

EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL AGENTE AMORTIGUADOR EN LA SÍNTESIS DE POLICLORURO DE VINILO VÍA SUSPENSIÓN

María J. Sánchez^{1*}, José Lizarazo¹, Alfredo Contreras¹, Helen C. Inciarte², Diana Soto², Haydeé M. Oliva²

1: Investigación y Desarrollo C.A. Los Puertos de Altigracia, Venezuela.

2: Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Escuela de Ingeniería Química, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

* E-mail: msanchez@indesca.com

RESUMEN

El policloruro de vinilo (PVC) puede producirse a través de una polimerización en suspensión del monocloruro de vinilo (MVC). Conjuntamente con la polimerización de MVC tienen lugar reacciones laterales que causan una disminución en el pH del sistema, debido a la generación de ácido clorhídrico (HCl). La reducción del pH puede ocasionar problemas de corrosión e interferir con la acción de los agentes dispersantes. En este trabajo, se utilizaron cuatro sales a diferentes concentraciones y/o pureza para investigar su comportamiento como amortiguador en polimerizaciones de MVC en suspensión. Se comprobó que a las concentraciones evaluadas, ninguna de las sales formó un sistema amortiguador. La variación del tipo y concentración de sal no tuvo una influencia significativa sobre la cinética de reacción en la síntesis de PVC vía suspensión. La variable de respuesta con mayor incidencia del pH final de la lechada y de las condiciones de reacción fue el tamaño promedio de las partículas de PVC.

Palabras Claves: PVC, suspensión, agentes amortiguadores, pH.

ABSTRACT

Polyvinyl chloride (PVC) is mainly produced through suspension polymerization of vinyl chloride (VCM). In addition of the polymerization of VCM side reactions occur. This reactions cause corrosion problems and interfere with the action of dispersing agents. In this work, we used four salts at different concentrations and / or purity to investigate their behavior as a buffer in suspension polymerizations of VMC at semi-pilot scale. It was found that at the concentrations tested, none of the salts formed a buffer system. The variation of salt type and concentration had no significant influence on the reaction kinetics of the PVC synthesis via suspension. The variable with higher incidence final pH of the slurry and the reaction conditions were the average size of PVC particles.

Keywords: Polyvinyl chloride, suspension polymerization, buffering agent, pH.

1. INTRODUCCIÓN

La polimerización del MVC tiene lugar vía radicales libres y la resina puede ser sintetizada a través de procesos en emulsión, en suspensión y en masa. Durante la polimerización de MVC, se produce una disminución del pH, debido a la formación de moléculas de ácido clorhídrico (HCl) [1].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Polimerización de Policloruro de Vinilo vía Suspensión: Se llevaron a cabo diez reacciones de polimerización de MVC, mediante un proceso en suspensión a escala semi-piloto, las sales empleadas fueron carbonato de sodio (Na_2CO_3), bicarbonato de sodio (NaHCO_3), fosfato monosódico (NaH_2PO_4) y fosfato disódico (Na_2HPO_4). La temperatura, agitación y cantidades de agua desmineralizada, iniciador, agentes de suspensión y monómero fueron semejantes para todas las reacciones.

Titulación por retroceso de las sales básicas: La evaluación de la capacidad amortiguadora de las sales empleadas se realizó mediante una valoración en retroceso ácido-base, con la adición de HCl al 1% v/v en dosis de 0,1 mL con un monitoreo continuo del pH y la posterior construcción de las curvas de titulación.

Caracterización de las resinas obtenidas: A las resinas obtenidas se les midieron propiedades tales como, valor k, distribución y promedio del diámetro de las partículas, porosidad a través del método de adsorción del plastificante dioctilftalato (DOP), densidad aparente del sólido, índice de amarillez y estabilidad térmica.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las reacciones de polimerización del MVC es imposible evitar la producción de HCl, por lo cual se evaluó el efecto amortiguador de algunas sales de fosfatos y carbonatos sobre el pH de la lechada del PVC obtenido vía suspensión. En la **Error! Reference source not found.** se presenta el pH final de la lechada para los diferentes tratamientos evaluados. En la reacción efectuada sin buffer (Blanco) se obtuvo un pH final de 2,1 unidades, un valor cercano y ligeramente inferior respecto al intervalo de 2,5 a 3 unidades reportado en la literatura [1].

Tabla 1. pH de la lechada del PVC obtenido vía suspensión.

Muestra	Blanco	Referencia	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Sal básica	-	Na ₂ CO ₃ (99,9%)	Na ₂ CO ₃ (99,5%)	NaHCO ₃	NaHCO ₃	NaHCO ₃	NaH ₂ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄
Concentración molar	0	0,0021	0,0021	0,0021	0,0027	0,0042	0,0019	0,0021	0,0016	0,0021
pH	2,1	3,7	3,6	2,2	3,4	2,7	2,4	2,6	2,8	2,6

La **Error! Reference source not found.** refleja también, que con ambos carbonatos de pureza semejante y a la misma concentración (Referencia y R1), se logran resultados similares con un aumento de 1 a 1,4 unidades de pH respecto a la prueba sin sal. A estas condiciones se obtuvo el mayor incremento en el pH final, cercano al 40% respecto a los otros tratamientos. En el caso de las reacciones con bicarbonato de sodio (R2 a R4) se observó un ascenso del pH con la concentración de la sal usada, si bien los valores fueron inferiores a los obtenidos con el carbonato de sodio. En ningún caso se logró alcanzar un pH en el intervalo deseado (de 5 a 7 unidades), a las condiciones evaluadas. Por esta razón, para verificar la capacidad amortiguadora de las sales básicas empleadas en la polimerización de PVC, se realizó una titulación por retroceso con HCl al 1%. Las curvas obtenidas se muestran en las **Error! Reference source not found.** 1. En el caso del carbonato, bicarbonato y el fosfato dibásico de sodio se observa una zona de amortiguación en el intervalo de pH de 5 a 7, consistente con los valores de pK reportados en la literatura. Cuando se empleó el fosfato monobásico de sodio en la curva de titulación, no se detectó ninguna zona de amortiguación.

Caracterización de las resinas de policloruro de vinilo vía suspensión.

De las propiedades evaluadas el tamaño promedio de partícula fue la más afectada, observándose una tendencia a la reducción del tamaño promedio de partícula con la disminución del pH (ver Figura 2). En este sentido, el resto de las propiedades evaluadas fueron muy poco influenciadas por los cambios de pH observados en la lechada resultante de la polimerización de MVC vía suspensión. Esta disminución en el tamaño de partícula puede ser explicada por el hecho de que la presencia de HCl en el medio de reacción puede catalizar la reacción de hidrólisis de los grupos acetato presentes en los PVA parcialmente hidrolizados, aumentando por lo tanto, su afinidad por la fase acuosa.

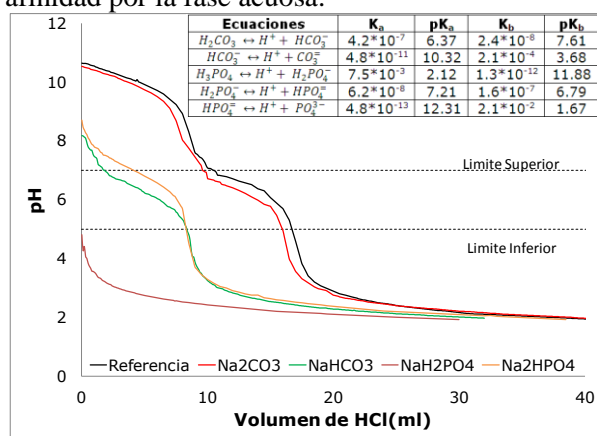


Figura 1. Curva de titulación por retroceso del carbonato de sodio 0,0021 M con HCl al 1% v/v

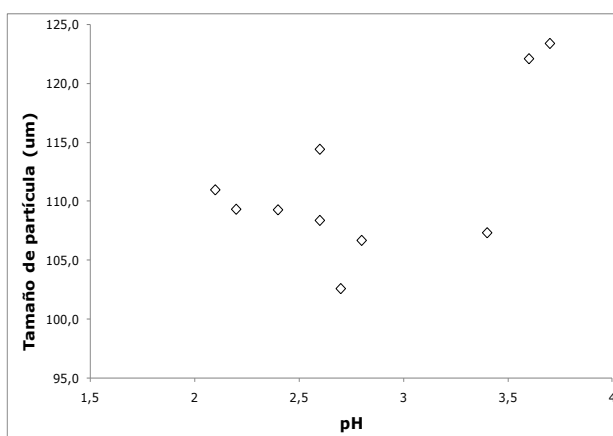


Figura 2. Efecto del pH final de la lechada sobre el tamaño promedio de las partículas de PVC

3. CONCLUSIONES

En función de los pK_b de las sales evaluadas, aquellas que permiten la obtención de un buffer adecuado para el control del pH en el intervalo de 5 a 7 unidades son el bicarbonato de sodio y el fosfato dibásico de sodio. En todos los casos, el pH medido experimentalmente estuvo por debajo del límite inferior de este intervalo.

El tamaño promedio de partícula incrementó con el pH final de la lechada. La forma y amplitud de las curvas de distribución granulométrica de la resina fueron similares a las determinadas para el sistema de referencia.

4. REFERENCIAS

[1] Burgess, R.H. (1982) "Suspension Polymerization of Vinyl Chloride" en Manufacture and Processing of PVC. Mc Millan Publishing Co. Inc. pp 1-38.