A LOS ACELERADORES.

Solo se hará mención dentro de este capítulo de obtenciones específicas de algunos componentes dentro de los grupos tiazol, ditiocarbamatos, y aceleradores básicos.

Los métodos de obtención se limitan a indicar el proceso químico que se sucede, esto es, excluyen procesos complementarios y modificaciones que con objeto de mejorar la calidad en relación al factor económico utilizan los industriales en forma confidencial (8).

OBTENCION DEL 2-MERCAPTOTETRAZOL.

El método consiste en poner a reaccionar anilina, sulfuro de carbono y azufre dentro de una autoclave y calentando la mezcla a unos 250°C. La presión del gas sulfúrico se mantiene a unos 32 Kg/cm².



OBTENCION DEL 2,2' - 1-TIIOBISBENZOTIAZOL.

Este compuesto se prepara mediante la reacción de oxidación del 2 - mercaptobenzotiazol.



Como generalmente la oxidación se desarrolla con ácido nitroso, se añade nitrito sódico a una lechada acuosa de 2-mercaptobenzotiazol añadiendo lentamente ácido sulfúrico. Operando a temperatura elevada, disminuye la cantidad de espuma causada por desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

OBTENCION DEL N-CICLOHEXIL-2-PIRIZOLIAMON SODICO SA LINA.

Se prepara por eliminaci3n oxidativa de hidr3geno entre el 2-mercaptobenzotiazol y la ciclohexilamina.



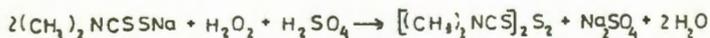
OBTENCION DE LA DIETIL DITIOCARBAMATO DE ZINC.

Se adiciona lentamente sulfuro de carbono a la temperatura ambiente, sobre una mezcla de sodio, dietilamina y agua; a la soluci3n de dietilditiocarbamato s3dico por cada de este modo, se le aade soluci3n acuosa de cloruro de zinc para precipitar el dietilditiocarbamato de zinc con un rendimiento de 95-100 por ciento.



OBTENCION DEL DISULFURO DE DIS (DIMETILDITIOCARBAMILO)

Se prepara por oxidaci3n suave de una soluci3n de dimetilditiocarbamato s3dico.



OBTENCION DE SALES DE AMONIO DE LOS ACIDOS DITIOCARBAMICO.

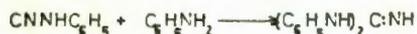
En general se preparan por reacci3n del sulfuro de carbono y una dialkilamina en un disolvente inerte tal como el n-hexano en el cual el producto es insoluble.



donde R_2 es el pentametileno o dos etilos.

OBTECIÓN DE LA LÁMINA QUALITIVA.

Una mezcla de anilina y agua, calentada a 100°C es agitada en una vasija cerrada por donde se hace pasar cloruro de cianógeno. La mezcla en reacción se calienta a reflujo, durante varias horas hasta completar la conversión de la fenilcianamida en clorhidrato de difenilguanidina.



La solución acuosa de clorhidrato de difenil guanidina se neutraliza adicionando hidróxido de sodio y la 1,3 difenil guanidina insoluble se recoge por filtración.

2) SUSTANCIAS QUE MODIFICAN SU ACCIÓN ACCELERANTE

a) AGENTES RETARDADORES. Son compuestos químicos de naturaleza orgánica principalmente, que actúan sobre la trayectoria definida por un acelerador sobre la reacción que se sucede en la vulcanización, lo cual puede ser ventajoso - cuando se usa en proporciones adecuadas con propósitos de prever un arranque de reacción prematuro y desventajoso - cuando se encuentra como impureza perjudicial.

En forma ventajosa y dentro de la vulcanización, se utilizan ácidos orgánicos tales como el anhídrido ftálico, ácido salicílico, ácido acetil salicílico y ácido benzóico con excelentes resultados, pues basta adicionar pequeñas proporciones de ellos para lograr una mejor elaboración y un producto final con propiedades bastante satisfactorias (12).

La figura 2.1 muestra la acción que ejerce un agente retardador como lo es la difenilnitrosocemina sobre la trayectoria normal lograda por un acelerador sulfenamida.

