



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

" METODO ANALITICO PARA LA DETERMINACION
DEL GRADO DE FUNCIONALIZACION EN BR'S
Y SBR'S QUIMICAMENTE FUNCIONALIZADOS
CON ANHIDRIDO MALEICO O' 4,4'- BIS (N,N-
DIETILAMINO) BENZOFENONA "

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
EMMA LILIA IBARRA MONTAÑO

ASESOR: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. MEXICO

1995

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

ASUNTO: VOTOS APRROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Caballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
Método analítico para la determinación del grado de funcionalización en BR's y SBR's químicamente funcionalizados con Anhídrido maleico 6,4,4'-bis (N,N-dietilamino)benzofenona.

que presenta la pasante: Emma Lilia Ibarra Montano
con número de cuenta: 3710308-1 para obtener el TITULO de:
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APRROBATORIO.

P R E S E N T A M O S . E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 20 de Octubre de 1975

PRESIDENTE	<u>Dr. Rafael Herrera Najera</u>	<i>RH</i>
VOCAL	<u>Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez</u>	<i>AVS</i>
SECRETARIO	<u>M. en C. Alberto Rojas Hernández</u>	<i>ARH</i>
PRIMER SUPLENTE	<u>Q. Victoria Hernández Palacios</u>	<i>VHP</i>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I. Q. Guadalupe Franco Rodríguez</u>	<i>IGFR</i>

Deseo expresar mi gratitud a Industrias Negromex S:A de C.V, así como al CID, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Industrias Resistol por haberme brindado las facilidades necesarias para el desarrollo del presente trabajo.

AGRADECIMIENTOS.

Un agradecimiento especial al Dr. Rafael Herrera por ser excelente como persona y amigo, además de que sin su valioso apoyo moral e intelectual éste trabajo no hubiera sido posible.

A I.Q. Margarita Alonso por haber confiado en mí y darme la oportunidad de trabajar con el Dr. Rafael.

A la Sra. Alicia Arellanes y a su ayuda incondicional en la realización de éste trabajo, ya que sin ella todo hubiera sido más difícil.

Al Prof. Antonio García por sus consejos y porque siempre me ha impulsado a seguir adelante. Gracias por ser un gran amigo.

A Judith una gran amiga, quien siempre ha estado conmigo.

A Eva, Olivia, Angélica y Fernando quienes me han brindado su amistad aún en los momentos más difíciles.

A Vladimir, Rodrigo y Eduardo por los momentos gratos que hemos pasado juntos.

A la Prof. Cecilia González por su siempre valiosísima ayuda.

A mis amigos de la sección de Química Analítica y Química Experimental Aplicada, que por falta de espacio omito los nombres.

A cada uno de los sinodales que dedicaron su tiempo en la revisión del presente trabajo.

DEDICATORIAS.

**Todo tiene su tiempo,
y todo lo que se quiere
debajo del cielo tiene su hora.
Eclesiástes 3:1**

A Dios mi mejor amigo:

Palabras no existen que definan lo que eres, no alcanzo a expresar que nombre te daré...sin embargo yo te agradezco todo lo que has hecho, todo lo que haces y todo lo que harás.

A mis padres:

Graciela Montaña y Fru. Ibarra, sabiendo que esto es sólo el resultado de su enorme apoyo, sacrificio y esfuerzo. Porque cada objetivo alcanzado se debe al ser que han formado en mí con sus múltiples enseñanzas tanto espirituales como materiales. Gracias por enseñarme amar a Dios y a la vida.

A mis hermanos:

Egda y a su ejemplo de lucha; Olivia y a sus ganas de triunfar y Carlos por su constancia en todo. A los momentos maravillosos que hemos disfrutado juntos.

A mi abuelita Enedina y a mis tíos Emiliano, Jorge y María.

A la memoria del ser que dejó huella imborrable en mí; porque su ejemplo de lucha contra la adversidad de la vida me motiva a seguir adelante. Abuelita Pina donde quiera que te encuentres.

A la UNAM por lo que es y por lo grande que será.

INDICE.

	Pag.
I. RESUMEN.	
II. INTRODUCCION.	1
III. OBJETIVOS.	3
IV. ANTECEDENTES.	
4.1. Polimerización.	4
4.1.1. Generalidades.	4
4.1.2. Polimerización aniónica.	7
4.1.3. Esquema de reacción en polimerización aniónica.	8
4.1.4. Fenómeno de agregación.	13
4.1.5. Polímeros funcionalizados.	14
4.1.6. Copolímeros en bloque.	19
4.1.7. Polímeros en forma de estrella.	21
4.2. Teoría ácido-base.	23
4.2.1. Conceptos de ácidos.	23
4.2.2. Clasificación de los disolventes.	23
4.2.3. Ejemplos de disolventes.	28
4.2.4. Requisitos de un disolvente necesarios en una titulación.	32
4.2.5. Titulaciones ácido-base.	32
4.2.6. Titulación de bases.	34
4.2.7. Indicadores.	35
4.2.8. Análisis cuantitativo en ácido acético.	37

	Pag.
4.3. Caracterización	43
4.3.1. Solubilidad.	43
4.3.2. Espectroscopía de absorción.	44
4.3.3. Peso molecular.	47
4.3.4. Titulación química.	48
V. METODOS	
5.1. Polímeros funcionalizados con 4,4' Bis (N,N-dietilamino) benzofenona	50
5.1.1. Solubilidad de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino) benzofenona en ciclohexano.	49
5.1.2. Preparación del funcionalizador.	50
5.1.3. Síntesis de polímeros.	51
5.1.4. Titulación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino) benzofenona.	52
5.1.5. Titulación de 4- (N,N-dimetilamino) benzofenona.	54
5.1.6. Titulación de 4'4-Bis (N,N-dietilamino) benzofenona presente en un oligómero.	54
5.1.7. Titulación de un oligómero funcionalizado con 4-(N,N-dimetilamino) benzofenona.	56
5.1.8. Preparación de la muestra polimérica.	57
5.1.9. Elección del disolvente adecuado para solubilizar los polímeros.	60
5.1.10. Titulación de polímeros funcionalizados.	61

	Pag.
5.1.11 Titulación de polímeros comerciales.	62
5.1.12. Titulación de un polímero ramificado.	63
5.2. Copolímeros funcionalizados.	63
5.3. Otras técnicas.	65
5.4. Características de los reactivos empleados.	66
VI. PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS.	
6.1. Solubilidad de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona en ciclohexano.	67
6.2. Validación de la titulación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino) benzofenona, DEAB.	67
6.3. Titulación de 4-(N,N-dimetilamino) benzofenona, DMAB	82
6.4. Titulación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino) benzofenona presente en un oligómero.	87
6.5. Titulación de un oligómero funcionalizado con 4-(N,N-dimetilamino) benzofenona.	97
6.6. Titulación de polímeros funcionalizados.	101
6.7. Titulación de polímeros comerciales.	126
6.8. Titulación de un polímero ramificado.	128
6.9. Copolímeros funcionalizados con anhídrido maleico.	129
VII CONCLUSIONES.	147
VIII. BIBLIOGRAFIA	149

INDICE DE TABLAS.

	Nº
Algunos monómeros, solventes e iniciadores en polimerización aniónica.	1
Clasificación de los disolventes.	2
Equilibrios ácido-base presentes en disolución acuosa.	3
Reacción de titulación de DEAB en ácido acético.	4
Cantidad en gramos de muestra a titular en función del peso molecular.	5
Condiciones generales para la titulación de polímeros en función de su Peso molecular.	6
Datos de la titulación potenciométrica de DEAB 1.37×10^{-2} M.	7
Datos de la titulación potenciométrica de DEAB 2.86×10^{-2} M.	8
Titulación de DEAB con ácido perclórico 0.1 M.	9
Titulación de DEAB con ácido perclórico 0.05 M.	10
Titulación de DMAB con ácido perclórico 0.1 M.	11
Titulación de la especie oligomérica de DEAB.	12
Asignación funcionalidad espectro I.R.(1)	13
Asignación funcionalidad espectro I.R.(2)	14
Asignación funcionalidad espectro I.R.(3)	15
Asignación funcionalidad espectro I.R.(4)	16
Titulación de la especie oligomérica de DMAB.	17
Asignación funcionalidad espectro I.R.(5)	18
Peso molecular promedio en función del porcentaje de funcionalización.	19

	N°
Número de njuagues a un PB funcionalizado al 125%	20
Titulación de DEAB en una mezcla ácido acético-benceno 2:1 (v/v).	21
Titulación de polímeros lineales.	22
Cambios de coloración en la titulación de polímeros funcionalizados.	23
Titulación de copolímeros funcionalizados con DEAB.	24
Cambios de coloración en la titulación de copolímeros funcionalizados.	25
Cambios de coloración en la titulación de polímeros comerciales.	26
Titulación de polímeros comerciales funcionalizados con DEAB.	27
Titulación de un polibutadieno lineal y ramificado funcionalizado con DEAB	28
Cambios de coloración en la titulación de un polímero ramificado.	29
Datos de la titulación potenciométrica de ácido maleico 1.7×10^{-2} M	30
Cuantificación de ANIM por titulación en ciclohexano,tolueno y benceno.	31
Cuantificación de ANIM por titulación.	32

INDICE DE FIGURAS.

	N°.
Polimerización de estireno y 1,3-butadieno.	1
Estructura molecular de polímeros funcionalizados.	2
Formación de polímeros estrella.	3
Rangos de potencial de solventes comunes.	4
Ionización del indicador violeta de cristal.	5

	Nº
Producto de la reacción entre DEAB y n-Butil-litio	6
Producto de la reacción entre DMAB y n-Butil-litio	7
Preparación de la muestra polimérica.	8
Curva de titulación potenciométrica de DEAB 1.37×10^{-2} M	9
Curva de titulación potenciométrica de DEAB 2.86×10^{-2} M	10
Equilibrios presentes en la reacción de titulación con DEAB.	11
Titulación de DEAB con ácido perclórico.	12
DEAB en ácido acético.	13
Disociación del par iónico DEAB-Acetato.	14
Ionización de ácido perclórico en ácido acético.	15
Titulación de DMAB con ácido perclórico.	16
DMAB en ácido acético.	17
Disociación del par iónico DMAB-Acetato.	18
Desactivación con isopropanol el producto principal de la reacción entre n-Butil-litio y DEAB.	19
Espectro IR (1), (2) (3) y (4)	20-23
Desactivación con isopropanol el producto principal de la reacción entre n-Butil-litio y DMAB.	24
Espectro IR (5)	25
Cromatogramas GPC (0%, 25%, 50%, 75%, 100% y 125%) funcionalizado	26-31
Espectros U.V (0%, 25%, 50%, 75%, 100% y 125%) funcionalizado	32-37
Reacción entre SBR y anhídrido maleico.	38
Hidrólisis de anhídrido maleico	39

	Nº
Curva de titulación potenciométrica de ANIM 1.7×10^{-2} M	40
Reacciones de titulación de ácido maleico	41
Espectro IR. Maleato de potasio.	42
Espectro IR. Anhídrido maleico.	43
Espectro IR. Acido maleico	44
Preparación de la muestra polimérica	45

I. RESUMEN

Se implementó un método analítico para cuantificar el grado de funcionalización obtenido en polímeros estireno-butadieno funcionalizados con 4,4'- Bis (N,N dietilamino) benzofenona, DEAB. El método se basa en hacer reaccionar los grupos amino e hidroxilo, bases débiles que contiene la estructura funcional derivada de la DEAB con ácido perclórico, en presencia del violeta cristal como indicador.

El método se probó con DEAB, 4-dimetil amino benzofenona, DMAB, 1,1-di(p-N,N-dietilaminofenil)-pentan-1-ol, polibutadienos de peso molecular bajo <3,000 g/mol; mediano < 50,000 g/mol y alto > 50,000 g/mol, copolímeros estireno-butadieno del orden del peso molecular de los polibutadienos, polímeros comerciales (S155 y S136) y finalmente en polibutadienos ramificados. Se alcanzó una precisión del 98% para polibutadienos y 90% para copolímeros SBR's, con una estequiometría de ácido perclórico-cadena funcionalizada del polímero de 3:1, correspondiente con los dos grupos amino y el grupo hidroxilo que resulta de funcionalizar con DEAB.

Con la experiencia adquirida, se implementó un método analítico para cuantificar el grado de funcionalización obtenido en SBR's funcionalizados con anhídrido maleico. Este método se basa en una titulación por retroceso, en donde se hace reaccionar el grupo anhídrido injertado en el SBR's con KOH; titulándose el exceso KOH con HCl y empleando azul de timol como indicador. El método se probó en presencia de diferentes

cantidades de anhídrido maleico y la aproximación alcanzada con respecto a la cantidad inicial fué de 80%.

Cabe señalar que ambos métodos implementados se realizan en un medio no acuoso, el que permitió cuantificar DEAB y anhídrido maleico directamente en solución polimérica, lo cual facilitará la investigación del efecto, del tipo y grado de funcionalización sobre las propiedades de polímeros funcionalizados.

II. INTRODUCCION

Desde los primeros días de la formación terrestre se han desarrollado en forma natural productos de alto peso molecular. Los materiales orgánicos más esenciales y generosamente distribuidos están compuestos de moléculas de alto peso molecular, ejemplo de ello es la celulosa (componente estructural de las plantas) y las proteínas (constituyente esencial de las células vivas).

Dichos compuestos de alto peso molecular se denominan polímeros porque están constituidos de unidades simples llamados monómeros. En la actualidad una gran cantidad de materiales poliméricos pueden prepararse a voluntad. Su importancia radica en sus múltiples aplicaciones, encontrándose como: plásticos, fibras, elastómeros, adhesivos etc.. De aquí la importancia de estudiar estructura, síntesis y caracterización de los materiales poliméricos.

La estructura de los polímeros puede explicarse con base en sus propiedades tan especiales, las cuales pueden determinarse conociendo sus características estructurales tales como: peso molecular, distribución de peso molecular y composición del polímero, características que pueden ser controladas vía polimerización aniónica.

En polimerización aniónica pueden obtenerse polímeros químicamente funcionalizados, los cuales debido a la gran variedad de aplicaciones que tienen han tenido un gran desarrollo. Los polímeros funcionalizados son cadenas poliméricas que

contienen grupos funcionales, tal como: -OH, -NH₂, -SH, -COOH y epóxidos, al final, en ambos extremos (telequélidos) o entre la cadena polimérica [1].

En éste trabajo se desarrolló un método analítico vía titulación química para cuantificar 4,4'-Bis (N,N-dietilamino) benzofenona en polímeros del tipo S136 y S155, y anhídrido maleico en copolímeros SBR's; se establecieron las condiciones óptimas, para dicho análisis tales como: disolvente o medio de la titulación, titulante, indicador, temperatura etc...A la fecha no se dispone de un método que permita determinar el grado de funcionalización en estos materiales.

Dentro del análisis cuantitativo se determinan los grupos -NH₂ y -OH en polímeros funcionalizados con 4,4'- Bis (N,N dietilamino) benzofenona, (DEAB) y el grupo -OCOCO en copolímeros del tipo SBR's funcionalizados con anhídrido maleico.

Productos tales como los S136 y S155 son copolímeros de estireno-butadieno parcialmente acoplados con tetracloruro de estaño, SnCl₄, y funcionalizados parcialmente con 4,4'- Bis (N,N-dietilamino) benzofenona.

La importancia de analizar estos materiales radica en que el uso de SBR's funcionalizados con 4,4'-Bis (N,N-dietilamino) benzofenona ha mejorado en el mercado las propiedades de las llantas[2], mientras que los SBR's funcionalizados con anhídrido maleico abren significativas posibilidades para la creación de nuevas especialidades en plásticos de ingeniería. por lo que resulta indispensable conocer la cantidad de grupos funcionales unidos a determinada cadena polimérica.

III. OBJETIVOS

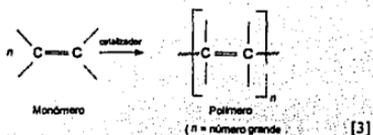
- Implementar un método analítico, vía titulación química, que permita cuantificar la 4,4'- Bis (N,N-dietilamino) benzofenona (DEAB) en una disolución de la misma.
- Sintetizar el oligómero del tipo Bu-DEAB y determinarle el grado de funcionalización, con ayuda de n-Butil-litio, especie representativa de polímeros vivos.
- Determinar el grado de funcionalización, a polibutadienos funcionalizados con DEAB, cuyos pesos moleculares se encuentran dentro del rango: bajo $x < 3,000$ g/mol; mediano $3,000 < x < 50,000$ g/mol y alto $x > 50,000$ g/mol ($x =$ peso molecular).
- Cuantificar el contenido de DEAB en polímeros comerciales del tipo S136 y S155, que son copolímeros de estireno-butadieno parcialmente acoplados con SnCl_4 , y funcionalizados parcialmente con DEAB.
- Determinar DEAB en polímeros estrellados.
- Implementar un método analítico (titulación química) que permita determinar el grado de funcionalización en polímeros del tipo SBR funcionalizados con anhídrido maleico, obtenidos vía extrusión reactiva.

IV. ANTECEDENTES.

4.1 POLIMERIZACION.

4.1.1. Generalidades.

Los polímeros (del griego *poly*, muchas y *meros*, parte; "muchas partes") son macromoléculas construidas por la unión de un gran número de moléculas pequeñas, denominadas monómeros (del griego *mono*, uno y *meros*, parte; "una parte"); la reacción mediante la cual se lleva al cabo ésta unión química se llama polimerización. La reacción general suele representarse como sigue:



En el estudio de los polímeros, la polimerización se ha considerado dentro de dos grupos[4].

GRUPO 1. Polimerización por Adición

Polimerización por Condensación.

GRUPO 2. Polimerización por reacción en cadena

Polimerización por reacción en etapas.

El primer grupo lo propuso Carothers^[5] en 1929 y se aplica a la composición o estructura de los polímeros. En la polimerización por adición se unen simplemente las moléculas del monómero y la fórmula molecular de la unidad estructural de repetición es igual a la del monómero del cual procede.

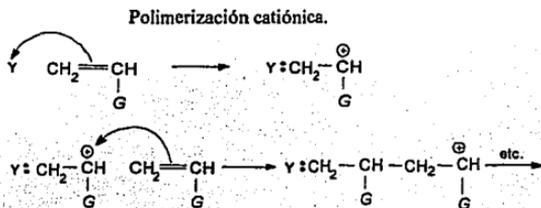
En la polimerización por condensación cada vez que se introduce en el polímero una unidad estructural se elimina una molécula sencilla, como el agua, por esta razón el polímero no posee estrictamente la misma composición que la molécula del monómero precursor.

El segundo grupo está basado en el mecanismo de las reacciones de polimerización. La polimerización en etapas procede por una serie de reacciones de los grupos funcionales de las especies reactantes, que esencialmente son independientes entre sí. Las etapas de crecimiento del polímero pueden ir de monómero a dímero, dímero a trímero, trímero a tetrámero, tetrámero a pentámero, pentámero a hexámero, hexámero a heptámero etc., hasta la formación completa de polímero. El polímero es formado porque la unidad monomérica de la cual proviene contiene más de un grupo funcional.

Las polimerizaciones en cadena requieren de un iniciador R^* con un centro reactivo, éste puede ser un catión, anión o radical libre, capaz de reaccionar con una molécula de monómero. La polimerización ocurre por la propagación de los centros reactivos por las adiciones sucesivas de un gran número de moléculas de monómero en una reacción en cadena.

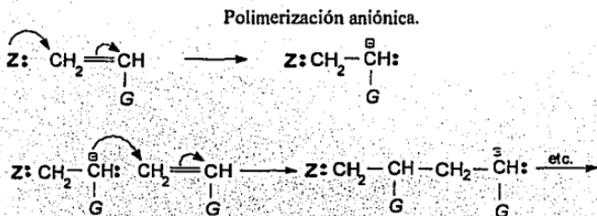
Con lo anterior puede señalarse que los términos polimerización por adición y polimerización por reacción en cadena son sinónimos, de igual manera los términos polimerización por condensación y polimerización por reacción en etapas.

Los polímeros del tipo vinilo se pueden preparar a partir de olefinas por polimerización en cadena, y pueden ser de tipo aniónico o catiónico. En general, los monómeros que poseen dobles enlaces unidos a grupos donantes de electrones, polimerizan bien con un catalizador catiónico; el mecanismo se muestra a continuación:



Donde: Y = ácido y G = Grupo donante de electrones.

De otra manera, los monómeros que tienen dobles enlaces unidos a grupos aceptores de electrones que estabilizan el anión formado, polimerizan adecuadamente con un catalizador aniónico; el mecanismo general es el siguiente:



Donde: Z = Base y G = Grupo aceptor de electrones [3].

4.1.2. Polimerización aniónica.

Se conoce desde principio de siglo, la polimerización de ciertos dienos con metales alcalinos, aunque el mecanismo de polimerización aniónica se explicó posteriormente por Szwarc en 1956[6].

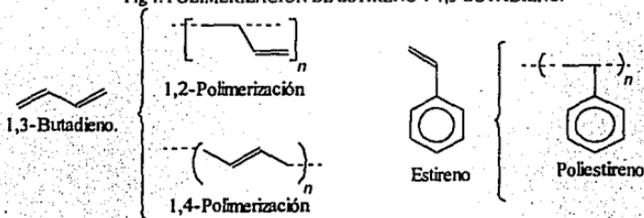
En la síntesis química de polímeros, es importante desarrollar nuevos métodos que permitan preparar polímeros con características estructurales bien definidas, controlando las variables que determinan dichas propiedades. Tales propiedades incluyen peso molecular, distribución de peso molecular, composición y microestructura, funcionalidad de la cadena final, ramificación y morfología[7]. La polimerización aniónica iniciada con compuestos alquil-litio, permite sintetizar polímeros con características estructurales definidas, por que en éste tipo de polimerizaciones no se tienen incursión de reacciones de terminación espontánea o reacciones de transferencia de cadena.[8,9,10].

En la polimerización aniónica se obtienen polímeros monodispersos y copolímeros en bloque, injertados y funcionalizados[1]. Dentro de los monómeros que pueden ser polimerizados aniónicamente, utilizando iniciadores alquil-litio, se encuentran los dienos y el estireno Figura 1, por su alta reactividad, éstos proveen versatilidad para la síntesis de polímeros[8,9,10,11].

El Butadieno puede ser polimerizado, utilizando n-Buti-litio como iniciador, obteniéndose polibutadieno con una microestructura (33% 1,4-Cis, 55% 1,4-Trans y 12% 1,2 [12]) que puede ser controlada por los aditivos y condiciones de reacción. La combinación de polímeros estireno-butadieno, que da lugar a copolímeros, empleados en

la fabricación de alfombras, adhesivos, zapatos, mangueras, cinturones, aislantes eléctricos entre otros y en particular en llantas, las que presentan baja resistencia al rodamiento^[4,2].

Fig 1. POLIMERIZACIÓN DE ESTIRENO Y 1,3-BUTADIENO.



4.1.3. Esquema de reacción en polimerización aniónica.

El esquema de reacción vía polimerización aniónica comprende iniciación y propagación, pero no reacciones de terminación o transferencia lo que constituye una ventaja en el control de la síntesis. En ausencia de "venenos" (sustancias que inhiban la acción del iniciador) el número de sitios activos es igual a el número de moléculas de iniciador introducidas; como una consecuencia, el número promedio del grado de polimerización queda determinada por la razón de moles de monómero convertido e iniciador usado [13].

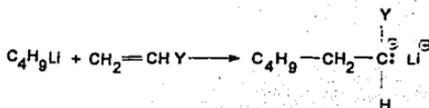
Iniciación.

Como se mencionó anteriormente, para que una cadena iónica crezca necesita de un nucleófilo o bien de un electrófilo según sea el caso. La polimerización aniónica procede

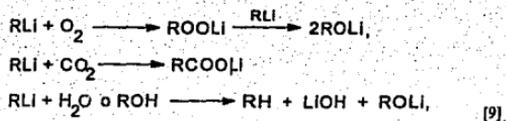
del ataque nucleofílico de el sitio activo (carbanión) sobre un monómero electrofílico. La nucleofilia del sitio aniónico tiene que ser siempre considerada con referencia a la electrofiliidad del monómero.

Para que un iniciador sea eficiente debe reaccionar rápida y cuantitativamente. Se han utilizado una variedad de iniciadores en las polimerizaciones aniónicas^[14] estos incluyen: a) metales iónicos o covalentes como el NaNH_2 ; b) alcóxidos, hidróxidos, fosfinas y aminas y c) compuestos organometálicos como n-Butil-litio y fenil-MgBr.

Los iniciadores alquil-litio son los más comunes, se comenarán a emplear comercialmente en la polimerización de butadieno, estireno e isopreno, porque la adición del carbanión a los dobles enlaces carbono-carbono, de dichas especies es relativamente rápida. Empleando n-Butil-litio como iniciador la reacción de iniciación es:



Los alquil-litio son extremadamente reactivos y versátiles; pero, reaccionan rápidamente con oxígeno, dióxido de carbono, alcoholes, éteres, cetonas, etc., produciendo especies que no permiten la polimerización, por lo que se les considera como "venenos"; esto exige que el sistema de reacción esté libre de dichas especies. A manera de ejemplo se describen algunas reacciones:



En realidad la fuerza básica necesaria para la iniciación de una reacción de polimerización aniónica depende esencialmente de la reactividad propia del monómero, la temperatura, la polaridad del disolvente y de la naturaleza del contraión. En la Tabla 1 se muestran algunos monómeros, solventes e iniciadores de uso común.

Propagación.

Un monómero puede ser polimerizado aniónicamente si los sitios derivados de él son capaces de inducir el crecimiento de la cadena; dicho monómero no debe contener funciones desactivantes (especies electrofilicas), porque ésto favorece reacciones laterales.

La propagación tiene lugar cuando el centro reactivo formado en la etapa de iniciación se adiciona al monómero disponible, de esta forma la cadena polimérica crece hasta el consumo total de el monómero presente.

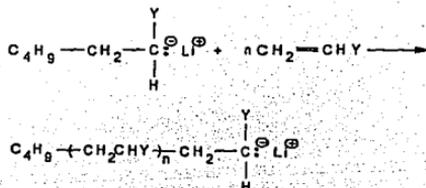


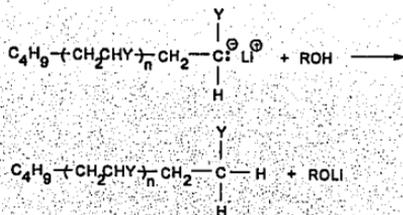
TABLA I. ALGUNOS MONÓMEROS, SOLVENTES E INICIADORES EN POLIMERIZACIÓN ANIÓNICA [15]

MONÓMEROS INSATURADOS		SOLVENTE NO POLAR	INICIADORES	
Estireno	Metoxi estirenos	Dimetoxietano	Monofuncional	n-Butil-litio
	Metil estirenos	Tetrahidrofurano		Fenil-litio
	Alquil estirenos	Dioxano		Difenilmetil-litio
	p-Cloro estireno	Benceno	Difuncional	Diisopropenilbencenobutil-litiodiadiucto
	p-Dimetil estireno	Tolueno		Bis(p-isopropenilfenil)alcanolitiodiadiuctos.
Difuncionales	Divinilbenceno	Ciclohexano	Multifuncional	Multiquélico ^[16]
	Diisopropenilbencenos	n-Hexano		
Dienos conjugados	Butadieno			
	1,3-ciclohexadieno			

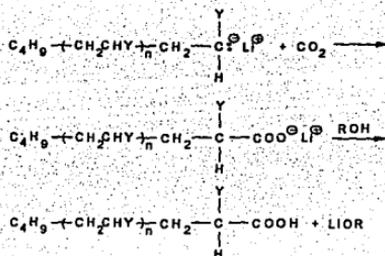
Terminación.

Una reacción de terminación consiste en la destrucción de un centro reactivo. Durante la polimerización aniónica no hay reacciones de terminación, por lo tanto, en un sistema libre de "venenos" los polímeros formados quedan activos o "vivos". Sin embargo ciertas reacciones de desactivación pueden ocurrir sin regeneración de nuevos centros activos como son la desactivación por impurezas. En la polimerización aniónica toda sustancia susceptible a ceder protones es agente desactivante (el agua, los alcoholes, los ácidos etc...).

A continuación se muestra el efecto de reacción de una especie ROH como agente desactivante.



Además desactivan el oxígeno y el gas carbónico, generando aniones peróxido y carboxilo, los que no son suficientemente reactivos para continuar la propagación. La reacción con dióxido de carbono es la siguiente:



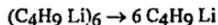
R= Hidrógeno o alquilo.

Por lo antes mencionado es necesario trabajar en condiciones muy estrictas de pureza de los reactivos y del equipo en la síntesis de los polímeros. Por eso generalmente en polimerización aniónica se trabaja en atmósfera inerte de Nitrógeno.

4.1.4. Fenómeno de agregación.

Los compuestos organolitados son derivados orgánicos del metal alcalinos, por lo que ellos exhiben propiedades características de compuestos iónicos y covalentes. De esta manera los compuestos organolitio son solubles en solventes básicos como éteres y también en solventes hidrocarbonados. A estos organolitados se les puede encontrar en el estado sólido, en solución y en la fase gaseosa como agregados asociados^[8]. Sin embargo esta asociación determina su comportamiento en polimerización aniónica en solventes no polares^[17] como benceno, tolueno, ciclohexano y n-hexano, ya que las especies agregadas tienen una reactividad característica que influye tanto en la iniciación como en la propagación de la polimerización aniónica. En términos generales puede decirse que la concentración del compuesto organolitado determina, en solventes no

polares, su agregación; para el caso especial de n-Butil-litio, a concentraciones alrededor de 10^{-4} y 10^{-5} M, hay poca o no existe asociación; sin embargo, en ciclohexano a concentraciones mayores se forma un hexámero del tipo:



Los efectos de asociación sobre la velocidad de reacción han sido extensamente estudiados en polimerizaciones de dienos y estirenos^[4].

El fenómeno de asociación puede interrumpirse por la adición de una base de Lewis, la que puede coordinarse con el iniciador, como la N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina (TMEDA); ésto se traduce en un cambio en la velocidad de reacción, que se refleja en un cambio en la microestructura de la parte diénica.

4.1.5. Polímeros funcionalizados.

Muchas de las propiedades deseables, tales como permeabilidad, compatibilidad, adhesividad, etc., pueden influenciarse por adición de ciertos grupos funcionales a polímeros hidrocarbonados^[18]. Por ejemplo, se ha comprobado^[1,19] que la introducción de cierto tipo de moléculas tales como DEAB en la cadena principal de algunos polímeros tiene el efecto de aumentar la compatibilidad del polímero funcionalizado con otros materiales, facilitando así la producción de materiales compuestos. Debido a ésto, en la producción de llantas de "alto rendimiento" se utilizan elastómeros modificados y/o funcionalizados, para obtener un buen balance entre la resistencia y el agarre de la llanta,

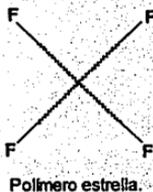
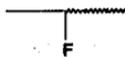
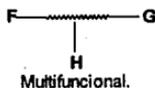
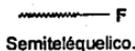
cualidades que se asocian con el contenido de vinilos y el grado de compatibilidad del elástomero, respectivamente^[2].

La polimerización aniónica, como se mencionó anteriormente, procede sin reacciones de terminación espontánea o de transferencia, por lo que se generan cadenas finales carbaniónicas estables, las cuales pueden reaccionar aniónicamente con una variedad de reactivos electrofílicos, para generar una diversidad de grupos funcionales al final de la cadena polimérica^[20]. En principio, se pueden producir cadenas con grupos funcionales a uno (semitelequético) o ambos lados (telequético), ellos son útiles en la síntesis de copolímeros en tribloque, de macromoléculas cíclicas y reacciones de extensión de la cadena, como se muestra en la Figura 2.

Utilizando a la polimerización aniónica se han logrado preparar polímeros funcionales con estrechas distribuciones de peso molecular y grupos funcionales homogéneamente distribuidos a lo largo de la cadena polimérica. Estos polímeros funcionalizados son útiles porque pueden interactuar con el medio que los rodea vía diferentes mecanismos, tales como:

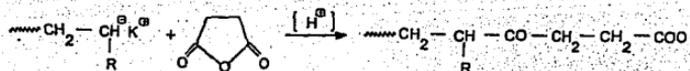
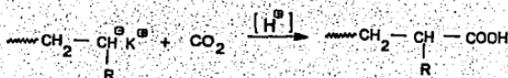
- a) asociación iónica reversible;
- b) extensión de la cadena, por ramificación y entrecruzamiento, reacciones con reactivos polifuncionales;
- c) acoplamiento y reacciones de unión con grupos reactivos sobre otro oligómero o cadenas poliméricas y
- d) polimerizaciones en bloque de otros monómeros, usando los grupos funcionales como sitios de iniciación^[8].

Fig. 2. ESTRUCTURA MOLECULAR DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS ANIONICAMENTE.

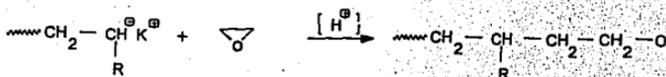


Los sitios carbaniónicos de estireno o dienos exhiben una alta nucleofilicidad, por lo que pueden reaccionar con una variedad de especies electrofílicas tales como:

- Dióxido de carbono ó anhídridos cíclicos, para producir grupos carboxílicos finales^[15,21,22].



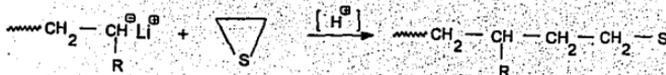
- Oxirano o aldeídos permiten la obtención de grupos hidróxilo al final[7,15,26].



- Esteres, cloruros de ácido y nitrilos reaccionan con el sitio carbaniónico para obtener grupos cetona[15].



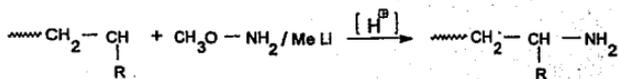
- Mercaptanos[15].



- Aminación[2,15,19,24-28].

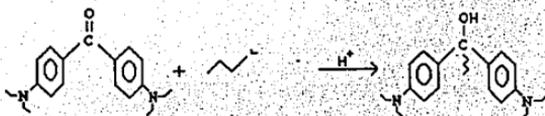
Quando se utilizan compuestos alquil-litiados las aminas primarias y secundarias no pueden ser introducidas directamente en polimerización aniónica, debido a que se presenta una reacción entre las aminas y la cadena del polímero vivo; por lo que para

sintetizar polímeros funcionalizados con grupos amino se emplean grupos protectores, para proteger al grupo amínico.

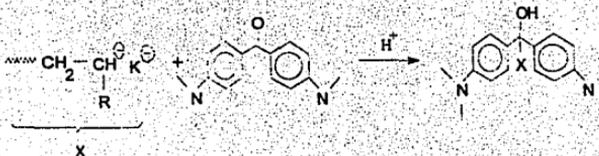


- Cetonas, utilizando 4,4'-Bis (dietilamino)benzofenona[2,19,28].

La DEAB se utiliza como funcionalizador para obtener un polímero funcionalizado, con un grupo terminal que contiene dos aminas terciarias y un alcohol terciario.



- La Cetona de Michler para producir un alcohol de tipo terciario.



Por lo anteriormente expuesto, es claro que el área de polímeros funcionales ha llegado a ser una de las más activas en la ciencia de los polímeros. Por lo que respecta a investigación sobre nuevos métodos de síntesis para la preparación de polímeros bien

definidos con grupos funcionales dentro de la cadena y al final de la cadena, existe un crecimiento interesante[1,29,30,31].

4.1.6. Copolímeros en bloque.

Las polimerizaciones aniónicas sin reacciones de terminación permiten la obtención de copolímeros secuenciados. Algunas de las diferentes clases de copolímeros en bloque que pueden ser sintetizados son las siguientes:



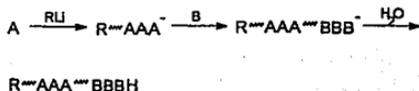
donde A, B y C son monómeros y n,m y o son las correspondientes unidades repetitivas.

La síntesis de los copolímeros en bloque es una de la más importantes aplicaciones de la polimerización aniónica; ya que permite obtener un copolímero con la composición y distribución de los monómeros bien controlados; así como en la distribución y peso molecular del copolímero.

Dependiendo de su composición y estructura los copolímeros en bloque pueden exhibir diferentes propiedades desde elastoméricos hasta termoplásticos y se pueden usar como compatibilizantes en mezcla de polímeros, como modificadores de propiedades mecánicas etc.,[13].

Se han explorado varios caminos para la síntesis de copolímeros en bloque, tales como la adición secuencial de monómeros y la reacción entre los polímeros funcionales [15].

Por la naturaleza de este trabajo se hace hincapié en la síntesis vía la adición secuencial de monómeros, que tiene lugar cuando un monómero B se agrega a la solución de un polímero vivo A, sintetizado previamente vía polimerización aniónica. Cuando B ha reaccionado completamente, se agrega un agente desactivante (H₂O), entonces el copolímero se aísla:

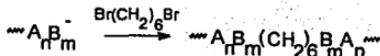


A manera de ejemplo se muestran a continuación las posibles combinaciones estireno-butadieno, para la formación de copolímeros en bloque.

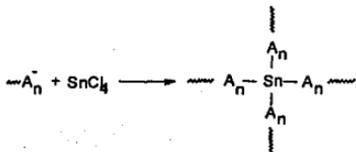
Monómero A	Monómero B	Tipo
Estireno	Butadieno	AB, BAB, ABA

Los copolímeros en tribloque (BAB o ABA) también pueden obtenerse a partir de iniciadores bifuncionales en donde el polímero A ó B sintetizado previamente, contiene sitios activos a ambos lados de la cadena, entonces se agrega el otro monómero .

Además pueden sintetizarse polímeros del tipo ABBA esto se logra, cuando se tiene un copolímero vivo del tipo AB, éste puede unirse con otro similar por una reacción de acoplamiento, por ejemplo:



Las reacciones de acoplamiento son útiles en la síntesis de polímeros estrella [32,33], en ella se utilizan agentes acoplantes multifuncionales tales como SiCl_4 , SnCl_4 , CH_3SiCl_3 por mencionar algunos[4,34]. Aquí los factores estéricos son de gran importancia en la eficiencia de la reacción.



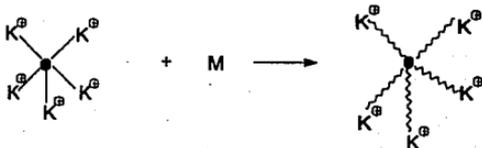
Reacción de acoplamiento.

4.1.7. Polímeros en forma de estrella.

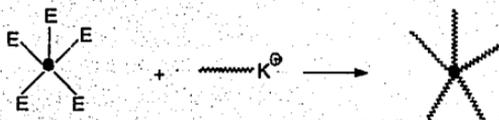
Los polímeros en forma de estrella contienen un número de cadenas unidas a un centro en común. La síntesis de dichos compuestos estrella surge de varias maneras a) por medio de un iniciador organometálico plurifuncional, éste método está limitado, porque muchos de los compuestos organometálicos son insolubles; b) por reacción de un polímero vivo precursor con un reactivo plurifuncional; el caso de las reacciones de acoplamiento en donde la reacción de funcionalización no se dan y c) por polimerización en bloque involucrando un monómero di-insaturado. Lo anterior queda resumido en el siguiente esquema:

Fig. 3. FORMACION DE POLIMEROS ESTRELLA

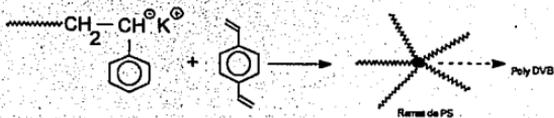
1. Por medio de un iniciador organometálico plurifuncional



2. Por medio de un deactivador plurifuncional



3. Por copolimerización en bloque de dos monómeros, en el que uno de ellos es bi-insaturado.



4.2 TEORIA ACIDO-BASE.

4.2.1. Conceptos de acidez.

Entender el comportamiento ácido-base de los disolventes no acuosos es importante en el tratamiento de polímeros, cuya cadena hidrocarbonada no permite cuantificarlos en disolución acuosa. Es conveniente iniciar recordando tres teorías relativas a los conceptos ácido-base.

En la teoría de *Arrhenius* los ácidos y bases son sustancias que en solución acuosa se disocian en iones hidrógeno e hidróxilo. Esta teoría se mejoró por el *concepto de Brønsted*, en donde un ácido se define como un donador de protones y una base como un aceptor de protones. A la luz de el concepto de Bronsted, todas las reacciones ácido-base son procesos de transferencia de protón. Una teoría más general de acidez es la de *Lewis*, en la que una base es definida como un donador de un par de electrones y un ácido como un aceptor de un par de electrones, esta definición incluye sustancias no protónicas.

2.2.1. Clasificación de los disolventes.

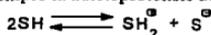
Existe una variedad de clasificaciones de disolventes, con base en varios criterios; Se seleccionó la siguiente clasificación debido a la naturaleza del presente trabajo.

Los disolventes pueden dividirse en dos categorías:

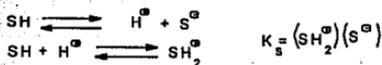
1. *Disolventes orgánicos e inorgánicos anfipróticos.*
2. *Disolventes inorgánicos apróticos.*

La primer categoría involucra todos los disolventes orgánicos, así como todos los disolventes que son capaces de donar o aceptar protones. Esta categoría se basa en el concepto de acidez de Bronsted. Un análisis amplio de dichos disolventes implica las siguientes subclases:

1a.-) Disolventes anfipróticos o próticos. Son capaces de donar o aceptar protones. Un índice cuantitativo de la naturaleza anfiprótica de un disolvente es su constante de autoprotólisis. A manera de ejemplo la autoprotólisis de SH se representa como:



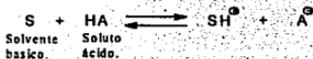
En realidad, es la combinación de dos reacciones, la primera representa la acidez intrínseca del disolvente y, la segunda representa su basicidad.



K_s es la constante de autoprotólisis, y es función de la acidez y basicidad intrínseca del disolvente.

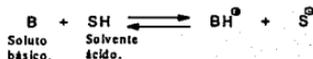
Los disolventes anfipróticos se dividen en:

i) Protófilicos. Disolventes con una tendencia pronunciada a aceptar protones de solutos; son generalmente bases más fuertes y sus ácidos más débiles que el agua.



De donde la asociación de los iones formados dependerá de la constante dieléctrica del disolvente. Cuando tienen lugar dicha asociación, significa que el disolvente es un mal aislante eléctrico y que los iones positivos y negativos se atraen entre sí [35]. Los ejemplos más comunes son las aminas y el amoníaco líquido.

ii) *Protogénicos*. Son disolventes que tienden a donar protones a los solutos. Son ácidos mucho más fuertes y sus bases más débiles que el agua.



Los disolventes protogénicos más comunes, que pueden ser utilizados bajo condiciones estándar son el ácido acético y el ácido sulfúrico concentrado.

iii) *Neutrales*. Son disolventes que poseen propiedades ácidas y básicas, actuando como donadores o receptores de protones dependiendo de las propiedades de el soluto. Son generalmente muy buenos disolventes de un gran número de electrolitos y sustancias polares. Los alcoholes y el agua pertenecen a esta clase.

1b.-) *Disolventes apróticos*. Son disolventes que son incapaces de transferir protones. Son divididos en:

i) *Aprótico dipolar*. No exhiben una tendencia apreciable para participar en la transferencia de protones pero son moderadamente buenos solvatando dada su naturaleza dipolar (2.7-4.7) y su constante dieléctrica (20-40). Cetonas, Nitrilos, Amidas entre otros son líquidos apróticos dipolares. Dentro de estos disolventes Kolthoff[36] hizo una distinción; *protofilicos* (débilmente básicos), tal como Dimetilformamida,

Dimetilsulfoxido, Dioxano, Piridina, Tetrahydrofurano por mencionar algunos; y *protófilicos* (sin propiedades básicas), Cetonas, Nitrometano y Nitrilos.

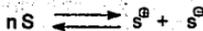
ii) *Inertes*. Son líquidos apróticos no polares, caracterizados por su baja constante dieléctrica(2-10). Benceno, Cloroformo, Ciclohexano, Tetracloruro de carbono son ejemplos típicos de disolventes inertes.

La segunda categoría incluye SO_2 y disolventes inorgánicos anfóteros.

2.-) Disolventes inorgánicos apróticos. Estos disolventes no contienen átomos de hidrógeno y no pueden aceptar protones, pueden ser divididos en dos subclases:

i) *Disolventes moleculares*. En estos el proceso de autoionización ocurre a muy bajo nivel. SO_2 cae dentro de esta categoría

ii) *Disolventes anfóteros*. Son solventes inorgánicos que exhiben autoionización de acuerdo al siguiente esquema:

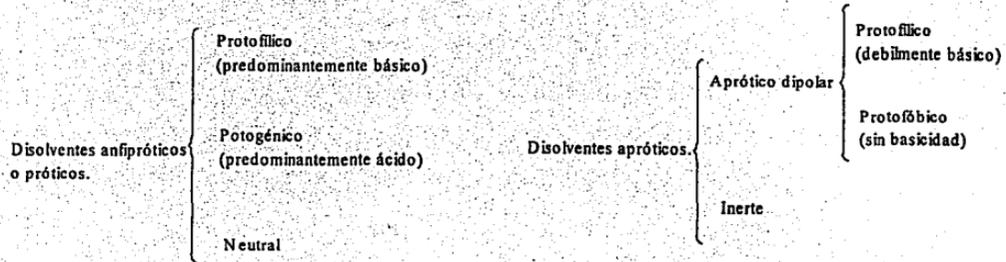


Algunos ejemplos son BrF_3 , AsCl_3 , SbCl_3 .

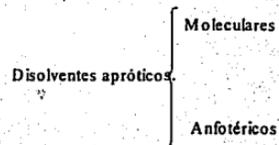
La información anterior se resume en la Tabla 2.

TABLA 2. CLASIFICACION DE DISOLVENTES^[37].

1. Disolventes orgánicos y disolventes inorgánicos anfipróticos.

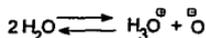


2. Disolventes inorgánicos apróticos.



4.2.3. Ejemplos de disolventes.

Agua. Disolvente anfiprótico neutral, representativo de esta clase. Su constante dieléctrica y su apreciable momento dipolo son responsables de que sea un excelente disolvente de muchas sustancias iónicas y polares. En particular, su constante dieléctrica permite que los electrólitos en disolución acuosa permanezcan disociados en iones. La constante correspondiente a su autoprólisis es 10^{-14} a 25°C y el equilibrio es representado como:



Las actividades de $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ (portador de las propiedades ácidas) y OH^- (portador de las propiedades básicas), son igual a 10^{-7} M. Dichas actividades se expresan convenientemente en forma logarítmica; $\text{p}^{\text{H}} = -\log(a_{\text{H}})$ y $\text{p}^{\text{OH}} = -\log(a_{\text{OH}})$.

Cualquier soluto que incremente la concentración de $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ en solución acuosa actúa como ácido; mientras que cualquier soluto que incremente la concentración de OH^- en solución acuosa actúa como base. En la escala acuosa considerada dentro de $\text{p}^{\text{H}}=0$ a $\text{p}^{\text{H}}=14$, los valores extremos corresponden a soluciones de ácido fuerte y base fuerte de actividad unimolar respectivamente.



Caracterizados por su constante de acidez pequeña son considerados ácidos débiles, el ácido acético, el ácido fórmico, el ácido benzoico, el ácido salicílico, el ácido propiónico, entre otros. Como ácidos fuertes se incluyen el ácido perclórico, el ácido bromhídrico, el ácido nítrico, el ácido sulfúrico (primera disociación).

Ejemplos de bases débiles, definidas así por sus constantes de basicidad bajas son: butilamina, amoníaco, hidrazina, piridina etc., Las bases fuertes contienen iones hidróxido tal como: hidróxido de sodio, hidróxido de potasio etc..

En la siguiente Tabla se muestran los principales equilibrios ácido-base presentes en disolución acuosa.

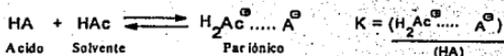
TABLA 3. EQUILIBRIOS ACIDO-BASE PRESENTES EN DISOLUCION ACUOSA.

EQUILIBRIO	ACIDOS	BASES
Autoionización.	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} \dots A^{\ominus}$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^{\oplus} \dots O^{\ominus}$
Disociación	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^{\oplus} + A^{\ominus}$	$B + H_2O \rightleftharpoons BH^{\oplus} + O^{\ominus}$
Constante	Acidez. $K_a = \frac{(H_3O^{\oplus})(A^{\ominus})}{(HA)}$	Basicidad. $K_b = \frac{(BH^{\oplus})(O^{\ominus})}{(B)}$
Neutralización	Acido fuerte. $H_3O^{\oplus} + OH^{\ominus} \rightleftharpoons 2H_2$	Base fuerte. $H_3O^{\oplus} + OH^{\ominus} \rightleftharpoons 2H_2$
Neutralización	Acido débil. $HA + OH^{\ominus} \rightleftharpoons H_2O + A^{\ominus}$	Base débil. $B + H_3O^{\oplus} \rightleftharpoons BH^{\oplus} + O^{\ominus}$

Acido acético. Disolvente protogénico, de los más útiles en el laboratorio, principalmente para la titulación de bases. Como líquido es altamente asociado como dímero

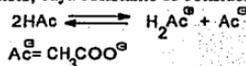
El ácido acético posee algunas tendencias protofílicas manifestadas por:

a) la aceptación de protones de ácidos fuertes (proceso de ionización).



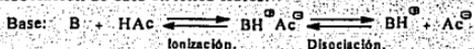
Dada la constante dieléctrica del ácido acético (6.1), un ácido fuerte existirá en la forma de par iónico y no disociado en sus iones.

b) por su limitada autoprotólisis, cuya constante es considerada igual a $10^{-14.45}$.



El ión acetato es la base más fuerte que puede existir en este medio. Cualquier soluto capaz de incrementar la concentración de dicho ión actuará como una base.

Una base (amina) en ácido acético, bajo el proceso de ionización forma el par iónico, seguido de la disociación de éste en iones libres.



Las constantes correspondientes a la ionización y disociación se representan como sigue:

$$K_i^B = \frac{(\text{BH}^{\oplus} \text{Ac}^{\ominus})}{(\text{B})} \quad K_d^B = \frac{(\text{BH}^{\oplus}) (\text{Ac}^{\ominus})}{(\text{BH}^{\oplus} \text{Ac}^{\ominus})}$$

Para propósitos de cálculos al equilibrio, la constante es:

$$K_B = \frac{(\text{BH}^{\oplus}) (\text{Ac}^{\ominus})}{[(\text{BH}^{\oplus} \text{Ac}^{\ominus}) + (\text{B})]}$$

En términos de disociación iónica todos las bases en este medio son débiles, existiendo como par iónico. Lo mismo sucede con los ácidos, por ejemplo el ácido perclórico se comporta como un electrolito débil en ácido acético, mostrando un $pK_a = 4.87$.

Dada su constante dieléctrica y basicidad bajas, los ácidos fuertes pueden ser diferenciados en él. Es decir es un disolvente no nivelador para ácidos fuertes, ya que sus constantes de acidez son diferentes. Así el orden de reacción para los siguientes ácidos es perclórico > clorhídrico > nítrico.

Uno de los rasgos característicos del ácido acético es que éste nivela todas las bases con $pK_b's > 9.3$ en agua para convertirlas cuantitativamente al ión acetato por lo que las curvas de titulación de mezclas de aminas alifáticas y aromáticas no pueden resolverse.

Benceno. Disolvente inerte cuya constante dieléctrica es baja (2.27) y su momento dipolar igual con cero, virtualmente no tiende a participar en la transferencia de protones y en la disolución de sustancias iónicas.

En general, una reacción ácido base en benceno es una reacción de asociación entre el ácido y la base.



Donde la constante de asociación es una medida de la fuerza relativa de un ácido hacia una base (o viceversa).

4.2.4. Requisitos de un disolvente necesarios en una titulación.

Cualquier disolvente utilizado en una titulación deberá satisfacer los siguientes requisitos:

1. Disolver la sustancia a ser titulada.
2. Disponible a un precio razonable; preferentemente que no requiera de purificación.
3. Los productos de la titulación deben ser solubles, ya que de lo contrario éstos interferirán en la detección de el punto final de la titulación.
4. No deben existir reacciones laterales con la sustancia a titular o con el titulante.

4.2.5. Titulaciones ácido-base.

La titulación ácido - base es un método rápido y exacto para analizar las sustancias ácidas o básicas. Mediante la titulación es posible determinar diversos ácidos y bases orgánicos e inorgánicos.

Ácidos y bases con un $pK'_s < 9$ (débiles) no pueden ser titulados en soluciones acuosas, ya que utilizando el agua como medio de titulación para ácidos o bases, se presenta el efecto nivelador; en muchos ácidos se convierten cuantitativamente en H_3O^+ y muchas bases a el ión OH^- , así que ellos no pueden distinguirse uno de otro en la titulación. Además no todos los ácidos o bases son solubles en agua. Sin embargo, cuando una mezcla de ácidos o bases se titulan en disolventes apróticos (no acuosos) pueden obtenerse puntos finales bien definidos. La exactitud de las titulaciones ácido-

base en disolventes no acuosos es tan buena como la de las titulaciones en agua, y en ciertos casos es mejor.^[38,39]

Hoy en día la titulación en medios no acuosos es una técnica bien establecida y ampliamente aplicada pero esto, tomo largo tiempo para que así fuera. En 1927-1930, los pioneros Conant, Hall y Werner^[40-43], trabajaron en la titulación de aminas en ácido acético glacial, recibiendo poca atención a sus trabajos. En 1948 Moss, Elliot y Hall desarrollaron un método de titulación de ácidos muy débiles en etilendiamina^[44]. Mas tarde Fritz y colaboradores desarrollaron avances en el arte y ciencia de titulaciones ácido-base en disolventes no acuosos^[45-53].

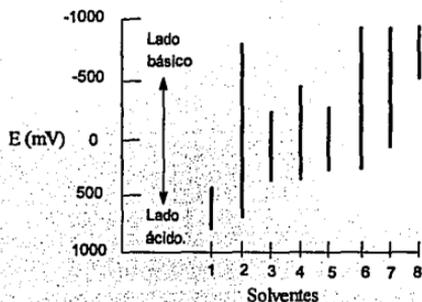
Las titulaciones potenciométricas se han empleado satisfactoriamente en la mayoría de los disolvente, excepto en aquellos que tienen una constante dieléctrica baja; por ejemplo, con los disolventes tales como el tolueno, benceno, cloroformo y éteres, las titulaciones potenciométricas se dificultan.

Aprovechando el hecho de que el pH de una solución es directamente proporcional a su potencial en el electrodo de hidrógeno, los ácidos y bases suelen titularse potenciométricamente, usando un electrodo de vidrio (indicador) y electrodo de calomel (referencia). Las propiedades del disolvente utilizado en la titulación se expresan en términos de rangos de potencial de acidez; que es la diferencia de potencial entre el electrodo de calomel y el electrodo de vidrio (en mV).

La Fig 4. muestra algunos disolventes comunmente usados en titulación ácido-base; los potenciales positivos representan soluciones ácidas y los potenciales negativos

soluciones básicas. Así por ejemplo el ácido acético tiene un rango de potencial muy corto, situado al final de la escala acídica. La parte superior de este rango corresponde a la solución de el ión acetato. Además las curvas de titulación en ácido acético son moderadamente cortas.

Fig 4. RANGOS DE POTENCIAL DE ACIDEZ EN DISOLVENTES COMUNES EN TITULACIONES ACIDO-BASE.



Disolventes: 1. Acido acético; 2. Acetona; 3. Metanol; 4 Alcohol isopropílico; 5. Agua; 6. Dimetilformamida; 7. Piridina; 8. Etilendiamina.

4.2.6. Titulación de bases.

En la titulación de una base débil, deberán elegirse condiciones de manera que el equilibrio de la reacción de titulación se desplace hacia la derecha tanto como sea posible para obtener un punto final claro (bien definido). Esto se logra escogiendo un disolvente que no sea básico; así la basicidad del disolvente no regresará la reacción de titulación cerca del punto de equivalencia, produciendo así un punto final poco notorio;

además, se deberá emplear como titulante un ácido tan fuerte como sea posible disuelto en un disolvente no básico.

El ácido acético es un excelente disolvente para la titulación de bases débiles ($pK_b > 12$ en agua), por ser un disolvente autoionizado y sin basicidad. El ácido perclórico disuelto en ácido acético o en algún disolvente inerte es el titulante preferido, porque es el más fuerte de los ácidos minerales más comunes. El punto final puede ser detectado potenciométricamente, empleando un electrodo de vidrio (indicador) y un electrodo de calomel (referencia), o bien con un indicador visual, tal como el violeta cristal. Si se utiliza un medidor de pH, la lectura debe hacerse en la escala de milivolts porque la escala de pH del agua no tiene ningún significado en ácido acético.

4.2.7. Indicadores.

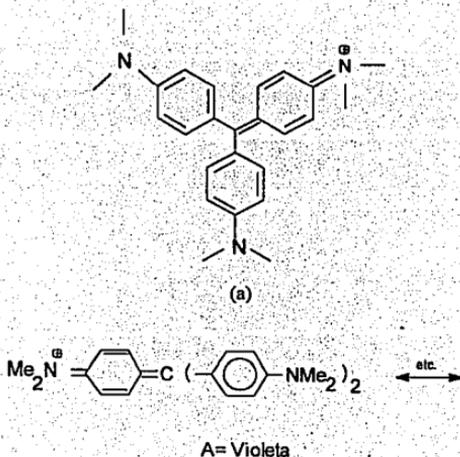
Los indicadores ácido base son ácidos débiles o bases débiles que presentan cambios de coloración evidentes. Al titular un solo ácido o base, el indicador actúa como un segundo ácido o base. El indicador es más débil que el ácido principal y se introduce al sistema en una concentración mucho menor, por consiguiente se titula después que él.

