



Final Research Report

A Study on Chemical Composition Distribution (CCD) of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) using Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf)

Asst. Prof. Dr. Siripon Anantawaraskul

**Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Kasetsart University**

July 2009

Contract No MRG5080156

Final Research Report

A Study on Chemical Composition Distribution (CCD) of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) using Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf)

Asst. Prof. Dr. Siripon Anantawaraskul

**Department of Chemical Engineering,
Faculty of Engineering, Kasetsart University**

This research is supported by the Commission on Higher Education
and the Thailand Research Fund.

The funding agencies may not necessary agree with the opinion presented herein.

บทคัดย่อ

เทคนิคการแยกวิเคราะห์ด้วยการตกผลึก (Crystallization analysis fractionation, Crystaf) คือ เทคนิคการวิเคราะห์คุณลักษณะพอลิเมอร์ สำหรับประมาณการกระจายตัวของโคมอนอเมอร์ (Chemical composition distribution, CCD) ซึ่งเป็นข้อมูลเชิงโครงสร้างที่สำคัญของพอลิเมอร์กิ่ง ผลที่ได้จากเทคนิค Crystaf นี้สามารถประมาณ CCD โดยการใช้ Crystaf calibration curve ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณโคมอนอเมอร์เฉลี่ยและอุณหภูมิ Peak Crystaf ในปัจจุบันยังไม่มี universal Crystaf calibration curve และการทดลองเพื่อเตรียม Crystaf calibration curve สำหรับแต่ละกรณีมีขั้นตอนที่ยุ่งยากซับซ้อนและใช้เวลานาน

ในงานวิจัยนี้ สองระเบียบวิธีใหม่ในการจำลอง Crystaf calibration curve โดยการใช้แบบจำลองจลนศาสตร์ Crystaf และแบบจำลองโครงข่ายประสาทเทียมได้ถูกพัฒนาขึ้น ทั้งสองวิธีได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการศึกษาถึงผลกระทบของโครงสร้างพอลิเมอร์และสภาวะการวิเคราะห์ที่มีต่อ Crystaf calibration curve ระเบียบวิธีทั้งสองได้ถูกประยุกต์ใช้ในการประมาณหา CCD ของเอทิลีน/1-โอเลฟินส์ โคพอลิเมอร์ จากผล Crystaf ที่วิเคราะห์ด้วยอัตราการล่ออุณหภูมิที่แตกต่างกัน ผลการศึกษาแสดงว่า CCD ที่ประมาณได้จาก Crystaf calibration curve ที่จำลองขึ้นสอดคล้องกับทฤษฎี

นอกจากนี้ แบบจำลองจลนศาสตร์ Crystaf ยังได้ถูกประยุกต์ใช้ร่วมกับแบบจำลอง Monte Carlo เพื่ออธิบายผล Crystaf ของ linear olefin block copolymers (OBCs) OBCs เป็นวัสดุพอลิโอเลฟินส์ชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่มีความโดดเด่น และมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากโอเลฟินส์อิลาสโตเมอร์ทั่วไป ระเบียบวิธีที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาใหม่เป็นเครื่องมือที่สำคัญที่จะช่วยแปลผล Crystaf ของพอลิเมอร์ชนิดใหม่นี้เพื่อช่วยให้เข้าใจถึงโครงสร้างที่ซับซ้อนได้ งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบของพารามิเตอร์ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดนี้ที่มีต่อผล Crystaf โดยใช้แบบจำลองที่พัฒนาขึ้นใหม่นี้

คำสำคัญ การกระจายตัวของโคมอนอเมอร์ การกระจายตัวของมวลโมเลกุล เทคนิคการแยกวิเคราะห์ด้วยการตกผลึก แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ พอลิเอทิลีน

Abstract

Crystallization analysis fractionation (Crystaf) is a polymer characterization technique used to estimate chemical composition distributions (CCDs), important chain microstructure of semi-crystalline copolymers. The Crystaf profile can be transformed into a CCD using a calibration curve that relates average comonomer content to peak crystallization temperature. Currently, there is no universal Crystaf calibration curve and experimental methods to construct Crystaf calibration curves are very tedious process.

In the present investigation, two approaches for simulating Crystaf calibration curves via (1) Crystaf kinetics model and (2) an artificial neural network (ANN) model were proposed. Both techniques were applied to systematically investigate the effects of chain microstructures and Crystaf operating conditions on Crystaf calibration curves. We applied the model to estimate the CCDs of three ethylene/1-hexene copolymers from Crystaf profiles measured at different cooling rates and showed that our predictions agree well with the CCDs described by Stockmayer's distribution.

Crystaf kinetic model together with a Monte Carlo model were also developed to describe theoretical Crystaf profiles for model linear olefin block copolymers (OBCs). OBCs are novel polyolefin materials that have microstructures that are unique among polyolefins and exhibit properties that are different from those of other polyolefin elastomers. Our proposed method can be used as a tool to interpret Crystaf results of these interesting new polyolefins and to relate them to OBC microstructures. Effects of polymerization parameters on OBC microstructure and Crystaf profiles were also discussed.

Keywords: chemical composition distribution (CCD), crystallization analysis fractionation (Crystaf), modeling, olefin block copolymers (OBCs), polyethylene

Executive Summary

อุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ได้มีการเติบโตอย่างรวดเร็วในช่วง 50 ปีที่ผ่านมา พอลิเมอร์หลายชนิดได้ถูกใช้กันอย่างแพร่หลาย พอลิเมอร์ที่มีการผลิตใช้กันมากที่สุดคือกลุ่มพอลิเอทิลีน (Polyethylene) เนื่องจากมีราคาถูกและผลิตได้หลายเกรดสำหรับครอบคลุมการใช้งานหลากหลาย อุตสาหกรรมการผลิตพอลิเมอร์ในกลุ่มนี้ได้มีการพัฒนาไปอย่างมากเพราะการค้นพบและปรับปรุงระบบการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic system) รูปแบบใหม่ๆ โดยได้มีการพัฒนาจนถึงระดับที่สามารถที่จะควบคุมโครงสร้างหลายอย่างของพอลิเมอร์ได้ เช่น การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution, MWD) และการกระจายตัวของโคโมโนเมอร์ (Chemical composition distribution, CCD) งานวิจัยนี้จะได้มุ่งเน้นไปที่การศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอทิลีน เพื่อประโยชน์ในการศึกษาและวิจัยขั้นสูงเกี่ยวกับพอลิเมอร์ในกลุ่มนี้ต่อไป

การศึกษาวิจัยและพัฒนาทางอุตสาหกรรมการผลิตพอลิเอทิลีนจำเป็นต้องมีเทคนิคการวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ให้ผลถูกต้องแม่นยำและรวดเร็ว การตรวจวิเคราะห์คุณลักษณะพอลิเมอร์มีประโยชน์หลักๆ 2 ด้าน คือ ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์สามารถนำไปใช้ในการวิเคราะห์รายละเอียดเกี่ยวกับระบบการเร่งปฏิกิริยา และข้อมูลที่ได้ยังสามารถถูกนำไปใช้ในการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ (Structure-property relationship) ความรู้ที่ได้จากการวิเคราะห์ทั้งสองด้านเป็นพื้นฐานสำคัญที่ช่วยในการพัฒนาพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติที่ต้องการซึ่งเป็นการเสริมสร้างความสามารถในการแข่งขันเชิงอุตสาหกรรมต่อไป

สำหรับการวิเคราะห์การกระจายตัวของโคโมโนเมอร์สามารถทำได้โดยใช้เทคนิคการแยกวิเคราะห์ด้วยการตกผลึก (Crystallization analysis fractionation, Crystaf) เทคนิคนี้ใช้หลักการแยกด้วยความสามารถในการตกผลึกของโมเลกุลพอลิเมอร์ ซึ่งคุณสมบัตินี้มีความสัมพันธ์กับปริมาณของโคโมโนเมอร์ในโมเลกุล เทคนิคนี้เป็นที่ยอมรับและแพร่หลายมากในปัจจุบันเนื่องจากใช้เวลาที่สั้นกว่าเทคนิคอื่นๆ

กลุ่มวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเทคนิคนี้ เพื่อให้เข้าใจถึงรายละเอียดของกลไกการแยกของเทคนิคนี้ในเชิงปริมาณ โดยแบบจำลองที่ได้ถูกเสนอก่อนหน้านี้สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มคือ กลุ่มแบบจำลองที่ใช้เทคนิคการจำลองแบบมอนติคาร์โล (Monte Carlo simulation) และกลุ่มแบบจำลองที่ใช้สมการการกระจายตัวของโคโมโนเมอร์ของ Stockmayer (Stockmayer's distribution) อย่างไรก็ตามแบบจำลองทั้งสองกลุ่มนี้ยังไม่สามารถใช้อธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากจลนพลศาสตร์ในกระบวนการ ทั้งนี้เพราะแบบจำลองทั้งสองกลุ่มใช้สมมุติฐานสมดุลทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic equilibrium) เป็นฐานในการวิเคราะห์ ซึ่งผลการทดลองใหม่ชี้ชัดว่าสมมุติฐานนี้ไม่ถูกต้อง

ในงานศึกษาวิจัยก่อนหน้านี้ซึ่งผู้วิจัยได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสกว. และสกอ. ผู้วิจัยได้พัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์รูปแบบใหม่จากสมการจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกพอลิเมอร์ (Polymer crystallization kinetics) ซึ่งพบว่าแบบจำลองที่ถูกพัฒนาขึ้นสามารถใช้อธิบายผลการทดลองได้เป็นอย่างดีสำหรับช่วงมวลโมเลกุลเฉลี่ย ปริมาณโคมอนอเมอร์เฉลี่ย และอัตราการตกผลึกของพอลิเอทิลีนเชิงเส้นความหนาแน่นต่ำที่สังเคราะห์ด้วย Single-site catalyst

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาระเบียบวิธีใหม่ในการแปลผลการกระจายตัวของความสามารถในการตกผลึก (Distribution of chain crystallizabilities) ของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ได้จากเทคนิคการแยกวิเคราะห์ด้วยการตกผลึก ไปสู่ข้อมูลการกระจายตัวของโคมอนอเมอร์สำหรับโคพอลิเมอร์ โดยใช้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการตกผลึกและปริมาณโคโมโนเมอร์เฉลี่ยในโมเลกุลที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของเทคนิคนี้ซึ่งผู้วิจัยได้พัฒนาขึ้น และจากแบบจำลองโครงข่ายประสาทเทียม ซึ่งจะทำให้สามารถวิเคราะห์ข้อมูลการกระจายตัวของโคมอนอเมอร์ด้วยเวลาที่สั้นลงอย่างมาก โดยมีแบบจำลองช่วยในการแปลผลการทดลองอย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้ประยุกต์แบบจำลองจลนศาสตร์ Crystaf ร่วมกับแบบจำลอง Monte Carlo เพื่ออธิบายผล Crystaf ของ linear olefin block copolymers (OBCs) OBCs เป็นวัสดุพอลิโอลิฟินส์ชนิดใหม่ที่มีโครงสร้างโมเลกุลที่มีความโดดเด่น และมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากโอลิฟินส์อีลาสโตเมอร์ทั่วไป ผู้วิจัยยังได้ศึกษาถึงผลกระทบของพารามิเตอร์ของการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดนี้ที่มีต่อผล Crystaf โดยใช้แบบจำลองที่พัฒนาขึ้นใหม่นี้

องค์ความรู้ใหม่ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้ทั้งด้านระเบียบวิธีใหม่ในการแปลผล และแบบจำลองที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาใหม่จะเป็นเครื่องมือที่สำคัญที่จะช่วยแปลผล Crystaf เพื่อช่วยให้เข้าใจถึงโครงสร้างที่ซับซ้อนของพอลิเมอร์นี้ได้ องค์ความรู้นี้จะนำไปสู่การใช้งานได้อย่างแม่นยำและรวดเร็วซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการวิจัยต่อเนื่องทั้งการวิเคราะห์รายละเอียดเกี่ยวกับระบบการเร่งปฏิกิริยา และการสร้างความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างโมเลกุลและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ ซึ่งนับเป็นประโยชน์ระยะยาวทั้งทางด้านการวิจัยเชิงวิชาการและเชิงอุตสาหกรรม

Contents

บทคัดย่อ	i
Abstract	ii
Executive summary	iii
Contents	v
Research summary	1
List of project outputs	4
Appendix: Reprints of International Publications	5

Research Summary

Crystallization analysis fractionation (Crystaf) is a polymer characterization technique used to estimate chemical composition distributions (CCDs) of semi-crystalline copolymers, especially ethylene/1-olefin copolymers. This technique has been widely used in both industry and academic during the last decade because it can be applied to efficiently probe the complex chain microstructure of interests. This research project focused on this important characterization technique to further improve accuracy and time required to interpret results obtained from Crystaf technique.

This research project can be divided into three parts. Key summaries of each part are provided below, while the detail literature review, methodology, and discussion of results of each part are given in the reprints in the appendix of this report.

Part 1: Simulation of Crystaf Calibration Curves via Kinetic Crystaf Model

Crystallization analysis fractionation (Crystaf) is a polymer characterization technique used to estimate chemical composition distributions (CCDs) of semi-crystalline copolymers. The Crystaf profile can be transformed into a CCD using a calibration curve that relates average comonomer content to peak crystallization temperature. The calibration curve depends on copolymer molecular properties and Crystaf operation conditions. In this part, we applied a crystallization kinetics model to simulate Crystaf calibration curves and to quantify how Crystaf calibration curves depend on these factors. We applied the model to estimate the CCDs of three ethylene/1-hexene copolymers from Crystaf profiles measured at different cooling rates and showed that our predictions agree well with the CCDs described by Stockmayer's distribution. We have also used this new methodology to investigate the effects of cooling rate, molecular weight, and comonomer type on Crystaf profiles and calibration curves. More information about this part can be found in the following reprint in the Appendix.

Anantawaraskul S., Somnukguande P., Soares J.B.P., Limtrakul J., Application of a Crystallization Kinetic Model to Simulate the Effect of Operation Conditions on Crystaf profiles and Calibration Curves, *J. Polym. Sci Part B: Polym. Phys.*, **2009**, 47:866-876

Part 2: Simulation of Crystaf Calibration Curves via Artificial Neural Network

In this part, an artificial neural network (ANN) with a 4-3-3-1 architecture was developed to estimate average comonomer content of ethylene/1-olefin copolymers from crystallization analysis fractionation (Crystaf) results. The ANN was trained with a back propagation algorithm. It was found that average comonomer contents predicted from ANN agree well with experimental results for both training and testing data sets. The developed ANN was also used to systematically investigate the effects of chain microstructures and Crystaf operating conditions on Crystaf calibration curves. More information about this part can be found in the following reprint in the Appendix.

Anantawaraskul S., Chokputtanawuttlerd N., Estimation of Average Comonomer Content of Ethylene/1-Olefin Copolymers using Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf) and Artificial Neural Network (ANN), *Macromol. Symp.*, *In press*

Part 3: Simulation of Crystaf Profile of Linear Olefin Block Copolymers

Linear olefin block copolymers (OBCs) have microstructures that are unique among polyolefins and exhibit properties that are different from those of other polyolefin elastomers. Characterizing their chain microstructures is a challenging task, as conventional characterization techniques cannot probe directly block length distribution or composition. In this part, we used a Monte Carlo model to predict the microstructure details of OBCs and a modified version of the Crystaf model previously developed in our groups to describe theoretical Crystaf profiles for model OBCs. This model can be used as a tool to interpret Crystaf results of these interesting new polyolefins and to relate them to OBC microstructures. Effects of polymerization parameters on OBC microstructure and Crystaf

profiles were also discussed. More information about this part can be found in the following reprint in the Appendix.

Anantawaraskul S., Somnukguande P., Soares J.B.P., Simulation of Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf) of Linear Olefin Block Copolymers, *Macromol. Symp.*, *In press*

List of Project Outputs

International Publication

1. Anantawaraskul S., Somnukguande P., Soares J.B.P., Limtrakul J., Application of a Crystallization Kinetic Model to Simulate the Effect of Operation Conditions on Crystaf profiles and Calibration Curves, *J. Polym. Sci Part B: Polym. Phys.*, **2009**, 47:866-876
2. Anantawaraskul S., Chokputtanawuttilerd N., Estimation of Average Comonomer Content of Ethylene/1-Olefin Copolymers using Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf) and Artificial Neural Network (ANN), *Macromol. Symp.*, *In press*
3. Anantawaraskul S., Somnukguande P., Soares J.B.P., Simulation of Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf) of Linear Olefin Block Copolymers, *Macromol. Symp.*, *In press*

International Conference

1. Soares J.B.P., Somnukguandee P., Anantawaraskul S., Simulation of CRYSTAF Profiles of Linear Olefin Block Copolymers, 2nd International Conference on Polyolefin Characterization, Valencia, Spain, 14-17 September 2008
2. Chokputtanawuttilerd N., Anantawaraskul S., Estimation of Average Comonomer Content of Ethylene/1-Olefin Copolymers using Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf) and Artificial Neural Network (ANN), 2nd International Conference on Polyolefin Characterization, Valencia, Spain, 14-17 September 2008
3. Anantawaraskul S., Determination of Chemical Composition Distribution via Simulated Crystaf Calibration Curve, Advances in Polyolefins, Santa Rosa, USA, 23-26 September 2007

Appendix: Reprints of International Publications