

## INFLUENCIA DEL POLIVINIL ALCOHOL 88% HIDROLIZADO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES DEL S-PVC

### INFLUENCE OF POLYVINYL ALCOHOL WITH A DEGREE OF HYDROLYSIS OF 88% ON THE FINAL PROPERTIES OF THE S-PVC

RICHARD D. SEMPRÚN

*Investigación y Desarrollo, C.A. Departamento de Investigación de procesos y Laboratorios de Plantas Pilotos. Complejo Petroquímico Zulia, EL TABLAZO. Maracaibo-Venezuela.  
rsemprun@indesca.com; pvc.process.team@technologist.com; <http://www.indesca.com>*

#### RESUMEN

El estudio estuvo orientado a evaluar los efectos del Poli (vinil alcohol) PVA (con grado de hidrólisis 88) sobre las propiedades finales del S-PVC. Se sintetizó Poli (cloruro de vinilo) vía Suspensión (S-PVC) a través de la metodología patentada para producción de S-PVC bajo el número US 5362828, pero a escala de laboratorio. Una serie de reacciones en un reactor piloto de 35 litros fueron llevadas a cabo. Una mezcla de agentes de superficie activa donde se incluyen dos alcoholes polivinílicos con medio y alto grado de hidrólisis (PVA72.5 y PVA88) e Hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) fueron usados para mantener estable la suspensión durante la polimerización. La concentración del PVA88 fue sistemáticamente variada mientras que el resto de los surfactantes fueron mantenidos constantes. La respuesta del tamaño promedio de partícula, la densidad aparente y la porosidad en el S-PVC para los cambios de concentración de PVA88 fueron determinados. La respuesta del tamaño promedio de partícula y la densidad aparente fueron similares, en general, ambas propiedades decrecieron a medida que la concentración de PVA88 fue incrementada alcanzando un ligero máximo, que aunque precedido por la regresión, no pudo ser confirmado estadísticamente desde datos experimentales. La respuesta de la porosidad mostró mínimos bien definidos.

**PALABRAS CLAVE:** Poli (vinil alcohol), Poli (cloruro de vinilo), PVC grado suspensión (S-PVC), Densidad Aparente, Porosidad y Tamaño promedio de partícula.

#### ABSTRACT

The study was oriented to evaluate the effects of polyvinyl alcohol, with a degree of hydrolysis of 88%, on the final properties of the S-PVC. A suspension of polyvinyl Chloride (S-PVC) was produced in a series of pilot plant reactions performed in a 35 liter reactor. A blend of surface-active agents including two polyvinyl alcohols with medium and high degree of hydrolysis (72.5 and 88) and hydroxypropylmethyl cellulose was used to keep the suspension stable throughout the polymerization. The concentration of polyvinyl alcohol with a high degree of hydrolysis (PVA88) was systematically varied while that of the other surface-active agent was kept constant. The responses of the mean particle size, the bulk density and the S-PVC porosity to PVA88 concentration changes were determined. The behavior of the responses of the mean particle size and the bulk density were similar. In general both properties decreased as the concentration of polyvinyl alcohol increased, reaching a slight maximum that although predicted by the regression, could not be confirmed statistically from the experimental data. The response of the porosity showed a well-defined minimum.

**KEY WORDS:** Polyvinyl Alcohol (PVA), Polyvinyl chloride (S-PVC), Bulk density, Porosity and Mean particle size.

#### INTRODUCCIÓN

El poli (vinil alcohol) es un polímero que presenta en su estructura interna grupos –OH y grupos –OCOCH<sub>3</sub>, las cuales tienen efectos muy importantes sobre los

sistemas binarios donde es utilizado. El más importante es que el polímero es hidrófilo y, por tanto soluble en agua en mayor o menor extensión en función de la proporción de grupos OH presentes en la cadena, pero también es hidrófobo dependiendo de la cantidad de

grupos  $-\text{OCOCH}_3$ . Por otro lado, la calidad del Poli (cloruro de vinilo) PVC tipo suspensión (S-PVC) se evalúa por medio de parámetros de productividad del material tales como: la máxima tasa de extrusión que con él puede lograrse, su velocidad de absorción de aditivos y el consumo de energía al procesarlo a altas tasas de producción. Estos parámetros a su vez dependen de propiedades morfológicas de la resina entre las que cabe mencionar la distribución y el tamaño promedio de partícula, la densidad aparente y la porosidad. Las características del polvo de PVC que resulta de la polimerización en suspensión del Monocloruro de Vinilo (MVC) varían en función de diversas variables del proceso entre las que pueden mencionarse: la geometría del sistema reactor/agitador, la proporción agua/MVC empleada en la suspensión, la velocidad de agitación, la concentración y las propiedades fisicoquímicas de los agentes de superficie activa utilizados en la reacción (también conocidos como agentes de suspensión), en este caso poli (vinil alcohol) PVA. Algunas de estas variables, tales como la geometría del sistema reactor/agitador son invariables, mientras que otras solo pueden variar en un rango práctico muy estrecho. Entre estas últimas pueden contarse la velocidad de agitación o la proporción agua/MVC. La concentración y tipos de agentes de superficie activa empleados en la formulación de polimerización del S-PVC son las variables que ofrecen mayor flexibilidad para modificar y optimizar las propiedades del S-PVC de acuerdo a la aplicación a la que se destine. Aunque la función primordial de los agentes de superficie activa es conferir estabilidad a la población de gotas que conforman la suspensión reactiva de MVC, éstos también regulan las propiedades finales del polímero, por lo que conocer en detalle la influencia de los agentes de superficie activa sobre las características del S-PVC en polvo es fundamental para optimizar y adecuar el producto a las necesidades del procesador. El S-PVC consiste físicamente en un polvo conformado por partículas o granos con una distribución de tamaños cuya media oscila comúnmente en el rango de 100 a 200 micrones. Los granos de S-PVC poseen la particularidad de ser porosos, lo que confiere al S-PVC una de sus ventajas más notorias: la capacidad de absorber múltiples aditivos que modifican sus propiedades físicas y le permiten ser empleado en variadas aplicaciones.

