

# Tendencias en la Síntesis de Alcohol Polivinílico de Alto Peso Molecular

Jairo Ernesto Perilla.<sup>1</sup>

## RESUMEN

En el presente artículo se comentan los resultados de algunas publicaciones realizadas acerca de la producción de alcohol polivinílico, PVOH, de alto peso molecular. Los estudios sobre la producción de un polímero de estas características toman dos vertientes principales. La primera consiste en la polimerización del acetato de vinilo, VAM, a temperaturas bajas, donde las reacciones de transferencia de actividad de cadena a polímero se vean reducidas, y la segunda la producción de PVOH por la hidrólisis de polivinil ésteres, obtenidos por polimerización de monómeros diferentes del VAM.

## INTRODUCCIÓN

EL poliacetato de vinilo, PVA, es uno de los polímeros que actualmente presenta grandes volúmenes de producción debido a sus aplicaciones como adhesivo, base para pinturas y componentes para acabados arquitectónicos, entre otros. Otra aplicación de gran importancia de este polímero es en la síntesis de alcohol polivinílico, PVOH, el cual es un material hidrosoluble usado como coloide protector en reacciones de polimerización en emulsión y como aditivo para polímeros. La estructura del alcohol polivinílico corresponde a un polímero altamente polar, con la posibilidad de formar puentes de hidrógeno inter e intramolecularmente, haciendo que el PVOH tenga una fracción cristalina importante, con un punto de fusión que está entre 230°C y 260°C. La existencia de estos enlaces de hidrógeno implica también que posea un comportamiento mecánico apto para la fabricación de fibras sintéticas, que además de tener una alta resistencia, tendrían la capacidad de difundir agua rápidamente. Sin embargo, el monómero correspondiente al PVOH, el alcohol vinílico, es químicamente inestable y por tanto la manufactura del PVOH debe realizarse por la hidrólisis alcalina o ácida de un polivinil éster, siendo el más utilizado, como se anotó anteriormente el PVA.

En la polimerización del acetato de vinilo, VAM, se encuentra que se da una frecuencia de reacciones de transferencia de cadena a polímero, más alta que la presentada

en otros monómeros comunes como se puede ver en el cuadro 1. Las reacciones de transferencia de cadena implican la abstracción de un hidrógeno de una macromolécula y formando un radical polimérico, el cual será sitio de inicio de polimerización y de esta forma origen de una estructura con ramificaciones. En la estructura del PVA existen tres tipos de hidrógenos que pueden ser extraídos. Si la transferencia de actividad se da en los hidrógenos acetílicos, se forma lo que se denomina un ramificación hidrolizable, ya que en el momento de la producción de PVOH ésta se desprende haciendo que el peso molecular disminuya. Si la ramificación se da sobre un hidrógeno metínico o metilénico, en el proceso de hidrólisis no se presentará una disminución del grado de polimerización, pero el alcohol producido será ramificado y por ende poco apto para la fabricación de fibras. A este tipo de ramificación se le denomina no hidrolizable.

Realmente hay discrepancia entre los diversos autores acerca del tipo de ramificación que predomina en el PVA. Noro [11] reporta que las ramificaciones hidrolizables se dan 40 veces más frecuentes que las no hidrolizables. Markley [10] argumenta que la transferencia sobre el grupo acetílico forma entre el 20% y el 90% del total de las ramificaciones que se dan en el PVA. Hamielec [6] propone que aunque la mayoría de las ramificaciones son hidrolizables, no puede despreciarse la existencia de la transferencia sobre hidrógenos metínicos y metilénicos.

En general, se puede aceptar que la linealidad en la polimerización del VAM se ve afectada por la alta frecuencia de transferencia de cadena a polímero, y que ésta se da primordialmente sobre los hidrógenos acetílicos, lo que produce un alcohol polivinílico con un peso molecular bajo, que no es apto para la fabricación de fibras.

En el presente artículo se discuten los resultados obtenidos por varios investigadores siguiendo dos rutas para obtención de PVOH lineal. Una de ellas consiste en llevar a cabo las polimerizaciones a baja temperatura, donde la cinética de transferencia de cadena disminuye respecto a la cinética de polimerización, y la polimerización de monómeros distintos

<sup>1</sup>Ingeniero Químico Profesor Asistente Departamento de Ingeniería Química Universidad Nacional de Colombia

al VAM, cuya actividad de transferencia de actividad de cadena a polímero sea menor.

### I. POLIMERIZACIÓN DEL VAM A BAJAS TEMPERATURAS

Como es conocido, la velocidad de las reacciones químicas sigue una dependencia respecto a la temperatura de acuerdo con un modelo tipo Arrhenius:

$$k_p = k_{p0} \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right]$$

Donde:

$k_p$  : constante cinética.

$k_{p0}$  : factor de frecuencia.

$E_A$  : energía de activación.

R : constante universal de los gases.

T : temperatura absoluta.

Al comparar las energías de activación de propagación respecto a la de transferencia para el VAM, se tiene que [13]:

$$E_{ap} = 18,4 \text{ kJ/mol.}$$

$$E_{at} = 50,2 \text{ kJ/mol.}$$

Esto indica que cuanto más baja sea la temperatura de reacción, mayor será la linealidad del PVA. El inconveniente que se presenta es que la generación de radicales libres se dificulta al disminuir la temperatura, teniendo que recurrir a sistemas no convencionales y de mayor costo, como lo es la fotoiniciación.

Entre los primeros trabajos registrados, se encuentra el de Burnet [2], quien afirma que por debajo de  $-30^\circ\text{C}$  la polimerización del VAM se da en forma completamente lineal. Friedlander [3], polimeriza VAM hasta una temperatura de  $-78^\circ\text{C}$  por la técnica de solución, utilizando fotoiniciación para la generación de radicales libres. Este autor no determina cuantitativamente el grado de linealidad del PVA, pero atribuye la dificultad de solubilización de PVOH en agua, a la disminución de reacciones de transferencia de cadena a polímero. Otro grupo de trabajos son los presentados por Yamamoto [16,17], quien realiza una serie de trabajos donde polimeriza VAM en emulsión hasta una temperatura de  $-5^\circ\text{C}$ . La iniciación se realiza por la actividad fotoquímica que posee el tensoactivo utilizado, los tiempos de reacción son del orden de 10 horas y un rendimiento de 30% a  $-5^\circ\text{C}$ . La linealidad se obtiene mediante la determinación del grado de polimerización, GP, promedio viscoso para el PVA y para el PVOH obtenido por hidrólisis y posteriormente reacetilado. A  $-5^\circ\text{C}$ , la relación GP PVA/GP PVOH da un valor de 2,48, de donde se concluye

que las ramificaciones difícilmente toman lugar a esta temperatura. Lyoo [8,10] probó el efecto de la temperatura en la polimerización en solución del VAM a  $30^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  y  $50^\circ\text{C}$ , y obtuvo GP de PVA y de PVOH entre 4.000-15.000 y 1.000-5.000, respectivamente. En otros experimentos realizados por polimerización en emulsión a cero grados se obtuvo un GP para el PVOH de 5.200. Estos valores son menores que los obtenidos por Yamamoto [17] quien sintetiza PVOH con GP hasta de 12.800.

Los pesos moleculares obtenidos a baja temperatura por estos autores pueden considerarse bastante altos, mas los tiempos de reacción y los rendimientos hacen que la obtención de polímeros a temperaturas bajas sea una situación de síntesis poco favorable.

### II. POLIMERIZACIÓN DE MONÓMEROS DISTINTOS DEL VAM

La polimerización de monómeros distintos del VAM trae consigo principalmente dos consecuencias sobre al PVOH obtenido por hidrólisis:

- ♦ La variación en la estructura 1-2 diol.
- ♦ Los efectos en la estereorregularidad en el PVOH.

En la literatura especializada se pueden encontrar los resultados de la polimerización de diversos monómeros como vinil ésteres, vinil éteres y acetaldehído [11]

Un monómero que ha presentado un reciente interés en los procesos de síntesis de PVOH es el pivalato de vinilo, VPi. Este monómero corresponde a una estructura tipo acetato de vinilo, con la diferencia que los hidrógenos acetílicos han sido reemplazados por grupos metilo, lo que lo hace más estable a las reacciones de transferencia de cadena. Además de esto, debido al volumen del grupo pivaloilo, el polivinil pivalato, PVPI, presenta una estructura predominantemente sindiotáctica, la cual tiene relación con las propiedades del polímero, como el punto de fusión. En cuadro 2 se dan los valores del punto de fusión encontrados para el PVOH, junto con el porcentaje de sindiotacticidad hallado por resonancia magnética nuclear y el polímero del cual fue derivado. La relación entre el punto de fusión y la tacticidad sigue aproximadamente el siguiente patrón [14]: ( $230^\circ\text{C}$  -  $267^\circ\text{C}$ ) sindiotáctico, ( $228^\circ\text{C}$  -  $240^\circ\text{C}$ ) atáctico, ( $212^\circ\text{C}$  -  $235^\circ\text{C}$ ) isotáctico.

Yamamoto [16] polimeriza VPi a  $0^\circ\text{C}$  por un tiempo de 20 horas, utilizando fotoiniciación para la generación de radicales libres. Los valores del grado de polimerización para el PVOH fueron alrededor de 18.000, que comparado con el que el mismo autor produjo a partir de un PVA a las mismas condiciones de

polimerización (GP 12.400), muestra que el cambio de monómero representa ya una absoluta ventaja para obtener un alcohol de alto peso molecular. El contenido sindiotáctico aumentó también del 52,7% al 62,8%, al cambiar el polímero base de PVA a PVPI. Lyoo [8] realizó la copolimerización en masa de VPI y VAM, y obtuvo un grado de polimerización para el PVOH de 18.300 y una linealidad representada como DP PVPI / DP PVOH de 1,54.

Aunque en los casos anteriores el cambio del polímero base dio como resultado un mayor peso molecular del PVA, no necesariamente todos los vinil ésteres diferentes del VAM producen un aumento del peso molecular para el alcohol polivinílico. Al copolimerizar VAM con decanoato de vinilo[15], se produce un PVOH de menor tamaño que el obtenido por homopolimerización del VAM, lo cual es atribuido a un aumento en la velocidad de transferencia de actividad de cadena a polímero.

CUADRO 1. CONSTANTES DE TRANSFERENCIA DE ACTIVIDAD DE CADENA A POLÍMERO PARA ALGUNOS MONÓMEROS ( $CP \times 10^4$ ). [1]

T °C	Acetato de vinilo	Metacrilato de metilo	Estireno	Acrilonitrilo	Butadieno
40	11,2 - 32	1,5			
50	0,15 - 10,2	0,22 - 1,5	1,9 - 16,6	4,7	11
60	1,2 - 47	0,1 - 2,1	0,8 - 16,6	3,5	0,5 - 1

CUADRO 2. RELACIÓN DEL PUNTO DE FUSIÓN CON EL PORCENTAJE DE ISOTACTICIDAD PARA EL PVOH.

Punto de Fusión (°C)	% Sindiotáctico <sup>a</sup>	Polímero Fuente <sup>b</sup>	Autor
232	29,6	PVA	Fukae [4]
232,8	27,7	PVA	Lyoo [8]
243	36,8	PVP	Fukae [4]
248	39,3	PVP	Fukae [5]
248,5	39,3	PVP	Lyoo [8]
258	44,8	PVP	Fukae [4]

a. Obtenido por <sup>1</sup>H RMN  
b. PVP polivinilpivalato

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

La polimerización del VAM a bajas temperaturas ha sido estudiada desde hace varios años tanto por el carácter científico que tiene, como por la importancia comercial que representa la posibilidad de fabricar una fibra de alcohol polivinílico. Sin embargo, al parecer, los límites de temperatura investigados hasta el momento no alcanzan a lograr una suficiente linealidad en el polímero, y ha resultado en que las últimas publicaciones se centren en la producción de PVOH a partir de polivinil pivalato, que a pesar de su mayor costo y su dificultad relativa de hidrólisis, hace que se obtenga un producto de alto peso molecular a una temperatura que está dentro del intervalo

práctico. De todas formas, los trabajos que aquí se referencian están todavía en la etapa de investigación básica, lo cual no implica que alguna de las dos vías de síntesis planteadas haya sido completamente demostrada o descartada. En la parte de polimerización a baja temperatura los sistemas de iniciación pueden ser optimizados para lograr los menores tiempos de reacción, lo mismo que pueden acondicionarse nuevos sistemas para la generación de radicales libres que sean económicos y efectivos a temperatura subcero. En la polimerización de monómeros distintos del VAM existe una amplia gama de investigaciones, que pueden ir desde la síntesis de monómeros por procesos de transvinilación, hasta la optimización de las técnicas de polimerización.

Otro aspecto de importancia en este tipo de investigaciones es el estudio de la estereoquímica del PVA. La mayor parte de los trabajos analizan estructuralmente el alcohol polivinílico, especialmente por resonancia magnética nuclear, con lo cual es posible determinar la tacticidad y el contenido 1,2 diol, mas no se encuentra en la literatura información acerca de un tratamiento similar a éste, con el cual sea posible el análisis de ramificaciones.

La investigación enfocada hacia la síntesis de alcohol polivinílico para la obtención de fibras ofrece la posibilidad de adelantar investigaciones tanto a nivel básico como a nivel aplicado.

## BIBLIOGRAFÍA

- BRANDRUP, J. and IMMERGOUT, E. *Polymer Handbook*. 3 ed. USA : Wiley, 1989.
- BURNETT, G.; GEORGE, M. and MELVILLE, H. *Journal of Polymer Science*. Vol. 16 (1955); p. 31. Citado por: NORO, K. "Manufacture of polyvinyl acetate for polyvinyl alcohol". pp. 67-89. Ed: FINCH, C. *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*. 1 ed. s.l.: Wiley, 1973. 620 p.
- FRIEDLANDER, H.; HARRIS, H. and PITCHARD, J. "Structure-property of poly(vinyl alcohol) I: Influence of polymerization solvent and temperature on the structure and properties of the poly(vinyl alcohol) derived from poly(vinyl acetate)". *Journal of Polymer Science*. Part. A1, Vol. 4. 1966; pp. 649-664
- FUKAE, Ryohei *et al.* "Poly(vinyl alcohol) with high diad-syndiotacticity and high melting point". *Polymer Journal*. Vol. 29, No. 3 (1997); pp. 293-295
- "Dynamic mechanical behaviors of poly(vinyl alcohol) film with high syndiotacticity". *Polymer Journal*. Vol. 22, No. 7 (1990); pp. 636-637
- HAMIELEC, A. "Synthesis kinetics and characterization of poly(vinyl acetate) - molecular weight and long chain development". pp. 49-61. Ed: EL-AASSER, Mohamed and VANDERHOFF, John. *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*. 1 ed. Englewood, New Jersey: Applied Science, 1981.
- LYOO, Won Seok and GHIM, Han Do. "Preparation of poly(vinyl alcohol) having various molecular weights by the low temperature solution polymerization of vinyl acetate in methanol". *Pollimo*, Vol. 20, No. 5 (1996). pp. 860-869. Citado por: *Chemical Abstracts*, Vol. 125, No. 22 (Nov. 1996), 276734z
- LYOO, Won Seok; KWARK, Young Je and HA, Wan Shik. Synthesis of high-molecular-weight atactic poly(vinyl alcohol) III : Synthesis of high-molecular-weight atactic poly(vinyl alcohol) by the low temperature-redox emulsion polymerization of vinyl acetate and its characterization. *Hanguk Somyu Konghakhoechi*, Vol. 33, No. 4 (1996); p. 321-329. Citado por: *Chemical Abstracts*, Vol. 125, No. 6 (Aug. 1996); 59248q.

9. LYOO, Won Seok and HA, Wan Shik. "Preparation of syndiotactic-rich high molecular weight poly(vinyl alcohol) microfibrillar fiber by photoinitiated bulk polymerization and saponification". En: *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer chemistry*. Vol. 35 (1997); p. 55-67
10. MARKLEY, Thomas; PINSCHMIDT, Junior, Robert and VANDERHOFF, John. "Grafting reactions of vinyl acetate onto poly[(vinyl alcohol)-co-(vinyl acetate)]". *Journal of Polymer Science: Part A : Polymer chemistry*. Vol. 34 (1996); p. 2581-2594
11. NORO, K. "Manufacture of polyvinyl acetate for polyvinyl alcohol". pp. 67-89. En: FINCH, C. *Polyvinyl alcohol: Properties and Applications*. 1 ed.: Wiley, 1973.
12. ——— "Preparation of polyvinyl alcohol from monomers other than vinyl acetate". FINCH, C. *Polyvinyl Alcohol: Properties and Applications*. 1 ed. s.l. : Wiley, 1973. pp. 137-146.
13. TUBBS, Robert and WU, Ting. "Thermal properties of polyvinyl alcohol". En: FINCH, C. *Polyvinyl alcohol : properties and applications*. 1 ed. s.l. : Wiley, 1973. 620 p.
14. YAMAMOTO, Tohei *et al.* "High molecular weight poly(vinyl alcohol) through photo-emulsion polymerizations of vinyl acetate". *Polymer Journal*. Vol. 22, No. 7 (1990). pp. 567-571
15. ——— "Tacticities of copoly(vinyl ester)s obtained by radical polymerization". *Polymer Journal*. Vol. 26, No. 4 (1994); p. 417-421
16. ——— "Preparation and saponification of high molecular weight poly(vinyl pivalate)". *Polymer Journal*. Vol. 21, No. 12 (1989); pp. 1053-1054
17. ——— "Preparation of high molecular weight poly(vinyl alcohol)". *Polymer Journal*. Vol. 19, No. 12.(1987). pp. 1417-1418