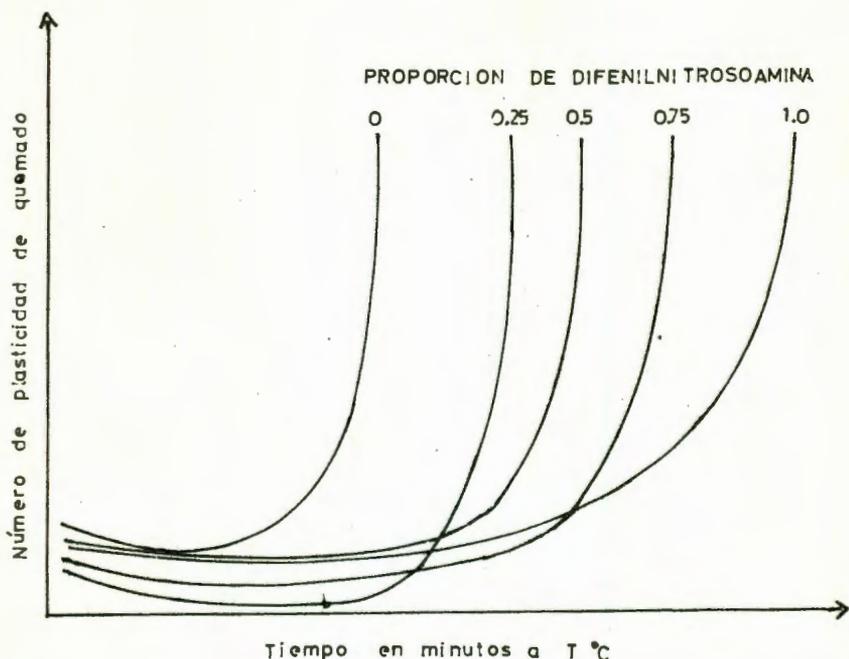


Figure 2.1 Influencia de la difenilnitrosoamina sobre la velocidad de quemado.

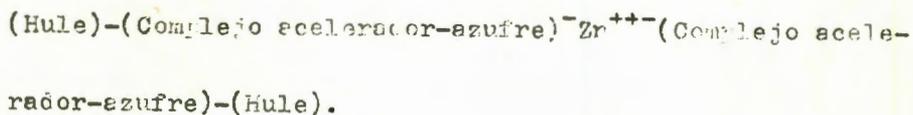
b) PROMOTORES O ACTIVADORES. Estos compuestos son de especial importancia ya que gran parte de los aceleradores necesitan de su presencia para poder desarrollar su actividad.

Dentro de la industria del hule, los mas comunmente usados son óxidos metálicos y ácidos monocarboxílicos - alifáticos (5).

El óxido metálico y el ácido monocarboxílico reaccionan durante la vulcanización dando lugar a la formación de un jabón el cual además de activar la reacción entre el

hule, azufre y aceleradores orgánicos contribuye sustancialmente a las propiedades físicas de vulcanizado suministrando iones metálicos bivalentes los cuales participan en la formación de fuertes puentes de sal de valencia secundaria (5).

Esto se representa mediante la estructura siguiente:



CAPITULO III

SU IMPORTANCIA EN LA VULCANIZACION.

1) VULCANIZACION EN AUSENCIA DE ACELERADORES.

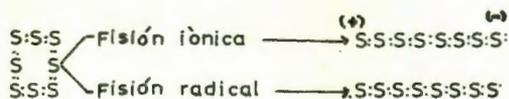
La vulcanización es aquel proceso mediante el cual el hule plástico es convertido a hule elástico o hule en estado duro y donde las propiedades de este último son decisivamente influenciadas por el curso de la reacción (10).

Para llevar a cabo este proceso, se requiere el uso de agentes vulcanizantes, los cuales son sustancias mediante las cuales se logra el entrelazamiento de las moléculas que constituyen al hule. Entre los mas importantes se tienen principalmente el azufre y posteriormente donadores de azufre, selenio, telurio, tiuram disulfuros, peróxidos, óxidos metálicos, dioximas quinona y resinas (10).

Por lo que respecta a la vulcanización con azufre, se puede decir que su aplicación es mas amplia, motivo por el cual se le tomará únicamente en consideración.

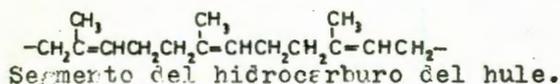
Se ha determinado que la molécula de azufre presenta una gran estabilidad ya que se presenta como un anillo constituido por ocho átomos y puesto que la vulcanización requiere no de azufre en estado estable sino mas bien de azufre reactivo, es necesario que el anillo sea dividido, lo que se logra mediante la activación a altas temperaturas (10) (11).

Es de gran importancia considerar el estado activado de la molécula de azufre ya que la estructura del entrelazamiento de éste con el hule se puede llevar a cabo por un mecanismo diferente y por consiguiente las propiedades mecánicas del vulcanizado serán características para dicho mecanismo.



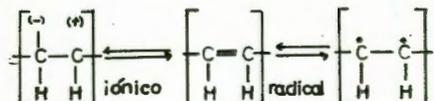
REACTIVIDAD DE LA CADENA DE HULE.

Como conclusión de los estudios acerca de la estructura del hule, se le consideró un hidrocarburo cuya cadena se encuentre unida por valencias primarias y donde el tamaño de la misma es característico del origen del hule (4).



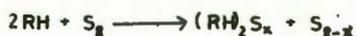
El principal motivo por el cual la molécula del hule es reactiva, se debe principalmente a que estos hidrocarburos de alto peso molecular son insaturados. Además las reacciones primarias que toman lugar sobre las cadenas del polímero del hule en la vulcanización con azufre, pueden considerarse como reacciones sobre los dobles enlaces o sobre los grupos alfa-metilén adyacentes a ellos.

Las posibilidades de reacción se representan mediante el siguiente equilibrio:

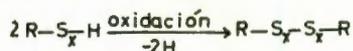


Además, puesto que el azufre reactivo también se presenta en estas dos posiciones, reaccionará con el hule ya sea iónica ó radicalmente.

