สิรีรัตน์ อินทรกำแหง : การเตรียม, การวิเคราะห์และการจำลองแบบโมเลกุลนาโนคอมโพสิตอิเล็กโทรไลต์แข็งระบบพอลิเอทธิลีนออกไซด์/พอลิไวนิลไพโรลิโดนและมอนต์โมริลโลไนต์ (PREPARATION, CHARACTERIZATION AND MOLECULAR MODELING OF POLY(ETHYLENE OXIDE)/POLY(VINYL PYRROLIDONE) MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE SOLID ELECTROLYTES) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วิสิษฐ์ แววสูงเนิน, 205 หน้า. ISBN 974-533-520-7

ได้ศึกษาโครงสร้าง อันตรกิริยา สมบัติทางความร้อนและการนำไฟฟ้าเชิงไอออนของสารอิเล็กโทรไลต์ระบบพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิทและระบบพอลิเมอร์ผสม โดยระบบที่สนใจในที่นี้คือ พอลิเอทธิลีนออกไซด์/เกลือโซเดียมไทโอไซยาเนต/มอนต์โมริลโลไนต์ ($(PEO)_8NaSCN/MMT$) และ พอลิเอทธิลีนออกไซด์/เกลือโซเดียมไทโอไซยาเนต/พอลิไวนิลไพโรลิโดน ($(PEO)_8NaSCN/PVP$) เมื่อ PEO NaSCN MMT และ PVP ทำหน้าที่เป็นพอลิเมอร์ตัวกลาง ประจุไอออน สารเติมแต่งอนินทรีย์และสารเติมแต่งพอลิเมอร์ ตามลำดับ งานวิจัยนี้เริ่มจากการใช้ เทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์เพื่อศึกษาโครงรูปพอลิเมอร์โดยใช้ทฤษฎีไอโซเมอร์เชิงโครงรูป (RIS) จาก 2 วิธีที่ต่างกันสำหรับการคำนวณหาพลังงานแต่ละโครงสร้างของ PEO คือ semi-empirical (PM3) และ *ab initio* (HF-SCF และ MP2) สำหรับPVP จะเลือกวิธีโมเลกูลาร์แมคคานิคส์เนื่องจากมีขนาดโมเลกุลใหญ่ แบบจำลอง RIS ที่ได้สามารถทำนายค่าคงที่การคลัปปลิงของเอ็นเอ็มอาร์โปรตอนสเปกตรา ขนาดของโมเลกุลพอลิเมอร์ ค่าไดโพลโมเมนต์และสัมประสิทธิ์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิได้สอดคล้องกับผลการทดลองเป็นอย่างดี

ถัดไปเป็นการศึกษาระบบอิเล็กโทรไลต์ $P(EO)_8NaSCN/yMMT$ ซึ่งมีอัตราส่วนโมลาร์ของ PEO:NaSCN คงที่ที่ 1:8 และ y มีค่าตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึง 20 โดยน้ำหนักและระบบ $P(EO)_8NaSCN/PVP$ โดยมีอัตราส่วน PVP/PEO ในช่วง 0.2 ถึง 0.6 ต่อหน่วยมอนอเมอร์ จากนั้นได้ศึกษาผลของการเติมเกลือ ดินเหนียวและสารเติมแต่งพอลิเมอร์ต่อโครงสร้างและสมบัติของวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิงคาลอริมิเตอร์ (DSC) ฟูเรียร์แทรนส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) กล้องจุลทรรศ์แสงโพลาไรซ์ (POM) และการวิเคราะห์ค่าการนำไฟฟ้า (Impedance Analyzer) จากผลของ DSC และ XRD พบว่าร้อยละความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ลดลงเมื่อเติมดินเหนียวลงไป นอกจากนี้ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของกลไกในการตกผลึกระบบ PEO/MMT โดยวิธีไอโซเทอร์มอลและนอนไอโซเทอร์มอล ส่วนการศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนระหว่างเกลือกับพอลิเมอร์นั้นพบว่าเกิดแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดใหม่ขึ้นซึ่งจะไม่พบใน PEO และยังพบว่าการสั่นของ

พันธะ C-O-O มีแถบที่กว้างขึ้นตามปริมาณของเกลือที่เติม ข้อมูลจาก FTIR ยังใช้ศึกษาการเกิดอันตรกิริยาแบบแข่งขันระหว่าง PEO/NaSCN และ PEO/MMT กล่าวคือเมื่อเติม MMT จะดูเหมือนทำให้มีการแตกตัวของเกลือเพิ่มขึ้นและเพิ่มจำนวนไอออนอิสระในระบบ แต่บทบาทของ PVP ที่เติมลงไปจะพบว่าแตกต่างจาก MMT เนื่องจาก PVP ไม่เข้ากันได้ดีกับ $P(EO)_8NaSCN$ ถึงแม้จะมีอันตรกิริยาระหว่าง PVP-NaSCN และ PEO-NaSCN เนื่องจากสามารถสังเกตเห็นการแยกเฟสขึ้นในสารผสม ค่าการนำไฟฟ้าของ $P(EO)_8NaSCN/MMT$ มีค่าสูงกว่า $P(EO)_8NaSCN/PVP$ ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าของ $P(EO)_8NaSCN/PVP$ ยังพบว่ามีค่าต่ำกว่า $P(EO)_8NaSCN$ อีกด้วย

สาขาวิชาเคมี ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2548 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

SIREERAT INTARAKAMHANG : PREPARATION, CHARACTERIZATION AND MOLECULAR MODELING OF POLY(ETHYLENE OXIDE) /POLY(VINYL PYRROLIDONE) MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE SOLID ELECTROLYTES. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D. 205 PP. ISBN 974-533-520-7

PEO/PVP/CLAY/NASCN/POLYMER NANOCOMPOSITE/RIS MODEL

The structure, interaction, thermal behavior and ionic conductivity of polymer nanocomposite and blend electrolytes were studied. The system of interest were $P(EO)_8$NaSCN/MMT and $P(EO)_8$NaSCN/PVP at various MMT and PVP content, where PEO (Polyethylene oxide), NaSCN (Sodium thiocyanate), MMT (Montmorillonite) and PVP (Polyvinyl pyrrolidone) act as polymer hosts, ionic charge, inorganic and polymer filler, respectively. This work started from the computational molecular modeling of polymer conformation based on Rotational Isomeric State (RIS) model using two different approaches. For PEO, conformational energies were estimated from both *semi-empirical* (PM3) and *ab initio* (HF-SCF and MP2) electronic structure calculation. In stead, due to large molecular size, force field based Molecular Mechanics (MM) method was employed for PVP. These RIS models predicted NMR coupling constants, chain dimensions, dipole moments, and temperature coefficients in reasonable agreement with experiments.

Next, the $P(EO)_8$NaSCN/yMMT system, where the molar ratio of PEO:NaSCN was fixed at 1:8 and y varied from 0 to 20 wt%, and $P(EO)_8$NaSCN/PVP, where PVP/PEO varied from 0.20 to 0.60 repeating unit were investigated. X-Ray

Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimeter (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Polarized Optical Microscope (POM) and Impedance Analyzer were employed to investigate the effect of salt, clay and polymer filler on structures and properties of these materials. From DSC and XRD results, the percent of polymer crystallinity was decreased upon addition of clay. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of PEO/MMT were also studied. Complexation of salt to polymer was substantiated by an appearance of new bands which were not presented in pure PEO and also broaden the C-O-C vibrations as the salt content increased. Competitive interaction between PEO/NaSCN and PEO/MMT can also be illustrated by FTIR data. Adding MMT was seen to enhance salt dissociation and increase the carrier concentration. The role of PVP addition is quite different from MMT in that PVP did not compatible well with $P(EO)_8NaSCN$. Although there was a mutual interaction between PVP···NaSCN and PEO···NaSCN, phase separation of these mixtures was observed. The magnitude of an ionic conductivity of $P(EO)_8NaSCN/MMT$ was higher while that of $P(EO)_8NaSCN/PVP$ was smaller compared to the undoped $P(EO)_8NaSCN$.

School of Chemistry Student's Signature Sireeret Intaratamhang

Academic Year 2005 Advisor's Signature