



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับโครงสร้างจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

Mathematical Modeling of Chain Microstructures of OlefinBlock Copolymers

นามผู้วิจัย นายสุวิชา โสติดิสกุล

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริพล อนันตวรสกุล, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(อาจารย์ปวีณา ประไพณัยนา, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์อภิญา ควงจันทร์, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญญา วีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สิงสถิตี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับโครงสร้างจุลภาคของ
โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

Mathematical Modeling of Chain Microstructures
of Olefin Block Copolymers

โดย

นายสุวิชา โสติดิสกุล

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2557

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

สุวิชา โสคติสุข 2557: แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับโครงสร้างจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ ปริญญวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก:
ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริพล อนันตวรสกุล, Ph.D. 90 หน้า

โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ผลิตได้จากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมแบบสลับสายโซ่ทำให้เกิดโครงสร้างเป็นกลุ่มเรียงสลับกันภายในสายโซ่โมเลกุล ซึ่งมีสมบัติที่โดดเด่นต่างจากพอลิเมอร์อื่นในกลุ่มของพอลิเอทิลีน/1-โอเลฟินด้วยกัน ในงานวิจัยนี้ได้สนใจที่จะศึกษาถึงผลของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการจัดเรียงตัวของโครงสร้างจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยการสมมุติตัวแปรของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์หลักๆที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคประกอบไปด้วย ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความน่าจะเป็นของการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด

จากตัวแปรของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ดังที่กล่าวไปจะใช้ในการศึกษาผลของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ ซึ่งประกอบด้วยการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุด และการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีโดยใช้แบบจำลอง Monte Carlo และพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็นเพื่อยืนยันถึงผลของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo

จากผลของการกระจายตัวของโครงสร้างจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้จะนำมาเปรียบเทียบกับผลของ TREF Profile ที่ได้จากแบบจำลอง TREF ซึ่งจากผลที่ได้จะพบว่า TREF Profile ที่ได้จากแบบจำลองไม่ได้สะท้อนถึงโครงสร้างจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในทุกกรณี

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Suwicha Sottisakul 2014: Mathematical Modeling of Chain Microstructures of Olefin Block Copolymers. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Siripon Anantawaraskul, Ph.D. 90 pages.

Linear olefin block copolymers (OBCs) produced from chain shuttling polymerization possesses statistical multi-block structure, leading to the unique thermoelastic properties compared to the conventional ethylene/1-olefin copolymers. In this research, the effect of operating conditions of chain shuttling polymerization on the microstructures of OBC were studied. Four main operating condition parameters consisting of catalyst selection probability, chain propagation probability, chain shuttling probability, and chain termination properbility were considered.

The investigated chain microstructures included longest ethylene sequence distribution and chemical composition distribution of OBCs, which were obtained by using the Monte Carlo simulation. Moreover, the mathematical equations based on statistical and probabilistic theory were developed to describe chemical composition distribution of OBCs and used to comfirm the results obtained from Monte Carlo simulation.

Furthermore, those results were compared with simulated TREF profile from TREF model. It was found that the simulated TREF profile cannot directly reflect the complicated microstructures of olefin block copolymers.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.สิริพล อนันตวรสกุล ประธานกรรมการที่ปรึกษา
วิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ และแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์
ขอขอบพระคุณ ดร.ปวีณา ประไพยนา ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ร่วมไปถึง รศ.ดร.ผิงผาย พรรณ
วดี ประธานการสอบและ รศ.ดร.พัชรินทร์ วรธนกุล ผู้ทรงคุณวุฒิกภายนอก ที่กรุณาใช้เวลาในการ
ตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ โครงการวิจัยและพัฒนาบัณฑิตและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรม
เคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ สถาบันวิจัยและพัฒนา แห่ง
มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมีและวัสดุขั้นสูง
ที่สนับสนุนทุนในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณสมาชิกในกลุ่มวิจัยทุกเป็นกำลังใจและคอยให้คำปรึกษาโดยเฉพาะอย่างยิ่ง นาย
สมภพ บัวภารังษี นายเอกพล ศิริวงศ์ศาล และนายณัฐวัชร์ โชคพัฒนวุฒิเลิศ

ประโยชน์อันใดเนื่องจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ ขอมอบแด่ตระกูลโสติดิสกุล ภาควิชา
วิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และ ผศ.ดร.สิริพล อนันตวรสกุล

สุวิชา โสติดิสกุล

มิถุนายน 2557

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(3)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(6)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์	5
การตรวจเอกสาร	7
อุปกรณ์และวิธีการ	19
อุปกรณ์	19
วิธีการ	19
ผลและวิจารณ์	62
สรุปและข้อเสนอแนะ	78
สรุป	78
ข้อเสนอแนะ	78
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	80
ภาคผนวก	83
ประวัติการศึกษาและการทำงาน	90

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1	ค่าของตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการพิจารณาการจัดเรียงตัวของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์
2	รูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดของแต่ละโครงสร้างในกรณีที่ไม่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโมเลกุล
3	รูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดของแต่ละโครงสร้างในกรณีที่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโมเลกุล 1 หน่วย
4	รูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดของแต่ละโครงสร้างในกรณีที่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโมเลกุล 2 หน่วย
5	ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนที่ 1)
6	ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนที่ 2)
7	ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (ส่วนที่ 1)
8	ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (ส่วนที่ 2)
9	ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (ส่วนที่ 1)
10	ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (ส่วนที่ 2)
11	ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนที่ 1 และส่วนที่ 2)

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แสดงโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์	2
2	แผนภาพแสดงกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมแบบสลับสายโซ่	8
3	แผนภาพแสดงขั้นตอนในการวิเคราะห์ของเทคนิค Tref	9
4	TREF profile ของพอลิโอเลฟินชนิดต่างๆ	10
5	กราฟแสดงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของพอลิเอทิลีนโซ่ตรงความหนาแน่นต่ำ	10
6	กราฟแสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลที่มีต่ออุณหภูมิในการชะละลายในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF	11
7	ตัวอย่าง Tref calibration curve ของพอลิเอทิลีนโซ่ตรงความหนาแน่นต่ำ	12
8	TREF profile ของพอลิเมอร์ร่วมชนิดต่างๆ	13
9	แสดงความสัมพันธ์ของความน่าจะเป็นในการเกิดหน่วยโครงสร้าง 1-4 หน่วยโครงสร้างที่ไม่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล	33
10	แสดงความสัมพันธ์ของความน่าจะเป็นในการเกิดหน่วยโครงสร้าง 1-4 หน่วยโครงสร้างที่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ 1 หน่วยในโครงสร้างโมเลกุล	37
11	แสดงความสัมพันธ์ของความน่าจะเป็นในการเกิดหน่วยโครงสร้าง 1-4 หน่วยโครงสร้างที่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ 2 หน่วยในโครงสร้างโมเลกุล	42
12	แผนภาพแสดงวิธีการจำลองการเกิดโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยวิธี Monte Carlo	48
13	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมี	63
14	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมี	65

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
15	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจายตัวเชิงน้ำหนักของ องค์ประกอบทางเคมี	66
16	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลายโซ่ระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจาย ตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมี	67
17	TREF profile ของมอนอเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่ปริมาณสัดส่วนของมอนอ เมอร์รวมต่างๆ	69
18	การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี	69
19	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ที่มี ผลต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีน ที่มากที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ (c) TREF Profile	71
20	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีผล ต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่ มากที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ (c) TREF Profile	73
21	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดที่มีผลต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มาก ที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ (c) TREF Profile	75
22	แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลายโซ่ระหว่าง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วย โครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบ ทางเคมีและ (c) TREF Profile	77

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่	หน้า
1 การกระจายตัวของน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากสมการของ stockmayer เทียบกับ (a) แบบจำลอง Monte Carlo และ (b) สมการทางคณิตศาสตร์	84
2 แสดงผลต่อการกระจายตัวของน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 (a) 0.1 (b) 0.5 และ (c) 0.9 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด	85
3 แสดงผลต่อการกระจายตัวของน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (a) 0.9900 (b) 0.9925 และ (c) 0.9950 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด	86
4 แสดงผลต่อการกระจายตัวของน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (a) 0.00050 (b) 0.00075 และ (c) 0.00100 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด	87
5 แสดงผลต่อการกระจายตัวของน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 0.0001 (b) 0.0050 และ (c) 0.0100 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด	88

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

BI	=	ตัวแปร Block index
b	=	จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง
cc	=	สัดส่วนของปริมาณมอนอเมอร์รวม
CCD	=	การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี
C_d	=	ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ในขณะขั้นตอนการละลาย
CR	=	อัตราการลดอุณหภูมิ
CSA	=	สารเหนี่ยวนำปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการสลายสายโซ่
$\bar{F}_1$	=	สัดส่วนของมอนอเมอร์ชนิดที่ 1 เฉลี่ยของพอลิเมอร์รวม
HR	=	อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ
k_c	=	ค่าคงตัวของ Avrami prefactor ในขั้นตอนการตกผลึก
k_d	=	ค่าคงตัวของ Avrami prefactor ในขั้นตอนการละลาย
LES	=	ความยาวของช่วงของเอทิลีนที่ยาวที่สุด
$m(LES)$	=	สัดส่วนโดยมวลของพอลิเมอร์ในแต่ละกลุ่มประชากรตามความยาวของช่วงของเอทิลีนที่ยาวที่สุด
$M(LES)$	=	มวลรวมของพอลิเมอร์ในแต่ละกลุ่มประชากรตามความยาวของช่วงของเอทิลีนที่ยาวที่สุด
M_1 และ M_2	=	น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์ชนิดที่ 1 และ 2
M_{CO}	=	น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์รวม
M_{MO}	=	น้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์หลัก
M_{cc}	=	น้ำหนักโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์รวม cc
n	=	จำนวนหน่วยโครงสร้างที่เป็นมอนอเมอร์รวม
N	=	จำนวนปริมาตรควบคุม
n_c	=	ตัวแปร Avrami component ในขั้นตอนการตกผลึก
n_d	=	ตัวแปร Avrami component ในขั้นตอนการละลาย
OBC	=	โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์
$P_{(r,b,n)}$	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีจำนวนหน่วยโครงสร้าง r หน่วย มีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง b กลุ่ม และมีมอนอเมอร์รวม n หน่วย

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

P_c	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกมอนอเมอร์ร่วม
P_{cat1}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{cat2}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_m	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกมอนอเมอร์หลัก
P_p	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย
P_{p11}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{p12}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_{p21}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{p22}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_{pc11}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{pc12}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_{pc21}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{pc22}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_{pm11}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

P_{pm12}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_{pm21}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{pm22}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้างที่ผลิตมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_s	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่
P_{s1}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{s2}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_t	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด
P_{t1}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{t2}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
P_{ts1}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดของโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
P_{ts2}	=	ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดของโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
R	=	ตัวเลขที่ได้จากการสุ่ม
r	=	จำนวนหน่วยโครงสร้าง
SFR	=	อัตราการป้อนตัวทำละลาย
T	=	อุณหภูมิ
T_A	=	อุณหภูมิในการชะของพอลิเอทิลีน

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

T_{AB}	=	อุณหภูมิในการชะของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่มีปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเดียวกันกับ โอลิฟินบล็อกโคพอลิเมอร์
T_c	=	อุณหภูมิในการตกผลึก
t_c	=	เวลาในการตกผลึก
T_{c0}	=	อุณหภูมิเริ่มต้นในขั้นตอนการตกผลึก
T_d	=	อุณหภูมิในการละลาย
t_d	=	เวลาในการละลาย
T_{d0}	=	อุณหภูมิเริ่มต้นในช่วงของการละลาย
T_e	=	อุณหภูมิในการชะ
T_{e0}	=	อุณหภูมิเริ่มต้นในขั้นตอนการชะ
$T_{e,x}$	=	อุณหภูมิในการชะที่ลำดับชั้นเวลาใดๆ
$TREF$	=	เทคนิค temperature rising elution fractionation
T_{shift}	=	อุณหภูมิที่เกิดการเบี่ยงเบนไปจากกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มสำหรับโอลิฟินบล็อกโคพอลิเมอร์
T_{sc}	=	Supercooling temperature for Tref analysis
T_{sh}	=	Superheating temperature for Tref analysis
T_x	=	อุณหภูมิในการชะของโอลิฟินบล็อกโคพอลิเมอร์
T_{xo}	=	อุณหภูมิในการชะของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม
V_c	=	ปริมาตรของคอลัมน์ TREF
V_i	=	ปริมาตรของปริมาตรควบคุม
x	=	ลำดับชั้นเวลา
X_{11}	=	ความน่าจะเป็นรวมในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
X_{22}	=	ความน่าจะเป็นรวมในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
X_c	=	ค่าความสามารถในการตกผลึก
X_d	=	สัดส่วนที่เกิดการละลาย
y	=	การเบี่ยงเบนไปจากสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ย

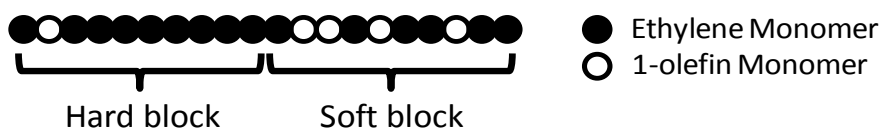
แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับโครงสร้างจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

Mathematical Modeling of Chain Microstructures of Olefin Block Copolymers

คำนำ

พอลิเมอร์ได้เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น เนื่องจากพอลิเมอร์มีคุณสมบัติที่หลากหลาย ทำให้สามารถประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ได้กว้างขวาง ที่พบในชีวิตประจำวันอาทิเช่น งานทางด้านวัสดุบรรจุภัณฑ์ เครื่องนุ่งห่ม รวมไปถึงงานทางด้านโครงสร้าง เป็นต้น ซึ่งในงานแต่ละด้านจำเป็นต้องใช้วัสดุพอลิเมอร์ที่มีคุณสมบัติที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งเราสามารถควบคุมคุณสมบัติด้านต่างๆ ของพอลิเมอร์ให้เป็นไปตามที่ต้องการได้โดยการเลือกใช้ชนิดของพอลิเมอร์ให้เหมาะสมกับงานด้านนั้นหรือควบคุมกระบวนการผลิต การสังเคราะห์เพื่อให้พอลิเมอร์ที่ได้มีองค์ประกอบและลักษณะโครงสร้างที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ให้เป็นไปตามที่ต้องการ

โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์เป็นพอลิเมอร์ร่วมชนิดหนึ่งที่มีความสนใจและมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางในปัจจุบันเนื่องจากโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์มีคุณสมบัติที่แตกต่างไปจากพอลิเมอร์ในกลุ่มของพอลิโอเลฟินด้วยกัน เช่น โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์มีค่าความยืดหยุ่น การทนต่อแรงดึงมากกว่าพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่ปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเท่ากัน (Wang et al., 2009) โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์สามารถสังเคราะห์ได้จากกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมแบบสลับสายโซ่ระหว่างมอนอเมอร์หลัก (เอทิลีน) และมอนอเมอร์ร่วม (1-โอเลฟิน) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดที่มีอัตราความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Reactivity ratio) กับมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดที่แตกต่างกัน และมีสารเหนี่ยวนำปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (Chain shuttling agent, CSA) ทำให้ได้โครงสร้างสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแบบหลายบล็อก (กลุ่มหน่วยโครงสร้าง) สลับกันระหว่างกลุ่มของหน่วยโครงสร้างความสามารถในการตกผลึกสูง (Hard block) จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่ง และกลุ่มหน่วยโครงสร้างที่มีความสามารถในการตกผลึกต่ำ (Soft block) จากตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่ง ดังแสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

โครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ ซึ่งตัวแปรที่บ่งบอกถึงโครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์มีหลายตัวแปร เช่น การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี เป็นต้น โดยค่าการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition distribution, CCD) เป็นตัวแปรหนึ่งที่บ่งบอกถึงโครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์ โดยอธิบายถึงการกระจายตัวของปริมาณสัดส่วนมอนอเมอร์ร่วมระหว่างสายโซ่ต่างๆของตัวอย่างพอลิเมอร์ ซึ่งสำหรับพอลิเมอร์ร่วมเอทิลีน/1-โอเลฟิน CCD สามารถประมาณได้จากผลของเทคนิคการวิเคราะห์ต่างๆ เช่น crystallization analysis fractionation (Crystaf) temperature rising elution fractionation (TREF) และ differential scanning calorimetry (DSC) เป็นต้น (Pigeon and Rudin, 1994; Anantawaraskul, 2009; Siriwongsarn, 2012)

TREF เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์แยกพอลิเมอร์ออกเป็นสัดส่วนต่างๆตามความสามารถในการตกผลึกของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายพอลิเมอร์เจือจาง โดยผลที่ได้จะออกมาในรูปของ TREF profile ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของพอลิเมอร์ที่แยกออกมาที่แต่ละอุณหภูมิในการชะ (Elution temperature) จากผลดังกล่าวสามารถอธิบายถึงโครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์ในเทอมของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างได้สำหรับพอลิเมอร์ร่วม เอทิลีน/1-โอเลฟิน โดยใช้ TREF calibration curve ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณมอนอเมอร์ร่วมกับ Peak elution temperature ในการเปลี่ยนจาก TREF profile ไปเป็นกราฟการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี (CCD)

การจำลองเป็นเทคนิคหนึ่งในการประมาณถึงผลของการวิเคราะห์ต่างๆที่ได้ โดยการใช้แบบจำลอง โดยจะเข้าช่วยในการทำนายถึงโครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์และผล TREF profile ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ซึ่งช่วยให้ประหยัดเวลาและลดค่าใช้จ่ายที่ต้องใช้ในการทำให้การทดลองจริง (ลดจำนวนการทดลองจริงลง) และง่ายต่อการควบคุมตัวแปรต้นและตัวแปรควบคุมให้เป็นไปตามต้องการ

ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการพัฒนาแบบจำลอง Monte Carlo เพื่ออธิบายถึงการกระจายตัวของโครงสร้างในเทอมของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุด (Distribution of Longest ethylene sequence) (Punnawit, 2010) ในปีถัดมาได้มีการพัฒนาแบบจำลองเดียวกันนี้ ร่วมกับการพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบาย การกระจายตัวของจำนวนหน่วยโครงสร้างต่อกลุ่มหน่วยโครงสร้าง (Distribution of number of structural units per block) การกระจายตัวของจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างต่อสายโซ่พอลิเมอร์ (Distribution of number of block per chain) และการกระจายตัวของหน่วยโครงสร้างต่อสายโซ่ของพอลิเมอร์ (Distribution of number of structure units per chain) (Buaparungsri, 2012) ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

และในปีเดียวกัน (Siriwongsarn, 2012) ได้พัฒนาแบบจำลองเพื่ออธิบายหลักการของเทคนิคการวิเคราะห์ TREF สำหรับพอลิเมอร์รวม เอทิลีน/1-โอเลฟินและใช้แบบจำลองดังกล่าวในการศึกษาถึงผลของสัดส่วนของมอนอเมอร์รวมและสถานะที่ในการวิเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ อัตราการลดอุณหภูมิ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ อัตราการป้อนตัวทำละลายบริสุทธิ์ ที่มีผลต่อ TREF profile โดยเปรียบเทียบผลที่ได้จากแบบจำลองกับผลการทดลอง และศึกษาผลของสถานะในการวิเคราะห์ที่มีผลต่อ TREF calibration curve ในงานวิจัยดังกล่าวยังได้พัฒนาแบบจำลอง TREF ร่วมกับแบบจำลอง Monte Carlo เพื่อทำนาย TREF profile ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ค่าความน่าจะเป็นของปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆและเปรียบเทียบผล TREF profile ที่ได้กับ TREF profile ของพอลิเมอร์รวมแบบสุ่ม เอทิลีน/1-โอเลฟิน และพอลิเมอร์ผสม

อย่างไรก็ตามในงานวิจัยที่ผ่านมายังไม่ได้พิจารณาถึงผลของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ ที่ผลต่อโครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์ในกรณีของการกระจายตัวของโครงสร้างในเทอมของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุด กับ การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี และ TREF profile โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับโครงสร้างที่มีความซับซ้อนเช่นในกรณีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์โดยใช้วิธีทางสถิติและความน่าจะเป็นภายใต้สถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆ (ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด) และยืนยันผลที่ได้กับผลของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo

นอกจากนี้งานวิจัยนี้สนใจเปรียบเทียบผลของโครงสร้างจุลภาค (กระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุดและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี) ที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo กับ TREF profile ที่ได้จากแบบจำลอง TREF ในกรณีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ เพื่อพิจารณาว่า ผลการวิเคราะห์ TREF นั้นสะท้อนถึงโครงสร้างจุลภาคใดได้เหมาะสมกว่ากัน ในกรณีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ ภายใต้สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆ



วัตถุประสงค์

1. พัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์สำหรับอธิบายถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์
2. เพื่อศึกษาถึงผลกระทบของสภาวะที่ใช้ในการผลิตที่มีต่อโครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์ในกรณีของการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุดกับการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ TREF profile ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยใช้แบบจำลอง

ขอบเขตของการศึกษา

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็นเพื่ออธิบายถึงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์และนำผลที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์มายืนยันความถูกต้องกันผลที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo

ศึกษาผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา (P_{cat}) ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (P_p) ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (P_s) และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุด (P_t) ที่มีต่อโครงสร้างระดับจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในกรณีของการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนยาวที่สุดกับการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่ใช้แบบจำลอง Monte Carlo และเปรียบเทียบผลของโครงสร้างที่ได้กับผลของ TREF profile ที่ได้จากแบบจำลอง

เปรียบเทียบผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0.1 ถึง 0.9 โดยกำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นอื่นๆคงที่

เปรียบเทียบผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายในช่วง 0.9900 ถึง 0.9999 โดยกำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ที่ 0.5 และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาและค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดเปลี่ยนแปลงด้วยอัตราส่วนที่คงที่ 3

เปรียบเทียบผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายไซโซพอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0.001 ถึง 0.01 โดยกำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งที่ 0.5 และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายและค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดเปลี่ยนแปลงด้วยอัตราส่วนที่คงที่ 999

เปรียบเทียบผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดในช่วง 0.0001 ถึง 0.0100 โดยกำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งที่ 0.5 และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายและค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายไซโซพอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงด้วยอัตราส่วนที่คงที่ 19

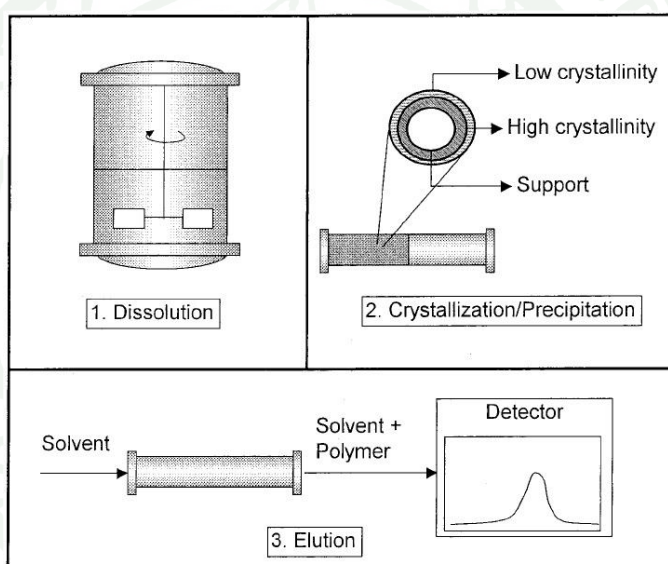
การตรวจเอกสาร

1. โอลิฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

โอลิฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ (Olefin block copolymer, OBCs) เป็นพอลิเมอร์ร่วมชนิดหนึ่ง ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมแบบสลับสายโซ่ (Chain shuttling polymerization) ระหว่างมอนอเมอร์หลักและมอนอเมอร์ร่วม โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดที่มีอัตราความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (Reactivity ratio) กับมอนอเมอร์ทั้งสองชนิดที่แตกต่างกัน และมีสารเหนี่ยวนำที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (Chain shuttling agent; CSA) ในระบบ จากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดจะทำให้เกิดกลุ่มของโครงสร้างที่แตกต่างกันสองแบบสลับกันเป็นกลุ่มในแต่ละโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ สำหรับระบบที่มีเมทิลีนเป็นมอนอเมอร์และ 1-โอลิฟินเป็นมอนอเมอร์ร่วม จะเกิดกลุ่มโครงสร้างที่มีอัตราส่วนของมอนอเมอร์ร่วม 1-โอลิฟินอยู่ในปริมาณน้อยกว่า มีความสามารถในการตกผลึกสูงเรียกว่าส่วนแข็ง จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่ง และโครงสร้างที่มีอัตราส่วนของมอนอเมอร์ร่วม 1-โอลิฟินอยู่ในปริมาณมากกว่าหรือมีถึงอยู่มากกว่า ทำให้มีความสามารถในการตกผลึกต่ำเรียกว่าส่วนอ่อนจากตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่ง ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดการสลับสายโซ่ระหว่างทั้งสองตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปกลับมาทำให้เกิดลักษณะกลุ่มโครงสร้างทั้งสองแบบสลับกันภายในสายโซ่ (Arriola et al., 2006)