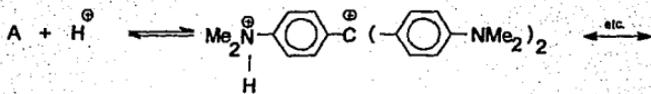
El violeta cristal es un indicador muy utilizado en disoluciones no acuosas; da coloración en el punto final vivo; desafortunadamente, no tiene un cambio de color sencillo. Muchas aminas pueden titularse, utilizando como indicador el violeta de cristal, se toma la primera desaparición de la coloración inicial del indicador como el punto final.

No obstante es preferible primero titular la muestra potenciometricamente y, entonces, a partir de esta información seleccionar el indicador adecuado

En la Figura 5. se muestra la ionización del violeta de cristal en función de la acidez del medio. La parte a) corresponde a la fórmula estructural del violeta de cristal, mientras que en la parte b) se observan las estructuras ionizadas por el medio ácido, en donde cada una de ellas tiene sus color característico; sus estructuras de resonancia no se escriben, éstas unicamente se indican por una flecha.

Fig 5. IONIZACION DEL INDICADOR VIOLETA DE CRISTAL.





B = Verde

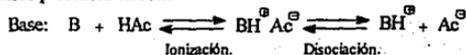
(b)

4.2.8. Análisis cuantitativo en ácido acético.

Tomando como base la interpretación del sistema ácido base hechas por Kolthoff y Buckenstein en disolventes no acuosos^[54,55], se presenta el análisis de una base en ácido acético.

1. Concentración de iones hidronio en una disolución de base.

Los equilibrios presentes en son:



y su constante es expresada como:

$$K_B = \frac{(\text{BH}^{\oplus})(\text{Ac}^{\ominus})}{[(\text{BH}^{\oplus}\text{Ac}^{\ominus}) + (B)]} \quad (1)$$

Dado que los electrolitos son debilmente disociados en ácido acético, la concentración al equilibrio de base no disociada será $C_B = [(B) + (\text{BH}^{\oplus}\text{Ac}^{\ominus})]$ y la ecuación

(1) quedará como:

$$K_B C_B = (\text{Ac}^{\ominus})^2 \quad \text{y si} \quad K_S = (\text{Ac}^{\ominus})(\text{H}^{\oplus}) \quad (2)$$

Entonces la constante de basicidad expresada en función de Ks será:

$$K_B C_B = \left(\frac{K_S}{\text{H}^{\oplus}} \right)^2 \quad (3)$$

Y la concentración de ácido es:

$$[H^+] = \frac{K_s}{(K_B C_B)^{1/2}} \quad (4)$$

Expresando la concentración de protones en forma logarítmica, la ecuación (4) se convierte en:

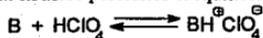
$$-\log [H^+] = -\log K_s + 1/2 \log K_B + 1/2 \log C_B$$

$$pH = \text{cte.} + 1/2 \log C_B$$

De aquí que el pH de todas las monobases en ácido acético cambiarán 0.5 unidades con respecto a la dilución.

2. Concentración de iones hidronio en mezclas de base con ácido perclórico.

Cuando una base se titula en ácido perclórico el equilibrio presente es el siguiente:



La expresión cuantitativa de ésta reacción está dada por su constante de formación.

$$K_f^{BHClO_4} = \frac{(BH^+ ClO_4^-)}{(HClO_4) (B)} \quad (5)$$

El par iónico se disocia débilmente en iones ($K_{BHClO_4} \approx 10^{-5} - 10^{-6}$) y su constante se expresa como sigue:

$$K_{BHClO_4} = \frac{(BH^+) (ClO_4^-)}{(BH^+ ClO_4^-)} \quad (6)$$

Es posible generar expresiones para la concentración del ión hidronio en mezcla de base y su perclorato, usando las constantes de disociación y la ley de la neutralidad, la

que para esta disolución es: $(H^+) + (BH^+) = (ClO_4^-) + (Ac^-)$. De las ecuaciones (1) y (6) pueden generarse expresiones para cada una de las concentraciones antes mencionadas:

$$(Ac^-) = \frac{K_s}{(H^+)} \quad (7)$$

$$(BH^+) = \frac{K_B C_B (H^+)}{K_s} \quad (8)$$

$$(ClO_4^-) = \frac{(BH^+ ClO_4^-) K_{BHClO_4}}{(BH^+)} \quad (9)$$

Sustituyendo las expresiones (7), (8) y (9) en la ley de neutralidad, arreglando y despejando la concentración de protones se obtiene:

$$(H^+) = \left[\frac{K_s [1 + (K_{BHClO_4} (BH^+ ClO_4^-) / K_B C_B)]}{[1 + (K_B C_B / K_s)]} \right]^{1/2} \quad (10)$$

Esta ecuación describe las curvas de neutralización de monobases con ácido perclórico. Cuando una base es lo bastante fuerte para ser titulada, $(K_B C_B / K_s \gg 1)$, la ecuación (10) puede simplificarse:

$$(H^+) = \frac{K_s [K_{BHClO_4} (BH^+ ClO_4^-) + K_B C_B]^{1/2}}{K_B C_B} \quad (11)$$

Por ejemplo, en ácido acético el 50% de neutralización corresponde a una mezcla equimolar de B y $\text{BH}^+ \text{ClO}_4^- = C_B = 1/2 C$ donde C es la concentración analítica de base B, sustituyendo ésto en la ecuación 11, la concentración de protones será:

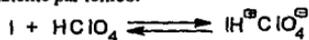
$$(\text{H}^{\oplus}) = \frac{K_s [2 (K_{\text{BHClO}_4} + K_B) / C]^{1/2}}{K_B} \quad (12)$$

Y para el punto de equivalencia en donde la concentración de de ácido perclórico y base son las mismas la expresión queda:

$$(\text{H}^{\oplus}) = \left[\frac{K_s K_{\text{HClO}_4}}{K_B} \right]^{1/2} \quad (13)$$

Lo cual indica que la concentración de protones en el punto de equivalencia es independiente de las concentraciones.

El grado de disociación de los electrolitos en ácido acético es una consecuencia del comportamiento peculiar ácido-base de los indicadores. Mientras que en disoluciones acuosas tales indicadores responden a la concentración de ion hidronio, en ácido acético el equilibrio del indicador está determinado por la concentración del ácido fuerte libre (ácido perclórico usualmente). Un indicador ácido-base reacciona con ácido perclórico para formar el correspondiente par iónico.



$$K_f^{\text{HClO}_4} = \frac{(\text{IH}^{\oplus} \text{ClO}_4^{\ominus})}{(I)(\text{HClO}_4)} \quad (14)$$

Donde la razón de base y ácido formado se obtiene de:

$$(\text{HClO}_4) K_f^{\text{HClO}_4} = \frac{(\text{H}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{(1)} \quad (15)$$

En el curso de la titulación, la concentración de ácido perclórico está determinada por la constante de formación K^{BHClO_4} (ecuación (5)); combinando ésta con la ecuación (15), se obtiene:

$$\frac{(\text{H}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{(1)} = \frac{K_f^{\text{HClO}_4} (\text{BH}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{K_f^{\text{BHClO}_4} (\text{B})} \quad (16)$$

Aparentemente, el color de un indicador básico en ácido acético es independiente de la concentración de ión hidrógeno, sin embargo parece ser gobernado por la concentración de $\text{BH}^+\text{ClO}_4^-$, la cual corresponde al punto de equivalencia en la titulación de la base B con ácido perclórico, lo cual implica $(\text{HClO}_4) = (\text{B})$; ésto se comprueba al obtener la ecuación (17), resultado de sustituir la concentración de (HClO_4) de la ecuación (15) en la ecuación (16) y despejando ésta misma posteriormente.

$$(\text{HClO}_4) = \left[\frac{(\text{BH}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{K_f^{\text{BHClO}_4}} \right]^{1/2} \quad (17)$$

La expresión (18) muestra que el color del indicador en el punto de equivalencia varía aproximadamente con la raíz cuadrada de la concentración de la sal, lo que sugiere que el comportamiento de un indicador en ácido acético no dependerá de la concentración del ácido sino de la sal formada.

$$\frac{(\text{H}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{(1)} = K_f^{\text{HClO}_4} \left[\frac{(\text{BH}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{K_f^{\text{BHClO}_4}} \right]^{1/2}$$

4.3 CARACTERIZACION.

Generalmente la caracterización de un material polimérico es un problema delicado, sin embargo el Químico tiene que ser capaz de analizar dicho producto, con el objeto de seguir la evolución de ciertos parámetros.

Por ejemplo, en el caso particular de la funcionalización de un polímero; es claro que para poder establecer alguna relación entre el tipo de agente funcionalizante y el grado de funcionalización del polímero y las propiedades del polímero funcionalizado, se deberá encontrar la manera de cuantificar la cantidad de agente funcionalizador que se injerte al polímero; para lo cual, se deben implementar procedimientos analíticos.

En polimerización aniónica la posibilidad para preparar cadenas finales funcionalizadas puede estar limitada por el tipo de funcionalizaciones disponibles, las condiciones necesarias de producir cadenas y por la necesidad de desarrollar, optimizar y caracterizar los productos obtenidos para cada grupo funcional diferente. Es por ello que muchos de los ejemplos reportados de funcionalización manifiestan deficiencia en sus caracterización^[17].

Puede tenerse una idea más o menos precisa de los materiales poliméricos por medio de análisis químicos sencillos^[6], sin embargo, hoy en día se utilizan en el estudio de los polímeros medios de análisis físicos ó fisicoquímicos muy precisos, entre los que se encuentra: reología, análisis por espectrometría (I.R., U.V., R.M.N., Masas), Cromatografía etc...

A continuación, a manera de resumen se revisan las técnicas analíticas empleadas en el presente trabajo, para la caracterización de polímeros estireno y/o butadieno funcionalizados.

4.3.1. Solubilidad.

La solubilidad es un criterio bastante difícil de definir en el caso de sustancias macromoleculares, independientemente del hecho que los productos no son puros por contener diversos aditivos (antioxidantes). Por regla general los pesos moleculares bajos son más fácilmente solubles que los altos.

En un disolvente dado se pueden presentar los siguientes casos de solubilidad:

- Solubilidad nula.
- Solubilidad parcial; solubilización de los pesos moleculares bajos, e hinchamiento de las demás especies; solubilidad en calor y precipitación en frío.
- Solubilidad total.

A manera de ejemplo, se presenta la solubilidad de poliestireno en distintos disolventes^[6]:

SOLV	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PS	-	±	+	+	+	+	±	-	±	±	+	-	±	+

Donde: 1. Agua; 2. Acetona; 3. Dioxano; 4. Benceno; 5. Diclороetileno; 6. Piridina; 7. Acido acético; 8. Etanol; 9. Eter, 10. Cloroformo; 11. Tetracloruro de carbono; 12. Acido fórmico; 13. m Cresol y 14. Disulfuro de carbono. - = insoluble; + = soluble y ± = parcialmente soluble.

En el caso de los copolímeros el problema se complica más; sin embargo, en términos generales, puede decirse que la solubilidad de un copolímero en un disolvente es "intermedia" entre la que exhiben los homopolímeros correspondientes y las diferentes unidades monoméricas que lo constituyen.

4.3.2. Espectroscopía de absorción^[56].

La absorción de irradiación electromagnética por parte de una molécula se manifiesta en un cambio de energía, de un estado inicial E_1 , a uno superior E_2 . La frecuencia de la irradiación adsorbida viene dada por la relación de Bohr.

$$E = E_2 - E_1 = h\nu$$

En el rango de la aproximación de Bohr-Oppenheimer, la energía total de un estado molecular es la suma de la energía correspondiente debida a los movimientos electrónicos, E_e , y la debida a los movimientos moleculares, E_n :

$$E = E_e - E_n$$

En una segunda etapa de aproximación, se puede separar la energía del movimiento molecular en tres términos:

$$E_n = E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

Donde: E_{vib} =energía vibracional; E_{rot} =energía rotacional y E_{trans} =energía translacional.

Cuando se deja excitar la muestra, la molécula puede reaccionar o relajarse al alcanzar al estado de menor energía, liberando energía en forma de calor o luz. En las espectroscopias I.R y U.V predomina el proceso de relajación, por lo que los espectros

de I.R y U.V corresponden a movimientos energéticos características de las moléculas excitadas, de ahí que sean muy útiles en el análisis cualitativo y cuantitativo.

Ultravioleta.

La espectroscopia U.V es un método instrumental que mide las transiciones electrónicas en las moléculas. La porción ultravioleta del espectro electromagnético está comprendida entre 10-380 nm (10^6 cm^{-1} -26300 cm^{-1}); la región de ultravioleta de interés principal se extiende desde 200 hasta 380 nm. La radiación ultravioleta comprende básicamente cambios electrónicos entre los niveles de energía, que ocurren por la aplicación de la luz U.V en la muestra y que generalmente involucran pares de electrones no compartidos o electrones en los enlaces n y π , de tal amera que pueden ocurrir transiciones $n \rightarrow \pi^*$, o $\pi \rightarrow \pi^*$ en U.V lejano.

La cantidad de energía absorbida en la región ultravioleta del espectro depende de la estructura electrónica de la molécula, y corresponde a la elevación de los electrones desde orbitales en el estado básico a orbitales de energía en estado excitado $n \rightarrow \pi^*$.

En general, practicamente el espectro ultravioleta consiste en una gráfica de longitud de onda (eje de las abcisas) y la intensidad de absorción dada en % Transmitancia (eje de las ordenadas).

La espectroscopia U.V es un poderoso método para la evaluación de la funcionalidad de los polímeros cuando el grupo funcional es un cromóforo. Por ejemplo: estireno y butadieno, contienen grupos que son cromóforos y la absorción se puede aumentar en intensidad y desplazar en la longitud de onda por la presencia de radicales auxocromos

como -OH, -NH₂, -Cl. Sin embargo, la posibilidad de identificar este tipo de compuestos depende de la cantidad relativa de ellos frente a el componente mayoritario del polímero.

Infrarrojo.

La parte del espectro electromagnético comprendida entre las regiones visible y de las microondas generalmente se refiere a la radiación infrarroja; está definida por la porción delimitada entre 4000cm⁻¹ y 666cm⁻¹ (2.5-15.0 μ m), y es de enorme interés para el Químico.

La espectroscopia en el infrarrojo permite localizar e identificar los grupos funcionales que absorben en esta región: Cuando una molécula absorbe energía electromagnética, los cambios observados en la radiación infrarroja representan movimientos moleculares, particularmente vibraciones de estiramiento y flexión.

Una molécula orgánica absorbe radiación infrarroja en la región de aproximadamente 10000-100 cm⁻¹ y la convierte en energía de vibración molecular. La absorción es cuantificada; apareciendo como bandas, debidas a cambios de energía rotacional. La frecuencia o la longitud de onda absorbida depende de las masas relativas de los átomos, fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos.

Un espectro IR es una gráfica, de números de onda (eje de las abcisas) y la intensidad de absorción dada en Absorbancia (eje de las ordenadas).

La espectroscopia infrarroja no provee una prueba sensitiva para grupos funcionales específicos en polímeros funcionalizados. La simple observación de absorciones

características en el infrarrojo de un grupo funcional dado no es suficiente para indicar la presencia de ese grupo funcional en el polímero

4.3.3. Peso molecular.

Para sistemas de polimerización aniónica en vivo, en donde se puede garantizar la ausencia de "venenos" o sustancias desactivantes del iniciador, el peso molecular promedio se puede calcular en base a la estequiometría de la polimerización, como sigue:

$$M_n = \frac{\text{peso monómero}}{\text{moles de iniciador.}}$$

Sin embargo, los sistemas poliméricos son complejos y prácticamente, no pueden estar libres de "venenos", amén que no todas las cadenas poliméricas tienen la misma longitud consecuentemente una muestra de polímero es una mezcla que tiene una distribución de peso molecular y el peso molecular promedio característico, mismo que puede ser determinado por cromatografía de permeación de gel. El método de cromatografía por permeación de gel (GPC) ha sido empleado desde los 60's, y es uno de los métodos más ampliamente usados en la determinación del peso molecular, por ser eficiente, puesto que requiere una pequeña cantidad de material. Esta técnica emplea al polímero disuelto y se basa en la separación de las moléculas del polímero de acuerdo a su tamaño. La separación se lleva a cabo en una columna empacada con un material altamente poroso (poliestireno entrecruzado con divinilbenceno o sílica), las moléculas pequeñas son capaces de difundirse dentro de los poros grandes y chicos de la columna, por lo que tardan más en salir, mientras que aquellas de peso molecular mayor eluyen primeramente. La detección de las fracciones se obtiene como la diferencia de el índice de refracción entre el disolvente puro y la fracción recogida o bien empleando otro tipo

de detectores tales como: U.V, IR o viscosimétricos. Cabe señalarse que con excepción de éste último tipo de detector, la determinación es relativa a una curva de calibración obtenida a partir de estándares de pesos moleculares conocidos.

4.3.4. Titulación química.

En una titulación química se tienen dos especies importantes: el reactivo titulante, que deberá ser de concentración perfectamente conocida, y el analito o reactivo a titular.

El proceso de titulación tiene como fin, determinar la concentración del analito, para lo cual tiene que detectarse el punto de equivalencia. El punto de equivalencia se puede conocer utilizando un método visual -indicador- o bien midiendo una propiedad que esté directamente relacionada con la concentración de algunas de las especies involucradas en dicho proceso, como el pH (método instrumental).

Una variedad de métodos de titulación están disponibles para grupos funcionales ácidos o básicos, estos métodos pueden utilizarse en la determinación del grado de funcionalización.

V. METODOS.

5.1 Polímeros funcionalizados con 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona.

5.1.1. Solubilidad de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona en ciclohexano.

La DEAB (4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona) se conoce como funcionalizador^[2] y su función es proporcionar un grupo electrofílico capaz de reaccionar con el polímero vivo, dando lugar a la reacción de funcionalización.

Para la preparación de polímeros funcionalizados con DEAB, ésta debe ser una solubilizada previamente. En la bibliografía no se reporta la solubilidad de DEAB en ciclohexano, disolvente empleado en la síntesis de tales polímeros. Por lo que se determinó la solubilidad de DEAB en ciclohexano, mediante el siguiente procedimiento:

Procedimiento:

1. En un matraz limpio y seco se colocaron 100 ml de ciclohexano previamente destilado.
2. Dicho matraz se colocó en un baño a 55°C.
3. Por otro lado se pesaron 5.0 g de DEAB en un vidrio de reloj.
4. "x" cantidad proveniente de los 5.0 gramos iniciales, se adicionaron dentro del matraz.
5. Se agitó la disolución hasta observar homogeneidad.
6. La muestra de DEAB restante se peso; para conocer la porción "x" adicionada.
7. Los pasos 4, 5 y 6 se repitieron hasta lograr una disolución saturada.
8. Se adicionó un exceso de DEAB para comprobar que la disolución se encontraba sobresaturada.

5.1.2. Preparación del funcionalizador.

Una vez conocida la solubilidad de DEAB en ciclohexano se prosiguió a implementar un método que permitiera preparar una disolución de DEAB en ciclohexano de concentración conocida y libre de impurezas tales como el oxígeno, que es un inhibidor en las reacciones de polimerización aniónica. Dicha disolución se utilizó más tarde en la síntesis de polibutadienos, poliestirenos y copolímeros estireno-butadieno químicamente funcionalizados. A continuación se describen los pasos del procedimiento para la preparación de una disolución de funcionalizador de concentración conocida.

Procedimiento:

- 1 Burbujear nitrógeno en un matraz limpio y seco.
2. Agregar un volumen conocido de ciclohexano (previamente seco) al matraz.
3. Pesar la cantidad adecuada de funcionalizador, de acuerdo con la solubilidad del mismo en ciclohexano.
4. Colocar el funcionalizador dentro del matraz, en presencia de nitrógeno.
5. Burbujear nitrógeno aproximadamente 10 segundos.
6. Introducir un agitador magnético y sellar el matraz con un septum, evitando el contacto de la disolución con los alrededores.
7. Unos minutos antes de sintetizar un polímero funcionalizado con DEAB; el funcionalizador se coloca en un baño a 55°C con agitación, lográndose así una disolución homogénea.

La concentración de la disolución de DEAB, se obtiene en Molaridad a partir de los gramos pesados, el peso molecular de la DEAB (324 g/mol), pureza(98%) y volumen de

ciclo hexano empleado, para usarse como funcionalizador en la síntesis de polibutadienos y copolímeros estireno-butadieno químicamente funcionalizados.

5.1.3. Síntesis de polímeros.

Los polímeros de estudio fueron obtenidos vía polimerización aniónica, utilizando ciclohexano y n-butilitio como solvente e iniciador, respectivamente.

El ciclohexano y butadieno empleados, fueron tratados en columnas de alúmina, para reducir el contenido de humedad en el ciclohexano y el inhibidor (terbutil catecol, TBC) en el caso de butadieno; el n-butil litio no se sometió a ningún proceso de purificación, sin embargo se le determinó la cantidad de material activo, vía proceso de titulación^[57]. El DEAB se utilizó en disolución, sin ningún tratamiento.

De acuerdo con el orden de la síntesis, en primer término se agrega ciclohexano, seguido de los monómeros (butadieno y/o estireno) dependiendo del producto deseado, enseguida los venenos del sistema son desactivados^[57], lo que permite controlar el peso molecular del polímero, entonces se adiciona la cantidad activa de iniciador y se dan 30 minutos para el consumo total de los monómeros. Al terminar la polimerización, se aprovecha la mitad del polímero vivo para funcionalizarlo y se permite que el sistema alcance una $T=70^{\circ}\text{C}$; el polímero con o sin funcionalización se desactiva con un exceso de isopropanol y se protege agregando 2,6-diterbutil-p-cresol, BHT.

Ya que los polibutadienos sintetizados contienen una gran cantidad de ciclohexano, éste se evaporó utilizando un coagulador, que es un sistema de destilación en atmósfera de Nitrógeno.

En cada una de las síntesis se tomó una muestra de polímero sin funcionalizar, al igual que polímero funcionalizado para su posterior caracterización y luego comparar los resultados de cada uno.

Los polímeros fueron caracterizados mediante cromatografía por permeación de gel, para determinar el peso molecular promedio, y titulación química, para conocer el grado de funcionalización.

5.1.4. Titulación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona, DEAB.

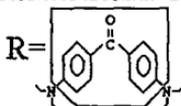
El compuesto 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona contiene dos grupos amino, bases débiles que pueden titularse en medio no acuoso, dado que la DEAB es insoluble en agua y su grado de basicidad en dicho disolvente es bajo.

Una de las características primordiales en las titulaciones ácido base es obtener un punto final claro, para lo cual deben elegirse condiciones tales que desplacen el equilibrio de reacción hacia la derecha tanto como sea posible. Para titular una base débil como la DEAB, se recomienda un sistema compuesto de un disolvente que no tenga basicidad tal como el ácido acético y como titulante un ácido tan fuerte como el ácido

perclórico (Tabla 4). Para la detección del punto final se puede utilizar un indicador visual y/o bien llevarse a cabo potenciométricamente.

La parte de la molécula de DEAB que posee características ácido base es representada por los nitrógenos debilmente básicos, la parte aromática, oléfinica e hidrocarbonada no tiene interés práctico en dicho análisis cuantitativo.

FORMULA MOLECULAR DE DEAB.



Donde R es la parte hidrocarbonada.

Debido a que el ácido acético tiene una constante dieléctrica muy baja, la reacción de titulación se escribe mostrando el par iónico del protón solvatado y el anión del titulante como sigue:

TABLA 4. REACCION DE TITULACION DE DEAB EN ACIDO ACETICO.

Solvente	(Acido)	+	(Base)	↔	(Acido)	+	(Base)
HAc	$2\text{H}_2\text{Ac}^+$	ClO_4^-	$+\text{R}\cdot\text{N}_2(\text{CH}_3)_2$	↔	$\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{NH})_2^{++}$	2ClO_4^-	$+2\text{HAc}$
	(Titulante)				(Solvente)		

En este trabajo la 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona se cuantificó determinando los grupos amino. Se preparó una disolución de DEAB de concentración conocida en ácido acético y se tituló posteriormente con ácido perclórico en ácido acético, a dos concentraciones 0.1M y 0.05M. El punto final de la titulación se detectó potenciométricamente y visualmente, con ayuda del indicador violeta cristal; preparado en ácido acético al 0.1 %. Todo esto se realizó a temperatura ambiente y con una bureta cuya precisión es 1/100.

5.1.5. Titulación de 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona, DMAB.

Para corroborar que el método analítico empleado proporcionaba datos confiables, se realizó un estudio simultáneo de DEAB con 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona, una amina parecida estructuralmente a la DEAB, pero que solamente contiene un grupo amino de interés práctico en el análisis cuantitativo.

Se tituló de igual manera que la DEAB, el grupo amino de la DMAB, en una disolución de ácido acético con ácido perclórico en ácido acético 0.1 M y utilizando violeta cristal al 0.1% en ácido acético como indicador.

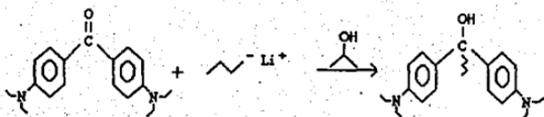
5.1.6. Titulación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona presente en un oligómero.

Una vez establecida la cuantificación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona disuelta en una disolución de ácido acético; se planeó estudiar el comportamiento de la

titulación, en el análisis de un oligómero funcionalizado con DEAB, cuando la molécula de DEAB había reaccionado con una especie reactiva, tal como el n-Butil-litio.

La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte (N_2); se colocó 1 mmol de DEAB y n-Butillitio respectivamente en 15 ml de ciclohexano, el producto de reacción principal se desactivó con isopropanol, lo que dio lugar a la formación de un oligómero que se muestra en la Figura 6.

Fig. 6. PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE DEAB Y n-BUTILLITIO DESACTIVADO CON ISOPROPANOL.



1,1-di(p-N,N-dietilaminofenil)-pentan-1-ol

La especie oligomérica formada, se sometió al análisis cuantitativo vía titulación química, con previa separación de DEAB sin reaccionar con lavados de metanol. Se tomaron alícuotas de 1 ml diluidas en 20 ml de una mezcla de benceno-ácido acético 2:1 (v/v), se adicionaron 3 gotas de indicador violeta cristal 0.1% en ácido acético y finalmente se tituló con ácido perclórico en ácido acético 0.1 M, empleándose una bureta cuya precisión es de 1/100. Cabe señalar que los resultados de esta titulación permitirían extrapolar el método a la caracterización de polímeros químicamente funcionalizados con DEAB.

Los productos antes y después de la titulación se analizaron por espectroscopía de infrarrojo, con el fin de analizar los resultados de la titulación química, en especial la estequiometría.

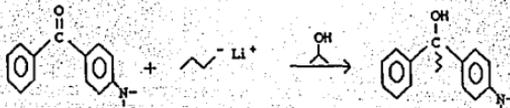
Para corroborar que la mezcla benceno-ácido acético no incrementaba el error experimental en la determinación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona, se titularon muestras de ésta misma en una disolución de benceno-ácido acético 2:1 (v/v), empleando ácido perclórico en ácido acético 0.1 M y violeta de cristal como indicador.

5.1.7. Titulación de un oligómero funcionalizado con 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona.

Con el propósito de corroborar la estequiometría del oligómero funcionalizado con DEAB, se estudió el comportamiento de la 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona frente al n-Butillitio.

La reacción entre n-Butillitio y 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona, se llevó a cabo en atmósfera inerte (N₂); un mmol de cada una de estas sustancias se colocó en 15 ml de ciclohexano y el producto principal fue desactivado con isopropanol. Fig 7.

Fig. 7. PRODUCTO DE LA REACCION ENTRE DMAB Y n-BUTILLITIO DESACTIVADO CON ISOPROPANOL



Una vez concluida reacción se prosiguió a titular el producto resultante cuyo nombre es: 1-(p-N,N-Dimetilaminofenil)-1-fenilpentanol, tomándose alícuotas de 1ml diluidas en 20 ml de una mezcla benceno-ácido acético 2:1 (v/v). Posteriormente se titularon con ácido perclórico en ácido acético 0.1 M, agregando 3 gotas de indicador violeta cristal 0.1% en ácido acético y utilizándose una bureta cuya precisión es 1/100.

5.1.8. Preparación de la muestra polimérica.

Una vez que los resultados de la titulación de un oligómero fueron satisfactorios; se propuso extrapolar el método a polibutadienos lineales funcionalizados de peso molecular bajo, mediano y alto: 2000, 50 000 y 200 000 respectivamente.

Al principio se debe tomar en cuenta que en la mayoría de los casos el material por analizar (polímero) es un material complejo, en el que puede intervenir en su formulación (antioxidantes, residuos en el polímero etc...) por lo que es necesario primeramente separarlo por disolución y precipitación en un disolvente adecuado. Al purificar el polímero por sucesivas disoluciones y precipitaciones se puede esperar obtener más producto puro, después de eliminar los diferentes aditivos.

En particular debe señalarse, que es muy importante la separación de la DEAB que no reaccionó de la disolución del polímero funcionalizado, puesto que ésta puede quedar atrapada en la matriz polimérica; para ello se precipita el polímero en metanol, vaciando poco a poco la muestra en 50 ml de metanol, manteniendo la mezcla agitada; una vez que el polímero ha coagulado, se decanta el alcohol y se lava el precipitado tres veces mas con metanol, como se esquematiza en la Figura 8. Una vez que se ha lavado, el

polímero se seca en estufa de vacío a una temperatura máxima de 60° C durante 4 horas; una cantidad conocida de dicho polímero "enjuagado y seco" se analiza, para determinar la cantidad de DEAB que funcionalizó al polímero.

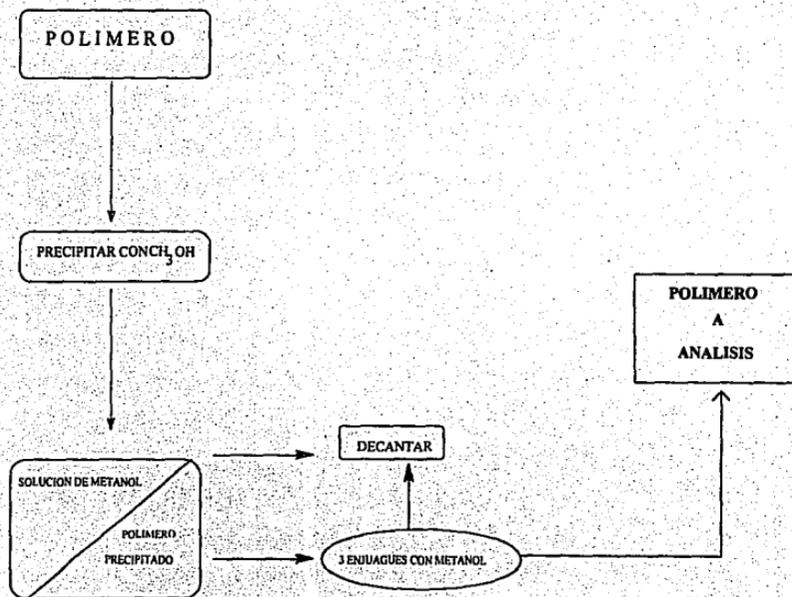
Para conocer el número de enjuagues necesarios antes de titular una muestra polimérica, se tituló un polibutadieno que fue funcionalizado utilizando un 125% de DEAB necesario para funcionalizarlo. Primero se enjuagaba una muestra sólo una vez y se determinaba por titulación la cantidad de DEAB en el polímero; se tomaba otra muestra polimérica se enjuagaba dos veces y se titulaba; y así sucesivamente hasta observar que la cantidad de DEAB permanecía constante con respecto al número de enjuagues.

En cada una de las etapas del proceso de titulación se observan cambios específicos de coloración, es importante observar dichos cambios y ajustar la concentración de DEAB, es decir el tamaño de la muestra problema (Tabla 5), de tal manera que se obtengan disoluciones no muy coloridas y translúcidas, porque ello facilitará la detección del punto final.

TABLA 5. CANTIDAD EN GRAMOS DE MUESTRA A TITULAR EN FUNCION DEL PESO MOLECULAR

PESO MOLECULAR (g/mol)	PESAR APROXIMADAMENTE (g)
2000	0.1
50000	2.5
200000	10.0

Fig 8. PREPARACION DE LA MUESTRA POLIMERICA



5.1.9. Elección del disolvente adecuado para solubilizar los polímeros.

Fue necesario elegir un disolvente que permitiera solubilizar el polímero funcionalizado (molécula hidrocarbonada), sin afectar las condiciones de titulación de DEAB. Es decir, el disolvente elegido debería ser inerte y misible con las sustancias presentes en la titulación. Dentro de los solventes que cumplen con estas condiciones estan el cloroformo y benceno. Se optó por el benceno.

Una vez seleccionado el benceno, se determinó la proporción de la mezcla benceno-ácido acético necesaria para la titulación de los polímeros. Se realizaron algunas pruebas; disolviendo primero el polímero funcionalizado en benceno, y adicionando en seguida la mayor cantidad posible de ácido acético, hasta obtener una disolución homogénea. En la Tabla 6 se muestran la proporción adecuada de la mezcla benceno-ácido acético para la disolución de los polímeros, de acuerdo con su peso molecular.

TABLA 6. CONDICIONES GENERALES PARA LA TITULACION DE POLIMEROS EN FUNCION DE SU PESO MOLECULAR.

PESO MOLECULAR (g/mol)	BENCENO (ml)	ACIDO ACETICO (ml)	TEMPERATURA * °C
2000	10	5	25
50,000	30	15	35
200,000	60	25	50

* Temperatura de disolución en benceno.

5.1.10. Titulación de polímeros funcionalizados.

A continuación se describen las etapas principales del procedimiento de titulación de polímeros¹ lineales funcionalizados químicamente con 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona

Procedimiento:

1. De acuerdo con su peso molecular pesar la masa conveniente de polímero funcionalizado seco, que se indica en la Tabla 5.
2. Disolver la muestra en la cantidad requerida de benceno (Tabla 6).
3. Adicionar la cantidad de ácido acético necesaria (Tabla 6) y agitar.
4. Agregar 3 gotas de indicador violeta cristal; preparado en ácido acético al 0.1 %.
5. Titular con una disolución de ácido perclórico en ácido acético de concentración conocida; se utilizó una concentración 0.1 molar de ácido perclórico, porque es una concentración comercial.

El punto de equivalencia corresponderá con un cambio de coloración a verde; si se continúa adicionando ácido perclórico, la disolución se tornará amarilla indicativo del predominio de las especies ácidas.

¹polibutadienos, poliestirenos y copolímeros estireno-butadieno.

5.1.11. Titulación de polímeros comerciales.

Otro de los objetivos del trabajo fue utilizar el método ya descrito en la cuantificación de DEAB en polímeros comerciales, éstos del tipo SBR funcionalizados con DEAB. Se analizaron 4 muestras sólidas de INSA: S136(1), S136(2), S155(1) y S155(2).

Como se mencionó anteriormente, la eliminación de la DEAB que no reaccionó del polímero funcionalizado es importante, por lo que las muestras en estudio se solubilizaron en ciclohexano y benceno respectivamente a 50 °C. Una vez disuelta la muestra se trató con 50 ml de metanol, lo cual produjo la coagulación del polímero, enseguida se decantó el alcohol y se lavó el precipitado tres veces más con 50 ml de metanol. Ya que se hubo lavado el polímero, se secó en estufa de vacío a una temperatura de 60°C durante 4 horas. Finalmente, el polímero funcionalizado libre de DEAB (la que no reaccionó), se analizó por el siguiente procedimiento:

Procedimiento:

1. Se pesaron 10 gramos de polímero funcionalizado seco; esta cantidad se determinó en base al peso molecular estimado, de las muestras en estudio (200,000 g/mol).
2. La muestra se disolvió en 150 ml de benceno a 50°C.
3. Enseguida se adicionaron 50 ml de ácido acético.
4. Se agregaron 4 gotas de indicador violeta cristal; preparado en ácido acético al 0.1%.
5. Por último la muestra se tituló con una disolución de ácido perclórico en ácido acético 0.1 molar.

5.1.12. Titulación de un polímero ramificado.

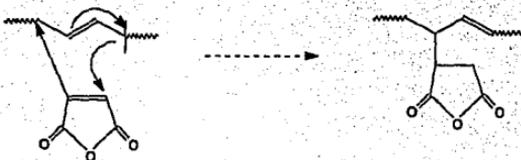
Utilizando el MCl^[16] como iniciador se preparó un polímero funcionalizado químicamente con 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona y se le sometió al análisis vía titulación química, bajo el procedimiento siguiente:

Procedimiento:

1. El polímero multifuncionalizado se precipitó con metanol.
2. Se realizaron 3 enjuagues con metanol para eliminar el DEAB que no reaccionó, decantando el alcohol luego de cada enjuague.
3. El polímero se seco en una estufa de vacío a 50°C, durante 2 horas.
4. Se pesaron aproximadamente 0.1 g de polímero seco.
5. La muestra a analizar se disolvió en 10 ml de benceno.
6. Enseguida se adicionaron 5 ml de ácido acético.
7. Se agregaron 3 gotas de indicador violeta cristal; preparado en ácido acético al 0.1%.
8. Finalmente la muestra se tituló con una solución de ácido perclórico 0.1 M en ácido acético.

5.2 Copolímeros funcionalizados con anhídrido maleico.

Se caracterizó un nuevo material polimérico, éste producto de la reacción entre un copolímero estireno-butadieno con anhídrido maleico. La reacción es la siguiente; y por lo tanto, la especie a cuantificar es el grupo funcional derivado del anhídrido maleico.



El procedimiento para su caracterización es el siguiente:

1. Pesar 1 g de polímero.
2. Disolverlo en 150 ml de tolueno húmedo.
3. Agregar 10 ml de agua.
4. Reflujar durante 1,5 hrs.
5. Separar la fase acuosa de la fase orgánica.
6. Titular la fase acuosa con KOH de concentración conocida, agregando 3 gotas de timolftaleína como indicador.
7. Para titular la fase orgánica se toman alícuotas de 10 ml, se adicionan 3 gotas de indicador azul de timol al 1% en etanol, en seguida se titula con una disolución de KOH/ EtOH 0.05 M hasta la aparición del color azul. Se añade 1 ml de KOH/ EtOH 0.05 M hasta la coloración azul fuerte. El exceso se titula con HCl / EtOH 0.05 M hasta el vire amarillo.

5.3 Otras técnicas.

Cada uno de los espectros de IR de éste trabajo se obtuvieron utilizando un espectrófotometro FTIR Nicolet 1430, colocando una película de la muestra sobre cristales de KBr a formar un film del que se trazó el espectro correspondiente de 400-4000 cm^{-1} .

El peso molecular promedio de los polímeros se obtuvo con ayuda de la cromatografía de permeación de gel (GPC), preparando una disolución de la muestra en tetrahidrofurano (THF).

El equipo de trabajo se encuentra en el laboratorio GIRSA corporativo.

5.4 Características de los reactivos empleados.

Reactivo	Grado %	Marca
Acido acético	Analítico	Merck
Acido perclórico en ácido acético 0.1 M	Analítico	Merck
DEAB	98	Merck
DMAB	98	Merck
Metanol	Disolvente	Merck
Benceno	Analítico	Merck
ANIM	99	Merck
Hidróxido de potasio 0.1 N en etanol	Analítico	Sigma
Acido clorhídrico	36.46	Bayer
Isopropanol	99.8	Bayer
SiO ₂	Analítico	Merck
Violeta cristal	Analítico	Sigma
Tolueno	Analítico	Bayer
Azul de timol	Analítico	Merck

Donde: DEAB: 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona.

DMAB:4-(N,N-dimetilamino)benzofenona.

ANIM: Anhídrido maleico.

VI. PRESENTACION Y ANALISIS
DE RESULTADOS.

6.1. Solubilidad de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona en ciclohexano.

La solubilidad determinada a 55°C de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona (DEAB) en ciclohexano corresponde a:

2.5 gramos de DEAB
100 ml de ciclohexano

De acuerdo con ésta información, se prepararon disoluciones de DEAB de concentración conocida; generalmente 0.077 M, para usarse como funcionalizador.

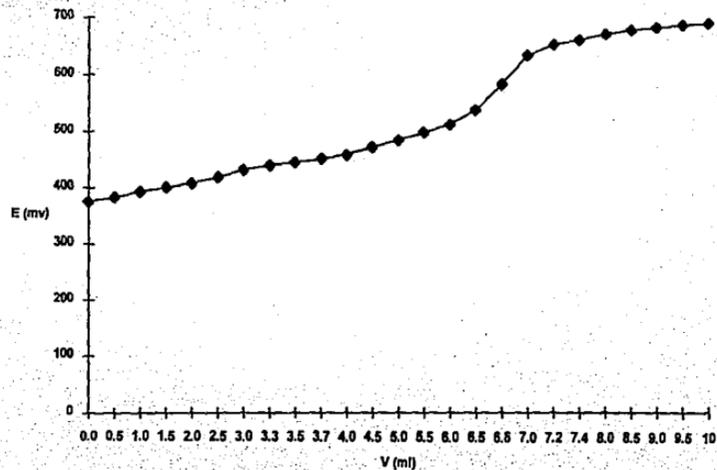
6.2. Validación de la titulación de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona, DEAB.

La razón principal de utilizar la titulación como medio de cuantificación de DEAB, es que éste es un método rápido y directo. Sin embargo, en principio había que cerciorarse de que la titulación química vertía datos lo suficientemente confiables, aún cuando se utilizaba un indicador químico, para detectar el punto final de la titulación. Con este propósito se titularon potenciométricamente alícuotas de 25 ml de DEAB de concentración 1.37×10^{-2} M (preparada en ácido acético) con ácido perclórico 0.1 M en ácido acético; para ésto se empleó un potenciómetro Cole-Parmer Model 05669-20, Microcomputer pH vision, un electrodo de calomelanos como electrodo de referencia y un electrodo de vidrio como electrodo indicador. Los resultados se muestran en la Tabla 7 y en la Fig.9.

TABLA 7. DATOS DE LA TITULACION POTENCIOMETRICA DE 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona 1.37×10^{-2} M, CON ACIDO PERCLORICO 0.1 M.

V (ml)	E (mv)
0	376
0.5	383
1.0	393
1.5	400
2.0	408
2.5	418
3.05	431
3.3	439
3.5	444
3.7	450
4.0	458
4.5	471
5.0	484
5.5	497
6.0	512
6.5	538
6.8	585
7.0	634
7.2	654
7.4	662
8.0	673
8.5	679
9.0	684
9.5	688
10.0	691

Fig.9. CURVA DE TITULACION POTENCIOMETRICA DE 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona 1.37×10^{-2} M, CON ACIDO PERCLORICO 0.1M.



$V_p = 6.85$ ml

Algunos rasgos característicos mostrados en la curva de titulación de la Figura.9 son mencionados a continuación:

1. El potencial inicial corresponde con 376 mv.
2. Existe sólo un punto de equivalencia, representado por 110 unidades de mv aproximadamente.
3. La variación de potencial es casi constante en un intervalo $0 \text{ ml} < v < 2.5 \text{ ml}$, a partir de los 3 ml, la variación del potencial con respecto al volumen deja de ser constante.
4. El punto de inflexión se encuentra en 6.85 ml.

Por otro lado, alícuotas de la misma concentración se analizaron, determinando el punto final de la titulación con violeta cristal (indicador químico), el volumen promedio de titulante (ácido perclórico 0.1M en ácido acético) requerido empleado fue de 6.71 ml.

Ahora bien, si el volumen de punto de equivalencia determinado potenciométricamente es el correcto, entonces se puede calcular el error cometido al emplear el violeta cristal como indicador; así el % Error estará definido como:

$$\% E = \frac{V_p - V_i}{V_p} (100\%)$$

donde V_p = volumen obtenido de la valoración potenciométrica y V_i = volumen gastado con el indicador.

De acuerdo con la definición del % Error, cuando se emplea el violeta de cristal como indicador en ésta titulación, el error incurrido es de 2.04% y, por consiguiente, la precisión del método de titulación química empleando dicho indicador es 97.96%.

De igual manera se cuantificarán potenciométricamente alícuotas de 25 ml de otra muestra de DEAB de concentración $2.86 \times 10^{-2} M$ en ácido acético, utilizando el mismo sistema anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 8 y en la Fig.10. La curva de titulación muestra algunos rasgos característicos, mismos que se describen a continuación:

1. El valor de potencial inicial es igual con 230 mv.
2. Existe sólo un punto de equivalencia, representado por 70 unidades de mv aproximadamente.
3. En un intervalo $0 \text{ ml} < v < 6.5 \text{ ml}$ la variación de potencial es casi constante, a partir de un volumen igual con 7 ml, la variación del potencial con respecto al volumen deja de ser constante.
4. El punto de inflexión se encuentra en 14.3 ml.

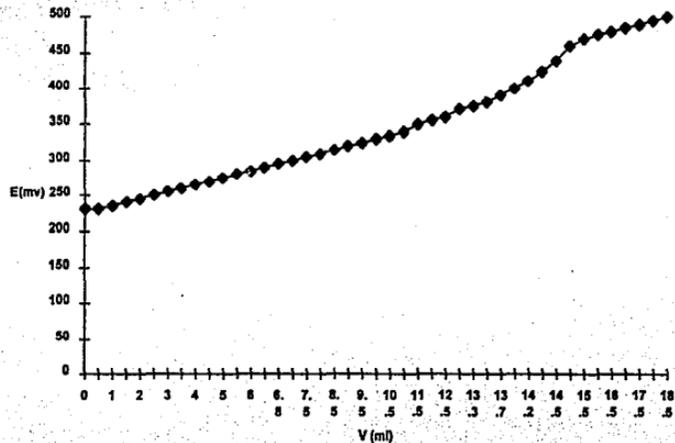
Empleando el violeta de cristal como indicador del punto final de la titulación el volumen de ácido perclórico requerido fue de 14.01 ml. Por lo que el % Error cometido al emplear dicho indicador en ésta titulación es del 2.02% y la precisión corresponde al 97.97%.

TABLA 8. DATOS DE LA TITULACION POTENCIOMETRICA DE 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona 2.86×10^{-2} M, CON ACIDO PERCLORICO 0.1 M.

V (ml)	E (mv)
0	230
0.6	230
1.0	235
1.5	240
2.0	245
2.5	250
3.0	255
3.5	260
4.0	265
4.5	270
5.0	275
5.5	280
6.0	285
6.5	290
6.8	295
7.0	300
7.5	305
8.0	310
8.5	315
9.0	320
9.5	325
10.0	330
10.5	335
11	340

V (ml)	E (mv)
11.5	350
12.0	355
12.5	360
13.0	370
13.3	375
13.5	380
13.7	390
14.0	400
14.2	410
14.4	424
14.5	440
15.0	460
15.5	470
16.0	475
16.5	480
17.0	485
17.5	490
18.0	495
18.5	500

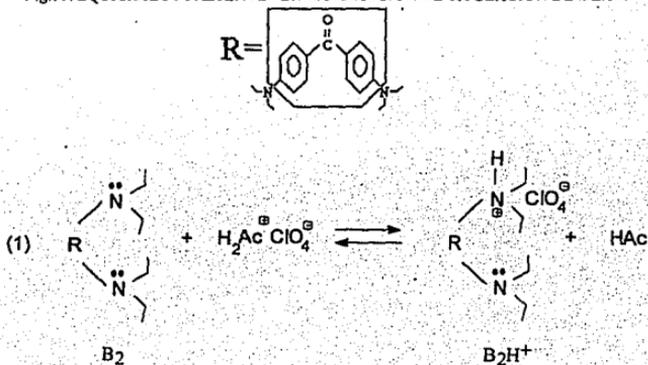
Fig.10. CURVA DE TITULACION POTENCIOMETRICA DE 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona 2.86×10^{-2} M CON ACIDO PERCLORICO 0.1 M.

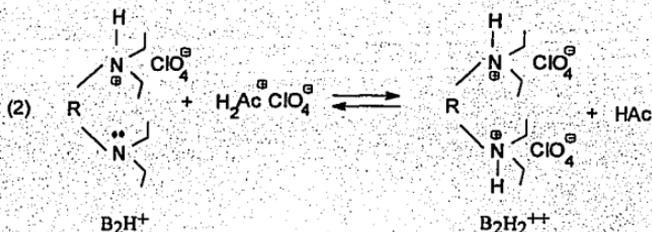


Vp= 14.3 ml

Dado el comportamiento de las curvas de titulación potenciométrica de DEAB y DMAB, mostradas en las Figuras 7 y 8 respectivamente; las cuales presentan intervalos de potencial constante en las cercanías del primer punto de equivalencia esperado, puede considerarse que el anfólito formado, es semiestable tendiendo a la inestabilidad Figura 11.1. No así, para la especie diprotonada de DEAB Fig.11.2, la que puede considerarse posiblemente como estable, dado el cambio de potencial presentado en la vecindad del punto de inflexión. De acuerdo con esto, el estado de equilibrio puede representarse por dos reacciones de titulación, la primera referente a la neutralización de DEAB (poco cuantitativa) y la segunda a la neutralización de DEAB protonada.

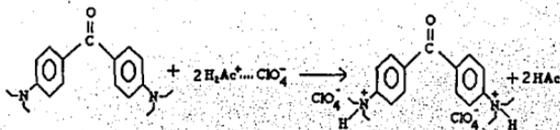
Fig.11. EQUILIBRIOS PRESENTES EN LA REACCION DE TITULACION DE DEAB.





Si consideramos que el anfolito formado tiende a ser más inestable que estable, el equilibrio representativo de la titulación de DEAB con ácido perclórico es global y se representa mostrando el par iónico proveniente de la ionización del ácido perclórico en ácido acético y la base a cuantificar (DEAB), Figura 12.

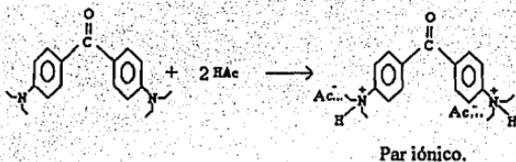
Fig.12. TITULACION DE DEAB CON ACIDO PERCLORICO.



El producto de la titulación recibe el nombre de 4,4'-Bis (N,N-dietilamonio) benzofenona.

En cada una de las etapas del proceso de titulación de DEAB se presentan diversos cambios de coloración; i) cuando la DEAB se disuelve en HAc, la disolución es color naranja, esto puede explicarse considerando que el caracter de disolvente protógeno del ácido acético, facilita la ionización de la DEAB, lo cual se traduce en un incremento de la concentración del ión formado como se muestra en la Figura 13.

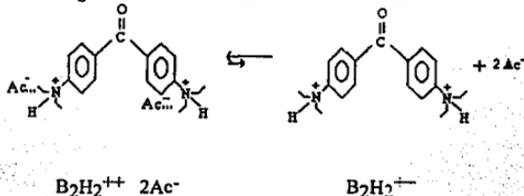
Fig.13. DEAB EN ACIDO ACETICO



Donde HAc = CH₃COOH

Debido a que la constante dieléctrica del ácido acético es baja (6.1), el anión formado se representa como un par iónico, la disociación de éste en ácido acético es muy baja, por lo que el equilibrio tiende a desplazarse hacia la izquierda Fig.14.

Fig. 14. DISOCIACION DEL PAR IONICO DEAB-ACETATO.



Para lograr un balance adecuado en dicho sistema, la constante de basicidad de DEAB en ácido acético deberá estar determinada en función de las concentraciones de base libre así como de la disociada.

$$K_B = \frac{(B_2H_2^{++})(Ac^-)^2}{[(B_2H_2^+ 2Ac^-) + (B_2)]}$$

B₂ representa la base libre no disociada.

Debido a que en ácido acético los electrolitos están débilmente disociados la concentración al equilibrio de base será $C_B = [(B_2) + (B_2H_2^{++} + 2Ac^-)]$. Entonces la concentración de ácido se puede calcular en función de K_s y de K_B representándose como sigue:

$$(H^+) = \frac{K_B}{(2K_B C_B)^{1/3}}$$

Donde $K_s = (H^+)(Ac^-)$

Sacando logaritmo a ambos lados de la expresión anterior se tiene lo siguiente:

$$-\log(H^+) = -\log K_s + 1/3 \log 2K_B + 1/3 \log 2C_B$$

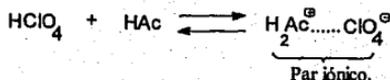
Así que el pH de DEAB en ácido acético cambiará 1/3 unidades con respecto del doble de la concentración de la base, por lo que los otros términos son constantes.

$$pH = cte + 1/3 \log 2C_B$$

ii) Al adicionar el indicador violeta de cristal la disolución se torna rojiza, debido a la mezcla del color violeta del indicador y la coloración naranja inicial de la disolución.

iii) Cuando se agrega ácido perclórico, que disuelto en ácido acético presenta el equilibrio de ionización mostrado en la Fig.15, no se observa un cambio paulatino de coloración, sino que una vez que se alcanza el punto de equivalencia, la solución se torna verde. Dicho cambio se debe a la ionización del indicador, como respuesta a la acidez del medio (Fig.4).

Fig.15. IONIZACION DE HClO₄ EN ACIDO ACETICO.

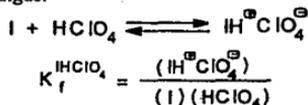


ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

Si se adicionan un gran exceso de ácido perclórico, la disolución se torna amarilla, señal de que el indicador ha sido ionizado totalmente por el ácido perclórico (Fig.5).

Mientras que en disoluciones acuosas los indicadores ácido base responden a la concentración de ion hidronio, en ácido acético el equilibrio del indicador está determinado por la concentración del ácido fuerte libre, en éste caso el ácido perclórico.

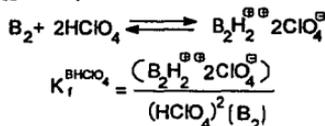
Para el sistema en estudio, el indicador violeta de cristal reacciona con ácido perclórico para formar el correspondiente par iónico. Por simplicidad, se representa la estructura del indicador como I y el equilibrio representativo junto con su constante de equilibrio quedan como sigue:



En donde la razón de base y ácido formado se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$(\text{HClO}_4) K_f^{\text{IHClO}_4} = \frac{(\text{IH}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{(I)}$$

La concentración de ácido perclórico en el curso de la titulación se determina por la constante de formación K^{BHClO_4} :



En el punto de equivalencia de la titulación de la base B_2 con ácido perclórico, se cumple la igualdad $(2\text{HClO}_4) = (B_2)$, y la concentración de ácido perclórico en esas condiciones puede expresarse como sigue:

$$(\text{HClO}_4) = 1/2 \left[\frac{(\text{B}_2\text{H}_2^{\oplus\oplus} 2\text{ClO}_4^{\ominus})}{K_f^{\text{BHClO}_4}} \right]^{1/3}$$

De acuerdo con la ecuación anterior, el color de un indicador básico en ácido acético es independiente de la concentración de ion hidrógeno, pero depende de la concentración de la sal $\text{B}_2\text{H}_2^{++} 2\text{Ac}^-$. La variación en el color del indicador en el punto de equivalencia es mostrada en la siguiente ecuación:

$$\frac{(\text{H}^{\oplus} \text{ClO}_4^{\ominus})}{(1)} = \frac{K_f^{\text{HClO}_4}}{2} \left[\frac{(\text{B}_2\text{H}_2^{\oplus\oplus} 2\text{ClO}_4^{\ominus})}{K_f^{\text{BHClO}_4}} \right]^{1/3}$$

Además de las titulaciones antes descritas, se titularon disoluciones de DEAB a temperatura ambiente en ácido acético, con ácido perclórico de concentración 0.1 M en ácido acético y empleando únicamente el indicador violeta cristal, como fin de titulación. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Los resultados muestran que conforme la concentración de DEAB decrece la precisión del método decrece, por lo que será conveniente cuantificar potenciométricamente o bien tomando como blanco el error del indicador. También es conveniente enfatizar que la estequiometría en la titulación de DEAB es de 2 moles de ácido perclórico por 1mol de DEAB como se puede ver en la Fig.12.

TABLA 9 TITULACION DE DEAB A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON HClO_4 0.1 M

CONCENTRACION DE DIETILAMINO BENZOFENONA M	ALICUOTA ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M TEORICO ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M EXPERIMENTAL ml	% PRECISIÓN
2.86×10^{-2}	25	14.3	14.01	97.97
1.36×10^{-2}	25	6.85	6.71	97.96
4.55×10^{-3}	15	1.365	1.33	97.43
2.28×10^{-3}	15	0.684	0.66	96.49
1.14×10^{-3} M	15	0.342	0.33	96.96

En un intento por incrementar la precisión del método se disminuyó la concentración del titulante; hasta 0.05 M en ácido acético acético, los resultados obtenidos en éste caso se resumen en la Tabla 10. Se observaron las mismas coloraciones que al titular con ácido perclórico 0.1 M y la precisión fue nuevamente del 98% para disoluciones del orden 10^{-2} M y del 97% del orden 10^{-3} M con respecto de la DEAB adicionada, por lo que se optó por trabajar con ácido perclórico al 0.1M.

TABLA 10. TITULACION DE DEAB A DIFERENTES CONCENTRACIONES CON HClO_4 0.05 M

CONCENTRACION DE DIETILAMINO BENZOFENONA M	ALICUOTA ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.05 M TEORICO ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.05 M EXPERIMENTAL ml	% PRECISIÓN
0.01	25	10	9.8	98
9.05×10^{-3}	5	1.81	1.75	97.13

Cálculos.

La concentración en Molaridad de DEAB detectada se calcula de la siguiente manera:

$$2(V_{DEAB}C_{DEAB}) = V_{APC}C_{APC}$$

donde $V_{DEAB}C_{DEAB}$ representa el número de milimoles de DEAB que contiene el analito y $1/2 (V_{APC}C_{APC})$ el equivalente de las mismas en milimoles de ácido perclórico. De aquí que la concentración en molaridad será:

$$C_{DEAB} = (V_{APC}C_{APC}) / 2V_{DEAB}$$

6.3. Titulación de 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona, DMAB.

Como era de esperarse, en la titulación de la DMAB con una solución de ácido perclórico en ácido acético se observarán efectos similares a aquella que caracteriza a la titulación de DEAB.

