



UvA-DARE (Digital Academic Repository)

Computational modeling of polymerization and degradation of complex polymer systems

Harmon, R.E.

Publication date
2022

[Link to publication](#)

Citation for published version (APA):

Harmon, R. E. (2022). *Computational modeling of polymerization and degradation of complex polymer systems*. [Thesis, fully internal, Universiteit van Amsterdam, McCormick School of Engineering at Northwestern University].

General rights

It is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), other than for strictly personal, individual use, unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Disclaimer/Complaints regulations

If you believe that digital publication of certain material infringes any of your rights or (privacy) interests, please let the Library know, stating your reasons. In case of a legitimate complaint, the Library will make the material inaccessible and/or remove it from the website. Please Ask the Library: <https://uba.uva.nl/en/contact>, or a letter to: Library of the University of Amsterdam, Secretariat, Singel 425, 1012 WP Amsterdam, The Netherlands. You will be contacted as soon as possible.

Summary

Oil paintings are complex works of art, even on the molecular level. Drying oils cure into a solid film through autoxidation and polymerization reactions and then degrade, leading to changes in material properties and film stability. This chemistry can be captured in a computational model and used by researchers in the coatings industry and art conservation to study polymer films through non-invasive means. However, there are numerous challenges in simulating how the complex polymers like those in painted works cure and degrade, mainly regarding the balance of tractability and accuracy of different computational models.

In this dissertation, a key thread is the application of modeling techniques and the limits and advantages of different methods. Especially when dealing with complex chemical systems, it is imperative to consider the bounds and the objectives of a problem, as different methods can focus on certain measures of interest. Art inspires the pursuit of technical solutions found in the complex problems related to cultural heritage science. In the context of oil paint, Chapter 2 summarizes the chemistry and state of the field for studying oil paint and its model systems. The autoxidation of drying oils is both relevant to art and other areas, such as food science and biological systems where these unsaturated, bio-based oils are present.

Chapter 3 is oriented in the broader polymer reaction engineering field studying the pyrolysis-induced depolymerization of polyethylene (PE) and polypropylene (PP). Although the focus of this chapter on depolymerization differs from that of the rest of the thesis, where most of the focus is on polymerization, it adequately demonstrates the merits of different computational models. A global model for polyolefin pyrolysis has a strong agreement to historical experimental results of the sigmoidal behavior in linear polymer decomposition. An equivalent mechanistic model for high-density polyethylene also has a strong agreement with the sigmoidal conversion. However, a model for PP pyrolysis, differing from the PE model only in the heats of reaction, does not find the same agreement; rather, it captures the deceleratory behavior of conversion for atactic-PP. Had the mechanistic model not been used for PP, non-chemical influences on the conversion of linear polymers would not have been apparent.

Looking next at the chemistry of drying oil Chapter 4, an existing model (Thesis, Yuliia Orlova, University of Amsterdam, 2020) for the autoxidation of

ethyl linoleate (EL) is extended and used to estimate kinetic parameters based on data from experiments of artificially accelerated drying of EL. This model describes the formation of the unique monomeric fragments in a polymer network and their functional groups, including different crosslinks. These fragments are automatically generated using Automated Reaction Network Generation (ARNG) by applying chemical reaction rules to reactive sites on the monomer fragments. The ARNG model ignores the explicit connectivity between the different monomers, so a detailed description of oligomers, polymers and the polymer network are not possible without further graph-theoretical methods to detail the polymers based on the distribution of crosslinks.

In Chapter 4, the molar masses and concentrations of hundreds of ARNG-predicted monomers and tens of thousands of dimers are compared with FTIR data and ESI mass spectra. The small number of monomers compared with FTIR gives a good agreement between model and experiment. Molar masses of ARNG-predicted dimers and monomers largely overlap with ESI-identified molecules, but differences in concentrations are found. Some apparent molecules are not predicted, requiring modification or extension of the ARNG model. It also appears, for example, that more research is needed on the decomposition of hydroperoxides, especially for the uncatalyzed system, because the decomposition rate estimated from experiments with the ARNG model is much lower than that with kinetic theory of reaction families predicted. Another point of discussion is the detailed subdivision within reaction families, which according to the theory should show a dramatic spread (order of 10^7), which is not yet confirmed by the experiments.