ภาพที่ 2 แสดงกระบวนการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันร่วมแบบสลับสายโซ่ โดยจะประกอบด้วย 4 ขั้นตอน คือ (1) ขั้นเริ่มปฏิกิริยา (Initiation) (2) ขั้นการแพร่ขยาย (Propagation) ในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ที่ยาวขึ้นและมีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันตามชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิด (3) ขั้นการสลับสายโซ่ (Chain shuttling) สารเหนี่ยวนำปฏิกิริยาทำให้เกิดการสลับสายโซ่ทำให้สายโซ่ที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาหนึ่งไปอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งและเกิดการแพร่ขยายต่อทำให้เกิดโครงสร้างที่แตกต่างกันบนโครงสร้างสายโซ่เดียวกัน และเมื่อเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ไปมาทำให้เกิดโครงสร้างที่ต่างกันสลับไปมาบนโครงสร้างสายโซ่เดียวกันโดยปฏิกิริยาจะเกิดเช่นนี้เรื่อยๆจนเกิด (4) ขั้นสิ้นสุดปฏิกิริยา (Termination) โดยในงานวิจัยดังกล่าวได้ทำการสังเคราะห์โอลิฟินบล็อกโคพอลิเมอร์โดยใช้ Zirconium bis(phenoxyimine) และ Hafnium pyridylamide เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีการกระจาย

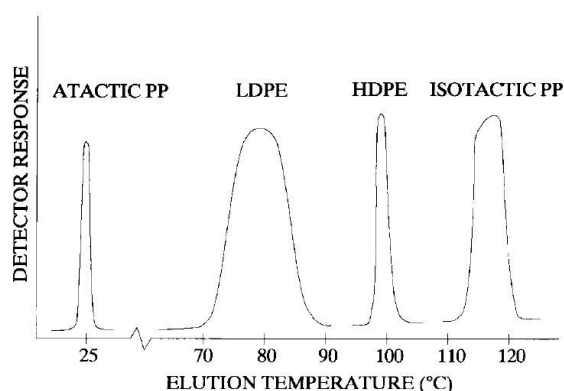
ความสามารถในการตกผลึกของแต่ละสายโซ่ของพอลิเมอร์ที่แตกต่างกันในสารละลายพอลิเมอร์เจือจาง แตกต่างกันตรงที่ขั้นตอนการวิเคราะห์ Crystaf จะมีขั้นตอนการตกผลึกเพียงขั้นตอนเดียวในขณะที่การวิเคราะห์ TREF ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนหลักๆ (รูปที่ 3) คือขั้นตอนการตกผลึกและขั้นตอนการชะ ในขั้นตอนการตกผลึกสารละลายพอลิเมอร์เจือจางจะถูกป้อนเข้าสู่ TREF column ภายในคอลัมน์มี Inert packing material บรรจุไว้ หลังจากนั้นอุณหภูมิของคอลัมน์จะลดลงด้วยอัตราคงที่ พอลิเมอร์จะเกิดการตกผลึกหุ้มล้อมรอบ packing material เป็นชั้นๆตามลำดับความสามารถในการตกผลึกจากมากไปน้อยและในขั้นตอนของการชะจะมีการป้อนตัวทำละลายบริสุทธิ์ผ่านเข้าไปในคอลัมน์และในขณะเดียวกันอุณหภูมิของคอลัมน์จะเพิ่มขึ้นด้วยอัตราคงที่พอลิเมอร์จะละลายและถูกชะออกมาจากคอลัมน์ตามลำดับและถูกตรวจวัดด้วย mass sensitive detector



ภาพที่ 3 แผนภาพแสดงขั้นตอนในการวิเคราะห์ของเทคนิค TREF

ที่มา: Anantawaraskul et al. (2003)

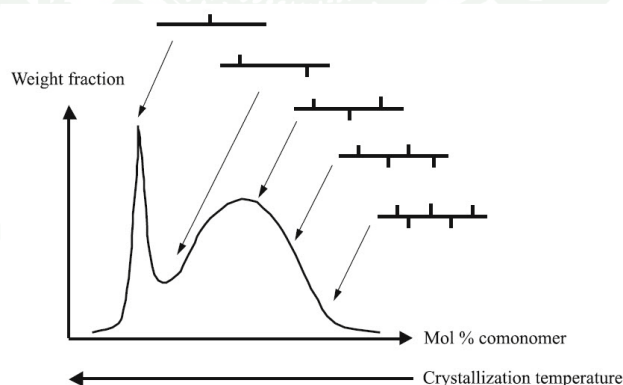
ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF จะแสดงออกมาในรูปของ TREF Profile (ภาพที่ 4) ซึ่งเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสัญญาณที่ตรวจวัดซึ่งสะท้อนถึงสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวอย่างเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่ตัวอย่างถูกชะออกมาจากคอลัมน์ TREF จากภาพที่ 4 จะเห็นได้ว่า TREF profile ของพอลิเมอร์แต่ละชนิดจะแยกออกจากกันและเรียงลำดับตามความสามารถในการตกผลึก



ภาพที่ 4 TREF profile ของพอลิเอทิลีนชนิดต่างๆ

ที่มา: Soares and Hamielec (1995a)

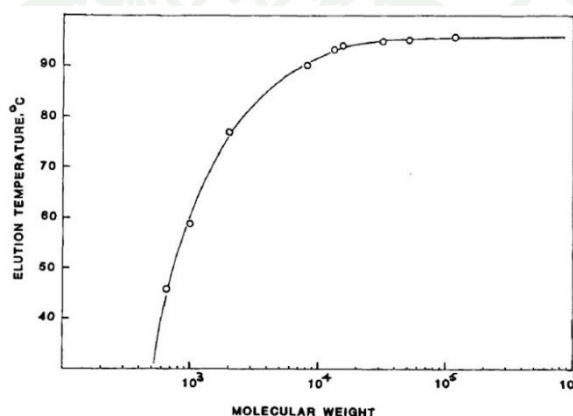
สำหรับในกรณีของมอนอเมอร์ร่วมนั้นการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี (Chemical composition distribution, CCD หรือ short chain branch, SCB) (รูปที่ 5) ของพอลิเมอร์ร่วมจะเป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่สำคัญที่อธิบายถึงการกระจายตัวของปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมในแต่ละโมเลกุลสายโซ่ในตัวอย่างของพอลิเมอร์ จากผลของ TREF ของตัวอย่างที่ได้สามารถทำนายถึง CCD โดยใช้ TREF calibration curve ซึ่งเป็นกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณมอนอเมอร์ร่วมกับและ Peak elution temperature ในการเปลี่ยน TREF profile ไปเป็น CCD



ภาพที่ 5 กราฟแสดงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของพอลิเอทิลีนโซ่ตรงความหนาแน่นต่ำ

ที่มา: Anantawaraskul et al. (2005)

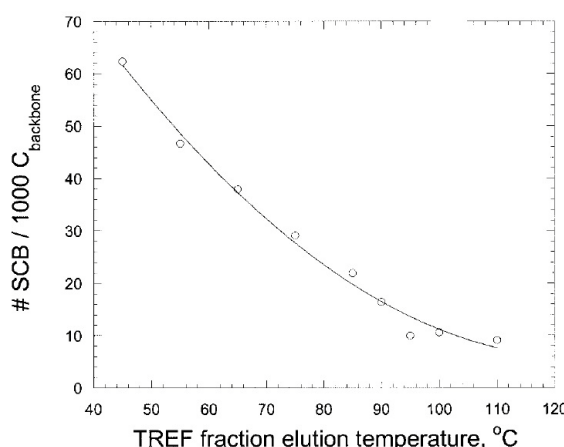
Wild et al. (1982) ในงานวิจัยนี้ได้ทำนายการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีจากผลของเทคนิคการวิเคราะห์ TREF และศึกษาถึงผลของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่มีต่อ อุณหภูมิในการชะของการวิเคราะห์ TREF โดยการวิเคราะห์ชุดของตัวอย่างพอลิเอทิลีนโซ่ตรง ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่างๆในช่วงกว้าง และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละตัวอย่างที่แคบมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF จากผลการทดลองพบว่าน้ำหนักโมเลกุลมีผลต่ออุณหภูมิในการชะในการวิเคราะห์ TREF โดยน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์จะมีผลต่ออุณหภูมิในการชะอย่างมีนัยสำคัญในช่วงน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และจะมีผลน้อยมากต่ออุณหภูมิในการชะเมื่อพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูง (มากกว่าประมาณ 10,000)



ภาพที่ 6 กราฟแสดงผลของน้ำหนักโมเลกุลที่มีต่ออุณหภูมิในการชะเฉลี่ยในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF

ที่มา: Wild et al. (1982)

Pigeon and Rudin (1994) ได้ศึกษาถึงผลของปริมาตรของมอนอเมอร์ร่วมที่มีต่อ TREF profile จาก TREF calibration curve รูปที่ 7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ปริมาณมอนอเมอร์ร่วมกับอุณหภูมิในการชะ จะพบว่าเมื่อปริมาณมอนอเมอร์ร่วมลดลงจะส่งผลให้อุณหภูมิในการชะสูงขึ้น



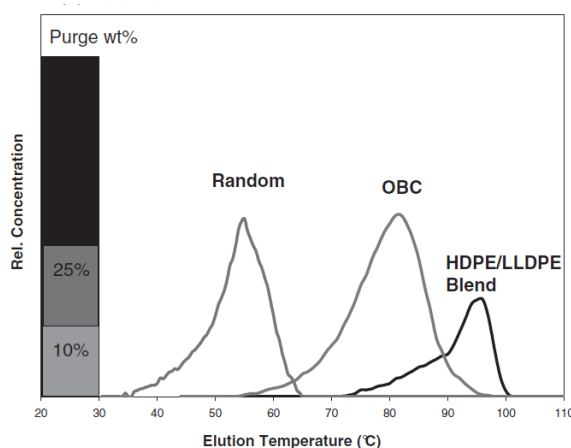
ภาพที่ 7 ตัวอย่าง TREF calibration curve ของพอลิเอทิลีนโซ่ตรงความหนาแน่นต่ำ

ที่มา: Savitski et al. (2003)

Anatawaraskul (2003) ศึกษาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ (ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ อัตราการลดอุณหภูมิ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราการป้อนตัวทำละลาย) ที่มีต่อ TREF profile โดยใช้ตัวอย่างที่เป็นพอลิเมอร์ร่วมเอทิลีน / 1-ออกทีน จากผลการทดลองจะพบว่า ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ไม่มีผลต่อการวิเคราะห์ และเมื่อใช้อัตราการลดอุณหภูมิที่ช้าลง การเพิ่มอุณหภูมิที่เร็วขึ้น และ อัตราการป้อนตัวทำละลายที่ช้าลง จะส่งผลให้ TREF profile มี Peak elution temperature มีลักษณะที่กว้างขึ้นและเลื่อนไปในตำแหน่งที่อุณหภูมิในการชะสูงขึ้น และจากผลการทดลองยังพบอีกว่าสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์จะไม่มีผลต่อ TREF profile เมื่อใช้สภาวะที่อัตราการลดอุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราการป้อนตัวทำละลายเท่ากัน (อัตราการลดอุณหภูมิ : อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ : อัตราการป้อนตัวทำละลาย = 1:1:1)

Shan and Hazlitt (2007) ได้ศึกษาเปรียบเทียบความแตกต่างกันระหว่างโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ (มีการสลับสายโซ่) กับพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม (ไม่มีการสลับสายโซ่) ที่มีความหนาแน่นและอัตราส่วนมอนอเมอร์ร่วมใกล้เคียงกันด้วยเทคนิค TREF และ DSC จากผลของ DSC จะพบว่าที่ความหนาแน่นใกล้เคียงกัน โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์จะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่าพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม และจากผลของ TREF พบว่าที่อุณหภูมิในการชะที่ได้จากวิเคราะห์ TREF จะมีอุณหภูมิในการชะที่เท่ากันเมื่อโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์มีส่วนของมอนอเมอร์ร่วมมากกว่าพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม และจากภาพที่ 8 จะเห็นได้ว่า TREF profile ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์เบี่ยงเบนไปในตำแหน่งที่มี Peak elution temperature สูงกว่าพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม เนื่องจากส่วนแข็งใน

โมเลกุลสายโซ่ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ และในงานวิจัยนี้ยังได้พัฒนาตัวแปร Block index ซึ่งเป็นระเบียบวิธีเพื่ออธิบายการเบี่ยงเบนออกไปจากกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์



ภาพที่ 8 TREF profile ของพอลิเมอร์ร่วมชนิดต่างๆ

ที่มา: Shan (2007)

จากเทคนิคต่างๆที่กล่าวไปจะใช้ในการวิเคราะห์การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างที่เป็นพอลิเมอร์ร่วมซึ่งบ่งบอกถึงการกระจายตัวของมอนอเมอร์ร่วมในตัวอย่างซึ่งเป็นตัวแปรที่สำคัญในการอธิบายถึงโครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์ และเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้ในกรณีของพอลิเมอร์ร่วม ในปี 2012 Zhang และคณะได้ศึกษาเปรียบเทียบตัวอย่าง HDPE ที่มีมอนอเมอร์ร่วม 1-hexene อยู่ในปริมาณที่เล็กน้อย ทั้ง 2 ตัวอย่างมีความหนาแน่น และความเป็นผลึกที่ใกล้เคียงกันแต่มีคุณสมบัติเชิงกลที่ต่างกัน โดยเฉพาะค่า ESCR (Environment slow crack resistance) ที่ต่างกันมากๆ โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้ TREF เทคนิคในการแยกตัวอย่างพอลิเมอร์ออกเป็นสัดส่วนต่างๆ และนำแต่ละส่วนที่แยกออกมาไปศึกษาต่อด้วยเทคนิค GPC NMR และ step crystallization ด้วย DSC พบว่านอกจากน้ำหนักโมเลกุลแล้ว SCBD (Short chain branched distribution) ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญที่มีผลต่อคุณสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ในกรณีที่เป็นพอลิเมอร์ร่วม

3. เทคนิคการจำลอง

แบบจำลองเป็นวิธีหนึ่งที่จะช่วยในการทำนายหรืออธิบายถึงสิ่งที่สนใจเช่น โครงสร้างระดับจุลภาคของสายโซ่พอลิเมอร์ได้โดยใช้คอมพิวเตอร์ในการจำลองสถานการณ์ (Simulation) ช่วยให้ประหยัดเวลาและลดค่าใช้จ่ายที่ต้องใช้ในการทำให้การทดลองจริง (ลดจำนวนการทดลองจริงลง) และง่ายต่อการควบคุมตัวแปรต้นและตัวแปรควบคุมให้เป็นไปตามต้องการด้วยเทคนิคต่างๆ นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายถึงลักษณะบางอย่างที่ยังไม่สามารถตรวจสอบได้

ในปี 1944 Simha ได้ได้พัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของจลนพลศาสตร์ของระบบพอลิเมอร์ร่วมสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันแบบโซ่อนุมูลอิสระเพื่ออธิบายถึงผลของสถานะต่างๆ ในช่วงของการเกิดปฏิกิริยา เช่น ปริมาณสารตั้งต้น อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีผลต่อการกระจายตัวของขนาดโมเลกุล และการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีแต่จากสมการที่ได้มีความซับซ้อนไม่สะดวกต่อการใช้งานในปี 1945 Stockmayer ได้พัฒนาสมการบนพื้นฐานของจลนพลศาสตร์เช่นเดียวกันเพื่อให้ง่ายต่อการทำนายถึงการกระจายตัวโดยน้ำหนักของความยาวสายโซ่พอลิเมอร์และการกระจายตัวโดยน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีสำหรับในกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม

$$W(r,y)drdy = [1+r\delta] \tau^2 r \exp(-\tau r) dr \frac{1}{\sqrt{2\pi\beta/r}} \exp\left(\frac{-y^2 r}{2\beta}\right) dy \quad (1)$$

$$\beta = \bar{F}_1(1-\bar{F}_1)\sqrt{1+4\bar{F}_1(1-\bar{F}_1)(r_1r_2-1)} \quad (2)$$

$$\delta(j) = \frac{1-M_1/M_2}{M_1/M_2 + \bar{F}_1(1-M_1/M_2)} \quad (3)$$

จากงานวิจัยที่ผ่านมาในส่วนของเทคนิคการวิเคราะห์ จะเห็นได้ว่าผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF สามารถนำไปใช้ในการอธิบายการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีได้โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม ในปี 1995 Soares และคณะได้ประยุกต์ใช้สมการของ Stockmayer ที่อธิบายถึงการกระจายตัวโดยน้ำหนักของความยาวสายโซ่พอลิเมอร์และการกระจายตัวโดยน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีในการทำนายถึงผลของการวิเคราะห์ TREF ของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลายไซต์ไทด์ จากผลของ TREF profile ที่ได้จากแบบจำลอง

จะสอดคล้องกับ TREF profile ที่ได้จากการทดลอง โดยเฉพาะในกรณีที่เป็นระบบพอลิเมอร์ร่วม 2 ชนิดที่มีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลและองค์ประกอบทางเคมีที่กว้างและผลิตจากจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลายไซค์ไทด์

Costeux (2002) ได้พัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็นเพื่อศึกษาถึงการกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มระหว่าง เอทิลีน และแอลฟาโอเลฟิน ที่สังเคราะห์ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไซค์ไทด์เดียวในเทอมของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี

$$w(F_1) = \frac{3}{4\sqrt{2\beta\tau} \left[1 + \left[\frac{(F_1 - \bar{F}_1)^2}{2\beta\tau} \right]^{5/2} \right]} \quad (4)$$

$$\tau = M_{\text{repeating unit}} / M_n \quad (5)$$

จากผลที่ได้จากสมการที่พัฒนาขึ้นจากสถิติและความน่าจะเป็นจะสอดคล้องกับผลที่ได้จากแบบจำลอง Monte carlo และผลที่ได้จากสมการของ Stockmayer ที่พัฒนาขึ้นบนพื้นฐานของจลนพลศาสตร์ และในงานวิจัยนี้ยังได้พัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็นเพื่อศึกษาถึงการกระจายตัวของจำนวนหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด

$$w(LES) = \frac{(1-P_a)(1-PP)}{P_a} [F(1-pm^{LES}) - F(1-pm^{LES-1})] \quad (6)$$

$$F(x) = \frac{P_a x}{(1-P_a x)^2} \left[LES \left(1 - \frac{P_a x}{1-pm^{LES}} \right) + \frac{P_a x}{1-pm} \right] \quad (7)$$

$$P_a = \frac{pp(1-cp)}{1-(cp-cpp)} \quad (8)$$

เปรียบเทียบผลของการกระจายตัวของจำนวนหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์กับผลที่ได้จากแบบจำลอง Monte carlo จะพบว่าผลที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์จะสอดคล้องกับผลที่ได้จากแบบจำลอง Monte carlo ได้เป็นอย่างดี

ในปี 2001 Beigzadeh ใช้แบบจำลอง Monte carlo ในการจำลองกระบวนการแยกสัณฐานในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Crystaf โดยอาศัยความสามารถในการตกผลึกของสายโซ่ในช่วงที่เป็นหน่วยโครงสร้างเอทิลีนที่มากที่สุดในแต่ละสายโซ่โมเลกุลและนำผลจากแบบจำลองที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Crystaf ของตัวอย่างที่แตกต่างกัน 5 ตัวอย่างของพอลิเมอร์ร่วมเอทิลีน/1-ออกทีนที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไซค์ไนด์เดียวจากผลการวิจัยพบว่าผลที่ได้จากแบบจำลองสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างดี

Anantawaraskul (2006; 2007) ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกเพื่ออธิบายการวิเคราะห์แยกสัณฐานของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค Crystaf โดยประยุกต์ใช้สมการของ Avrami เพื่อทำนาย Crystaf profile ของพอลิเมอร์(พอลิเอทิลีน)และพอลิเมอร์ร่วม(เอทิลีน/1-เฮกซีนพอลิเมอร์) และทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ (น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ย) และสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ (อัตราการลดอุณหภูมิ) ที่มีผลต่อ Crystaf profile โดยใช้ตัวอย่างพอลิเอทิลีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และพอลิเมอร์ร่วมเอทิลีน/1-เฮกซีนที่มีปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยที่ต่างกัน

จากผลของโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่พบว่า Crystaf profile จะเกิดการเลื่อนไปที่อุณหภูมิในการตกผลึกที่สูงขึ้นเมื่อโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ของพอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยที่สูงขึ้นและปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยลดลง และจากผลของสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์จะพบว่าเมื่ออัตราการลดอุณหภูมิช้าลงจะส่งผลให้ Crystaf profile จะเกิดการเลื่อนไปที่อุณหภูมิในการตกผลึกที่สูงขึ้น จากผลการทดลองที่ได้จะใช้ในการประมาณค่าตัวแปรของ Avrami เพื่อไปใช้ในแบบจำลองและเมื่อใช้แบบจำลองที่ได้ในการทำนาย Crystaf profile จะพบว่าผลที่ได้จากแบบจำลองสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดลอง

จาก Crystaf profile ที่ได้จากการวิเคราะห์สามารถอธิบายถึงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของพอลิเมอร์ (CCD) ได้โดยใช้ Calibration Curve ในปี 2009 Anantawaraskul ได้ประยุกต์ใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกเพื่อศึกษาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ที่มีผลต่อ Crystaf profile และ Calibration Curve จากผลการศึกษาพบว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อ Calibration Curve คืออัตราการลดอุณหภูมิ การลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วทำให้ Calibration Curve เบี่ยงเบนไปในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ จากผลของน้ำหนักโมเลกุลจะมีผลเป็นอย่างมากกับตัวอย่างที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อยกว่า 10,000 และชนิดของมอนอเมอร์ร่วมมีผลน้อยมากต่อ Calibration

Curve และในงานวิจัยนี้ยังได้ใช้ Calibration Curve ที่ได้ในการเปลี่ยน Crystaf profile ที่ได้จากการทดลองไปเป็นกราฟการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี และนำไปเปรียบเทียบกับกราฟการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากทฤษฎีของ stockmayer ซึ่งสอดคล้องกันเป็นอย่างดี

Anantawaraskul (2009) ได้พัฒนาแบบจำลอง Monte Carlo เพื่อใช้อธิบายโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในเทอมของการกระจายตัวของจำนวนหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและได้นำเอาข้อมูลการกระจายที่ได้ไปใช้ในแบบจำลอง Crystaf สำหรับพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มของเอทิลีน/1-โอเลฟินพอลิเมอร์ และได้มีการพัฒนาเพื่อใช้สำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์โดยใช้ตัวแปร block index ในการเปลี่ยน Crystaf profile ของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่ได้จากแบบจำลองไปเป็น Crystaf profile สำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์และใช้แบบจำลองที่ได้ในการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีผลต่อการกระจายตัวของจำนวนหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและ Crystaf profile พบว่าผลที่ได้จากแบบจำลอง Crystaf มีความสอดคล้องกับผลของโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo เป็นอย่างดี

Siriwongsarn (2012) ได้พัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายกลไกการการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Temperature rising elution fractionation (TREF) ของพอลิเมอร์เอทิลีน และพอลิเมอร์ร่วม เอทิลีน / 1-โอเลฟิน โดยพิจารณาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและการละลายร่วมกับ population balance ในแบบจำลองระหว่างการวิเคราะห์ และทำการทดลองวิเคราะห์ตัวอย่างพอลิเมอร์ต่างๆด้วยเทคนิค TREF เพื่อศึกษาผลของ น้ำหนักโมเลกุล สัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ย อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ อัตราการลดอุณหภูมิ และอัตราการป้อนตัวทำละลายบริสุทธิ์ที่มีผลต่อ TREF profile

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อพอลิเมอร์มีสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมที่มากขึ้น การวิเคราะห์โดยใช้ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ต่ำ อัตราการลดอุณหภูมิและอัตราการป้อนตัวทำละลายที่สูง จะส่งผลให้อุณหภูมิในการชะเบี่ยงเบนไปในทางที่มีอุณหภูมิในการชะที่ลดลงและจากผลการทดลองดังกล่าวนำไปใช้ในการประมาณค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้ในแบบจำลอง และใช้แบบจำลองที่ได้ที่ ในการทำนาย TREF profile เปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่าผลของ TREF profile ที่ได้จากแบบจำลองสอดคล้องกับผล TREF profile ที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างดี

ในปีเดียวกัน (สมภพ, 2554) ได้พัฒนาแบบจำลอง Monte Carlo เพื่อศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยพิจารณาถึงการกระจายตัวของหน่วยโครงสร้างต่อกลุ่มหน่วยโครงสร้าง การกระจายตัวของกลุ่มหน่วยโครงสร้างต่อสายโซ่พอลิเมอร์ และการกระจายตัวของหน่วยโครงสร้างต่อสายโซ่ที่สภาวะในการสังเคราะห์ต่างๆ (ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุด) และพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์โดยอาศัยระเบียบวิธีการทางสถิติและความน่าจะเป็นเพื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากผลที่ได้แบบจำลอง Monte Carlo จากผลที่ได้พบว่าผลที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์มีความสอดคล้องกับผลที่ได้จาก แบบจำลอง Monte Carlo เป็นอย่างดี

จากงานวิจัยที่กล่าวมาจะเห็นได้ว่าได้มีการพัฒนาเทคนิคเพื่อใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ซึ่งจะมีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ผลิตขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของพอลิเมอร์ร่วมที่นอกจากน้ำหนักโมเลกุลแล้วยังมีผลของปริมาณมอนอเมอร์ร่วมที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ และในอีกด้านหนึ่งได้มีการพัฒนาแบบจำลองต่างเพื่ออธิบายถึงผลของเทคนิควิเคราะห์รวมไปถึงลักษณะการกระจายตัวของโครงสร้างจุลภาคของพอลิเมอร์ร่วม

