

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de la síntesis de copolímeros de estireno y monómeros acrílicos de estructura controlada”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Fortunatti, Cecilia

Directores: Sarmoria, Claudia - Asteasuain, Mariano

Resumen

En el mercado actual resultan de interés los polímeros de estructura controlada, conocidos como especialidades. El método tradicional para obtenerlos, la polimerización iónica, requiere condiciones de alta pureza que dificultan en gran medida su implementación industrial. Una alternativa reciente está dada por los procesos de polimerización radicalaria controlada (CRP), que permiten obtener polímeros con características bien definidas bajo condiciones operativas y de pureza compatibles con la práctica industrial. Las características finales de los polímeros obtenidos por CRP dependen de un número importante de variables por lo que es deseable contar con una herramienta de cálculo que posibilite profundizar la comprensión de estos procesos de modo de facilitar su implementación práctica. En esta tesis se desarrollan modelos para procesos de CRP, en sus variantes polimerización mediada por nitróxidos (NMP) y polimerización por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT). Se consideraron tanto homopolimerizaciones como copolimerizaciones. Los modelos emplean el método de los momentos y la técnica de las funciones generadoras de probabilidad (pgf), tanto univariantes como multivariantes. Los modelos desarrollados permiten predecir tanto las propiedades medias (tales como nM , wM y composición, entre otras) como calcular la MWD completa y la distribución de composición y de longitudes de secuencia en los copolímeros. Estos modelos fueron utilizados para simular polimerizaciones bajo diferentes condiciones operativas y en distintos tipos de reactor (batch, semibatch y tubular con alimentaciones laterales). Los resultados obtenidos permitieron establecer relaciones entre las condiciones de operación y la estructura molecular del material producido. Además se realizaron optimizaciones tendientes a la determinación de políticas operativas que condujeran a la producción de materiales con propiedades pre-determinadas. Los resultados muestran que las herramientas de cálculo desarrolladas tienen gran potencial para asistir en el desarrollo de materiales con propiedades pre-especificadas y en el estudio cinético de los procesos considerados.

Título de la Tesis: “Simulación y optimización de la síntesis de copolímeros de estireno y monómeros acrílicos de estructura controlada”

Doctorado en Ingeniería Química

Autor: Fortunatti, Cecilia

Directores: Sarmoria, Claudia - Asteasuain, Mariano

Abstract

Polymers with controlled structure, or specialty polymers, are of great interest in today's market. The traditional method for obtaining them, ionic polymerization, requires such high standards of purity that it becomes almost impracticable in industrial settings. A recent alternative is provided by controlled radical polymerization processes (CRP), which allow obtaining polymers with well-defined characteristics under operating and purity conditions compatible with industrial practice. The final characteristics of polymers obtained by CRP depend on a large number of variables. Because of this it is desirable to have a modeling tool that allows increasing the comprehension of these processes and facilitates their practical implementation. In this thesis models for CRP processes are developed. Two variations of CRP are considered: nitroxide mediated polymerization (NMP) and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT). Both homopolymerizations and copolymerizations were considered. The models use the method of moments and the probability generating function (pgf) technique, both univariable and multivariable. The models are able to predict not only average properties (such as nM , wM , and composition, among others) but they can also calculate the complete MWD, the composition distribution and the sequence length distribution. These models were used to simulate polymerizations under different operating conditions in different types of reactor (batch, semibatch and tubular with side feeds). The results allowed establishing relationships between the operating conditions and the molecular structure of the produced material. The models were also used in optimizations aiming at the determination of operating policies leading to the production of materials with pre-specified properties. The results show that the modeling tools developed in this thesis have great potential for assisting in the development of materials with pre-specified properties, and in the study of the kinetics of the processes under consideration.