

บทที่ 3

การทำสารเคมีให้บริสุทธิ์ การสังเคราะห์มอนอเมอร์ และเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์

3.1 สารเคมี เครื่องมือ และอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตาราง 3.1

ตาราง 3.1 ชื่อสารเคมี หน้าที่ ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิตสารเคมี

สารเคมี	หน้าที่	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
กรดแลก(+)-แลคติก (L(+)-lactic acid)	สารตั้งต้น	88%	Carlo Erba
กรดไกลคอลิก (glycolic acid)	สารตั้งต้น	99%	Fluka
พอลิเอทิลีนไกลคอล (poly (ethylene glycol) ; $\bar{M}_n =$ 900, 4000 and 5600)	ตัวริเริ่มปฏิกิริยา	เกรดสำหรับห้อง ปฏิบัติการ	Fluka
กรดพาราโทลูอิน ซัลโฟนิก (p-toluene sulphonic acid)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	98%	Hopkin&Williams
แอนติโมนีไตรออกไซด์ (antimony trioxide)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	99%	BDH
สแตนนัสออกโทเอท (stannous octoate)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	95%	Sigma

ตาราง 3.1 (ต่อ)

สารเคมี	หน้าที่	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
โทลูอิน (toluene)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ทางการค้า	ICI
เอธิลอะซิเตท (ethyl acetate)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ทางการค้า	E. Merck
คลอโรฟอร์ม (chloroform)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ทางการค้า	E. Merck
โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลท (potassium hydrogen phthalate)	สารมาตรฐาน ปฐมนิเทศ	99.8%	Ajax
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide)	ไทเทรนต์	98.0%	EKA
เมทานอล (methanol)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับ ทางการค้า	Carlo Erba
อะซิติกแอนไฮไดรด์ (acetic anhydride)	acetylating reagent	98.0%	BDH
ไพรีดีน (pyridine)	acetylating reagent	99.0%	APS
เอ็น-บิวทิล แอลกอฮอล์ (n-butyl alcohol)	ตัวปรับสภาพ	99.5%	BDH
ฟีนอล์ฟทาเลอิน (phenolphthalein)	อินดิเคเตอร์	-	E. Merck
อินดิเคเตอร์ผสม (mixed-indicator; 0.1% cresol red : 0.1% thymol blue = 1 : 3)	อินดิเคเตอร์	-	E. Merck
แคลเซียมคลอไรด์ (calcium chloride)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	E. Merck
โมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 3 Å (molecular sieves 3 Å)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	Aldrich
ซิลิกาเจล (silica gel)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับ ห้องปฏิบัติการ	E. Merck

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการศึกษาสมบัติ และลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ สำหรับการทดลองนี้ แสดงในตาราง 3.2

ตาราง 3.2 ชื่อเครื่องมือและอุปกรณ์ บริษัทผู้ผลิต และรุ่น

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัท	รุ่น
ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fouriertransform-infrared (FT-IR) spectrometer)	Nicolet	510
ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter)	Perkin-Elmer	DSC 7
เทอร์โมกราวิเมตริกแอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyser)	Perkin-Elmer	TGA7
โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ ความถี่ 60 MHz (60 MHz ^1H -NMR Spectrometer)	Hitachi	R-1500
โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ ความถี่ 300 MHz (300 MHz ^1H -NMR Spectrometer)	Bruker	DPX 300
คาร์บอน 13-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ ความถี่ 300 MHz (300 MHz ^{13}C -NMR Spectrometer)	Bruker	DPX 300
เจลเพอร์มิเอชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography)	Waters	150-CV
เครื่องวิสโคมิเตอร์ระบบอัตโนมัติพร้อมเครื่องพิมพ์ข้อมูล (Automatic Viscometer Measuring System and Measuring System Data Printer)	Schott-Gerate	AVS 300
ยูเบลล์ชด์ วิสโคมิเตอร์ (Ubbelohde Viscometer)	Schott-Gerate	532 00/0
โรตารีอีแวปอเรเตอร์ (Rotary Evaporator)	Buchi	R-114

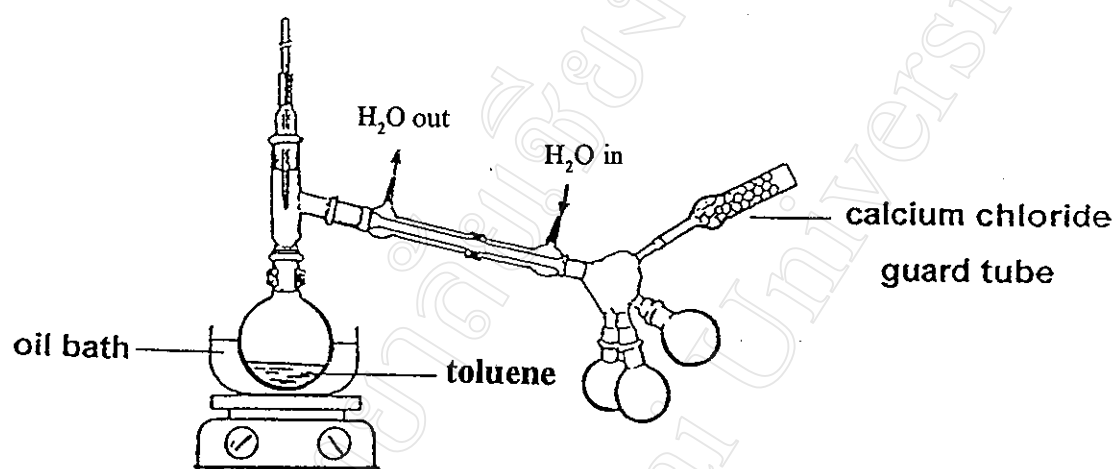
ตาราง 3.2 (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัท	รุ่น
ตู้อบสุญญากาศ (Vacuum Oven)	Eyela	VOS-300SD
เดสสิเคเตอร์สุญญากาศ (Vacuum Desiccator)	Gallenkamp	-
ตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Controlled Atmosphere Glove Box)	Labconco	50004

3.2 การทำสารเคมีให้บริสุทธิ์

3.2.1 การกลั่นโทลูอีน

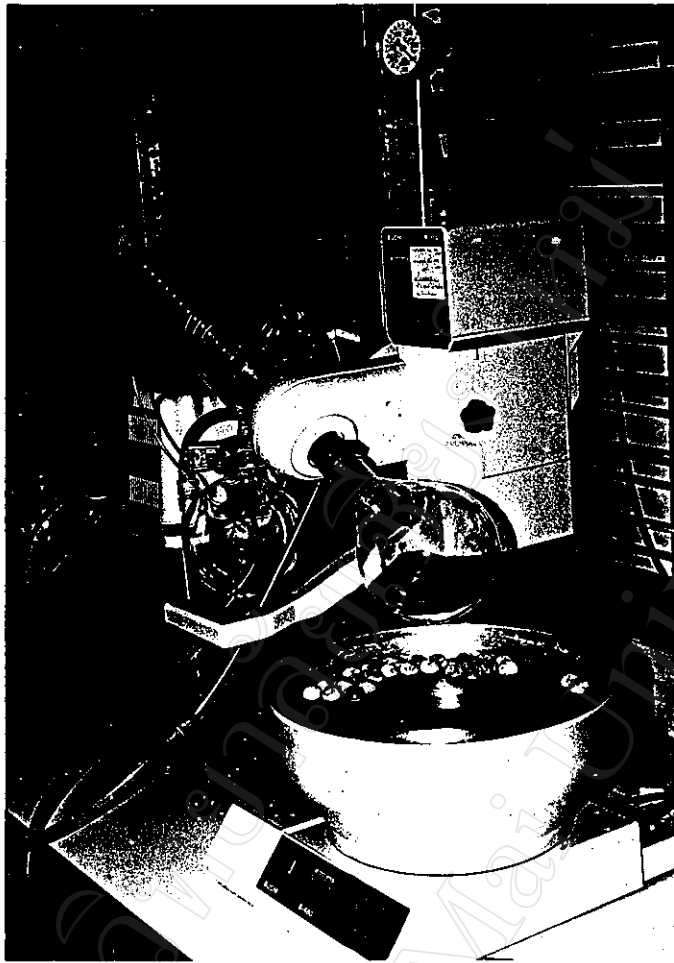
ในงานวิจัยนี้ใช้โทลูอีนเป็นตัวทำละลาย สำหรับการเตรียมสารละลายของสแตนนัต์ออกโทเอทที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกลั่นแบบธรรมดา (simple distillation) ซึ่งมีการจัดอุปกรณ์ดังรูป 3.1 โดยกลั่นที่อุณหภูมิ 110 °C และใช้แคลเซียมคลอไรด์ที่บรรจุอยู่ในหลอดต่อเข้ากับชุดกลั่นเพื่อช่วยดูดความชื้นในระบบ โทลูอีนที่กลั่นได้จะเก็บไว้ในขวดสีชาที่บรรจุโมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 3 Å ก่อนนำไปใช้



รูป 3.1 อุปกรณ์สำหรับการกลั่นแบบธรรมดา[32]

3.2.2 การกลั่นเอธิลอะซิเตท

เอธิลอะซิเตท ที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการเป็นเกรดสำหรับทางการค้า ซึ่งมีความบริสุทธิ์ไม่สูงพอสำหรับงานวิจัยที่มีการใช้เอธิลอะซิเตทเป็นตัวทำละลายสำหรับการตกผลึกใหม่ของมอนอเมอร์ (แอล-แลคไทด์และไกลคอลไคด์) ดังนั้นจึงต้องผ่านกระบวนการกลั่นบริสุทธิ์ก่อน โดยใช้เครื่อง rotary evaporator แสดงดังรูป 3.2 และทำการกลั่นที่อุณหภูมิ 50°C ภายใต้ความดัน 300 mbar เอธิลอะซิเตทที่กลั่นได้จะมีความบริสุทธิ์สูง นำไปเก็บไว้ในขวดสีชาที่บรรจุโมเลคูลาร์ ซีฟ ขนาด 3 Å ก่อนนำไปใช้



รูป 3.2 เครื่อง rotary evaporator ที่ใช้ในการกลั่นตัวทำละลายให้บริสุทธิ์

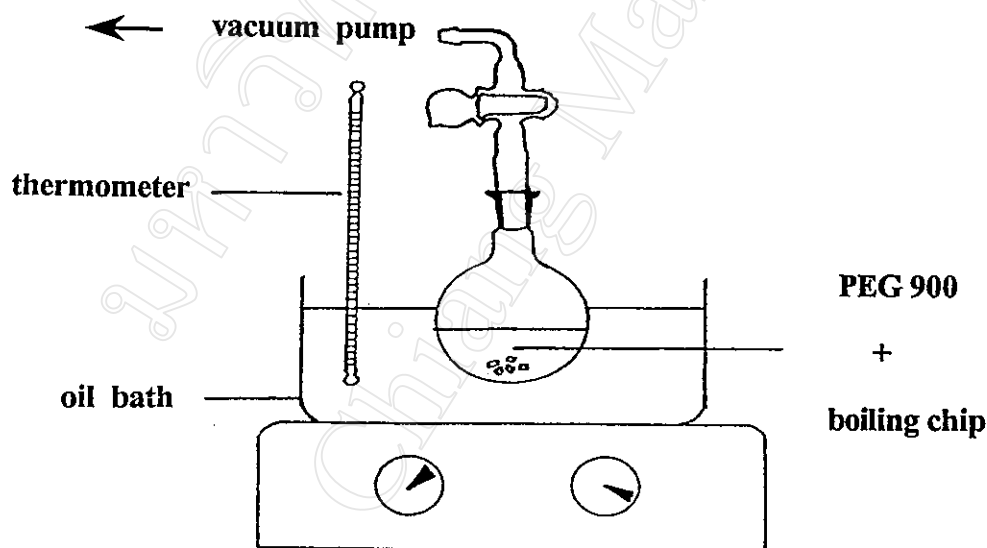
3.2.3 การกลั่นคลอโรฟอร์ม

คลอโรฟอร์ม ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทำหน้าทีเป็นตัวทำละลายของพอลิเมอร์ ก่อนนำมาผ่านขั้นตอนของการทำให้บริสุทธิ์จะมีตะกอนสีแดงขนาดเล็กปนอยู่ สามารถกลั่นให้บริสุทธิ์ได้โดยใช้เครื่อง rotary evaporator เหมือนกับที่ใช้กลั่นเอทิลอะซิเตท แต่จะใช้สภาวะของการกลั่นต่างกัน คือ การกลั่นคลอโรฟอร์มจะใช้อุณหภูมิ 40°C ภายใต้ความดัน 400 mbar[33] และคลอโรฟอร์มที่กลั่นได้จะนำไปเก็บไว้ในขวดสีชาที่บรรจุโมเลคิวลาร์ ซีฟ ขนาด 3 Å ก่อนนำไปใช้

3.3 การทำพอลิเอธิลีนไกลคอลให้บริสุทธิ์

3.3.1 พอลิเอธิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 900 (PEG900)

PEG900 มีสถานะเป็นของเหลวใสและมีความหนืดเล็กน้อย ทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการกำจัดน้ำหรือความชื้นโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้ความดันต่ำประมาณ 3-5 mmHg เป็นเวลา 10 ชั่วโมง การจัดตั้งอุปกรณ์แสดงดังรูป 3.3 PEG900 ที่ได้มีความหนืดเพิ่มขึ้นและนำไปเก็บในขวดสีชาที่บรรจุโมเลกุลาร์ ซีฟ ขนาด 3 Å PEG900 ที่ผ่านขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์จะถูกนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยวิธีการวิเคราะห์หาหมู่ปลายสายโซ่ ก่อนนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์



รูป 3.3 การจัดอุปกรณ์สำหรับการทำ PEG900 ให้บริสุทธิ์

3.3.2 พอลิเอธิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 4000 (PEG4000)

PEG4000 มีสถานะเป็นของแข็งที่เปราะ ลักษณะเป็นแผ่นบางๆ สีขาวขุ่นขนาดประมาณ 2-3 mm ทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการอบไล่ความชื้นในตู้อบสุญญากาศที่ความดันต่ำ 70 cmHg อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง PEG4000 ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นถูกนำไปเก็บไว้ในขวดสีชาและเก็บไว้ในเดสสิเคเตอร์ที่บรรจุด้วยเม็ดซิลิกาเจล จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยวิธีการวิเคราะห์หาหมู่ปลายสายโซ่ ก่อนนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

3.3.3 พอลิเอธิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 5600 (PEG5600)

PEG5600 มีสถานะเป็นของแข็งที่เปราะ ลักษณะเป็นแผ่นบางๆ คล้ายกับ PEG4000 แต่มีขนาดใหญ่กว่าเล็กน้อย คือมีขนาด 3-5 mm ทำให้บริสุทธิ์ได้โดยการอบไล่ความชื้นในตู้อบสุญญากาศที่ความดันต่ำ 70 cmHg อุณหภูมิ 50 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง PEG5600 ที่ผ่านการอบไล่ความชื้นถูกนำไปเก็บไว้ในขวดสีชาและเก็บไว้ในเดสสิเคเตอร์ที่บรรจุด้วยเม็ดซิลิกาเจล จากนั้นนำไปวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลโดยวิธีการวิเคราะห์หาหมู่ปลายสายโซ่ ก่อนนำไปใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์

3.4 การวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอธิลีนไกลคอล

3.4.1 การวิเคราะห์หมู่ปลายสายโซ่

การวิเคราะห์หมู่ปลายสายโซ่ (end-group analysis) เป็นวิธีการที่ใช้สำหรับตรวจหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ที่มีหมู่ปลายในสายโซ่โมเลกุล โดยการนับจำนวนโมเลกุลจากการวิเคราะห์หาหมู่ปลายสายโซ่ ของพอลิเมอร์ที่ทราบน้ำหนัก ดังนั้นน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่หาได้ จะแสดงในเทอมของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (number-average molecular weight, $\bar{M}_n$) [34-36]

