



**SIMULTANEOUS MEASUREMENTS OF X-RAY AND RAMAN
SCATTERING FOR THE STRUCTURAL STUDIES OF
POLYMERS**

SOBIROH KARIYO

อธิปัทนการ

จาก

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยมหิดล

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
(CHEMICAL PHYSICS)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY**

2001

(ISBN 974-665-620-1)

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

TH
S6775
2001
C-2

4136436 SCCP/M: MAJOR: CHEMICAL PHYSICS; M.Sc. (CHEMICAL PHYSICS)

KEY WORDS : SIMULTANEOUS MEASUREMENT/ PHASE TRANSITION/
X-RAY DIFFRACTION/ RAMAN SPECTROSCOPY/
DIETHYL *CIS,CIS*-MUCONATE/ VINYLIDENE FLUORIDE-
TRIFLUOROETHYLENE COPOLYMER/ *n*-ALKANE/
POLYETHYLENE

SOBIROH KARIYO: SIMULTANEOUS MEASUREMENTS OF X-RAY AND RAMAN SCATTERING FOR THE STRUCTURAL STUDIES OF POLYMERS. THESIS ADVISORS: ORAPIN RANGSIMAN, Dr.rer.nat., KOHJI TASHIRO, Ph.D., TAWEECHAI AMORNSAKCHAI, Ph.D., YUTHANA TANTIRUNGROTECHAI, Ph.D., 90 p. ISBN 974-665-620-1.

Currently the measurements of the X-ray diffraction and the Raman spectra of one sample, for example, have been made separately. The collected data were compared with each other by assuming that the sample conditions of these separated measurements were perfectly the same. This justification may be questionable. An ideal experiment is to perform measurements of these two (or more) apparatuses simultaneously for one sample subjected to same conditions. There have been a limited number of reports on this type of simultaneous measurement due to the technical limitation of apparatuses. Recently such a compact apparatus as a miniature Raman spectrometer has made this trial possible. The structural changes during the phase transition, for example, can be investigated from different points of view of X-ray diffraction and vibrational spectroscopy.

This thesis describes the development of a system to measure simultaneously a wide-angle X-ray scattering (WAXS), a small-angle X-ray scattering (SAXS), and a Raman spectrum, as examples. This system was applied to the studies of (i) a photoinduced solid-state polymerization process of diethyl *cis,cis*-muconate single crystal, (ii) an orthorhombic-to-hexagonal phase transitions of *n*-alkane and polyethylene occurring at high temperature just below their melting points, and (iii) a ferroelectric phase transition of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymers in the heating and cooling processes. The collected data from these simultaneous measurements give useful information for the interpretation of these transitions from different points of view. The author believes that future development of this type of simultaneous measurement system will contribute to the progress in the research of polymers.

4136436 SCCP/M: สาขาวิชา: ฟิสิกส์เชิงเคมี; วท.ม. (ฟิสิกส์เชิงเคมี)

ชอปีเราะห์ การ์ยอ: การศึกษาโครงสร้างของพอลิเมอร์โดยการวัด X-ray และ Raman Scattering ในเวลาเดียวกัน (SIMULTANEOUS MEASUREMENTS OF X-RAY AND RAMAN SCATTERING FOR THE STRUCTURAL STUDIES OF POLYMERS). คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: อรพินท์ รังสิมันต์, Dr.rer.nat., KOHJI TASHIRO, Ph.D., ทวีชัย อมรศักดิ์ชัย, Ph.D., บุทธนา ตันติรุ่งโรจน์ชัย, Ph.D. 90 หน้า. ISBN 974-665-620-1

ในการศึกษาทางด้านโครงสร้างผลึกหรือโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ผ่านมาส่วนใหญ่เป็นการศึกษาโดยใช้ข้อมูลที่ได้จากการวัด เช่น X-ray diffraction และ Raman spectrum มาเปรียบเทียบกัน โดยที่ข้อมูลที่ได้จากสองวิธีนี้ไม่ได้มาจากการวัดพร้อมกันหรือจากสารตัวอย่างชิ้นเดียวกัน ดังนั้นในการวิเคราะห์หรือเปรียบเทียบข้อมูลจำเป็นต้องใช้สมมติฐานว่าสารตัวอย่างที่นำไปใช้ในการวัดดังกล่าวอยู่ในสถานะหรือสิ่งแวดล้อมเดียวกัน แต่ในความเป็นจริงเป็นไปได้ยากที่จะเตรียมสารตัวอย่างดังกล่าวให้อยู่ในสถานะเดียวกันสำหรับการทดลองในแต่ละครั้ง อย่างไรก็ตาม หลักการแล้ววิธีที่ดีที่สุดที่สามารถแก้ปัญหาการวัดพร้อมกันของทั้งสองวิธีหรือมากกว่าจากสารตัวอย่างชิ้นเดียวกัน ที่ผ่านมางานวิจัยที่เป็นการทดลองโดยการวัดพร้อมกันจากเครื่องมือสองประเภทหรือมากกว่านั้นยังมีน้อยมากเนื่องมาจากข้อจำกัดในด้านของเครื่องมือรวมไปถึงด้านการติดตั้งอุปกรณ์การทดลอง แต่หลังจากที่มีการพัฒนาด้านเครื่องมือวัด เช่น การประดิษฐ์ Miniature Raman Spectrometer ขึ้นมา ทำให้มีความเป็นไปได้สูงในการทำการทดลองในลักษณะนี้

งานวิจัยครั้งนี้เป็นการพัฒนาเทคนิคการวัด X-ray diffraction และ Raman spectrum พร้อมกัน โดยนำเทคนิคดังกล่าวนี้ไปใช้ในการศึกษาทางด้านพอลิเมอร์ด้วย คือ (1) การเปลี่ยนจากสารโมเลกุลเล็กเป็นสารโมเลกุลใหญ่หรือพอลิเมอร์ของผลึกเดี่ยวของ diethyl *cis,cis*-muconate ภายใต้การกระตุ้นจากลำแสง X-ray (2) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจาก orthorhombic phase เป็น hexagonal phase ของ *n*-alkane และ polyethylene โดยที่ hexagonal phase จะเกิด ณ อุณหภูมิใกล้จุดหลอมเหลวของสารดังกล่าว และ (3) การเปลี่ยนแปลงสมบัติ ferroelectric ของ vinylidene fluoride trifluoroethylene copolymer ทั้งจากการเพิ่มและลดอุณหภูมิ

ข้อมูลที่ได้จากการศึกษาครั้งนี้ให้รายละเอียดที่เป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์ด้านการเปลี่ยนแปลงของพอลิเมอร์ซึ่งเป็นการวิเคราะห์โดยใช้ข้อมูลที่ให้รายละเอียดต่างกัน