นัชชามนต์ สุคนธเมธีรัตน์ : การศึกษาโครงสร้างและพลวัติของพอลิ(โพรพิลิน) ที่มีไอโซเมอร์เชิงโครงสร้าง, พอลิ(โพรพิลิน-โค-1-บิวทีน) และพอลิ(ซิส-1,4-ไอโซพรีน) ที่มีการปรับแต่งหมู่ฟังก์ชันปลาย (STRUCTURES AND DYNAMICS OF STEREOISOMERIC POLY(PROPYLENE), POLY(PROPYLENE-CO-1,4-BUTENE) AND END-FUNCTIONALIZED POLY(CIS-1,4-ISOPRENE)) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.วิสิษฐ์ แววสูงเนิน, 181 หน้า.

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประกอบด้วยสามหัวข้อ ในส่วนแรกคือการศึกษาผลของข้อบกพร่องจาก 1-บิวทีน บางส่วนต่อการตกผลึกและสัณฐานวิทยาของไอโซแทกทิกพอลิ(โพรพิลิน) (*i*PP) ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์ออปติคอลโพลาไรซ์ (POM) เครื่องวัดความร้อนแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกน (DSC) และการกระเจิง/การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากแสงซินโครตรอนในมุมแคบ/มุมกว้าง (SAXS/WAXD) ตัวอย่างของโฮโมพอลิเมอร์ *i*PP คือ V30G และตัวอย่างที่มีข้อบกพร่องของ 1-บิวทีน คือ MT12-s และ MT18-s จากการศึกษาการตกผลึกที่อุณหภูมิคงที่พบว่า ข้อบกพร่อง 1-บิวทีน มีผลกระทบบางอย่างต่อการก่อตัวและขนาดของสเฟียรูไลต์และเร่งกระบวนการตกผลึกของ iPP รวมถึงระดับของการตกผลึกจะต่ำกว่าสำหรับพอลิโพรพิลินที่มีหมู่กิ่งสั้นซึ่งสังเกตได้จากการทดลอง DSC SAXS และ WAXD ส่วนของผลึก (L) และส่วนที่รวมกันของผลึกและอสัณฐาน (long period, D) มีค่าเพิ่มขึ้นแต่อัตราส่วน L/D มีขนาดลดลงสำหรับพอลิโพรพิลินที่มีหมู่กิ่งสั้น

ต่อจากนั้นเป็นการศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลผสมแบบ bimodal และข้อบกพร่องที่ผิดปกติของสเตอริโอต่อการตกผลึกของแบบจำลองโพลีเอทิลีน (PE) และ *i*PP ซึ่งศึกษาด้วยเทคนิคการจำลองแบบมอนติคาร์โล (MC) ในส่วนนี้มีการสร้าง monodisperse PE ส่วนผสมของ bidisperse PE และ iPP ที่มีข้อบกพร่องเกี่ยวกับสเตอริโอผิดปกติเพียงเล็กน้อยโดยใช้โมเลกุลแบบหยาบบนโครงตาข่ายที่มีเลขโคออร์ดิเนชันสูง ผลการจำลองพบว่า monodisperse PE สามารถทำได้สมบูรณ์ภายในเวลาคำนวณที่เหมาะสมและมีการแยกเฟสระหว่างโซ่สั้นและยาวก่อนที่จะเริ่มการตกผลึก สำหรับ bidisperse PE หากองค์ประกอบของโซ่สั้นมีจำนวนมากพอจะส่งผลให้โซ่ที่สั้นกว่ากลายเป็นผลึกได้เร็วกว่าส่วนประกอบโซ่ยาว ในส่วนของระบบ iPP ข้อบกพร่องของ racemic ขัดขวางการก่อตัวของผลึกแบบเกลียว 3_1 รวมทั้งชะลอการตกผลึกและลดแนวโน้มการตกผลึก การศึกษาโครงสร้างที่ถูกล้อมรอบและเชิงพลวัตของคาร์บอกซิเลตพอลิ(ซิส-1,4-ไอโซพรีน) และพอลิ(ซิส-1,4-ไอโซพรีน) ที่มีการปรับแต่งฟังก์ชันหมู่ปลาย โดยไอออน Li^+, K^+ หรือ Ca^{2+} ถูกศึกษาด้วยเทคนิคโมเลกูลาร์ไดนามิกส์ (MD) แต่สำหรับการทดลอง EXAFS จะใช้เฉพาะ K^+ และ Ca^{2+}

รูปแบบ EXAFS ของ $(PI_{30}COO)_2Ca$ และ $PI_{30}COOK$ ถูกเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานที่รู้จักโครงสร้างของผลึกที่แน่นอน เช่น แคลเซียมอะซิเตท $(CH_3COO)_2Ca$ และ โพแทสเซียมฟอเมต (HCOOK) ซึ่งพบว่าโครงสร้างของตัวอย่างที่ศึกษาทั้งสองตัวอย่างมีโครงสร้างแตกต่างจากผลึกอ้างอิงเนื่องจากจำนวนโคออร์ดิเนชันของอะตอมออกซิเจนรอบไอออนบวกต่างกัน ดังนั้นจึงใช้วิธีการหาโครงสร้างที่เหมาะสมของสเปกตรัมของ EXAFS โดยใช้พิกัดอะตอมที่ถูกเลือกซึ่งสร้างขึ้นโดยเทคนิค MD จากผลของ MD-EXAFS นี้ พบว่าอะตอมแคลเซียมใน $(PI_nCOO)_2Ca$ จะถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจนห้าอะตอม ซึ่งมาจากหมู่คาร์บอกซิเลทสี่โมเลกุล โดยสามโมเลกุลให้ออกซิเจนหนึ่งอะตอมและอีกหนึ่งโมเลกุลให้ออกซิเจนสองอะตอม สำหรับกรณีของ PI_nCOOK นั้น เปลือกโคออร์ดิเนชันแรกของอะตอมโพแทสเซียมถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนสี่อะตอมซึ่งมาจากหมู่คาร์บอกซิเลทสองโมเลกุลที่ให้ออกซิเจนรวมทั้งหมดสี่อะตอม

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2563

ลายชื่อนักศึกษา ปัชชามณ์ สุคนธเมธีรัตน์
ลายชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

NATCHAMON SUKHONTHAMETHIRAT: STRUCTURES AND DYNAMICS OF STEREOISOMERIC POLY(PROPYLENE), POLY(PROPYLENE-CO-1,4-BUTENE) AND END-FUNCTIONALIZED POLY(CIS-1,4-ISOPRENE). THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D. 181 PP.

IPP/G-RESIN/PE/PICOOM/CRYSTALLIZATION/MONTE CARLO SIMULATION/EXAFS/MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS

There are three parts in this thesis. The first part is to investigate the effect of some 1-butene defects on crystallization and phase morphology of isotactic polypropylene (*i*PP) via polarized optical microscopy (POM), differential scanning calorimeter (DSC) and synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering/diffraction (SAXS/WAXD). The sample of *i*PP homopolymer is V30G and samples with short-branched defects are MT12-s and MT18-s. From isothermal crystallization, 1-butene defects have some impact on the formation and size of spherulites and accelerate the crystallization process of *i*PP. The degree of crystallinities are lower for short branched PP, which were observed by DSC, SAXS and WAXD. Both crystalline (L) and the long period (D; amorphous + crystalline thickness) are increased, but the L/D ratio is decreased for short branched PP.

The effect of bimodal mixed molecular weight and stereo-irregular defects on crystallization of polyethylene (PE) and *i*PP models are studied by Monte Carlo (MC) simulation. In this part, the monodisperse PE, bidisperse PE mixtures and *i*PP with few

stereo-irregular defects were created based on the coarse-grained chains on a high coordination lattice. The results showed that monodisperse PE can be achieved within reasonable computational time and there is phase separation between short and long chains before crystallization starts for bidisperse PE. The shorter chains crystallize faster than the long chain components, if their composition is high enough. For *i*PP systems, the racemic defects hinder the formation of 3_1 helices, retard the crystallization and decrease the crystallization tendency.

The solvation structure and dynamics of cation-doped carboxylated poly(cis-1,4-isoprene), PICOOM (where M is Li^+, K^+ or Ca^{2+} were used for Molecular Dynamic (MD) studies but only K^+ and Ca^{2+} were used for EXAFS experiments). The EXAFS patterns of $(PI_{30}COO)_2Ca$ and $PI_{30}COOK$ were compared with standard materials, which have known crystal structures *i.e.* calcium acetate $(CH_3COO)_2Ca$ and potassium formate (HCOOK). The solvation structure of $(PI_{30}COO)_2Ca$ and $PI_{30}COOK$ should be different from the reference crystals, because the coordination number of the oxygen atoms around the cation were different. So, a procedure of the fitting EXAFS spectra using the selected atomic coordinates generated by molecular dynamic trajectories were used. From the MD-EXAFS fitting results, there have four carboxyl groups with three groups that give one oxygen each and the other gives two oxygens to solvate the Ca^{2+} ion to give the average number about 5.4 oxygen atoms for the $(PI_nCOO)_2Ca$ system. In the case of PI_nCOOK, the first coordination shell of the K^+ ion is mainly from two carboxyl groups with give four oxygens to solvate.

School of Chemistry

Academic Year 2020

Student's Signature ชัชชาลนก์ สุดนธเมธี รักษ์

Advisor's Signature