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำเอาแบบจำลอง Monte Carlo มาใช้ในการศึกษาถึงโครงสร้างโมเลกุลและในแบบจำลอง TREF มาทำนายถึงผลของ TREF profile ภายใต้อุณหภูมิที่ใช้ในการวิเคราะห์ต่างๆ รวมไปถึงการพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็นเพื่ออธิบายถึงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี และเปรียบเทียบผลของการกระจายตัวของโครงสร้างกับผลที่ได้จากการจำลองผลเทคนิควิเคราะห์ในกรณีของโครงสร้างโมเลกุลพอลิเมอร์ที่มีความซับซ้อนมากขึ้นอย่างกรณีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. ฮาร์ดแวร์

เครื่องคอมพิวเตอร์ Intel Core 2 Quad, CPU 2.50 GHz, DDR-II 4.0 GB

เครื่องคอมพิวเตอร์ Intel Pentium 4, CPU 3.20 GHz, DDR-I 2 GB

เครื่องคอมพิวเตอร์ Intel Pentium 4, CPU 2.80 GHz, DDR-I 1.5 GB

2. ซอฟต์แวร์

MATLAB

Microsoft Excel

วิธีการ

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์โดยแบบออกเป็นสองส่วน ในส่วนแรกจะเป็นการศึกษาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีในกรณีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์โดยการพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์

1. การพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการจัดเรียงตัวของโมเลกุล

ในการพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายการกระจายตัวของลักษณะการจัดเรียงตัวของโมเลกุลในรูปของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี โดยจะอาศัยหลักการพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็นเข้ามาช่วยซึ่งมีความคล้ายคลึงกันทฤษฎีของ stockmayer ที่ใช้อธิบายการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและทฤษฎีของ Flory ที่ใช้อธิบายการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุล ในกรณีของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาผลของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์โดยสมมุติตัวแปรสถานะที่มีผลต่อโครงสร้างโมเลกุลขึ้นมา 4 ตัวแปรหลักๆคือ ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (P_{cat}) (ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยารวมมีค่าเท่ากับ 1 ($P_{cat1}+P_{cat2}=1$)) และตัวแปรของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาต่างดังนี้ ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (P_p) ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (P_s) และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุด (P_t) (ในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดความน่าจะเป็นของการเกิดปฏิกิริยารวมจะมีค่าเท่ากับ 1 ($P_p+P_s+P_t=1$))

ในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายในการเกิดพอลิเมอร์ร่วม 2 ชนิดจะสามารถเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายได้ 2 แบบคือ เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลัก (P_{pm}) และเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วม (P_{pc})

1.1 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดหน่วยโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

เริ่มต้นจากการพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาการเกิดสายโซ่พอลิเมอร์โดยเริ่มเกิดปฏิกิริยาจากจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

1.1.1 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิด 1 หน่วยโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

เมื่อพิจารณาการเกิดหน่วยโครงสร้าง 1 หน่วยโครงสร้างระบบจะทำการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (ในขั้นต้นพิจารณากรณีที่เริ่มเกิดหน่วยโครงสร้างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ก่อน) และจะเกิดปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ตัวแรกทันที หลังจากนั้นก็จะเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดโดยอาจจะเกิดกับมอนอเมอร์หลักตามสมการที่ 9 หรือมอนอเมอร์ร่วมตามสมการที่ 10

$$P_{(1,1,0)} = P_{cat1}P_{p11}P_{t1} \quad (9)$$

$$P_{(1,1,1)} = P_{cat1}P_{p21}P_{t1} \quad (10)$$

ที่ $P_{(r,b,n)}$ คือความน่าจะเป็นที่จะเกิดสายโซ่พอลิเมอร์ที่มีจำนวนหน่วยโครงสร้าง r หน่วย มีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง b กลุ่ม และมีจำนวนมอนอเมอร์รวมอยู่ n หน่วย

P_{cat1} คือค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{p11} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{p21} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{t1} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

1.1.2 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิด 2 หน่วยโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

เมื่อพิจารณาการเกิดหน่วยโครงสร้าง 2 หน่วยโครงสร้าง จาก 1 หน่วยโครงสร้างทั้ง 2 แบบที่กล่าวไปสามเกิดปฏิกิริยาต่อได้ 4 ลักษณะดังนี้ คือเกิดการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักจะได้สมการที่ 11 และ 12

$$P_{(2,1,0)} = P_{cat1} P_{p11} P_{p11} P_{t1} \quad (11)$$

$$P_{(2,1,1)} = P_{cat1} P_{p21} P_{p11} P_{t1} \quad (12)$$

การเกิดการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมจะได้สมการที่ 13 และ 14

$$P_{(2,1,1)} = P_{cat1} P_{p11} P_{p21} P_{t1} \quad (13)$$

$$P_{(2,1,2)} = P_{cat1} P_{p21} P_{p21} P_{t1} \quad (14)$$

กรณีสมการข้างต้นดังสมการที่ 11 ถึง 14 จะมีจำนวน 1 กลุ่มหน่วยโครงสร้างเท่านั้น ในกรณีที่มีจำนวน 2 กลุ่มหน่วยโครงสร้าง แสดงว่าเกิดการสลับสายโซ่ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ก่อนแล้วจึงเกิดการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลัก ตามสมการที่ 15 และ 16

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1} P_{p11} P_{s1} P_{cat2} P_{p12} P_{t2} \quad (15)$$

$$P_{(2,2,1)} = P_{cat1} P_{p21} P_{s1} P_{cat2} P_{p12} P_{t2} \quad (16)$$

หรือเกิดการสลับสายโซ่ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ก่อนแล้วจึงเกิดการแพร่ขยายของมอนอเมอร์
ร่วมตามสมการที่ 17 และ 18

$$P_{(2,2,1)} = P_{cat1} P_{p11} P_{s1} P_{cat2} P_{p22} P_{t2} \quad (17)$$

$$P_{(2,2,2)} = P_{cat1} P_{p21} P_{s1} P_{cat2} P_{p22} P_{t2} \quad (18)$$

ที่ P_{cat1} คือค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{s1} ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{t2} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

แต่จากที่กล่าวมานั้นพิจารณาเฉพาะในกรณีที่เกิดการสลับสายโซ่ไปยังตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน
และเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายต่อเท่านั้น แต่ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันร่วม
แบบสลับสายโซ่ที่มีสารเหนี่ยวนำที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่นั้นนอกจากจะเกิดการสลับ
สายโซ่ไปเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายต่อบนตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆในระบบแล้ว ยังอาจเกิดการสลับ
สายโซ่ไปมายังตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดิม สลับกลับไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันโดยไม่
เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย และสลับไปมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันโดยไม่เกิดปฏิกิริยาการแพร่
ขยายต่อบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่สลับไปได้อีกด้วย

1.2 พิจารณาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาโดย
ไม่เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย

ในการพิจารณาการเกิดการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาจะพิจารณาหลังจาก
มอนอเมอร์ตัวแรกที่เข้าทำปฏิกิริยาแล้วจึงจะสามารถเกิดการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้น
ได้โดยเมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของหน่วยโครงสร้างถัดมาจะต้องพิจารณาความ
น่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่ไม่มีเกิดปฏิกิริยาการ
แพร่ขยายด้วย

ในที่นี้จะยกตัวอย่างในกรณีที่เกิด 2 หน่วยโครงสร้างที่มีเกิดการสลับสายโซ่ 1 ครั้งทำให้เกิด 2 กลุ่มหน่วยโครงสร้างและไม่มีมอนอเมอร์ร่วม ($P_{(2,2,0)}$) ในสมการที่ 15 มาพิจารณา

1.2.1 พิจารณาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดการสลับสายโซ่ไปมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดิม

เมื่อพิจารณาในกรณีที่เกิดการสลับสายโซ่ไปมาบนตัวเร่งชนิดเดิมโดยพิจารณาที่ไม่มีการสลับสายโซ่เลย ในกรณีที่สลับไปมาบนตัวเร่งชนิดเดิม 1 ครั้ง และ 2 ครั้ง ตามสมการที่ 19 20 และ 21 ตามลำดับ

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12} \left(P_{s1}P_{cat1} \right)^0 P_{t2} \quad (19)$$

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12} \left(P_{s1}P_{cat1} \right)^1 P_{t2} \quad (20)$$

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12} \left(P_{s1}P_{cat1} \right)^2 P_{t2} \quad (21)$$

เพราะฉะนั้นเมื่อผลรวมผลของค่าความน่าจะเป็นดังกล่าว

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(1 + P_{s1}P_{cat1} + P_{s1}P_{cat1}^2 + \dots \right) \quad (22)$$

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \sum_{i=1}^{\infty} \left(P_{s1}P_{cat1} \right)^i \quad (23)$$

จากทฤษฎีอนุกรม

$$\sum_{i=0}^{\infty} (x)^i = \frac{1}{1-x}, \quad 0 < x < 1 \quad (24)$$

จะได้ว่า

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{1-P_{s1}P_{cat1}} \quad (25)$$

1.2.2 พิจารณาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดการสลับสายโซ่ไปมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิด

พิจารณาในกรณีที่เกิดการสลับสายโซ่ไปมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายบนตัวเร่งที่สลับไป ซึ่งจะต้องเกิดการสลับไปยังตัวเร่งต่างชนิดก่อน 1 ครั้งแล้วจึงสลับสายโซ่ไปมาบนตัวเร่งต่างชนิด หลังจากนั้นจึงสลับกลับมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดิมโดยไม่เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย จากสมการที่ 25 จะมีการคูณกลุ่มของตัวแปรดังต่อไปนี้

หากเกิดการสลับไปยังตัวเร่งต่างชนิดก่อน 1 ครั้งแล้วสลับกลับมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดิมโดยไม่มีการสลับไปมาบนตัวเร่งต่างชนิดกันจะเป็นไปตามสมการ

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{1-P_{s1}P_{cat1}} (P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1})(P_{s2}P_{cat2})^0 \quad (26)$$

เมื่อพิจารณากรณีที่มีการสลับไปมาบนตัวเร่งต่างชนิดกัน 1 ครั้งและ 2 ครั้งจะเป็นไปตามสมการที่ 27 และ 28 ตามลำดับ

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{1-P_{s1}P_{cat1}} (P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1})(P_{s2}P_{cat2})^1 \quad (27)$$

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{1-P_{s1}P_{cat1}} (P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1})(P_{s2}P_{cat2})^2 \quad (28)$$

เพราะฉะนั้นผลรวมของความน่าจะเป็นดังกล่าวคือ

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{1-P_{s1}P_{cat1}} (P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1}) (1 + P_{s2}P_{cat2} + P_{s2}^2P_{cat2}^2 + \dots) \quad (29)$$

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{1-P_{s1}P_{cat1}} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right) \sum_{i=1}^{\infty} \left(P_{s2}P_{cat2} \right)^i \quad (30)$$

จากทฤษฎีอนุกรมที่กล่าวมาจะได้

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right) \left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} \quad (31)$$

1.2.3 พิจารณาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดการสลับสายโซ่ไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน

พิจารณาการเกิดการสลับไปมาระหว่างตัวเร่งต่างชนิดกัน เริ่มจากกรณีที่ไม่เกิดการสลับสายโซ่ไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันเลยจะมีแต่การสลับไปมาบนตัวเร่งชนิดเดิมเท่านั้นซึ่งเป็นไปได้ตามสมการที่ 32

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^0}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right)} \quad (32)$$

ในกรณีที่เกิดการสลับสายโซ่ไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันจะต้องพิจารณาการเกิดการสลับไปมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดด้วย เพราะฉะนั้นในการเกิดการสลับไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา 1 ครั้งและ 2 ครั้งจึงเป็นไปได้ตามสมการที่ 33 และ 34 ตามลำดับ

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^1}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right) \left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} \quad (33)$$

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^2}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right) \left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} \quad (34)$$

เพราะฉะนั้นผลรวมของความน่าจะเป็นของเหตุการณ์ทั้งหมดที่จะทำให้เกิด 2 หน่วยโครงสร้างที่มี
เกิดการสลับสายโซ่ 1 ครั้งทำให้เกิด 2 กลุ่มหน่วยโครงสร้างและไม่มีมอนอเมอร์ร่วม ($P_{(2,2,0)}$) คือ

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^0}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right)} + \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^1}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right) \left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} + \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^2}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right) \left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} + \dots \quad (35)$$

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right)} \left(1 + \frac{\left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^1}{\left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} + \frac{\left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^2}{\left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} + \dots \right) \quad (36)$$

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right)} \left(1 + \frac{P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1}}{1-P_{s2}P_{cat2}} \left(1 + \frac{\left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^1}{\left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} + \frac{\left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^2}{\left(1-P_{s2}P_{cat2} \right)} + \dots \right) \right) \quad (37)$$

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right)} \left(1 + \frac{P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1}}{1-P_{s2}P_{cat2}} \sum_{i=0}^{\infty} \left(P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)^i \right) \quad (38)$$

$$P_{(2,2,0)} = \frac{P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}}{\left(1-P_{s1}P_{cat1} \right)} \left(1 + \frac{P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1}}{\left(1-P_{s2}P_{cat2} \right) \left(1-P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1} \right)} \right) \quad (39)$$

1.2.4 กำหนดตัวแปรที่รวมผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย

จากสมการที่ 39 กำหนดให้ X_{11} คือความน่าจะเป็นรวมของการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ไปมาระหว่างตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดิม สลับกลับไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน และสลับไปมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน มีค่าเท่ากับ

$$X_{11} = \frac{1}{1-P_{s1}P_{cat1}} \left[1 + \frac{P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1}}{(1-P_{s2}P_{cat2})(1-P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1})} \right] \quad (40)$$

ในกรณีที่พิจารณานั้นมีการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ไปเกิดปฏิกิริยาแพร่ขยายบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วย เพราะฉะนั้นจึงต้องพิจารณากรณีที่เกิดการปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ไปมาบนตัวเร่งชนิดที่ 2 โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย โดยพิจารณาเช่นเดียวกันกับในกรณีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 จะได้ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ไปมาระหว่างตัวเร่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเดิม สลับกลับไปมาระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน และสลับไปมาบนตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน โดยไม่เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 เป็นไปสมการที่ 41

$$X_{22} = \frac{1}{1-P_{s2}P_{cat2}} \left[1 + \frac{P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1}}{(1-P_{s1}P_{cat1})(1-P_{s1}P_{cat2}P_{s2}P_{cat1})} \right] \quad (41)$$

แทนค่าสมการที่ 40 และคูณสมการที่ 41 ลงในสมการที่ 39 จะได้

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{t2}X_{11}X_{22} \quad (42)$$

เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุดจะต้องพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกันกับกรณีเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายด้วย จากกรณีตัวอย่างที่ยกมากลุ่มหน่วยโครงสร้างล่าสุดจะเกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 โดยในการเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 2 นั้นสามารถเกิดได้ 2 เหตุการณ์ คือ การเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ตามสมการที่ 43 และการเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 โดยจะต้องเกิดการสลับสายโซ่ไปยังตัวเร่งชนิดที่ 1 ก่อนซึ่งเป็นไปตามสมการที่ 44 เพราะฉะนั้นค่า

ความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดของโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยา 2 คือผลรวมของทั้ง 2 เหตุการณ์ตามสมการที่ 45

$$P_{ts22}=P_{t2}X_{22} \quad (43)$$

$$P_{ts21}=P_{t1}P_{s2}P_{cat1}X_{11}X_{22} \quad (44)$$

$$P_{ts2}=P_{ts22}+P_{ts21} \quad (45)$$

เมื่อพิจารณาความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งในขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดจากสมการที่ 42 จะแทนค่า P_{t2} ด้วย P_{ts2}

$$P_{(2,2,0)}=P_{cat1}P_{p11}P_{s1}P_{cat2}P_{p12}P_{ts2}X_{11}X_{22} \quad (46)$$

จากสมการที่ 46 คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลที่มี 2 หน่วยโครงสร้างโดยประกอบด้วย 2 กลุ่มหน่วยโครงสร้างและไม่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในสายโซ่ จากสมการเพื่อความสะดวกในการพิจารณาในกรณีอื่นๆจึงกำหนดให้

$$P_{pm12}=P_{p12}P_{s1}P_{cat2}X_{11}X_{22} \quad (47)$$

โดยที่ P_{pm12} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 เพราะฉะนั้นค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลที่มี 2 หน่วยโครงสร้างโดยประกอบด้วย 2 กลุ่มหน่วยโครงสร้างและไม่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในสายโซ่จึงเขียนใหม่โดยแทนตัวแปร P_{pm12} ลงในสมการที่ 46

$$P_{(2,2,0)}=P_{cat1}P_{p11}P_{pm12}P_{tm2} \quad (48)$$

สำหรับในกรณีอื่นๆจะพิจารณาดังวิธีการเดียวกันกับตัวอย่างที่กล่าวไป และเพื่อความสะดวกในการพิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลในกรณีอื่นๆในงานวิจัยนี้จึงกำหนดกลุ่มตัวแปรสำหรับเหตุการณ์ต่างๆขึ้นตามตารางที่ 1 โดยมีการพิจารณาที่คล้ายคลึงกับตัวอย่างที่กล่าวไป

ตารางที่ 1 ค่าของตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ในการพิจารณาการจัดเรียงตัวของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟิน
บล็อกโคพอลิเมอร์

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ตัวแปรของเหตุการณ์ที่เกิด	ค่าความน่าจะเป็น
1	P_{pm11}	$P_{p11}X_{11}$
	P_{pc11}	$P_{p21}X_{11}$
	P_{pm12}	$P_{p12}P_{s1}P_{cat2}X_{11}X_{22}$
	P_{pc12}	$P_{p22}P_{s1}P_{cat2}X_{11}X_{22}$
	P_{ts11}	$P_{t1}X_{11}$
	P_{ts12}	$P_{t2}P_{s1}P_{cat2}X_{11}X_{22}$
	P_{ts1}	$P_{ts11} + P_{ts12}$
2	P_{pm22}	$P_{p12}X_{22}$
	P_{pc22}	$P_{p22}X_{22}$
	P_{pm21}	$P_{p11}P_{s2}P_{cat1}X_{11}X_{22}$
	P_{pc21}	$P_{p21}P_{s2}P_{cat1}X_{11}X_{22}$
	P_{ts22}	$P_{t2}X_{22}$
	P_{ts21}	$P_{t1}P_{s2}P_{cat1}X_{11}X_{22}$
	P_{ts2}	$P_{ts22} + P_{ts21}$

เมื่อ P_{pm11} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้าง
ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{pc11} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบน โครงสร้างที่
ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{pm12} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้าง
ที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

P_{pc12} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบน โครงสร้างที่
ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

P_{ts11} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดของหน่วย โครงสร้างที่ผลิตด้วยตัวเร่ง
ปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{ts12} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างที่ผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

P_{ts1} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างที่ผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{pm22} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

P_{pc22} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

P_{pm21} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์หลักบนโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{pc21} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของมอนอเมอร์ร่วมบนโครงสร้างที่ผลิตจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{ts22} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างที่ผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

P_{ts21} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างที่ผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

P_{ts2} คือค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดของหน่วยโครงสร้างที่ผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

1.3 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

จากตัวแปรที่แสดงในตารางที่ 1 จะใช้ในการพิจารณาการจัดเรียงตัวของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์โดยพิจารณาจากรูปแบบการจัดเรียงตัวที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและจำนวนมอนอเมอร์ร่วมต่างๆ

กำหนดให้

- แทนการเกิดโครงสร้าง 1 หน่วยของมอนอเมอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
- แทนการเกิดโครงสร้าง 1 หน่วยของมอนอเมอร์ร่วมบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1
- ◇ แทนการเกิดโครงสร้าง 1 หน่วยของมอนอเมอร์บนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2
- ◆ แทนการเกิดโครงสร้าง 1 หน่วยของมอนอเมอร์ร่วมบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

เริ่มพิจารณาจากโครงสร้างที่เริ่มเกิดปฏิกิริยาคู่ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

1.3.1 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในกรณีที่ไม่มียอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโครงสร้าง

พิจารณาโครงสร้างที่ไม่มียอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ ในกรณีที่มี 1 หน่วยโครงสร้าง จะมีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างได้สูงสุดเพียง 1 กลุ่มหน่วยโครงสร้าง และมีค่าความน่าจะเป็นในการเกิดคือ

$$P_{(1,1,0)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p11} \quad (49)$$

ในกรณีที่มี 2 หน่วยโครงสร้าง จะมีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างได้สูงสุดเพียง 2 กลุ่มหน่วยโครงสร้างและมีค่าความน่าจะเป็นในการเกิดคือ

$$P_{(2,1,0)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm11} \quad (50)$$

$$P_{(2,2,0)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12} \quad (51)$$

ในกรณีที่มี 3 หน่วยโครงสร้าง จะมีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างได้สูงสุดเพียง 3 กลุ่มหน่วยโครงสร้างมีค่าความน่าจะเป็นในการเกิดคือ

$$P_{(3,1,0)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm11}^2 \quad (52)$$

$$P_{(3,2,0)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pm12} + P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pm22} \quad (53)$$

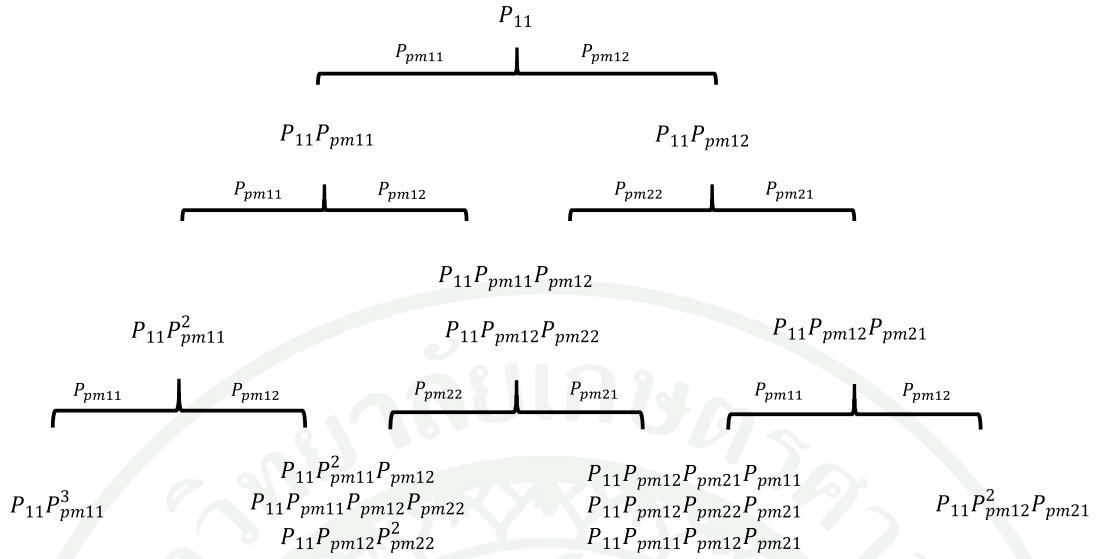
$$P_{(3,3,0)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pm21} \quad (54)$$

สรุปค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุล 1 – 4 หน่วยแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 รูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบด็อกโคพอลิเมอร์และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดของแต่ละโครงสร้างในกรณีที่ไม่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโมเลกุล

จำนวนหน่วยโครงสร้าง	จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง	รูปแบบของโครงสร้างโมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
1	1	○	$P_{(1,1,0)} = P_{cat1} P_{ts1} P_{p11}$
2	1	○○	$P_{(2,1,0)} = P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm11}$
	2	○◇	$P_{(2,2,0)} = P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12}$
3	1	○○○	$P_{(3,1,0)} = P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm11}^2$
	2	○○◇ ○◇◇	$P_{(3,2,0)} = P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm11} P_{pm12}$ $+ P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12} P_{pm22}$
	3	○◇○	$P_{(3,3,0)} = P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12} P_{pm21}$
4	1	○○○○	$P_{(4,1,0)} = P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm11}^3$
	2	○○○◇ ○○◇◇ ○◇◇◇	$P_{(4,2,0)} = P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm11}^2 P_{pm12}$ $+ P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm11} P_{pm12} P_{pm22}$ $+ P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm22}^2 P_{pm12}$
	3	○○◇○ ○◇○○ ○◇◇○	$P_{(4,3,0)} = P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm11} P_{pm12} P_{pm21}$ $+ P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm12} P_{pm21} P_{pm11}$ $+ P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm12} P_{pm22} P_{pm21}$
	4	○◇○○◇	$P_{(4,4,0)} = P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12}^2 P_{pm21}$

จากตารางเมื่อพิจารณาหาความสัมพันธ์เพื่ออธิบายในกรณีที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและกลุ่มหน่วยโครงสร้างใดๆ เมื่อดึงตัวร่วม P_{cat1} ออก และดึงตัวร่วม P_{ts1} ออกในกรณีที่มีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคี่หรือดึงตัวร่วม P_{ts2} ออกในกรณีที่มีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคู่ จะพบความสัมพันธ์จะพบความสัมพันธ์ในลักษณะที่มีการคูณเพิ่มด้วยตัวแปรของเหตุการณ์ต่างหลักๆ 4 ตัวแปรคือ P_{pm11} P_{pm12} P_{pm21} และ P_{pm22} ดังแสดงในภาพที่ 10



ภาพที่ 9 แสดงความสัมพันธ์ของความน่าจะเป็นในการเกิดหน่วยโครงสร้าง 1-4 หน่วยโครงสร้างที่ไม่มีมีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะสามารถเขียนออกมาเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์เพื่อใช้ในการหาค่าความน่าจะเป็นที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและกลุ่มหน่วยโครงสร้างใดๆที่ไม่ได้มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในสายโซ่โมเลกุล โดยแบ่งออกเป็นกรณีที่มีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคู่ตามสมการ

$$P_{(r,b,0)} = P_{cat1} P_{ts2} \left(P_{pm12} P_{(r-1,b-1,0)} + P_{pm22} P_{(r-1,b,0)} \right) \quad (55)$$

และกรณีที่มีจำนวนหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคี่

$$P_{(r,b,0)} = P_{cat1} P_{ts1} \left(P_{pm21} P_{(r-1,b-1,0)} + P_{pm11} P_{(r-1,b,0)} \right) \quad (56)$$

โดยมีข้อกำหนดที่ว่าจำนวนหน่วยโครงสร้างและจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 1 ($r, b \geq 1$) และจำนวนหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง ($r \geq b$)

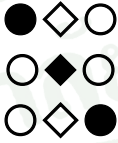
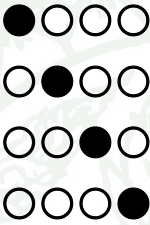
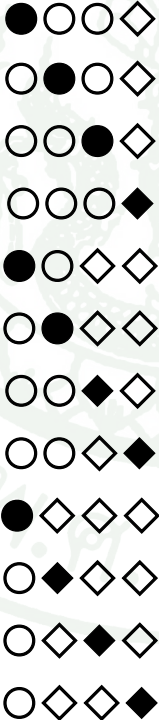
1.3.2 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ 1 หน่วยในโครงสร้าง

เมื่อพิจารณาในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล 1 หน่วย โครงสร้างจะพิจารณาเช่นเดียวกันและจะได้ ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุล 1 – 4 หน่วยแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 3 รูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดของแต่ละโครงสร้างในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ในโมเลกุล 1 หน่วย

จำนวน หน่วย โครงสร้าง	จำนวน กลุ่มหน่วย โครงสร้าง	รูปแบบของ โครงสร้าง โมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
1	1	●	$P_{(1,1,1)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}$
2	1	○● ●○	$P_{(2,1,1)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc11}$ $+ P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm11}$
	2	○◆ ●◆	$P_{(2,2,1)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}$
3	1	●○○ ○●○ ○○●	$P_{(3,1,1)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm11}^2$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pc11}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pc11}$
	2	●○◆ ○●◆ ○○◆ ●◆◆ ○◆◆ ○◆◆	$P_{(3,2,1)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pm12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}P_{pm12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pc12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pm22}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pm22}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pc22}$

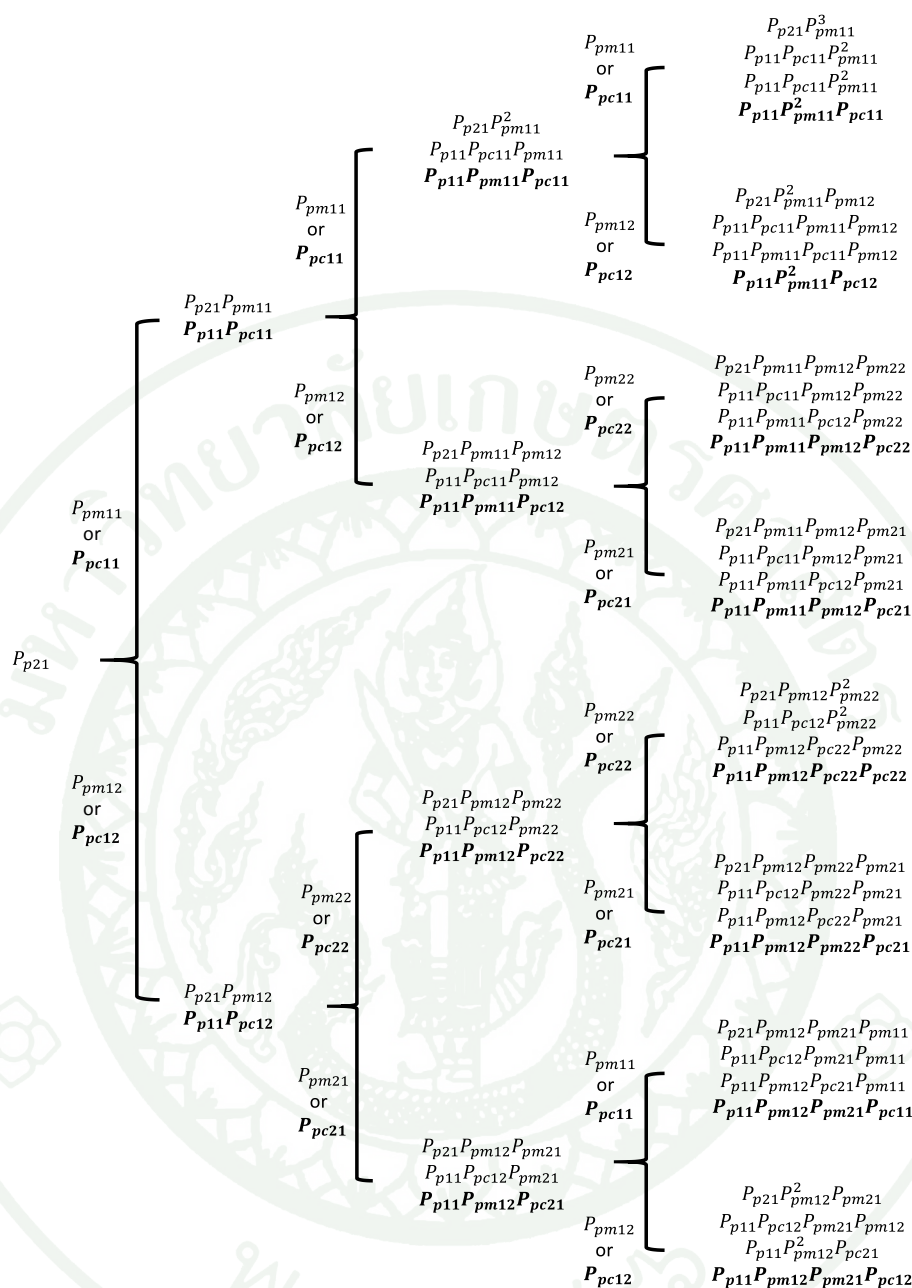
ตารางที่ 3 (ต่อ)

จำนวน หน่วย โครงสร้าง	จำนวน กลุ่มหน่วย โครงสร้าง	รูปแบบของ โครงสร้าง โมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
	3		$P_{(3,3,1)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pm21}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pm21}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pc21}$
4	1		$P_{(4,1,1)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm11}^3$ $+ P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc11}P_{pm11}^2$ $+ P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc11}P_{pm11}^2$ $+ P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc11}P_{pm11}^2$
	2		$P_{(4,2,1)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}^2P_{pm12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}P_{pm11}P_{pm12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pc11}P_{pm12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}^2P_{pc12}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pm12}P_{pm22}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}P_{pm12}P_{pm22}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pc12}P_{pm22}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pm12}P_{pc22}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pm22}^2$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pm22}^2$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pc22}P_{pm22}$ $+ P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pc22}P_{pm22}$

ตารางที่ 3 (ต่อ)

จำนวน หน่วย โครงสร้าง	จำนวน กลุ่มหน่วย โครงสร้าง	รูปแบบของ โครงสร้าง โมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
	3		$ \begin{aligned} P_{(4,3,1)} = & P_{cat1} P_{ts1} P_{p21} P_{pm12} P_{pm21} P_{pm11} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pc12} P_{pm21} P_{pm11} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm12} P_{pc21} P_{pm11} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm12} P_{pm21} P_{pc11} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p21} P_{pm12} P_{pm22} P_{pm21} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pc12} P_{pm22} P_{pm21} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm12} P_{pc22} P_{pm21} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm12} P_{pm22} P_{pc21} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p21} P_{pm11} P_{pm12} P_{pm21} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pc11} P_{pm12} P_{pm21} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm11} P_{pc12} P_{pm21} \\ & + P_{cat1} P_{ts1} P_{p11} P_{pm11} P_{pm12} P_{pc21} \end{aligned} $
	4		$ \begin{aligned} P_{(4,4,1)} = & P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12}^2 P_{pm21} \\ & + P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12} P_{pm21} P_{pm12} \\ & + P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12} P_{pm21} P_{pm12} \\ & + P_{cat1} P_{ts2} P_{p11} P_{pm12} P_{pm21} P_{pm12} \end{aligned} $

จากตารางนำค่าความน่าจะเป็นในแต่ละเหตุการณ์มาพิจารณาหาความสัมพันธ์เพื่ออธิบายในกรณีที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและกลุ่มหน่วยโครงสร้างใดๆ เมื่อคิดตัวร่วม P_{cat1} ออก และคิดตัวร่วม P_{ts1} ออกในกรณีที่มีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคี่หรือคิดตัวร่วม P_{ts2} ออกในกรณีที่มีจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคู่จะพบความสัมพันธ์ในลักษณะที่มีการคูณเพิ่มด้วยตัวแปรของเหตุการณ์ต่างหลักๆ 8 ตัวแปรคือ P_{pm11} P_{pm12} P_{pm21} และ P_{pm22} เช่นเดียวกับในกรณีที่ไม่มีมอนอเมอร์ร่วมและตัวแปร P_{pm11} P_{pm12} P_{pm21} และ P_{pm22} ในกรณีที่มีมอนอเมอร์ร่วม ดังแสดงในภาพที่ 11



ภาพที่ 10 แสดงความสัมพันธ์ของความน่าจะเป็นในการเกิดหน่วยโครงสร้าง 1-4 หน่วยโครงสร้าง ที่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ 1 หน่วยในโครงสร้างโมเลกุล

จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะพบว่า มีนำเอาสมการในกรณีที่มีจำนวนหน่วยโครงสร้างน้อยกว่า 1 หน่วยมาคูณด้วยค่าความน่าจะเป็นในการเกิดการเพิ่มหน่วยโครงสร้างที่เป็นมอนอเมอร์หลัก และจะมีการคูณด้วยค่าความน่าจะเป็นในการเกิดการเพิ่มหน่วยโครงสร้างที่เป็นมอนอเมอร์ร่วมกับสมการในกรณีที่มีจำนวนหน่วยโครงสร้างน้อยกว่า 1 หน่วยและไม่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ใน

โครงสร้างโมเลกุล(จากภาพที่ 11 จะเป็นกรณีที่เป็นตัวหนา) ซึ่งสามารถเขียนออกมาเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์เพื่อใช้ในการหาค่าความน่าจะเป็นที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและกลุ่มหน่วยโครงสร้างใดๆได้ตามสมการที่ 57 ในกรณีที่จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นจำนวนคู่

$$P_{(r,b,1)} = P_{cat1}P_{ts2} \left(P_{pm12}P_{(r-1,b-1,1)} + P_{pm22}P_{(r-1,b,1)} + P_{pc12}P_{(r-1,b-1,0)} + P_{pc22}P_{(r-1,b,0)} \right) \quad (57)$$

และเป็นไปตามสมการที่ 58 ในกรณีที่จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นจำนวนคี่

$$P_{(r,b,1)} = P_{cat1}P_{ts1} \left(P_{pm21}P_{(r-1,b-1,1)} + P_{pm11}P_{(r-1,b,1)} + P_{pc21}P_{(r-1,b-1,0)} + P_{pc11}P_{(r-1,b,0)} \right) \quad (58)$$

โดยมีข้อกำหนดที่ว่าจำนวนหน่วยโครงสร้างและจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 1 ($r, b \geq 1$) และจำนวนหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง ($r \geq b$)

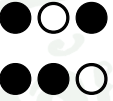
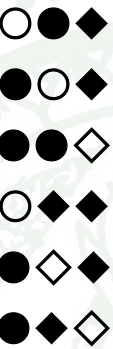
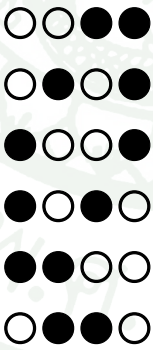
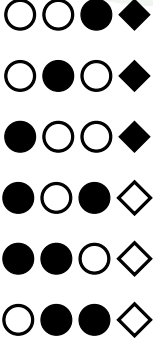
1.3.3 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ 2 หน่วยในโครงสร้าง

เมื่อพิจารณาในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล 2 หน่วย โครงสร้าง จะเริ่มพิจารณาดังแต่ 2 หน่วยโครงสร้างเป็นต้นไปโดยค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุล 2 – 4 หน่วยแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 รูปแบบการจัดเรียงของโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดของแต่ละโครงสร้างในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ในโมเลกุล 2 หน่วย

จำนวนหน่วยโครงสร้าง	จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง	รูปแบบของโครงสร้างโมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
2	1	●●	$P_{(2,1,2)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pc11}$
	2	●◆	$P_{(2,2,2)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pc12}$
3	1	○●●	$P_{(3,1,2)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc11}^2$

ตารางที่ 4 (ต่อ)

จำนวน หน่วย โครงสร้าง	จำนวน กลุ่มหน่วย โครงสร้าง	รูปแบบของ โครงสร้าง โมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
			$+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pc11}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pc11}$
	2		$P_{(3,2,2)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pc11}P_{pm12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pc22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pc22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{c12}P_{pm22}$
	3		$P_{(3,3,2)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pc21}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pc21}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pc12}P_{pm21}$
4	1		$P_{(4,1,2)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm11}P_{pc11}^2$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm11}P_{pc11}^2$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm11}P_{pc11}^2$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pc11}P_{pm11}^2$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm11}^2P_{pc11}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm11}P_{pc11}^2$
	2		$P_{(4,2,2)} = P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pc11}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}P_{pm11}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pc11}P_{pm12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pc11}P_{pm11}P_{pm12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}^2P_{pm12}$

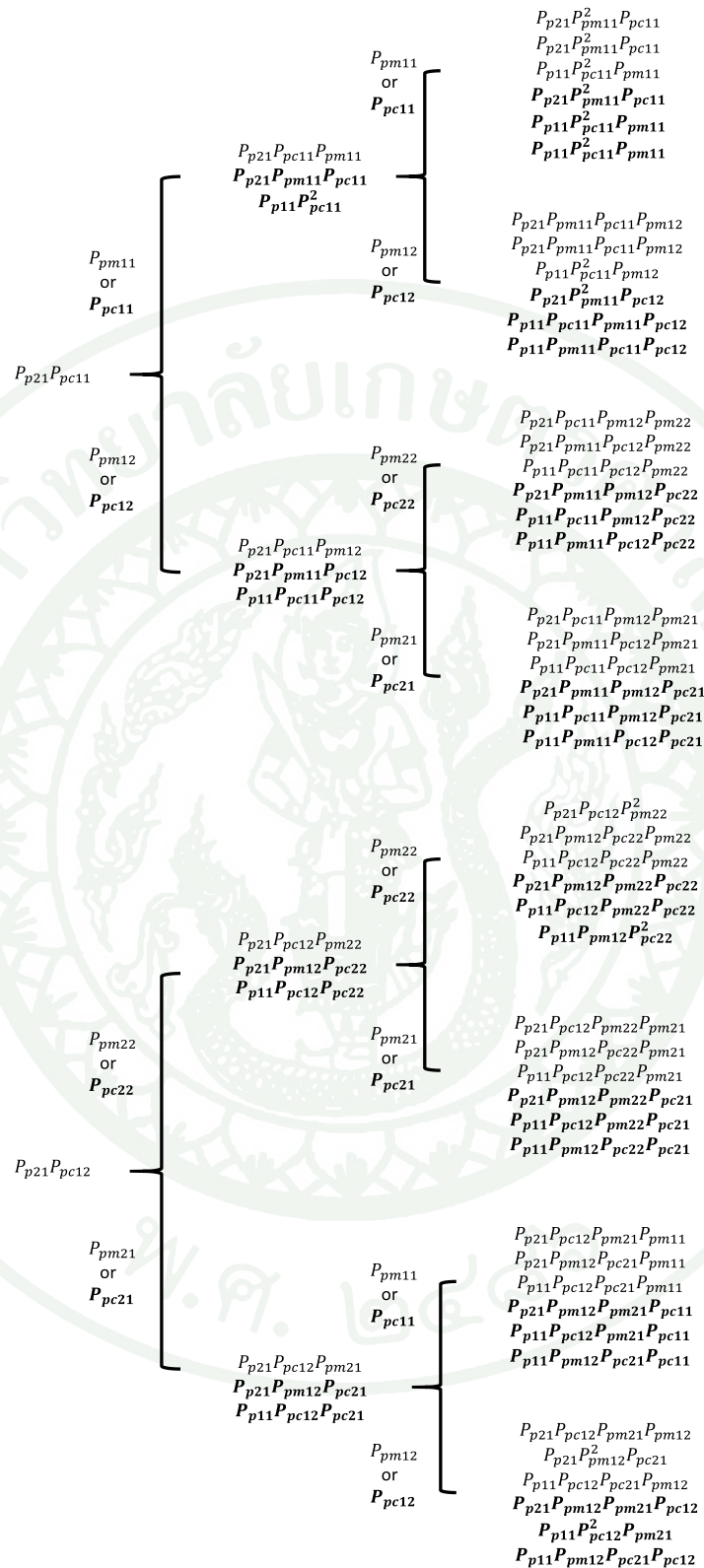
ตารางที่ 4 (ต่อ)

จำนวน หน่วย โครงสร้าง	จำนวน กลุ่มหน่วย โครงสร้าง	รูปแบบของ โครงสร้าง โมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
		  	$+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm11}P_{pc12}P_{pc22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}P_{pm12}P_{pc22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pm12}P_{pc22}$
	2	        	$+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm11}P_{pc12}P_{pm22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pc11}P_{pm12}P_{pm22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc11}P_{pc12}P_{pm22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pc22}^2$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pm22}P_{pc22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pm22}P_{pc22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pc22}P_{pm22}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pc12}P_{pm22}^2$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pc22}P_{pm22}$
	3	          	$P_{(4,3,2)} = P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm12}P_{pc21}P_{pc11}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc12}P_{pm21}P_{pc11}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm12}P_{pm21}P_{pc11}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm12}P_{pc21}P_{pm11}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pc12}P_{pm21}P_{pm11}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc12}P_{pc21}P_{pm11}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm12}P_{pc22}P_{pc21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc12}P_{pm22}P_{pc21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm12}P_{pm22}P_{pc21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm12}P_{pc22}P_{pm21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pc12}P_{pm22}P_{pm21}$

ตารางที่ 4 (ต่อ)

จำนวน หน่วย โครงสร้าง	จำนวน กลุ่มหน่วย โครงสร้าง	รูปแบบของ โครงสร้าง โมเลกุล	ค่าความน่าจะเป็น
		  	$P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc12}P_{pc22}P_{pm21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pm11}P_{pc12}P_{pc21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc11}P_{pm12}P_{pc21}$
	3	   	$+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm11}P_{pm12}P_{pc21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pm11}P_{pc12}P_{pm21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p21}P_{pc11}P_{pm12}P_{pm21}$ $+P_{cat1}P_{ts1}P_{p11}P_{pc11}P_{pc12}P_{pm21}$
	4	     	$P_{(4,4,2)}=P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pm12}P_{pc21}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pm21}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pm21}P_{pc12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pm12}P_{pc21}P_{pm12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p21}P_{pc12}P_{pm21}P_{pm12}$ $+P_{cat1}P_{ts2}P_{p11}P_{pc12}P_{pc21}P_{pm12}$

จากตาราง 4 พิจารณาเช่นเดียวกันในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ 1 หน่วยในโครงสร้างโมเลกุลเพื่อหาความสัมพันธ์ในการอธิบายถึงโครงสร้างที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและกลุ่มหน่วยโครงสร้างใดๆในกรณีที่มีมอนอเมอร์รวมอยู่ใน โมเลกุล 2 หน่วยจะแสดงดังภาพที่



ภาพที่ 11 แสดงความสัมพันธ์ของหน่วยโครงสร้าง 1-4 หน่วยโครงสร้างที่มีนอเมอร์ร่วมอยู่ 2 หน่วยในโครงสร้างโมเลกุล

จากความสัมพันธ์ที่แสดงในภาพที่ 12 จะพบว่ามี การนำเอาสมการในกรณีที่จำนวนหน่วยโครงสร้างน้อยกว่า 1 หน่วยมาคูณด้วยค่าความน่าจะเป็นในการเกิดการเพิ่มหน่วยโครงสร้างที่เป็นมอนอเมอร์หลัก และจะมีการจะนำเอาสมการในกรณีที่จำนวนหน่วยโครงสร้างน้อยกว่าและมีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ 1 หน่วยคูณด้วยค่าความน่าจะเป็นในการเกิดการเพิ่มหน่วยโครงสร้างที่เป็นมอนอเมอร์ร่วม (จากภาพที่ 12 จะเป็นกรณีที่เป็นตัวหนา) ซึ่งสามารถเขียนออกมาเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์เพื่อใช้ในการหาค่าความน่าจะเป็นที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและกลุ่มหน่วยโครงสร้างใดๆในกรณีที่จำนวนหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคู่

$$P_{(r,b,2)} = P_{cat1} P_{ts2} \left(P_{pm12} P_{(r-1,b-1,2)} + P_{pm22} P_{(r-1,b,2)} + P_{pc12} P_{(r-1,b-1,1)} + P_{pc22} P_{(r-1,b,1)} \right) \quad (59)$$

และในกรณีที่จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคี่

$$P_{(r,b,2)} = P_{cat1} P_{ts1} \left(P_{pm21} P_{(r-1,b-1,2)} + P_{pm11} P_{(r-1,b,2)} + P_{pc21} P_{(r-1,b-1,1)} + P_{pc11} P_{(r-1,b,1)} \right) \quad (60)$$

โดยมีข้อกำหนดที่ว่าจำนวนหน่วยโครงสร้างและจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 1 ($r, b \geq 1$) และจำนวนหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง ($r \geq b$)

1.4 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในกรณีทั่วไป

1.4.1 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในกรณีทั่วไปในกรณีที่เริ่มต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

พิจารณาลำดับคลึงกันในกรณีที่จำนวนหน่วยโครงสร้างและจำนวนมอนอเมอร์ร่วมที่มากขึ้น และจากค่าความน่าจะเป็นในกรณีที่ไม่มีมอนอเมอร์ร่วม มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ 1 หน่วย และ 2 หน่วยจะพบความสัมพันธ์และเขียนเป็นสมการเพื่อหาความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโครงสร้างโมเลกุลที่มีจำนวน r หน่วยโครงสร้าง b กลุ่มหน่วยโครงสร้างและ n มอนอเมอร์ร่วมใดๆในกรณีที่จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคู่ได้ตามสมการ

$$P_{(r,b,n)} = P_{cat1} P_{ts2} \left(P_{pm12} P_{(r-1,b-1,n)} + P_{pm22} P_{(r-1,b,n)} + P_{pc12} P_{(r-1,b-1,n-1)} + P_{pc22} P_{(r-1,b,n-1)} \right) \quad (61)$$

และในกรณีที่จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคี่

$$P_{(r,b,n)} = P_{cat1} P_{ts1} \left(P_{pm21} P_{(r-1,b-1,n)} + P_{pm11} P_{(r-1,b,n)} + P_{pc21} P_{(r-1,b-1,n-1)} + P_{pc11} P_{(r-1,b,n-1)} \right) \quad (62)$$

โดยมีข้อกำหนดที่ว่าจำนวนหน่วยโครงสร้างและจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับ 1 ($r, b \geq 1$) จำนวนหน่วยโครงสร้างต้องมากกว่าหรือเท่ากับจำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้าง ($r \geq b$) และจำนวนหน่วยโครงสร้างจะต้องมากกว่าหรือเท่ากับเท่ากับจำนวนมोनอเมอร์รวม จากผลรวมของสมการที่ 61 และ 62 จะใช้ในการหาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีความยาวของโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ r หน่วยโครงสร้างที่ b กลุ่มหน่วยโครงสร้างและมีจำนวนมोनอเมอร์รวม n หน่วยโครงสร้างในกรณีที่เริ่มต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1

1.4.2 พิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในกรณีทั่วไปในกรณีที่เริ่มต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

ในการทำนองเดียวกันเมื่อพิจารณาในกรณีที่เริ่มเกิดโครงสร้างโมเลกุลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ด้วยวิธีการเดียวกันกับที่พิจารณาในกรณีที่เริ่มต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 จะได้สมการที่ใช้ในการหาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดหน่วยโครงสร้าง r หน่วยโครงสร้างที่มีปริมาณมोनอเมอร์รวม n หน่วยที่เริ่มต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 ตามสมการที่ 87 ในกรณีที่จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคู่

$$P_{(r,b,n)} = P_{cat2} P_{ts1} \left(P_{pm21} P_{(r-1,b-1,n)} + P_{pm11} P_{(r-1,b,n)} + P_{pc21} P_{(r-1,b-1,n-1)} + P_{pc11} P_{(r-1,b,n-1)} \right) \quad (63)$$

และเป็นไปตามสมการที่ 88 ในกรณีที่จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างเป็นเลขคี่

$$P_{(r,b,n)} = P_{cat2} P_{ts2} \left(P_{pm12} P_{(r-1,b-1,n)} + P_{pm22} P_{(r-1,b,n)} + P_{pc12} P_{(r-1,b-1,n-1)} + P_{pc22} P_{(r-1,b,n-1)} \right) \quad (64)$$

จากผลรวมของสมการที่ 63 และ 64 จะใช้ในการหาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีความยาวของโครงสร้างโมเลกุลสายโซ่ r หน่วยโครงสร้างที่ b กลุ่มหน่วยโครงสร้างและมีจำนวนมोनอเมอร์รวม n หน่วยโครงสร้างในกรณีที่เริ่มต้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

1.4.3 พิจารณาการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีเชิงจำนวน

เมื่อรวมเหตุการณ์ที่เกิดจากสมการที่ 61 62 63 และ 64 จะได้สมการที่ใช้ในการหาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้าง r หน่วยโครงสร้างและมีจำนวนมอนอเมอร์รวม n หน่วยโครงสร้าง และมีจำนวนหน่วยโครงสร้าง b กลุ่ม

จากความสัมพันธ์ที่กล่าวมาใช้ในการทำนายถึงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีได้จากการหาผลรวมของเหตุการณ์ทั้งหมดที่จะทำให้เกิดโครงสร้าง r หน่วยโครงสร้างและมีจำนวนมอนอเมอร์รวม n หน่วยโครงสร้าง โดยการรวมเหตุการณ์ที่จะเกิดกลุ่มหน่วยโครงสร้างตั้งแต่ 1 กลุ่มหน่วยโครงสร้างจนถึง b กลุ่มหน่วยโครงสร้างเท่าที่เป็นไปได้(จำนวนกลุ่มหน่วยโครงสร้างมากที่สุดจะมีค่าเท่ากับจำนวนหน่วยโครงสร้าง)

$$P_{(r,n)} = P_{(r,1,n)} + P_{(r,2,n)} + P_{(r,3,n)} + \dots + P_{(r,b,n)} \quad (65)$$

ความน่าจะเป็นที่จะเกิดหน่วยโครงสร้างที่มีมอนอเมอร์รวมเท่ากับ CC คือการรวมเหตุการณ์ทั้งหมดที่จะทำให้เกิดโครงสร้างโมเลกุลที่มีจำนวนของมอนอเมอร์รวมต่อจำนวนหน่วยโครงสร้างเท่ากับ CC

$$P_{(cc)} = P\left(\frac{n_1}{r_1}\right) + P\left(\frac{n_2}{r_2}\right) \dots; \quad cc = \frac{n_1}{r_1} = \frac{n_2}{r_2} = \dots \quad (66)$$

จากสมการที่ 66 จะได้ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สัดส่วนของมอนอเมอร์รวมต่างๆ

1.4.4 พิจารณาการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีเชิงน้ำหนัก

ในการพิจารณาการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีเชิงน้ำหนักจะนำเอาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดโครงสร้างโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่สัดส่วนของมอนอเมอร์รวมต่างๆมาถ่วงน้ำหนักด้วยน้ำหนักโมเลกุลของแต่ละโมเลกุลตามสมการ

$$w(cc) = \frac{P_{(cc)} M_{cc}}{\sum P_{(cc)} M_{cc}} \quad (67)$$

ที่ M_{cc} น้ำหนักโมเลกุลโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณสัดส่วนมอนอเมอร์รวม cc

จากสมการคณิตศาสตร์ที่พัฒนาขึ้นจะอยู่บนสมมุติฐานที่ว่าระบบเกิดปฏิกิริยาแบบสุ่ม โดยจะใช้ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไซค์ไทด์เดียวเท่านั้น

ในส่วนที่ 2 จะใช้เทคนิคการจำลอง Monte Carlo ในการศึกษาโครงสร้างโมเลกุลในกรณีของการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและเปรียบเทียบกับผลของ TREF Profile ที่ได้จากแบบจำลอง TREF ภายใต้สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆ

2. แบบจำลอง Monte Carlo สำหรับการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

จากภาพที่ 9 แสดงระเบียบวิธีขั้นตอนสำหรับการจำลองการเกิดโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน โดยการจำลองจะอาศัยการสุ่มค่าของตัวเลข (Random number) ที่มีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ขึ้นมาหนึ่งค่าเพื่อพิจารณาเงื่อนไขต่างๆตามที่กำหนดไว้

ในการจำลองการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์จะเริ่มจากการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาภายในระบบซึ่งจะขึ้นอยู่กับสัดส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งภายในระบบหรือค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่ง (P_{cat1}) บนสมมุติฐานที่ว่า ความว่องไวโดยรวมของตัวเร่งทั้งสองชนิดมีค่าที่เท่ากัน โดยระบบสุ่มตัวเลขขึ้นมาหนึ่งค่าแล้วพิจารณาภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดไว้ว่า ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมา มีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่ง สายโซ่พอลิเมอร์ก็จะเริ่มเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่ง แต่ถ้าตัวเลขที่สุ่มขึ้นมา มีค่ามากกว่าค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่ง สายโซ่พอลิเมอร์ก็จะเริ่มเกิดปฏิกิริยาบนตัวเร่งชนิดที่สอง โดยในงานวิจัยนี้กำหนดให้ตัวเร่งชนิดที่หนึ่งผลิตพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำ (Hard block) และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่สองผลิตพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูง (Soft block)

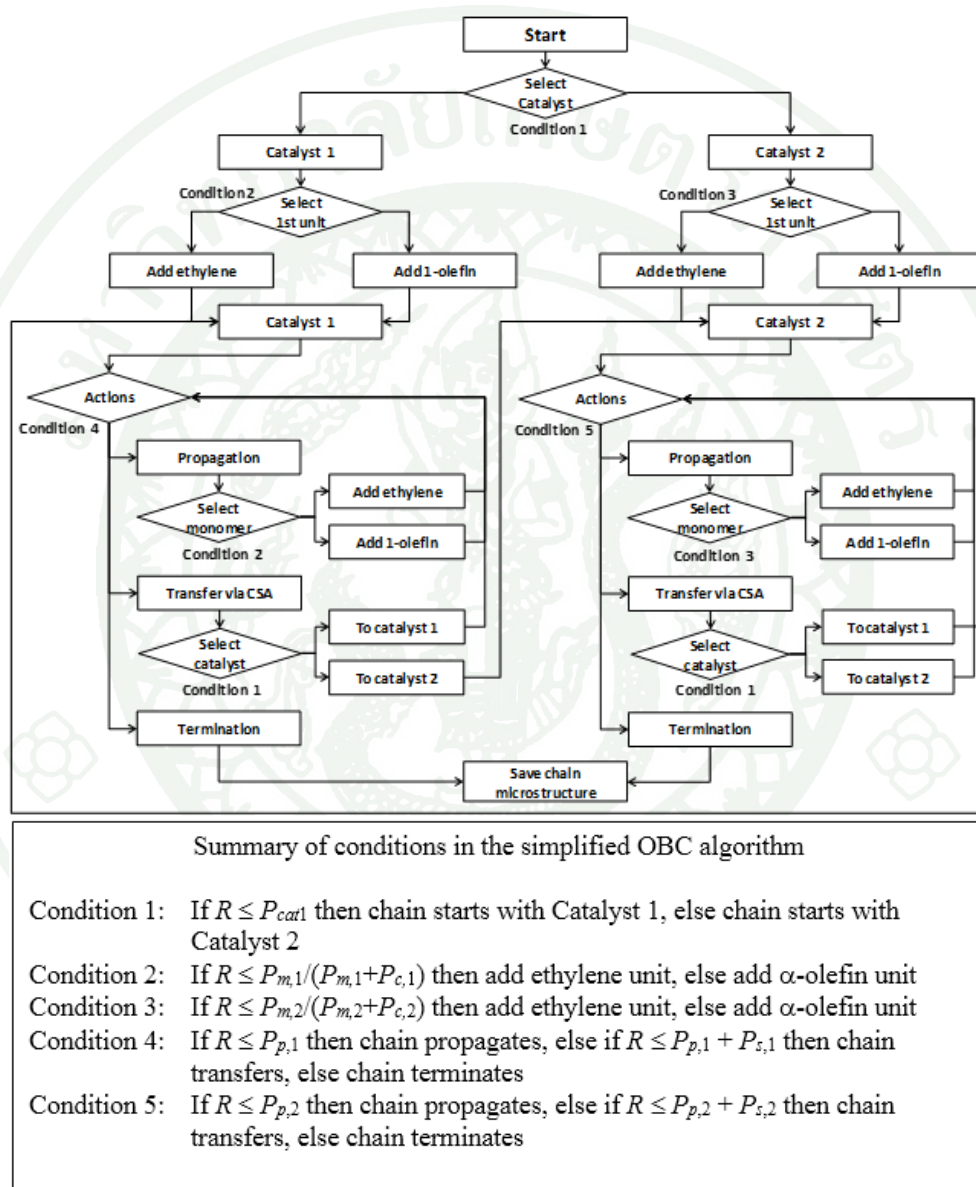
หลังจากเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วก็จะเข้าสู่ขั้นตอนการริเริ่มปฏิกิริยา (Initiation) โดยการเลือกชนิดของมอนอเมอร์ตัวแรกที่เข้าทำปฏิกิริยาซึ่งจะขึ้นอยู่กับค่าความน่าจะเป็นของการเลือกมอนอเมอร์หลัก (P_m) และค่าความน่าจะเป็นของการเลือกมอนอเมอร์ร่วม (P_c) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่สมมุติขึ้น โดยระบบจะสุ่มตัวเลขขึ้นมาหนึ่งค่าแล้วพิจารณา ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดไว้ว่า ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมาค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ $P_m / (P_m + P_c)$ จะเริ่มต้นสายโซ่ของพอลิเมอร์ด้วยมอนอเมอร์หลัก (เอทิลีน) ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมาค่าน้อยกว่า $P_m / (P_m + P_c)$ จะเริ่มต้นสายโซ่ของพอลิเมอร์ด้วยมอนอเมอร์ร่วม (1-โอเลฟิน)

ต่อมาเป็นขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา โดยในการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันสามารถเกิดได้สามปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (Propagation) ปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (Chain shuttling) และปฏิกิริยาการสิ้นสุด (Termination) โดยการเลือกเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่สมมุติขึ้น ได้แก่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (P_p) ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (P_s) และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (P_t) ในการจำลองนี้จะสุ่มตัวเลขขึ้นมาหนึ่งค่าโดยพิจารณาเปรียบเทียบกับค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาแต่ละชนิด(ค่าความน่าจะเป็นของการเกิดปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดรวมกันแล้วต้องมีค่าเท่ากับหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด)ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดไว้ว่า ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมาค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ P_p จะเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมาค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ $P_p + P_s$ จะเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา และนอกเหนือจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด

ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายจะมีการเลือกชนิดของมอนอเมอร์ที่จะเกิดปฏิกิริยา โดยสุ่มตัวเลขขึ้นมาหนึ่งค่าแล้วพิจารณาภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดไว้ว่า ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมาค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ $P_m / (P_m + P_c)$ จะเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของสายโซ่ของพอลิเมอร์ด้วยมอนอเมอร์หลัก (เอทิลีน) แต่ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมาค่าน้อยกว่า $P_m / (P_m + P_c)$ จะเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายของสายโซ่ของพอลิเมอร์ด้วยมอนอเมอร์ร่วม (1-โอเลฟิน) เช่นเดียวกับขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ตัวแรก

ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีการสุ่มตัวเลขขึ้นมาหนึ่งค่าเพื่อพิจารณาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะถ่ายโอนไปโดยพิจารณาจากสัดส่วนโดยโมลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งหรือค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่ง (P_{cat1}) (บน

สมมุติฐานที่ความว่องไวโดยรวมของตัวเร่งทั้งสองชนิดมีค่าที่เท่ากัน) ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดไว้ว่า ถ้าค่าของตัวเลขที่สุ่มขึ้นมามีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับ P_{cat1} สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการสลับไปบนตัวเร่งชนิดที่หนึ่ง แต่ถ้าตัวเลขที่สุ่มขึ้นมามีค่ามากกว่า P_{cat1} สายโซ่พอลิเมอร์ก็จะเกิดการสลับไปบนตัวเร่งชนิดที่สอง (สมภพ, 2554)



ภาพที่ 12 แผนภาพแสดงวิธีการจำลองการเกิดโครงสร้างของโพลิเอทิลีนบล็อกโคพอลิเมอร์ด้วยวิธี Monte Carlo

ที่มา: Anantawaraskul (2009)

ในการจำลองนี้จะวนซ้ำกระบวนการดังที่กล่าวไปเรื่อยๆจนกระทั่งพอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด หลังจากนั้นระบบจะมีการเก็บบันทึกข้อมูลรายละเอียดของโครงสร้างระดับจุลภาคของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยการเก็บข้อมูลด้วยการนับจำนวนและเก็บน้ำหนักโมเลกุลสายโซ่ไว้ในแต่ความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและแต่ละปริมาณสัดส่วนมอนอเมอร์รวม และในแบบจำลองนี้จะวนซ้ำกระบวนการทั้งหมดเพื่อจำลองการเกิดสายโซ่โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ขึ้นมาเก็บข้อมูลจำนวนหลายๆสายโซ่โมเลกุล แล้วนำไปคิดเป็นสัดส่วนทั้งเชิงจำนวนและเชิงน้ำหนัก โดยงานวิจัยนี้กำหนดให้วนซ้ำกระบวนการทั้งหมด 200,000 ครั้งในแต่ละสถานะที่ใช้ในการศึกษา

3. แบบจำลอง TREF สำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

แบบจำลอง TREF ใช้ในการศึกษาถึงผลกระทบของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อ TREF profile สำหรับพอลิเมอร์รวม เอทิลีน/1-โอเลฟิน โดยพิจารณาความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด (Longest ethylene sequence, *LES*) เป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อค่าความสามารถในการตกผลึกของสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งแบบจำลองแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน (1) Discretization (2) การตกผลึก (3) การละลาย (4) Population balance ในช่วงระหว่างขั้นตอนของการชะออกจากคอลัมน์

3.1 ขั้นตอน Discretization

สารละลายพอลิเมอร์ที่เข้าสู่ TREF คอลัมน์จะสมมุติให้มวลของพอลิเมอร์มีการกระจายตัวตามการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด (*LES* distribution) ในขั้นตอนนี้มวลของพอลิเมอร์ที่อยู่ภายในคอลัมน์จะถูกแบ่งออกเป็นหลายๆปริมาณควบคุมโดยสมมุติให้พอลิเมอร์มีการกระจายตัวที่เท่ากัน(การกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลองค์ประกอบทางเคมี และความเข้มข้น) ในทุกๆปริมาณควบคุม โดยทั้งน้ำหนักโมเลกุลและปริมาณมอนอเมอร์รวมมีอิทธิพลต่อความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและเป็นปัจจัยหลักที่มีผลต่อความสามารถในการตกผลึกของสายโซ่พอลิเมอร์ (Anantawaraskul *et al.*, 2003, 2007)

ในกรณีนี้การกระจายตัวของมวลตาม *LES* สำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ได้มาจากการจำลอง Monte Carlo ดังที่กล่าวไปในตอนต้น ซึ่งอธิบายถึงการกระจายตัวของกลุ่มประชากร

ตาม LES พิจารณาให้มวลรวมของแต่ละกลุ่มประชากร $M(LES)$ มีการกระจายตัวที่เหมือนกันใน N ปริมาตรควบคุม สัดส่วนของพอลิเมอร์ของกลุ่มประชากรที่ LES ในแต่ละปริมาตรควบคุม $m(LES)$ สามารถคำนวณได้จาก

$$M(LES) = \frac{M(LES)}{N} \quad (68)$$

3.2 ขั้นตอนการตกผลึก

ในขั้นตอนนี้การตกผลึกของแต่ละกลุ่มประชากรจะเกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่เป็น Non-isothermal แต่ในแบบจำลองนี้จะสมมติให้แต่ละกลุ่มประชากรเกิดการตกผลึกขึ้นภายในช่วงอุณหภูมิแคบๆ และจลนพลศาสตร์ในการตกผลึกของแต่ละกลุ่มประชากรจะสมมติให้เป็นไปตามสมการของ Avrami ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสามารถในการตกผลึก X_C ในแต่ละช่วงความยาวที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด LES เทียบกับเวลาที่ใช้ในการตกผลึก t_C ของแต่ละกลุ่มประชากร (Anantawaraskul et al, 2006, 2007)

$$X_C(t_C) = 1 - \exp(-k_C t_C^{n_C}) \quad (69)$$

ที่ n_C และ k_C คือตัวแปร Avrami ในระหว่างขั้นตอนการตกผลึก n_C โดยทั่วไปจะสมมติให้คงที่และ k_C เป็นตัวแปรที่มีความสัมพันธ์ขึ้นกับอุณหภูมิในการตกผลึก

ในระหว่างขั้นตอนการตกผลึกของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF อุณหภูมิของคอลัมน์จะลดลงด้วยอัตราการลดอุณหภูมิที่คงที่ CR ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการตกผลึก T_C และเวลาที่ใช้ในการตกผลึก t_C

$$\frac{dT_C}{dt_C} = CR \quad (70)$$

เมื่ออินทิเกรตภายใต้ขอบเขตที่พิจารณาตั้งแต่เวลาเริ่มต้นของการตกผลึก อุณหภูมิตกผลึกจะเท่ากับอุณหภูมิในการละลายที่สมดุลของสายโซ่ที่มีความยาวที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุด LES (ที่ $t_C = 0$, $T_C(0) = T_d(LES)$) จนถึงเวลาที่สายโซ่ที่มีความยาวที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุด LES (ที่ $t_C = t_C(LES)$) เกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิ T_C จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการตกผลึกและเวลาเป็นไปตามสมการ

$$t_c(LES) = \frac{T_d(LES) - T_c}{CR} \quad (71)$$

ผลของความยาวที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุดที่มีต่ออุณหภูมิในการละลาย ณ สภาวะสมดุลของสายโซ่ที่มีความยาวที่เป็นเอทิลีนที่ยาวที่สุด LES , $T_d(LES)$, สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของ Gibbs-Thomson เสนอโดย Beigzadeh *et al.* (2001) ตามสมการ

$$T_d(LES) = T_d^\circ \left[\frac{LES - \alpha_d}{LES} \right] - T_{sc} \quad (72)$$

ที่ T_d° คืออุณหภูมิในการละลายที่สมดุลของสายโซ่ที่มีความยาวอนันต์ T_{sc} คือ supercooling temperature สำหรับการวิเคราะห์ TREF และ α_d เป็นค่าคงที่ที่เป็นสัดส่วนผกผันกับเอนทัลปีของการพิวชั่น

จากสมการที่ 72 ลดจำนวนตัวแปรลงโดยกำหนดให้ $A_c = T_d^\circ - T_{sc}$ และ $B_c = T_d^\circ \cdot \alpha_d$ แทนค่าตัวแปร A_c , B_c และจัดรูปสมการจะได้สมการที่ 73

$$T_d(LES) = A_c - \frac{B_c}{LES} \quad (73)$$

โดยทั่วไปทั้ง T_d° และ T_{sc} เป็นค่าคงที่สำหรับแต่ละพอลิเมอร์และตัวทำละลายและ α_d เป็นค่าคงที่ที่เป็นสัดส่วนผกผันกับเอนทัลปีของการพิวชั่น ดังนั้นตัวแปร A_c และ B_c จึงเป็นค่าคงที่ในหน่วยองศาเซลเซียส

จากสมการ Avrami แทนค่าตัวแปรต่างๆตามที่ได้กล่าวมา จะได้สมการจลนพลศาสตร์ในการตกผลึกสำหรับพอลิเมอร์ร่วมที่ใช้ในการคำนวณหาความสามารถในการตกผลึกของแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ที่แต่ละ LES และอุณหภูมิตกผลึก

$$X_c(LES, T_c) = \begin{cases} 0, & T_c \geq T_d(LES) \\ 1 - \exp \left\{ -k_c \left[\frac{(A_c - B_c/LES) - T_c}{CR} \right]^{n_c} \right\}, & T_c < T_d(LES) \end{cases} \quad (74)$$

สัดส่วนโดยมวลที่เกิดการตกผลึกภายในคอลัมน์ของกลุ่มประชากรที่แต่ละ LES ที่อุณหภูมิในการตกผลึก T_c หรือ $M_C(LES, T_c)$ ภายในคอลัมน์ของ TREF สามารถคำนวณได้จาก

$$M_C(LES, T_c) = m(LES) \cdot X_C(LES, T_c) \quad (75)$$

ดังนั้นสัดส่วนโดยมวลของกลุ่มประชากรแต่ละ LES ในช่วงอุณหภูมิแคบๆ ระหว่าง T_c ถึง $T_c + \Delta T_c$, $M_C(LES, T_c)$ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$m_C(LES, T_c) = M_C(LES, T_c) - M_C(LES, T_c + \Delta T_c) \quad (76)$$

3.3 ขั้นตอนการละลาย

ในระหว่างขั้นตอนของการชะอุณหภูมิของ TREF คอลัมน์จะสูงขึ้นพอลิเมอร์ที่ตกผลึกอยู่ภายในคอลัมน์จะเกิดการละลายโดยสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่เกิดการละลายจะประยุกต์ใช้สมการของ Avrami เพื่ออธิบายจลนพลศาสตร์การละลายของผลึกในสารละลายภายใต้สภาวะ Isothermal (Demirkiran and Künkül, 2007; Sun *et al.*, 2009) เหมือนกับในขั้นตอนการตกผลึก ซึ่งสมมุติให้แต่ละกลุ่มประชากรของพอลิเมอร์เกิดการละลายในช่วงอุณหภูมิแคบๆ จลนพลศาสตร์การละลายของผลึกสำหรับแต่ละกลุ่มประชากรจะเป็นไปตามสมการของ Avrami ที่อธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนที่เกิดการละลาย X_d และเวลา t_d ตามสมการ

$$X_d(t_d) = 1 - \exp(-k_d t_d^{n_d}) \quad (77)$$

ที่ n_d และ k_d คือตัวแปรที่มีความคล้ายคลึงกับในกรณีสมการ Avrami สำหรับอธิบายจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก n_d โดยทั่วไปจะสมมุติให้คงที่สำหรับพอลิเมอร์แต่ละชนิด k_d เป็นตัวแปรที่เป็นฟังก์ชันขึ้นกับอุณหภูมิ

การละลายจะเกิดขึ้นภายใต้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่คงที่ HR ซึ่งสามารถเขียนได้เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการละลาย T_d และเวลา t_d ดังสมการที่ 78 สำหรับในการวิเคราะห์ TREF อุณหภูมิในการละลายคืออุณหภูมิของคอลัมน์ TREF หรืออุณหภูมิในการชะ T_c

$$\frac{dT_d}{dt_d} = \frac{dT_e}{dt_d} = HR \quad (78)$$

สำหรับกลุ่มประชากรที่มีความยาวสายโซ่ LES อุณหภูมิในการชะเริ่มต้น (ที่เวลา $t_d=0$) $T_{e,0}$ จะเท่ากับอุณหภูมิในการตกผลึกที่สมดุลของสายโซ่ที่มีความยาว $LES, T_c(LES)$ และเมื่ออินทิเกรตสมการที่ 78 ที่สถานะเริ่มต้น (ที่ $t_d = 0, T_{e,0} = T_c(LES)$) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิในการชะที่ระดับชั้นเวลา x $T_{e,x}$ กับเวลาในการชะ

$$t_d(LES) = \frac{T_{e,x} - T_c(LES)}{HR} \quad (79)$$

จากความสัมพันธ์ของสมการของ Gibbs-Thomson (Beigzadeh *et al.*, 2001) โดย $T_c(LES)$ จะเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับความยาว LES ตามสมการ

$$T_c(LES) = T_d^\circ \left[\frac{LES - \alpha_c}{LES} \right] - T_{sh} \quad (80)$$

ที่ T_{sh} คือ Superheating temperature และ α_d คือค่าคงที่ที่เป็นสัดส่วนผกผันกับเอนทัลปีของการฟิวชันจากสมการที่ 80 ลดจำนวนตัวแปรลงโดยกำหนดให้ $A_d = T_d^\circ - T_{sh}$ and $B_d = T_d^\circ \cdot \alpha_c$ จากตัวแปร A_d, B_d แทนลงในสมการ 80 และจัดรูปจะได้สมการ

$$T_c(LES) = A_d - \frac{B_d}{LES} \quad (81)$$

โดยทั่วไปแล้วตัวแปร T_d° และ T_{sc} เป็นค่าคงที่สำหรับแต่ละพอลิเมอร์และตัวทำละลายนั่นๆ α_d เป็นค่าคงที่ที่เป็นสัดส่วนผกผันกับเอนทัลปีของการฟิวชัน ดังนั้นตัวแปร A_d, B_d ควรจะเป็นค่าคงที่

จากตัวแปรต่างที่กล่าวมาเมื่อแทนค่าลงในสมการที่ 77 จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของพอลิเมอร์ที่เกิดการละลาย ที่มีความยาว LES ณ อุณหภูมิในการชะ $T_{e,x} X_d(LES, T_{e,x})$ ตามสมการ

$$X_d(LES, T_{e,x}) = \begin{cases} 0, & T_{e,x} \geq T_c(LES) \\ 1 - \exp \left\{ -k_d \left[\frac{T_{e,x} - (A_d - B_d/LES)}{HR} \right]^{n_d} \right\}, & T_{e,x} < T_c(LES) \end{cases} \quad (82)$$

ดังนั้น ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่ละลายที่ $T_{e,x}$ ในแต่ละปริมาตรควบคุม $C_d(T_{e,x})$ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$C_d(T_{e,x}) = \sum_{LES=1}^{\infty} \sum_{T_C=T_{C,0}}^{T_{C,final}} [m_C(LES, T_C) \cdot X_d(LES, T_{e,x})] \quad (83)$$

ที่ $m_C(LES, T_C)$ คือสัดส่วนโดยมวลของผลึกของกลุ่มประชากรที่ความยาว LES ที่เกิดการตกผลึกที่อุณหภูมิ T_C จากสมการที่ 76