In an effort to overcome some significant computational barriers encountered by previous kinetic models for the autoxidation of ethyl linoleate (EL), a new multifunctional, mechanistic model was developed that combines the ARNG technique with graph theory and stochastic simulation. Chapter 5 describes the method in detail for a generic system and is then applied to EL autoxidation. A compromise had to be made between the increased chemical complexity of the model (explicit representation of the polymers) and the computational costs resulting from tracking concentrations of functional groups and polymers over time. Various measures to achieve shorter computation times are identified and implemented; however, given the reality of drastically different reaction rates for a model system like EL, many challenges remain on the road to effective stochastic simulation. Despite this, the concept of integrating automated reaction network generation, graph theory, and stochastic simulation has proved successful and offers enormous potential for future applications.

The thesis concludes with an overview of main results and a projected outlook for the open questions and possible research paths to be followed related to increasingly complex polymers, reaction networks, and art conservation science.

In summary, this dissertation demonstrates the importance of computational modeling in studying reactive polymer systems. Challenges persist, but advances have been made in the study of complex systems.

Samenvatting

Computationale modellering van polymerisatie en degradatie van complexe polymeersystemen

Olieverfschilderijen zijn complexe objecten, zelfs op moleculair niveau. Drogende oliën harden uit tot een vaste film door auto-oxidatie- en polymerisatiereacties en worden vervolgens afgebroken, wat leidt tot veranderingen in materiaaleigenschappen en kan leiden tot degradatie van de verflaag. De onderliggende chemie kan worden beschreven met een computermodel, dat bruikbaar is voor onderzoekers in kunstconservering, maar ook in de coatingsindustrie, om op niet-invasieve wijze droging en degradatie te bestuderen. Echter, er zijn tal van uitdagingen bij het simuleren van uitharding en degradatie van complexe polymeren als olieverf. Er bestaat spanning tussen de nauwkeurigheid en de mogelijkheid tot validatie van de verschillende computermodellen.

De rode draad van dit proefschrift wordt gevormd door de toepassing van wiskundige modelleringstechnieken en de voor- en nadelen van verschillende modelleringmethoden. Vooral als het gaat om complexe chemische systemen, is het absoluut noodzakelijk om grenzen en doelstellingen van een probleem degelijk te beschouwen, omdat verschillende methoden ook op verschillende aspecten van belang gericht zijn. Daarbij is dit proefschrift geïnspireerd door kunst: complexe problemen met betrekking tot cultureel-erfgoedwetenschap, die vragen om technisch-wetenschappelijke oplossingen. Hoofdstuk 2 schetst in dit verband de huidige stand van zaken voor het bestuderen van de chemie van olieverf en bijbehorende modelsystemen. Overigens is de auto-oxidatie van drogende oliën niet alleen relevant voor kunst, maar tevens voor voedingswetenschappen en biologische systemen, waar zulke onverzadigde, bio gebaseerde oliën ook in aanwezig zijn.

Hoofdstuk 3 moet georiënteerd worden gezien in het bredere veld van de polymeerreactietechniek (Polymer Reaction Engineering) en is gewijd aan de pyrolyse-geïnduceerde depolymerisatie van polyethyleen (PE) en polypropyleen (PP). Hoewel het accent van dit hoofdstuk over depolymerisatie verschilt van die van de rest van dit proefschrift, waar het veelal juist gaat over polymerisatie, demonstreert het toch adequaat de voordelen van verschillende rekenmodellen. Een globaal model voor polyolefinepyrolyse wordt gepresenteerd, dat sterk

overeen komt met beschikbare experimentele resultaten van het sigmoïdale gedrag bij lineaire polymeerontleding. Een vergelijkbaar mechanisch model voor hogedichtheids-polyethyleen geeft ook een sterke overeenkomst met sigmoïdale conversie. Een model voor PP-pyrolyse - alleen verschillend in reactiewarmte met het PE-model - blijkt echter deze overeenkomst niet te reproduceren, maar voorspelt een vertraging in de conversie voor atactisch-PP. Interessante conclusie hierbij is, dat indien het mechanistische model niet op PP toegepast zou zijn, dan zouden de niet-chemische invloeden op de omzetting van lineaire polymeren niet aan het licht zijn gekomen.

Als vervolgens gekeken wordt naar de chemie van drogende olie, in Hoofdstuk 4, dan wordt een bestaand model (Proefschrift Yuliia Orlova, UvA, 2020) voor de auto-oxidatie van ethyllinoleaat (EL) uitgebreid en gebruikt om kinetische parameters te schatten op basis van gegevens uit experimenten van kunstmatig versneld drogen van EL-preparaten. Dit model beschrijft de vorming van de nieuw-gevormde monomere fragmenten in het polymere netwerk en hun functionele groepen, inclusief verschillende types crosslinks, die de verbinding met andere monomeren vormen. De vergelijkingen van dit Automated Reaction Network Generation (ARNG) model worden automatisch gegenereerd, waarbij op basis van chemische 'reactieregels', een reeks monomere fragmenten gecombineerd wordt, een methode gebaseerd op technieken uit Artificiële Intelligentie (AI). Het ARNG-model laat de connectiviteit tussen de verschillende monomeren en derhalve de expliciete beschrijving van oligomeren, polymeren en het polymere netwerk buiten beschouwing. Het ARNG-model levert wel de input - verdeling van crosslinks - voor een ander bestaand model, gebaseerd op grafentheorie, dat de polymere connectiviteit wel beschrijft.

In Hoofdstuk 4 worden de molmassa's en concentraties van honderden ARNG-voorspelde monomeren en tienduizenden dimeren vergeleken met FTIR-data en ESI-massaspectra. Het kleine aantal met FTIR vergeleken monomeren geeft een goede overeenkomst tussen model en experiment. Molmassa's van ARNG-voorspelde dimeren en monomeren overlappen in grote mate met ESI-geïdentificeerde moleculen, maar verschillen in concentraties worden wel gevonden. Sommige duidelijk aanwezige moleculen worden niet voorspeld, hetgeen vraagt om aanpassing of uitbreiding van het ARNG-model. Het blijkt ook, bijvoorbeeld, dat meer onderzoek nodig naar de ontleding van hydroperoxiden, vooral de niet-gekatalyseerde, omdat de uit experimenten met het ARNG-model geschatte ontledingssnelheid veel lager ligt dan die met kinetische theorie van reactiefamilies voorspeld. Een ander punt van discussie is de gedetailleerde onderverdeling binnen reactiefamilies, die volgens de theorie

een dramatische spreiding (orde van 10^7) zou moeten vertonen, hetgeen vooralsnog niet door de experimenten bevestigd wordt.

In een poging om een aantal serieuze computationele barrières te overwinnen, waar in eerdere kinetische modellen voor de auto-oxidatie van ethyllinoleaat (EL) tegen aan gelopen is, werd een nieuw multifunctioneel, mechanistisch model ontwikkeld dat de ARNG-techniek met grafentheorie en stochastische simulatie integreert. Hoofdstuk 5 beschrijft de methode in detail voor een generiek systeem en wordt vervolgens toegepast op EL-auto-oxidatie. Daarbij moest een compromis gesloten worden tussen de toegenomen chemische complexiteit van het model (expliciete representatie van polymeren) en de rekenkosten ten gevolge van het in de tijd bijhouden van concentraties van functionele groepen en polymeren. Verschillende maatregelen om kortere rekestijden te realiseren zijn geïdentificeerd en geïmplementeerd. Echter, gegeven de realiteit van zeer uiteenlopende reactiesnelheden voor een modelsysteem als EL blijven er tal van uitdagingen op de weg naar een effectieve stochastische simulatie. Het concept van integratie van ARNG, grafentheorie en stochastische simulatie is echter succesvol gebleken en biedt een enorm potentieel aan verdere toepassingen.

Het proefschrift wordt afgesloten, in Hoofdstuk 6, met een overzicht van de voornaamste resultaten en een verdere vooruitzichten. Wat zijn de open vragen en mogelijke onderzoekspaden, die moeten worden gevolgd met betrekking tot steeds complexere polymeren, reactienetwerken, mede ook in toepassingen, waar de wetenschap van kunstconservering om vraagt. Samengevat demonstreert dit proefschrift het belang van computationele modellering bij het bestuderen van reactieve polymeersystemen. Er blijven uitdagingen bestaan, maar er is vooruitgang geboekt in de studie van complexe systemen.