

๒๖๗

การแก้แจงกิจ โซ่สันของแอลเออลดีพีอีด้วยเทรฟและอื่นอีมาร์

นายณัฐุติ สาโนทัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปีโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-2259-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SHORT CHAIN BRANCHING DISTRIBUTION OF LLDPE BY TREF AND NMR

Mr. Nattawood Samoth

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer Science
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2005
ISBN 974-14-2259-8

Thesis Title SHORT CHAIN BRANCHING DISTRIBUTION OF
LLDPE BY TREF AND NMR

By Mr. Nattawood Samoth

Field of Study Petrochemistry and Polymer Science

Thesis Advisor Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.

Thesis Co-Advisor Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in
Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

.....Dean of the Faculty of Science

(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

.....Chairman

(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

.....Thesis Advisor

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

.....Thesis Co-Advisor

(Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol, Ph.D.)

.....Member

(Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

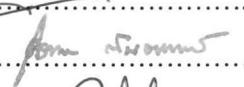
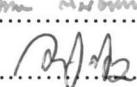
.....Member

(Mr. Apichart Kongsupaya)

ณัฐวุฒิ สามโยทย์: การแยกแยะกิ่งโซ่สันของเออลแอลดีพีอีด้วยเทรฟและเอ็นเอ็มอาร์ (SHORT CHAIN BRANCHING DISTRIBUTION OF LLDPE BY TREF AND NMR)
อาจารย์ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ศุภารรณ ตันตยานนท์, **อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม:** ผศ. ดร. วรรยาภรณ์ ตั้งพสุชาต, 104 หน้า. ISBN 974-14-2259-8

ในงานศึกษานี้ ได้สร้างเครื่องแยกลำดับส่วนคิวบิชแบบเพิ่มอุณหภูมิหรือเทรฟ เพื่อแยกโพลิเมอร์เชิงการค้าสามชนิด ได้แก่ เอทิลีน/1-บิวทิน โโคโพลิเมอร์หรือ C₄-LLDPE เอทิลีน/1-เชกซีน โโคโพลิเมอร์หรือ C₆-LLDPE และเอทิลีน/1-ออกทิน โโคโพลิเมอร์หรือ C₈-LLDPE โดยเน้นศึกษาตัวแปร 2 ตัว คือ ชนิดของตัวทำละลาย และอัตราการลดลงของอุณหภูมิในขั้นการตกผลึกคิวบิชประยุกต์ที่จะลดระยะเวลาของการแยกลำดับส่วน จึงได้เลือกตัวทำละลายไชลีน/ไชลีน/เอทิลีนไกลคอล และไชลีน/กลีเซอรอล เลือกศึกษาอัตราการลดลงของอุณหภูมิในช่วงระหว่าง 1-10° ซ/ชม. พอลิเมอร์ที่ตกผลึกแล้วได้ถูกชะออกจากการคลุมน์เป็นจำนวน 11 ส่วน ได้แก่ คราห์ห้าค่าปริมาณกิ่งโซ่สันของแต่ละเฟρกชันคิวบิชเทคนิคการบอนเอ็นเอ็มอาร์ ที่อุณหภูมิ 130° ซ เมื่อใช้ไชลีน เป็นตัวทำละลายในขั้นการตกผลึก อัตราการลดลงของอุณหภูมิสำหรับ C₄-LLDPE สามารถเพิ่มได้ถึง 5° ซ/ชม. อัตราการลดลงของอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเป็น 7° ซ/ชม. เมื่อมี EG 0.3% โดยปริมาตรในไชลีน โดยประสิทธิภาพของการแยกลำดับส่วนยังคงเดิม สำหรับ C₆-LLDPE และ C₈-LLDPE อัตราการลดลงของอุณหภูมิเพิ่มได้ถึง 2° ซ/ชม. แต่เมื่อเติม EG 0.3% โดยปริมาตร อัตราการลดลงเป็น 2 และ 1° ซ/ชม. ตามลำดับ เมื่อมีกลีเซอรอล 0.1% โดยปริมาตรในไชลีน พบว่าอัตราการลดลงของอุณหภูมิไม่ควรเกิน 1° ซ/ชม. สำหรับ LLDPE ทั้งสามชนิด นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเอกลักษณ์เชิงอุณหภูมิคิวบิชเทคนิคดีเอสซีของทุกเฟρกชันที่ได้จากเทรฟซึ่งใช้ไชลีนในขั้นตอนการตกผลึก

ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สาขาวิชา ปีตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต..... 
 ปีการศึกษา..... 2548 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... 

4672263223

: MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE

KEY WORD: LLDPE, TREF, ^{13}C -NMR, SHORT CHAIN BRANCHING DISTRIBUTION

NATTAWOOD SAMOTH: SHORT CHAIN BRANCHING DISTRIBUTION

OF LLDPE BY TREF AND NMR. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF.

SUPAWAN TANTAYANON, Ph. D., THESIS CO-ADVISOR: ASST. PROF.

VARAWUT TANGPASUTHADOL, Ph.D., 104 pp. ISBN 974-14-2259-8

In this study, a preparative temperature rising elution fractionation apparatus (TREF) was constructed. Three commercial grade LLDPE samples, i.e. ethylene/1-butene copolymers (C₄-LLDPE), ethylene/1-hexene copolymers (C₆-LLDPE), and ethylene/1-octene copolymers (C₈-LLDPE) were fractionated by this TREF. Solvent type and cooling rate in the crystallization step were the two major parameters investigated in this study. With the aim to reduce the fractionating time, choices of solvents included xylene, xylene/ethylene glycol and xylene/glycerol. The cooling rate was varied from 1-10°C/h. The crystallized polymer fractions were subsequently eluted out of the column. Each of the eleven fractions was analyzed for short chain branching content by ^{13}C -NMR performed at 130°C. The highest cooling rate for fractionating C₄-LLDPE was found to be 5°C/h when xylene was used during crystallization. The cooling rate could be increased to 7°C/h when using 0.3% ethylene glycol/xylene while obtaining the same fractionating efficiency. For C₆-LLDPE and C₈-LLDPE, the highest cooling rate was found to be 2°C/h with xylene, but 2°C/h and 1°C/h with 0.3% ethylene glycol/xylene, respectively. When 0.1% glycerol in xylene was employed, the cooling rate could not be higher than 1°C/h for all three LLDPE samples. DSC was also used to determine the thermal characteristics of every fraction obtained from TREF using xylene in crystallization step.

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Field of student Petrochemistry and Polymer Science Student's signature.....

Academic year 2005 Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express the grateful appreciation to Associate Professor Supawan Tantayanon and Assistant Professor Varawut Tangpasuthadol for providing valuable advice, encouragement and assistance throughout the course of this research. In addition, the author wishes to express deep appreciation to Professor Pattarapan Prasassarakich, Associate Professor Wimonrat Trakarnpruk, and Mr. Apichart Kongsupaya serving as the chairman and thesis committees, respectively, for their valuable suggestions and comments.

Appreciation is also extended to the Thai Polyethylene Co., Ltd. (TPE) especially, Dr. Kanokrot Phalakornkul and Ms. Kachamas Wongprechasawas, for donating commercial LLDPEs, supporting finance, providing experimental facilities and partially supporting my research presentation in Hungary.

Finally, I would like to dedicate this thesis to my parent, Preecha and Jaroon Samoth. Their encouragement and support for me is priceless. I would like to thank them for teaching me the value of education, for the sacrifices they made in order to support me through school, for their unconditional love, and consoling word in times of crisis. Many thanks to my friends, especially Mr. Sutheerawat Samingprai, a Ph.D. candidate in the same program, for his helpfulness, cheerfulness, and suggestion, also to other colleagues, whose names are too numerous to mention here, whose contributed suggestions and supports during the course of my research.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	x
LIST OF FIGURES	xii
LIST OF SCHEMES	xvi
LIST OF ABBREVIATIONS	xvii

CHAPTER I: INTRODUCTION

1.1 The Objectives of Thesis.....	2
1.4 Scope of the research.....	2

CHAPTER II: THEORETICAL BACKGROUND

2.1 Theory.....	3
2.1.1 Polyethylene.....	3
2.1.1.1 Properties of Polyethylene.....	4
2.1.2 Temperature rising elution fractionation.....	10
2.1.2.1 Mechanism of fractionation.....	11
2.1.2.2 Basic TREF modes.....	12
2.1.2.3 Basic apparatus.....	13
2.1.2.4 Sample size.....	16
2.1.2.5 Solvents.....	16
2.1.2.6 Support material.....	17
2.1.2.7 Elution.....	17
2.2 Literature reviews.....	18

	PAGE
CHAPTER III: EXPERIMENTAL PROCEDURE	
3.1 Reagents and solvents.....	29
3.1.1 linear low density polyethylene (LLDPE).....	30
3.2 Preparative TREF apparatus.....	30
3.3 Preparative TREF using single solvent.....	32
3.3.1 C ₄ -LLDPE	32
3.3.2 C ₆ -LLDPE	32
3.3.3 C ₈ -LLDPE	33
3.4 Preparative TREF using mixed solvent	33
3.4.1 Ethylene glycol in xylene.....	33
3.4.2 Glycerol in xylene	34
3.5 Branching content determination by ¹³ C-NMR.....	34
3.5.1 C ₄ -LLDPE.....	35
3.5.2 C ₆ -LLDPE.....	37
3.5.3 C ₈ -LLDPE.....	38
3.6 Measurements of melting temperature by DSC.....	41
3.7 Characterization of molecular weight distribution by GPC.....	41
CHAPTER IV: RESULTS AND DISCUSSION	
4.1 Operational testing of preparative TREF apparatus.....	42
4.2 Branching content by means of ¹³ C-NMR spectroscopy.....	44
4.3 Crystallization of LLDPE by using xylene as a single solvent.....	45
4.3.1 C ₄ -LLDPE.....	46
4.3.1.1 Correlation of weight fraction percent and melting temperature	47
4.3.2 C ₆ -LLDPE.....	47
4.3.2.1 Correlation of weight fraction percent and melting behavior	48
4.3.3 C ₈ -LLDPE.....	48
4.3.3.1 Correlation of weight fraction percent and melting behavior	49

4.4 Crystallization of LLDPE by using mixed solvent.....	51
4.4.1 Ethylene glycol (EG) in xylene.....	51
4.4.1.1 Determination of proper percentage of EG in xylene.....	51
4.4.1.2 Crystallization of LLDPE by using EG in xylene.....	52
4.4.2 Glycerol in xylene.....	57
4.4.2.1 Determination of proper percentage of glycerol in xylene.....	57
4.4.2.2 Crystallization of LLDPE by using glycerol in xylene.....	57
CHAPTER V: CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS.....	61
REFERENCES.....	62
APPENDICES.....	67
APPENDIX A.....	68
APPENDIX B.....	78
APPENDIX C.....	97
APPENDIX D.....	99
VITA.....	104

