กาญจนา ศิริรักษ์ : การจำลองระดับโมเลกุลและวิธีการทดลองผลของการดัดแปลงโมเลกุลต่อโครงสร้างและสมบัติของพอลิเมอร์อิเล็กโทรไลต์ (MOLECULAR SIMULATION AND EXPERIMENTAL APPROACH ON THE EFFECT OF MOLECULAR MODIFICATION ON STRUCTURES AND PROPERTIES OF POLYMER ELECTROLYTE) อาจารย์ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.วิสิษฐ์ แววสูงเนิน, 113 หน้า

คำสำคัญ: พอลิเอทิลีนออกไซด์, สารเติมแต่งแบบโมเลกุล, การจำลองแบบมอนติคาร์โล, การตกผลึกของพอลิเมอร์, ความแข็งของสายโซ่, การจำลองหลากหลายระดับ, MD-EXAFS

การปรุงปรับโครงสร้างของสายโซ่พอลิเมอร์สามารถนำไปสู่คุณสมบัติใหม่ที่ดีขึ้นสำหรับวัสดุพอลิเมอร์ งานวิจัยนี้ศึกษาวัสดุพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยใช้วิธีการจำลองในระดับโมเลกุลและการทดลอง เพื่อให้เข้าใจความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและคุณสมบัติของพอลิเมอร์ได้ดีขึ้น สำหรับการเพิ่มการนำประจุของวัสดุพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติเป็นอิเล็กโทรไลต์ โดยการหาวิธีสำหรับลดความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ เพิ่มความสามารถในการแยกตัวของประจุ และปรับเปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีของสายโซ่พอลิเมอร์

การเติมสารเติมแต่งแบบโมเลกุลและผลของการปรับเปลี่ยนความแข็งของสายโซ่พอลิเมอร์เพื่อลดระดับความเป็นผลึกของพอลิเมอร์ได้รับการศึกษา โดยวิธีการทดลองและการจำลองด้วยคอมพิวเตอร์ สำหรับวิธีการทดลอง ได้มีการศึกษาคุณลักษณะเฉพาะของวัสดุ รวมถึงพฤติกรรมการตกผลึกและคุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ ซึ่งสัมพันธ์กับค่าการนำไฟฟ้าของประจุ สำหรับการคำนวณ การจำลองแบบมอนติคาร์โลถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาการตกผลึกและพลวัตของสายโซ่พอลิเมอร์ สำหรับเปรียบเทียบกับวิธีการทดลอง และเพื่อศึกษาพอลิเมอร์ชนิดใหม่ การจำลองหลากหลายระดับถูกนำมาศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างและวัสดุของเปอร์ฟลูออโรพอลิเอทิลีนออกไซด์ (perfluoro-polyethylene oxide, PF-PEO) ชนิดอสัณฐานและเปรียบเทียบกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (polyethylene oxide, PEO) แบบจำลองระดับอะตอมที่ความหนาแน่นรวมจะถูกสร้างและเปรียบเทียบคุณสมบัติต่าง ๆ กับข้อมูลการทดลอง เช่น การกระจายมุมบิด พารามิเตอร์การละลาย ฟังก์ชันความสัมพันธ์ของคู่อะตอม และปัจจัยที่มีผลต่อโครงสร้างการกระเจิง นอกจากนี้ โครงสร้างการล้อมรอบของสารเชิงซ้อนระหว่างเกลือโพแทสเซียมและโมเลกุลขนาดเล็กของพอลิเมอร์ชนิดใหม่ ได้แก่ ไดเมทอกซีอีเทน (1,2-dimethoxyethane, DME) และ ไดเมทิลเอทิลีนไดเอมีน (N,N-dimethyl ethylenediamine, DMEDA) ซึ่งเป็นโมเลกุลขนาดเล็กที่ใช้แทนหน่วยย่อยที่ซ้ำกันของ PEO และ PEI ตามลำดับ ได้ถูกศึกษาโดยใช้วิธีการจำลองทางพลวัตเชิงโมเลกุล (Molecular Dynamic (MD) simulation) และเทคนิค Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

ส่วนแรกของงานวิจัยคือ การศึกษาเชิงการทดลอง สำหรับผลของการเติมพอลิเอทิลีนไกลคอล (polyethylene glycol, PEG) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันและสารเติมแต่งยูเรียต่อการตกผลึกและสัณฐานวิทยาของ PEO ผลการศึกษาพบว่า PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (20,000 กรัม/โมล) สามารถเร่งการตกผลึกของ PEO (4,000,000 กรัม/โมล) ได้ ซึ่งตรงข้ามกับ PEG ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ (400 กรัม/โมล) จะชะลอการตกผลึกของ PEO ในขณะที่ขนาดผลึกของตัวอย่างยูเรียผสม PEO จะมีค่าลดลง ในส่วนที่สอง ศึกษาผลของความแข็งของสายโซ่พอลิเมอร์ในการควบคุมการตกผลึกของพอลิเมอร์จากการหลอมละลาย โดยใช้แบบจำลองมอนติคาร์โลสำหรับแบบจำลองเม็ดหยาบ ผลการจำลองบ่งชี้ว่าอัตราการก่อตัวของโครงสร้างและระดับความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นสำหรับสายโซ่พอลิเอทิลีน (polyethylene, PE) ปกติ การศึกษานี้ชี้ให้เห็นว่า เฉพาะพอลิเมอร์ที่มีความแข็งของสายโซ่ที่เหมาะสมเท่านั้นที่สามารถแสดงหลักฐานที่ชัดเจนของการตกผลึกได้ ในส่วนที่สาม มีการใช้การจำลองโมเลกุลหลากหลายระดับเพื่อสร้างและปรับสมดุลวัสดุพอลิเมอร์อสัณฐานของ PF-PEO และ PEO ผลลัพธ์ที่คำนวณได้สอดคล้องกับผลลัพธ์ที่ได้จากการทดลอง ส่วนสุดท้ายคือ การศึกษาโครงสร้างการล้อมรอบของประจุโพแทสเซียมใน DME และ DMEDA ผลลัพธ์ที่ได้จากเทคนิคนี้คือชนิดของอะตอมข้างเคียง ระยะห่างระหว่างประจุที่สนใจกับอะตอมข้างเคียง และเลขโคออร์ดิเนชัน ซึ่งสัมพันธ์กันในทั้งสองวิธี

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สาขาวิชาเคมี	ลายมือชื่อนักศึกษา _____
ปีการศึกษา 2566	ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

KANJANA SIRIRAK : MOLECULAR SIMULATION AND EXPERIMENTAL APPROACH ON THE EFFECT OF MOLECULAR MODIFICATION ON STRUCTURES AND PROPERTIES OF POLYMER ELECTROLYTE. THESIS ADVISOR : VISIT VAO-SOONGNERN, Ph.D. 113 PP.

Keyword: polyethylene oxide, molecular filler, Monte Carlo simulation, polymer crystallization, chain stiffness, multiscale simulation, MD-EXAFS

Modification of polymer chains can give new and better properties of polymeric materials. In this work, both molecular simulation and experimental techniques were employed to study polymer electrolytes to gain a better understanding of the correlation between the structure and property of the modified polymers. To Increase the ionic conductivity of polymer electrolytes, some of the possible approaches are to find ways to decrease the amount of polymer crystallinity, increase the degree of ion dissociation, and modify the chemistry of the polymer chain.

The addition of molecular fillers and the effect of modified chain stiffness for decreasing the degree of polymer crystallinity were investigated by experiment and computer simulation. For experiments, material characterizations were done including the crystallization behavior and thermal properties of polymers which are related to their ionic conductivity. For computation, Monte Carlo simulation was used to study polymer crystallization and chain dynamics to correlate experimental observation. To study a new polymer host, multiscale simulation for structural and material properties of amorphous perfluoro-poly(ethylene oxide), PF-PEO, was investigated and compared with normal poly(ethylene oxide), N-PEO. Full atomic models at bulk densities were obtained. Properties including torsional angle distribution, solubility parameter, atomic pair correlation function, and scattering structure factor were compared with experimental data. In addition, the solvation structure of small molecule models for new host polymers *i.e.* 1,2-dimethoxyethane (DME) and *N,N*-dimethyl ethylenediamine (DMEDA) which are the small molecules to represent the repeating unit of PEO and PEI, respectively, complexed with salt were compared using the combined method of

molecular dynamic (MD) simulation and Synchrotron extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy.

The first part is the experimental study of the effect of adding low molecular weight poly(ethylene glycol), PEG, and urea fillers on the crystallization and morphology of the PEO. High (20,000 g/mol)/low (400 g/mol) molecular weight PEG can accelerate/delay the crystallization of PEO (4,000,000 g/mol), respectively, while the crystal sizes for the PEO blended urea sample are decreased. In the second part, the effect of chain stiffness in controlling polymer crystallization from the melts was studied using the Monte Carlo simulation of the coarse-grained model. Simulation results indicate that the rate of structural formation and the degree of crystallinity are increased for normal PE chains. Our study implies that only polymers with the appropriate chain stiffness can exhibit clear evidence for crystallization. In the third part, the multiscale molecular simulation has been used to generate and equilibrate the amorphous polymeric materials of PF-PEO and N-PEO. The calculated results were in good agreement with those experimental results. The final part is to study the solvation structures of cations in DME and DMEDA. The results obtained from this technique were the type of neighbor atoms, the distance between the probed ion and neighbor atoms, and the coordination number which are related in both methods.

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

School of Chemistry Student's Signature ____

Academic Year 2023 Advisor's Signature ____