### Marco Referencial de la Investigación

La formación de la población de gotas en un reactor agitado obedece a una dinámica de coalescencia y ruptura que ocasiona que la distribución del tamaño de las mismas varíe con el tiempo, (Chatzi *et al.* 1991, 1994 y 1995). En el

caso de suspensiones en las que no hay reacción química, la población tiende a alcanzar un estado estacionario en el que se establece un equilibrio entre la coalescencia y la ruptura de las gotas. Alcanzar este equilibrio en el caso de la suspensión “polimerizante” del MVC toma un período de tiempo considerablemente más prolongado que en el caso de suspensiones no reactivas, pues debido a la transformación del MVC en PVC, la viscosidad y pegajosidad de las gotas aumenta progresivamente con la conversión, hasta que en lugar de coalescer, las gotas parcialmente polimerizadas se agregan o desagregan y originan las partículas denominadas granos. Sólo cuando los granos alcanzan un grado significativo de conversión, la distribución de tamaño de partículas en el reactor se estabiliza y de allí en adelante la única modificación que sufren los granos es una contracción que ocurre debido a que la densidad del S-PVC es mayor que la del MVC y por lo tanto, a medida que aumenta la conversión, se reduce el volumen del grano y se deforma. Este punto en la etapa de generación de la morfología en la población de partículas se denomina generalmente punto de identidad de partícula. El proceso descrito anteriormente se basa en el mecanismo de formación de los granos de S-PVC propuesto por (Marias B. 1986). En general, la actividad de los agentes de superficie activa se debe a que estos componentes se adsorben en la interfase entre el medio acuoso y el orgánico, lo cual tiene dos efectos. En primer lugar modifican las interacciones atractivas entre las moléculas disímiles de las dos fases, con lo cual reducen la tensión interfacial. Esta propiedad de los agentes de superficie activa en general permite reducir el tamaño de las gotas en suspensiones diluidas y concentradas mediante un complejo mecanismo que no obedece a una simple relación lineal entre la tensión interfacial y el diámetro de la gota, (Chatzi *et al.* 1991 y 1995). Ésta última propiedad depende también de las propiedades reológicas interfaciales del agente de superficie activa, que pueden ocasionar que el tamaño de las gotas resultantes sea muy diferente del que se espera del valor de la tensión interfacial por sí solo, debido a los gradientes en tensión que ocurren en la interfase de la gota cuando se deforma en el proceso de ruptura y al comportamiento viscoelástico que el agente le confiere a la interfase, (Luchasen-Reynders y Kuijpers, K. 1992). Asimismo, los agentes modifican el proceso de ruptura de las gotas. Para que una gota se divida, debe deformarse al ser sometida a esfuerzos cortantes, lo que origina una distribución no uniforme del mismo en la interfase de la gota. El gradiente de tensión interfacial que se produce durante la deformación de la gota depende de la concentración de éste y de la intensidad del esfuerzo cortante a que es sometida la gota. El caso de la formación de granos

de S-PVC involucra más variables que la formación de gotas en una suspensión, pues las gotas cambian sus propiedades fisicoquímicas en el tiempo debido a la polimerización del MVC. De hecho, en sistemas con baja tensión interfacial y alta velocidad de agitación (alta tasa de corte), pueden producirse partículas de mayor tamaño que en sistemas con igual velocidad de agitación y mayor tensión interfacial si el grado de coalescencia es alto. Esto fue demostrado experimentalmente por Cheng J. y Langsam M. (1992); Chatzi *et al.* (1991) han estudiado en detalle el efecto de múltiples variables sobre la distribución de tamaños de gotas de suspensiones no reactivas mediante mediciones en línea por difracción de luz laser. Entre las variables que analizaron se encuentran la concentración de agente de suspensión, velocidad de agitación, temperatura y grado de hidrólisis del poli (vinil alcohol) empleado como agente de suspensión (Chatzi *et al.* 1991, 1994 y 1995). Nilsson *et al.* (1985) determinaron la tensión interfacial de diversos surfactantes y agentes de superficie activa poliméricos, entre ellos alcoholes polivinílicos y celulosas. Bao *et al.* 2003, evaluó de manera más detallada el efecto de los Poli (vinil alcohol) PVA en la morfología del Poli (cloruro de vinilo). Demostró que la superficie cubierta en la gota disminuye con incrementos del grado de hidrólisis en los PVA, mientras que la tensión interfacial incrementa linealmente con el grado de hidrólisis. Bao demostró que la tensión interfacial Agua/MVC junto a una composición de PVA con alto grado de hidrólisis varió linealmente con la composición en peso de los PVA. Márquez-Riquelme *et al.* 2006, publicó los resultados de tensiones interfaciales de mezclas entre agentes de suspensión en sistemas binarios agua-solvente orgánico. De acuerdo a un modelo postulado por Siddiqui y Franses en (1996), Márquez-Riquelme, logró estimar la interacción de los parámetros para luego entender la Interrelación que existen entre los agentes de suspensión. Semprún-Perich, publicó en el 2007, los efectos de algunos agentes de superficie activa, como los éteres de celulosas, mostrando la incidencia sobre la morfología del S-PVC.

Los experimentos efectuados tuvieron como objetivo observar la respuesta de las propiedades del S-PVC suspensión a un factor simple: la concentración de PVA 88 dentro de una mezcla de agentes de superficie activa que incluyó además un PVA 72,5 y una hidroxipropilmetilcelulosa.

