

บทที่ 3

สารเคมี อุปกรณ์ และเทคนิคเครื่องมือวิเคราะห์

3.1 สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง แสดงในตารางที่ 3.1

ตาราง 3.1 ชื่อสารเคมี หน้าที่ ความบริสุทธิ์ และบริษัทผู้ผลิตสารเคมี

ชื่อสารเคมี	หน้าที่	ความบริสุทธิ์	บริษัทที่ผลิต
ดีแอล-แลคติก แอซิด (DL – lactic acid)	โมโนเมอร์	90%	Fluka
แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Antimony trioxide)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	เกรดสำหรับห้อง ปฏิบัติการ	M & B
สแตนนัส ออกโตเอต (Stannous octoate)	ตัวริเริ่ม	95%	Sigma
กรดพารา-โทลูอิน ซัลโฟนิก (p-toluene sulphonic acid)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	99%	H & W
เอทิลอะซิเตต (Ethyl acetate)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับการ วิเคราะห์	E. Merck
นอร์มัล-เฮกเซน (n-Hexane)	สารตกตะกอน	เกรดสำหรับการ วิเคราะห์	E. Merck

ตาราง 3.1 (ต่อ)

ชื่อสารเคมี	หน้าที่	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
คลอโรฟอร์ม (Chloroform)	ตัวทำละลาย	เกรดสำหรับการวิเคราะห์	E. Merck
พอลิไวนิล แอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol)	สารลดแรงตึงผิว	$\bar{M}_w = 15000$	Fluka
โซเดียมซัลไฟต์ (Sodium sulfite)	Antioxidant	98%	E. Merck
โซเดียม ลอริล ซัลเฟต (Sodium lauryl sulfate)	สารลดแรงตึงผิว	70%	Fluka
แคลเซียมคลอไรด์ (Calcium chloride)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับห้องปฏิบัติการ	Merck
เมทิลีน คลอไรด์ (Methylene chloride)	ตัวทำละลาย	99.8%	J.T. Baker
ไฮโดรคลอริก แอซิด (Hydrochloric acid)	ล้างเม็ทที่ได้จากการเตรียม	เกรดสำหรับการวิเคราะห์	J.T. Barker
คลอโรโพรมาซีน ไฮโดรคลอไรด์ (Chlorpromazine.HCl)	ตัวอย่างยา	เกรดสำหรับการวิเคราะห์	Sigma

ตาราง 3.1 (ต่อ)

ชื่อสารเคมี	หน้าที่	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต
โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide)	ตัวทำละลาย	99%	Merck
โซเดียม ซัลเฟต แอนไฮดรัส (Sodium sulphate anhydrous)	สารดูดความชื้น	เกรดสำหรับการวิเคราะห์	Carlo Erba
ไดโซเดียมไฮโดรเจนฟอสเฟต (Disodium hydrogenphosphate)	พีเอชบัฟเฟอร์	98%	BDH
โซเดียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต (Sodium dihydrogenphosphate)	พีเอชบัฟเฟอร์	98-100.5%	J.T.Baker
ฟอสฟอริก แอซิด (Phosphoric acid)	ปรับพีเอชบัฟเฟอร์	86.4%	J.T.Baker
เอทานอล (Ethanol)	ตัวทำละลาย	95%	โรงงานสุรา

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาสมบัติและลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์และการศึกษาการปลดปล่อยยาที่ใช้ในการทดลองนี้ แสดงในตาราง 3.2

ตาราง 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

ชื่ออุปกรณ์และเครื่องมือ	บริษัท	รุ่น
ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม-อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer)	Nicolet	510
โปรตอน-เอ็นเอ็มอาร์ สเปกโตรมิเตอร์ (H^1 - NMR Spectrometer)	Hitachi	ความถี่ 60 MHz รุ่น R-1500
ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter)	Perkin – Elmer	DSC 7
เทอร์โมกราวิมิเตอร์ (Termogravimetric Analyzer)	Perkin – Elmer	TGA 7
ยูเบลอนด์ วิสโคมิเตอร์ (Ubbelonde viscometer)	Schott – Gerate	531 00 size 00
เครื่องวิสโคมิเตอร์ระบบอัตโนมัติพร้อมเครื่องพิมพ์ข้อมูล (Automatic viscosity Measuring system and measuring system Data printer)	Schott – Gerate	AVS 300
ยูวีวิสิเบิล สเปกโตรมิเตอร์ (UV – VIS Spectermeter)	Hitachi	U 2000

ตาราง 3.2 (ต่อ)

ชื่ออุปกรณ์และเครื่องมือ	บริษัท	รุ่น
สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning Electron Microscopy, SEM)	Rueil-Malmaison	JSM-840A
ตู้อบสูญญากาศ (Vacuum Ovent)	Lab – line instruments Eyela	3620-1 VOS-300SD
ตู้ควบคุมความชื้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน (Controlled Atmosphere Glove box)	Labconco	50004
เครื่องหมุนใบพัด (Mechanical Stirrer)	Janke & Kunkel KG IKA -werk	RW12
ฮอตเพลท แมกเนติก สเตอริเซอร์ (Hot plate/magnetic stirrer)	Heidolph	MR 3001

3.2.1 อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared spectroscopy) [38-41]

อินฟราเรดสเปกโทรสโคปีเป็นเทคนิคหนึ่ง ที่นิยมใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ พิสูจน์ ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลสารอินทรีย์ และหาองค์ประกอบโมเลกุลของพอลิเมอร์ โดยการวิเคราะห์จากข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดการสั่น (vibration) และ หมุน (rotation) ของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล

อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี เป็นเรื่องเกี่ยวกับการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสาร ซึ่งอินฟราเรดเป็นช่วงหนึ่งของสเปกตรัมของการแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีจำนวนคลื่น อยู่ในช่วงประมาณ 12,800 ถึง 10 cm^{-1} หรือมีช่วงความยาวคลื่นจาก 0.78 ถึง 1,000 μm เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนแสงอินฟราเรด โมเลกุลจะถูกกระตุ้น (excite) เป็นโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าอยู่ที่สภาวะพื้น ซึ่งเป็นพลังงานพอที่จะทำให้โมเลกุลเกิดการสั่นหรือเกิดการหมุน

โมเลกุลของสารที่จะสามารถดูดกลืนแสงอินฟราเรดได้จะต้องมี ลักษณะเฉพาะและมีสภาวะเหมาะสม คือ

1. รังสีหรือแสงนั้นจะต้องมีพลังงานพอเหมาะพอดี (quantise) ที่จะทำให้เกิดทรานซิชัน
2. จะต้องเกิดการควบคู่ (coupling) พอดีระหว่างสนามไฟฟ้าจากการแผ่รังสีกับสาร เมื่อมีการดูดกลืนพลังงานแล้ว จะทำให้เกิดโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ของโมเลกุลนั้นเปลี่ยนไป

ดังนั้นเมื่อแสงอินฟราเรดผ่านเข้าไปในโมเลกุลใดก็ตามแล้วเกิดปรากฏการณ์ทั้ง 2 ข้างต้นนี้ เรียกว่าสารนั้น " IR active " ถ้าไม่มีการเปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ แสดงว่าสารนั้นเป็น " IR inactive " ถือว่าไม่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงโมเมนต์ขั้วคู่มาก จะให้ IR absorption peak สูง ถ้ามีการเปลี่ยนแปลงน้อยก็จะได้ weak absorption peak

การดูดกลืนอินฟราเรดสเปกตรัมมีความสัมพันธ์กับโครงสร้างของสารประเภทต่าง ๆ จะพบหมู่ฟังก์ชันนัล (functional groups) ต่าง ๆ ปรากฏออกมาที่ความถี่หรือที่ความยาวคลื่นที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดต่าง ๆ กัน เนื่องจากความถี่เป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับจำนวนคลื่น บางครั้งอาจบอกตำแหน่งของอินฟราเรดพีค เป็นความถี่ ซึ่งอินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จะเป็นการพล็อต ระหว่าง % transmittance กับ wave numbers

สำหรับการเตรียมสารตัวอย่างในการวิเคราะห์ สำหรับสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งและสามารถละลายในตัวทำละลายได้ นำสารละลายนั้นเทลงบนแผ่นเซลล์ NaCl หรือ KBr หลังจากในตัวทำละลายระเหย จะเกิดแผ่นฟิล์มของสารตัวอย่างเคลือบบนแผ่นเซลล์ แล้วนำไปทำการวิเคราะห์ หรือในกรณีที่ไม่ละลายในตัวทำละลาย สามารถทำได้โดยการอัดและรีดสารตัวอย่างให้เป็นแผ่นฟิล์มบาง ๆ หรือนำสารตัวอย่างผสมกับ KBr บดและอัดให้เป็นแผ่นดิสก์ (disc)

3.2.2 โปรตอน-นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี (Proton Nuclear magnetic resonance : ^1H - NMR) [38-40]

NMR เป็นเทคนิคที่ศึกษาเกี่ยวกับนิวเคลียส ตลอดจนสภาวะข้างเคียงรอบนิวเคลียสนั้น ๆ (จะเกี่ยวข้องกับการจัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก)

^1H นิวคลีไอ(nuclei) มีสมบัติของแม่เหล็ก เนื่องจากมันมีประจุและมันประพฤติตัวเหมือนกับมันหมุนอยู่ตลอดเวลา จะศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางแม่เหล็กของ ^1H นิวคลีไอ นี้ โดยนำนิวคลีไอไปวางในสนามแม่เหล็ก ซึ่งนิวคลีไอจะมีการจัดตัวตามทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก

(พลังงานต่ำ) และตรงข้ามกับสนามแม่เหล็ก (พวกที่มีพลังงานสูง) และให้ความถี่วิทยุที่เหมาะสม จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของนิวคลีไอ นิวคลีไอในระดับพลังงานต่ำจะดูดกลืนพลังงานขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานสูง (จัดตัวในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามแม่เหล็ก) นิวคลีไอในระดับพลังงานสูง บางตัวจะถูกกระตุ้นให้คายพลังงานออกมาแล้วลงไปอยู่ในระดับพลังงานต่ำ (จัดตัวในทิศทางเดียวกับสนามแม่เหล็ก) การเปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นได้ เมื่อ $\Delta E = h\nu$ เรียกว่า เกิดเรโซแนนซ์

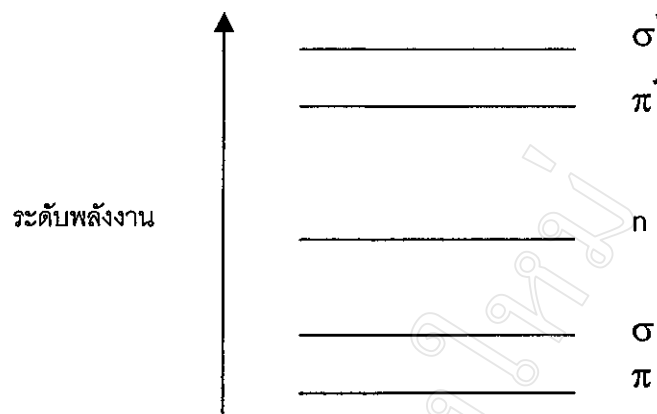
เนื่องจากนิวคลีไอของ ^1H แต่ละตัวในสารตัวอย่างอยู่ในสภาวะแวดล้อมแตกต่างกัน จึงทำให้มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแตกต่างกัน ดังนั้น ^1H เหล่านี้จะไม่เกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่เดียวกันแต่จะเกิดเรโซแนนซ์ที่ความถี่คลื่นวิทยุแตกต่างกัน ซึ่งสิ่งนี้ทำให้เกิดผลดีในการวิเคราะห์โปรตอนทุกตัวในโมเลกุลได้ ซึ่งการเกิดเรโซแนนซ์ของโปรตอนแต่ละตัวที่ความถี่ที่แตกต่างกันเรียกปรากฏการณ์เช่นนี้ว่า chemical shift

ดังนั้นเทคนิค NMR เป็นเทคนิคที่มีประโยชน์มากในการศึกษาเกี่ยวกับสูตรโครงสร้าง รูปร่างของสายโซ่ (chain configuration) ลำดับการกระจาย (sequence distribution) และโครงสร้างภายใน (microstructure) ของพอลิเมอร์ ในการทดลองนี้จะใช้เทคนิค ^1H -NMR Spectroscopy ความถี่ 60 MHz ในการหาลักษณะเฉพาะของพอลิเมอร์

3.2.3 ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโคปี (UV – VIS Spectroscopy) [38]

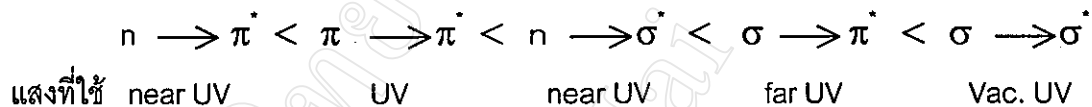
การดูดกลืนแสงที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190 – 800 nm ของสารเคมีนั้น ส่วนใหญ่ได้แก่พวกสารอินทรีย์ หรือสารประกอบเชิงซ้อน หรือสารอนินทรีย์ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ ได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความถูกต้องแม่นยำดีและมีสภาพไวสูง (sensitivity)

เมื่อให้แสงที่อยู่ในช่วงยูวี-วิสิเบิล ผ่านเข้าไปในโมเลกุลสาร สารนั้นจะดูดกลืนแสงเฉพาะบางช่วงทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานของอิเล็กตรอน (electron transition) และอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง คืออิเล็กตรอนอยู่วงนอกสุด หรืออิเล็กตรอนที่เกิดพันธะแล้ว หรืออิเล็กตรอนที่ยังไม่เกิดพันธะ (non-bonding electrons) ซึ่งแต่ละชนิดจะมีพลังงานแตกต่างกัน อิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานสูงขึ้นเรียกว่า " antibonding orbitals " ดังรูป 3.1