El mecanismo puede representarse por la siguiente reacción

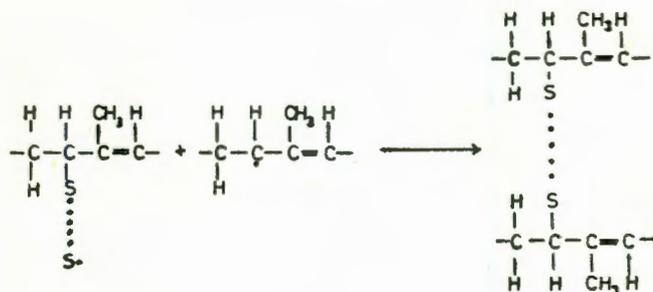
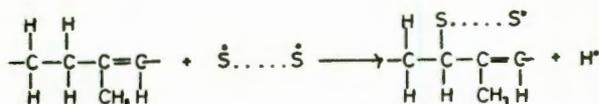


aunque en muchos casos un hule mercaptano es formado, en la primera reacción, por medio de la oxidación de los sulfhidralos originados resulta la obtención de polisulfuros

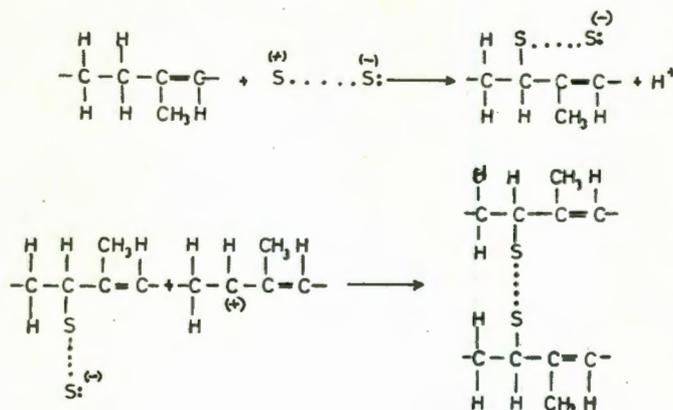


En cambio, la reacción que toma lugar sobre el grupo metileno en la posición alfa en relación al doble enlace, puede presentar una sustitución iónica ó una reacción de sustitución radical (10).

El mecanismo de reacción de sustitución radical se representa de la siguiente forma:



Así también el mecanismo de reacción de sustitución iónica queda representado como:



2) VULCANIZACION EN PRESENCIA DE ACELERADORES.

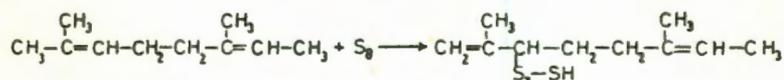
Debido a la amplia variedad de aceleradores, solo se hará referencia a las reacciones que se suceden con el grupo al cual pertenece el acelerador en cuestión dentro de este trabajo que son las sulfenamidas.

La acción aceleradora de compuestos de similar constitución al 2-mercaptobenzotiazol depende principalmente azufre, lo que explica por que el curso de la reacción en las sulfenamidas (derivados sustituidos del 2-mercaptobenzotiazol en el grupo SH) no comienza hasta que estos productos son descompuestos mediante el calentamiento para obtener así un 2-mercaptobenzotiazil (10) (11).

La descomposición de las sulfenamidas origina fragmentos activos de 2-mercaptobenzotiazil y una amina que es de carácter básico por lo que actúa sobre el primero proporcionándole una activación.

Basado en la comparación con el mecanismo de reacciones - tipo se ha determinado que el mecanismo de la vulcanización acelerada mediante sulfenemidas sigue la trayectoria siguiente:

a) El origen de persulfhidrilos.



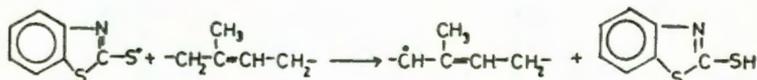
b) La fisión de la sulfenemida.



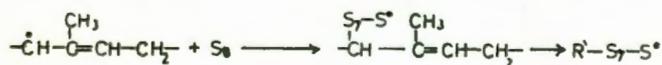
c) El origen de radicales persulfhidrilos.



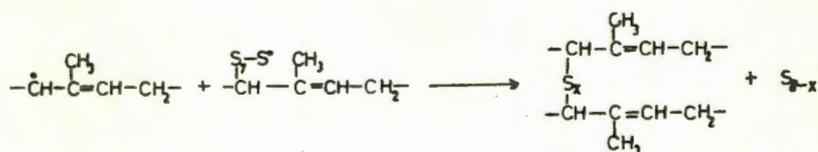
d) La deshidrogenación del grupo alfa metileno en el segmento del hule.



e) Formación de un persulfhidrido de azufre.



f) Entrelazamiento.



3) VENTAJAS EN EL USO DE ACELERADORES Y DESVENTAJAS EN EL CASO CONTRARIO.

Una simple mezcla donde se utilizan el azufre y el hule crudo, vulcaniza en aproximadamente unas cuatro horas o mas aún aplicándole una temperatura alta pero propia para que se logre vulcanizar normalmente. Este largo tiempo requerido trae como consecuencia la utilización de grandes cantidades de azufre con objeto de mantener excesos dentro de la mezcla, además de que la reacción llega a ser reversible en cierto aspecto dando lugar a una floración del azufre en el vulcanizado (10).

Para una mezcla que contiene el azufre, el hule crudo y el acelerador el tiempo de vulcanización se acorta considerablemente a tal grado que de las cuatro o mas horas requeridas en la ausencia del acelerador sólo es cuestión de cinco minutos para articulos ordinarios o menos de una hora para productos duros cuando éste se encuentra presente (4) (5).

El uso de aceleradores permite obtener vulcanizados a la temperatura ambiente, además de que la proporción de azufre necesaria se reduce hasta una tercera parte o menos del utilizado en vulcanización no acelerada. Esta disminución de azufre da mucho mejor resistencia a la oxidación motivo por el cual muchos aceleradores también son bue

nos antioxidantes (4).

Aunque los aceleradores se proyectan principalmente para aumentar la rapidez de la reacción, su efecto se extiende a la obtención de una mejor uniformidad en la reacción, pudiendo así emplear materia prima de inferior calidad y obtener productos comparables a los que se logran con materiales de mejor calidad en la vulcanización no acelerada (12).

CAPITULO IV CONTROL DE CALIDAD DE LOS ACELERADORES

1) GENERALIDADES

El control de calidad en un sentido funcional, se enfoca principalmente hacia el acto de verificar el grado - al cual, un producto específico posee satisfacción potencial hacia los objetivos a que se dirige.

El caso de los aceleradores, su control de calidad en un sentido funcional se refiere al producto terminado, - para lo cual y en base a la característica buscada, se presenten análisis tanto de carácter físico como de carácter - químico que dan lugar, ya sea a su aceptación o a su rechazo tanto por el fabricante como por el consumidor.

Puesto que la mayoría de los aceleradores son sólidos a la temperatura ambiente y su apariencia generalmente es de polvos y en menor proporción hojuelas y bastoncillos, los métodos analíticos exceptuando algunos que son - específicos para determinado acelerador, se aplican de igual forma para los diferentes grupos de aceleradores.

El principio del control físico y químico, consiste en comparar los resultados prácticos logrados en el laboratorio, con especificaciones estándar definidas en forma - estadística.

Enseguida se muestran los tipos de análisis apropiados para su control de calidad, haciendo mención únicamente sobre aquellos de tipo específico ya que el resto este basado en técnicas generales de análisis industrial.

- a) Por ciento de pérdidas por calentamientos.
- b) Por ciento de cenizas.
- c) Punto de fusión por capilaridad.
- d) Por ciento de retención en malla seca.

- e) Por ciento de retención en malla húmeda.
- f) Por ciento de materia insoluble en un solvente específico.
- g) Espectro de absorción en el infrarrojo.
- h) Pureza.

i) DETERMINACIÓN DE PUREZA EN MERCAPTOTIAZOLINAS.

Se basa en la oxidación que sufre el mercaptano cuando se encuentra bajo la acción de un agente oxidante - como lo es el yodo, transformándose a un disulfuro.

La técnica incluye la disolución de la muestra en metanol, dilución con agua, la adición de carbonato ácido - de sodio, y la condición de mantener una temperatura alrededor de -5°C que se logra al adicionar hielo. Posterior titulación con solución valorada de yodo usando almidón como indicador.

El por ciento de mercapto tiazol se obtiene relacionando la cantidad y concentración de la solución de yodo, el peso molecular del mercaptotiazol, y el peso de la muestra original.

ii) CONTENIDO DE ZINC EN SALES METÁLICAS DE TIOTIAZOLINAS.

El método incluye un análisis cuantitativo de cenizas, de manera que el material a analizar es primeramente calcinado a la temperatura de 550°C por un mínimo de 16 horas.

El producto de la calcinación se disuelve en ácido clorhídrico y en agua, utilizando el calor de una plancha.

Si algún precipitado o residuo permanece, se separa por filtración.

El filtrado es tratado con ácido nítrico concentrado, cloruro de amonio y amoniaco hasta lograr un pH de 10. Se ebulle la solución y si un precipitado se forma, se separa por filtración, pues indica presencia de hierro y aluminio.

Este último filtrado se diluye con agua destilada y mediante la adición de solución buffer con pH de 10, solución de cianuro de potasio, e indicador ericromo negro T, se titula con una solución acuosa estandar de EDTA, hasta lograr un color azul puro que nos muestra la cantidad de calcio y magnesio en solución.

A la solución resultante se le diluye y se le adiciona determinada cantidad de formal dehído lo cual ocasionará que adquiera una coloración rosa o púrpura, coloración que cambia nuevamente a un azul puro cuando se titula con solución EDTA. Los mililitros requeridos para la titulación serán proporcionales o equivaldrán a la cantidad total de zinc existente en la muestra.

iii) CONTENIDO DE NITRÓGENO EN GUANIDINAS, TIURAM, MERCAPTO Y SULFENAMIDA.

Esta determinación sigue la trayectoria del método Kjeldahl efectuándose una digestión de una mezcla que incluye al problema, sulfato de sodio libre de nitrógeno, selenio, óxido mercúrico y ácido sulfúrico concentrado que finaliza cuando cesa de espumar.