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLES	PAGE
2.1 Characteristics of analytical TREF and preparative TREF.....	13
3.1 Chemical reagents and suppliers.....	29
4.1 Weight percent mean of LLDPEs at various elution temperature with cooling rate of 1°C/h.....	43
4.2 Branching content mean of LLDPEs at various elution temperature with cooling rate of 1°C/h.....	44
4.3 Branching content and weight percent of C ₄ -LLDPE at various cooling rates using single solvent system.....	46
4.4 Branching content and weight percent of C ₆ -LLDPE at various cooling rates using single solvent system	47
4.5 Branching content and weight percent of C ₈ -LLDPE at various cooling rates using single solvent system	48
4.6 Weight percent of major fraction of LLDPEs.....	51
4.7 Weight percent of major fraction of LLDPEs at various %ethylene glycol in xylene.....	52
4.8 Branching content and weight fraction of C ₄ -LLDPE at various cooling rates using 0.3%ethylene glycol in xylene	53
4.9 Branching content and weight fraction of C ₆ -LLDPE at various cooling rates using 0.3%ethylene glycol in xylene.....	54
4.10 Branching content and weight fraction of C ₈ -LLDPE at various cooling rates using 0.3%ethylene glycol in xylene.....	54
4.11 Weight percent of major fraction of LLDPEs at various % glycerol in xylene.....	57
4.12 Branching content and weight fraction of C ₄ -LLDPE at various cooling rates using 0.1%glycerol in xylene.....	58
4.13 Branching content and weight fraction of C ₆ -LLDPE at various cooling rates using 0.1%glycerol in xylene.....	58
4.14 Branching content and weight fraction of C ₈ -LLDPE at various cooling rates using 0.1%glycerol in xylene.....	59

TABLES	PAGE
A-1 Integration limits for ethylene copolymers.....	69
A-2 ^{13}C -NMR Chemical shift assignments for several ethylene copolymers.....	70
A-3 ^{13}C -NMR Chemical shift and carbon assignments of C ₄ -LLDPE.....	71
A-4 ^{13}C -NMR Chemical shift and carbon assignments of C ₆ -LLDPE.....	72
A-5 ^{13}C -NMR Chemical shift and carbon assignments of C ₈ -LLDPE.....	73
A-6 The branching content of fractionated C ₆ -LLDPE different in cooling rate....	76
A-7 The <i>t</i> -distribution.....	77
C-1 Molecular weight of whole polymer.....	98



 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURES	PAGE
2.1 Schematic illustration microstructures of Polyethylene (a) HDPE (b) LLDPE and (c) LDPE.....	4
2.2 Folded-chain lamellar crystal of polyethylene.....	5
2.3 Nomenclature adopted for the assignment of individual carbons of LLDPE (a) C ₄ -LLDPE, (b) C ₆ -LLDPE and (c) C ₈ -LLDPE.....	8
2.4 Property relationships of polyethylenes (a) density (b) molecular weight and melt flow index.....	9
2.5 TREF separation mechanism: crystallization and dissolution.....	10
2.6 Some molecular structures that affect chain crystallinity and can be fractionated by TREF.....	11
2.7 Schematic illustration of TREF apparatus.....	14
3.1 ¹³ C-NMR spectrum of ethylene/1-butene copolymers.....	36
3.2 ¹³ C-NMR spectrum of ethylene/1-hexene copolymers.....	37
3.3 ¹³ C-NMR spectrum of ethylene/1-octene copolymers.....	39
4.1 TREF curves of samples (a) C ₄ -LLDPE, (b) C ₆ -LLDPE, and (c) C ₈ -LLDPE at various cooling rate in the single solvent system (xylene).....	50
4.2 TREF curves of samples (a) C ₄ -LLDPE, (b) C ₆ -LLDPE, and (c) C ₈ -LLDPE at various cooling rate in the mixed solvent system (0.3%ethylene glycol in xylene).....	56
4.3 TREF curves of samples (a) C ₄ -LLDPE, (b) C ₆ -LLDPE, and (c) C ₈ -LLDPE at various cooling rate in the mixed solvent system (0.1%glycerol in xylene).....	60
A-1 ¹³ C-NMR spectrum of whole C ₄ -LLDPE in ODCB at 130°C.....	71
A-2 ¹³ C-NMR spectrum of whole C ₆ -LLDPE in ODCB at 130°C.....	72
A-3 ¹³ C-NMR spectrum of whole C ₈ -LLDPE in ODCB at 130°C.....	73
B-1 DSC thermogram on heating curve of whole C ₄ -LLDPE.....	79
B-2 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 20°C.....	79