รูป 3.1 แสดง electronic energy levels

ลำดับพลังงานที่ต้องใช้ในการทำให้อิเล็กตรอนเกิดทรานซิชัน จากน้อยไปมากหรือเรียงลำดับจากการเกิดได้ง่ายไปหายากดังนี้



การดูดกลืนแสงของโมเลกุลของสารนั้น มักจะเกิดขึ้นในช่วงความยาวคลื่นที่กว้าง การดูดกลืนแสงของอะตอมของธาตุ เนื่องจากอะตอมไม่มี vibrational และ rotational energy levels แต่โมเลกุลประกอบ energy level เหล่านี้ด้วย ดังนั้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลง electronic energy levels มักจะมีการเปลี่ยนแปลง vibrational และ rotational energy levels ควบคู่ไปด้วยเสมอ ดังนั้นทำให้ absorption spectra แยกกันไม่ออก ทำให้รวมกัน มีลักษณะเป็น bands

สารอินทรีย์ที่มี unsaturated functional group สามารถดูดกลืนแสงในช่วงยูวี-วิสิเบิลได้ ซึ่งเรียกรูปเหล่านี้ว่า โครโมฟอร์ (chromophore) ซึ่ง โครโมฟอร์ของสารประกอบที่มีกรุปต่างกัน ก็จะทำให้เกิดการดูดกลืนแสงให้ absorption spectra ที่ความยาวคลื่นต่างกัน

เซลล์ที่ใช้บรรจุสารตัวอย่าง ในการวิเคราะห์โดยเทคนิคนี้มี 2 แบบ คือ เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา จะใช้ได้เฉพาะในช่วงวิสิเบิล เพราะเนื้อแก้วธรรมดาดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิลได้ และเซลล์ที่ทำด้วย ควอตซ์ (Quartz) ใช้ได้ในช่วงยูวี และ วิสิเบิล

ในการทดลองนี้ จะใช้เครื่อง UV – VIS Spectrometer ของ Hitachi รุ่น U2000

3.2.4 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่ง แคลอริเมตรี (DSC) [42-43]

DSC เป็นเทคนิคที่ใช้วัดความแตกต่างของพลังงานที่ให้แก่สารตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานที่เฉื่อยต่อความร้อนในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทดลอง ซึ่งจะแสดงผลออกมาในรูปกราฟระหว่างพลังงานที่สารดูดเข้าหรือคายออกมาจากสารตัวอย่างกับอุณหภูมิที่ให้ เรียกว่า เทอร์โมแกรม ดังรูป 3.2 ซึ่งสัญญาณการเปลี่ยนแปลงความร้อนของสารตัวอย่างที่ปรากฏจากการให้ความร้อนเพิ่มเข้าไปในพอลิเมอร์ เริ่มแรกในส่วนของอสัณฐานเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งคล้ายแก้ว (glassy state) ไปเป็นยาง (rubbery state) ซึ่งจะเรียกการเปลี่ยนแปลงจุดนี้ว่า T_g ; อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition temperature) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเรื่อยๆ ในส่วนที่เป็นอสัณฐานของพอลิเมอร์บางตัวจะมีการเรียงตัวใหม่เกิดเป็นผลึกซึ่งจะเกิดปฏิกิริยาคายพลังงานออกมา เรียกจุดนี้ว่า T_c (crystalline temperature) และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงจุด T_m (melt temperature) ในส่วนที่เป็นผลึกของพอลิเมอร์จะเกิดการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งไปเป็นของเหลวชนิดซึ่งในจุดนี้จะเกิดการดูดพลังงานเข้าไป (Endo thermic) และถ้ามีการเพิ่มอุณหภูมิเข้าไปอีก จะทำให้พอลิเมอร์เริ่มเกิดการสลายตัว ซึ่งอุณหภูมิ ณ จุดนี้เรียกว่า T_d (degradation temperature) สำหรับในพอลิเมอร์ทุกตัวนั้นไม่จำเป็นต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงครบตามขั้นตอนนี้ซึ่งการเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนนี้จะขึ้นอยู่กับความเป็นอสัณฐานและความเป็นผลึกของพอลิเมอร์แต่ละชนิด

