บทที่ 3
น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์
(Molecular Weights of Polymers)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาควรจะสามารถ

1. ชี้ให้เห็นความแตกต่างของน้ำหนักโมเลกุลของสารโมเลกุลเล็กกับน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ได้
2. อธิบายการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยแบบต่าง ๆ ได้
3. บอกวิธีการแยกลำดับส่วนของโพลีเมอร์ได้
4. อธิบายวิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยวิธีต่าง ๆ ได้

น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์แตกต่างจากน้ำหนักโมเลกุลของสารโมเลกุลเล็ก เนื่องจากสารโมเลกุลเล็กจะมีน้ำหนักโมเลกุลแน่นอนและเท่ากันในทุก ๆ โมเลกุล เช่น น้ำ จะมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 18 ทุกโมเลกุล แต่ของโพลีเมอร์ในแต่ละสายโซ่โมเลกุลอาจมีความยาวแตกต่างกันไปน้ำหนักโมเลกุลจึงไม่เท่ากัน การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมีมากหรือน้อย ขึ้นกับเทคนิควิธีการเตรียมโพลีเมอร์

3.1) การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight distribution)

การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์มีปัญหาสำคัญอยู่ 2 ประการ คือ ประการแรก สารตัวอย่างโพลีเมอร์มีช่วงของน้ำหนักโมเลกุลกว้าง หมายความว่า น้ำหนักโมเลกุลในแต่ละสายโซ่โมเลกุลไม่เท่ากัน เช่นมีช่วงกว้าง ตั้งแต่ 100,000-150,000 เป็นต้น ดังนั้นจึงต้องศึกษาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล และหาน้ำหนักโมเลกุลออกมาเป็นค่าเฉลี่ย ปัญหาประการที่สองเกี่ยวกับสมบัติทางกายภาพของสารละลายโพลีเมอร์ ซึ่งแตกต่างและซับซ้อนกว่าสารโมเลกุลเล็ก วิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลจึงต้องแตกต่างกันในรายละเอียด ในหัวข้อนี้จะศึกษากรณีปัญหาแรก โดยที่สารโพลีเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นช่วงกว้างต้องหาออกมาเป็นค่าเฉลี่ย ซึ่งในทางปฏิบัติอาจพบว่า ใช้วิธีหาวิธีเดียวกัน แต่ศึกษา 2 ครั้ง อาจได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยไม่เท่ากัน พิจารณาตัวอย่างสมมติว่าสารโพลีเมอร์ตัวอย่างที่จะศึกษา มีจำนวนสายโซ่โมเลกุลที่ปรากฏทั้งหมด = N, ให้ p = การดำเนินไปของปฏิกิริยา อาจพิจารณาจากหมู่ฟังก์ชันที่ทำปฏิกิริยาไปที่เวลา t ปกติมีค่าน้อยกว่า 1 ถ้า p = 1 หมายความว่าปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้ว, ให้ N_i = จำนวนสายโซ่โมเลกุลที่มีหน่วยเป็นโมโนเมอร์ = i หน่วย ถ้าเราพิจารณาโพลีเมอร์ที่เกิดจากโพลีเมอไรเซชันแบบขั้น (step-wise polymerisation) ในสายโซ่โมเลกุลหนึ่งจะมีโอกาสพบหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ทำปฏิกิริยา 1 หมู่ที่ปลายสายโซ่ ตัวอย่างเช่น โพลีเอไมด์

$$H(-NH-R-NHCO-R'-CO)_{-i}OH$$

เพราะฉะนั้นโอกาสพบหมู่ฟังก์ชันที่ไม่ทำปฏิกิริยา = $1-p$ จากนี้จะต้องหาโอกาสพบสายโซ่โมเลกุลที่ยาว = i นั่นคือหมู่ฟังก์ชัน $-COOH$ ที่ทำปฏิกิริยาไปแล้ว

$= i-1$ หมู่ เหลือที่ปลายสายโซ่อยู่ 1 หมู่

โอกาสที่จะพบหมู่ $-COOH$ ที่ทำปฏิกิริยาไปแล้ว 1 หมู่ $= p^1 = p$

ดังนั้นโอกาสที่จะพบหมู่ $-COOH$ ที่ทำปฏิกิริยาไปแล้ว $i-1$ หมู่ $= p^{i-1}$

หมู่ $-COOH$ ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยา จะมีโอกาสพบ $= 1-p$ ต่อ 1 หมู่ที่ปลายสายโซ่โมเลกุล

เพราะฉะนั้นโอกาสที่จะพบโมเลกุลของโพลีเมอร์ที่ยาว i ก็คือโอกาสที่จะพบหมู่ $-COOH$ ที่ทำปฏิกิริยาไปแล้ว $i-1$ หมู่ คูณกับโอกาสที่จะพบหมู่ $-COOH$ ที่ยังไม่ได้ทำปฏิกิริยาอีก 1 หมู่ที่ปลายสายโซ่โมเลกุล $= p^{i-1}(1-p)$

โอกาสที่จะพบโมเลกุลที่ยาว $= i$ นี้จะเท่ากับเศษส่วนจำนวนโมเลกุลที่ยาว $= i$ ต่อจำนวนโมเลกุลโพลีเมอร์ทั้งหมด $= \frac{N_i}{N}$

เพราะฉะนั้น $$\frac{N_i}{N} = (1-p)\cdot p^{i-1} \quad \text{..... (3.1)}$$

$$N_i = N(1-p)\cdot p^{i-1} \quad \text{..... (3.2)}$$

ถ้ากำหนดให้น้ำหนักโมเลกุลของโมโนเมอร์ เท่ากับของหน่วยซ้ำ ๆ กัน $= 100$ น้ำหนักของหน่วยซ้ำ ๆ กันแต่ละหน่วย $= \frac{100}{N_0}$ g.mole.$^{-1}$ เมื่อ N_0 เป็นเลขอาโวกาโดร $= 6.023\times10^{23}$ mole.$^{-1}$ จะได้น้ำหนักของหน่วยซ้ำ ๆ กันแต่ละหน่วยเป็น

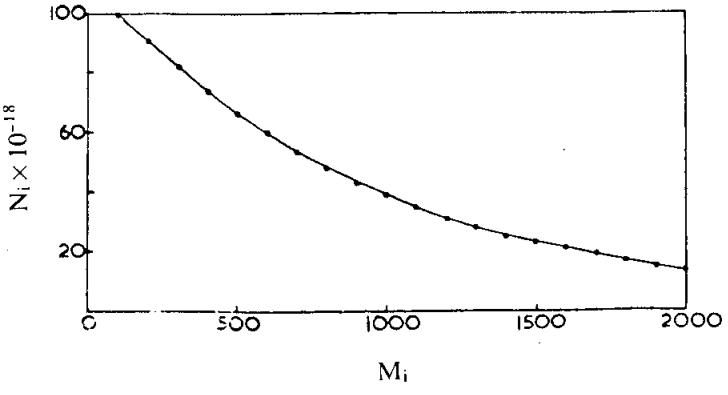
$$\frac{100}{6.023\times10^{23}} \frac{\text{g.mole}^{-1}}{\text{mole.}^{-1}} = 1.66\times10^{-22}\ \text{g.}$$

เราจะใช้สมการ (3.2) คำนวณหา N_i โดยสมมุติว่า จำนวนโมเลกุลทั้งหมด คือ $N = 10^{21}$ โมเลกุล และ $p = 0.90$ ได้ผลตามตารางที่ 3.1 M_i เป็นน้ำหนักโมเลกุลของสายโซ่โมเลกุลที่ยาว i

ตารางที่ 3.1 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลคิดเป็นจำนวน

i	M_i	$N_i \times 10^{-18}$	i	M_i	$N_i \times 10^{-18}$
1	100	100	11	1100	35
2	200	90	12	1200	31
3	300	81	13	1300	28
4	400	73	14	1400	25
5	500	66	15	1500	23
6	600	59	16	1600	21
7	700	53	17	1700	19
8	800	48	18	1800	17
9	900	43	19	1900	15
10	1000	39	20	2000	14

จากตารางจะพบว่า มีจำนวนโมเลกุลที่ยาว 20 หน่วย เท่ากับ 14×10^{18} โมเลกุล จำนวนโมเลกุลที่ยาว 1-20 หน่วยมีทั้งหมด 880×10^{18} โมเลกุล เพราะฉะนั้น มีจำนวนโมเลกุลที่ยาวเกินกว่า 20 หน่วยขึ้นไปอีกเท่ากับ $10^{21} - 880 \times 10^{18} = 120 \times 10^{18}$ โมเลกุล นำผลจากตารางที่ 3.1 ไปเขียนกราฟจะได้กราฟรูป 3.1



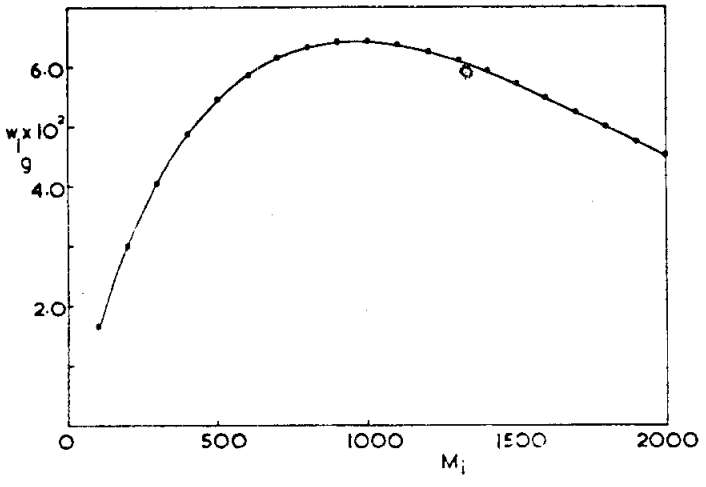
รูปที่ 3.1 ลักษณะการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์คิดเป็นจำนวน

ถ้าลองคำนวณหาน้ำหนักแต่ละกลุ่มโมเลกุลที่ยาวเท่ากัน เช่น โมเลกุลที่ยาว 3 หน่วย ซึ่งมีจำนวน 81×10^{18} โมเลกุล หนึ่งหน่วยโมโนเมอร์หนัก 1.66×10^{-22} g. น้ำหนักสาร

ตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุล 300 นี้ จะเท่ากับ $81 \times 10^{18} \times 3 \times 1.66 \times 10^{-22}$ g. = 0.0403 g. เราใช้การคำนวณลักษณะเดียวกันนี้ หาน้ำหนักสารโพลีเมอร์แต่ละกลุ่ม ให้ w_i = น้ำหนักสารโพลีเมอร์แต่ละกลุ่ม ได้ผลตามตารางที่ 3.2 และเขียนกราฟได้ผลตามรูปที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 การกระจายของน้ำหนักโมเลกุลคิดเป็นน้ำหนัก

i	M_i	w_i g	i	M_i	w_i g
1	100	0·0166	11	1100	0·0636
2	200	0·0299	12	1200	0·0624
3	300	0·0403	13	1300	0·0609
4	400	0·0485	14	1400	0·0591
5	500	0·0544	15	1500	0·0571
6	600	0·0588	16	1600	0·0548
7	700	0·0618	17	1700	0·0523
8	800	0·0634	18	1800	0·0500
9	900	0·0642	19	1900	0·0473
10	1000	0·0642	20	2000	0·0448



รูปที่ 3.2 ลักษณะการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลคิดเป็นน้ำหนัก

จากรูปที่ 3.2 จะพบว่าการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลจากต่ำไปสูง การกระจายคิดเป็นน้ำหนักจะค่อย ๆ เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มของน้ำหนักมีมากกว่าจำนวนโมเลกุล

ที่ลดลง เส้นกราฟจึงสูงขึ้น จนกระทั่งถึงจุดสูงสุด หลังจากนั้นน้ำหนักจะลดลงไปเรื่อย ๆ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นเนื่องจากจำนวนโมเลกุลลดลง เพราะฉะนั้น จะสังเกตเห็นได้ว่าลักษณะการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลคิดเป็นจำนวน กับคิดเป็นน้ำหนักจะได้ผลแตกต่างกัน ถ้าคิดเป็นจำนวนจะพบว่าหนาแน่นอยู่ในช่วงน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ ถ้าคิดเป็นน้ำหนักจะหนาแน่นอยู่บริเวณช่วงกลาง ๆ ของน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งเราจะใช้ลักษณะการกระจายทั้งสองแบบนี้ไปคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยต่อไป

3.2) น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

ถ้าสารโพลีเมอร์ตัวอย่าง หนัก W กรัม ประกอบด้วยโมโนเมอร์ N_1 โมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุล M_1 ไดเมอร์ N_2 โมเลกุลมีน้ำหนักโมเลกุล M_2 ไตรเมอร์ N_3 โมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุล M_3.....จนถึง i-เมอร์ N_i โมเลกุลมีน้ำหนักโมเลกุล M_i ถ้าให้ $\overline{M}_n$ = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number-average modecular weight) และ N เป็นจำนวนโมเลกุลทั้งหมด = ΣN_i จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$N\overline{M}_n = \Sigma N_iM_i = N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \ldots + N_iM_i$$

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma N_iM_i}{N} = \frac{\Sigma N_iM_i}{\Sigma N_i} \qquad \ldots\ldots\ldots (3.3)$$

ถ้าแทนค่าจากตารางที่ 3.1 $\overline{M}_n = \dfrac{(100\times 100 + 90\times 200 + \ldots\ldots\ldots)\ 10^{18}}{(100 + 90 + \ldots\ldots\ldots)\ 10^{18}}$

สมการ (3.3) อาจเขียนได้ใหม่ คือ

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma N_iM_i}{N} = \frac{\Sigma N(1-p)p^{i-1}\cdot i\, M_1}{N}$$

เพราะฉะนั้น $\overline{M}_n = M_1(1-p)(1+2p+3p^2+\ldots\ldots\ldots)$

$$= \frac{M_1}{1-p}$$

ถ้า $p = 0.90$ และ $M_1 = 100$ จะได้ $\overline{M}_n = 1000$

ในกรณีที่จะหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก (weight-average molecular weight) ใช้สัญลักษณ์ $\overline{M}_w$ วิธีการหาคล้าย ๆ กับวิธีของ $\overline{M}_n$ โดยให้น้ำหนักทั้งหมดของโพลีเมอร์

= W จะได้

$$W\,\overline{M}_w = \Sigma\, w_i M_i$$

$$\overline{M}_w = \frac{\Sigma\, w_i M_i}{W} = \frac{\Sigma\, w_i M_i}{\Sigma\, w_i} \qquad \ldots\ldots\ldots (3.4)$$

ถ้าแทนค่าจากตารางที่ 3.2 $\overline{M}_w = \dfrac{0.0166 \times 100 + 0.0299 \times 200 + \ldots\ldots\ldots}{0.0166 + 0.0299 + \ldots\ldots\ldots}$

เนื่องจาก $w_i = \dfrac{N_i M_i}{N_0}$ เมื่อ N_0 เป็นเลขอาโวกาโดร ถ้าแทนค่าในสมการ (3.4) จะได้

$$\overline{M}_w = \frac{\Sigma\,(N_i M_i / N_0)\, M_i}{\Sigma\,(N_i M_i / N_0}$$

$$= \frac{\Sigma\, N_i M_i^2}{\Sigma\, N_i M_i} \qquad \ldots\ldots\ldots (3.5)$$

$$= \frac{\Sigma\, N(1-p)\, p^{i-1} \cdot (i\, M_1)^2}{\Sigma\, N(1-p)\, p^{i-1} \cdot (i\, M_1)}$$

$$= M_1 \cdot \frac{\Sigma\; i^2 \cdot p^{i-1}}{\Sigma\; i \cdot p^{i-1}}$$

$$= M_1\; \frac{(1 + 4p + 9p^2 + 16p^3 + \ldots\ldots)}{(1 + 2p + 3p^2 + 4p^3 + \ldots\ldots)}$$

$$= \frac{1+p}{(1-p)^3} \cdot (1-p)^2 \cdot M_1$$

$$= \frac{1+p}{1-p} \cdot M_1$$

$$= 1900$$

เปรียบเทียบกับ $\overline{M}_n = 1000$ จะเห็นว่าแตกต่างกันมากโดยที่ $\overline{M}_n$ จะถูกกำหนดโดยกลุ่มที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยทั่ว ๆ ไป อัตราส่วน $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ จะมีค่าเข้าใกล้สอง เมื่อ p มีค่าเข้าใกล้หนึ่ง ในกรณีโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากันทุกสายโซ่โมเลกุล $\overline{M}_n$ จะมีค่าเท่ากับ $\overline{M}_w$ เช่นสมมติว่ามี 10 โมเลกุล มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากันหมดเท่ากับ 10,000 เพราะฉะนั้น

$$\overline{M}_n = \frac{10 \times 10{,}000}{10} = 10{,}000$$

$$\overline{M}_w = \frac{10 \times 10{,}000 \times 10{,}000}{10 \times 10{,}000} = 10{,}000$$

กรณีเช่นนี้เรียกว่า โมโนดิสเพอร์ส (monodisperse) อัตราส่วน $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1$ พวกสารโมเลกุลเล็กเช่นน้ำ จัดเป็นโมโนดิสเพอร์ส เช่นเดียวกัน ถ้า $\overline{M}_w/\overline{M}_n > 1$ เรียกว่าโพลีดิสเพอร์ส (polydisperse) ถ้า $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ มีค่าต่ำ แสดงว่า โพลีเมอร์ที่ได้มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลน้อย หมายความว่า โมเลกุลส่วนใหญ่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน แสดงว่า การเตรียมดี แต่ถ้า $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ มีค่าสูงแสดงว่าโพลีเมอร์ที่ได้มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลมาก โมเลกุลแต่ละโมเลกุลมีน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันมาก แสดงว่าการเตรียมไม่ดี จะทำให้ได้โพลีเมอร์ที่มีสมบัติไม่เหมาะสม เพราะฉะนั้น การศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์นั้น นอกจากจะหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยแล้ว ควรศึกษาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลด้วย โดยปกติ $\overline{M}_w$ จะมีประโยชน์มากกว่า $\overline{M}_n$ โดยเฉพาะถ้าเป็นโพลีเมอร์ที่เน้นคุณสมบัติความเหนียว

นอกจากน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจะมี $\overline{M}_w$ และ $\overline{M}_n$ แล้วยังมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่มีค่าสูงกว่า $\overline{M}_w$ คือ

$$M_z = \frac{\Sigma N_i M_i^3}{\Sigma N_i M_i^2} \quad \text{..... (3.6)}$$

$$M_{z+1} = \frac{\Sigma N_i M_i^4}{\Sigma N_i M_i^3} \quad \text{..... (3.7)}$$

แต่ $\overline{M}_z$ และ $\overline{M}_{z+1}$ นิยมใช้น้อยกว่า $\overline{M}_w$ และ $\overline{M}_n$ ปกติ $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_n$

ในกรณีที่ใช้วิธีวัดความหนืดมาคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย จะได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยคิดจากความหนืด (viscosity-average molecular weight) $\overline{M}_v$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ

$$\overline{M}_v = \left(\frac{\Sigma N_i M_i^{1+a}}{\Sigma N_i M_i}\right)^{1/a} \quad \text{..... (3.8)}$$

ค่า a เป็นค่าคงที่ของแต่ละระบบซึ่งหาได้จากการทดลอง ถ้า $a = 1$ $\overline{M}_v$ จะมีค่า $= \overline{M}_w$ อย่างไรก็ตามโดยทั่ว ๆ ไป ค่า a จะอยู่ระหว่าง 0.5-0.8 ค่า $\overline{M}_v$ จึงน้อยกว่าค่า $\overline{M}_w$ และมากกว่าค่า $\overline{M}_n$ เสมอ นอกจากว่าโพลีเมอร์ที่เตรียมได้มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลน้อย ค่า $\overline{M}_w$, $\overline{M}_v$ และ $\overline{M}_n$ จะใกล้เคียงกัน

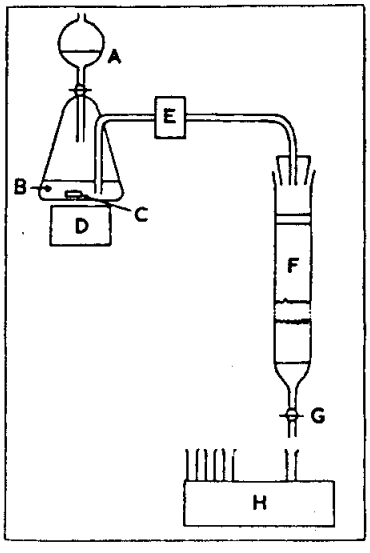
3.3 การแยกลำดับส่วน (Fractionation)

จากการที่เราศึกษาโพลีเมอร์มาในตอนแรก จะเห็นได้ว่า ในทางปฏิบัติโพลีเมอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ จะเป็นโพลีเมอร์ที่ผสมโมเลกุลที่มีขนาดแตกต่างกัน น้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกันปะปนอยู่ด้วยกัน กรณีเช่นนี้ส่งผลถึงคุณภาพคุณสมบัติของโพลีเมอร์ ดังนั้น จึงมีความพยายามที่จะแยกโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกันออกเป็นกลุ่ม ๆ กระบวนการนี้เรียกว่าการแยกลำดับส่วน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ยุ่งยากพอสมควร และถ้าเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่จะยุ่งยากมากขึ้น พื้นฐานของทฤษฎีการแยกลำดับส่วนอาศัยหลักที่ว่า ความสามารถการละลายของโพลีเมอร์จะลดลงถ้าน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น ดังนั้นถ้าค่อย ๆ เพิ่มอำนาจการละลายแก่โพลีเมอร์ ส่วนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ จะถูกแยกออกมาก่อน หรืออีกวิธีหนึ่งอาจละลายโพลีเมอร์ทั้งหมดไปเลยแล้วค่อย ๆ ลดอำนาจการละลายลง โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะตกตะกอนออกมาก่อน วิธีการแยกลำดับส่วนมีหลายวิธี คือ

3.3.1) การแยกลำดับส่วนโดยการตกตะกอน (fractional precipitation) วิธีนี้เริ่มจากละลายสารตัวอย่างโพลีเมอร์ในตัวทำละลายที่เหมาะสม ได้สารละลายโพลีเมอร์ หลังจากนั้นค่อย ๆ เติมสารที่ไม่ใช่ตัวทำละลาย (non-solvent) หรือเรียกว่าตัวที่ทำให้ตกตะกอน (precipitant) ลงไปอย่างช้า ๆ (ทำที่อุณหภูมิคงที่) โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะแยกออกมาก่อน เมื่อเพิ่มตัวที่ทำให้ตกตะกอนเข้าไป พวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะถูกแยกออกมาเรื่อย ๆ อีกวิธีหนึ่งที่อาจทำได้คือ เลือกตัวทำละลายที่มีอำนาจการละลายขณะที่อุณหภูมิสูง แต่ไม่ละลายเมื่ออุณหภูมิต่ำ ดังนั้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะละลายสารตัวอย่างโพลีเมอร์จนสมบูรณ์ หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลง โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะถูกแยกออกมาก่อน โพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าจะถูกแยกตามมา จากนี้ก็นำสารตัวอย่างแต่ละกลุ่มไปหาน้ำหนักโมเลกุลได้

3.3.2) การแยกลำดับส่วนโดยการอีลูชัน (elution fractionation) วิธีนี้เริ่มจากการเพิ่มอำนาจการละลายของตัวทำละลายแก่สารตัวอย่างโพลีเมอร์ กลุ่มที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำสุด สามารถละลายได้ดีและเร็วที่สุดจะถูกแยกออกมาก่อน ส่วนที่เหลือยังเป็นของแข็งอยู่ เมื่อเพิ่มอำนาจการทำละลายไปเรื่อย ๆ จะได้กลุ่มของโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้นจะแยกออกมาตามลำดับ การทำโพลีเมอร์ให้มีลักษณะเป็นแผ่น

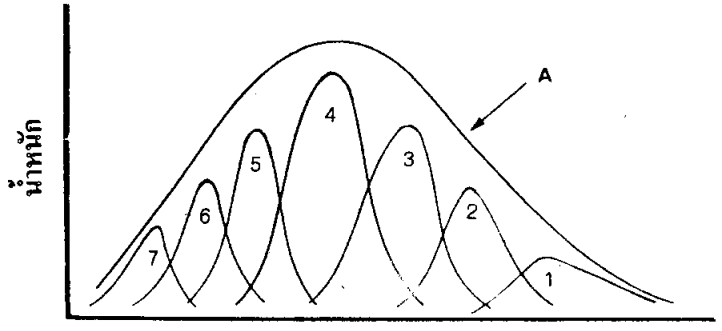
ฟิล์มบาง ๆ จะแยกได้ผลดียิ่งขึ้น และการใส่แผ่นฟิล์มโพลีเมอร์นิยมใส่ไว้กับเม็ดทราย หรือลูกแก้ว เพื่อแยกแผ่นฟิล์มออกจากกัน พร้อมกับบรรจุลงในคอลัมน์เส้นผ่าศูนย์กลาง ประมาณ 3-4 เซ็นติเมตร สูงประมาณ 60 เซ็นติเมตร สัดส่วนการใช้เม็ดทรายหรือลูกแก้วกับโพลีเมอร์ ประมาณ 10 กรัมต่อเม็ดทรายหรือลูกแก้ว 1 กิโลกรัม ข้างบนคอลัมน์จะมีภาชนะบรรจุตัวทำละลายและตัวทำให้ตกตะกอน ผสมกันในสัดส่วนที่ควบคุมได้ ปล่อยผ่านคอลัมน์ลงมา ดูรูปที่ 3.3 พวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะแยกออกมาก่อน ค่อย ๆ เพิ่มตัวทำละลายให้มากขึ้น พวกที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น จะแยกออกมาตามลำดับ จากนี้ก็นำแต่ละส่วนไประเหยตัวทำละลาย และตัวที่ทำให้ตกตะกอนออกไป ทำให้แห้ง แล้วนำไปชั่งและหาน้ำหนักโมเลกุลต่อไป



รูปที่ 3.3 แสดงแผนภาพเครื่องมือการแยกส่วนโดยการอีลูชัน, A – ตัวทำละลาย, B ของผสมระหว่างตัวทำละลายกับตัวที่ทำให้ตกตะกอน, C – ที่กวนแท่งแม่เหล็ก, D – ตัวเครื่องหมุนแท่งแม่เหล็ก, E – ปั๊มดูดของผสมจาก B, F – เม็ดทรายหรือลูกแก้วกับแผ่นฟิล์มโพลีเมอร์, G – จุกปิดเปิด, H – ที่เก็บตัวอย่างที่แยกได้

อย่างไรก็ตาม การแยกลำดับส่วนของโพลีเมอร์ที่กล่าวมานี้ ไม่ได้หมายความว่าจะแยกโพลีเมอร์ออกมาได้เป็นโมโนดิสเพอร์ส คือมีโมเลกุลขนาดเดียวเท่านั้น แต่จะทำให้

ได้โพลีเมอร์ที่มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงแคบลงมากขึ้น ซึ่งถ้าดูตามรูปที่ 3.4 จะเห็นข้อแตกต่างชัดเจน ระหว่างโพลีเมอร์ที่ยังไม่แยกลำดับส่วน กับโพลีเมอร์ที่แยกลำดับส่วนแล้ว

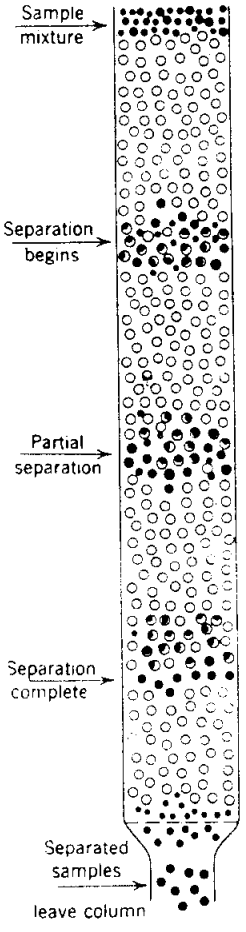


รูปที่ 3.4 กราฟแสดงการเปรียบเทียบโพลีเมอร์ที่แยกลำดับส่วน (1-7) กับโพลีเมอร์ที่ไม่ได้แยกลำดับส่วน (A)

3.3.3) เจล เพอร์มีเอชัน โครมาโตกราฟี (gel permeation chromatography) วิธีการนี้เป็นเทคนิคการแยกสารแบบใหม่ที่มีประสิทธิภาพ เพิ่งจะนำมาพัฒนาใช้กับการแยกลำดับส่วนกับโพลีเมอร์ไม่นานมานี้ โดยใช้หลักการของ molecular sieving เครื่องมือประกอบด้วยคอลัมน์บรรจุเจล ซึ่งมักจะเป็นโพลีสไตรีนแบบร่างตาข่ายอิ่มตัวด้วยตัวทำละลาย ทำให้มีลักษณะพองเพราะดูดซึมตัวทำละลายไว้ ทำให้เกิดมีช่องว่างภายในที่จะสามารถเก็บกักโมเลกุลของโพลีเมอร์ที่จะผ่านคอลัมน์ ดูรูปที่ 3.5

สารละลายของโพลีเมอร์ที่จะแยกลำดับส่วน ปล่อยให้ผ่านคอลัมน์ลงไป โมเลกุลของโพลีเมอร์สามารถซึมผ่านเข้าไปภายในเจล แต่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของโพลีเมอร์และขนาดของช่องว่างภายในเจล ส่วนใหญ่แล้วโมเลกุลขนาดใหญ่ ๆ จะมีโอกาสซึมผ่านเข้าไปได้น้อย จึงมักจะผ่านคอลัมน์ออกมาเร็ว โมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่าจะถูกกักเก็บไว้ในเจลได้มากกว่า จึงผ่านคอลัมน์ออกมาทีหลัง (ดูรูปที่ 3.5) ดังนั้น ทำให้สามารถแยกโมเลกุลขนาดต่าง ๆ ออกจากกันได้

ความสามารถการพองตัวของโพลีสไตรีนที่ทำเจล จะแปรผกผันกับปริมาณร่างแห ในโพลีสไตรีน ซึ่งการเกิดร่างแหนี้เกิดจากไดไวนิลเบนซีน เพราะฉะนั้น ต้องการให้เจลพองตัวมากแค่ไหน ก็โดยควบคุมสัดส่วนการใช้ไดไวนิลเบนซีน สำหรับตัวทำละลายที่ใช้ทำให้โพลีสไตรีนพองตัวก็มี เตตระไฮโดรฟูราน (tetrahydrofuran) โทลูอีน และออร์โธ -ไดคลอโรเบนซีน เป็นต้น



รูปที่ 3.5 แสดงการแยกโมเลกุลตามขนาดโดยเจล เพอร์มีเอชัน โครมาโตกราฟี

นอกจากวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ยังมีวิธีการวิเคราะห์หาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลโดยไม่ต้องแยกลำดับส่วนต่าง ๆ ออกมา ซึ่งตรงกันข้ามกับวิธีที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยที่การแยกลำดับส่วนออกมาจริง ๆ นั้น แม้จะจำเป็นต้องทำ ก็ทำในขนาดเล็ก แต่ในขนาดที่ใหญ่ค่อนข้างลำบาก จึงอาจใช้การวิเคราะห์โดยไม่ต้องแยกลำดับส่วนออกมา เช่น

วิธีวิเคราะห์โดยวัดความขุ่น (turbidimetric analysis) วิธีนี้ใช้เซลแก้วบรรจุสารละลายโพลีเมอร์วางอยู่ระหว่างแหล่งกำเนิดแสง และโฟโตเซล จากนี้ ค่อย ๆ ผสมสารตัวที่ทำให้ตกตะกอนลงไปช้า ๆ กวนอยู่ตลอดเวลา ความขุ่นที่เกิดจากการตกตะกอนของโพลีเมอร์จะถูกวัดโดยโฟโตเซล ซึ่งจะพบว่า ความเข้มของแสงที่ผ่านสารละลายไปยังโฟโตเซลจะลดลง หรือไม่ก็อาจจะวัดความเข้มของแสงที่เพิ่มขึ้นจากการกระจายของแสง เมื่อตกกระทบกับสารละลายที่ขุ่นมากขึ้น ได้ข้อมูลแล้วนำไปศึกษาเปรียบเทียบกับสารละลายมาตรฐาน จะได้กราฟของการกระจายน้ำหนักโมเลกุลออกมา

3.4) วิธีการหาน้ำหนักโมเลกุล (Determination of molecular weights)

การหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์นั้นจะมีปัญหาอยู่ 2 ประการที่ไม่เหมือนสารโมเลกุลเล็ก คือประการแรก โพลีเมอร์เป็นสารที่มีขนาดโมเลกุลต่าง ๆ กัน ดังนั้นค่าที่ได้จึงต้องเป็นค่าเฉลี่ย ประการที่สอง คือสมบัติทางกายภาพของสารละลายโพลีเมอร์ ซึ่งจะมีผลต่อการเลือกใช้วิธีการในการหาน้ำหนักโมเลกุลด้วย การหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์อาจใช้วิธีทางเคมี หรือทางกายภาพวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน หรือโดยศึกษาสมบัติคอลลิเกทีฟ (colligative properties) การกระจายของแสง (light seattering) การปั่นแรง ๆ (ultracentrifugation) หรือการวัดความหนืดของสารละลายโพลีเมอร์เจือจาง ซึ่งวิธีการเหล่านี้ ยกเว้นวิธีหลังสุด จะให้ค่าออกมาเป็นค่าสมบูรณ์ (absolute) เนื่องจากสามารถคำนวณน้ำหนักโมเลกุลได้โดยไม่ต้องเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ ส่วนวิธีวัดความหนืดของสารละลายนั้นได้เป็นค่าเทียบเคียง (relative) ซึ่งได้จากข้อมูลความหนืดซึ่งสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล โดยการสังเกตจากหลาย ๆ ระบบ อย่างไรก็ตาม วิธีวัดความหนืดของสารละลายก็เป็นที่นิยมและใช้กันมาก เนื่องจากเครื่องมือไม่ยุ่งยาก และทำได้สะดวกรวดเร็ว

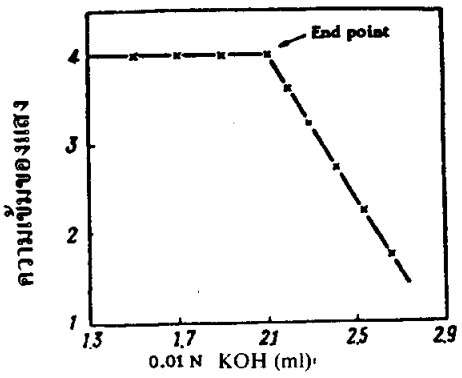
3.4.1) การวิเคราะห์หมู่สุดท้าย (end-group analysis) วิธีนี้ทำได้โดยหาจำนวนสายโซ่โมเลกุลในโพลีเมอร์ที่ทราบน้ำหนัก จำนวนสายโซ่โมเลกุลหาได้จากการวิเคราะห์จำนวนหมู่สุดท้ายของสายโซ่โมเลกุลเส้นตรง จำนวนหมู่สุดท้ายจะเท่ากับจำนวนสายโซ่โมเลกุล ข้อเสียของวิธีนี้อยู่ตรงที่ว่าต้องถือว่าสายโซ่โมเลกุลเป็นโซ่ตรงหมดไม่มีกิ่งก้านอยู่เลย ค่าที่ได้จึงต้องเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ ด้วย จำนวนหมู่สุดท้ายอาจจะหาได้จากการติเตรต จากนั้นก็คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน, $\overline{M}_n$ ได้จากสมการ

$$\overline{M}_n = \frac{z}{n_e} \quad \text{..... (3.9)}$$

โดยที่ z เป็นจำนวนหมู่สุดท้ายในแต่ละสายโซ่โมเลกุล n_e เป็นจำนวนกรัมสมมูลย์ของหมู่สุดท้ายในสารตัวอย่าง 1 กรัม

ในการทดลอง ถ้าใช้วิธีวิเคราะห์โดยปริมาตร หรือโดยน้ำหนักที่เหมาะสม จะมีเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดประมาณ ± 20% สำหรับโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง $2\times10^4 - 3\times10^4$ ในโพลีเมอร์พวกที่เกิดจากการควบแน่น การหาจำนวนหมู่สุดท้าย เช่น หมู่คาร์บอกซิลในโพลีเอสเทอร์ และโพลีเอไมด์ ปกติจะติเตรตด้วยเบสในตัวทำละลายพวกแอลกอฮอล์ หรือพวกฟีนอล ในขณะที่หมู่อะมิโนในโพลีเอไมด์ติเตรตด้วยกรดในสภาวะคล้าย ๆ กัน หมู่ไฮดรอกซีปกติจะหาด้วยการติเตรต แต่บางครั้งก็นิยมใช้อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี วิธีทางเคมีบางครั้งก็มีข้อจำกัดเกี่ยวกับความสามารถในการละลายของโพลีเมอร์ ซึ่งทำให้หาตัวทำละลายที่เหมาะสมยาก สำหรับโพลีเมอร์ที่เกิดจากการรวมตัว ไม่มีวิธีการทั่ว ๆ ไปที่จะใช้หาจำนวนหมู่สุดท้าย เนื่องจากมีหมู่สุดท้ายมากมายหลายชนิด อาจจะหาจากส่วนของตัวเริ่มต้น (initiation) หรือโดยการใส่สารกัมมันตรังสี บางครั้งหมู่สุดท้ายก็เกิดจากปฏิกิริยาย้ายสายโซ่ (chain transfer) โดยตัวทำละลาย เป็นต้น

การหาจำนวนหมู่สุดท้ายในโพลีเอไมด์ คือการหาหมู่คาร์บอกซิล และหมู่อะมิโน ซึ่งปกติหาโดยการติเตรต แต่ก็มักมีปัญหาในการเลือกตัวทำละลาย เนื่องจากที่อุณหภูมิห้องโพลีเอไมด์ จะละลายเฉพาะในกรดแก่ การติเตรตหาหมู่คาร์บอกซิลก็ทำไม่ได้ ถ้าใช้ตัวทำละลายที่มีขั้วเล็กน้อย เช่น เบนซิลแอลกอฮอล์ แอลลิลแอลกอฮอล์ ต้องละลายที่อุณหภูมิสูง ประมาณ 100°C การติเตรตใช้ KOH ในสารละลายเมธานอลกับเอธิลีนไกลคอล 1:9 จุดยุติ (end point) ที่หาโดยการใช้การเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ อาจจะยาก บางครั้งก็อาจใช้การวัดความเข้มของแสง โดยโฟโตอิเล็กตริก คอเลอริมิเตอร์ (photoelectric colorimeter) ดูรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แสดงจุดยุติโดยวัดความเข้มของแสง เทียบกับปริมาตรตัวดิเตรต โดยโฟโตอิเล็กตริก คอเลอริมิเตอร์ เพื่อหาหมู่คาร์บอกซิล

ตัวอย่างการหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเอไมด์ 1 กรัม พบว่า ใช้ 12 cm^3 0.01 M KOH พอดีถึงจุดยุติ นั่นคือ

จำนวนโมล KOH ที่ใช้ = $\frac{12}{1000} \times 0.01$

เพราะฉะนั้น จำนวนโมลของหมู่ $-COOH$ = $\frac{12}{1000} \times 0.01$ ด้วย

ถ้าโพลีเมอร์เป็นเส้นตรง 1 โมเลกุล จะมีหมู่ $-COOH$ 1 หมู่

ดังนั้น จำนวนโมลของโพลีเอไมด์ = $\frac{12}{1000} \times 0.01$

โพลีเอไมด์ $\frac{12}{1000} \times 0.01$ โมล หนัก 1 กรัม

ถ้าโพลีเอไมด์ 1 โมล หนัก $\frac{1000 \times 1}{12 \times 0.01}$ กรัม = 8333 กรัม

นั่นคือโพลีเอไมด์นี้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 8333 หรืออาจคำนวณโดยใช้สมการ (3.9) เลยก็ได้ โดยที่ $z = 1$, $n_e = \frac{12 \times 0.01}{1000 \times 1}$ กรัมสมมูลย์ (กรณีนี้กรัมสมมูลย์กับโมลเท่ากัน)

นอกจากวิธีดังกล่าวมาแล้วข้างต้น ยังมีวิธีอื่น ๆ อีกในการหาจุดยุติ เช่น วิธีวัดการนำไฟฟ้า (conductometry) วิธีวัดค่าศักย์ไฟฟ้า (potentiometry) เป็นต้น การหา

จำนวนหมู่สุดท้ายในโพลีเอสเทอร์สามารถใช้วิธีคล้าย ๆ กับโพลีเอไมด์ได้ โดยหาหมู่คาร์บอกซิลเช่นเดียวกัน หรือไม่ก็อาจหาหมู่ไฮดรอกซิลโดยเปลี่ยนเป็นหมู่อะซิทิล โดยใช้อะซิติก แอนไฮไดร์ด ในไพริดิน (pyridine)

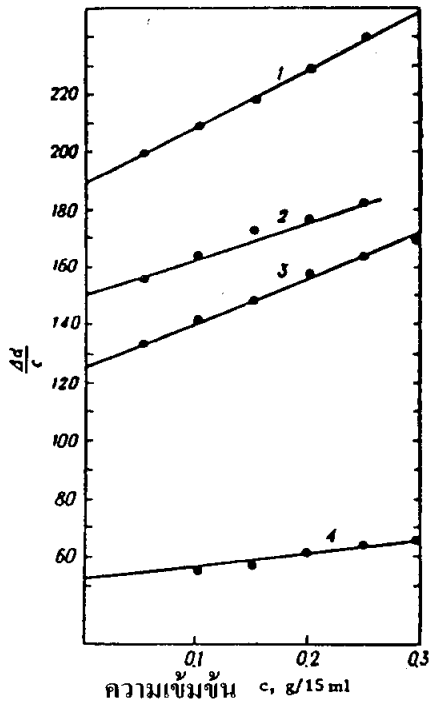
3.4.2) ศึกษาจากสมบัติคอลลิเกทีฟ (colligative properties) สมบัติคอลลิเกทีฟเป็นสมบัติที่ขึ้นอยู่กับจำนวนอนุภาคของสารที่มีอยู่ในสารละลาย เช่น จุดเดือด จุดเยือกแข็ง ความดันออสโมติก เป็นต้น ถ้าจำนวนอนุภาคในสารละลายเปลี่ยนไป สมบัติดังกล่าวนั้นจะเปลี่ยนแปลงไปด้วย และการเปลี่ยนแปลงนี้สัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล จึงนำหลักการนี้มาศึกษาน้ำหนักโมเลกุล ซึ่งจะแยกกล่าวแต่ละวิธีดังต่อไปนี้คือ

3.4.2.1) การวัดจุดเดือดที่เพิ่มขึ้น (boiling-point elevation) อาจเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า อีบัลลิโอเมตรี (ebulliometry) วิธีนี้เหมาะสำหรับโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ และต้องวัดความแตกต่างของอุณหภูมิได้ถึง 10^{-4} หรือ 10^{-5} K โดยวัดจุดเดือดของสารละลายโพลีเมอร์เปรียบเทียบกับตัวทำละลายบริสุทธิ์ ในภาชนะที่เรียกว่า อีบัลลิโอ-มิเตอร์ (ebulliometer) มีที่วัดอุณหภูมิเรียกว่า เทอร์มิสเตอร์ หรือ มัลติ-จังชัน เทอร์โมคัพเปิล (thermistors หรือ multi-junction thermocouples) ต่ออยู่ในวงจรกับวิทสโตน บริดจ์ (Wheatstone bridge) เวลาทดลอง นิยมวัดเทียบกับสารมาตรฐานที่รู้น้ำหนักโมเลกุลก่อน เช่น ออกตาโคเซน (octacosane) น้ำหนักโมเลกุล = 396 หรือ ไตรสเทียริน (tristearin) น้ำหนักโมเลกุล = 892 สมการที่ใช้ในการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล คือ

$$\lim_{c\to 0} \frac{\Delta T_b}{c} = \frac{RT^2}{\rho \Delta H_v} \cdot \frac{1}{\overline{M}_n} \qquad \text{..... (3.10)}$$

โดยที่ ΔT_b เป็นจุดเดือดที่เพิ่มขึ้น , c = ความเข้มข้นของโพลีเมอร์ เป็น กรัมต่อลูกบาศก์เซ็นติเมตร , ρ = ความหนาแน่นของตัวทำละลาย , ΔH_v = ความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ , R = ค่าคงที่ของก๊าซ , T = อุณหภูมิ (K) และ $\overline{M}_n$ เป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์

แม้ว่าจะมีความพยายามสร้างเครื่องมือให้เหมาะสมให้ได้ค่าที่แม่นยำมาก ๆ แต่เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิมีค่าน้อยมาก ยิ่งน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ จะยิ่งมีค่า ΔT_b ต่ำมาก ส่วนใหญ่จึงวัดน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ที่มีค่าไม่เกิน 30,000 จากการทดลองหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเอธิลีนในโทลูอีน ได้กราฟตามรูปที่ 3.7



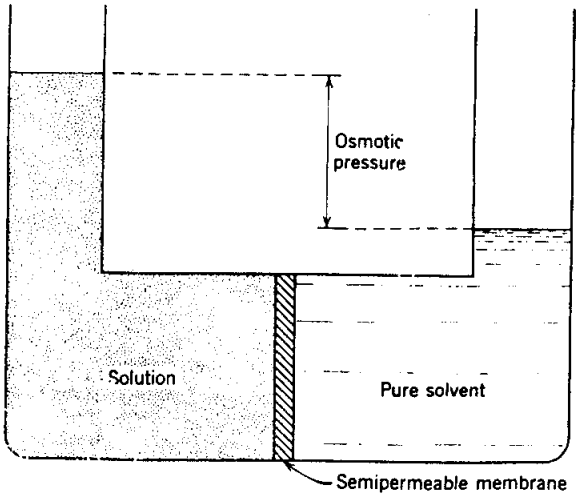
รูปที่ 3.7 การทดลองวัดจุดเดือดที่เพิ่มขึ้นของสารละลายโพลีเอธิลีน ในโทลูอีน น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย $\overline{M}_n$ ของตัวอย่างโพลีเมอร์ 1 – 9500 ; 2 – 12,000 ; 3 – 14,300 ; 4 – 34,000 Δ d คือ ค่าที่กัลวานอมิเตอร์เบี่ยงเบนไป เป็นสัดส่วนกับ ΔT_b

3.4.2.2) **การวัดจุดเยือกแข็งที่ลดลง** (freezing-point depression) หรืออาจเรียกว่า ไครโอสโคปี (cryoscopy) คล้ายกับเทคนิคการวัดจุดเดือดที่เพิ่มขึ้น โดยวัดจุดเยือกแข็งของสารละลายโพลีเมอร์เปรียบเทียบกับตัวทำละลาย และนิยมวัดสารมาตรฐานที่รู้น้ำหนักโมเลกุลก่อนเสมอเช่นเดียวกัน การทดลองวิธีนี้จะต้องควบคุมสภาวะการเย็นตัวยวดยิ่งให้ดี ถ้าตัวทำละลายไม่เหมาะสม ปกตินิยมใช้หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่มีค่าไม่เกิน 30,000 เช่นกัน เพราะถ้ามากกว่านี้ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจะต่ำมากจนค่าไม่แม่นยำพอ สมการที่ใช้หาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย คือ

$$\lim_{c \to 0} \frac{\Delta T_f}{c} = -\frac{RT^2}{\rho \Delta H_f} \cdot \frac{1}{\overline{M}_n} \qquad \text{..... (3.11)}$$

โดยที่ ΔT_f = จุดเยือกแข็งที่ลดลง , ΔH_f = ค่าความร้อนแฝงของการหลอมเหลว ส่วนค่าอื่น ๆ เหมือนในสมการ (3.10)

3.4.2.3) การวัดความดันออสโมติก (osmotic pressure measurement) การวัดความดันออสโมติกในสารละลายโพลีเมอร์ ทำได้สะดวกกว่าสารละลายโมเลกุลเล็ก เนื่องจากในสารละลายโมเลกุลเล็กการเลือกเซมิเพอร์มีอะเบิล เมมเบรน (semipermeable membrane) ที่ยอมให้ตัวทำละลายผ่านอย่างเดียวค่อนข้างหายาก แต่ในสารละลายโพลีเมอร์ขนาดโมเลกุลของตัวทำละลายกับตัวถูกละลายแตกต่างกันมาก จึงหาเมมเบรนได้ง่ายกว่า หลักการของความดันออสโมติก แสดงให้ดูในรูปที่ 3.8 โดยที่สารละลายเมื่อมีตัวถูกละลายจะทำให้ค่าศักย์เคมีลดลง มันจะพยายามเพิ่มความดัน ทำให้โมเลกุลตัวทำละลายซึมผ่านเมมเบรนเข้ามา จนกระทั่งเกิดสมดุลเทอร์โมไดนามิกส์ วัดความดันที่แตกต่างกันนี้เรียกว่าความดันออสโมติก (π) นำไปคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ได้



รูปที่ 3.8 หลักการของเครื่องมือออสโมมิเตอร์

เมื่อถึงสภาวะสมดุลแล้ว ความดันบนสารละลายจะมากกว่าความดันบนตัวทำละลายเนื่องมาจากความสูง ความดันที่แตกต่างกันเนื่องจากความสูงนี้สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\pi = h \rho g \qquad \text{..... (3.12)}$$

โดยที่ ρ = ความหนาแน่นของตัวทำละลาย , g = ความเร่งเนื่องมาจากความโน้มถ่วง , h = ความสูงที่แตกต่างกันของสารละลายและตัวทำละลาย , π = ความดันออสโมติก

ถ้าให้ศักย์เคมีของตัวทำละลายบริสุทธิ์ $= \mu_1$ เมื่อความดัน $= p_0$

ศักย์เคมีของตัวทำละลายในสารละลาย $= \mu_1'$ เมื่อความดัน $= p_0$

ศักย์เคมีของตัวทำละลายในสารละลาย $= \mu_1''$ เมื่อความดัน $= p_0 + \pi$

ที่สภาวะสมดุล $\mu_1 = \mu_1''$ ..... (3.13)

ศักย์เคมีที่เปลี่ยนแปลงไปกับความดัน จะเป็น

$$\mu_1'' = \mu_1' + \int_{p_0}^{p_0+\pi} \left(\frac{\partial \mu_1'}{\partial p} \right)_T dp \qquad \text{..... (3.14)}$$

$\left(\frac{\partial \mu_1'}{\partial p} \right)_T$ จะเท่ากับปริมาตรโมแลลพาเชียล (partial molal volume) ของตัวทำละลาย, $\bar{v}$ เพราะฉะนั้น

$$\mu_1'' = \mu_1' + \bar{v}\pi \qquad \text{..... (3.15)}$$

แทนค่า $\mu_1'' = \mu_1$ จากสมการ (3.13) ในสมการ (3.15) จะได้

$$\mu_1 = \mu_1' + \bar{v}\pi$$

$$\bar{v}\pi = \mu_1 - \mu_1' \qquad \text{..... (3.16)}$$

กรณีสารละลายอุดมคติ ที่สภาวะสมดุล

$$\mu_1 - \mu_1' = RT \ln c$$

เพราะฉะนั้น $$\bar{v}\pi = RT \ln c \qquad \text{..... (3.17)}$$

เมื่อ c เป็นความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อปริมาตร)

จากสมการ (3.17) สามารถนำไปขยายเขียนเป็นสมการใหม่ได้ คือ

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + A_2 c + A_3 c^2 + ... \qquad \text{..... (3.18)}$$

โดยที่ c เป็นความเข้มข้นของสารละลายหน่วยเป็นน้ำหนักต่อปริมาตร, M = น้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลาย A_2 และ A_3 เป็นสัมประสิทธิ์ไวเรียล (virial coefficient) ที่ 2 และที่ 3 ตามลำดับ R = ค่าคงที่ของก๊าซ, T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ ถ้าความเข้มข้นเจือจางมาก ๆ สมการ (3.18) จะเขียนได้เป็น

$$\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c \to 0} = \frac{RT}{M} \qquad \text{..... (3.19)}$$

สมการ (3.19) คือสมการวานท์ฮอฟฟ์ (van't Hoff equation) กรณีนี้ M เป็นน้ำหนักโมเลกุลของสารประเภทโมโนดิสเพอร์ส ถ้าเป็นประเภทโพลีดิสเพอร์ส มีทั้งน้ำหนักโมเลกุล M_1 , M_2 , M_3 , ..., M_i สมการ (3.19) จะเขียนได้เป็น

$$\left(\pi\right)_{c\to 0} = RT \sum_i \frac{c_i}{M_i} \qquad \text{..... (3.20)}$$

ถ้าให้ $\Sigma_i c_i = c$ เพราะฉะนั้น สมการ (3.20) เขียนได้เป็น

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c\to 0} = RT \frac{\Sigma\, c_i/M_i}{\Sigma\, c_i} \qquad \text{..... (3.21)}$$

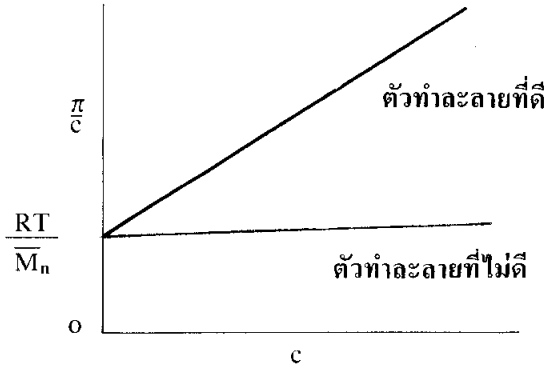
ถ้าให้ c_i เป็นสัดส่วนกับ N_iM_i โดยที่ N_i = จำนวนโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุล M_i สมการ (3.21) จะเขียนได้เป็น

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c\to 0} = RT \frac{\Sigma\, N_i}{\Sigma\, N_iM_i} = \frac{RT}{\overline{M}_n} \qquad \text{..... (3.22)}$$

จากสมการ (3.22) คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ได้ จะเห็นได้ว่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากวิธีวัดความดันออสโมติก จะอยู่ในรูปน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน, $\overline{M}_n$ กลับไปพิจารณาสมการ (3.18) ถ้าตัดเทอม A_3c^2 ไป (เนื่องจาก c น้อยมาก) และใช้ $\overline{M}_n$ แทน M จะได้

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{\overline{M}_n} + A_2c \qquad \text{..... (3.23)}$$

นำสมการ (3.23) ไปเขียนกราฟระหว่าง $\frac{\pi}{c}$ กับ c จะได้กราฟรูปที่ 3.9 เป็นกราฟเส้นตรง ถ้าลากไปตัดแกนตั้งที่ $c=0$ จุดนั้นคือ $\frac{RT}{\overline{M}_n}$ ตามสมการ (3.22) นำไปหาค่า $\overline{M}_n$ ได้



รูปที่ 3.9 กราฟระหว่าง $\frac{\pi}{c}$ กับ c

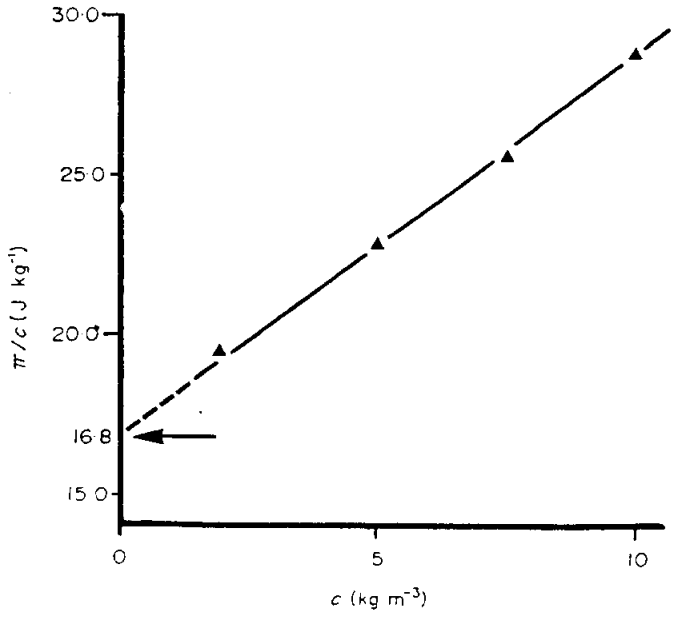
พิจารณารูปที่ 3.9 จะพบว่า กราฟที่ได้จะมีความชันเปลี่ยนแปลงไปตามความสามารถของตัวทำละลาย ตัวทำละลายที่ดีจะมีความชันมาก ตัวทำละลายที่ไม่ดีจะมีความชันน้อย และค่าความชันนี้ก็คือค่า A_2 นั่นเอง และโดยปกติค่าความสามารถของตัวทำละลายนี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิด้วย กรณีที่เส้นกราฟขนานกับแกนนอน คือความชันมีค่าเป็นศูนย์ ณ อุณหภูมิที่ทำให้ค่า $A_2 = 0$ นี้เรียกว่า อุณหภูมิฟลอรี (Flory temperature) หรือ อุณหภูมิ θ (theta temperature) ถ้าอุณหภูมิลดลงไปอีกจะทำให้ A_2 หรือความชันเป็นลบ เพราะฉะนั้น ในการทดลองถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า θ ต้องทำสารละลายให้เจือจางมาก ๆ แต่ที่นิยมในการทดลองวัดความดันออสโมติก ต้องให้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิ θ เพียงพอ จึงจะได้กราฟเป็นเส้นตรงดีและค่าของจุดตัดแกนตั้งค่อนข้างแม่นยำ

จากการทดลองศึกษาโพลีสไตรีนในโทลูอีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กันได้ค่า π ตามตารางที่ 3.3 ทดลองที่อุณหภูมิ = 300 K , ρ = 862 $kg.m^{-3}$

ตารางที่ 3.3 ค่า c และค่า π ของสารละลายโพลีสไตรีนในโทลูอีน

c		h		π	π/c
g/100 ml.	$kg.m^{-3}$	mm.	m.	($N.m^{-2}$)	($J.kg^{-1}$)
0.20	2.0	4.5	0.0045	38.7	19.0
0.50	5.0	13.5	0.0135	114.2	22.8
0.75	7.5	22.5	0.0225	190.2	25.4
1.00	10.0	34.5	0.0340	288.0	28.8

นำค่า c และค่า $\frac{\pi}{c}$ ไปเขียนกราฟ จะได้กราฟตามรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 กราฟระหว่างค่า $\frac{\pi}{c}$ กับค่า c ของสารละลายโพลีสไตรีนในโทลูอีน

จากกราฟจะได้จุดตัดแกนตั้ง คือ $\frac{\pi}{c}$ ที่ $c \rightarrow 0$ = 16.8 $J.K^{-1}mol^{-1}$ แทนค่าในสมการที่ (3.22) จะได้

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{16.8} = 148 \quad kg.mol^{-1}$$

$$= 148{,}000 \quad g.mol^{-1}$$

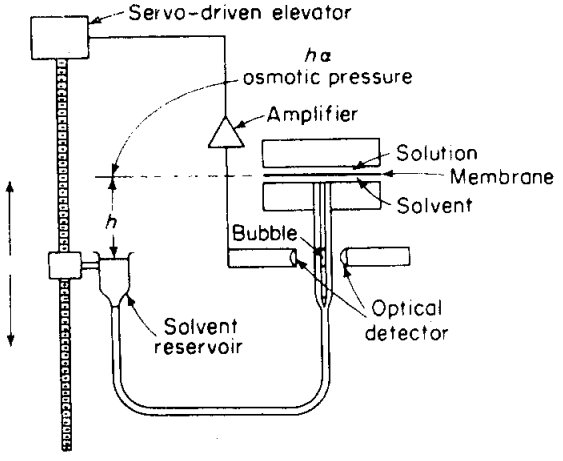
เพราะฉะนั้น สารตัวอย่างโพลีสไตรีน มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ($\overline{M}_n$) = 148,000

วิธีวัดความดันออสโมติกเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์นี้ เป็นวิธีที่นิยมมากที่สุดในบรรดาวิธีที่ศึกษาสมบัติคอลลิเกทีฟด้วยกัน เนื่องจากให้ค่าที่อ่านได้ชัดเจนกว่าพิจารณาเปรียบเทียบกับวิธีอื่นจากค่าที่อ่านได้ในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สมบัติคอลลิเกทีฟของสารละลายโพลีเมอร์ $\overline{M}_n = 20{,}000$, $c = 0.01\ g.cm^{-3}$

สมบัติ	ค่าที่อ่านได้
จุดเดือดที่เพิ่มขึ้น	1.3×10^{-3} °C
จุดเยือกแข็งที่ลดลง	2.5×10^{-3} °C
ความดันออสโมติก	15 cm.

วิธีวัดความดันออสโมติกเหมาะสำหรับหาน้ำหนักโมเลกุลในช่วง 30,000–1,500,000 ถ้าต่ำกว่า 10,000 โมเลกุลของโพลีเมอร์อาจสามารถซึมผ่านเมมเบรนได้ ปัจจุบันมีออสโมมิเตอร์อัตโนมัติ ซึ่งควบคุมโดย servomechanism ตามรูปที่ 3.11 โดยขณะที่ตัวทำละลายซึมผ่านเมมเบรน จะมีการเคลื่อนที่ของฟองอากาศซึ่งจะถูกตรวจพบและให้สัญญาณไปยัง servomechanism สามารถวัดความดันออสโมติกได้ กรณีนี้จะได้ผลเร็วกว่าแบบธรรมดามาก เดิมเคยใช้เวลา 10-20 ชั่วโมง ก็จะใช้เวลาเพียง 1-5 นาทีเท่านั้น



รูปที่ 3.11 แสดงแผนภาพของออสโมมิเตอร์อัตโนมัติ

เมมเบรนที่ใช้ในออสโมมิเตอร์ จะต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องเหมาะสม คือต้องไม่ยอมให้โมเลกุลโพลีเมอร์ซึมผ่านได้ ไม่ทำปฏิกิริยากับตัวทำละลาย ไม่ละลายในตัวทำละลาย

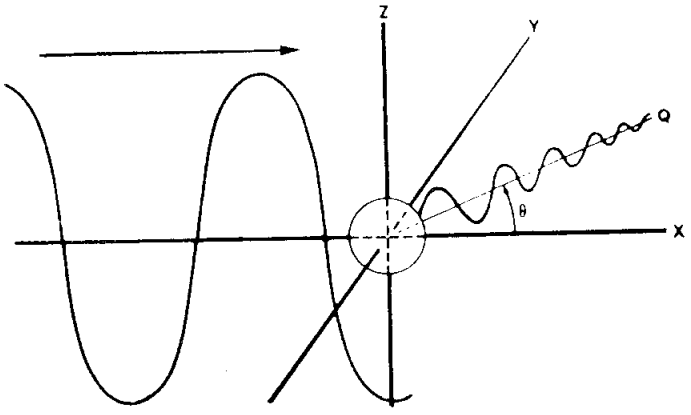
และยอมให้โมเลกุลตัวทำละลายซึมผ่านไปได้ด้วยอัตราเร็วที่เหมาะสม ที่นิยมใช้มี 2 พวก พวกแรกเป็นพวกสารอนินทรีย์ เช่น แก้ว หรือโลหะที่มีรูพรุน พวกที่ 2 เป็นพวกเซลลูโลสและยาง ซึ่งจะพองได้เมื่อถูกตัวทำละลาย เช่น ไนโตรเซลลูโลส โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ โพลียูรีเธน เป็นต้น

3.4.3) การวัดการกระจายของแสง (light scattering measurement) การกระจายของแสงจะเกิดขึ้นเมื่อลำแสงไปกระทบกับอนุภาค การกระจายต่างกับการสะท้อน เพราะการสะท้อนแสงนั้นมุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน แต่การกระจายของแสงนี้จะมีมุมมากมายหลายมุมไม่ใช่มีมุมเดียวเหมือนมุมสะท้อน เราอาจสังเกตจากกรณีที่มีลำแสงไปตกกระทบฝุ่นละออง จะมีการกระจายของแสงออกไปทุกทิศทาง คล้ายกับฝุ่นละอองนั้นเป็นต้นกำเนิดแสง การกระจายที่เกิดจากโมเลกุลของก๊าซ เรียกว่าการกระจายเรลีห์ (Rayleigh scattering) สีน้ำเงินที่เราเห็นจากท้องฟ้าก็เกิดจากการกระจายของแสงโดยโมเลกุลของก๊าซในชั้นของบรรยากาศที่สูงกว่ากัน ในปี 1944 เดบาย (Debye) สามารถนำเทคนิคการกระจายของแสงมาศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของสารได้

เรลีห์ใช้ทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้า ศึกษาปัญหาจากการกระจายของแสงที่เกิดจากโมเลกุลของก๊าซ เขาแสดงให้เห็นว่า โมเลกุลของก๊าซนั้นสามารถทำตัวเป็นต้นกำเนิดแสงได้ โดยให้ความเข้มต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรของอนุภาค เป็น i_θ สังเกตที่ระยะทาง r มีมุม θ กับแสงตกกระทบ เขียนสมการได้เป็น

$$\frac{i_\theta}{I_0} = R_\theta = \frac{2\pi^2(n-1)^2}{\lambda^4}\ \frac{1}{\gamma}\ (1+\cos^2\theta) \qquad \ldots\ldots\ldots (3.24)$$

โดยที่ I_0 เป็นความเข้มของแสงตกกระทบเริ่มต้น, n เป็นดรรชนีหักเหของก๊าซ, γ เป็นจำนวนอนุภาคต่อลูกบาศก์เซ็นติเมตร, λ เป็นความยาวคลื่นของแสง, ปริมาณ R_θ เรียกว่าอัตราส่วนเรลีห์ (Rayleigh ratio) บางครั้งอาจพบว่าใช้สัญลักษณ์ τ ซึ่งเท่ากับ $\int i_\theta d_\theta$ หมายถึงความเข้มที่ลดลงทุก ๆ มุม หลังจากแสงผ่านตัวกลางไปแล้ว ดูรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 การกระจายของแสง มีอนุภาคอยู่ที่จุดกำเนิดของโคออร์ดิเนต

ถ้าความเข้มของแสง I_0 ลดลงเป็น I ในสารตัวอย่าง ยาว ℓ จะได้ความสัมพันธ์เป็น

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\tau \ell} \qquad \text{..... (3.25)}$$

ค่า τ จะขึ้นกับขนาดของอนุภาค ถ้าอนุภาคเล็กมากเมื่อเทียบกับ λ จะได้

$$\tau = \frac{32\,\pi^2}{3} \frac{(n-1)^2}{\lambda^4} \cdot \frac{1}{\gamma} \qquad \text{..... (3.26)}$$

สมการ (3.26) ได้จาก $\tau = (\frac{8\,\pi}{3}) R_{(\theta=0)}$ แทนค่า R_θ จากสมการ (3.24)

โดยที่ $\theta = 0$, $\cos^2\theta = 1$ ถ้าหา γ ซึ่งเป็นจำนวนอนุภาคได้ ก็สามารถหาน้ำหนักโมเลกุลของก๊าซหรือเลขอโวกาโดรได้ ในการทดลองของเรลีห์นั้นถือว่าอนุภาคเป็นต้นกำเนิดแสงได้ แต่ในของเหลวคิดเหมือนของก๊าซไม่ได้ เพราะความเข้มของแสงจะลดลงมาก ยิ่งถ้าเป็นสารละลายหรือของผสมของของเหลว การกระจายของแสงจะเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีระเบียบ เนื่องจากความหนาแน่นและดรรชนีหักเหที่เปลี่ยนแปลงไปเพราะการกระเพื่อมขึ้นลง (fluctuations) ของส่วนประกอบ เคบายได้คำนวณผลจากการกระเพื่อมขึ้นลงเหล่านี้ ซึ่งสัมพันธ์กับการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น, c และความดันออสโมติก, π ได้สมการเป็น

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4}\frac{RT\,c}{N_0}\left(n\frac{dn}{dc}\right)^2 / \left(\frac{d\pi}{dc}\right) \qquad \text{..... (3.27)}$$

และแทนค่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าความดันออสโมติก, π กับน้ำหนักโมเลกุล, M จะได้สมการของเดบาย (Debye equation) เป็น

$$K\frac{c}{R_{90}} = H\frac{c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \text{.....} \qquad \text{..... (3.28)}$$

โดยที่ $K = \frac{2\pi^2n^2}{N_0\lambda^4}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ และ $H = \frac{32\pi^3n^2}{3N_0\lambda^4}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$

สมการ (3.28) เป็นพื้นฐานของการนำไปศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ โดยการกระจายของแสง ความเข้มของการกระจายศึกษาที่มุม $\theta = 90°$ ค่าที่ต้องวัดจากการทดลองคือค่า τ หรือ R_θ ค่าดรรชนีหักเห, n และ $\frac{dn}{dc}$ (specific refractive increment) ค่า n และ $\frac{dn}{dc}$ เป็นค่าคงที่ในระบบโพลีเมอร์ ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่กำหนดให้ ปกติถ้าไม่ใช่ $\theta = 90°$ ค่า K ต้องคูณด้วย $(1+\cos^2\theta)$

จากสมการ (3.28) ถ้าตัวถูกละลายเป็นโพลีดิสเพอร์ส โมเลกุลที่ใหญ่และหนักกว่าจะกระจายแสงได้มากกว่าโมเลกุลที่เล็กและเบากว่า การกระจายแสงทั้งหมดที่ความเข้มข้นเป็นศูนย์ คือ

$$\tau = \sum_{i=1}^{\infty}\tau_i = H\sum_{i=1}^{\infty}c_iM_i \qquad \text{..... (3.29)}$$

ถ้า $c = \Sigma c_i$ = ความเข้มข้นรวมทั้งหมด นำไปหารสมการ (3.29)

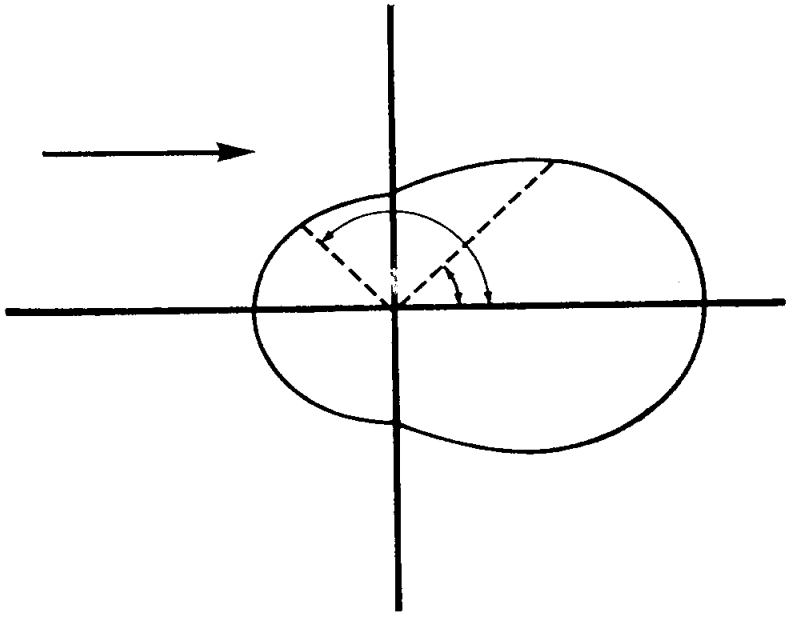
$$\frac{\tau}{c} = H\frac{\Sigma c_iM_i}{\Sigma c_i} \qquad \text{..... (3.30)}$$

c_i เป็นสัดส่วนกับ N_iM_i โดยที่ N_i เป็นจำนวนโมลของกลุ่มที่มีดีกรีของโพลีเมอไรเซชัน = i เพราะฉะนั้น สมการ (3.30) จะเขียนได้เป็น

$$\frac{\tau}{c} = H\frac{\Sigma N_iM_i^2}{\Sigma N_iM_i} \qquad \text{..... (3.31)}$$

$$\frac{\tau}{c} = H\overline{M}_w \qquad \text{..... (3.32)}$$

จากสมการ (3.32) จะเห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่ได้เป็น $\overline{M}_w$ คือน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก แต่กรณีนี้เหมาะสำหรับโพลีเมอร์ที่มีขนาดเล็กกว่า $\frac{\lambda}{20}$ แต่ส่วนใหญ่โพลีเมอร์ที่นำมาศึกษาจะมีขนาดใหญ่กว่า $\frac{\lambda}{20}$ ซึ่งจะมีผลให้เกิดการรบกวน การกระจายกลับน้อยกว่าการกระจายไปข้างหน้า ทำให้เกิดความไม่สมดุลในความเข้มของแสง ดูรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 แผนภาพโพล่าร์ของขนาดพลังงานแสงที่กระจายเปลี่ยนไปตามมุมที่ทำกับแกน X เส้นปละ เป็นแสงที่กระจายที่ 45° และ 135° กับแสงที่ตกกระทบ

ความไม่สมมาตรอาจหาได้จากมุมที่แตกต่างกัน 2 มุม 90° ตามรูปสมมติเป็น 45° และ 135° ถ้าให้ z = แฟคเตอร์ความไม่สมมาตร จะได้

$$z = \frac{I_{45}}{I_{135}} \qquad \text{..... (3.33)}$$

ถ้าได้อัตราส่วนสมการ (3.33) นี้มากกว่าหนึ่ง เราจำเป็นจะต้องทำการประมาณค่าแนวโน้มไปที่มุมศูนย์ โดยวิธีนี้ทำได้โดยเตรียมสารละลายโพลีเมอร์หลาย ๆ ความเข้มข้น แล้วใส่ลงไปในเซลแก้วที่สะอาด เพื่อหาความสัมพันธ์ของแสงที่กระจายกับแสงที่ตกกระทบ (คือ I/I_0) ของสารละลายแต่ละความเข้มข้น

มีวิธีการหลายวิธีที่จะให้ได้ข้อมูลที่ต้องการ แต่มีวิธีหนึ่งที่นิยมกันมาก คือหาค่าแนวโน้มไปที่ความเข้มข้นเป็นศูนย์ และมุมศูนย์ โดยวิธีกราฟที่เรียกว่า Zimm plot และมีสมการความเข้มของแสงที่กระจาย $P(\theta)$ ซึ่งเป็นกรณีมีการรบกวนภายในโมเลกุล คือ

$$P(\theta) = \frac{\text{ความเข้มของการกระจายของสารโมเลกุลใหญ่}}{\text{ความเข้มที่คำนวณได้เมื่อไม่มีการรบกวน}}$$

ที่ทุก ๆ มุม θ P จะมีค่าน้อยกว่าหนึ่ง คือ $P(\theta) \rightarrow 1$ เมื่อ $\theta \rightarrow 0°$

ในกรณีที่อนุภาคกลม จะได้ $P(\theta)$ เป็น

$$P(\theta) = \left[\left(\frac{3}{u^3} \right) (\sin u - u \cos u) \right]^2 \qquad \text{..... (3.34)}$$

เมื่อ $u = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda_s} \right) \sin \frac{\theta}{2}$, d = เส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาค

และ $\lambda_s = \frac{\lambda}{n}$

กรณีโพลีเมอร์เป็นสายโซ่ขดไปขดมา $P(\theta)$ จะเป็น

$$P(\theta) = 1 - \frac{8\pi^2 \overline{r^2}}{9\lambda_s^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \ldots \qquad \text{..... (3.35)}$$

เมื่อ $\overline{r^2}$ เป็นระยะจากปลายสายโซ่ข้างหนึ่งไปยังปลายสายโซ่อีกข้างหนึ่ง ยกกำลังสองเฉลี่ย

จากสมการ (3.28) ซึ่งใช้กับโมเลกุลที่เล็กกว่า $\frac{\lambda}{20}$ ถ้านำมาเขียนใหม่กรณีที่โมเลกุลใหญ่กว่า $\frac{\lambda}{20}$ ซึ่งจะเกิดความไม่สมมาตรของการกระจาย สมการ (3.28) จะเขียนใหม่ได้เป็น

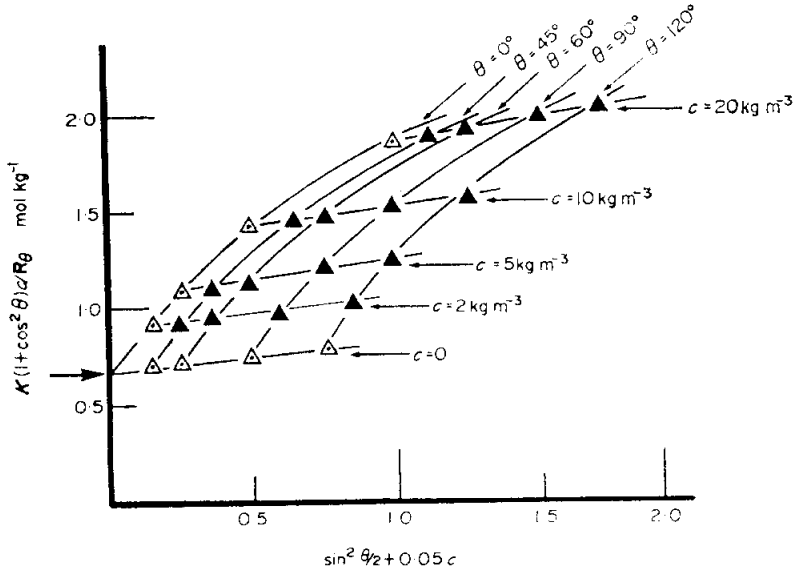
$$K \frac{c}{R_{90}} = H \frac{c}{\tau} = \frac{1}{\overline{M}_w P(\theta)} + 2A_2 c + \ldots \qquad \text{..... (3.36)}$$

หรือ $$\frac{K(1+\cos^2\theta)\, c}{R_\theta} = H \frac{c}{\tau} = \frac{1}{\overline{M}_w P(\theta)} + 2A_2 c + \ldots \qquad \text{..... (3.37)}$$

สมการ (3.37) เป็นกรณีที่ $\theta \neq 90°$

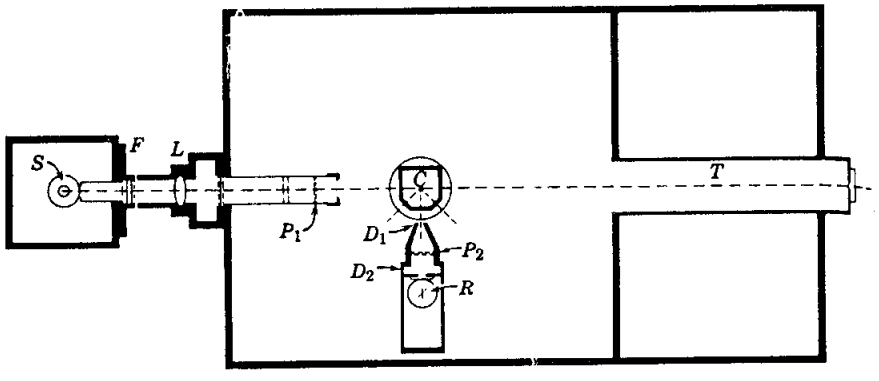
จากสมการ (3.37) นำไปเขียนกราฟที่เรียกว่า Zimm plot โดยเขียนกราฟระหว่าง

เทอมซ้ายมือ กับ $\sin^2 \frac{\theta}{2} + kc$ โดยที่ k เป็นค่าคงที่ ได้กราฟตามรูปที่ 3.14 ซึ่งจากกราฟนี้สามารถหา $\overline{M}_w$ และสัมประสิทธิ์ไวเรียล A_2 ได้ รวมทั้งค่า $\overline{s^2}$ ด้วย



รูปที่ 3.14 แสดงกราฟที่ได้จากวิธี Zimm plot

ในทางปฏิบัติ เครื่องมือศึกษาการกระจายของแสง แสดงให้ดูในรูปที่ 3.15 โดยแสงผ่านจากต้นกำเนิดประกายไฟของปรอท (S) ผ่านเลนซ์ (L) โพลาไรเซอร์ (P_1) และโมโนโครมาไทซิง ฟิลเตอร์ (F) และพุ่งเข้าสู่เซลแก้ว (C) ซึ่งบรรจุสารละลายโพลีเมอร์ ถัดจากเซลแก้วจะมีหลอดจับแสง (T) เพื่อดูดกลืนลำแสงที่ผ่านไป



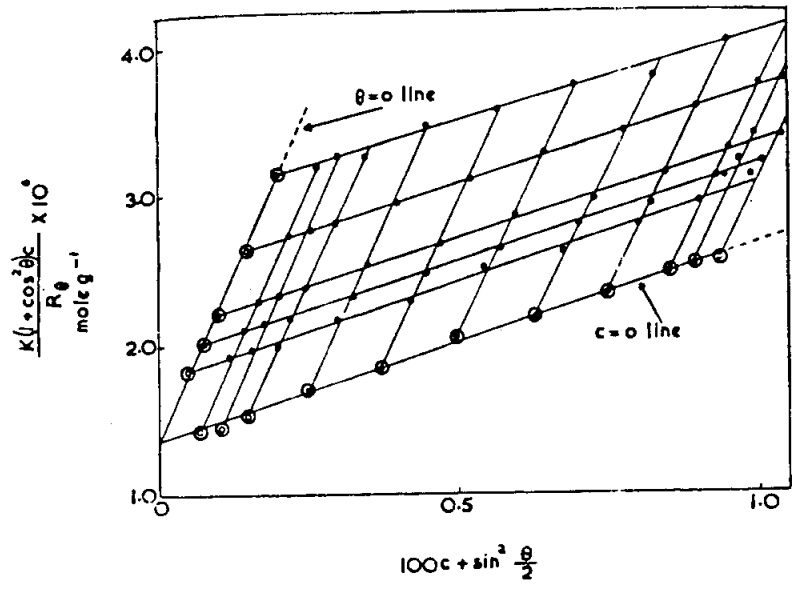
รูปที่ 3.15 แสดงส่วนประกอบของเครื่องมือศึกษาการกระจายแสง

แสงที่กระจายจากเซลถูกบันทึกโดยมัลติพลายเออร์ โฟโตทิวบ์ (multiplier phototube, R) หลังจากผ่านสลิท D_1 , D_2 และโพลาไรเซอร์ (P_2) ส่งสัญญาณไปที่กัลวานอมิเตอร์ และบันทึกลงที่เครื่องบันทึก (recorder) น้ำหนักโมเลกุลที่นิยมใช้ศึกษาโดยวิธีนี้อยู่ในช่วง 10,000–10,000,000

ตัวอย่างเช่น จะหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีสไตรีนในเบนซีน เตรียมสารละลายโพลีสไตรีนมา 5 ความเข้มข้น คือ 2.00×10^{-3} , 1.50×10^{-3} , 1.00×10^{-3} , 0.75×10^{-3} , 0.50×10^{-3} g.cm^{-3} วัดค่าจากกัลวานอมิเตอร์ได้เป็น G_θ จาก G_θ เปลี่ยนเป็น R_θ โดย $R_\theta = k\, G_\theta \sin\theta$ กรณีของตัวทำละลายเบนซีน $R_\theta = 16.3\times10^{-8}\, G_\theta \sin\theta$ จะได้ค่า R_θ สำหรับค่า K หาได้จาก $K = \frac{2\ \pi^2 n^2}{N_0\,\lambda^4}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ เมื่อ n = 1.5014 (ของเบนซีน) , $\lambda = 5.461\times10^{-5}$ cm. , $\frac{dn}{dc} = 0.106$ cm^3 g^{-1} และ $N_0 = 6.023\times10^{23}$ mole^{-1} ได้ค่า $K = 9.34\times10^{-8}$ cm^2 g^{-2} mole. ค่า $\frac{K(1+\cos^2\theta)\,c}{R_\theta}\times10^6$ mole.g^{-1} ของโพลีสไตรีนในเบนซีนทั้ง 5 ความเข้มข้นแสดงไว้ในตารางที่ 3.5 ที่ค่า θ ต่าง ๆ นำไปเขียนกราฟเทียบกับ $100\,c + \sin^2\frac{\theta}{2}$ โดยเขียนกราฟครั้งแรก ให้ θ คงที่ และเปลี่ยนค่า c ครั้งที่ 2 ให้ค่า c คงที่ แต่เปลี่ยนค่า θ จะได้กราฟตามรูปที่ 3.16

ตารางที่ 3.5 ค่า $\frac{K(1+\cos^2\theta)\,c}{R_\theta}\times10^6$ mole.g^{-1} ของโพลีสไตรีนในเบนซีนที่ความเข้มข้น และ θ ต่าง ๆ

c g cm^{-3} \ θ	30°	37·5°	45°	60°	75°	90°	105°	120°	135°	142·5°	150°
2·00 ×10^{-3}	3·18	3·26	3·25	3·45	3·56	3·72	3·78	4·01	4·16	4·21	4·22
1·50 ×10^{-3}	2·73	2·76	2·81	2·94	3·08	3·27	3·40	3·57	3·72	3·75	3·78
1·00 ×10^{-3}	2·29	2·33	2·37	2·53	2·66	2·85	2·96	3·12	3·29	3·38	3·37
0·75 ×10^{-3}	2·10	2·14	2·17	2·32	2·47	2·64	2·79	2·93	3·10	3·21	3·20
0·50 ×10^{-3}	1·92	1·95	1·98	2·16	2·33	2·51	2·66	2·79	2·96	3·11	3·12



รูปที่ 3.16 กราฟของโพลีสไตรีนในเบนซีน ที่ความเข้มข้นและมุมต่าง ๆ ตามวิธี Zimm plot

จากรูปที่ 3.16 สามารถคำนวณค่าต่าง ๆ ได้คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ค่า $\frac{K(1+\cos^2\theta)\,c}{R_\theta}$ ที่จุดตัด $c=0$ และ $\theta=0$ มีค่าเท่ากับ 1.37×10^{-6} mole.g^{-1} จากสมการ (3.37) ค่า $1.37\times10^{-6} = \frac{1}{\overline{M}_w}$ โดย $P(\theta) = 1$ เพราะฉะนั้น

$$\overline{M}_w = \frac{1}{1.37\times10^{-6}} \text{ g.mole}^{-1}$$

$$= 730{,}000 \text{ g.mole}^{-1}$$

นั่นคือน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนักของโพลีสไตรีน = 730,000

สำหรับค่า A_2 หาได้จากความชันของเส้นกราฟที่ $\theta = 0$ โดย

$$\text{ความชัน} = \frac{2A_2}{\overline{M}_w} = 8.76\times10^{-4} \text{ mole.g}^{-2}\text{ cm}^3$$

เพราะฉะนั้น $A_2 = \frac{8.76\times10^{-4}\times730{,}000}{2}$ cm^{3}g^{-1}

$$= 3.20\times10^2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$$

นอกจากนี้ยังสามารถหาค่า $\left(\overline{r^2}\right)^{1/2}$ ได้โดยแทนค่า $P(\theta)$ ในสมการ (3.35) ลงในสมการ (3.37) และเนื่องจากเทอมที่ 2 ในสมการ (3.35) มีค่าน้อย เทอมถัดไปยิ่งมีค่าน้อยยิ่งขึ้น อาศัยหลักการขยายแบบทวินาม (binomial expansion) เทอม $P(\theta)^{-1}$ เขียนในสมการ (3.37) ได้เป็น

$$\frac{K(1+\cos^2\theta)\,c}{R_\theta} = \frac{1}{\overline{M}_w}(1+2A_2c+.....)\left(1+\frac{8\pi^2\overline{r^2}}{9\lambda_s^2}\sin^2\frac{\theta}{2}+.....\right) \quad ..... (3.38)$$

ค่า $\left(\overline{r^2}\right)^{1/2}$ หาได้จากความชันของเส้นกราฟ $c = 0$

$$\text{ความชัน} = \frac{8\pi^2\overline{r^2}}{9\,\overline{M}_w\,\lambda_s^2} = 1.29\times10^{-6} \text{ mole.g}^{-1}$$

$$\text{เพราะฉะนั้น } \overline{r^2} = \frac{9\times1.29\times10^{-6}\times730{,}000}{8\pi^2}\left(\frac{5461}{1.5014}\right)^2 \text{ Å}^2$$

$$\text{จะได้ } \left(\overline{r^2}\right)^{1/2} = 1190 \text{ Å}$$

การทดลองนี้ ทำที่อุณหภูมิ 25°C ใช้แสงที่มีความยาวคลื่น 5461 Å

3.4.4) เทคนิคอุลตราเซนตริฟิวจ์ (Ultracentrifuge techniques) วิธีนี้เป็นวิธีหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์ที่ยุ่งยากซับซ้อนที่สุด แม้ว่าหลักการจะดูไม่ยาก โดยอาศัยหลักที่ว่า ถ้าเรากวนน้ำโคลนให้ขุ่น แล้วปล่อยทิ้งไว้ จะพบว่า พวกอนุภาคใหญ่ ๆ จะตกตะกอนก่อนแล้วติดตามด้วยอนุภาคที่เล็กรองลงไป กระทั่งถึงอนุภาคที่เล็กที่สุดอาจจะแขวนลอยอยู่ไม่ตกตะกอนลงมาก็ได้ เราใช้หลักการนี้มาประยุกต์หาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ โดยเพิ่มแรงโน้มถ่วงเข้าไปคือเทคนิคอุลตราเซนตริฟิวจ์ หาความเร็วของการตกตะกอน ซึ่งจะสัมพันธ์กับขนาดของโมเลกุล ทำให้นำไปหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยได้ แต่ปัญหาที่ยุ่งยากคือ สายโซ่โมเลกุลของโพลีเมอร์ไม่ได้อยู่ในรูปทรงกลม และขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าโมเลกุลของตัวทำละลายมาก ทำให้มีผลขณะที่เคลื่อนที่ผ่านกันและกัน

ตัวทำละลายที่ใช้ในเทคนิคนี้ต้องเลือกให้มีความหนาแน่น และดรรชนีหักเหต่างไปจากของโพลีเมอร์ และปกติจะไม่ใช้ตัวทำละลายผสมกันเลย อีกอย่างหนึ่งตัวทำละลายต้องมีความหนืดต่ำ ๆ วิธีหาน้ำหนักโมเลกุลโดยอุลตราเซนตริฟิวจ์นี้มีอยู่ 2 วิธีที่นิยมใช้กันคือ

วิธีแรกใช้ **อัตราการตกตะกอน** (sedimentation rate) โดยใส่สารละลายโพลีเมอร์ลงในเซล แล้วปั่นด้วยแรงสูง โมเลกุลของโพลีเมอร์จะเคลื่อนที่ออกเป็นวง มองเห็นเป็นรอยต่อกับตัวทำละลายที่ส่วนบนของเซล และรอยต่อจะเคลื่อนที่ลง วัดอัตราเร็วที่รอยต่อเคลื่อนที่ จากนั้น คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลได้ ถ้าเป็นโมโนดิสเพอร์ส รอยต่อจะชัดเจนมาก อัตราเร็วที่รอยต่อเคลื่อนที่หาได้จากค่าคงที่ของการตกตะกอน (s) คือ

$$s = \frac{1}{\omega^2 r}\frac{dr}{dt} = \frac{m(1-\bar{v}\rho)}{f} \qquad \text{..... (3.39)}$$

เมื่อ f = สัมประสิทธิ์ความเสียดทาน , ω = ความเร็วเชิงมุมของการหมุน , m = มวลของอนุภาค , r = ระยะห่างของอนุภาคจากแกนหมุน , $\bar{v}$ = ปริมาตรจำเพาะพาเชียลของโพลีเมอร์ และ ρ = ความหนาแน่นของสารละลาย

อาจเขียนในรูปความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) ที่ความเจือจางเป็นอนันต์ $D = \frac{RT}{f}$ เพราะฉะนั้น

$$\frac{D}{s} = \frac{RT}{M(1-\bar{v}\rho)} \qquad \text{..... ((3.40)}$$

ค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้เป็นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยน้ำหนัก ($\overline{M}_w$) นิยมใช้หาในระบบโมโนดิสเพอร์ส ถ้าเป็นโพลีดิสเพอร์สการคำนวณจะยุ่งยากมาก

อีกวิธีหนึ่งที่ใช้หาน้ำหนักโมเลกุล คือทำให้สารละลายถึงจุดสมดุลของการตกตะกอน (sedimentation equilibrium) โดยการปั่นด้วยแรงสูงแล้วหาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโพลีเมอร์จากจุดยอดของเซลจนถึงจุดล่างของเซล สภาวะสมดุลจะเกิดขึ้นอย่างช้า ๆ โดยการปั่นนาน ๆ และความเร็วคงที่ วิธีนี้เหมาะกับระบบโพลีดิสเพอร์ส สมการที่ใช้คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุล คือ

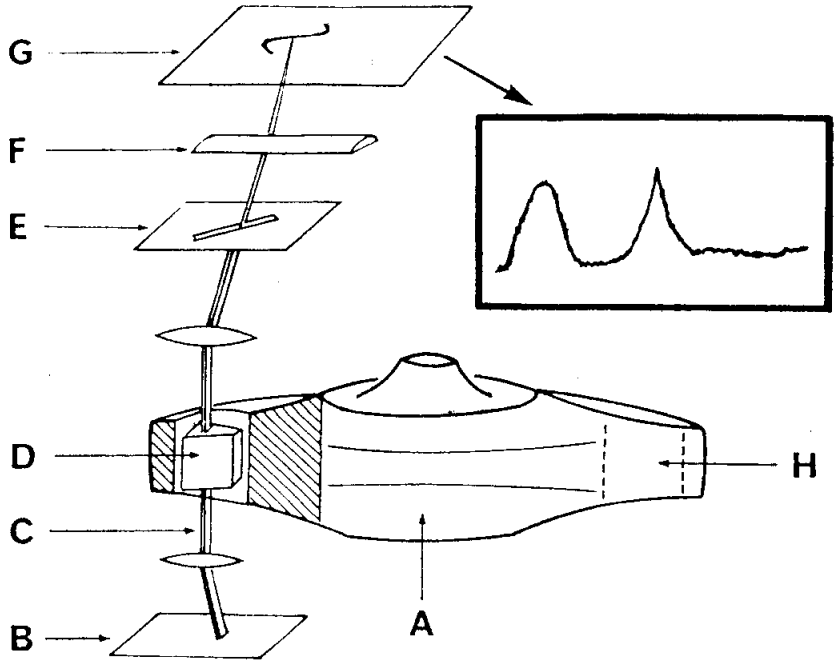
$$\frac{M(1-\bar{v}\rho)\omega^2 r}{RT} = \frac{1}{c}\frac{dc}{dr}\left(1 + c\frac{d\,\ell n\, r}{dc}\right) \qquad \text{..... (3.41)}$$

เมื่อ r = สัมประสิทธิ์แอกติวิตี สมการ (3.41) เป็นกรณีของสารละลายที่ไม่ใช่สารละลายอุดมคติ ถ้าเป็นสารละลายอุดมคติ อินติเกรตสมการ (3.41) จะได้เป็น

$$M = \frac{2\,RT\,\ell n(c_2/c_1)}{(1-\bar{v}\rho)\,\omega^2(r_2^2 - r_1^2)} \qquad \text{..... (3.42)}$$

เมื่อ c_1 และ c_2 เป็นความเข้มข้นที่จุด 2 จุด คือที่ระยะ r_1 และ r_2 ในเซล

เครื่องมือของอุลตราเซนตริฟิวจ์ ค่อนข้างยุ่งยากและราคาแพง จึงยังใช้ในห้องปฏิบัติการไม่กว้างขวาง ช่วงน้ำหนักโมเลกุลที่หาได้ตั้งแต่ 10,000 ขึ้นไป มักใช้ศึกษาทางชีววิทยา เช่น โปรตีน ฮอร์โมน ไวรัส ที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง $10^6 - 10^9$ ลักษณะเครื่องมือ ตามรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 แผนภาพเครื่องมืออุลตราเซนตริฟิวจ์, A – ตัวหมุน, B – ไดอะแฟรม, C – ลำแสง, D – เซล, E – ไดอะแฟรม, F – เลนซ์, G – แผ่นโฟโตกราฟ, H – ตำแหน่งถ่วงน้ำหนักเซล

3.4.5) วิธีวัดความหนืด (viscosity measurements) ข้อดีของสารละลายโพลีเมอร์คือการที่มีความหนืดมากกว่าตัวทำละลาย ซึ่งสามารถวัดเปรียบเทียบได้ ความหนืดของสารละลายขึ้นอยู่กับ

ก) ธรรมชาติของตัวทำละลาย
ข) ชนิดของโพลีเมอร์
ค) น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์
ง) ความเข้มข้นของสารละลาย
จ) อุณหภูมิ

ดังนั้น การวัดความหนืดย่อมสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล และนำไปใช้หาน้ำหนักโมเลกุลได้ในห้องทดลอง โดยเฉพาะในทางอุตสาหกรรม นิยมใช้วิธีวัดความหนืดเพื่อหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ เนื่องจากวิธีการทดลองค่อนข้างง่าย สะดวก และให้ค่าแม่นยำพอสมควร เครื่องมือที่ใช้ทดลองก็ไม่ยุ่งยากซับซ้อน อย่างไรก็ดี ค่าน้ำหนักโมเลกุลที่หาได้โดยวิธีนี้ไม่ใช่ค่าสมบูรณ์ เนื่องจากหาได้จากข้อมูลของความหนืด ซึ่งต้องใช้สมการเอมไพริกัลโดยที่ความหนืดเป็นฟังก์ชันกับน้ำหนักโมเลกุล ตัวอย่างเช่นในตารางที่ 3.6 แสดงผลการทดลองการวัดความหนืดของสารละลายโพลีสไตรีนในโทลูอีนที่ 30°C ความเข้มข้น 2×10^{-3} g.cm^{-3} ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน

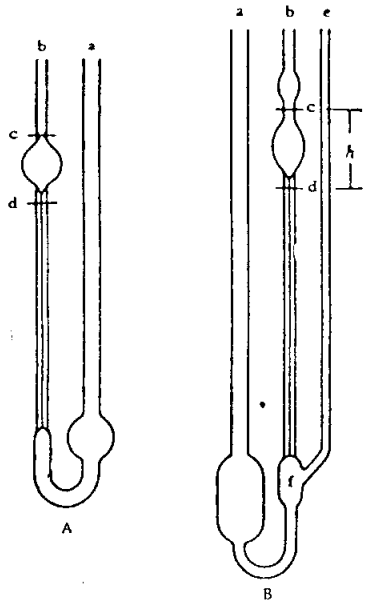
ตารางที่ 3.6 ค่าความหนืดของสารละลายโพลีสไตรีนในโทลูอีน เมื่อ $\overline{M}_n$ ต่างกัน

$\overline{M}_n$	Viscosity $\times 10^2$ poise
850,000	0·790
556,000	0·717
440,000	0·674
336,000	0·645
163,000	0·602
135,000	0·591
76,000	0·567
Toluene	0·526

จากตารางจะพบว่า ยิ่งน้ำหนักโมเลกุลสูง ความหนืดจะเพิ่มขึ้น กรณีเช่นนี้นำไปศึกษาหาความสัมพันธ์ระหว่างน้ำหนักโมเลกุล และความหนืด สร้างเป็นสมการออกมาได้ โดยอาศัยโพลีเมอร์ที่รู้น้ำหนักโมเลกุลมาก่อน จากการสังเกตดังกล่าว สมการที่ได้จึงเป็นสมการเอมไพริกัล

เครื่องมือที่ใช้ศึกษาความหนืดมี 2 แบบ คือ ออสท์วาลด์วิสโคมิเตอร์ (Ostwald viscometer) กับอับเบโลฮด์ วิสโคมิเตอร์ (Ubbelohde viscometer) ตามรูปที่ 3.18

CH 462 บทที่ 16



รูปที่ 3.18 A) ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ B) อับเบโลฮด์ วิสโคมิเตอร์

เวลาวัดเราใส่สารละลายลงไปทางด้าน a แล้วดูดสารละลายขึ้นไปทางด้าน b ให้สารละลายขึ้นไปเลยระดับ c เล็กน้อย จากนั้นปล่อยให้สารละลายไหลกลับลงมา เริ่มจับเวลาที่สารละลายไหลจากระดับ c ลงมาถึงระดับ d ถ้าเป็นสารละลายให้เป็นเวลา t_1 ถ้าเป็นตัวทำละลายให้เป็นเวลา t_0 อัตราการไหลโดยปริมาตร สัมพันธ์กับค่าความหนืด ตามสมการของพอยเซยลี (Poiseuille) คือ

$$v = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} \qquad \text{..... ((3.43)}$$

โดยที่ v = อัตราการไหลโดยปริมาตร, P = ความดันบนการไหลที่ต่างกัน,
r = รัศมีของหลอดแก้วเล็ก, η = ความหนืดของของเหลว,
l = ความยาวของหลอดแก้วเล็ก

ถ้าให้ปริมาตรจากระดับ c ถึง d = V สมการ (3.43) จะเขียนได้เป็น

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} \qquad \text{..... ((3.44)}$$

(ถ้าเป็นสารละลาย $t = t_1$ ถ้าเป็นตัวทำละลาย $t = t_0$) จัดรูปสมการ (3.44) ใหม่จะได้

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8 V l} \qquad \text{..... (3.45)}$$

จากสมการ (3.45) เปลี่ยนค่า P ให้อยู่ในเทอมของ ρ (ความหนาแน่นของของเหลว) จะได้

$$\eta = \frac{\pi h g r^4 \rho t}{8 V l} - m \frac{\rho V}{8 \pi l t} \quad \text{..... ((3.46)}$$

เมื่อ m = ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์, h = ความสูงจากระยะ c ถึง d ถ้าให้ $A = \frac{\pi h g r^4}{8 V l}$ และ $B = \frac{m V}{8 \pi l}$ ซึ่งเป็นค่าคงที่ในแต่ละระบบ สมการ (3.46) เขียนใหม่ได้คือ

$$\eta = A \rho t - \frac{B \rho}{t} \quad \text{..... ((3.47)}$$

สมการ (3.47) ถ้าเป็นตัวทำละลาย จะอยู่ในรูป

$$\eta_0 = A \rho_0 t_0 - \frac{B \rho_0}{t_0} \quad \text{..... (3.48)}$$

ถ้าเป็นสารละลาย จะอยู่ในรูป

$$\eta_1 = A \rho_1 t_1 - \frac{B \rho_1}{t_1} \quad \text{..... (3.49)}$$

สมการ (3.49) หารด้วยสมการ (3.48) ได้เป็นค่าความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity) η_r

$$\eta_r = \frac{\rho_1}{\rho_0} \cdot \frac{A t_1 - \frac{B}{t_1}}{A t_0 - \frac{B}{t_0}}$$

$$= \frac{\rho_1}{\rho_0} \cdot \frac{t_1 - \frac{K}{t_1}}{t_0 - \frac{K}{t_0}}$$

$$= \frac{\rho_1 t_1}{\rho_0 t_0} \cdot \left[1 + K \left(\frac{1}{t_0^2} - \frac{1}{t_1^2} \right) \right] \quad \text{..... (3.50)}$$

โดยที่ $K = \frac{B}{A}$ และในการเตรียมสารละลายปกติเตรียมให้เจือจางมาก ๆ ปกติค่าความเข้มข้น (c) อยู่ในหน่วย g./dl หรือ g./100 ml ใช้ประมาณ 0.01 – 0.25 g./100 ml เมื่อสารละลายเจือจางมาก ถือว่า $\rho_1 \simeq \rho_0$ สำหรับเทอมในวงเล็บ เราพยายามเลือกใช้

วิสโคมิเตอร์ที่ให้อัตราการไหลไม่เร็วมาก คือ t_0 และ t_1 ไม่ควรต่ำกว่า 100 วินาที ค่าในวงเล็บในสมการ (3.50) จึงตัดทิ้งได้ สมการ (3.50) จะเหลือเพียง

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \qquad \text{..... (3.51)}$$

ดังนั้น ในการทดลองจึงจับเวลาการไหลของตัวทำละลาย และสารละลาย ได้ t_1 และ t_0 หา η_r ได้ ถ้าให้ η_{sp} = ความหนืดจำเพาะ (specific viscosity)

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \qquad \text{..... (3.52)}$$

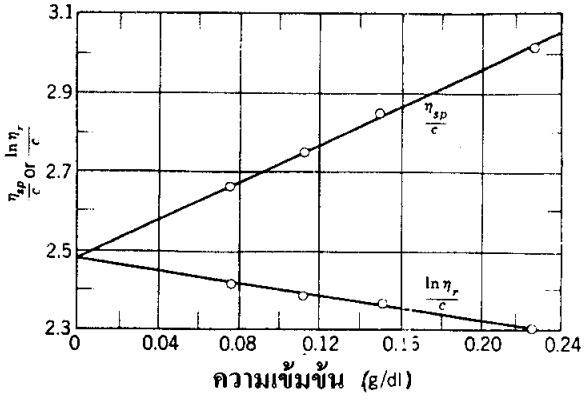
ค่าความหนืดที่เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้น ตามสมการฮักกินส์ (Huggins equation) คือ

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \qquad \text{..... (3.53)}$$

เมื่อ $[\eta]$ = ความหนืดแท้จริง (intrinsic viscosity), k' = ค่าคงที่ของโพลีเมอร์ในตัวทำละลายที่กำหนด ค่า $[\eta]$ ยังเขียนในรูปสัมพันธ์กับ $\ell n\ \eta_r$ ได้อีกคือ

$$\frac{\ell n\ \eta_r}{c} = [\eta] - \beta[\eta]^2 c \qquad \text{..... (3.54)}$$

เมื่อ β = ค่าคงที่ของโพลีเมอร์ในตัวทำละลายที่กำหนดเช่นกัน และค่า $k' - \beta \simeq 0.5$ ค่า $[\eta]$, ค่า k' และค่า β สามารถหาได้โดยการเขียนกราฟระหว่าง $\frac{\eta_{sp}}{c}$ และ $\frac{\ell n\ \eta_r}{c}$ กับ c ในสมการ (3.53) และ (3.54) ค่าความชันของกราฟแปรตาม $[\eta]^2$ ดูรูปที่ 3.19

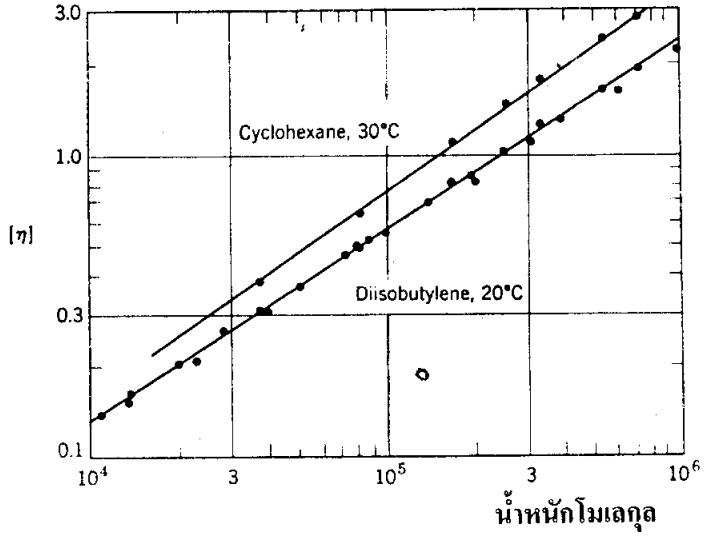


รูปที่ 3.19 กราฟระหว่าง $\frac{\eta_{sp}}{c}$ และ $\frac{\ell n\ \eta_r}{c}$ กับ ความเข้มข้น (c) ของโพลีสไตรีนในเบนซีน

จากกราฟ จุดตัดแกนตั้งคือ $[\eta]$ สตอยดิงเจอร์เชื่อว่าค่า $\frac{\eta_{sp}}{c}$ จะต้องแปรตามน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์โดยตรง ต่อมา มาร์ค (Mark) และเฮาวิง (Houwink) ใช้ค่า $[\eta]$ ศึกษาพบว่ามันสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล ในรูป

$$[\eta] = K\overline{M}_v^{\,a} \qquad \text{..... (3.55)}$$

เมื่อ $\overline{M}_v$ = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยคิดจากความหนืด , K และ a เป็นค่าคงที่ซึ่งหาได้จากการเขียนกราฟระหว่าง $[\eta]$ กับน้ำหนักโมเลกุล ปกติ ค่า a จะอยู่ในช่วง 0.5 – 0.8 ดูรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $[\eta]$ กับน้ำหนักโมเลกุล กรณีของโพลีไอโซบิวทิลีน ในตัวทำละลายไดไอโซบิวทิลีน กับ ไซโคลเฮกเซน

ทั้งค่า K และ a จะเปลี่ยนไปตามชนิดของตัวทำละลายและชนิดของโพลีเมอร์ แต่จะคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ในโพลีเมอร์และตัวทำละลายชนิดเดียวกัน ค่า $\overline{M}_v$ มักจะน้อยกว่า $\overline{M}_w$ ประมาณ 10-20% แต่ก็ใกล้เคียงค่า $\overline{M}_w$ มากกว่า $\overline{M}_n$ ถ้า a = 1 $\overline{M}_v$ จะเท่ากับ $\overline{M}_w$

ตารางที่ 3.7 แสดงค่า K และ a ของในตัวทำละลายต่าง ๆ โดยค่า K มีหน่วยเป็น $dl.g^{-1}$ (จากความเข้มข้นมีหน่วยเป็น g./dl.)

โพลีเมอร์	ตัวทำละลาย	T°C	$K \times 10^4$	a
Polyacrylonitrile	dimethyl formamide	25	2.4	0.75
Polycaprolactam	*m*-cresol	25	32	0.62
Polyisobutylene	cyclohexane	30	2.6	0.70
	diisobutylene	20	3.6	0.64
Poly(methyl methacrylate)	acetone	25	0.75	0.70
	benzene	25	0.55	0.76
	chloroform	20	0.60	0.79
Polystyrene	benzene	25	0.2	0.74
	2-butanone	25	3.9	0.58
	cyclohexane (Θ)	35	7.6	0.50
	tetrahydrofuran	25	1.4	0.70
	toluene	25	1.7	0.69
Poly(vinyl acetate)	acetone	25	2.1	0.68

สรุปบทที่ 3

1. น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์ส่วนใหญ่จะเป็นโพลีดิสเพอร์ส คือมีค่าหลายค่า จึงต้องหาออกมาในรูปน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ซึ่งแตกต่างจากน้ำหนักโมเลกุลของสารโมเลกุลเล็กซึ่งมักจะเป็นโมโนดิสเพอร์ส คือมีค่าเดียว

2. เมื่อโพลีเมอร์ส่วนใหญ่มีน้ำหนักโมเลกุลเป็นแบบโพลีดิสเพอร์ส จึงจำเป็นต้องศึกษาการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลว่ามันมีการกระจายอย่างไร หมายความว่าความแตกต่างระหว่างน้ำหนักโมเลกุลจากน้อยไปมาก แตกต่างกันมากเพียงใด ส่วนใหญ่น้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงไหนมากที่สุด การศึกษาการกระจาย คิดได้ 2 ลักษณะ คือ กระจายโดยคิดเป็นจำนวน กับกระจายโดยคิดเป็นน้ำหนัก

3. น้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์เป็นแบบโพลีดิสเพอร์ส จึงต้องหาออกมาเป็นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ซึ่งมี 3 ประเภท คือ เฉลี่ยโดยคิดจากจำนวน, $\overline{M}_n$ เฉลี่ยโดยคิดจากน้ำหนัก, $\overline{M}_w$ เฉลี่ยโดยคิดจากความหนืด, $\overline{M}_v$ นอกจากนี้ยังอาจพบ $\overline{M}_z$ และ $\overline{M}_{z+1}$ ซึ่งมีค่าสูงกว่า $\overline{M}_w$

4. เนื่องจากโพลีเมอร์มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน ในการศึกษาสมบัติของโพลีเมอร์จำเป็นต้องแยกโพลีเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกันออกเป็นกลุ่ม ๆ ซึ่งมีหลายวิธีคือ โดยวิธีตกตะกอน โดยการอีลูชัน โดยเจล เพอร์มีเอชัน โครมาโตกราฟี เป็นต้น

5. การหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์มีหลายวิธี คือ การวิเคราะห์หมู่สุดท้าย การหาโดยศึกษาจากสมบัติคอลลิเกทีฟ เช่น การวัดจุดเดือดที่เพิ่มขึ้น การวัดจุดเยือกแข็งที่ลดลง การวัดความดันออสโมติก นอกจากนี้ ยังมีวิธีการวัดการกระจายของแสง เทคนิคอุลตราเซนตริฟิวจ์ และวิธีวัดความหนืด

6. ค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้โดยวิธีวัดความดันออสโมติก การวัดการกระจายของแสง และเทคนิคอุลตราเซนตริฟิวจ์ ได้เป็นค่าสมบูรณ์ หมายถึงไม่ต้องวัดเทียบกับสารมาตรฐาน หรือเทียบกับวิธีอื่น ๆ ส่วนค่าน้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากวิธีอื่น ๆ นอกเหนือจาก 3 วิธีดังกล่าว เป็นค่าไม่สมบูรณ์ เพราะต้องใช้ค่าบางค่าที่หาจากวิธีอื่น ๆ หรือต้องเทียบกับสารมาตรฐาน อย่างไรก็ดี ค่าดังกล่าวก็เป็นที่นิยม โดยเฉพาะค่า $\overline{M}_v$ ซึ่งได้จากวิธีวัดความหนืด เนื่องจากสะดวก และเครื่องมือไม่ยุ่งยาก ค่าแม่นยำพอสมควร

แบบฝึกหัดบทที่ 3

1. การคิดการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลโดยคิดจากจำนวนและคิดจากน้ำหนักแตกต่างกันหรือเหมือนกัน อย่างไร อธิบายมาพอเข้าใจ ?

2. ถ้ามีสารตัวอย่างอยู่ชนิดหนึ่งพบว่า มีโมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุล = 10,000 อยู่ 100 โมเลกุล และน้ำหนักโมเลกุล 150,000 อยู่ 200 โมเลกุล จงคำนวณหา $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ และ $\overline{M}_z$?

3. จงชี้ให้เห็นความแตกต่างของวิธีการแยกส่วนโดยการอีลูชัน กับ เจล เพอร์มีเอชัน โครมาโตกราฟี ว่ามีอะไรบ้าง ?

4. ในการศึกษาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเอสเทอร์ตัวหนึ่ง โดยวิธีการวิเคราะห์หมู่สุดท้าย พบว่า ใช้ KOH เข้มข้น 0.02 M. ไป 35 cm^3 ถึงจุดยุติพอดี จงคำนวณหา $\overline{M}_n$ ของโพลีเอสเทอร์ตัวนี้ โดยถือว่าใน 1 สายโซ่โมเลกุลมีหมู่คาร์บอกซิลอยู่ตรงท้าย 1 หมู่ ?

5. ในการทดลองหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีสไตรีน ในโทลูอีนที่ 25°C โดยวิธีวัดความดันออสโมติก ได้ค่าตามตาราง

ความเข้มข้น g/cm^3	2.56	3.80	5.38	7.80	8.68
π $dyne/cm^{-2} \times 10^{-3}$	0.275	0.461	0.755	1.334	1.569

จงคำนวณหาค่า $\overline{M}_n$?

6. ท่านมีความเข้าใจวิธีการหาน้ำหนักโมเลกุลของโพลีเมอร์โดยวิธีการวัดการกระจายของแสงอย่างไรบ้าง อธิบายมาพอเข้าใจ ?

7. สารละลายโพลีเมอร์ชนิดหนึ่ง นำมาหาน้ำหนักโมเลกุลโดยวิธีวัดความหนืด ได้ผลตามตาราง

ความเข้มข้น g/100 ml	0.275	0.344	0.896	1.199
η_r	1.170	1.215	1.629	1.892

จงคำนวณหา $\overline{M}_v$, k' และ β ?