

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS

QUIMICAS.

TECNICA DE FORMULACION Y CONTROL DE
ANALISIS DE COMPUESTOS DEL LATEX.

TESIS

QUE PARA SU EXAMEN PROFESIONAL DE

QUIMICO

PRESENTA EL PASANTE

JAVIER RINCON CAÑO.

MEXICO, D. F.

1948.

45



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.

DEDICO

MI

TRABAJO

AL SEÑOR :

Ing. Mario Sáenz Arroyo.

Sin cuya ayuda no hubiera sido posible realizar este trabajo.

A MIS MAESTROS ,

con respeto y agradecimiento.

A MI ESCUELA ,

como muestra de gratitud y cariño.

A MIS PADRES .

con todo mi cariño
y mi agradecimiento.

A MIS HERMANOS .

José, María Teresa,
Joaquín, Gertruda y
Rafael, con todo mi
gratitud y mi cariño.

A MIS AMIGOS .

con afecto y estimación.

S U M A R I O .

CAPITULO I.

Introducción.

CAPITULO II.

Latex crudo. Diferentes tipos. Propiedades generales.

CAPITULO III.

Generalidades sobre formulación.

CAPITULO IV.

Ejemplos de algunas fórmulas base.

CAPITULO V.

Estudio analítico de los compuestos del latex.

CAPITULO VI.

Conclusiones.

INDUSTRIAL

La industria del latex ha tenido un gran desarrollo en estos últimos años. Anteriormente se utilizaba el latex obtenido de ciertos árboles tropicales, para coagularlo y formar de él diferentes tipos de látex crudo, que llenaran las necesidades de las industrias naturales.

Sin embargo, en la actualidad se ha encontrado muy favorable el uso del latex crudo para la elaboración de ciertos artículos que se convierten por estar formados de una capa muy delgada de hule.

Los primeros artículos de hule que se conocieron, fueron fabricados por nativos de América del Sur. Surargíaa y tenían los métodos de el latex, dejándolos secar al aire. Estos artículos tenían utilidades muy limitadas, ya que no estaban vulcanizados y se volaban rasos y pegajosos a elevadas temperaturas. El uso comercial del latex se efectuó lentamente, debido principalmente a las grandes dificultades de transportarlo sin que se coagulara. Finalmente descubrió que se podía preservar con sustancias químicas, pero no más sino hasta setenta y dos años -- después de este descubrimiento, que se patentó la conservación con amoníaco. Hasta hace aproximadamente veinticinco años que el transporte, la estabilidad y el manejo del latex, tuvieron el éxito suficiente para permitir su explotación comercial. La industria huleera se basó en el estudio de sus propiedades y aplicaciones, logrando desarrollar muchos usos comerciales. La industria huleera y la textil lo aplican en el hilado de dife-

rentes fibras para mejorar la resistencia de cables a los diversos agentes físicos, como el calor, el agua, el frío, la fricción para el uso, etc..

El uso del látex, tanto natural como sintético, en forma de dispersión de hule en agua, se ha extendido rápidamente, no solo en la industria huleera, sino también en todas las demás industrias similares, que han encontrado en él una valiosa ayuda para mejorar la calidad de sus artículos.

No sería posible enumerar cada látex o dispersión especial debido a que se carece de literatura adecuada de las diversas patentes que se han experimentado. Sin embargo, en la producción comercial se pueden citar el látex natural, el látex GR-S, el neopreno y las dispersiones.

El látex natural es el de mayor demanda comercial, por su calidad y por las numerosas aplicaciones que se le pueden dar, ya que relativamente es de una vulcanización más rápida, debido a sus constituyentes naturales. Estos constituyentes le confieren al hule propiedades poco resistentes al agua, por lo que el látex natural que los contiene en regular cantidad, no es propio para la fabricación de artículos que deban ofrecer una gran resistencia al agua, como son las cubiertas de los cables submarinos y las capas aislantes de los cables eléctricos.

El GR-S es el látex sintético más usado en las industrias, aunque presenta propiedades de resistencia a la tensión, inferiores a las del natural y en la vulcanización requiere una cantidad doble de azufre que la usada para el natural. Se aplica satisfactoriamente en tapicería y combinado para impregnado de telas y algunos adhesi-

vos. Desde el punto de vista económico tiene la ventaja de ser el más barato.

El neopreno fué uno de los primeros sintéticos usados en producción comercial. Es una dispersión en agua del cloropreno polimerizado. El agua y los aceleradores no afectan al neopreno ni po 571, pero sin embargo se usa para impartirle propiedades especiales, como la resistencia al congelamiento y al aceite. Sus propiedades de resistencia a la tensión son intermedias entre el natural y el SBR. Es muy bastante en la fabricación de artículos de inmersión, adhesivos de zapatos, hule esponjado y chulado de diversos artículos.

Las dispersiones se hacen con hule natural, sintético o mezcla de ambos. El hule que se utiliza es el de desecho. El uso de ellas en el proceso de formulación es semejante al del natural, excepto que las cantidades de agentes vulcanizantes deben ajustarse de acuerdo con el tipo de hule dispersado.

III.- LATEX CRUDO. REPRESENTATIVOS TIPOS. PROPIEDADES GENERALES.

El latex es un líquido de apariencia lechosa, que puede variar desde el blanco opaco hasta el rosa pálido o gris brillante. Es una dispersión de globulitos de hule en una solución de proteínas, resinas, azúcares, sales de calcio y metales alcalino-térreos. No hay que confundirlo con la seris. Se conocen más de doscientos especies de plantas que lo producen. Tanto la calidad como la cantidad del latex, dependen no solo de la familia, sino también del lugar y clima donde se desarrolla la planta. Los árboles de los trópicos rinden sumoras cantidades de latex en las

zonas frías y secas.

El mayor consumo de hule proviene del "Eveo brasiliensis" - que crece en los trópicos. Hay cuatro géneros productores importantes: el Hevea brasiliensis de los trópicos, el Manihot glaberrima de las zonas que sobreviven al Amazonas y sus afluentes, el Castilla elástica de México y América Central y el Ficus elastica de Indo-China y las Indias Orientales Holandesas. El latex se obtiene por medio de cortes e incisiones en la corteza que llegan hasta los canales que lo contienen. En las grandes plantaciones experimentales se estudian sus enfermedades y los métodos de cultivo más productivos.

El latex tiene grandes cantidades de partículas de hule muy pequeñas y de diferentes tamaños. Lucas por medio de varias mediciones, demostró que el diámetro medio de las partículas es de 0.26 micrones, el mínimo de 2 y el máximo de 0.09 micrones - aproximadamente. Tampoco estableció que se puede calcular bastante exacto el número de partículas en el latex, si se conoce la densidad, forma y masa media en sus sólidos totales. Así calculó que en un gramo de latex de 40% de sólidos había 7.4×10^{12} partículas.

Los métodos de obtención del latex son diversos y variables, pero posiblemente el siguiente se pueda considerar como típico. Generalmente los cortes se efectúan cuando los árboles tienen de 5 a 10 años con un diámetro aproximado de 6 pulgadas. Es muy importante que el corte no sea muy profundo, ya que la gran mayoría de los vasos del latex están muy cercanos a la capa que transporta la savia y los alimentos del árbol; de modo que si -

el corte penetra en ella, se daña seriamente la vitalidad del mismo.

Las partículas de hule están rodeadas de un líquido de composición bastante complicada y variable en cada especie. Este líquido de composición química se conoce generalmente como suero.

V. Henri descubrió al número de partículas de hule en una muestra de látex de Hevea de 8.7% de concentración de sólidos y encontró 50 000 000 por cc.; de modo que para un latex normal de 35% corresponderían 200 000 000 de partículas por cc. La forma de la partícula fué descrita por J. H. Hunt como ovalada con algunas salientes en los extremos.

Diversos investigadores han observado que tanto la medida como la forma de las partículas son variables, según la edad y parte del árbol donde se encuentran. En un mismo árbol de Hevea se observaron de formas ovalada, de pera, casi esféricas y otras partículas con cola. G. Beadle y H. P. Stevens consideraron a las partículas de hule como gotas de aceite unidas, que en el momento en que se fusionan, adoptan formas de campana, de huevo y de pera, convirtiéndose al cabo de algún tiempo en esféricas.

Por medio del ultramicroscopio, del micromanipulador, de métodos fotográficos y cinematográficos, Freundlich y Heuser determinaron que las partículas de hule poseen una capa o concha de un material elástico. Su notable elasticidad e insolubilidad en agua y otros solventes, han demostrado que no son proteínas. En el banco de Fischer se considerablemente, llegando a alcanzar un diámetro tres o más veces mayor que el original. Al reventarse la capa, el contenido se comportó como un líquido homogéneo. Según experimentos efectuados con una aguja micromanipu-

ladora, parece que el tegumento de la caps es insoluble en benzona, pero muy permeable a él.

En el Manihot glaucifolia, otra especie diferente, H. Hart observó que las partículas de hule tenían formas de pequeñas varitas alargadas. Fraundtson y Hausen opinaron que estas varitas o bastoncitos de hule eran de un material homogéneo, bastante elástico y adhesivo, que al efectuarse la coagulación o evaporación se atraían mutuamente sin una orientación definida. Tan pronto como dichas partículas se fusionaban, formaban una masa homogénea que gradualmente solidificaba y tomaba las características del hule crudo.

Como propiedades generales, citará las físicas y las químicas.

Propiedades físicas. El latex se considera como un sistema complejo en el que el agua es el medio dispersante y las partículas de hule la fase dispersada. Hay que aclarar que el suero no es una simple solución, ya que las proteínas pueden estar disueltas en él como unidades.

No se ha llegado a un acuerdo respecto a que grupo de sistemas coloidal pertenece al latex; Borrowman lo clasificó en las emulsiones y Kirschel en las suspensiones. Las observaciones microscópicas efectuadas han demostrado que la partícula es de una consistencia muy viscosa que en varias ocasiones ofrece un aspecto líquido, por consiguiente, se ha clasificado entre las emulsiones y las suspensiones.

Al principio se consideró al latex como un coluido hidrófilo, pero más tarde se le colocó entre los hidrófobos e hidrófobos. Tomando en cuenta que el coágulo obtenido del latex es muy rico en agua y que corresponde a un gel resultante de un sol hidrófilo, es correcto clasificar al latex como hidrófilo. En el fenómeno -

de la coagulación, el papel principal lo juega la capa de adsorción que rodea a las partículas de hule y no las partículas propiamente dichas, que solo son capaces de retener una pequeña cantidad de agua. Según lo anterior, lo más correcto es considerar al latex como un sol hidrófilo protegido por proteínas.

Las partículas del latex fresco presentan un movimiento Browniano muy enérgico que puede ser paralizado por ciertos reactivos.

Henri trabajando con latex "Hevea" preservado y dializado, observó que cuando se le hacía pasar una corriente eléctrica, las partículas emigraban hacia el polo positivo, lo que le hizo llegar a la conclusión de que estaban cargadas negativamente.

De acuerdo con investigaciones de Heuser y Scholtz, el latex del "Hevea" está formado por un material de una superficie fuertemente activada, que hace disminuir la tensión superficial del solvente. El valor de la tensión superficial disminuye con el aumento de la dilución, hasta alcanzar el mínimo de $1/64$ de su concentración original; después aumenta, haciéndose más notoria cuando alcanza una concentración de 0.05%. En el preservado con amoníaco se ha observado una disminución de la tensión cuando aumenta la actividad superficial. Se descubrió en el suero una sustancia activa que permanecía después de la coagulación.

La gravedad específica del latex disminuye por su contenido de partículas de hule, pero aumenta con el material disuelto. Según O. de Weiss, la gravedad específica de la partícula de hule es de 0.914 y la del suero de 1.020.

Las determinaciones prácticas de la gravedad específica se lleven a cabo con el "Astromat" y se efectúan de una manera rápida

ca y bastante aproximada.

La viscosidad del latex no preservado y fresco ha sido estudiada varias veces. Como consecuencia a la formación de agregados y a las descomposiciones que se efectúan, estas determinaciones de viscosidad dan lugar a errores de observación más grandes que en las soluciones de hule en benceno.

Lo anterior es aplicable también al latex preservado amoniacalmente, aunque se obtienen resultados más aproximados. Su viscosidad es considerablemente menor que la del latex fresco.

Propiedades químicas. - La composición química del latex recién salido del árbol, es como sigue:

Agua.....	alrededor de	60%
Hule (hidrocarburo).....	" "	35%
Proteínas.....	" "	2%
Jabones, grasas, ácidos grasos, ésteres y esteroides.....	- - -	-
Materia inorgánica.....	alrededor de	0.4%
Enzimas, oxidasas, etc.....	- - -	-
Bacterias.....	- - -	-

Es obvio que desde el punto de vista práctico, el ingrediente más importante es el hule, que es un hidrocarburo no saturado de un peso molecular muy alto y que responde a la fórmula de $(C_5H_8)_x$.

Después del hidrocarburo las proteínas son las más importantes. Bishop ha demostrado que hay por lo menos tres clases de proteínas y que son la A, B y C. Aparentemente estas proteínas pertenecen a tres clases diferentes. La A es similar a las glutelinas cuyo tipo es la del trigo; el ácido acético la precipita y en la coagulación ácida del latex, probablemente se coagula con

el hule. La B según Bishop, pertenece a las globulinas, no precipita con los ácidos y en los procesos ácidos de coagulación, después de eliminar el hule precipitado, es probable que permanezca en el suero. Se cree que la C sea una albúmina.

No se tienen análisis muy completos de estas proteínas del latex, pero según sus composiciones establecidas, tienen mucha semejanza con las proteínas comunes. El conocimiento de sus propiedades físicas y químicas es muy importante, ya que se cree funcionan como estabilizadores del hidrocarburo coloidal inestable.

Whitby encontró en el extracto de acetona del hule, que las llamadas resinas, son una mezcla de alcoholes con los ácidos oléico, linoléico y esteárico. Es posible que en el latex fresco estén como ácidos libres o como ésteres, mientras en el preservado amoniacalmente, están como jabones de amonio. No es muy clara la función de estos jabones en el latex, pero por lo menos asisten aparentemente a las proteínas para estabilizar la suspensión del hidrocarburo.

Los trabajos de Bruson, Sobrell y Vogt sobre la extracción con acetona del crepé pálido, confirmaron las observaciones de Whitby, al aislar las sustancias que tenían la propiedad de disminuir la acción del oxígeno sobre el hule. El análisis de estas sustancias dió las fórmulas $C_{27}H_{42}O_3$ y $C_{20}H_{30}O$ con propiedades químicas diferentes de cualquier sustancia conocida. También aislaron otras tres sustancias: el octadecanol normal, -- una cetona de fórmula $C_{15}H_{24}O$ y un hidrocarburo $C_{15}H_{24}$.

También se encontraron ácidos y sustancias parecidas a -

ellos. El más importante es el quebrachitol o metilglucosita que se encuentra alrededor de él. Es muy soluble en el agua y cuando se agrega al látex por medio de un ácido, la mayor parte del quebrachitol queda en el suero. En el proceso de evaporación permanece todo en el hule y en algunos casos le puede impartir viscosidades imesecables. Los otros azúcares del látex están en muy pequeñas cantidades y probablemente sirven como alimento de las bacterias en la fermentación.

Las sales inorgánicas son también de importancia y se determinan en las cenizas de la película del látex calcinada. Los elementos más importantes son el potasio, sodio, magnesio, calcio, huellas de aluminio y hierro. La presencia de iones fosfato y carbonato en la película del látex, la hace más higroscópica. Los aminoácidos presentes, probablemente ayudan a la coagulación natural del látex.

III.- GENERALIDADES SOBRE FORMULACION.

En este capítulo me referiré en términos generales a la técnica de formulación de artículos formulados a base de látex.

Es bien sabido que el hule crudo, tal como se obtiene del látex, presenta propiedades de resistencia a la tensión muy inferiores a las del hule vulcanizado. La elasticidad que en términos sencillos, es la velocidad del hule para recobrar su forma original, cuando se estira y encoge, en el hule crudo es mucho menor que en el vulcanizado. Además la elasticidad del hule crudo es más sensible a la temperatura. A temperaturas altas se vuelve pegajoso y adhesivo y en las frías, vídrioso y quebradizo.

La resistencia a la tensión en la ruptura del crudo es aproximadamente 1.0 Kgs. por cm^2 , mientras que para el vulcanizado se encuentra entre 200 y 300 Kgs. por cm^2 .

El hule crudo es fácilmente atacado por los solventes como el benceno, gasolina, aceites minerales, tetracloruro de carbono, disulfuro de carbono, éter y productos similares. El vulcanizado, prácticamente casi no es afectado por ellos.

Por lo tanto, es necesario que es indispensable la vulcanización de los artículos fabricados a base de latex.

Además de los agentes necesarios para vulcanizar el hule, es conveniente el uso de diversos ingredientes que tienden a mejorar la calidad del artículo terminado, o bien a facilitar su proceso de elaboración.

En general, los ingredientes utilizados en todo compuesto para la fabricación de productos a base de latex, según su función o finalidad, se pueden dividir en 2 clases:

1).- Aquellos que tienden a facilitar el proceso de elaboración.

2).- Aquellos cuyo finalidad principal es la de mejorar las cualidades físicas del artículo terminado.

Entre los primeros se pueden citar los agentes dispersantes, los estabilizadores, los suavizantes y los agentes humectantes.

Como ejemplos de los segundos, están los agentes vulcanizantes, los aceleradores, los colorantes, los antioxidantes, las cargas y los desodorantes.

Mencionaré brevemente cada uno de ellos.

Agentes Dispersantes.— Cuando se agita en el agua un polvo insoluble, la cohesión superficial entre ellos actúa como una fuerza que mantiene unidas las partículas en agregados. La agi-

tación pueda romper temporalmente esos agregados, aumentando la fluidez de la pasta viscosa, como las fuerzas superficiales de las partículas suspendidas las ayudan a unir, haciendo otra vez viscosa la pasta. Esta función se conoce como "tixotropía". Así pues, la función de un agente dispersante es la de reducir la cohesión superficial entre las partículas de la sustancia dispersada, es decir disminuir la fuerza que favorece los reagregados. En otras palabras, dicho agente debe aumentar la repulsión entre las partículas dispersadas, cargándolas negativamente para que se repelan entre sí. Por esta razón también se las conoce con el nombre de "agentes papirantes".

Como ejemplos de agentes dispersantes se pueden citar los jabones y el aceite "Turkey Red."

Hay que hacer notar la gran ayuda que presta al agente dispersante Darvan, polvo fino de color blanco, que en solución en agua a un determinado por ciento sobre los sólidos de la dispersión vulcanizante, se agrega a ella. La función de este agente como su nombre lo indica, es la de separar o apartar más entre sí, las partículas finamente divididas de los aceleradores, antioxidantes, pigmentos colorantes y cargas, los que en ausencia del Darvan tienden a formar grupos o racimos, que en ocasiones ascienden a cientos de miles de partículas sólidas. Se comprenderá más fácilmente la utilidad de este dispersante, si se toma en consideración que la efectividad de una dispersión vulcanizante es directamente proporcional a la superficie total uniformemente dispersada en una mezcla. Las partículas del látex poseen cargas eléctricas negativas y las de casi todos los ingredientes que se agregan al látex pueden ser negativas o neutras, cuando están suspendidos en agua. Los Darvan

que son agentes que activan las superficies aniónicas, parece que incrementen las cargas negativas de las partículas, haciendo que estas se repelan con mayor intensidad. La efectividad de una dispersión depende con la finura de sus partículas, pero se cree que también aumenta la tendencia a formar aglomerados entre sí. Un tratamiento mecánico rompe temporalmente dichos aglomerados, pero al cesar esta acción mecánica discontinua, las fuerzas cohesivas naturales propias de cada partícula, hacen que se reaglomere, a menos que esté presente un agente dispersante. Los Darvan no son verdaderos agentes que mojen las superficies de los ingredientes, ya que materialmente no disminuyen la tensión superficial del agua. Sin embargo bajo determinadas condiciones especiales y con determinados ingredientes, sí ayudan a mojar su superficie. Son más importantes que los solcidos protectores, ya que estos no influyen en el grado de dispersión, sino que solamente afectan el grado de estabilidad de la suspensión cuando se agregan electrolitos, que en algunos casos causan la precipitación. Los Darvan son verdaderos agentes dispersantes de sólidos suspendidos en agua, porque rompen las aglomeraciones o agregados y hacen activar las partículas como entidades; además aumentan la fluidez de las suspensiones sin necesidad de agregar más agua. Esto desde el punto de vista industrial es de gran valor. En la actualidad gran número de industrias del látex hacen uso de él.

Estabilizadores.- La función de un estabilizador no debe estar limitada solamente para proteger la coagulación del látex cuando se le agregan los ingredientes, sino también como protector contra el efecto coagulante debido a la fricción mecánica y algunas veces

como protector de la acción. Las cantidades efectivas de un estabilizador no deben afectar la velocidad o calidad de una vulcanización con aceleradores orgánicos, el envejecimiento del hule, su apariencia, color, transparencia y propiedades mecánicas. Los estabilizadores propiamente dichos, conservan las propiedades de "mojar", disminuyendo la tensión superficial entre el latex y las fibras textiles. Banbury y Chamberlaine recomiendan el uso de ácidos alquil-sulfónicos de pesos moleculares altos. Deben ser eliminados los que disminuyen bastante la tensión superficial ya que forman masas espumosas que ocultan numerosas burbujas de aire. Según experimentos efectuados se llegó a la conclusión que era más efectivo agregar una parte del estabilizador al latex y otra a los ingredientes. Se pueden citar los siguientes estabilizadores: caseína, aceite de pino, caseinato de sodio, jabón, resinas, saponina, gluten, cola, almidón, agar-agar, albuinatos, almidón acetilado, suero del latex de la guta-percha.

No debe pasarse por alto la inestabilidad del latex por la agitación mecánica, ya que una agitación violenta y prolongada, que algunas veces se presenta durante el proceso, coagula el latex a pesar de la presencia de estabilizadores. Para evitar esta coagulación se hace uso de los coloides protectores. Estas substancias poseen moléculas grandes y afines por el agua, es la que no tienen tendencia a coagular. En el latex, las moléculas de hule las adsorben formando una zona "adsorbida" en todo su alrededor, que las previene de atraerse mutuamente y producir su coagulación. El coloide más usado y tal vez el que protege mejor es la caseína, que se agrega en forma de solución acuosa. Los coloides protectores ayudan a estabilizar las dispersiones, ya que son adsorbidos en la superficie de las partículas, formando una capa protectora fuerte-

mente hidratada. Se pueden usar además de la caseína, la cola, goma Karaya, goma gaudin, goma de dragante, alginato de sodio y caseína coloidal sincañal la caseína.

Surfactantes. Los más usados como se nombre lo indica, que aumentan la adhesión del latex, disminuyendo su viscosidad natural. Entre los agentes surfactantes más comunes que se emplean, están los aceites minerales más ligeros, la parafina líquida, la caseína parafina y el ácido esteárico.

Agentes humectantes. Generalmente son sustancias orgánicas que se agregan para disminuir la tensión superficial de las mezclas para impregnar fibras, tela y papel. La baja tensión superficial aumenta la penetración del latex para entrar y penetrar en las fibras textiles de los teleros. Hay un gran número de agentes humectantes, entre los cuales se pueden citar sales sulfónicas de alquil-amonio, la sosa "Sulfolin" y algunos jabones sintéticos.

De hay que observar que la tensión superficial del latex es bastante baja y que al agregar el agente humectante, la disminución de ella debe ser muy pequeña en compensación con la obtenida en el agua. De hecho, algunos de ellos, aun ya producen ningún efecto. También hay que seleccionarlos, ya que algunos de ellos pueden hacer más espesa y aún coagular la mezcla.

Entre la segunda clase de ingredientes, o sea aquellos cuya finalidad es la de mejorar las propiedades físicas del artículo terminado, citaré los siguientes.

Agentes reticulantes. Para reticulizar las mezclas de latex, es indispensable el calcio, aceleradores y un activador como el ácido de vinagre.

El agente vulcanizante más usado es el azufre de partículas pequeñas que se dispersa en una solución acuosa de coloides protectores en un molino de bolas. Las partículas del azufre coloidal tienen cargas negativas, por consiguiente no es necesario tomar precauciones cuando se agrega al latex, excepto que la agitación debe ser lenta. Cuando se sedimentan pequeñas porciones de azufre se agrega bentonita.

Nordlander aconseja como agente vulcanizante una mezcla de azufre amorfo con selenio o telurio. El proceso Ellis dispersa en un molino de piedras el azufre con bentonita y agua, y en caso necesario un coluido protector como un jabón o un aceite sulfonado. Existen otros procesos que introducen el azufre en forma de sulfuros, polisulfuros, dióxido de azufre y ácido sulfhídrico. Se producen suspensiones coloidales alcalinas con agentes dispersantes y coloides protectores en caso necesario.

Como activador de la vulcanización se usa el óxido de zinc y en productos de alta calidad, es de gran importancia su grado de dispersión, particularmente en los artículos transparentes. El óxido de zinc se puede dispersar en agua con una solución amoniacal de caseína y oleato de amonio.

Se ha recomendado también como activador el carbonato de zinc dispersado y controlado en forma muy fina. Se puede usar en mayores cantidades que el óxido de zinc, sin afectar la transparencia de la película.

Aceleradores.— Se agregan al latex de acuerdo con la técnica empleada para los otros ingredientes. Como en la actualidad existen una gran cantidad de aceleradores orgánicos que contig

Los productos solubles en agua, es indispensable seleccionarlos con el fin de que cuando se agreguen al latex no provoquen su coagulación. Algunos son activadores efectivos. Se pueden usar también otros aceleradores ya que las seccas de latex no requieren un tratamiento químico posterior que pudiera elevar su temperatura. Aléjese también una prevulcanización, que desde el punto de vista técnico es una ventaja para determinados artículos.

Varios investigadores recomiendan como aceleradores las sales orgánicas de amonio del ácido dióxido-ditiocarbónico, el nitrato-benzotiazol y otros otros aceleradores de sales de zinc, que ahorran el uso del óxido de zinc como activador. Estos son el dialquil-ditiocarbomato de zinc, el alquil-antato de zinc y otros.

Los diversos usos industriales del latex, demandan tanto aceleradores solubles en agua, como insolubles. Los insolubles se utilizan cuando el latex está muy diluido o cuando el coágulo - antes de su primer secado, se dispersa íntimamente con el agua, - como sucede en la preparación del crupé vulcanizado.

La ventaja de los aceleradores solubles reside indudablemente en la facilidad de mezclarse al latex, eliminando la operación de dispersarlos.

Tanto los solubles como los insolubles se clasifican según la temperatura y velocidad de acción.

Hay que tener en consideración la propiedad de varios aceleradores, que aumentan el espesor de las películas de latex. Según varias observaciones, es muy probable que el amoniaco del -

latex preservado favorezca este fenómeno, que en muchos casos es indeseable.

Otra propiedad de algunos aceleradores es que influyen notablemente en la autovulcanización de las mezclas, que según el trabajo a que se someten, pueden ser benéficas o indeseables.

Los aceleradores de acción rápida más importantes son sales del ácido ditiocarbámico o del péntico. Se ha limitado su uso en la tecnología del hule, debido a su alta velocidad de vulcanización a temperaturas relativamente bajas.

Entre los más importantes se pueden citar el pentametilenditiocarbamato de piperidina, el dietil-ditiocarbamato de dietil-amonio, el dietil-ditiocarbamato de zinc, el dietil-ditiocarbamato de sodio, el isopropil-antato de sodio y la difenilguanidina.

Colorantes.-- Es muy necesario hacer una selección cuidadosa de estas sustancias, ya que se recomienda mucho no usar productos que contengan cobre o niquel, porque aún en cantidades muy pequeñas, afectan considerablemente el envejecimiento del hule. El cromo afecta también esta propiedad. El uso de los aceites ha sido eliminado por favorecer la oxidación del hule. Por tal motivo los pigmentos orgánicos (excepto los que imparten los colores blanco y negro) deben estar sujetos a una selección meticolosa. Debido a ello, los técnicos han buscado a pigmentos orgánicos que presenten mejores perspectivas, pero que también por su constitución molecular, la influencia de la luz solar, la presencia del azufre, el tratamiento con ácidos, álcalis, alcohol y sulfuro de carbono, pueden afectar las propie-

dedas finales del producto.

Para que un pigmento obtenga un rendimiento superior, debe es-
recer de cualquier tipo de coagulante, es decir que no libere
iones que produzcan una coagulación y que no justifique o ausente
el espesor de las películas. Es importante que no sea volátil a
una temperatura de 150°C, y que se afecte a esta temperatura por
la presencia de vulcanizantes. No debe influir en el envejeci-
miento ni ser afectado por él mismo. No debe afectarse por -
los ácidos fuertes, ácidos orgánicos y alcohol. Además, desde
el punto de vista económico debe tener un alto poder cubriente.

Hay tres clases de pigmentos orgánicos: los insolubles en -
agua, los solubles en ella y los solubles en solventes de hule.

Citaré algunos colorantes usados: el índigo, el nftaleno-an-
ranja G8 (pasta de barillo), phtalocianina verde G3, nftaleno verde -
oscuro G5, Azul Victoria, azul Azul Victoria y Roxolino verde
6349.

Los principales proveedores para introducir los pigmentos al la-
tex son los de Togo, Sigmund, Berlin, Imperial Chemical In-
dustries Limited, Leverett Corporation, Johnson y Dunlop Rubber
Co.

En cualquier proceso, los pigmentos tienen que estabilizarse
con coloides protectores como la goma arábiga, caseína, cola, -
almidón, etc.

Antioxidantes.- Son sustancias que ofrecen resistencia a la
oxidación y además imparten buenas propiedades contra el enveje-
cimiento.

Hay que tener en consideración los factores que influyen ad-
versamente en el envejecimiento porque ocasionan deterioros a -

los artículos al cabo de algún tiempo. Estos factores son:

- a).- Elección inadecuada de los ingredientes o presencia de impurezas dañinas como el cobre.
- b).- Una vulcanización incorrecta.
- c).- Origen atmosférico.
- d).- Ozono (de los motores o plantas eléctricas).
- e).- Calor.
- f).- Luz solar.
- g).- Una tracción continua y fatiga mecánica.

A excepción hecha del ozono, en la actualidad existen diversos antioxidantes que prolongan la resistencia del hule contra los factores citados anteriormente.

La mayor parte de los antioxidantes son de naturaleza rosina y deben tener una línea de malla de 200. Al seleccionarlos hay que tomar en consideración el efecto que producen en la vulcanización, así como también las manchas que puedan ocasionar - al hule en condiciones ordinarias o bajo el efecto de la luz solar.

Cargas. - Para introducir estas sustancias al latex, es necesario que no lo coagulen, cuando se agregan directamente, o en caso de efectuar dicha coagulación hay que incorporarlas en forma de dispersiones acuosas adecuadas.

Las cargas más generales son: el "China Clay" blanco, óxido de magnesio, litopón, blanco fino, óxido de titanio, negro de gas y carbonato de zinc. Algunas de ellas obran a la vez como - activadores y pigmentos.

Se pueden agregar en forma de suspensiones con coloides pro-

tectores, en dispersiones acuosas alcalinas con otros ingredientes adecuados para evitar la coagulación.

Desodorantes.- El olor de los artículos de hule, en algunos casos es indeseable, como es el caso de los fabricados para alimentos. De acuerdo con investigaciones, se llegó a la conclusión de que el olor se debía principalmente a reacciones que se efectuaban entre las proteínas del hule y el azufre, durante la vulcanización. Se han obtenido resultados satisfactorios, eliminando el contenido de nitrógeno por centrifugación o crematización.

En vista de que la formulación está íntimamente ligada con el proceso, es decir el equipo, técnica y problemas que presentan los ingredientes al ser agregados al latex, haré una breve explicación de él.

Las operaciones generales más importantes que se efectúan en un proceso son las siguientes:

Mezcla.- El mezclado con el latex de los diversos ingredientes dispersados, se efectúa en tanques mezcladores que pueden tener dos aberturas, una para cargar y la otra para descargar.

Coagulado.- La precipitación de la película de latex se lleva a cabo de diversas maneras. La operación de inmersión usa los moldes con el material crudo en un tanque abierto con un agitador. El material se debe arreglar de tal modo que se pueda manejar manual o automáticamente.

La saturación y el inmersado se efectúan por medio de un tanque que contiene el baño de latex y un rodillo que regula el exceso de material saturado, para controlar el contenido de hule en la tela.

Hay otras operaciones que utilizan diferentes aparatos, según sean las propiedades deseadas del artículo.

Vulcanización.- Los aparatos en que se efectúa la vulcanización pueden ser a base de calor seco o a base de vapor abierto. Los artículos laminados como las hojas que se usan en los respaldos de asientos y otras industrias similares, son vulcanizadas en cuartos adecuados, donde circula aire caliente seco a la temperatura especificada para su vulcanización. Los artículos pequeños, que generalmente se coagulan por inmersión, se suspenden de perchas y se vulcanizan en hornos de aire caliente; en algunas industrias se hace uso de techos de vapor abierto y de agua caliente.

Moldeo.- Por moldeo se debe entender la operación que se ocupa de dar la forma final al artículo sin vulcanizar.

Hay diversos métodos prácticos de moldeo, pero los más interesantes son:

Inmersión.- Probablemente este método sea el más simple. Consiste en sumergir alternadamente un molde no poroso en la mezcla preparada de latex y secar la capa depositada. En la actualidad, los artículos moldeados de esta manera, compiten ventajosamente con los preparados por medio de inmersiones en cementos de hule. Los principales artículos que se moldean por inmersión son los protectores para dedos, artículos de farmacia, balones aerostáticos, guantes para cirujanos y electricistas. Durante los últimos años se ha investigado bastante sobre el espesor de la capa de hule obtenida en el baño, para eliminar el mayor nú-

mero posible de ellos o disminuir el tiempo entre un baño y otro. Las sugerencias que se han hecho sobre lo anterior, se basan fundamentalmente en la concentración, gravedad específica y coagulación subsecuente a la amoníaco. Postelozza ha hecho uso de mordientes sensibles al calor, agregándole soluciones salinas de acetato de trióxido de arsénico. Al sumergir la muestra sensible, el latex adyacente se calienta y coagula. Chapman, Murray, Fouldes y Parlett sugirieron un proceso similar que emplea el persulfato de amonio con o sin agentes sensibles como el sulfocloruro de sodio.

Depósito.- Por lo general la deposición del latex en moldes porosos, es bastante difícil, debido a que el material depositado pugna de obstruir los poros e forma capas indeseables sobre la superficie. Esta dificultad se puede resolver aumentando el tamaño efectivo de las partículas por medio de sustancias que proveen los agregados como el fenol, el fosfato trisódico, soluciones reguladoras de fogatas, ácido bórico y algunas almidones.

Electrodeposición.- Es bastante conocido el proceso electroquímico que deposita el latex sobre el ánodo. Se han sugerido varias modificaciones, que desde el punto de vista técnico son interesantes. Consisten en la deposición catódica, deposición por corriente alterna y deposición por corriente continua. Se logró la deposición catódica cambiando la carga de las partículas del latex por medio del ácido acético y el formaldehído en combinación con sales protectoras; otra patente ha empleado el nitrato de torio. El proceso de corriente alterna es por lo común se usan electrodos de materiales diferentes como carbón y aluminio. En el de corriente con

tinza se agrega el cloruro de sodio al latex para evitar su coagulación y se emplean electrodos de zinc y de carbón.

Gelificación y moldeo. Se han llevado a cabo investigaciones como pasos preliminares para la fabricación de artículos porosos. Además del moldeo en una estufa de los procesos por difusión, imersión y pulverización. Por medio de la gelificación se varía la consistencia del latex haciendo más fácil el acabado del artículo. Como agentes gelificantes se han usado el formaldehído (solo o mezclado con formal o ácido fórmico), ácido sulfúrico, silicofluoruro de sodio, alumbre, sulfato de amonio, cloruro de calcio, gelatina, agar-agar, leucoglobina, extracto de colágeno, otras proteínas y sustancias albuminoides.

En la actualidad se está dando preferencia a los gelificantes que actúan a temperaturas algo elevadas y que casi o ningún efecto tienen a la ambiente. Así pues, pequeñas cantidades de ciertas sustancias como las sales de metales di y trivalentes aumentarán ligeramente la densidad del latex en frío, pero al elevar la temperatura, aumentarían otra vez la densidad del latex y provocarán su coagulación. Se ha usado ventajosamente para la producción de artículos esponjados, un gelificante preliminar. En un procedimiento inglés, se agregan al latex condensado o espeso, un agente espumante como el jabón y un gelificante como el silicofluoruro de sodio, se mezclan con un agitador mecánico, se filtra y vulcaniza la mezcla en el molde. Estos artículos se emplean en tapicerías para automóviles y sillas.

Extrusión. La producción de recubiertos para llantas por medio de la expulsión de la mezcla de latex preparada, a través de un baño deshidratante o coagulante, ofrece posibilidades que hasta hoy en día han comenzado a explotarse. De acuerdo con la patente

de Murphy y Twiss, el latex preparado es sumergido por gravedad y se hace pasar por un orificio inferior a la superficie del baño, que en un caso típico puede contener resaca de caucho y cloruro de sodio.

Deficiencias.-Basado en la construcción de los aparatos utilizados, a la pérdida de cantidad de la película ya seca y a la falta de uniformidad en el secado, este proceso se limita exclusivamente, a aquellos objetos que por sus formas tan complicadas, presentan posiciones que para los otros métodos es muy difícil cubrir. A pesar de que los moldes tienen suficientes ingredientes sólidos, los artículos cubiertos presentan una baja resistencia a la tensión en la superficie. Estas propiedades se han logrado mejorar bastante, reduciendo la cantidad de los vulcanizantes, ya que probablemente la baja resistencia a la tensión sea por la mala dispersión de los ingredientes en los globos de hule, que al sustituirse en el molino se mezclan y se mezclan mejor con dichos ingredientes.

Impregnados.- Fue una de las primeras aplicaciones para aplicar el latex a los cables. Se ha demostrado por varias investigaciones que la simple impregnación de la tela en el latex no rinde una verdadera impregnación de sílo. Gibson y Navarothelos usaron una máquina española de la "United States Rubber Co." para impregnar y demostraron que la elasticidad de la cuerda era muy superior a la de la cuerda de tratado. Se ha investigado para mejorar el impregnado por medio de presión o del vacío.

Los principales problemas que se presentan en un proceso, son los siguientes:

Preparación.- No son dificultades que prácticamente pueden ser evitadas, sin embargo, la mayor parte de las desperdicio

nes precipitaría una pequeña cantidad. Esta pequeña precipitación no afecta, ya que el sedimento no se endurece ni se pega. La tendencia a la precipitación puede disminuirse por medio de:

a).- Al agente dispersante Euxera que rompe los agregados o conglomerados de partículas que precipitan más rápidamente.

b).- Aumentando el tiempo de molida, ya que mientras más chica es la partícula, mejor se le resquebraja y precipitará.

c).- Incrementando la concentración de la dispersión. Una parte viscosa conserva mejor el material dispersado en suspensión que una parte delgada. Aunque hay que evitar una alta concentración, debido a la dificultad de sacar o tirar fácilmente del molino de bolas.

d).- La adición de un colóide protector como la caseína. Esto aumenta la viscosidad de la mezcla y evita los agregados de partículas.

e).- Elevando el pH entre 10 y 12 por medio de una sustancia alcalina como la sosa cáustica. Se retarda la precipitación y se reduce la tendencia del sedimento a pegarse.

Espuma.— Es causada por la dispersión que oculta el aire durante la molida. Un buen remedio para eliminar la espuma es parar el molino por unos 5 horas o más, lo que permite el escape del aire oculto en la dispersión. Hay también agentes antiespumantes como el Haco No. 0 y No. 10, pero que deben usarse con precaución, ya que en cantidades excesivas pueden coagular la mezcla.

Densidad.— Se cree que lo viscoso de una mezcla se deba a que alguno de los ingredientes dispersados, cuando la dispersión está en reposo, assume una estructura semejante a la de un gel.

Por medio de la agitación esta estructura se rompe y la dispersión se vuelve otra vez líquida. La adición de caseína evita frecuentemente lo pesado de la dispersión.

Floculación.- Se presenta cuando el pH disminuye abajo de 7. Se puede demostrar agregando del agua contenido de un ácido débil a una buena dispersión de látex. Esta floculará y precipitará más rápido. Entónces, para evitar floculación se conserva la solución alcalina, agregando poco sodio.

IV.- FÓRMULAS DE LÁTEXES CON MOLAS BASE.

El propósito de este estudio es demostrar los cambios en la resistencia a la tensión, cuando se hacen variar los tiempos de vulcanización, así como también cuando se agregan una carga y un acelerador con su respectivo agente vulcanizante, que en este caso fué el azufre.

Las fórmulas usadas que consideré fueron cuatro:

	A	B	C	D
hule (látex de 60%)	100	100	100	100
óxido de zinc	"	2	2	2
azufre	"	1	1	1
butyl zincate	"	"	1	"
ethyl zincate	"	"	"	1

Haciendo uso de un aparato "Scott Test" les determiné las propiedades físicas de módulo de elasticidad a 500%, resistencia a la tensión en la ruptura y elongación en %.

Quiero acelerar el mejoramiento de estas tres propiedades físicas.

Módulo de elasticidad.- es la fuerza aplicada en Kga/cm² a un determinado estiramiento de la tira de hule (cortada con un molde especial y de tamaño standard). Los módulos que se determinan generalmente son a 100% y a 500% sobre la longitud de la tira de hule original.

Resistencia a la tensión en la ruptura.- Es la fuerza aplicada en Kgs/cm² en el instante que se rompe la tira de hule.

Elongación en %.- Es el estiramiento en por ciento relativo a la longitud inicial de la tira en el momento de su ruptura.

Vulcanizando las citadas fórmulas A, B, C, y D en aire caliente a 94°C, obtuve los siguientes resultados en Kgs./cm²:

Minutos.	A			B			C			D		
	M	R	E	M	R	E	M	R	E	M	R	E
5	1.9	93	900	11.2	81	850	7.7	121	950	33.5	199	1100
10	4	117	1000	9.5	93	900	8.8	188	950	-	-	-
15	5.7	115	950	9.6	102	900	15	236	1000	34.3	280	1000
20	6.6	125	900	8.7	104	920	14.1	271	1000	-	-	-
30	8.9	127	950	9.1	108	900	17.2	268	950	37	307	900
60	7.2	119	1000	10.5	71	800	13.6	280	1000	35	350	850

El significado de las letras es el siguiente:

M.- Módulo de elasticidad a 500%.

R.- Resistencia a la tensión en la ruptura.

E.- Elongación en %.

La molienda de los ingredientes la efectué en un mortero, teniendo especial cuidado con el azufre que tenía la partícula de mayor tamaño y por consiguiente la más difícil de dispersar. - La dispersión vulcanizante la hice con un agitador eléctrico durante 8 horas como mínimo. La agitación de la dispersión vulcanizante con el latex, durante 2 horas y lo más lento posible, - ya que una agitación violenta podría haber causado la coagulación de la masa.

El cálculo del módulo de elasticidad y el de la resistencia a la tensión en la ruptura se efectúa de la siguiente manera:

Para hacer más fácil su comprensión, voy a considerar un ejemplo práctico.

La vulcanización de 5 minutos de la tira en la fórmula A, - dió los siguientes resultados:

Grueso.- 0.039" = 0.99 mm.

Factor.- 102.5

Estiramiento a 500% en el "Scott".- 0.53

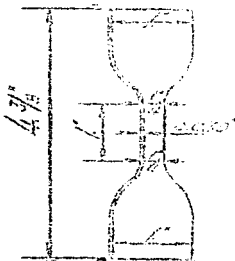
Módulo de elasticidad a 500%.- 102.5 x 0.53 = 55 lbs/pulg² = 3.9 Kgs./cm²

Estiramiento en la ruptura según el "Scott".- 13.02

Resistencia a la tensión en la ruptura.- 102.5 x 13.02 = 1335 lbs/pulg² = 93 Kgs./cm².

Elongación en %.- 10 pulgadas = 25.4 cms. = 900%

Los factores que se consideran para efectuar los cálculos son diferentes para cada espesor. Se señala la longitud de una pulgada en la sección de la tira que tiene 1/4 de pulgada de ancho y se considera el mínimo espesor de toda esta longitud, ya que en ese punto más delgado, será donde se rompa la tira. Estos factores están calculados para tiras de tamaño estándar de 1/4 de pulgada de ancho. Por medio de un esquema se comprenderán mejor los cálculos.



De acuerdo con la fórmula de la presión:

$$P = \frac{F}{S}$$

$$P = \frac{\text{lbs. fuerza}}{\text{sup. pulg.}^2}$$

$$\text{Factor} = \frac{1}{\text{sup. pulg.}^2}$$

$$\text{Factor} = \frac{1}{1/4^2 \times 0.039} = \frac{4}{0.039}$$

$$\text{Factor} = 102.5$$

Entonces las lecturas que se toman directamente en la máquina "Scott" son libras fuerza por superficie transversal de la tira que se está probando.

Los ingredientes de las fórmulas B, C y D, fueron:

	Fórmula B	Fórmula C	Fórmula D
	seca.		húmedo.
Oxido de zinc.	2.000		2.000
Azufre.	1.000		1.000
Darvan No.1	0.120		0.120
Cascina (sol. 15%)	0.090		0.600
Sosa cáustica (25%)	0.100		0.400
Agua.	2.630		1.880
	<u>6.000</u>		<u>6.000</u>

Fórmula C		
	Seco	Húmedo.
Oxido de Zinc	2.000	2.000
Azufre	1.000	1.000
Butyl Zimate	1.000	1.000
Darven No. 1	0.160	0.160
Caseína (15%)	0.120	0.800
Sosa cáustica (25%)	0.100	0.400
Agua.	<u>3.620</u>	<u>2.640</u>
	8.000	8.000

Fórmula D		
	Seco	Húmedo.
Oxido de Zinc	2.000	2.000
Azufre	1.000	1.000
Ethyl Zimate	1.000	1.000
Darven No. 1	0.160	0.160
Caseína (15%)	0.120	0.800
Sosa cáustica (25%)	0.100	0.400
Agua	<u>3.620</u>	<u>2.640</u>
	8.000	8.000

El Darven No. 1 se calcula sobre un 4% de los sólidos (cargas, vulcanizantes y aceleradores). La caseína es 3% y la sosa cáustica entre un 25 y un 40, según el pH de la dispersión. El agua según la diferencia de los sólidos menos el Darven, la caseína y la sosa cáustica, es decir por ejemplo en la fórmula D:

$$(2.000 + 1.000 + 1.000) + (0.160 + 0.120 + 0.100) = 3.620$$

El agua que se usó fue descalcada, ya que el agua de la llave podría contener impurezas o iones Ca^{++} o Mg^{++} que precipitarían el latex.

La fórmula C no se mencionó porque lleva solamente el Latex. Para uniformizarlo fue necesario agitarlo lentamente antes de usarlo. Los cálculos fueron:

Fórmula A	Seco	Húmedo.
Hule (60% sólidos)	200	167

Las cantidades especificadas en cada uno de los ingredientes

de todas las fórmulas se multiplicaron por un número adecuado a la cantidad total de cada disolución que se usó.

Antes de agregar la disolución vulcanizante al latex, se elevó el pH de éste entre 11 y 12, con solución de sosa cáustica - al 25%.

Al disiparse los incrementos en el latex se formaron numerosas burbujas de aire ocultas durante la agitación. Para reducir al mínimo el número de ellas, fué necesario dejar reposar la mezcla 24 horas y recoger las que quedaban con un agitador de vidrio, ya que podían afectar a la resistencia a la tensión en la ruptura.

Es indispensable tener durante un mínimo de 24 horas a 40°C. cada mezcla, antes de vulcanizarla, para eliminar toda el agua de ella, ya que no la soporta, a la temperatura de 94°C especificada para vulcanizarla, se hincha y revienta la película para dar salida a los vapores de agua y sustancias volátiles.

La vulcanización se llevó a cabo en una estufa de aire caliente a la temperatura constante de 94°C. y usando cajas Petri como moldes.

Haciendo un estudio de las pruebas prácticas que llevé a cabo, concluyo que la vulcanización acelerada mejoró notablemente las propiedades de resistencia a la tensión, lo que viene a corroborar los conocimientos expresados al principio del capítulo de la formulación de que todas las artículos hechos a base de latex, deben vulcanizarse.

V.- EXPERIMENTACION DE LOS COMPUESTOS DE LATEX.

Sólidos totales: En una caja Petri cubierta, terada y de tamaño adecuado se colocó cuidadosamente, alrededor de 2.5 g. de latex

teniendo cuidado de repartirle uniformemente en todo el fondo de la caja. Se destapa y se seca en aire caliente a 70°C durante 16 horas. Para acelerar la descomposición se puede secar a 105°C de 1 a 1 1/2 horas. La película de latex se vuelve totalmente transparente es una muestra suficiente de un secado completo. Se tapa y archiva en su empaquetado y se pesa.

El por ciento de sólidos totales se calcula:

$$\% \text{ Sólidos de la película seca} = 100 \frac{\text{peso de la muestra de latex}}{\text{peso de la muestra de latex}}$$

Contenido de agua secado. Se pesa una muestra representativa del latex en un molde de 25 gramos del normal o de 10 gramos del concentrado en una cápsula de porcelana tarada. Se agregan unos 75 cc. de agua destilada y una solución de ácido acético al 2% agitando vigorosamente hasta que ya no precipite más latex y un ligero exceso de solución de ácido no produzca ningún efecto. Se pone la cápsula a baño maría una media hora y se cambia la solución que lleva el agua y sustancias solubles por agua destilada. Se remueve todo el coágulo formado y se hace pasar cinco veces por los molillos cerrados de una lavadora o un accesorio similar, lavándolo minuciosamente con agua destilada. Se seca a 70°C hasta peso constante.

Los cálculos se efectúan así:

$$\text{Contenido en \% de latex secado.} = \frac{\text{peso del coágulo seco}}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

Genizar. Una muestra aproximada de 25 g. de latex se pesa cuidadosamente en un molde de porcelana tarado (o de platino si las cenizas se hidrolizan por alcalinidad), se seca en horno a 105°C, se calienta con precaución al principio y después fuertemente hasta destruir toda la materia orgánica. A menudo

Las cenizas están pigmentadas de rosa o blanco por la materia orgánica, pero por supuesto no deben existir partículas de carbón. Se enfría el material en el desecador y se pesa. El peso de las cenizas se registra en la entre los sólidos totales de la muestra.

Alcalinidad de las cenizas: Las cenizas de la determinación anterior, después de el análisis de plomo como se muestra en la calcinación, se disuelven en 50-75 ml. de agua destilada caliente, se hierve suavemente 5 minutos y se neutralizan cuantitativamente a un punto de precipitación de pH 7.0, se titula con H_2SO_4 0.1N usando un indicador de cambio como indicador. El volumen de ácido 0.1N usado se calcula la alcalinidad como % de NaOH en los sólidos totales de la muestra.

1 cc. de H_2SO_4 0.1N equivale a 0.014 g. de NaOH

Amidación: En un Erlenmeyer de 250 cc. se pesan cuidadosamente 10 gramos de muestra aproximadamente, se diluyen a 75 cc. con agua destilada y se agrega un exceso medido de H_2SO_4 0.1N con una bureta. El latex coagula y se deja en reposo, agitando de vez en cuando durante toda hora. Después se agregan 3 gotas de rojo de metilo y se neutraliza el exceso de ácido con NaOH o KOH 0.1N. De la cantidad de ácido usado se calcula el % de NH_3 sobre la muestra. Aunque este método elimina el efecto de las sustancias alcalinas disueltas en el latex, para la práctica se recomienda neutralizarlo.

% de amoníaco (como NH_3) = $\frac{\text{ml. de } H_2SO_4 \text{ 0.1N usado} \times 0.0017 \times 100}{\text{peso de la muestra}}$

Estabilidad: Se pesan 50 cc. de la muestra de latex en un recipiente cilíndrico de vidrio que esté a baño maría de 19.5°C. Se revuelva con un agitador eléctrico de alta velocidad y se toma

el tiempo que tardan en aparecer las primeras burbujas. El tiempo especificado para acetatos sensibles es de 6 a 15 minutos.

Un método más crudo y menos exacto, pero más rápido es el que coloca una gota de la muestra en la palma de la mano izquierda y se fricciona con un dedo de la derecha hasta que se evapora.

Ultramar. En un frasco de vidrio perfectamente limpio e inodoro, se colocan 25 cc. de la muestra de latex y se le agrega una cantidad igual de ácido nítrico al 4%. Se agita y se huele. El ácido neutraliza el amoniaco que interfiere con otros olores. La mayor parte del latex que se utiliza en la actualidad posee buen olor, pero en ocasiones se pueden presentar remanentes de olor pútrido o de sulfuro. Es posible agregar desodorantes que eliminan los malos olores.

Color.— Se determina por simple observación visual de la mezcla. El color debe ser blanco opaco, libre del azul o gris. El de la película seca es claro y áspero brillante.

Sedimento.— Se llena una probeta graduada de 100 cc. con la mezcla. De 24 a 48 horas el sedimento debe ser de 1 a 2%.

Alcalinidad residual (pH).— El pH se puede determinar por medio de tres métodos:

a).— Soluciones indicador. — Es rápido, pero solo aproximado. Se agraga 0.1 cc. de la solución indicador a 10 cc. de la mezcla. El color resultante se compara con los que vienen fijados en la solución indicador. Generalmente vienen escalas de colores que abarcan pH de 3 a 11. El "Indicador Universal" de la "British Drug Houses Ltd" se emplea con frecuencia.

b).— Tiras de papel indicador. — Se emplean tiras de papel o de nitrocelulosa impregnadas del indicador adecuado. El color desarrollado en la tira se compara con una escala de colores stan-

313
dard. El papel indicador de nitrocelulosa "Wulff" se usa bastante, es rápido y aproximado.

c).- Método electroquímico.- Para determinaciones más exactas se emplea el potenciómetro de Beckman de electrodos de calomel y de vidrio. Esta determinación se basa en la medida de la fuerza electromotriz originada por la diferencia de potencial eléctrico que se produce, cuando un electrodo se sumerge en solución de una de sus sales.

Extracción de glicerina.- El primer método científico de purificación fue el de Harries que consiste en colocar el hula crudo en benceno por algún tiempo, con el objeto de disolver una parte de él. Se añaden la solución para separar los sedimentos y se vacía en un colador de alcohol agitando. El alcohol precipita el hula que después es extraído en un Soxhlet con acetona durante 12 horas para remover las resinas. Se precipita de una solución de benceno con el objeto de remover la mayor parte de los productos de oxidación solubles y tomar un hula fresco para la subsecuente extracción. Las operaciones de precipitación y extracción con acetona se repiten tantas veces como sea necesario (mínimo: dos). Después de la primera extracción, Harries encontró 86.30% de C y después de tres precipitaciones llegó a los resultados:

C = 87.30%	H = 12.15%
C = 87.15%	H = 11.85%

según la fórmula $(C_{10}H_{17})_n$.

El producto que obtuvo Harries según el método anterior fue más o menos colorido y había perdido parcialmente la elasticidad del hula crudo.

Staudinger preparó hula purificado por un método semejante. Usó una mezcla solvente de dos ingredientes específicos para solubilizar individualmente las proteínas y el otro para las protef

nas y el hule juntos. Esta mezcla facilita la extracción de las proteínas por la tuestación del hule. La mezcla que utilizó constaba de 40 a 50% de acetona y de 20 a 30% de cloroformo. Ya no se practica esta procedimiento.

El hule cristalizado - Wheeler y Kaut en 1934 aislaron una fracción cristalina de hule de las aguas madres filtrales obtenidas de las precipitaciones fraccionadas del hule. El producto que obtuvieron era un precipitado de aspecto aceitoso formado por esferitas blancas, víscosas y no pulverizables. Se conservó por varias semanas. Los cristales se volvieron homogéneos entre 60 y 62°C y fundieron a 94°C. No podían recristalizarse del éter, que en frío fueron difícilmente solubles y ligeramente más solubles en caliente.

El análisis da los siguientes resultados:

C =	87.6%	H =	12.0%
O =	60.1%	N =	12.8%

El producto era evidentemente auténtico. Al evaporarse la solución de benceno en un vidrio de reloj, dejaba un depósito salino formado de pequeñas esferitas, que al ser examinadas en el microscopio con luz polarizada mostraron una doble refracción. Cuando se evaporó el producto sólido, conservó sus propiedades ópticas. Esta observación da una evidencia de que habían agregados carboxilos. En la actualidad no se puede decir mucho respecto a que sistema cristalino poseerán. Se han llevado a cabo experimentos posteriores para ver si es posible una preparación más fácil del hule cristalizado, refrigerando las soluciones de hule o las soluciones fraccionadas del hule congelado.

De acuerdo con los estudios de Henco y Mark la unidad estructural más simple del hule cristalizado es relativamente pequeña.

La consideraron formada de 3 grupos isoprénicos. No es indispensable la existencia de la afinidad entre el tamaño de la unidad estructural y el de la molécula.

De la longitud del hule cristalizado (no de la unidad estructural) Meyer y Mark consideraron cadenas formadas de 75 a 150 - grupos isoprénicos, es decir el número de grupos ligados por valencias primarias.

Las investigaciones clásicas de A. Van Rosser y J. L. Lotichius son de gran interés. El término "congelamiento" se aplica al fenómeno que resulta cuando el hule se vuelve duro y opaco al permanecer en un lugar frío por algún tiempo. Al calentarse, el hule se "deshiela" y se vuelve suave y elástico otra vez. Los autores anteriormente citados hacen mención especial de los cambios de gravedad específica, densidad y absorción de la luz, de un determinado número de hules congelados a la temperatura de "deshielamiento" y demostraron que en todos los casos el hule sufre cambios de ruptura. Todos los fenómenos observados se pueden explicar satisfactoriamente, considerando que el hule congelado contiene porciones cristalinas de hules. La temperatura a la que el hule "deshiela", se considera como su punto de fusión. El punto de fusión del hule que ha sido usado como congelado alrededor de 10 años fué entre 15 y 35°C y para el de las muestras congeladas por varios años entre 31 y 33°C. El hule que ha sido deshielado por calentamiento y después enfriado otra vez rápidamente, se vuelve turbio. El punto de fusión de una muestra tratada de esta manera es menor y menos definido que el de una congelada por bastante tiempo. No ha sido posible obtener un hule completamente cristalino, ya que los anillos de los espectros de difracción de los rayos X han demostrado la presencia de sustancias amorfas.

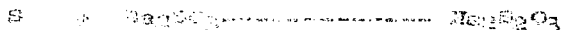
Es de interés hacer notar que por medio de los experimentos de difracción de los rayos X se pueden distinguir los halos sintéticos preparados tal como los sintéticos naturales.

Reacción de sulfuro libre. Esta demostración se efectúa en las muestras y valores fundidos, con el objeto de ver el grado de vulcanización. Según el procedimiento de Zoller-Libbe (su coincidencia con el hidrocarburo del hule) depende de las especificaciones de cada artículo, se puede deducir el nivel de las curvas de vulcanización. Para tal efecto se prepara según los siguientes pasos:

1.- La muestra vulcanizada se muele como mínimo 6 veces en un molino de hule con el agua previamente ha sido lavado con hule que no contenga nada de azufre con el fin de uniformizar la muestra.

2.- Se pone experimentalmente alrededor de un gramo de la muestra, teniendo cuidado de conservar en proceso lo mas pequeño posible, para obtener mayor superficie de reacción. Se pone en un vaso de precipitados de 500 cc. convenientemente lavado y se humedece con alcohol isopropílico de 99% por lo menos. La superficie del hule.

3.- Se agregan 20 cc. de una solución empírica de sulfato de sodio (33 gramos de sal anhidra por litro de agua destilada) y se evapora hasta casi sequedad, evitando proyecciones de la sal formada hacia afuera, se termina el secado en un horno. Durante la evaporación el sulfato reacciona con el azufre libre, según la siguiente ecuación:



4.- En perfectamente seco, se añaden 20 cc. de alcohol isopropílico y se calienta hasta que empieza a hervir. Se deja repo-

por un minuto y se entrecen todas las fibras con lo cual se consigue
una gran parte de un metro de ancho. Se obtiene así la fibra de
cuerpo de algodón para hacer los hilos de algodón de 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 86, 88, 90, 92, 94, 96, 98, 100, 102, 104, 106, 108, 110, 112, 114, 116, 118, 120, 122, 124, 126, 128, 130, 132, 134, 136, 138, 140, 142, 144, 146, 148, 150, 152, 154, 156, 158, 160, 162, 164, 166, 168, 170, 172, 174, 176, 178, 180, 182, 184, 186, 188, 190, 192, 194, 196, 198, 200, 202, 204, 206, 208, 210, 212, 214, 216, 218, 220, 222, 224, 226, 228, 230, 232, 234, 236, 238, 240, 242, 244, 246, 248, 250, 252, 254, 256, 258, 260, 262, 264, 266, 268, 270, 272, 274, 276, 278, 280, 282, 284, 286, 288, 290, 292, 294, 296, 298, 300, 302, 304, 306, 308, 310, 312, 314, 316, 318, 320, 322, 324, 326, 328, 330, 332, 334, 336, 338, 340, 342, 344, 346, 348, 350, 352, 354, 356, 358, 360, 362, 364, 366, 368, 370, 372, 374, 376, 378, 380, 382, 384, 386, 388, 390, 392, 394, 396, 398, 400, 402, 404, 406, 408, 410, 412, 414, 416, 418, 420, 422, 424, 426, 428, 430, 432, 434, 436, 438, 440, 442, 444, 446, 448, 450, 452, 454, 456, 458, 460, 462, 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476, 478, 480, 482, 484, 486, 488, 490, 492, 494, 496, 498, 500, 502, 504, 506, 508, 510, 512, 514, 516, 518, 520, 522, 524, 526, 528, 530, 532, 534, 536, 538, 540, 542, 544, 546, 548, 550, 552, 554, 556, 558, 560, 562, 564, 566, 568, 570, 572, 574, 576, 578, 580, 582, 584, 586, 588, 590, 592, 594, 596, 598, 600, 602, 604, 606, 608, 610, 612, 614, 616, 618, 620, 622, 624, 626, 628, 630, 632, 634, 636, 638, 640, 642, 644, 646, 648, 650, 652, 654, 656, 658, 660, 662, 664, 666, 668, 670, 672, 674, 676, 678, 680, 682, 684, 686, 688, 690, 692, 694, 696, 698, 700, 702, 704, 706, 708, 710, 712, 714, 716, 718, 720, 722, 724, 726, 728, 730, 732, 734, 736, 738, 740, 742, 744, 746, 748, 750, 752, 754, 756, 758, 760, 762, 764, 766, 768, 770, 772, 774, 776, 778, 780, 782, 784, 786, 788, 790, 792, 794, 796, 798, 800, 802, 804, 806, 808, 810, 812, 814, 816, 818, 820, 822, 824, 826, 828, 830, 832, 834, 836, 838, 840, 842, 844, 846, 848, 850, 852, 854, 856, 858, 860, 862, 864, 866, 868, 870, 872, 874, 876, 878, 880, 882, 884, 886, 888, 890, 892, 894, 896, 898, 900, 902, 904, 906, 908, 910, 912, 914, 916, 918, 920, 922, 924, 926, 928, 930, 932, 934, 936, 938, 940, 942, 944, 946, 948, 950, 952, 954, 956, 958, 960, 962, 964, 966, 968, 970, 972, 974, 976, 978, 980, 982, 984, 986, 988, 990, 992, 994, 996, 998, 1000.

Este se agrega al resto con 150 cc. de agua destilada de
licina y se agita para distribuir bien los sales. Se usa agua de
licina para que el siguiente paso de la producción del polímero sea
efectivo sin pérdida y la cantidad de los sales sea más completa.

Este se agrega 5 cc. de un solución de 0.01 y 10 cc. de un
de solución de 0.02. Se agita vigorosamente como se hizo en el paso anterior. Este
tiempo se repite muchas veces y también se repite el mismo paso
cuando se agrega al resto del reactivo, pero cuando se agregan var
rios materiales se debe de tener un cuidado especial.

Este se agrega al reactivo de licina (solución de 0.01) y
suficiente agua para bajar la temperatura de la solución
de licina de 100°C a menos.

Este se agrega con una solución de agua hasta un nivel más
pálido. Se agrega la cantidad de la solución de agua a 0.0125
con el propósito de facilitar las células, ya que según lo usual
esta que se agrega antes al agua de licina y el agua de
y el resto de la solución de licina, un equivalente de 1/2
de la solución de licina por la que se debe de tener un cuidado
especial. Este se agrega al resto del reactivo.

La reacción que se efectúa entre el yodo y el tiosulfato es la siguiente:



Si la normalidad de la solución de yodo no es exactamente 0.0312N, entonces se debe usar de la siguiente fórmula para efectuar cálculos:

$$\% \text{ de S} = \frac{\text{cc. de soluc. de I}_2 \times \text{N}_1 \times \text{M}_1 \times 100}{\text{peso de muestra}} \times 100$$

VI.- CONCLUSIONES.

De acuerdo con los resultados prácticos obtenidos en las pruebas físicas de las fórmulas A, B, C y D que vulcanicé, deduzco que la edición del óxido de zinc y del azufre mejoró el estado de vulcanización de la película de látex. La edición posterior de los aceleradores "butyl sinate" y "ethyl sinate" aceleraron notoriamente la velocidad de vulcanización y mejoraron extensamente las propiedades físicas de la película.

No hay que pasar por alto los tiempos de vulcanización, ya que en mi concepto son los principales medios para encontrar las vulcanizaciones óptimas de los artículos. Como se puede observar en la tabla de resultados prácticos obtenidos, hay determinados tiempos que dan las mejores propiedades de resistencia a la tensión en la ruptura, y que por lo tanto se consideren como vulcanizaciones óptimas.

El conocimiento de dichos tiempos es de gran valor en la economía de las industrias del látex, ya que rinde una mayor producción y buena calidad del artículo elaborado.

La dispersión de los ingredientes en la solución del látex,

es otro de los procesos que quiero citar. Es obvio que si la dispersión de los ingredientes y la de los ingredientes en el latex no es perfectamente uniforme, la resistencia que pueda ofrecer a las fuerzas que se van a someter la película vulcanizada, se verá afectada. El latex es una suspensión coloidal de las partículas de hule, por consiguiente, cualquier ingrediente que se desee agregar a él, para que su unión sea más íntima y más uniforme, es indispensable que presente un estado coloidal semejante, es decir que sus partículas sean tan pequeñas que puedan romper la unión de los glóbulos de hule y servir de puente entre ellos. Esta dispersión coloidal no la podía lograr porque carecí de molinos especiales y me vi precisado a moler cada uno de los ingredientes en mortero de porcelana, que indudablemente dió por resultado una dispersión inferior a la deseada.

Para concluir, quiero hacer hincapié, que la industria del latex, a semejanza de varias industrias nacientes en nuestra Patria, necesita el control técnico de todos sus procesos, ya que sin él, le será imposible competir con la calidad de los artículos de latex extranjeros.

B.I.B.I. GRAZIA

Chemistry and Technology of Rubber.- Davis and Blake.- Reinhold Publishing Corporation.- New York.- 1937.

The Vanderbilt Rubber Handbook.- Edited by J.M. Bell.- R. T. Vanderbilt Co.- 1942.

The Chemistry and Technology of Rubber Latex.- C. Falconer - Flint.- 1942.

"The Vanderbilt News".- Vol. 13. No.3.- R. T. Vanderbilt Co.- New York.- May-June 1944.

The Science of Rubber.- Eng. K. Moenken.- 1934.

Rubber Latex Compounding.- Boston Dale and William H. Aycock.
Rubber Chemicals Division.- E. I. DuPont de Nemours & Co.- Wilmington, Delaware, U.S.A.- Report No. 40-1.- January, 1940.

Textbook of Quantitative Inorganic Analysis.- F. M. Kolthoff and E. B. Sandell.- The MacMillan Co.- New York.- 1945.