

เกษร เมรัตน์ : โครงสร้างระดับอะตอมของพอลิเมอร์ไฮโดรเจล (ATOMISTIC STRUCTURES AND PROPERTIES OF POLYMER HYDROGEL) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิศิษฐ์ แวสูงเนิน, 178 หน้า.

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมและระดับโมเลกุลของพอลิเมอร์ไฮโดรเจลที่ก่อเกิดด้วยการเติมไอออน หรือแบบกายภาพที่เกิดจาก “topological entanglement” ระหว่างพอลิเมอร์แบบวงและแบบสายโซ่ตรง โดยใช้วิธีการทดลองและการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์ ซึ่งงานวิจัยนี้ได้แบ่งออกเป็น 3 ส่วนหลักๆ คือ

งานในส่วนแรก ใช้เทคนิคการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์โดยเทคนิคโมเลกุลาร์ไดนามิกส์ (Molecular Dynamics (MD) Simulation) และเทคนิค extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy ศึกษาโครงสร้างระดับอะตอมของแคลเซียมไอออน ในตัวทำละลายที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก ได้แก่ น้ำ เอทานอล และไอโซโพรพานอล เพื่อที่จะได้ข้อมูลพื้นฐานของระบบที่ซับซ้อนมากขึ้นอย่างระบบของพอลิเมอร์/เกลือไฮโดรเจล จากนั้นศึกษาระบบพอลิเมอร์สังเคราะห์คือ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (poly(vinyl alcohol), PVA) และพอลิอะคริลิกแอซิด (poly(acrylic acid), PAA) จากนั้นเป็นระบบพอลิเมอร์ธรรมชาติ คือ เพคติน (pectin) และอัลจิเนต (alginate) ผลการศึกษาพบว่า ทั้งในตัวทำละลายที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก และพอลิเมอร์ มีการล้อมรอบแคลเซียมไอออนเพียงหนึ่งชั้นที่สังเกตได้ชัดเจน โดยพบว่าอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่ล้อมรอบแคลเซียมไอออนใน first coordination shell โดยไม่พบ “Ca²⁺-Cl⁻ contact ion pairs” ภายใต้อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ สำหรับระบบของพอลิเมอร์ธรรมชาติ คือ เพคติน และอัลจิเนต พบว่าแคลเซียมไอออนเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ 2 สายโซ่ ซึ่งส่งผลให้เกิดโครงสร้างที่มีความเสถียรระหว่างแคลเซียมไอออนและสายโซ่พอลิเมอร์

งานในส่วนที่สอง ศึกษาพอลิเมอร์ไฮโดรเจลแบบแผ่นฟิล์มที่ได้จากการผสมพอลิเมอร์สองชนิด คือ PVA กับ PAA เตรียมตัวอย่างโดยใช้อัตราส่วนพอลิเมอร์หลายๆ อัตราส่วน ผลจากการวิเคราะห์ FTIR แสดงให้เห็นว่ามีพันธะไฮโดรเจน และพันธะเอสเทอร์ เกิดขึ้นระหว่าง PVA และ PAA การบวมตัวของแผ่นฟิล์มจะลดลงเมื่อปริมาณของ PVA เพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ OH และหมู่ COOH เกิดเป็นพันธะเอสเทอร์ ซึ่งเป็นการลดจำนวนหมู่ที่ชอบน้ำ (COOH) แต่เพิ่มจำนวนของการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์

งานในส่วนที่สาม แบบจำลองของไฮโดรเจลแบบกายภาพที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์แบบสายโซ่ตรง และแบบวงของพอลิเอทิลีนออกไซด์ ((poly(ethylene oxide), PEO)) ศึกษาโครงสร้างโดยการจำลองแบบโมเลกุลด้วยคอมพิวเตอร์เทคนิคมอนติคาร์โล (Monte Carlo (MC) simulation)

ซึ่งในการศึกษาค้างนี้จะใช้เทคนิคที่เรียกว่า coarse-grained model และทำการศึกษแบบจำลอง โมเลกุลของพอลิเมอร์บนแลตทิซ (lattice) ผลการศึกษาพบว่า สำหรับระบบ Pure Polymer นั้น พอลิเมอร์แบบสายโซ่ตรง (linear PEO) มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าพอลิเมอร์แบบวง (cyclic PEO) ประมาณ 2 เท่า โดยสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงๆ นั้น พอลิเมอร์แบบวงมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficients) มากกว่าพอลิเมอร์แบบสายโซ่ตรง ส่วนระบบพอลิเมอร์ผสม (polymer blends) ของพอลิเมอร์แบบสายโซ่ตรงและพอลิเมอร์แบบวง ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของพอลิเมอร์ทั้งสองแบบ (สายโซ่ตรงและแบบวง) ลดลงเมื่ออัตราส่วนของพอลิเมอร์แบบสายโซ่ตรงเพิ่มขึ้น ซึ่งการเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์แบบวงที่อยู่ในพอลิเมอร์แบบวงด้วยกันเอง สามารถเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าเมื่ออยู่ในพอลิเมอร์แบบสายโซ่ตรง โครงสร้างของโมเลกุลของเมทริกซ์ (matrix) มีอิทธิพลต่อการเคลื่อนที่ของพอลิเมอร์แบบวง



สาขาวิชาเคมี

ปีการศึกษา 2555

ลายมือชื่อนักศึกษา ณัฏฐ์ เสงี่ยม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา ปิยะ คุ้ม

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Waraporn T.

KESORN MERAT : ATOMISTIC STRUCTURES AND PROPERTIES OF
POLYMER HYDROGEL. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. VISIT
VAO-SOONGNERN, Ph.D. 178 PP.

KEY WORD/ MOLECULAR DYNAMICS/EXAFS/CALCIUM ION/MONTE
CARLO/CYCLIC POLYMER

The main objective of this research was to study structures of polymer hydrogel induced by either cation or physical network caused by chain topological entanglement between linear and cyclic polymers at both atomistic and molecular levels by experiment and computer simulation. This research work had been divided into three main parts.

In the first part, Molecular Dynamics (MD) simulation and the extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy were employed to obtain the atomistic solvation structure of calcium ion (Ca^{2+}) in small solvent molecules, including water, ethanol, and isopropanol, in order to gain the basic background of more complicated polymer/salt hydrogel system. Next, two synthetic polymer hydrogels induced by Ca^{2+} were studied (i.e. poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(acrylic acid) (PAA)). Then, two natural polysaccharide hydrogels induced by Ca^{2+} ions were also studied (i.e. pectin, and alginate). The results indicated that there was only one dominant shell from mainly oxygen atoms from solvent molecule or polymer to surround the Ca^{2+} . There was no evidence for the formation of significant numbers of Ca^{2+} - Cl^- contact ion pairs under the condition of this study. In addition, for Ca^{2+} in pectin and alginate hydrogel system, Ca^{2+} were trapped within the

chelation structure between polyuronate (pectin and alginate) that corresponded to a stable Ca^{2+} /polyuronate complex formation.

In the second part, hydrogel films based on PVA and PAA blend, with various blend composition were prepared. FTIR spectra analysis suggests that there were interaction i.e. hydrogen bonds and ester bonds forming in PVA/PAA blends system. Swelling property of the films showed that the swelling ratio decreased with increasing PVA. This was because the interaction between OH and COOH forming ester bonds were decreased the number of hydrophilic COOH and increased the number of nodes of networks.

In the third part, the model of physical hydrogel caused by the network formation between linear and cyclic polymers (poly(ethylene oxide), PEO) was studied by Monte Carlo simulation of coarse-grained PEO model on a modified diamond lattice. For the pure system, the results suggested that linear PEO had almost twice the size of cyclic PEO. The diffusion coefficient of cyclic molecules was higher than that of linear chains for high molecular weight. For the blend of cyclic/linear PEO, the diffusion coefficient of both cyclic and linear PEO decreased as the linear fraction increases. The diffusion coefficients of cyclic in cyclic (C/C) matrix were larger than cyclic in linear (C/L) matrix. The molecular topology of the matrix have an influence on the diffusion of cyclic polymers.

School of Chemistry

Academic Year 2012

Student's Signature Wattana Wattana

Advisor's Signature Wattana Wattana

Co-advisor's Signature Wattana Wattana