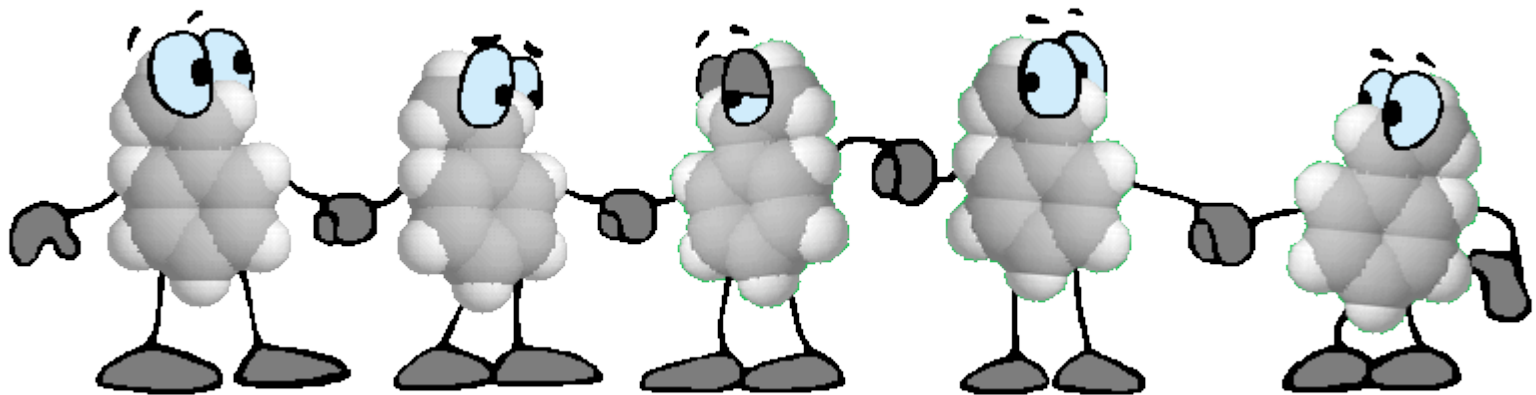


วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์เบื้องต้น

บทที่ 3 การตรวจสอบลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์



<http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/basics.htm>

การตรวจสอบลักษณะเฉพาะที่สำคัญของพอลิเมอร์

3.1 การวัดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์

3.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ

3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

3.1 การวัดน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ (Determination of molecular weight of polymer)

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ส่งผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพ

- ความแข็งแรง (Strength)
- ความเหนียว (Toughness)
- โมดูลัส (Modulus)

much lower molecular weight: poor mechanical property

much higher molecular weight: too tough to process

Absolute methods : สามารถหาน้ำหนักโมเลกุลโดยไม่ต้องเทียบกับสารอ้างอิงหรือสารมาตรฐาน

- การวิเคราะห์หมู่ปลาย (End-group analysis)
- การวัดการกระเจิงของแสง (Light scattering measurement)
- การวัดสมบัติคอลลิเกทีฟ (Colligative properties measurement)
- เทคนิคอัลตราเซนทริฟิวเกชัน (Ultracentrifugation technique)

Relative methods: ต้องอ้างอิงกับสารมาตรฐาน

- การวัดความหนืด (Viscosity measurement)
- เจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี (Gel permeation chromatography)

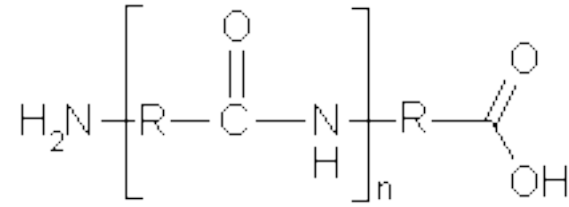
การวิเคราะห์หมู่ปลาย (End-group analysis)

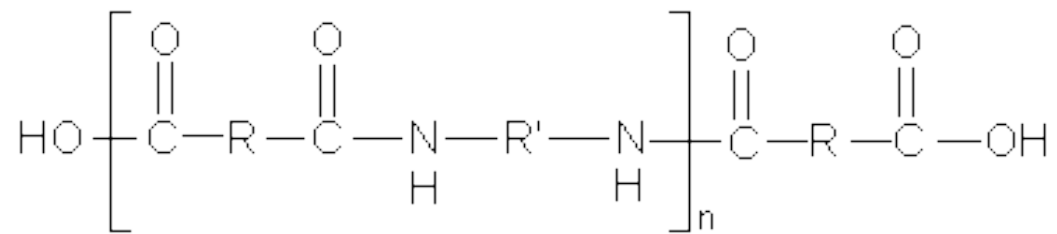
- Absolute method
- เป็นวิธีทางเคมีที่ใช้ในการวัดน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (\overline{M}_n) ของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุล
 - ✓ vinyl polymer : $-\text{CH}=\text{CH}_2$
 - ✓ ester polymer : $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$
 - ✓ amide and urethane polymer : $-\text{NH}_2$, $-\text{NCO}$
 - ✓ UV, IR, NMR detectable functional group
- วิเคราะห์พอลิเมอร์ที่มี \overline{M}_n (20,000–30,000)
- การหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยด้วยการไทเทรต สะดวก ง่าย
(จุดยุติ: การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ วัดการนำไฟฟ้า วัดศักย์ไฟฟ้า)

- ข้อจำกัด

- ต้องเป็นพอลิเมอร์ที่เป็นเส้นตรง
- มีหมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุล
- ใช้ได้กับพอลิเมอร์ที่มี \overline{M}_n ต่ำๆ (20,000–30,000)
เพราะ เมื่อโมเลกุลพอลิเมอร์ยาวขึ้น ความเข้มข้นหมู่ปลายลดลง ประสิทธิภาพการวิเคราะห์ลดลง
- ต้องรู้ธรรมชาติ (nature) ของหมู่ฟังก์ชัน เพื่อจะได้เลือกชนิดของไทเทรนต์ (titrant) อินดิเคเตอร์ (indicator) และตัวทำละลายให้เหมาะสมในการไทเทรต

ตัวอย่าง: การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยการวิเคราะห์หมู่สุดท้าย จงหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเอไมด์น้ำหนัก 2.0005 กรัม ที่ได้จากการวิเคราะห์หมู่สุดท้ายด้วยการไทเทรตกับ 0.0101 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาตร 15.40 cm³ จึงถึงจุดยุติ





หมู่ฟังก์ชันที่ปลายโมเลกุลสามารถปฏิกิริยาได้ทั้ง 2 หมู่?

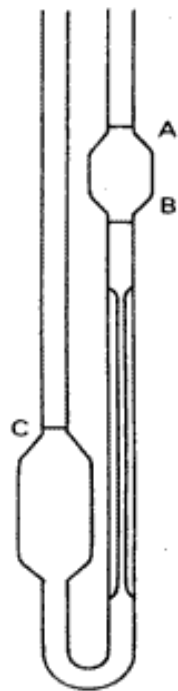
ตัวอย่าง: ในการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ตัวหนึ่งโดยวิธีการวิเคราะห์หมู่ปลายพบว่า ใช้ KOH เข้มข้น 0.02 M ไป 35 cm³ ถึงจุดยุติพอดี จงคำนวณหา \overline{M}_n ของพอลิเอสเทอร์ตัวนี้ โดยถือว่า ใน 1 สายโซ่โมเลกุลมีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ตรงท้าย 2 หมู่ และใช้ปริมาณพอลิเอสเทอร์ในการวิเคราะห์ 3.5325 g

3. หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ (กรัมต่อโมล)

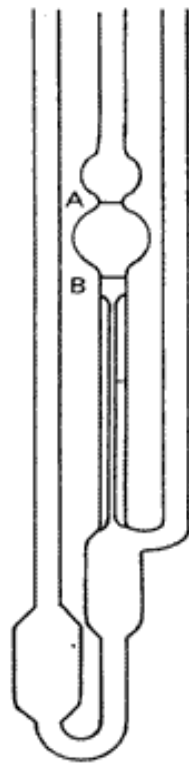
การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยการวัดความหนืด (Viscosity measurement)

- Relative method
- ความหนืด (viscosity) ของสารละลายพอลิเมอร์ ขึ้นอยู่กับ
 - ธรรมชาติของตัวทำละลาย
 - ชนิดของพอลิเมอร์
 - น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์
 - ความเข้มข้นของสารละลาย
 - อุณหภูมิ

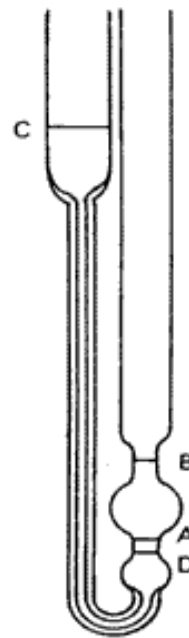
- เป็นวิธีที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว แม่นยำพอสมควร
- เครื่องมือที่ใช้คือ วิสโคมิเตอร์ (Viscometer)



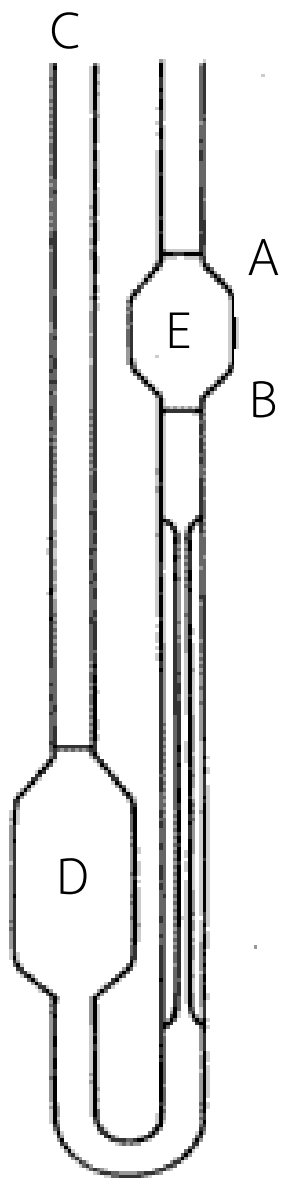
Ostwald



Ubbelohde



Reverse flow



Ostwald

- บรรจุของเหลวทางด้านปลาย C
- ใช้ลูกยางดูดสารทางปลายกระเปาะ E ให้ของเหลวไปอยู่เหนือระดับ A
- ปริมาตรที่เหมาะสมในการทดลองคือ ปริมาตรตั้งแต่ระดับ A ลงไปจนถึงตอนล่างของกระเปาะ D
- ปริมาตรที่ใช้ทุกครั้งจะต้องเท่ากัน
- จับเวลาที่ของเหลวไหลจากระดับ A ถึงระดับ B เรียกเวลาในการไหลว่า flow-time (t)

$$\eta = A\rho t$$

A = พท. หน้าตัดที่ของเหลวไหลผ่าน

ρ = ความหนาแน่นของสารละลาย

t = flow-time

ของเหลวชนิด 1 $\eta_1 = A\rho_1 t_1$

ของเหลวชนิด 2 $\eta_2 = A\rho_2 t_2$

A เท่ากันเพราะใช้ viscometer อันเดียวกัน
ดังนั้น

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

ถ้าทราบค่า η_2 , ρ_1 , ρ_2 , t_1 และ t_2 ก็จะคำนวณหาค่า η_1 ได้

ในการทดลอง:

ความหนืดสัมพัทธ์ (Relative viscosity, η_r)

$$\eta_r = \frac{\text{ความหนืดของสารละลาย}}{\text{ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\rho t}{\rho_0 t_0}$$

- ในกรณีที่สารละลายเจือจางมากๆ (ความเข้มข้นน้อยกว่า 2 % w/v) จะพออนุมานได้ว่าความหนาแน่นของสารละลาย (ρ) มีค่าเท่ากับความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (ρ_0) ดังนั้น

Relative viscosity, η_r :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

- เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ความหนืดจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย สามารถหาค่าการเพิ่มขึ้นของความหนืดได้ โดยการเปรียบเทียบค่าความหนืดที่ความเข้มข้นต่างๆ กับค่าความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ เรียกความสัมพันธ์นี้ว่าความหนืดจำเพาะ (specific viscosity, η_{sp}) ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

Specific viscosity, η_{sp} :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - \frac{t_0}{t_0} = \eta_r - 1$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1$$

- ถ้าจะไม่นำไปถึงผลของความเข้มข้น แล้วพิจารณาค่าความหนืดจำเพาะในหนึ่งหน่วยความเข้มข้น (C) เรียกความสัมพันธ์นี้ว่า ความหนืดลดทอน (reduced viscosity, η_{red})

Reduced viscosity, η_{red} :

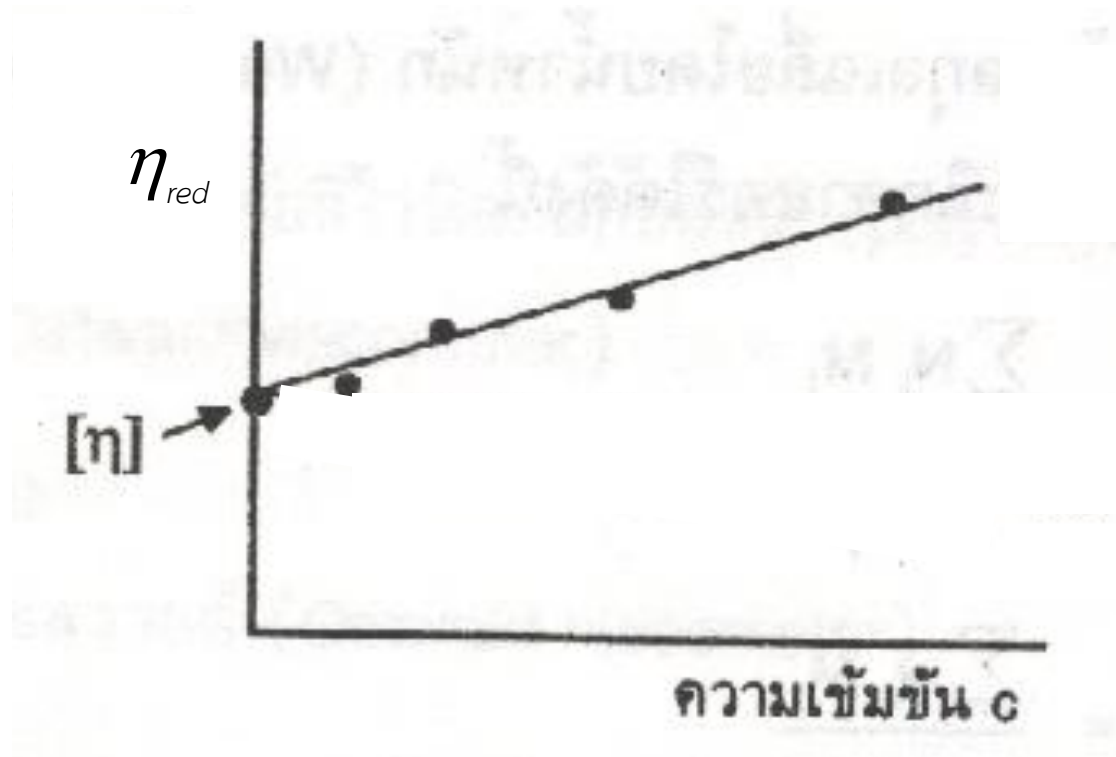
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$$

เมื่อ C = ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยกรัมของตัวถูกละลายต่อ 100 cm³ ของสารละลาย (g/100cm³ หรือ g/dl)

- เขียนกราฟระหว่างค่าความหนืดลดทอน (η_{red}) กับค่าความเข้มข้น (c) ตามความสมการของฮักกินส์ (Huggins) แล้วต่อเส้นกราฟไปที่ความเข้มข้นเท่ากับศูนย์ จะได้ค่าความหนืดภายใน (Intrinsic viscosity, $[\eta]$)

สมการของฮักกินส์ (Huggin's equation):

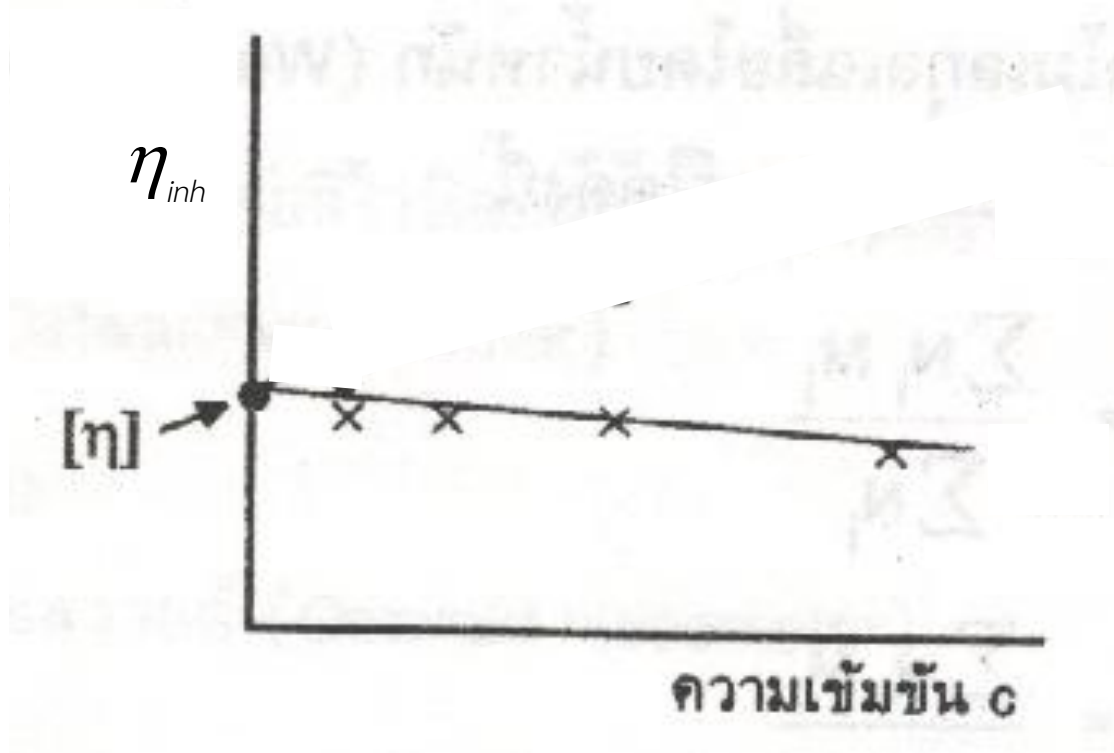
$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + k'[\eta]^2 C$$



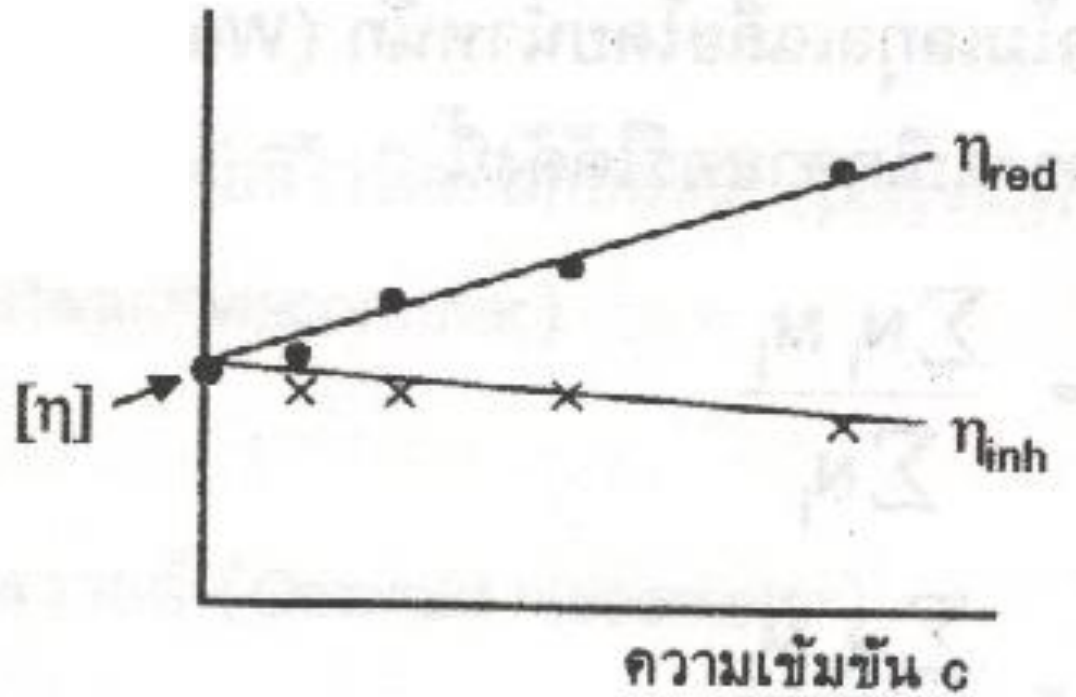
- Intrinsic viscosity, $[\eta]$ สามารถหาได้อีกวิธีหนึ่งจากกราฟความสัมพันธ์ตามสมการของเครเมอร์ (Kraemer) ซึ่งพล็อตระหว่างค่าความหนืดแท้ (Inherent viscosity, η_{inh}) กับค่าความเข้มข้น C

สมการของเครเมอร์ (Kraemer's equation):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] + k''[\eta]^2 C$$



η_{red} or η_{inh}



- ค่าความหนืดภายใน $[\eta]$ มีความสัมพันธ์กับมวลโมเลกุลของสารพอลิเมอร์ ดังสมการของมาร์ค-โฮวินค์ (Mark-Houwink):

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a$$

- เมื่อ
- K = ค่าคงที่สำหรับพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่กำหนด
 - a = ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของพอลิเมอร์ ซึ่งจะมีค่าเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 0.5 ซึ่งถือว่ารูปร่างของพอลิเมอร์มีลักษณะขดเป็นก้อนรูปทรงกลม จนถึง a มีค่ามากที่สุดเป็น 1.0 โดยถือว่ารูปร่างของพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นแท่ง
 - \bar{M}_v = มวลโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด

- ค่าค่าคงที่ของ Mark-Houwink (ค่า K และ a) ของพอลิเมอร์บางชนิด

พอลิเมอร์	ตัวทำละลาย	อุณหภูมิ °C	ค่า K × 10 ⁴ (dl·g ⁻¹)	ค่า a
พอลิสไตรีน	เบนซีน	20	1.23	0.72
พอลิไอโซบิวทิลีน	โทลูอีน	25	8.70	0.56
	ไซโคลเฮกเซน	30	2.88	0.69
พอลิเมทิลเมทาคริเลต	อะซีโตน	25	0.75	0.70
	คลอโรฟอร์ม	25	0.48	0.80
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์	อะซีโตน	30	1.02	0.72
	เมทานอล	30	3.14	0.60
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์	น้ำ	25	3.00	0.50
พอลิอะคริโลไนไตรล์	ไดเมทิลฟอร์มาไมด์	25	2.33	0.75

การวัดสมบัติคอลลิเกทีฟ (Colligative properties measurement)

- Absolute method

1. การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (Boiling point elevation)
2. การลดลงของจุดเยือกแข็ง (Freezing point depression)
3. ความดันออสโมติก (Osmotic pressure)

หา \bar{M}_n ของพอลิเมอร์

1. การเพิ่มขึ้นของจุดเดือด (Boiling point elevation)

- เทคนิค Ebulliometry
- วัดจุดเดือดสารละลายเทียบกับจุดเดือดตัวทำละลายบริสุทธิ์ที่ความดันเดียวกัน
- สมการ

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \left(\frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \cdot \frac{1}{M_n} \right) + Ac$$

เมื่อ $\Delta T_b = T_{b(\text{solution})} - T_{b(\text{solvent})}$
 $c =$ ความเข้มข้นของสารละลาย
 $R =$ Gas constant
 $T =$ Absolute temperature (K)
 $\rho =$ ความหนาแน่นของตัวทำละลาย
 $\Delta H_v =$ ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของตัวทำละลาย
 $A =$ ค่าคงที่

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \left(\frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \cdot \frac{1}{M_n} \right) + Ac$$

- เขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง $\Delta T_b/c$ กับ c

- ต่อเส้นกราฟไปยัง $c = 0$

- คำนวณหาค่า \bar{M}_n จากจุดตัดแกน

$$\left(\frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \cdot \frac{1}{M_n} \right)$$

- Thermistor วัดความแตกต่างของอุณหภูมิได้ถึง $0.0001 \text{ } ^\circ\text{C}$

- บันทึก ΔT_b ในรูปผลต่างของค่าความต้านทาน

(different of resistance, ΔR)

- ΔT_b เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ ΔR

- เขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง $\Delta R/c$ กับ c



<http://www.psscscientific.com>

ข้อจำกัด

- พอลิเมอร์ที่มี \bar{M}_n สูงๆ จะเกิดฟองเมื่อเตรียมเป็นสารละลาย
- วิธีนี้ใช้หา \bar{M}_n ไม่เกิน 20,000 g/mol

2. การลดลงของจุดเยือกแข็ง (Freezing point depression)

- เทคนิค Cryoscopy
- วัดจุดเยือกแข็งที่ลดลงของสารละลายที่ทราบความเข้มข้นเทียบกับจุดเยือกแข็งของตัวทำละลายบริสุทธิ์ที่มีความดันเดียวกัน

- สมการ

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\Delta T_f}{c} = \left(- \frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \cdot \frac{1}{M_n} \right) + A_c$$

เมื่อ $\Delta T_f = T_{f \text{ solution}} - T_{f \text{ solvent}}$

c = ความเข้มข้นของสารละลาย

R = Gas constant

T = Absolute temperature (K)

ρ = ความหนาแน่นของตัวทำละลาย

ΔH_f = ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของตัวทำละลาย

A = ค่าคงที่

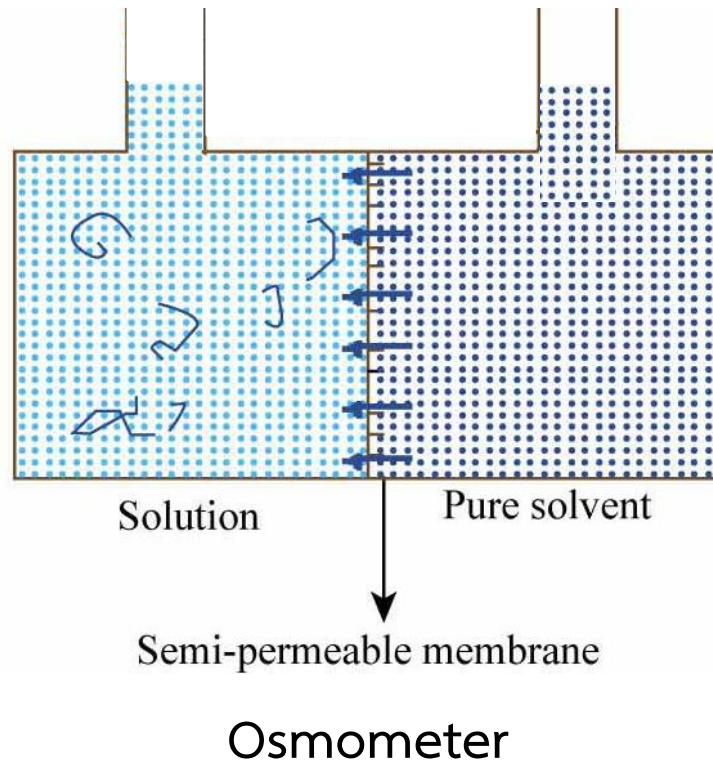
- Thermistor วัดความแตกต่างของอุณหภูมิ
- บันทึก ΔT_b ในรูปผลต่างของค่าความต้านทาน (different of resistance, ΔR)
- ΔT_b เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ ΔR
- เขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง $\Delta R/c$ กับ c
- ต่อเส้นกราฟไปยัง $c = 0$
- คำนวณหาค่า \bar{M}_n จากจุดตัดแกน

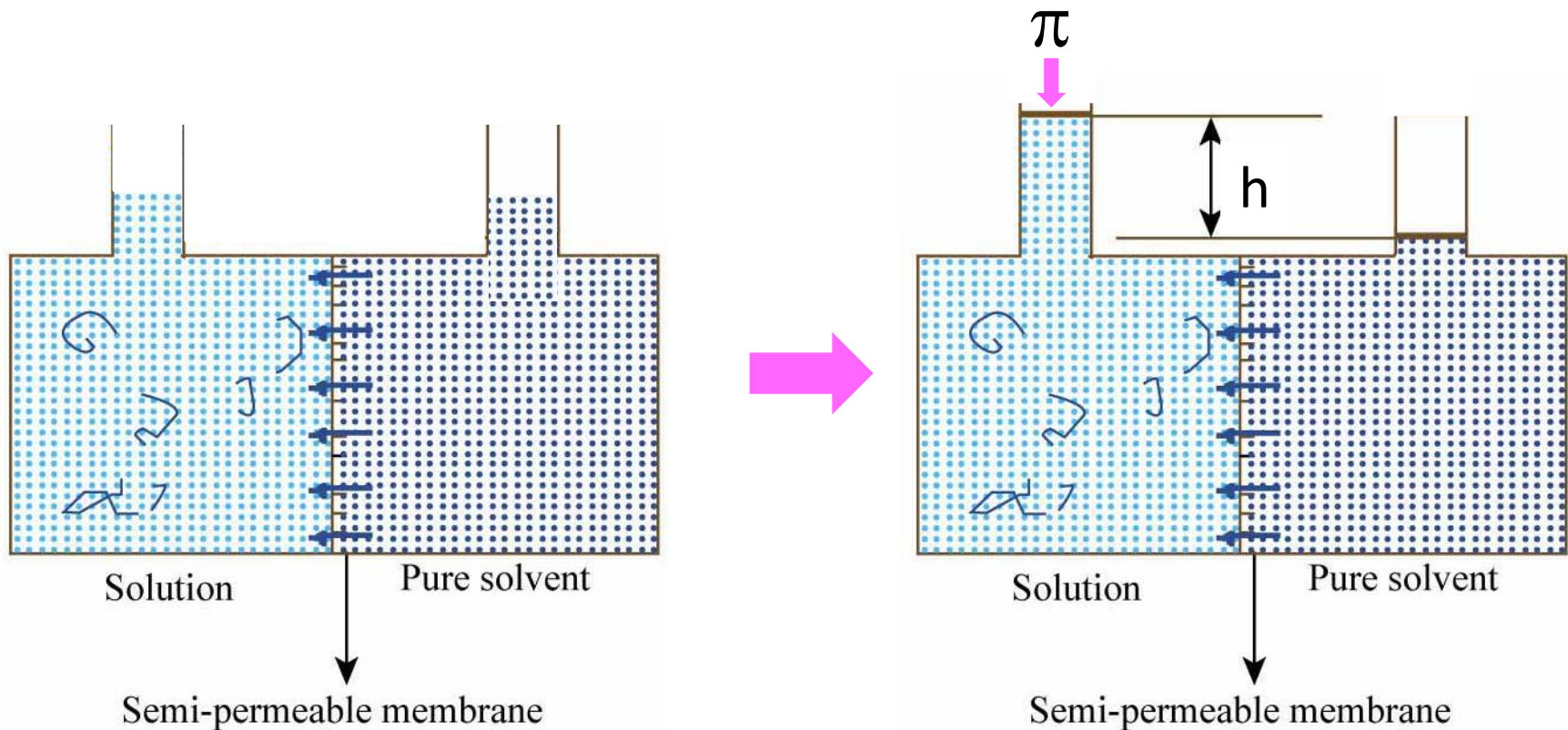
$$\left(-\frac{RT^2}{\rho\Delta H_f} \cdot \frac{1}{\bar{M}_n} \right)$$

- วิธีนี้ใช้หา \bar{M}_n ไม่เกิน 20,000 g/mol

3. การวัดความดันออสโมติก (Osmotic pressure measurement)

- หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยได้แม่นยำ
- นิยมใช้มากกว่าการวัดสมบัติคอลลิเกทีฟอื่นๆ





- ที่เริ่มต้น ระดับของเหลวทั้งสองช่องเท่ากัน
- ศักย์เคมี (chemical potential, μ) ของสารละลายจะมีค่าน้อยกว่าศักย์เคมีของตัวทำละลาย ($\mu_{s_{\text{ชาย}}} < \mu_{s_{\text{ขวา}}}$)
- ตัวทำละลายซึมผ่าน semi-permeable membrane
- ระดับของสารละลายในช่องสารละลายสูงขึ้น จนเข้าสู่สมดุล
- ใส่ความดันเพิ่มเข้าไปที่ช่องซ้าย เพื่อให้ระดับของสารละลายทั้งสองข้างสูงเท่ากัน

- ความดันที่ใส่เข้าไป เรียกว่า ความดันออสโมติก (osmotic pressure, π)

$$\pi = \rho gh$$

เมื่อ h คือ ความสูงของสารละลายพอลิเมอร์ หน่วย cm

ρ คือ ความหนาแน่นสารละลายพอลิเมอร์ หน่วย g/cm^3

($\rho_{\text{solution}} = \rho_{\text{solvent}}$ เมื่อใช้สารละลายพอลิเมอร์ที่เจือจางมาก)

g คือ แรงโน้มถ่วงของโลก

- \bar{M}_n หาได้จากความสัมพันธ์

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + Bc + Cc^2$$

c คือ ความเข้มข้นของสารละลาย หน่วยน้ำหนักต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

T คือ อุณหภูมิในหน่วย K

B คือ สัมประสิทธิ์ไวเรียลที่ 2 (second virial coefficient)

C คือ สัมประสิทธิ์ไวเรียลที่ 3 (third virial coefficient)

- จากสมการ

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + Bc + Cc^2$$

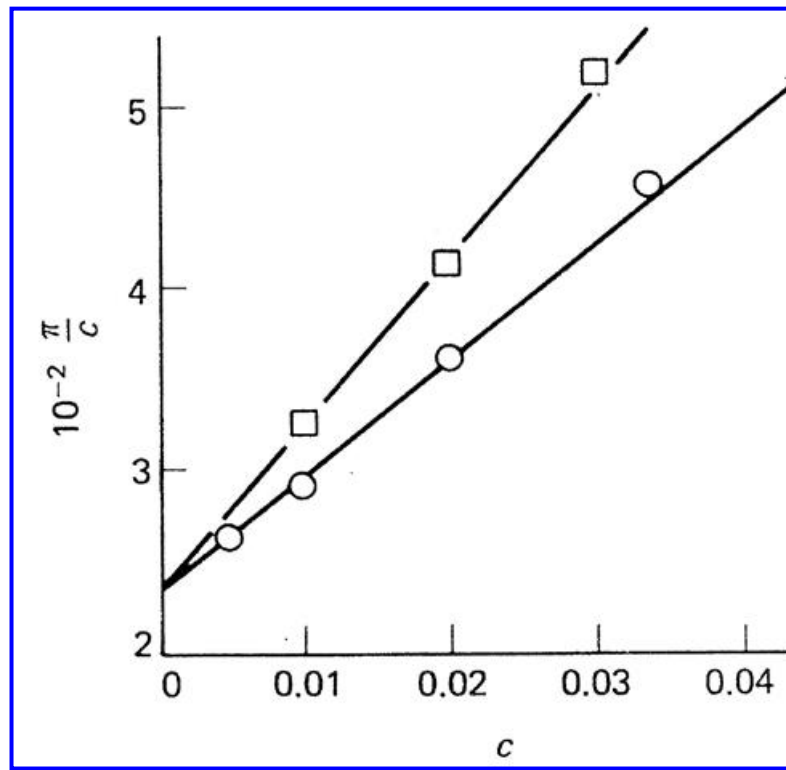
- ถ้า $c \leq 1\% \text{ W/V}$ ดังนั้น $Cc^2 \ll Bc$ สามารถตัด Cc^2 ทิ้งได้

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + Bc$$

- วัดค่า π ที่ความเข้มข้น (c) ต่างๆ ของสารละลายพอลิเมอร์
- เขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง π/c กับ c
- คำนวณหา \bar{M}_n จาก

$$\text{จุดตัดแกน } Y = \frac{RT}{\bar{M}_n}$$

- ใช้หา \bar{M}_n ของพอลิเมอร์ในช่วง 3×10^4 ถึง $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$



กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง π/c กับ c ของพอลิไอโซบิวทิลีนในคลอโรเบนซีน

ข้อจำกัด

- ประสิทธิภาพของระบบตรวจวัดความดัน
- ประสิทธิภาพของ membrane
- การเลือกชนิดตัวทำละลาย

เทคนิคอัลตราเซนทริฟิวเกชัน (Ultracentrifugation technique)

- เทคนิคซับซ้อน ไม่เป็นที่นิยม
- ความเร็วของการตกตะกอน (sedimentation) ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์
- สารละลายพอลิเมอร์ถูกบรรจุใน cell แล้วปั่นเหวี่ยง
- อัตราเร็วในการหมุน ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ซึ่งอาจสูงถึง 70,000 rpm
- พอลิเมอร์ตกตะกอนและแยกเป็นชั้นๆ แต่ละชั้นประกอบด้วยพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน
- หาได้ทั้ง \bar{M}_n และ \bar{M}_w

เทคนิคการวัดการกระเจิงของแสง (Light scattering measurement)

- หา \bar{M}_w ของพอลิเมอร์
- ลำแสงจากแหล่งกำเนิดแสงตกกระทบสารละลายของพอลิเมอร์
- รูปร่าง **ขนาดของพอลิเมอร์** และความแตกต่างของดัชนีหักเหระหว่างสารละลายพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย มีผลต่อมุมและความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมา
- ใช้หลักการการกระเจิงแสงของ Rayleigh (Rayleigh light scattering)
- ศึกษาการกระจายแสงของโมเลกุลที่มีความเข้มข้นต่ำๆ

Rayleigh scattering:

- named after the British physicist Lord Rayleigh
- elastic scattering of light or other electromagnetic radiation (photon).
- elastic scattering - photon energies of the scattered photons is not changed.
- particles much smaller than the wavelength of the light, which may be individual atoms or molecules.
- occur when light travels through transparent solids and liquids, but is most prominently seen in gases.

Rayleigh scattering:

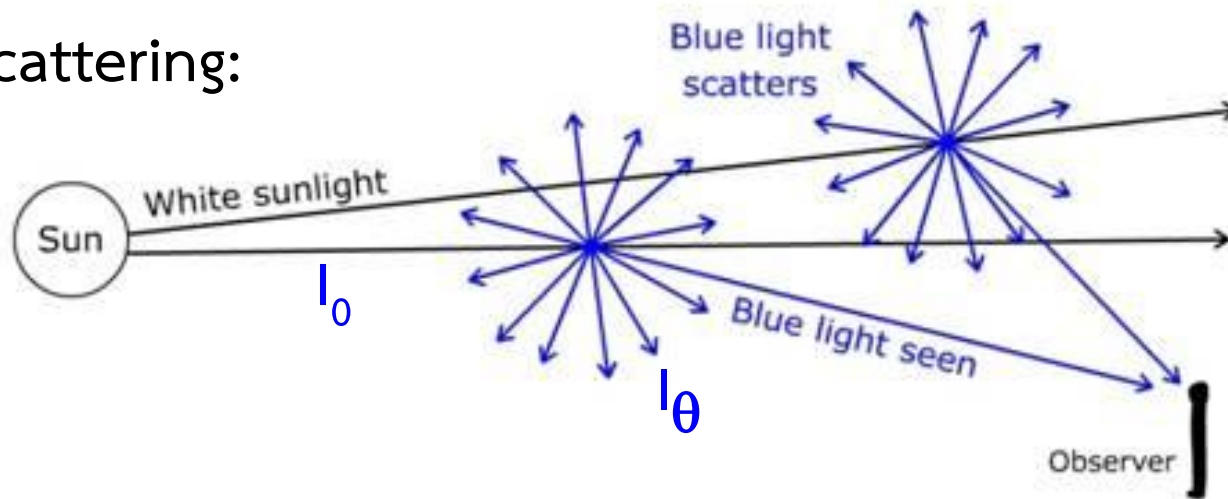


Diagram illustrating the effects of Rayleigh scattering on the sky's colour

$$I_\theta = I_0 \frac{8\pi^4 N\alpha^2}{\lambda^4 r^2} (1 + \cos^2 \theta)$$

$$R_\theta = \frac{I_\theta r^2}{I_0}$$

I_0 คือ ความเข้มของแสงตกกระทบ

λ คือ ความยาวคลื่นที่ตกกระทบโมเลกุลของตัวอย่าง

I_θ คือ ความเข้มของแสงเมื่อวัดที่มุม θ กับแสงตกกระทบ ($I_\theta \propto (1/\lambda^4)$)

N คือ จำนวนโมเลกุลของตัวอย่าง

α คือ polarizability

r คือ ระยะจากโมเลกุลของตัวอย่าง(ถึงผู้สังเกต)

R_θ คือ อัตราส่วนเรลีย์ (Rayleigh ratio)

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \left(\frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c \right) \frac{1}{P_\theta}$$

$$\frac{1}{P_\theta} = 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda_0^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

C = the sample concentration.

θ = measurement angle

R_θ = the Rayleigh ratio

\bar{M}_w = weight average molecular weight.

A_2 = the second virial coefficient.

K = constant

P_θ = particle scattering factor or correction factor corresponding to polymer shape.

R_g = radius of gyration.

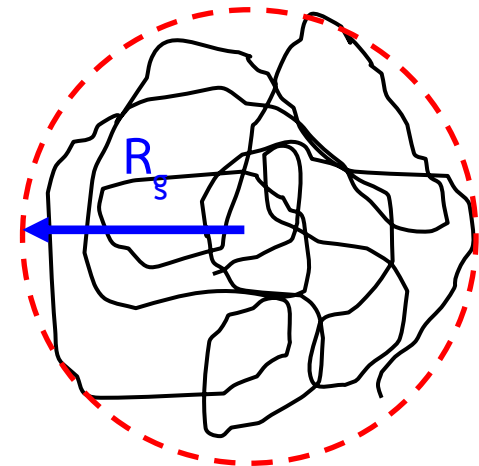
λ_0 = laser wavelength in a vacuum.

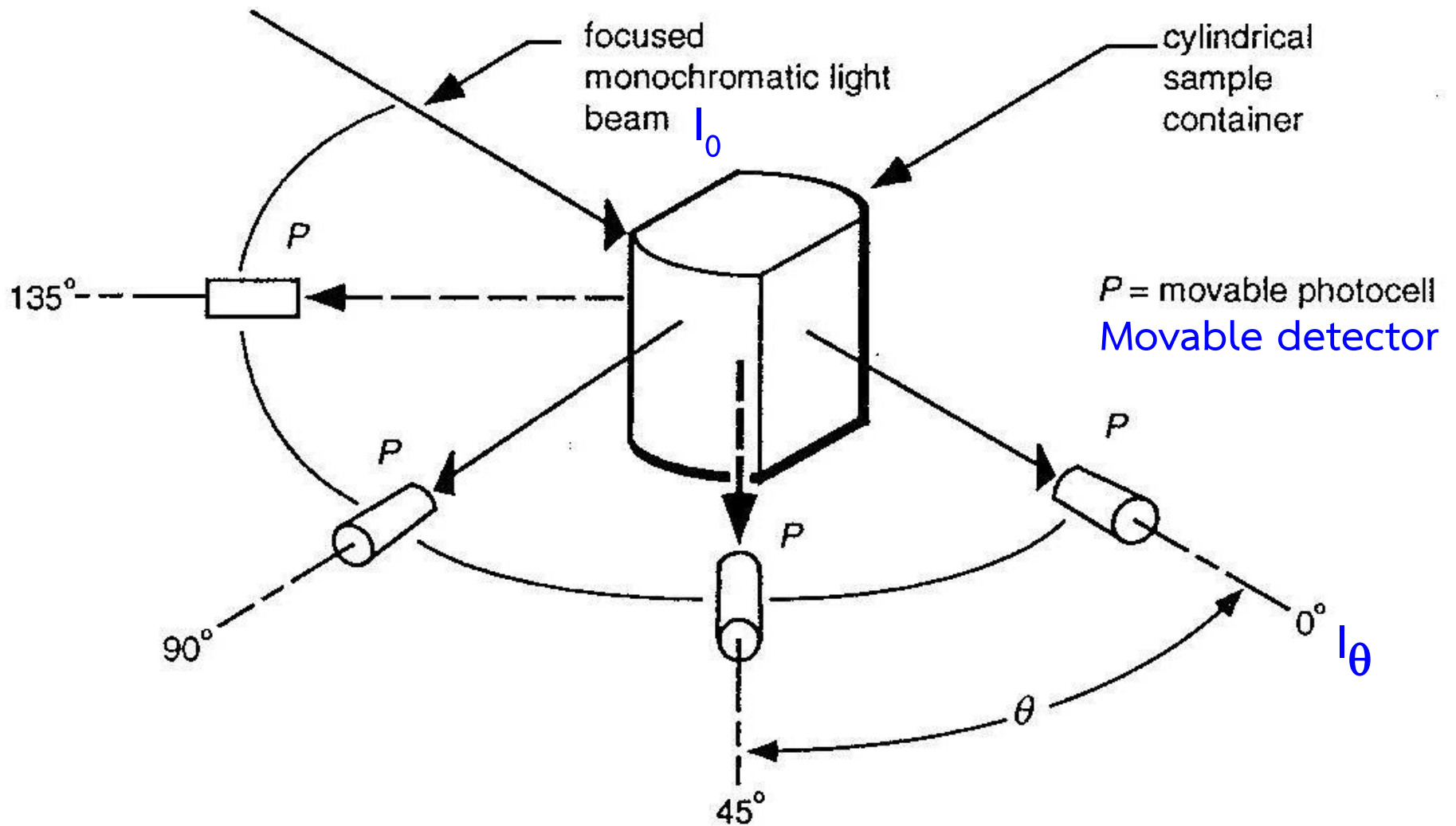
N_A = Avogadro's number = $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

n_0 = refractive index of the solvent.

dn/dc = refractive index increment of the sample.

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(n_0 \frac{dn}{dc} \right)^2$$

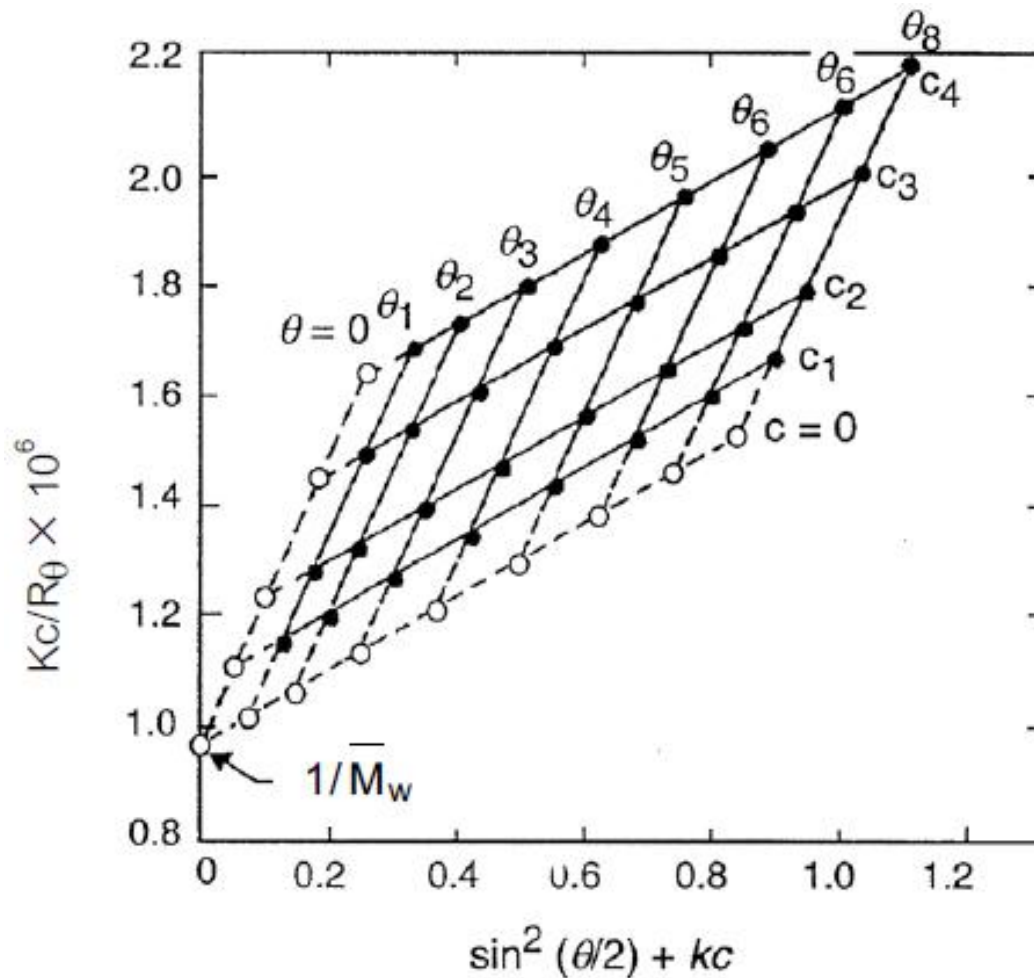




light scattering photometer

การทดลอง:

- วัด R_θ ที่มุม θ ต่างๆ ของสารละลายพอลิเมอร์ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน
- เขียนกราฟระหว่าง Kc/R_θ กับ $\sin^2(\theta/2) + k'c$ (Zimm plot)
- ต่อเส้นกราฟไปยัง $\theta = 0$ และ $c = 0$ จะได้จุดตัดแกน = $1/\bar{M}_w$



- ให้ค่าถูกต้องสำหรับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์อยู่ในช่วง 3×10^4 ถึง 10^7
- มีความยุ่งยากในเรื่องการคำนวณ การเตรียมสารตัวอย่าง และการใช้เครื่องมือ
- เครื่องมือมีราคาแพง และใช้เวลาวิเคราะห์นาน
- นิยมใช้ในงานวิจัยเท่านั้น

เทคนิคเจล เพอร์มีเอชัน โครมาโทกราฟี

(Gel permeation chromatography, GPC)

- เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า Size exclusion chromatography (SEC)
- เป็นเทคนิคหนึ่งของ High performance liquid chromatography (HPLC)

Definition:

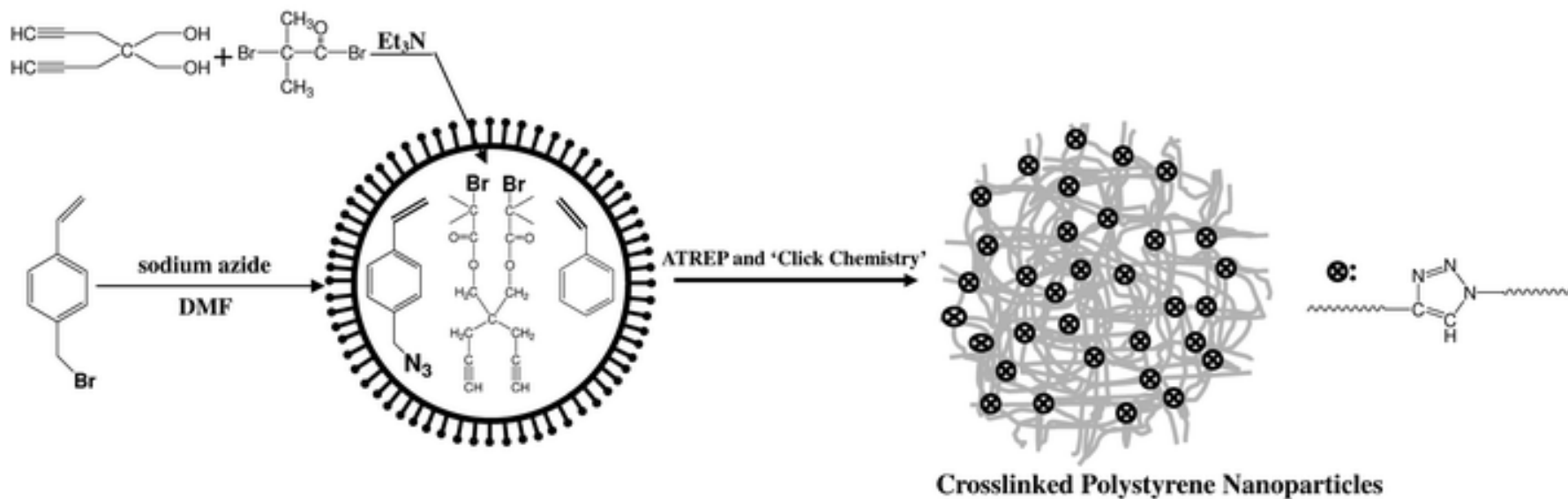
- A chromatographic method in which particles are separated based on their size.
- Organic solvents are used as the mobile phase.
- The stationary phase consists of beads of porous polymeric material.
- There is no chemical reaction among solvent, sample and styragel.

Eluent (mobile phase):

- should be kept dry (anhydrous solvent) and filtered.
- should be a good solvent for the polymer, and should wet the packing surface.
- Common eluents for GPC are tetrahydrofuran (THF), *o*-dichlorobenzene and toluene.

Stationary phase:

- made from beads of porous polymeric material
e.g. styragel – crosslinked polystyrene
- particle size 3 – 10 μm
- pore size 1×10^6 , 1×10^5 , 1×10^3 and 500 Angstrom



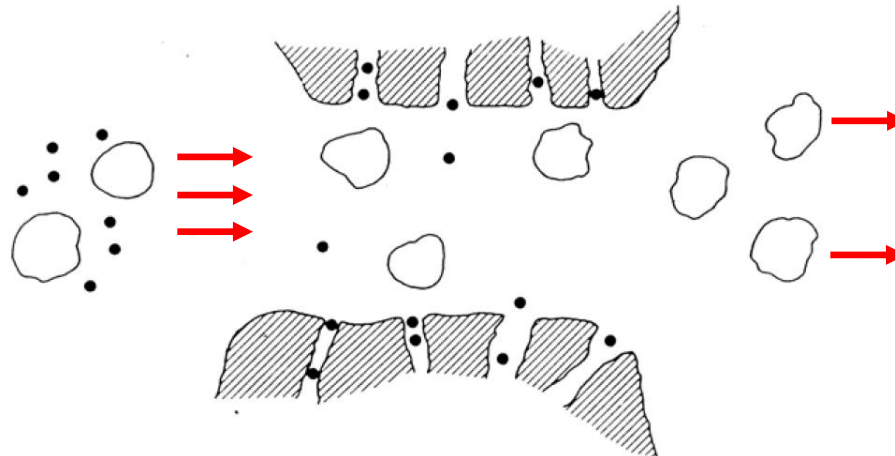
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2011/py/c0py00174k>



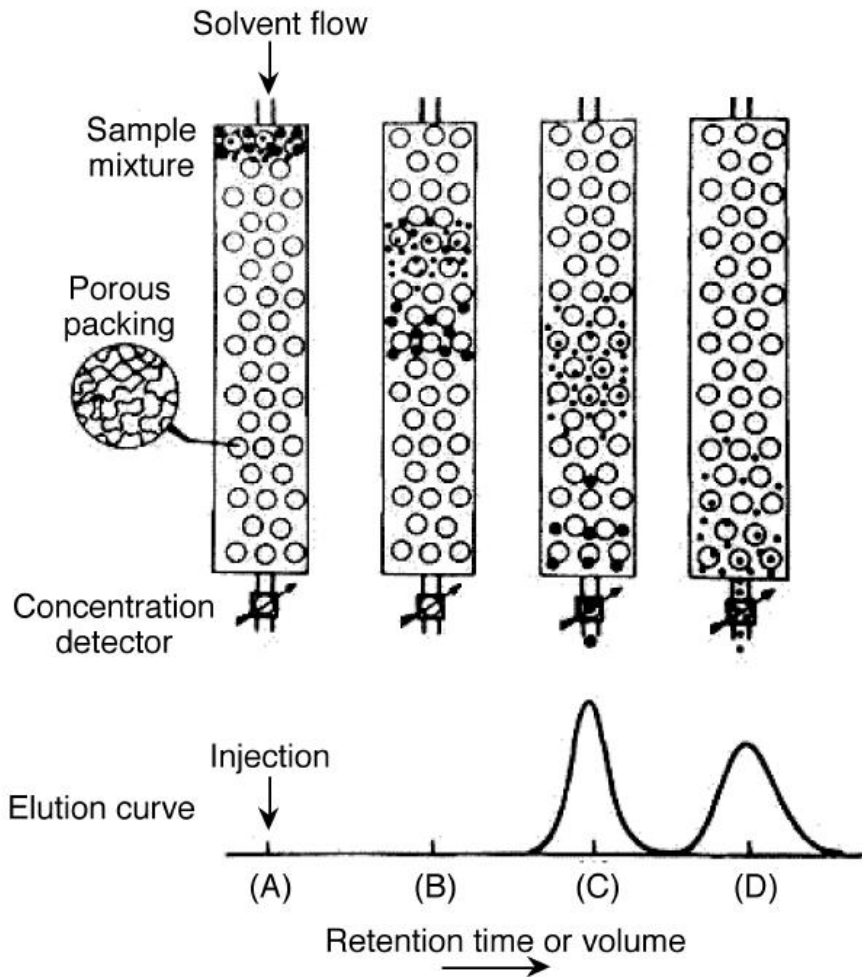
<http://www.phenomenex.com/Products/HPLCDetail/phenogel>

Principle:

- Molecules with Different sizes will elute (filter) through at different rates.
- Column consists of a hollow tube tightly packed with extremely small porous polymer beads (styragel) designed to have pores of different sizes (pore size depends on degree of crosslinked).
- Smaller molecules enter into the pores, larger molecules don't.
- Large molecules begin to elute then smaller molecules are eluted.



Time sequence → (A) sample injected (B) size separation (C) large solutes eluted (D) small solutes eluted

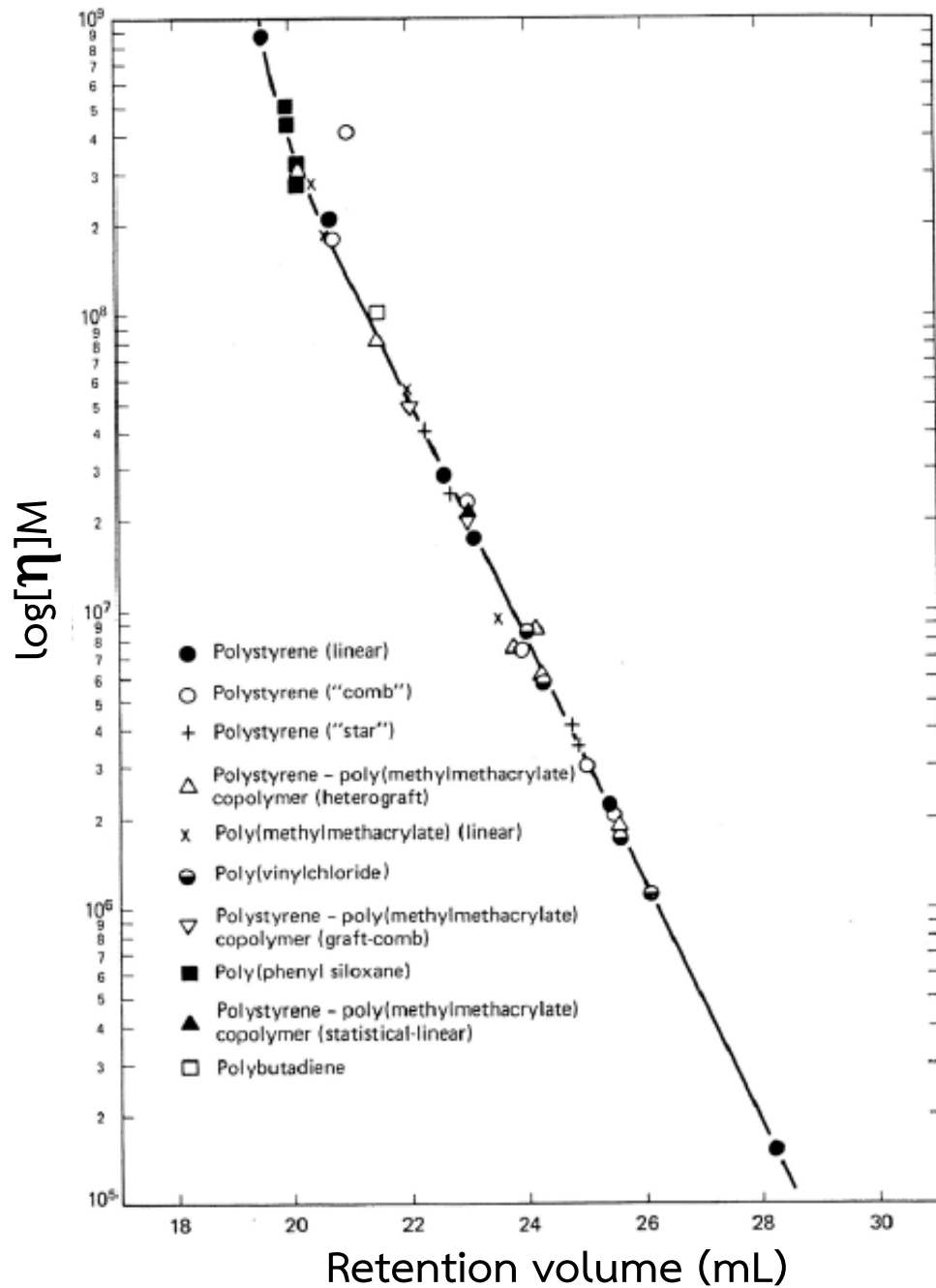


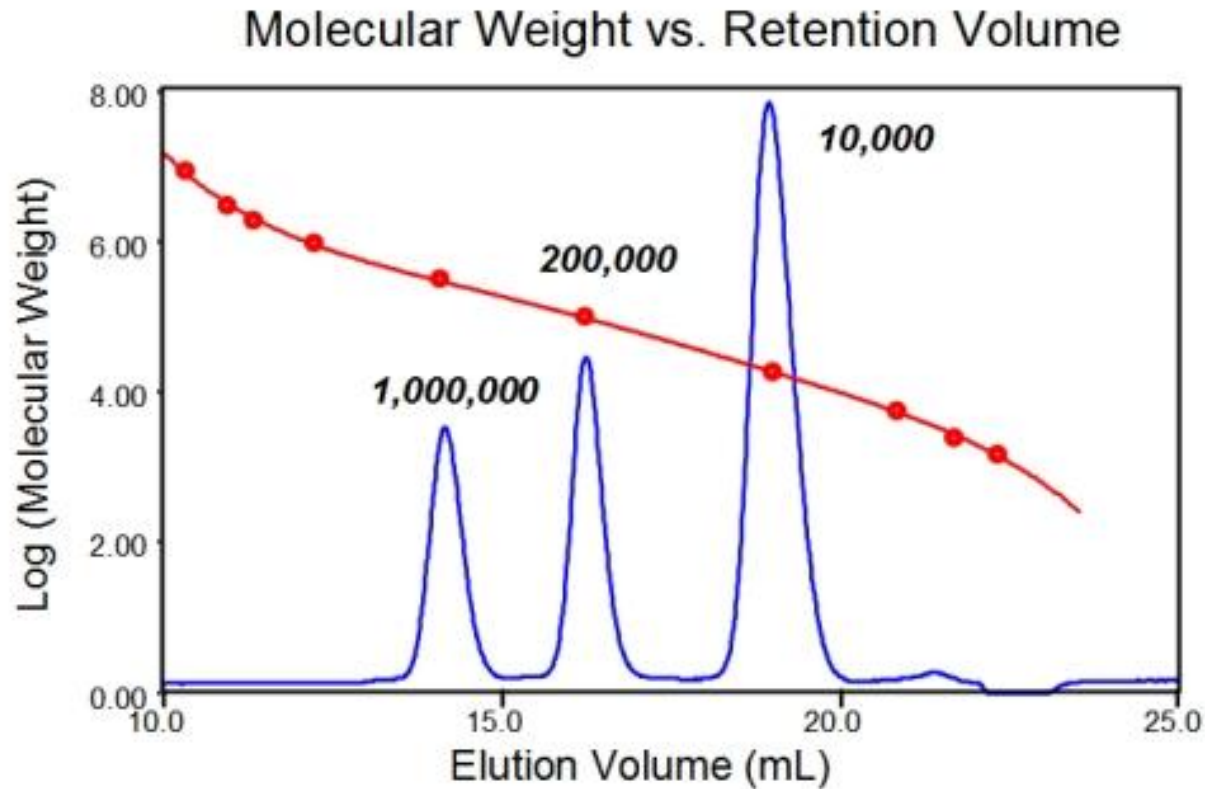
Retention time is the length of time that a particular fraction remains in the column.