โดยทั่วไป การวิเคราะห์หาหมู่ปลายที่เป็นวิธีการทางเคมี จะเป็นแบบ non-aqueous titration (อาจเป็นได้ทั้ง volumetrically หรือ potentiometrically) ที่เกี่ยวข้องกับการไตเตรทของสารละลาย กรดแก่หรือเบสแก่ที่อยู่ในสารละลายพอลิเมอร์ เพื่อหาความเข้มข้นของหมู่คาร์บอกซิล หรือหมู่ไฮดรอกซิล ที่อยู่ปลายสายโซ่ของพอลิเมอร์โมเลกุล วิธีการนี้มีข้อจำกัดหลายประการคือ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ไม่ควรสูงเกิน $\bar{M}_n = 20,000 - 30,000$ เพราะความว่องไวในการวิเคราะห์จะลดลงเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะมีสัดส่วนของหมู่ปลายน้อย ทำให้ไม่สามารถตรวจหาปริมาณที่ถูกต้องได้[35-37] ดังนั้นวิธีการนี้จึงเหมาะกับการนำไปใช้วิเคราะห์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์ไรเซชันแบบควบแน่น (condensation polymer) เช่น พอลิเอสเทอร์ และพอลิเอไมด์ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ นอกจากนี้ยังมีข้อจำกัดอื่นๆ ได้แก่ การตั้งสมมติฐานเกี่ยวกับโครงสร้างของพอลิเมอร์ที่เป็นไปได้ว่าเหมาะสมหรือไม่ โดยการสมมติให้โมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นสายโซ่ตรงทั้งหมด และไม่มีกิ่งก้าน เพื่อที่จะใช้ในการคำนวณหา $\bar{M}_n$ บนพื้นฐานที่ว่า มีหมู่ปลายเพียง 1 หรือ 2 หมู่ต่อโมเลกุลเท่านั้น ดังนั้นสิ่งที่จำเป็นต้องทราบก็คือ ธรรมชาติของหมู่ปลายและจำนวนของหมู่ปลาย เพื่อที่จะสามารถเลือกวิธีการวิเคราะห์ที่ให้ผลการพิสูจน์ถูกต้อง[35, 37] ความแม่นยำและความถูกต้องในวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ขึ้นอยู่กับ ความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการชั่งน้ำหนักพอลิเมอร์ การเตรียมสารจากการปรับปริมาตรและการไตเตรทสาร ดังเช่นในกรณีของ acetylation ที่ใช้วิเคราะห์หา hydroxyl equivalent มีความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการหาจุดยุติที่สังเกตได้ยาก และผลที่ได้ขึ้นอยู่กับความแตกต่างระหว่างปริมาตรของสารที่ใช้ในการไตเตรทเพียงเล็กน้อยเท่านั้น[17]

3.4.2 การวิเคราะห์หมู่ปลายของพอลิเอธิลีน ไกลคอล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์หาหมู่ปลายสายโซ่ของพอลิเอธิลีนไกลคอล ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 900 4000 และ 5600 หมู่ปลายสายโซ่ที่เป็นหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl end-group) ของ PEG หาได้โดย acetylation แล้วตามด้วย non-aqueous volumetric titration ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

3.4.2.1 ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียม acetylating reagent (ทำในตู้ควัน) ที่เป็นสารละลาย 4 % v/v ของ acetic anhydride ผสมกับ pyridine
2. ชั่งน้ำหนักที่แน่นอน (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ของ PEG ประมาณ 4 กรัม ใส่ใน screw-top conical flask ขนาด 250 ml จำนวน 3 ใบ และเตรียม flask เปล่าอีก 3 ใบเพื่อทำ blanks
3. ปิ่เปิด acetylating reagent 25.00 ml ลงใน flask ทั้ง 6 ใบ แล้วใส่แท่งคนแม่เหล็กลงไป พร้อมทั้งปิดฝาทันที
4. นำ flask แต่ละใบลงไปใน water bath ที่อุณหภูมิ 95-100 °C เป็นเวลา 20 นาที โดยปรับให้แท่งคนแม่เหล็กคนอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นนำ flask ทั้งหมดออกมาตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง
5. ค่อยๆ เปิดฝาทิ้ง flask แล้วเติมน้ำกลั่น 10.00 ml จากนั้นเติม n-butyl alcohol 10.00 ml และเติม mixed-indicator (0.1% aqueous cresol red 1 ส่วน ผสมกับ 0.1% aqueous thymol blue 3 ส่วน) จำนวน 6 หยด จากนั้นไตเตรทสารใน flask ทั้ง 6 ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.5 M จนถึงจุดยุติ โดยสารละลายจะเปลี่ยนสีจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงิน
6. ทำการ standardize สารละลาย methanolic NaOH 0.5 M ด้วยสารละลายมาตรฐาน potassium hydrogen phthalate (KHP) 0.25 M โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลินเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อถึงจุดยุติสารละลายจะเปลี่ยนสีจากไม่มีสีเป็นสีชมพู

3.4.2.2 ผลการทดลอง

ผลการไตเตรทระหว่างสารละลาย KHP blank PEG900 PEG4000 และ PEG5600

ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.50 M แสดงดังตาราง 3.3 – 3.8

ตาราง 3.3 ผลการไตเตรทระหว่างสารละลาย KHP 0.25 M (25.00 ml) blank และ PEG900
ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.50 M ครั้งที่ 1

น้ำหนักของ พอลิเมอร์ (g)	ปริมาตรของสารละลาย NaOH (ml) ที่ใช้		
	สารละลายพอลิเมอร์	สารละลาย blank	สารละลาย KHP
4.0072	25.40	43.75	13.35
4.0011	25.45	43.85	13.30
4.0007	25.45	43.80	13.35
		เฉลี่ย 43.80 ml	เฉลี่ย 13.33 ml

หมายเหตุ : ความเข้มข้นของสารละลาย methanolic NaOH หลังจากการ standardized ด้วยสารละลาย
มาตรฐาน KHP 0.25 M เท่ากับ 0.4689 M

ตาราง 3.4 ผลการไตเตรทระหว่างสารละลาย KHP 0.25 M (25.00 ml) blank และ PEG900
ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.50 M ครั้งที่ 2

น้ำหนักของ พอลิเมอร์ (g)	ปริมาตรของสารละลาย NaOH (ml) ที่ใช้		
	สารละลายพอลิเมอร์	สารละลาย blank	สารละลาย KHP
4.0090	27.80	48.00	14.60
4.0025	27.85	48.20	14.50
4.0018	27.90	48.10	14.55
		เฉลี่ย 48.10 ml	เฉลี่ย 14.55 ml

หมายเหตุ : ความเข้มข้นของสารละลาย methanolic NaOH หลังจากการ standardized ด้วยสารละลาย
มาตรฐาน KHP 0.25 M เท่ากับ 0.4296 M

ตาราง 3.5 ผลการไทเทรตระหว่างสารละลาย KHP 0.25 M (25.00 ml) blank และ PEG4000
ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.50 M ครั้งที่ 1

น้ำหนักของ พอลิเมอร์ (g)	ปริมาตรของสารละลาย NaOH (ml) ที่ใช้		
	สารละลายพอลิเมอร์	สารละลาย blank	สารละลาย KHP
4.0000	38.65	42.40	13.30
4.0001	38.65	42.90	13.10
4.0001	38.70	43.15	13.15
		เฉลี่ย 42.82 ml	เฉลี่ย 13.18 ml

หมายเหตุ : ความเข้มข้นของสารละลาย methanolic NaOH หลังจากการ standardized ด้วยสารละลาย
มาตรฐาน KHP 0.25 M เท่ากับ 0.4742 M

ตาราง 3.6 ผลการไทเทรตระหว่างสารละลาย KHP 0.25 M (25.00 ml) blank และ PEG4000
ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.50 M ครั้งที่ 2

น้ำหนักของ พอลิเมอร์ (g)	ปริมาตรของสารละลาย NaOH (ml) ที่ใช้		
	สารละลายพอลิเมอร์	สารละลาย blank	สารละลาย KHP
4.0004	43.05	47.65	14.40
4.0018	43.00	47.70	14.35
4.0021	43.00	47.65	14.35
		เฉลี่ย 47.67 ml	เฉลี่ย 14.37 ml

หมายเหตุ : ความเข้มข้นของสารละลาย methanolic NaOH หลังจากการ standardized ด้วยสารละลาย
มาตรฐาน KHP 0.25 M เท่ากับ 0.4349 M

ตาราง 3.7 ผลการไตเตรทระหว่างสารละลาย KHP 0.25 M (25.00 ml) blank และ PEG5600
ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.50 M ครั้งที่ 1

น้ำหนักของ พอลิเมอร์ (g)	ปริมาตรของสารละลาย NaOH (ml) ที่ใช้		
	สารละลายพอลิเมอร์	สารละลาย blank	สารละลาย KHP
4.0000	38.07	41.00	12.70
4.0000	38.20	41.00	12.70
4.0000	38.25	41.05	12.70
		เฉลี่ย 41.02 ml	เฉลี่ย 12.70 ml

หมายเหตุ : ความเข้มข้นของสารละลาย methanolic NaOH หลังจากการ standardized ด้วยสารละลาย
มาตรฐาน KHP 0.25 M เท่ากับ 0.4921 M

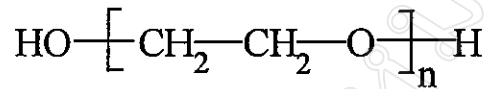
ตาราง 3.8 ผลการไตเตรทระหว่างสารละลาย KHP 0.25 M (25.00 ml) blank และ PEG5600
ด้วยสารละลาย methanolic NaOH 0.50 M ครั้งที่ 2

น้ำหนักของ พอลิเมอร์ (g)	ปริมาตรของสารละลาย NaOH (ml) ที่ใช้		
	สารละลายพอลิเมอร์	สารละลาย blank	สารละลาย KHP
4.0002	39.65	42.50	12.85
4.0011	39.60	42.55	12.85
4.0013	39.60	42.60	12.85
		เฉลี่ย 42.55 ml	เฉลี่ย 12.85 ml

หมายเหตุ : ความเข้มข้นของสารละลาย methanolic NaOH หลังจากการ standardized ด้วยสารละลาย
มาตรฐาน KHP 0.25 M เท่ากับ 0.4864 M

3.4.3 การคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนไกลคอล

พอลิเอทิลีนไกลคอล มีสูตรโครงสร้าง เป็นดังนี้



เมื่อ n คือ ดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชัน ($\overline{\text{DP}}_n$) หรือจำนวนของหน่วยที่ซ้ำๆ กัน โดยแต่ละหน่วยที่ซ้ำกันมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 44

สมมุติให้

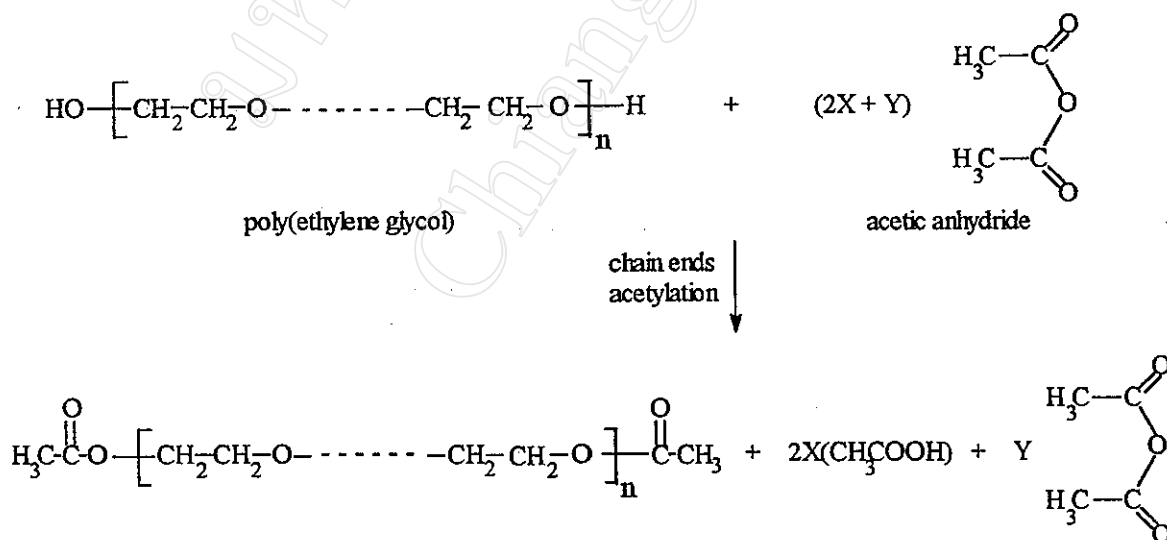
1. โมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นเส้นตรง
2. โมเลกุลของพอลิเมอร์ มี $-\text{OH}$ groups อยู่ที่ปลายทั้งสอง

ดังนั้น

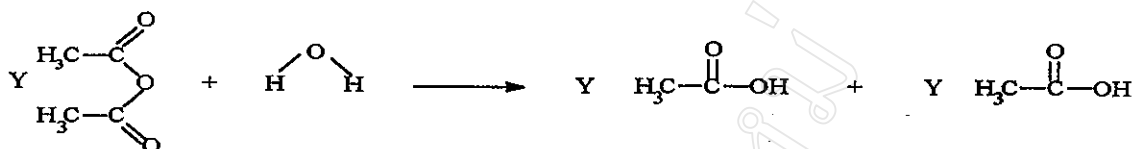
$$\text{จำนวน } -\text{OH groups ทั้งหมด} = 2 \times \text{จำนวนโมเลกุลทั้งหมดของพอลิเมอร์}$$

หากพิจารณาขั้นตอนการทดลอง พบว่ามีลำดับของปฏิกิริยาต่างๆ เกิดขึ้น ดังนี้

1. acetylation ของ $-\text{OH}$ end-groups ทั้งหมด โดย acetic anhydride ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น คือ



2. ไฮโดรไลซิสของ acetic anhydride ส่วนที่เหลือจากปฏิกิริยา chain-end acetylation ด้วยน้ำ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น เป็นดังนี้



เมื่อพิจารณาสารละลายใน polymer flask พบว่า

1 โมลของ acetic anhydride ถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำ จะได้ 2 โมลของ acetic acid ดังนั้น by product ประกอบด้วย

(1) acetic acid 2X โมล จากปฏิกิริยา chain-end acetylation

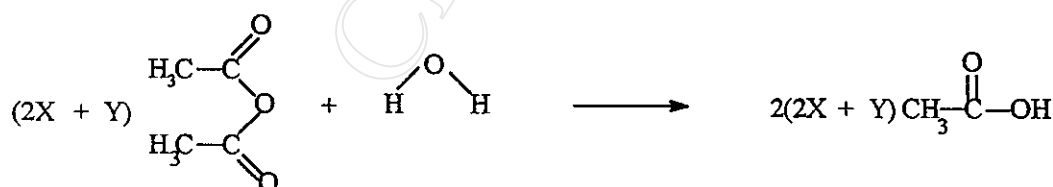
(2) acetic acid 2Y โมล จากการไฮโดรไลซ์ acetic anhydride ที่เหลือจากปฏิกิริยา chain-end acetylation

ดังนั้น จำนวนโมลทั้งหมดของ acetic acid = $2X + 2Y$ โมล

3. การไตเตรทระหว่าง acetic acid กับ standardized NaOH

ขั้นตอนนี้เป็นการไตเตรทหาปริมาณ acetic acid ที่มีอยู่ใน polymer flask และ blank flask แล้วนำผลที่ได้จากการไตเตรทมาเปรียบเทียบกัน เมื่อพิจารณา blank flask พบว่าประกอบด้วยสารละลาย acetylating reagent น้ำกลั่น n-butyl alcohol โดยมีสภาวะการทดลองทุกอย่างเหมือนใน polymer flask ยกเว้นไม่มีพอลิเมอร์เท่านั้น ดังนั้นใน blank flask จะมีปริมาณของ acetic acid มากกว่าใน polymer flask เนื่องจากพอลิเมอร์ใช้ acetic anhydride ส่วนหนึ่งไปในการ acetylate chain-end

ปฏิกิริยาการไฮโดรไลซ์ในสารละลาย blank เป็นดังสมการ



จำนวนโมลของ acetic acid ใน blank flask = $2(2X + Y)$ โมล

จะเห็นว่า ปริมาณของ acetic acid ใน blank flask มากกว่าใน polymer flask ดังนั้นจึงใช้ NaOH ในการทำปฏิกิริยากับ acetic acid มากกว่าใน polymer flask

ตัวอย่างการคำนวณ :

ใช้ข้อมูลในตาราง 3.4 ที่ได้จากการทดลองครั้งที่ 1 ของ PEG900 ตัวอย่างที่ 1 ดังนี้

น้ำหนักของ PEG900	=	4.0072	g
ปริมาตรเฉลี่ยของสารละลาย NaOH ที่ใช้ไตเตรทกับ blank, $\bar{V}_{\text{blanks}}$	=	43.80	ml
ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ไตเตรทกับ PEG900, V_{sample}	=	25.40	ml
ความเข้มข้นของสารละลาย standardized NaOH, M_{NaOH}	=	0.4689	M

เมื่อ

$$\text{Hydroxyl equivalent} = \frac{\text{น้ำหนักของพอลิเมอร์ (g)}}{\bar{V}_{\text{blanks}} (\text{ml}) - V_{\text{sample}} (\text{ml})} \times \frac{1000}{M_{\text{NaOH}}}$$

แทนค่าต่างๆ จะได้

$$= \frac{4.0072 \text{ g}}{43.80 \text{ ml} - 25.40 \text{ ml}} \times \frac{1000}{0.4689 \text{ M}}$$

$$= 464.5 \text{ g/mol}$$

และเนื่องจาก แต่ละโมเลกุลของพอลิเมอร์ มี -OH groups อยู่ปลายทั้งสอง นั่นคือ

จำนวน -OH end-groups ทั้งหมด = 2 x จำนวนโมเลกุลทั้งหมดของพอลิเมอร์

ดังนั้น พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุล เท่ากับ

$$\bar{M}_n = 2 \times \text{จำนวน -OH groups ทั้งหมด} = 2 \times 464.5 = 929$$

หรือ มีดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชัน ($\overline{DP}_n$) เท่ากับ

$$\overline{DP}_n = \frac{\bar{M}_n}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของหน่วยที่ซ้ำกัน}} = \frac{929}{44} = 21$$

จากการคำนวณ สรุปได้ว่า พอลิเอธิลีนไกลคอล น้ำหนักโมเลกุล 900 (PEG900) ที่นำมาวิเคราะห์หาหมู่ปลายสายโซ่ มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน เท่ากับ 929 และมีดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชันเท่ากับ 21 สำหรับการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอธิลีนไกลคอล ที่มีน้ำหนักโมเลกุล 4000 และ 5600 สามารถทำได้ในทำนองเดียวกันนี้ และผลการคำนวณทั้งหมด แสดงดังตาราง 3.9

ตาราง 3.9 ผลการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน ($\bar{M}_n$) และดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชัน ($\overline{DP}_n$) ของพอลิเอธิลีนไกลคอล จากการทดลองครั้งที่ 1 และ 2

พอลิเมอร์	การทดลองครั้งที่ 1		การทดลองครั้งที่ 2	
	$\bar{M}_n$	$\overline{DP}_n$	$\bar{M}_n$	$\overline{DP}_n$
PEG900	929	21	919	21
	930	21	920	21
	930	21	922	21
	เฉลี่ย 930	เฉลี่ย 21	เฉลี่ย 920	เฉลี่ย 21
PEG4000	4046	92	3986	91
	4046	92	3941	90
	4095	93	3941	90
	เฉลี่ย 4062	เฉลี่ย 92	เฉลี่ย 3956	เฉลี่ย 90
PEG5600	5383	122	5671	129
	5765	131	5577	127
	5869	133	5577	127
	เฉลี่ย 5672	เฉลี่ย 129	เฉลี่ย 5608	เฉลี่ย 128

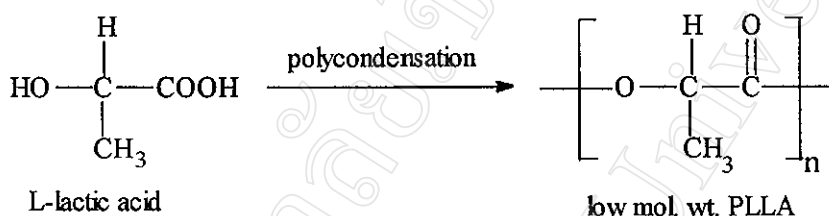
จากตาราง 3.9 จะเห็นว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวนของพอลิเอธิลีนไกลคอล และดีกรีของพอลิเมอร์ไรเซชัน ที่ได้จากการทดลองทั้งสองครั้งมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงนำค่าเฉลี่ยที่ได้ไปใช้ในการคำนวณองค์ประกอบโดยโมลของโคมอนอเมอร์ เพื่อทำการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ในขั้นตอนต่อไป

3.5 การสังเคราะห์พอลิเมอร์

3.5.1 การสังเคราะห์แอล-แลคไทด์

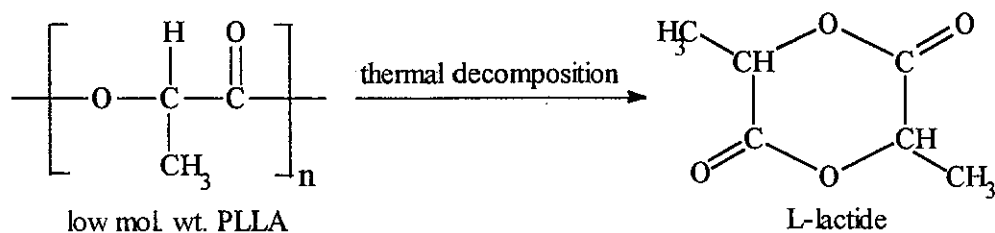
วิธีการสังเคราะห์แอล-แลคไทด์มี 2 ขั้นตอน คือ

ก. การพอลิเมอไรส์แบบควบแน่น (condensation polymerization) ของกรดแอล-แลคติก โดยใช้กรดพารา-โทลูอิน ซัลโฟนิค (p-toluene sulphonic acid, PTSA) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งน้ำหนักกรดแอล-แลคติกประมาณ 140 กรัมและ PTSA 1.40 กรัม (1% w/w) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีแท่งคนแม่เหล็กและ จัดตั้งอุปกรณ์ดังรูป 3.4 (ก) ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในขั้นตอนนี้เป็นดังสมการ

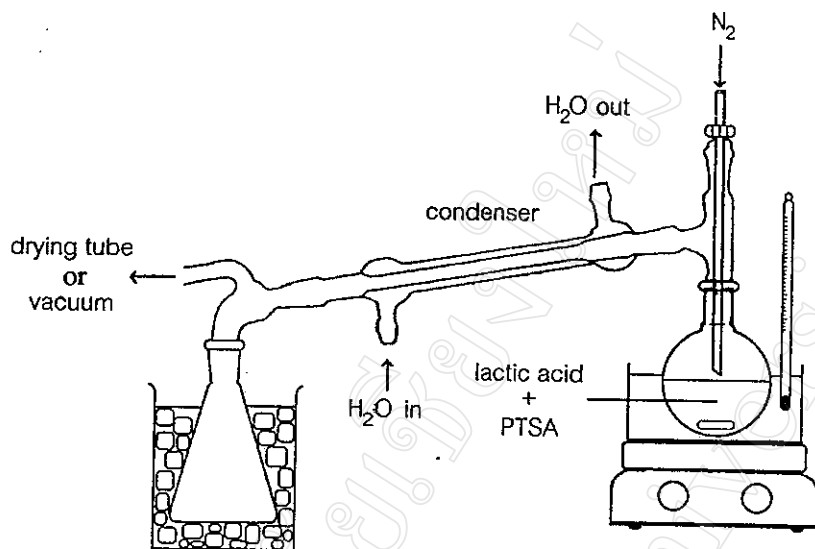


ขั้นตอนนี้เป็นกำจัดน้ำ โดยให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนจนอุณหภูมิคงที่ที่ 160°C น้ำจะกลายเป็นไอและควบแน่นลงในภาชนะที่รองรับ ซึ่งใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง จากนั้นต่อระบบเข้ากับปั๊มสุญญากาศเพื่อช่วยในการกำจัดน้ำได้ดีขึ้น ใช้เวลาประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้พอลิ (แอล-แลคติก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

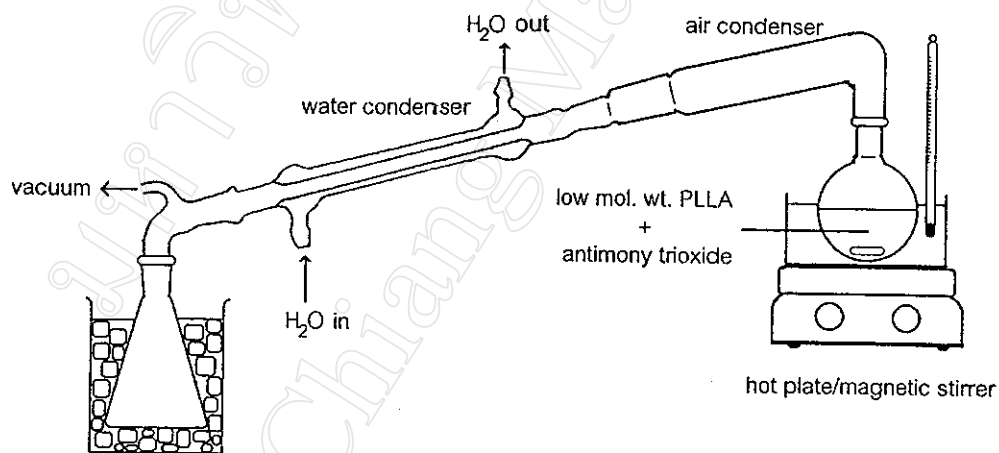
ข. การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Decomposition) ของพอลิ (แอล-แลคติก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยใช้แอนติโมนีไตรออกไซด์ (antimony trioxide, Sb_2O_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งน้ำหนักของแอนติโมนีไตรออกไซด์ 1.40 กรัม (1%w/w) เติมนลงในขวดก้นกลมที่มีพอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) ที่ได้จากขั้นตอนแรก จากนั้นจัดตั้งอุปกรณ์ดังรูป 3.4 (ข) แล้วให้ความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิ $220-250^\circ\text{C}$ ภายใต้ความดันประมาณ 3-5 mmHg ใช้เวลา 4 ชั่วโมง ปฏิกิริยาเป็นดังสมการ



แอล-แลคไทด์ที่สังเคราะห์ได้มีประมาณ 60-70% yield (จากการคิดเทียบกับน้ำหนักของกรดแอล-แลคติก เริ่มต้น) และมีลักษณะเป็นผลึกสีขาวอมน้ำตาล



(ก)



(ข)

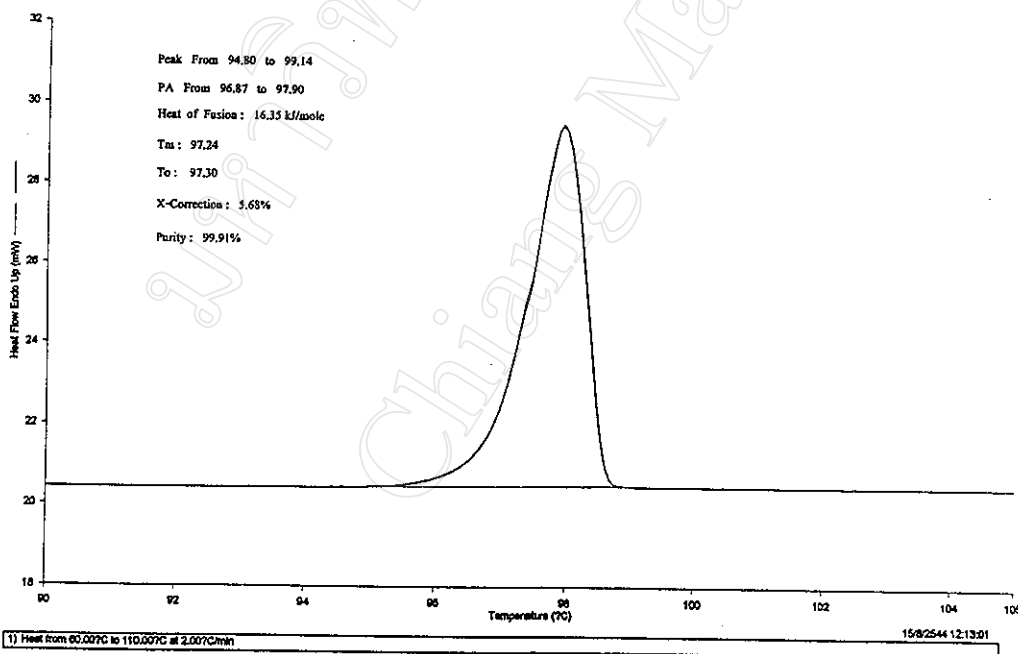
รูป 3.4 อุปกรณ์ในการสังเคราะห์แอล-แลคไทด์[9]

ก. การพอลิเมอไรซ์แบบควบแน่นของกรดแอล-แลคติก

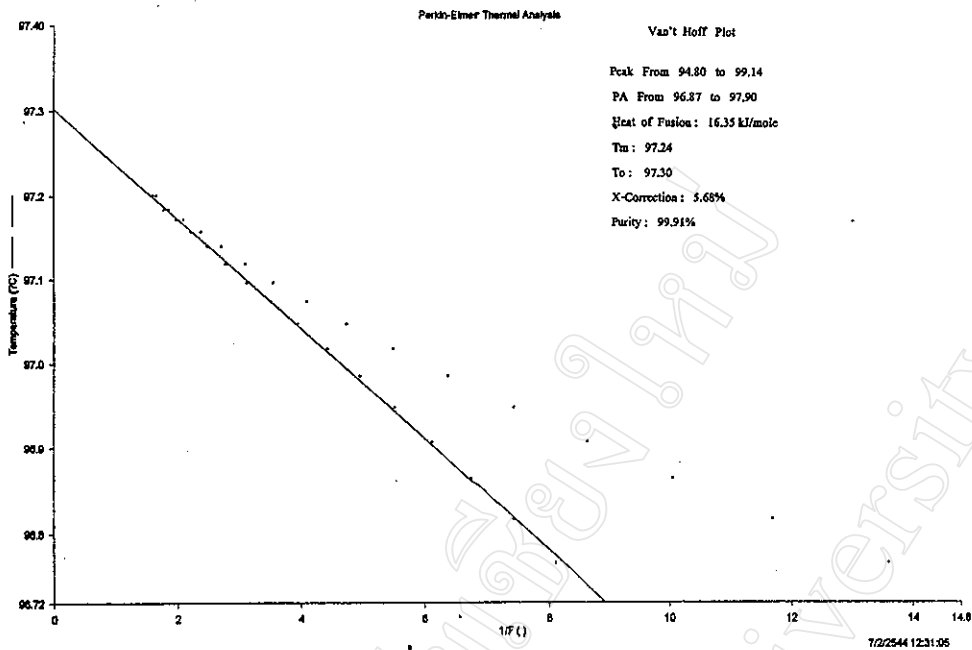
ข. การสลายตัวโดยความร้อนของพอลิ(แอล-แลคติก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

3.5.1.1 การทำแอล-แลคไทด์ให้บริสุทธิ์ และการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์

นำแอล-แลคไทด์ที่ควบแน่นเป็นผลึกเกาะอยู่ที่ air condenser (crude L-lactide) ออกมาใส่ขวดรูปชมพู่อย่างรวดเร็ว เนื่องจากแอล-แลคไทด์ดูดความชื้นได้เร็วมาก จากนั้นนำมาตกผลึกใหม่ (recrystallisation) โดยใช้สารละลายเอทิลอะซิเตท ที่กลั่นให้บริสุทธิ์แล้วเป็นตัวทำละลาย และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C ประมาณ 30 นาที จนผลึกของแอล-แลคไทด์ละลายหมด ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องก่อนนำเข้าตู้เย็น เพื่อให้เกิดการตกผลึกใหม่ของแอล-แลคไทด์ ที่มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มสีขาว แล้วทำการตกผลึกใหม่อีก 2-3 ครั้ง จะได้ แอล-แลคไทด์ที่เป็นผลึกรูปเข็มสีขาว ขนาดเล็ก และมีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นนำไปกรองโดยใช้ sintered glass (porosity no.4) แล้วนำแอล-แลคไทด์ไปอบในตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำแอล-แลคไทด์ที่แห้งสนิทไปหาจุดหลอมเหลวและวิเคราะห์หาร้อยละของความบริสุทธิ์ โดยใช้เครื่อง DSC (ใช้ scanning rate $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) แสดงผลดังรูป 3.5 และรูป 3.6 พบว่าผลึกของแอล-แลคไทด์มีจุดหลอมเหลวประมาณ $95-100^{\circ}\text{C}$ และมีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.91 % จากนั้นนำแอล-แลคไทด์ไปทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ทันที เพราะผลึกของแอล-แลคไทด์ ดูดความชื้นได้เร็วมาก จึงไม่ควรเก็บไว้นาน



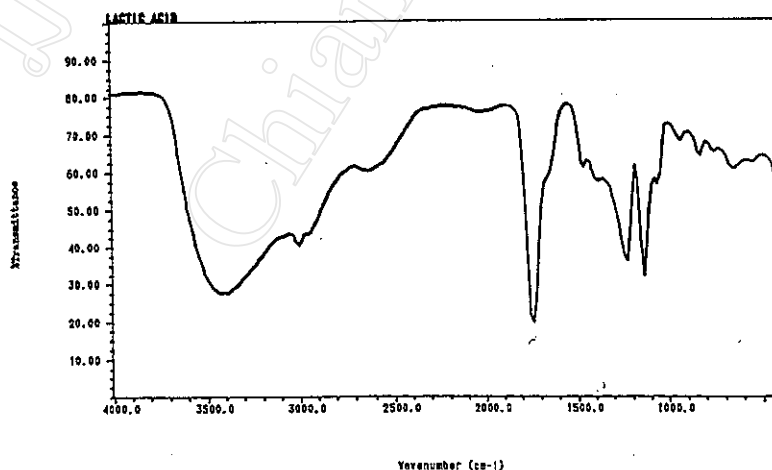
รูป 3.5 DSC เทอร์โมแกรมของแอล-แลคไทด์ (ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์)



