

หาญชนะ เกตมาลา : การจำลองมอนติคาร์โลเส้นใยนาโนและอนุภาคนาโนสำหรับ
พอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสองค่าผสมกัน (MONTE CARLO SIMULATIONS
OF BIDISPERSE POLYETHYLENE NANOFIBERS AND NANOPARTICLES)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิสิทธิ์ แวสูงเนิน, 133 หน้า.

ปัจจุบันนี้วัสดุนาโนของพอลิเมอร์ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เพราะมีสมบัติที่น่าสนใจ และสามารถประยุกต์ใช้ในหลายๆ ด้าน โมเลกุลขนาดใหญ่ที่ถูกจำกัดพื้นที่ จะแสดงพฤติกรรมที่แปลกประหลาด และไม่สามารถคาดเดาได้ซึ่งแตกต่างจากวัสดุต้นแบบของมันเอง ได้มีการทดลองหลายอย่างเพื่อศึกษาพื้นผิว และพื้นผิวรอยต่อของพอลิเมอร์ แต่เนื่องจากเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโนมีขนาดเล็กมาก จึงเป็นสิ่งที่ท้าทายมากในการวิเคราะห์โดยการทดลอง ส่งผลให้ความรู้และความเข้าใจในระดับโมเลกุลยังคงไม่สมบูรณ์ การจำลองแบบด้วยคอมพิวเตอร์จึงเป็นกุญแจสำคัญเพื่อแก้ไขข้อจำกัดนี้ ในวิทยานิพนธ์นี้จะใช้การจำลองมอนติคาร์โลเส้นใยนาโนและอนุภาคนาโนสำหรับพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสองค่าผสมกัน เพื่อจำลองแบบโครงสร้างของหน่วยเอทิลีนบนผลึกของเพชร แต่ละบิตแทนการเชื่อมกันของหน่วยของเอทิลีน แรงกระทำระยะใกล้สามารถคำนวณโดยใช้ rotational isomeric state model และแรงกระทำระยะไกลคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันศักย์ของ Lennard-Jones (LJ) ซึ่งมีค่าตัวแปร σ และ ϵ/k_B เท่ากับ 4.2 อังสตรอม และ 205 เคลวิน ตามลำดับ หลังจากนั้นได้ศึกษาสมบัติของระบบเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโนหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 509 เคลวิน ของพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสองค่าผสมกัน (B50 ผสมกับ B40 B30 และ B20) ซึ่งร้อยละโดยน้ำหนักของ B50 มีค่าเท่ากับ 25, 50 และ 75 ตามลำดับ ผลการจำลองพบว่า ความหนาแน่นของเส้นใยนาโนมีค่าน้อยกว่าอนุภาคนาโนในทุกๆ ระบบที่ได้ศึกษา และความหนาแน่นจะมีค่าลดลงเมื่อความยาวของสายโซ่ของพอลิเอทิลีนที่นำมาผสมสั้นลงที่บริเวณพื้นผิวพบพอลิเอทิลีนสายสั้นมากกว่าสายยาว และพอลิเอทิลีนที่มีสายโซ่สั้นกว่าจะมีปริมาณมากกว่าสายโซ่ยาว ส่วนบิตตรงปลายจะพบมากกว่าบิตตรงกลาง การจัดเรียงตัวของโมเลกุลพอลิเอทิลีนที่มีสายโซ่ยาวจะมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าสายโซ่สั้น โมเลกุลพอลิเอทิลีนที่มีสายโซ่ยาวและสั้น มีการจัดเรียงตัวของโมเลกุลให้ตั้งฉากกับพื้นผิวของเส้นใยนาโนและอนุภาคนาโน โดยให้แกนเอกตั้งฉากกับพื้นผิว ซึ่งสังเกตได้อย่างชัดเจนเมื่อความยาวของสายโซ่เพิ่มขึ้นขนาดของโมเลกุลของพอลิเอทิลีนจะมีขนาดเล็กและแบนลงเมื่อเข้าไปใกล้พื้นผิว สมบัติของพอลิเอทิลีนที่มีสายโซ่ยาวมีลักษณะคล้ายกับระบบที่มีการกระจายน้ำหนักโมเลกุลแบบเดียวและเหมือนกันทั้งระบบเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโน แต่สมบัติของพอลิเอทิลีนที่มีสายโซ่สั้นกว่ามีการเปลี่ยนแปลงไป ส่วนการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเอทิลีนทั้งสายโซ่ยาว และสั้น จะไม่มีผลต่อสมบัติต่างๆ มากนัก

สุดท้ายได้ศึกษาการตกผลึกของพอลิเอทิลีนที่มีค่าน้ำหนักโมเลกุลสองค่าผสมกัน (B20 และ B20 ร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก) ที่อุณหภูมิ 298 เคลวิน ผลการศึกษาพบว่า ความหนาแน่นของเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโน มีลักษณะคล้ายกันกับระบบเส้นใยนาโน และอนุภาคนาโน หลอมเหลว สำหรับเส้นใยนาโนพอลิเอทิลีนสายโซ่สั้นจะถูกผลักดันให้ไปอยู่ตรงกลางเส้นใย ในขณะที่อนุภาคนาโนจะพบมากที่บริเวณพื้นผิว ในระบบอนุภาคนาโนการตกผลึกจะเกิดได้ง่ายกว่าระบบเส้นใยนาโน และเกิดจากด้านนอกเข้าไปด้านใน พอลิเอทิลีนสายโซ่สั้นจะตกผลึกได้เร็วกว่าสายโซ่ที่ยาว ซึ่งสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนในระบบอนุภาคนาโน และโมเลกุลของพอลิเอทิลีนในเส้นใยนาโนจะมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากกว่าอนุภาคนาโน

สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2553

ลายมือชื่อนักศึกษา ชวณภว วัฒนาวงศ์

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ปิยะ วัฒนาวงศ์

HARNCHANA GATEMALA: MONTE CARLO SIMULATIONS
OF BIDISPERSE POLYETHYLENE NANOFIBERS AND
NANOPARTICLES. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VISIT
VAO-SOONGNERN, Ph.D. 133 PP.

NANOFIBER/ NANOPARTICLE/ MONTE CARLO SIMULATION ON 2NND
LATTICE/ BIDISPERSE PE

Polymeric nanostructured materials have gained considerable attention recently owing to their unique properties that can be used in diverse applications. Confined macromolecules at nanometer scale exhibit a fascinating and unexpected dynamic behavior and provide many unique properties. Various experimental techniques have been applied to polymer surfaces and interfaces. Individual polymeric nanofibers as well as nanoparticles are challenging to characterize experimentally due to their small size. So, the knowledge at the molecular level is not completely understood. Computer simulation is a key to solve this limitation. In this thesis, Monte Carlo (MC) simulation of bidisperse polyethylene (PE) nanofibers and nanoparticles has been performed on the second nearest neighbor diamond (2nnd) lattice. An atomistic chain is mapped onto a coarse-grained model which each bead represents series of linked vector connecting the CH_2CH_2 was constructed. Both short-range interactions based on the rotational isomeric state model and long-range interactions from a discretized form of the Lennard-Jones (LJ) potential energy function are included. LJ parameters σ and ε/k_B of 4.2 Å and 205 K, respectively, are estimated for the coarse-grained model. Then, the static and dynamic properties of

bidisperse PE melts (B40, B30 and B20 mixed with B50) which the B50 composition is 25, 50 and 75% wt respectively, were studied at 509 K. The results show that the overall density profiles of bidisperse PE nanofibers are smaller than those of nanoparticles and decrease with decreasing the chain length of mixed chain. At the surface, the shorter chain is more abundant than longer one and end beads are more enrich middle beads. The longer chains are more anisotropic arrangement than the shorter ones. PE chains and largest principal axis tend to orient perpendicular to the surface which is predominant with increasing the chain length. Molecular sizes are decrease with decreasing chain length toward the surface. The longer chain behaviors are similar to monodisperse system and it processes similar properties in the same particle shape system but shorter chain properties are affected due to the present of longer chain and highly difference with decreasing chain length. These properties are not affected by the composition difference.

Finally, the bidisperse PE crystallizations were studied. The density profiles both of nanofiber and nanoparticle are similar to those of melt bidisperse nanofiber and nanoparticle system. For nannofiber, the shorter chains are forced into center of fiber. But in nanoparticle, it enriches near the surface. The crystallization process is easier than in nanoparticle system and occurs from the surface to inner region. The shorter chain is more easily crystallizing than longer chain and can be clearly observed in nanofiber system. The chain ordering in nanofiber is higher than that in nanoparticle.

School of Chemistry

Academic year 2010

Student's Signature

Advisor's Signature

Harnetana Gatemala

Andi Sun