

00571
1
2g



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**REACCION DE DESPOLIMERIZACION DEL HULE
NATURAL ESTABILIDAD DEL
LATEX EN EMULSION**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)

P R E S E N T A:
ALBERTO ALVAREZ ESPINDOLA

ASESOR: M. EN C. JESUS GRACIA FADRIQUE

Ciudad Universitaria.

1991

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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

Objetivos	1
Antecedentes	2
Introducción	5

Capítulo I

REACCION DE DESPOLIMERIZACION DEL HULE NATURAL

Análisis del proceso	16
Metodología de estudio	18
Pruebas preliminares	19
Análisis comparativo del HLN y del HN	23
Método para determinar el grado de despolimerización. . .	27
Influencia de la temperatura	30
Influencia combinada de la cantidad de fenilhidracina y del flujo de aire suministrado	34
Influencia del método de introducción de la Fenil- hidracina	36
Efecto de la concentración del látex	40
Implementación del látex de los campos	42
Influencia del antiespumante	45
Estudio del método de coagulación del HLN	47

Capítulo II

ESTABILIDAD E INESTABILIDAD DEL HULE LIQUIDO NATURAL

Introducción	49
Análisis de la cinética de coagulación	58
Microscopia óptica de la desestabilización del látex	69
Conclusiones	73
Bibliografía	75
Índice de figuras	78
Índice de tablas	80

Anexo I	82
-------------------	----

Gráficas del decaimiento de partículas contra el tiempo de desestabilización, medidas por dispersión de luz de rayo láser, usando como agente desestabilizante, cloruro de sodio.

Anexo II	93
--------------------	----

Gráficas del decaimiento de partículas contra el tiempo de desestabilización, medidas por dispersión de luz de rayo láser, usando como agente desestabilizante, cloruro de calcio.

OBJETIVOS :

o Estudio y optimización de la reacción de despolimerización de hule natural en fase látex.

o Análisis de la Estabilidad del Hule natural despolimerizado por medio de Dispersión de luz de rayo laser y microscopía óptica de haz invertido.

ANTECEDENTES

La primera aparición de los elastómeros líquidos data de 1923 (1,2), los cuales se obtenían por medio de un proceso de peptización mecanoquímica del hule natural sólido, encontrándose aplicaciones en el campo de los adhesivos. Veinte años después la Ticol Chemical Corporation (3) produce el primer elastómero líquido sintético a una escala industrial: los polisulfuros con terminaciones mercaptídicas, los cuales proveían un camino para nuevos métodos de vulcanización, así como sellador para los tanques de combustible de los aviones. En 1945, los hules líquidos empiezan a ser usados extensamente en el desarrollo de propulsores sólidos para cohetes, creando una demanda considerable para los elastómeros líquidos con terminales reactivas, debido a que pueden producir entrecruzamientos tridimensionales con un curado y dar la estabilidad dimensional necesaria.

Al inicio de los años 60s, se ocuparon los procesos convencionales de síntesis de macromoléculas (4,5), como es la policondensación, polimerización en emulsión, polimerización aniónica, iniciando una segunda generación de elastómeros líquidos sintéticos. Estos polímeros telequímicos (6) tienen una mejor definición en términos de su estructura, con sus terminaciones de cadena reactivas las cuales hacen posible obtener y ampliar las aplicaciones de los polímeros. Actualmente algunos de estos elastómeros líquidos tienen un desarrollo industrial significativo como son con los polisulfuros, polibutadienos y los silicónes

líquidos.

El hule natural tiene actualmente un mercado establecido en el campo de los elastómeros, debido a que la estructura y alto peso molecular del hule natural están definidos durante su biosíntesis en el árbol de hevea brasiliensis. Son pocas o ninguna las modificaciones que pueden hacerse durante la recolección del producto en las plantaciones, esta es la razón por la que se ha investigado un método simple de despolimerización para obtener un hule natural de bajo peso molecular y de esta manera ampliar sus aplicaciones.

Uno de los primeros estudios de la despolimerización del hule natural fué realizado por el Instituto de Investigaciones del hule de Malasia (7), en el cual el hule natural es despolimerizado fotoquímicamente.

Los estudios llevados a cabo por el Instituto Francés del Caucho, dieron como resultado una patente para la preparación de hules de bajo peso molecular por la degradación de polímeros macromoleculares (8), por medio de una oxidación-reducción del látex natural centrifugado con el ácido para-toluensulfónico y un peróxido orgánico. El Instituto de Investigaciones sobre Aplicaciones de Polímeros (IRAP), realizó investigaciones sobre la despolimerización del látex natural centrifugado, por medio de un sistema de oxidación-reducción (oxígeno/fenilhidracina), (9,10).

En Mayo de 1981 en Phuket Tailandia, se llevó a cabo un congreso sobre las nuevas aplicaciones del hule natural, en el cual UNIDO (Organización de Desarrollo Industrial de las Naciones Unidas)

otorgó al IRRDB (Consejo Internacional de Desarrollo e Investigación del Hule) un presupuesto de \$ 1 200 000 US dolares, para el desarrollo e investigación del hule líquido Natural (15). En la tabla 1 se muestra un condensado de la evolución del desarrollo de los hules líquidos.

Tabla 1

ETAPAS CRONOLÓGICAS EN EL DESARROLLO DEL HULE LIQUIDO

Año	Desarrollo
1923	Despolimerización del hule natural por K.V. Haraan
1943	Hule polisulfúrico por la Thiokol Chemical Co.
1944-45	Aplicaciones estratégicas en propulsores sólidos por el laboratorio de propulsión Jet de California.
1960	Síntesis de polímeros telequímicos por C.A. Uronex.
1981-85	Desarrollo del hule líquido por la organización de desarrollo industrial de las Naciones Unidas.

INTRODUCCION

Un hule líquido, puede ser definido, como un elastómero o un precursor elastomérico modificable, el cual puede ser vaciado o bombeado a temperaturas por abajo de los 100°C, sin la ayuda de un medio como es el uso de solventes, los hules líquidos poseen una viscosidad inferior a los 1 500 poises, como son líquidos es posible soldarlos en una gran variedad de formas intrincadas y curarlas in situo por arriba de los 100°C, con el uso de extensores de cadena. Debido a que no contienen agua o solventes volátiles no se produce contracción despues de realizado el curado.

Los hules líquidos pueden definirse como:

Primera generación : No poseen terminales reactivas.

Propiedades físicas bajas.

Segunda generación : Poseen terminales reactivas.

Propiedades Físicas bajas.

Tercera generación : Pesos moleculares bajos.

Buenas propiedades físicas.

Poseen terminales reactivas.

La primera generación de los hules líquidos, como son los polibutadienos no funcionalizados (sin grupos reactivos funcionales), no pueden extender sus cadenas para crear las propiedades de los elastómeros originales, estos elastómeros tienen aplicaciones específicas, por ejemplo, el hule butílico líquido es usado como aislante por sus excelentes propiedades de

envejecimiento. El mercado de los elastómeros líquidos se expandió con la introducción de una segunda generación mas versatil, como son los polibutadienos funcionalizados. Sin embargo, el dramático incremento en el mercado llega con la creación de la tercera generación como son los poliuretanos y los silicones líquidos. En la actualidad algunos de estos productos han encontrado aplicaciones de interes industrial en el campo de los adhesivos, mezclas vulcanizantes en frío, aislantes, manufactura de moldes flexibles, enlaces usados en propulsores etc. (13-15). En la tabla 2, se muestran los diferentes caminos para la obtención de polímeros con grupos terminales reactivos.

El hule líquido natural, proporciona ventajas respecto al hule natural durante sus procesos de transformación, por su bajo consumo de energia, procesos automatizados de control, equipos mas ligeros, tiempos de manufactura mas cortos, ademas de ofrecer la posibilidad de usar curados in situ para procesos con base a moldes.

Con modificaciones químicas, el hule líquido natural da acceso a materiales con un mas alto valor agregado, para un amplio intervalo de nuevas aplicaciones del hule natural, como es para adhesivos, plásticos antifuego, antioxidantes de alto peso molecular, como vehiculos en drogas de liberación prolongada, fotosensibilizadores, adhesivos de superficie activa, etc., por lo que se le puede considerar un nuevo material básico para transformaciones con modificaciones químicas, las cuales pueden ocurrir por reacción de injercción a lo largo de la cadena con los

dobles enlaces del poli(isopreno), por modificación o reacción de las terminales de cadena reactivas.

Tabla 2

DIFERENTES CAMINOS PARA LA OBTENCIÓN DE POLÍMEROS TELEQUELICOS

Reacción	Iniciador	Grupos terminales
<i>Polimerización</i>		
Radicales	Diazocompuestos	Carboxílico Mercaptánico Aminico
	Peróxidos	Hidroxílico Halogenúrico Aziridínico
Aniónica	Metales alcalinos	Carboxílico
	Organometálicos	Mercaptánico Hidroxílico Halogenúrico
<i>Despolimerización</i>		
Térmica		Dobles enlaces
Química	Agentes peptidizantes	Hidroxílico
	Ozono	Carboxílico
	Sistema redox	

En la presente tesis se hace un estudio de la reacción de despolimerización por medio de una pareja oxidante-reductora (Oxígeno/fenilhidracina), en el hule natural en su forma de látex. El estudio contempla la cinética de la reacción, el efecto de la temperatura sobre la cinética en la despolimerización, análisis del grado de despolimerización del hule natural por la acción conjunta de la fenilhidracina - oxígeno, concentración del látex y forma de introducción de los reactivos, para la optimización y estandarización de la reacción. Se hace un estudio comparativo de la diferencia que existe entre usar el látex de los campos y el látex centrifugado, como materia prima para la despolimerización, dado que si se pudiese usar el látex de los campos sería mas rentable el proceso por los bajos costos de la materia prima.

Se estudia el método de coagulación del hule natural despolimerizado, debido a que en las pruebas preliminares existió una mayor dificultad en coagular el látex natural despolimerizado que al látex natural, lo que indica que el látex natural despolimerizado es mas estable a la coagulación. Como un medio para determinar el incremento de estabilidad con el avance de la reacción de despolimerización, se realizó un estudio por medio de un dispersor de luz de rayo laser, con el objeto de determinar el decaimiento de partículas a través del tiempo, que sufrían las muestras de los diferentes intervalos de los tiempos de reacción al desestabilizarlas con un electrólito monovalente, el cloruro de sodio (NaCl) y un electrólito bivalente, el cloruro de calcio (CaCl₂), determinando la cinética de coagulación del

hule líquido natural para los diferentes intervalos de la reacción de despolimerización, analizando si existía un aumento de la estabilidad del hule líquido natural con el avance de la reacción. Para tal análisis se utilizó la teoría de Saolokowsky (27-28), como un criterio del grado de estabilidad de las emulsiones, esta teoría plantea una relación de estabilidades W , la cual es igual a 1, para altas concentraciones del agente electrolítico desestabilizante, hasta una concentración de coagulación crítica, después de la cual la relación de estabilidades crece exponencialmente conforme disminuye la velocidad de coagulación de las partículas en la emulsión. Con microscopía óptica de haz invertido, se observó el fenómeno de coagulación, en donde las partículas del látex al ser desestabilizadas ya sea por un medio ácido o un agente electrolítico, forman aglomerados de cadenas para después formar ramilletes y transformarse en microfloculos, los cuales generarán los macrocoágulos al completarse la coagulación.

En la introducción del capítulo II, se ilustran los factores que gobiernan la estabilidad de látices de polímero, los cuales pueden explicarse en términos de las fuerzas de interacción que operan entre las partículas en la dispersión. Las fuerzas de largo alcance como es la repulsión de la doble capa y las fuerzas de atracción de Van der Waals, se pueden explicar en términos de la teoría clásica de estabilidad de coloides (teoría DLVO), por medio de la cual se infiere el porque del fenómeno de estabilidad e inestabilidad de los látices. Se analizan también las fuerzas

medias de corto alcance, las cuales nacen de la presencia de capas adsorbidas de tensoactivos no iónicos o macromoléculas, las cuales pueden describirse en términos entrópicos y de mezclado. El segundo tipo de fuerzas, las fuerzas de solvatación son relativamente menos conocidas y pueden llegar a ser repulsivas o atractivas dependiendo de la orientación de las moléculas de solvente en la superficie.

REACCION DE DESPOLIMERIZACION
OBTENCION DE HULE LIQUIDO NATURAL DE BAJO PESO MOLECULAR

La composición química de la emulsión del hule natural fresco es compleja. Sus principales componentes son agua y el hule hidrocarbonado, el cual típicamente comprende cerca de un 33 % de peso del látex altamente lineal y estereoespecífico del *cis* 1-4 poli(isopreno), con un peso molecular del orden de 1×10^6 .

El polímero en el látex está presente en forma de partículas estables, aproximadamente esféricas con diámetros de 50 a 1300 nm.

En la figura 1, se muestra una microfotografía electrónica del látex natural centrifugado, usado en la reacción de despolimerización, con un diámetro promedio de partícula de 700 nm.

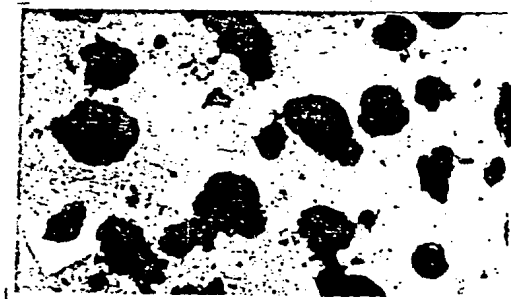


Fig. 1 Microfotografía electrónica del látex natural centrifugado, usado para la despolimerización.

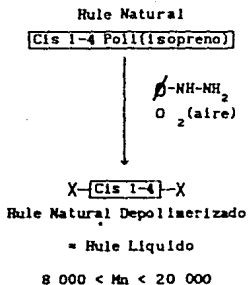
El hule natural fresco contiene, además, pequeñas cantidades de proteínas, lípidos (notablemente fosfolípidos), carbohidratos, ácidos aminicos libres, otros ácidos orgánicos, metales en varias combinaciones químicas y cationes inorgánicos. También se considera que el hule natural fresco contiene pequeñas cantidades de otras fases, particulares en estructura y con una composición compleja, con un pH de la emulsión entre 6.5 a 7. (16).

Debido a que el contenido de cis 1-4 poli(isopreno), en el látex del hule natural es solamente del 30 %, no es económico el transporte del producto preservado con amoníaco a grandes distancias, por lo que se le concentra a un 60 % o más por centrifugación, este es el proceso más común para concentrar al látex natural. Consta esencialmente de un proceso de cremado, en el cual, el movimiento de las partículas del poli(isopreno) en la fase acuosa son aceleradas por un campo centrífugo, es de mencionarse que en esta concentración, el látex pierde muchos de los residuos orgánicos y contaminantes, por lo que se le considera también un proceso de purificación.

El peso molecular original del cis 1-4 poli(isopreno) natural es más o menos entre 600 000 a 1 000 000, el cual decrece por la reacción de despolimerización a unos 8 000 a 20 000, para obtener oligómeros de una consistencia más o menos fluida de acuerdo a las condiciones de reacción seleccionadas. La reacción de despolimerización del hule natural, se lleva a cabo por la acción de una pareja oxidante-reductora (oxígeno/fenilhidracina) sobre las cadenas hidrocarbonadas del poli(isopreno) natural, lo que

genera bajo condiciones particulares, en el rompimiento oxidativo de las cadenas por despolimerización, con la formación de oligómeros con funciones derivadas del sistema redox o del medio de reacción.

Los reactivos usados se componen de un oxidante como es un peróxido orgánico u oxígeno atmosférico, asociado a un reductor, como es el ácido sulfanílico o una hidracina aromática. La reacción de despolimerización puede tomar lugar en un disolvente orgánico o directamente en la fase látex. Por razones económicas y operacionales se ha tomado particularmente el estudio del sistema fenilhidrazínico con un medio oxidante, en el que la estructura cis 1-4 poli(isoprénica) del hule natural se conserva completamente.



En la figura 2, se muestra en forma simplificada el reactor usado en la obtención del hule natural despolimerizado, en el cual se siguen las etapas generales siguientes :

- o Estabilización del látex y eliminación de amoniaco presente en el látex natural, usado como medio de preservación y agente estabilizante al extraerlo de las plantaciones.
- o Reacción de despolimerización, con la adición de la fenilhidracina al látex natural caliente con burbujeo de aire.
- o Reacciones subsecuentes, si son llevadas a cabo en fase látex.
- o Coagulación por medio ácido, lavado con acetona y secado al vacio del producto.
- o Purificación por medio de la disolución del polímero en un disolvente orgánico, precipitado con metanol y secado vacio del producto.

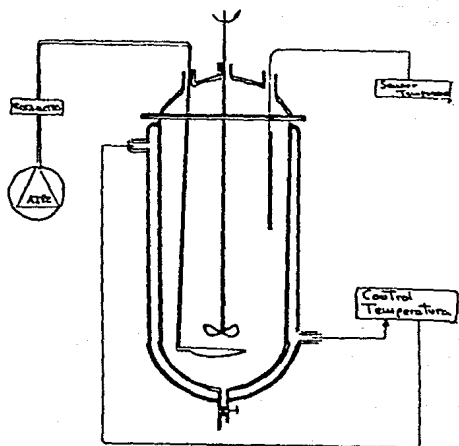
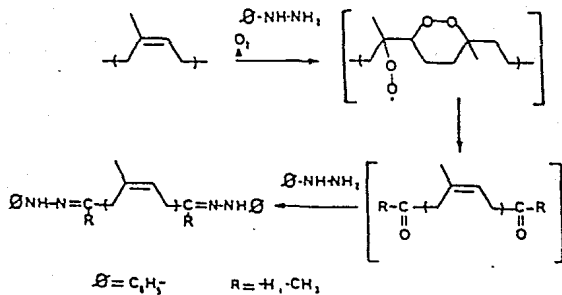


Fig. 2 Reactor usado en la Despolimerización
del látex natural.

ANALISIS DEL PROCESO DE DESPOLIMERIZACION

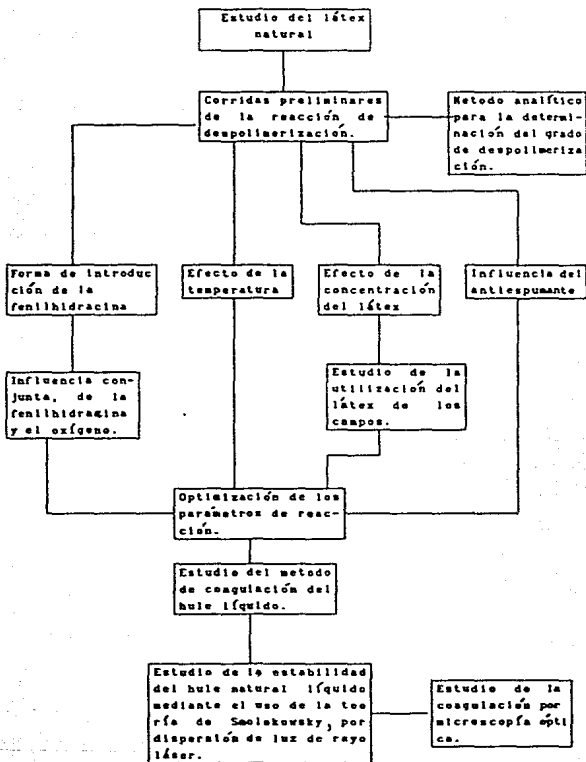
Con el oxígeno atmosférico y la fenilhidrazina, se forma un compuesto diazónico seguido de radicales que atacan los grupos metilénicos de las dobles ligaduras de las cadenas polisoprenicas, produciendose los hidro y endoperóxidos que son derivados de los macrorradicales . su subsecuente descomposición causa el rompimiento de las cadenas, produciendose oligómeros con grupos terminales carboxilicos. En la presencia de un exceso de fenilhidrazina se transforman en fenilhidrazonas, lo que asegura la estabilidad de los productos obtenidos:



Desde un punto de vista estrictamente químico, la presencia de las funciones hidrazonas aromáticas en las terminales de cadena proceden de reacciones de condensación, tomando lugar por medio del hidrógeno móvil transportado por el nitrógeno, de este modo se tiende a extender las cadenas y estructurarlas, lo cual proporciona la posibilidad de vulcanización, esto se puede observar con los di y trisocianatos, pero no es posible determinar si los enlaces obtenidos resultan de una reacción topoquímica o de la reactividad de las terminaciones de cadena.

METODOLOGIA DE ESTUDIO DE LA REACCION DE DESPOLIMERIZACION

DEL HULE NATURAL



PRUEBAS PRELIMINARES DE LA REACCION DE DESPOLIMERIZACION

Una patente registrada por el Instituto Francés del caucho (8), describe el proceso de despolimerización del látex centrifugado. Es importante determinar si el proceso puede ser llevado a cabo en el laboratorio para su estudio, análisis y optimización. Se realizaron cuatro corridas experimentales preliminares con éxito, usando los siguientes parámetros de reacción:

Concentración del látex	30 %
Temperatura de reacción	70°C
Flujo de aire	2.5 l/ minuto.
Concentración de la fenilhidracina	8 x 10 ⁻⁴ moles / g de polimero en el látex.
Antiespumante	dimetilpolisiloxano

Lo que indicó que es posible obtener el hule líquido natural (Hule natural despolimerizado) en el laboratorio, con los reactivos empleados, como es el uso del dimetilpolisiloxano como antiespumante, a las condiciones de operación señaladas, dado que en la referencia (8) por provenir de una patente, señalaba solo condiciones generales de procedimiento y nombres comerciales de reactivos.

En la figura 4, se muestra la cinética de coagulación para las corridas preliminares de la reacción de despolimerización via redox del hule natural centrifugado y en la tabla 3, se muestran los valores del Mv para los diferentes tiempos de reacción, lo que indica que existe una despolimerización con el avance de la

reacción en forma logarítmica disminuyendo hasta un valor asintótico del peso molecular de 8 000, para volverse constante o disminuir muy poco. En la corrida experimental E 4 muestra un valor mas alto de este peso molecular límite debido probablemente a una influencia clonal del látex utilizado o al manipuleo en el laboratorio, como es una deficiente distribución del aire en el seno de la reacción.

En la reacción de despolimerización, el rompimiento de una macromolécula genera dos macromoléculas de menor peso molecular, si tal rompimiento se hiciera exactamente a la mitad, el peso molecular resultante sería la mitad del peso molecular de la especie despolimerizada. Al continuar con los rompimientos de cadena disminuiría el peso molecular como una función de $M = M_0/2^x$ donde M es el peso molecular instantáneo, M_0 el peso molecular inicial y x el número de veces que se ha roto la cadena, cada rompimiento subsecuente genera una menor disminución del peso molecular, con esto y con la disminución de la fenilhidracina por su fijación con la macromolécula el rompimiento de enlaces cada vez es menor llegando a un valor límite del peso molecular del polímero despolimerizado.

Sin embargo, el peso molecular es un valor promedio de los pesos moleculares de todas y cada una de las macromoléculas presentes en el polímero y la ruptura de las macromoléculas es aleatoria, con predominio en las cadenas superficiales de la partícula de polímero en la emulsión.

Tabla 3

VALORES DEL M_v PARA LOS DIFERENTES TIEMPOS DE LA REACCION DE
DESPOLIMERIZACION, EN LAS CORRIDAS PRELIMINARES

Tiempo (hr)	Corrida experimental			
	E 1	E 2	E 3	E 4
4	23 100	26 000	26 500	50 000
8	13 600	13 800	14 200	19 000
12	12 300	10 300	10 100	11 800
16	11 800	9 100	9 000	11 200
20	11 800	8 800	8 900	10 000

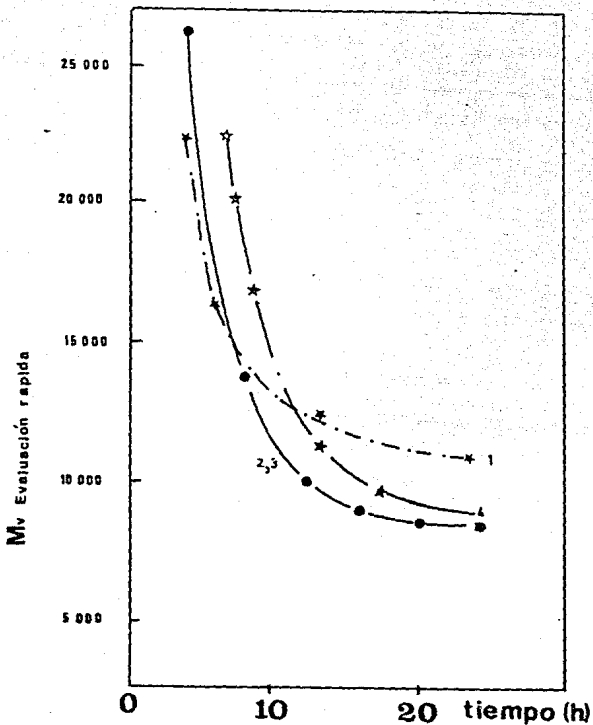


Fig 4 Comparación de la cinética de despolimerización para cuatro diferentes corridas preliminares, para la despolimerización del latex natural centrifugado.

ANALISIS COMPARATIVO DEL HULE NATURAL DESPOLIMERIZADO

CON EL HULE NATURAL.

Espectroscopia Infrarroja

Se llevó a cabo en un espectrógrafo infrarrojo modelo, Perkin Elmer 377, dando los siguientes picos de adsorción:

3040 (s), 2980 (s), 2860 (s), C-H (str).

1600 (s), C=C cis viliideno.

1450 (s), 1375 (s) C-H deformation.

885 (s), C-H₃ deformation.

830 (s), C-H deformation fuera del plano del -C=C-C-.

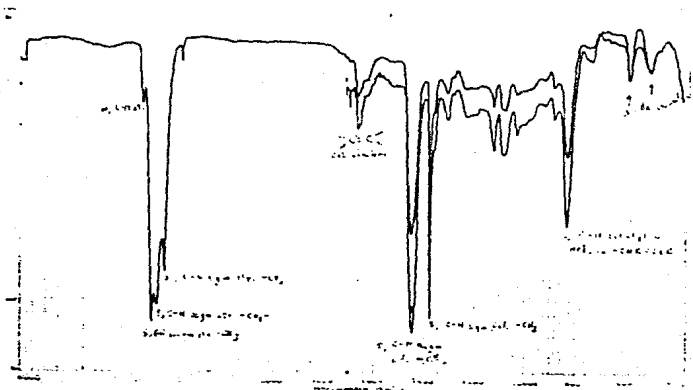


Fig.5 Espectro infrarrojo del hule natural despolimerizado.

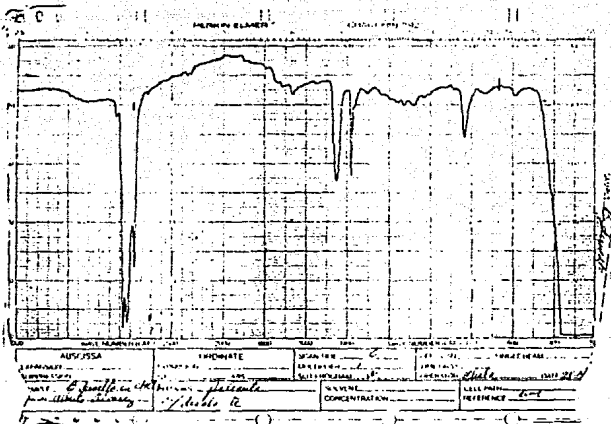


Fig. 6 Espectro infrarrojo del hule natural.

Como se puede observar, de los espectros infrarrojos del hule natural y del hule natural despolimerizado, la estructura Cis 1-4 poli(isoprénica) del hule natural se conserva, una vez realizado el rompimiento oxidativo de la despolimerización, lo que indica que la pareja oxidante reductora del oxígeno y la fenilhidracina afecta solamente los dobles enlaces vinílicos del poli(isopreno) en donde se lleva a cabo la ruptura de la cadena.

Calorimetría

Se realizó por medio de la utilización de un DSC modelo Dupont, con lo que se determinó una temperatura de transición de -70°C para el hule natural (Fig. 8) y de -66.73 , -63.7 (fig. 7) para la muestra del hule líquido natural, como era de esperarse al variar el tamaño de la longitud de las cadenas del poli(isopreno).

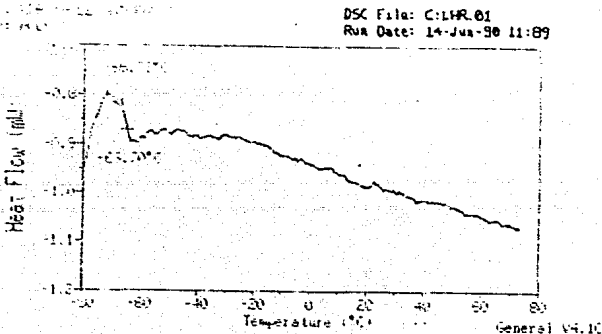


Fig. 7 Calorimetría (DSC) del hule natural despolimerizado.

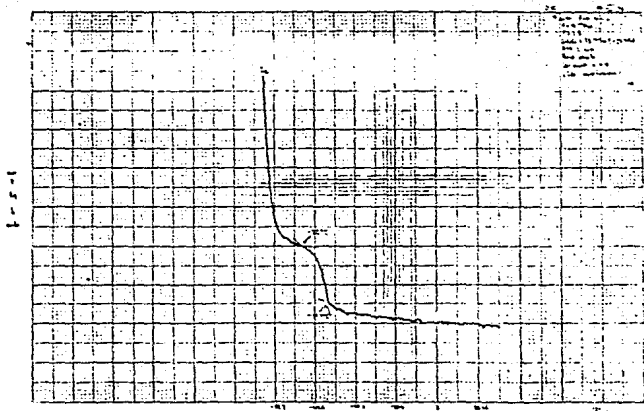


Fig. 8 Calorimetría (DSC) para el hule natural.

DETERMINACION DEL METODO PARA DETERMINAR EL GRADO DE
DESPOLIMERIZACION DEL HULE NATURAL.

La determinación del grado de avance de la reacción de despolimerización del hule natural, se estudio por medio de la determinación del peso molecular viscosimétrico M_v , el cual se obtiene por la determinación de la viscosidad intrínseca, mediante el uso de la ecuación de Mark-Houwink.

$$[\eta] = K M_v^a$$

De la ecuación anterior K y a son constantes que dependen simultaneamente del polímero, el solvente y la temperatura, las cuales para el Cis 1-4 poli(isopreno) a 25°C y usando como solvente tolueno tienen un valor de (14) :

$$K = 0.000502 \text{ dl/g.}$$

$$a = 0.667$$

La viscosidad intrínseca esta definida como la viscosidad límite a concentración cero de la viscosidad de la solución del polímero.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 C}$$

en donde η_0 es la viscosidad del solvente, que para el caso del poli(isopreno) es la viscosidad del tolueno, η es la viscosidad de la solución del polímero y C es la concentración del polímero en el solvente.

Este método es muy tardado, dado que se tiene que realizar una

gráfica de viscosidad contra concentración, para poder determinar la viscosidad intrínseca a concentración cero. Para una determinación rápida del avance de la reacción de despolimerización, se estableció un método sencillo y rápido, por la medición del tiempo de flujo capilar de las soluciones poliméricas, el procedimiento del método es como sigue :

- Una pequeña muestra del látex de 50 ml, se coagula con ácido fórmico y se lava repetidas veces con acetona para eliminar la mayor cantidad de agua posible.
- El hule natural despolimerizado obtenido, se seca a vacío a 100°C por 30 minutos.
- Se prepara una solución con 0.05 g de hule natural despolimerizado seco en 25 ml de tolueno.
- Se mide el tiempo de flujo de esta solución con un viscosímetro convencional Ubbelohde (Schot Mainz; ASTM con abertura capilar de 0.46 mm) a 25°C \pm 0.1°C.

Se realizó una curva de calibración, como se muestra en la figura 9, con diferentes muestras del hule con un peso molecular entre 7 000 y 23 000, esto determina el peso molecular viscosimétrico M_v contra el tiempo de flujo de la solución. La determinación de M_v con este método tiene un margen de error experimental, por lo que se tuvo que repetir los ensayos, para determinar valores promedio.

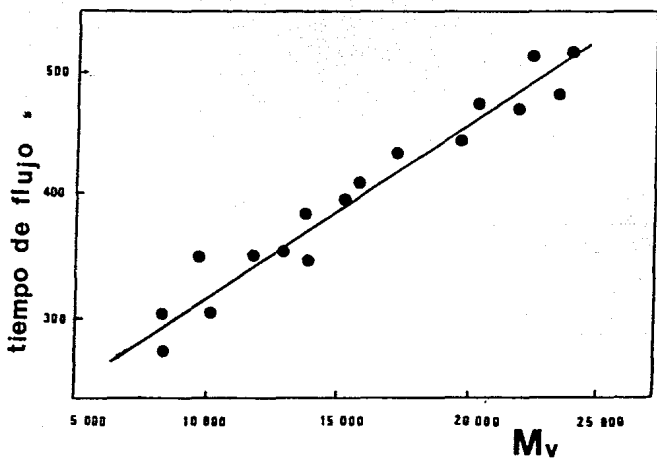


Fig. 9 Curva de calibración para la determinación del peso molecular viscosimétrico, por mediciones del tiempo de flujo.

OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE REACCION

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA REACCION DE DESPOLIMERIZACION

Para la reacción de despolimerización, se usa un reactor como el de la figura 2 mostrado anteriormente, el cual posee una coraza térmica intercambiadora de calor, la cual esta conectada a un baño térmico de temperatura controlada, en el cual se pueden tener fluctuaciones de $\pm 2^{\circ}\text{C}$. Los experimentos cubrieron un intervalo de temperaturas de 35° a 80°C , de 5 en 5°C . De acuerdo a los resultados de las pruebas E5 a E10 mostradas en la tabla 4, existe un buen margen de seguridad en un intervalo de 45°C a 75°C para obtener un producto con un mismo grado de despolimerización para el poli(isopreno) natural. Para los subsecuentes análisis, se adoptó una temperatura de 65°C , debido a que a este valor no es muy alto como para que exista una fuerte pérdida de agua por evaporación de la emulsión en la reacción, ni muy baja como para que exista un aumento de la cantidad de espuma y se tuviera que usar una mayor cantidad del dimetilpolisiloxano como antiespumante, además que fue la temperatura en donde se obtuvo el peso molecular más bajo.

En la figura 10 se muestran las curvas de la cinética de depolimerización del hule natural a 65°C y para 80°C , con las cuales podemos asegurar que no existe variación en el grado de

despolimerización, a un tiempo de reacción dado, para el intervalo de temperaturas estudiado.

Al no existir un incremento en la rapidez de la reacción con la temperatura, no se sigue la ley de Arrhenius, la cual menciona que la constante de la velocidad de reacción K, es dependiente de la temperatura como :

$$K = A e^{-E_a/RT}$$

de donde A es una constante, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta, por lo que la constante de la velocidad de despolimerización debe ser un cociente de constantes que nulifican el efecto de la temperatura, en el intervalo de temperaturas estudiado. La velocidad de despolimerización es dependiente de los factores difusionales de los reactivos, así como de la concentración de los mismos.

Tabla 4

EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE EL GRADO DE DESPOLIMERIZACION

Corrida	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	E 11
Fenilhidracina mol/g de polí- mero.	8	8	8	8	8	8	8
Flujo de aire l/min	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Tiempo de reacción hr	24	24	24	24	24	24	24
Temperatura de reacción °C	80	75	70	65	55	45	35
Peso molecular	13 400	8 800	9 700	7 500	9 300	8 100	13 000

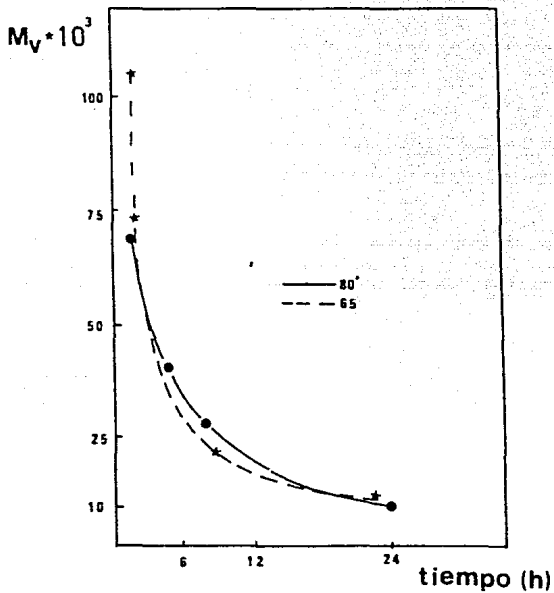


Fig.10 Cinética de la despolimerización del hule natural, a dos temperaturas diferentes 65° y 80° C, para el látex centrifugado con una concentración de sólidos totales del 30 %.

INFLUENCIA COMBINADA DE LA CANTIDAD DE FENILHIDRACINA Y EL
FLUJO DE AIRE SUMINISTRADO

El objetivo de estos experimentos fue en su mayor parte de naturaleza económica, para obtener un hule natural líquido (hule natural despolimerizado) con un grado de despolimerización a un peso molecular viscosimétrico de 10 000, con la mínima cantidad de fenilhidracina, debido al precio de la misma y para evitar dejar la mínima cantidad de fenilhidracina como desecho en las aguas residuales que se obtienen después de la cuagulación para la recuperación del producto.

Los experimentos involucraron cantidades variables de fenilhidracina 4, 6, 8, 10, 12 x 10⁻⁴ moles por gramo de polímero en la emulsión y flujos de aire de 1.5, 2.5 y 4.5 litros por minuto. Los resultados aparecen en la tabla 5, de lo cual se puede concluir que a pesar de las anomalías debidas probablemente a la dispersión defectuosa de aire bajo las condiciones de prueba, el intervalo del flujo de aire estudiado no tiene una incidencia apreciable sobre el estado de la despolimerización del hule natural. Sin embargo, debe de señalarse que en este intervalo de aire manejado, existe una cantidad de oxígeno en exceso en la reacción. El estado de la despolimerización depende en estas condiciones solamente de la cantidad de fenilhidracina suministrada a la reacción. Cabe señalar que la velocidad de la reacción de despolimerización debe ser una función de la concentración de la pareja oxidante-reductora, a concentraciones más bajas de los reactivos.

Tabla 5

EFFECTO CONJUNTO DE LA FENILHIDRACINA Y EL OXIGENO SOBRE EL GRADO DE DESPOLIMERIZACION DEL HULE NATURAL.

Flujo de mol/g fenilhidra- cina. X 10 ⁴	1.5		2.5		4.5	
	12			E12	7 700 8 900	
10			E14	9 300		
8	E15	12 000 6 400 10 000	E16	7 500 8 900 7 900	E17	8 500 7 130
6	E18	9 820 9 920	E19	12 700 10 400 10 200	E20	9 540 11 700
4	E21	15 300 16 700	E22	17 500 17 000 16 700	E23	13 400 13 500

INFLUENCIA DEL METODO DE INTRODUCCION DE LA FENILHIDRACINA
CON EL AVANCE DE DESPOLIMERIZACION

La cinética de despolimerización, muestra un dramático decremento del peso molecular del hule natural centrifugado durante las primeras 5 a 8 horas de reacción con un peso molecular de 25 000 para despues llegar a un valor asintótico de 8 000, esto se puede observar en la gráfica de la figura 4 (pag.22), al inicio de la reacción existe una mayor disminución del peso molecular, con el transcurso de la reacción, dicha disminución se hace menos pronunciada hasta llegar a un valor asintótico. Se podría suponer que si se añadiera la fenilhidracina a diferentes intervalos del tiempo de reacción y a porciones variables de la cantidad total suministrada, se podría disminuir el tiempo de la reacción y aumentar el grado de la despolimerización, debido a la reactivación de la velocidad de reacción por un nuevo suministro de la fenilhidracina una vez alcanzado un menor peso molecular, por lo que se llevaron a cabo los experimentos E 24 a E 30 con el procedimiento de introducción de la fenilhidracina como se muestra la figura 11, a diferentes intervalos de tiempo y con diferentes proporciones de la misma. Los parámetros de reacción fueron los siguientes :

Concentración de la fenilhidracina . . 4, 6, 8 x 10⁻⁴ moles
por gramo de hule.

Temperatura de reacción 65°C

Tiempo de reacción 24 horas

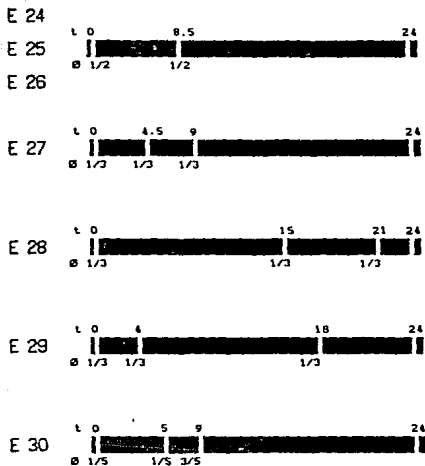


Fig. 11 Diagramas de los diferentes métodos de introducción de la fenilhidracina, en la reacción de despolimerización, en donde ϕ es la fracción de la concentración de la fenilhidracina suministrada y t el tiempo de despolimerización en horas.

Los resultados de la tabla 6 muestran una vez mas que el estado de despolimerización del poli(isopreno) natural depende de la cantidad de fenilhidracina suministrada.

El método de introducción de la fenilhidracina no tiene ninguna incidencia con el grado de despolimerización, debido a que no hay una reactivación de la reacción por un nuevo suministro de la

fenilhidracina, resultando en similares pesos moleculares límites al final de la reacción, existiendo solo una pequeña diferencia en el experimento E 27 dado que se suministró la fenilhidracina 3 horas antes que se terminara la reacción, induciendo una deficiencia temporal del reactivo, aumentando ligeramente el peso molecular límite, mas sin embargo dicha variación fué insignificante, en términos del error experimental.

Tabla 6

EFFECTO DEL METODO DE INTRODUCCION DE LA FENILHIDRACINA SOBRE
EL GRADO DE DESPOLIMERIZACION DEL HULE NATURAL

$\frac{\sigma\text{-NH-NH}}{\text{mol/g Hule}} \times 10^4$	E	número de introducciones	Mv ₁	Mv ₂	Mv ₃	Mv
4	24	2		16 000		17 000
6	25	2	28 300	10 400		10 000
	26	3	54 300	23 000	10 400	
	27	3	35 000	21 700	12 600	
	28	3	61 900	14 400	10 100	
	29	3	77 400	28 400	9 910	
8	30	2	27 600	8 400		8 000

La toma de muestra para determinar Mv_1 , Mv_2 , Mv_3 (peso molecular viscosimétrico), se realizó en el mismo momento que se realizaba la introducción de la siguiente porción de la fenilhidracina, por lo que la correspondencia de efectos finales se observa en la última columna de la derecha como el grado de depolimerización máximo alcanzado para el tiempo de reacción dado.

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL LATEX EN LA REACCION DE
DESPOLIMERIZACION

Se realizaron las corridas experimentales E 31 a E 34, para determinar la influencia en el grado de despolimerización del hule natural con la concentración de sólidos totales en el látex, con las siguientes condiciones de reacción:

Temperatura de reacción	65°C
Concentración de fenilhidracina	8 x 10 ⁻⁴ moles por gramo de polímero.
Flujo de aire	2.5 l/min.
Tiempo de reacción	24 horas
Concentración de polímero en el látex	20, 30, 40, 50 % en peso.

Con lo que se obtuvo una deficiente reproducibilidad en los resultados de las reacciones a altas concentraciones del látex 40 y 50 % a las mismas condiciones de operación, con un aumento notable en la cantidad de espuma debido al burbujeo de aire y a su distribución en el seno de la reacción, dificultando la reacción y en algunos casos parándola, este fenómeno disminuye con el uso de una mayor cantidad del antiespumante (dimetilpolisiloxano). Se propone un 30 % como una concentración adecuada del polímero en el látex para llevar a cabo la reacción de despolimerización del hule natural, por tener una mejor distribución de aire en la reacción, resultados mas reproducibles y menor producción de

espuma, además de no ser tan baja que la rentabilidad del proceso se vea afectada. En la tabla 7 se muestra el grado de despolimerización del hule natural al utilizar diferentes concentraciones del polímero en el látex.

Tabla 7

EFFECTO DE LA CONCENTRACION DEL POLIMERO EN EL LATEX, CON EL
GRADO DE DESPOLIMERIZACION DEL HULA NATURAL

Concentración del polímero en el látex	Corrida	Grado de la Despolimerización.
20 %	E 31	8 500 8 000
30 %	E 32	7 900 8 200
40 %	E 33	8 240 11 400
50 %	E 34	8 900 14 300

UTILIZACION DEL LATEX DE LOS CAMPOS EN LA REACCION DE
DESPOLIMERIZACION DEL HULE NATURAL

Se ha estudiado la reacción de despolimerización usando látex natural centrifugado. Desde un punto de vista económico sería más rentable el utilizar látex de los campos, el cual posee una estructura coloidal particular, así como otros componentes en menor cantidad que el poli(isopreno), los cuales podrían interferir con la reacción de despolimerización. El látex de los campos posee un tamaño de partícula menor a la del látex centrifugado. En la Figura 1, se muestra una microfotografía electrónica del látex natural centrifugado y en la figura 12 se puede observar una micrografía electrónica del látex natural al extraerlo del árbol de hevea brasiliensis en las plantaciones o también llamado látex de campo.

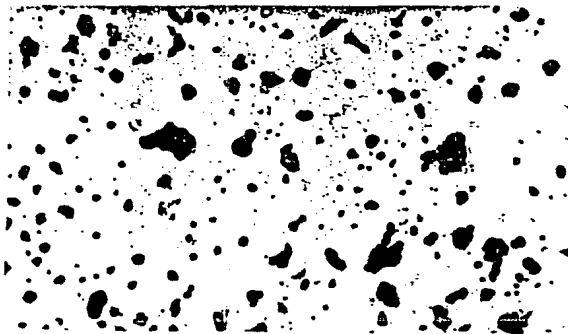


Fig.12 microfotografía electrónica del látex de campo.

Para la utilización del látex de los campos, en la reacción de despolimerización, se llevaron a cabo estudios comparativos con el látex natural centrifugado, para determinar las diferencias existentes en el grado de la despolimerización del hule al usar las siguientes condiciones de reacción :

Temperatura 70 C°
Concentración del polímero en el látex 30 %
Flujo de aire 2.5 l/min
Tiempo de reacción 24 horas
Concentración de la fenilhidracina $4, 6, 8 \times 10^{-4}$
moles/gramo de
polímero.

Como resultado, al analizar la tabla 8 nos damos cuenta que en el margen del error experimental, es igual usar látex de campo o látex centrifugado, para obtener hule natural líquido con el mismo grado de despolimerización, observando solamente una mayor cantidad de espuma al utilizar el látex de los campos, debida a los componentes no húlicos, que también lo constituyen.

Tabla 8

DEPOLIMERIZACION COMPARADA DEL LATEX DE LOS CAMPOS Y DEL
LATEX NATURAL CENTRIFUGADO

Corrida	E 35	E 36	E 37	E 38	E 39
Fenilhidracina mol/gramo x 10 ⁴	4	6	8	8	8
NOTA			tres pruebas repetidas de tres látex diferen.		
Mv látex campos	15 500	10 400	7 930	7 900	7 970
Mv látex centrifugado	17 000	10 000	← 8 000 →		

INFLUENCIA DEL ANTIESPUMANTE

Al realizar las corridas experimentales E 33 y E 34, así como al analizar la influencia de la concentración del polímero en el látex y en las corridas E35 - E39 al estudiar la utilización del látex natural de los campos en la reacción de despolimerización, se observó que dicha reacción no es inhibida ni catalizada con el uso del dimetilpolisiloxano. Con los resultados de dichos experimentos, se puede suponer que probablemente esta fue la causa de una pequeña disminución del grado de despolimerización de las corridas experimentales. Sin embargo, estas diferencias permanecen en los límites de reproducibilidad, (ver tabla 7).

Por lo que, se puede agregar una buena cantidad del antiespumante (dimetilpolisiloxano) si se requiere, sin influir en el grado de despolimerización del hule natural, al utilizar altas concentraciones del polímero en el látex o si se ocupa el látex de los campos, para disminuir la cantidad de espuma generada. Esto probablemente sea debido a que el dimetilpolisiloxano es inerte en la reacción al no contribuir ni como un catalizador, ni como un inhibidor de la despolimerización y solo actúa disminuyendo o eliminando la espuma generada por el burbujeo de aire en la reacción.

OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE REACCION

Haciendo un análisis de los datos reportados anteriormente para la reacción de despolimerización del hule natural, se plantean las condiciones mas óptimas de reacción, para obtener un hule líquido natural (hule natural despolimerizado) con un peso molecular viscosimétrico del orden de 8 000, las cuales son las siguientes :

Concentración del látex	30 %.
Concentración de la fenilhidracina	8×10^{-4} moles/g de polímero.
Flujo de aire	2.5 l/min.
Temperatura	65° C.
Antiespumante	1 % DNPS.
Tiempo de reacción	24 hrs.

Cabe mencionar, que se puede utilizar indistintamente, el látex natural centrifugado o el látex de los campos. Este ultimo tiene la ventaja de su menor costo y el inconveniente de un incremento de la espuma producida por el burbujeo de aire en la reacción.

ESTUDIO DEL METODO DE COAGULACION DEL HULE NATURAL
DESPOLIMERIZADO

Una de las etapas finales para obtener el hule natural líquido (hule natural despolimerizado), es la coagulación del polímero en la fase látex, una vez realizada la reacción.

Para coagular al látex natural al 30 % de sólidos totales, es necesario agregar 15 ml de ácido acético al 50 % en concentración por litro de látex. El hule natural mostró problemas con este procedimiento de coagulación, lo cual indica que las partículas del polímero en el látex son más estables una vez llevada a cabo la reacción de despolimerización, por lo que se investigó un método para lograr una eficiente coagulación del producto. En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos con diferentes maneras de llevar a cabo dicho proceso.

Con las pruebas de coagulación, se determinó el siguiente método de coagulación, para el hule natural despolimerizado:

- Se neutraliza el látex natural despolimerizado, con 15 ml de ácido fórmico al 50 % por litro de látex, hasta un pH inferior 7.
- Se deja reposar con calentamiento a 70° C, para que ocurra un cremado del producto.
- Se drena el agua separada.
- Se lava con agua por tres ocasiones, para eliminar la fenilhidracina residual.
- Se procede al secado a vacío del producto.

Tabla 9

ESTUDIO DEL METODO DE COAGULACION DEL HLN

Muestra	Ácido al 50 %		Forma de Adición	Tipo de agitación	Observaciones
	Tipo	Cantidad			
1	acético	15 ml	lenta	lenta	microfloculación, redispersión bajo fuerte agitación, menos eficiente.
2	acético	15 ml	lenta	lenta	
3	acético	15 ml	lenta	rapida	
4	acético	15 ml	rápida	lenta	
5	acético	15 ml	rápida	rápida	igual que 1-4 menos eficiente
6	fórmico	15 ml	lenta	lenta	buena coagulación
7	fórmico	15 ml	rápida	lenta	

CAPITULO I

ESTABILIDAD E INESTABILIDAD DEL HULE LIQUIDO NATURAL

INTRODUCCION

El hule natural al sufrir un proceso de despolimerización, aumenta la estabilidad coloidal de las partículas del polímero en la emulsión. Esto se observó al realizar la coagulación del hule natural despolimerizado (ver pag. 44), debido a que se tenía una mayor resistencia a la floculación a las condiciones de coagulación del látex natural, por lo que se desarrolló un método para lograr dicha coagulación. En la tabla 9 se muestra los experimentos realizados sobre la coagulación del hule natural despolimerizado.

En este capítulo se ilustrarán, las posibles fuerzas que interactúan para estabilizar o inestabilizar un polímero en una emulsión y se utilizará la teoría de Smolokowsky (27-28), para analizar si existe un aumento de la estabilidad de las partículas de polímero en la emulsión, con el avance de la reacción de despolimerización, esta teoría propone una relación de estabilidades W , la cual aumenta exponencialmente cuando se disminuye el agente electrolítico desestabilizante, después del punto de coagulación crítica en la región de coagulación lenta, por lo que si W aumenta la velocidad de coagulación disminuye y el sistema es menos desestabilizado o más estable.

Los latices son un subgrupo de sistemas coloidales conocidos como soles liofóbicos. la característica notable de estos es que la fase dispersa es de naturaleza polimérica.

Los factores determinantes de la estabilidad de los coloides de látex son los mismos que para cualquier sol liofóbico y esta determinada por el balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas que afectan a las partículas cuando se aproximan (23).

Se presume que el origen de las fuerzas atractivas son las interacciones de London-Van der Waals, las cuales ocurren entre todos los pares de átomos contenidos en las partículas de látex y asegura que el estado final de la estabilidad termodinámica para un sól liofóbico sea el estado floculado.

La estabilidad coloidal, se le confiere a los soles liofóbicos por fuerzas de repulsión entre las partículas, estas pueden en principio, ser de cuatro tipos(24):

o Las fuerzas electrostáticas, nacen por la resistencia en cuanto al contraón alrededor de dos partículas cargadas electrostáticamente e interaccionan conforme se aproximan las partículas.

o Las fuerzas estéricas son debidas al cambio de entropía y entalpia, por la adsorción en la superficie de la partícula de capas de polímeros no iónicos, tensoactivos no iónicos o polielectrólitos asociados a las moléculas del medio disperso, provocando interacción cuando las partículas emulsionadas de polímero se aproximan.

o Las fuerzas de exclusión, surgen debido al cambio de entropía y

entalpía, asociado con la presencia de macromoléculas liofóbicas, disueltas en el medio de dispersión.

Otras fuerzas surgen de las capas de solvatación, alrededor de la partícula.

Davides (31) ha discutido la estabilidad de las emulsiones, tomando como base la barrera eléctrica y la barrera de solvatación. La barrera eléctrica, es la fuerza repulsiva debida al potencial de superficie de las partículas emulsionadas, y la barrera de solvatación, se debe a la hidratación de la superficie de la partícula.

Elworthy y Florence (31-32) han señalado también los efectos estéricos y entrópicos de las capas adsorbidas.

La estabilidad coloidal natural del cis 1-4 poli(isopreno), se debe a la presencia de proteínas adsorbidas en la superficie de la partícula del hule en la emulsión, se ha sugerido que estas proteínas se encuentran en la superficie por asociación iónica con fosfolípidos fuertemente adsorbidos del tipo de la lecitina (16).

La estabilidad del hule natural fresco, es debida a efectos electrostáticos, estéricos y de hidratación. Las proteínas disueltas en la fase acuosa, también pueden contribuir a la estabilidad por un mecanismo de exclusión.

Las proteínas adsorbidas se encuentran en un estado aniónico, debido a que la partícula del hule transporta cargas negativas en la superficie. En la figura 13, se muestra una partícula de polímero en emulsión, estabilizada electrostáticamente.

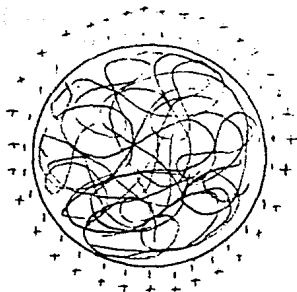


Fig. 13 Partícula de látex estabilizada electrostáticamente.

La estabilidad coloidal, se le confiere al polímero en la emulsión, si el balance de fuerzas que interactúan entre las dos partículas son más repulsivas que atractivas. Los látices muestran inestabilidad por dos caminos:

o Cremado.- Es un fenómeno de sedimentación debido a la diferencia de densidades entre la fase dispersa y la fase continua.

o Floculación.- Proceso en el cual, las partículas dispersas de un polímero se agrupan formando aglomerados, que dependiendo de las fuerzas de interacción entre ellas, pueden llegar a ser reversible o irreversible.

La teoría de estabilidad para los coloides liofóbicos, ha sido desarrollada independientemente por Derjaguin-Landau (25) y por Verwey-Overbeek (26), de acuerdo con ésta teoría, el potencial total de interacción entre partículas coloidales, se obtiene por la suma del potencial repulsivo electrostático V_r , debido a la superposición de la doble capa eléctrica alrededor de la partícula, y el potencial atractivo de Van der Waals V_a , debido a las interacciones de todos los pares de átomos en la partícula (27-28).

$$V_t = V_a + V_r$$

La figura 14 muestra una representación esquemática de los potenciales V_r , V_a y V_t en función de la distancia h de separación de partículas de polímero en el látex.

Las fuerzas atractivas de Van der Waals dependen de la forma geométrica de las partículas, la naturaleza del material (polarizabilidad, frecuencia de dispersión, densidad) y la distancia de separación entre las superficies de las partículas, por lo que V_a cambia con respecto a la distancia h , como una ley de potencias.

Es necesario conocer la naturaleza y el origen de estas fuerzas, su magnitud y variación con la distancia de separación entre las partículas (24-28), debido a que, para contar con partículas en emulsión como unidades fundamentales o en agregados macromoleculares, dependen del balance de las diferentes fuerzas que interactúan en el medio y en la superficie de las partículas.

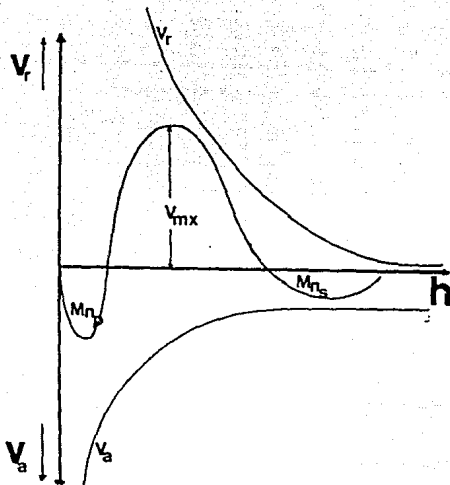


Fig. 14 Representación esquemática de la variación de de los potenciales V_a , V_r y V_t con la distancia de separación de las partículas de polímero emulsionadas en el latex. V_a es el potencial de atracción, V_r es el potencial repulsivo y V_t es el potencial de interacción total.

La forma general de la curva de la figura 14, depende de la manera en que las fuerzas repulsivas y atractivas varían con la distancia de separación. El potencial repulsivo tiene una forma exponencial, con una magnitud del orden del espesor de la doble capa eléctrica, esto permanece finito para todos los valores de la distancia de separación h . A distancias relativamente grandes se crea un mínimo secundario del potencial total de interacción (V_{m}^*), cuando las partículas caen dentro de este valle de potencial, ocurre una floculación reversible, debido a que las partículas floculadas se redispersan fácilmente por agitación. A distancias intermedias las fuerzas de repulsión son dominantes, creandose un máximo de energía potencial V_{max} , y a distancias cortas cuando las partículas se aproximan lo suficiente, caen en un mínimo primario en el cual, las partículas no pueden ser redispersadas fácilmente, por tener que pasar la energía de barrera V_{max} , denominandose a este fenómeno floculación irreversible. A una mayor energía de barrera, la emulsión es mas estable. Los parámetros básicos que determinan la curva de energía potencial contra distancia de separación de las partículas son :

- o El potencial de superficie ψ o potencial z .
- o El tipo y concentración del electrólito en la fase dispersa.
- o El radio medio de las partículas.
- o La constante neta de Hamaker.

La curva de energía potencial contra distancia de separación, da una explicación de la estabilidad e inestabilidad de los latices de sistemas poliméricos, cuando el máximo V_{max} es mayor a 25 KT , el

sistema en un sentido cinético llega a ser estable teóricamente, debido a un mayor valor del potencial repulsivo V_r .

Con la adición de un electrólito el potencial total de interacción (V_t) se reduce, provocando la disminución gradual de la estabilidad cinética, hasta una condición en donde V_t sea menor que cero, llegando a ser el sistema inestable, definiendo las condiciones para la inestabilidad (15) por :

$$V_t = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial V_t}{\partial H} = 0$$

La concentración del electrólito a la cual se satisface esta condición, se le denomina concentración de coagulación crítica (C.C.C.). La regla de Schuzte hardy establece que la concentración de coagulación crítica esta esencialmente determinada por la valencia del contraión, cualquiera que sea la naturaleza del ión, teniendo la misma carga que en la superficie, los valores relativos de la C.C.C. varían, en una razón inversamente proporcional a la valencia del contraión elevada a la sexta potencia.

ANALISIS DE LA CINETICA DE COAGULACION DEL HULE NATURAL
DESPOLIMERIZADO

Segun la teoria de Smolokowsky (27-28), en un proceso bimolecular, la velocidad de desaparición de las particulas primarias en las primeras etapas de la coagulación esta dada por :

$$\frac{dN}{dt} = K_0 N_0^2$$

Donde N_0 es el número de particulas iniciales por unidad de volomen y K_0 es una constante definida para la región de la coagulación rápida, que da lugar a altas concentraciones de electrólito. K_0 en un proceso de difusión controlada es igual a $4 \pi D r$, en donde D es el coeficiente de difusión de la particula y R es el radio de colisión ($R=2a$), substituyendo $KT/6 \pi n a$ (utilizando la ecuación de Stokes-Einstein), K_0 estará dada por :

$$K_0 = 4 K T/3n$$

En donde K es una constante, T es la temperatura absoluta y n es la viscosidad del medio.

Para el agua, como fase continua a 25° C, K_0 tiene un valor aproximado de 6×10^{-12} $\text{cm}^3/\text{segundo}$, (24).

El coeficiente de difusión neto entre dos particulas es igual, a la suma de sus coeficientes individuales, como resultado de la interacción hidrodinámica entre ellas a distancias cortas. Si se

toaa en cuenta la interacción hidrodinámica, se reduce K_0 a cerca de la mitad de su valor, otra corrección para K_0 es en el caso de tener partículas asimétricas y dispersas, lo cual hace que se incremente considerablemente.

En presencia de la energía de barrera (floculación lenta), K_0 se reemplaza por K , la cual es la relación de la floculación rápida, que es igual a K_0/W , en donde W es la relación de estabildades, por lo que :

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{K_0}{W} N_0^2$$

En donde $-dN/dt$ es el decaimiento de las partículas de polímero del látex en el tiempo y N_0 es el número inicial de partículas, de la ecuación anterior si $W = 1$ entonces $K = K_0$.

La concentración de coagulación crítica, esta definida como la concentración que separa los dominios de la coagulación lenta y la coagulación rápida, la relación de estabildades W tiene un valor de uno para la región de coagulación rápida, hasta el punto de concentración de coagulación crítica, donde cambia aumentando conforme disminuye la concentración del electrólito.

Se determina la relación de estabildades W como :

$$W = K_0 N_0^2 \left[-\frac{dN}{dt} \right]^{-1}$$

Con la determinación experimental de la velocidad de coagulación, como el decaimiento de partículas a través del tiempo $[dn/dt]$, por medio de un dispersor de luz de rayo láser (figura 15), para los diferentes intervalos de la reacción de despolimerización del hule natural.

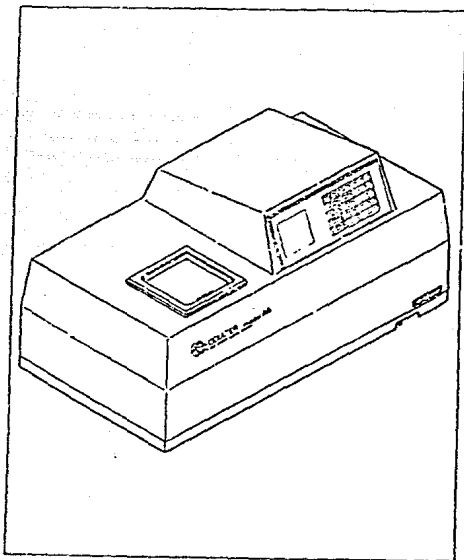


Fig. 15 Dispersor de luz de rayo láser, modelo Coulter.

Se estudió el látex del hule natural líquido, obtenido con las siguientes condiciones de la reacción de despolimerización :

Materia prima látex centrifugado.
Concentración del polímero
en el látex 30 %.
Temperatura 70° C.
Fenilhidracina 8×10^{-4} mol/g de
polímero en el látex.
Flujo de aire 2.5 l/min.
antiespusante 1% DNPS.

Se tomaron muestras del látex a intervalos regulares del tiempo de reacción , se diluyeron hasta una concentración constante del látex tal que se utilizara una gota (0.025 ml) para que al mezclaria con la solución del electrólito, diera la concentración deseada del mismo, así como un conteo de partículas por segundo en el dispersor de luz de 3×10^6 partículas/seg, dado que es el máximo permisible para obtener lecturas confiables en el aparato.

El analizó la estabilidad del látex, por medio de la desestabilización electrolítica con cloruro de sodio (NaCl) un electrólito monovalente y con Cloruro de Calcio (CaCl_2) un electrólito bivalente, con las siguientes concentraciones ; 0.75, 0.5, 0.25, 0.06, 0.03, 0.01, 0.001, 0.0001 molar.

En el anexo I se muestran las gráficas del decaimiento de partículas a través del tiempo, para el látex natural despolimerizado a diferentes intervalos del tiempo de reacción,

por medio de la desestabilización electrolytica con cloruro de sodio, y en el anexo II usando el electrólito bivalente (CaCl_2). Con el avance del tiempo de análisis en el dispersor de luz, disminuyó el conteo de partículas de las muestras analizadas para ambos sistemas electrolyticos, notando una mayor velocidad de coagulación, con el aumento de la concentración del electrólito y con el uso del cloruro de calcio.

Los datos obtenidos de la relación de estabilidad W , se reportan usualmente en forma de gráficas del logaritmo de la relación de estabildades contra el logaritmo de la concentración del electrólito. En la figura 15 se muestra una gráfica esquematizada de $\log W$ contra $\log C_e$ para el sistema polimérico estudiado.

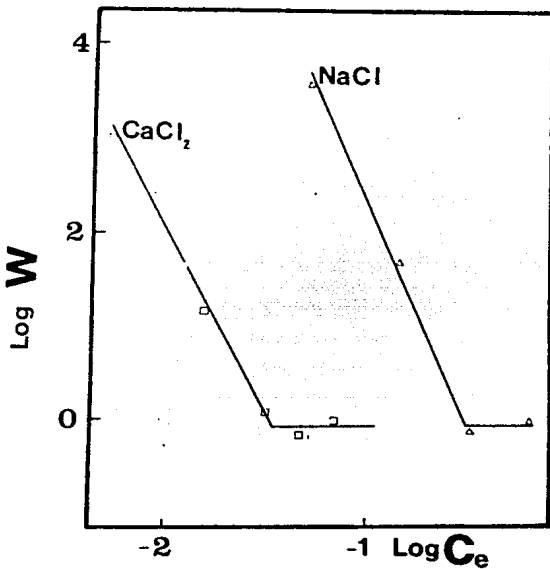


FIG. 16 Representación general de una gráfica de log de la relación de estabilidad W , contra el logaritmo de la concentración del electrolito.

La pendiente de la línea, de la gráfica de la figura 15, es proporcional a $a\bar{\psi}^2/z^2$, en donde a es el radio de la partícula, $\bar{\psi}$ es el potencial de superficie y z es la valencia del electrólito. La intersección de las dos líneas definen las regiones de coagulación lenta y de coagulación rápida y tiene el nombre de concentración de coagulación crítica, de acuerdo a la teoría DLVO es proporcional a $\bar{\psi}^4/A^2z^6$, en donde $\bar{\psi}$ es el potencial de superficie, A es la constante de Hamaker y z la valencia del electrólito, (27). Al analizar la gráfica de la figura 15, se define la región de coagulación rápida, a altas concentraciones del electrólito y la región de coagulación lenta, para bajas concentraciones del electrólito, dado que la relación de estabildades W aumenta con la disminución de la cantidad del electrólito, W puede ser usado como un criterio para determinar la estabilidad de un sistema polimérico, dado que si W aumenta la velocidad de coagulación disminuye en la región de coagulación lenta (bajas concentraciones del electrólito). Al realizar las gráficas del logaritmo de la relación de estabildades W contra el tiempo de reacción de despolimerización a concentraciones bajas del electrólito, se puede determinar la existencia de un incremento en la estabilidad del sistema polimérico, en el látex del hule natural despolimerizado con el avance de la reacción.

En la tabla 10, se muestran las pendientes de las gráficas del logaritmo de la relación de estabildades contra el tiempo de reacción de despolimerización, para las diferentes concentraciones del cloruro de sodio y en la tabla 11 para las diferentes concentraciones del cloruro de calcio.

Tabla 10

PENDIENTES DE LAS GRAFICAS DE LOG W CONTRA TIEMPO DE REACCION
DE DESPOLIMERIZACION, USANDO CLORURO DE SODIO.

Concentración del Cloruro de sodio	$\frac{d \log W}{d t}$
0.75 molar	0.00021
0.50 "	0.00020
0.25 "	0.024
0.125 "	0.035
0.062 "	0.045
0.031 "	0.040
0.010 "	0.052
0.001 "	0.049

Tabla 11

PENDIENTES DE LAS GRAFICAS DE LAG DE W CONTRA EL TIEMPO DE REACCION DE DESPOLIMERIZACION, USANDO CLORURO DE CALCIO

Concentración del cloruro de calcio	$\frac{d \log W}{d t}$
0.75 molar	0.00014
0.50 "	0.000113
0.25 "	0.000182
0.125 "	0.0252
0.062 "	0.0198
0.031 "	0.0216
0.010 "	0.0208
0.001 "	0.0221

De las tablas anteriores (Tablas 10, 11) se deduce, que despues de la región de coagulación rápida a altas concentraciones del electrólito, pasando la concentración de coagulación crítica, existe un incremento del logaritmo de la concentración de estabílidades con el grado de avance de la reacción de despolimerización, tanto con el uso del electrólito monovalente y con el electrólito bivalente, existiendo la diferencia de el grado de aumento $\log W$, dado que las pendientes de $\log W/\log t$ para el cloruro de sodio son aproximadamente el doble que las pendientes usando cloruro de calcio, lo anterior nos indica que existe un aumento de estabilidad con el avance de la reacción de despolimerización, este aumento es mas notable en las primeras horas de la reacción debido a que existe un mayor número de rompimientos oxidativos superficiales de cadena otorgandole al producto un incremento por la estabilidad estérica, por el aumento de cadenas interfaciales. Con el avance de la reacción, sigue ese rompimiento de cadenas, pero en menor número en la superficie y en mayor cantidad en el interior de la partícula, conservandose el aumento de estabilidad del polímero en el látex.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA CINETICA DE DESESTABILIZACION
DEL LATEX

EQUIPO: Microscopio Zeiss ICM-405.

Se estudió la formación de los microcoágulos por la desestabilización de látex por medio de un electrólito o un ácido, con un microscópio óptico de haz invertido como se muestra en la figura 17.

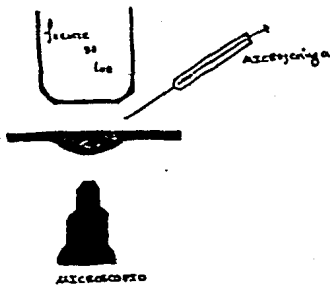


Fig. 17 Microscopía óptica de haz invertido

las siguientes condiciones de reacción:

Materia prima	látex centrifugado.
Concentración del polímero en el látex	30 %.
Temperatura	70° C.
Tiempo de reacción	24 horas.
Fenilhidracina	8×10^{-4} mol/gramo de polímero
Antiespumante	1 % DMPS.

A las muestras del látex obtenido, se diluyeron hasta una concentración tal, que las partículas de polímero fueran visibles en el microscópio óptico, por la transmisión de luz a través de la muestra, esta concentración del polímero en el látex se varió tantas veces como fué necesario, para poder observar la forma en que se llevaba a cabo la floculación del material polimérico en el portaobjetos acanalado, al ser desestabilizado por un ácido o un electrólito.

Como resultado de este análisis, se observó que las partículas individuales forman cadenas lineales, para después formar racimos en los cuales, las partículas del polímero se sinterizan, difundiéndose el material para formar los microcoágulos o macropartículas (como se muestra en la figura 17), las cuales se unen, hasta alcanzar la estabilidad termodinámica en forma de conglomerados de macrocoágulos (floculación irreversible). En la figura 18 se muestra una secuencia fotográfica de la formación de un coágulo.

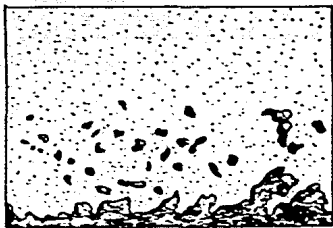


Fig. 18 Fotografía óptica de la coagulación del látex natural, I-IV secuencia de la formación de un coágulo.

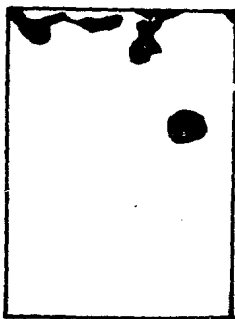
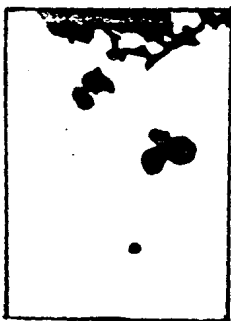
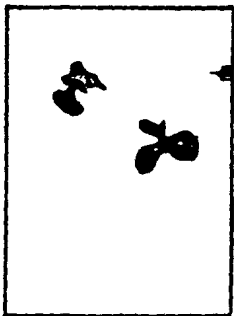
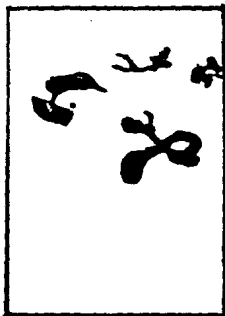


Fig.19 Secuencia fotográfica de la formación de un coágulo.

CONCLUSIONES

Se hace un estudio de la reacción de despolimerización del hule natural en su forma de látex, por medio del uso de una pareja oxidante reductora (fenilhidrazina/oxígeno). La ruptura de las cadenas hidrocarbonadas del polímero ocurre debido a la formación y posterior descomposición de los endo y exoperóxidos en los dobles enlaces vinílicos, disminuyendo su peso molecular hasta un valor asintótico, por lo que el producto una vez coagulado llega a tener una consistencia mas o menos fluida. El polímero resultante de la despolimerización conserva la estructura cis 1-4 polisisoprénica del hule natural.

La reacción se puede llevar a cabo en el intervalo de 45° a 80°C, debido a que no se encontró variación en el grado de despolimerización en este intervalo de temperaturas, sin embargo, es preferible trabajar a una temperatura de 65°C, dado que se tiene menor evaporación de agua.

El método de introducción de la fenilhidrazina y el uso del antiespumante no influyen en el grado de despolimerización del hule natural. La concentración mas adecuada de la fenilhidrazina de 8×10^{-4} moles por gramo de polímero en el látex, debido a que con una menor cantidad sufre un grado de despolimerización menor y con una mayor cantidad se obtiene el hule líquido natural con las mismas características, aumentando solamente el costo del proceso.

Para la reacción de obtención del hule líquido natural se puede

utilizar indistintamente al látex centrifugado o el de los campos con la ventaja de que este último tiene un menor costo.

Con el avance de la reacción de despolimerización se obtiene una mayor estabilidad del látex, probablemente debido al reapimiento oxidativo de cadenas hidrocarbonadas en la superficie de la partícula, aumentando su estabilidad estérica por el incremento de macromoléculas en la interface polímero-agua. Se pudo determinar el incremento de estabilidad del latex al comparar las pendientes de las gráficas del logaritmo de la relación de estabilidades W contra el tiempo de reacción de despolimerización, debido a que si W aumenta la velocidad de floculación disminuye y el polímero es menos desestabilizado o más estable. Con el análisis de microscopía óptica, se pudo obtener un análisis conceptual de la forma en que se lleva a cabo la floculación por la formación de coágulos.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Speight C., *Rubber Dev.*, 8(1),18(1955).
- 2.- Hardmann K.V., *J. Long. Rubber Age*, 90,431(1961).
- 3.- Patrick J.C. et. al., *US Patent No 2 466 963 C12-64*, (1949)
- 4.- Uranek C.A. et. al., *J. Polymer Sc.* 46, 535(1969).
- 5.- Furukawa J. et. al., *High Polymers Vol. XXIII segunda parte*, 843-866 Interscience Publ. N.Y. (1969).
- 6.- Brossas J., *Information Chimie*, 122,185(1974).
- 7.- Anderson G., *N.R. Technology*, 4,65(1973).
- 8.- Poutrat R. et.al., Instituto Francés del Caucho, *Fr. Patent No 2 259 110* (30.01.1974).
- 9.- Poutrat R. et. al., *IRRDB Symposium Kuala Lumpur*, 15-18 de mayo de 1978.
- 10.- Poutrat R. *Rev., Gen. Coacut. Plast.*, 57(600),91(1980).
- 11.- Brosse J.C. et. al., *Chemistry of Liquid Natural Rubber Proceeding, UNIDO Sponsored Symposium MRRDB p. 195* (1981).
- 12.- Gupta S.K. et.al., *J. App. Poly. Sci.* 30, 1095-1112 (1985).
- 13.- Mullins L.Q., *J. Rubb. Inst. Sri Lanka* 50, 109-133 (1973).

- 14.- Institute de Recherches sur le Coautchouc, *Progress Report* (1985) Paris, Francia.
- 15.- Livoniere H., *Caoutchous et plastiques* 600, 79-80 (1984).
- 16.- *Encyclopedia of polymer science and engineering* Ed. John Wiley and Sons, Second Edition 8, 647-676 (1986).
- 17.- Tillekeratne L.M.K. et.al., *J. Rubb. Res. Inst. Sri Lanka* 54,501-507 (1977)
- 18.- Pourtrait R., *Brevet D'invention*, 74 03052 aug. 1975.
- 19.- Thottakat E. et.al., *Makromol. Chem. Rapid Commun* 7, 159-163 (1986).
- 20- Pautrait R., *Caoutchous et plastiques* 600, 91-97 (1980)
- 21.- Bernard D., *European Rubber Journal* 35-39, feb(1982).
- 22.- Bernard D., *Rubber India* 11-14, Aug. (1982).
- 23.- Bernard D., *Rubb. Board Bull.* 17(4),8-10 (1982).
- 24.- Tadros Th. F., *Plastics and Rubber Processing and Applications* 3(2), 151-161 (1983).
- 25.- Fuminori H et.al., *Progress in Organic Coatings*, 3, 177-190 (1975).
- 26.- Ottewill R.H., *American Chemical Society* 31-43 (1981)
- 27.- Gary Poehlein , *Advances in emulsion polymerization* 14, 143-154 (1982).
- 28.- Pichot C., *Nociones de quimica coloidal*, Laboratoire de Materiaux Organiques CNRS Francia.
- 29.- Deryaguin B.V. et.al., *Acta Physicochem.* 14, 633 (1941).

30. - Verwey E.J.W. et.al., *Theory of stability of lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).
31. - Elworthy P.H. et.al., *J. Pharm. Pharmacol.* 21,70 (1969).
32. - Elworthy P.H. et.al., *J. Pharm. Pharmacol.* 21,79 (1969).
33. - Davies J.T. et.al., *Interfacial Phenomena*, Academic Press, N.Y. p. 366(1963).

INDICE DE FIGURAS

	Página
1.- Microfotografía electrónica del látex natural.	11
2.- Reactor usado en la despolimerización del hule natural.	15
3.- Esquema de la metodología de estudio para el análisis de la reacción de despolimerización del hule natural en fase látex.	18
4.- Comparación de la cinética de reacción para cuatro corridas preliminares en la despolimerización del hule natural.	22
5.- Espectro infrarrojo del hule natural líquido.	23
6.- Espectro infrarrojo del hule natural.	24
7.- Calorimetría (DSC) del hule natural líquido.	25
8.- Calorimetría (DSC) del hule natural.	26
9.- Curva de calibración para la determinación del peso molecular viscosimétrico por mediciones del tiempo de flujo.	29
10.-Cinética de la despolimerización del hule natural a 65°y 80°C para el látex centrifugado con una concentración del látex del 30 %.	33
11.-Diagrama de los diferentes métodos de introducción de la fenilhidracina en la reacción de despolimerización del hule natural.	37
12.-Microfotografía electrónica del látex del campo.	42
13.-Partícula de polímero en el látex cargada electrostáticamente.	52

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

14.-Representación esquemática de la variación de los potenciales con la distancia de separación de las partículas de polímero en el látex.	55
15.-Dispersor de luz de rayo laser, modelo Coulter.	60
16.-Representación general de una gráfica del logaritmo de la relación de estabildades contra el logaritmo de la concentración del electrólito.	63
17.-Microscopía óptica de haz invertido.	69
18.-Fotografía óptica de la coagulación de un látex.	71
19.-Secuencia fotográfica de la formación de un coágulo.	72

INDICE DE TABLAS

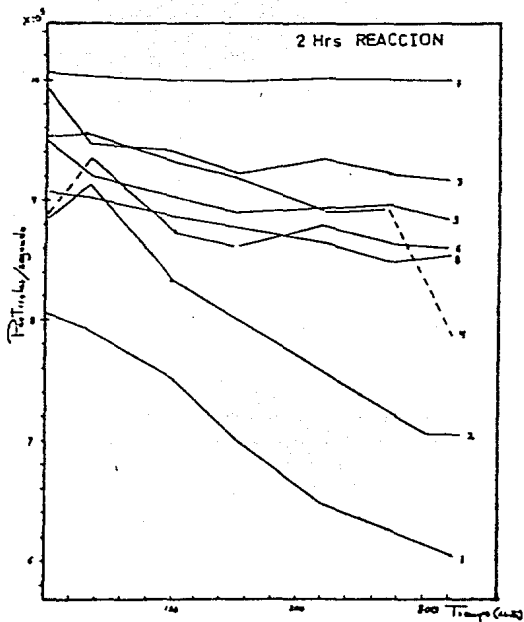
	Página
1.- Etapas cronológicas del desarrollo del hule líquido.	4
2.- Diferentes caminos para la obtención de polímeros telequéricos.	7
3.- Valores del peso molecular viscosimétrico para los diferentes tiempos de reacción en las corridas experimentales preliminares.	21
4.- Efecto de la temperatura sobre el grado de la despolimerización del hule natural.	32
5.- Efecto conjunto de la fenilhidracina y el oxígeno sobre el grado de despolimerización del hule natural centrifugado.	35
6.- Efecto del método de introducción de la fenilhidracina sobre el grado de despolimerización del hule natural centrifugado.	38
7.- Efecto de la concentración del látex en el grado de despolimerización del hule natural.	41
8.- Comparación del grado de despolimerización del látex natural centrifugado y del látex de los campos.	44
9.- Estudio del método de coagulación del hule líquido natural.	48

- 10.-Pendientes de las gráficas del logaritmo de la relación de estabildades W contra el tiempo de reacción de la despolimerización a diferentes concentraciones del cloruro de sodio. 66
- 11.-Pendientes de las gráficas del logaritmo de la relación de estabildades W contra el tiempo de reacción de la despolimerización a diferentes concentraciones del cloruro de calcio. 67

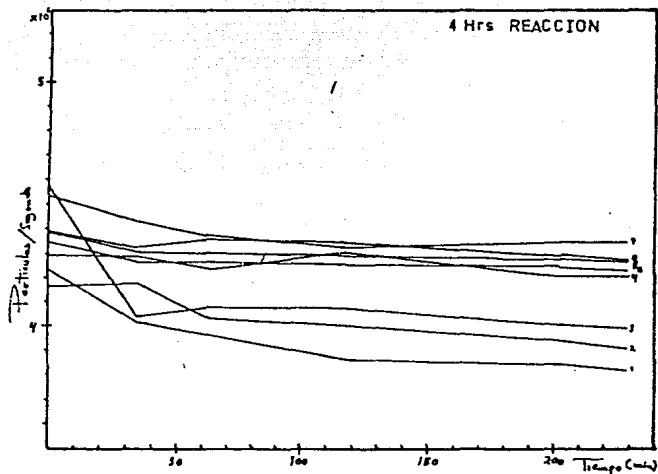
A N E X O I

Gráficas del decaimiento de partículas a través del tiempo (medidas por dispersión de luz de rayo laser) contra el tiempo de reacción para la despolimerización del hule natural centrifugado. Las líneas muestran las diferentes concentraciones del cloruro de sodio, las cuales son :

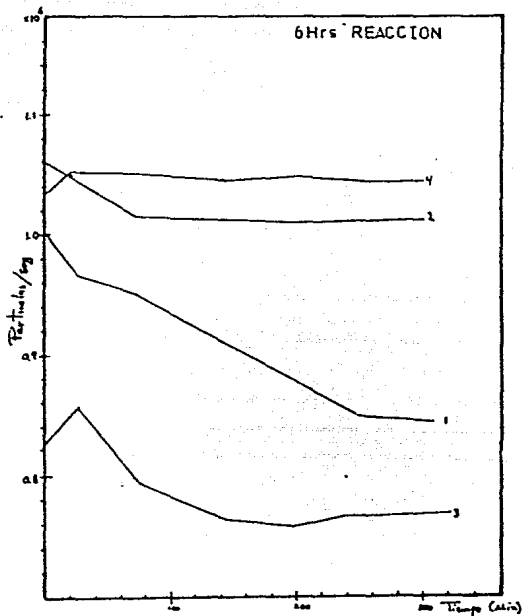
- 1.- 0.75 molar.
- 2.- 0.50 " .
- 3.- 0.25 " .
- 4.- 0.125 " .
- 5.- 0.062 " .
- 6.- 0.030 " .
- 7.- 0.001 " .
- 8.- 0.0001 " .



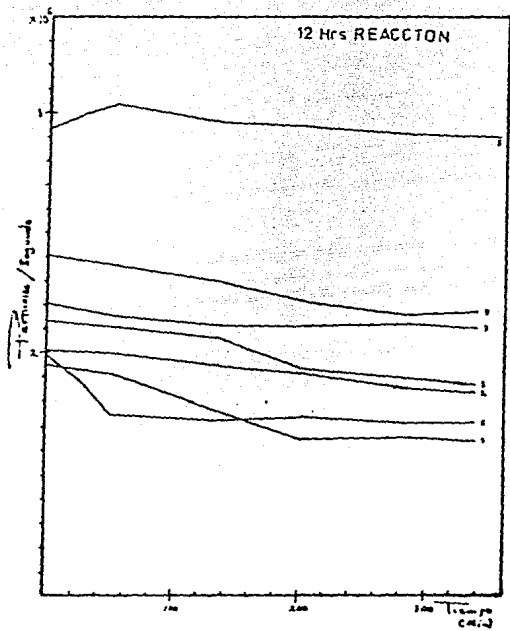
Gráfica 1 Decaimiento de partículas con el tiempo, para dos horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



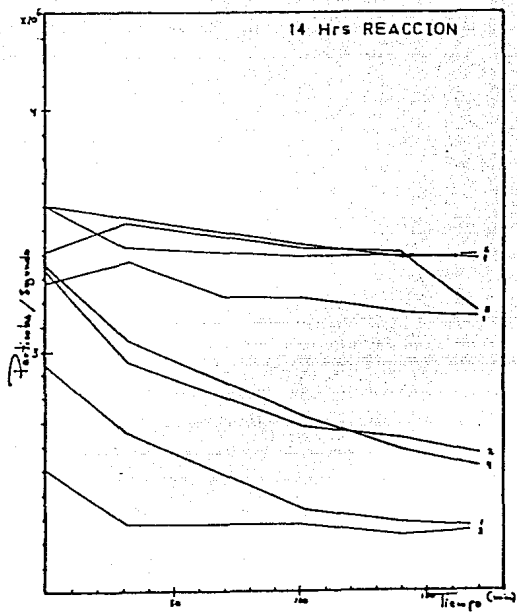
Gráfica 2 Decaimiento de partículas con el tiempo, para cuatro horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



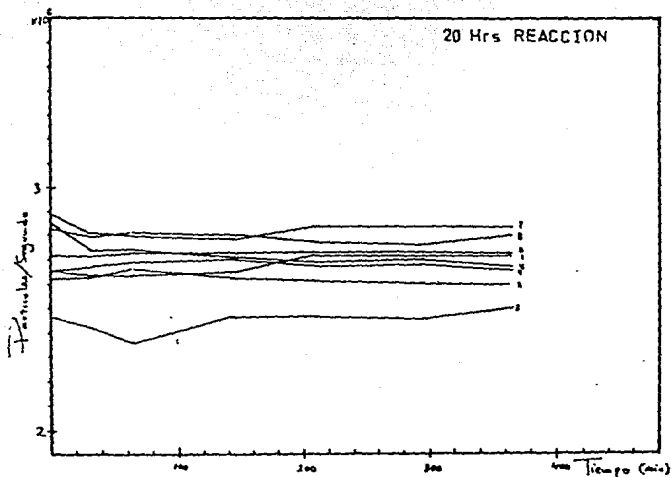
Gráfica 3 Decaimiento de partículas con el tiempo, para seis horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



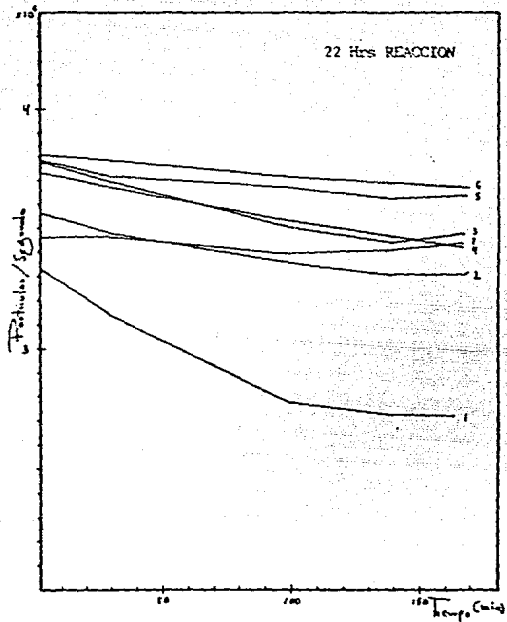
Gráfica 4 Decaimiento de partículas con el tiempo, para doce horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



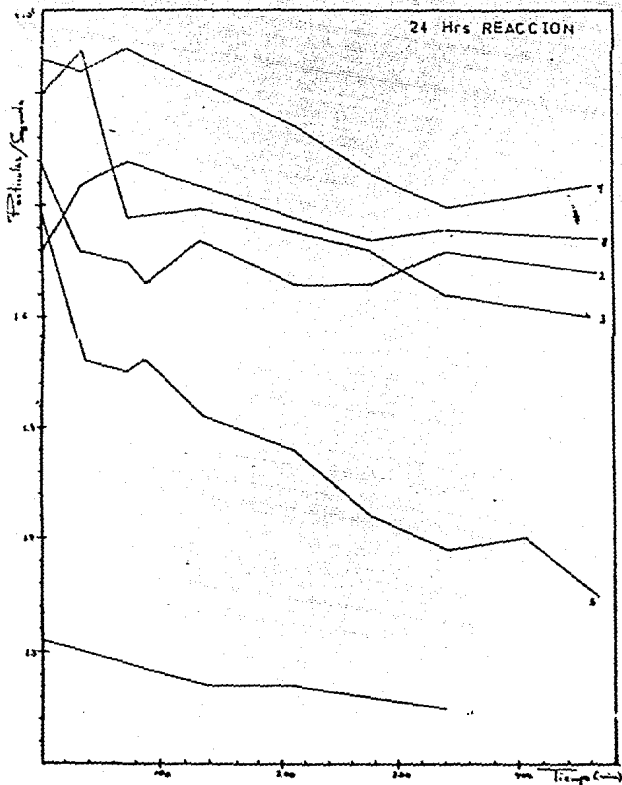
Gráfica 5 Decaimiento de partículas con el tiempo, para catorse horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



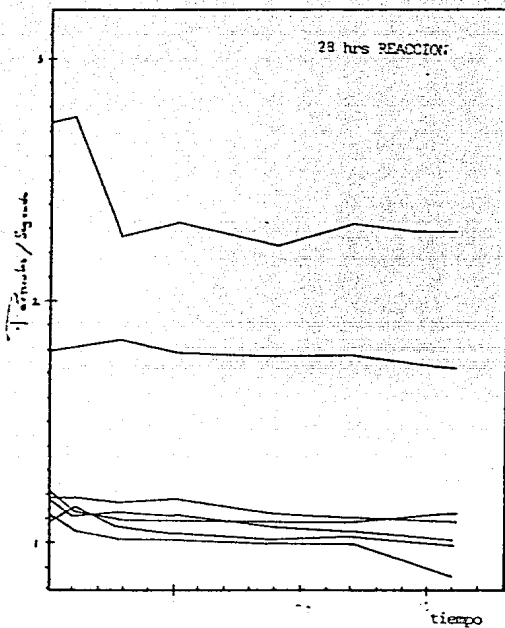
Gráfica 6 Decaimiento de partículas con el tiempo, para veinte horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



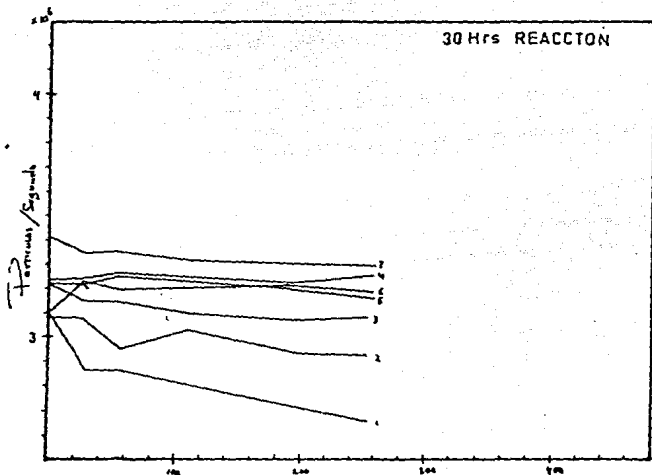
Gráfica 7 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 22 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



Gráfica 8 Decremento de partículas con el tiempo, para 24 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



Gráfica 9 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 28 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.

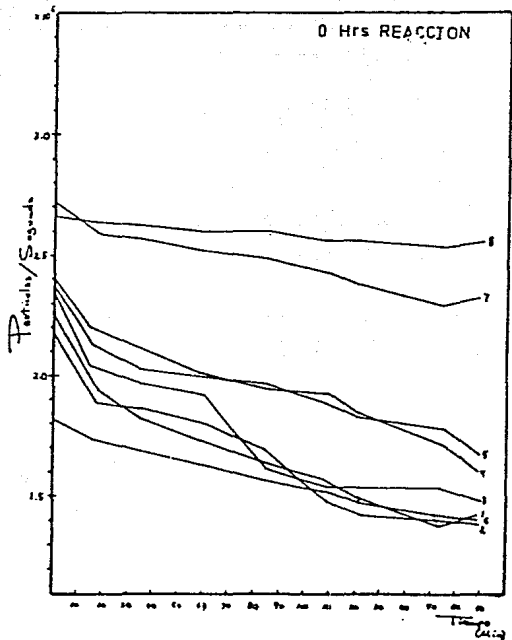


Gráfica 10 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 30 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.

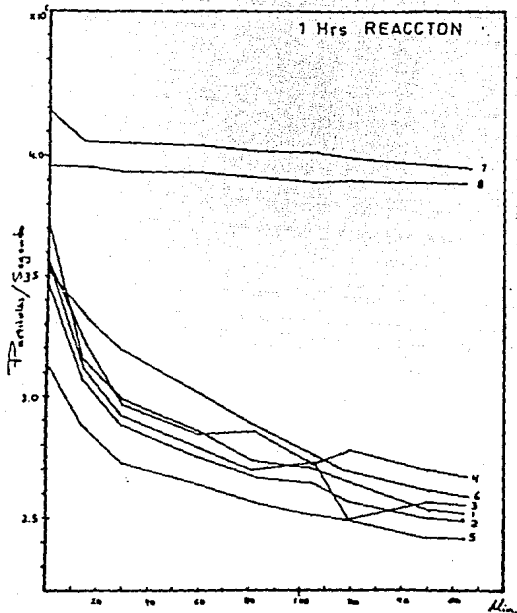
A N E X O 2

Gráficas del decaimiento de partículas a través del tiempo (medidas por dispersión de luz de rayo laser), contra el tiempo de reacción para la despolimerización del hule natural centrifugado. Las líneas muestran las diferentes concentraciones del cloruro de calcio usado, las cuales són :

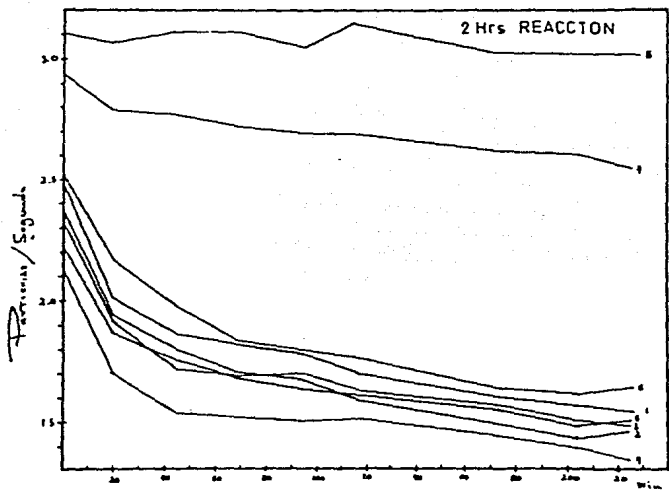
- 1.- 0.75 molar.
- 2.- 0.50 " .
- 3.- 0.25 " .
- 4.- 0.125 " .
- 5.- 0.062 " .
- 6.- 0.030 " .
- 7.- 0.010 " .



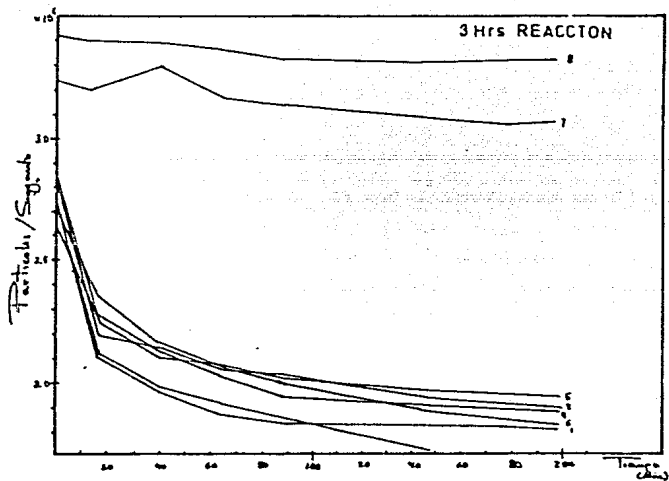
Gráfica 1 Decaimiento de partículas con el tiempo, para el inicio de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



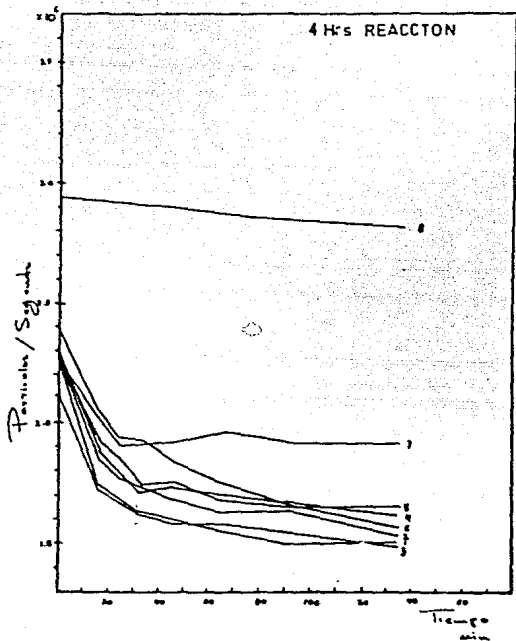
Gráfica 2 Decaimiento de partículas con el tiempo, para una hora de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



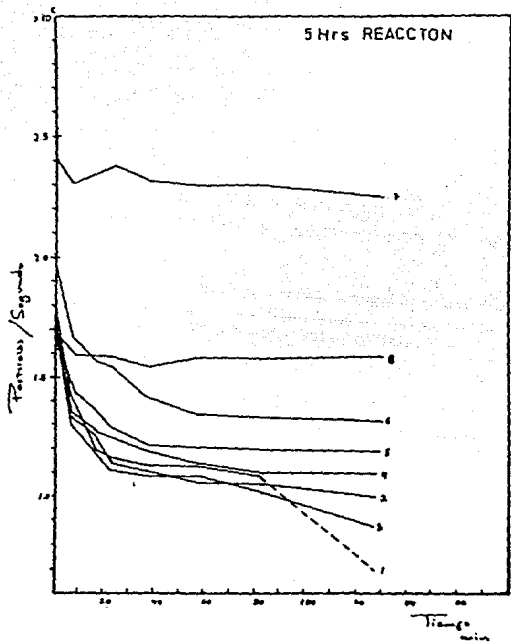
Gráfica 3 Decaimiento de partículas con el tiempo, para dos horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



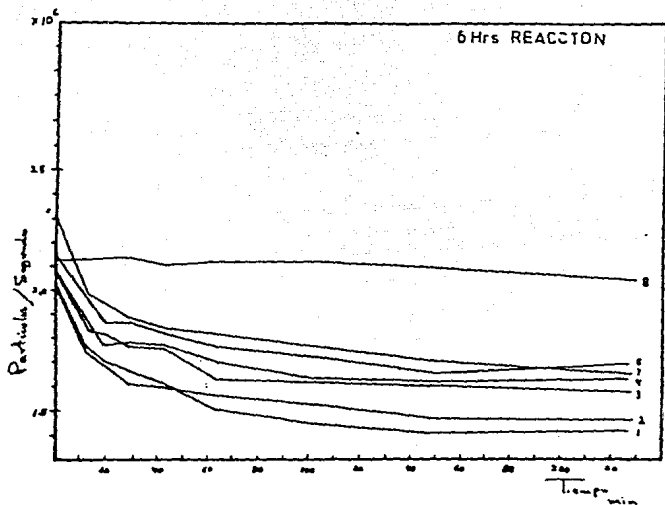
Gráfica 4 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 3 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



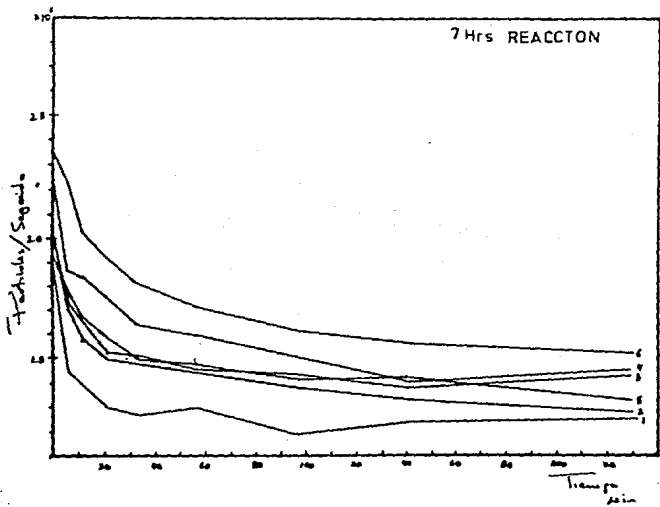
Gráfica 5 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 4 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



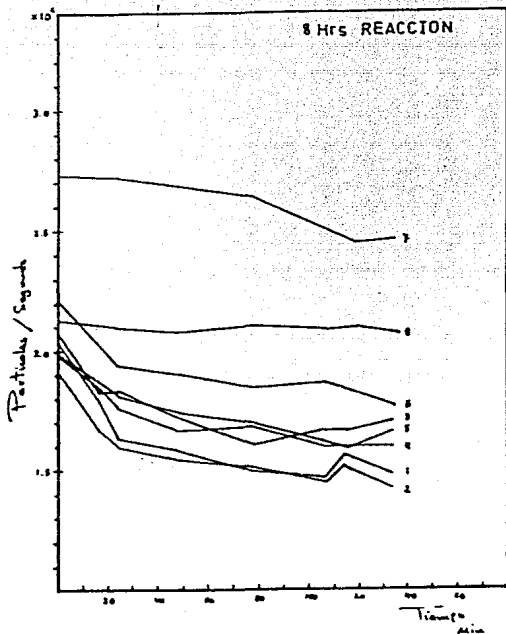
Gráfica 6 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 5 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



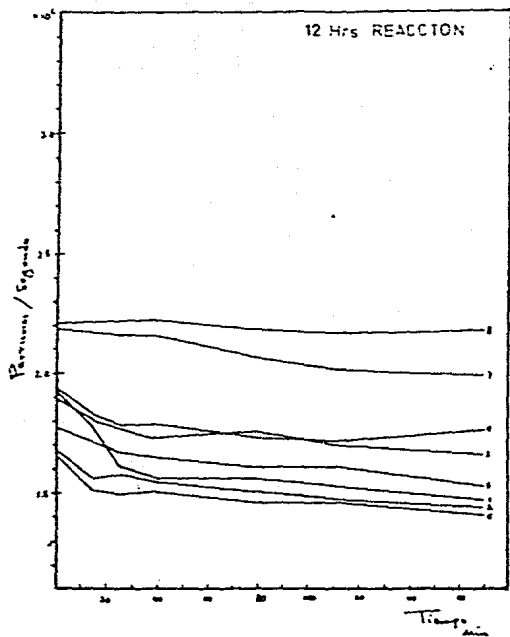
Gráfica 7 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 6 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



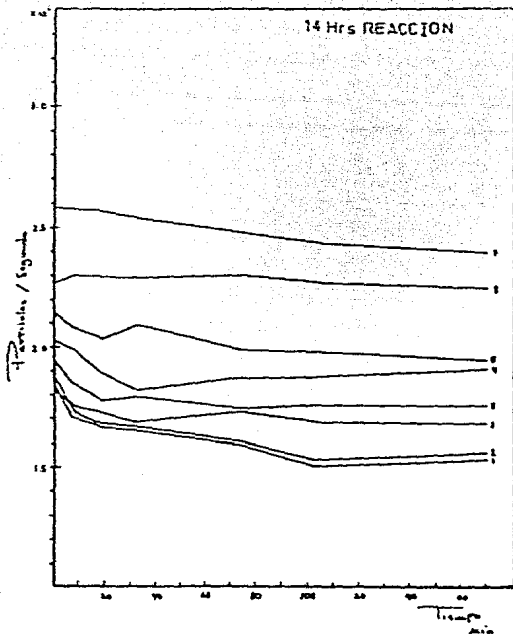
Gráfica 8 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 8 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



Gráfica 9 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 8 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



Gráfica 10 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 12 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.



Gráfica 11 Decaimiento de partículas con el tiempo, para 14 horas de la reacción de despolimerización del hule natural centrifugado.