



*Towards the Architectures of Macromolecules. Modeling of Multi-Dimensional  
Polymer Chain Distributions*

N. Yaghini

# Samenvatting

## "Op weg naar macromoleculaire architecturen, modelleren van multidimensionale verdelingen van polymeerketens"

De beheersing van de kwaliteit van vertakte polymeren zoals lage-dichtheid Polyethyleen (ldPE) wordt bemoeilijkt door het ontbreken van experimentele technieken om de essentiële micro-structurele eigenschappen te meten. Dat maakt wiskundige modellen belangrijk, die deze eigenschappen kunnen voorspellen. De micro-structurele eigenschappen van belang voor industriële toepassingen zijn naast de ketenlengte van het polymeer, het aantal vertakkingspunten, verbindingpunten tussen lineaire ketenfragmenten, radicaalposities en (eindstandige) dubbele bindingen. Derhalve was het voornaamste doel van dit proefschrift om betrouwbare multidimensionale modellen voor ldPE te ontwikkelen, vooral voor de verdelingen van ketenlengte, vertakkingspunten en verbindingpunten als de dimensies. Uiteraard is met het oog op betrouwbaarheid van de modellen en de juiste interpretatie van de uitkomsten ervan het effect van de aannames nauwkeurig nagegaan. Belangrijke aannames betreffen de wijze waarop random ketenbreuk (breuk op willekeurige posities in de polymeerketens) gemodelleerd wordt, lineair (zoals gebruikelijk in de literatuur) of 'topologisch', en of al dan niet 'gel' gevormd kan worden.

Een uitvoerige beschrijving van de relevante reacties, de model-aannames en de mogelijke uitvoeringsvormen van de modellen is te vinden in Hoofdstuk 1. Alle modellen betreffen meer of minder complete beschrijvingen van radicaal-polymerisatie van ldPE, terwijl in alle gevallen de modellen geïmplementeerd zijn in MATLAB®. In Hoofdstuk 2 wordt de basis gelegd voor het populatiebalansmodel voor ketenlengte en vertakkingspunten van ldPE, dat het vertrekpunt vormt voor de verdere ontwikkelingen. Dit één-dimensionale ketenlengte-model verdisconteert de verdeling van vertakkingspunten door middel van de momenten van deze verdeling, ofwel 'pseudo-verdelingen' van vertakkingspunten. Alle gebruikelijke vrije radicaal-polymerisatie reacties zijn in het model opgenomen, inclusief random ketenbreuk. De ketenbreuk-reactie is gemodelleerd met zowel het lineaire als het niet-lineaire ketenbreuk-model, ofwel 'topologische ketenbreuk'. Bij de laatste is rekening gehouden met de afwijkende (ten opzichte van lineaire ketens) verdeling van breukfragment-lengtes ten gevolge van de vertakkingen door middel van een empirische vergelijking van de fragmentlengte-verdeling, gebaseerd op Monte Carlo simulaties van random ketenbreuk van vertakte polymeerketens. Om de verdelingen te beschrijven is gebruik gemaakt van een Galerkin eindige elementenmethode, gebaseerd op dezelfde principes als het commerciële pakket PREDICI®. Een speciale methode is ontwikkeld om het numerieke probleem op te lossen, dat veroorzaakt wordt door topologische ketenbreuk, door een fijnmaziger resolutie van de elementen toe te passen, dan die vereist voor de andere reacties. Zo wordt een nauwkeurige vergelijking mogelijk met eerdere resultaten, met experimentele (SEC-MALLS) metingen van de molecuulgewichtsverdeling (MWD) en met resultaten van Monte Carlo simulaties.

In Hoofdstuk 3 wordt het in Hoofdstuk 2 ontwikkelde model uitgebreid om het effect van multiradicalen (meerdere radicaalposities op één keten) en formatie van gel op de

ketenlengte-verdeling van ldPE na te gaan. De dimensie van het radicalen-aantal wordt behandeld met behulp van het pseudo-distributie concept. Het model toont aan, dat in afwezigheid van terminatie door recombinitie van macro-radicalen geen gel gevormd wordt, maar dat multiradicalen een belangrijke rol spelen en dat door daarmee rekening te houden de lange 'staart' van de ketenlengteverdeling beter voorspeld wordt. Dat laatste blijkt uit een perfecte overeenkomst met resultaten van Monte Carlo simulaties, die impliciet, maar correct rekening houden met multiradicalen. In het geval van terminatie door recombinitie wordt inderdaad gel gevormd, wat door het multiradicaal-model correct voorspeld wordt, weer in perfecte overeenstemming met Monte Carlo simulaties, zowel wat betreft de voorspelde gel-fractie als de bijbehorende ketenlengteverdeling van de sol-moleculen. Dit terwijl het klassieke monoradicaal-model (maximaal één radicaal-positie per keten) niet in staat is het gedrag in het gel-regime correct te beschrijven. Een frappante uitkomst is, dat het klassieke model onder condities van sterke vertakking en recombinitie-terminatie extreem brede en bimodale verdelingen voorspelt, die mathematisch correct zijn, terwijl die volgens het multiradicaal-model een compleet artefact blijken te zijn. Deze zijn namelijk volledig te wijten aan de aanname van de afwezigheid van gel in combinatie met de veronderstelling dat de vertakkingsreactie uitsluitend plaatsvindt aan dode ketens. Het multiradicaal-model hoeft van deze niet algemeen-geldige aannames geen gebruik te maken. Een variant van het model, dat geen aanwezigheid van gel veronderstelt, bleek wel in staat het gel-punt en de bijbehorende verdeling correct te voorspellen. Tevens kwam naar voren, dat het gebruikte ketenbreuk-model, lineair of topologisch, van cruciaal belang is voor de voorspelling van het gel-regime. Met betrekking tot de prestaties van de ontwikkelde model-varianten kon de conclusie getrokken worden, dat het (deterministische) multiradicaal-model de beste benadering geeft van de exacte oplossing gegenereerd door de Monte Carlo simulaties.

In Hoofdstuk 4 wordt een model gepresenteerd voor de molecuulgewichtsverdeling van ldPE geproduceerd in een buisreactor onder representatieve, industriële condities qua temperatuurprofiel over de buis en in een serie van ideaal-gemengde reactoren (CSTRs). Daarbij werd rekening gehouden met multiradicalen en de mogelijkheid van het ontstaan van gel. Het deterministische model is weer gebaseerd op de Galerkin-methode en de radicalen worden verdisconteerd met behulp van pseudo-distributies, evenals bij de enkele CSTR. Ter vergelijking zijn Monte Carlo simulaties uitgevoerd voor exact dezelfde reactor-configuraties. Ook hier werd goede overeenkomst gevonden, indien het topologische ketenbreuk-model werd toegepast. Wanneer de condities van de ldPE-polymerisaties in de bestudeerde reactor-configuraties tot brede MWDs leiden, dan bleek het belangrijk rekening te houden met gel-formatie. Evenals bij de enkele CSTR blijken extreem brede MWDs verkregen uit het klassieke model een artefact. De typische brede, bimodale verdeling, die in de praktijk voor ldPE uit een autoclaaf-reactor met SEC-MALLS gemeten is en die door de modellen gereproduceerd wordt voor een enkele CSTR (lineaire ketenbreuk), blijkt langzamerhand te verdwijnen naarmate het aantal CSTRs in serie groter wordt, onder gelijke kinetische condities, terwijl de MWD het smalst is voor een buisreactor. In vergelijking met Monte Carlo simulaties werd perfecte gelijkenis gevonden voor het multiradicaal-model in afwezigheid van ketenbreuk en acceptabele overeenkomst ingeval van milde ketenbreuk.

Een set van verschillende modellen om de contractie van de gyratiestraal van (compactere) vertakte polymeer-moleculen ten opzichte van lineaire moleculen te berekenen wordt gepresenteerd in Hoofdstuk 5. Deze modellen vormen een alternatief voor de analytische uitdrukking van Zimm en Stockmayer (1949), die blijkt alleen geldig te zijn voor eindstandige vertakkingen. In de nieuwe modellen wordt rekening gehouden met meer realistische kinetiek – vertakkingen ten gevolge van een ketenoverdrachtsreactie naar polymeer en recombinatie-terminatie – en is gebaseerd op de uitkomsten van een populatiebalansmodel, dat de 3-dimensionale verdeling van ketenlengte, vertakkingspunten en verbindingspunten beschrijft. De resultaten, die representatief zijn voor vertakt polymeer als ldPE, laat een aanzienlijke sterkere contractie zien dan het model van Zimm en Stockmayer. In het geval van terminatie door uitsluitend disproportioneering bleken de moleculen een factor twee kleiner te zijn. Aangetoond wordt, dat de interpretatie van contractie-factoren gemeten met behulp van SEC-MALLS voor vertakt polymeer als ldPE met de nieuwe modellen tot veel lagere schattingen van de vertakingsgraad leidt dan de veelgebruikte methode van Zimm en Stockmayer.

Een compleet 2-dimensionaal model van de verdelingen ketenlengte en vertakingsgraad voor ldPE wordt gepresenteerd in Hoofdstuk 6. Dit Hoofdstuk beperkt zich tot het lineaire probleem van terminatie door uitsluitend disproportioneering. De gehele set 2-dimensionale populatiebalans-vergelijkingen wordt opgelost met de Galerkin-methode, waarbij een eveneens 2-dimensionaal model voor topologische ketenbreuk gehanteerd wordt. Aangetoond wordt, dat – naast de eerder gesignaleerde noodzaak om de fragmentlengte-verdeling te verdisconteren - de herverdeling van vertakingspunten over ketenbreuk-fragmenten expliciet mee gemodelleerd moet worden. In eerdere studies gebaseerd op de pseudo-distributie methode was reeds opgemerkt, dat de hypergeometrische verdeling daartoe het meest geschikt is, omdat deze op correcte wijze het aantal vertakingspunten evenredig laat zijn aan de lengte van de ketenfragmenten. De implementatie van een herverdeling gebaseerd op een hypergeometrische verdeling in het Galerkin-schema roept echter een nog sterker resolutie-probleem op, dan de fragmentlengteverdeling, waarvoor de oplossing in Hoofdstuk 2 beschreven wordt. Derhalve is gekozen voor een meer eenvoudig te implementeren herverdeling, namelijk dat het aantal vertakingspunten onafhankelijk is van de fragment-lengte. De resultaten van het 2-dimensionale model zonder ketenbreuk zijn in overeenstemming met die van de 1-dimensionale modellen beschreven in de eerdere Hoofdstukken, voor zover daar geen rekening gehouden is met multiradicalen. De gegenereerde 2-dimensionale verdelingen zijn in perfecte overeenstemming met Monte Carlo simulaties, mits de resolutie van de roosterpunten in zowel ketenlengte- als vertakingsgraad-richting voldoende hoog gekozen wordt. Opmerkelijk is, dat de resolutie in ketenlengte groter dient te zijn dan in het 1-dimensionale model. In de resultaten met ketenbreuk is het effect van de simplificatie van de herverdeling van vertakingspunten zichtbaar op het verloop van de vertakings-dichtheid, die een maximum vertoont. Dit wijkt af van resultaten uit het pseudo-distributie model met hypergeometrische verdeling en uit Monte Carlo-simulaties, die een constante waarde laten zien bij hogere ketenlengte. In het geval van lineaire ketenbreuk wordt de bimodale MWD door het 2-dimensionale exact gereproduceerd, maar in het geval van topologische ketenbreuk worden verschillen gezien met de MWD uit 1-dimensionale modellen, indien een parameterrijke variant van de fragmentlengte-verdeling toegepast wordt.

De focus van Hoofdstuk 7 ligt op recombinatie-terminatie in 2- en 3-dimensionale populatiebalansmodellen, waarmee mathematisch gezien een niet-lineariteit geïntroduceerd wordt. In de meeste ldPE-modellen wordt dit mechanisme als relevant beschouwd. De complete set 3-dimensionale populatiebalansvergelijkingen in termen van ketenlengte, vertakkingsgraad en verbindingpunten, wordt opgelost met behulp van de in Hoofdstuk 6 geïntroduceerde 2-dimensionale Galerkin-implementatie. Daarbij wordt de derde dimensie, de verbindingpunten, behandeld met behulp van pseudo-distributies. Weer wordt ingeval van afwezigheid van ketenbreuk goede overeenkomst opgemerkt met lager-dimensionale modellen en met Monte Carlo simulaties, indien de resolutie voldoende hoog gekozen wordt. Ook de gel fractie wordt correct voorspeld. Wanneer ketenbreuk meegenomen wordt, worden er afwijkingen gesignaleerd, evenals in Hoofdstuk 6 als gevolg van de wijze waarop de herverdeling van vertakkingspunten over fragmenten behandeld wordt.