### Marco Metodológico y experimental de la Investigación

Con la finalidad de estudiar el efecto de la concentración del PVA88 sobre las propiedades del S-PVC cuando se utiliza en combinación con otros agentes de superficie activa, se llevaron a cabo una serie de reacciones de polimerización de MVC a una temperatura de 57°C en un reactor piloto de 35 litros siguiendo los pasos operacionales para producción industrial de PVC según la Patente US 5362828. La conversión obtenida en todas las reacciones fue de aproximadamente 75%, lo cual se lograba a una caída de presión de 15 psi. A continuación la lechada era extraída del reactor, el S-PVC húmedo separado del agua y posteriormente secado en un secador de lecho fluidizado. Las proporciones utilizadas de los reactantes para la polimerización se muestra en la Tabla N° 1.

El MVC utilizado en las reacciones piloto fue obtenido directamente de una planta de síntesis de MVC ubicada en el Complejo Petroquímico el Tablazo, con una pureza del 99,9 %. El agua utilizada fue desmineralizada mediante resinas de intercambio iónico hasta alcanzar una conductividad de 0,01 microSiemens/cm. Los agentes de superficie activa primarios fueron Poli (vinil alcohol) con grado de hidrólisis medio 72,5 (PVA 72,5), Poli (vinil alcohol) parcialmente hidrolizado 88 (PVA 88), e Hidroxipropilmetilcelulosa. El iniciador utilizado fue el di-4 terbutilciclohexil peroxidicarbonato, suministrado por ARKEMA.

Tabla N° 1. Formulación de Polimerización Base.

Componentes	ppm (con base al agua)
Poli (vinil alcohol) grado de hidrólisis 72,5	665,3
Poli (vinil alcohol) grado de hidrólisis 88	variable
Hidroxipropilmetilcelulosa	157,06
Iniciador (di-4 terbutilciclohexil peroxidicarbonato)	441,2
MVC	-
Agua	-

Fuente: Récpes de Formulación interno para polimerización en PVC de Investigación y Desarrollo C.A.

Parte de la experimentación consistió en determinar el grado de sensibilidad de las propiedades del S-PVC producido con respecto al PVA 88. Por esta razón, se utilizó en las reacciones piloto PVA 88 proveniente de dos fabricantes. Las propiedades fisicoquímicas de estos Poli (vinil alcohol) son equivalentes, tal como se muestra en la Tabla N° 2. La distribución de tamaño de partícula y el diámetro promedio Sauter de las lechadas fueron determinados por el método de difracción de luz láser con un equipo MASTERSIZER X de Malvern instruments. La densidad aparente (DAP) y la porosidad (DOP) se determinaron según los métodos ASTM-D1865 y ASTM-D-3367-75 respectivamente.

El diseño experimental consistió en efectuar reacciones

piloto en las que se evaluaron 5 tratamientos del factor concentración de PVA88. Se utilizaron dos tipos de PVA 88 que de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas deben ser equivalentes. Para cada nivel se obtuvieron varias observaciones en orden aleatorio tanto con el Alcotex 88/W40 como con el GH-20. Las reacciones llevadas a cabo se resumen en la Tabla N° 3, en la que se indica, la concentración de PVA 88 empleada en cada reacción, y el tipo de PVA88 utilizado.

Las propiedades del S-PVC que se determinaron fueron el Diámetro Sauter y Herdan como tamaño promedio de partícula, la porosidad (DOP) medida como porcentaje de absorción de plastificante y la densidad aparente (DAP).

Tabla N° 2. Características de los Alcoholes polivinílicos evaluados.

Poli (vinil alcohol) grado de hidrólisis 88	° Hidrólisis, mol %	Viscosidad, mPa.s	pH
Alcotex 88/W40	86,7-88,7	45-49	4,5-7
GH-20	86,5-89	40-46	5-7

**Fuente:** Laboratorios de Synthomer LTD y Nippon Gohsei.

Tabla N° 3. Diseño de Experimento a un factor Simple.

Reacción No.	[PVA 88], ppm de agua	Tipo de PVA	Reacción No.	[PVA 88], ppm de agua	Tipo de PVA
1	877,2	F88/W40	2	877,2	GH-20
3	1052,6	F88/W40	4	1052,6	GH-20
6	877,2	F88/W40	5	1052,6	GH-20
8	701,8	F88/W40	7	701,8	GH-20
9	701,8	F88/W40	10	701,8	GH-20
11	877,2	F88/W40	13	877,2	GH-20
12	1052,6	F88/W40	14	438,6	GH-20
15	438,6	F88/W40	17	877,2	GH-20
16	1315,8	F88/W40	18	438,6	GH-20
19	1315,8	F88/W40	21	1315,8	GH-20
20	438,6	F88/W40	22	1315,8	GH-20

**Fuente:** Richard Semprún. Departamento de Investigación de procesos, Investigación y Desarrollo C.A.

## Resultados y Análisis

**Tamaño promedio de partícula.** En la Tabla N° 4 se presenta la respuesta a los tratamientos contemplados en el diseño experimental. Esta consiste en valores de diámetro promedio de partícula Sauter (D32) y Herdan (D43), densidad aparente y porosidad del S-PVC producido en cada reacción.

Se eligió el diámetro promedio Herdan como parámetro para representar el tamaño promedio de partícula de la población debido a que resulta menos sensible al efecto de las fracciones finas de la distribución de partícula. Los resultados de Diámetro Herdan se grafican contra concentración de PVA88 en la Figura No. 1. En esta figura se utilizan símbolos

diferentes para distinguir entre los diámetros Herdan obtenidos con Alcotex 88/W40 y los obtenidos con GH-20. La Tabla No. 5 resume los resultados de un análisis de varianza (ANOVA) para comparar entre si los Diámetros Herdan obtenidos con Alcotex 88 y con GH-20 a cada una de las concentraciones. Los resultados indican que no hay diferencia significativa entre los diámetros Sauter a ninguna concentración por efecto del tipo de PVA 88 empleado. Este resultado era de esperar debido a la semejanza en propiedades fisicoquímicas de ambos poli (vinil alcohol) y demuestra que los datos provenientes de polimerizaciones efectuadas con la misma concentración de PVA88 pueden tomarse como réplicas del experimento aun cuando hayan sido generados con diferentes PVAs.

Tabla N° 4. Resultados de las propiedades medidas al PVC.

Reacción No.	DOP, gr DOP/gr PVC	DAP, gr/cm <sup>3</sup>	Diámetro Sauter, μm	Diámetro Herdan, μm	Reacción No.	DOP, gr DOP/gr PVC	DAP, gr/cm <sup>3</sup>	Diámetro Sauter, μm	Diámetro Herdan, μm
1	33,27	0,397	176,40	198,57	2	32,61	0,391	175,5	197,54
3	37,88	0,374	170,10	194,13	4	32,96	0,384	168,2	190,67
6	32,48	0,421	180,20	201,04	5	32,25	0,387	175,0	197,53
8	34,39	0,389	175,50	200,77	7	30,45	0,395	179,6	205,53
9	34,91	0,4	173,70	200,49	10	34,72	0,395	171,3	194,44
11	32,43	0,386	172,10	197,47	13	36,83	0,376	160,5	187,65
12	37,90	0,363	160,00	181,62	14	37,67	0,384	175,7	197,91
15	37,17	0,386	171,30	198,25	17	43,07	0,379	161,8	183,29
16	37,55	0,347	165,70	189,68	18	37,31	0,384	172,3	194,82
19	35,70	0,361	166,60	187,73	21	33,97	0,370	163,9	183,83
20	37,71	0,348	173,80	198,63	22	39,45	0,356	155,0	176,20

Fuente: Richard Semprún, Laboratorios de Investigación y Desarrollo C.A.

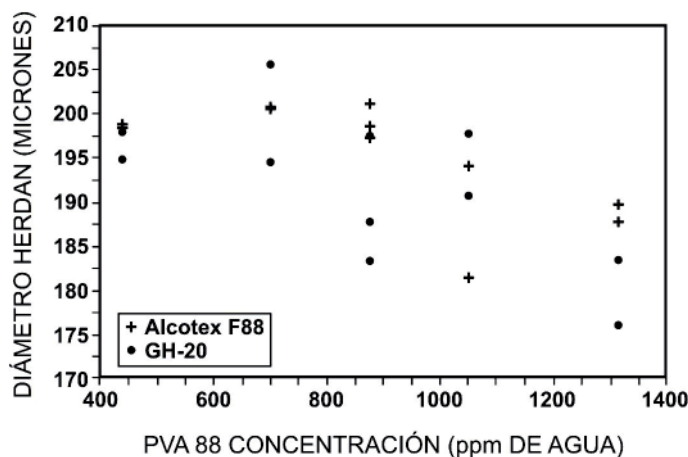


Figura No. 1. Efecto de PVA 88 en el tamaño promedio de partícula (Diámetro Herdan).

Tabla No. 5. Análisis de Varianza.

PVA 88 concentración, ppm	Fo	F (95 % significancia)	Hay diferencias ?
438,6	1,782	18,513	NO
701,8	0,014	18,513	NO
877,2	4,808	7,709	NO
1052,6	0,761	18,513	NO
1315,8	4,867	18,513	NO

Fuente: Richard Semprún, Investigación y Desarrollo C.A.

La inspección visual de la Figura No. 1 sugiere cuál es el comportamiento cualitativo del Diámetro Herdan contra la concentración de PVA88 y revela que algunos puntos se alejan marcadamente de la tendencia

general. La respuesta del diámetro medio Herdan a la concentración de PVA88 se ajustó con modelos de regresión lineales, cuadráticos y cúbicos como se muestra en las Figuras No. 2, 3 y 4.

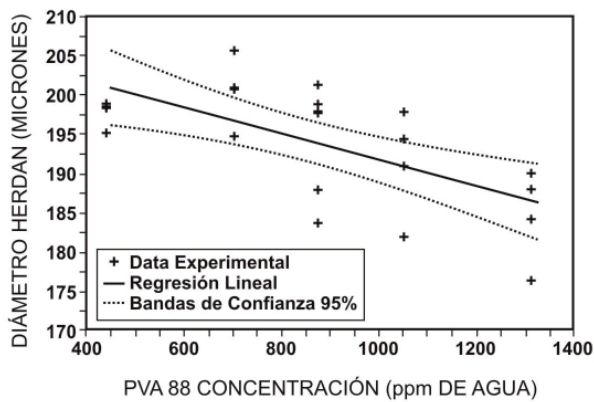


Figura No. 2. Regresión lineal.

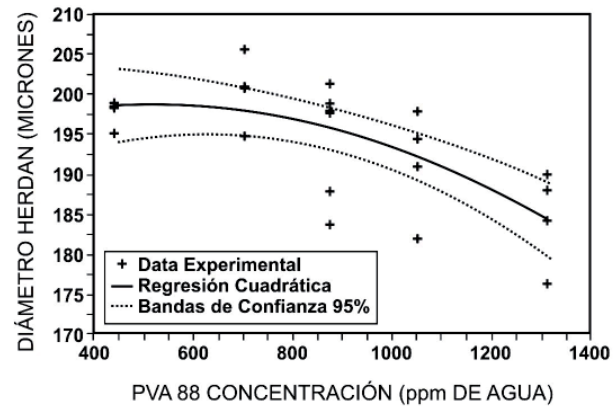


Figura No. 3. Regresión cuadrática.

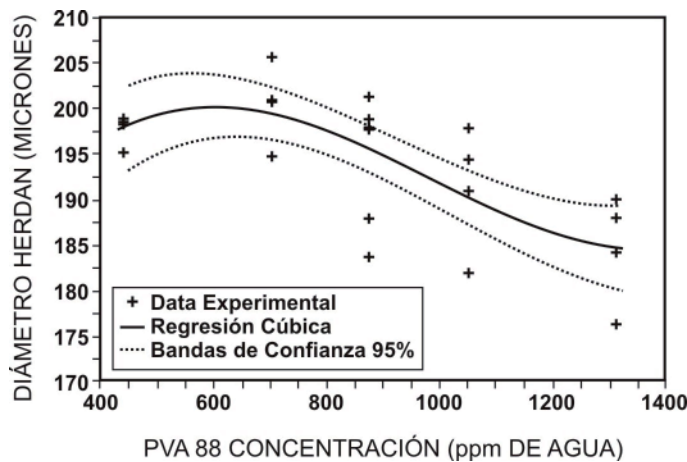


Figura No. 4. Regresión cúbica.

Con la finalidad de evaluar las regresiones se efectuaron pruebas F de falta de ajuste, las cuales indican que todos los modelos adolecen de falta de ajuste, resumidas en la Tabla No. 6 (A). De forma similar, se realizaron pruebas F de regresión global, igualmente presentadas en la Tabla No. 6 (A). En la Tabla se observa que ninguno de los tres modelos puede ser rechazados a priori a pesar de la falta de ajuste evidenciada en la prueba F, y que el modelo cuadrático es el que presenta la menor varianza residual. Sin embargo, el coeficiente de correlación múltiple de los tres modelos de regresión indica que los modelos ajustados solo pueden predecir un porcentaje muy bajo (41,2 – 50,5) de la variación total, ver Tabla No. 6 (A). El comportamiento observado es característico de un modelo inadecuado que necesita términos adicionales. El examen detallado de la respuesta en la Figura No. 1 sugiere que la causa de los ajustes defectuosos es la presencia de datos experimentales alejados de la tendencia general de la respuesta a la concentración de PVA-88 que pueden actuar como puntos influyentes. Una de las opciones para obtener un ajuste menos influenciado por puntos alejados de la tendencia general es utilizar técnicas robustas de regresión. Una de ellas consiste en sustituir el criterio de minimizar la suma de cuadrados de los errores (LS) por el criterio de minimizar la mediana de cuadrados de los errores (LMS), Rousseeuw, P. (1990). Puede apreciarse que cinco de los

datos experimentales pueden considerarse como espurios. Los puntos que no se consideraron espurios fueron ajustados nuevamente a modelos lineales, cuadráticos y cúbicos, y la evaluación de cada uno de ellos se presenta en la Tabla No. 6 (B).

En ésta puede apreciarse como la varianza debido a la regresión se reduce considerablemente y como todas las pruebas F indican que los modelos son adecuados y no exhiben falta de ajuste. El coeficiente de correlación múltiple mejoró sustancialmente por efecto de la supresión de los potenciales espurios y se observa que el valor de este estadístico obtenido con el modelo cuadrático es significativamente mayor que el obtenido con el modelo lineal. En contraste, la diferencia entre los coeficientes de correlación múltiple de los ajustes cuadrático y cúbico es mucho menor, lo que indica que el modelo cuadrático es suficiente para describir la respuesta del diámetro promedio Herdan a la concentración de PVA-88.

La tendencia que establecen la correlación y los datos experimentales indica claramente que incrementar la concentración de PVA-88 mientras la del resto de los agentes de suspensión permanece constante, reduce el diámetro promedio de las partículas, en este caso el diámetro promedio Herdan.

Tabla No. 6. Resultado de los Ajustes en los modelos de regresión en el Tamaño Promedio de partícula.

Regresión	Varianza sobre la regresión	Valor de F por falta de ajuste	Valor crítico de F por falta de ajuste	Cálculo de F para la regresión global	Valor crítico de F para la regresión global	R <sup>2</sup>
Lineal	34,587	1,241	4,011	14,013	5,871	0,412
Cuadrática	32,191	0,661	4,619	8,772	4,508	0,48
Cúbica	32,369	0,454	6,042	6,114	3,954	0,505

Tabla 6A. Con espurios

Regresión	Varianza sobre la regresión	Valor de F por falta de ajuste	Valor crítico de F por falta de ajuste	Cálculo de F para la regresión global	Valor crítico de F para la regresión global	R <sup>2</sup>
Lineal	14,849	3,974	4,474	17,226	6,2	0,535
Cuadrática	8,32	0,255	5,096	21,76	4,857	0,757
Cúbica	8,65	0,078	6,554	14,106	4,347	0,765

Tabla 6B. Sin espurios

Fuente: Richard Semprún. Investigación y Desarrollo C.A.

En el caso del sistema experimental empleado en este trabajo, la reducción observada en el diámetro promedio Herdan al pasar la concentración de PVA 88 de 450 a 1300 ppm fue del orden de 6% (~10  $\mu\text{m}$ ). Esta observación fue validada por medio de un análisis de varianza (ANOVA) de los tratamientos luego de descartar los probables espurios, ver Tabla No. 7.

En primer lugar, el ANOVA confirma que sí hay diferencias estadísticamente significativas en la población de diámetros promedio Herdan. Luego, el contraste de las medias obtenidas con concentraciones entre 438,6 y 877,2 ppm de PVA-88 contra la media obtenida a 1315,8 ppm de PVA-88 igualmente muestra una diferencia significativa, lo que valida la tendencia que reflejó la regresión cuadrática. Además de la reducción de tamaño ésta última sugiere la presencia de un máximo de diámetro promedio Herdan que ocurre entre las concentraciones de 438,6 y 701,76 ppm de PVA-88 (652,297 ppm). Sin embargo, el contraste de medias no detecta diferencias estadísticamente significativas entre los diámetros promedio Herdan a 438,6 y a 701,76 ppm de PVA-88, lo que no permite afirmar que haya cambios

significativos en diámetro promedio Herdan cuando la concentración de PVA-88 cambia entre estos dos valores y el resto de las variables de la reacción permanece inalterado. Discernir si el máximo en Diámetro promedio Herdan en función de la concentración de PVA-88 que sugiere la correlación construida físicamente ocurre, requeriría llevar a cabo un diseño experimental que cubriera un rango de concentraciones de PVA-88 más amplio que el inicial, así como reducir la variabilidad en la ejecución de las reacciones piloto.

**Densidad Aparente.** La densidad aparente de cualquier sólido granulado no poroso depende fundamentalmente de la densidad intrínseca del material, de la morfología de los granos que lo conforman y de su distribución de tamaños. En el caso del PVC suspensión, que es un material poroso, su densidad aparente depende también del grado de porosidad. Los resultados de densidad aparente del PVC obtenido con diversas concentraciones de PVA-88 se reportan en la Tabla No. 8. La respuesta de la densidad aparente a la concentración de PVA-88 se presenta en la Figura No. 5.

Tabla No. 7. Análisis de Varianza sin Espurios (TPP).

Concentración PVA 88, ppm		Fo	F(95 % significancia)	Hay Diferencias ?
Global		9,849	3,259	SI
438,6	1315,8	20,143	4,747	SI
701,76	1315,8	32,211	4,747	SI
877,2	1315,8	24,663	4,747	SI

Fuente: Richard Semprún. Investigación y Desarrollo C.A.

Tabla No. 8. Resultado de los Ajustes en los modelos de regresión para la Densidad Aparente.

Regresión	Varianza sobre la regresión	Valor de F por falta de ajuste	Valor crítico de F por falta de ajuste	Cálculo de F para la regresión global	Valor crítico de F para la regresión global	R <sup>2</sup>
Lineal	1,093E-4	4,946	4,153	18,382	5,978	0,505
Cuadrático	6,462E-5	0,829	4,765	22,274	4,619	0,724
Cúbico	6,31E-5	0,31	6,2	15,675	4,077	0,746

Fuente: Richard Semprún. Investigación y Desarrollo C.A.



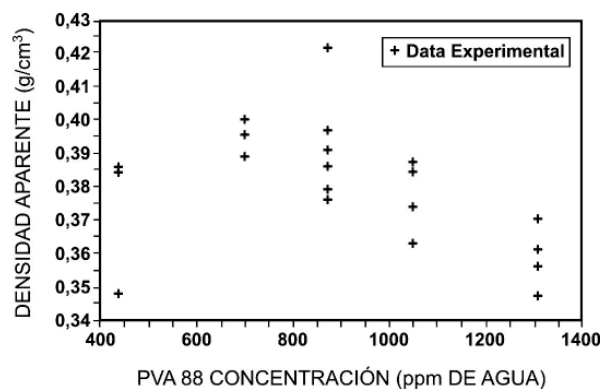


Figura No. 5. Efecto del PVA 88 sobre la Densidad Aparente del PVC.

En ésta puede observarse que de manera análoga a lo que ocurre con el tamaño promedio de partícula Herdan, la densidad aparente aumenta al pasar de 438,6 a 701,76 ppm de PVA-88 donde alcanza un máximo aparente. A partir de ésta concentración la densidad aparente disminuye a medida que la concentración de PVA-88 aumenta. En la Figura No. 5 se detectan visualmente dos posibles espurios. Éstos fueron descartados por medio de la misma técnica utilizada en el análisis de tamaño promedio de partícula. Los resultados de densidad aparente contra la concentración de PVA-88 se ajustaron a modelos de regresión lineales, cuadráticos y cúbicos. La evaluación muestra que aunque todos los modelos ajustan aceptablemente, el ajuste cuadrático presenta un coeficiente de regresión  $R^2$  notablemente mayor que el lineal (0,724 vs. 0,505), lo que indica que el comportamiento de los datos se representan

de manera más adecuada con el modelo cuadrático.

Utilizar un modelo cúbico en lugar de uno cuadrático no introduce mejoras significativas en el coeficiente de regresión (0,746 vs. 0,724), por lo que el modelo cuadrático luce como la opción más adecuada y más coherente para representar la relación entre la densidad aparente y la concentración de PVA-88. La curva correspondiente al ajuste cuadrático anterior se presenta en la Figura No. 6. El máximo valor de la densidad aparente de acuerdo a la regresión cuadrática se produce a 668 ppm de PVA-88, mientras que el máximo valor de Diámetro promedio Herdan de acuerdo también a la regresión cuadrática luego de descartar los probables espurios ocurre a una concentración de PVA-88 muy similar, 652 ppm de PVA-88.

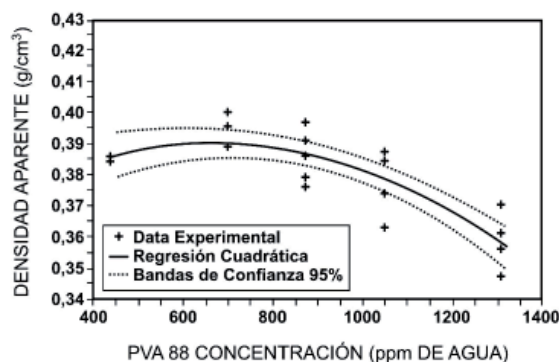


Figura No. 6. Regresión cuadrática sin outliers de la Densidad Aparente.

Tabla No. 9. Análisis de Varianza sin Espurios (DAP).

Concentración PVA 88, ppm	Fo	F(95 % significancia)	Hay Diferencias ?
Global	11,327	3,056	SI
701,76	1052,64	9,555	SI
701,76	1315,8	39,852	SI
877,2	1315,8	25,114	SI
1052,64	1315,8	10,379	SI

Fuente: Richard Semprún. Investigación y Desarrollo C.A.

El ANOVA, Tabla No. 9, confirma una reducción de la densidad aparente a medida que se incrementa la concentración de PVA-88 a partir de 701,76 ppm. La correlación significativa que existe entre la densidad aparente y la concentración de PVA-88 sugiere que esta última variable influye simultáneamente sobre los diversos parámetros que modifican la densidad aparente, por lo que esta propiedad no puede correlacionarse exclusivamente con ninguna de las propiedades morfológicas.

Porosidad. Debido a la naturaleza porosa de sus granos, el S-PVC puede absorber plastificantes y otros aditivos que al modificar sus propiedades fisicoquímicas, lo habilitan para ser utilizado en una amplia variedad de aplicaciones. El grado de porosidad del S-PVC depende de diversas variables de la polimerización tales como la conversión, la cantidad y características de los agentes de suspensión utilizados, la temperatura de reacción, la relación agua/monómero de la reacción, etc. El efecto de la concentración de PVA-88 sobre la porosidad encontrado en este trabajo puede apreciarse en la Figura No. 7.

Los datos muestran alta dispersión, con puntos totalmente fuera de la tendencia general. Los resultados

de porosidad se correlacionaron con la concentración de PVA-88 luego de descartar los posibles espurios de acuerdo al método robusto de detección utilizado en las secciones anteriores. En lo atinente a la correlación de porosidad contra concentración de PVA-88, el ajuste lineal de los datos no resultó significativo, mientras que los ajustes cuadrático y cúbico sí lo resultaron, Tabla No. 10.

El coeficiente de correlación múltiple ( $R^2$ ) es cercano a cero para el ajuste lineal, 0,45 para el ajuste cuadrático y 0,468 para el ajuste cúbico. Los resultados anteriores descalifican totalmente el ajuste lineal y evidencian que la diferencia en la calidad del ajuste entre el modelo cuadrático y el cúbico no es significativa, pero el modelo cuadrático es más adecuado, por lo que se elige para analizar el comportamiento entre la porosidad y la concentración del PVA-88. La curva de ajuste de la Figura No. 8 sugiere la existencia de un mínimo en porosidad alrededor de 892 ppm de PVA-88.

Con la finalidad de verificar la existencia de este mínimo en porosidad con respecto al concentración de PVA-88, luego de descartar los probables espurios se efectuó un ANOVA de los resultados experimentales, Tabla No. 11.

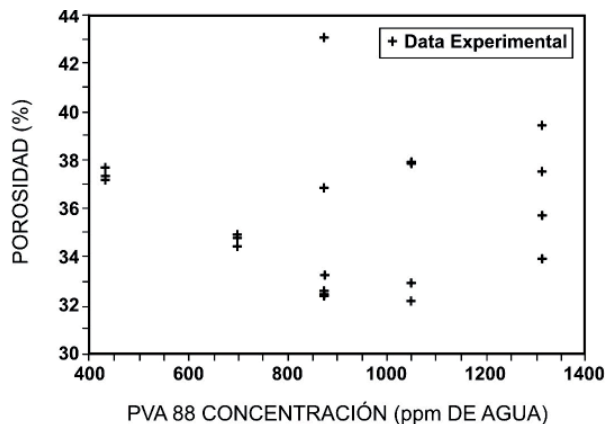


Figura No. 7. Efecto del PVA 88 sobre la Porosidad del PVC.

Tabla No. 10. Resultado de los Ajustes en los modelos de regresión para la Porosidad.

Regresión	Varianza sobre la regresión	Valor de F por falta de ajuste	Valor crítico de F por falta de ajuste	Cálculo de F para la regresión global	Valor crítico de F para la regresión global	$R^2$
Lineal	5,846	5,476	4,242	0,123	6,042	0,007
Cuadrático	3,441	1,429	4,857	6,544	4,687	0,45
Cúbico	3,549	2,301	6,298	4,4	4,153	0,468

Fuente: Richard Semprún. Investigación y Desarrollo C.A.

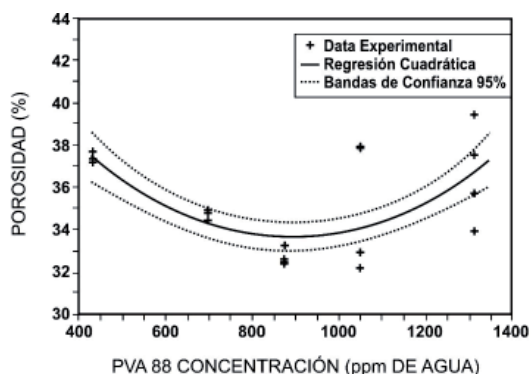


Figura No. 8. Regresión cuadrática sin outliers de la Porosidad.

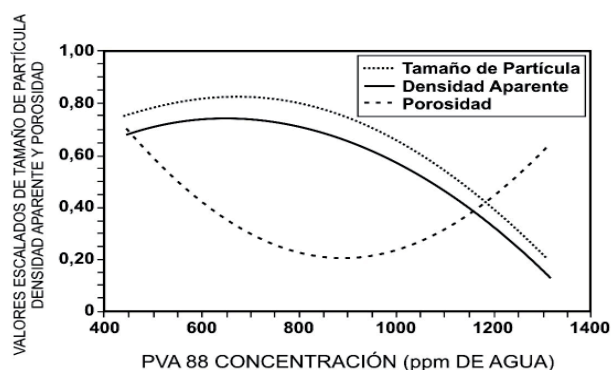


Figura No. 9. Comportamiento simultáneo de las tres propiedades medidas en el producto final.

Tabla No. 11. Análisis de Varianza sin Espurios (Porosidad, DOP).

Concentración PVA 88, ppm	Fo	F(95 % significancia)	Hay Diferencias ?
Global	4,162	3,112	SI
438,6      877,2	13,919	4,6	SI
877,2      1315,8	9,652	4,6	SI

Fuente: Richard Semprún. Investigación y Desarrollo C.A.

En la Tabla puede observarse en primer lugar, que de acuerdo a este análisis sí hay diferencias significativas entre las porosidades, por lo que con alto grado de significancia puede afirmarse que la concentración de PVA-88 es capaz de modificar significativamente la porosidad del S-PVC. Asimismo, el contraste de medias refleja que las diferencias observadas en porosidad entre las concentraciones de 438,6 y 877,2 ppm de PVA-88, y entre ésta última y 1315,8 ppm son significativas en un nivel de confianza del 95%, lo que soporta la existencia de un mínimo en la curva de porosidad contra concentración de PVA-88.

### CONCLUSIONES

El análisis de las propiedades del PVC producido permitió concluir que la concentración de PVA88 tiene un efecto significativo sobre el diámetro promedio de las partículas, sobre la densidad aparente y sobre la porosidad del polvo. Bajo las condiciones experimentales del estudio realizado, se observó que el efecto sobre el tamaño promedio de partícula Herdan de incrementar la concentración de PVA88 desde 438,6 hasta 1315,8 ppm fue una reducción de aproximadamente 10  $\mu$ m. El

ajuste más adecuado de la respuesta del diámetro Herdan a la concentración de PVA88 fue de orden cuadrático. Éste último sugiere la presencia de un máximo que estadísticamente no fue significativo, muy probablemente debido a la dispersión de los resultados experimentales. La respuesta de la densidad aparente a la concentración de PVA88 fue en promedio una reducción del orden de 0,034  $\text{gr}/\text{cm}^3$  y de manera análoga a la respuesta del tamaño promedio de partícula Herdan, el ajuste más adecuado fue de orden cuadrático. Éste sugirió también la presencia de un máximo que estadísticamente no fue significativo por las razones mencionadas. Al normalizar los ajustes de las respuestas de densidad aparente y diámetro promedio Herdan y compararlos, se observó una gran similitud entre ambos, en particular el hecho de que ambos ajustes señalan la presencia de un máximo a concentraciones de PVA88 muy similares, ver Figura No. 9. La respuesta de la porosidad a la concentración de PVA88, cuyo ajuste más adecuado fue también cuadrático, exhibió un comportamiento radicalmente distinto al de las respuestas de las otras dos propiedades analizadas. La porosidad mostró un mínimo estadísticamente significativo, el cual ocurre a una concentración de PVA88 diferente a la que ocurren los

máximos de la densidad aparente y el diámetro promedio Herdan. Los coeficientes de correlación múltiple ( $R^2$ ) de los ajustes de las respuestas de diámetro Herdan, densidad aparente y porosidad fueron 0,757, 0,724 y 0,45 respectivamente, lo que evidencia que los ajustes de las dos primeras propiedades son muchos más adecuados que el ajuste de la porosidad. El hecho de que el ajuste de las propiedades analizadas a la concentración de PVA88 tienen un coeficiente de correlación múltiple más alto que el que resulta de correlacionar las propiedades individualmente entre si, señala que la concentración de PVA88 influye simultáneamente sobre la granulometría, la densidad aparente y la porosidad, además de sobre otros factores no cuantificados en este trabajo que permitirían establecer una relación cuantitativa entre las diferentes propiedades del PVC suspensión más completa. Entre esos factores deben mencionarse la distribución de tamaño de partículas y la morfología de éstas, así como posiblemente la distribución de porosidades de las partículas. El hecho de que los máximos sugeridos por los ajustes de densidad aparente y diámetro promedio de partícula Herdan no fueran estadísticamente significativos señala que es necesario ampliar el rango experimental de concentraciones de PVA88 y reducir la dispersión experimental para establecer si el comportamiento de densidad aparente y diámetro promedio Herdan ajustado por las correlaciones cuadráticas es real.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BAO Y. Z.; HUANG Z. M.; WENG Z. X. 2003. Influence of individual and composed polyvinyl alcohol suspending agents on particle morphology of suspension PVC resin. *Journal of Applied Polymers Science*. 90(14): 3848-3855.
- CHATZI, E.G.; BOUTRIS, J.C.; KIPARISIDES, C. 1991. On-Line Monitoring of Drop Size Distributions in Agitated Vessels. 1. Effects of Temperature and Impeller Speed. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30:536-543.
- CHATZI, E.G.; KIPARISIDES, C. 1994. Drop size distributions in high holdup fraction dispersion systems : effect of the degree of hydrolysis of PVA stabilizer. *Chemical engineer science*. 49(24B):5039-5052.
- CHATZI, E.G.; KIPARISIDES, C. 1995. Steady-state drop-size distributions in high holdup fraction dispersion systems. *AIChE Journal*. 41(7):1640-1652.
- CHENG, J.; LANGSAM, M. 1984. Effect of cellulose suspension agent structure on the particle morphology of PVC. II: Interfacial properties. *Journal Macromolecular Science Chemistry*. 21(4):395-409.
- LUCASSEN-REYNDERS, E.H.; KUIJPERS, K.A. 1992. The role of interfacial properties in emulsification. *Colloids Surfaces*. 65 (2-3):175-184.
- MARIASI, B. 1986. On the particle formation mechanism of poly(vinyl chloride) (PVC) powder produced by suspension polymerization - development of external morphology of particles. *Journal Vinyl and additive Technologist*. 8(1):20-26.
- ROUSSEUW, P.J. 1990. Robust Estimation and Identifying Outliers. In *Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientists*, H. M. Wadsworth Ed. Mc-Graw-Hill.