

Valoración conductimétrica continua de grupos carboxilos finales, en poliamidas

A. Salas, R. Areal, J. Tomás y R. Crespo
Escuela Técnica Superior de Ingenieros
Industriales de Terrassa

RESUMEN

El método que se propone se basa en una valoración conductimétrica, adaptable a un titulador automático de los grupos carboxílicos de poliamidas (6 y 6-6) por medio de una valoración de los iones anilinio formados al disolver la poliamida en anilina.

SUMMARY

The proposed method is based on a conductometric titration, adaptable to an automatic titrator of de carboxyl groups of polyamides (6 and 6-6) by means of the titration of the anilinium ions formed on dissolving polyamide in aniline.

INTRODUCCION

El método más ampliamente utilizado en la determinación de grupos carboxílicos terminales en poliamidas es el descrito por Waltz y Taylor (1), que consiste en disolver la poliamida, en alcohol bencílico a 175° C. De este método han aparecido sucesivas modificaciones, realizadas por Pohl (2), adición de cloroformo y Roches (3), fijación rigurosa del tiempo de ebullición del alcohol bencílico.

Otros procedimientos, que tienen la desventaja de ser aplicables sólo al N-6 son, el de Ehnell (4), disolución de la fibra en una mezcla de alcohol β -fenil-etílico-propanol-agua y posterior valoración fotométrica, el de Scheffer (5), valoración conductimétrica de una disolución saturada de N-6 en mezcla de alcohol bencílico-etanol, y el de Schwemner (6), prácticamente olvidado en la literatura sobre el tema, que utiliza como disolvente anilina, con posterior

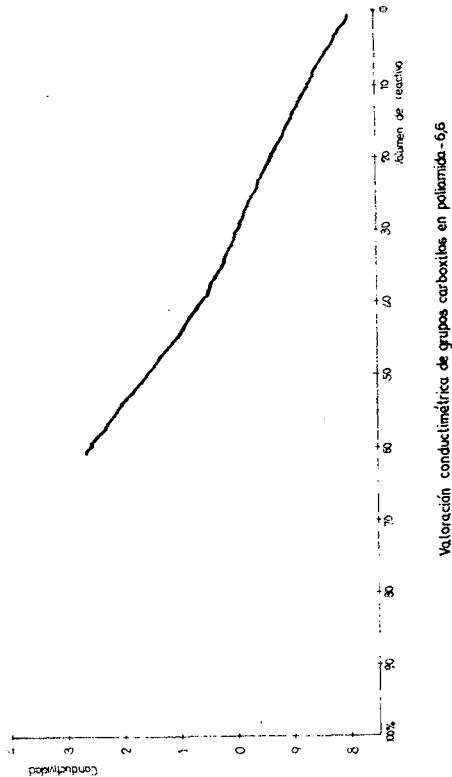


Fig. 3. Valoración conductimétrica de grupos carboxilos en poliámida-6,6

b) Nylon 6,6

Se disuelven dos muestras del orden de 20 y 60 mg de Nylon 6,6 en 20 ml de anilina a ebullición, se deja enfriar a 100° C y se añade 20 ml de metanol, obteniéndose una dispersión de características adecuadas para la titulación, que se termostatiza a 70° C.

En la valoración de los dos tipos de Nylon, se calculan los grupos carboxílicos terminales por diferencia entre los resultados obtenidos en las valoraciones de los dos pesos de poliámida, para eliminar los posible efectos del medio en el que se realiza la titulación.

RESULTADOS

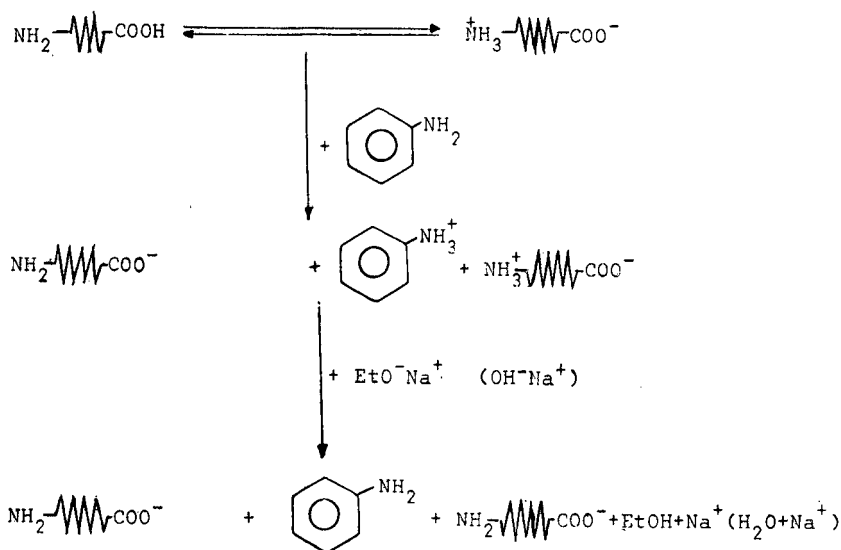
En las Figs. 2 y 3 se representa el registro gráfico de las valoraciones conductimétricas del Nylon 6 y 6,6 respectivamente, con objeto de visualizar la definición del punto de equivalencia.

En la Tabla I se muestra un estudio comparativo de las determinaciones de los grupos carboxílicos de Nylon 6 y 6,6, realizada según el método usual, A, (2), y el que se propone en el presente trabajo, B.

TABLA I

	Poliamida-6		Poliamida-6,6	
	A	B	A	B
	64,38	61,13	66,08	63,16
	66,63	60,21	63,04	62,09
	61,13	59,23	60,64	63,17
	63,89	60,88	61,11	63,80
	64,60	60,98	67,35	62,85
	63,15	59,26	61,53	
Valor Medio	63,96	60,28	63,29	63,01
Error Relativo	1,16 %	0,63 %	2,26 %	0,49 %
Número de grupos carboxílicos (microequivalentes/gramo poliamida)				
A) Poliamida disuelta en alcohol bencílico				
B) Poliamida disuelta en anilina				

El fundamento del método se expresa en el siguiente esquema:



DISCUSION

del que se deduce que el estado iónico del polímero disperso no influye en la cantidad de álcali consumido en la valoración.

La variación de la conductividad a lo largo de la valoración, se puede interpretar en dos etapas. Hasta el punto de equivalencia los iones anilinio de la disolución son sustituidos por iones sodio, con un ligero aumento de la conductividad debido en su mayor parte a la mayor movilidad iónica de éstos, y en menor grado al aumento de la constante dieléctrica por dilución con el reactivo. A partir del punto de equivalencia el aumento es más acusado por la aparición de un exceso de iones suministrados por el reactivo.

La solubilidad del Nylon 6 en anilina a ebullición es de 7,5 g/dl y la del Nylon 6,6 de 0,35 g/dl para las muestras utilizadas, como consecuencia de esta baja solubilidad del Nylon 6,6, las curvas de titulación corresponden a disoluciones más diluidas con menores variaciones de las pendientes, pero con un grado de precisión del mismo orden (Figs. 2 y 3) para ambas titulaciones.

El estudio comparativo de los resultados obtenidos por el método de mayor utilización (2) y el que se presenta, nos muestra una mayor dispersión en el primero. El número de grupos encontrados para la poliamida 6 es mayor en la titulación ácido-base, por causas bien analizadas por otros autores (2, 3, 6) y generalmente atribuidas a oxidaciones del alcohol bencílico, mientras que, en la poliamida 6,6 coinciden los resultados.

En cuanto a la parte experimental, el método clásico presenta inconvenientes tales como: dificultad en la visualización del punto de viraje, temperatura de operación, meticulosidad extrema en las formas y tiempo operativos debido primordialmente al alcohol bencílico, e imposibilidad inherente al método para automatizarlo.

La utilización de anilina como disolvente, cuya posible oxidación no influye en la estequiometría de la reacción, así como el etilenglicol o metanol, que aumenta la conductividad del medio, la manipulación en un orden de temperaturas inferior y mejor regulado, permiten automatizar el procedimiento e independizarlo del tiempo, con la consiguiente ventaja operativa. Los errores que se presentan en la titulación ácido-base, debido a la calidad y naturaleza de los reactivos, quedan totalmente eliminados en el procedimiento que proponemos, por el método de diferencias.

BIBLIOGRAFIA

1. Waltz y Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 448 (1947).
2. Pohl N. A. *Anal. Chem.*, **26**, 1614 (1954).
3. P. Rochas, *Teintex*, **22**, 483 (1962).
4. H. Schnell, *Makromol. Chem.*, **2**, 172 (1948).
5. W. Schefer, *Diss. E.T.H., (Horn)*, (1954) Suiza.
6. M. Schwemmer. *Textil Rundschau*, **11**, 1 (1956).
7. R. Crespo, J. Tomás, R. Areal, G. García y A. Salas. *New Possibilities of Application of Potentiometers use of selectors of functions*. U.P.B. E.T.S.I.I. Tarrasa (1975).