FIGURES	PAGE
B-3 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 30°C.....	80
B-4 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 40°C.....	80
B-5 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 50°C.....	81
B-6 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 60°C.....	81
B-7 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 70°C.....	82
B-8 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 80°C.....	82
B-9 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 90°C.....	83
B-10 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 100°C.....	83
B-11 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 110°C.....	84
B-12 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE at elution temperature 120°C.....	84
B-13 DSC thermogram on heating curve of whole C ₆ -LLDPE.....	85
B-14 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 40°C.....	85
B-15 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 60°C.....	86
B-16 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 70°C.....	86
B-17 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 80°C.....	87
B-18 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 90°C.....	87

FIGURES	PAGE
B-19 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 100°C.....	88
B-20 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 110°C.....	88
B-21 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE at elution temperature 120°C.....	89
B-22 DSC thermogram on heating curve of whole C ₈ -LLDPE.....	89
B-23 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 20°C.....	90
B-24 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 30°C.....	90
B-25 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 40°C.....	91
B-26 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 50°C.....	91
B-27 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 60°C.....	92
B-28 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 70°C.....	92
B-29 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 80°C.....	93
B-30 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 90°C.....	93
B-31 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 100°C.....	94
B-32 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 110°C.....	94
B-33 DSC thermogram on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE at elution temperature 120°C.....	95
B-34 DSC thermograms on heating curve of fractionated C ₄ -LLDPE (F1 to F11; elution temperature 20 to 120°C).....	95

FIGURES	PAGE
B-35 DSC thermograms on heating curve of fractionated C ₆ -LLDPE (F3, F5, F6, F7, F8, F9, F10, and F11; elution temperature 40, 60 70, 80, 90, 100, 110, and 120°C).....	96
B-36 DSC thermograms on heating curve of fractionated C ₈ -LLDPE (F1 to F11; elution temperature 20 to 120°C).....	96
C-1 Molecular weight distributions of whole polymer (a) C ₄ -LLDPE, (b) C ₆ -LLDPE and (c) C ₈ -LLDPE.....	98

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE
3.1 Schematic illustration of preparative TREF diagram.....	31
3.2 Schematic view of the preparative TREF column.....	31



LIST OF ABBREVIATIONS

°C	degree Celsius
Å	angstrom
h	hour (s)
g	gram (s)
mg	milligram
ml	milliliter
min	minute (s)
s	second
wt	weight
HDPE	high density polyethylene
LDPE	low density polyethylene
LLDPE	linear low density polyethylene
ULDPE	ultra low density polyethylene
C ₄ -LLDPE	ethylene/butene-1 copolymers
C ₆ -LLDPE	ethylene/hexene-1 copolymers
C ₈ -LLDPE	ethylene/octene-1 copolymers
¹³ C-NMR	carbon nuclear magnetic resonance
NOE	nuclear overhauser enhancement
TREF	temperature rising elution fractionation
CRYSTAF	crystallization analysis fractionation
DSC	differential scanning calorimeter
GPC	gel permeation chromatography
SEC	size exclusion chromatography
HPLC	high pressure liquid chromatography
LC	liquid chromatography
EG	ethylene glycol
Irganox 1010	tetrakis-(methylene-(3,5-di-tert-butyl-4-hydrocinnamate)methane)
BHT	2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol
DBPC	2,6-di-tert-butyl-p-cresol
TCB	trichlorobenzene

TCE	tetrachloroethylene
ODCB	<i>o</i> -dichlorobenzene
α -CN	α -chloronaphthalene
RSD	relative standard deviation
CCD	chemical composition distribution
MMD	molecular mass distribution
MWD	molecular weight distribution
SCB	short chain branching
SCBD	short chain branching distribution
MFI	melt flow index
IR	infrared detector
RI	refractive index detector
FT-IR	fourier transform infrared spectroscopy
FT-NMR	fourier transform nuclear magnetic resonance

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย