

จิตาภา กุสินรัมย์ : โครงสร้างโมเลกุลและสมบัติของพอลิเมอร์สำหรับอิเล็กโทรไลต์เจลและระบบของเหลวของไอออนิกที่ถูกทำให้เป็นพอลิเมอร์ (MOLECULAR STRUCTURES AND PROPERTIES OF POLYMERS FOR GEL ELECTROLYTES AND POLYMERIZED IONIC LIQUIDS) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.วิสิทธิ์ แวสูงเนิน, 152 หน้า.

คำสำคัญ: การจำลองหลากหลายระดับ, พอลิเมอร์โครงสร้างอสัณฐาน, พอลิไวนิลฟลูออไรด์, พอลิไวนิลคลอไรด์, ความแข็งของสายโซ่, พื้นผิวสัมผัสของพอลิเมอร์, การจำลองแบบมอนติคาร์โล, การตกผลึกของพอลิเมอร์, แบบจำลองเสมือนของโครงสร้างพอลิเอทิลีน, การขนส่งไอออน, การจำลองแบบทางพลวัตเชิงโมเลกุล, ของเหลวไอออนิกที่ถูกทำให้เป็นพอลิเมอร์

วิทยานิพนธ์นี้มีการใช้การจำลองคอมพิวเตอร์แบบหลายระดับเพื่อตรวจสอบปัจจัยระดับโมเลกุลที่สามารถควบคุมคุณสมบัติเชิงโครงสร้างของพอลิเมอร์โฮสต์ในการประยุกต์ใช้อิเล็กโทรไลต์เพื่อพัฒนาการเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าไอออนิกของอิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ จึงมีการเสนอวิธีที่สามารถเป็นไปได้บางวิธีเพื่อปรับเปลี่ยนหน่วยของพอลิเมอร์ที่ซ้ำซ้ำเพื่อปรับความแข็งแรงภายในสายโซ่และปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุล ซึ่งสามารถส่งผลกระทบต่อลักษณะทางโครงสร้าง มิติของโมเลกุล การก่อกวนของสายโซ่บริเวณใกล้พื้นผิว การตกผลึกเมื่ออุณหภูมิเย็นลงจากของเหลวที่สถานะหลอมละลาย โครงสร้างแบบอสัณฐานเชิงอะตอมเสมือนจริง และระดับการแตกตัวของไอออนิกในของเหลวไอออนิกที่ถูกทำให้เป็นพอลิเมอร์ โดยวิทยานิพนธ์เล่มนี้แบ่งออกเป็น 4 ส่วนหลักดังนี้

ในส่วนแรก ได้มีการศึกษาการจำลองโมเลกุลหลายระดับสำหรับคุณสมบัติเชิงโครงสร้างและวัสดุของโฮสต์พอลิเมอร์สองตัวสำหรับอิเล็กโทรไลต์เจล โดยแบบจำลองสถานะไอโซเมอร์กึ่งหมุน (RIS) ที่ได้จากการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์เบื้องต้นถูกนำมาใช้เพื่อทำนายสถิติทางโครงสร้างของพอลิไวนิลฟลูออไรด์ (พีวีเอฟ) เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิไวนิลคลอไรด์ (พีวีซี) ซึ่งความแข็งแรงของสายโซ่หรือค่า C_n ถูกนำเสนอในส่วนของอัตราส่วนลักษณะเฉพาะทางความแข็งแรง (C_n) นั้น มีค่ามากกว่าอย่างมีนัยสำคัญสำหรับสายโซ่พีวีซี ซึ่งสายโซ่ของพีวีซีและพีวีเอฟจะถูกทำให้เป็นแบบจำลองเม็ดหยابและแมปกับโครงสร้างแบบตาข่ายเพชรในบริเวณที่ใกล้ที่สุดเป็นอันดับสองหรือที่เรียกว่า 2^{nd} lattice โดยสมบัติบนโครงตาข่าย เช่น ขนาดของโมเลกุลและสถิติเชิงโครงสร้างที่สอดคล้องกับการทำนายเชิงทฤษฎีเป็นอย่างดี โดยแบบจำลองของสองระบบแบบอสัณฐานเชิงอะตอมเสมือนจริงซึ่งสามารถทำได้โดยการทำแมปย้อนกลับเพื่อคืนค่าอะตอมที่หายไป และหลังจากลดพลังงานให้เหลือน้อยที่สุด ผลลัพธ์ทั้งหมดนี้จะถูกรายงานและเปรียบเทียบระหว่างระบบพีวีเอฟและพีวีซี

ในส่วนที่สอง ศึกษาบทบาทของความแข็งแรงของสายโซ่ต่อคุณสมบัติเชิงโครงสร้างและโมเลกุลสำหรับพื้นผิวอิสระของพอลิเมอร์หลอมเหลวโดยใช้วิธีการตรวจสอบจากการจำลอง MC ของสายโซ่

พอลิเอทิลีน (PE) ที่มีโครงสร้างคล้าย PE ที่เป็นการจำลองแบบเนื้อหยาบ (CG) บนโครงตาข่ายที่ 2 หรือ 2nm lattice ซึ่งมีการเสนอแบบจำลองคล้ายโครงสร้าง PE โดยการคูณค่าน้ำหนักทางสถิติของ RIS กับพารามิเตอร์ความแข็งของสายโซ่ (k) เพื่อแสดงถึงสายโซ่ที่มีความยืดหยุ่นของโครงสร้างมากกว่า ($k = 0.0$ และ 0.5) และโครงสร้างที่แข็งกว่า ($k = 1.5$ และ $k = 2.0$) เมื่อเทียบกับ PE ที่มีโครงสร้างปกติ ($k = 1.0$) สำหรับพื้นผิวหลอมเหลว-สุญญากาศของสายโซ่ที่มีความแข็งกว่า ซึ่งความหนาแน่นของมวลรวมจะลดลงตามโปรไฟล์พื้นผิวที่กว้างขึ้น โดยอิงตามพลังงานภายในและระหว่างโมเลกุล พบว่าสายโซ่ที่มีความยืดหยุ่นมากขึ้นจะมีโครงสร้างแบบโกชมากขึ้นโดยมีโครงสร้างที่บริเวณเป็นกลุ่มที่หนาแน่นกว่า แต่จะมีโครงสร้างทรานส์มากขึ้นเมื่อเข้าใกล้พื้นผิว

ในส่วนที่สาม บทบาทของปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลที่เกี่ยวข้องกับการจับกันของสายโซ่ในเฟสควบแน่น ซึ่งอาจเกี่ยวข้องอย่างใกล้ชิดกับการตกผลึกของพอลิเมอร์ ซึ่งได้รับการตรวจสอบผ่านการจำลอง MC ด้วยวิธีการจำลองระบบแบบหยาบ(CG) เพื่อศึกษาผลกระทบของปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลต่อการตกผลึกของพอลิเมอร์จากสถานะหลอมเหลว สำหรับแบบจำลองคล้ายโครงสร้างของระบบ PE ที่มีพารามิเตอร์พลังงานศักย์ Lennard-Jones (LJ) ต่างกัน นั่นคือ ขนาดลูกบัตเท่ากัน ($\sigma = 0.44$ นาโนเมตร) แต่มีความลึกของหลุมศักย์ต่างกัน (ϵ), ในช่วงของ $185 \text{ K} < \epsilon/kT < 205 \text{ K}$ คือระบบที่มีแรงดึงดูดมากกว่า ส่วนในช่วง $125 \text{ K} < \epsilon/kT < 185 \text{ K}$ คือระบบที่มีแรงผลึกมากกว่า โดยเปรียบเทียบกับระบบสายโซ่ของ PE แบบปกติ ($\sigma = 0.44\text{nm}$, $\epsilon/kT = 185 \text{ K}$) ผลลัพธ์โดยรวมชี้ให้เห็นว่ามีเพียงสายโซ่คล้าย PE เท่านั้นที่มีปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลที่เหมาะสมจึงสามารถสร้างโครงสร้างแบบมีระเบียบได้อย่างมีประสิทธิภาพที่อุณหภูมิการตกผลึก

ในส่วนสุดท้าย คุณสมบัติเชิงโครงสร้างพลวัตและการขนส่งไอออนของไอออนิกของเหลว (ILs) ที่เป็นพอลิเมอร์ที่มีฐานเป็นอิมิดาโซเลียม (imidazolium) ผสมกับบิเล็กโทรไลต์ของ 1-บิลทิล-3-เมทิลลิเมตาโซเลียม บิสไตรฟลูออโรเมเทนซัลโฟนิลอิมได์: (Bmim-TFSI) ซึ่งถูกศึกษาด้วยวิธีการจำลองแบบทางพลวัตเชิงโมเลกุล ผลลัพธ์แสดงให้เห็นว่าการเติมอิเล็กโทรไลต์ ILs ช่วยให้การเคลื่อนที่แบบแบ่งส่วนของสายโซ่พอลิเมอร์เร็วขึ้น และยังช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าของไอออน ซึ่งสอดคล้องกับที่สังเกตได้ในการทดลอง สำหรับการศึกษาสถิติความสัมพันธ์ของแอนไอออนแสดงให้เห็นว่ากลไกการขนส่งภายในสายโซ่เป็นโหมดที่โดดเด่นเมื่อเทียบกับกลไกการขนส่งอื่น ๆ สิ่งนี้สอดคล้องกับการค้นพบในการทดลองครั้งก่อนที่ทำโดย Inoue et al. (Inoue, 2013) ซึ่งระบุว่าโหมดย่อย Rouse มักปรากฏในสารละลายที่เป็นโหมดหลักของการเคลื่อนไหวในโพลีเมอร์โดยได้รับผลกระทบจากปฏิสัมพันธ์ภายในสายโซ่

สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2567

ลายมือชื่อนักศึกษา

จิตาภา นิลนัมย์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา

วิชัย นิลนัมย์

CHIDAPHA KUSINRAM : MOLECULAR STRUCTURES AND PROPERTIES OF
POLYMERS FOR GEL ELECTROLYTES AND POLYMERIZED IONIC LIQUIDS
ELECTROLYTE THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D.
152 PP.

Keyword: Multiscale simulation, Amorphous polymer, Poly vinylfluoride (PVF), Poly vinylchloride (PVC), Chain stiffness, Polymer surface, Monte Carlo simulation, Polymer crystallization, Ion Transportation, MD simulation, Polymerized Ionic Liquid

Multiscale computer simulations were employed to investigate molecular factors that can control structural properties of the host polymers in electrolyte application. To Increase the ionic conductivity of polymer electrolytes, some possible routes are proposed to modify the repeating units to adjust the intrachain stiffness and intermolecular interaction that can affect conformational characteristics, molecular dimension, chain perturbation near the surface, crystallization, upon cooling from the melts, atomistic amorphous structures and the degree of ionic dissociation in polymerized ionic liquids. There are 4 main parts in this thesis.

In the first part, multiscale molecular simulations for structural and material properties of two polymer hosts for gel electrolytes were studied. The rotational isomeric state (RIS) models derived from *ab initio* electronic structure calculation were employed to predict the conformational statistics of poly(vinyl fluoride), PVF, in comparison with poly(vinyl chloride), PVC. The chain stiffness, as represented by the characteristic ratio, is significantly larger for PVC chains. PVC and PVF chains were coarse-grained and mapped onto the second nearest neighbor diamond ($2nd$) lattice. The on-lattice properties such as molecular size and conformational statistics agree well with theoretical prediction. Fully atomistic amorphous PVF and PVC models can be obtained by reverse-mapping to restore the missing atoms. After energy minimization, all results are reported and compared between PVF and PVC.

In the second part, the role of chain stiffness on structural and molecular properties for the free surface of polymer melts was examined by MC simulations of the coarse-grained (CG) polyethylene *PE-like* chains on the $2nd$ lattice. *PE-like* models

were proposed by multiplying the RIS statistical weights with the chain stiffness parameter (k) to represent more flexible ($k = 0.0$ and 0.5) and stiffer ($k = 1.5$ and $k = 2.0$) chains than normal PE ($k = 1.0$). For the melt-vacuum surfaces of stiffer chains, bulk densities become lower with broader surface profiles. Based on intra- and intermolecular energetics, more flexible chains have a larger amount of gauche conformation with denser bulk structures, but they adopt more trans conformation near the surface.

In the third part, the role of the intermolecular interaction related to the chain packing in the condensed phase, which can be intimately associated with polymer crystallization was investigated via MC simulations of CG *PE-like* models to study the effect of intermolecular interaction on polymer crystallization from the molten state. *PE-like* models with different Lennard-Jones (LJ) potential energy parameters i.e. the same bead size ($\sigma = 0.44$ nm) but different potential well depth (ϵ), in the range of $185 \text{ K} < \epsilon/kT < 205 \text{ K}$ and $125 \text{ K} < \epsilon/kT < 185 \text{ K}$, respectively, for more attractive and more repulsive interaction than those for normal PE chains ($\sigma = 0.44\text{nm}$, $\epsilon/kT = 185 \text{ K}$). Overall results suggest that only *PE-like* chains with the appropriated intermolecular interaction can be effectively formed the ordered structure at the crystallization temperature.

In the final part, the structural, dynamics, and ion transportation properties of imidazolium-based polymerized ionic liquids (ILs) blended with 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: (Bmim-TFSI) electrolytes were investigated using molecular dynamics (MD) simulations. Results showed that the addition of ILs electrolytes facilitates faster segmental dynamics of the polymer chains and enhances the ionic conductivity, in agreement with what was observed in the experiments. The study of anion association statistics suggests that the intrachain transportation mechanism is the dominant mode compared to other transport mechanisms.

School of Chemistry
Academic Year 2024

Student's Signature จิตภาณุ นุติธรรมชัย
Advisor's Signature ปิยะพัฒน์