

กมลธิรา วิชัย : การจำลองโมเลกุลหลายระดับและการทดลองเพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของพอลีสไตรีน (MULTISCALE MOLECULAR SIMULATION AND EXPERIMENTAL STUDIES OF STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYSTYRENE AND ITS DERIVATIVE) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.วิศิษฐ์ แวสูงเนิน, 85 หน้า

คำสำคัญ: พอลีสไตรีน, ซัลโฟเนตพอลีสไตรีน, การจำลองในหลากหลายระดับ, การจัดเรียง, การจำลองแบบมอนติคาร์โล, โคพอลิเมอร์สุม, फिल्์มบาง, โครงสร้างการล้อมรอบ, MD-EXAFS

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประกอบด้วยสามหัวข้อหลัก หัวข้อแรกคือการศึกษาสมบัติทางด้านโครงสร้างและพลวัตของพอลีสไตรีนที่มีการจัดเรียงโครงสร้างกึ่งต่างกันโดยใช้วิธีการจำลองในหลากหลายระดับขั้นแรก สายโซ่พอลีสไตรีนจะถูกทำให้เป็นโครงสร้างแบบหยาบแล้วนำไปใส่ในกล่องการจำลองที่มีการบรรจุแบบชิดสุดโดยมีแรงที่เกี่ยวข้องสองแรงคือแรงภายในโมเลกุลและแรงระหว่างโมเลกุล โดยแรงภายในโมเลกุลจะศึกษาโดยวิธีสถานะไอโซเมอร์แบบหมุน (RIS) ส่วนแรงระหว่างโมเลกุลจะศึกษาโดยวิธีของเลนนาร์ดโจนส์ (Lennard-Jones potential function) โครงสร้างพอลีสไตรีนจะถูกทำให้สมดุลโดยวิธีการจำลองของมอนติคาร์โล (Monte Carlo simulation) จากนั้นได้มีการคำนวณสมบัติเชิงโครงสร้างบนกล่องซึ่งประกอบด้วยไดนามิกซ์ของสายโซ่ ขนาดโมเลกุล และสถิติเชิงโครงสร้าง ผลลัพธ์พบว่าไดนามิกซ์ของโมเลกุลสามารถจัดเรียงได้ดังนี้ $sPS \gg aPS > iPS$ การแพร่ของโมเลกุลสอดคล้องกับการจัดเรียงแบบชิดสุดโดยแรงระหว่างโมเลกุลมากกว่าเกี่ยวข้องกับขนาดและความแข็งของโมเลกุล จากนั้นทำการแปลงสายโซ่แบบหยาบกลับมาเป็นแบบละเอียดที่แสดงทุกอะตอมในโมเลกุล แล้วศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของสารซึ่งประกอบด้วยการกระจายมุมบิด ฟังก์ชันการกระจายในแนวรัศมี ความเข้มของการกระเจิงนิวตรอน และพารามิเตอร์การละลายของพอลีสไตรีนที่มีการจัดเรียงกึ่งแตกต่างกัน

หัวข้อที่สองคือการใช้การจำลองเชิงไดนามิกซ์ของโมเลกุล (MD simulation) และเอกซเรย์ดูดกลืนแสงโครงสร้างละเอียดแบบขยาย (EXAFS) เพื่อศึกษาโครงสร้างล้อมรอบของซัลโฟเนตพอลีสไตรีนที่เติมเกลือแคลเซียม โซเดียม และโพแทสเซียม จากผลลัพธ์ของการจำลองพบว่าไอออนแคลเซียมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจน 6 อะตอม ในขณะที่ไอออนโซเดียมและโพแทสเซียมถูกล้อมรอบด้วยอะตอมออกซิเจน 5-6 อะตอม จากนั้นทำการเทียบสเปกตรัม EXAFS ของสาร CaSPS จากการทดลองกับโครงสร้างมาตรฐาน $CaCO_3$ เพื่อหาโครงสร้างล้อมรอบของสาร CaSPS ผลลัพธ์พบว่าโครงสร้างล้อมรอบของโครงสร้างนี้ประกอบด้วยออกซิเจน 5 อะตอมล้อมรอบอะตอมกลาง ซึ่งไม่สอดคล้องกับรายงานก่อนหน้าและยังมีค่า R-factor สูง จากนั้นได้ลองเทียบสเปกตรัมของสารจากการทดลองด้วยผลจากการจำลอง ผลพบว่ามีออกซิเจน 5 อะตอมจากหมู่ซัลโฟเนต และออกซิเจน 1

อะตอมจากน้ำล้อมรอบอะตอมกลาง ซึ่งผลนี้ค่อนข้างใกล้เคียงกับผลการรายงานก่อนหน้านี้และมีค่า R-factor ต่ำ ดังนั้นผลการวิจัยนี้บ่งชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างล้อมรอบของไอโอโนเมอร์สามารถหาได้โดยวิธีการจำลองทางคอมพิวเตอร์และการทดลอง EXAFS

สำหรับหัวข้อที่สามคือการศึกษาสมบัติระดับโมเลกุลและโครงสร้างของฟิล์มบางแบบสุ่มของพอลิเมอร์ร่วมโดยวิธีการจำลองแบบมอนติคาร์โล ซึ่งพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มนี้ประกอบด้วยโมเลกุลที่ถูกตัดแปลงแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลอยู่ 50 เปอร์เซ็นต์ การตัดแปลงแรงอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลนี้ดำเนินการโดยการแปลงพารามิเตอร์ศักย์ของเลนาร์ด-โจนส์ให้หลากหลายค่า ส่วนแรงอันตรกิริยาภายในโมเลกุลจะเป็นไปตามแบบจำลองสถานะไอโซเมอร์การหมุน (RIS) ของพอลิเอทิลีน (PE) ผลลัพธ์เชิงสมบัติของสารซึ่งประกอบด้วยความหนาแน่น การจัดเรียงของพันธะ ขนาดและรูปร่างของโมเลกุล การจัดเรียงของโมเลกุล และพลังงานของโมเลกุลจะถูกตรวจสอบและเปรียบเทียบผลที่ได้ระหว่างค่าพารามิเตอร์ของเลนาร์ด-โจนส์ที่หลากหลาย ($\epsilon/k = 100, 185, 250, 300, \text{ and } 350 \text{ K}$)



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี
ปีการศึกษา 2564

ลายชื่อนักศึกษา กมลธรริ อึ้ง
ลายชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Toykumporn

KAMONTHIRA WICHAJ : MULTISCALE MOLECULAR SIMULATION AND EXPERIMENTAL STUDIES OF STRUCTURAL PROPERTIES OF POLYSTYRENE AND ITS DERIVATIVE. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D.
85 PP.

Keyword: polystyrene, sulfonated polystyrene, multiscale simulation, tacticity, Monte Carlo simulation, random copolymer, thin-film, coordination structure, MD-EXAFS

There are three main parts to this thesis. For the first part, a multiscale simulation was adapted to study the structural and dynamic properties of glassy PS with different tacticity. PS chains were coarse-grained and then mapped onto the second nearest neighbor diamond lattice (2nd lattice) incorporating short- and long-range interactions from the modified rotational isomeric state (RIS) model and the discretized Lennard-Jones (LJ) potential function, respectively. The PS bulk structures were generated and then equilibrated by using Monte Carlo (MC) simulation. The on-lattice properties were calculated including chain dynamics, molecular size, and conformational statistics. The dynamics of PS chains were qualitatively ordered as *sPS* >> *aPS* > *iPS*. The diffusion of PS melts was related to intermolecular packing more than molecular size and chain stiffness. The reverse-mapping procedure was performed by converse from the coarse-grained bead to a fully atomistic PS model. After energy minimization, molecular and material properties including torsional angle distribution, radial distribution function, neutron scattering intensity, and solubility parameter for amorphous PS with different tacticities were investigated.

In the second part, Molecular Dynamics (MD) simulation and Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) spectroscopy were employed to investigate the detailed coordination structure of the cation neutralized with a sulfonated group of polystyrene ionomers (M-SPS with M = Na, K, and Ca). From MD results, the first coordination shell of Ca^{2+} ions was surrounded by 6 oxygen atoms, while Na^+ and K^+ ions were surrounded by 5-6 oxygen atoms. EXAFS fitting procedure of CaSPS samples was tried using both the atomic coordinates from standard CaCO_3 crystal structure and the selected snapshot from the MD trajectory. The coordination structure of CaSPS

fitting with CaCO_3 contains 5 oxygen atoms, which does not agreed with previous reports and had a high R-factor. However, the fitting result of CaSPS and the MD trajectory was better, the Ca^{2+} ion was surrounded by 5 oxygen atoms from sulfonation groups and 1 oxygen atom from water. Our findings suggest that the coordination structure of ionomers can be done by a combination method including MD simulation and EXAFS.

For the third part, molecular and structural properties of random copolymer thin films were determined by Monte Carlo simulation of the coarse-grained copolymer model on the high coordination lattice. The random copolymer contains 50% of modified non-bond interaction strength of comonomer units, which is operated by varying Lennard-Jones potential parameters (ϵ/k). The intramolecular interaction was based on Flory's rotational isomeric state (RIS) model of polyethylene (PE). The results of density profiles, bond orientation, chain size and shape, chain orientation, and energetics were investigated and compared with varied LJ parameter ($\epsilon/k = 100, 185, 250, 300, \text{ and } 350 \text{ K}$).



มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry
Academic Year 2021

Student's Signature
Advisor's Signature

กมลธิรา วิชัย

วิชัย วิชัย