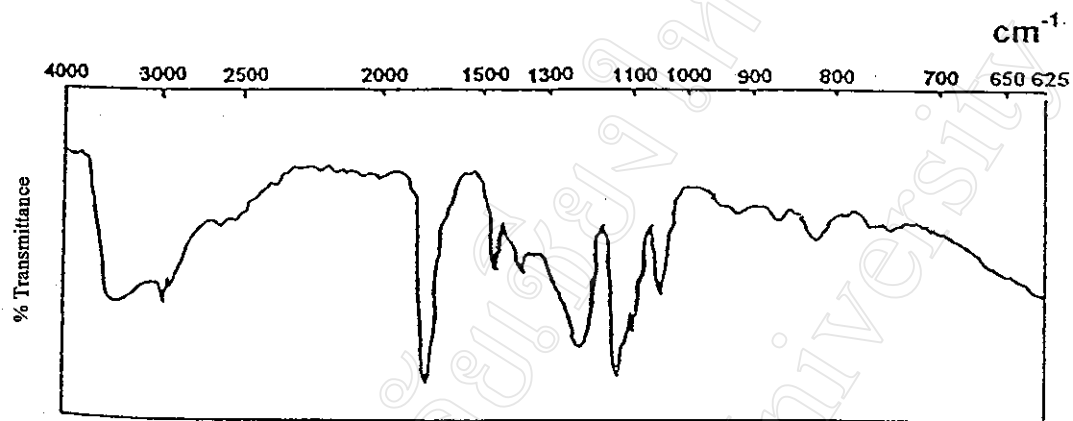
รูป 3.6 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของแอล-แลคไทด์ (ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์) โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff (ภาคผนวก ก)

3.5.1.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของแอล-แลคไทด์ โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

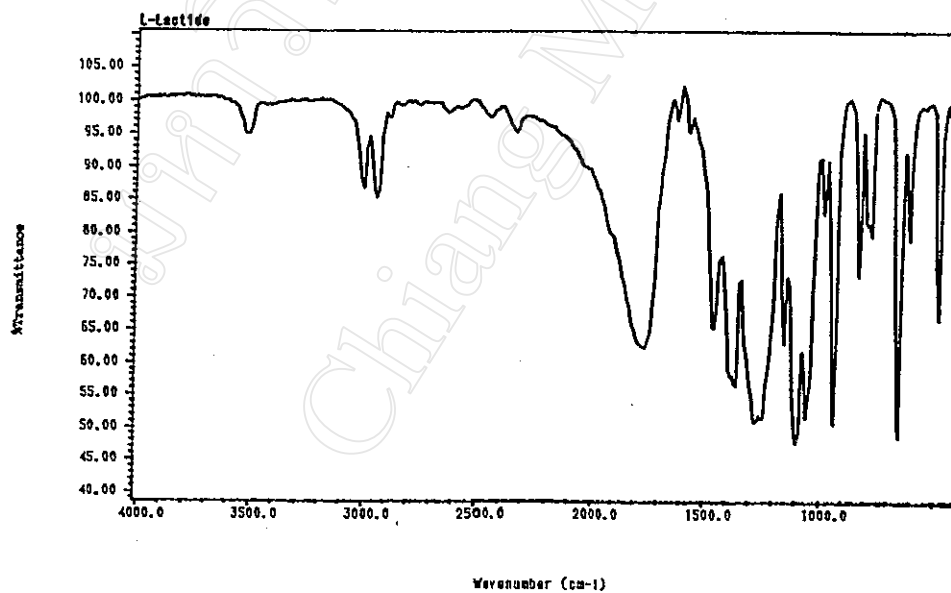
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของกรดแอล-แลคติกและแอล-แลคไทด์ ด้วยเทคนิค IR สเปกโตรสโคปี แสดงดัง IR สเปกตรัมในรูป 3.7-3.10 และตาราง 3.10



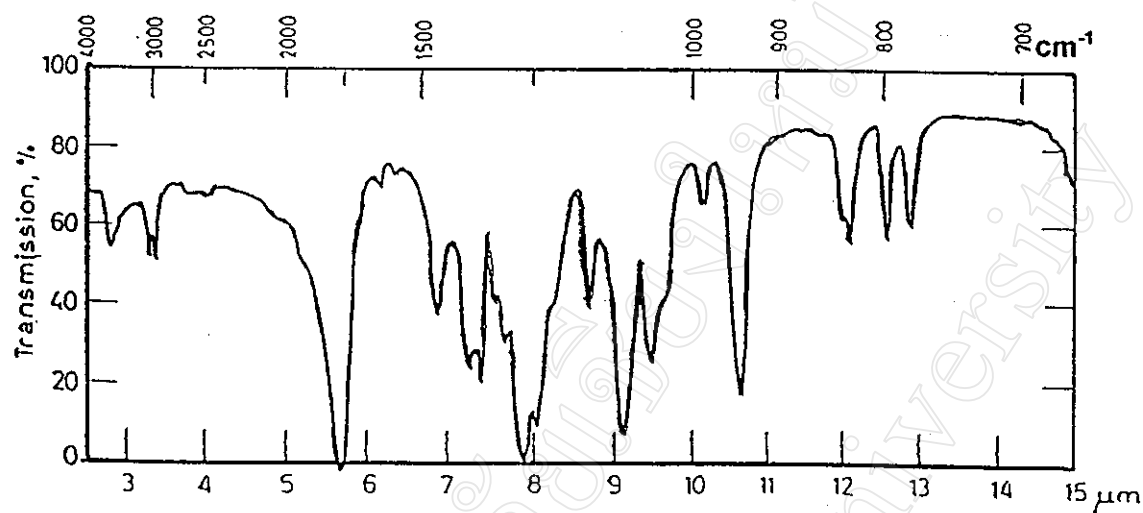
รูป 3.7 IR สเปกตรัมของกรดแอล-แลคติกที่ใช้ในงานวิจัย



รูป 3.8 IR สเปกตรัมของกรดแลก-แลคติกจากแหล่งอ้างอิง[38]



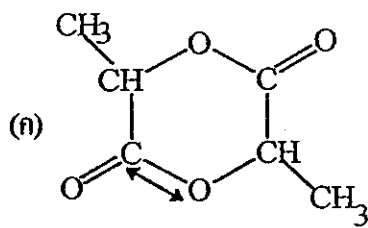
รูป 3.9 IR สเปกตรัมของแอล-แลคไทด์ที่ใช้ในงานวิจัย



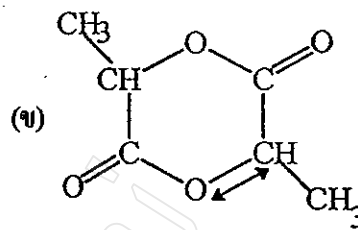
รูป 3.10 IR สเปกตรัมของแอล-แลกไทด์จากแหล่งอ้างอิง[39]

ตาราง 3.10 การเปรียบเทียบชนิดของการสั่นแบบหลักๆ ระหว่าง IR สเปกตรัมของกรดแอล-แลคติก กับแอล-แลกไทด์

ชนิดของการสั่น (Vibrational Assignments)	ความถี่ของการสั่น (Wavenumber, cm^{-1})	
	กรดแอล-แลคติก	แอล-แลกไทด์
O-H stretching ใน OH และ COOH	3600-2500	(สัญญาณอ่อน)
C-H stretching	2980-2950	2980, 2920
C=O stretching	1750	1760
C-H bending	1460, 1380	1460, 1380
C-O stretching ใน acyl-oxygen	1220	1280 ⁽ⁿ⁾ , 1240 ⁽ⁿ⁾
C-O stretching ใน alkyl-oxygen	-	1100 ^(y) , 1080 ^(y)

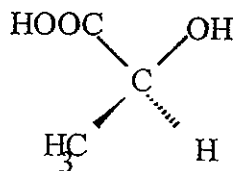


acyl-oxygen

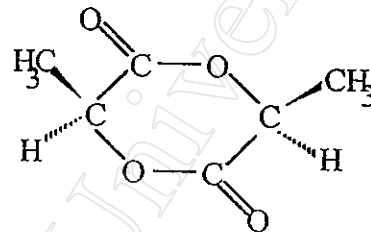


alkyl-oxygen

โครงสร้างทางเคมีและสเตอริโอ คอนฟิกูเรชัน (stereochemical configurations) ของกรด แอล-แลคติก และแอล-แลคไทด์ เป็นดังนี้



L-lactic acid

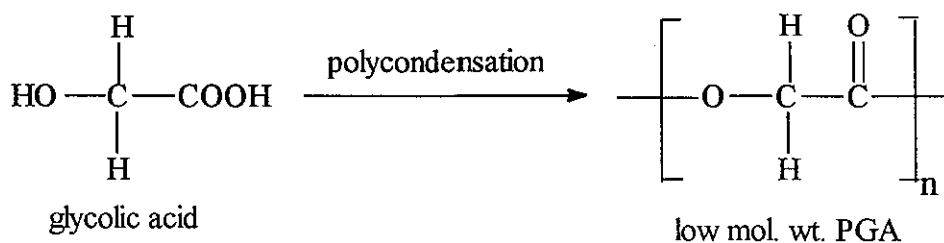


L-lactide

3.5.2 การสังเคราะห์โกลคอลลิด

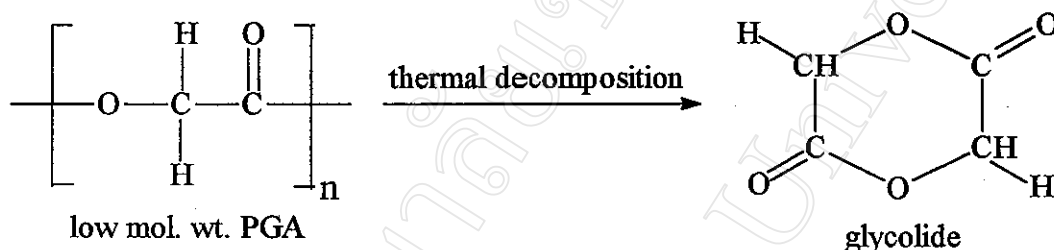
วิธีการสังเคราะห์โกลคอลลิด จะคล้ายกับการสังเคราะห์แอล-แลคไทด์ มี 2 ขั้นตอน คือ

ก. การพอลิเมอไรส์แบบควบแน่น (condensation polymerisation) ของกรดโกลคอลลิก โดยใช้ แอนติโมนีไตรออกไซด์ (antimony trioxide) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งน้ำหนักของกรดโกลคอลลิก ประมาณ 120 กรัมและแอนติโมนีไตรออกไซด์ 1.20 กรัม (1%w/w) ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร ที่มีแท่งคนแม่เหล็ก และจัดตั้งอุปกรณ์เช่นเดียวกับในรูป 3.4 (ก) ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดัง สมการ



ขั้นตอนนี้เป็นกำจัดน้ำ โดยให้ความร้อนแก่อน้ำมันซิลิโคนจนมีอุณหภูมิคงที่ที่ 180°C น้ำจะกลายเป็นไอและควบแน่นลงในภาชนะที่รองรับ ใช้เวลาประมาณ 3-4 ชั่วโมง จากนั้นจึงต่อระบบเข้ากับปั๊มสุญญากาศ เพื่อช่วยในการกำจัดน้ำได้ดีขึ้น ใช้เวลาประมาณ 3-4 ชั่วโมง จะได้พอลิ(ไกลคอลิก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ข. การสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Decomposition) ของพอลิ(ไกลคอลิก แอซิด) ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ โดยการเพิ่มความร้อนแก่น้ำมันซิลิโคนให้มีอุณหภูมิประมาณ $300-320^{\circ}\text{C}$ และใช้ความดัน 3-5 mmHg เป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง การจัดตั้งอุปกรณ์ทำได้เช่นเดียวกับในรูป 3.4 (ข) ปฏิบัติในขั้นตอนนี้เป็นดังสมการ

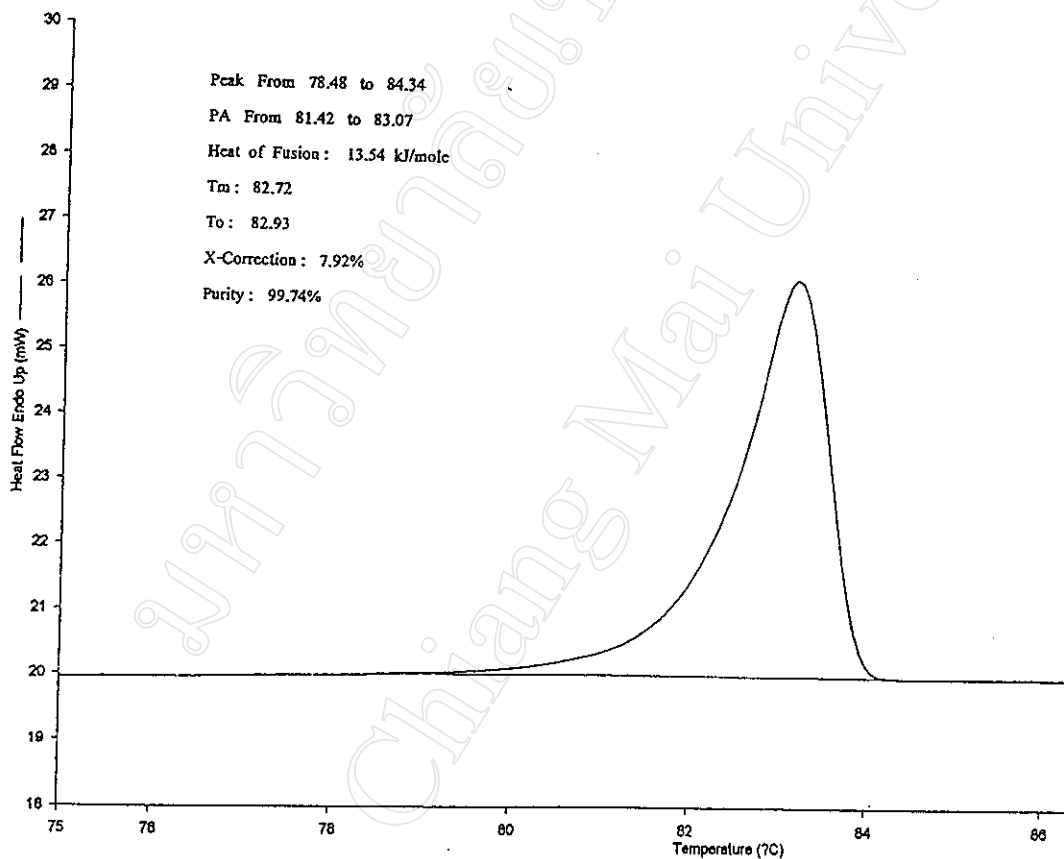


ไกลคอลไคด์ที่สังเคราะห์ได้มีประมาณ 50-60% yield (จากการคิดเทียบกับน้ำหนักของกรดไกลคอลิก เริ่มต้น) และมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลืองอ่อน

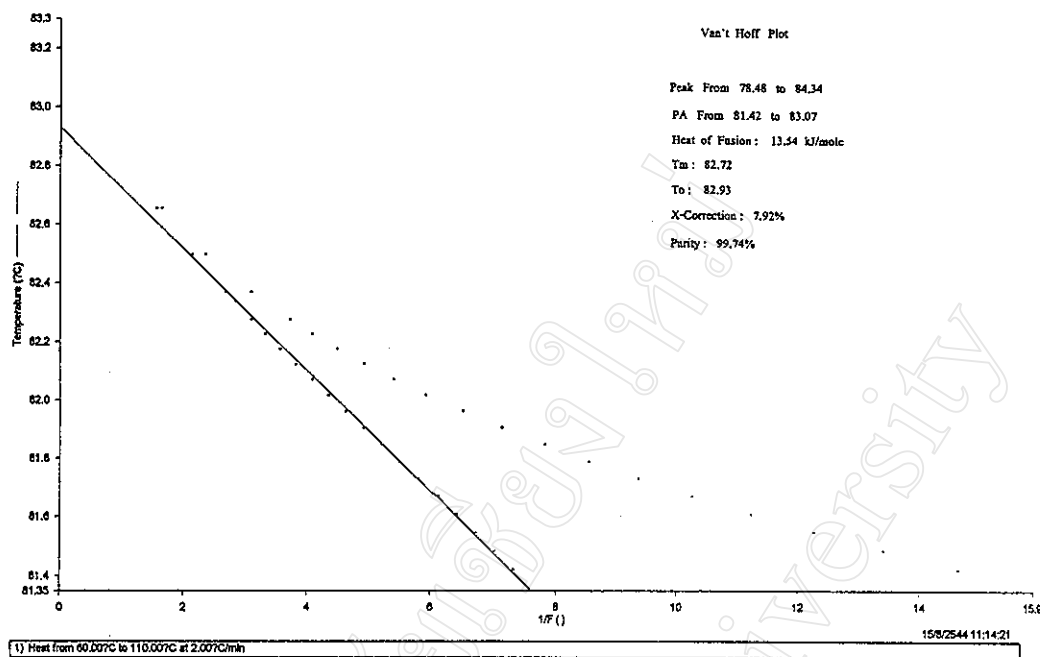
3.5.2.1 การทำไกลคอลไคด์ให้บริสุทธิ์และการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์

วิธีการทำไกลคอลไคด์ให้บริสุทธิ์และการวิเคราะห์หาร้อยละของความบริสุทธิ์ จะใช้วิธีเดียวกับแอล-แลคไทด์ คือ นำ crude glycolide ที่ควบแน่นเป็นของแข็งเกาะที่ air condenser ออกมาใส่ในขวดรูปชมพู่อย่างรวดเร็ว เนื่องจากไกลคอลไคด์ดูดความชื้นได้เร็วเช่นเดียวกับแอล-แลคไทด์ จากนั้นนำมาตกผลึกใหม่ โดยใช้สารละลายเอทิลอะซิเตท ที่กลั่นให้บริสุทธิ์แล้วเป็นตัวทำละลาย และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50°C ประมาณ 30 นาที จนไกลคอลไคด์ละลายหมด ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องก่อนนำเข้าตู้เย็น เพื่อให้เกิดการตกผลึกใหม่ของไกลคอลไคด์ที่ผลึกมีลักษณะเป็นแผ่นสีขาวคล้ายใบไม้ แล้วทำการตกผลึกใหม่ซ้ำอีก 2-3 ครั้ง จะได้ผลึกของไกลคอลไคด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นนำไปกรองโดยใช้ sintered glass (porosity no.4) แล้วนำไปอบในตู้อบสุญญากาศ ที่อุณหภูมิ 55°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไกลคอลไคด์ที่แห้งสนิทไปหาจุดหลอมเหลวและวิเคราะห์หาร้อยละของความบริสุทธิ์โดยใช้

เครื่อง DSC (ใช้ scanning rate $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) แสดงผลดังรูป 3.11 และรูป 3.12 พบว่าผลึกของไกลคอไลด์มีจุดหลอมเหลวอยู่ในช่วง $78\text{--}85^{\circ}\text{C}$ และ มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.74 % จากนั้นนำไกลคอไลด์ไปทำการสังเคราะห์พอลิเมอร์ทันที เพราะไกลคอไลด์จะดูดความชื้นได้เร็วมาก จึงไม่ควรเก็บไว้นาน



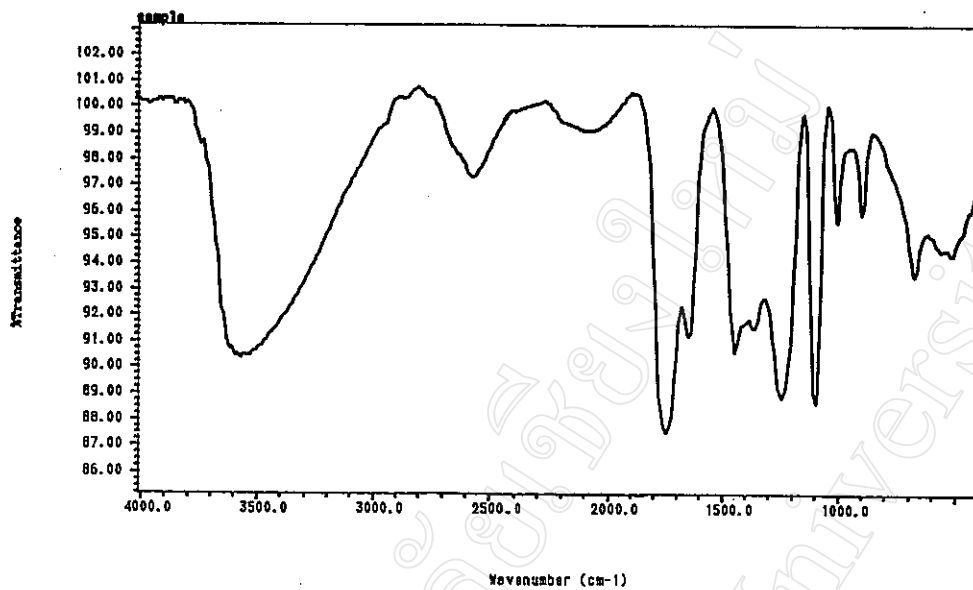
รูป 3.11 DSC เทอร์โมแกรมของไกลคอไลด์ (ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์)



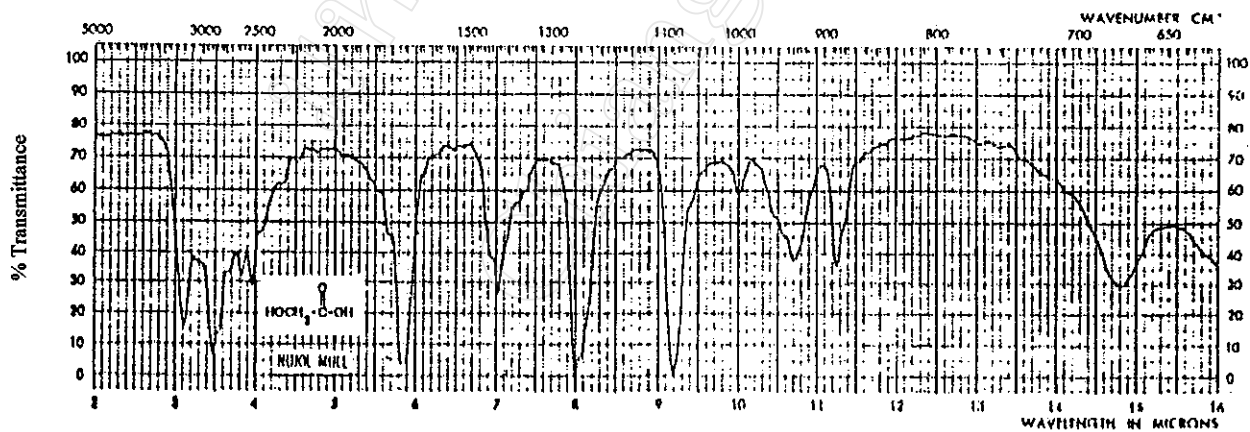
รูป 3.12 ผลการวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของ ไกลคอไลด์ (ที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์) โดยการพล็อตจากสมการ Van't Hoff (ภาคผนวก ก)

3.5.2.2 การวิเคราะห์โครงสร้างของไกลคอไลด์ โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

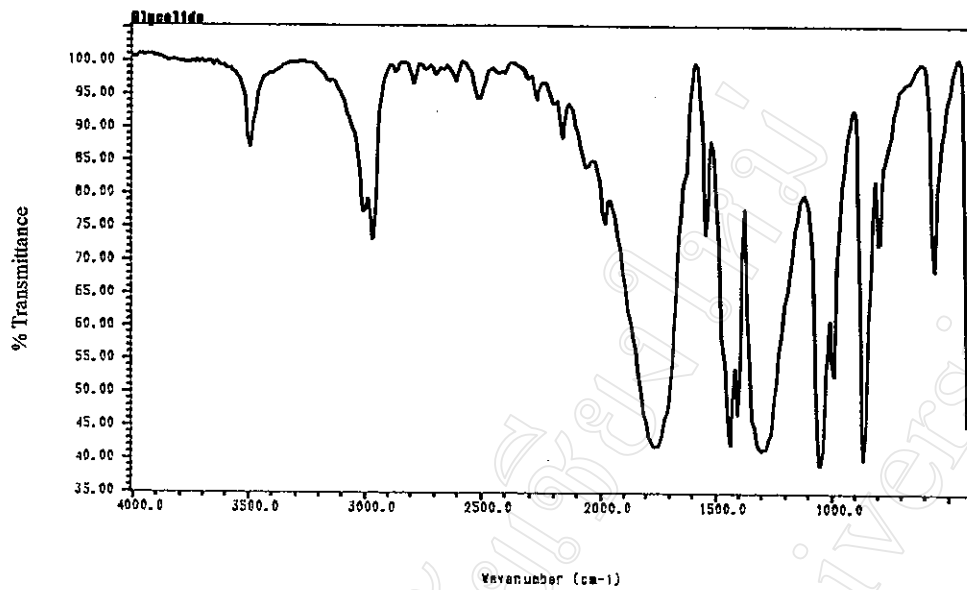
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของกรดไกลคอลิกและไกลคอไลด์ ด้วยเทคนิค IR สเปกโตรสโคปี แสดงดัง IR สเปกตรัมในรูป 3.13-3.16 และตาราง 3.11



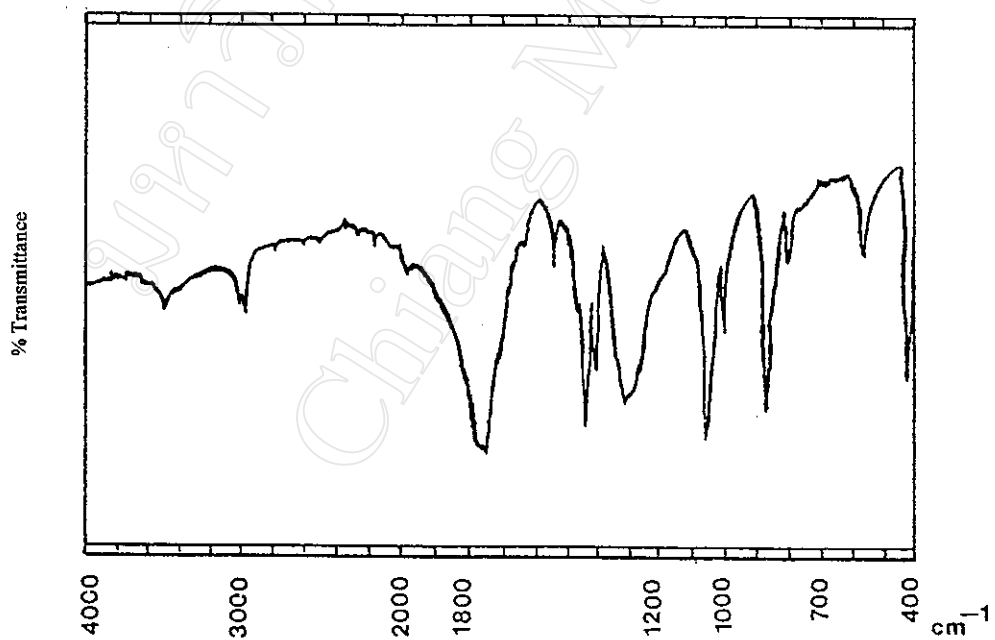
รูป 3.13 IR สเปกตรัมของกรดไกลคอลลิกที่ใช้ในงานวิจัย



รูป 3.14 IR สเปกตรัมของกรดไกลคอลลิกจากแหล่งอ้างอิง[38]



รูป 3.15 IR สเปกตรัมของไอลคโคไลด์ที่ใช้ในงานวิจัย

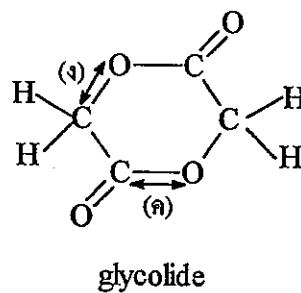
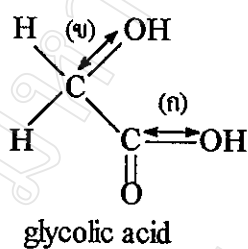


รูป 3.16 IR สเปกตรัมของไอลคโคไลด์จากแหล่งอ้างอิง[29]

ตาราง 3.11 การเปรียบเทียบชนิดของการสั่นแบบหลักๆ ระหว่าง IR สเปกตรัมของกรดไกลคอลิก กับไกลคอลได์

ชนิดของการสั่น (Vibrational Assignments)	ความถี่ของการสั่น (Wavenumber, cm^{-1})	
	กรดไกลคอลิก	ไกลคอลได์
O-H stretching ใน OH และ COOH	3600-2500	(สัญญาณอ่อน)
C-H stretching ใน CH_2	3000	3000-2950
C=O stretching	1760-1700	1780-1740
C-H bending, out-of-plane	1440-1350	1440, 1400
C-O stretching ใน acyl-oxygen	1260-1200 ^(ก)	1320-1280 ^(ก)
C-O stretching ใน alkyl-oxygen	1100-1080 ^(ข)	1060 ^(ข)
O-H bending, in plane	1440, 1350	-
O-H bending, out-of-plane	1000-880	-

โครงสร้างทางเคมีของกรดไกลคอลิกและไกลคอลได์ เป็นดังนี้



3.6 เทคนิคที่ใช้หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์

3.6.1 อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Infrared Spectroscopy, IR) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการพิสูจน์หาโครงสร้างโมเลกุล และวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสาร ซึ่งอาจอยู่ในสถานะก๊าซ ของเหลว หรือของแข็ง [37, 40-41] โดยอาศัยสมบัติการดูดกลืนแสงรังสีอินฟราเรดของโมเลกุลของสาร เมื่อโมเลกุลดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะในโมเลกุล ที่มีอยู่ 2 ชนิดคือ การสั่นแบบยืด (stretching vibration, ν) และการสั่นแบบงอ (bending vibration, δ) จะทำให้แอมพลิจูดของการสั่นของพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลเพิ่มขึ้น หรือโมเลกุลถูกกระตุ้นให้อยู่ในสภาวะเร้า (exciting state) และจะกลับคืนสู่สภาวะปกติ (ground state) เมื่อพลังงานที่ถูกดูดเข้าไป ($\sim 8-42$ kJ/mole) ถูกปลดปล่อยออกมาในรูปความร้อน โดยโมเลกุลที่มีพันธะระหว่างอะตอมต่างชนิดกัน เช่น C-H C=O O-H และ C=N จะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ต่างกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของพันธะและมวลของอะตอมระหว่างพันธะ การสั่นของโมเลกุลที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ในโมเลกุลเท่านั้นที่จะทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแล้วเกิด IR สเปกตรัมขึ้น ซึ่งจัดเป็น infrared active เช่น C=O และ -C=N- แต่ถ้าวการสั่นที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่ จะไม่ทำให้เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เรียกว่าเป็น infrared inactive ซึ่งจะไม่มีการดูดกลืน (absorption band) เกิดขึ้นบน IR สเปกตรัม ตัวอย่างเช่น โมเลกุลที่มีพันธะสมมาตรของ H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 และพวกอัลคีน ($C=C$) และอัลไคน์ ($C\equiv C$) ที่มีโมเลกุลสมมาตร [40-41]

IR สเปกตรัม แบ่งออกเป็น 3 ช่วงคือ (1) ช่วงเนียร์อินฟราเรด (near IR region) ช่วงนี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์สารประกอบอะโรมาติก (2) ช่วงมิดเดิลอินฟราเรด (middle IR region) ช่วงนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างโมเลกุลของสาร และ (3) ช่วงฟาร์อินฟราเรด (far IR region) สเปกตรัมในช่วงนี้เกิดจากการสั่นของโครงสร้างหรือเกิดการหมุนของโมเลกุล จึงไม่ค่อยนำมาใช้ในการวิเคราะห์ ช่วงที่มีประโยชน์สำหรับการวิเคราะห์คือ ช่วงมิดเดิลอินฟราเรด ซึ่งมีเลขคลื่น (wave number) อยู่ในช่วง $4,000-650\text{ cm}^{-1}$ ($2.5-15.4\text{ }\mu\text{m}$) โดยแบ่งออกเป็น 2 ช่วงคือ ย่านความถี่ของหมู่ฟังก์ชัน (group frequency region) เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง $4,000-1,300\text{ cm}^{-1}$ ($2.5-8.0\text{ }\mu\text{m}$) สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้ส่วนใหญ่ได้จากหมู่ฟังก์ชัน แต่ไม่ใช่จากโครงสร้างทั้งหมด และย่านรอยนิ้วมือ (finger print region) เป็นช่วงที่อยู่ระหว่าง $1,300-650\text{ cm}^{-1}$ ($8.0-15.4\text{ }\mu\text{m}$)

สเปกตรัมที่ได้ในช่วงนี้เกิดจากโครงสร้างของโมเลกุลที่สมบูรณ์ ดังนั้นสเปกตรัมจึงค่อนข้างซับซ้อน การวิเคราะห์จึงต้องใช้วิธี เปรียบเทียบกับสเปกตรัมของสารที่ทราบโครงสร้างแล้ว[37, 41]

สำหรับวัสดุพอลิเมอร์ การใช้ IR สเปกโตรสโคปีในการวิเคราะห์โพลิเมอร์ มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างที่เกี่ยวกับการพิสูจน์หาหมู่ฟังก์ชันและรูปแบบของการยัดติดกันบนสายโซ่หลักของพอลิเมอร์ ส่วนในกรณีของโคพอลิเมอร์ มีจุดประสงค์เพื่อพิสูจน์หาปริมาณของแต่ละองค์ประกอบในพอลิเมอร์ว่ามีมากหรือน้อย และพิสูจน์หาอนุพันธ์แต่ละชนิด เนื่องจาก IR สเปกตรัมของโคพอลิเมอร์เป็นผลรวมของสเปกตรัมของแต่ละองค์ประกอบ สำหรับการพิสูจน์หา unknown polymer เป็นการตรวจหาลักษณะของ absorption band ของหมู่เฉพาะต่างๆ แล้วนำสเปกตรัมที่ได้ไปเทียบกับหมู่ที่มีการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ความถี่ต่างๆ ในแหล่งอ้างอิงมาตรฐาน (reference standard) นอกจากนี้ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ยังให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างทางสเตอริโอเคมี สมบัติความเป็นผลึก และการจัดเรียงตัวของพอลิเมอร์ด้วย[34, 37]

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR) สำหรับวิเคราะห์พอลิเมอร์และมอนอเมอร์ โดยวัดความเข้มแสงหรือกำลังของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเทียบกับเวลา ที่ช่วยให้การวิเคราะห์สเปกตรัมของสารตัวอย่างทำได้เร็วกว่าเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์แบบธรรมดา และช่วยให้การแยกมีความถูกต้องมากขึ้น ในส่วนของการเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นมอนอเมอร์ ได้แก่ แอล-แลคไทด์ และไกลคอลไลด์ ซึ่งเป็นของแข็ง ทำได้โดยใช้มอนอเมอร์ ประมาณ 1 ส่วนผสมกับ KBr (ที่อบจนแห้งสนิท) 10 ส่วน นำไปบดให้ละเอียด จากนั้นบรรจุลงในแม่พิมพ์ของเครื่องอัดโดยใช้ความดัน 1000 kg/cm^2 นาน 1 นาที จะได้ KBr disc ที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางๆ แล้วนำไปวิเคราะห์หา IR สเปกตรัมได้เลย สำหรับการเตรียมสารที่เป็นพอลิเมอร์ทำได้โดยการละลายในคลอโรฟอร์ม จากนั้นนำไปหยดลงบนเซลล์ NaCl ตั้งทิ้งไว้จนคลอโรฟอร์มระเหยหมด จะได้แผ่นฟิล์มของพอลิเมอร์เคลือบบนเซลล์ แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ ซึ่ง IR สเปกตรัมที่ได้เป็นการพล็อตระหว่าง % transmittance กับ wave number

3.6.2 นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี

นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้างของสารประกอบ ทั้งที่เป็นสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ หรือพอลิเมอร์ โดยเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก NMR เกิดขึ้นจากการที่นิวเคลียสของธาตุบางชนิดที่มีสมบัติทางแม่เหล็ก เช่น ^1H ^{13}C และ ^{19}F ดูดกลืนพลังงานจากคลื่นวิทยุ เมื่อนำสารที่

มีธาตุเหล่านี้เป็นองค์ประกอบไปวางไว้ในสนามแม่เหล็กที่มีความเข้มสูง จะให้สัญญาณเรโซแนนซ์เกิดขึ้นที่ความถี่ต่างกันและแสดงผลออกมาในรูปของ NMR สเปกตรัม[40-42] โดยทั่วไปสเปกตรัมของสารต่างๆมักไม่เป็นเส้นเดี่ยว แต่จะเกิดการแยก (splitting) ของพีคทำให้สเปกตรัมมีลักษณะซับซ้อนขึ้น การแยกของพีคเกิดขึ้นเนื่องมาจาก สปิน (spin) ของนิวคลีไอข้างเคียงเกิดอันตรกิริยากัน และจำนวนพีค (multiplicity) ที่เกิดจากการแยกจะขึ้นอยู่กับจำนวนของนิวคลีไอข้างเคียงที่อาจเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกัน[41]

NMR ที่นิยมใช้ศึกษาในปัจจุบัน มี 2 ชนิด คือ

1. โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรสโคปี (^1H -NMR spectroscopy)

เทคนิคนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับไฮโดรเจนอะตอม (ในรูปของโปรตอน) ชนิดต่างๆ ที่อยู่โมเลกุลของสารในรูปของ chemical shift ที่บอกตำแหน่งของสัญญาณเรโซแนนซ์ในสนามแม่เหล็กของโปรตอนต่างชนิดกัน ทำให้ทราบว่าตำแหน่งใดควรเป็น $-\text{CH}_3$ $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}-$ และอื่นๆ เนื่องจากนิวคลีไอของ ^1H แต่ละตัวในสารตัวอย่างอยู่ในสถานะแวดล้อมที่ต่างกัน (เช่น หมู่แทนที่บนคาร์บอนที่โปรตอนที่สนใจเกาะอยู่และระยะห่างของหมู่แทนที่) จึงทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแตกต่างกัน ดังนั้น ^1H เหล่านี้จะไม่เกิดเรโซแนนซ์ที่ตำแหน่งเดียวกันทุกตัว แต่จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่คลื่นวิทยุแตกต่างกัน และ spin-spin splitting จะบอกให้ทราบถึงจำนวนโปรตอนที่อยู่ข้างเคียงกับโปรตอนนั้นๆ โดยดูจากสัญญาณเรโซแนนซ์ของโปรตอนที่แตกออกเป็นกลุ่มพีคย่อย นอกจากนี้ integration ของพื้นที่ใต้พีคที่เกิดขึ้นใน ^1H -NMR สเปกตรัมจะบอกให้ทราบว่าแต่ละตำแหน่ง chemical shift ของโปรตอนนั้นๆ มีจำนวนโปรตอนเท่าใด โดยพื้นที่ใต้พีคจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนโปรตอนที่ทำให้เกิดพีคนั้น[41]

2. คาร์บอน-13-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรสโคปี (^{13}C -NMR spectroscopy)

เทคนิคนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของสารในรูปของจำนวนสัญญาณซึ่งแสดงถึงจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลของสารนั้น การบอกชนิดของคาร์บอนและสภาพแวดล้อมของคาร์บอนจะประเมินจากค่า chemical shift ที่แสดงตำแหน่งของสัญญาณเรโซแนนซ์ ส่วนค่า integration ของพื้นที่ใต้พีคของสัญญาณเรโซแนนซ์ใน ^{13}C -NMR สเปกตรัมไม่ได้เป็นสัดส่วนโดยตรงกับจำนวนคาร์บอน[40-41] สเปกตรัมของ ^{13}C -NMR จะมีความซับซ้อนมากในกรณีที่สารประกอบมีหลายคาร์บอน และการเกิด coupling ของคาร์บอน-13 กับโปรตอนจะทำให้สัญญาณอ่อนลงและแตกออกเป็นหลายพีค ดังนั้นการวัด NMR ของคาร์บอน-13 จึงต้องใช้เทคนิค off-resonance decoupling เพื่อทำให้ความถี่ของโปรตอนน้อยลง นอกจากนี้ยังใช้เทคนิค pulse spectra และ fourier transform เพื่อทำให้สัญญาณเรโซแนนซ์ขยายใหญ่ขึ้นและมีความถูกต้องมากขึ้น[34, 40-41]

ในการศึกษา NMR สเปกตรัม ค่า chemical shift (δ) ที่วัดได้เป็นปริมาณสัมพัทธ์ มีหน่วยเป็น ppm (parts per million) ที่บอกค่าจากการเทียบกับตำแหน่งหรือความถี่สัญญาณเรโซแนนซ์ของสารมาตรฐาน และสารมาตรฐานที่นิยมใช้คือ tetramethylsilane ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) หรือ TMS โดยกำหนดให้พีคของ TMS เป็น 0 ppm ใน ^1H -NMR สเปกตรัม ค่า chemical shift จะอยู่ในช่วง 0-10 ppm ส่วน ^{13}C -NMR สเปกตรัม จะอยู่ในช่วง 0-250 ppm [34, 41]

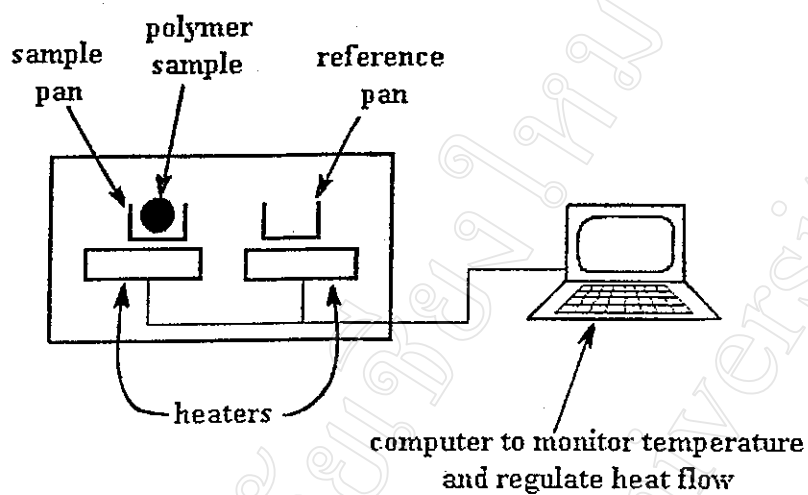
การใช้ NMR สเปกโตรสโกปีในการวิเคราะห์พอลิเมอร์ มักจะใช้ศึกษาเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่เกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอไรเซชันของโฮโมพอลิเมอร์ ได้แก่ ชนิดของการรวมตัว (head-to-head หรือ head-to-tail) รูปแบบการจัดเรียงตัวทางเคมี (tacticity) ไอโซเมอร์กิ่งก้านของสายโซ่และหมู่ปลายสายโซ่ ในส่วนของโคพอลิเมอร์จะใช้ศึกษาองค์ประกอบของโคพอลิเมอร์ ลำดับการกระจายตัวของโคมอนอเมอร์ตลอดสายโซ่ ลำดับของโครงสร้างในสายโซ่ ความยาวของลำดับมอนอเมอร์ และกลไกต่างๆของโคพอลิเมอไรเซชัน[34]

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค NMR สเปกโตรสโกปีเพื่อวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์ที่มีการเตรียมสารตัวอย่างโดยใช้คลอโรฟอร์มเป็นตัวทำละลาย ในการวิเคราะห์ด้วย ^1H -NMR สเปกโตรสโกปี จะใช้เครื่อง Hitachi ที่มีความถี่ 60 MHz และเครื่อง Bruker ที่มีความถี่ 300 MHz ส่วน ^{13}C -NMR สเปกโตรสโกปี วิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Bruker ความถี่ 300 MHz NMR สเปกตรัมที่ได้เป็นการพล็อตระหว่างความถี่ในหน่วย Hz หรือความเข้มของสนามแม่เหล็กกับความเข้มของสัญญาณเมื่อเทียบกับ TMS

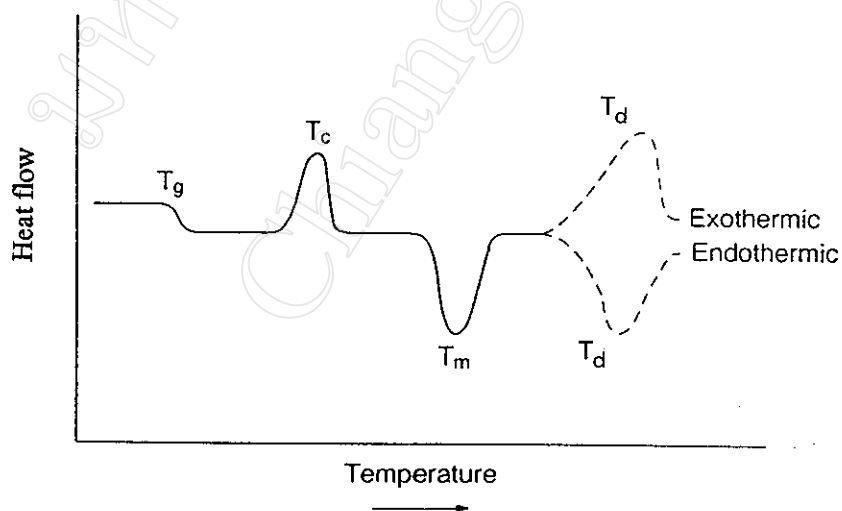
3.6.3 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transitions) ของพอลิเมอร์หรือสาร โดยการตรวจวัดปริมาณความร้อน หรือพลังงานที่ใช้ในการรักษาอุณหภูมิของสารตัวอย่างและวัสดุอ้างอิงให้เท่ากัน[37, 43-44] เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ แสดงดังรูป 3.17

DSC สามารถตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนที่สำคัญของพอลิเมอร์ ได้แก่ อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature, T_g) อุณหภูมิของการเกิดผลึก (crystalline temperature, T_c) อุณหภูมิการหลอมตัวของผลึก (crystalline melting temperature, T_m) และอุณหภูมิการสลายตัว (degradation temperature, T_d) [37,43] โดยแสดงผลในรูปของเทอร์โมแกรม ดังรูป 3.18



รูป 3.17 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการวิเคราะห์ DSC[43]



รูป 3.18 DSC เทอร์โมแกรมที่แสดงอุณหภูมิทรานสิชันต่างๆ ที่เป็นไปได้ของพอลิเมอร์ตัวอย่าง[37]

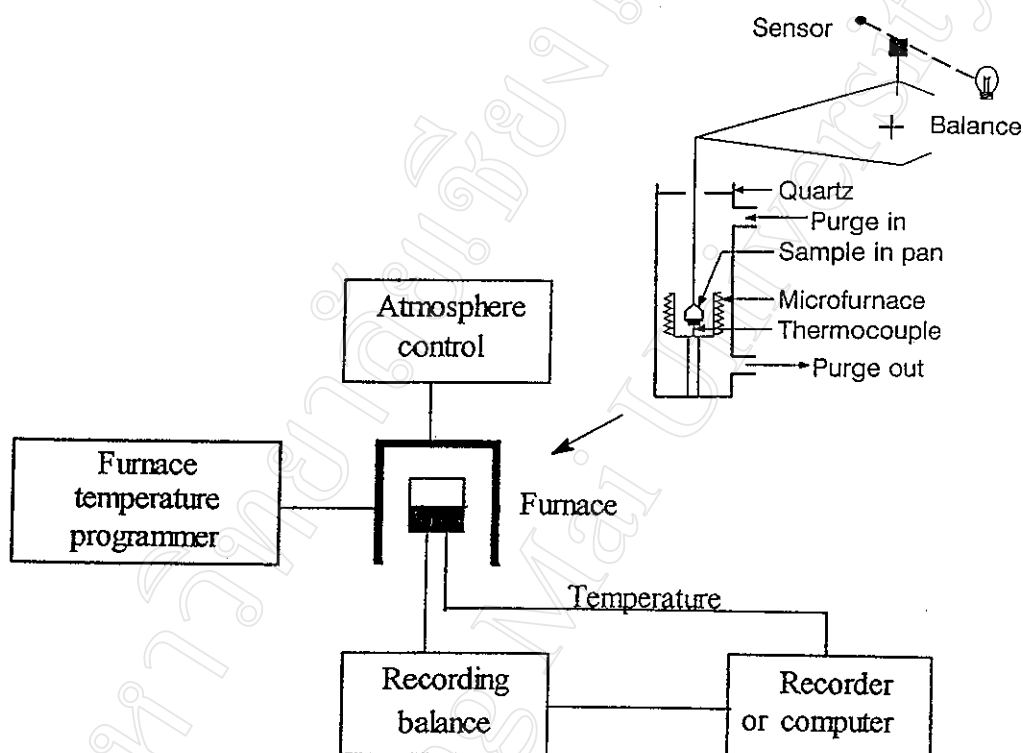
จากรูป 3.18 จะเห็นว่า การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์มีทั้งที่เป็นแบบดูดความร้อน (endothermic) และคายความร้อน (exothermic) เมื่อให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอันดับแรกเป็นแบบดูดความร้อนคือที่ T_g เกิดขึ้นเนื่องจากความจุความร้อนของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้น และเป็นจุดเริ่มต้นของการเคลื่อนที่ในส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเมอร์ที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งคล้ายแก้ว (glassy state) ไปเป็นสถานะคล้ายยาง (rubbery state) T_g ขึ้นอยู่กับอัตราการให้ความร้อน และ thermal history ของพอลิเมอร์ รวมทั้งตัวแปรต่างๆ ของโมเลกุลที่มีผลต่อความสามารถในการเคลื่อนที่ของสายโซ่ จะมีผลต่อ T_g ได้แก่ การจัดเรียงตัวในระดับโมเลกุล โครงสร้างของโมเลกุล (เช่น ความสมมาตร การมีกิ่งก้าน และโครงสร้างแบบร่างแห) ความมีขั้ว/ไม่มีขั้วของโมเลกุล และน้ำหนักโมเลกุล[37, 43] เป็นต้น ที่อุณหภูมิสูงกว่า T_g พอลิเมอร์สามารถเคลื่อนที่ได้มากขึ้น เมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิที่พอลิเมอร์มีพลังงานเพียงพอสำหรับการเคลื่อนที่ที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้นจนเกิดเป็นผลึกที่จุด T_c ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อน และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง T_m ส่วนที่เป็นผลึกของพอลิเมอร์เริ่มมีการหลอมตัวและสายโซ่เริ่มเคลื่อนที่ออกจากกันอย่างเป็นอิสระ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกพอลิเมอร์จะเกิดการสลายตัวที่ T_d โดยการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นอาจเป็นแบบดูดหรือคายความร้อนก็ได้ การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของพอลิเมอร์บางชนิดอาจมีไม่ครบทุกการเปลี่ยนแปลงขึ้นอยู่กับ ความเป็นอสัณฐานและความเป็นผลึกของพอลิเมอร์แต่ละชนิด

เทอร์โมแกรมของ DSC จะให้ข้อมูลเชิงปริมาณที่บอกให้ทราบว่าพอลิเมอร์มีความเป็นผลึกมากน้อยเพียงใด โดยการคำนวณพื้นที่ใต้พีคของการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อนของ T_m ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความร้อนของการหลอมผลึก (heat of fusion, ΔH_f) และความร้อนของการหลอมผลึกนี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับร้อยละความเป็นผลึกของพอลิเมอร์[8, 37]

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Perkin-Elmer DSC 7 สำหรับวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของมอนอเมอร์และพอลิเมอร์ซึ่งเป็นของแข็ง การเตรียมสารตัวอย่างทำได้โดย นำสารมาบดให้ละเอียดบรรจุในถาดอะลูมิเนียม แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก จากนั้นจึงนำไปวิเคราะห์

3.6.4 เทอร์โมกราวิเมตรี

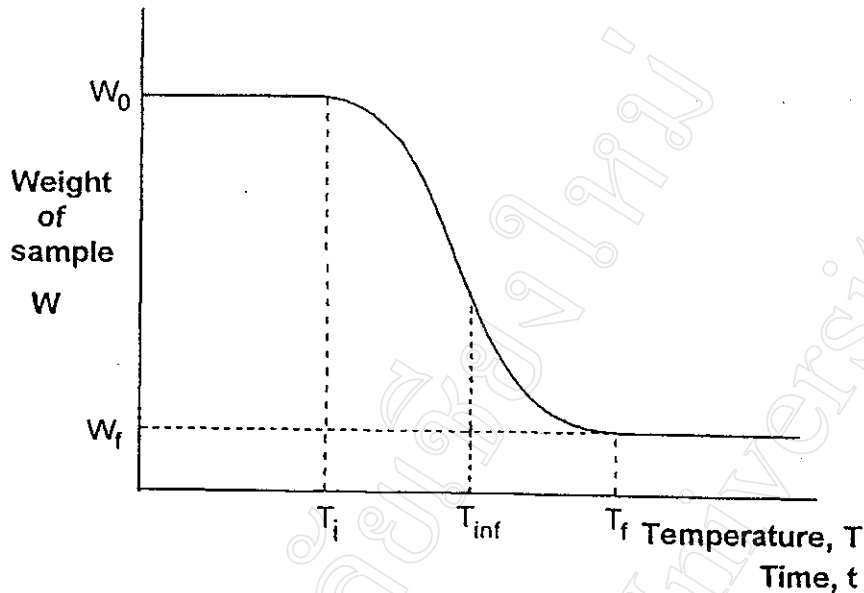
เทอร์โมกราวิเมตรี (Thermogravimetry, TG) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ศึกษาเกี่ยวกับความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) ของพอลิเมอร์ โดยการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของพอลิเมอร์เป็นฟังก์ชันกับเวลาหรืออุณหภูมิ เมื่อมีการควบคุมอุณหภูมิของสารตัวอย่างให้เป็นไปตามที่กำหนด[32, 44] โดยใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ แสดงดังรูป 3.19



รูป 3.19 เครื่องมือและอุปกรณ์สำหรับการวิเคราะห์ TG[32]

โดยทั่วไปเทคนิคนี้แบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ isothermal thermogravimetry ซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารที่สัมพันธ์กับเวลาที่เพิ่มขึ้น ในขณะที่ควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ และ non-isothermal thermogravimetry หรือเรียกว่า dynamic thermogravimetry ที่เป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารที่สัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นของเวลาและอุณหภูมิ ในขณะที่ควบคุมอัตราการเพิ่มความร้อนให้คงที่[8]

TG สามารถบันทึกการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักสารตัวอย่างที่เกิดขึ้นเนื่องจาก การกำจัดน้ำ (dehydration) การเสื่อมสภาพ (decomposition) และการออกซิเดชัน (oxidation) ของพอลิเมอร์ เทียบกับเวลาและอุณหภูมิได้โดยตรง โดยผลที่ได้แสดงในรูปเทอร์โมแกรมของ TG ดังรูป 3.20



รูป 3.20 เทอร์โมแกรมของ TG[9]

จากรูป 3.20 ตัวแปรต่างๆ มีความหมายดังนี้ คือ W_0 เป็นน้ำหนักเริ่มต้นของสารตัวอย่าง W เป็นน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ยังเหลืออยู่เป็นเวลา t และอุณหภูมิ T W_f เป็นน้ำหนักสุดท้ายของสารตัวอย่าง T_i เป็นอุณหภูมิที่สารตัวอย่างเริ่มมีการสูญเสียน้ำหนัก T_f เป็นอุณหภูมิสุดท้ายที่สารตัวอย่างมีการสูญเสียน้ำหนัก และ T_{inf} เป็นอุณหภูมิที่สารตัวอย่างมีอัตราการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้นมากที่สุด (dw/dt)_{max} เทอร์โมแกรมของ TG จะแสดงลักษณะที่เฉพาะของพอลิเมอร์แต่ละชนิด เนื่องจากพอลิเมอร์ที่ต่างชนิดกันจะมีความเสถียรต่อความร้อนต่างกัน ดังนั้น TG จึงใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ เพื่อจำแนกชนิดของพอลิเมอร์ และ TG ยังสามารถใช้วิเคราะห์หาส่วนประกอบที่มีอยู่ในพอลิเมอร์ เช่น สารเติมแต่งต่างๆ เป็นต้น นอกจากนี้ เทอร์โมแกรมของ TG จะให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับทางเทอร์โมไดนามิกส์ และกลไกของปฏิกิริยาต่างๆ รวมทั้งข้อมูลของ ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์สุดท้ายของปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน และ TG ยังใช้วิเคราะห์ปริมาณเถ้า อัตราการระเหยและอัตราการระเหิด รวมทั้งใช้ในการประมาณความหน่วงต่อการติดไฟ (flame retardancy) และประสิทธิภาพของการต้านการออกซิเดชันของพอลิเมอร์ด้วย[37]

ปัจจัยที่มีผลต่อข้อมูลในเทอร์โมแกรมของ TG ได้แก่ น้ำหนัก (ปกติใช้ 5-10 mg) ขนาดและรูปร่างของพอลิเมอร์ อัตราการให้ความร้อน (ควรอยู่ในช่วง 5-20 °C/min) การเลือกใช้

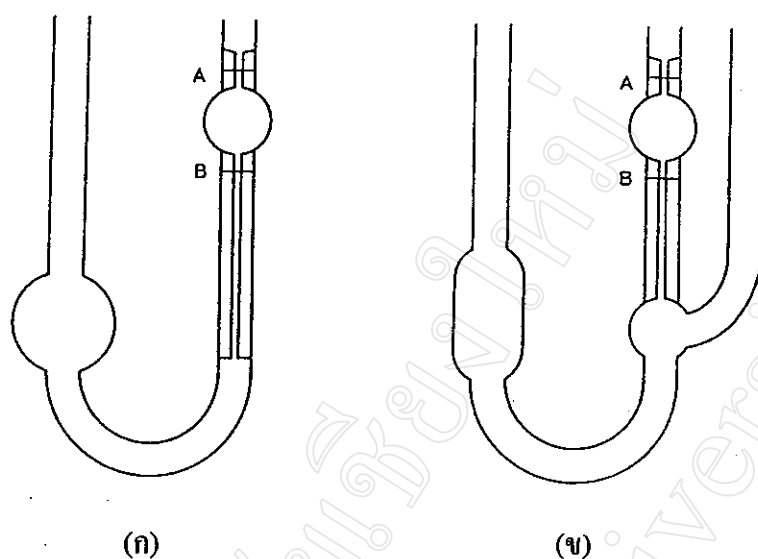
บรรยากาศสำหรับการวิเคราะห์ที่เป็น อากาศ ไนโตรเจน หรืออาร์กอน อัตราการไหลของก๊าซ การแพร่ออกของผลิตภัณฑ์ที่สลายตัวทางความร้อน และการวางตำแหน่งของเครื่องตรวจวัด สัญญาณความร้อน (sensing thermocouple)[44]

สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ thermogravimetric analyzer ในการศึกษาความเสถียรต่อความร้อน ของพอลิเมอร์ โดยวิธี non-isothermal thermogravimetry ซึ่งตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของ พอลิเมอร์เทียบกับอุณหภูมิ โดยกำหนดให้มีอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และวิเคราะห์ ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน พอลิเมอร์ก่อนนำมาวิเคราะห์ต้องผ่านการบดให้ละเอียดและ ใช้ในปริมาณ 5-10 mg เทอร์โมแกรมที่ได้เป็นการพล็อตระหว่าง น้ำหนัก (%) กับ อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)

3.6.5 วิสโคเมทรีของสารละลายเจือจาง (Dilute-solution viscometry)

การหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ เป็นเทคนิคที่นิยมใช้ในการประมาณค่า น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ที่เกี่ยวข้องกับการวัดปริมาณหรือการหาความสามารถของพอลิเมอร์ ในการเพิ่มความหนืดของตัวทำละลายเฉพาะที่อุณหภูมิที่กำหนด โดยให้ข้อมูลที่สัมพันธ์กับขนาด ของพอลิเมอร์ในสารละลายที่เป็นผลมาจาก รูปทรงของสายโซ่ รูปร่างโมเลกุล ดัชนีของพอลิ- เมอร์ไรเซชันและอันตรกิริยาระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลาย[34,37] ในสารละลายเจือจางของ พอลิเมอร์ โมเลกุลส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นแบบ random coils ที่เป็นอิสระจากกัน เนื่องจากถูก ล้อมรอบด้วยตัวทำละลายอย่างสมบูรณ์และเกิดแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย ทำให้ โมเลกุลเหล่านี้มีขนาดค่อนข้างใหญ่และมีรูปร่างไม่แน่นอน โดยจัดเป็น colloidal dispersions ที่มี การกระจายตัวของโมเลกุลในทางที่หน่วงการไหลของของเหลว ทำให้เกิดแรงเฉือน (shearing force) หรือความหนืดในของเหลวเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับตัวทำละลายบริสุทธิ์[35, 45] โดยทั่วไป ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ได้แก่ ธรรมชาติของตัวทำละลาย ชนิด ของพอลิเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ ความเข้มข้นของสารละลายและอุณหภูมิ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงความหนืดขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุล ดังนั้นวิธีการวัดความหนืดของสารละลายจึง ถูกนำไปใช้ในการหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ และเทคนิคนี้มีข้อดีคือ ทำได้ง่าย รวดเร็วและ ไม่แพง แต่มีข้อเสียคือน้ำหนักโมเลกุลที่ได้เป็นค่าประมาณ ไม่ใช่ค่าที่ถูกต้อง[36-37]

เครื่องมือที่ใช้สำหรับวัดค่าความหนืดของสารละลาย เรียกว่า “วิสโคมิเตอร์” ซึ่งมีอยู่ หลายชนิดด้วยกัน แต่ที่นิยมใช้กันมากที่สุด คือ ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ (ostwald viscometer) และ ยูเบลโลฮด์ วิสโคมิเตอร์ (ubbelohde viscometer)[45] ซึ่งมีลักษณะดังรูป 3.21



รูป 3.21 วิสโคมิเตอร์ชนิด (ก) ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ และ (ข) ยูเบโลฮ์ด วิสโคมิเตอร์[36]

วิสโคมิเตอร์ทั้งสองนี้มีหลักการที่คล้ายคลึงกัน คือทำการวัดเวลาในการไหลของตัวทำละลายและสารละลายพอลิเมอร์ จากระดับ A ถึง B แต่จะแตกต่างกันตรงที่ ปริมาตรของของเหลวที่ใช้ในออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ จะต้องใช้ปริมาตรเท่ากันทุกครั้ง ขณะที่ยูเบโลฮ์ด วิสโคมิเตอร์ ไม่จำเป็นต้องใช้ปริมาตรเท่ากัน[36, 45] ในงานวิจัยนี้เลือกใช้วิสโคมิเตอร์ชนิด ยูเบโลฮ์ด วิสโคมิเตอร์ สำหรับวัดเวลาในการไหลของตัวทำละลายและสารละลายพอลิเมอร์ แล้วนำไปคำนวณหาความหนืด ดังนี้

การคำนวณหาความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ [35-36, 45]

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืด (η) และเวลาของการไหล (flow time, t) ของตัวทำละลายแสดงดังสมการ

$$\eta_0 = A\rho_0 t_0 - B\rho_0/t_0 = A\rho_0 t_0 (1 - B/A t_0^2) \quad (3.1)$$

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและเวลาของการไหลของสารละลายพอลิเมอร์ แสดงดังสมการ

$$\eta = A\rho t - B\rho/t = A\rho t (1 - B/A t^2) \quad (3.2)$$

เมื่อ η_0 และ η คือ ความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์และสารละลายพอลิเมอร์ ตามลำดับ
 t_0 และ t คือ เวลาในการไหลของตัวทำละลายบริสุทธิ์และสารละลายพอลิเมอร์ ตามลำดับ
 ρ_0 และ ρ คือ ความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์และสารละลายพอลิเมอร์ ตามลำดับ
 A และ B คือ ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์แต่ละชนิด โดยขึ้นอยู่กับรูปทรงของแคปิลลารี

เนื่องจากในสารละลายเจือจางมากๆ ($\leq 1 \text{ g/100 cm}^3$) ความหนาแน่นของสารละลาย (ρ) และ ความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (ρ_0) มีค่าเท่ากันโดยประมาณ ($\rho \approx \rho_0$) ทำให้ได้อัตราส่วนของความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ต่อความหนืดของตัวทำละลาย (η/η_0) หรือ เรียกว่า ความหนืดสัมพัทธ์ (relative viscosity, η_r) ดังนี้

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t(1 - B/At^2)}{t_0(1 - B/At_0^2)} \quad (3.3)$$

และการเลือกใช้วิสโคมิเตอร์ที่ให้ค่าเวลาของการไหล t และ t_0 มากกว่า 100 วินาที ทำให้เทอม B/At^2 และ B/At_0^2 (kinetic energy correction) มีค่าน้อยมาก สามารถตัดทิ้งได้ จะได้

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.4)$$

หากพิจารณาเฉพาะค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากตัวถูกละลายที่เป็นพอลิเมอร์ ในตัวทำละลาย แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่าความหนืดของตัวทำละลายบริสุทธิ์ จะได้ค่าความหนืดที่เพิ่มขึ้นสุทธิ ในเทอมของ ความหนืดจำเพาะ (specific viscosity, η_{sp}) ดังนี้

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3.5)$$

ถ้าความหนืดของสารละลายขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ดังนั้นเทอมของความหนืดที่ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น จะเรียกว่าเป็น ความหนืดรีดิวซ์ (reduced viscosity, η_{red}) ซึ่งมีค่าเท่ากับ ความหนืดจำเพาะต่อหน่วยความเข้มข้น ดังนี้

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (3.6)$$

เมื่อ c เป็นความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ ในหน่วย g/dl

แม้ว่า ค่าความหนืดรีดิวซ์ ไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น แต่โดยทั่วไป เมื่อ c เพิ่มขึ้น ค่า η_{sp} จะเพิ่มขึ้นไม่มาก ดังแสดงในสมการของฮักกินส์ (Huggins equation)

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (3.7)$$

นอกจากนี้ยังมีความสัมพันธ์ที่คล้ายกับสมการ (3.6) กรณีที่ความหนืดไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้น ที่แสดงในเทอมของ ความหนืดอินเฮียเรนต์ (inherent viscosity, η_{inh}) ดังนี้

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c \quad (3.8)$$

แต่ค่าความหนืดอินเฮียเรนต์ จะแปรผันตามความเข้มข้น ดังแสดงในสมการของเครเมอร์ (Kraemer equation)

$$\eta_{inh} = (\ln \eta_r) / c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (3.9)$$

เมื่อตัวแปรต่างๆ ในสมการของฮักกินส์และสมการของเครเมอร์ มีความหมายดังนี้

c เป็น ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ ในหน่วย g/dl

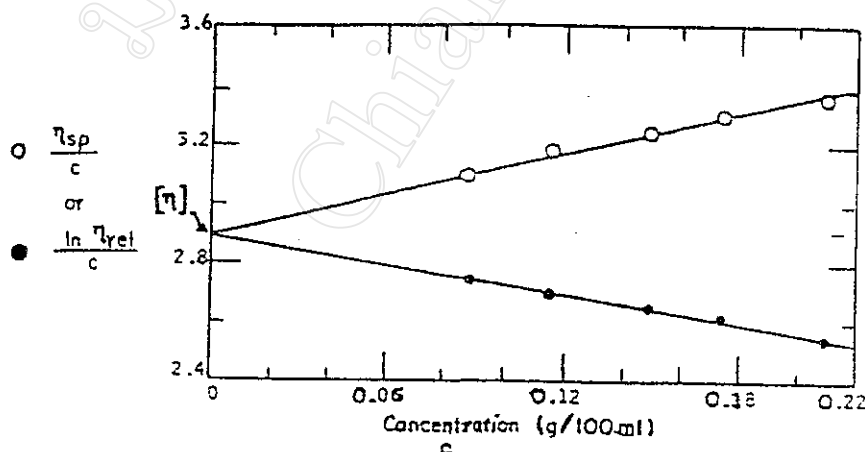
k' และ k'' เป็น ค่าคงที่สำหรับพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย ณ อุณหภูมิที่กำหนด

โดยความสัมพันธ์ของค่าคงที่ทั้งสองเป็นดังสมการ $k' - k'' = 0.5$

และ $[\eta]$ เรียกว่าเป็น ค่าความหนืดอินทรินสิก (intrinsic viscosity) และเมื่อสารละลายเจือจางมากๆ จะแสดงได้เป็น

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp} / c = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_r) / c \quad (3.10)$$

ค่าความหนืดอินทรินสิก หาได้จากจุดตัด (intercept) ที่ $c=0$ ของกราฟที่พล็อตระหว่าง η_{sp}/c กับ c และกราฟที่พล็อตระหว่าง $(\ln \eta_r)/c$ กับ c ดังรูป 3.22



รูป 3.22 การหาค่าความหนืดอินทรินสิก[35]

จากสมการ (3.3)–(3.10) ความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์ทางความหนืดในเทอมต่างๆ
สรุปได้ดังตาราง 3.12

ตาราง 3.12 ความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์ทางความหนืดในเทอมต่างๆ[37]

ชื่อสามัญ	ชื่อทางการ (IUPAC name)	สัญลักษณ์และสมการแสดงค่า
Relative viscosity	Viscosity ratio	$\eta_r = \eta/\eta_0 \approx t/t_0$
Specific viscosity	-	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \approx (t - t_0)/t_0$
Reduced viscosity	Viscosity number	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$
Inherent viscosity	Logarithmic viscosity	$\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$
Intrinsic viscosity	Limiting viscosity number	$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = [(\ln \eta_r)/c]_{c \rightarrow 0}$

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดอินทรีนสิกกับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์

ความหนืดอินทรีนสิก ($[\eta]$) ของสารละลายพอลิเมอร์ จะสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย
($\bar{M}$) ตามสมการของ Mark - Houwink - Sakurada ดังนี้

$$[\eta] = K \bar{M}^a \quad (3.11)$$

เมื่อ K และ a เป็นค่าคงที่สำหรับระบบของ พอลิเมอร์-ตัวทำละลาย-อุณหภูมิ ที่กำหนด
ซึ่งหาได้จากการพล็อตกราฟระหว่าง $\log [\eta]$ กับ $\log \bar{M}$ โดย absolute method ที่ใช้เป็นมาตรฐาน
จะได้ค่า K และ a จากจุดตัดและความชันของกราฟตามลำดับ ทั้งค่า K และ a จะแปรผันตาม
ชนิดของตัวทำละลายและชนิดของพอลิเมอร์ แต่จะคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ปกติค่า a จะอยู่ระหว่าง
0.5 ถึง 1 และจะเพิ่มขึ้นเมื่อสารละลายมีตัวทำละลายที่เกิดแรงกระทำกับพอลิเมอร์ได้ดี ส่วนค่า
K มีแนวโน้มลดลงเมื่อค่า a เพิ่มขึ้น ในพอลิเมอร์ที่สายโซ่มีความยืดหยุ่นจะมีค่า a อยู่ในช่วง
0.5 ถึง 0.8 และมีค่า K อยู่ในช่วง 10^{-3} ถึง $10^{-1} \text{ cm}^3/\text{g}$ [37] เมื่อพิจารณา K และ a ร่วมกับ $[\eta]$
จะทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่มีชื่อเฉพาะว่า น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยคิดจากความหนืด
(viscosity-average molecular weight, $\bar{M}_v$)[17, 36-37] แสดงได้ดังนี้

$$\bar{M}_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (3.12)$$

เมื่อ N_i คือ จำนวนของพอลิเมอร์โมเลกุลที่มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ M_i

และ a คือ เลขยกกำลังในสมการ Mark - Houwink - Sakurada ซึ่งปกติจะแสดงเป็น

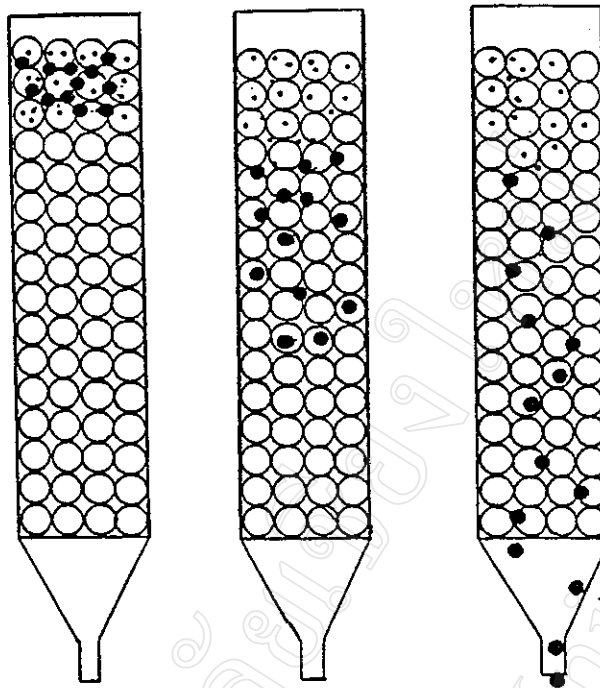
$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \quad (3.13)$$

สำหรับพอลิเมอร์ที่มีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลสูง (polydisperse polymer) จะมีค่า

a อยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 1 โดยมีค่า $\bar{M}_v$ อยู่ระหว่าง $\bar{M}_n$ กับ $\bar{M}_w$ แต่ใกล้เคียงกับค่า $\bar{M}_w$ มากกว่า $\bar{M}_n$ และในกรณีที่ $a=1$ จะทำให้ $\bar{M}_v$ เท่ากับ $\bar{M}_w$

3.6.6 เจลเพอร์มีเอชันโครมาโทกราฟี

Gel Permeation Chromatography (GPC) หรือ Size Exclusion Chromatography (SEC) เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับตรวจหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยและการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยอาศัยหลักการแยกโมเลกุลตามขนาดที่ต่างกัน ซึ่งเกิดขึ้นภายในคอลัมน์ที่บรรจุด้วยอนุภาคที่มีรูพรุน ส่วนใหญ่เป็นเจลของพอลิสไตรีนที่มีโครงสร้างแบบร่างแหสูง (highly cross-linked polystyrene) ปกติอนุภาคเจลมีขนาด 5-10 μm และมีการกระจายขนาดของรูพรุนอยู่ในช่วง 0.5-10⁵ nm สามารถแยกพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลระหว่าง 100 - 4 x 10⁷ ได้ [34, 37] เมื่อสารละลายเจือจางของ polydisperse polymer ไหลเข้าไปในกระแสน้ำของตัวทำละลายที่มีการไหลอย่างต่อเนื่อง ผ่านเข้าไปในคอลัมน์ โมเลกุลของพอลิเมอร์จะถูกแยกออกจากกันตามความสามารถในการแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนของอนุภาคเจล ซึ่งขึ้นอยู่กับ ขนาดหรือ hydrodynamic volume ของโมเลกุล โดยโมเลกุลขนาดเล็กสามารถแพร่ผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ ทำให้เคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์ได้ช้า ส่วนโมเลกุลที่มีขนาดไม่ใหญ่มาก สามารถแพร่ผ่านได้เฉพาะบางส่วนของรูพรุน และจะถูกกีดกันออกจากรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า ขณะที่โมเลกุลขนาดใหญ่ ไม่สามารถที่จะผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ จึงเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์ได้อย่างรวดเร็วและออกจากคอลัมน์เป็นพวกแรก ลำดับในการเคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์ของโมเลกุลจะลดหลั่นกันไปตามขนาด โดยโมเลกุลขนาดเล็กจะออกมาหลังสุด [37] ดังแสดงในรูป 3.23

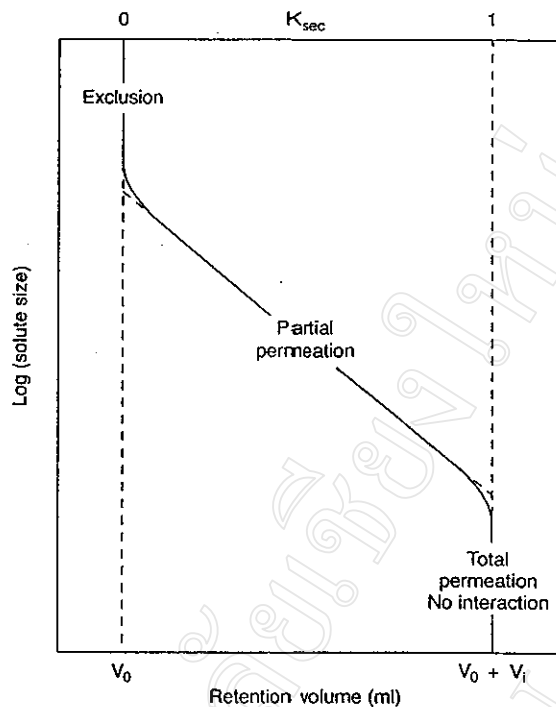


รูป 3.23 การแยกขนาดของพอลิเมอร์โมเลกุลใน GPC คอลัมน์[37]

GPC เทอร์โมแกรม จะเป็นการพล็อตเทียบกับเวลา หรือ retention volume, V_R ซึ่งเป็นปริมาตรรวมของตัวทำละลายที่ถูกชะ (elution volume) ออกจากคอลัมน์หลังจากการฉีดสารละลายพอลิเมอร์เข้าไปในกระแสน้ำของตัวทำละลาย V_R จะแสดงลักษณะของแฟลคชันต่างๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างกัน โดย V_R จะสัมพันธ์กับ interstitial volume (V_0) ซึ่งเป็นปริมาตรของตัวทำละลายที่อยู่ในช่องว่างระหว่างเจลหรือเป็นปริมาตรของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase volume) และ V_R ยังสัมพันธ์กับ V_i ซึ่งเป็นปริมาตรของตัวทำละลายภายในรูพรุนหรือเป็นปริมาตรของเฟสอยู่กับที่ (stationary phase volume) ดังสมการ

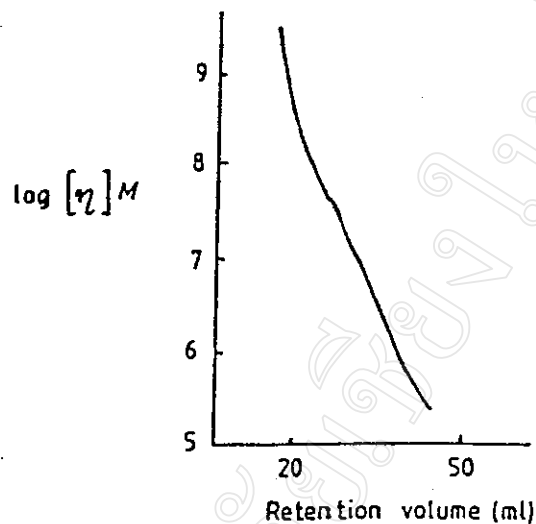
$$V_R = V_0 + K_{sec} V_i$$

เมื่อ K_{sec} คือ distribution coefficient ที่แสดงถึงความสามารถของโมเลกุลตัวถูกละลายในการผ่านเข้าไปในรูพรุน โดยจะสัมพันธ์กับขนาดของโมเลกุล เมื่อ $K_{sec} = 0$ แสดงว่าโมเลกุลไม่สามารถผ่านเข้าไปในรูพรุนได้เนื่องจากมีขนาดใหญ่มาก ทำให้ $V_R = V_0$ และเมื่อ $K_{sec} = 1$ แสดงว่า โมเลกุลสามารถผ่านเข้าไปในรูพรุนได้ทั้งหมดเนื่องจากมีขนาดเล็กมาก สำหรับโมเลกุลขนาดปานกลาง จะมีค่า K_{sec} อยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 และ V_R จะขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุลของพอลิเมอร์ ดังรูป 3.24 ซึ่งแสดง calibration standards ในช่วงโมเลกุลขนาดต่างๆ



รูป 3.24 กราฟ calibration ตามกลไกของ size exclusion[37]

น้ำหนักโมเลกุลที่หาได้จากเทคนิคนี้ไม่ใช่ค่าที่แท้จริง ดังนั้นจึงต้องมีการเทียบมาตรฐานกับพอลิเมอร์มาตรฐานที่ทราบน้ำหนักโมเลกุลมาก่อนจากการวิเคราะห์โดย absolute method (เช่น การวัดค่าการกระเจิงแสง และการวัดค่าความดันออสโมติก เป็นต้น) โดยทั่วไปใช้ linear polystyrene standard ที่เป็น monodisperse และมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วง $500 - 15 \times 10^6$ ที่มี $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 1.05$ วิธีการเทียบมาตรฐานที่นิยมใช้กันมากที่สุดและมีประโยชน์ครอบคลุมพอลิเมอร์หลายชนิด ทั้งที่เป็นโมเลกุลแบบเส้นตรง หรือมีกิ่งก้าน หรือเป็นพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นแบบ random-coil polymer คือ วิธี universal calibration ซึ่งมีการใช้ polydisperse standards โดยอาศัยข้อมูลที่ได้จากการวัดความหนืดและการวิเคราะห์ด้วย GPC ของสารตัวอย่างที่เป็น monodisperse standards มาพล็อตกราฟระหว่าง $\log([\eta])$ กับ V_R [34, 36]. ดังรูป 3.25



รูป 3.25 กราฟ GPC universal calibration[34]

GPC เป็นเทคนิคที่มีการนำมาใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวาง สามารถใช้วิเคราะห์พอลิเมอร์ได้หลายชนิดทั้งที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและต่ำ โดยโครมาโทแกรมของ GPC จะขึ้นอยู่กับ การเลือกชนิดของคอลัมน์ ขนาดของรูพรุน ตัวทำละลาย และอุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ ตลอดจน อัตราการไหลของตัวทำละลาย ระบบการตรวจวัดสัญญาณที่ออกจากคอลัมน์ และประสิทธิภาพ ของเครื่องบันทึกผล [34, 37]