3.4 Population balance ระหว่างขั้นตอนการชะ

ในการจำลองการไหลของสารละลายพอลิเมอร์ผ่านคอลัมน์ในแต่ละปริมาตรควบคุม นั้นจะอาศัย Population balance จากสมมุติฐานที่ว่าพอลิเมอร์มีการกระจายตัวเหมือนกันตลอดทั้งคอลัมน์ ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่ละลายที่อุณหภูมิ $T_{e,x}$ ใน i^{th} ปริมาตรควบคุม $C_d(T_{e,x})$ จะมีค่าเท่ากับความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่ละลายที่เวลาหรืออุณหภูมิ $T_{e,x}$

$$C_d(V_i, T_{e,x}) = C_d(T_{e,x}) \quad (84)$$

ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ที่ถูกชะออกมาที่ทางออกของคอลัมน์ที่ $T_{e,x}$ $C_d(T_{e,x})$ สามารถคำนวณได้จาก Population balance ของแต่ละปริมาตรควบคุมตามสมการ

$$C_d(T_{e,x}) = \begin{cases} \sum_{i=j}^N [C_d(v_i, T_{e,i-j})], & \text{When } j = N-x+1, \text{ and } 0 < x \leq N \\ \sum_{i=1}^N [C_d(v_i, T_{e,i-j})], & \text{When } j = N-x+1, \text{ and } x > N \end{cases} \quad (85)$$

อุณหภูมิในการชะที่แต่ละระดับชั้นเวลา, $T_{e,x}$ สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$T_{e,x} = T_{e,x-1} + \Delta T_e \quad (86)$$

อุณหภูมิในการชะเริ่มต้น $T_{e,0}$ จะเท่ากับอุณหภูมิสุดท้ายในขั้นตอนการตกผลึก $T_{c,final}$ และอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการชะสำหรับการวิเคราะห์ TREF, ΔT_e สามารถคำนวณได้จาก

$$\Delta T_e = \frac{V_C}{SFR} \times \frac{HR}{N} \quad (87)$$

ที่ SFR คืออัตราการไหลของตัวทำละลายระหว่างการชะ และ V_C คือปริมาตรของคอลัมน์ TREF (Siriwongsarn, 2012)

ในกรณีของแบบจำลอง TREF สำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ยังมีอีกปัจจัยที่สำคัญและที่มีผลต่อ TREF profile ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์คือเมื่อพิจารณาจากผลการทดลองการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์เปรียบเทียบกับในกรณีของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มของ เอทิลีน/1-โอเลฟิน ที่มีปริมาณมอนอเมอร์ร่วมที่เท่ากันจากผลของ TREF profile จะพบว่าโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์มีอุณหภูมิในการชะที่สูงกว่าพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม โดยความแตกต่างของอุณหภูมิดังกล่าวสามารถคำนวณได้จากตัวแปร Block index (BI) (Shan *et al.* (2007))

$$BI = \frac{\frac{1}{T_x} - \frac{1}{T_{x0}}}{\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{AB}}} \quad (88)$$

ที่ T_x อุณหภูมิในการชะของสัดส่วนของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่แคบ T_{x0} อุณหภูมิในการชะของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่มีองค์ประกอบทางเคมีเท่ากับสัดส่วนของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ T_A อุณหภูมิในการชะของพอลิเอทิลีน และ T_{AB} อุณหภูมิในการชะของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่มีสัดส่วนมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยเดียวกับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในแต่ละกลุ่มประชากรของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ค่าตัวแปร BI สามารถประมาณได้จากความสัมพันธ์เชิงเส้นของปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ย (Anantawaraskul *et al.*, 2009) ตามสมการ

$$BI = (4.783 \times cc) + 0.143 \quad (89)$$

ที่ CC คือสัดส่วนโดยโมลของ 1-โอเลฟินของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ในแต่ละกลุ่มประชากร, $CC(LES)$

ตัวแปร T_A , T_{AB} และ T_{x0} ได้จากการวิเคราะห์ TREF หรือสามารถประมาณได้จากสมการ 90 เสนอ โดย Shan และ Hazlitt (2007)

$$T_A \text{ or } T_{AB} \text{ or } T_{x0} = \frac{-237.83}{\ln(1-cc) - 0.639} \quad (90)$$

ที่ cc คือปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมสำหรับ T_A จะสมมุติให้ cc มีค่าเป็นศูนย์ สำหรับ T_{AB} cc จะมีค่าเท่ากับสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยของทั้งโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์สำหรับ T_{x0} cc จะมีค่าเท่ากับสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยของแต่ละกลุ่มประชากรของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

อุณหภูมิในการชะของแต่ละกลุ่มประชากรของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์, T_x สามารถคำนวณได้จากสมการ 88 โดยใช้สมการที่ 89 และ 90 ในการคำนวณตัวแปร BI , T_A , T_{AB} , T_{x0} เพราะฉะนั้นอุณหภูมิที่เบี่ยงเบนไปของแต่ละกลุ่มประชากรสำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์บนพื้นฐานที่ได้มาจากการทดลองสามารถคำนวณได้จาก

$$T_{shift} = T_x - T_{x0} \quad (91)$$

สำหรับแต่ละกลุ่มประชากร T_{shift} จะประยุกต์ใช้ในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการชะที่ได้จากแบบจำลองในกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มไปเป็นโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มีปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเท่ากัน สุดท้ายแล้ว TREF profile ที่ได้จากแบบจำลองในกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มจะเปลี่ยนไปเป็น TREF profile ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ จากแบบจำลอง TREF ที่ใช้จะมีข้อกำหนด โดยใช้กับกรณีของ โอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่มี เอทิลีนเป็นมอนอเมอร์หลัก และ ใช้ แอลฟาโอเลฟินเป็นมอนอเมอร์ร่วม

การศึกษาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวของโครงสร้างสำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อลักษณะการกระจายตัวของโครงสร้างของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ ซึ่งการศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าตัวแปรสภาวะที่ใช้ในสังเคราะห์ที่สมมุติขึ้นประกอบไปด้วย ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา (P_{cat}) ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (P_p) ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (P_s) และค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาลิ้นสุด (P_t) โดยศึกษาถึงแนวโน้มและการเปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและองค์ประกอบทางเคมีจากแบบจำลอง Monte Carlo และทำการศึกษาถึงผลการเปลี่ยนแปลงที่มีต่อ TREF Profile โดยใช้ข้อมูลการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดมาใช้ในแบบจำลอง TREF เพื่อทำนายถึง TREF Profile ที่สภาวะต่างๆ ในงานวิจัยนี้ได้สมมุติค่าตัวแปรของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆ ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 5 ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนที่ 1)

พารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
Pp1(1)	0.979600
Pp2(1)	0.009900
Pp1(2)	0.959815
Pp2(2)	0.029685
Ps1	0.01
Ps2	0.01
Pt1	0.0005
Pt2	0.0005

ตารางที่ 6 ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนที่ 2)

พารามิเตอร์	ค่าพารามิเตอร์
Pp1(1)	0.97911
Pp2(1)	0.00989
Pp1(2)	0.95933
Pp2(2)	0.02967
Ps1	0.01
Ps2	0.01
Pt1	0.001
Pt2	0.001

ในการพิจารณาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุลและ TREF Profile เมื่อพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาจะกำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 อยู่ในช่วง 0.1 ถึง 0.9 (ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยารวมของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีค่าเท่ากับ 1) และกำหนดให้ตัวแปรอื่นมีค่าที่คงที่ตามตารางที่ 5 และ 6

ตารางที่ 7 ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (ส่วนที่ 1)

Pp	0.9990	0.9995	0.9999
Pp1(1)	0.989010	0.989505	0.989901
Pp2(1)	0.009990	0.009995	0.009999
Pp1(2)	0.969030	0.969515	0.969903
Pp2(2)	0.029970	0.029985	0.029997
Ps1	0.00075	0.000375	0.000075
Ps2	0.00075	0.000375	0.000075
Pt1	0.00025	0.000125	0.000025
Pt2	0.00025	0.000125	0.000025
Pc1	0.5	0.5	0.5
Pc2	0.5	0.5	0.5

ตารางที่ 8 ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย
(ส่วนที่ 2)

Pp	0.9900	0.9925	0.9950
Pp1(1)	0.9801	0.982575	0.98505
Pp2(1)	0.0099	0.009925	0.00995
Pp1(2)	0.9603	0.962725	0.96515
Pp2(2)	0.0297	0.029775	0.02985
Ps1	0.0075	0.005625	0.00375
Ps2	0.0075	0.005625	0.00375
Pt1	0.0025	0.001875	0.00125
Pt2	0.0025	0.001875	0.00125
Pc1	0.5	0.5	0.5
Pc2	0.5	0.5	0.5

เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย กำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายเปลี่ยนแปลงในช่วง 0.9990 ถึง 0.9999 และให้ตัวแปรอื่นๆที่รายละเอียดของค่าตัวแปรแสดงในตารางที่ 7 และ 8 โดยมีอัตราส่วนระหว่างความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (P_p/P_s) มีค่าเท่ากับ 3 และค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีค่าคงที่ที่ 0.5

เมื่อพิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด กำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดเปลี่ยนแปลงในช่วง 0.0001 ถึง 0.0100 และให้ตัวแปรอื่นๆที่โดยมีอัตราส่วนระหว่างความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายต่อความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (P_p/P_s) มีค่าเท่ากับ 19 และค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีค่าคงที่ที่ 0.5 รายละเอียดของค่าแต่ละตัวแปรแสดงในตารางที่ 9 และ 10

ตารางที่ 9 ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (ส่วนที่ 1)

Pt	0.0001	0.0005	0.0010
Pp1(1)	0.940405	0.940030	0.939560
Pp2(1)	0.009500	0.009495	0.009490
Pp1(2)	0.921408	0.921039	0.920578
Pp2(2)	0.028497	0.028486	0.028472
Ps1	0.049995	0.049975	0.049950
Ps2	0.049995	0.049975	0.049950
Pt1	0.0001	0.0005	0.0010
Pt1	0.0001	0.0005	0.0010
Pc1	0.5	0.5	0.5
Pc2	0.5	0.5	0.5

ตารางที่ 10 ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (ส่วนที่ 2)

Pt	0.00050	0.00075	0.00100
Pp1(1)	0.94003	0.939795	0.939560
Pp2(1)	0.009495	0.009492	0.009490
Pp1(2)	0.921039	0.920808	0.920578
Pp2(2)	0.028486	0.028479	0.028472
Ps1	0.049975	0.049963	0.049950
Ps2	0.049975	0.049963	0.049950
Pt1	0.0005	0.00075	0.0010
Pt1	0.0005	0.00075	0.0010
Pc1	0.5	0.5	0.5
Pc2	0.5	0.5	0.5

เมื่อพิจารณาค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา กำหนดให้ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงในช่วง 0.0001 ถึง 0.0100 และให้ตัวแปรอื่นๆคงที่โดยมีอัตราส่วนระหว่างความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายต่อความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (P_p/P_t) มีค่าเท่ากับ 999 และค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีค่าคงที่ที่ 0.5 รายละเอียดของค่าแต่ละตัวแปรแสดงในตารางที่ 11

ตารางที่ 11 ค่าของตัวแปรที่ใช้ศึกษาผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลายสายโซ่พอลิเมอร์ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนที่ 1 และส่วนที่ 2)

Ps	0.01	0.0075	0.005	0.0025	0.0001
Pp1(1)	0.979120	0.981592	0.984065	0.986537	0.988911
Pp2(1)	0.009890	0.009915	0.009940	0.009965	0.009989
Pp1(2)	0.959340	0.961762	0.964185	0.966607	0.968933
Pp2(2)	0.029670	0.029745	0.029820	0.029895	0.029967
Ps1	0.0100	0.0075	0.0050	0.0025	0.0001
Ps2	0.0100	0.0075	0.0050	0.0025	0.0001
Pc1	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
Pc2	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
Pt1	0.000990	0.000992	0.000995	0.000997	0.001000
Pt2	0.000990	0.000992	0.000995	0.000997	0.001000

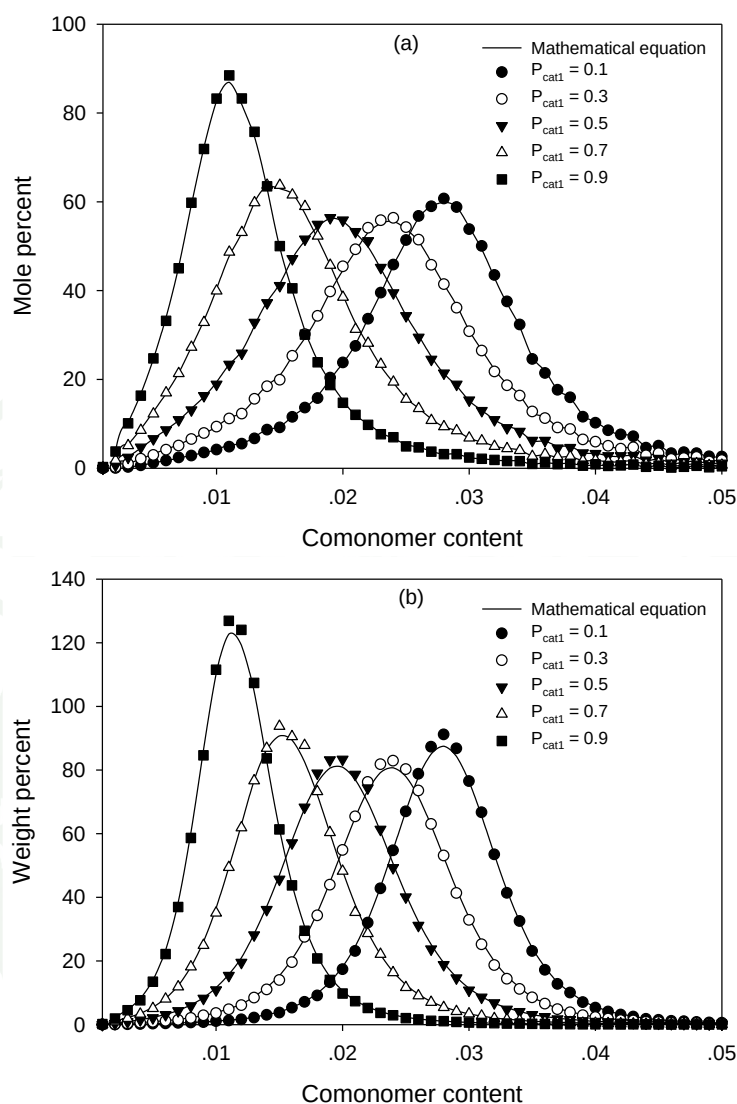
ผลและวิจารณ์

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์โดยแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนแรกจะเป็นการศึกษาถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีโดยใช้แบบจำลอง Monte Carlo และสมการทางคณิตศาสตร์ด้วยการพิจารณาตัวแปรสภาวะต่างๆเพื่ออธิบายการกระจายตัวดังกล่าวโดยใช้สถิติและความน่าจะเป็นเข้ามาช่วยเพื่อเปรียบเทียบและยืนยันผลของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo

1. ผลของสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

1.1 ผลของความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกระจายตัวในกรณีขององค์ประกอบทางเคมี

เมื่อพิจารณาผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสะท้อนถึงปริมาณสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดที่ใช้ในระบบ โดยในงานวิจัยนี้สมมติให้ระบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดที่ผลิตพอลิเมอร์ที่มีลักษณะโครงสร้างที่แตกต่างกันคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งจะผลิตพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นต่ำมีปริมาณมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในสายโซ่ในสัดส่วนที่น้อยกว่า และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่สองจะผลิตพอลิเมอร์ที่มีความยืดหยุ่นสูงมีปริมาณมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในสายโซ่ในสัดส่วนที่มากกว่า



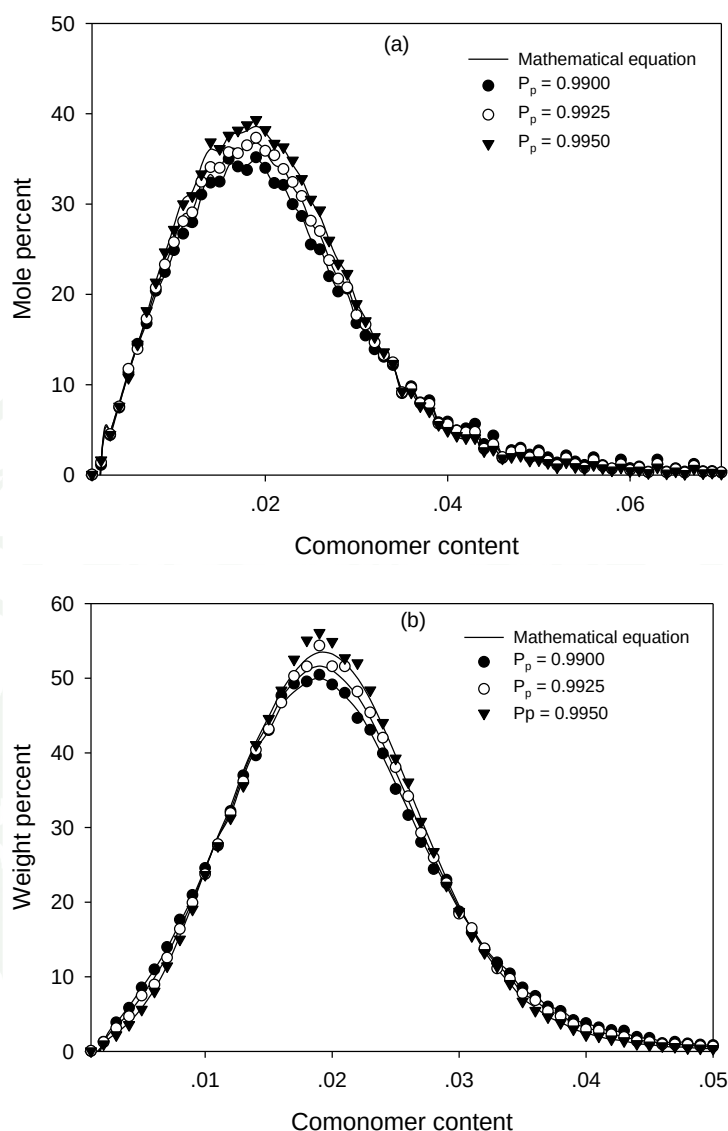
ภาพที่ 13 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมี

จากผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งที่มีต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีทั้งเชิงจำนวนและเชิงน้ำหนัก (ดังแสดงในภาพที่ 13) จะพบว่าเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งมีค่าสูงขึ้นจะส่งผลให้สัดส่วนของปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยมีปริมาณที่ลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งซึ่งสะท้อนถึงปริมาณสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งที่มากขึ้น ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีมอนอเมอร์ร่วมอยู่ในปริมาณที่น้อยกว่ามีมากขึ้น และเมื่อพิจารณาการกระจายตัวจะพบว่าการกระจายตัวจะกว้างมากขึ้นเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 เพิ่มขึ้น

จนถึง 0.5 และการกระจายตัวจะแคบลงเมื่อค่าความน่าจะเป็นเพิ่มมากขึ้นในช่วงที่มากกว่า 0.5 เนื่องมาจากผลของการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดทำให้เกิดการกระจายที่กว้างมากขึ้นจากโครงสร้างที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดรวมกันที่ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 เข้าใกล้ 0.5 และการกระจายดังกล่าวจะแคบลงเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าใกล้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใดชนิดหนึ่ง

1.2 ผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีต่อการกระจายตัวในกรณีขององค์ประกอบทางเคมี

จากภาพที่ 14 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีผลต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีทั้งเชิงจำนวน และการกระจายตัวเชิงน้ำหนัก จากผลที่ได้จะพบว่า การเพิ่มขึ้นของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายจะไม่ส่งผลต่อค่าเฉลี่ยของปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์รวม แต่จะส่งผลต่อการกระจายตัวเล็กน้อย เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายจะสะท้อนถึงการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาล้นสุดลดลง ซึ่งส่งผลให้แต่ละโครงสร้างโมเลกุลเกิดปฏิกิริยาที่นานขึ้น และมีองค์ประกอบใกล้เคียงกันมากขึ้นในแต่ละโมเลกุล ส่งผลให้การกระจายตัวแคบลง

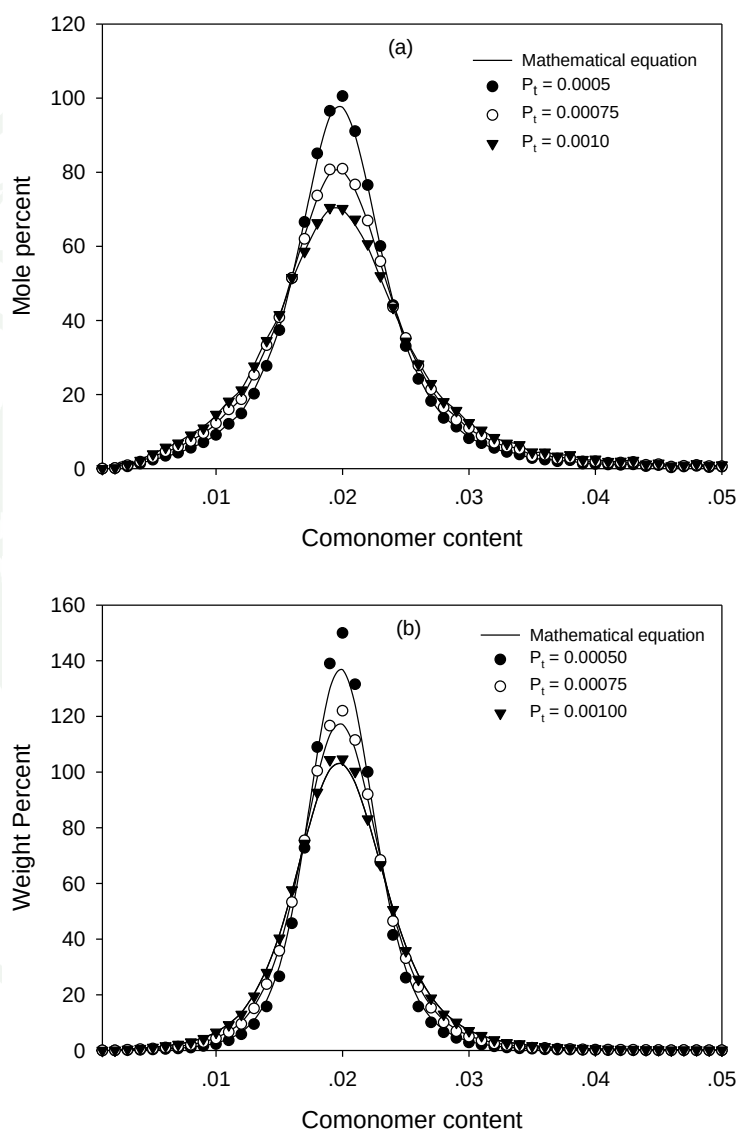


ภาพที่ 14 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมี

1.3 ผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดที่มีต่อการกระจายตัวในกรณีขององค์ประกอบทางเคมี

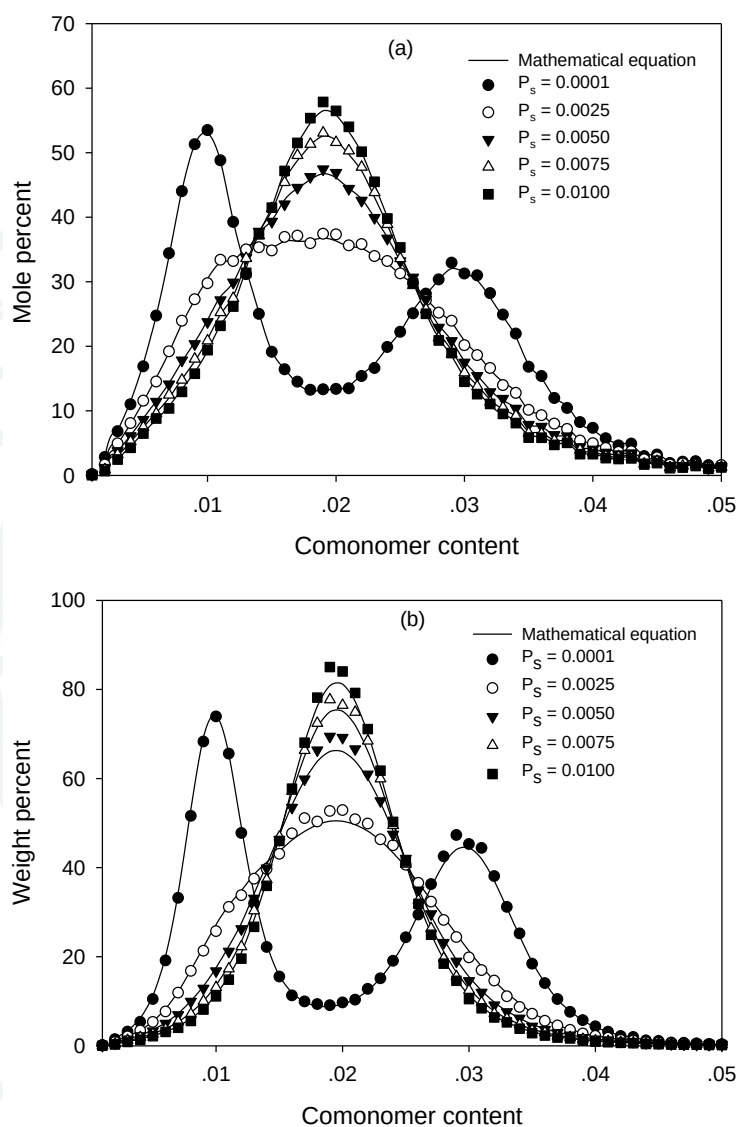
จากผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (ดังแสดงในภาพที่ 15) จะพบว่าการเปลี่ยนแปลงค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดจะไม่มีผลต่อปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยทั้งเชิงจำนวนและเชิงน้ำหนัก แต่จากผลที่ได้จะพบว่ามีผลต่อการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีทั้งเชิงจำนวน และการกระจายตัวเชิงน้ำหนักโดยการเพิ่มขึ้นของค่า

ความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดจะทำให้เกิดการกระจายตัวที่กว้างขึ้นทั้งนี้เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดซึ่งสะท้อนไปถึงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดจะส่งผลให้จำนวนหน่วยโครงสร้างต่อโมเลกุลสายโซ่ลดลง แต่ไม่มีผลต่อปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์รวมเฉลี่ย



ภาพที่ 15 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมี

1.4 ผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกระจายตัวในเทอมขององค์ประกอบทางเคมี



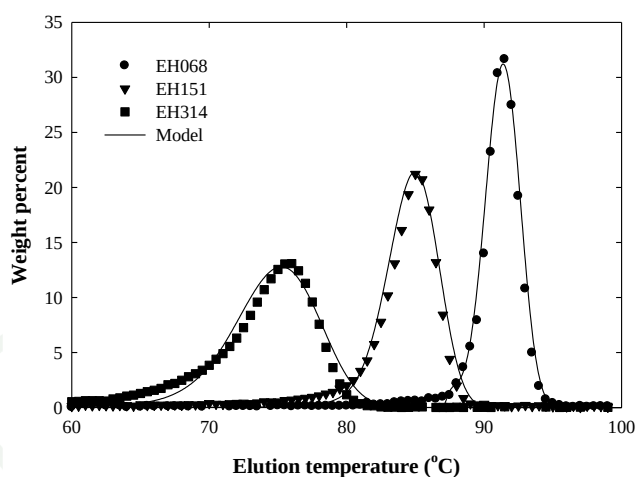
ภาพที่ 16 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ (a) การกระจายเชิงจำนวน และ (b) การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมี

จากภาพที่ 16 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่สะท้อนต่อปริมาณสารเหนี่ยวนำที่ทำให้เกิดการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (chain shuttling agent) ในระบบ จากผลที่ได้จะพบว่าที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการ

สลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงจะส่งผลให้การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีมีการกระจายตัวที่กว้างขึ้น และจะพบว่าที่ค่าความน่าจะเป็นเกิดในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาค่ามากๆ จะเกิดการแบ่งออกเป็น 2 จุดยอดทั้งในกรณีของการกระจายตัวเชิงจำนวนและการกระจายตัวเชิงน้ำหนัก ทั้งนี้เนื่องมาจากที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาค่ามากๆ จะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายบนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีอัตราเร็วในการเกิดที่สูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์รวมอยู่ในปริมาณที่ต่ำกว่าจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 และโครงสร้างที่มีปริมาณมอนอเมอร์รวมอยู่ในปริมาณที่สูงกว่าจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2 มากขึ้น

2. ผลของสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการกระจายตัวของโครงสร้างจุลภาคและ TREF profile ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์

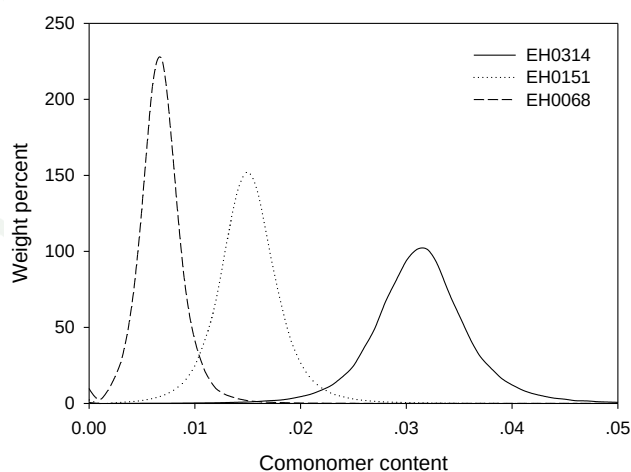
จากที่ได้กล่าวไปในตอนต้นแล้วว่า TREF เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการวิเคราะห์แยกสัดส่วนของพอลิเมอร์ต่างๆตามความสามารถในการตกผลึก ซึ่งในกรณีของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม TREF profile ที่ได้จากการวิเคราะห์ TREF สามารถอธิบายถึงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีได้ และในงานวิจัยต่างๆได้มีการศึกษาถึงผลดังกล่าวโดยเฉพาะอย่างยิ่งในปี 2012 Siriwongsarn ได้พัฒนาแบบจำลอง TRER สำหรับในกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม และเปรียบเทียบผลของ TREF Profile ที่ได้จากแบบจำลองกับผลที่ได้จากการทดลองที่ปริมาณมอนอเมอร์ร่วมต่างๆดังแสดงในภาพที่ 17



ภาพที่ 17 TREF profile ของมอนอเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่ปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมต่างๆ

ที่มา: Siriwongsarn (2012)

จากข้อมูลของตัวอย่างที่ใช้ในงานวิจัยดังกล่าวเมื่อนำเอามาศึกษาถึงผลของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีโดยใช้แบบจำลอง Monte Carlo จะพบว่า จากผลของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากแบบจำลอง (ภาพที่ 18) จะมีความสัมพันธ์และมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับผล TREF profile ที่ได้จากแบบจำลอง TREF

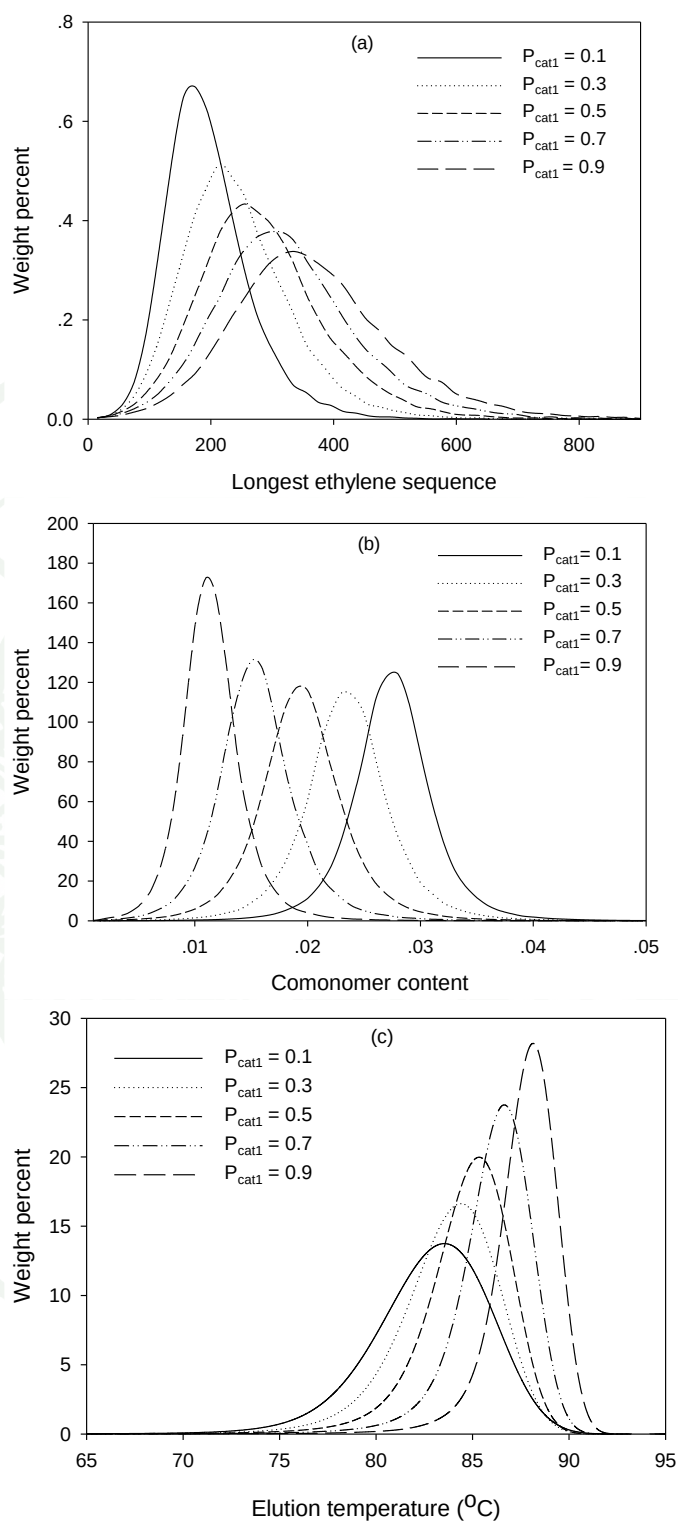


ภาพที่ 18 การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี

จากในกรณีของพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่มที่กล่าวไป ผลของ TREF profile จะสะท้อนและสามารถอธิบายถึงการกระจายตัวของโครงสร้างจุลภาคในกรณีขององค์ประกอบทางเคมีได้เป็นอย่างดี และในงานวิจัยนี้ ในส่วนที่ 2 จะศึกษาถึงกระจายตัวของโครงสร้างจุลภาคในกรณีของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีโดยใช้แบบจำลอง Monte Carlo และเปรียบเทียบกับผลของ TREF Profile ที่ได้จากแบบจำลอง TREF ของพอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างที่ความซับซ้อนขึ้นอย่างในกรณีโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ภายใต้สถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆ

2.1 ผลของความน่าจะเป็นในการเลือกชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด การกระจายตัวในเทอมขององค์ประกอบทางเคมี และ TREF Profile

ภาพที่ 19 a และ b แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 มีผลต่อ การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด และ การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี ตามลำดับ พบว่าเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งมีค่ามากขึ้นจะส่งผลให้ความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดเฉลี่ยเปลี่ยนแปลงไปในทิศทางที่มีความยาวเพิ่มมากขึ้นในขณะที่ปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยมีปริมาณที่ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับอุณหภูมิการชะเฉลี่ยที่ได้จาก TREF Profile (แสดงในภาพที่ 19 c) ที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งมีค่ามากขึ้น เนื่องมาจากการเพิ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 จะทำให้เกิดโครงสร้างที่มีปริมาณมอนอเมอร์ร่วมน้อยกว่าและส่งผลให้มีช่วงของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนมีความยาวมากขึ้นส่งผลให้ความสามารถในการตกผลึกมากขึ้น แต่เมื่อมาพิจารณาการกระจายตัวจะพบว่าลำดับการกระจายตัวที่เปลี่ยนแปลงของการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีจะไม่ค่อยสอดคล้องกับการกระจายตัวของ TREF Profile ที่ได้จากแบบจำลอง

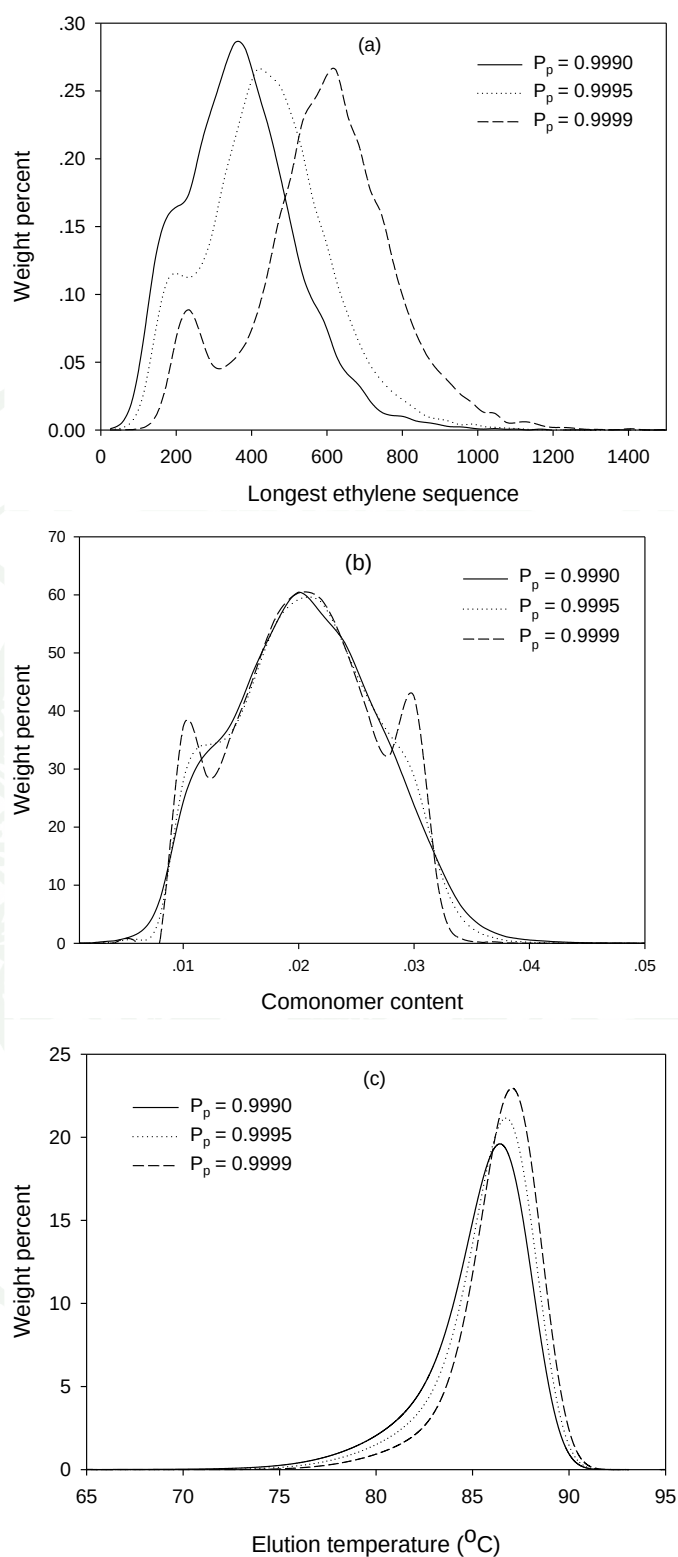


ภาพที่ 19 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 ที่มีผลต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ (c) TREF Profile

2.2 ผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีต่อการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด การกระจายตัวในเทอมขององค์ประกอบทางเคมี และ TREF Profile

เมื่อพิจารณาถึงผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีต่อโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์(ดังแสดงในภาพที่ 20)จะพบว่าเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดเพิ่มขึ้นแต่ไม่ส่งผลต่อปริมาณมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ย และเมื่อพิจารณาถึงการกระจายตัวจะพบว่าที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายสูงมากๆ จะเกิดการแตกออกเป็นหลายจุดยอด เนื่องมาจากที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายสูงๆ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายเร็วกว่าปฏิกิริยาอื่นมากๆ ทำให้เกิดโครงสร้างโมเลกุลที่มีความยาวมากขึ้น และเกิดโครงสร้างโมเลกุลที่มาจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมากขึ้น ทำให้เกิดการกระจายแบบหลายจุดยอดของโครงสร้างโมเลกุลจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดและจากโครงสร้างที่เกิดการสลับสายโซ่

และเมื่อพิจารณาถึงผลของ TREF Profile ที่ได้จากแบบจำลองจะพบว่าเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อุณหภูมิในการชะละลายเพิ่มสูงขึ้น เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของความยาวของโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ส่งผลให้ค่าความสามารถในการตกผลึกสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดที่เพิ่มขึ้น แต่ไม่ได้สะท้อนถึงการกระจายตัวในกรณีที่เกิดการแตกออกเป็นหลายจุดยอดที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายสูงๆ และไม่ได้สอดคล้องกับในกรณีการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีเลย

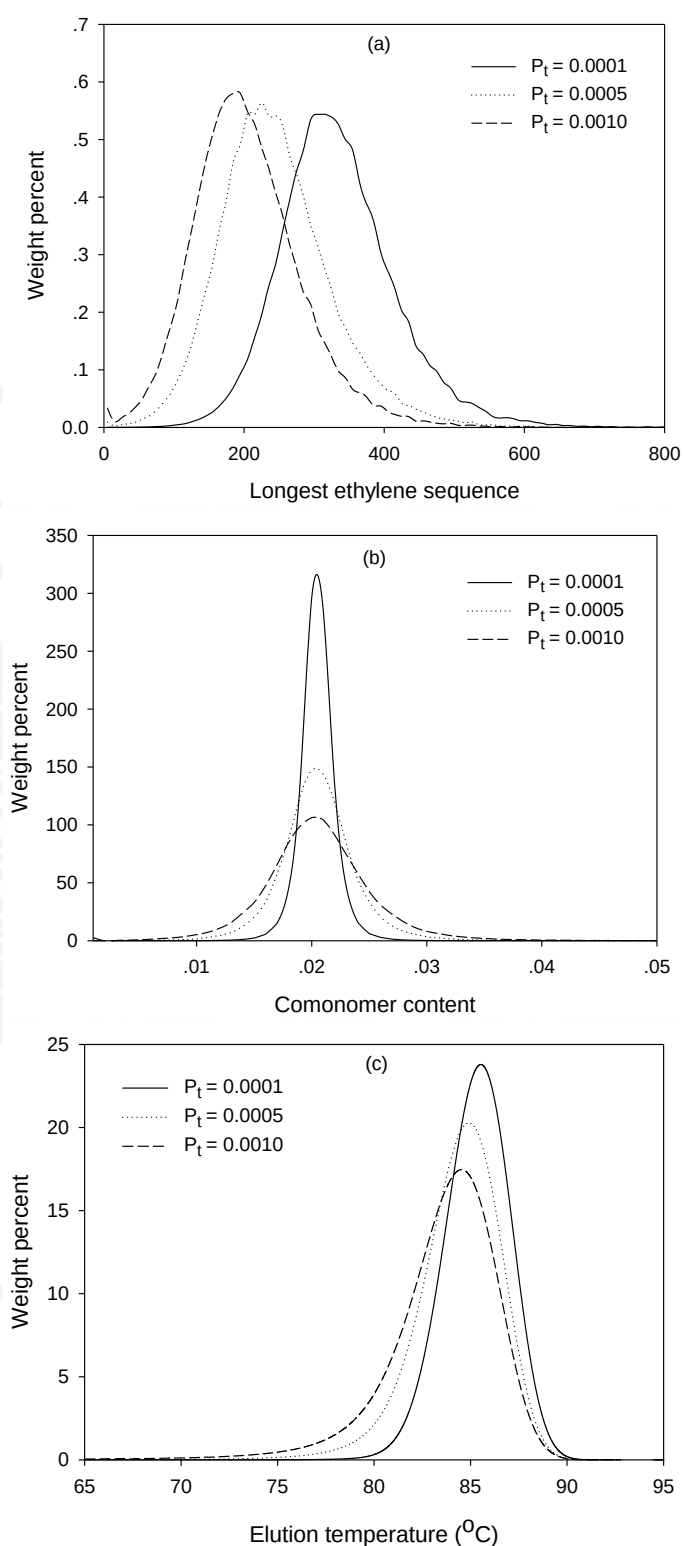


ภาพที่ 20 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายที่มีผลต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ (c) TREF Profile

2.3 ผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดที่มีต่อการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด การกระจายตัวในเทอมขององค์ประกอบทางเคมี และ TREF Profile

เมื่อพิจารณาถึงผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดจากภาพที่ 21 a และ b จะพบว่าเมื่อความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดเพิ่มขึ้นจะส่งผลต่อโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ให้ความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดเฉลี่ยลดลงแต่จะไม่ส่งผลต่อปริมาณมอนอเมอร์รวมเฉลี่ย เมื่อพิจารณา TREF profile การเพิ่มขึ้นของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดจะส่งผลให้อุณหภูมิในการชะเฉลี่ยลดลงเล็กน้อย เนื่องจากเมื่อความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดมากขึ้นทำให้พอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาสิ้นสุดและมีความยาวของสายโซ่ที่สั้นลงและความสามารถในการตกผลึกของสายโซ่ลดลงด้วย

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดที่มีต่อ TREF Profile และ โครงสร้างจุลภาคโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์จะพบว่า TREF Profile จะสัมพันธ์กับการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดแต่ไม่ได้สัมพันธ์กับการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี

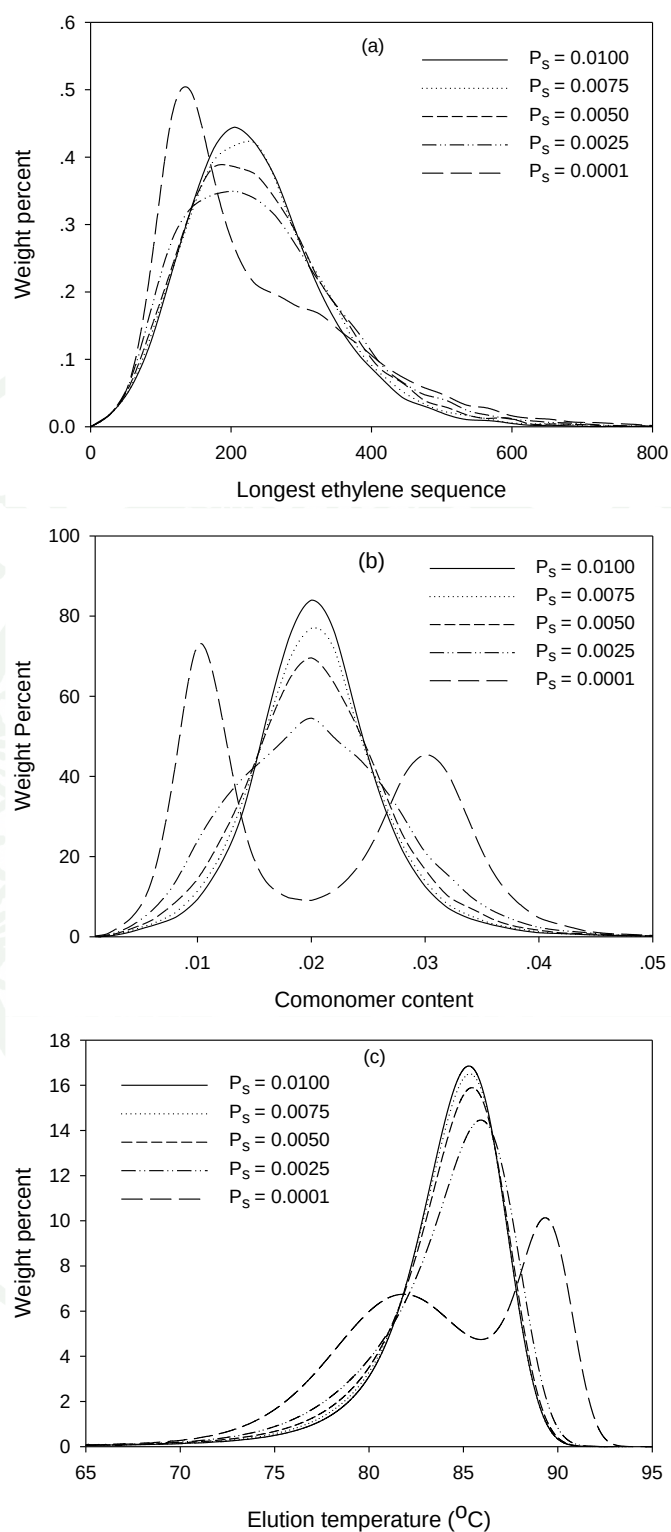


ภาพที่ 21 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด ที่มีผลต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ (c) TREF Profile

2.4 ผลของความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด การกระจายตัวในเทอมขององค์ประกอบทางเคมี และ TREF Profile

เมื่อพิจารณาถึงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผลที่มีต่อการกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุลจะแสดงในภาพที่ 22 a และ b จากภาพจะพบว่าการเปลี่ยนแปลงความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อโครงสร้างโมเลกุลโดยเมื่อค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาดำลงจะทำให้การกระจายตัวของโครงสร้างเพิ่มมากขึ้นทั้งการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุดและการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีกว้างมากขึ้น โดยเฉพาะที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาดำมากจะเกิดการแตกออกเป็น 2 จุดยอดจากโครงสร้างที่มีปริมาณมोनอเมอร์รวมอยู่ในปริมาณที่น้อยทำให้มีช่วงความยาวของช่วงที่เป็นเอทิลีนที่ยาวมากจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 และจากโครงสร้างที่มีปริมาณมोनอเมอร์รวมอยู่ในปริมาณที่มากทำให้มีช่วงความยาวของช่วงที่เป็นเอทิลีนที่น้อยจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 2

ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำมากจะส่งผลให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายบนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีมากกว่าการเกิดเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดโครงสร้างที่มาจากตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมากขึ้น และจากผลของ TREF Profile จะพบว่าสอดคล้องกับการกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุลทั้ง 2 กรณี



ภาพที่ 22 แสดงผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ (a) การกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด (b) การกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมีและ (c) TREF Profile

สรุปและข้อเสนอแนะ

สรุป

จากผลของการกระจายตัวทั้งเชิงจำนวนและเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์ที่พัฒนาขึ้นบนพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็น เมื่อเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากแบบจำลองจะพบว่าผลที่ใกล้เคียงและสอดคล้องกันเป็นอย่างดี ซึ่งเป็นการยืนยันถึงความถูกต้องของแบบจำลองทั้งสอง

จากผลของค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่หนึ่งที่จะมีผลต่อปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมเฉลี่ยและการกระจายตัว ในขณะที่ผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยายและค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุดจะมีผลต่อการกระจายตัวของปริมาณสัดส่วนของมอนอเมอร์ร่วมแต่ไม่มีผลต่อค่าเฉลี่ย และเมื่อพิจารณาผลของค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อการกระจายตัวเช่นกัน โดยเฉพาะที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำมากๆ จะเกิดการแตกออกเป็น 2 จุกยอด

จากผลการกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ได้จากแบบจำลองในกรณีของการกระจายตัวของความยาวของหน่วยโครงสร้างที่เป็นเอทิลีนที่มากที่สุด และการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี จากแบบจำลอง Monte Carlo เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลของ TREF profile ที่ได้จากแบบจำลอง TREF ภายใต้สภาวะต่างๆ จะพบว่า TREF profile ไม่ได้สัมพันธ์หรือสามารถอธิบายถึงกระจายตัวของโครงสร้างโมเลกุลในกรณีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ได้ในทุกกรณี ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากความซับซ้อนของโครงสร้างโมเลกุลของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ทำให้มีหลายปัจจัยที่มีผลต่อความสามารถในการตกผลึกนอกเหนือจากปริมาณมอนอเมอร์ร่วม

ข้อเสนอแนะ

จากงานวิจัยนี้จะเป็นการพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของสถิติและความน่าจะเป็นเพื่อให้ช่วยต่อการสมมุติตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ในการศึกษาและเข้าใจถึงผลของสภาวะที่ใช้ในการ

สังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาคในกรณีของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ นอกจากนี้แล้วยังสามารถพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์บนพื้นฐานของจลนพลศาสตร์ เพื่อใช้ในการอธิบายถึงผลดังกล่าวได้อีกทางหนึ่ง และในอนาคตหากมีการทำการทดลองจนได้ข้อมูลที่มากพอที่จะใช้ในการประมาณค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ ซึ่งจะเป็นข้อมูลที่สำคัญในการพัฒนาสมการทางคณิตศาสตร์ให้มีความใกล้เคียงกับระบบจริงได้มากขึ้น

นอกจากนี้แล้ว การที่โครงสร้างจุลภาคเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลต่อคุณสมบัติของพอลิเมอร์ จากข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้ยังสามารถนำไปพิจารณาต่อไปถึงผลที่จะมีต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ผลิตที่ได้ ซึ่งในอนาคตหากมีข้อมูลการทดลองถึงสมบัติของโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์มากขึ้น ก็สามารถใช้ในการอธิบายถึงความสัมพันธ์ของโครงสร้างจุลภาคกับคุณสมบัติ และเชื่อมความสัมพันธ์ต่อไปถึงสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ได้

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

สมภพ บัวภำรังสี. 2554. โครงสร้างโมเลกุลของโพลิเอทิลีนบล็อกโคพอลิเมอร์: การวิเคราะห์เชิงทฤษฎีและการจำลอง Monte Carlo. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

Anantawaraskul, S., J.B.P. Soares. and P.M. Wood-Adams. 2003a. Effect of operation parameters on temperature rising elution fractionation and crystallization analysis fractionation.