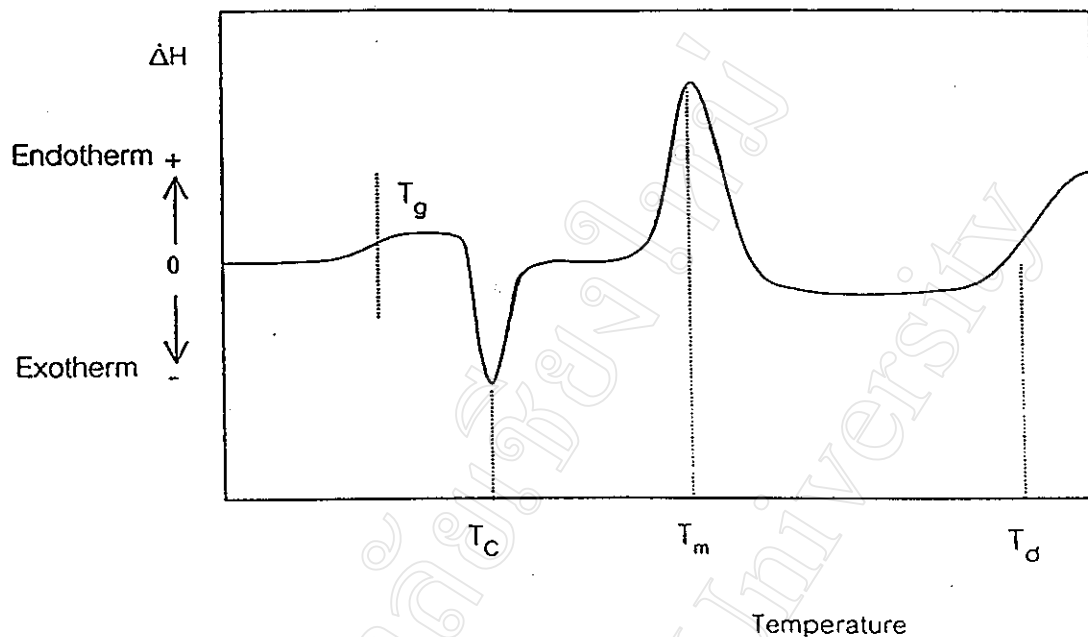
การใช้เทคนิค DSC ทำการวิเคราะห์ ให้มีความถูกต้องมากที่สุดนั้น ต้องคำนึงถึง

1. calibration ของเครื่องมือ ต้องมีความแม่นยำ
2. ใช้สารตัวอย่างปริมาณน้อยๆ (< 5 mg)
3. การเตรียมสารตัวอย่างใส่ใน pan ก่อนทำการวิเคราะห์
4. ใช้ scanning rate ช้าๆ (< 10 °C/min)

และการวัดค่าการเปลี่ยนแปลงความร้อนให้มีความแม่นยำนั้น จำเป็นต้องพิจารณาถึง

1. ความถูกต้องของน้ำหนักที่ชั่ง (± 0.01 mg)
2. ความถูกต้องของการคำนวณพื้นที่ใต้พีคของ endothermic หรือ exothermic ที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน

ในการทดลองนี้ เครื่องมือที่ใช้คือ Perkin – Elmer DSC 7 Differential Scanning Calorimeter



รูป 3.2 เทอร์โมแกรมโดยทั่วไปของ DSC

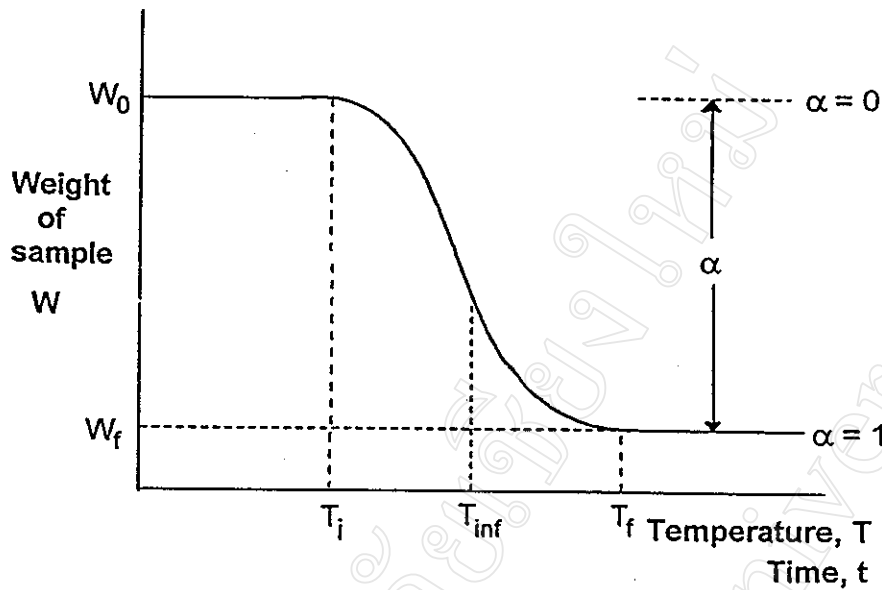
3.2.5 เทอร์โมกราวิเมตรี (TG) [43-44]

