บทที่ 1

บทนำ

นับตั้งแต่ Cummins และคณะ[1] ได้เริ่มต้นศึกษาโมเลกุลในสารละลายโดยการกระเจิงของแสงจากสารละลาย วิธีการนี้ก็ได้รับความสนใจและพัฒนาอย่างแพร่หลาย เทคนิคการนำเอาความเข้มแสงกระเจิงจากสารละลายมาวิเคราะห์ได้รับการพัฒนาออกไปเพื่อหาเทคนิคที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพสูง ซึ่งพบว่าเทคนิคการสร้างความสัมพันธ์ของโฟตอนของแสงกระเจิง (Photon Correlation Technique) เป็นเทคนิคที่ถูกนำไปใช้อย่างกว้างขวาง เพราะเป็นเทคนิคที่ให้ความแม่นยำสูง ง่าย และใช้เวลาน้อย[2] ซึ่งจากความสัมพันธ์ของโฟตอนของแสงกระเจิงที่ได้ สามารถนำไปศึกษาสมบัติทั้งทางด้าน static และ dynamic ของโมเลกุลในสารละลาย คุณสมบัติทาง dynamic เช่น การแพร่กระจาย (Diffusion) ของโมเลกุลในสารละลาย มีผู้สนใจศึกษามาก โดยเฉพาะในสารละลายโพลีเมอร์ (Polymer) ทั้งนี้เพราะรูปร่างของโมเลกุลโพลีเมอร์ขึ้นอยู่กับระยะพันธะ (Bond Length) ระหว่างหน่วยโมโนเมอร์ (Monomer) อันตรกิริยาระหว่างอะตอมภายในและระหว่างหน่วยโมโนเมอร์ที่อยู่ข้างเคียง และยังขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลโพลีเมอร์และโมเลกุลตัวทำละลายอีกด้วย ซึ่งการศึกษาหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย (Diffusion Coefficient : D) ของโมเลกุลโพลีเมอร์ เมื่อความเข้มข้น (c) ของสารละลายเปลี่ยนไปจะทำให้สามารถวิเคราะห์พฤติกรรมและได้สมบัติบางอย่างของโมเลกุลโพลีเมอร์

จากรายงานผลการวิจัยหาค่า D ของโมเลกุลโพลีเมอร์ในสารละลาย Pusey และคณะ (1974)[3] ได้ศึกษาโพลีสไตรีนในโทลูอีน (Toluene) พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายมากขึ้น ค่า D จะมีค่ามากขึ้นทุกกรณี โดยเมื่อความเข้มข้นต่ำกว่า 20 mg/cc ความสัมพันธ์ของ D และ c ที่ได้จะเป็นกราฟเส้นตรง แต่เมื่อความเข้มข้นสูงมากกว่า 20 mg/cc กราฟจะเป็นเส้นโค้งแบบไฮเปอร์-

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

โบลา Varma และคณะ[4] ได้ศึกษาโพลีสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่าง ๆ กัน ใน 2-butanone พบว่าทุก ๆ สารตัวอย่าง และความเข้มข้นตั้งแต่ 1-5 mg/cc ค่า D จะเพิ่มเมื่อค่าความเข้มข้นเพิ่มในลักษณะกราฟเส้นตรง Raju และคณะ (1979)[2] ได้ศึกษาโพลีสไตรีนในเบนซิน (Benzene) และเดคคาลิน (Decalin) ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 1–20mg/cc พบว่าสำหรับโพลีสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ค่า D จะลดลงเมื่อค่า c เพิ่มขึ้นในลักษณะกราฟเส้นตรง และในทางตรงข้ามสำหรับโพลีสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ค่า D จะเพิ่มขึ้นเมื่อค่า c เพิ่มขึ้นในลักษณะกราฟเส้นตรง Trotler และ Pinder (1981)[5] ศึกษาทรงกลมขนาดเล็กมากของโพลีสไตรีนในสารละลายความเข้มข้นตั้งแต่ 5-40 mg/cc พบว่าในตัวทำละลาย NaCl (0.001 M) ค่า D จะเพิ่มขึ้นเมื่อ c เพิ่มในลักษณะกราฟเส้นตรง และใน NaCl (0.01 M) ค่า D จะเพิ่มตามค่า c แต่อยู่ในลักษณะรูปพาราโบลา และ Nose และ Chu (1979)[6] ได้ศึกษาโพลีสไตรีน ใน trans-Decalin พบว่าในช่วงความเข้มข้นต่ำ ค่า D จะลดลงเมื่อ c เพิ่มขึ้น แต่ในช่วงความเข้มข้นสูง ค่า D จะเพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ เมื่อ c เพิ่ม นอกจากนั้นสำหรับผลการทดลองที่ไม่ใช้โพลีสไตรีนก็ให้ผลในลักษณะคล้ายคลึงกัน คือ ในบางกรณีค่า D ก็จะเพิ่มเมื่อค่า c เพิ่มในลักษณะกราฟเส้นตรง[7], [8], [9] บางกรณีค่า D จะลดลงเมื่อค่า c เพิ่มขึ้นโดยความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นโค้งพาราโบลา[10]

สมการที่ผู้วิจัยเหล่านี้นำมาอธิบายความสัมพันธ์ของ D และ c สำหรับสารละลายโพลีเมอร์ที่ความเข้มข้นไม่สูงมากก็คือ $D = D_o(1 + k_D c + \ldots)$ เมื่อ D_o คือสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายเมื่อความเข้มข้นน้อยมาก หรืออีกนัยหนึ่งก็คือ ณ ที่สารละลายมีโมเลกุลของโพลีเมอร์อยู่เพียงตัวเดียว k_D เป็นค่าคงที่ขึ้นกับสมบัติทาง hydrodynamic และ thermodynamic ของสารละลาย ถึงแม้จะมีผู้กล่าวว่า

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สมการนี้ใช้ได้เฉพาะที่ความเข้มข้นไม่มากนัก แต่ในปัจจุบันนี้ก็ยังไม่มีข้อสรุปที่แน่ชัดว่า สมการนี้ใช้ได้จนถึงความเข้มข้นขนาดไหน[2]

อย่างไรก็ตามสิ่งที่น่าสนใจต่อไปก็คือ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเปลี่ยนไปแล้วโมเลกุลของโพลีเมอร์มีพฤติกรรมอย่างไร ทำไมบางกรณีจึงให้ค่า D เพิ่มขึ้น บางกรณีก็น้อยลง ในการทดลองนี้จึงได้ทำการศึกษาค่า D ของโพลีสไตรีนที่มีน้ำหนักโมเลกุล 900,000 ในคาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) ณ ความเข้มข้นตั้งแต่ 10-40 mg/cc และ ณ อุณหภูมิต่าง ๆ 7 ค่า เพื่อจะพยายามอธิบายพฤติกรรมของโมเลกุลที่น่าจะเป็นไปได้ โดยพิจารณาจากค่า D ที่ได้ เพราะว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นก็อาจจะทำให้เกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสารโพลีเมอร์เอง หรือการที่โมเลกุลอยู่ติดกันมากเกินไปอาจจะทำให้ความสัมพันธ์ของแสงกระเจิงที่ได้เป็นแบบ multiexponential สำหรับการทดลอง ณ ความเข้มข้น 1-5 mg/cc R.Poomcharoen (1983)[11] ได้ทำการทดลองและพบว่า D เพิ่มขึ้นเมื่อ c เพิ่มขึ้นได้รูปกราฟความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรง

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved