

SUMÁRIO

Neste trabalho é desenvolvida uma modelização matemática das polimerizações não lineares irreversíveis. São descritos os princípios de um novo método (método estequiométrico) que permite construir um quadro comum para os modelos de processos de polimerização em geral, policondensação ou poliadição, com base no conhecimento da estequiometria das reacções que compõem o esquema cinético da polimerização. O desenvolvimento de métodos numéricos é essencial na análise de processos reais de polimerização porque, devido à complexidade dos esquemas cinéticos envolvidos e/ou à operação em reactores abertos e semi-fechados, torna-se inviável o seu tratamento analítico. Ao longo do trabalho é feita a aplicação deste método ao estudo de diversos sistemas de polimerização não lineares e são estabelecidas comparações com métodos alternativos.

No primeiro capítulo são apresentados os princípios matemáticos do método estequiométrico e é descrita a forma como foi feita a sua implementação numérica. São analisados dois exemplos ilustrativos do cálculo de distribuições de graus de polimerização, massas moleculares médias e propriedades elásticas do gel. O primeiro caso diz respeito à policondensação de monómeros multifuncionais com efeitos de substituição de primeira camada e o segundo ao processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária. Com estas simulações foi confirmado que o tratamento estatístico clássico das polimerizações não lineares não é rigorosamente válido para sistemas sob controlo cinético. Relativamente a outros métodos cinéticos alternativos, foi ilustrada a vantagem do método estequiométrico na análise do período após gelificação, nomeadamente no facto inovador de poderem ser calculadas propriedades elásticas do gel.

A descrição do cálculo de distribuições de tamanhos de sequências através do método estequiométrico é feita no segundo capítulo. A utilidade deste método relativamente aos tratamentos clássicos aproximados é ilustrada com a análise de duas copolimerizações lineares. A maior inovação consiste no entanto na possibilidade de análise da formação de sequências ramificadas, como se exemplifica através do processo de cura de um tetraepóxido com uma diamina primária.

No terceiro capítulo é feito o estudo da formação de poliuretanos e poliureias não lineares devido às reacções secundárias dos grupos isocianato ou por policondensação de monómeros multifuncionais. É feita a descrição da estrutura ramificada destes produtos e são discutidos aspectos relacionados com a reversibilidade destes processos. O controlo do grau de ramificação é exemplificado com o caso da produção de poliisocianatos em reactor semi-fechado.

Nos processos de poliadição verificam-se diferenças significativas entre as previsões do tratamento cinético aqui apresentado e a teoria de equilíbrio. No quarto capítulo estes aspectos são ilustrados através do estudo da poliadição sem terminação de monómeros multifuncionais. Curiosas distribuições multimodais de graus de polimerização e grandes discrepâncias entre as propriedades elásticas destes produtos relativamente às do equilíbrio químico são os resultados mais interessantes que resultaram desta análise.

No quinto capítulo é feita a aplicação do método estequiométrico ao estudo das polimerizações radiculares não lineares. A complexidade destes sistemas tem levado à introdução de diversas hipóteses simplificativas, de que o método estequiométrico não necessita, o que permite por isso a consideração de esquemas cinéticos mais realistas. É analisada a polimerização radicalar do acetato de vinilo através da comparação de resultados experimentais anteriormente obtidos com as previsões do método estequiométrico aplicado a novos modelos específicos deste sistema. Uma modelização tomando em conta mais reacções e uma nova optimização de parâmetros cinéticos deste sistema foi assim efectuada. É também estudada a polimerização radicalar de monómeros polivinílicos com aplicação ao caso particular do metacrilato de metilo com dimetacrilato de etilenoglicol. O método estequiométrico permite uma melhor representação dos dados experimentais do que os métodos anteriormente usados.

SUMMARY

This work carries out a mathematical modeling of non-linear irreversible polymerizations. A description is presented of the foundations of a new method (stoichiometric method) allowing the build-up of a common ground of kinetic models of generic polymerization processes, regardless of their being polycondensations or polyadditions, based on the knowledge of the stoichiometry of the reactions in their kinetic scheme. A major problem in the analysis of real polymerization processes is the implementation of adequate numerical methods, since the complexity of kinetic schemes and/or operation in open and semi-batch reactors precludes the use of analytical solutions. Along this work the method is used in the study of several non-linear polymerization systems and comparisons with alternative treatments are shown.

In the first chapter the mathematical grounds of stoichiometric method are presented and its numerical implementation is described. Two case studies of the calculation of chain length distributions, average molecular masses and elastic properties of gel are discussed. The first one concerns the polycondensation of multifunctional monomers with first shell substitution effects and the second one is the cure of a tetraepoxide with a primary diammine. These simulations confirm the classical probabilistic treatment of non-linear polymerizations is not rigorously valid for kinetically controlled systems. As far as other kinetic treatments are concerned, the advantages of using stoichiometric method for the post-gel period were shown, being noteworthy the previously neglected possibility of predicting elastic properties of gel.

The description of the calculation of sequence length distributions through the stoichiometric method is carried out in the second chapter. The usefulness of this method as compared to classical treatments is illustrated with the analysis of two linear copolymerizations. Nevertheless, the most important innovation is the possibility of considering branched sequences, as the example of the cure process of a tetraepoxide with a primary diammine shows.

The formation of non-linear polyurethanes and polyureas owing to secondary reactions of isocyanate groups and the use of multifunctional monomers is studied in the third chapter. The branched structure of these polymers is described and aspects regarding the reversibility of these reactions are discussed. The control of branching in polymer structure is illustrated with the production of a polyisocyanate in a semi-batch reactor.

In polyaddition processes significant differences are observed between predicted behaviour according to the here presented kinetic treatment and what should prevail at chemical equilibrium. These aspects are illustrated in the fourth chapter making use of the study of the living polyaddition of multifunctional monomers. Rather odd multimodal chain length distributions and large discrepancies between elastic properties of these networks as compared to those of networks at chemical equilibrium are the most interesting results coming out of this analysis.

In the fifth chapter the stoichiometric method is used in the study of non-linear free radical polymerizations. The complexity of these systems had precluded the use of previously known treatments without the use of a certain number of simplificative hypothesis, which are not needed when the stoichiometric method is used, and therefore much more realistic kinetical schemes can be discussed. Free radical polymerization of vinyl acetate is discussed, using the comparison of experimental data in literature with predictions of stoichiometric method together with new models for this system. A modeling taking into account more reactions and a new regression of kinetic parameters was thus carried out. It was also studied the free radical polymerization of multivinyl monomers, with emphasis in the system methyl methacrylate + ethylene dimethacrylate. Stoichiometric method allows a better fit of experimental data than previously used methods.