TGA เป็นเทคนิคที่วัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับอุณหภูมิ ซึ่งนำมาใช้ในการศึกษาความเสถียรต่อความร้อน (thermal stability) และ thermal decomposition ซึ่งจะแสดงองค์ประกอบที่มีอยู่ในพอลิเมอร์นั้น ๆ

เทคนิค TGA แบ่งได้เป็น 2 ชนิด คือ

1. Isothermal thermogravimetry เป็นการแสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับเวลาที่เพิ่มขึ้นโดยที่ควบคุมให้อุณหภูมิคงที่ตลอด
2. Non – isothermal thermogravimetry หรือ Dynamic thermogravimetry เป็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารตัวอย่างเทียบกับเวลาและอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยที่ควบคุมอัตราการเพิ่มความร้อนให้คงที่

ในการทดลองนี้ใช้ Non – isothermal thermogravimetry เพื่อศึกษาการเสถียรต่อความร้อนทางพอลิเมอร์ ลักษณะกราฟของ Non – isothermal thermogravimetry แสดงดังรูป 3.3



รูป 3.3 ความเสถียรทางความร้อนของพอลิเมอร์ โดยใช้ Non – isothermal gravimetry

ตัวแปรจากกราฟมีความหมายดังนี้

- W คือ น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ยังเหลืออยู่ ที่เวลา t และอุณหภูมิ T
 W_0 คือ น้ำหนักเริ่มต้นของสารตัวอย่าง
 W_f คือ น้ำหนักสุดท้ายของสารตัวอย่าง
 T_i คือ อุณหภูมิที่เริ่มสูญเสียน้ำหนัก
 T_f คือ อุณหภูมิหลังจากสูญเสียน้ำหนัก
 $T_i - T_f$ คือ ช่วงอุณหภูมิของการสูญเสียน้ำหนัก (decomposition range)
 T_{inf} คือ อุณหภูมิที่เกิดอัตราการสูญเสีย น้ำหนักมากที่สุด $(dW/dt)_{max}$
 α คือ สัดส่วนของคอนเวอร์ชัน (fraction of conversion)

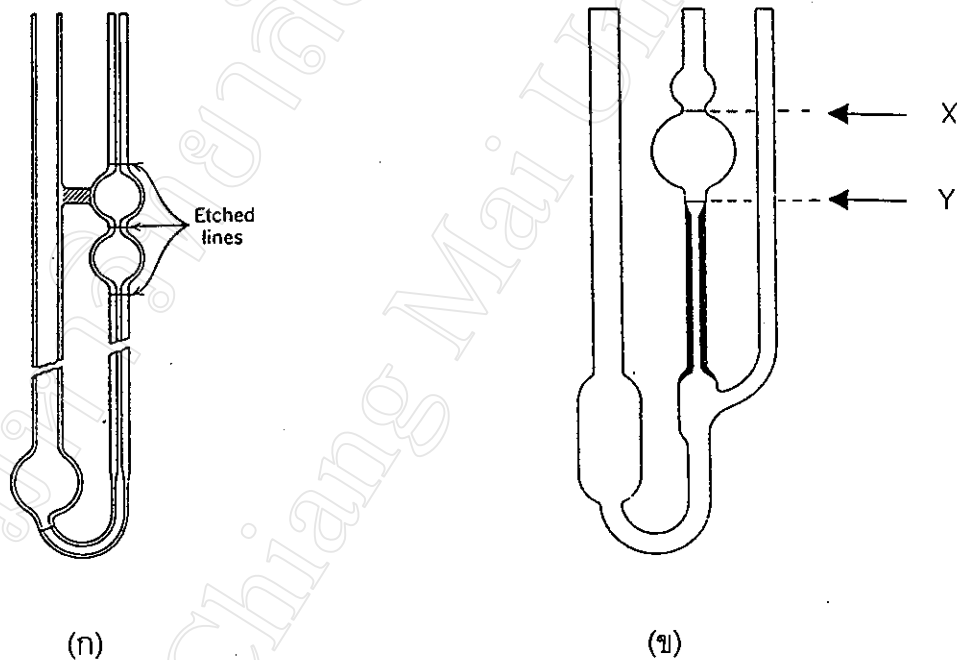
โดยที่

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f}$$

3.2.6 การหาน้ำหนักโมเลกุลพอลิเมอร์โดยหาจากความหนืดของพอลิเมอร์ [26,45-46]

การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยวิธีนี้จะอาศัยหลักการพิจารณาจากค่าความหนืดของสารละลาย ซึ่งความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารละลาย ธรรมชาติของตัวทำละลาย ชนิดและน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลและความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์มีค่ามากขึ้น จะทำให้ความหนืดมีค่ามากขึ้นแต่ในทางตรงกันข้ามถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นก็จะทำให้ความหนืดมีค่าลดลง

เครื่องมือสำหรับวัดค่าความหนืด คือ แคปิลลารี วิสโคมิเตอร์ (capillary viscometers) ซึ่งมี 2 แบบ คือ ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ (ostwald viscometer) และยูเบโลนดส์ วิสโคมิเตอร์ (Ubbelohde viscometer) ดังรูป 3.4 ซึ่งในการทดลองนี้ใช้ยูเบโลนดส์ วิสโคมิเตอร์



รูป 3.4 แคปิลลารี วิสโคมิเตอร์ (capillary viscometers) ซึ่งมี 2 แบบ คือ

(ก) ออสท์วาลด์ วิสโคมิเตอร์ (ostwald viscometer)

(ข) ยูเบโลนดส์ วิสโคมิเตอร์ (Ubbelohde viscometer)

การหาค่าความหนืดของสารละลาย ทำได้โดยการวัดเวลาในการไหลของสารละลายในช่วงปริมาตรที่กำหนดในวิสโคมิเตอร์ จาก (X → Y)

ในการทดลองวัดค่าความหนืดของสารละลายจะทำโดยการเปรียบเทียบเวลาในการไหลของสารละลายพอลิเมอร์ (t) ต่อเวลาในการไหลของตัวทำละลายบริสุทธิ์ (t_0) ซึ่งหน่วยความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (c) จะเป็น g/dl หรือ g / 100ml

ความหนืดของตัวทำละลาย (η_0) ได้จาก

$$\begin{aligned}\eta_0 &= A\rho_0 t - B\rho_0/t \\ &= A\rho_0 t (1 - B/At_0^2)\end{aligned}\quad (3.1)$$

ความหนืดของตัวทำละลาย (η) ได้จาก

$$\begin{aligned}\eta &= A\rho t - B\rho/t \\ &= A\rho t (1 - B/At^2)\end{aligned}\quad (3.2)$$

โดยที่

A และ B คือ ค่าคงที่ของวิสโคมิเตอร์ที่ใช้

ρ_0 คือ ค่าความหนาแน่นของตัวทำละลายบริสุทธิ์

ρ คือ ค่าความหนาแน่นของสารละลาย

เปรียบเทียบค่าความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ต่อความหนืดของตัวทำละลายได้อัตราส่วนที่เรียกว่า ความหนืดสัมพัทธ์ (Relative viscosity, η_r)

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{A\rho t(1 - B/At^2)}{A\rho_0 t_0(1 - B/At_0^2)}\quad (3.3)$$

เมื่อสารละลายของพอลิเมอร์มีความเข้มข้นเจือจางมากๆ จะถือได้ว่า ความหนาแน่นของสารละลาย และตัวทำละลายบริสุทธิ์ ($\rho = \rho_0$) ดังนั้น

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t(1-B/At^2)}{t_0(1-B/At_0^2)} \quad (3.4)$$

และถ้าเวลาในการไหล (t และ t_0) มากกว่า 100 วินาที ทำให้เทอม B/At^2 และ B/At_0^2 มีค่าน้อยมากๆ สามารถตัดทิ้งได้ จะได้ว่า

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (3.5)$$

ถ้าพิจารณาเฉพาะความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ โดยไม่รวมกับตัวทำละลาย จะได้เทอมใหม่ ซึ่งเรียกว่า ความหนืดจำเพาะ (Specific viscosity, η_{sp})

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (3.6)$$

ค่า η_{sp} จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ กำหนดเทอมใหม่ ซึ่งค่าความหนืดจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลาย คือ ความหนืดลดทอน (Reduced viscosity ; η_{red}) ซึ่งจะเท่ากับความหนืดจำเพาะต่อความเข้มข้น

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c \quad (3.7)$$

และสามารถแสดงค่าความหนืดลดทอน ที่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ ได้โดยใช้สมการของ Huggins คือ

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (3.8)$$

จะสอดคล้องกับค่าความหนืดอีกค่าหนึ่งคือ ความหนืดอินเฮียเรนต์ (Inherent viscosity ; η_{inh}) ซึ่งจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายด้วย โดยใช้สมการของ Kraemer คือ

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

เมื่อ

C = ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ (g/dl)

k' = ค่าคงที่ของ Huggins

k'' = ค่าคงที่ของ Kraemer

และ $k' - k'' = 0.5$

$[\eta]$ = ค่าความหนืดในตัว (Intrinsic viscosity) ที่สารละลายพอลิเมอร์ มีความเข้มข้นต่ำมากๆ

ดังนั้น จากสมการ (3.8) และ (3.9) จะได้ว่า

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

ค่า $[\eta]$ จะหาได้จากจุดตัดที่ $C = 0$ ของการพล็อตกราฟ η_{sp}/C และ $(\ln \eta_r)/C$ ดังแสดงในรูป 3.5 ซึ่งจะเป็นกราฟเส้นตรงทั้งคู่แต่เส้นกราฟของ $\ln \eta_r / C$ มีความชัน (slope) เป็นลบ ในขณะที่เส้นกราฟของ η_{sp}/C มีความชันเป็นบวก

ซึ่งค่า $[\eta]$ ของสารละลายพอลิเมอร์จะมีความสัมพันธ์กับน้ำหนักโมเลกุล อธิบายได้โดยสมการของ Mark – Houwink และ Sakurada

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

โดยที่

K และ a คือ ค่าคงที่ สำหรับคู่พอลิเมอร์กับตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ที่ใช้ ซึ่งหาได้จาก Polymer Handbook

$\bar{M}_v$ คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยความหนืด (Viscosity – average molecular weight)

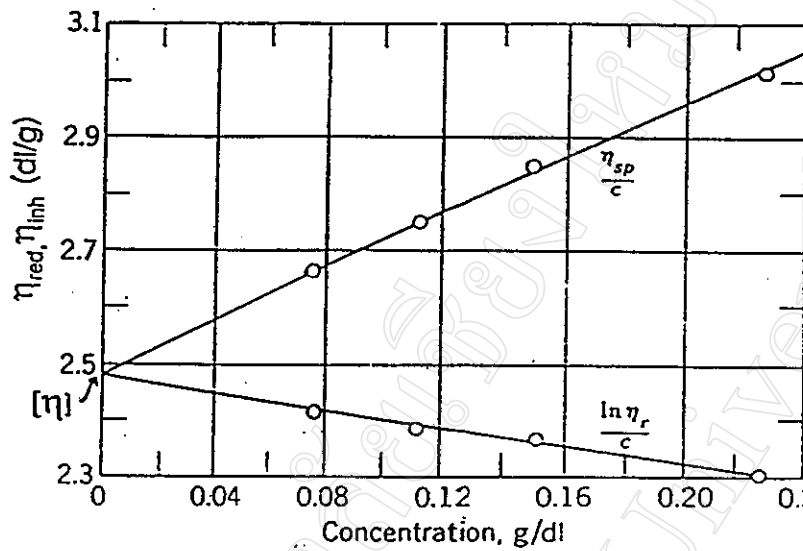
ค่า a จะหมายถึง แรงกระทำระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ กับโมเลกุลของตัวทำละลายในสารละลาย

ถ้า $a \leq 0.5$ แสดงว่าแรงกระทำระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์กับโมเลกุลของตัวทำละลาย ในสารละลายน้อย ทำให้พอลิเมอร์ขดรวมกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะนี้เรียกว่า ทรงกลม (spheres)

ถ้า $0.6 < a < 0.8$ แสดงว่าพอลิเมอร์กับตัวทำละลายมีแรงกระทำปานกลางซึ่งพอลิเมอร์ ขดรวมกันเป็นกลุ่มหลวมๆ ในสารละลาย ซึ่งมีลักษณะเป็น แรนดอม คอยล์ (random coil)

ถ้า $a \geq 1.0$ แสดงว่ามีแรงกระทำระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายสูง สายโซ่พอลิเมอร์ จะยืดออกมาเป็นเส้นๆ ซึ่งจะมีลักษณะเป็นแท่ง (rod)

จากที่กล่าวมาข้างต้นทั้งหมดนี้นั้น สามารถสรุปค่าความหนืดในเทอมต่างๆ ได้ดังตาราง 3.3



รูป 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง η_{red} และ η_{inh} กับความเข้มข้น

ตาราง 3.3 ความสัมพันธ์ของค่าความหนืดในเทอมต่าง ๆ

ชื่อสามัญ (Common Name)	ชื่อทางการ (Recommended Name)	สัญลักษณ์และสมการแสดงค่า (Symbol and Defining Equation)
Relative viscosity	Viscosity ratio	$\eta_r = \eta / \eta_o = t / t_o$
Specific viscosity	-	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$ $= (\eta - \eta_r) / \eta_o$
Reduce viscosity	Viscosity number	$\eta_{red} = \eta_{sp} / C$
Inherent viscosity	Logarithmic viscosity number	$\eta_{inn} = (\ln \eta_r) / C$
Intrinsic viscosity	Limiting viscosity number	$[\eta] = (\eta_{sp} / C)_{c=0}$ $= [(\ln \eta_r) / C]_{c=0}$