

ศุภณนธ์ จามรสสุริยา : ลักษณะเชิงโครงสร้าง พลวัต พื้นผิว และ การตกผลึกของพอลิโอเลฟินที่มีการดัดแปรบางชนิด (STRUCTURES, DYNAMICS, SURFACE AND CRYSTALLIZATION CHARACTERISTICS OF SOME MODIFIED POLYOLEFINS) อาจารย์ที่ปรึกษา:
รองศาสตราจารย์ ดร.วิสิษฐ์ แวสูงเนิน, 147 หน้า.

คำสำคัญ: การจำลองระดับโมเลกุล, พื้นผิวพอลิเมอร์, การตกผลึก, การกระเจิงรังสีเอ็กซ์มุมแคบด้วยแสงซินโครตรอน, พอลิเอทิลีน, พอลิโพรพิลีนเอทิลีนโคพอลิเมอร์แบบสุ่ม

การดัดแปรพอลิเมอร์ระดับโมเลกุลทางเคมีและทางกายภาพทำได้อัตราพอลิเมอร์ที่มีสมบัติใหม่และดีขึ้น งานวิจัยนี้จะใช้เทคนิคการจำลองโมเลกุลและการทดลองเพื่อศึกษาให้เกิดความเข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์ดัดแปรนี้ วิทยานิพนธ์จะมีสี่หัวข้อหลักเพื่อศึกษาสมบัติวัสดุ พื้นผิว และการตกผลึกของพอลิเมอร์ดัดแปรโดยการจำลองระดับโมเลกุล และการทดลอง สำหรับหัวข้อแรกได้ศึกษาคุณสมบัติเชิงโมเลกุลและพื้นผิวของฟิล์มบางโพลิเอทิลีน-โพรพิลีนเมื่อสัดส่วนเอทิลีนเพิ่มขึ้นจะทำให้โครงสร้างฟิล์มมีความหนาแน่นมากขึ้น ส่วนปลายโซ่มีมากขึ้นบริเวณพื้นผิว พันธะจัดเรียงในทิศทางขนานกับพื้นผิวมากขึ้น และมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดโมเลกุลตามปริมาณเอทิลีน แกนโมเลกุลที่ใหญ่สุดจัดวางในทิศทางขนานกับพื้นผิวฟิล์มและแบบสุ่มเมื่อปริมาณเอทิลีนลดลง หัวข้อที่สองคือการศึกษาผลของมอนอเมอร์และลำดับเฉพาะต่อโครงสร้างและพลวัตของโคพอลิเมอร์เอทิลีน-โพรพิลีนแบบสุ่ม ผลที่ได้ชี้ให้เห็นถึงแนวโน้มของสมบัติการแพร่ที่เร็วขึ้นสำหรับรูปแบบที่คล้ายบล็อกมากกว่าลำดับอื่น ๆ ที่ปริมาณเอทิลีนระดับต่ำถึงระดับปานกลาง อันเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างสายโซ่ สำหรับปริมาณเอทิลีนที่สูง อันตรกิริยาภายในสายโซ่มีแนวโน้มที่จะมีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่ของโซ่มากกว่า ส่วนที่สามคือการศึกษาผลกระทบของเอทิลีนจำนวนเล็กน้อยต่อลักษณะการตกผลึกของพอลิโอไซเทคติกพอลิโพรพิลีนโดยการทดลอง การศึกษาจลนพลศาสตร์และสัณฐานวิทยาของผลึกแบบอ้อมทงูมิเสมอด้วยการกระเจิงรังสีเอ็กซ์มุมแคบ (SAXS) ระยะเวลาการเหนี่ยวนำในการตกผลึกของโพลิโพรพิลีนไอโซเทคติกใช้เวลาประมาณ 10 นาที สำหรับตัวอย่างที่มีเอทิลีนอยู่ จะลดระยะเวลาการเหนี่ยวนำเป็น 3 นาที การวิเคราะห์ข้อมูลทำโดยใช้แบบจำลองพาราคริสตัลและฟังก์ชันสหสัมพันธ์ความหนาแน่นอิเล็กตรอน 1 มิติ สำหรับตัวอย่างที่มีปริมาณเอทิลีนสูง (PE 0.59%) ระยะห่างเฉลี่ยของความหนาแน่นระหว่างชั้นผลึก (L_p) และความหนาของผลึกเฉลี่ย (L_c) เท่ากับ 18.36 และ 6.35 นาโนเมตร เมื่อเทียบกับตัวอย่างที่มีเอทิลีนต่ำกว่า (0.09% PE) พารามิเตอร์เหล่านี้จะมีขนาดมากขึ้น คือ $L_p = 18.46$ และ $L_c = 6.76$ นาโนเมตร ผลเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าแผ่นผลึกมีขนาดเล็กลงเมื่อมีเอทิลีนมากขึ้น หัวข้อสุดท้ายคือการศึกษาการตกผลึกของแบบจำลองพอลิเอทิลีนโครงสร้างแบบวงแหวนเปรียบเทียบกับแบบเชิงเส้น สมบัติบางอย่างที่

วิเคราะห์ได้จากการจำลองเพื่อบ่งชี้การตกผลึกได้แก่ สัดส่วนของโครงสร้างแบบทรานส์ ฟังก์ชันสหสัมพันธ์ของการจัดเรียง และการโตขึ้นของเส้นกราฟโครงสร้างการกระเจิง ผลการศึกษาพบว่าพอลิเมอร์แบบวงแหวนจะเกิดโครงสร้างเป็นระเบียบยากกว่าเมื่อพิจารณาจากฟังก์ชันสหสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุล (S_G) แม้ว่าเศษส่วนโครงสร้างแบบทรานส์จะค่อนข้างสูง ถึงแม้ค่า S_G จะแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญประมาณ 0.7 และน้อยกว่า 0.1 สำหรับพอลิเมอร์เชิงเส้นและแบบวงแหวนตามลำดับ เมื่อพิจารณาอย่างละเอียดพบว่าพอลิเมอร์วงแหวนอาจก่อตัวเป็นผลึกได้โดยจะมีหลายโดเมนที่จัดเรียงในทิศทางที่แตกต่างกัน



สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2564

ลายมือชื่อนักศึกษา สวณัท จามะธิกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา วิทย์ คุ้ม

SUPANONT JAMORNSURIYA : STRUCTURES, DYNAMICS, SURFACE AND
CRYSTALLIZATION CHARACTERISTICS OF SOME MODIFIED POLYOLEFINS.

THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, 147 PP.

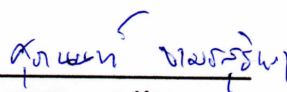
Keyword: Molecular simulation, polymer surface, crystallization, synchrotron SAXS,
polyethylene, poly(propylene-ran-ethylene)

Chemical and physical modification of polymer chains at the molecular level can give new and better properties of polymeric materials. In this work, molecular simulation and experimental techniques were employed to gain more understanding of the correlation between structure and property relationships of modified polymers. There are four main parts in the thesis to investigate the bulk, surface and crystallization properties of modified polymer by means of molecular simulation and experiment. For the first part, molecular and surface properties of poly(ethylene-ran-propylene) free-standing thin films were studied. When the ethylene fraction was increased, it led to denser film structures, chain ends became more abundant in the surface region, the bonds oriented in a direction more parallel to the surface and significant changes in molecular shape and size were observed as a function of ethylene content. The largest molecular axis was oriented in a parallel direction to the film surface, and changed toward random orientation when the ethylene content was decreased. The second topic is to study the effect of comonomer composition and specific sequences on structure and dynamics of bulk ethylene propylene random copolymer melts. The results suggest the tendency of faster diffusion for block-like pattern than other sequences at low to intermediate ethylene content, due to the interchain interaction. For high ethylene content, the intra-chain interaction likely to have more influence on the chain mobility. The third part is to study the effect of few ethylene defects on the crystallization characteristics of isotactic poly(propylene) by experiments. Investigation of the kinetics and crystal morphology was performed by *in-situ* isothermal crystallization with simultaneous synchrotron small-angle X-ray

scattering (SAXS). The induction period for the crystallization of isotactic poly(propylene) takes about 10 min. For the sample with ethylene defects, the induction period can be decreased to 3 min. Data was analyzed by the paracrystalline model and 1-D electron density correlation function. For high ethylene content (0.59% PE) sample, the average long period distance (L_p) and the average crystal lamellar thickness (L_c) are 18.36 nm. and 6.35 nm. Compared to the sample with lower ethylene defects (0.09% PE), these parameters become larger *i.e.* $L_p = 18.46$ nm and $L_c = 6.76$ nm. These results suggest that smaller crystal lamellae are formed at higher ethylene defects. The final part is the study of crystallization characteristics of cyclic in comparison to linear polyethylene models. Some properties evaluated from simulation to indicate crystallization are the fraction of *trans* conformation, orientation correlation function and evolution of the scattering structure factor. It is more difficult for cyclic polymer to form an ordered phase considered by the evolution of intermolecular orientation correlation function, (S_G). Although the *trans* fraction for both systems are quite high, the S_G values are significantly different *i.e.*, about 0.7 and less than 0.1 for linear and cyclic PE, respectively. By careful inspection for cyclic chain system, it was observed that crystal may be able to form with multiple domains in different orientation.

School of Chemistry
Academic Year 2021

Student's Signature



Advisor's Signature