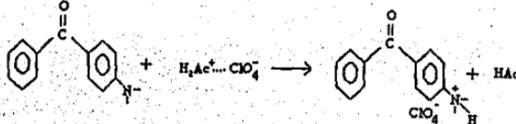
Al igual que en el caso de DEAB, se titularán a temperatura ambiente repetidamente disoluciones de DMAB 2×10^{-2} M en ácido acético, utilizando ácido perclórico en ácido acético de concentración 0.1 M y empleando únicamente el indicador violeta cristal. En la Tabla 11 se presentan resultados representativos de dichas titulaciones. Se observó una precisión del 98%, con una estequiometría de 1 mol de ácido perclórico por 1 mol de DMAB.

TABLA 11. TITULACION DE DMAB CON HClO₄ 0.1 M

CONCENTRACION DE DIETILAMINO BENZOFENONA M	ALICUOTA ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M TEORICO ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M EXPERIMENTAL ml	% PRECISION
0.02	10	2	1.96	98

En la Fig.16 se muestra el equilibrio representativo de la titulación de DMAB con ácido perclórico, en el se muestra el par iónico proveniente de la ionización del ácido perclórico en ácido acético y la base a cuantificar, DMAB en éste caso.

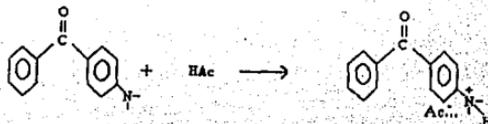
Fig.16. TITULACION DE DMAB CON ACIDO PERCLORICO.



El producto de la titulación recibe el nombre de 4-(N,N-dimetilamonio) benzofenona.

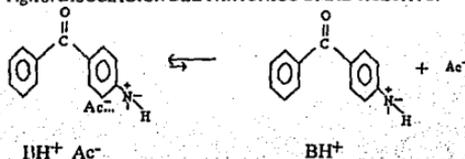
Durante la titulación de DMAB, se presentan diversos cambios de coloración. La disolución de DMAB en HAc, exhibe una coloración amarillenta, debida a la ionización de el nitrógeno básico de la DMAB por el ácido acético(disolvente protogénico), incrementándose la concentración del ión formado, como se muestra en la Fig.17.

Fig.17. DMAB EN ACIDO ACETICO



El ión formado se representa como par iónico y la disociación de éste es baja, Fig. 18, debido a que la constante dieléctrica de el ácido acético es pequeña.

Fig.18. DISOCIACION DEL PAR IONICO DMAB-ACETATO.



La constante de basicidad en una disolución de DMAB en ácido acético está definida como:

$$K_B = \frac{(\text{BH}^+) (\text{Ac}^-)}{[(\text{BH}^+ \text{Ac}^-) + (\text{B})]}$$

donde B representa la base libre no disociada y $C_B = [(\text{B}) + (\text{BH}^+ \text{Ac}^-)]$ la concentración de base en el equilibrio. De aquí puede inferirse que la concentración de protones en función de K_s y K_B es:

$$(\text{H}^+) = \frac{K_s}{(K_B C_B)^{1/2}}$$

Donde $K_s = (\text{H}^+)(\text{Ac}^-)$

Expresando la ecuación anterior en forma logarítmica se tiene que el pH de DMAB en ácido acético cambiara 0.5 unidades con respecto a C_B .

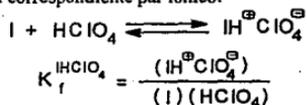
$$\text{pH} = \text{p}K_s - 1/2\text{p}K_B + 1/2\log C_B$$

Al adicionar el indicador violeta de cristal la disolución se torna a azulosa, debido a la mezcla del color violeta del indicador y la coloración amarillenta que tiene inicialmente la disolución. Una vez que se alcanza el punto de equivalencia, la solución

se torna verde, dicho cambio se debe al igual que en DEAB a la ionización del indicador que ocurre debido al incremento de acidez (Fig. 5).

Si se continúa adicionando un gran exceso de ácido perclórico, la disolución se torna amarilla, señal de la completa ionización del indicador.

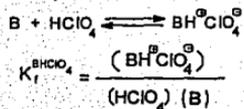
Como se mencionó anteriormente, el equilibrio del indicador está determinado por la concentración del ácido perclórico; El violeta de cristal (I) reacciona con ácido perclórico para formar el correspondiente par iónico.



Por lo tanto la relación de de base y ácido formado se expresa como:

$$(\text{HClO}_4) K_f^{\text{IHClO}_4} = \frac{(\text{IH}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{(I)}$$

Y la concentración de ácido perclórico en el curso de la titulación se determina por la constante de formación $K_f^{\text{BHClO}_4}$.



Considerando que en el punto de equivalencia en la titulación de la DMAB con ácido perclórico, se cumple la condición $(\text{HClO}_4) = (B)$, así que

$$(\text{HClO}_4) = \left[\frac{(\text{BH}^{\oplus}\text{ClO}_4^{\ominus})}{K_f^{\text{BHClO}_4}} \right]^{1/2}$$

La ecuación anterior muestra que el color de el violeta cristal en ácido acético es independiente de la concentración de ion hidrógeno, pero si es función de la concentración de la sal $BH^+ClO_4^-$

Finalmente, se obtiene un expresión para la relación de base y ácido formados, la que determina la coloración del indicador y que muestra como dicha coloración es función de la raíz cuadrada de la concentración de la sal formada.

$$\frac{(IH^{\oplus}ClO_4^{\ominus})}{(I)} = K_f^{IHClO_4} \left[\frac{(BH^{\oplus}ClO_4^{\ominus})}{K_f^{BHClO_4}} \right]^{1/2}$$

Cálculos.

La concentración en Molaridad de DMAB detectada se calcula de la siguiente manera:

$$V_{DMAB}C_{DMAB} = V_{APC}C_{APC}$$

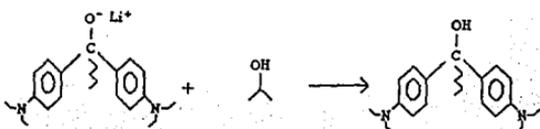
donde $V_{DMAB}C_{DMAB}$ representa el número de milimoles de DMAB que contiene el analito y $V_{APC}C_{APC}$ el equivalente de las mismas en milimoles de ácido perclórico. Por lo que la concentración en función de el volumen gastado de ácido perclórico en el punto de equivalencia se calcula como:

$$C_{DMAB} = V_{APC}C_{APC} / V_{DMAB}$$

6.4. Titulación de 4,4' Bis(N,N-dietilamino)benzofenona presente en un oligómero.

La reacción entre n-Butillitio y 4,4' Bis(N,N-dietilamino)benzofenona, dio lugar a una disolución naranja, cuyo producto principal, después de ser tratado con isopropanol dio lugar al 1,1-di (p-N,N-dietilaminofenil)-pentan-1-ol (Fig 19), Dicho producto, se tituló con ácido perclórico 0.1 M y empleando violeta cristal como indicador.

Fig. 19. DESACTIVACION CON ISOPROPANOL DEL PRODUCTO PRINCIPAL DE LA REACCION ENTRE DEAB Y n-BUTILLITIO DESACTIVADO CON ISOPROPANOL.



10 titulaciones de dicho producto permitieron comprobar que la correspondencia entre la cantidad de DEAB utilizada y la detectada fue del 98% Tabla 12.

TABLA 12. TITULACION DE LA ESPECIE OLIGOMERICA.

VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M TEORICO ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M EXPERIMENTAL ml	% PRECISION
1.875	1.9	97.5

La estequiometría de la reacción de valoración es 3:1 con respecto al ácido perclórico, la que puede explicarse en función de la estructura de la especie oligomérica (1,1-di(p-N,N-dietilaminofenil)-pentan-1-ol); que tiene dos grupos amino y un hidróxilo

susceptible de reaccionar con el ácido perclórico. Con el propósito de estudiar el comportamiento de dicha especie frente a la titulación química, se analizó la muestra antes y después de la titulación por espectroscopía de infrarrojo.

En la Fig. 20 se muestra el espectro IR (1), correspondiente a la especie oligomérica disuelta en ácido acético, las bandas de absorción observadas se resumen en la Tabla 13.

TABLA 13. ASIGNACION FUNCIONALIDAD, ESPECTRO IR (1).

CLAVE	FRECUENCIA cm ⁻¹	FUNCIONALIDAD	GRUPO
A	3500-2500	O-H	Hidroxilo
B	1716	C=O	Carbonilo
C	1406	C-OH	Hidroxilo
D	1293	C-O	Hidroxilo
E	1011	O-H	Hidroxilo
F	680	C-H	Aromático

Comparando el espectro IR (1) con el espectro IR (2), Fig 21, representativo del ácido acético sólo y cuyas bandas de absorción características son resumidas en la Tabla 18, se observa que ambos presentan las mismas bandas de absorción, lo cual indica que en el IR (1) el disolvente se encuentra en mayor cantidad con respecto al oligómero formado. Por lo que para observar las bandas características del compuesto esperado se restó el ácido acético del espectro IR (1) y se obtuvo el espectro IR (3), Fig 22.

Fig. 20. Espectro I.R. (1) 1,1-di(p-N,N-dietilaminofenil)-pentan-1-ol en ácido acético.

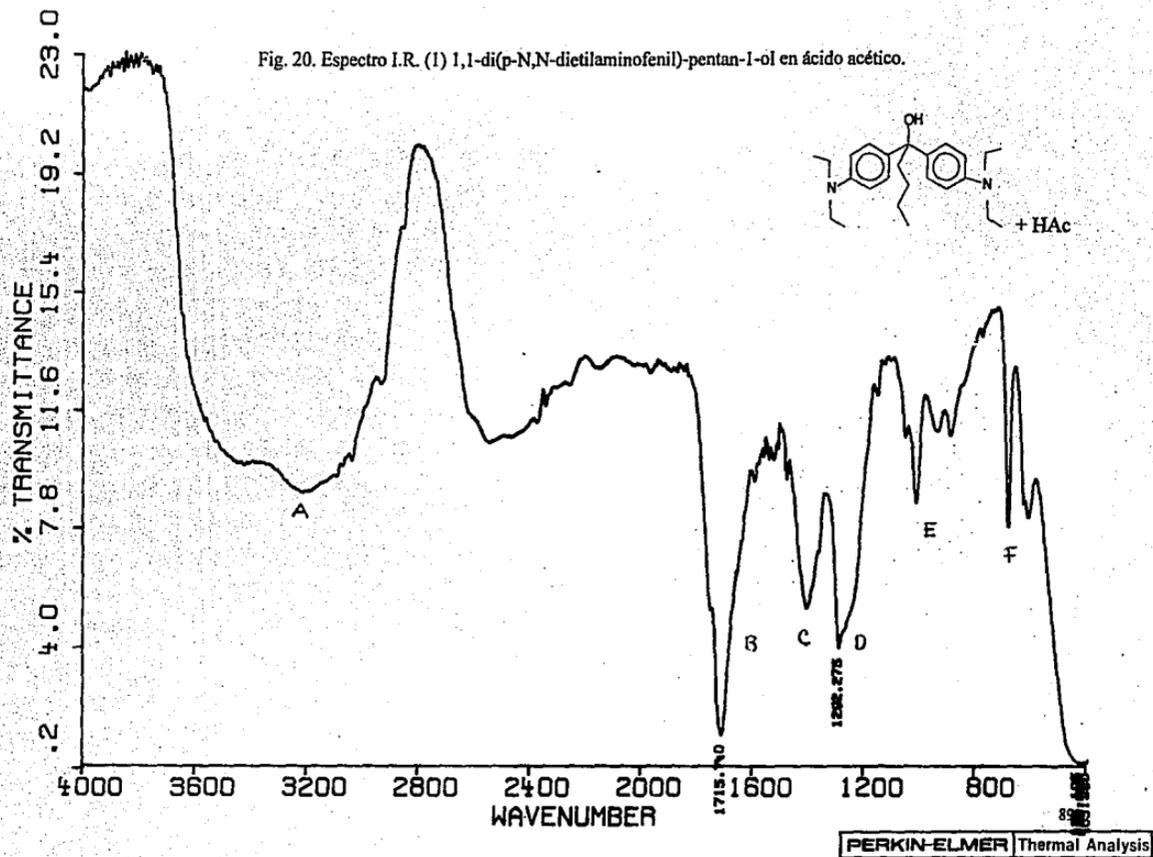


TABLA 14. ASIGNACION FUNCIONALIDAD, ESPECTRO IR (2).

CLAVE	FRECUENCIA cm ⁻¹	FUNCIONALIDAD	GRUPO
A	3500-2500	O-H	Hidroxilo
B	1716	C=O	Carbonilo
C	1400	C-OH	Hidroxilo
D	1280	C-O	Hidroxilo
E	930	O-H	Hidroxilo

Las asignaciones para cada banda de absorción del espectro 3, se muestran en la Tabla 15. Se señala la banda característica de alcohol a 3552 cm⁻¹ correspondiente al producto de reacción entre n-Butillitio y DEAB, cuyo nombre es 1,1-di(p-N,N-dietilaminofenil)-pentan-1-ol, además las bandas en 1264 y 1072 cm⁻¹ confirman la presencia del alcohol; y la unión C-N correspondiente a una amina terciaria en 1183-1154 cm⁻¹.

Luego de finalizar la titulación del oligómero, se analizó el producto por espectroscopía infrarroja, como se tenía presente que el exceso de disolvente impedía observar las bandas de absorción del producto esperado, se restó el ácido acético obteniéndose el espectro IR (4), Fig 23. Las bandas de absorción en dicho IR se resumen en la Tabla 16.

Fig 22. Espectro I.R (2) Acido acético.

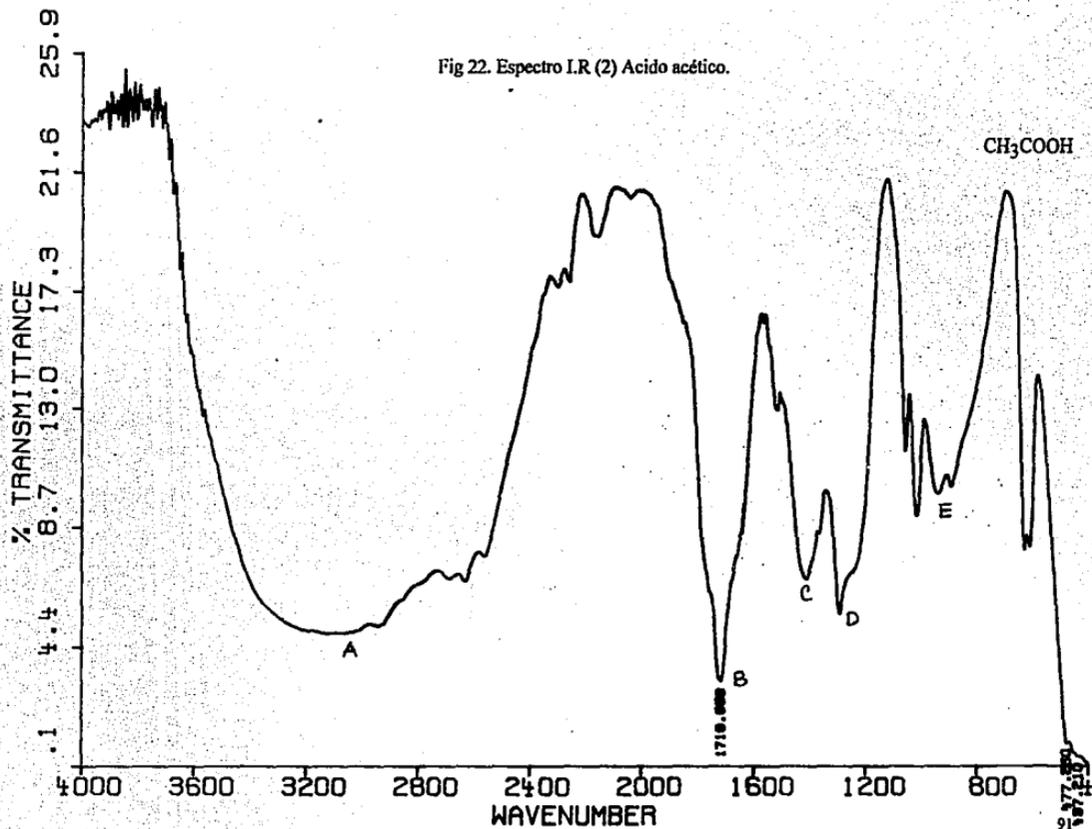


TABLA 15. ASIGNACION FUNCIONALIDAD, ESPECTRO (3).

CLAVE	FRECUENCIA cm ⁻¹	FUNCIONALIDAD	GRUPO
A	3552	O-H	Hidroxilo
B	1600-1521	C-C	Aromático
C	1440-1356	C-H	Alifáticos
D	1183-1154	C-N	Amina terciaria
E	1264-1072	C-O	Hidroxilo
F	848-768	C-H	Aromático
G	688	C-C	Aromático

TABLA 16. ASIGNACION FUNCIONALIDAD, ESPECTRO (4).

CLAVE	FRECUENCIA cm ⁻¹	FUNCIONALIDAD	GRUPO
A	1715	C=O	Carbonilo
B	1586-1479	C-C	Aromático
C	1296	C-O	Presencia de éster
D	1094-1037	C-N	Amina terciaria
E	941	C-H	Aromático
F	672	C-C	Aromático

En el IR 4, como era de esperarse no aparece la banda característica de -OH, lo que indica que éste reacciona con el ácido perclórico, al parecer el producto resultante de la titulación es un éster, ya que aparece una banda en 1715 cm⁻¹ característica de compuestos que tienen el grupo carbonilo y en 1296 cm⁻¹ una banda más confirma la

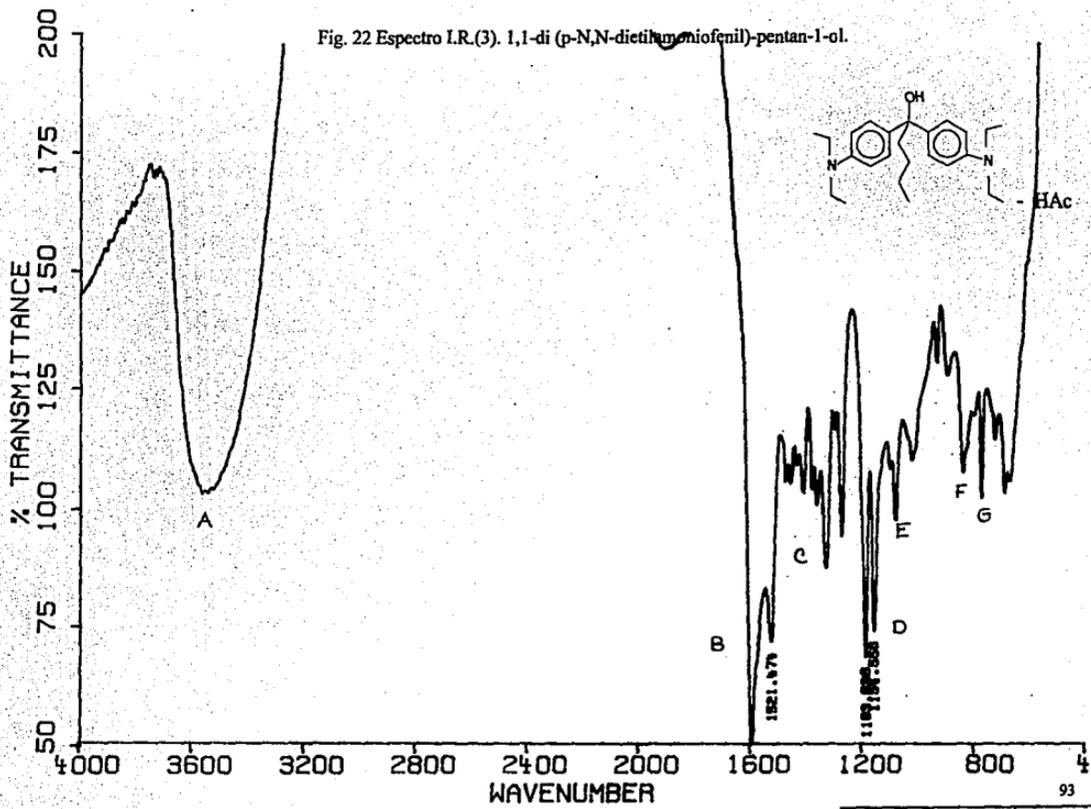
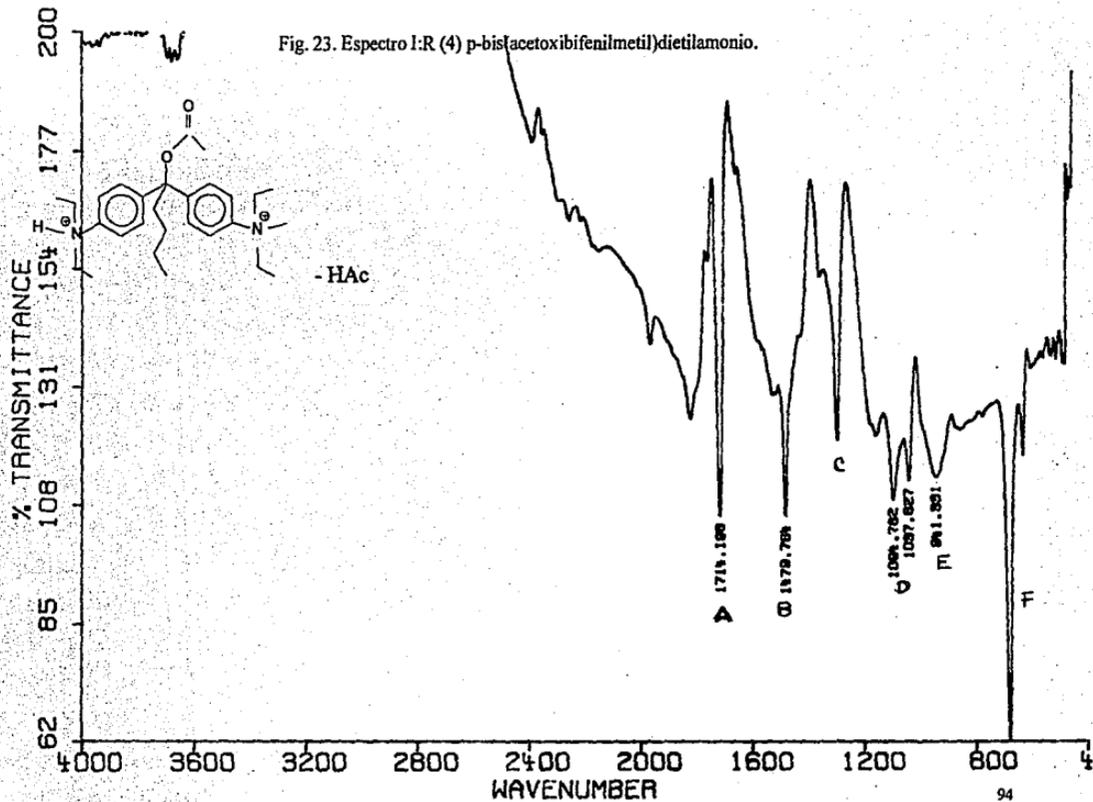
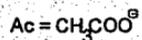
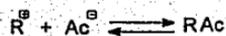
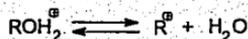
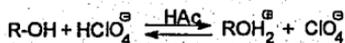
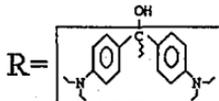


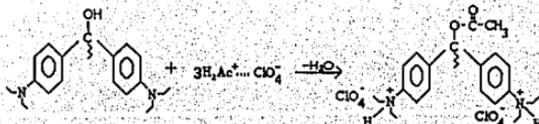
Fig. 22 Espectro I.R.(3). 1,1-di (p-N,N-diethylaminofenil)-pentan-1-ol.



la presencia del éster. De acuerdo con lo anterior se propone que la reacción entre el alcohol y el ácido perclórico se realiza vía S_N1 , en donde el alcohol se protona y forme un intermediario de reacción el que a su vez reaccione con el nucleófilo más fuerte del medio. El mecanismo propuesto es el siguiente:

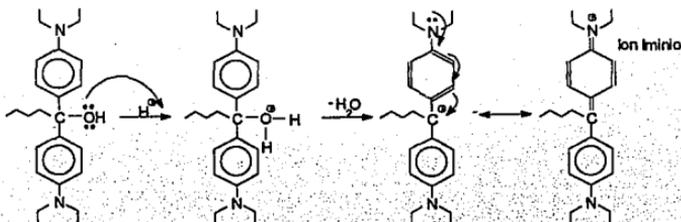


Se sabía que los grupos amino de la DEAB reaccionan con el ácido perclórico, no obstante los resultados de IR apoyaron la hipótesis de que el grupo hidroxilo (alcohol terciario) también lo puede hacer. En conclusión, se propone que la reacción de titulación de 1,1-di(p-N,N-dietilaminofenil)-pentan-1-ol con ácido perclórico se lleve a cabo como sigue:



en donde la especie formada recibe el nombre de p-Bis (acetoxibifenilmetil) dietilamonio

T. Kawanaka y colaboradores^[28] reportan un caso similar al estudiado; la especie oligomérica formada por DEAB y n-Butil-litio se trata con ácido clorhídrico, el producto de la reacción muestra una banda de absorción en el infrarrojo en 1650 cm^{-1} , la que indica la presencia del ion iminio; las reacciones que se proponen son las siguientes:



Estos resultados muestran que el alcohol de la especie oligomérica es susceptible de reaccionar con un ácido, lo cual apoya los resultados obtenidos.

Cálculos.

La concentración en Molaridad de DEAB detectada se calcula de la siguiente manera:

$$3(V_{\text{DEAB}}C_{\text{DEAB}}) = V_{\text{APC}}C_{\text{APC}}$$

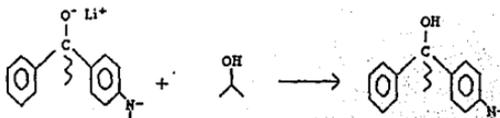
donde $V_{\text{DEAB}}C_{\text{DEAB}}$ representa el número de milimoles de DEAB que contiene el oligómero y $1/3 (V_{\text{APC}}C_{\text{APC}})$ el equivalente de las mismas en milimoles de ácido perclórico, por estequiometría. De aquí que la concentración en molaridad se calcula como:

$$C_{\text{DEAB}} = (V_{\text{APC}}C_{\text{APC}}) / 3V_{\text{DEAB}}$$

6.5. Titulación de 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona presente en un oligómero.

La reacción entre n-Butillitio y 4-Bis(N,N-dimetilamino)benzofenona, dio lugar a una disolución amarillenta, cuyo producto principal fue desactivado con isopropanol, obteniéndose así el 1-(p-N,N-dimetilamino)-1-fenilpentanol, Fig.24, se tituló posteriormente ésta especie con ácido perclórico 0.1 M, empleando violeta cristal como indicador.

Fig. 24. PRODUCTO PRINCIPAL DE LA REACCION ENTRE DMAB Y n-BUTILLITIO DESACTIVADO CON ISOPROPANOL.



El volumen promedio de titulante gastado fue de 1.89 ml; de acuerdo con este valor, la conversión es prácticamente cuantitativa, es decir, se observó una correspondencia entre la cantidad de DEAB utilizada y la detectada con una aproximación del 97% Tabla 17.

TABLA 17. TITULACION DE LA ESPECIE OLIGOMERICA DE DMAB.

VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M TEORICO ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M EXPERIMENTAL ml	% PRECISIÓN
1.818	1.89	97

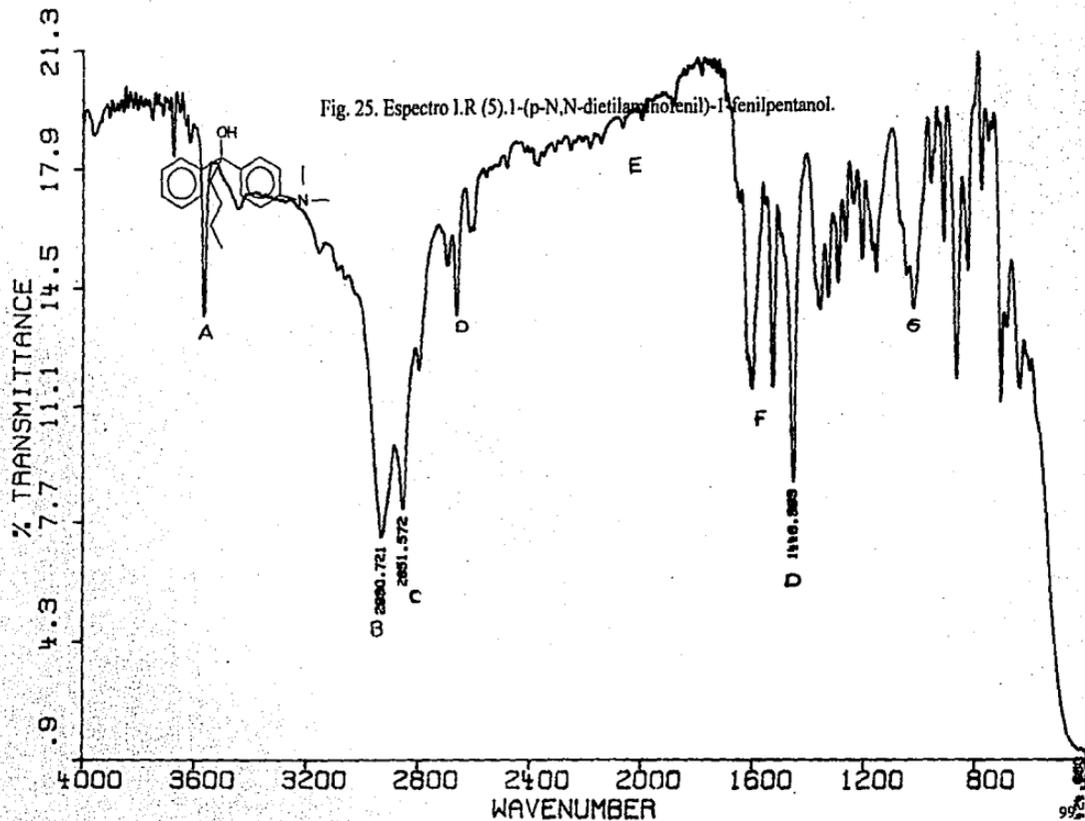
La estequiometría de la reacción de valoración es 2:1 con respecto al ácido perclórico, ésta debida al grupo amino y el grupo hidroxilo que contiene la especie oligomérica 1-(p-N,N-dimetilamino)-1-fenilpentanol. En el espectro IR (5), Fig 25 se muestra la especie oligomérica antes de la titulación en ciclohexano, las bandas de absorción se resumen en la Tabla 18. Aquí se señala la banda característica de alcohol a 3552 cm^{-1} correspondiente al alcohol formado por la reacción entre n-Butil-litio y DMAB, Fig. 24, además las bandas en 1264 y 1072 cm^{-1} confirman la presencia del alcohol; y una banda más de la unión C-N correspondiente a una amina terciaria en 1183 - 1154 cm^{-1} entre las más importantes.

TABLA 18. ASIGNACION FUNCIONALIDAD, ESPECTRO (5).

CLAVE	FRECUENCIA cm^{-1}	FUNCIONALIDAD	GRUPO
A	3568	O-H	Hidroxilo
B	2931	C-H ₃	Alcano
C	2851	C-H ₂	Alcano
D	2672	C-H	Ciclohexano
E	2000-1650	C-C	Aromático
F	1600-1400	C-C	Aromático
G	1008	C-O	Alcohol

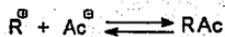
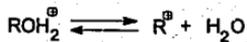
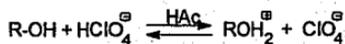
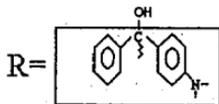
De manera análoga con DEAB, el alcohol de la DMAB puede reaccionar con el ácido perclórico para formar un éster. De aquí que la reacción de titulación de 1-(p-N,N-dimetilamino)-1-fenilpentanol con ácido perclórico involucre dos reacciones, una por el lado de la amina y la otra por el lado del alcohol.

FALLA DE ORIGEN

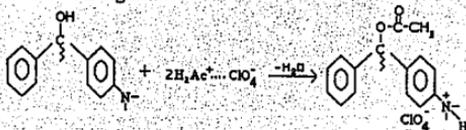


PERKIN-ELMER Thermal Analysis

El mecanismo de la reacción entre el alcohol y el ácido perclórico se propone vía S_N1 . El alcohol se protona primeramente formando un intermediario de reacción, el que a su vez sufre una adición de acetato por ser el nucleófilo más fuerte, para dar lugar a un éster, como se muestra a continuación:



Por lo anterior la reacción de titulación de 1-(p-N,N-dimetilamino)-1-fenilpentanol con ácido perclórico es la siguiente:



El producto de reacción recibe el nombre de p-(acetoxifenilmetil)dimetilamonio.

Cálculos.

La concentración en Molaridad de DMAB detectada se calcula de la siguiente manera:

$$V_{DMAB}C_{DMAB} = 1/2 (V_{APC}C_{APC})$$

donde $V_{DMAB}C_{DMAB}$ representa el número de milimoles de DMAB que contiene el oligómero y $1/2 (V_{APC}C_{APC})$ el equivalente de las mismas en milimoles de ácido perclórico, por estequiometría. Por lo que la concentración en función de el volumen gastado de ácido perclórico en el punto de equivalencia se calcula como:

$$C_{DMAB} = V_{APC}C_{APC} / 2V_{DMAB}$$

6.6. Titulación de polímeros.

En algunos casos los cambios en las propiedades físicas, indican la funcionalización del polímero, pero la identificación por técnicas espectroscópicas y por GPC pueden presentarse problemas. Esto se comprobó al analizar vía GPC polibutadienos funcionalizados con DEAB, al 0 %, 25%, 50%, 75%, 100% y 125%. Como se ve en los cromatogramas correspondientes a dichas muestras (Fig 26-31 y Tabla 19), los cambios en las señales obtenidas para los polímeros con y sin funcionalización son tan pequeños en GPC, que es difícil asegurar la presencia del grupo funcional.

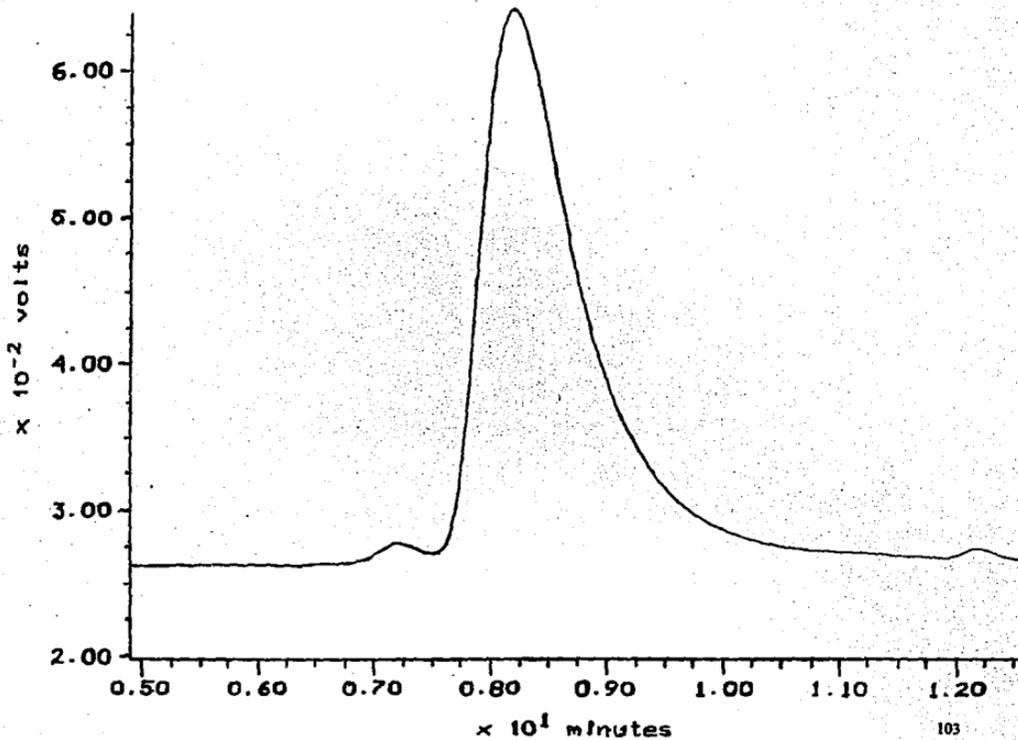
TABLA 19. PESO MOLECULAR PROMEDIO EN FUNCION DEL % DE FUNCIONALIZACION.

CLAVE	% FUNCIONALIZACION	PESO MOLECULAR PROMEDIO (Mn).
P0	0	5,294
P1	25	5,365
P2	50	5,416
P3	75	5,433
P4	100	5,484
P5	125	5,546

FALLA DE ORIGEN

Sample: 357
Acquired: 22-JUN-94 14:59 Method: C:\MUMUKI\DATA\LOGPC
Comments: MUESTRA 153 VIESO

PileName: 3577
Operator: J.C



FALLA DE ORIGEN

Filename: 5555
Operator: JLG

Sample: 5558
Channel: 991 WATERS 10
Acquired: 27-JUL-94 15:12 Method: C:\MANY\DATA\JGPC
Comments: MUESTRA 1P11 3861580 558.

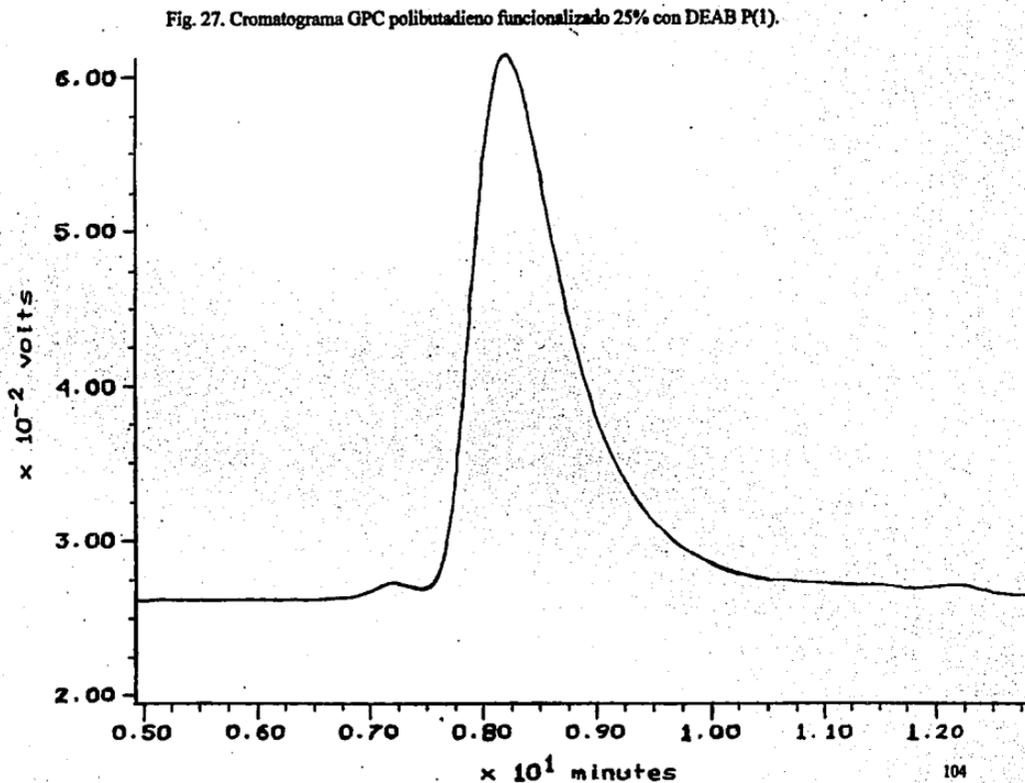
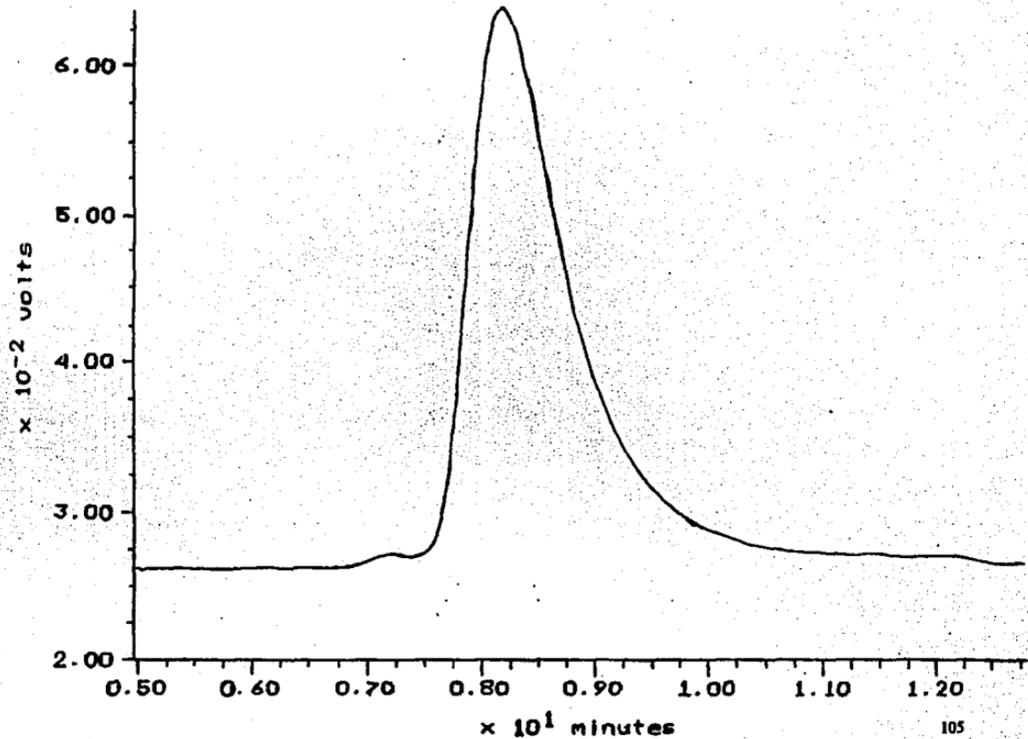


Fig. 28. Cromatograma GPC polibutadieno funcionalizado 50% con DEAB P(2).

Pilecas: 3159
Operator: JCS

Sample: 1559 Channel: 331 WAVE5 410
Acquired: 28-JUL-94 15:13 Method: C:\MAXDATA\GPC
Comments: MUESTRA (2) REGISTRO 559.



FALLA DE ORIGEN

FALLA DE ORIGEN

File name: 1550
Operator: 155

Sample: 1550
Channel: 1550
Acquired: 15-05-94 15:55
Comments: 1550 (17) 1550

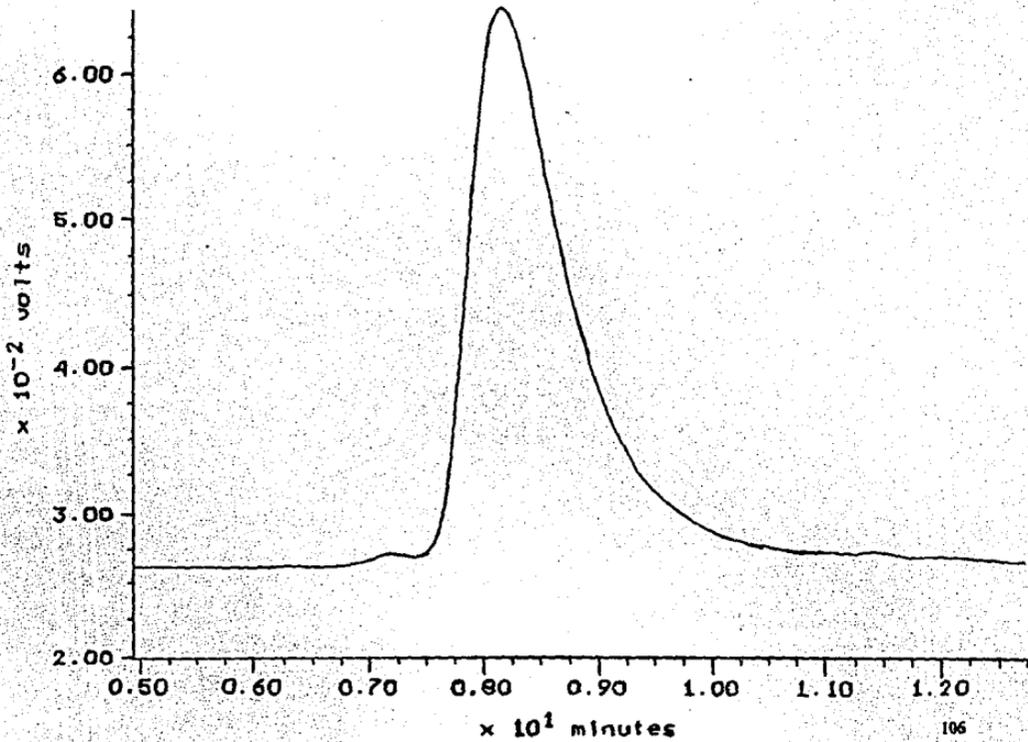


Fig. 29. Cromatograma GPC polibutadieno funcionalizado 75% con DEAB P(3).

FALLA DE ORIGEN

Sample: 156
Channel: 33: 242533 410
Operator: JLC

Acquired: 20-JUN-84 15:17 Method: M:MAXIMUM107.DIG
Comments: SUBSTIA 341 EGG:1710 35.

Fig. 30. Cromatograma GPC polibutadieno funcionalizado 100% con DEAB P(4).

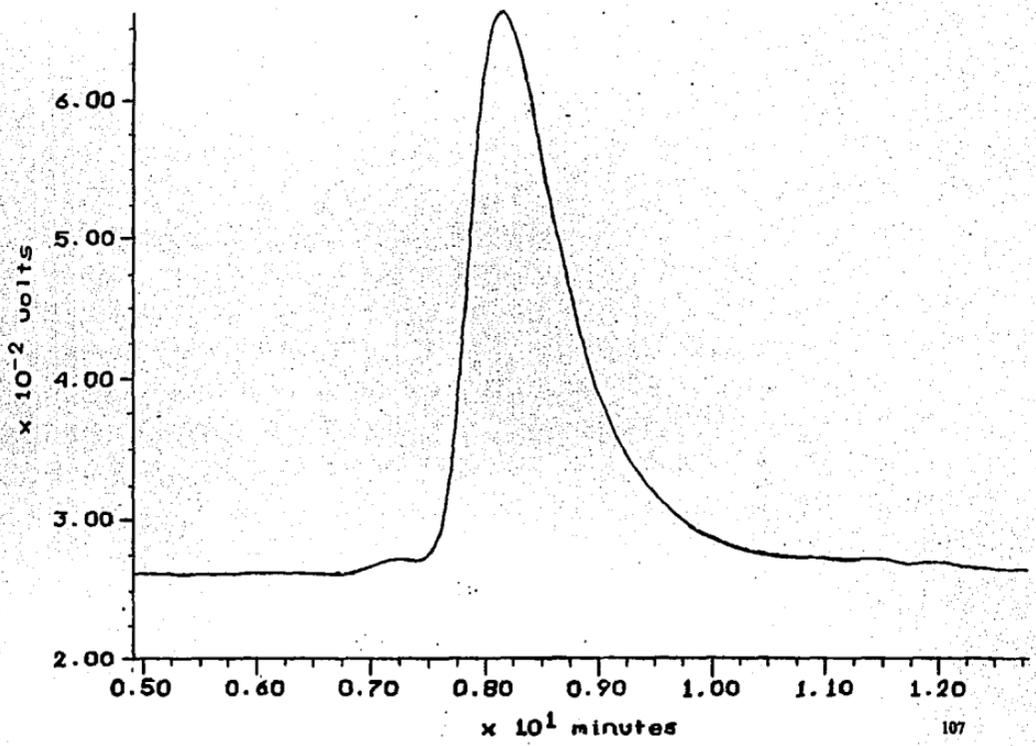
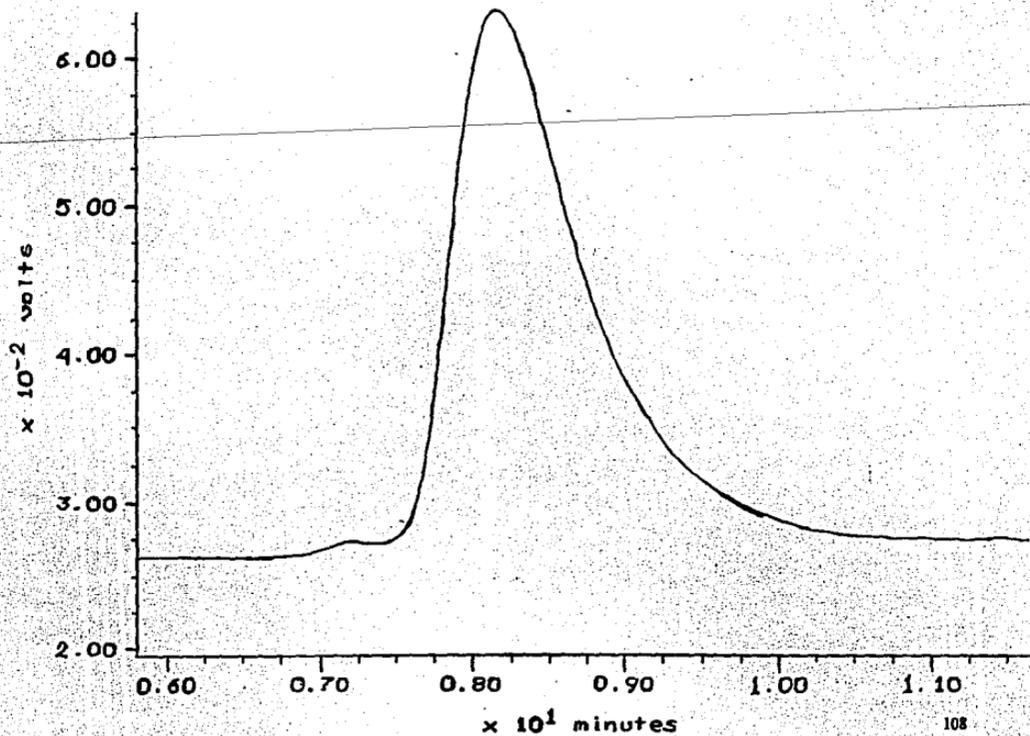


Fig. 31. Cromatograma GPC polibutadieno funcionalizado 125% con DEAB P(5).

File name: 2512
Operator: 222

Sample: 252
Channel: 31 WATERS 413
Acquired: 22-JUN-94 15:33 Method: SIMULTANAL.GPC
Comments: WATERS (25) 355570.562



La cuantificación del polímero funcionalizado resulta difícil, debido a que la longitud de las cadenas del polímero es tan grande que por espectroscopia infrarrojo no se puede detectar al grupo funcional en polímeros de peso molecular elevado. Sin embargo cuando el grupo funcional contiene anillos aromáticos es posible utilizar la espectroscopia UV para su detección. En las Figuras 32 a 37 se muestran los cromatogramas de dichos polímeros obtenidos con un detector de U.V, en el laboratorio de Industrias Negromex Sociedad Anonima.

En la parte superior del primer gráfico de cada una de estas figuras se presenta el cromatograma de tiempo de retención contra absorbancia; mientras que en la parte inferior se presentan las señales correspondientes a los tiempos de retención, en un rango de 200 a 400 nm.

De la revisión de los cromatogramas se puede decir que en las muestras P1 a P5 (25%-125%) se está detectando un componente a un Tiempo de retención de 3.9 minutos y por la forma del espectro de UV se podría decir que es el mismo para las cinco muestras, que puede corresponder al producto de funcionalización con DEAB. En la muestra P0 (0%) en cambio se detecta un componente a un tiempo de retención de 5.7 minutos con un espectro diferente de las otras muestras.

Otro punto interesante que se nota es que, aunque todas las muestras se prepararon a la misma concentración, se observa un aumento en la absorbancia desde la P1 con un valor aproximado de 1.25 a la P5 con un valor de 2.6 (270 nm). Lo cual indica que la DEAB está presente y si en un momento dado se quisiera hacer algún cálculo

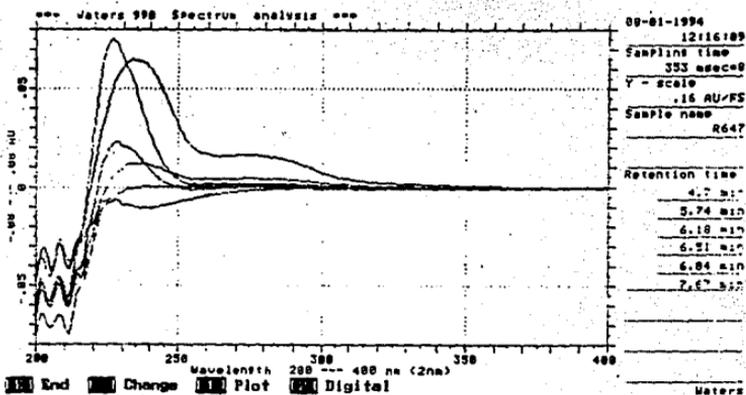
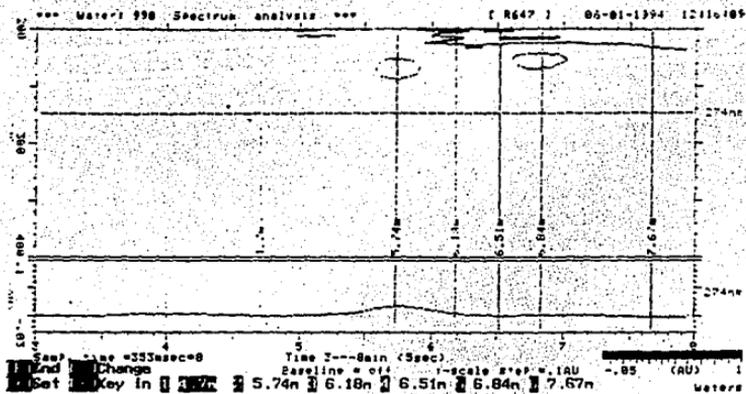
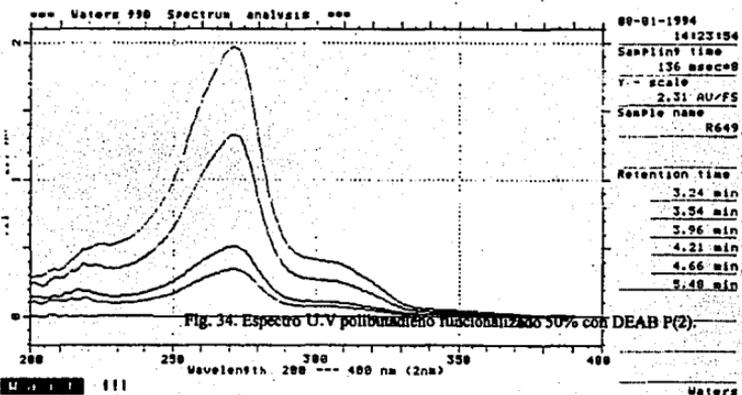
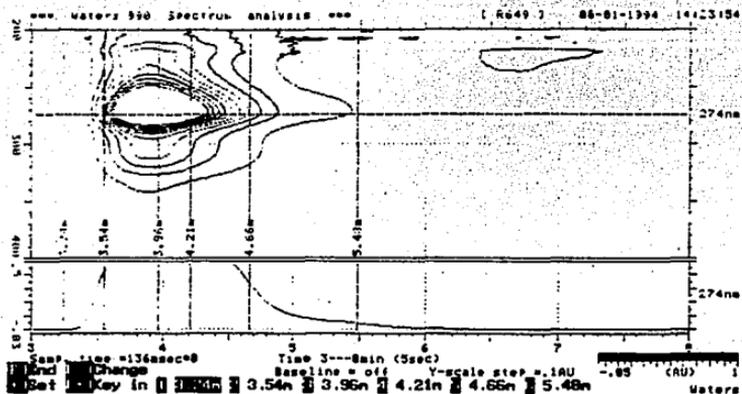
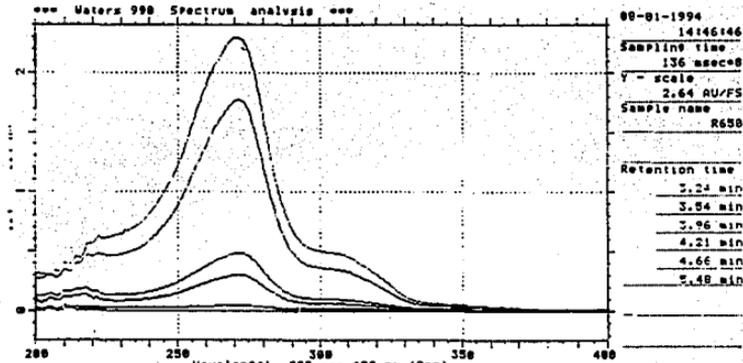
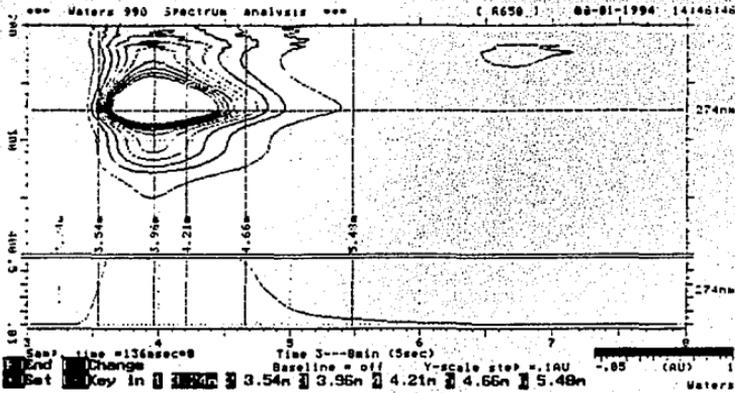
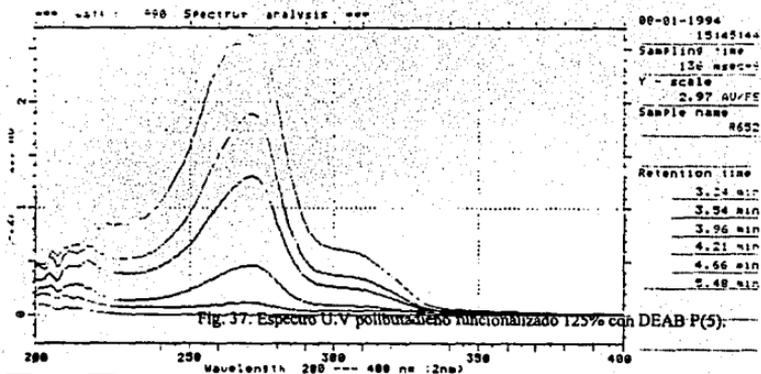
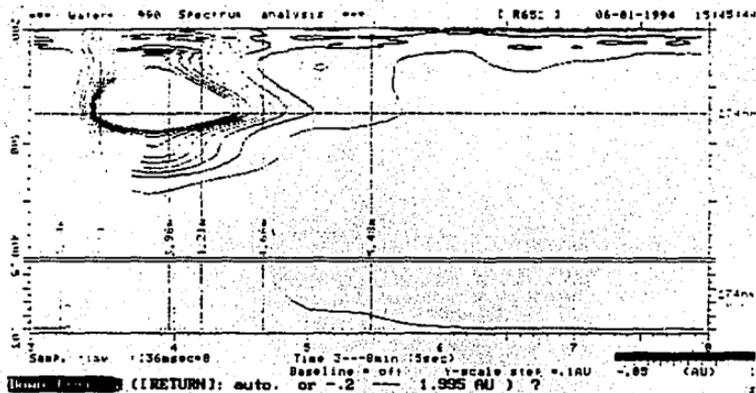


Fig. 32. Espectro U.V polibutadieno funcionalizado 0% con DEAB P(0).





End Change File: 9. Espectro UV de polibutadieno funcionalizado 75% con DEABP(3). Waters



cuantitativo, tendría que partirse de una curva de calibración de Absorbancia en función de la concentración y, necesariamente se recurriría a un método que permitiese determinar dicha concentración.

Teniendo como antecedentes trabajos reportados en la bibliografía [19,22,26,27], referentes a la titulación de aminas, se investigó la titulación química como método alternativo de cuantificación de DEAB en polibutadienos, poliestirenos y copolímeros SBR.

Hasta el momento se ha demostrado la validez del método de titulación en la cuantificación de DEAB, sin embargo el objetivo principal de éste trabajo es establecer las condiciones óptimas, las cuales permitan cuantificar el producto resultante de DEAB en polímeros industriales del tipo SBR. Por lo que primero se analizaron los resultados obtenidos de polímeros funcionalizados con DEAB, seguidos en copolímeros SBR y finalmente los polímeros industriales.

Se trataron polímeros de peso molecular bajo ($<2,000$), medio ($< 50,000$) y alto ($200,000$), vigilando cuidadosamente la extracción de la DEAB que no reaccionó, así como la disolución de los polímeros funcionalizados en la disolución a titular.

Para asegurar que la muestra de polímero funcionalizado que se va a analizar no contiene DEAB que no reaccionó, se hicieron pruebas de extracción con metanol a un polibutadieno $PM=2,000$ g/mol, funcionalizado al 125%, enjuagándolo varias veces y luego titulándolo. Los resultados se muestran en la Tabla 20. Se encontró que de una muestra de 1g de polibutadieno funcionalizado, tres enjuagues consecutivos de 50 ml de

metanol constituye un tratamiento adecuado para eliminar la DEAB que no reaccionó, ya que la cantidad de DEAB con respecto a los enjuagues permanece constante.

La disolución de los polímeros funcionalizados es importante, se determinó experimentalmente que una mezcla de benceno-ácido acético 2:1 (v/v), que involucra un disolvente inerte como el benceno, permite titular DEAB, sin afectar las condiciones de la titulación. Además se comprobó que dicha mezcla no incrementaba el error experimental en la determinación de DEAB, por titulación con ácido perclórico 0.1M; los resultados se resumen en la Tabla 21.

TABLA 20. NÚMERO DE ENJUAGUES A UN POLIBUTADIENO FUNCIONALIZADO 12% CON SUS RESPECTIVOS % DE FUNCIONALIZACIÓN.

NUMERO DE ENJUAGUES.	% FUNCIONALIZACION.
1	123.27
2	119.63
3	116.21
4	115.10

El valor experimental tiene una aproximación del 98% con respecto del teórico, por lo que dicha mezcla se consideró adecuada para la titulación de polímeros funcionalizados.

TABLA 21. TITULACION DE DEAB EN UNA MEZCLA BENCENO-ACIDO ACETICO 2:1(V/V).

CONCENTRACION DE DIETILAMINO BENZOFENONA	ALICUOTA ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M TEORICO ml	VOLUMEN DE ACIDO PERCLORICO 0.1 M EXPERIMENTAL ml	% PRECISIÓN
1.24×10^{-2}	25	6.2	6.06	97.74
2.27×10^{-3}	25	1.13	1.11	97.79

Las disoluciones a titular se prepararon disolviendo una cantidad cuidadosamente pesada de polímero funcionalizado (previamente enjuagado y seco) en una mezcla de benceno-ácido acético 2:1 (v/v), (la cantidad de muestra y el volumen de la disolución necesarios, se describen en la parte de la metodología), cada una de las muestras se titularon las veces necesarias hasta obtener resultados reproducibles.

En la Tabla 22, se presentan los resultados de la titulación de polibutadienos funcionalizados (25%, 50%, 75%, 100% y 125%) con ácido perclórico 0.1 M en ácido acético y empleando violeta de cristal como indicador. La primer columna de la Tabla (clave del polímero), se compone de la letra inicial del monómero del cual deriva el polímero, su peso molecular y el grado de funcionalización; en la segunda columna se muestra el peso molecular; seguida de las columnas correspondientes al % de funcionalización teórico y % funcionalización detectado, y finalmente la aproximación existente entre estos últimos datos. Los resultados obtenidos indican que se puede determinar el grado de funcionalización en polímeros de peso molecular hasta de 200,000 con un aproximación del 97%. Es conveniente recordar que la sola DEAB se determinó con un precisión del 98 % y que también se tiene un cierto grado de incertidumbre en cuanto a la cantidad de n-Butillitio activo, lo que impone o se traduce en incertidumbre en cuanto a la cantidad de DEAB que puede haber reaccionado

realmente con el polímero vivo, más aún en la preparación de tales polímeros pueden presentarse errores experimentales, lo que conduce a resultados tales como en B2-100, en donde la aproximación es baja comparada con los otros.

TABLA 22. TITULACION DE POLIMEROS LINEALES.

CLAVE DEL POLIMERO	PESO MOLECULAR TEORICO	FUNCIONALIZACION ESPERADA %	FUNCIONALIZACION DETECTADA %	APROXIMACION %
B2-25	2,000	25	23.8	95
B2-50	2,000	50	48.9	97.8
B2-75	2,000	75	73.15	98
B2-100	2,000	100	90.9	90.9
B2-125	2,000	125	105	84
B57-50	57,000	50	48.8	97.6
B100-50	100,000	50	48.97	97.94
B200-100	200,000	100	98.2	98.2
S6-100	6,000	100	100	100

En cada una de las etapas del proceso de titulación se observan cambios específicos de coloración (Tabla 23), estos se presentan desde el momento en que el polímero es disuelto en benceno, la disolución aquí es ligeramente amarillenta para todos los polímeros, analizando el caso de los polibutadienos funcionalizados; al adicionar el ácido acético el color de la disolución cambia de amarillenta a azul, con una intensidad que depende de la cantidad de polímero funcionalizado presente; al agregar el indicador violeta cristal la coloración azul se intensifica; sin embargo al alcanzar el punto final de la titulación, el color de la disolución cambia a verde. Para el caso de los poliestirenos funcionalizados, la titulación se complica ya que sus disoluciones en ácido acético, presentan coloración verde, lo que impide observar el vire con claridad; no obstante, se llegó a observar una coloración amarillenta la que indicaba el punto final de la titulación.

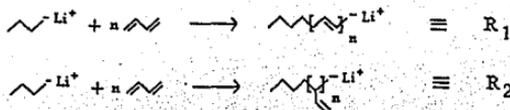
Al igual que en las disoluciones de DEAB en ácido acético, el cambio de coloración de los polímeros, es debido a la ionización de los nitrógenos de la DEAB, a la presencia

de la cadena saturada actuando como grupo cromóforo, además pueden reconocerse a los grupos amino como grupos auxocromos, puesto que incrementan la coloración de los polímeros en una disolución de ácido acético, esto se comprueba al disolver un polibutadieno o poliestireno sin funcionalizar en ácido acético, estos no presentan ningún cambio de coloración vs los polímeros funcionalizados que contienen DEAB.

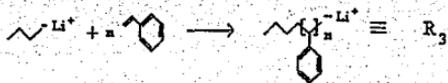
TABLA 23. CAMBIOS DE COLORACION PRESENTADOS EN LA TITULACION DE POLIMEROS FUNCIONALIZADOS

% FUNCIONALIZACION	TIPO DE POLIMERO	BENCENO	BENCENO + HAc	INDICADOR	HClO ₄
0	PS Y PB	AMARILLO	AMARILLO	MORADO	MORADO
0<X<100	PB	AMARILLO	AZUL- VERDE	AZUL MORADO	VERDE
0<X<100	PS	AMARILLO	VERDE	VERDE	AMARILLO

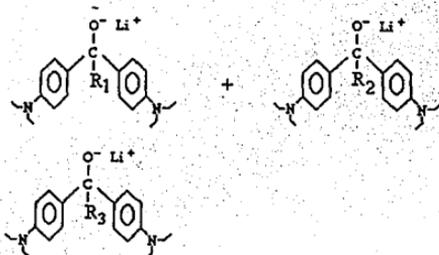
De acuerdo con los resultados obtenidos a continuación se describen las reacciones de funcionalización de SBR's y PBR's. Los polímeros en estudio se obtienen vía polimerización aniónica, a partir del monómero ya sea butadieno o estireno y de un iniciador tal como el n-Butil-litio. El butadieno, polimeriza obteniéndose 33% 1,4-Cis, 55% 1,4-Trans y 12% 1,2 en su microestructura^[12]. Las reacciones son:



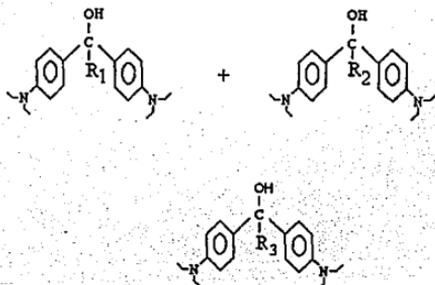
La reacción de polimerización de estireno es como sigue:



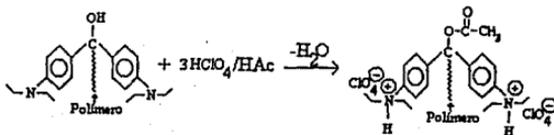
El polibutadienil litio (R1, R2) o bien el poliestiril litio (R3) se utilizan posteriormente como cadenas vivas, para llevar a cabo la funcionalización con DEAB.



El producto principal de la funcionalización con DEAB se desactiva con isopropanol, dando lugar a la correspondiente especie hidroxílica.



El producto derivado de la funcionalización se determinó por titulación química. Basándose en los resultados de la titulación de la especie oligomérica de DEAB, en donde el n-Butil-litio representa la cadena polimérica, la reacción de titulación de los polímeros funcionalizados con ácido perclórico puede escribirse como:



En donde el polímero puede ser R1, R2 o R3.

La estequiometría de la reacción es 3:1, involucrando así, la reacción de ácido perclórico con el alcohol y los dos grupos amino.

Cálculos.

La cantidad de DEAB detectada en mmoles por gramo de muestra, se calcula de la siguiente manera:

$$Y_{\text{DEAB}} = (V_{\text{APC}} * C_{\text{APC}}) / 3 * M_{\text{M}}$$

donde Y_{DEAB} representa el número de milimoles de DEAB que contiene la muestra analizada (mmol/gramo); V_{APC} y C_{APC} son el volumen y la concentración de la disolución de ácido perclórico; y M_{M} es la masa de la muestra que se está analizando.

Para obtener la cantidad total de DEAB que reaccionó en todo el polímero, N_{DEAB} , expresada en milimoles basta multiplicar Y_{DEAB} por la masa total de polímero funcionalizado esperado, M_{PFE} , la cual se calcula en base a la formulación utilizada en la preparación del polímero, como se indica en seguida:

$$M_{PFE} = M_O + M_{DEAB} + M_{BUT} + M_H$$

donde, M_O , M_{DEAB} , M_{BUT} y M_H

son las masas del monómero en estudio, DEAB, butilo e hidrógeno, respectivamente del polímero funcionalizado.

De acuerdo con lo antes mencionado: $N_{DEAB} = Y_{DEAB} * M_{PFE}$

El porcentaje de funcionalización se puede calcular en base a la cantidad de DEAB que teóricamente debería haber reaccionado con el polímero vivo, suponiendo que no hubo desactivación del n-Butil-litio adicionado y sabiendo que la relación estequiométrica entre el polímero vivo y la DEAB es 1:1; por lo tanto la cantidad máxima de DEAB que puede contener un polímero funcionalizado, corresponde a el número de cadenas vivas de polímero. es decir a la cantidad de n-Butil-litio: N°_{DEAB} , así, el porcentaje de funcionalización, PCF, se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$PCF = 100 * N_{DEAB} / N^{\circ}_{DEAB}$$

En los párrafos siguientes se resume los resultados obtenidos en relación con la producción de copolímeros de butadieno y estireno acoplados y funcionalizados. En la Tabla 24 se muestran los resultados obtenidos al titular copolímeros funcionalizados con DEAB.

Comparando los resultados de las pruebas A y B, según los cuales la parte terminal del polímero A es butadiénica y la de B es estirénica, se puede concluir que los

carbaniones de butadieno y de estireno son capaces de reaccionar con DEAB, para producir el polímero funcionalizado correspondiente.

En el experimento E, se preparó un polímero en bloque estireno-butadieno, de tal manera que la parte viva de la cadena es butadiénica; luego se acopló con 50% con SnCl₄; se dió media hora para la reacción de acoplamiento y enseguida se adicionó la cantidad necesaria de DEAB para funcionalizar el resto del polímero vivo (50%), dejándolo reaccionar media hora. A diferencia del experimento E, en el F primero se funcionalizó (el 50% del polímero vivo) y luego se adicionó el SnCl₄, correspondiente al 50 % de las cadenas vivas iniciales. Sin embargo la aproximación del grado de funcionalización obtenido por titulación es el mismo.

TABLA 24. TITULACION DE COPOLIMEROS FUNCIONALIZADOS CON DEAB.

CLAVE	TIPO DEL POLIMERO	PESO MOLECULAR	FUNCIONALIZACION N ESPERADA %	FUNCIONALIZACION DETECTADA %	APROXIMACION %
A	SB2-50	2,000	50	45.04	90.08
B	SB-AZAR	2,000	50	43	86
C	SB-BLOQUE	4,500	100	83	83
D	SB-AZAR	5,000	100	90	90
E	SB-BLOQUE	7,000	50	44	88
F	SB-BLOQUE	6,000	50	44	88
G	S-"ACOP**	6,000	100	100	100
	S-LINEAL	6,000	100	100	100

Por lo que respecta los experimentos con poliestireno (G' s), se confirmó que el poliestirillitio reacciona con DEAB produciendo el poliestireno funcionalizado.

Los resultados obtenidos indican que se puede determinar el grado de funcionalización en copolímeros, con un aproximación del 80-90%. Es conveniente recordar el grado de incertidumbre en cuanto a la cantidad de n-Butil-litio activo.

Los copolímeros de estireno-butadieno al igual que los homopolímeros de estireno y butadieno, presentan diversos cambios de coloración durante su tratamiento, como se indica en la Tabla 25. Cuando estos son disueltos en benceno la coloración es ligeramente amarillenta, un cambio brusco se presenta cuando se agrega ácido acético a la disolución del copolímero, dicho cambio es atribuido a la presencia de la cadena saturada, que actúa como grupo cromóforo y a los grupos amino de la DEAB, actuando como grupos auxocromos. Los copolímeros sin funcionalizar disueltos en ácido acético no presentan ningún cambio de coloración al titularlos.

Los copolímeros que se encuentran funcionalizados y al mismo tiempo acoplados con (SnCl_4), presentan cambios de coloración más intensos durante el tratamiento de la titulación, comparados con los no acoplados y funcionalizados.

TABLA 25. CAMBIOS DE COLORACION PRESENTADOS EN LA TITULACION DE COPOLIMEROS FUNCIONALIZADOS

% FUNCIONALIZACION	TIPO DE POLIMERO	BENCENO	BENCENO + HAc	INDICADOR	HClO_4
0	PSB	AMARILLO	AMARILLO	MORADO	MORADO
$0 < X < 100$	PSB	AMARILLO	AZUL- VERDE	AZUL MORADO	VERDE
$0 < X < 100$	PSBA	AMARILLO	VERDE	VERDE	AMARILLO

6.7 Titulación de polímeros comerciales.

La técnica desarrollada con polímeros de laboratorio se extendió al análisis de muestras comerciales. La disolución de las muestras provenientes de planta es importante por dos razones, la primera, para extraer la DEAB que no reaccionó y está atrapada dentro del polímero y, la segunda para cuantificar el grado de funcionalización por titulación química.

Conociendo que los copolímeros estirenos-butadieno, son solubles en ciclohexano y benceno, se realizaron algunas pruebas. Por un lado al disolver la muestra problema en ciclohexano a 50 °C, éste las disolvía perfectamente, sin embargo se presentaba dificultad al tratar de coagular el polímero con metanol. No así, el benceno, el que permite solubilizar la muestra y coagularlo fácilmente con metanol. Por esto se utilizó benceno en la disolución de las muestras.

Una vez que el polímero se encontraba lavado y seco, se procedió a cuantificar DEAB en cada una de las muestras. Se titularon las muestras con enjuague y sin enjuague. El procedimiento a seguir fue similar a la cuantificación de polibutadienos, poliestirenos y copolímeros SBR

Cabe mencionar que de acuerdo con las características iniciales de la muestra, se presentaron dificultades en la cuantificación de DEAB en éstas, así la muestra S155(1) requerían de mayor tiempo en su disolución que la S155(2) y los cambios de coloración mostrados durante el tratamiento fueron distintos en cada una de las muestras Tabla 26.

Esto puede deberse a que dentro de la formulación de cada una de las muestras intervenga una mayor cantidad de DEAB, estireno y/o butadieno.

Los cambios de coloración observados no se alejan de los ya observados durante la titulación de los copolímeros de SB o de los polímeros de estireno o butadieno, así por ejemplo cuando la terminal de la cadena copolímerica es de butadieno, el vire observado en la titulación es de azul a verde, ahora si la terminal es de estireno, el vire en la titulación es de verde a amarillo.

TABLA 26. CAMBIOS DE COLORACION PRESENTADOS EN LA TITULACION DE POLIMEROS COMERCIALES.

TIPO DE POLIMERO	CARACTERISTICAS	BENCENO	BENCENO + HAc	INDICADOR	HClO ₄
S-136 (1)	BLANCO-DURA	AMARILLO	AZUL-VERDE	AZUL MORADO	VERDE
S-155 (1)	AMARILLO-DURA	AMARILLO	VERDE	VERDE	AMARILLO
S-136 (2)	AMARILLO-DURA	AMARILLO	VERDE	VERDE	AMARILLO
S-155 (2)	BLANCO-SUAVE	INCOLORO	AZUL-CIELO	AZUL	VERDE

Los resultados de la titulación de las muestras comerciales se resumen en la Tabla 27; ahí se muestran los resultados al tratar la muestra solubilizandola, enjuagandola y posteriormente titulandola (con enjuague), o bien solo solubilizandola y titulandola (sin enjuague); el contenido de DEAB en las muestras S155(1) y S155(2) sin enjuague es mayor que con enjuague, notándose una disminución cerca del 50% luego de los

enjuagues. Las muestras S136(1) y 136(2) no presentaron una gran disminución de DEAB luego de enjuagarlas.

TABLA 27. TITULACION DE POLIMEROS COMERCIALES FUNCIONALIZADOS CON DEAB.

CLAVE	CON ENJUAGUE	SIN ENJUAGUE.
DEL POLIMERO	ml de HClO ₄ / g de muestra.	ml de HClO ₄ / g de muestra.
S-136 (1)	0.131	0.143
S-155(1)	0.144	0.319
S-136(2)	0.131	0.149
S-155(2)	0.125	0.248

No se reporta el % de funcionalización porque se desconocen las condiciones de síntesis; sin embargo las cantidades reportadas coinciden con las esperadas por la planta I.N.S.A en un 90%. Por lo tanto, puede decirse que el método de titulación química ya referido permite la caracterización de polímeros comerciales.

6.8 Titulación de un polímero ramificado.

La síntesis de polímeros vía solución aniónica, involucra iniciadores monofuncionales, difuncionales o bien multifuncionales. Al emplear un iniciador multifuncional se obtiene un polímero ramificado. Se propuso validar el método de titulación química ya conocido, para determinar el grado de funcionalización en un polímero ramificado. Los resultados se muestran en la Tabla 28, éstos tienen una

aproximación del 97% de los esperados, valor aceptable ya que si se recuerda la aproximación en polibutadienos lineales es del 98%.

TABLA 28. TITULACION DE UN POLIBUTADIENO LINEAL Y RAMIFICADO FUNCIONALIZADOS CON DEAB.

TIPO DE POLIMERO	DEAB ESPERADA mmol/g de muestra	DEAB DETECTADA mmol/g de muestra	APROXIMACION
PB-L	0.033	0.0325	98.48
PB-(R)*	0.0255	0.0247	97

(R)*= Ramificado

Los cambios de coloración mostrados durante la cuantificación se encuentran en la Tabla 29, éstos no se alejan de lo observado anteriormente al titular un polibutadieno lineal, sólo que son aún mas intensos, esto se atribuye a la presencia de divinilbenceno en las cadena polimérica.

TABLA 29. CAMBIOS DE COLORACION PRESENTADOS EN LA TITULACION DE POLIMERO RAMIFICADO.

% FUNCIONALIZACION	TIPO DE POLIMERO	BENCENO	BENCENO + HAc	INDICADOR	HClO ₄
0<X<100	PB(R)*	AMARILLO	AZUL	AZUL	VERDE

6.2. Copolímeros SBR funcionalizados con anhídrido maleico.

El área de los polímeros funcionales ha llegado a ser una de las más activas en la ciencia de los polímeros por la variedad de productos que pueden obtenerse. Se ha encontrado que los sitios carbaniónicos de estireno o dienos exhiben una alta

nucleofilidad, por lo que pueden reaccionar con una variedad de especies electrófilas tal como el anhídrido maleico.

En éste apartado se describe el fundamento de un método analítico que permite la cuantificación de anhídrido maleico insertado en un copolímero de estireno-butadieno vía extrusión reactiva.

En principio la reacción entre el agente funcionalizante (anhídrido maléico) y el copolímero estireno-butadieno no da lugar a una especie carboxílica, como se esperaba Fig 38, lo que dificulta el análisis cuantitativo. Sin embargo la labor de un Químico implica encontrar otras vías las cuales le permitan dar solución al problema.

En una primera etapa se trabajó en solubilizar el polímero a analizar, eligiendo un disolvente tal que permitiese cuantificar el polímero aducto, sin afectar las condiciones de la titulación. En base a las propiedades del anhídrido maleico, estireno y butadieno, se realizaron pruebas con tolueno, benceno y ciclohexano, observándose una mayor solubilidad del polímero en tolueno.

En el diseño del método analítico, se consideró la eliminación de anhídrido maleico que no había reaccionado; conociendo que los anhídridos sufren hidrólisis, dando lugar a su ácido correspondiente Fig 39; se trató una muestra (1.2241g) de polímero sin funcionalizar con una mezcla de 150 ml de tolueno y 10 ml de agua con 0.04209 g de anhídrido maleico, esta mezcla se reflujo 1 hr. y posteriormente se tituló potenciométricamente la fase acuosa con KOH 0.1 M.

Fig. 38. REACCION ENTRE SBR Y ANHIDRIDO MALEICO.

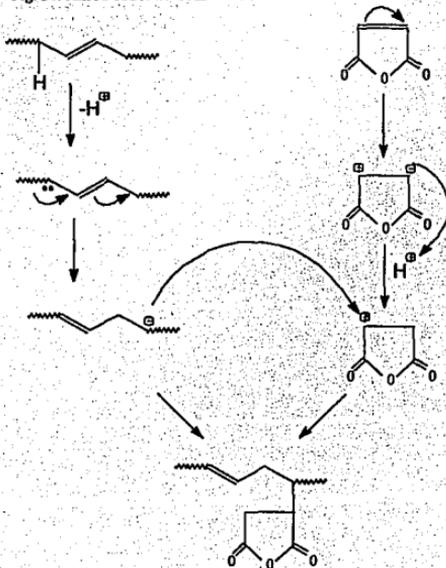
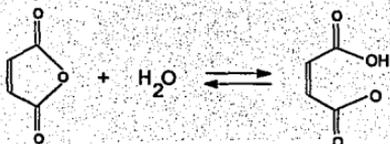
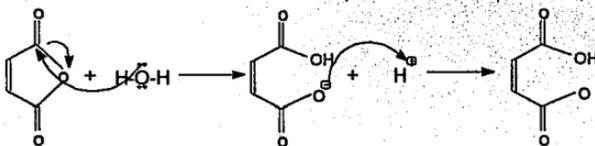


Fig. 39. HIDROLISIS DE ANHIDRIDO MALEICO.



El anhídrido maleico reacciona con el agua, dando lugar a la formación de ácido maleico de la siguiente manera:



La razón de haber colocado el polímero junto con el anhídrido maleico es determinar la eficiencia de la separación de éste en agua, en presencia del copolímero. La cuantificación de anhídrido maleico se realiza de manera indirecta, ya que el aducto derivado de su hidrólisis, es el que puede cuantificarse por titulación con una base fuerte.

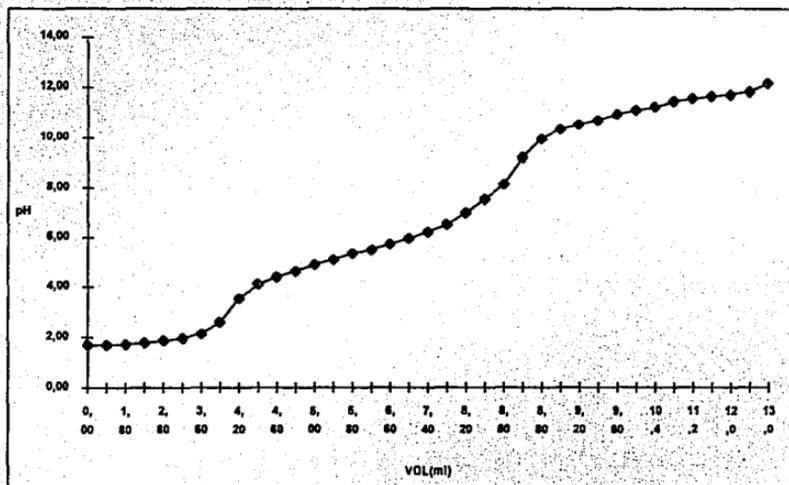
Los resultados de la titulación de ácido maleico, se resumen en la Tabla 30 y la curva de titulación correspondiente se muestra en la Fig 40. De la gráfica se observa lo siguiente:

- 1) el pH inicial es de 1.7,
- 2) existen dos puntos de equivalencia, el primero en la vecindad de 4.25 ml y, el segundo en la vecindad de 8.5 ml y,
- 3) en la mitad del intervalo de 4.25 ml y 8.5 ml se encuentra el punto de inflexión.

**TABLA 30. DATOS DE LA TITULACION POTENCIOMETRICA DE ACIDO MALEICO
 1.7×10^{-2} M, CON HIDROXIDO DE POTASIO 0.1 M**

V (ml)	pH
0	1.7
0.8	1.71
1.8	1.74
2.4	1.78
2.8	1.86
3.2	1.96
3.6	2.14
4.0	2.59
4.2	3.53
4.4	4.08
4.6	4.39
4.8	4.62
5.0	4.88
5.4	5.09
5.8	5.34
6.2	5.49
6.6	5.72
7.0	5.95
7.4	6.21
7.8	6.48
8.2	6.95
8.4	7.5
8.5	8.1
8.6	9.18
8.8	9.94
9.0	10.34
9.2	10.53
9.4	10.72
9.8	10.95
10.0	11.11
10.4	11.24
10.8	11.45
11.2	11.56
11.6	11.66
12.0	11.73
12.4	11.83

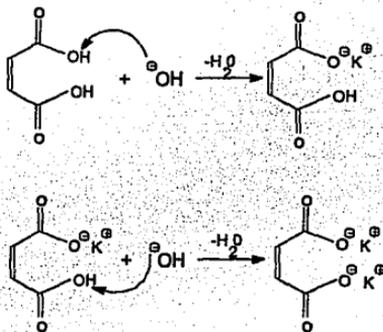
Fig. 40. CURVA DE TITULACION POTENCIOMETRICA DE ACIDO MALEICO 1.7×10^{-2} M, CON HIDROXIDO DE POTASIO 0.1 M



$V_{p.c}=8.5$

De lo anterior se concluye que en las condiciones experimentadas, el ácido maleico es estable, mientras que el anfolito correspondiente es estable al igual que la dibase formada. De esta manera el equilibrio representativo de la titulación se plantea por dos reacciones; la primera correspondiente a la neutralización del ácido maleico y la segunda referente a la neutralización del maleato ácido Fig 41.

Fig. 41. REACCIONES DE TITULACION DE ACIDO MALEICO.



En el caso de referencia el volumen de KOH, empleado se detectaron 0.04167 g de anhídrido maleico, correspondientes al 98% de los iniciales, que es un valor cercano a la pureza (99%).

De acuerdo con los experimentos realizados, el primer punto de equivalencia corresponde con un pH de 3.4, mientras que el segundo punto de equivalencia se da con un pH de 8.3; se propone que para detectar el primer punto de equivalencia se utilice como indicador anaranjado de metilo cuyo intervalo de vire es 3.1-4.4; mientras que para el segundo se use timolftaleína, que tiene un intervalo de vire 8.3-10.5.

Siendo así el anhídrido maleico que no reaccionó puede separarse por hidrólisis y cuantificarse con KOH empleando timolftaleína como indicador.

Una vez que el polímero está libre del anhídrido maleico que no reaccionó, se puede cuantificar. Para ello se propuso hacer reaccionar anhídrido maleico disuelto en tolueno con una base como el KOH en etanol y neutralizando el exceso de base con ácido clorhídrico disuelto en isopropanol; el producto se analizó por espectroscopía de infrarrojo, Fig. 42.

El espectro (Fig 42) se comparó con el espectro correspondiente al anhídrido maleico (Fig. 43), observándose lo siguiente: en el espectro (Fig 42) desaparecen las bandas de absorción $1740-1790\text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1232 cm^{-1} (C-O) y 1040 cm^{-1} (C-O-O-C-O) correspondientes a las bandas representativas del anhídrido maleico, espectro (Fig 43). La desaparición de la banda en 1040 cm^{-1} indica que la estructura cíclica del anhídrido maleico es abierta, formando una especie carbaniónica.

No obstante al comparar el espectro (Fig 42) con el espectro (Fig 44), relativo al ácido maleico, se presentan diferencias tales como: en el espectro (Fig 42) no se observa la banda asignada a los ácidos carboxílicos, pero sí se observa una banda de alcohol en $3520-3200\text{ cm}^{-1}$ que puede corresponder a la base en etanol; también desaparece la banda del carbonilo en 1720 cm^{-1} (C=O) y en $1392, 1200\text{ cm}^{-1}$ (C-O), las mismas que si se encuentran en el IR de ácido maleico(Fig 43).

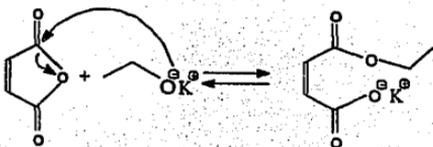
Las bandas características del espectro (Fig 42) son: 1633.82 cm^{-1} asignada al carboxilato $\text{C}(\text{O}_2)^-$; en 1547.98 cm^{-1} C-C; y otras más confirmatorias de $\text{C}(\text{O}_2)^-$ en

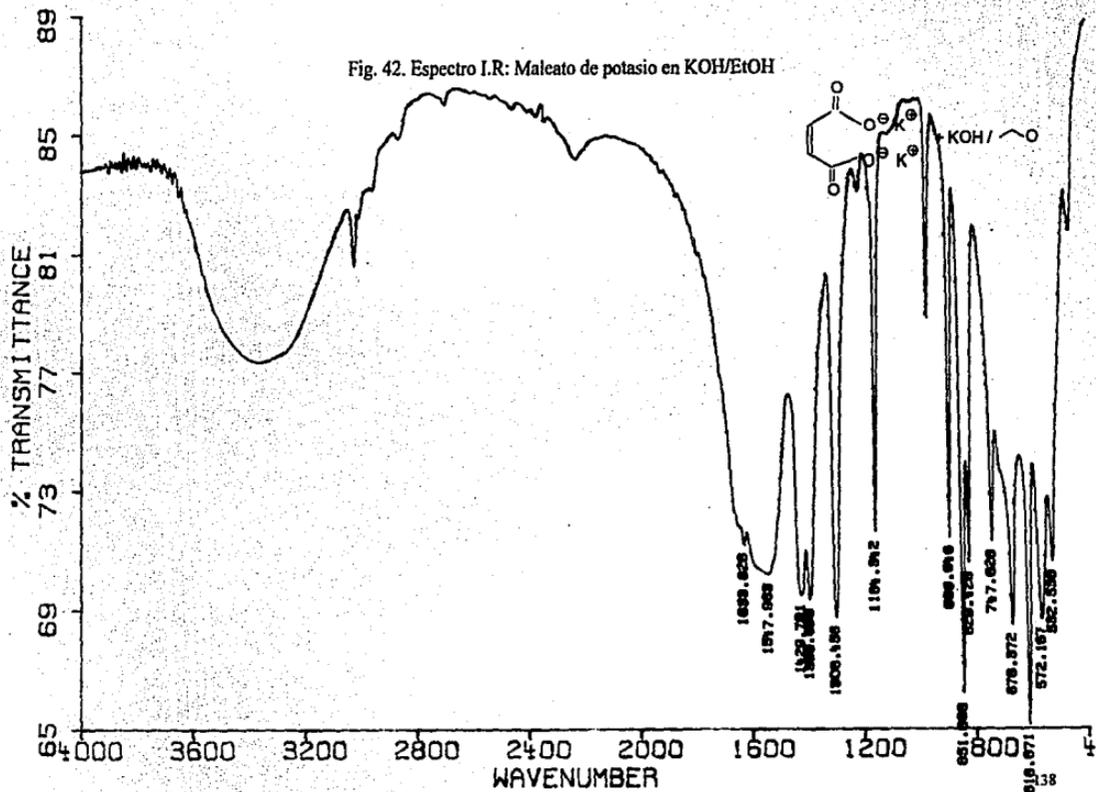
1429.79-1400 cm^{-1} . Se propone que la especie formada sea la sal del ácido maleico el maleato, un dicarboxilato, ya que no se observa la banda característica del carbonilo y aparecen las bandas de carboxilato.

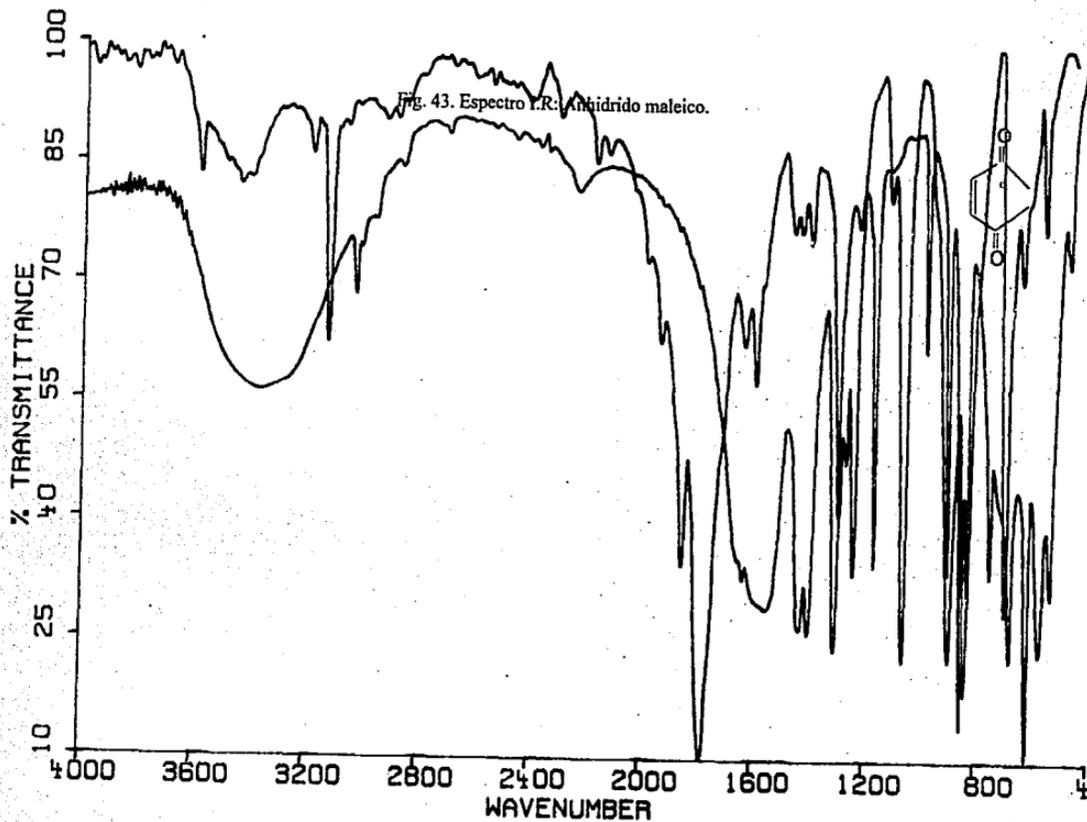
Cabe mencionar que el KOH no reacciona con el etanol; ya que ambos son ácido y base débiles respectivamente de sus conjugados, por lo que el equilibrio se desplaza hacia la izquierda de la siguiente manera:



De aquí que no se forme un éster al reaccionar el anhídrido maleico con KOH/Etanol.







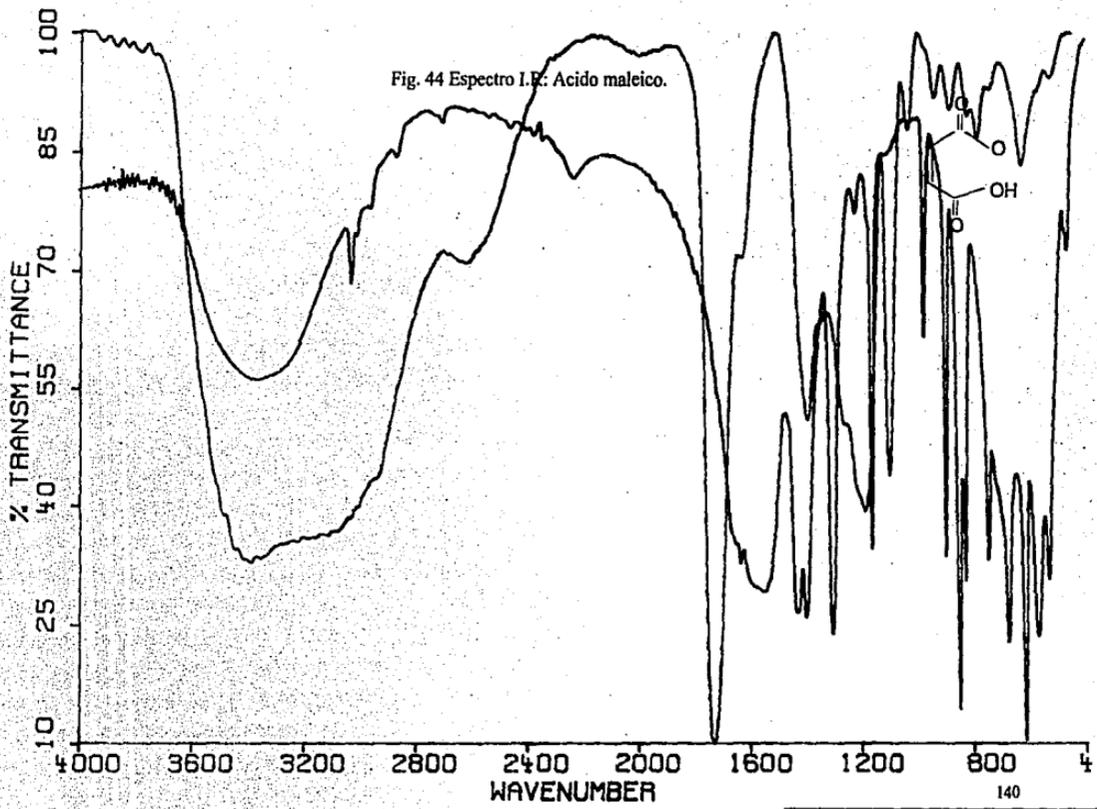
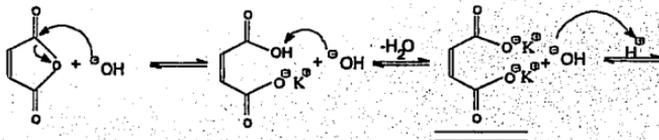


Fig. 44 Espectro I.R. Acido maleico.

Con la información obtenida por espectroscopía de infrarrojo, se propone que el KOH reacciona con el anhídrido maléico formando el maleato de potasio, además de que al adicionar ácido suficiente para neutralizar la base, éste no reacciona con la sal. Las reacciones que ocurren son las siguientes:

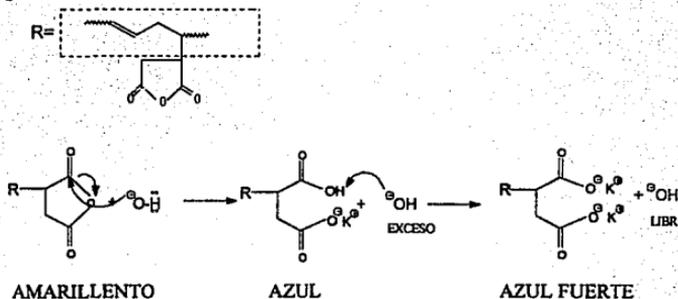


Entonces, una valoración por retroceso es adecuada para cuantificar el anhídrido maléico injertado en el polímero; en donde primero se hace reaccionar el copolímero con un exceso de base fuerte, para formar la sal correspondiente y la base "libre" que no reaccionó se neutraliza posteriormente con el ácido. El indicador azul de timol se emplea para indicar el punto final de la valoración. aprovechando sus cambios de coloración en medio básico como en medio ácido, éste se utiliza desde el principio.

		ACIDO	BASE		ACIDO	BASE
AZUL DE TIMOL	1.2-1.8	Rojo	Amarillo	8.0-9.6	Amarillo	Azul

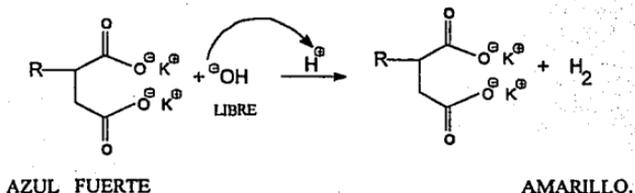
El KOH reacciona con el aducto derivado de la funcionalización de SBR con anhídrido maléico, abriendo el anillo y formando un ácido carboxílico y una sal, el indicador cambia de amarillento a azul; enseguida el exceso de base deprotona el ácido, formando la sal correspondiente, la coloración cambia a azul más intenso.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la cuantificación del polímero son como sigue:



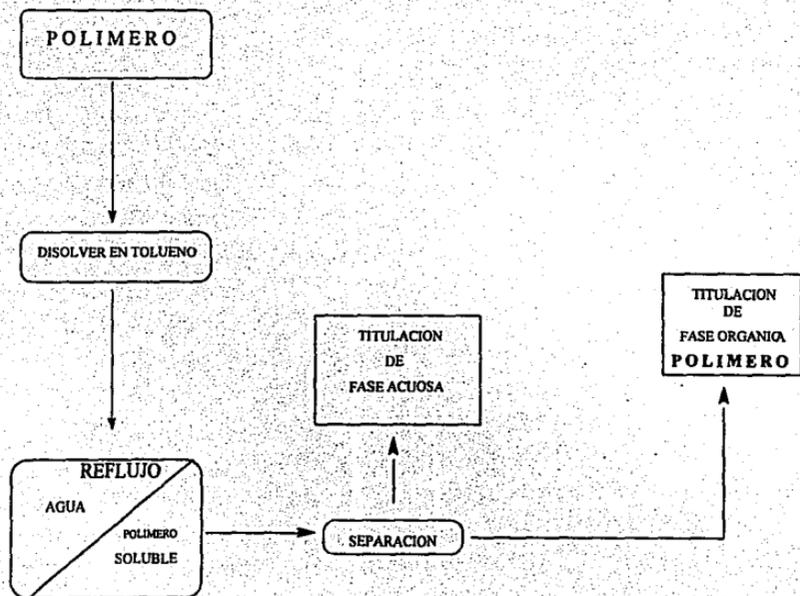
En donde R, representa la parte hidrocarbonada del copolímero.

De las dos bases el -OH que no reaccionó y la dibase formada, el ácido reaccionará primero con la base más fuerte el -OH, cambiando el azul de tímulo de azul a amarillo. La reacción de neutralización de la base se muestra a continuación:



El tratamiento de la muestra de SBR funcionalizado con anhídrido maléico para determinar el grado de funcionalización queda resumido en el diagrama de la Fig 45.

Fig 45. PREPARACION DE LA MUESTRA POLIMERICA



El método de titulación para determinar anhídrido maleico en un copolímero SBR, se probó en disolventes no acuosos, ciclohexano, benceno y tolueno. Los resultados Tabla 31, muestran que la cantidad detectada de anhídrido maleico por titulación en tolueno es mayor que en ciclohexano y ésta a su vez que en benceno. Además como se mencionó anteriormente en tolueno la muestra polimérica es más soluble.

TABLA 31. CUANTIFICACION DE ANHIDRIDO MALEICO POR TITULACION EN CICLOHEXANO, TOLUENO Y BENCENO.

DISOLVENTE	ANIM EN FASE ORGANICA	ANIM EN FASE
	(mg/g muestra)	ACUOSA (mg/g muestra)
CICLOHEXANO.	8.124	1.470
TOLUENO	9.748	1.421
BENCENO	6.730	1.568

ANIM= anhídrido maleico

Se titularon algunas muestras de SBR-anhídrido maleico, para determinarles el grado de funcionalización, conociéndose de antemano la cantidad de anhídrido maleico (ANIM) empleada en la síntesis de dichos polímeros. Los resultados son mostrados en la Tabla 32, en las ultimas dos columnas se muestran dos valores, el primero se refiere a la aproximación entre la cantidad de ANIM empleado en la síntesis y la cantidad detectada de éste por titulación en la fase orgánica; el segundo es relativo a la aproximación entre la cantidad de ANIM utilizado en la síntesis y la sumatoria de la cantidad de ANIM detectada en la fase orgánica y la fase acuosa.

En general la cantidad de ANIM detectado en la fase orgánica es del 80%, con respecto a la cantidad empleada en la síntesis. Se observa que cerca del 9% se pierde durante el procesamiento de dichos polímeros ya que por éste método analítico sólo se ve el 91% de la cantidad inicial de ANIM para copolímeros en cuya formulación se emplean cantidades bajas de éste, no así, en los que en su formulación contienen cantidades de ANIM altas la aproximación del método es del 80% y la cantidad de ANIM restante no observada es apreciable.

Cabe mencionar que dentro de la síntesis de dichos copolímeros se utiliza agua de lavado, por esta razón se observa una disminución en el anhídrido maleico inicial.

TABLA 32. CUANTIFICACION DE ANHIDRIDO MALEICO POR TITULACION.

MUESTRA	ANIM (mg/g polímero)	ANIM DETECTADO EN FASE ORGANICA (mg/g polímero)	ANIM DETECTADO EN FASE ACUOSA. (mg/g polímero)	APROXIMACION	
				%	
1	11.15	8.99	1.22	80.62	91.62
2	15.22	12.18	1.76	80	91.5
3	27.07	21.93	1.02	81	84.78
4	38.83	31.07	0.98	80	82.53

Cálculos.

La cantidad de Anhídrido maléico (ANIM) detectada en mg/g de muestra (SBR's) se calcula de la siguiente manera:

El volumen y la concentración de ácido clorhídrico, es el número de mmoles de KOH que no reaccionó con el ANIM y se calcula como sigue:

$$V_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} = X_{\text{OH}} \text{ (Sin reaccionar)}$$

Como se conoce la cantidad de OH total agregado (X_{OHT}), entonces la cantidad en mmoles de OH que reaccionó será:

$$X_{\text{OH}} \text{ (reacción)} = X_{\text{OHT}} - X_{\text{OH}}$$

Entonces ANIM en mg/g de muestra (C_{ANIM}) se calcula como:

$$C_{\text{ANIM}} = \frac{X_{\text{OH}} \text{ (reacción)} * 98.06}{2 * \text{g muestra}}$$

El ácido maleico detectada en mmoles de calcula de la siguiente manera:

$$C_{\text{HMA}} V_{\text{HMA}} = \frac{C_{\text{OH}} V_{\text{OH}}}{2}$$

donde $C_{\text{HMA}} V_{\text{HMA}}$ es la alicuota y la concentración de ácido maleico y C_{OH} y V_{OH} es la concentración y el volumen gastado de OH.

Lo anterior expresado en mg de ANIM / g de muestra (C_{HMA}), se calcula como sigue:

$$C_{\text{HMA}} = \frac{C_{\text{OH}} V_{\text{OH}} * 98.06}{2 * \text{g muestra}}$$

VII. CONCLUSIONES.

A continuación se presentan las conclusiones resultantes al implementar un método analítico, basado en la titulación química de 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona en SBR's y PBR's.

- 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona y 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona se pueden cuantificar por titulación con ácido perclórico en ácido acético como disolvente; el punto final de la titulación se podrá detectar potenciométricamente y/o bien empleando violeta cristal como indicador con una precisión del 98%. La estequiometría de ácido perclórico-benzofenona es de 2:1 y 1:1 para 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona y 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona respectivamente, los cuales corresponde con los dos grupos amino que tiene 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona y el único grupo amino de 4-(N,N-dimetilamino)benzofenona.
- En la titulación química de especies funcionalizadas con 4,4'-Bis(N,N-dietilamino)benzofenona: oligómeros del tipo Bu-DEAB y polímeros de peso molecular bajo ($x < 3,000$), mediano ($3,000 < x < 50,000$) y alto ($x > 50,000$) se observó una precisión del 98% y 97% respectivamente con una estequiometría de ácido perclórico-cadena funcionalizada de polímero 3:1, correspondiente con los dos grupos amino y el grupo hidróxilo que contiene la especie resultante al funcionalizar con DEAB.

- La aproximación del método analítico en la cuantificación de DEAB en SBR's comerciales (S-136 y S-155) es del 90% con una estequiometría de ácido perclórico-cadena funcionalizada de polímero 3:1, correspondiente con los dos grupos amino y el grupo hidróxilo que resulta de la funcionalización con DEAB.
- Empleando MCI como iniciador en la preparación de polibutadienos de peso molecular 2,000 puede detectarse DEAB con un aproximación del 97%.

Además se implemento otro método analítico vía titulación química, el cual permite detectar anhídrido maleico en SBR's.

- El anhídrido maleico en SBR's puede detectarse por titulación por retroceso con KOH y HCl, empleando tolueno como disolvente y azul de timol como indicador, con una aproximación del 80%; un 11% se detecta por titulación de ácido maleico en disolución acuosa con KOH, empleando timolfaleína como indicador; el 9% se pierde durante el procesamiento de dichos polímeros.
- Dada la precisión de las titulaciones ácido-base en disolventes no acuosos, se puede decir que éstas son tan buenas como las titulaciones en agua.
- Cabe señalarse que los objetivos planteados se cumplieron, rebasándose éstos al desarrollar dentro del proyecto justificaciones anexas.

VIII. BIBLIOGRAFIA.

1. Schulz D., Sanda J. y Willoughby B. "Anionic polymerization, kinetics, mechanisms and synthesis". American chemical Society 427-513 (1987).
2. Nagata N., Kobatake T., Watanabe H.; Ueda A.; Yoshioka A. *Rubber Chemistry and technology*, **60**, 837-855 (1987).
3. Morrison R. y Boyd R. "Química Orgánica", 5a, Addison Wesley Iberoamericana, México, 1990.
4. Odian G. "Principles of Polymerization", 2a, Jhon Wiley & Sons, Nueva York, 1991.
5. Carothers W. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2548 (1929).
6. Uribe V. y Mehrenberger P. "Los Polímeros: Síntesis y Caracterización", Limusa, México, 1986.
7. Quirk R. y Zhu L. *Makromol.chem.*, **190**, 487-493 (1989).
8. Young R., Quirk R., y Fetters L. *Adv. Polym. Sci.*, **56**, 1 (1984).
9. Swarc M. *Adv. Polym. Sci.*, **49**, 1 (1983).
10. Morton M. "Anionic Polymerization: Principles and Practice", Academic, Nueva York, 1983.
11. Bywater S., Worsfold D. y Hollingsworth G. *Macromol.*, **5**, 389-393 (1972).
12. Saunders K. "Organic Polymer Chemistry" 2a., Chapman and Hall, Nueva York, 472-479, 1991.
13. Rempp K. y Lutz P. *Makromol. chem., Macromol. Symp.*, **67**, 1-14 (1993).
14. Angood A., Hurley S. y Tait P. *Journal Polym. Sci.*, **13**, 2437-2452 (1975).
15. Rempp P., Franta E. y Herz J. *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 145 (1988).
16. Farar R. "Multichelic initiator preparation and characterization." Phillips petroleum Co. 1977.
17. Worsfold D. y Bywater S. *Macromol.*, **5**, 393 (1972).

18. Chung T., Raate M., Berluche E.; Schulz D. *Macromol.*, **21**, 1903-1907 (1988).
19. Quirk R., Takizawa T., Lizarraga G.; Zhu L. *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 23-41 (1992).
20. Wakefield B. "The chemistry of organolithium compounds", Pergamon Press. Elmsford, Nueva York, 1974.
21. Quirk R., Yin J. y Fetters L. *Macromol.*, **22**, 85-90 (1989).
22. Quirk R. y Chen W. *Journal Polym. Sci. Polym. chem.*, **22**, 2293 (1984).
23. Quirk R. y Ma. J. *Journal Polym. Sci. Part A*, **26**, 2031-2037 (1988).
24. Schulz D. y Halasa A. *Journal Polym. Sci.*, **15**, 2401-2410 (1977).
25. Quirk R. y Cheng P. *Macromol.*, **19**, 1291-1294 (1986).
26. Quirk R. y Zhu L. *British Polymer Journal*, **23**, 47-54 (1990).
27. Ueda K., Hirao A. y Nakahama S. *Macromol.*, **23**, 939-945 (1990).
28. Kawana T., Yosioka A., Nagata N.; Watanabe H. "Analysis of chain end modified rubber structure". Nippon Zeon Co. Ltd. 1989.
29. French D. *Rubber. Chemistry and technology.*, **42**, 71 (1989).
30. Rempp P. y Franta E. *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 1 (1984).
31. Lee K. y McCarthy T. *Macromol.*, **21**, 3353-3356 (1988).
32. R. Young y Fetters L. *Macromol.*, **11**, 899-904 (1978).
33. Hadjichristidis N., Guyot A. y Fetters L. *Macromol.*, **11**, 668-672 (1978).
34. Colelough R. y Dainton F. *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 886 (1958).
35. Demitras G. y Russ C. "Química inorgánica", Prentice Hall International, México, 1973. p 273
36. Kolthoff M. y Chantooni M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 1376(1975).
37. Poporych O. y Tomkins R. "Nonaqueous solutions chemistry", John Wiley & Sons, Nueva York, 1981.

38. Fritz J. y Schenk G. "Quantitative analytical chemistry", 4a, Allyn and Bacon, Boston, 1979.
39. Fritz J. y Schenk G. "Quantitative organic analysis", John Wiley & Sons, Nueva York, 1957.
40. Conant J. y Hall N. *J. Amer. Chem. Soc.*, **49**, 3047-3062 (1927).
41. Conant J. y Werner T. *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 4436 (1930).
42. Hall N. *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 5115 (1930).
43. Hall N y Werner T. *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 2367 (1928).
44. Moss M, Elliot J y Hall R. *Anal. Chem.*, **20**, 784 (1948).
45. Fritz J. *Anal. Chem.*, **22**, 578(1950).
46. Fritz J. *Anal. Chem.*, **24**, 306(1952).
47. Fritz J. *Anal. Chem.*, **25**, 407(1953).
48. Fritz y Burgett C. *Anal. Chem.*, **44**, 1673(1972).
49. Fritz J. y Fulda M. *Anal. Chem.*, **25**, 1837(1953).
50. Fritz J. y Keen R. *Anal. Chem.*, **24**, 308(1952).
51. Fritz J y Lisicki N. *Anal. Chem.*, **23**, 589(1951).
52. Fritz J y Yamamura S. *Anal. Chem.*, **29**, 1079(1957).
53. Fritz J., Moye A. y Richard M. *Anal. Chem.*, **29**, 1685(1957).
54. Kolthoff M. y Bruckenstein S. *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 1 (1957).
55. Kolthoff M., Bruckenstein S. y Chantooni M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3927(1961).
56. Silverstein R. y Basslerschenk G. "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, Nueva York, 1991.
57. Guevara S. "Cuantificación de venenos en ciclohexano y venenos totales en polimerización de butadieno a nivel laboratorio", I.N.S.A. Documento interno L1-045-89