Retention volume (V_r) is the volume of mobile phase passed through the column between the injection point and the peak maximum.

- โมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนได้ จึงเคลื่อนที่ออกมาพร้อมกัน
- โมเลกุลที่มีขนาดเล็กผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ดีเท่าๆ กัน จึงใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์นาน แล้วเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์พร้อมกัน
- โมเลกุลของพอลิเมอร์จะใช้เวลาอยู่ในคอลัมน์มากน้อยไม่เท่ากันขึ้นกับขนาดของโมเลกุล
- ปริมาตรของเฟสเคลื่อนที่ที่ใช้ในการขับพอลิเมอร์แต่ละขนาดออกจากคอลัมน์คือ retention volume (V_r) หรือ elution volume (V_e)
- นำหน้าโมเลกุลหาได้โดยการเทียบ V_r กับ Universal calibration curve ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง $\log[\eta]M$ กับ V_r ของพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ มีลักษณะเป็นเส้นตรง

Universal calibration curve



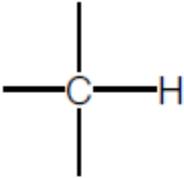
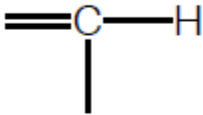
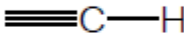
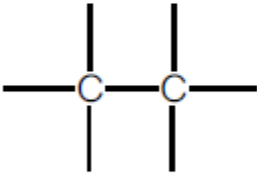
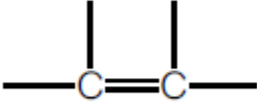




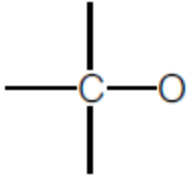
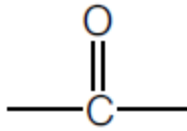
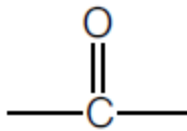
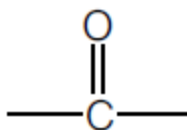
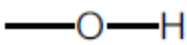
GPC: Automatically calculates, records, and report numerical values for \bar{M}_z , \bar{M}_w , \bar{M}_v , \bar{M}_n , and molecular weight distribution (MWD).

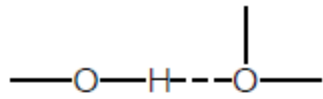
3.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ

1. อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared (IR) spectroscopy)

- ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการสั่นและการหมุนของโมเลกุล
- เกิดจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรดทำให้เกิดการทรานสิชันระหว่างระดับพลังงานในสภาวะการสั่น (vibrational state) แล้วคายพลังงานที่เหลือจากการสั่นออกมา
- ใช้วิเคราะห์ได้ทั้งคุณภาพและปริมาณของโครงสร้างทางเคมี หมู่ฟังก์ชัน และใช้ติดตามปฏิกิริยาเคมี

พันธะ/หมู่ฟังก์ชัน	ชนิดของสารประกอบ	ความถี่ (cm^{-1})	ลักษณะความเข้ม
	อัลเคน	2850-2960	สูง
	อัลคีน และ เอรีน	3010-3100	ปานกลาง
	อัลไคน์	3300	สูง-พีคแหลม
	อัลเคน	600-1500	ต่ำ
	อัลคีน	1620-1680	ต่ำ
	อัลไคน์	2100-2260	สูง-ต่ำ (เปลี่ยนแปลง ได้)
	ไนไตรล์	2200-2300	สูง-ต่ำ (เปลี่ยนแปลง ได้)

พันธะ	ชนิดของสารประกอบ	ความถี่ (cm^{-1})	ลักษณะความเข้ม
	แอลกอฮอล์ อีเทอร์ กรดคาร์บอกซิลิก เอสเทอร์	1000-1300	สูง
	อัลดีไฮด์	1720-1740	สูง
	คีโตน	1705-1725	สูง
	กรดคาร์บอกซิลิกและ เอสเทอร์	1700-1750	สูง
	แอลกอฮอล์ และ ฟีนอล	3590-3650	สูง-ต่ำ (เปลี่ยนแปลง ได้) พืดแหลม

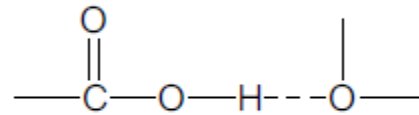


พันธะไฮโดรเจนในอัล-
กอฮอล์ และ ฟีนอล

3200-3400

สูง-ต่ำ (เปลี่ยนแปลง
ได้)

พีคกว้าง

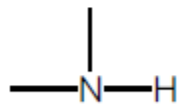


พันธะไฮโดรเจนในกรด
คาร์บอกซิลิก

2500-3000

สูง-ต่ำ (เปลี่ยนแปลง
ได้)

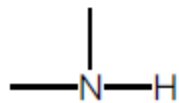
พีคกว้าง



เอมีนปฐมภูมิ

3300-3500

ปานกลาง (มี 2 พีค)

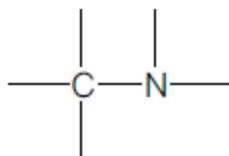


เอมีนทุติยภูมิ

3300-3500

ปานกลาง (มี 1 พีค)

พันธะ



ชนิดของสารประกอบ

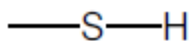
ความถี่ (cm^{-1})

ลักษณะความเข้ม

เอมีน

1000-1300

สูง-ต่ำ (เปลี่ยนแปลง
ได้)

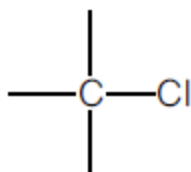


ไทโออัลกอฮอล์ หรือ

2550

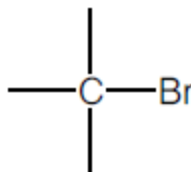
ต่ำ

เมอแคปแทน



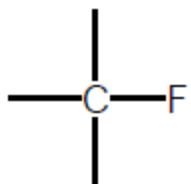
อัลคิล คลอไรด์

600-700



อัลคิล โบรไมด์

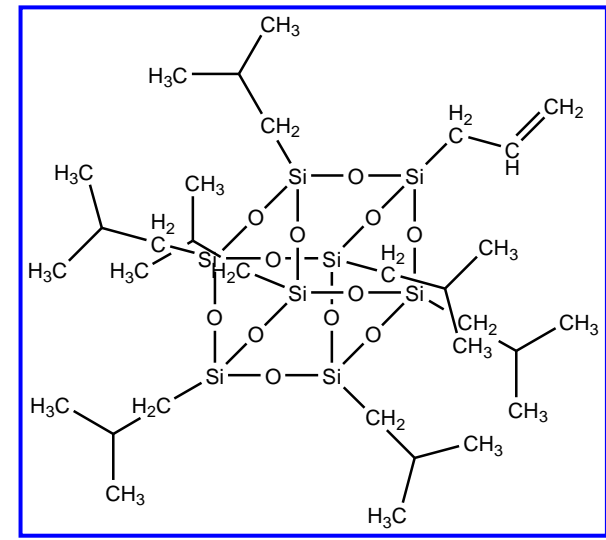
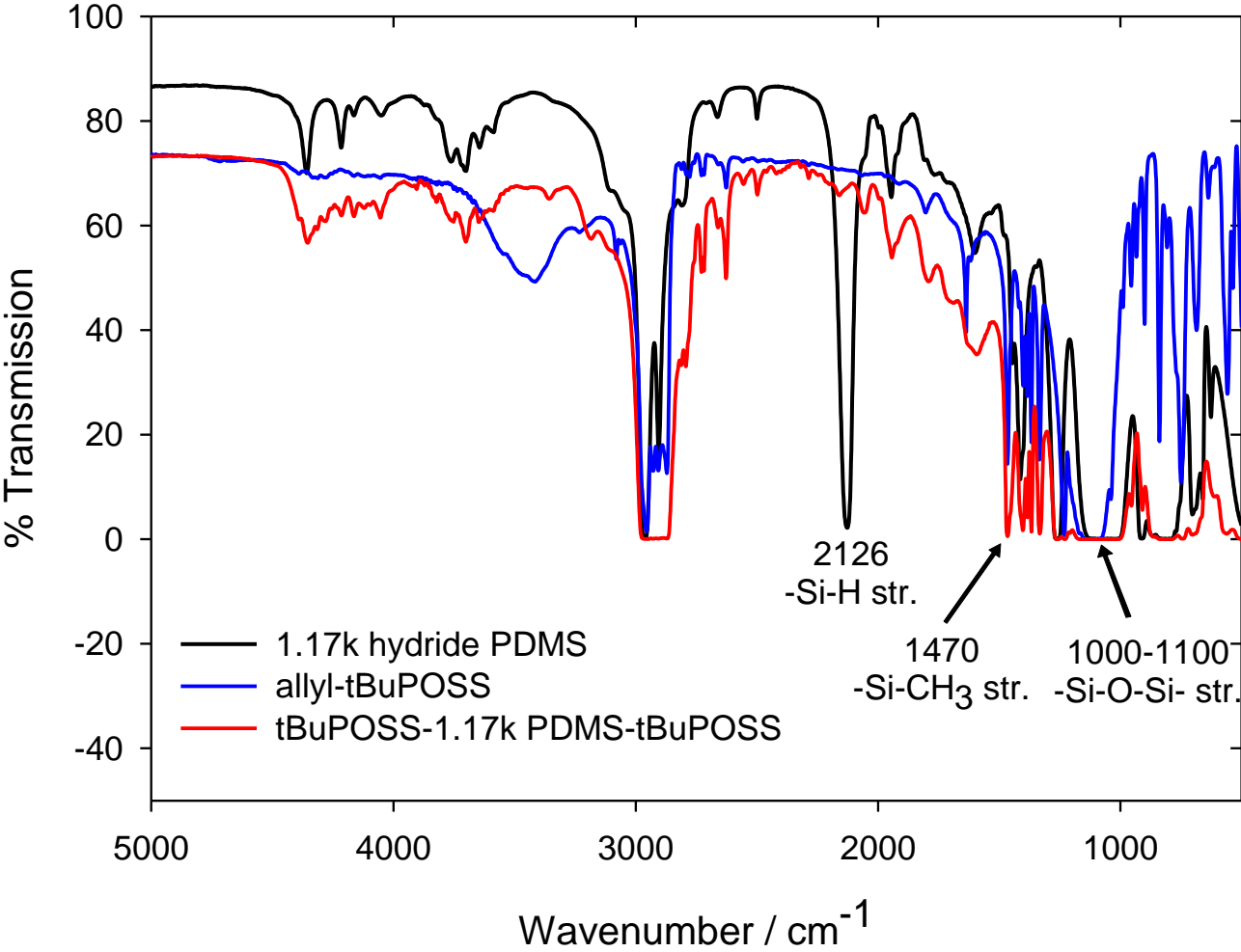
600-700



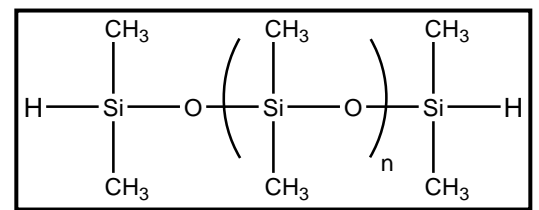
อัลคิล ฟลูออไรด์

1000-1100

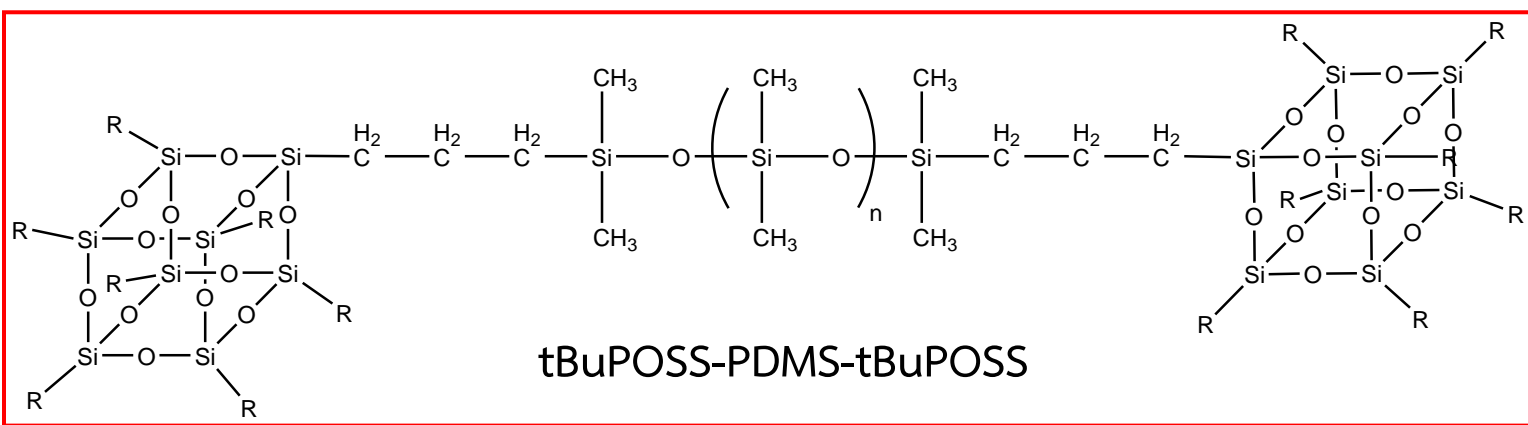
สูง



Allyl-tBuPOSS



Hydride-PDMS

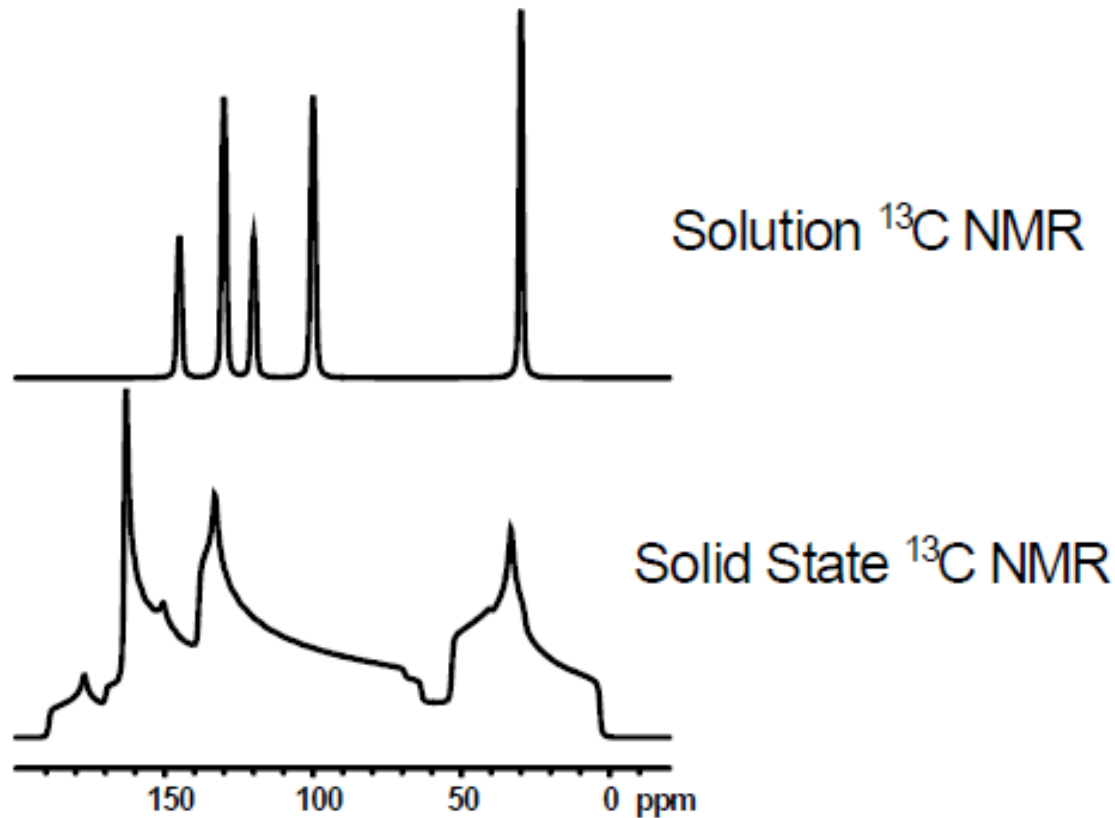


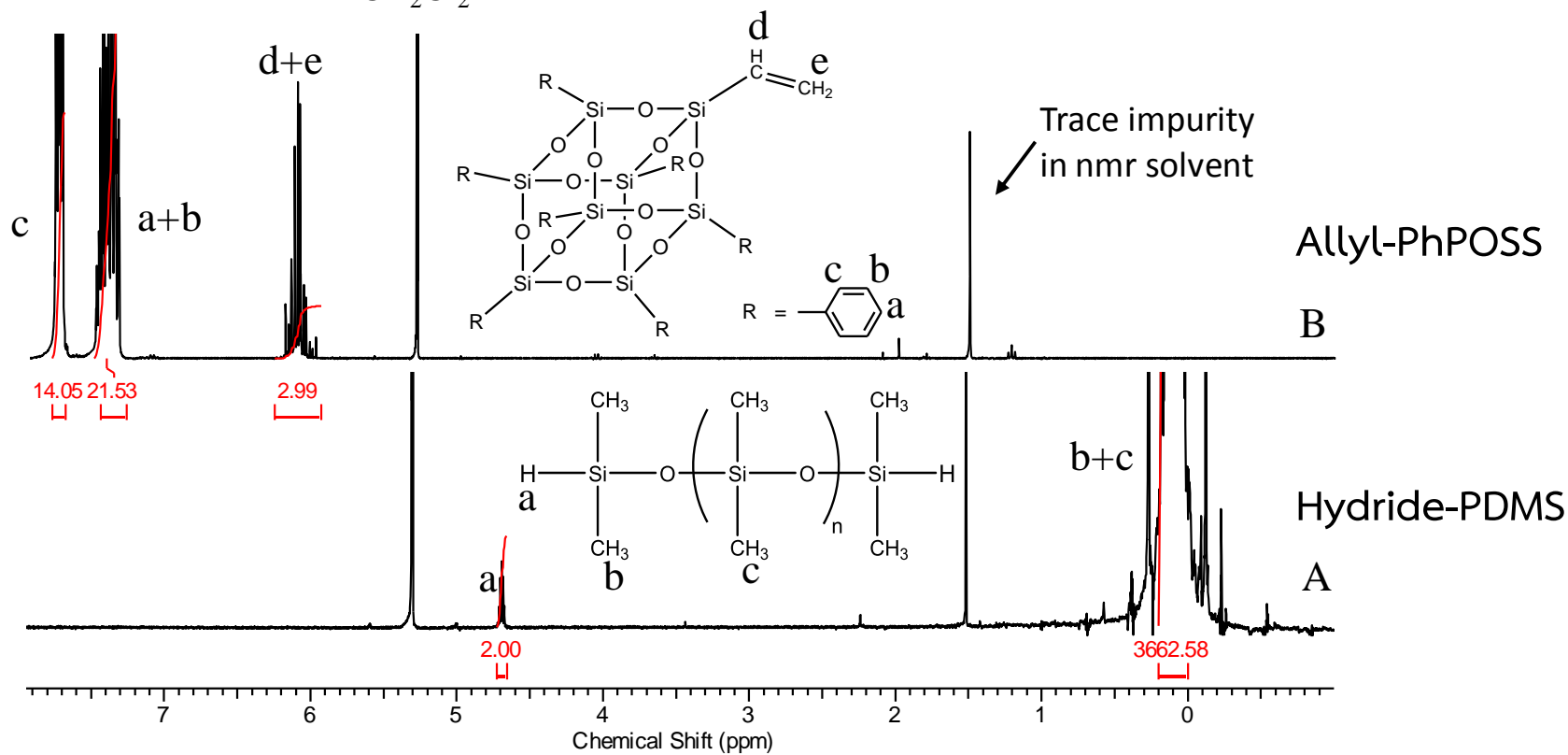
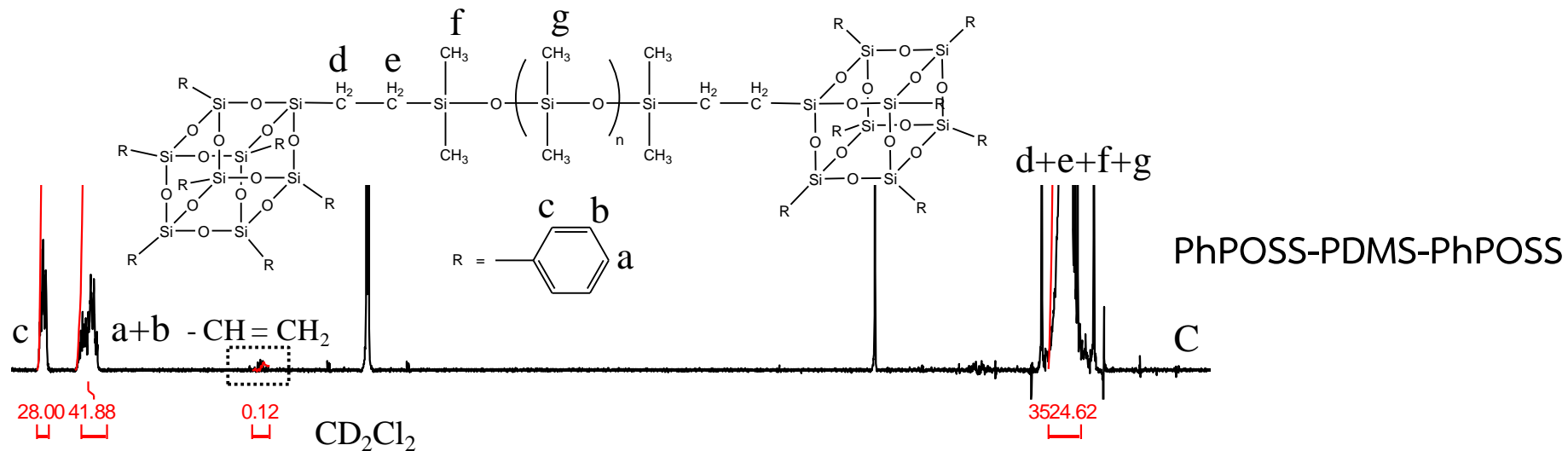
tBuPOSS-PDMS-tBuPOSS

2. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy)

- เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์มอนอเมอร์และพอลิเมอร์ได้ทั้งทางคุณภาพและปริมาณ
- ให้ข้อมูลอื่นๆ ของพอลิเมอร์อีกหลายอย่าง เช่น คอนฟิกูเรชัน (configuration) ความยืดหยุ่นของสายโซ่โมเลกุล ความเป็นผลึก การเกี่ยวพันของโมเลกุล (chain entanglement) การเชื่อมโยงโมเลกุล (crosslinked chain)
- การตรวจสอบลักษณะพอลิเมอร์ นิยมใช้ ^{13}C และ ^1H NMR
- ^1H NMR ใช้กันมากในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของมอนอเมอร์ แต่ไม่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของพอลิเมอร์ เนื่องจากมี resolution ต่ำ

- เนื่องจากพอลิเมอร์มีปัญหาจากการละลายในตัวทำละลายได้ยาก ปัจจุบันจึงมีการพัฒนา ^1H และ ^{13}C NMR ให้สามารถวิเคราะห์พอลิเมอร์ได้โดยไม่ต้องเตรียมเป็นสารละลาย
- สามารถวิเคราะห์พอลิเมอร์ได้ในลักษณะที่เป็นของแข็ง (solid state NMR)





3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

1. การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์ (Thermal transition of polymer)

- เมื่อพอลิเมอร์กึ่งผลึกได้รับความร้อน จะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังนี้
 - ส่วนอสัณฐานจะเกิดการเปลี่ยนแปลงที่สังเกตได้ เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของส่วนเล็กๆ ในโมเลกุลที่อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g)
 - อาจมีการเกิดเป็นผลึกชั่วคราวที่อุณหภูมิการเกิดผลึก (crystallisation temperature, T_c)
 - ส่วนที่เป็นผลึกเกิดการหลอมที่อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (T_m)

- พอลิเมอร์เปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวที่ T_m เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของทางอุณหพลศาสตร์

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

เมื่อ ΔH_m คือ เอนทาลปีของการหลอมเหลว (enthalpy of melting)

ΔS_m คือ เอนโทรปีของการหลอมเหลว (entropy of melting)

เอนทาลปีหรือความร้อนของการหลอมเหลวแปรผันโดยตรงกับเปอร์เซ็นต์ผลึก (percent of crystallinity) ซึ่งหาได้จากสมการ

$$\% \text{ crystallinity} = \frac{\Delta H_m \times 100}{\Delta H_m^*}$$

ΔH_m คือ เอนทาลปีของการหลอมเหลวของสารตัวอย่าง (ได้จากการทดลอง)

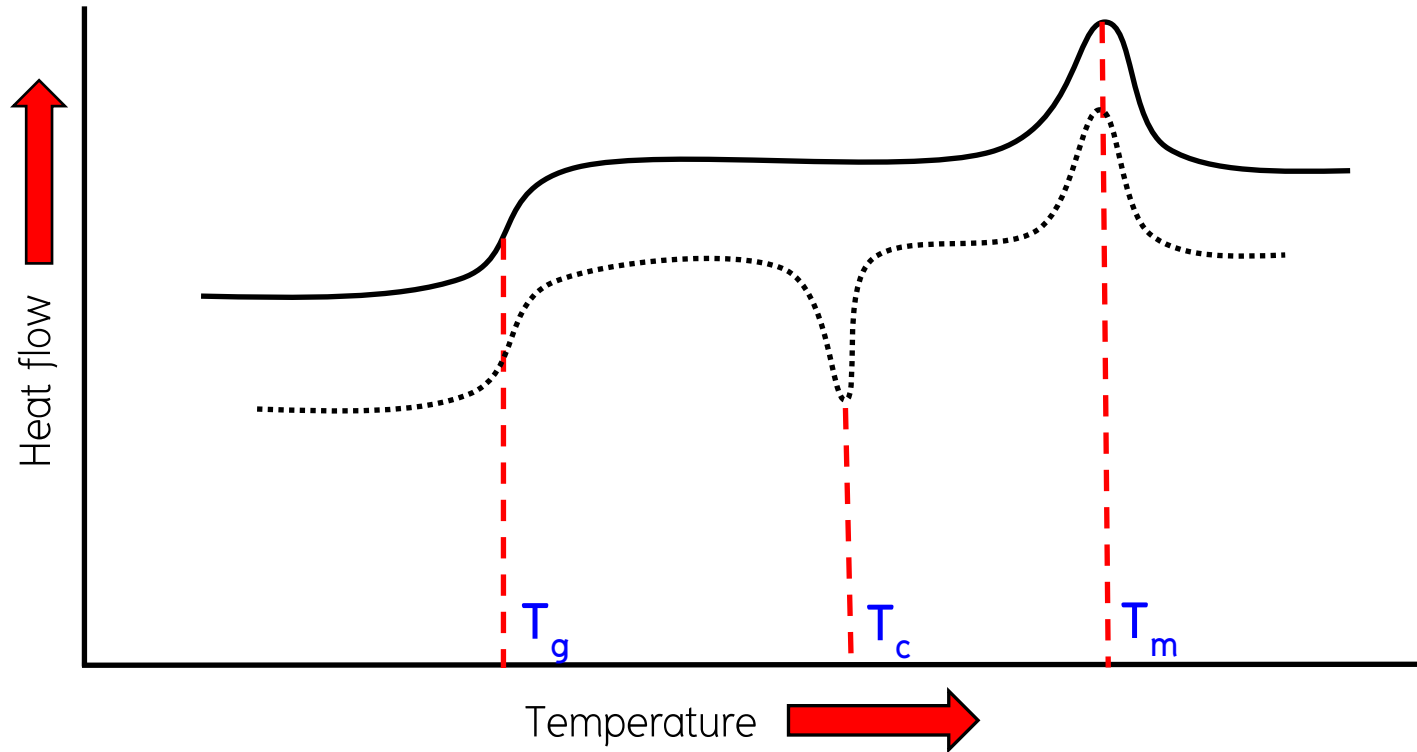
ΔH_m^* คือ เอนทาลปีของการหลอมเหลวของพอลิเมอร์มาตรฐานที่มีเปอร์เซ็นต์ผลึก 100 % ซึ่งหาค่าได้จากคู่มือพอลิเมอร์ (polymer handbook)

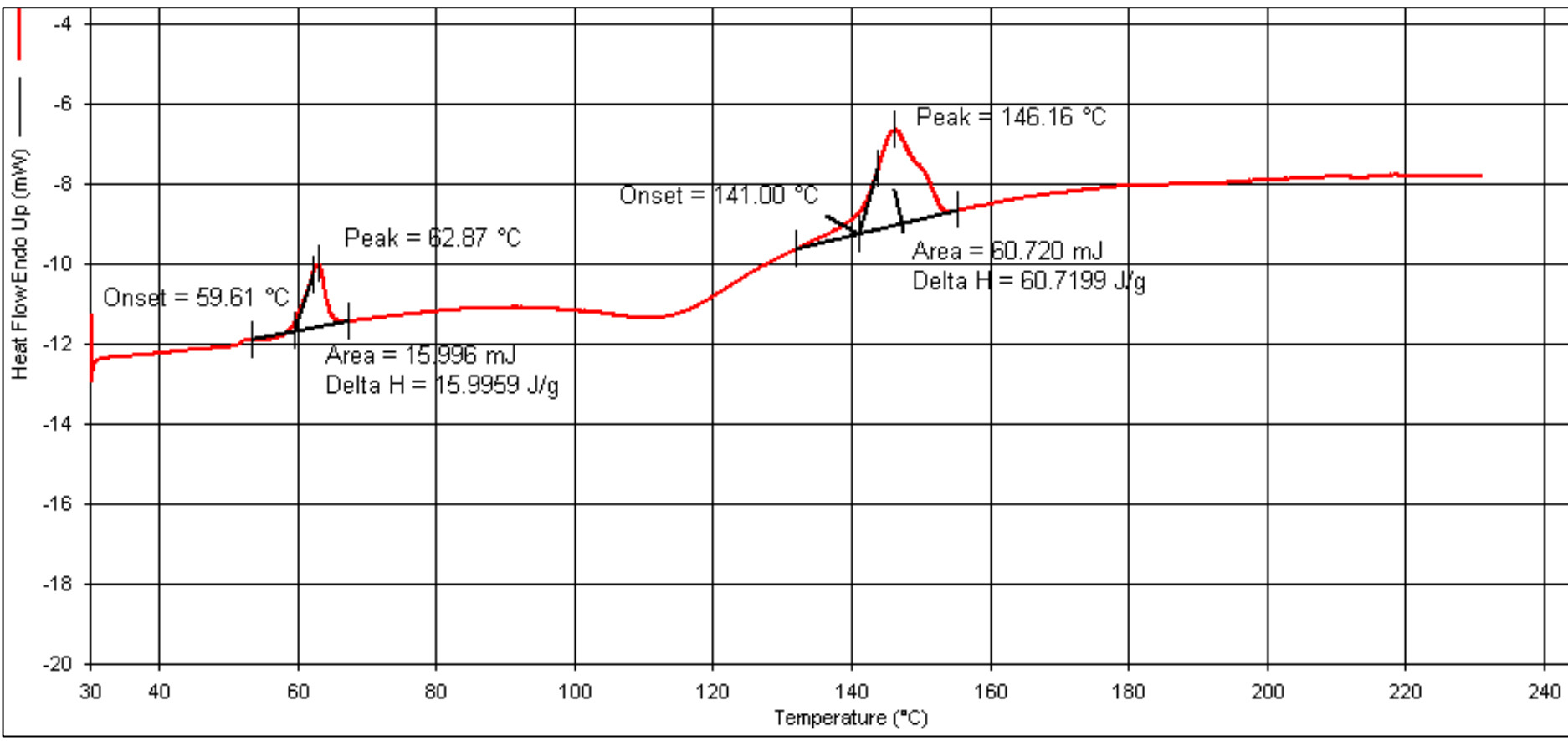
- ที่ T_C พอลิเมอร์สามารถเกิดเป็นผลึกได้ 2 แบบ
 1. ทำให้พอลิเมอร์เหลวเย็นตัวลง โมเลกุลเกิดการเคลื่อนที่เข้าใกล้กัน จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ แล้วเกิดผลึก
 2. เพิ่มอุณหภูมิให้กับพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็ง เมื่อโมเลกุลได้รับอุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น มีพลังงานในการเคลื่อนที่เพิ่มมากขึ้น เกิดการเคลื่อนที่เข้าใกล้กันแล้วจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบเกิดเป็นผลึก
- ความสามารถในการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ขึ้นกับความสม่ำเสมอในโครงสร้างของพอลิเมอร์ และ ความเร็วในการลดและเพิ่มอุณหภูมิ

2. ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งคาลอริเมตรี (Differential scanning calorimetry)

- ใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์จากการวัดความร้อนหรือพลังงานที่เกิดจากการทรานสิชัน (เปลี่ยนสถานะ) ของพอลิเมอร์
- Differential scanning calorimeter (DSC) วัดความแตกต่างของเอนทาลปีที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับสารอ้างอิง (empty pan)
- พอลิเมอร์เกิดกลาสทรานสิชันที่ T_g และเกิดการหลอมที่ T_m จะดูดความร้อน
- พอลิเมอร์เกิดผลึกที่ T_c จะคายความร้อน

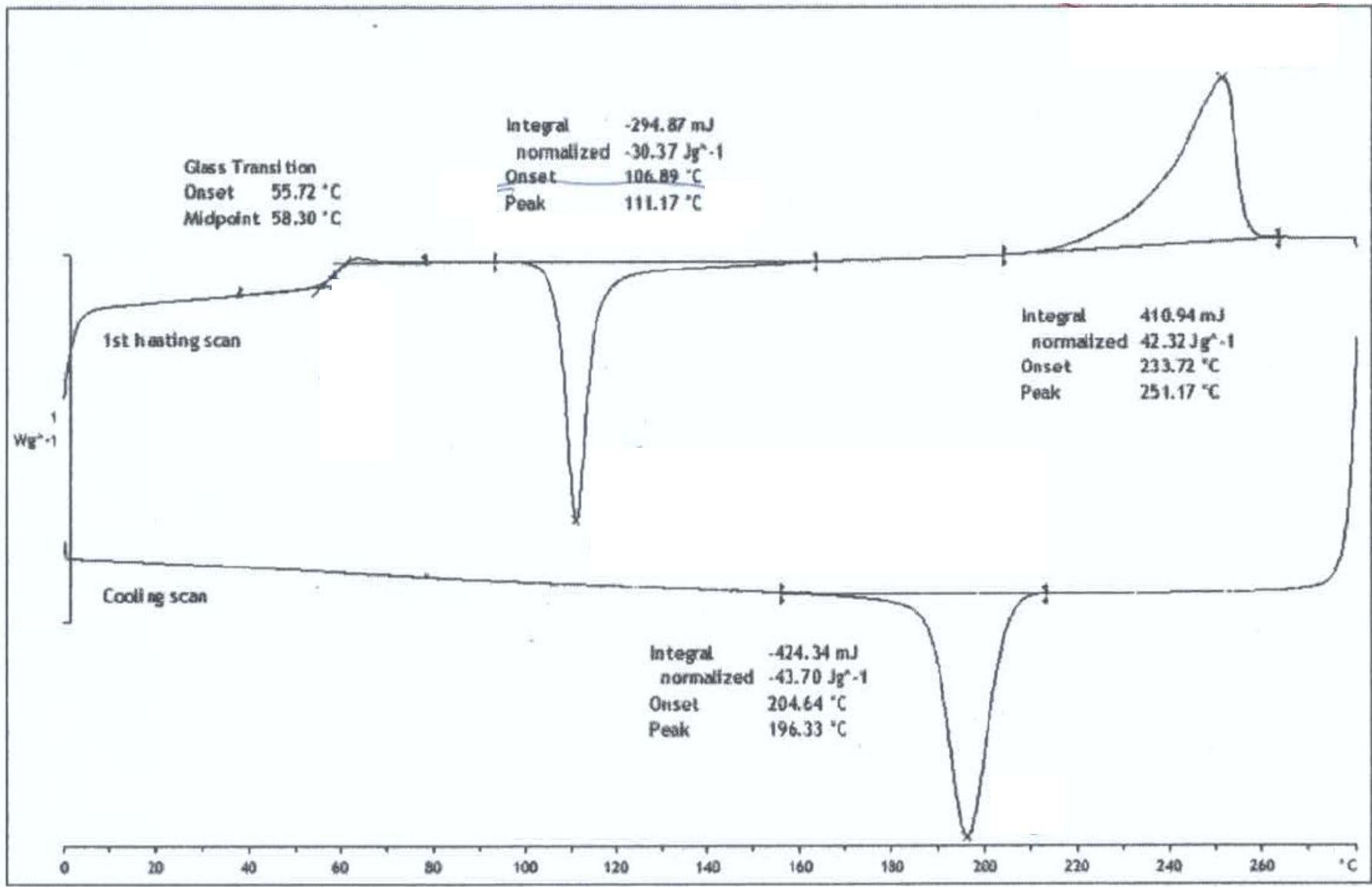
กราฟความสัมพันธ์ระหว่างการไหลของความร้อน (heat flow) กับอุณหภูมิ เรียกว่า เทอร์โมแกรม (thermogram)





DSC เทอร์โมแกรมของ PLA

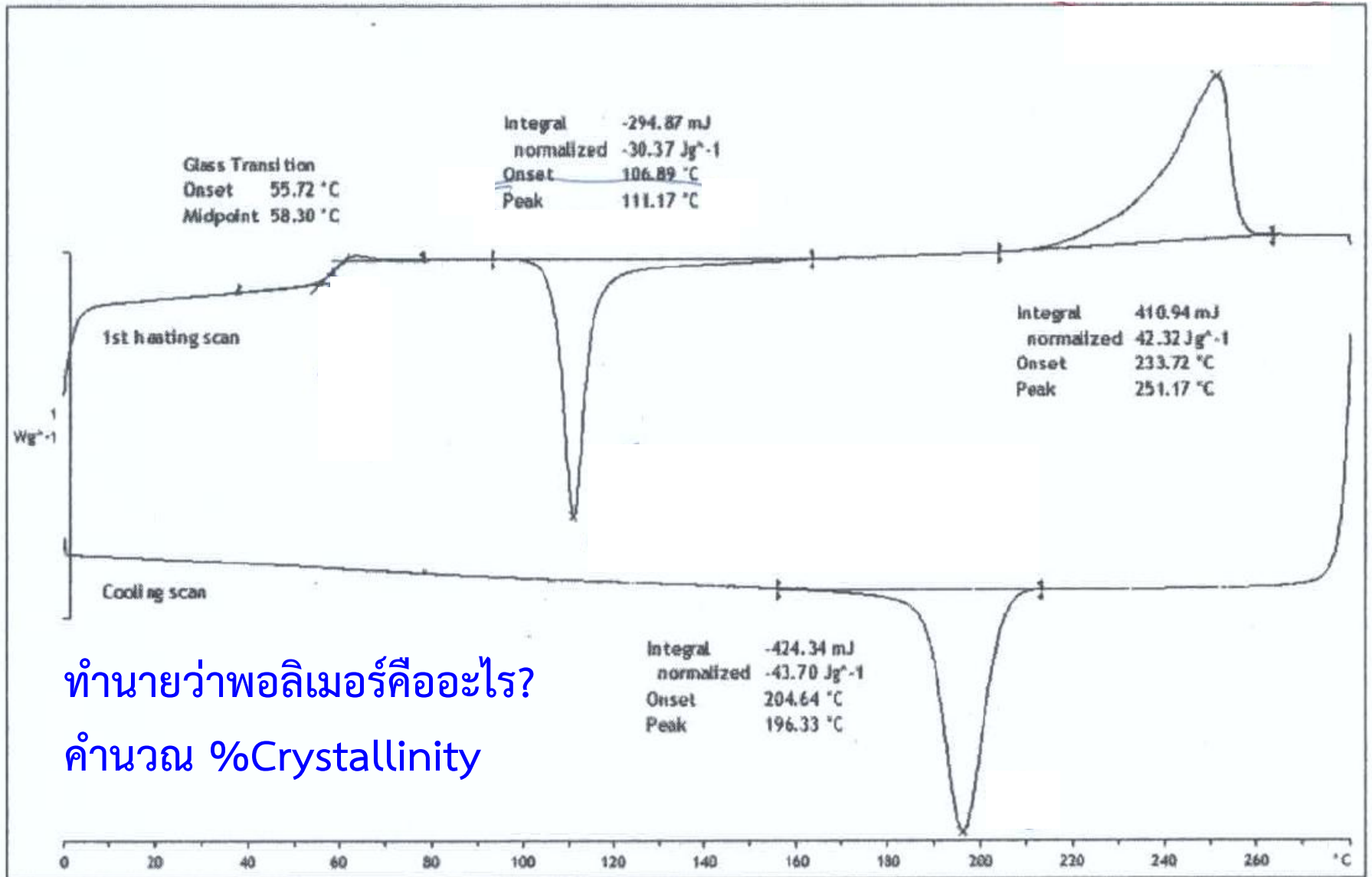
endo



Polymer	Theoretical heat of fusion [J/g] (100% crystalline) *	Approximate melting peak temperature [°C]
Polyethylene (PE) low density	293.6	<u>110</u>
Polyethylene (PE) high density	293.6	135
Polypropylene (PP)	207.1	165 <u>195</u>
Polyoximethylene (POM)	326.3	180
Nylon 6 (PA-6)	230.1	225
Polyethylene-terephthalate (PET)	140.1	255
Nylon 6,6 (PA-6,6)	255.8	260

Source: Advanced Thermal Analysis Laboratory, Oak Ridge National Laboratory (ORNL) And The University Of Tennessee Knoxville (UT).

endo

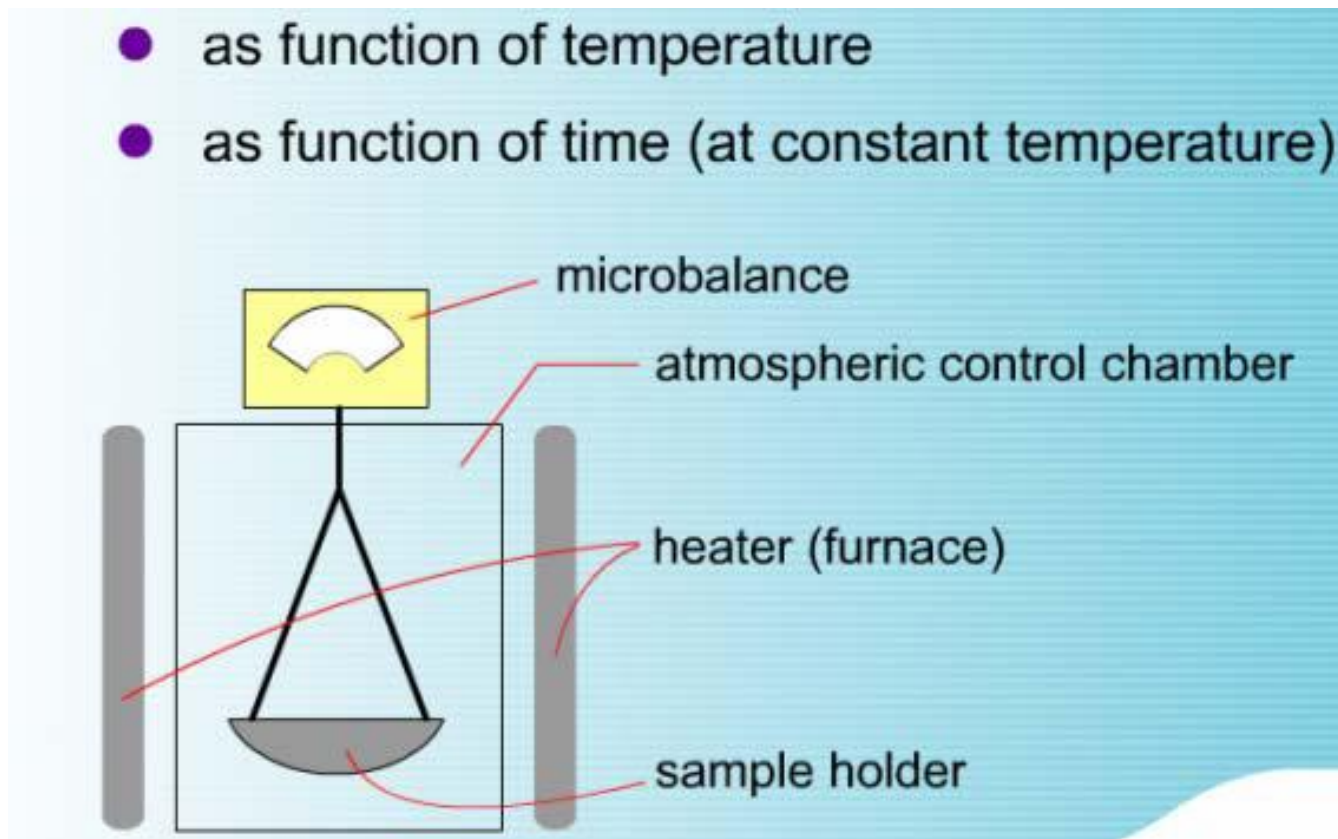


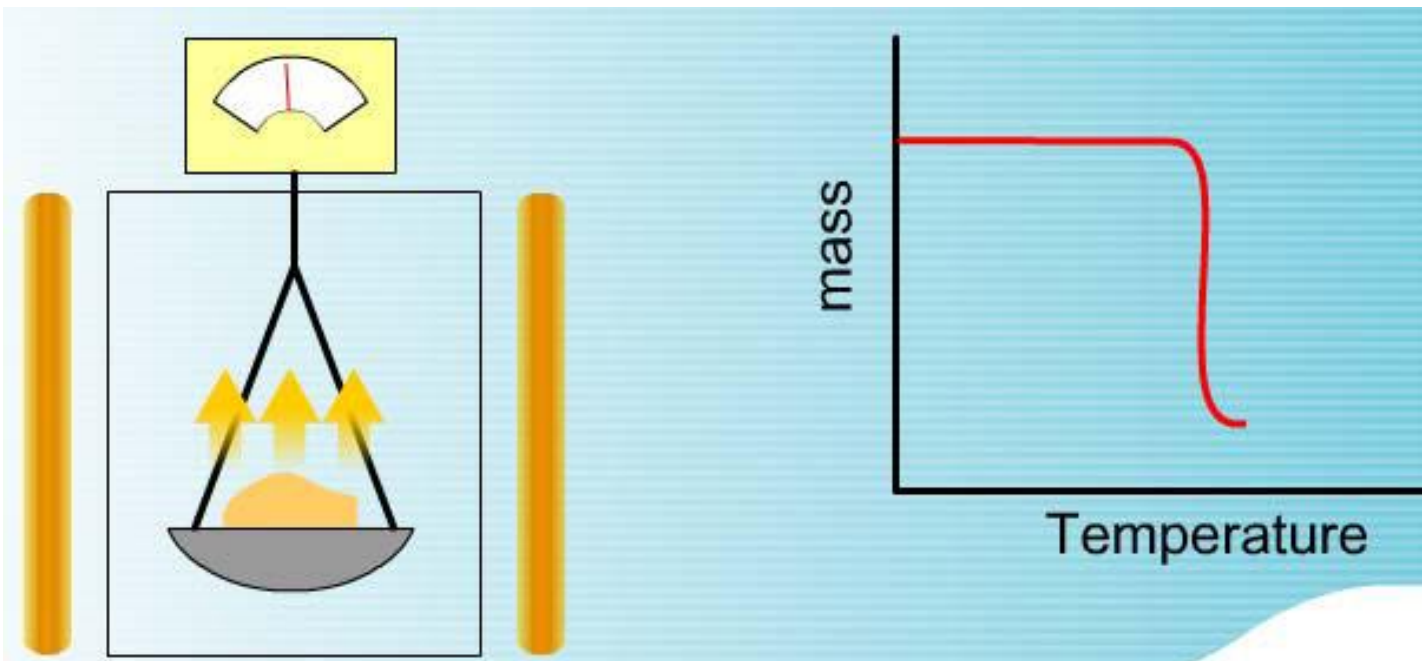
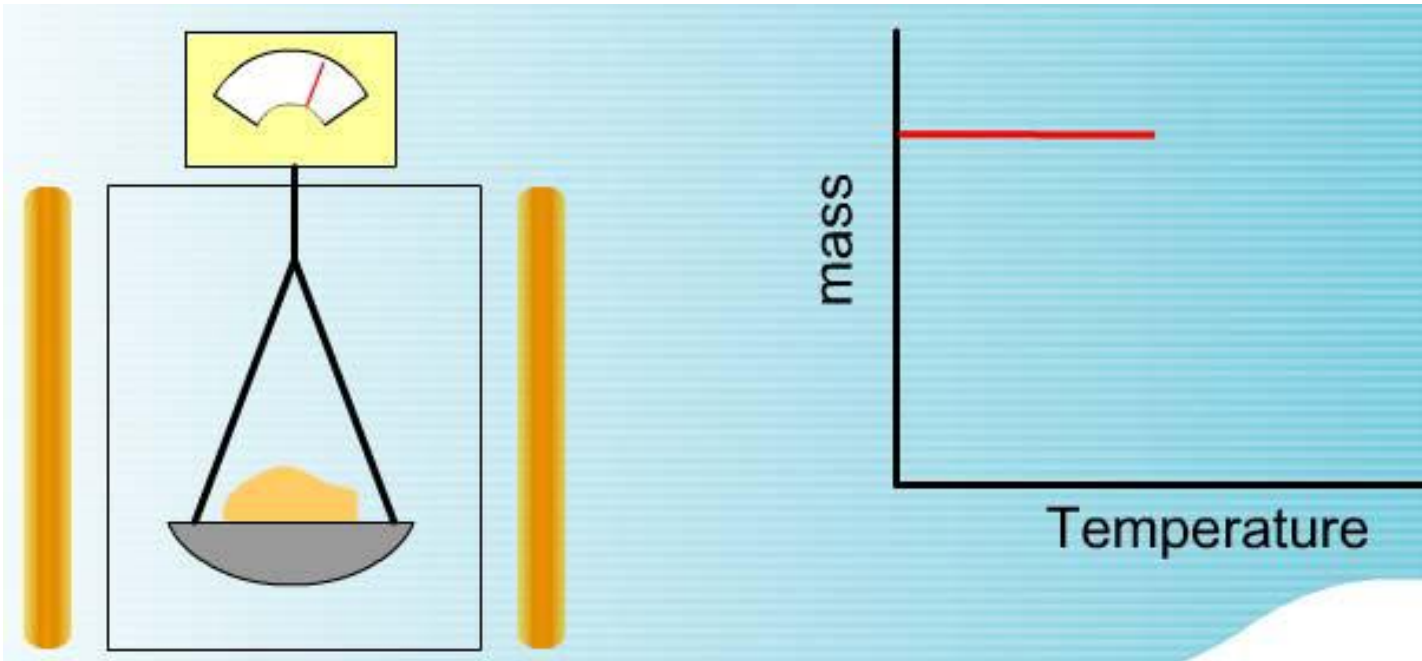
ทำนายว่าพอลิเมอร์คืออะไร?
คำนวณ %Crystallinity

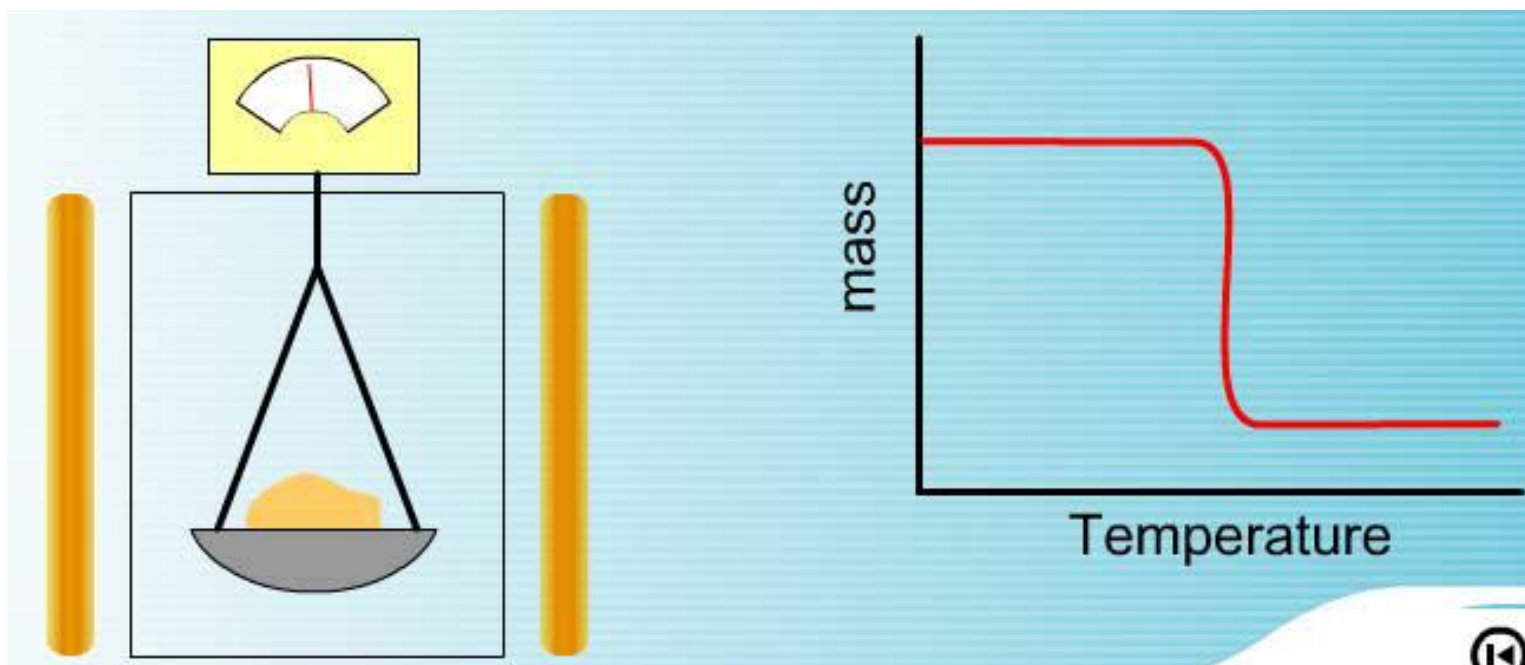
3. เทอร์โมกราวิเมตริก อะนาไลซิส

(Thermogravimetric analysis, TGA)

- Monitor change in mass of sample







Sample can be both solid & liquid 2-25 mg

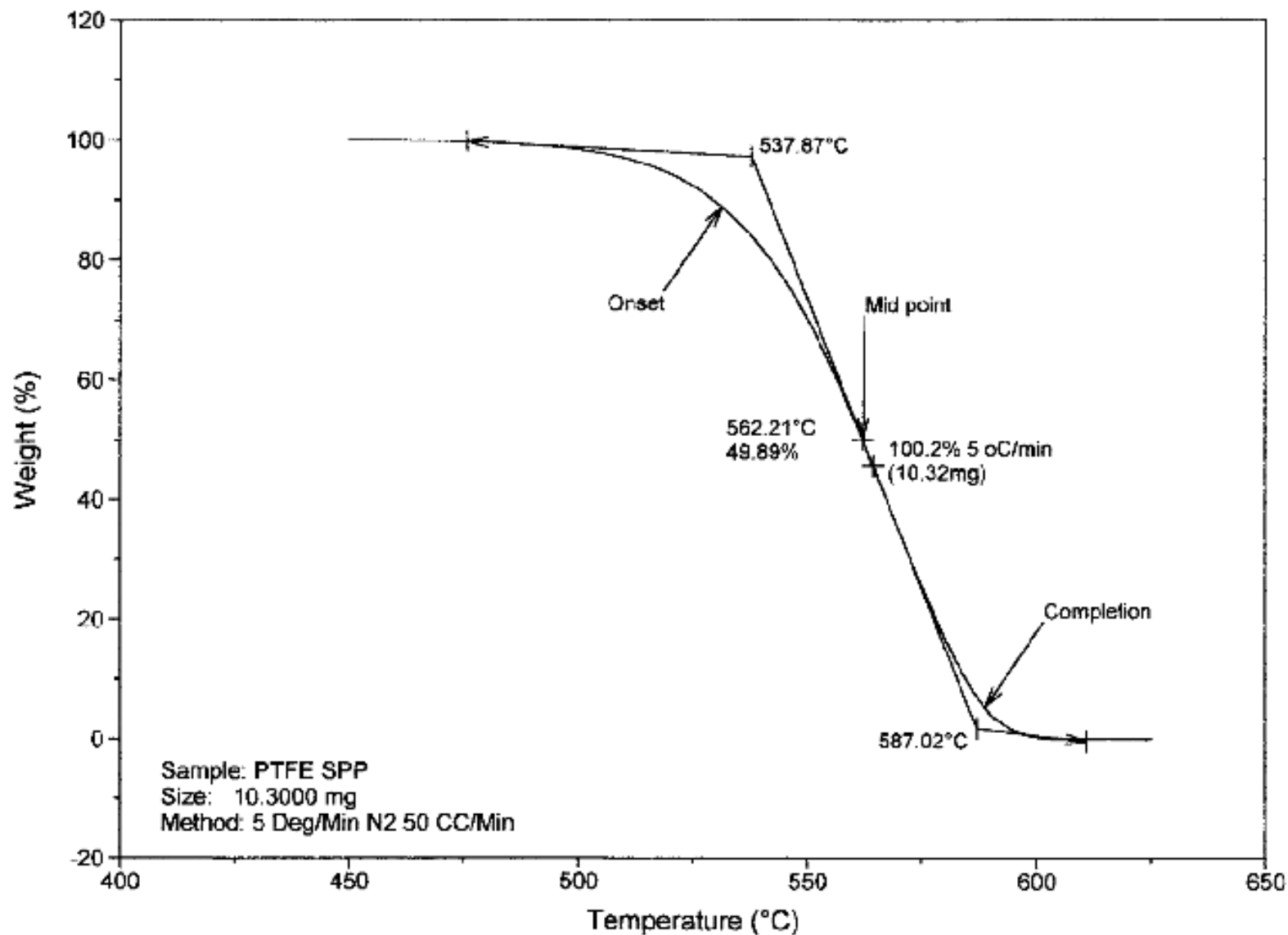
Gas atmosphere: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

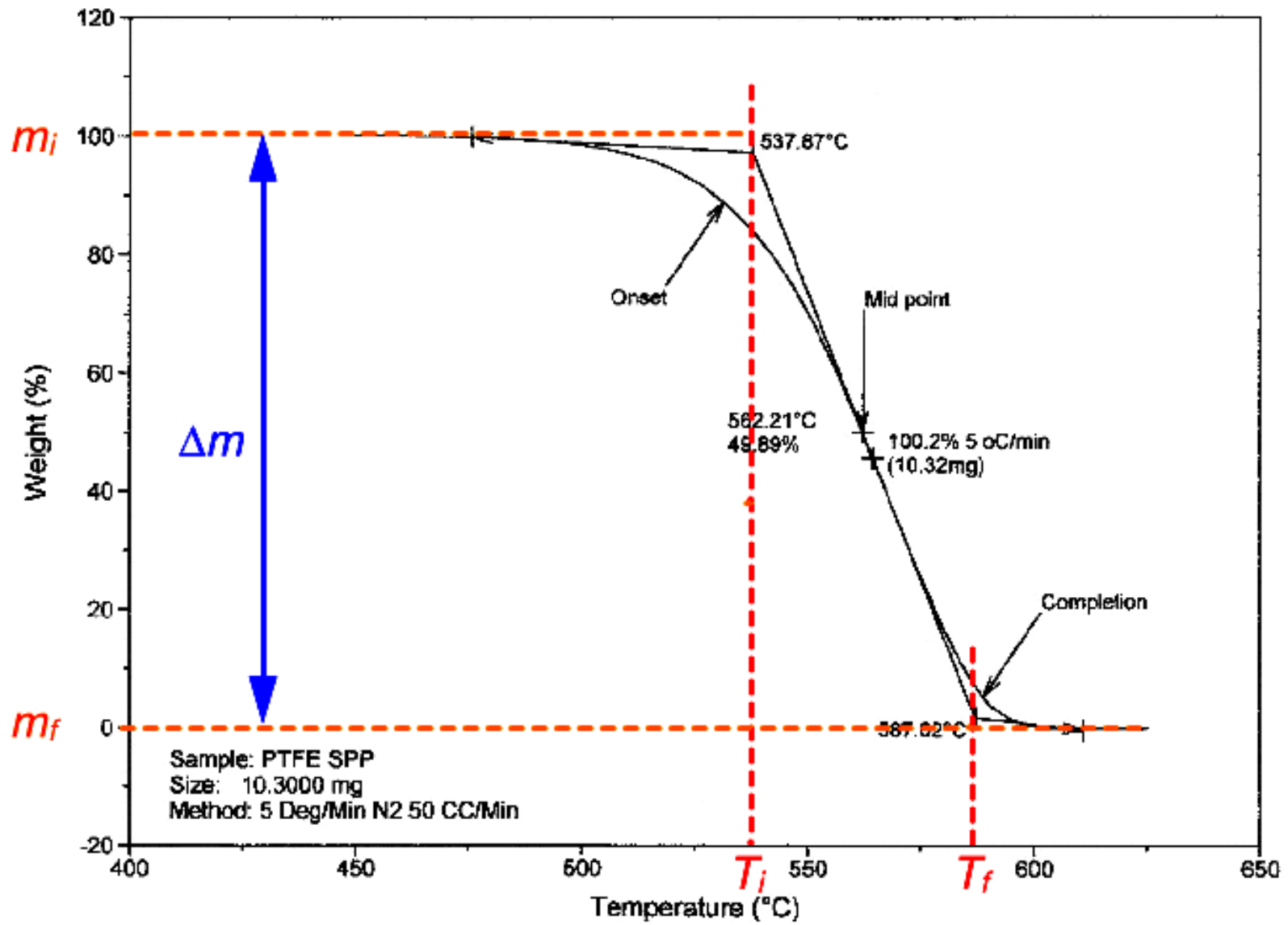
In vacuum, decompose at $\sim 500^\circ\text{C}$

In air, decompose at $\sim 700^\circ\text{C}$

In CO_2 , $\sim 900^\circ\text{C}$

Draw tangents of the curve to find the onset and the offset points





Thermal profiles for some common polymers