Al producto de la digestión se le adiciona zinc mugoso, solución acuosa saturada de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio, destilándose posteriormente sobre una -

solución valorada de ácido clorhídrico y titulándose por último con solución valorada de hidróxido de sodio el exceso de ácido clorhídrico que no fue neutralizado por el destilado.

i) APARIENCIA.

Este análisis incluye estado físico, forma física, color y uniformidad; que se logra mediante comparación visual con muestras tipo.

j) RHEOMETRIA.

Es una prueba física que define la calidad del acelerador detectando su acción sobre una mezcla tipo que comprende a excepción del problema, el hule, el azufre y el total de compuestos químicos necesarios para su vulcanización.

Este basado en el esfuerzo que ejerce un disco biconico sobre una muestra de la mezcla total, cuando se encuentra insertado a ella y le induce un movimiento de oscilación sinusoidal.

Al cambiar la constitución física de la muestra a lo largo del ciclo de vulcanización, la resistencia a la oscilación del disco varía en proporción a la dureza de la muestra; este valor de impulso rotativo es medido y registrado autográficamente en función del tiempo (12).

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran el aparato utilizado para efectuar esta determinación y la gráfica característica que se registra en él para una misma mezcla tipo y un mismo acelerador.



Figura 4.1 Rheómetro.

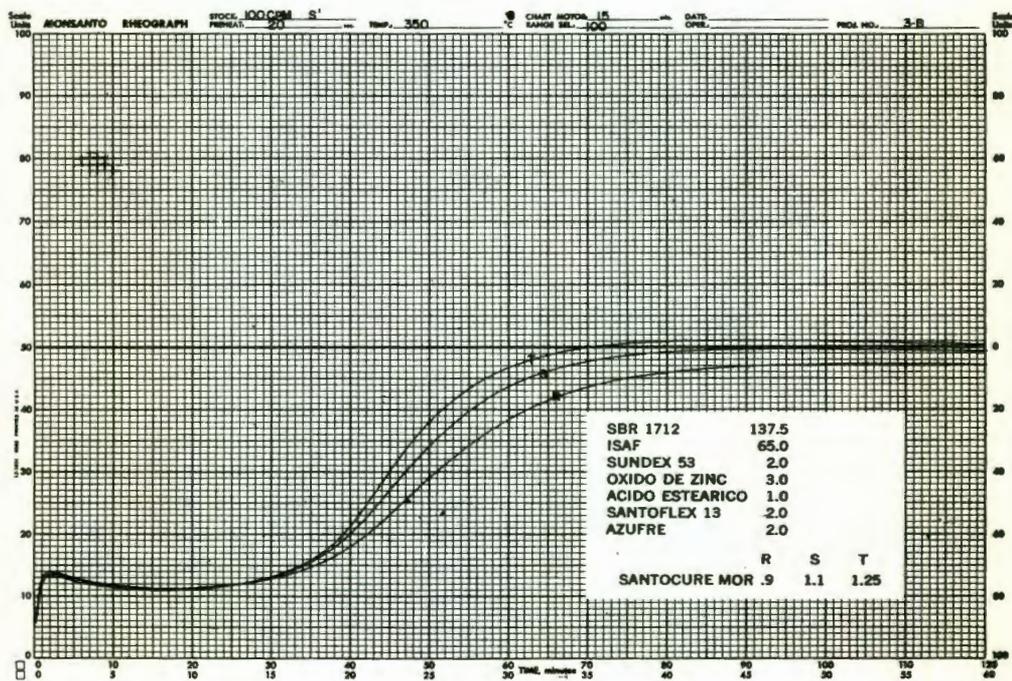


Figura 4.2 SBR con variación en los niveles de acelerador.

K) HISTÉRESIS.

Es una prueba física donde se determina la celi-
dad del vulcanizado utilizando una mezcla tipo igual a la
que se trató en rheometría, juntamente con el acelerador -
que se someterá al análisis.

La mezcla total uniforme, se vulcaniza a las con-
diciones especificadas dentro de moldes propios para dicha
prueba. Al producto vulcanizado se le extrae una parte ci-
lindrica de dimensiones perfectamente definidas y se le exa-
mina con el objeto de que sea apropiada para dicho análisis.

Específicamente la prueba de histéresis se aplica
a productos de hule de piso dentro de la industria llente-
ra, pues su principio es simular la compresión que sufre un
punto en el piso de la llanta al tocar el suelo durante su
movimiento de rotación.

Se utiliza un aparato que consta de un brazo de
equilibrio cargado por ambos extremos, sobre el cual des-
cansa un dedo cuya altura puede ser fijada mediante un mi-
crómetro. Este dedo que se encuentra en la parte inferior,
más uno que se muestra en la parte superior con un movimien-
to de vibración vertical inducido por un exéntrico, quedan
dentro de una pequeña cámara perfectamente aislada provis-
ta de un termostato y un termopar cuyos objetivos son del
primero, proporciona una atmósfera de determinada tempera-
tura y del segundo registrar esta temperatura y las varia-
ciones que se sufren durante la prueba.

La prueba se inicia fijando la temperatura ini-
cial dentro de la cámara, precalentando a la vez la mues-
tra cilindrica que se encuentra dentro y sobre una rejilla.
Cuando la muestra se ha precalentado por un mínimo de 20
minutos, se coloca sobre el dedo inferior desplazándolos

por medio del micrómetro hasta tocar con el dedo superior
 quien se halla en la parte más alta de su carrera. Se pone
 la barra de equilibrio en posición de movimiento ya que i-
 nicialmente se encontraba fija con un pasador, y se nivela
 mediante la ayuda del micrómetro para poder así, iniciar -
 el movimiento de compresión sobre la pequeña muestra que -
 requiere de una duración de 25 minutos. Este movimiento de
 compresión sobre la muestra, le origina tanto un desprendi-
 miento de calor proporcional a la calidad del vulcanizado,
 como una deformación característica a su misma calidad.

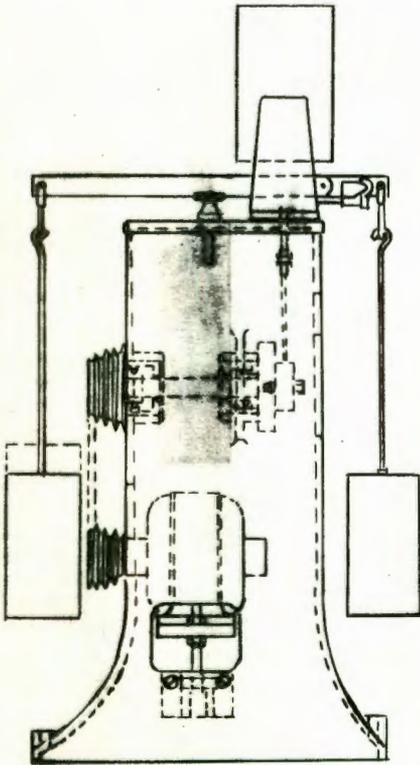


Figura 4.3 Aparato para prueba de histéresis.

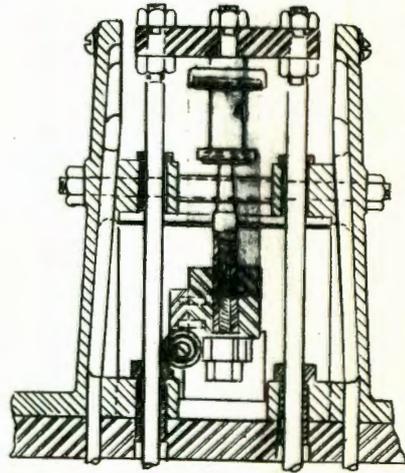


Figura 4.4 cámara donde se realiza la prueba.

CAPITULO V.

CONDICIONES Y REVENCIÓN PARA SU MEJOR FUNCIONAMIENTO.

1) TIEMPO ACTIVO.

El tiempo activo de un acelerador se refiere propiamente al tiempo que permanece en un estado completamente estable.

Debido a que no se ha logrado conocer en una forma profunda a los aceleradores, es difícil en realidad definir el tiempo activo correspondiente para cada acelerador en cambio se han precisado tiempos mínimos logrados en forma estadística basados en aquellos aceleradores de menor estabilidad durante su almacenamiento como lo es el caso de las sulfenemidas, que incluyen una duración en estado estable aproximada a los tres meses a partir de su fabricación.

La inestabilidad de un acelerador, es consecuencia en muchas ocasiones del tipo de compuestos químicos que lo originan, aunque en otras la reversibilidad del producto y la descomposición provocada por las condiciones en el lugar de almacenaje son dignas de consideración.

Aunque algunos tipos de aceleradores como ciertas sales de zinc, ácidos ditiocarbámico presentan gran estabilidad en su almacenaje, otras como las sales de amonio y - las sales de sodio de ácidos ditiocarbámico cuya vida de almacenaje es alrededor de seis meses en un lugar seco y frío, sufrir descomposición cuando se hallan en presencia de hierro causa por la cual no deberá éste último ser usado como un material contenedor para dichos aceleradores y sus soluciones.

Las cualidades que debe presentar un lugar de almacenaje para procurar una mayor estabilidad a determinado acelerador, incluyen recipientes fabricados a base de papel

y perfectamente sellados, evitando desde luego aquellos de metal principalmente los de hierro y un lugar seco y fresco con objeto de prever que el calentamiento actúe sobre su descomposición.

Algunos aceleradores como las sulfiramidas llegan a descomponerse originando un compuesto de acción acelerante más rápida.

CONDICIONES DE TEMPERATURA.

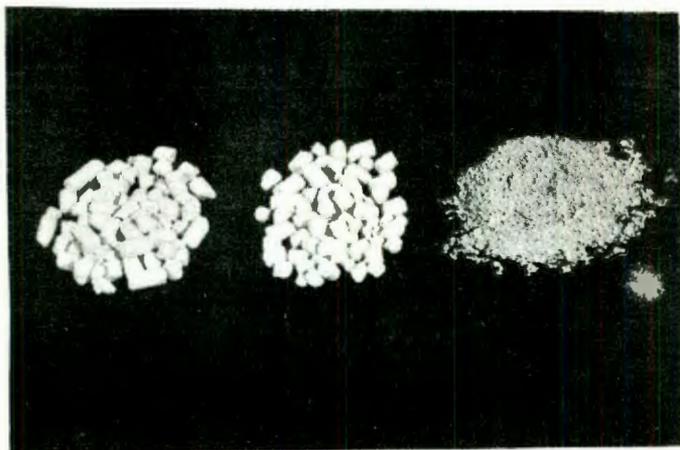
Esto se refiere a la acción que ejerce la temperatura sobre la reacción de vulcanización acelerada ya que al igual que las reacciones catalíticas, un aumento de ella repercute en un aumento de velocidad y a la vez en una reducción de tiempo, pues bien, se ha observado que el uso de aceleradores permite a la reacción desarrollarse desde temperatura ambiente por parte de algunos, hasta temperaturas más altas que las logradas en vulcanización no acelerada - por parte de otros. A partir de esto, se han elegido rangos de temperatura donde cada tipo de acelerador desarrolla mejor su acción que es confirmada mediante la calidad del producto vulcanizado pero desde luego sin llegarse a obtener una temperatura crítica por debajo de la cual puede considerarse inactivo el acelerador.

CAPITULO VI.

EXPERIMENTACION

Se seleccionaron tres muestras de una misma remesa, las cuales se denominarán de aquí en adelante muestras A, B y C.

Las muestras A y B son del tipo bostoncitos y presentaban un color amarillo pálido. la muestra C se encuentra en forma de pequeñas escamas y de un color mas oscuro - que las dos primeras. Las cuales se pueden ver en la siguiente figura.



A las tres muestras se les practicaron los análisis típicos de control de calidad mencionados en el capítulo IV. Los resultados obtenidos indicaban que se encuentran en buenas condiciones. Sin embargo, durante el proceso de la vulcanización el hule vulcanizado con la muestra C dió resultados negativos, es decir el hule vulcanizado obtenido fué de mala calidad.

En vista de los resultados mencionados en el pá-

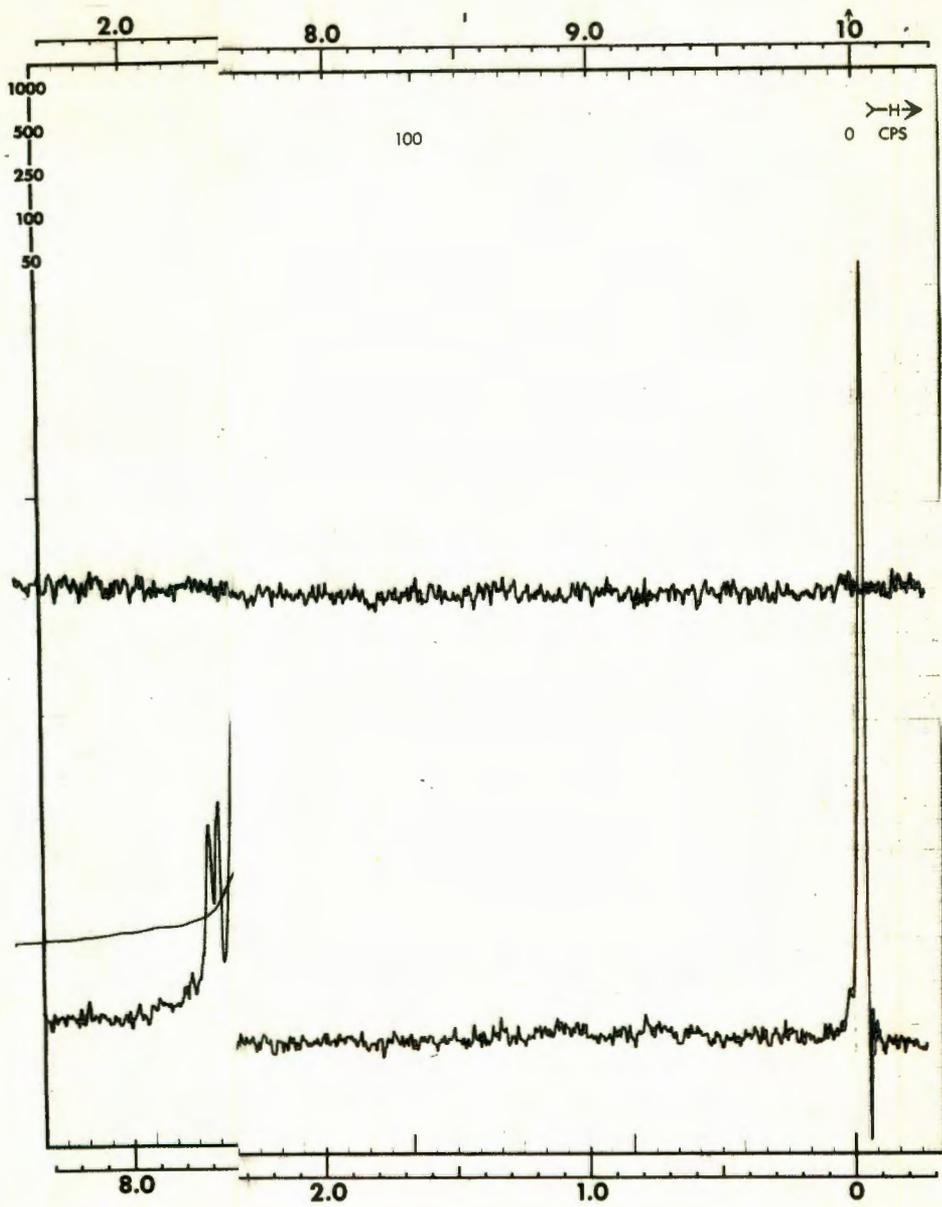
rrafo anterior se enfocó el problema desde el punto de vista de una posible diferencia en la estructura química del acelerador. Para tratar de localizarla se disolvió la muestra en tetracloruro de carbono y se procedió a un análisis mediante resonancia magnética nuclear así como también a un calentamiento de las mismas en condiciones semejantes a las del proceso (pues se pensaba que la temperatura que se alcanza durante el proceso podría alterarla en forma no satisfactoria).

El calentamiento de las muestras se llevó a cabo durante 15 minutos a una temperatura de 100 a 110° C en una estufa tipo "thelco" con reóstato en el Laboratorio Nuclear de la UNAM.

Para obtener los espectros se utilizó un aparato de resonancia magnética nuclear de la Varian Associates modelo A-60 de la División de Estudios Superiores de la UNAM.

Los espectros obtenidos se muestran a continuación, y su interpretación se da en el capítulo siguiente.





CAPITULO VII.

CONCLUSIONES

La interpretación de los espectros es la siguiente:

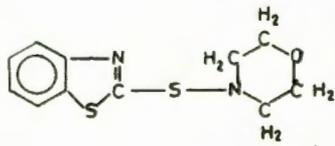
Para las muestras A, B y C sin calentar y para las muestras A y B sometidas a calentamiento el multiplete que aparece centrado en 3.18 p.p.m. (δ) corresponde a metileno vecinos al nitrógeno en un compuesto alifático así como el multiplete centrado en 3.56 p.p.m. (δ) el cual corresponde a metilenos vecinos al oxígeno en compuestos alifáticos.

A 7.15 p.p.m. (δ) se encuentra un multiplete originado por hidrógenos aromáticos vecinos a un átomo de nitrógeno y finalmente el multiplete centrado en 7.62 p.p.m. corresponde a protones aromáticos orto y meta con respecto a un átomo de azufre.

Mediante la integración de los multipletes se encuentra que existe una relación de protones alifáticos a protones aromáticos de 19.6 a 9.8 es decir de 2:1.

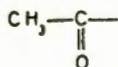
En el caso de la muestra C sometida a calentamiento aparece una señal a 2 p.p.m. (δ) la cual corresponde a protones cercanos a un grupo cetérico.

Con lo dicho anteriormente se puede concluir que el acelerador investigado tiene la siguiente estructura:



2 (morfolinotio) berzotiazol.

Por lo que se refiere a la muestra C sometida a calentamiento se puede concluir lo mismo, pues no mostrando ruptura la parte alifática del acelerador investigado la señal que aparece en 2 p.p.m. (δ) se debe a una impureza - del tipo:



Como se dijo en la introducción de este trabajo se trata de establecer las posibles diferencias en muestras de un mismo lote, por lo que se puede concluir que las muestras A, B y C eran la misma sustancia, haciendo notar - que la muestra C contenía una impureza. Por lo que las diferencias en calidad aparecidas en el hule vulcanizado mediante la acción de este acelerador pudieron deberse:

a) Que el acelerador no haya tenido la suficiente capacidad para disolverse uniformemente dentro del compuesto de hule.

b) Posibles fallas del personal en el control del proceso de vulcanizado.

c) Una **variable** composición de la sulfenamida - en 2-mercaptobenzotiazil y una amina. El primero de estos - es un acelerador que le da una acción más rápida a la reacción, y a la vez la amina le sirve al 2-mercaptobenzotiazil como activador.

BIBLIOGRAFIA.

1. Samuel H. Maron and Carl F. Prutton.
Principles of Physical Chemistry.
Págs. 548-592, 822-830.
The Mac Millan Company, New York.
2. Samuel Glasstone.
Tratado de Química Física.
Págs. 938-1039.
Aguilar, Madrid (España) 1966.
3. Keith J. Laidler.
Chemical Kinetics.
Mc Graw-Hill Book Company, New York 1965.
4. Harry L. Fisher.
Chemistry of Natural and Synthetic Rubbers.
Reinhold Publishing Corporation, New York 1957.
5. Schmidt and Marlies.
Principles of High-Polymer Theory and Practice.
Págs. 316, 562-566.
Mc Graw-Hill Book Company, New York.
6. Kenneth E. Wiberg.
Physical Organic Chemistry.
John Wiley - Sons, New York 1966.
7. Kirk - Othmer.
Enciclopedia de Tecnología Química.
Volumen 13, págs. 530-546.
UTEHA.
8. Kirk - Othmer.
Enciclopedia de Tecnología Química.
Volumen 3, págs. 846 - 871, 974 - 984.
UTEHA.

9. J.M. Juran.
Quality Control Handbook.
Págs. 1-2, 1-3, 1-4.
Mc Graw-Hill Book Company, New York.
10. Werner Hofmann.
Vulcanization and Vulcanizing Agents.
Palmerton Publishing Co., New York.
11. L. Bateman.
The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances.
John Wiley - Sons, New York.
12. Información proporcionada por Monsanto Mexicana.