

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



OBTENCION DE ESPUMAS DE AZUFRE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A:

JAIME AGUIRRE GOMEZ

1 9 8 2



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E .

	Pags.
1. INTRODUCCION.	1
2. ANTECEDENTES.	3
2.1. EL AZUFRE.	3
2.1.1. Fuentes.	3
2.1.2. Propiedades.	7
2.1.3. Alotropía.	15
2.1.4. Viscosidad.	18
2.2. POLIMEROS.	31
2.2.1. Thiokoles.	31
2.2.2. Estereoquímica de Polisulfuros.	34
2.2.3. Estireno y Vulcanización.	36
2.3. MATERIALES DE CONSTRUCCION.	41
2.3.1. Tabiques.	41
2.3.2. Concreto.	44
2.4. ESPUMA DE AZUFRE.	47
2.4.1. Fundamentos.	47
2.4.2. Métodos de obtención.	53

	Pags.
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	55
3.1. MATERIAL Y SUSTANCIAS.	55
3.2. PURIFICACION DE AZUFRE.	57
3.3. PURIFICACION DE FOSFORO.	58
3.4. SINTESIS DE PENTASULFURO DE FOSFORO.	59
3.5. SINTESIS DE THIOKOL.	61
3.6. OBTENCION DE ESPUMAS DE AZUFRE.	64
3.6.1. Cálculos de pruebas mecánicas.	69
4. RESULTADOS Y DISCUSION.	76
4.1. RESULTADOS.	76
4.2. ANALISIS DE RESULTADOS.	80
4.3. DISCUSION GENERAL.	82
5. CONCLUSIONES.	87
6. BIBLIOGRAFIA.	88

1.- INTRODUCCION.

En los últimos años se han venido utilizando infinidad de materiales en el campo de la construcción, muchos de éstos se emplean con el fin de hacer construcciones muy resistentes.

En lo que respecta a la construcción de viviendas, se han venido empleando materiales espumados y muy ligeros, que se han logrado, mediante procesos físicos y químicos.

Uno de los puntos principales que nos interesa es que, espumando determinados materiales se puede lograr una vivienda de costo menor a la que se hace con los materiales tradicionales.

El objetivo que se persigue, es hacer una espuma de azufre, mezclar un estabilizador, una sustancia que incremente la viscosidad y formar burbujas en el seno del azufre fundido, siguiendo a ésto, un enfriamiento por debajo de su punto de fusión.

En un país como México, con evidentes carencias económicas y tecnológicas, es de esperarse que el esfuerzo de nosotros los mexicanos logre autonomía tecnológica y aprovechamiento máximo de los recursos de que

dispone. Este trabajo pretende, en forma modesta, el logro de uno y otros fines, para mejorar la técnica de la construcción, especialmente en aquellos sectores de escasa capacidad económica.

2.- ANTECEDENTES.

2.1. El Azufre.

2.1.1. Fuentes.

El azufre se encuentra aproximadamente a 600 m. bajo tierra, en depósitos sedimentarios de anhidrita, yeso y calcita, en la parte alta de los domos salinos, especialmente a lo largo de las costas del Golfo de México.

El azufre elemental es igualmente encontrado - cerca de volcanes activos y volcanes extintos en la Península Italiana, México, Norte y Sudamérica, así como en - las Islas Aleutianas, Sicilia, Islandia, Japón y Nueva Zelanda. (1).

Hay diferentes formas combinadas de azufre en - grandes cantidades en todo el mundo. (Tabla I). No todas sus formas son de importancia comercial, sin embargo, algunos depósitos como los de yeso no convienen como fuentes económicas de azufre.

Al proceder los sulfuros minerales se obtiene - el azufre elemental, lo que ha ocasionado en los últimos años que el contenido de azufre haya sido descargado a la atmósfera, en la forma de dióxido de azufre, desaprovechando esta fuente.

TABLA I.

PAISES PRODUCTORES DE AZUFRE. (1)

AZUFRE NATIVO.

Proceso Frasch.

México.
Polonia.
U. S. A.

DE MINERALES DE AZUFRE.

Chile.
China.
Japón.
Polonia.
URSS.

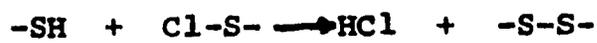
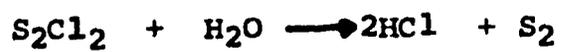
AZUFRE ELEMENTAL, RECUPERADO.

Canadá.
China.
Finlandia.
Francia.
Alemania Oriental y Occidental.
Japón.
URSS.
U. S. A.

Las piritas, entre otras, son una razonable fuente comercial de azufre para la manufactura de ácido sulfúrico; aunque la producción de ácido sulfúrico por este método acarrea algunos problemas, motivo por el cual se prefiere el azufre elemental para la producción de ácido.

De todas las formas de azufre combinado, una de ellas tiene gran importancia como una fuente de azufre, se trata del sulfuro de hidrógeno derivado del gas natural y de los gases de las refinerías petroleras. En muchas partes del mundo las fuentes de gas natural producen grandes cantidades de sulfuro de hidrógeno; en los últimos años la industria del azufre elemental ha tenido un importante crecimiento en conexión con las industrias de gas, debido al método de recuperación de azufre a partir de sulfuro de hidrógeno. Las cantidades de azufre elemental producidas en el mundo por el gas natural excede en producción a cualquier otra fuente. Con la excepción del minado de las costas del Golfo de México por el proceso Frasch. (2). Estos depósitos están invariablemente en la parte alta de un tapón subterráneo de rocas salinas, dichos tapones se conocen como domos salinos; (cerca del 10% de los domos salinos de las costas contienen azufre).

Por último, otras fuentes de obtención de azufre son por reacciones químicas. (3). Ejemplos:



2.1.2. Propiedades.

Características Generales.

Casi siempre el azufre se presenta como un sólido quebradizo, opaco y de color amarillo, compuesto de masas de pequeños cristales ortorrómbicos. Tiene una densidad - cercana a dos veces la del agua, en la cual es insoluble, - y es ligeramente soluble en los disolventes comunes, pero altamente soluble en disulfuro de carbono.

En general los compuestos no polares son los mejores disolventes para el azufre cristalino. Poco soluble en éter, tetracloruro de carbono, benceno, acetona, aminas y ácido sulfúrico fumante.

Las soluciones en aminas, álcalis y ácido sulfúrico fumante involucra reacción con el disolvente. La solubilidad en disulfuro de carbono depende de la cantidad de azufre amorfo; de hecho, una de las formas de cuantificar el azufre amorfo es a partir de la insolubilidad de éste en el disulfuro de carbono, es decir el azufre ortorrómbico ó monoclinico son altamente solubles en CS_2 .

El punto de fusión de un espécimen puro no es -- una propiedad muy definida, puede variar en un rango de -- $112.8^{\circ}C$ a $119^{\circ}C$ dependiendo de la historia del azufre. Si

algunas horas antes ha sido fundido, al volverlo a fundir la temperatura que se encuentra es menor de 119°C. La formación de cadenas en el punto de fusión afecta notablemente esta variable. En la práctica, 115°C. es la temperatura de mayor importancia, debido a que antes de ésta temperatura el azufre líquido no solidifica sin importar su historia previa. Al parecer el azufre amorfo tiene éste mismo punto de fusión.

La densidad del líquido para temperaturas entre 130°C - 150°C., puede calcularse como una función de la temperatura y la concentración de material carbonoso cuando el contenido no exceda el 1%.

$$D = 1.9017 - 0.000823T - 0.018094C$$

El punto de ebullición a la presión atmosférica es de 444°C., muy poco afectado por contaminación.

Por otro lado, las formas alotrópicas y la pureza del azufre influye marcadamente sobre sus características. Un cristal de azufre rúbico o monoclinico es transparente, la forma llamada Flor de Azufre contiene una apreciable cantidad del azufre amorfo, alguna de las variedades comerciales, llamadas "azufre obscuro", son café debi

do a la gran cantidad de impurezas; y el azufre más comercial pierde el color amarillo y se pone negro al ebulirlo.

La variación del color del azufre, y la negrocidad que lo rodea al ebulirlo, se deben a las impurezas -- carbonosas. El azufre comercial contiene no más de .5% de materia carbonosa; cantidades de materia carbonosa tan pequeñas como 0.05% pueden obscurecer al azufre considerablemente.

El azufre presenta un olor característico, el cual se debe a las impurezas contenidas en él, el azufre muy puro es amarillo y completamente inodoro. (3).

Las cantidades y la naturaleza de las impurezas en el azufre dependen, de la fuente del producto natural y los métodos de producción. Dos fuentes naturales de azufre son los domos salinos y depósitos volcánicos y piríticos. El total de impurezas es generalmente menor de .5%, algunas de las impurezas son: humedad, ácidos, arcillas gases disueltos y absorbidos, y materia orgánica (petróleo).

El azufre minado por el proceso Frasch, está libre de arsénico, selenio y telurio, los cuales son encontrados en azufre de origen volcánico o de piritas.

La humedad, ácidos y arcillas son insolubles en azufre y son por consecuencia impurezas superficiales. Estos son derivados de la atmósfera. La humedad es absorbida como vapor de agua; los ácidos por la atmósfera o probablemente por la oxidación del azufre, mientras que las arcillas son acarreadas por el viento o por la lluvia hasta los almacenes de azufre.

Estas impurezas superficiales son fácilmente eliminadas con cualquier método de purificación.

Aceites, gases, arsénico, selenio y telurio son disueltos en el azufre. Es difícil lograr la completa eliminación de estas impurezas solubles. El arsénico, se encuentra como sulfuros de arsénico, mientras el selenio y telurio están presentes en la forma elemental. Su eliminación puede ser: por agitación en una solución caliente de sulfuro de calcio, en otra solución caliente de una sal oxidante concentrada y acidificada (nitrato de magnesio) - ó una solución de cloruro azufre y cloruro de sulfurilo - en benceno.

Otra posibilidad de purificación, es por destilación controlada. La selección del método o combinación de métodos, depende de la concentración de estos componentes

en el azufre.

Las restantes impurezas solubles llamadas, aceites y gases, son las más problemáticas y más difíciles de eliminar. Estas dos impurezas van siempre de la mano, ya que el gas que se encuentra en el azufre es ocasionado por la interacción del petróleo con el azufre.

Como los depósitos de azufre generalmente están asociados a tierras donde hay petróleo, el producto minado nunca está libre de éste. El azufre reacciona por lo tanto con los compuestos orgánicos.

Por otro lado, de acuerdo a Skjerven el H_2S puede eliminarse del carbón libre de azufre por tratamiento con dióxido de azufre. (4). En un método para obtener S sin C.

Para la eliminación de materia orgánica en el azufre, se prefiere hacer una serie de destilaciones lo cual, es equivalente a una ebullición prolongada, el método del calentamiento nos hace pensar que el azufre puede estar libre de estas impurezas simplemente manteniéndolo cerca de su punto de ebullición por un período largo de tiempo (5).

Este procedimiento puede evitar toda una serie

de destilaciones las cuales son muy problemáticas, y además puede eliminar casi todo el sulfuro de hidrógeno y persulfuros de hidrógeno (H_2S_x), donde x es menor o igual que 10. Gran parte de la materia orgánica se destruye en las primeras horas de ebullición observándose la separación de una masa negra. Los productos que aparecen en ésta reacción son muy resistentes a la destrucción por la ebullición del azufre y requieren un largo período de calentamiento para la eliminación completa.

Para nuestro trabajo experimental usamos óxido de magnesio con el fin de neutralizar cualquier ácido que pueda formar el material orgánico residual, el cual tiene una similitud al lodo, del cual el líquido sobrenadante puede ser fácilmente decantado y filtrado. El óxido de magnesio también tiende a destruir ácidos orgánicos y favorece la descomposición de persulfuros.

La viscosidad del azufre es muy sensible a la presencia de ciertas impurezas, por lo cual es conveniente purificar el azufre para obtener la viscosidad óptima. (6) (7).

Por otro lado, se han expuesto infinidad de teorías tratando de explicar el comportamiento de la viscosidad del azufre líquido. Algunos investigadores señalan que el azufre líquido es una mezcla en equilibrio de azufre cristalino y azufre amorfo.

Al aumentar la temperatura, el azufre amorfo (S_{μ}) aumenta a expensas del azufre cristalino -- (S_{λ}). Motivo por el cual se cree que el aumento en la viscosidad se debe a la presencia de azufre amorfo en el líquido.

Existen además de ésta, varias teorías acerca del comportamiento de la viscosidad del azufre, pero una de las más acertadas al parecer de muchos investigadores es que, al calentar el azufre se forma un polímero de cadenas largas y éste aumenta la viscosidad. Esta tendencia del azufre se demuestra por la fácil formación de azufre elástico, cuando se enfría bruscamente.

La literatura apoya esta teoría, pues se ha visto que al agregar halógenos, sulfuro de hidrógeno, persulfuros o alguna sustancia que disminuya la viscosidad del azufre, ocasiona la fractura de cadenas y -

de anillos. Esta división se sugiere porque las cadenas tienen en la posición terminal al grupo ya sea halógeno o el hidrógeno de H_2S o de persulfuros, esto sucede en cada segmento formado.

Ejemplo:

I-S-S-S- ... -S-S-I y H-S-S-S- ... -S-S-H.

2.1.3. Alotropía.

Frecuentemente los elementos pueden existir en más de una forma. Este fenómeno, desde el tiempo de Berzelius - ha sido llamado alotropía. El azufre tiene un gran número - de alótopos, éstos se distinguen desde el punto de vista mo lecular:

1.º Alotropía intramolecular. - Explica las diferentes especies moleculares formadas por enlaces químicos de -- átomos de azufre.

2.º Alotropía intermolecular. - Explica los diferentes arreglos estructurales de las moléculas en los cristales.

Las formas más comunes son: la ortorrómbica y la - monoclinica. Ambos cristales son transparentes, amarillos y muy solubles en disulfuro de carbono, se cree que son molécu las modelando anillos que contienen ocho átomos. Estos anillos se designan como S_8 . El ortorrómbico es un cristal es table a temperaturas menores a 95.4°C . y tiene una densidad de 2.07 g/ml^3 .

El azufre monoclinico es un cristal estable a temperaturas entre 95.4°C . y el punto de fusión, y tiene una -- densidad de 1.96 g/ml .

El azufre amorfo, frecuentemente encontrado, resulta cuando se rompe el anillo de las moléculas de azufre y después se unen para formar una cadena molecular larga. Esta forma se denomina S_{μ} . Una gran porción de azufre puede ser convertida a la forma amorfa por fusión, calentando el líquido a una temperatura cercana a $185^{\circ}\text{C}.$, y si repentinamente se enfría en un baño de agua fría se forma un material plástico el cual se mantiene así por varios días, se obtiene en general azufre amorfo mezclado con azufre ortorrómbico y monoclinico. (2).

El azufre amorfo es estable a temperaturas superiores de $160^{\circ}\text{C}.$, a temperaturas menores, cambia la forma del anillo, como los cristales ortorrómbico y monoclinico que dependen de la temperatura; y en un baño de temperatura, el azufre amorfo puede mantenerse muchos años con cambios insignificantes. A temperaturas cercanas a $100^{\circ}\text{C}.$, el cambio de la forma amorfa es más rápida, y prácticamente todo el azufre amorfo desaparece a esta temperatura en el curso de una hora, transformándose a S_8 .

La característica primordial y la que distingue el azufre amorfo de los demás alótopos, es la insolubili-

dad en disulfuro de carbono, aunque éste se disuelve muy lentamente, la solubilidad es difícilmente detectable.

En el estado líquido existe una mezcla de especies dependiendo de la temperatura. En el punto de fusión, aproximadamente 115°C., los anillos de ocho miembros se empiezan a romper formando cadenas de ocho miembros (S_8). Conforme aumenta la temperatura, disminuye la asociación entre cadenas y anillos. A partir de 160°C. la asociación es entre cadenas incrementándose la viscosidad y haciéndose un máximo a 185°C. Si aumenta la temperatura la agitación térmica provoca la ruptura de las cadenas decreciendo como consecuencia la viscosidad.

El vapor consiste en una mezcla de especies que van de dos a ocho átomos por molécula. Las de mayor número de átomos se encuentran en forma de anillos, y muchas de estas especies se obtienen por medio de descargas eléctricas. (3).

2.1.4. Viscosidad.

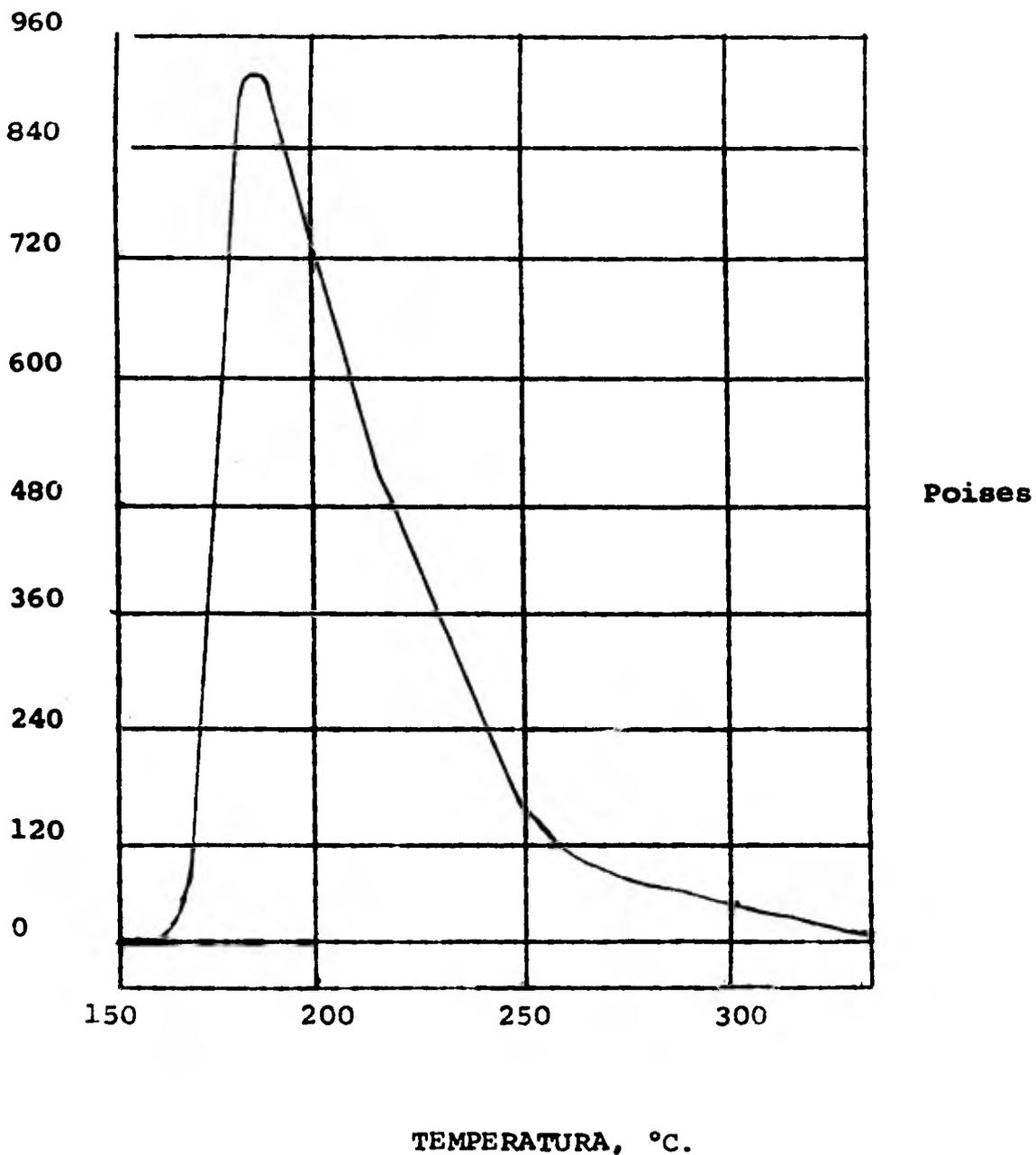
La ruta que sigue la viscosidad del azufre líquido es una de sus más notables características.

Arriba del punto de fusión, es un líquido límpido con siete veces la viscosidad del agua a temperatura ambiente. Cuando la temperatura es elevada arriba de 160°C., la viscosidad empieza a aumentar rápidamente, y a 185°C., la viscosidad alcanza un máximo tan grande que el líquido difícilmente puede ser vertido del recipiente que lo contiene.

Cuando la temperatura se eleva arriba de 185°C., el líquido empieza gradualmente a perder viscosidad, y cuando se alcanza el punto de ebullición, 444.6°C., la viscosidad del azufre es diez veces menor que la del agua.

La presencia de pequeñas cantidades de sustancias carbonosas, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, arsénico, selenio, fósforo, o halógenos, reducen mucho el máximo de viscosidad obtenido, aunque éste material tiene poca influencia sobre la viscosidad cerca del punto de fusión y entre éste y el punto de ebullición, fig. I.

FIGURA No. 1.



Efectos de sustancias extrañas en la viscosidad.

1.- Materia Orgánica. El efecto de la materia orgánica en la viscosidad del azufre, no es muy notable después de que el azufre ha sido calentado a una temperatura cercana a los 200°C., o mayor. Una muestra de azufre conteniendo una pequeña cantidad de materia orgánica, la cual no ha sido calentada previamente arriba de 180°C. dá una curva de viscosidad con temperatura ascendente como se muestra en la figura 2.

El efecto del precalentamiento del azufre conteniendo materia orgánica, es muy notable. Una muestra de azufre conteniendo 0.038% de petróleo y 0.05% de ácido sulfúrico, fué elevada su temperatura en un período de una hora de 125°C. a 160°C., se mantuvo en esta temperatura por 30 min. La viscosidad del enfriamiento está dada por la curva de la fig. 3.

2.- Dióxido de azufre y ácido sulfúrico. El dióxido de azufre aparentemente no tiene efecto sobre la viscosidad del azufre puro. Una muestra pura tratada a 136°C, con dióxido de azufre por 20 hs., dá valores de viscosidad como si no se hubiera tratado. Algunos investigadores observaron que al pasar dióxido de azufre en azufre hasta saturarlo, sólo hubo un pequeño efecto en la

FIGURA No. 2.

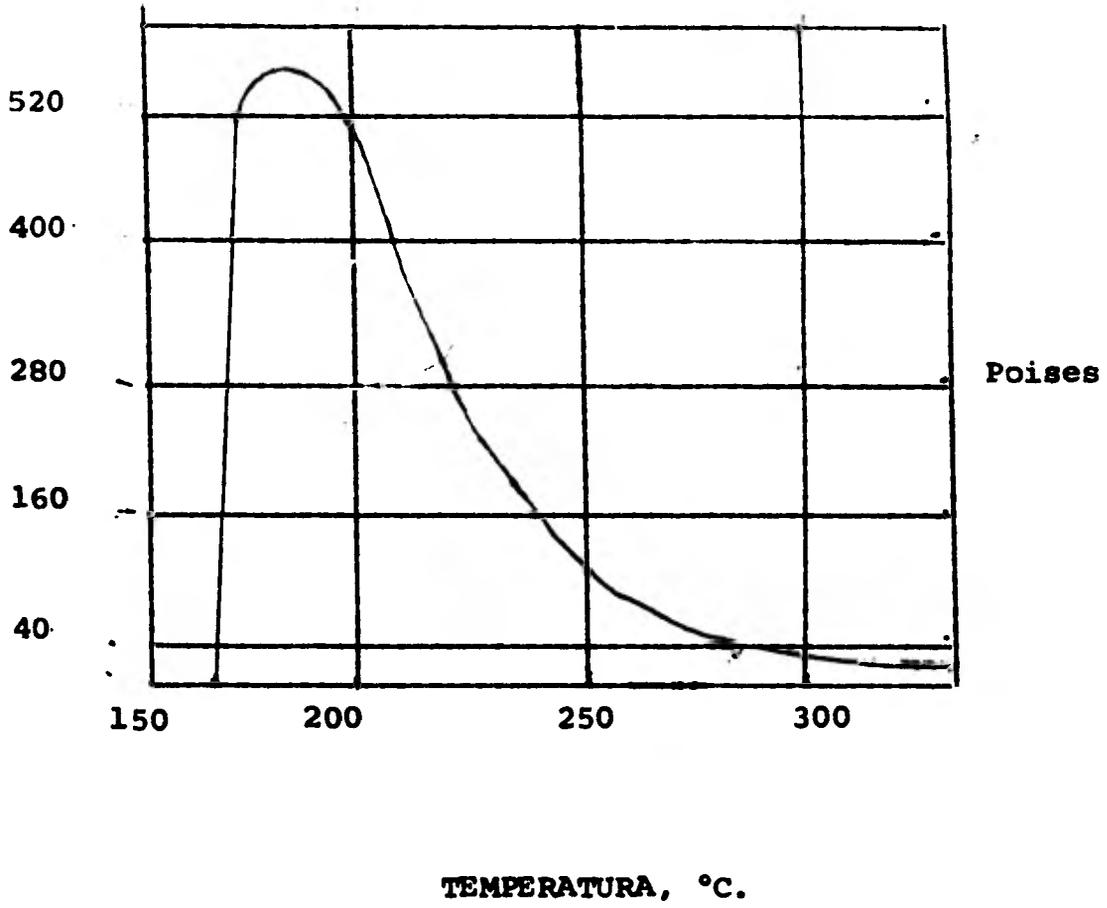
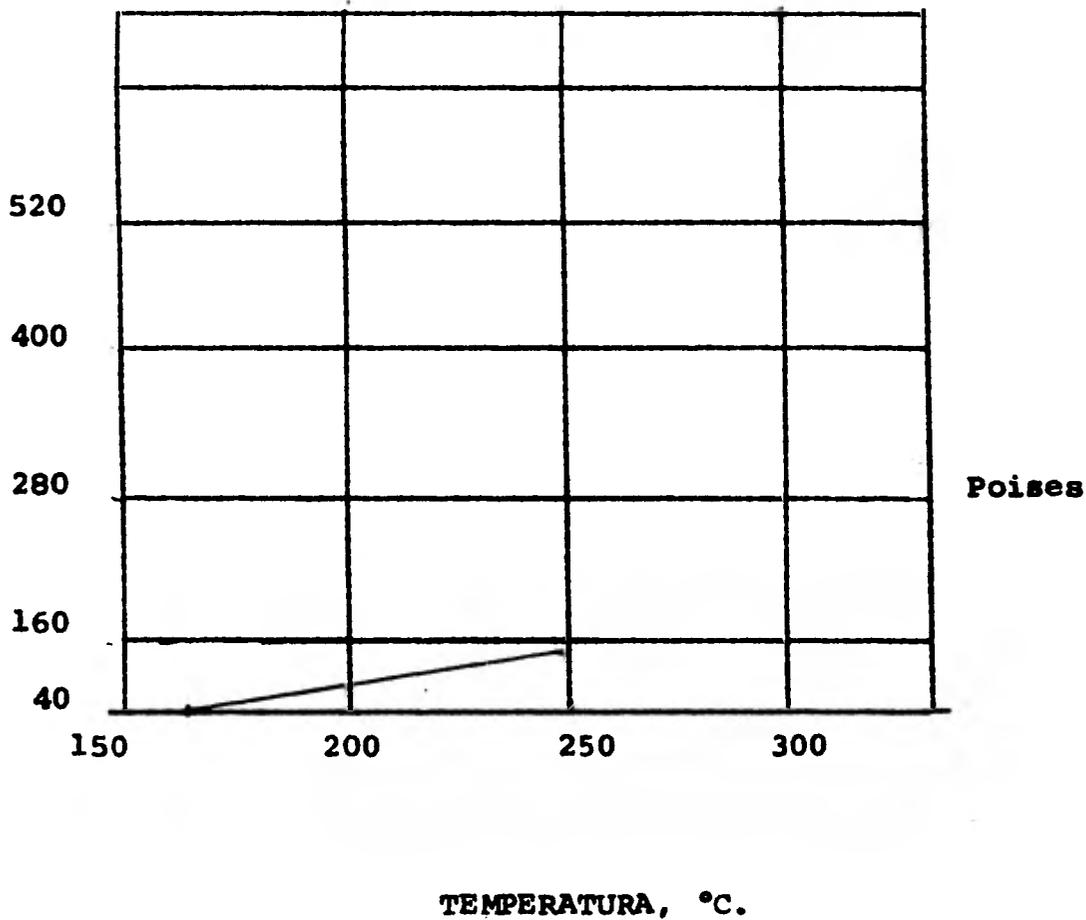


FIGURA No. 3.

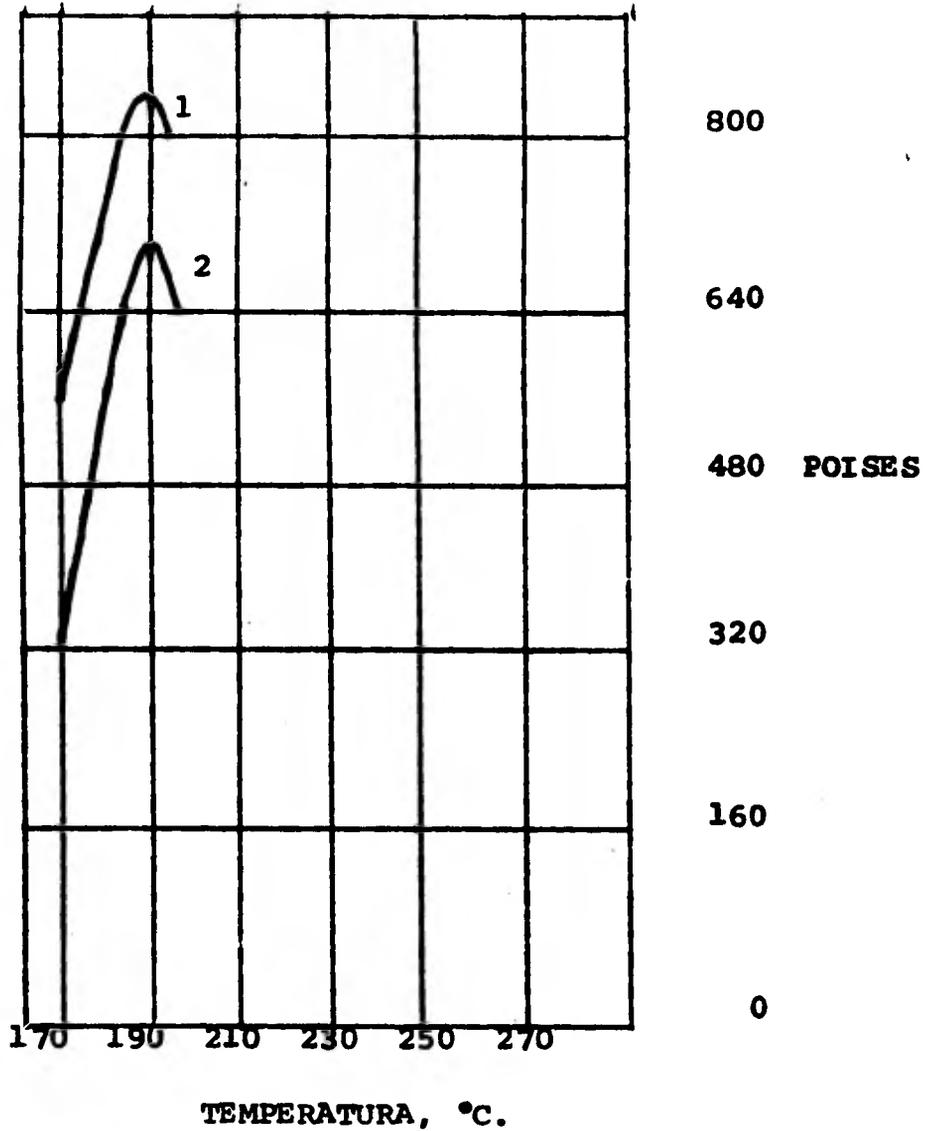


viscosidad. El ácido sulfúrico (0.05 ml de H_2SO_4 concentrado en 25g. de azufre) no tiene efecto en la viscosidad.

3.- Sulfuro de hidrógeno. Cuando el azufre contiene materia orgánica, y éste es calentado, desarrolla sulfuro de hidrógeno y deja un producto el cual da valores bajos de viscosidad conforme se aumenta la temperatura fig. 4.

4.- Persulfuros de hidrógeno. La reacción lógica es entre el sulfuro de hidrógeno y el azufre líquido, dando como resultado los persulfuros de hidrógeno. Esta clase de compuestos pueden abarcar desde H_2S_2 hasta H_2S_x donde x se informa como número máximo el 10. Estos compuestos no son particularmente estables al calor, aunque el compuesto H_2S_2 ebulle con una pequeña descomposición cerca de los $75^\circ C$. Algunos muestran descomposición rápida abajo de los $100^\circ C$., pero su estabilidad es aumentada por el azufre, el sulfuro de hidrógeno disuelto y ciertos compuestos orgánicos con los cuales ellos forman productos de adición. El azufre puede mantenerse en el punto de ebullición por largos períodos de tiempo hasta librarse de todos los persulfuros.

FIGURA No. 4.



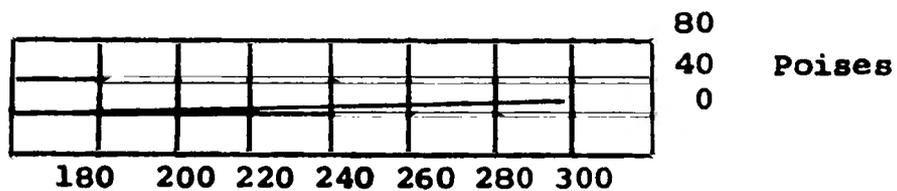
La curva 1 es una curva de referencia de azufre sin sulfuro de hidrógeno. La curva 2 muestra los valores obtenidos después de añadir sulfuro de hidrógeno al azufre.

Al calentar el azufre que contiene petróleo, los persulfuros se pueden formar por acción directa del azufre en los hidrocarburos o por reacción entre el sulfuro de hidrógeno naciente y el azufre.

La formación del persulfuro de hidrógeno por reacción del sulfuro de hidrógeno con azufre, ofrece una explicación para el aumento de la solubilidad del sulfuro de hidrógeno con el aumento de la temperatura.

En un experimento, al azufre líquido se le adicionó una cantidad excesiva de persulfuro de hidrógeno a 125°C., dando una solución que contiene cerca de 5% en peso del persulfuro. Este persulfuro está disuelto sin descomposición; la viscosidad entonces, se determina en esta mezcla líquida al aumentar la temperatura. Durante el calentamiento, un gran número de burbujas se forman a 170°C. aproximadamente, esto indica una descomposición o evolución de persulfuros, al final de este período, la cantidad de persulfuros, presentes puede estar en pequeñas cantidades en comparación a la cantidad original. La curva de viscosidad dada por la mezcla se muestra en la fig. 5.

FIGURA No. 5.



TEMPERATURA, °C.

Cabe señalar que una pequeña cantidad de persulfuro es efectiva en grado sumo para reducir la viscosidad del azufre.

5.- Amoniac y aminos. Algunos investigadores han reportado que el amoniaco reduce considerablemente la viscosidad del azufre.

El azufre con amoniaco, dá un máximo de 19,000 centipoises, comparado con el azufre sin amoniaco que es de 52,000 centipoises.

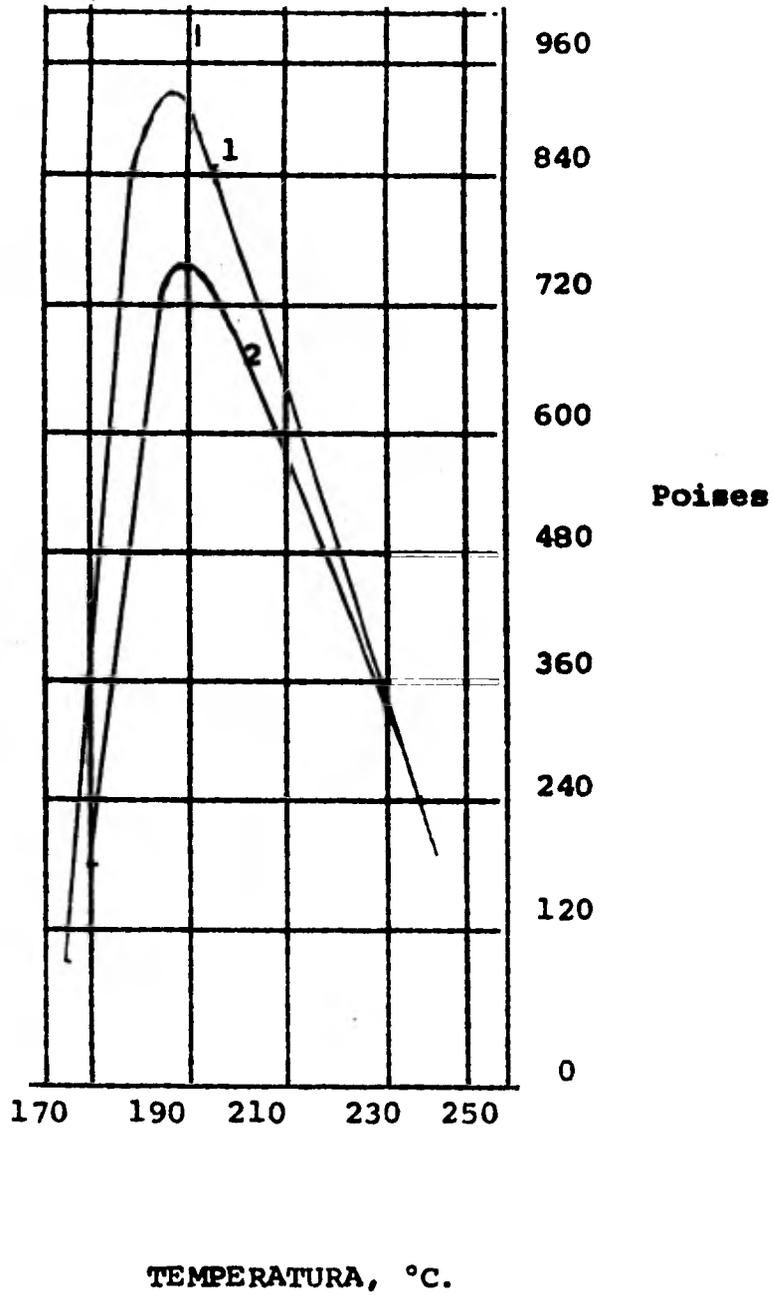
En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos con el aumento de la temperatura usando azufre puro -- tratado con amoniaco a 140°C.

La curva 1, muestra los valores del azufre puro, y la curva 2 muestra el efecto del amoniaco en el azufre. En todos los casos donde las impurezas están presentes y éstas reducen la viscosidad, el máximo es derivado al aumentar la temperatura.

El efecto producido por el amoniaco es probablemente debido a la formación de pequeñas cantidades de persulfuro de hidrógeno y de sulfuro de hidrógeno por reacción del amoniaco con el azufre.

También se ha comprobado que pequeñas cantidades

FIGURA No. 6.



de cadenas lineales de aminos, ciclominas y otros compuestos con grupos amino reactivos, son muy eficaces en la reducción de la viscosidad del azufre. Esto se debe a la -- formación de persulfuro de hidrógeno, la adición de productos y sulfuro de hidrógeno.

6.- Halógenos.- Los halógenos producen también efectos en la viscosidad en concentraciones de 0.02% a -- 0.77% como es el caso del yodo. El cloruro de azufre, con 2% en el azufre, resta la movilidad del azufre líquido -- cuando se calienta a 180°C.

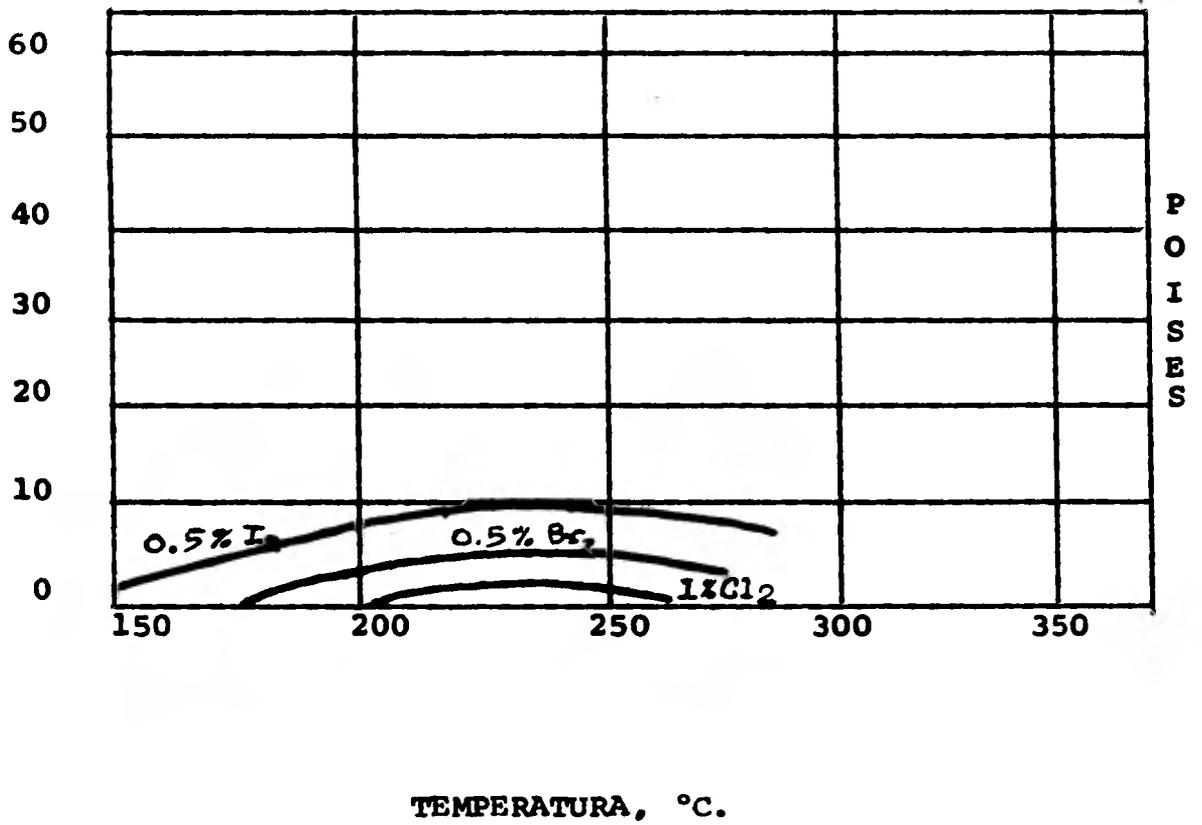
El efecto de los demás halógenos parece ser que no afecta demasiado.

En algunos experimentos, el cloro fué adicionado al azufre como cloruro de azufre y el yodo y el bromo en el estado elemental. La curva de viscosidad y temperatura se muestran en la figura 7.

El cloruro de azufre reduce la viscosidad. Las curvas de yodo al 1% y el bromo al 0.5%, prácticamente son iguales. La posición de las curvas indican que el orden de decremento para los halógenos es: cloro, bromo y yodo.

(8).

FIGURA No. 7.



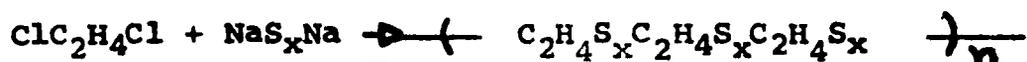
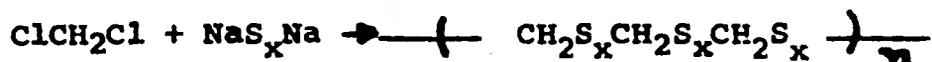
2.2. Polímeros.

2.2.1. Thiokoles.

En las reacciones de polimerización se han diseñado infinidad de productos con propiedades plásticas, las que a nosotros nos interesan en este trabajo, son -- las reacciones que ocurren entre dihaluros orgánicos con terminales $-\text{CH}_2\text{Cl}$ y polisulfuros inorgánicos, los cuales forman en general, compuestos de alto peso molecular.

El crecimiento molecular del polisulfuro ocurre con la eliminación de cloruro de sodio, esto ocurre también en la formación de polímeros de alto peso molecular por condensación entre ácidos dibásicos y dioles que forman poliésteres.

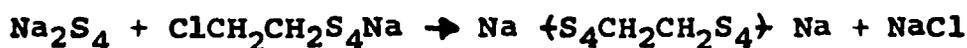
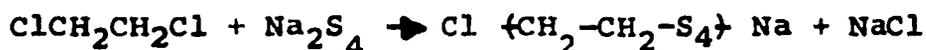
Ejemplos:



Reacción Química.

Si tomamos la reacción que experimentalmente se efectuó como ejemplo y consideramos los pasos implicados-

se encuentran las siguientes posibilidades:



6



Tales procesos pueden continuar, ya que cada nueva unidad es bifuncional.

Cuando los reactivos primarios se han terminado, la cadena puede continuar creciendo todavía entre las unidades formadas, existiendo una mayor probabilidad de que las unidades difieran bastante en su peso molecular. También puede ocurrir una reacción interna formando un anillo, de este modo se llega al fin de la cadena adelantando el crecimiento de la cadena y obteniendo compuestos de peso molecular bajo, aunque en general se dice que el producto primario es un polímero lineal. (10).

Las propiedades del polímero dependen de la cantidad de azufre empleado, un alto contenido de azufre dá un mejor elastómero.

El thiokol A, con un 84% de azufre, tiene una gran resistencia a los solventes, pero resulta difícil el proceso y tiene un olor desagradable. (11).

El thiokol ST, no tiene esta desventaja, pero las cetonas aromáticas y ésteres, hinchan al polímero ST más que al polímero A. El thiokol FA tiene propiedades intermedias entre los tipos A y ST.

El thiokol FA y ST contienen 47% y 37% de azufre respectivamente, y contienen unidades de diclorodietil formal en la cadena polimérica.

Los hules polisulfuros son producidos en la forma sólida, aunque existen varios tipos líquidos como el thiokol LP. Estos elastómeros son empleados en una gran variedad debido a su buena resistencia a los solventes (12).

2.2.2. Estereoquímica de polisulfuros.

El arreglo del complejo S_4 admite varias hipótesis, podemos postular un agrupamiento donde los átomos de azufre fueran alargados en una cadena de 4 átomos de azufre en los cuales cada azufre está enlazado al vecino o al átomo de carbono por un enlace covalente y dá una cadena del tipo $-S-S-S-S-CH_2CH_2-$, ó una configuración para el polisulfuro tal como $-CH_2CH_2-S-S-$, en la cual el

" "

S S

enlace disulfuro existe en la cadena y los otros dos átomos de azufre son conectados como grupos enlazados al disulfuro de la cadena. Esta segunda configuración puede ser cambiada a ambas formas, átomos de azufre externos a la cadena enlazados al mismo núcleo de azufre o pueden ser enlazados a diferentes átomos de azufre en ambas relaciones "cis ó trans". El punto esencial es que, en la cadena que contiene enlaces disulfuro con los átomos de azufre ramificados, existan enlaces posiblemente coordinados a los átomos de azufre de la cadena.

En compuestos de la forma $X-S-S-S-S-X$, hay tres formas de isómeros rotacionales, cada uno consiste en dos enantiómeros. En estudios hechos por algunos investiga-

dores, se vieron algunos puntos del momento dipolar del di-n-hexadecil tetrasulfuro; en el miembro número 6 de la cadena de los 4 átomos de azufre y en ambos enlaces terminales, el 5° átomo puede estar localizado en posición cis ó trans en relación al primero, y el sexto simi- larmente, relativo al segundo.

Las tres formas que se mencionan son: la pri- mera cis-cis en la cual el 5° y el 6° átomo están en po- sición cis relativa al 1°y al 2°respectivamente. El 2° un cis-trans y el 3° un trans-trans. Todas las formas - pueden ser manejadas de derecha ó izquierda; la forma -- cis-trans es una imagen especular de una forma trans-cis. La forma cis-cis está presente en el anillo de azufre or- torrómico (S_8), y el trans-trans está presente en las - espirales del azufre amorfo. Estas 2 formas poseen un - doble eje de simetría provista de longitudes de enlace y ángulo que son iguales en las dos partes. (13).

2.2.3. Estireno y Vulcanización.

El monómero estireno se utiliza para la formación de varios compuestos de diferente aplicación ya sea como homopolímero, polímero entrecruzado y como copolímero.

Nos interesa el homopolímero, ya que en la formación de materiales de construcción es muy útil.

El estireno es muy reactivo, al polimerizar da un producto de excelente claridad y buenas propiedades eléctricas. En forma de espuma es un material muy ligero con excelentes propiedades estructurales, con él se construyen viviendas de una sola habitación, haciendo -- las veces de cualquier material de construcción.

En la reacción para la obtención de espumas de azufre se agrega estireno, en ésta reacción se alcanza una temperatura cercana a 200°C., a esta temperatura el estireno se polimeriza en parte, y el poliestireno coadyuva a mejorar la viscosidad del azufre a tales temperaturas.

El poliestireno es un polímero lineal, siendo el producto comercial atáctico y por tanto amorfo.

El poliestireno es fácilmente atacado por una gran diversidad de disolventes, incluidos los agentes - de limpieza en seco. Su estabilidad al envejecimiento, atmosférico es mala; al ser expuesto, se vuelve amarillo y se cuartea. Dos de sus defectos mayores en propiedades mecánicas, son su fragilidad y su relativamente baja temperatura de flexión térmica, de 82°C - 88°C. Algunos defectos pueden superarse como, por ejemplo, la adición de absorbentes de la luz ultravioleta mejora la estabilidad a la luz del poliestireno.

En la obtención de espumas de azufre dos de las sustancias empleadas son: el azufre y el estireno, con éstos dos compuestos se puede efectuar una vulcanización, - como reacción secundaria. El estireno logra vulcanizarse con el azufre y con el calor de la reacción, aunque para que haya vulcanización, no es necesario que esté presente el azufre y que haya calor.

La vulcanización puede definirse como un tratamiento que disminuye el flujo de un elastómero, aumenta - su resistencia a la tracción, pero conserva su extensibilidad.

Las reacciones de vulcanización se pueden agrupar en dos categorías: Reacciones sin azufre y Reacciones de vulcanización llevadas a cabo por azufre.

1) Vulcanización con azufre. No todas las reacciones que tienen lugar en el curado con azufre son bien entendidas. Es claro que el azufre puede sufrir una diversidad de reacciones, algo, pero no todo él, va a formar enlaces transversales sulfuro o disulfuro entre las cadenas.

Cuando se combinan de 0.5-5 partes en peso de azufre con 100 partes de estireno, se forma un enlace disulfuro uniendo a las cadenas poliméricas. Si se deja continuar las reacciones hasta que se ha combinado considerablemente más azufre, se forma un plástico rígido no elastomérico. La resistencia a la tracción alcanza un máximo, permaneciendo el alargamiento elevado, y en cuanto crecen las cantidades de azufre dichos valores -- caen considerablemente.

La vulcanización que puede ocurrir en la obtención de espumas de azufre es con un gran exceso de azufre y la cantidad de estireno vulcanizado es despreciable.

2) Vulcanización sin azufre. La vulcanización ha avanzado considerablemente y para ésta existen 2 conceptos que surgen de la analogía de la vulcanización con el entrecruzamiento y la degradación oxidativa de las olefinas simples.

a).- El punto de ataque inicial de la mayoría de las reacciones de vulcanización es un átomo de hidrógeno de un grupo metileno alfa respecto al doble enlace.

b).- En casi todos los casos están involucrados mecanismos por radicales libres.

A partir de los dos conceptos anteriores, se ha desarrollado el esquema para vulcanización sin azufre.

a).- Se forma un radical libre R. por la descomposición u oxidación del agente de curado, o como un paso de la degradación oxidativa del caucho.

b).- El radical libre inicia la vulcanización extrayendo un átomo de hidrógeno de uno de los grupos alfa metileno.

c).- El radical libre ataca a un doble enlace de la cadena de polímero adyacente. Esto dá lugar a la formación de un enlace reticulado y a la regeneración de un radical libre en una reacción análoga a la propagación en --

una polimerización de adición.

La vulcanización puede continuar por varias de dichas etapas de propagación.

La transferencia de la cadena también puede producirse, la terminación ocurre probablemente por reacción del radical libre con un fragmento de radical libre del agente de polimerización. (15).

2.3. Materiales de construcción.

Desde la rústica cabaña hasta el edificio más moderno, se muestra la diversidad en materiales de construcción, ésto de alguna manera, señala el progreso del hombre.

2.3.1. Tabiques.

Adobe.- El adobe es el más humilde de los materiales hechos con arcilla y el más elemental en cuanto a su fabricación. Se hace con arcillas a las cuales se les agrega paja o zacate, y su defecto principal es su poca resistencia al desgaste y al salitre.

Densidad = a 1800 Kg/m^3 .

Resistencia a la compresión = a 1Kg./cm^2 .

Tepetate.- Se usa por su ligereza y por su bajo precio, la gran desventaja que presenta es de que pierde fácilmente su agua de cantera, volviéndose terroso en exceso y pulverizándose, perdiendo por lo tanto, sus propiedades como piedra de construcción.

Tabiques ligeros.- Los tabiques comunes se hacen con arcillas y una pequeña porción de arena. La arcilla más conveniente para la fabricación es aquella que contiene de 45 a 80 partes de sílice; 15 a 40 partes de alúmina y me

nos de 18% de agua.

Existen otros tipos de ladrillos como los formados a base de cal, cal y arena, arena de tezontle, arena de tepetate y a base de yeso. (16).

T A B L A II.

Especificaciones de los materiales. (16).

Tabiques	Densidad g/ml	Resistencia a la compresión Kg/cm ² .
Macizo	1.66	170
Hueco vertical	.91	150
Hueco horizontal	1.04	70
Ladrillo.	1.74	170

2.3.2 Concreto.

Se denomina concreto a una mezcla de cemento - y agua que con los materiales conocidos como agregados, - forma un conglomerado que endurece conforme progresa la acción química del agua sobre el cemento.

Los agregados son materiales que se emplean en las revolturas de concreto y mortero, con el fin de reducir los cambios volumétricos, así como el consumo de cemento.

Por mortero se entiende una mezcla de agua, cemento y arena sin agregado grueso.

Concreto ligero.- La reducción del peso en los concretos se ha logrado de dos maneras principales.

a).- Incluyendo aire en la pasta de cemento antes de ser fraguado, ya sea por medios físicos o por reaciones químicas entre sus ingredientes.

b).- Mediante el uso de agregados ligeros, éstos pueden ser naturales o artificiales.

El empleo de los concretos con inclusión de aire, llamados espumosos o gaseosos, está limitado a la fabricación de piezas precoladas. Los concretos hechos con agregados ligeros pueden emplearse en la construcción de losas,

trabes, cimentaciones y en ciertos casos de columnas.

Tipos de concreto.- Entre los concretos más comunes, está el concreto común, rápido o normal, con agregados de 40 mm. o 20 mm.

Densidad de concreto ligero Kg/m ³ .	Resistencia a la compresión Kg/cm ² . (16).
0.4	15 a 20
0.5	25 a 30
0.65	40 a 45

Existen además otro tipo de materiales de construcción que últimamente han tenido una gran evolución, - debido a su facilidad de producción y al bajo costo, ocasionado por el gran volumen que ocupa una pequeña cantidad, es decir, por su pequeña densidad. Entre estos materiales el principal producto es el poliestireno, que resulta de una fácil reacción de polimerización. El estireno al calentarse a temperaturas cercanas a los 200°C., con algún iniciador para llevar a cabo la polimerización, se polimeriza con un alto rendimiento, propiedad que se utiliza para obtener un material de construcción fácil de obtener y que, espumándolo su densidad disminuye, muchos de los materiales de construcción se pueden espumar, propie--

dad que se utiliza para disminuir la densidad del material.

Al disminuir ésta, la cantidad necesaria del material es menor, lo que reduce el costo de la construcción. En el presente trabajo se aprovecha esta propiedad del azufre, para ser usado como material de construcción.

Para la protección de los materiales de construcción, incluyendo a las espumas de azufre, se pueden emplear impermeabilizantes o algunos recubrimientos, el nombre comercial de éstos es el que se dá a continuación: Vinílico altos sólidos, Epoxi-poliámidas, Bostik y Silicones. Los asfaltos oxidados se aplican en caliente y además se usan por ser los más económicos.

2.4 Espumas de azufre.

2.4.1. Fundamentos.

La calidad de una espuma de azufre está caracterizada por la ausencia de grandes huecos. Evitando - ésto se consigue un excelente material de construcción, aislamiento y choque.

La dificultad principal radica en poder atrapar las burbujas en el azufre fundido y evitar la forma ción de grandes huecos.

Se puede conseguir una excelente espuma:

- a).- Calentar el azufre arriba de su punto de fusión.
- b).- Mezclar dentro del azufre fundido un estabilizador.
- c).- Añadir un incrementador de viscosidad.
- d).- Formación de burbujas.
- e).- Enfriamiento por debajo del punto de fusión.

Arriba del punto de fusión se llega a una temperatura en que la viscosidad del azufre fundido aumenta - muy rápidamente. En el azufre puro, a presión atmosférica, la temperatura de cambio se produce entre 150°C - - 160°C. Entre la temperatura de fusión y la temperatura -

de cambio, el azufre tiene una viscosidad de 7 - 12 centipoises, en comparación al agua. Cuando el azufre llega a la temperatura de cambio, su viscosidad aumenta rápidamente hasta por lo menos 160 poises sin cambio de temperatura notable.

Cuando la temperatura sube hasta 190°C. se alcanzan aproximadamente 900 poises, después, la viscosidad baja hasta igualar a la del agua, cuando el azufre está enfriando pasa por la temperatura de cambio hasta llegar a su punto de fusión.

Cuando se trata de formar las burbujas del azufre, y éste no ha conseguido su temperatura de cambio, las burbujas escapan debido a su baja viscosidad. Cuando se usa un agente soplador y aún no se alcanza la temperatura de cambio, las burbujas truenan y salen en forma de gas.

Si se trabaja arriba de la temperatura de cambio, existe una viscosidad alta, y las burbujas se quedan atrapadas; pero al bajar la temperatura escapan de nuevo.

El mejorador de viscosidad, se ha llamado así porque se utiliza para aumentar la viscosidad del azufre

fundido mientras se encuentra bajo su temperatura de cambio. (Se le dá el nombre de mejorador de viscosidad a todo tipo de sustancia que al añadirla al azufre aumente su viscosidad).

Existen dos tipos de mejoradores de viscosidad:

a).- El que se añade cuando se trabaja por debajo de la temperatura de cambio y tiene poca influencia en la viscosidad cuando está arriba de la temperatura de cambio. Puede añadirse abajo o arriba de la temperatura de cambio.

b).- El que se añade cuando se trabaja por debajo de la temperatura de cambio, pero elimina la mayor parte del aumento de viscosidad que normalmente pasa en la temperatura de cambio: monómero de estireno, disulfuro de etileno, thiokol, hules polisulfuros, como thiokol A y líquidos de thiokol como el thiokol LP-3. Thiokol A, es el nombre comercial para polímeros de polietilentetrasulfuro cuya fórmula es $(C_2H_4S_4)_x$ y $(C_4H_8S_4)_x$.

Cualquiera de los dos se puede utilizar y también se pueden combinar, en varias proporciones. Al añadirlos se elimina el escape de burbujas porque quedan atrapadas; pero todavía se forman grupos de burbujas y éstas

tos grupos no se pueden eliminar por completo.

La adición de un estabilizador previene que las burbujas que se forman dentro del azufre fundido -- se agrupen y formen huecos. Cuando se habla de un estabilizador, se refiere a una sustancia inerte muy fina -- cuyas partes individuales tienen forma de plaquetas, -- ejemplos: mica, pigmentos de aluminio, arcillas en forma de plaquetas como caolines ó arcillas de china. Existen otras sustancias como el dióxido de silicio, p-ni--troanilina y otras como la acetoacetanilina.

Se pueden utilizar los estabilizadores separados o en combinación, un buen estabilizador es aquel -- que no cambia sus propiedades físicas y químicas.

Existen diferentes rutas para la formación de burbujas en la obtención de espumas, entre ellos tene--mos:

- 1).- Mezclar mecánicamente un gas como el aire con el azufre fundido.
- 2).- Adicionar un agente espumante, que forma burbujas.
- 3).- Añadir un líquido al azufre fundido manteniéndolo a cierta presión; después se elimina la presión con el resultado de que el líquido se evapora por

el efecto de expansión.

Cuando se adiciona un agente espumante el material debe estar libre de impurezas que puedan tener un efecto nocivo sobre el proceso, ejemplo: la mayoría de los halógenos, amoníaco y sulfuro de hidrógeno que bajan la viscosidad, produciendo con ésto un efecto nocivo sobre el proceso.

Los productos que han dado resultados satisfactorios son una combinación de carbonato de sodio ó bicarbonato de sodio en algún ácido.

El estabilizador y el mejorador de viscosidad se pueden mezclar con el azufre fundido tanto arriba como abajo de la temperatura de cambio y pueden ser añadidos ambos a la vez ó en cualquier orden, es preferible añadir el mejorador de viscosidad con temperaturas cercanas o -- arriba de la temperatura de cambio ya que puede existir una reacción química entre el azufre y algunos de los mejoradores de viscosidad; ésta reacción ocurre más rápidamente a temperaturas altas cercanas a la temperatura de cambio y bastan tan solo 15 mins., aproximadamente. (18).

Como mejorador de viscosidad se prefiere el -- pentasulfuro de fósforo y como estabilizador el vapor de mistrón.

Se le ha dado el nombre de vapor de mistrón a partículas de tamaño ultrafino de silicatos de magnesio y otros tipos de silicatos útiles en una variedad de -- grados de pureza química y tamaño de partículas.

En un grado altamente puro es usado en pinturas en papel recubridor, excelente lustrador, no abrasivo, y muy fácil de dispersar; esta última propiedad es la que a nosotros nos interesa para obtener una mejor - dispersión de las burbujas que se forman en el azufre.
(19).

2.4.2. Métodos de obtención.

Los métodos para obtener espumas de azufre son tres. Dichos procesos se reseñan a continuación.

Método 1.

En un vaso de precipitados se adicionan 15 g. de azufre y se calienta con calor indirecto hasta fundir lo, el estireno y $2/3$ partes de pentasulfuro de fósforo - se mezclan durante una hora con agitación mecánica dentro del azufre a una temperatura de $160^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$ El $1/3$ de Pentasulfuro de fósforo restante, el carbonato de calcio, vapor de mistrón y el ácido fosfórico se añaden posteriormente y se mezclan por 10 minutos, tapando el vaso para - aumentar la presión durante los 10 últimos minutos. Al - final de estos 10 minutos la presión sube a 40 psi y se - usa esta presión para empujar la espuma fundida y pasarla a los moldes.

La densidad teórica en este proceso es de 0.43 g/ml. Cuando el azufre no se encuentra en forma de espuma - presenta una densidad de 1.92 g/ml.

Método 2.

Se funde el azufre y se calienta a 180°C. , después se añade pentasulfuro de fósforo y se mezcla bien, se

deja reaccionar durante 15 minutos, después se añade el vapor de mistrón y el carbonato de calcio, se mezclan, después se añade ácido fosfórico y se mezcla manualmente.

La espuma líquida se forma inmediatamente y se deja endurecer, el proceso se efectúa a presión atmosférica.

Método 3.

Se funde el azufre y se calienta hasta 150°C. el pentasulfuro de fósforo, el thiokol y el monómero de estireno, se mezclan vigorosamente y se dejan reaccionar por 30 minutos. Después, se añade el vapor de mistrón y el carbonato de calcio mezclándose vigorosamente y por último se añade el ácido fosfórico y se mezcla bien. La espuma líquida se forma, se deja endurecer y el proceso se realiza a presión atmosférica. (18).

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1. Material y sustancias.

Los reactivos siguientes fueron de grado analítico.

MgO - E. Merck Dormstadt

CaCO₃ - Merck - México, S.A.

1-2 Dicloretano - Merck - México, S.A.

NaOH - Técnica Química, S.A.

NH₄OH - Baker Analyzed Reactivo.

CH₃COOH - Técnica Química, S.A.

De grado industrial fueron los siguientes reactivos.

Estireno - Química Borden, S.A. México.

HCl - Baker Analyzed Reactivo.

H₃PO₄ - Merck - México, S.A.

El S. de marca Durango Vela, S.J. y el P. de Baker, JT. Rojo Amorfo. fueron purificados de acuerdo a los métodos convencionales, respectivamente. (6) y (20).

El caolín y el cuarzo son de Baker, J.T. y no son purificados debido a su alta pureza.

Se utilizó una máquina universal de pruebas Instron. 1125 en la determinación de pruebas mecánicas.

Se mantuvo la temperatura constante para la purificación de azufre en un Horno Beckel, Philadelphia, P.A.

Las ampolletas utilizadas, tienen las siguientes dimensiones, 20 cm. de largo, un diámetro exterior de 3 cm. y un grosor de 0.2 cm.

El tubo metálico tiene las siguientes dimensiones 60 cm. de largo, un diámetro exterior 4.5 cm. y un grosor de 0.3 cm. aproximadamente.

Las ampolletas para la reacción del P_2S_5 se sellaron con un soplete gas-oxígeno.

Se utilizó una bomba para vacío precisión scientific Co. PV-35 U.S.A.

3.2. Purificación de azufre.

En un vaso de precipitados de 250 ml., se colocaron 100 g., de azufre, los cuales fueron mantenidos a una temperatura aproximada a los 300°C., en presencia de un gramo de óxido de magnesio, durante un período de 11 - horas. Una vez que se efectuó éste paso se ebulló el azufre durante una hora.

La mezcla se dejó en la estufa a una temperatura constante de 125°C., durante toda la noche. El azufre fué decantado del sólido negro que se deposita en el matraz, - debido a la eliminación de hidrocarburos por calentamiento, formando una masa carbonosa la cual se deposita en la parte baja del matraz. Posteriormente fué filtrado en un embudo de filtración rápida con fibra de vidrio. Esta operación - se realizó dentro de la estufa a la misma temperatura, con el fin de mantener el azufre líquido y poco viscoso.

El filtrado, con adición del 1% de óxido de magnesio, se mantuvo en ebullición durante un período de 10 - horas, y se filtró. Esta operación se realizó cuatro o -- cinco veces hasta lograr un azufre puro (6).

3.3. Purificación de fósforo.

Para la purificación del fósforo rojo fué necesario hervirlo con sosa al 7% durante 24 horas. Se lavó en porciones de 100 g.; se separó la parte alcalina y se hirvió otras 24 horas con agua. Se lavó con agua hasta que desapareció la reacción alcalina. Esta operación se verificó en un matraz redondo 24/40 provisto de un refrigerante recto.

Por último se secó al vacío sobre un desecador con pentóxido de fósforo.

Posteriormente el fósforo rojo se guardó en un recipiente bien cerrado. Cuando el fósforo se ha guardado por un largo período de tiempo, debe purificarse otra vez antes de ser usado, ya que puede ocurrir una oxidación de fósforo en presencia de aire. (20).

3.4. Síntesis de Pentasulfuro de fósforo.

Para esta síntesis fué necesario mezclar en un mortero 100 gramos de fósforo rojo y 260 gramos de azufre ambos bien purificados, y el azufre con un exceso de 1%. Tanto el azufre como el fósforo fueron triturados en el mortero de tal manera que la superficie de contacto entre ambos, sea mayor y reaccionen con mayor eficiencia.

La mezcla homogénea se introdujo en una ampolleta sellándose al vacío con la ayuda del soplete.

Posteriormente la ampolleta se introdujo en un tubo metálico con tapa roscada y un poco de arena, - y se calentó a 700°C., aproximadamente, con dos mecheros Fischer. Después de 5 horas, se detuvo el calentamiento, dejándose enfriar. En ese momento la pureza -- del pentasulfuro de fósforo, depende del buen calenta-- miento, para evitar la formación de otros sulfuros de = fósforo; depende también de la pureza del azufre y de - la pureza del fósforo.

Se obtienen unos cristales amarillos, higros-

cópicos, y lábiles a la humedad siendo necesario al momento de romper la ampolleta, guardarlos en un matraz con tapón esmerilado y en atmósfera de nitrógeno (21) y (22).

El rendimiento es de 98% aproximadamente. Y las trazas de impurezas son del mismo color que el azufre. Tales impurezas son otros sulfuros de fósforo como el P_2S_3 y P_2S_4 e impurezas acarreadas por los reactivos.

Reacción:



Las trazas de hidrocarburos pueden, al calentarse, tomar una coloración negra que rodea al Pentasulfuro de fósforo obtenido.

3.5. Síntesis de Thiokol.

En un matraz bola 24/40 de 2 bocas, equipado con un embudo de adición y un refrigerante, se disolvieron 30.77 g. de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 5 g. de NaOH en 100 ml. de agua. La solución se calentó a ebullición y se adicionaron 15 g. de azufre, con agitación previa. Posteriormente, la solución se calentó a ebullición durante 5 min., y se filtró el azufre que no reaccionó, el filtrado se pasó a un matraz erlenmeyer de 600 ml., se limpió tanto el matraz como el embudo con agua destilada y se sumaron a la solución que contenía el polisulfuro hasta alcanzar un volumen aproximado a 400 ml. La solución final de éste paso debe ser de color rojo oscuro.

La solución que contiene el polisulfuro, se calentó a 75°C . y se adicionaron 20 ml de una solución al 5% de jabón, caliente, que actúa como agente emulsificante.

Se adicionó lentamente, con agitación vigorosa, 20 ml. de 1,2- dicloroetano. Manteniendo la mezcla de reacción por abajo de 72°C ., con el fin de que el 1,2- dicloroetano no se evapore. Durante la polimerización se enfrió ocasionalmente en un baño de agua --

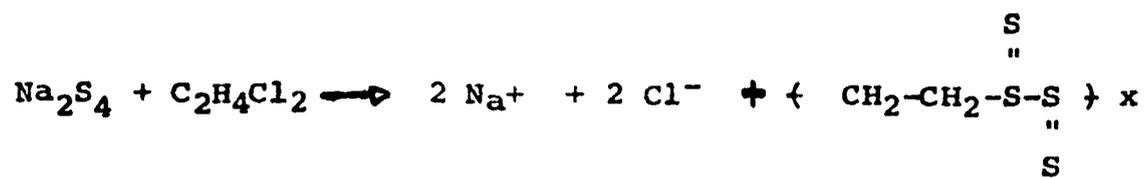
fría. Después todo el 1,2 - dicloroetano, se adicionó, manteniendo con agitación vigorosa la mezcla de reacción hasta observar un cambio de color de rojo oscuro a blanco, éste cambio se lleva a cabo en un intervalo de 5 min. Al momento de ocurrir éste paso, se adiciona ron 10 ml. de hidróxido de amonio concentrado para esta bilizar la emulsión dejando reposar toda la noche.

Posteriormente el látex formado se depositó - en el fondo del matraz. * Se decantó la mayoría del lí-- quido sobrenadante y se resuspendió el látex por adición de 400 ml., de agua con un contenido de 10 ml. de hidróxi do de amonio. Posteriormente, se agitó y se adicionó un - exceso de ácido acético al 20% con el fin de coagular el látex.

Por último, apareció en el fondo del matraz una masa de hule en forma de bola blanca. Este hule se lim-- pió con agua destilada.

El color del polímero puede variar de amarillo a blanco y la elasticidad, dependen del grado de polime-- rización, del contenido de azufre y de la cantidad de - grupos metilenos contenidos en la cadena del hidrocarbu-- ro utilizado. (23) (24).

Reacción:



3.6. Obtención de espumas de azufre.

Espuma No. 1.

Se fundieron 14.6 g. de azufre, se calentaron a $180^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$, después se añadió 0.15 g. de pentasulfuro de fósforo el cual va acompañado de otros dos mejoradores de viscosidad como son: el estireno y thiokol, usando 4 gotas y 0.15 g. respectivamente, y se mezclaron bien. Posteriormente reaccionó durante 15 mins., se añadió 1.46 g. de caolín y 0.15 g. de carbonato de calcio, los cuales fueron mezclados previamente. Se añadieron 4 gotas de ácido fosfórico mezclándose vigorosamente.

La espuma líquida se formó inmediatamente al reaccionar el carbonato de calcio con el ácido fosfórico, se vació en el molde y se dejó endurecer.

Todo el proceso se efectuó a presión atmosférica. La espuma adquirida tiene un color verde-amarillo y una densidad de 1.073 g/ml.

Espuma No. 2.

Se fundieron 15 g. de azufre hasta alcanzar una temperatura de $150^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$, se agregaron 1.5 g. de caolín 0.5 ml. de estireno y 0.45 g. de pentasulfuro de fós

foro, mezclándolos manualmente durante 30 mins. La agitación magnética y la mecánica se dificultan en grado extremo, debido a la alta viscosidad del azufre a tales temperaturas. Posteriormente se agregaron 0.3 g. de carbonato de calcio agitándose vigorosamente y añadiendo, por último 4 gotas de ácido fosfórico, manteniendo la agitación. La espuma líquida se formó inmediatamente y se vació en el molde para dejar endurecer.

El proceso se realizó a presión atmosférica.

Se obtuvo una espuma de color café con una -- densidad de 1.826 g/ml.

Espuma No. 3.

15. g. de azufre fueron fundidos hasta alcanzar una temperatura de $180^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$, 0.73 g. de pentasulfuro de fósforo fueron mezclados hasta licuarse, ya fundidos - los dos compuestos, se agitaron durante 15 mins. y al instante fueron añadidos 0.73 g. de cuarzo y 0.15 g. de carbonato de calcio, manteniendo la agitación durante la incorporación de los compuestos anteriores, después se adicionaron 4 gotas de ácido fosfórico y se mezcló con fuerte agitación.

La espuma líquida se formó y se vació en el molde para dejar endurecer.

El proceso se efectúa a presión atmosférica.

Se formó una espuma de color café con una densidad de 2.003 g/ml.

Espuma No. 4.

Se mezclaron 14.6 g. de azufre y 0.73 g. de caolín fundiéndose posteriormente a una temperatura de $150^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$ A continuación 0.73g. de fósforo fueron adicionados con agitación constante y dejándose reaccionar durante un período de 30 minutos después se añadieron 0.15 g. de carbonato de calcio manteniendo la agitación, por último se agregaron 2 gotas de ácido fosfórico, debido a que se formaron burbujas antes de agregar el ácido fosfórico, y de nuevo se mezcló bien.

La espuma líquida se formó y se vació al molde dejando endurecer hasta alcanzar la temperatura ambiente.

El proceso se realiza a presión atmosférica.

Espuma No. 5.

Se mezclaron 14.6 g. de azufre y 0.73g. de -

cuarzo, se calentaron a $180^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$ y se añadieron 0.5 ml. de estireno y 0.33 g. de thiokol, como mejoradores de viscosidad. La reacción dura aproximadamente 15 minutos, una vez que sucedió esto, 0.15g. de carbonato de calcio fueron mezclados vigorosamente con 4 gotas de ácido fosfórico en el matraz que contiene a la mezcla. Se formó la espuma líquida, manteniendo la temperatura constante y se vació en el molde hasta solidificar.

El proceso se efectuó a presión atmosférica.

La espuma formada presenta un color verde-amarillo, con el diámetro de sus burbujas muy parecidas entre sí, con una densidad de 1.585 g/ml.

Espuma No. 6.

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml. se fundieron 14.6g. de azufre y se calentaron a $150^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$, tapando la boca del matraz. Después se añadieron 0.5 ml. de estireno y 0.33 g. de thiokol, mezclándolos muy bien, se dejó reaccionar durante 15 minutos, después se añadieron 0.73 g. de cuarzo y 0.15 g. de carbonato, sin detener la agitación, por último se añadieron 4 g

tas de ácido fosfórico mezclándose vigorosamente durante 10 minutos. Se formó la espuma líquida se vació en el molde y se dejó solidificar.

La espuma obtenida se esponjó muy poco y se rompió fácilmente, por lo cual no fué posible medir la densidad de la espuma.

Espuma No. 7.

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml. se mezclaron 14.6 g. de azufre y 0.73 g. de caolín, se fundieron y se adicionaron posteriormente 0.73 g. de thiokol y 0.5 ml. de estireno, se calentó a una temperatura de $150^{\circ}\text{C.} \pm 5^{\circ}\text{C.}$ durante 15 minutos, aproximadamente, se agregó 0.15 g. de carbonato de calcio con gran agitación y al momento se agregaron 4 gotas de ácido fosfórico mezclándose muy bien. Se obtiene la espuma líquida y se deja enfriar en el molde en un baño de agua fría.

Todo el proceso se efectuó a presión atmosférica y a temperatura constante.

Se obtuvo una espuma de coloración verde-café cuya densidad es de 1.624 g/ml.

La reacción que se lleva a cabo para formar burbujas y que ocurre en todas las espumas es la siguiente.



3.6.1 "Cálculos de deformación, esfuerzo de compresión y módulo elástico a la compresión"

Se hacen cubos de cerca de 1 cm³. se mide la carga ejercida para la resistencia de la espuma, a la deformación. Se saca el área exacta, a la que se ejerce la carga y se obtiene de la máquina los kilogramos que soporta la espuma.

Posteriormente se obtiene una gráfica, en la máquina, la cual nos da la velocidad de la gráfica y la velocidad de prueba, determinada por los picos que traza la misma, medidos en mm. Con todos estos datos obtenemos los resultados para cinco diferentes espumas:

$$V_p = \text{Velocidad de prueba} = 1.3 \text{ mm/min.}$$

$$V_g = \text{Velocidad de la gráfica} = 5 \text{ mm/min.}$$

Espuma No. 1.

Area (mm ²)	Carga (Kg)	Gráfica mm.
11.35 x 10.0 = 113.5	23	10
10.00 x 11.0 = 110.0	10	8
10.34 x 10.5 = 108.57	10	9
10.00 x 11.3 = 113.0	10.7	2
09.00 x 10.0 = 090.0	6.3	6

Espuma No. 2.

Area (mm ²)	Carga (Kg)	Gráfica (mm)
10.65 x 12.3 = 130.99	9.7	2
10.45 x 12.9 = 134.81	9.8	3
10.25 x 12.2 = 125.05	6.3	2
12.4 x 12.35 = 153.14	6.7	5
12.0 x 10.90 = 130.8	4.9	2.

Espuma No. 3.

Area (mm ²)	Carga (Kg)	Gráfica (mm).
11.6 x 13.5 = 156.60	6.4	2

Espuma No. 5.

Area (mm ²)	Carga (Kg)	Gráfica (mm).
14.3 x 13.5 = 193.05	11.2	1
12.22 x 13.4 = 163.15	12.9	2

Espuma No. 7.

Area (mm ²)	Carga (Kg)	Gráfica (mm).
13.1 x 14.2 = 186.02	10.5	2
10.7 x 11.3 = 120.91	20.7	2
10.3 x 12.9 = 132.87	40.0	2
13.4 x 13.0 = 174.20	16.3	2

$$V_p = 1.3 \text{ mm/min.}$$

$$V_g = 5 \text{ mm/min.}$$

espesor: $L_0 = 10 \text{ mm.}$

$$\text{mm. gráfica/L} = V \text{ gráfica/} V \text{ prueba.}$$

$$L = (\text{mm gráfica}) V_p/V_g; L = (\text{mm gráfica}) 1.3/5$$

$$L = 0.26 \text{ (mm. gráfica).}$$

$$\epsilon = L/L_0 = \text{mm/mm.}$$

$$; \epsilon = 0.26/10 \text{ mm} \\ \text{(mm. gráfica).}$$

DEFORMACION.

$$\epsilon = 0.026 \text{ (mm gráfica).}$$

$$\sigma = \text{carga/aérea} = \text{Kg/cm}^2.$$

ESFUERZO DE COMPRESION.

$$\sigma = (100 \text{ carga/aerea}).$$

MODULO ELASTICO A LA COMPRESION.

$$E \text{ comp.} = \sigma/\epsilon$$

DEFORMACION.

Espuma No. 1.

$$\epsilon = 0.026 \text{ (10 mm)} = 0.26$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (08 mm)} = 0.20$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (09 mm)} = 0.23$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.05$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (06 mm)} = 0.15$$

$$\bar{\epsilon} = 0.23$$

Espuma No. 2

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.05$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (03 mm)} = 0.07$$

$$\epsilon = 0.027 \text{ (02 mm)} = 0.05$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (05 mm)} = 0.13$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.05$$

$$\bar{\epsilon} = 0.05$$

Espuma No. 3.

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.052$$

$$\bar{\epsilon} = 0.052$$

Espuma No. 5.

$$\epsilon = 0.026 \text{ (01 mm)} = 0.025$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.052$$

$$\bar{\epsilon} = 0.037$$

Espuma No. 7

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.052$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.052$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (03 mm)} = .07$$

$$\epsilon = 0.026 \text{ (02 mm)} = 0.052$$

$$\bar{\epsilon} = 0.05$$

ESFUERZO DE COMPRESION.

Espuma No. 1.

$$Q_c = (100 \text{ 23/113.5}) = 20$$

$$Q_c = 100 \text{ (10/110)} = 09$$

$$Q_c = 100 \text{ (10/108.57)} = 09$$

$$Q_c = 100 \text{ (10.7/113)} = 09$$

$$Q_c = 100 \text{ (6.3/90)} = 07$$

$$\bar{Q}_c = 8.5 \text{ Kg / cm}^2.$$

Espuma No. 2.

$$Q_c = 100 \text{ (9.7/131)} = 07$$

$$Q_c = 100 \text{ (9.8/134.81)} = 07$$

$$Q_c = 100 \text{ (6.3/125.05)} = 05$$

$$Q_c = 100 \text{ (6.7/153.14)} = 04$$

$$Q_c = 100 \text{ (4.9/130.8)} = 03$$

$$\bar{Q}_c = 5.6 \text{ Kg/cm}^2.$$

Espuma No. 3.

$$Q_c = 100 \text{ (6.4/156.6)} = 04$$

$$\bar{Q}_c = 04 \text{ Kg/cm}^2$$

Espuma No. 5.

$$\sigma_c = 100 (11.2/193.05) = 05$$

$$\sigma_c = 100 (12.9/163.75) = 07$$

$$\bar{\sigma}_c = 06 \text{ Kg/cm}^2.$$

Espuma No. 7.

$$\sigma_c = 100 (10.5/186.02) = 05$$

$$\sigma_c = 100 (20.7/120.91) = 17$$

$$\sigma_c = 100 (40.0/132.87) = 30$$

$$\sigma_c = 100 (16.3/174.2) = 09$$

$$\bar{\sigma}_c = 07 \text{ Kg/cm}^2.$$

MODULO ELASTICO A LA COMPRESION.

$$E \text{ comp.} = \sigma_c / \epsilon$$

Espuma No. 1.

$$E \text{ comp.} = 8.5 / .23 = 36.95 \text{ Kg/cm}^2.$$

Espuma No. 2.

$$E \text{ comp.} = 5.6 / .05 = 112 \text{ Kg/cm}^2.$$

Espuma No. 3.

$$E \text{ comp.} = 04 / .052 = 76.92 \text{ Kg/cm}^2.$$

Espuma No. 5.

$$E \text{ comp.} = 06/.03 = 200 \text{ Kg/cm}^2.$$

Espuma No. 7.

$$E \text{ comp.} = 7/.05 = 140 \text{ Kg/cm}^2.$$

4. - RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1. Resultados.

Se elaboraron diferentes tipos de espumas de azufre variando sus componentes, sus proporciones y el método de obtención.

Tanto las variaciones como los resultados - aparecen en la Tabla No. III.

T A B L A No. III

ESPUMA	1	2	3	4	5	6	7
AZUFRE (g)	14.6	15	15	14.6	14.6	14.6	14.6
PENTASULFURO DE FOSFORO. (g)	.15	.45	.73				
THIOKOL (g)	.15				.33	.33	.73
ESTIRENO (ml)	.2	.5			.5	.5	.5
FOSFORO (g)				.73			
CAOLIN (g)	1.46	1.5		.73			.73
CUARZO (g)			.75		.73	.73	

	1	2	3	4	5	6	7
CARBONATO DE CALCIO (g)	.15	.3	.15	.15	.15	.15	.15
ACIDO FOSFORICO (ml)	.2	.2	.2	.1	.2	.2	.2
TEMPERATURA °C.	180±5	150±5	180±5	150±5	180±5	150±5	150±5
TIEMPO DE REACCION (mins).	15	30	15	30	15	15	15
C O L O R	Verde-amarillo	Café	Café	Café-rojizo	Verde-amarillo	Verde-amarillo	Verde-café.
DENSIDAD (g/ml)	1.073	1.826	2.003	1.81	1.585		1.624
DEFORMACION	.23	.05	.053		.03		.05

	1	2	3	4	5	6	7
ESFUERZO DE COMPRESION (Kg/cm ²)	8.5	5.60	4		6		7
MODULO ELASTI- CO A LA COMPRESION. (Kg/cm ²)	36.95	112	76.92		200		140

4.2. Análisis de Resultados.

La Espuma No. 1 presentó valores de densidad bajos, el esfuerzo de compresión es el más alto de todas las espumas, pero en comparación a diversos materiales de construcción es un valor bajo, el módulo elástico a la compresión es también bajo.

La Espuma No. 2 presentó una densidad buena, el esfuerzo de compresión bajo, pero su módulo elástico es alto, estos resultados se atribuyen a la buena combinación de los mejoradores de viscosidad que la hacen ser una de las dos mejores espumas, lográndose buena homogeneidad en las burbujas.

La Espuma No. 3 presentó una densidad elevada, en relación a las demás espumas y el esfuerzo de compresión son de los más bajos. Esto la hace ser una espuma poco resistente y costosa debido a su elevada densidad.

La Espuma No. 4 presentó una densidad buena, pero los demás resultados no se obtuvieron porque se destruyó, presentó aparentemente, una gran resistencia.

No se recomienda esta espuma, debido a la toxicidad del fósforo.

La Espuma No. 5 presentó una densidad buena, un esfuerzo de compresión bajo y un módulo elástico a la compresión muy alto y bueno, debido a la homogeneidad de las burbujas. Estas características la hacen ser la mejor espuma, aunque es muy probable que se haya debido a la buena agitación y no a los mejoradores de viscosidad.

La Espuma No. 6 nunca se pudo espumar correctamente y por tal motivo no se consideró para los resultados.

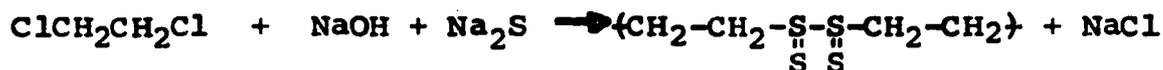
La Espuma No. 7 presentó buena densidad, esfuerzo de compresión de los más altos y un módulo elástico a la compresión alto; Es una buena espuma pero la homogeneidad de las burbujas no es buena.

4.3. Discusión General.

El método elegido para la purificación de azufre fué el calentamiento prolongado con el 1% de óxido de magnesio para eliminar sustancias carbonosas, humedad y acidez. Dicha operación se realizó de 4 a 5 veces, obteniendo azufre lo suficientemente puro para lograr mantener una viscosidad óptima en el proceso de obtención de espumas de azufre.

En la obtención del Thiokol se obtuvo un polímero de color blanco y muy elástico según el método reseñado en 3.5, resultando el mejor, debido a la fácil obtención de sus reactivos y por su alto rendimiento.

Reacción:



Las espumas obtenidas presentan características suficientes para ser utilizadas en la construcción de viviendas. La densidad del azufre espumado, difiere demasiado de la densidad del azufre sin procesar.

El azufre fundido tiene una densidad de 2.06 g/ml mientras que el azufre espumado presenta valores de densidad, dependiendo de la composición y del método utilizado,

desde 1.073 g/ml hasta 2.003 g/ml., la densidad de los tabiques de diferentes tipos abarca desde 0.91 g/ml. hasta 1.80 g/ml (16) y las espumas de azufre desde 1.073 g/ml. hasta 2.003 g/ml. Es decir, la densidad de dichas espumas está dentro de los límites.

El esfuerzo de compresión de algunos tabiques tienen valores desde 1 Kg/cm². hasta 170 Kg/cm²., los diferentes tipos de concreto tienen valores desde 15 Kg/cm² hasta 45 kg/cm², mientras que las espumas de azufre tienen valores desde 4 Kg/cm² hasta 8.5 Kg/cm². Esto indica que las espumas están dentro de los límites permisibles.

Los valores de densidad y esfuerzo de compresión de los tabiques y del concreto fueron obtenidos de (16) y (17) y están reseñados en 2.3.

COSTOS.

La tonelada de azufre tiene un valor de \$1,267.15 sacado el costo por M³ obtenemos.

Espuma No. 1.

$$d = 1.073 \text{ g/ml} = 1.073 \text{ ton/M}^3.$$

$$v = 1 \text{ ton.} / 1.073 \text{ ton/M}^3 = 0.93 \text{ M}^3.$$

Espuma No. 2.

$$d = 1.826 \text{ g/ml.} = 1.826 \text{ ton/M}^3$$

$$v = 1 \text{ ton}/1.826 \text{ ton/M}^3 = 0.547 \text{ M}^3$$

Espuma No. 1.

$$0.93 \text{ M}^3 - \$1,267.15$$

$$1 \text{ M}^3 - x = \$1,178.45$$

Espuma No. 2.

$$0.547 \text{ M}^3 - \$1,267.15$$

$$1 \text{ M}^3 - x = \$2,316.57$$

Comparando, los costos de la espuma de azufre con los materiales como el concreto, el tabique y los tabiques hueco horizontal y ladrillo, obtenemos:

Concreto: \$2,900.00 por M³

Espuma No. 1. \$1,178.45 por M³

Espuma No. 2. \$2,316.57 por M³

Por millares de tabiques.

1000 tabiques (2 x 12 x 24) \$3,800.00

1000 block (6 x 12 x 24) \$4,600.00

Tabiques de Espumas de Azufre.

	Espuma No. 1.	Espuma No. 2.
1000 de (6 x 12 x 24) =	\$2,085.45	\$4,100.00
1000 de (2 x 12 x 24) =	\$ 681.04	\$1,362.70

Tomando en consideración los valores anteriores, nos podemos dar cuenta de la importancia que representa el bajo costo de las espumas de azufre. Dichos datos demuestran efectivamente que las espumas de azufre son un material de construcción de costo menor a los materiales acostumbrados.

El costo obtenido de las espumas de azufre no es muy confiable debido a que las pequeñas cantidades que se utilizan, y la ignorancia en el costo de los demás componentes, hace que tomemos en consideración únicamente el costo de azufre, tomando en cuenta que existen algunos componentes más baratos y otros más caros que el azufre.

Por otro lado hay que hacer notar que el azufre espumado como material de construcción se procesa en ollas y se vacía como el pre concreto y no se hace en forma de tabiques. El cálculo en el precio de los ta--

biques de espumas de azufre se sacó exclusivamente para comparación de éstos con los tabiques usuales.

Se hacen los cálculos con las espumas No. 1 y No. 2, porque la primera es la de menor densidad y la segunda por ser la densidad mayor de las espumas bien logradas.

5.- CONCLUSIONES.

- 1°- Se obtuvieron las materias primas necesarias para la obtención de espumas de azufre: P_2S_5 y Thiokol.
- 2°- Como mejorador de viscosidad se prefiere la combinación de pentasulfuro de fósforo y estireno, ya que dicha combinación es la empleada en la espuma No. 2, la cual presentó una mejor viscosidad para mantener las burbujas en el seno del azufre líquido.
- 3°- Las espumas de azufre sintetizadas se pueden utilizar como materiales de construcción, según los valores obtenidos de las pruebas mecánicas y el dato de densidad. Las espumas No. 2 y No. 5 se sugieren para dicha aplicación.
- 4°- Se podría continuar el presente estudio inyectando aire para lograr las burbujas, sin utilizar reacción química, ya alcanzada la viscosidad necesaria. El abatimiento de la densidad es otra posibilidad para continuar este estudio.

6.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Snell- Ettore. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Interscience Publishers. N.Y. 18, 360-440 (1973).
- 2.- Tuller, N.W. The Analytical Chemistry of sulfur -- and it's compounds. Wiley interscience 1-65, USA. (1971).
- 3.- Meyer, B. Elemental Sulfur. McGraw-Hill Co. N.Y. -- 71-76. (1971).
- 4.- Skjerven, Z.O. Anorg. Allg. Chem. 291, 325 (1957). Feher, F. (5)
- 5.- Fehér, F. Handbook of Preparative inorganic Chemistry I, Ed. Academic Press, N.Y. 2nd. ed. 341-360. (1963).
- 6.- Bacon, R.F. and Fanelli, R. Ind. Eng. Chem. 34, 1043 (1942).
- 7.- Brauer, G. Química Inorgánica Preparativa. Ed. Reverté Barcelona 222-4 (1958).
- 8.- Bacon, R.F. and Fanelli, R. The American Chemical - - Society 45, 639-47 (1943).
- 9.- Kolthoff, N. and Sandell, S. Treatise in Analytical - Chemistry. Interscience publishers. 9, 96-99 (1961).

- 10.- Martin, S.M. and Patrick, J.C. Ind. of Engineering Chemistry. 28, 1145-49 (1936).
- 11.- Elias, G.H. Macromolecules 2. Plenum press. N.Y. C-S Chains 27 , 973-78. (1977).
- 12.- Snell-Ettre. Encyclopedia of Industrial Chemical - Analysis Co. Wiley & Sons 12, 85-90. (1973).
- 13.- Foss, O. Stereo-Chemistry of Disulfides and Polisulfides 8, 75-82. (1961).
- 14.- Billmeyer, W. Jr. Ciencia de los polímeros. Ed. - Reverté. España 410-14, 444, (1975).
- 15.- Billmeyer, W. Jr. Ciencia de los polímeros. Ed. - Reverté. España 540-46 (1975).
- 16.- Barbará, Z.F. Materiales y Procedimientos de Cons-- trucción. Ed. Herrero 5a. ed., I, 183-87, 200-02, - 278 (1973).
- 17.- Ibid. II, 530-539 (1973).
- 18.- Rajkay, L. Foams sulfur. Dale, J.M., Ludwig, A.C. - (Chevron Research Co.) Ger offen 2, 340, 927, 28 - Feb. 1974, US appl. 281, 587, 17 Aug. 1972. 24 pp. - C.A. P 1752379 81 (1974)
- 19.- Merck Index, 9th. Ed.; Merck Sharp and Dohme limited an Encyclopedia of chemicals and drugs. Merck & Co., Inc. Rah Way, N.Y. USA (1976).

- 20.- Brauer, G. Química Inorgánica Preparativa. Ed. Reverté Barcelona 319-21 (1958).
- 21.- Brauer, G. Química Inorgánica Preparativa. Academic Press NY 2nd. Ed. I, 355. (1963).
- 22.- Stock, Herscovici, Ber. 43, 1223 (1910). Brauer, G. (21)
- 23.- Baker, M.E. J. Chem. Educ. 20, 427 (1943).
- 24.- Holler, C.A. J. Chem. Educ. 21, 588 (1944).
- 25.- Davis, C.C. Chemical Abstracts, 5713 (1934).
- 26.- Boyer et al. Encyclopedia of polymer science and - - technology 13, 128-447 (1970).
- 27.- Bertozzi, E.R. (to thiokol chem. corp.), U.S. pat. 2, 527,378 (oct. 24, 1950).
- 28.- Vogel, A.I. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3er. Ed. Lougman 466-68 (1972).
- 29.- Kharasch, D. Organic Sulfur Compounds. Pergamon Press. N.Y. (1961).
- 30.- Fettes, E.M. Progress in Polysulfide polymers, 24, 266-79. (1961).
- 31.- Rule, A. and Thomas, J.S. Journal of Chemical Society 105, 177-89. (1914).
- 32.- Boundy, R.H. and Boyer R.F. American Chemical Society Part I, 114-28 (1970).

- 33.- Wilen et al, J. Chem. Educ. 38, 304 (1961).
- 34.- Ankers, J.W. et al A.S.M. sulfur foams for permafrost protection, 42-9 (1977).C.A. 40853 F 88 (1978)
- 35.- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology
4, 7-11 (Interscience, N.Y. 2nd. Ed., 1964).