J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 41: 1762-1778.

Anantawaraskul, S., J.B.P. Soares. and P.M. Wood-Adams. 2005. Fractionation of semicrystalline polymers by crystallization analysis fractionation and temperature rising elution fractionation. **Adv. Polym. Sci.** 182: 1-54.

Anantawaraskul, S., J.B.P. Soares. ,P. Jirachaihorn and J. Limtrakul. 2006. Mathematical modeling of crystallization analysis fractionation (Crystaf) of polyethylene. **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.** 44: 2749-2759.

Anantawaraskul, S., P. Jirachaihorn., J.B.P. Soares. and J. Limtrakul. 2007a. Mathematical modeling of crystallization analysis fractionation of ethylene/1-hexene copolymers. **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.** 45: 1010-1017

Anantawaraskul, S., P. Somnukguande and J.B.P. Soares. 2009. Application of a Crystallization Kinetics Model to Simulate the effect of Operation condition on Crystaf Profiles and Calibration Curve **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.** 47: 866-876.

Anantawaraskul, S., P. Somnukguande and J.B.P. Soares. 2009. Simulation of Crystallization Analysis Fractionation (Crystaf) of Linear Olefin Block Copolymers. **Macromol. Symp.** 282: 205-215.

- Arriola, D.J., M.C. Edmund, D.H. Phillip, L.K. Roger and T.W. Timothy. 2006. Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization. **Science**. 312: 714-719.
- Beigzadeh, D., J.B.P. Soares and T.A. Duever. 2001. Modeling of fractionation in Crystaf using Monte Carlo simulation of crystallizable sequence lengths: ethylene/1-octene copolymers synthesized with single-site-type catalysts. **J. Appl. Polym. Sci.** 80: 2200-2206.
- Costeux, S., S. Anantawaraskul, P.M. Wood-Adams and J.B.P. Soares. 2002. Distribution of the longest ethylene sequence in ethylene/ α -olefin copolymers synthesized with single-site-type catalysts. **Macromol. Theory Simul.** 11:326-341.
- E. Siriwongsarn, S. Anantawaraskul, N. Chokputtanawuttilerd, A.A. Alghyamah and J. B. P. Soares. 2012. Mathematical Modeling of Temperature Rising Elution Fractionation (TREF) of Polyethylene and Ethylene/1-Olefin Copolymers. **Macromol. Chem. Phys.** 213: 1892–1906
- J.B.P. Soares, A. E. Hamielec. 1995. Analyzing TREF data by Stockmayer' bivariate distribution. **Macromol.theory Simul.** 4:305-324.
- J.B.P. Soares, A.E. Hamielec. 1995a. Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins. **Polymer**. 36: 1639-1654.
- Li Pi Shan, C. and L.G. Hazlitt. 2007. Block index for characterizing olefin block copolymers. **Macromol. Symp.** 257: 80-93.
- Pigeon, M.G. and A. Rudin. 1994. Branching measurement by analytical Tref: a fully quantitative technique. **J. Appl. Polym. Sci.** 51: 303-311.
- Robert Branson 1944. Theory of chain copolymerization reaction. **J. Chem. Phys.** 12: 253-267.

S. Zhang, N. Zhao, Y. Wu, Q. Dong, Q. Wang, Y. Tang, Y. Yu, J. Da, X. He, R. Cheng and B. Liu. 2012. Short Chain Branches Distribution Characterization of Ethylene/1-Hexene Copolymers by Using TREFR13C-NMR and TREFRSC Methods. **Macromol. Symp.** 312: 63-71.

W. H. Stockmayer, 1945. Distribution of chain lengths and compositions in copolymers.

J. Chem. Phys. 13: 199-207.

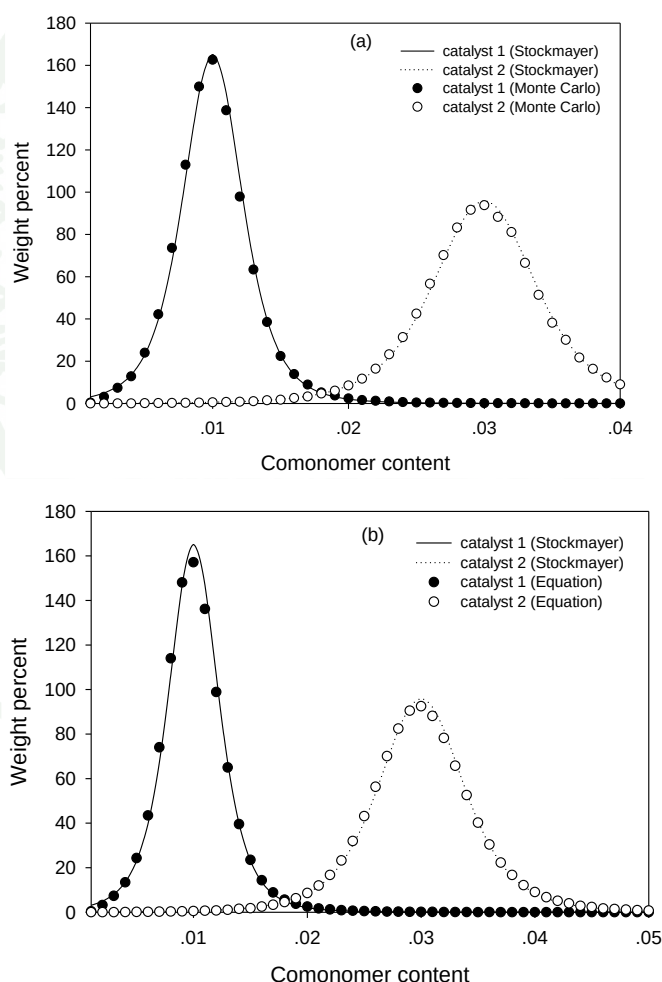
Wild, L. 1991. Temperature rising elution fractionation. **Adv. Polym. Sci.** 98: 1-47.

Wang, H.P., S.P. Chum, A. Hiltner and E. Baer. 2009. Comparing Elastomeric Behavior of Block and random Ethylene-Octene Copolymer. **J. Appl. Polym. Sci.** 113: 3236-3244.

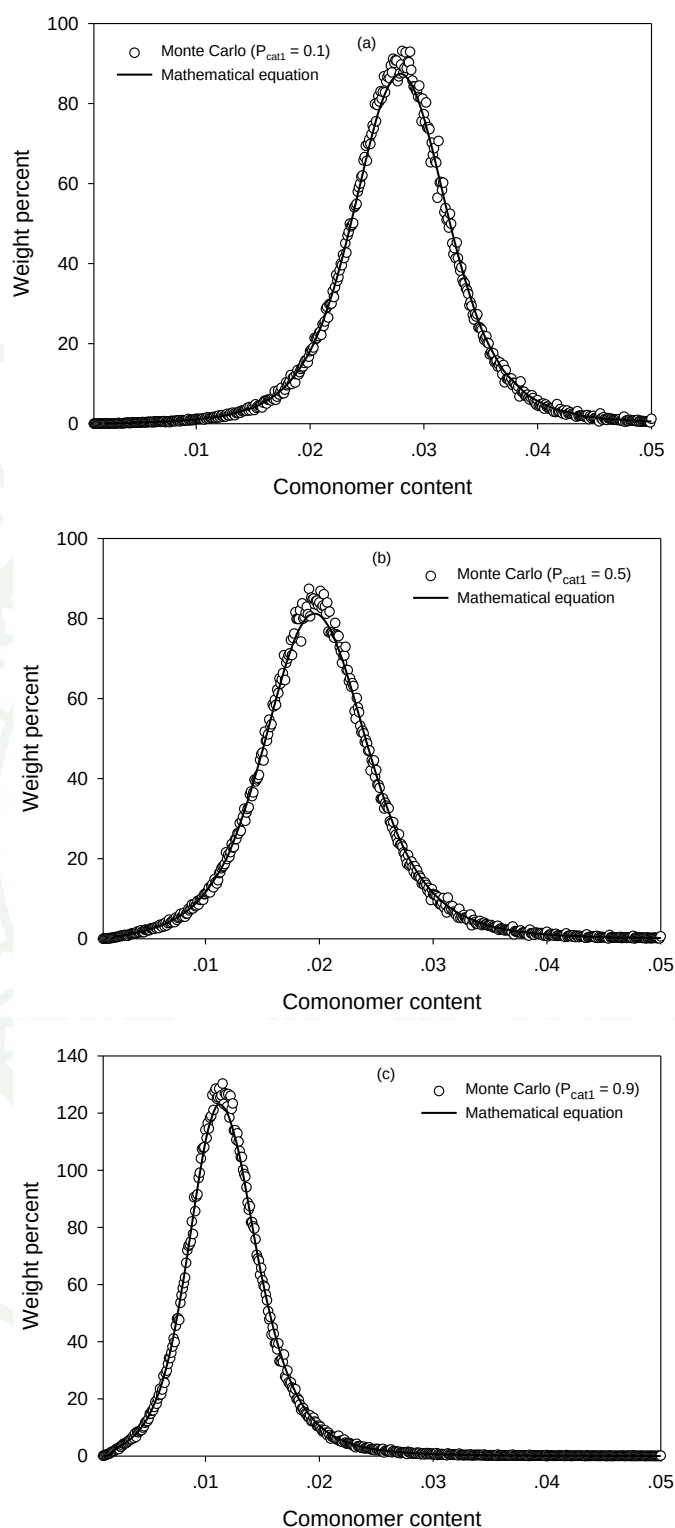


การทดสอบแบบจำลองที่ใช้การอธิบายถึงการกระจายตัวขององค์ประกอบทางเคมี

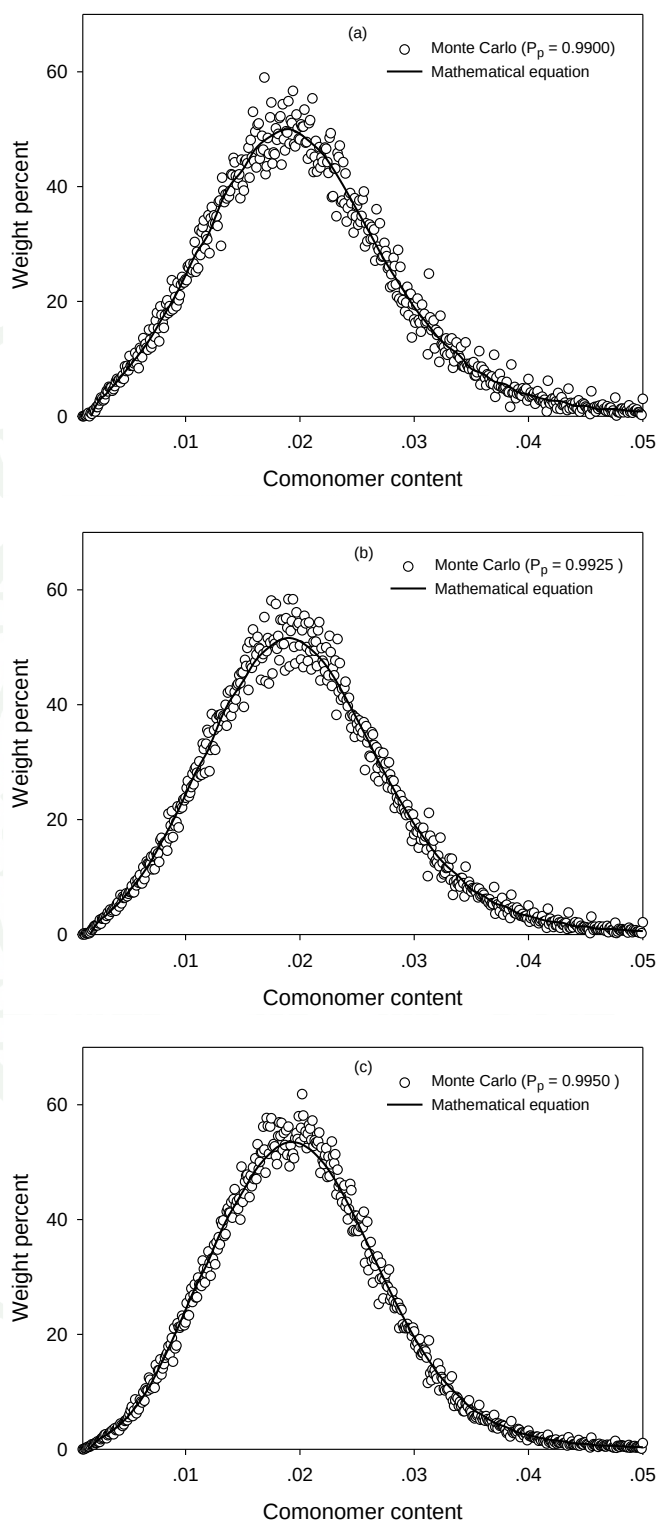
ในส่วนนี้ทดสอบเพื่อยืนยันผลที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์และแบบจำลอง Monte Carlo ที่ใช้การอธิบายถึงกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีสำหรับโอเลฟินบล็อกโคพอลิเมอร์ โดยนำเอาแบบจำลองดังกล่าวมาใช้ในการทำนายผลกรณีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าเท่ากับศูนย์ ซึ่งจะทำให้เกิดพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม 2 ชนิดจากแต่ละตัวเร่งปฏิกิริยา และนำผลจากการกระจายตัวที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับ การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากสมการของ stockmayer ซึ่งใช้สำหรับกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม



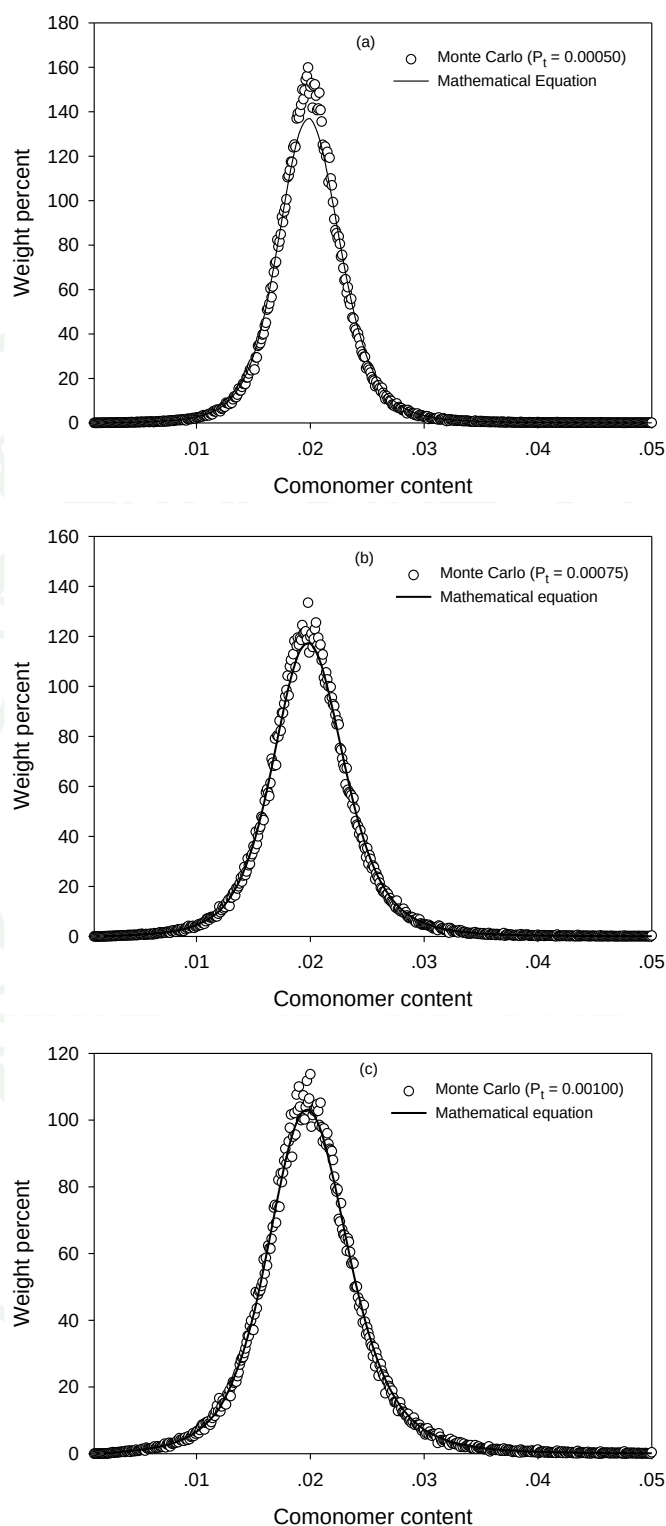
ภาพผนวกที่ 1 การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากสมการของ stockmayer เทียบกับ (a) แบบจำลอง Monte Carlo และ (b) สมการทางคณิตศาสตร์



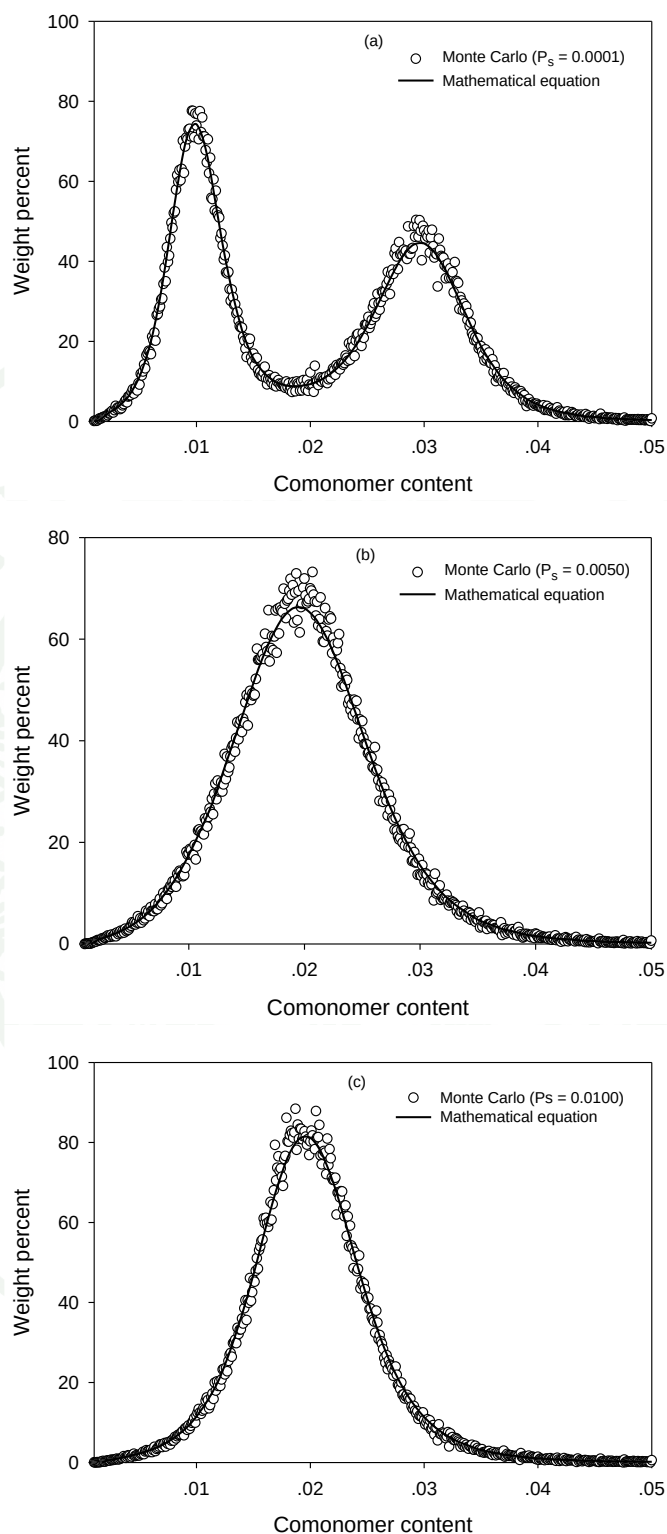
ภาพผนวกที่ 2 แสดงผลต่อการกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ 1 (a) 0.1 (b) 0.5 และ (c) 0.9 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด



ภาพผนวกที่ 3 แสดงผลต่อการกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการแพร่ขยาย (a) 0.9900 (b) 0.9925 และ (c) 0.9950 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด



ภาพผนวกที่ 4 แสดงผลต่อการกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสิ้นสุด (a) 0.00050 (b) 0.00075 และ (c) 0.00100 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด



ภาพผนวกที่ 5 แสดงผลต่อการกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ค่าความน่าจะเป็นในการเกิดปฏิกิริยาการสลับสายโซ่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา (a) 0.0001 (b) 0.0050 และ (c) 0.0100 โดยมีการเก็บข้อมูล 10,000 จุด

จากสมการของ stockmayer ได้มีงานวิจัยก่อนหน้านี้้นำผลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับการทดลองที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TREF (J.B.P. Soares, 1995) ซึ่งผลที่ได้มีความสอดคล้องกันเป็นอย่างดี สำหรับกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม

จากภาพผนวกที่ 1 จะเห็นได้ว่าผลที่ได้จากทั้งแบบจำลอง Monte Carlo และสมการคณิตศาสตร์ที่พัฒนาขึ้นเมื่อนำมาใช้กับกรณีพอลิเมอร์ร่วมแบบสุ่ม ผลที่จะใกล้เคียงและสอดคล้องกับสมการของ stockmayer เป็นอย่างดี ซึ่งเป็นการยืนยันได้อีกทางหนึ่งว่าผลที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo และสมการคณิตศาสตร์มีความถูกต้อง

จากแบบจำลอง Monte Carlo เป็นระเบียบวิธีการหาคำตอบของสิ่งที่สนใจโดยการสุ่มค่าขึ้นมาหลายๆค่า ซึ่งผลที่ได้จากแบบจำลองจะเกิดการกระจายของข้อมูล โดยเฉพาะเมื่อเก็บข้อมูลละเอียดมากๆ จากผลการจำลองที่ได้ในส่วนของผลและวิจารณ์จะเป็นการเก็บข้อมูล 1000 จุด และในภาพผนวกที่ 2 ถึง 5 จะแสดงให้เห็นถึงผลของการกระจายดังกล่าวโดยการเก็บข้อมูลที่ละเอียดมากขึ้น เป็น 10,000 จุด เพื่อให้เห็นว่า การกระจายตัวเชิงน้ำหนักขององค์ประกอบทางเคมีที่ได้จากสมการทางคณิตศาสตร์ยังคงมีค่าอยู่ในช่วงของข้อมูลที่กระจายที่ได้จากแบบจำลอง Monte Carlo

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ	นายสุวิชา โสติดิสกุล
เกิดวันที่	23 กุมภาพันธ์ 2532
สถานที่เกิด	เขตราชเทวี จังหวัดกรุงเทพ
ประวัติการศึกษา	วท.บ. (เคมีอุตสาหกรรม) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (2554)
ตำแหน่งปัจจุบัน	-
สถานที่ทำงานปัจจุบัน	-
ผลงานดีเด่นและ/หรือรางวัลทางวิชาการ	-
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศ แห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษา