



ใบรับรองวิทยานิพนธ์
บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

ปริญญา

วิศวกรรมเคมี

วิศวกรรมเคมี

สาขา

ภาควิชา

เรื่อง การจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์
ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

Simulation of Morphological Development during Polymer Crystallization in a
Temperature Gradient

นามผู้วิจัย นางสาวจิตติพร สุขสด

ได้พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ศิริพล อนันตวรสกุล, Ph.D.)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ผ่องแผ้ว พรรณวดี, Ph.D.)

หัวหน้าภาควิชา

(รองศาสตราจารย์ผ่องแผ้ว พรรณวดี, Ph.D.)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์กัญจนา ชีระกุล, D.Agr.)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

วันที่ เดือน พ.ศ.

สืบสิงห์ มทวีสายเกษตรศาสตร์

วิทยานิพนธ์

เรื่อง

การจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์
ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

Simulation of Morphological Development during Polymer Crystallization in
a Temperature Gradient

โดย

นางสาวจิตติพร สุขสด

เสนอ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)

พ.ศ. 2553

ลิขสิทธิ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ฐิติพร สุขสด 2553: การจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ปรินูญวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี) สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผู้ช่วยศาสตราจารย์สิริพล อนันตวรสกุล, Ph.D. 114 หน้า

การตกผลึกพอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะเกิดการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ งานวิจัยนี้จึงศึกษาการจำลองการตกผลึกของซินดีโอแทคติก พอลิโพรพิลีนในลักษณะ 2 มิติ ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ จากการเปรียบเทียบผลการจำลองกับผลการทดลองพบว่ามีความสอดคล้องกัน จึงสามารถยืนยันได้ว่าผลการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมิมีความถูกต้อง ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นของนิวเคลียสและการกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียส โดยนิวเคลียสส่วนใหญ่จะเกิดหนาแน่นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ และส่งผลกระทบต่อรูปร่างของสเฟียรูไลต์ทำให้มีลักษณะคล้ายวงรี ซึ่งรูปร่างของสเฟียรูไลต์จะขึ้นอยู่กับตำแหน่งที่เกิดนิวเคลียสในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา สำหรับการตกผลึกทั้งในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ซึ่งมีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ และในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส ซึ่งมีการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ พบว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและสัณฐานวิทยา ซึ่งต้องพิจารณาถึงความหนาแน่นของนิวเคลียส การกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา นอกจากนี้ยังพบว่าส่วนใหญ่การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสามารถนำค่าเฉลี่ยของค่าอัตราการตกผลึกของ Avrami มาใช้เป็นตัวชี้วัดอัตราการตกผลึกได้โดยเฉพาะในช่วงต้นของการตกผลึก

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

Thtitporn Sooksod 2010: Simulation of Morphological Development during Polymer Crystallization in a Temperature Gradient. Master of Engineering (Chemical Engineering), Major Field: Chemical Engineering, Department of Chemical Engineering. Thesis Advisor: Assistant Professor Siripon Anantawaraskul, Ph.D. 114 pages.

Polymer crystallization in the industrial process mostly occurs in temperature gradient. This research investigated crystallization simulation of syndiotactic polypropylene in 2 dimensions in a temperature gradient, which affects crystallization kinetics and morphological development during polymer crystallization. Crystallization kinetics obtained from simulation was found to be in a good agreement with those obtained from experiments, confirming the validity of the proposed simulation approach. It was found that temperature gradient affected nucleation density and position of nuclei. Most of nuclei occurred in the low temperature area. It also affected the spherulite shape, distorting to an elliptical shape. The shape is depended on position of nuclei at the considered temperature period. For crystallization in temperature range between 40°C and 100°C (heterogeneous nucleation) and between 10°C and 40°C (homogeneous nucleation), it was found that temperature gradient affect crystallization kinetics and morphological development. Effect of temperature gradient on nucleation density, distribution of nuclei position and growth rate must be considered. The study found that the average of Avrami crystallization rate constants can be used to indicate crystallization kinetic rate, especially at the early of crystallization.

Student's signature

Thesis Advisor's signature

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ ผศ. ดร. สิริพล อนันตวรสกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้คำปรึกษาในการเรียน การค้นคว้าวิจัย ตลอดจนการตรวจแก้ไขวิทยานิพนธ์จนกระทั่งงานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์ และขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร. ผึ้งผาย พรธนะวดี กรรมการที่ปรึกษาร่วม ที่ให้คำแนะนำที่มีประโยชน์ต่อการศึกษา

ขอขอบคุณ โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และสถาบันวิจัยและพัฒนาแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่สนับสนุนทุนวิจัยในการพัฒนาการจำลองในงานวิจัยนี้

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ได้อบรมสั่งสอนและมอบความรู้อันเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการนำไปใช้ประโยชน์ต่อไป และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่าน ที่ได้ให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำต่างๆ และที่ขาดไม่ได้ขอขอบพระคุณ พี่อุเทน นันทพลฐทรัพย์ ที่คอยให้คำปรึกษาในทุกเรื่อง นอกจากนี้ขอขอบคุณกำลังใจอีกมากมายจากเพื่อนๆ และน้องๆ ในห้องวิจัยทุกคน

จิตติพร สุขสด

ธันวาคม 2552

สารบัญ

หน้า

สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(4)
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	(10)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตงานวิจัย	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการ	27
อุปกรณ์	27
วิธีการ	28
ผลและวิจารณ์	38
สรุปและข้อเสนอแนะ	91
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	93
ภาคผนวก	97
ประวัติการศึกษา และการทำงาน	114

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ค่าคงที่พีชคณิตของ Avrami	16
2	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส	53
3	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส	54
4	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส	55
5	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส	56
6	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ	78
7	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส	79
8	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส	80
 ตารางผนวกที่		
1	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	98
2	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	99
3	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	100
4	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	101

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
5	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	102
6	ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	103
7	ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	104
8	ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	105
9	ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	106
10	ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	107
11	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์	108
12	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์	109
13	ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์	110
14	ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์	111
15	ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์	112

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1 โครงสร้างของ Fringed Micelle เสนอโดย Hermann และ Gerngross	6
2 ภาพวาดในลักษณะ 2 มิติของลาไมลาที่มีการจัดเรียงตัวเป็นทรงกลมโดยนิวเคลียสเกิดจากหนึ่งลาไมลา	6
3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วของการเติบโตของผลึกในลักษณะเส้นตรงของ Poly(tetramethyl-p-silphenylene siloxene) กับอุณหภูมิที่ตกผลึก	12
4 แผนภาพการเปรียบเทียบของอัตราการตกผลึกกับอุณหภูมิ	14
5 ตัวอย่างภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์แสดงถึงสัณฐานวิทยาเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ของ Poly (L-lactic acid) ที่ตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิ (ก) 116 องศาเซลเซียส และ (ข) 121 องศาเซลเซียส แถบวัดขนาดยาว 50 ไมโครเมตร	18
6 ตัวอย่างภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อมิลลิเมตร	23
7 ตัวอย่างสัณฐานวิทยาในเชิงคุณภาพในช่วงระหว่างการตกผลึกของไอโซแทกติกพอลิโพรพิลีนภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียสต่อมิลลิเมตร (ก) ผลการจำลอง (ข) ผลการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์จาก Pawlak and Piorkowska (2001)	25
8 การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เวลาเริ่มต้น ($t_0 = 0$)	28
9 การคำนวณค่าความหนาแน่นของนิวเคลียสด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิพิจารณาในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส	30
10 แผนผังลำดับขั้นตอนการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	32

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
11	ความสัมพันธ์ของอัตราการเติบโตของผลึก ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และความหนาแน่นของนิวเคลียสของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์	33
12	การคำนวณค่าอัตราการเกิดนิวเคลียสด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิพิจารณาในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส	34
13	แผนผังลำดับขั้นตอนการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์	36
14	ความสัมพันธ์ของอัตราการเติบโตของผลึกค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และอัตราการเกิดนิวเคลียสของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีนในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์	37
15	ตัวอย่างผลทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการจำลองการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในอุณหภูมิช่วง 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส	39
16	ตัวอย่างการจำลองการเติบโตของสเฟียรูไลต์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ที่ตำแหน่งนิวเคลียส (ก) (20,80) (ข) (80,80) และ (ค) (140,80) ที่เวลา 15 นาที	40
17	ตัวอย่างการจำลองสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในเชิงคุณภาพด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิช่วง 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส	41
18	การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมিরะหว่างผลการทดลองจาก Pawlak and Piorkowska (2001) (สัญลักษณ์) กับ ผลการจำลอง (เส้นทึบ)	42
19	การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมিরะหว่างผลการคำนวณ (สัญลักษณ์โปร่ง) ผลการจำลอง (สัญลักษณ์ทึบ) และอุณหภูมิคงที่ (เส้นทึบ)	44

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
20	การเปรียบเทียบजनพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (สัญลักษณ์ทึบ) และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่พิจารณาเฉพาะช่วงที่อุณหภูมิคงที่ (สัญลักษณ์โปร่ง) (ก) 50 องศาเซลเซียส (ข) 70 องศาเซลเซียส และ (ค) 90 องศาเซลเซียส	46
21	การเปรียบเทียบजनพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (สัญลักษณ์ทึบ) และ เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (สัญลักษณ์โปร่ง)	48
22	ผลกระทบจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิกึ่งกลางต่างๆ ต่อ (ก) ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (ข) ร้อยละของความแตกต่างเมื่อเทียบกับกรณีอุณหภูมิคงที่	50
23	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อ जनพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 60 องศาเซลเซียส	53
24	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อ जनพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านกึ่งกลางเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส	54
25	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อ जनพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 80 องศาเซลเซียส	55
26	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อ जनพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส	56
27	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก	59
28	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 60 องศาเซลเซียส	59
29	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิกึ่งกลางเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส	60
30	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 80 องศาเซลเซียส	60

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
31	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส	61
32	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก (ก) 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส (ข) 50 ถึง 70 องศาเซลเซียส (ค) 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส (ง) 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส และ (จ) 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส	64
33	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส (ก) 60 องศาเซลเซียส (ข) 55 ถึง 65 องศาเซลเซียส (ค) 50 ถึง 70 องศาเซลเซียส (ง) 45 ถึง 75 องศาเซลเซียส และ (จ) 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส	66
34	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส (ก) 70 องศาเซลเซียส (ข) 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส (ค) 50 ถึง 90 องศาเซลเซียส และ (ง) 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส	68
35	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส (ก) 80 องศาเซลเซียส (ข) 75 ถึง 85 องศาเซลเซียส (ค) 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส (ง) 65 ถึง 95 องศาเซลเซียส และ (จ) 60 ถึง 100 องศาเซลเซียส	69
36	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส (ก) 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส (ข) 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส และ (ค) 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส	71

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
37	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์	73
38	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส	73
39	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส	74
40	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส	74
41	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส	75
42	ตัวอย่างการจำลองสถานการณ์วิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในเชิงคุณภาพด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ที่อุณหภูมิช่วง 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส	76
43	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก	78
44	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส	79
45	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส	80
46	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก	82
47	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส	82

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
48	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส	83
49	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่ช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (ก) 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส (ข) 20 ถึง 30 องศาเซลเซียส และ (ค) 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส	85
50	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส (ก) 20 ถึง 30 องศาเซลเซียส (ข) 15 ถึง 35 องศาเซลเซียส และ (ค) 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส	86
51	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส (ก) 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส (ข) 10 ถึง 30 องศาเซลเซียส และ (ค) 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส	87
52	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์	89
53	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส	89
54	ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส	90

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

A	=	พื้นที่ผิวของนิวเคลียส
b_0	=	ความหนาของชั้นผลิตภัณฑ์ตลอดจนทิศทางการเติบโต
C	=	ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึก
Da	=	ดัดตัน (หน่วยมวลอะตอม)
f	=	สัมประสิทธิ์เพื่อความต้องการของอุณหภูมิที่แปรผันกับพลังงานในการหลอมเหลว เช่น $f = 2T_c / (T_c + T_m^0)$
g	=	ค่าคงที่ที่บ่งบอกถึงรูปร่างของผลึก
Δg	=	การเปลี่ยนแปลงจำเพาะของค่าพลังงานอิสระ
G	=	อัตราการเติบโตของผลึก
ΔG	=	ค่าพลังงานอิสระ
G_0	=	ค่าคงที่ของอัตราการเติบโตของผลึกไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ
Δh^0	=	ความร้อนของการหลอมละลาย (ต่อหน่วยปริมาตร)
ΔH	=	ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี
ΔH_f^0	=	ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวในสถานะสมดุล
i	=	ลำดับนิวเคลียส
I	=	อัตราการเกิดนิวเคลียส
I_0	=	ค่าคงที่อัตราการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ในขั้นต้นไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ
k	=	ค่าคงที่ของ Boltzmann
k_A	=	ค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami
K^G	=	ผลรวมของปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกลไกการเติบโตของผลึก
K^I	=	ผลรวมของปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ในขั้นต้น
M_n	=	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน
M_w	=	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามน้ำหนัก
M_z	=	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามความหนืด
n_A	=	ค่าคงที่พีชคณิตของ Avrami
N	=	ความหนาแน่นของนิวเคลียสที่ไม่ขึ้นกับเวลา
r	=	รัศมีของผลึกทรงกลม

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

r^*	=	รัศมีของผลึกทรงกลมที่มีความสัมพันธ์กับพลังงานอิสระ
R	=	ค่าคงที่ของก๊าซ
ΔS	=	ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี
t	=	เวลา
$t_c(i)$	=	เวลาที่ตกผลึกในพื้นที่ทั้งหมดของนิวเคลียสลำดับที่ i
$t_{0.5}^{-1}$	=	เวลาที่ใช้ตกผลึกที่ร้อยละ 50 ของการตกผลึกทั้งหมด
T	=	อุณหภูมิ
$T(x)$	=	อุณหภูมิที่ขึ้นกับแกนนอนหรือแกน x
T_c	=	อุณหภูมิที่ตกผลึก
T_g	=	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
T_L	=	อุณหภูมิที่ขอบด้านซ้าย
T_R	=	อุณหภูมิที่ขอบด้านขวา
T_m^0	=	อุณหภูมิจุดหลอมเหลวสมดุล
$T_{x,y}$	=	อุณหภูมิที่ตำแหน่ง x ใดๆ y ใดๆ
T_∞	=	อุณหภูมิที่โมเลกุลหยุดเคลื่อนที่
ΔT	=	องศาภายใต้การลดอุณหภูมิ
U^*	=	ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่อยู่ระหว่างผลึกกับพอลิเมอร์ที่หลอมเหลวที่บริเวณผิวของผลึก
$V_{crystal}$	=	ปริมาตรของนิวเคลียส
x	=	ตำแหน่ง x ใดๆในพื้นที่ มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 800 พิกเซล
X	=	ความกว้างของพื้นที่ที่พิจารณามีค่าเท่ากับ 800 พิกเซล
x,y	=	ตำแหน่งใดๆในพื้นที่ ที่พิจารณา
x_p, y_i	=	ตำแหน่งนิวเคลียสในพื้นที่ ที่พิจารณา
y	=	ตำแหน่ง y ใดๆในพื้นที่ มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 800 พิกเซล
$\theta(t)$	=	สัดส่วนความเป็นผลึก
ρ	=	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่วัดได้
ρ_a	=	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ในลักษณะของออสันฐาน

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ (ต่อ)

ρ_c	=	ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์
σ	=	พลังงานอิสระจำเพาะของพื้นผิว
σ_i	=	พลังงานที่พื้นผิวจำเพาะของพื้นผิวที่ i
σ_s	=	พลังงานอิสระจำเพาะของผิวด้านหน้า
σ_l	=	พลังงานอิสระจำเพาะของผิวด้านข้าง
τ	=	เวลาที่เกิดนิวเคลียส
$\dot{\omega}_c$	=	อัตราการตกผลึก
$\psi(T_c)$	=	ค่าพารามิเตอร์สำหรับการตกผลึกทั่วไปที่อุณหภูมิใดๆ
ψ_0	=	ค่าพารามิเตอร์สำหรับการตกผลึกทั่วไปที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ
Θ	=	ค่าพารามิเตอร์ที่มีความสัมพันธ์กับลักษณะของพลังงานกระตุ้นของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลบริเวณผิวของผลึกกับพอลิเมอร์ที่ยังหลอมเหลวอยู่
ξ	=	ค่าคงที่ของการเติบโตของผลึก เช่น ระยะการตกผลึกที่ 2 มีค่าเท่ากับ 2 และ ระยะการตกผลึกที่ 1 และ 3 มีค่าเท่ากับ 4

การจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

Simulation of Morphological Development during Polymer Crystallization in a Temperature Gradient

คำนำ

ปัจจุบันวัสดุพอลิเมอร์ได้ถูกประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย เช่น ภาชนะบรรจุอาหาร ชิ้นส่วนอุปกรณ์ประกอบรถยนต์ อุปกรณ์ทางการแพทย์ และอื่นๆ อีกมากมาย จึงต้องมีการพัฒนาวัสดุอุปกรณ์ให้มีคุณสมบัติทางกายภาพที่เหมาะสมกับการใช้งานเพื่อตอบสนองความต้องการที่เพิ่มขึ้น กระบวนการตกผลึกเป็นหนึ่งในกระบวนการผลิตวัสดุพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์ การเปลี่ยนแปลงสภาวะในกระบวนการตกผลึกจะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์ เช่น ขนาดเฉลี่ยของผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึก ซึ่งสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์สามารถบ่งบอกถึงคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์ได้

การปรับปรุงสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์นั้นนอกจากจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของพอลิเมอร์แล้วยังขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ในการตกผลึก เช่น อุณหภูมิ ความดัน และแรงเฉือน ซึ่งส่งผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์ กระบวนการตกผลึกจะประกอบด้วยขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึก การปรับปรุงสภาวะที่ใช้ในการตกผลึกของพอลิเมอร์โดยเฉพาะอุณหภูมิมีส่วนสำคัญอย่างยิ่งต่อการพัฒนาสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์ เนื่องจากอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึก การศึกษาสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของวัสดุพอลิเมอร์ในด้านการทดลองนิยมใช้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (Polarized Optical Microscope; POM) และกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงของอะตอม (Atomic Force Microscopy; AFM) ซึ่งสามารถวัดข้อมูลได้ในเชิงคุณภาพ อย่างไรก็ตามการศึกษาสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์จำเป็นต้องใช้ข้อมูลเชิงปริมาณอย่างละเอียด เช่น การกระจายตัวของขนาดผลึก ซึ่งศึกษาได้ยากจากการทดลอง การจำลองจึงเป็นอีกวิธีหนึ่งเพื่อช่วยศึกษาเกี่ยวกับการตกผลึกของพอลิเมอร์ นอกจากการจำลองการตกผลึกนี้จะสามารถศึกษาข้อมูลในเชิงปริมาณได้

อย่างละเอียดและยังสามารถแยกศึกษาผลกระทบของแต่ละตัวแปรได้อย่างอิสระ ซึ่งควบคุมได้ยากจากการทดลอง เช่น การเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์หรือวิวิธพันธ์และการเติบโตของผลึกเป็นต้นจากการจำลองการตกผลึกนี้สามารถให้ข้อมูลที่สำคัญคือ การกระจายตัวของขนาดผลึกที่ช่วยในการพัฒนาความสัมพันธ์เชิงปริมาณระหว่างสภาวะที่ตกผลึกและสัณฐานวิทยาเพื่ออธิบายคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์ได้

งานวิจัยที่ผ่านมาได้พยายามพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อหาขนาดเฉลี่ยของผลึก (Leephakpreeda, 2001) และพัฒนาอัลกอริทึมเพื่ออธิบายจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและสัณฐานวิทยาของการตกผลึกของพอลิเอทิลีน (Rabee, 2004) แต่ไม่ได้มีการพิจารณารายละเอียดของสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึก ซึ่งเป็นพื้นฐานสำคัญสำหรับการพัฒนาความสัมพันธ์ระหว่างสภาวะที่ตกผลึกและสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์

ในกลุ่มวิจัยของเราจึงได้ศึกษาการจำลองการตกผลึกของซินดิโอแทกติก พอลิโพรพิลีนภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) (Ketdee, 2007) และอุณหภูมิไม่คงที่ (Non- Isothermal) (อุเทน, 2552) ในลักษณะ 2 มิติ ด้วยแบบจำลองมอนติคาร์โล (Monte Carlo) ซึ่งเป็นเทคนิคการจำลองด้วยหลักความน่าจะเป็นและสถิติ ซึ่งผลการจำลองในเชิงปริมาณของการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกนั้นสามารถเชื่อถือได้ เนื่องจากมีการคำนวณซ้ำหลายๆ ครั้งเพื่อให้ได้ข้อมูลของสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ในเชิงปริมาณอย่างละเอียด (ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์)

แต่การตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่เป็นสภาวะในอุดมคติ เพราะในความเป็นจริงแล้วกระบวนการผลิตวัสดุพอลิเมอร์ในระดับอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะมีการถ่ายเทความร้อนเกิดขึ้น ทำให้เกิดการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ จึงมีการศึกษาการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในทิศทางแกนนอนเท่านั้นในรูปแบบของการทดลอง (Huang and Petemann, 1990; Pawlak and Piorkowska, 2000) และการจำลอง (Huang and Kamal, 2000; Piorkowska, 2001) แต่ยังไม่มีการศึกษาถึงผลกระทบต่อสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์ในเชิงปริมาณอย่างละเอียด ซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการปรับปรุงคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์

งานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาแบบจำลองเพื่อศึกษาผลกระทบจากช่วงของอุณหภูมิและเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก (สัดส่วนความเป็นผลึกที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา) และการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ด้วยเทคนิคการจำลองแบบมอนติคาร์โล เพื่อศึกษาข้อมูลเชิงปริมาณของการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยา เช่น ขนาดเฉลี่ยของผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก และการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ เพื่อนำไปใช้ปรับปรุงสถานะในการตกผลึกของพอลิเมอร์ในกระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรมและนำไปสู่การใช้งานจริงในอนาคตต่อไป



วัตถุประสงค์

ศึกษาผลกระทบจากช่วงของอุณหภูมิและเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ เพื่อศึกษาข้อมูลเชิงปริมาณของการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยา เช่น ขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก และการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์

ขอบเขตการวิจัย

ศึกษาการจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน (Syndiotactic Polypropylene; sPP) โดยศึกษาในพื้นที่ 800×800 พิกเซล ด้วยเทคนิคการจำลองแบบมอนติคาร์โล โดยพิจารณาถึงผลกระทบจากช่วงของอุณหภูมิและเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก และรายละเอียดของสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก และการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ ซึ่งจะศึกษาในสภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นในลักษณะเส้นตรงตามทิศทางแกนอนเท่านั้น กำหนดให้ผลึกของพอลิเมอร์เติบโตในลักษณะ 2 มิติ และตกผลึกจนสมบูรณ์

1. สำหรับการศึกษาการจำลองการตกผลึกด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์จะพิจารณาด้วยอัตราส่วน 5 พิกเซล เท่ากับ 1 ไมโครเมตร ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส และจะพิจารณาจากค่าเฉลี่ยที่ได้จากการจำลองการตกผลึก 1000 ครั้ง

2. สำหรับการศึกษาการจำลองการตกผลึกด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์จะพิจารณาด้วยอัตราส่วน 6 พิกเซล เท่ากับ 1 ไมโครเมตร ในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส และจะพิจารณาจากค่าเฉลี่ยที่ได้จากการจำลองการตกผลึก 10 ครั้ง

การตรวจเอกสาร

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

สถานะทางกายภาพของพอลิเมอร์จะขึ้นกับอุณหภูมิ เวลา และ โครงสร้างในพอลิเมอร์ จำแนกได้ 3 สถานะ ได้แก่ สถานะหลอมเหลว (Melt State) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง โมเลกุลอยู่ในสภาพที่เคลื่อนไหวต่อเนื่องตลอดเวลา ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นการเคลื่อนไหวของโมเลกุลก็จะมากขึ้นตามไปด้วยในสถานะหลอมเหลวนี้อพอลิเมอร์สามารถไหลได้ สถานะของแก้ว (Glassy State) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากพลังงานไม่เพียงพอ โมเลกุลจะหยุดการเคลื่อนไหวและจะเรียงตัวอยู่ในลักษณะที่ไม่เป็นระเบียบ และสถานะผลึก (Crystalline State) เกิดจากการทำให้สถานะหลอมเหลวเย็นลง โดยโมเลกุลจะเรียงกันเป็นระเบียบ

1. กระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์

โมเลกุลของพอลิเมอร์แบบกึ่งผลึก (Semicrystalline Polymer) สามารถจัดเรียงใหม่ให้ชิดกันอย่างเป็นระเบียบหรือเกิดเป็นผลึกได้เมื่อถูกทำให้อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลว (Melting Point Temperature; T_m) ตัวอย่างของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูง เช่น ซินติโอแทคติก พอลิโพรพิลีน ไอโซแทคติก พอลิโพรพิลีน (Isotactic Polypropylene; iPP) พอลิเอทิลีน (Polyethylene; PE) เป็นต้น จากการศึกษาด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์พบว่าพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงมีทั้งส่วนที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) และส่วนที่เป็นผลึก (Crystalline) ปนอยู่ด้วยกัน โดยส่วนที่เป็นผลึกมีขนาดเล็กมากในระดับนาโนเมตร

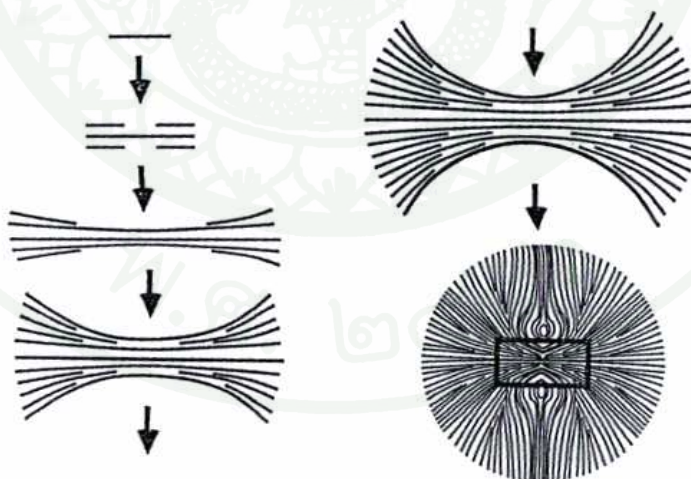
ทฤษฎี Fringed Micelle ได้อธิบายกระบวนการเกิดผลึก (Crystallization) ไว้ว่าเกิดจากส่วนของโมเลกุลหลายๆ โมเลกุลมาจัดเรียงตัวชิดกันอย่างเป็นระเบียบดังแสดงในภาพที่ 1 แต่ในภายหลังมีทฤษฎีลามิลา (Lamella) ซึ่งเกิดจากงานวิจัยเกี่ยวกับผลึกของพอลิเมอร์อธิบายว่าผลึกในพอลิเมอร์เกิดจากการพับตัวของหนึ่งสายโซ่โมเลกุลด้วยระยะประมาณ 10 นาโนเมตร เกิดเป็นโครงสร้างที่เป็นชั้นบางๆ (Lamellae) ซึ่งเป็นโครงสร้างพื้นฐานของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึก และพบว่าระหว่างโครงสร้างที่เป็นชั้นบางๆ ของพอลิเมอร์ยังคงมีส่วนของโมเลกุลที่มีการจัดเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบหรืออสัณฐานปนอยู่ด้วยดังแสดงในภาพที่ 2 นอกจากนี้ความหนาของผลึกพอลิเมอร์จะสูงขึ้น เมื่อตกผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น เช่น พอลิเอทิลีน ความหนา 10 นาโนเมตรจากการ

ตกผลึกที่ 100 องศาเซลเซียส ถ้าเพิ่มอุณหภูมิไปอยู่ที่ 130 องศาเซลเซียส ความหนาจะเพิ่มขึ้นเป็น 40 นาโนเมตร



ภาพที่ 1 โครงสร้างของ Fringed Micelle เสนอโดย Hermann และ Gerngross

ที่มา: Schultz (2001)



ภาพที่ 2 ภาพวาดในลักษณะ 2 มิติของลาไมลาที่มีการจัดเรียงตัวเป็นทรงกลมโดยนิวเคลียสเกิดจากหนึ่งลาไมลา

ที่มา: Schultz (2001)

ความเป็นผลึกของพอลิเมอร์เป็นปัจจัยสำคัญที่กำหนดสมบัติของพอลิเมอร์ซึ่งเกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์นั้นๆ เช่น พอลิสไตรีน (Polystyrene; PS) จะมีความเปราะมากกว่าพอลิเอทิลีน เนื่องจากพอลิสไตรีนมีความเป็นผลึกน้อยกว่าพอลิเอทิลีน โดยทั่วไปความเป็นผลึกของพอลิเมอร์จะไม่สมบูรณ์เนื่องจากมีส่วนที่เป็นอสัณฐาน (ไม่เป็นผลึก) อยู่ในผลึกของพอลิเมอร์อยู่ร้อยละ 20 ถึง 50 ขึ้นกับขนาดของผลึก การเรียงตัว การบิดตัว คำหนดต่างๆ ในผลึก ช่องว่างโพรง ขนาดความยาวและการกระจายตัวของโมเลกุล เป็นต้น ซึ่งสัดส่วนความเป็นผลึกสามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของพอลิเมอร์

$$\text{ร้อยละความเป็นผลึก} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ ρ คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่วัดได้
 ρ_a คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ในลักษณะของอสัณฐาน
 ρ_c คือ ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ที่มีลักษณะเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์

การพิสูจน์เพื่ออธิบายว่าการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ในทฤษฎีใดถูกต้องนั้นทำได้ยากเนื่องจากผลการศึกษาเกี่ยวกับผลึกของพอลิเมอร์สอดคล้องกับทั้งสองทฤษฎี เมื่อความเป็นผลึกในพอลิเมอร์สูงขึ้นทำให้ค่าความหนาแน่นและความแข็งสูงขึ้น ทนต่อความร้อนได้ดีขึ้น อย่างไรก็ตามความเห็นที่สนับสนุนทฤษฎีใดมาแล่นั้นมีมากกว่า

เมื่อพิจารณาทางอุณหพลศาสตร์การที่จะเกิดผลึกได้นั้นสภาวะที่ตกผลึกต้องมีอุณหภูมิที่ต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเมอร์ซึ่งจะอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass Transition Temperature; T_g) และอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) โดยพอลิเมอร์ที่หลอมเหลวอยู่จะตกผลึกได้นั้นค่าพลังงานอิสระ (ΔG) ของผลึกพอลิเมอร์จะต้องน้อยกว่าของพอลิเมอร์หลอมเหลวและมีค่าน้อยกว่าศูนย์ โดยค่าพลังงานอิสระเกิดจากความสัมพันธ์ระหว่างเอนโทรปี (S) เอนทัลปี (H) และอุณหภูมิ (T)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

กระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์มี 2 ขั้นตอนได้แก่ขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสและขั้นตอนการเติบโตของผลึก

1.1 การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)

การเกิดนิวเคลียสเป็นจุดเริ่มต้นของกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ เมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงน้อยกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดผลึก สายโซ่พอลิเมอร์ที่ยู่เหนียวจะเริ่มมีการจัดเรียงตัวเกิดเป็นบริเวณที่มีระเบียบขนาดเล็กที่เรียกว่า นิวคลีโอ (Nuclei) หรือ นิวเคลียส (Nucleus) ซึ่งจะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวเนื่องจากการเคลื่อนไหวของความร้อน (Thermal Motion) น้อยลง ในด้านของอุณหพลศาสตร์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวสมดุล (Equilibrium Melting Point) ค่าพลังงานอิสระจะมีค่าเป็นลบ ซึ่งค่าพลังงานอิสระเกิดจากผลรวมของค่าพลังงานอิสระของการตกผลึกและพลังงานที่ผิวหน้า

$$\Delta G = \Delta g V_{crystal} + \sum_i A \sigma_i \quad (3)$$

เมื่อ	Δg	คือ การเปลี่ยนแปลงจำเพาะของค่าพลังงานอิสระ
	$V_{crystal}$	คือ ปริมาตรของนิวเคลียส
	A	คือ พื้นที่ผิวของนิวเคลียส
	σ_i	คือ พลังงานที่พื้นผิวจำเพาะของพื้นที่ผิวที่ i

กรณีที่เกิดเป็นลักษณะทรงกลม

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta g + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

เมื่อ	r	คือ รัศมีของผลึกทรงกลม
	σ	คือ พลังงานอิสระจำเพาะของพื้นผิว

โดย r^* คือ รัศมีของผลึกทรงกลมที่มีความสัมพันธ์กับพลังงานอิสระ ในสถานะสมดุล $\frac{\partial G}{\partial r}$ มีค่าเท่ากับศูนย์

$$\frac{\partial G}{\partial r} = 4\pi r^2 \Delta g + 8\pi r \sigma = 0 \quad (5)$$

จะได้สมการ (6)

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta g} \quad (6)$$

ซึ่งการเปลี่ยนแปลงจำเพาะของค่าพลังงานอิสระมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิดังต่อไปนี้

$$\Delta g = \frac{\Delta h^0 \Delta T}{T_m^0} \quad (7)$$

เมื่อ Δh^0 คือ ความร้อนของการหลอมละลาย (ต่อหน่วยปริมาตร)
 T_m^0 คือ อุณหภูมิจุดหลอมเหลวสมดุล
 ΔT คือ องศาที่ได้การลดอุณหภูมิ ซึ่ง $\Delta T = T_m^0 - T_c$
 T_c คือ อุณหภูมิที่ตกผลึก

แทนค่า Δg จากสมการ (7) ลงในสมการ (6) จะได้ความสัมพันธ์ของรัศมีของผลึกทรงกลมที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิดังต่อไปนี้

$$r^* = -\frac{2\sigma T_m^0}{\Delta h^0 \Delta T} \quad (8)$$

แทนค่า Δg จากสมการ (7) และ r^* จากสมการ (8) ในสมการ (4)

$$\Delta G^* = \frac{4\pi(-2\sigma T_m^0)^3}{3(\Delta h^0 \Delta T)^3} \frac{\Delta h^0 \Delta T}{T_m^0} + \frac{4\pi(-2\sigma T_m^0)^2 \sigma}{(\Delta h^0 \Delta T)^2} \quad (9)$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma^3 (T_m^0)^2}{(\Delta h^0)^2 \Delta T^2} \left[-\frac{8}{3} + 4 \right] = \frac{16\pi\sigma^3 (T_m^0)^2}{3(\Delta h^0)^2 \Delta T^2} \quad (10)$$

ทฤษฎีการเกิดนิวเคลียสสามารถอธิบายด้วยกลไกของการเกิดนิวเคลียสแต่ยากที่จะนำมาใช้ทำนายการเกิดนิวเคลียสที่เกิดขึ้นของพอลิเมอร์จริงๆ วิธีการทดลองเพื่อหาการเกิด

นิวเคลียสจึงมีความสำคัญมากเนื่องจากการเกิดนิวเคลียสเป็นตัวควบคุมสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์ สมบัติเชิงกลส่วนใหญ่จะขึ้นกับขนาดเฉลี่ยของผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึกซึ่งทำนายได้จากการกระบวนการเกิดนิวเคลียสขั้นต้น (Primary Nucleation Process)

การเกิดนิวเคลียสมี 2 ประเภท แบ่งเป็นการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Nucleation) และแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous Nucleation) ขึ้นอยู่กับสถานะที่ตกผลึกที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานที่ผิวหน้าของผลึก การเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่จะเกิดกับพอลิเมอร์ที่มีสายโซ่โมเลกุลยาวๆ อาจเกิดตัวของพอลิเมอร์เอง และสิ่งอื่นเช่น ฝุ่นผง ผนังภาชนะ หรือสารก่อนิวเคลียส (Nucleating Agents) ที่ใส่เพิ่มเพื่อให้เกิดจำนวนนิวเคลียสตามที่ต้องการ การเกิดนิวเคลียสในลักษณะนี้จำนวนนิวเคลียสเกิดขึ้นพร้อมกันตั้งแต่เริ่มการตกผลึก ส่วนการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์เป็นการเกิดนิวเคลียสจากตัวพอลิเมอร์เอง โดยนิวเคลียสจะค่อยๆ เกิดขึ้นระหว่างการตกผลึก

นอกจากนี้การเกิดนิวเคลียสสามารถแบ่งขอบเขตอุณหภูมิที่ชัดเจนได้ 4 ช่วง เช่น การเกิดนิวเคลียสของไอโซแทกติก พอลิโพรพิลีน จากสถานะหลอมเหลว Galerki อธิบายว่า ในช่วงที่ 1 ทันทีที่ลดอุณหภูมิจากอุณหภูมิหลอมเหลว (165 ถึง 167 องศาเซลเซียส) จะไม่มีการเกิดนิวเคลียสในช่วงนี้ ช่วงที่ 2 อุณหภูมิในช่วงนี้คือ 115 ถึง 150 องศาเซลเซียส มีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ มีจำนวนนิวเคลียสที่แน่นอน ต่ำลงมาเป็นช่วงที่ 3 จะมีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ ผลึกจะมีขนาดเล็กกว่าช่วงที่ 2 หรือไม่สมบูรณ์และมีจำนวนนิวเคลียสที่แน่นอน ช่วงสุดท้ายประมาณอุณหภูมิ 80 ถึง 85 องศาเซลเซียสและที่ต่ำกว่านั้นในช่วงนี้มีเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์และความหนาแน่นของนิวเคลียสในช่วงอุณหภูมินี้จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิต่ำลง

สำหรับอัตราการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ในขั้นต้น (Primary Homogeneous Nucleation Rate; I) สามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ (11)

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{K^I}{T_c (\Delta T)^2 f^2} \right] \quad (11)$$

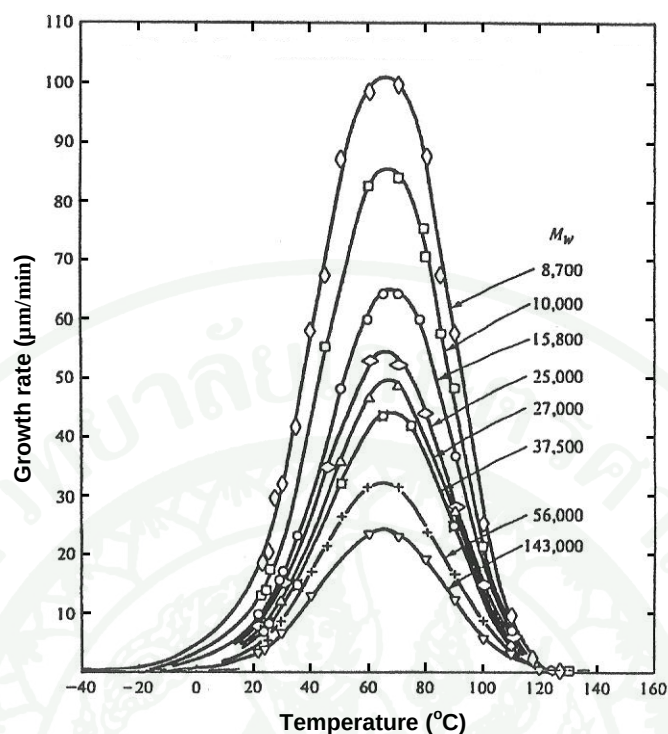
เมื่อ I_0 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ในขั้นต้นไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

U^*	คือ ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับการเคลื่อนที่ของโมเลกุลที่อยู่ระหว่างผลึกกับพอลิเมอร์ที่หลอมเหลวที่บริเวณผิวของผลึก โดยทั่วไปให้มีค่า 6276 จูลต่อโมล
R	คือ ค่าคงที่ของก๊าซ
T_c	คือ อุณหภูมิที่ตกผลึก
T_∞	คือ อุณหภูมิที่โมเลกุลหยุดเคลื่อนที่ เช่น $T_\infty = T_g - 50$ (เคลวิน)
K'	คือ ผลรวมของปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกลไกการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ในขั้นต้น
ΔT	คือ ค่าองศาภายใต้การลดอุณหภูมิ $\Delta T = T_m^0 - T_c$
f	คือ สัมประสิทธิ์เพื่อความต้องการของอุณหภูมิที่แปรผันกับพลังงานในการหลอมเหลว เช่น $f = 2T_c / (T_c + T_m^0)$

1.2 การเติบโตของผลึก (Crystal growth)

ผลึกของพอลิเมอร์ขยายตัวโดยการต่อของสายโซ่กับนิวเคลียส ทำให้ผลึกพอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ขึ้นจนขอบของก้อนผลึกชนกัน (Impingement) โดยส่วนใหญ่ผลึกของพอลิเมอร์จะมีลักษณะที่เป็นทรงกลมที่เรียกว่าสเฟียรูไลต์ (Spherulite) การวิเคราะห์ลักษณะของผลึกพอลิเมอร์สามารถวัดได้โดยตรงด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (POM) กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของอะตอม (AFM) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) และใช้เทคนิคการกระเจิงแสง (Light Scattering) การวัดอัตราการเติบโตของผลึก (Growth Rate) หรือการวัดความเร็วของการเติบโตของผลึกในลักษณะเส้นตรง (Linear Growth Velocities) จะพิจารณาโดยใช้รัศมีจากนิวเคลียสที่เวลาต่างๆ

เมื่อวัดอัตราการเติบโตของผลึกในช่วงอุณหภูมิต่างๆ จะพบว่าอัตราการเติบโตของผลึกจะมีค่าสูงสุดที่บางช่วงอุณหภูมิ ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเติบโตของผลึกและอุณหภูมิที่ตกผลึกจะมีลักษณะเป็นทรงระฆังคว่ำ นอกจากนี้อัตราการเติบโตของผลึกจะแปรผกผันกับน้ำหนักของโมเลกุลแสดงดังภาพที่ 3 ซึ่งสังเกตได้ว่าค่าสูงสุดของอัตราการเติบโตของผลึกที่น้ำหนักของโมเลกุลต่างๆ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกัน



ภาพที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความเร็วของการเติบโตของผลึกในลักษณะเส้นตรงของ Poly(Tetramethyl-p-Silphenylene Siloxene) กับอุณหภูมิที่ตกผลึก

ที่มา: Schulz (2001)

จากการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ อัตราการเติบโต ($G(T)$) ของผลึกพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถทำนายได้ด้วยทฤษฎีของ Lauritzen-Hoffman (LH) ซึ่งจะพิจารณาความเร็วของการเติบโตของผลึกในลักษณะเส้นตรงของผลึกที่เป็นทรงกลมหรือวงกลม ค่าอัตราการตกผลึกจะขึ้นกับค่าองศาภายใต้การลดอุณหภูมิ (ΔT) โดยแสดงในรูปแบบของสมการทั่วไปดังสมการ (12)

$$G = G_0 \exp \left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[-\frac{K^G}{T_c(\Delta T)f} \right] \quad (12)$$

เมื่อ G_0 คือ ค่าคงที่ของอัตราการเติบโตของผลึกไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ
 K^G คือ ผลรวมของปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับกลไกการการเติบโตของผลึก

$$K^G = \frac{\xi b_0 \sigma_s \sigma_l T_m^0}{k \Delta H_f^0} \quad (13)$$

เมื่อ ξ คือ ค่าคงที่ของการเติบโตของผลึก เช่น ระยะการตกผลึกที่ 2 มีค่าเท่ากับ 2 และ ระยะการ ตกผลึกที่ 1 และ 3 มีค่าเท่ากับ 4 เป็นต้น

b_0 คือ ความหนาของชั้นผลึกตลอดจนทิศทางการเติบโต

σ_s คือ พลังงานอิสระจำเพาะของผิวด้านหน้า

σ_l คือ พลังงานอิสระจำเพาะของผิวด้านข้าง

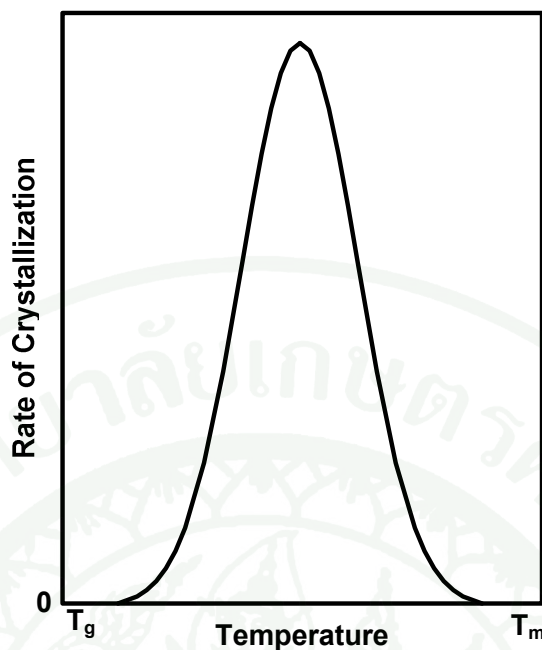
k คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann

ΔH_f^0 คือ ความร้อนแฝงของการหลอมเหลวในสถานะสมดุล

เมื่อพิจารณาสมการ (11) และสมการ (12) จะพบว่าในพจน์ชี้กำลังพจน์แรกจะมีความสัมพันธ์เกี่ยวกับการกระจายตัวของโมเลกุลพอลิเมอร์ จากสถานะหลอมเหลวสมดุลจนถึงเกิดการเติบโตของผลึก และพจน์ชี้กำลังพจน์ที่สองจะมีความสัมพันธ์เกี่ยวกับการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์และการเติบโตของผลึกตามลำดับ

2. จลนพลศาสตร์ของการตกผลึกของพอลิเมอร์

จลนพลศาสตร์ของการตกผลึกของพอลิเมอร์นั้นบ่งบอกถึงความเร็วในการตกผลึกของพอลิเมอร์ ซึ่งมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่พอลิเมอร์ตกผลึก (T_c) จากภาพที่ 4 จะเห็นว่าจากอุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ตกผลึกต่ำลงทำให้อัตราการตกผลึกจะสูงขึ้น แล้วเมื่อเข้าใกล้อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) อัตราการตกผลึกจะต่ำลงและจะไม่มี การตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว พอลิเมอร์จะตกผลึกดีที่สุดเมื่ออุณหภูมิอยู่ระหว่างอุณหภูมิหลอมเหลวและอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว การตกผลึกของพอลิเมอร์นั้นเป็นการเปลี่ยนสถานะจากพอลิเมอร์ในสถานะหลอมเหลว (Melt Phase) ให้อยู่ในสถานะของแข็งโดยการลดอุณหภูมิ ถ้าลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็วลงมาที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว จะเกิดสภาพไม่เสถียร พอลิเมอร์จะอยู่ในสถานะของแก้วซึ่งไม่เป็นผลึก (Amorphous Phase) ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกของพอลิเมอร์ส่วนใหญ่นิยมใช้เครื่องวัดวิเคราะห์ปริมาณความร้อนแบบส่องกราดเชิงอนุพันธ์ (DSC) เพื่อหาสัดส่วนความเป็นผลึกที่เปลี่ยนแปลงตามเวลา



ภาพที่ 4 แผนภาพการเปรียบเทียบของอัตราการตกผลึกกับอุณหภูมิ

ที่มา: Vasile (2000)

นอกจากการทดลองยังมีทฤษฎีที่สร้างขึ้นโดย Kolmogorov, Johnson, Mehl และ Avrami ในปี 1930s เรียกกันว่า ทฤษฎี JMAK เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ โดยพิจารณาที่สัดส่วนโดยปริมาตร (Volume Fraction) ของการเปลี่ยนสถานะสัดส่วนความเป็นผลึก ($\theta(t)$) ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับเวลา (t) แสดงได้ดังสมการ (14)

$$\theta(t) = 1 - \exp \left[-g \int_0^t I(t') \left[\int_t^{t'} G(t'') dt'' \right]^3 dt' \right] \quad (14)$$

- เมื่อ g คือ ค่าที่บ่งบอกถึงลักษณะรูปร่างของผลึก (Shape factor) ถ้าผลึกมีลักษณะเป็นทรงกลมจะมีค่าเท่ากับ $\frac{4\pi}{3}$
- I คือ อัตราการเกิดนิวเคลียส
- G คือ อัตราการเติบโตของผลึก

ถ้าการตกผลึกเป็นการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์และอัตราการตกผลึกซึ่งสามารถเขียนสมการใหม่ได้ดังต่อไปนี้

$$\theta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{gIG^3t^4}{4}\right] \quad (15)$$

ถ้าความหนาแน่นของนิวเคลียส (N) ไม่เป็นแปลงตามเวลาหรือเป็นการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์สมการ (15) สามารถเปลี่ยนรูปเป็นสมการ (16)

$$\theta(t) = 1 - \exp\left[-gNG^3t^3\right] \quad (16)$$

Avrami ได้เสนอสมการในรูปแบบทั่วไปดังนี้

$$\theta(t) = 1 - \exp\left[-k_A t^{n_A}\right] \quad (17)$$

เมื่อ k_A และ n_A เป็นค่าคงที่ที่ใช้ในการตกผลึกของ Avrami ซึ่ง k_A แสดงถึงอัตราการตกผลึกของ Avrami และ n_A เป็นค่าคงที่พีชคณิตของ Avrami แสดงถึง สภาพะที่ตกผลึกและรูปร่างของผลึก ค่า n_A แสดงดังตารางที่ 1

ในกรณีที่ผลึกของพอลิเมอร์เกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ ผลึกมีลักษณะเป็นวงกลมและมีอัตราการเติบโตของผลึกซึ่งที่ เมื่อพิจารณาในลักษณะ 2 มิติ ค่า k_A จะสามารถทำนายได้จากความหนาแน่นของนิวเคลียส (N) และอัตราการเติบโตของผลึก (G) ดังสมการ (18)

$$k_A = \pi NG^2 \quad (18)$$

สำหรับกรณีที่ผลึกของพอลิเมอร์เกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ที่ผลึกมีลักษณะเป็นวงกลมและมีอัตราการเติบโตของผลึกซึ่งที่ เมื่อพิจารณาในลักษณะ 2 มิติ ด้วยอัตราการเกิดนิวเคลียส (I) และอัตราการเติบโตของผลึก (G) จะแสดงความสัมพันธ์ของค่าอัตราการตกผลึกของ Avrami (k_A) ได้ดังสมการ (19)

$$k_A = \frac{\pi IG^2}{3} \quad (19)$$

ตารางที่ 1 ค่าคงที่พีชคณิตของ Avrami

n_A	ลักษณะการเกิดนิวเคลียส	รูปร่างของผลึก	อัตราการเติบโตของผลึก
1/2	วิวิธพันธุ์	แท่ง	$t^{-1/2}$
1	วิวิธพันธุ์	แท่ง	คงที่
1	วิวิธพันธุ์	วงกลม	$t^{-1/2}$
3/2	วิวิธพันธุ์	ทรงกลม	$t^{-1/2}$
	เอกพันธุ์	วงกลม	$t^{-1/2}$
2	วิวิธพันธุ์	วงกลม	คงที่
2	เอกพันธุ์	วงกลม	$t^{-1/2}$
	เอกพันธุ์	แท่ง	คงที่
5/2	เอกพันธุ์	ทรงกลม	$t^{-1/2}$
3	วิวิธพันธุ์	ทรงกลม	คงที่
	เอกพันธุ์	วงกลม	คงที่
4	เอกพันธุ์	ทรงกลม	คงที่

ที่มา: Schultz (2001)

ในการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ในงานวิจัยนี้ในขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสจะใช้ค่าคงที่ของ Avrami (k_A) จากสมการ (18) และ (19) เพื่อคำนวณหาความหนาแน่นของนิวเคลียสสำหรับการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์และอัตราการเกิดนิวเคลียสสำหรับการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ตามลำดับ

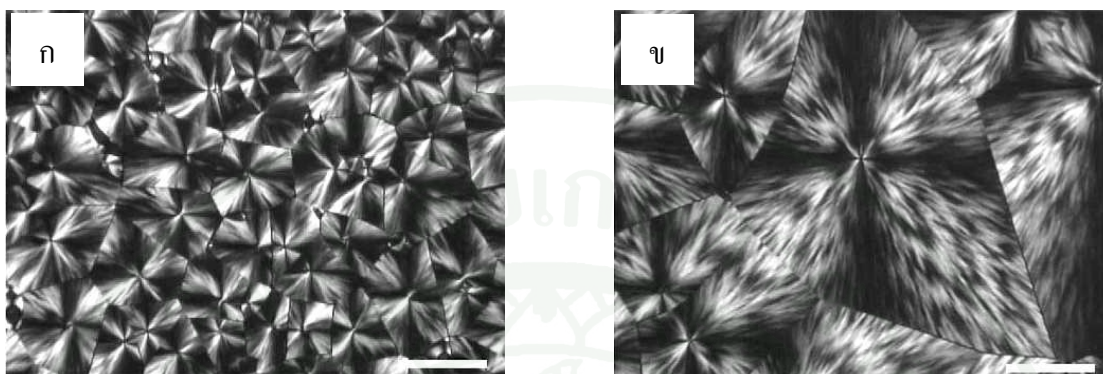
3. สัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์

คำว่าสัณฐานวิทยาหมายถึงการจัดเรียงตัวของผลึก ที่มีมาตราส่วนใหญ่กว่าโดเมนปกติ นักผลึกศาสตร์จึงครอบคลุมถึงขนาดและรูปร่างของผลึกแต่ละผลึกและลักษณะการรวมกันเป็นกลุ่มก้อนของผลึกเหล่านี้ การศึกษาสัณฐานวิทยาเกี่ยวกับผลึกนั้นมีอดีที่ผ่านมายาวนาน ในปี ค.ศ. 1950 Nakaya ได้ศึกษาสัณฐานวิทยาของผลึกหิมะต่อมาผู้ที่ศึกษาด้านโลหการ (Metallurgists) เริ่มสนใจศึกษาเกี่ยวกับสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึก เนื่องจากสัณฐานวิทยามีผลกระทบต่อคุณสมบัติทางกลของวัสดุ ทำให้สถาบันการศึกษาและโรงงานอุตสาหกรรมมีความสนใจศึกษาการควบคุมสัณฐานวิทยาของผลึกและกลไกของการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยา การศึกษาสัณฐานวิทยาของการตกผลึกโดยทั่วไปจะศึกษาเกี่ยวกับ ผลึกเดี่ยว กิ่งก้านของเซลล์ประสาท สำหรับทะเลและสเฟียรูไลต์

สเฟียรูไลต์เป็นโครงสร้างที่เกิดจากการปล่อยให้เกิดการตกผลึกอย่างช้าๆ จากพอลิเมอร์หลอมเหลวหรือสารละลายจะได้ผลึกที่โมเลกุลเรียงเป็นสายอยู่รอบๆ จุดศูนย์กลางที่เรียกว่านิวเคลียส การทำให้เย็นลงอย่างสมบูรณ์จะได้ผลึกที่มีลักษณะทรงกลม ผลึกส่วนมากเส้นผ่านศูนย์กลางจะไม่เกิน 100 ไมโครเมตร ถ้าเป็นพวกที่มีความเป็นผลึกสูงเมื่อถูกแรงเค้นแล้วเก็บพลังงานไว้พลังงานจะถูกเก็บไว้โดยการบิดของโครงสร้างส่วนต่าง ๆ ถ้าพลังงานนี้มีสูงกว่าขีดจำกัดการของดิงยี่ห้อของพอลิเมอร์ จะทำให้เกิดการเรียงตัวใหม่ของโมเลกุลพอลิเมอร์เพื่อให้โมเลกุลเรียงตัวอยู่ในทิศทางของความเค้น ซึ่งเป็นการทำลายโครงสร้างของสเฟียรูไลต์ กระบวนการของการเรียงตัวโดยการดิงใช้สำหรับพวกเส้นใย เช่น ไนลอน เมื่อเรียงตัวแล้วจะให้ความเหนียวสูง

สัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์นั้นบ่งบอกถึงรูปร่างที่เกิดจากการตกผลึกที่มีแบบแผนของพอลิเมอร์ การศึกษาสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์สามารถศึกษาได้หลายเทคนิค เช่น การส่องด้วยกล้องอิเล็กตรอน (Electron Microscopy) การแพร่กระจายโดยรังสีเอ็กซ์เรย์ (Scattering by X-ray) การแพร่กระจายโดยรังสีแม่เหล็กไฟฟ้า (Scattering by Electromagnetic Radiation) และยังสามารถวัดได้โดยตรงด้วยเทคนิคการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แรงของอะตอม (AFM) หรือกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (POM) ซึ่งเป็นเทคนิคที่นิยมใช้โดยทั่วไป ตัวอย่างภาพถ่ายของสัณฐานวิทยาเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ใน

สภาวะอุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิ ต่าง ๆ จากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์สามารถแสดงได้ดังภาพที่ 5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ตกผลึกส่งผลกระทบต่อสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์



ภาพที่ 5 ตัวอย่างภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์แสดงถึงสัณฐานวิทยาเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ของ Poly (L-lactic acid) ที่ตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิ (ก) 116 องศาเซลเซียส และ (ข) 121 องศาเซลเซียส แถบวัดขนาดยาว 50 ไมโครเมตร

ที่มา: Yasuniwa *et al.* (2006)

4. พารามิเตอร์ของการตกผลึก สำหรับซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน

การจำลองการตกผลึกของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน จำเป็นที่จะต้องใช้พารามิเตอร์ของการตกผลึกสำหรับซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน ซึ่งได้แก่ ความหนาแน่นของนิวเคลียส อัตราการเกิดนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึก

Supaphol and Sprueill (2000) ได้ประมาณค่าอัตราการเติบโตของผลึก (G (ไมโครเมตร ต่อ นาที)) ของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิที่พอลิเมอร์ตกผลึก (T_c (เคลวิน)) แสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการ (20)

$$G = 9.1 \times 10^8 \exp \left[-\frac{754.8}{T_c - 237} - \frac{3.6 \times 10^5}{T_c (441.8 - T_c) f} \right] \quad (20)$$

เมื่ออุณหภูมิที่พอลิเมอร์ตกผลึกไม่เกิน 110 องศาเซลเซียส ในกรณีนี้ให้ $f = 2T_c / (T_c + 441.8)$ อุณหภูมิกลายแก้ว (T_g) มีค่า 6 องศาเซลเซียส และค่าอุณหภูมิหลอมเหลวที่สมดุล (T_m^0) เท่ากับ 168.7 องศาเซลเซียส

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกจากพอลิเมอร์หลอมเหลวภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) ของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน (sPP) ด้วยเทคนิควิเคราะห์ปริมาณความร้อนแบบส่องกราดเชิงอนุพันธ์ (DSC) Supaphol and Sprueill (2001) รายงานผลของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกแล้วพิจารณาหาค่าที่เหมาะสมของผลที่ได้จากการทดลองกับแบบจำลองทางทฤษฎีของ Avrami โดยใช้ระเบียบวิธีการถดถอยพหุตัวแปรไม่เชิงเส้น (Non-Linear Multi-Variable Regression Program) ประมาณค่าตัวแปรสำหรับกระบวนการตกผลึก เช่น ค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (k_A) เวลาที่ใช้ตกผลึกที่ร้อยละ 50 ของการตกผลึกทั้งหมด (Crystallization half time; $t_{0.5}^{-1}$)

จากสมการ (11) ที่แสดงถึงสมการทั่วไปของอัตราการเกิดผลึกของพอลิเมอร์ (I) ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ สามารถประมาณค่าพารามิเตอร์โดยใช้ระเบียบวิธีการถดถอยพหุตัวแปรไม่เชิงเส้นด้วยสมการ (21)

$$\psi(T_c) = \psi_0 \exp \left[-\frac{\Theta}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[\frac{K^I}{T_c (\Delta T)^2 f^2} \right] \quad (21)$$

จากสมการ (12) ที่แสดงถึงสมการทั่วไปของอัตราการเติบโตของผลึกพอลิเมอร์ (G) ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ สามารถประมาณค่าพารามิเตอร์โดยใช้ระเบียบวิธีการถดถอยพหุตัวแปรไม่เชิงเส้นด้วยสมการ (22)

$$\psi(T_c) = \psi_0 \exp \left[-\frac{\Theta}{R(T_c - T_\infty)} \right] \exp \left[\frac{K^G}{T_c (\Delta T) f} \right] \quad (22)$$

เมื่อ $\psi(T_c)$ คือ ค่าพารามิเตอร์สำหรับการตกผลึกทั่วไปที่อุณหภูมิใดๆ เช่น k_A และ $t_{0.5}^{-1}$
 ψ_0 คือ ค่าพารามิเตอร์สำหรับการตกผลึกทั่วไปที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ เช่น k_{AO} และ $(t_{0.5}^{-1})_0$

- ⊖ คือ ค่าพารามิเตอร์ที่มีความสัมพันธ์กับลักษณะของพลังงานกระตุ้นของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลบริเวณผิวของผลึกกับพอลิเมอร์ที่ยังหลอมเหลวอยู่

จากสมการ (21) สำหรับซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน กรณีที่การตกผลึกอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส ค่าพารามิเตอร์สำหรับการตกผลึกทั่วไปที่อุณหภูมิใดๆ คือค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (k_A (นาที่⁻³)) สามารถประมาณค่าพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่าได้แก่ ψ_0 , Θ และ K^I ซึ่งค่าที่สอดคล้องที่สุดแสดงได้ดังสมการ

$$k_A = 2.25 \times 10^{10} \exp \left[-\frac{914.7}{T_c - 237} \right] \exp \left[-\frac{5.47 \times 10^7}{T_c (441.8 - T_c)^2 f^2} \right] \quad (23)$$

จากสมการ (22) สำหรับซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน กรณีที่การตกผลึกอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 95 องศาเซลเซียส ค่าพารามิเตอร์สำหรับการตกผลึกทั่วไปที่อุณหภูมิใดๆ คือค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (k_A (นาที่⁻²)) สามารถประมาณค่าพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่าได้แก่ ψ_0 , Θ และ K^G ซึ่งค่าที่สอดคล้องที่สุดแสดงได้ดังสมการ

$$k_A = 7.08 \times 10^{26} \exp \left[-\frac{1807.096}{T_c - 237} \right] \exp \left[-\frac{1.39 \times 10^6}{T_c (441.8 - T_c) f} \right] \quad (24)$$

สำหรับการจำลองการตกผลึกของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีนในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส จะกำหนดให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์และใช้สมการ (23) คำนวณหาค่าอัตราการตกผลึกด้วยสมการของ Avrami และช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส จะกำหนดให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ และใช้สมการ (24) เพื่อคำนวณหาค่าความหนาแน่นของนิวเคลียส ด้วยสมการของ Avrami

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

กระบวนการตกผลึกในระดับอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะเกิดการตกผลึกภายใต้สภาวะที่เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ จึงมีการศึกษาทั้งการทดลองและการจำลอง เพื่อให้ได้ข้อมูลทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ เนื่องจากสัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์สามารถบ่งบอกถึงสมบัติทางกายภาพของวัสดุพอลิเมอร์ได้

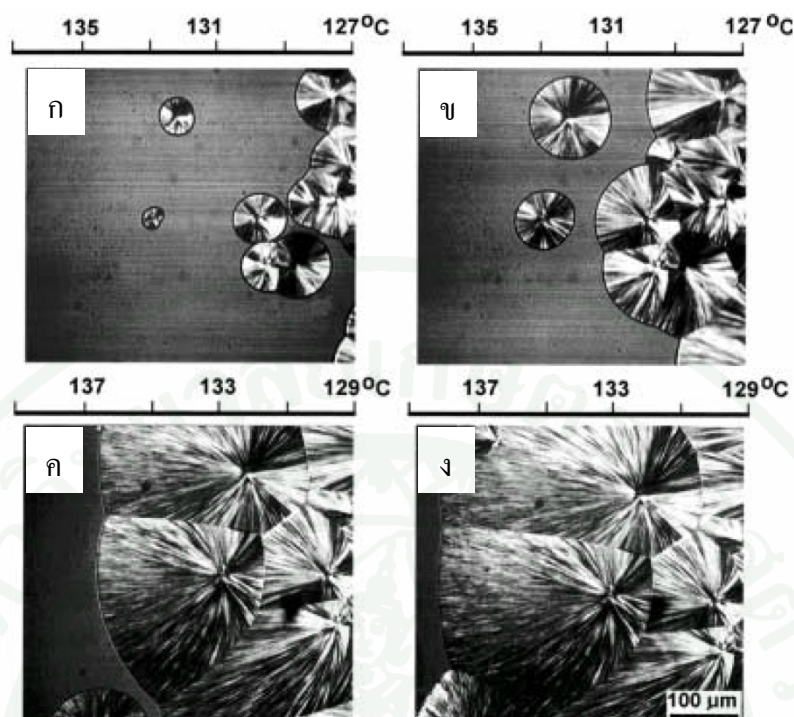
1. การทดลองที่เกี่ยวข้อง

การจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์จำเป็นที่จะต้องทราบค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ซึ่งได้จากการศึกษาของ Supaphol and Sprueill (2000ก, 2000ข, 2000ค) โดยศึกษาการตกผลึกของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน (sPP) ในสภาวะอุณหภูมิคงที่ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณความร้อนแบบส่องกราดเชิงอนุพันธ์ (DSC) และทฤษฎีการเติบโตของผลึกของ Lauritzen-Hoffman (LH) ทำให้ได้สมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ตกผลึกร้อยละ 50 ($t_{0.5}^{-1}(T)$) อัตราการเติบโตของผลึก ($G(T)$) ที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ตกผลึก ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่นำมาใช้ในการจำลอง และศึกษาสัณฐานวิทยาที่ตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 65 ถึง 95 องศาเซลเซียส โดยการคำนวณจำนวนนิวเคลียสทั้งหมดด้วยสมการของ Avrami พบว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจำนวนนิวเคลียสจะลดลงและขนาดเฉลี่ยเส้นผ่านศูนย์กลางของผลึกทรงกลมจะมีขนาดเพิ่มขึ้น

ต่อมา Supaphol and Sprueill (2001) ใช้ระเบียบวิธีการถดถอยพหุตัวแปรไม่เชิงเส้นประมาณค่าพารามิเตอร์ของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน (sPP) จากผลการทดลองกับสมการของ Avrami ทำให้ได้สมการความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (k_A) กับอุณหภูมิที่ตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 95 นอกจากนี้ค่าเลขยกกำลังของ Avrami (n_A) จะขึ้นกับอุณหภูมิที่ตกผลึกโดยสามารถแบ่งออกได้ชัดเจนเป็น 2 ช่วง ได้แก่ช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส และ 40 ถึง 95 องศาเซลเซียส และใช้ข้อมูลจากการทดลองประมาณค่าพารามิเตอร์ในรูปแบบทั่วไปของการตกผลึกทั้งการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์และเอกพันธุ์ ในการจำลองนี้จึงกำหนดให้ช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส ให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ และช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

โดยทั่วไปการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์จะศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ (POM) และการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกของพอลิเมอร์จะนิยมใช้เทคนิควิเคราะห์ปริมาณความร้อนแบบส่องกราดเชิงอนุพันธ์ (DSC) ซึ่งจะศึกษาแยกกัน แต่ Santis *et al.* (2006) สามารถศึกษาได้พร้อมๆกัน โดยศึกษาภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่และอุณหภูมิไม่คงที่ แล้วนำผลของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกจากการตกผลึกของไอโซแทกติก พอลิโพรพิลีน (iPP) ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิคงที่เปรียบเทียบกับสมการของ Kolmogoroff-Avrami-Evans (KAE) ที่คำนวณจากความหนาแน่นของนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึก พบว่าผลของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกจากสมการ KAE กับผลจากการทดลองมีความสอดคล้องกัน และแสดงผลการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกในเชิงคุณภาพที่เวลาต่างๆ ซึ่งทำให้ทราบถึงความสอดคล้องของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยามากขึ้น

ส่วนใหญ่การทดลองเพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะศึกษาในลักษณะที่อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงอย่างคงที่ตามทิศทางแกนนอนเท่านั้น โดยการควบคุมอุณหภูมิทั้งสองด้าน Huang and Petemann (1990) ศึกษาการเติบโตของสเตียรูไลต์ของพอลิบิวทีน (Polybutene-1) โดยกำหนดให้อุณหภูมิจากด้านอุณหภูมิต่ำประมาณ 20 องศาเซลเซียส แล้วเพิ่มอุณหภูมิขึ้นอย่างคงที่จนถึงด้านที่อุณหภูมิสูงประมาณ 180 องศาเซลเซียส พบว่าจำนวนนิวเคลียสจะเกิดขึ้นหนาแน่นทางด้านอุณหภูมิต่ำ และทิศทางการโตของสเตียรูไลต์จะมุ่งไปทางด้านอุณหภูมิสูงและหยุดเติบโตที่อุณหภูมิสูง ต่อมา Pawlak and Piorkowska (2001) ศึกษาการตกผลึกของไอโซแทกติก พอลิโพรพิลีน (iPP) โดยศึกษาสัณฐานวิทยาและจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกในการตกผลึกของพอลิเมอร์ พบว่าการเกิดนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกขึ้นกับตำแหน่งในแกนนอน โดยด้านที่มีอุณหภูมิต่ำจะมีความหนาแน่นของนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกจะสูงกว่าด้านที่อุณหภูมิสูงแสดงดังภาพที่ 6 นอกจากนี้การศึกษาลจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก พบว่าเมื่อตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกจะต่ำลง



ภาพที่ 6 ตัวอย่างภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์แสดงถึงการเปลี่ยนแปลง
 สัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของไอโซแทกติก พอลิโพรพิลีนภายใต้สภาวะที่
 มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสต่อมิลลิเมตร

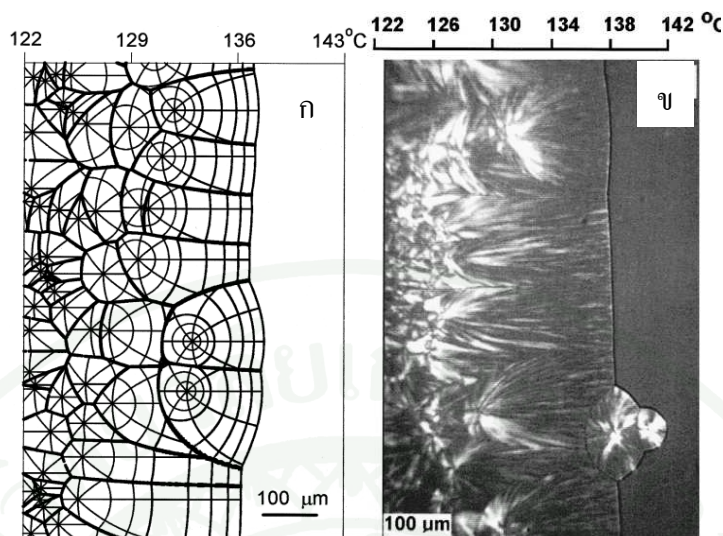
ที่มา: Pawlak and Piorkowska (2001)

2. การจำลองที่เกี่ยวข้อง

เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์
 จำเป็นต้องใช้ข้อมูลเชิงปริมาณอย่างละเอียด ซึ่งศึกษาได้จากการทดลอง Leephakpreeda (2001)
 ศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ทำนายขนาดของผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่
 พบว่าค่าเฉลี่ยของรัศมีจะขึ้นกับกระบวนการการเกิดนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึก โดย
 จำนวนนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกจะขึ้นกับอุณหภูมิและกำหนดให้จำนวนนิวเคลียส
 เกิดขึ้นโดยการสุ่มตำแหน่งนิวเคลียส พบว่าเมื่ออัตราการลดอุณหภูมิสูงขึ้นจำนวนนิวเคลียสจะ
 เพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ตกผลึกเร็วขึ้นและขนาดของผลึกจะเล็กลง ต่อมา Raabe (2004); Raabe and
 Godara (2005) ศึกษาการจำลองกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ในรูปแบบ 3 มิติ โดยใช้
 แบบจำลองเซลล์อัตโนมัติ (Cellular Automaton Model) และในขั้นตอนการเติบโตของผลึก

จะใช้กฎสวิตซิงที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกของพอลิเมอร์นำมาใช้ตัดสินใจเพื่อตกผลึกพอลิเมอร์ เพื่อศึกษาผลของการเกิดนิวเคลียสทั้งแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ที่ส่งผลกระทบต่อสัณฐานวิทยาและจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกของพอลิเอทิลีน (Raabe, 2004) พบว่าเมื่อนิวเคลียสเพิ่มขึ้นทำให้ตกผลึกเร็วขึ้นผลึกส่วนใหญ่มีขนาดเล็กลงและการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบลง และผลจากแบบจำลองจากการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่มีความสอดคล้องกับสมการของ Avrami–Johnson–Mehl–Kolmogoro (JMAK) และศึกษาการจำลองกระบวนการตกผลึกของไอโซแทกติก พอลิโพรพิลีน ในช่วงอุณหภูมิ 128 ถึง 140 องศาเซลเซียส และอัตราเฉือนที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึก (Raabe and Godara, 2005) พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ตกผลึกเพิ่มขึ้นจะทำให้ตกผลึกได้ช้าลง การกระจายตัวของขนาดผลึกค่อนข้างแคบและขนาดผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น นอกจากนี้เมื่ออัตราการเฉือนเพิ่มขึ้นจะทำให้ตกผลึกได้เร็วขึ้นขนาดผลึกส่วนใหญ่เล็กลงและการกระจายตัวของขนาดผลึกกว้างขึ้น เนื่องจากมีจำนวนนิวเคลียสมากขึ้น

สำหรับการจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิส่วนใหญ่จะศึกษาในลักษณะ 2 มิติ และมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงตามทิศทางแกนนอนเท่านั้น Huang and Kamal (2000) ศึกษาการจำลองสัณฐานวิทยาของการตกผลึกของพอลิเอทิลีนด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ ต่อมา Piorkowska (2002) ศึกษาการจำลองสัณฐานวิทยาของการตกผลึกของไอโซแทกติก พอลิโพรพิลีนด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งให้ผลการจำลองที่สอดคล้องกันคือพบว่านิวเคลียสจะเกิดหนาแน่นในบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำและผลึกของพอลิเมอร์มีลักษณะเป็นวงรี นอกจากนี้เพื่อยืนยันความถูกต้องของแบบจำลอง Huang and Kamal (2000) เปรียบเทียบผลการจำลองในเชิงคุณภาพของสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิคงที่กับผลจากการทดลองพบว่ามีความสอดคล้องกัน Piorkowska (2002) เปรียบเทียบผลของจลนพลศาสตร์และสัณฐานวิทยาในเชิงคุณภาพกับผลการทดลองของ Pawlak and Piorkowska (2001) พบว่ามีความสอดคล้องกันดังแสดงในภาพที่ 7 ต่อมา Xu and Bellehumeur (2006) ศึกษาการจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในกระบวนการตกผลึกของเอทิลีนโคพอลิเมอร์ในเครื่องขึ้นรูปชนิดแม่พิมพ์หมุน (Rotational Molding) โดยใช้ตัวแปรจากการทดลอง พบว่าบริเวณที่ใกล้กับผิวแม่พิมพ์ จะเกิดการตกผลึกก่อนและมีลักษณะผลึกของพอลิเมอร์เป็น โครงสร้างแบบ Transcrystalline และผลึกของพอลิเมอร์ในบริเวณที่ใกล้กับด้านในของแม่พิมพ์ จะเกิดผลึกขนาดใหญ่ ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลจากการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์ นอกจากนี้จะพบว่าทำให้เย็นด้วยละอองน้ำจะทำให้ผลึกมีขนาดเล็กกว่าการปล่อยให้ตกผลึกเอง



ภาพที่ 7 ตัวอย่างสัณฐานวิทยาในเชิงคุณภาพในช่วงระหว่างการตกผลึกของไอโซแทกติก โพลีโพรพิลีนภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ 35 องศาเซลเซียสต่อมิลลิเมตร (ก) ผลการจำลอง (ข) ผลการทดลองจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงโพลาไรซ์จาก Pawlak and Piorkowska (2001)

ที่มา: Piorkowska (2002)

เนื่องจากงานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่มิได้ศึกษาข้อมูลในเชิงปริมาณอย่างละเอียดของ สัณฐานวิทยาของวัสดุพอลิเมอร์ ในงานวิจัยเราจึงสนใจการจำลองการเปลี่ยนแปลงของสัณฐาน วิทยาในกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์ โดยศึกษาข้อมูลในเชิงปริมาณของสัณฐานวิทยาในช่วง ระหว่างการตกผลึกอย่างละเอียด ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วง ระหว่างการตกผลึก และการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์แล้ว Katdee (2006) ศึกษาการจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้ สภาวะอุณหภูมิกึ่งที่ในลักษณะ 2 มิติ ด้วยการจำลองแบบมอนติคาร์โล โดยพิจารณาจากผลกระทบ ของจำนวนนิวเคลียส อัตราการเติบโตของผลึกพอลิเมอร์และอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกของ พอลิเมอร์ แล้วนำผลของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกจากการจำลองเปรียบเทียบกับสมการของ Avrami พบว่าผลจากการจำลองมีความสอดคล้องกับสมการของ Avrami และแสดงผลของสัณฐาน วิทยาในกระบวนการตกผลึกของพอลิเมอร์เป็นข้อมูลในเชิงปริมาณ ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึก พอลิเมอร์และการกระจายตัวของขนาดผลึกพอลิเมอร์ พบว่าการเพิ่มจำนวนนิวเคลียสส่งผลให้ตก ผลึกได้เร็วขึ้นขนาดเฉลี่ยของผลึกจะมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบ การเพิ่ม

อัตราการเติบโตของผลึกจะทำให้ตกผลึกได้เร็วขึ้นขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกจะใหญ่ขึ้นแต่ไม่ส่งผลกระทบต่อฐานวิทยาเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ตกผลึกเพิ่มขึ้น ขนาดเฉลี่ยของผลึกจะใหญ่ขึ้นและการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์จะกว้างขึ้น

ต่อมา ชยุตน์ และพิมพากรณ์ (2551) ศึกษาการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ ในลักษณะ 3 มิติ เพื่อศึกษาถึงผลกระทบของความหนาแน่นของนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกต่อจลนศาสตร์และการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึก พบว่าเมื่อจำนวนนิวเคลียสเพิ่มขึ้น เวลาที่ใช้ในการตกผลึกจะลดลง ขนาดเฉลี่ยของผลึกจะมีขนาดเล็กลงและการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบลง การเปลี่ยนแปลงอัตราการเติบโตของผลึกมีผลต่อขนาดเฉลี่ยและการกระจายตัวของขนาดผลึกระหว่างที่เกิดการตกผลึกเท่านั้นแต่ไม่มีผลต่อสัณฐานวิทยาเมื่อการตกผลึกสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบว่าในระนาบ 2 มิติ เมื่อความหนาแน่นของพอลิเมอร์เพิ่มขึ้นเวลาที่ใช้ตกผลึกลดลง ขนาดเฉลี่ยของผลึกลดลงและทำให้การกระจายตัวของขนาดผลึกกว้างขึ้น แต่ความหนาแน่นของพอลิเมอร์ไม่มีผลต่อสัณฐานวิทยาของพอลิเมอร์เมื่อตกผลึกสมบูรณ์ในปริมาตร 3 มิติ

ต่อมาได้มีการพัฒนาการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีความซับซ้อนมากขึ้น โดย อุเทน (2552) ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงของสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน ภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ในลักษณะ 2 มิติ พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการเกิดนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกจะทำให้ตกผลึกได้เร็วขึ้น อัตราการเกิดนิวเคลียสที่เพิ่มขึ้นทำให้ผลึกมีขนาดเล็กลง การกระจายตัวของขนาดผลึกจะแคบ และพบว่าอัตราการลดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ทำให้เวลาที่ใช้ในการตกผลึกน้อยลง ขนาดเฉลี่ยของผลึกเล็กลง การกระจายตัวของขนาดผลึกแคบ นอกจากนี้ที่อัตราการลดอุณหภูมิต่ำอาจส่งผลให้เกิดการตกผลึกไม่สมบูรณ์ และผลที่ได้จากการจำลองในส่วนของการจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกมีความสอดคล้องกับทฤษฎีของ Avrami

เนื่องจากการตกผลึกในระดับอุตสาหกรรมนั้นส่วนใหญ่จะมีการถ่ายเทความร้อน ทำให้อุณหภูมิในระบบไม่เท่ากัน ในงานวิจัยนี้จึงพิจารณาการจำลองตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในลักษณะ 2 มิติ ซึ่งเป็นสภาวะที่ซับซ้อนมากขึ้น เพื่อศึกษารายละเอียดของสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์โดยใช้การจำลองแบบมอนติคาร์โล

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. ฮาร์ดแวร์

เครื่องคอมพิวเตอร์ Intel Core 2 Quad, CPU 2.66 GHz, DDR-II 4.0 GB

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

เครื่องคอมพิวเตอร์ Intel Core 2 Dual, CPU 3.20 GHz, DDR-II 2.0 GB

เครื่องคอมพิวเตอร์ Intel Pentium 4, CPU 3.20 GHz, DDR-I 2.0 GB

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

2. ซอฟต์แวร์

MATLAB สำหรับพัฒนาแบบจำลองและวิเคราะห์ข้อมูลขั้นสูง

Microsoft Excel สำหรับวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการจำลอง

3. เงื่อนไขการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

การพัฒนาแบบจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์นี้ ใช้อธิบายการตกผลึกของซินดิโอแทกติก พอลิโพรพิลีน ($M_n = 76,200$ Da, $M_w = 165,000$ Da, $M_z = 290,000$ Da, $M_w/M_n = 2.2$) เท่านั้น แต่สามารถปรับเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้ เช่น ไอโซแทกติก พอลิโพรพิลีน โดยเปลี่ยนที่สมการความหนาแน่นของนิวเคลียส อัตราการเกิดนิวเคลียส และอัตราการเติบโตของผลึกที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ และแบบจำลองใช้พิจารณาการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิตามทิศทางแกนนอนอย่างคงที่ในสภาวะสถานะคงตัวเท่านั้น แต่สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยเปลี่ยนที่อุณหภูมิใน

พื้นที่ทั้งหมด นอกจากนี้รูปร่างของผลึกพอลิเมอร์ที่ศึกษาต้องเป็นวงกลมเท่านั้น เนื่องจากพิจารณาที่ n_A เท่ากับ 2 สำหรับการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ และเท่ากับ 3 สำหรับการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ และนิวเคลียสจะเกิดขึ้นอย่างสุ่มโดยโอกาสที่จะเกิดนิวเคลียสจะขึ้นกับอุณหภูมิเท่านั้น

วิธีการ

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการตกผลึกของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน โดยแบ่งลักษณะการเกิดนิวเคลียสตามช่วงของอุณหภูมิที่ตกผลึก เมื่อตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส กำหนดให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ และช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส กำหนดให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์ และพิจารณาเกรเดียนต์ของอุณหภูมิอย่างคงที่ตามทิศทางแกนนอนหรือแกน x เท่านั้น

การจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการจำลองแบบมอนติคาร์โล โดยพิจารณาในพื้นที่ 800×800 พิกเซล ซึ่งขั้นตอนการจำลองการตกผลึกจะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลักๆ ตามกระบวนการตกผลึก ได้แก่ การเกิดนิวเคลียส และการเติบโตของผลึก โดยในตอนเริ่มต้นของการตกผลึก ($t_0 = 0$) กำหนดให้พื้นที่ทั้งหมดที่พิจารณาเปรียบเสมือนกับสถานะหลอมเหลวที่มีแต่สถานะฐานแสดงดังภาพที่ 8



ภาพที่ 8 การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เวลาเริ่มต้น ($t_0 = 0$)

กำหนดอุณหภูมิที่ขอบด้านซ้าย (T_L) และอุณหภูมิที่ขอบด้านขวา (T_R) ดังแสดงในภาพที่ 8 แล้วคำนวณอุณหภูมิทุกๆ จุดในพื้นที่ 800×800 พิกเซล ($T_{x,y}$) โดยให้อุณหภูมิในพื้นที่เปลี่ยนแปลงตามทิศทางแกนนอนหรือแกน x เท่านั้น ($T(x)$) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ในลักษณะเส้นตรงดังสมการ (25)

$$T(x) = T_L + (x-1) \left[\frac{T_R - T_L}{X - 1} \right] \quad (25)$$

เมื่อ	$T(x)$	คือ อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงตามทิศทางแกน x (องศาเซลเซียส)
	T_L	คือ อุณหภูมิที่ขอบด้านซ้าย (องศาเซลเซียส)
	T_R	คือ อุณหภูมิที่ขอบด้านขวา (องศาเซลเซียส)
	X	คือ ความกว้างของพื้นที่ที่พิจารณามีค่าเท่ากับ 800 พิกเซล
	x	คือ ตำแหน่ง x ใดๆ ในพื้นที่ มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 800

ในขั้นตอนการเติบโตของผลึกตำแหน่งที่ตกผลึกจะพิจารณาจากเวลาที่ตกผลึกซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (26) ทั้งการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์และเอกพันธุ์

$$t_c(i) = \left[(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \left[\int_{T(x,y)}^{T(x_i,y_i)} G(T) d(T) \right]^{-1} \quad (26)$$

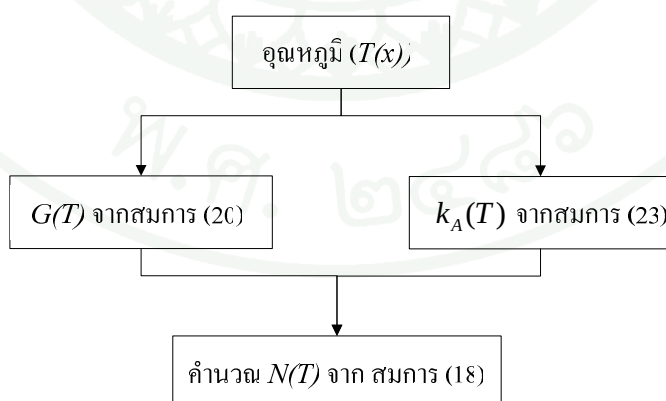
เมื่อ	$t_c(i)$	คือ เวลาที่ตกผลึกในพื้นที่ทั้งหมดของนิวเคลียสลำดับที่ i
	i	คือ ลำดับของนิวเคลียส
	x_i, y_i	คือ ตำแหน่งนิวเคลียสลำดับที่ i ในพื้นที่ 800×800 พิกเซล
	y	คือ ตำแหน่ง y ใดๆ ในพื้นที่ มีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 800

1. การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบ วิวิธพันธุ์

ขั้นตอนการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ซึ่งกำหนดให้เป็นช่วงอุณหภูมิที่มีการเกิดนิวเคลียสวิวิธพันธุ์ กำหนดให้อัตราส่วน 5 พิกเซล เท่ากับ 1 ไมโครเมตร

เมื่อได้อุณหภูมิทุกๆ จุดในพื้นที่แล้ว ($T_{x,y}$) จากการคำนวณจากสมการ (25) จึงคำนวณหาอัตราการเติบโตของผลึก ($G(T)$) ของซินติโอแทคติก โพลีโพรพิลีน ด้วยสมการ (20) และคำนวณหาค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami ($k_A(T)$) ด้วยสมการ (23) เพื่อหาความหนาแน่นของนิวเคลียส ($N(T)$) ในแต่ละอุณหภูมิด้วยสมการ (18) แผนผังการคำนวณแสดงดังภาพที่ 9

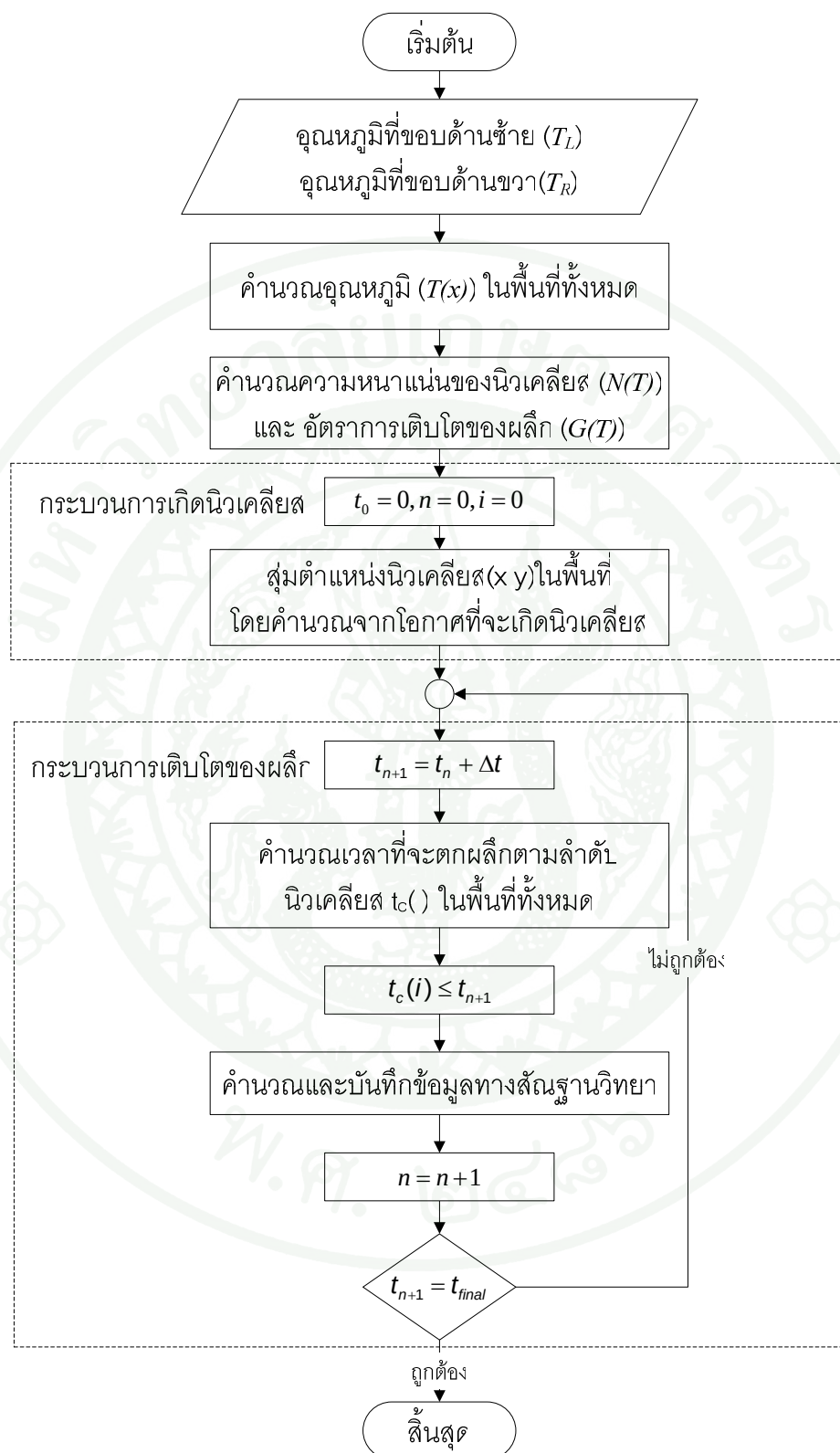
สำหรับการจำลองเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ เริ่มต้นการตกผลึกที่เวลา $t_0 = 0$ ด้วยการสุ่มตำแหน่งนิวเคลียสในพื้นที่ทั้งหมด โดยพิจารณาจากโอกาสที่จะเกิดนิวเคลียสในแต่ละอุณหภูมิ บันทึกรายละเอียดของนิวเคลียสซึ่ง ได้แก่ ตำแหน่งนิวเคลียส (x,y) ลำดับนิวเคลียส (i) ในการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์นิวเคลียสจะเกิดขึ้นพร้อมกันทั้งหมดในพื้นที่ในช่วงเวลาเริ่มต้น โดยกำหนดให้ 1 นิวเคลียสที่เกิดขึ้นเท่ากับ 1 พิกเซล



ภาพที่ 9 การคำนวณค่าความหนาแน่นของนิวเคลียสด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ พิจารณาในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส

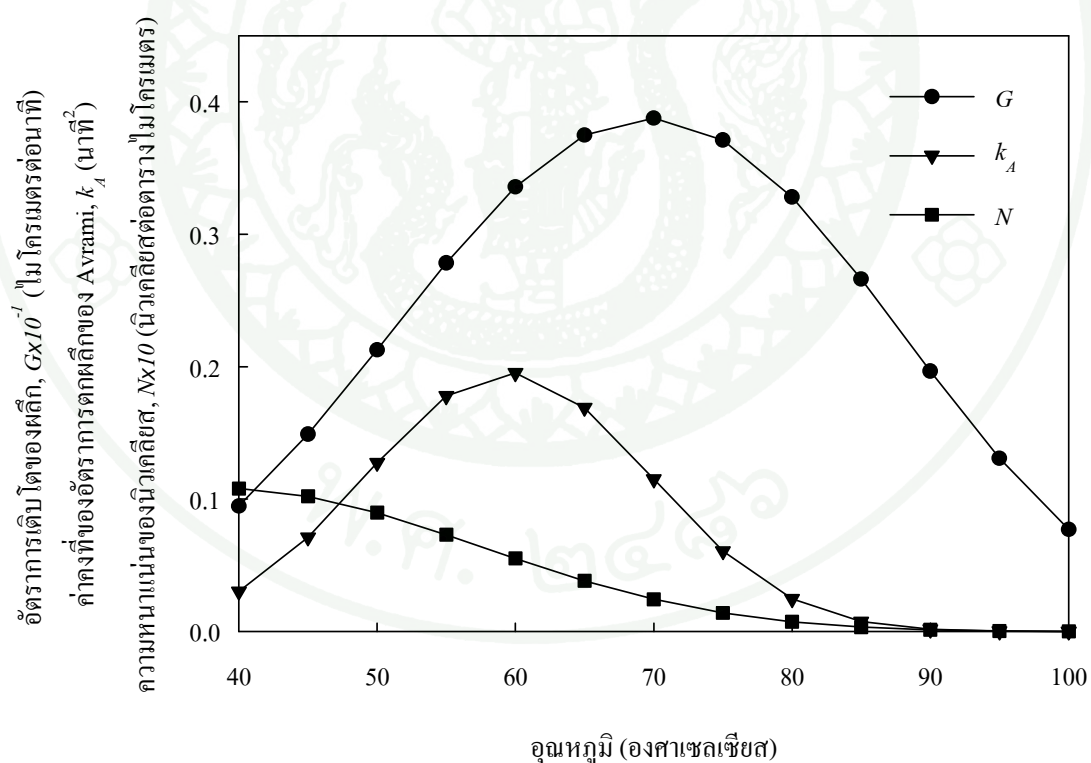
ต่อมาเป็นกระบวนการเติบโตของผลึก เนื่องจากในกรณีนี้อัตราการเติบโตของผลึกในพื้นที่ จะมีค่าไม่เท่ากันซึ่งจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในพื้นที่ จึงพิจารณาจากเวลาที่ตกผลึกในแต่ละตำแหน่ง $t_c(1)$ ที่ตำแหน่ง (x,y) ใดๆ ในพื้นที่ทั้งหมดด้วยสมการ (26) ซึ่งคำนวณจากอัตราการเติบโตของผลึกในแต่ละตำแหน่ง เมื่อเวลาที่ใช้ในการตกผลึกเพิ่มขึ้น $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ ถ้าเวลาที่ตกผลึกในแต่ละตำแหน่งมีค่าอยู่ในช่วงเวลาที่พิจารณา $t_c(1) \leq t_{n+1}$ ตำแหน่งนั้นจะตกผลึก เมื่อจำนวนนิวเคลียสมีค่าหนึ่งจะคำนวณเวลาที่ใช้ในการตกผลึกของแต่ละนิวเคลียส $t_c(i)$ ที่ตำแหน่ง (x,y) ใดๆ ในพื้นที่ทั้งหมดด้วยสมการ (26) แล้วเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการตกผลึกของแต่ละนิวเคลียส $t_c(i)$ ที่ตำแหน่ง (x,y) ใดๆ เพื่อหาเวลาที่น้อยที่สุดที่ตำแหน่งนั้นๆ และบันทึกค่าเวลาที่น้อยที่สุดที่จะตกผลึกของแต่ละตำแหน่งในพื้นที่พร้อมกับตำแหน่งที่ตกผลึกและลำดับนิวเคลียสของผลึกนั้น

ข้อมูลทางสัณฐานวิทยาหาได้จากการหาดำแหน่งในพื้นที่ซึ่งมีเวลาที่ตกผลึกให้อยู่ในช่วงเวลาที่ต้องการ แล้วคำนวณและบันทึกข้อมูล และทำซ้ำจนกระทั่งตกผลึกสมบูรณ์หรือสิ้นสุดกระบวนการตกผลึก และจำลองการตกผลึก 1000 ครั้ง และรวบรวมเป็นผลค่าเฉลี่ยที่มาจาก การจำลองทั้ง 1000 ครั้ง เพื่อความแม่นยำของข้อมูลเชิงปริมาณของการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยา ในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึกในแต่ละช่วงอุณหภูมิ ซึ่งขั้นตอนการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ ภายใต้อุณหภูมิที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสรุปไว้ดังภาพที่ 10 โดยจะศึกษาผลกระทบของช่วงอุณหภูมิ และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่กำหนดให้อุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส และกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิด้านซ้ายคงที่ 40 องศาเซลเซียส แล้วมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิไปทางด้านขวา



ภาพที่ 10 แผนผังลำดับขั้นตอนการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

ภาพที่ 11 แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเติบโตของผลึก ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และความหนาแน่นของนิวเคลียสของซินติโอแทกติก พอลิโพรพิลีนในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส โดยคำนวณจากสมการ (20), (23) และ (18) ตามแผนผังการคำนวณในภาพที่ 9 ซึ่งกำหนดให้มีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ จากภาพที่ 10 สามารถแบ่งพิจารณาได้ 3 ช่วงอุณหภูมิ ได้แก่ ช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส 60 ถึง 70 องศาเซลเซียส และ 70 ถึง 100 องศาเซลเซียส ในช่วงอุณหภูมิแรกจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส อัตราการเติบโตของผลึกและค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami จะเพิ่มขึ้น แต่ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลง ในช่วงที่สองเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 60 ถึง 70 องศาเซลเซียส อัตราการเติบโตของผลึกยังคงเพิ่มขึ้น แต่ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลง ในช่วงสุดท้ายอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 70 ถึง 100 องศาเซลเซียส อัตราการเติบโตของผลึก ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลงทั้งหมด

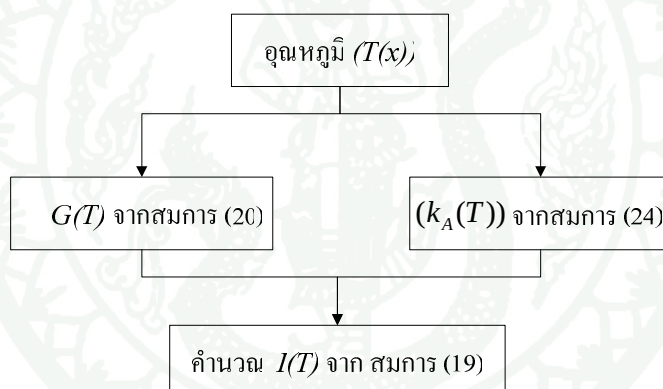


ภาพที่ 11 ความสัมพันธ์ของอัตราการเติบโตของผลึก ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และความหนาแน่นของนิวเคลียสของซินติโอแทกติก พอลิโพรพิลีนในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

2. การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์

ขั้นตอนการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส ซึ่งกำหนดให้เป็นช่วงอุณหภูมิที่มีการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ พิจารณาในพื้นที่ 800×800 พิกเซล กำหนดให้อัตราส่วน 6 พิกเซล เท่ากับ 1 ไมโครเมตร

เมื่อได้อุณหภูมิทุกๆ จุดในพื้นที่แล้ว ($T_{x,y}$) จากการคำนวณจากสมการ (25) จึงคำนวณหาอัตราการเติบโตของผลึก ($G(T)$) ของซินติโอแทคติก โพลีโพรพิลีน ด้วยสมการ (20) และคำนวณค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami ($k_A(T)$) ด้วยสมการ (24) เพื่อหาอัตราการเกิดนิวเคลียสในแต่ละอุณหภูมิ ($I(T)$) ด้วยสมการ (19) แผนผังการคำนวณแสดงดังภาพที่ 12

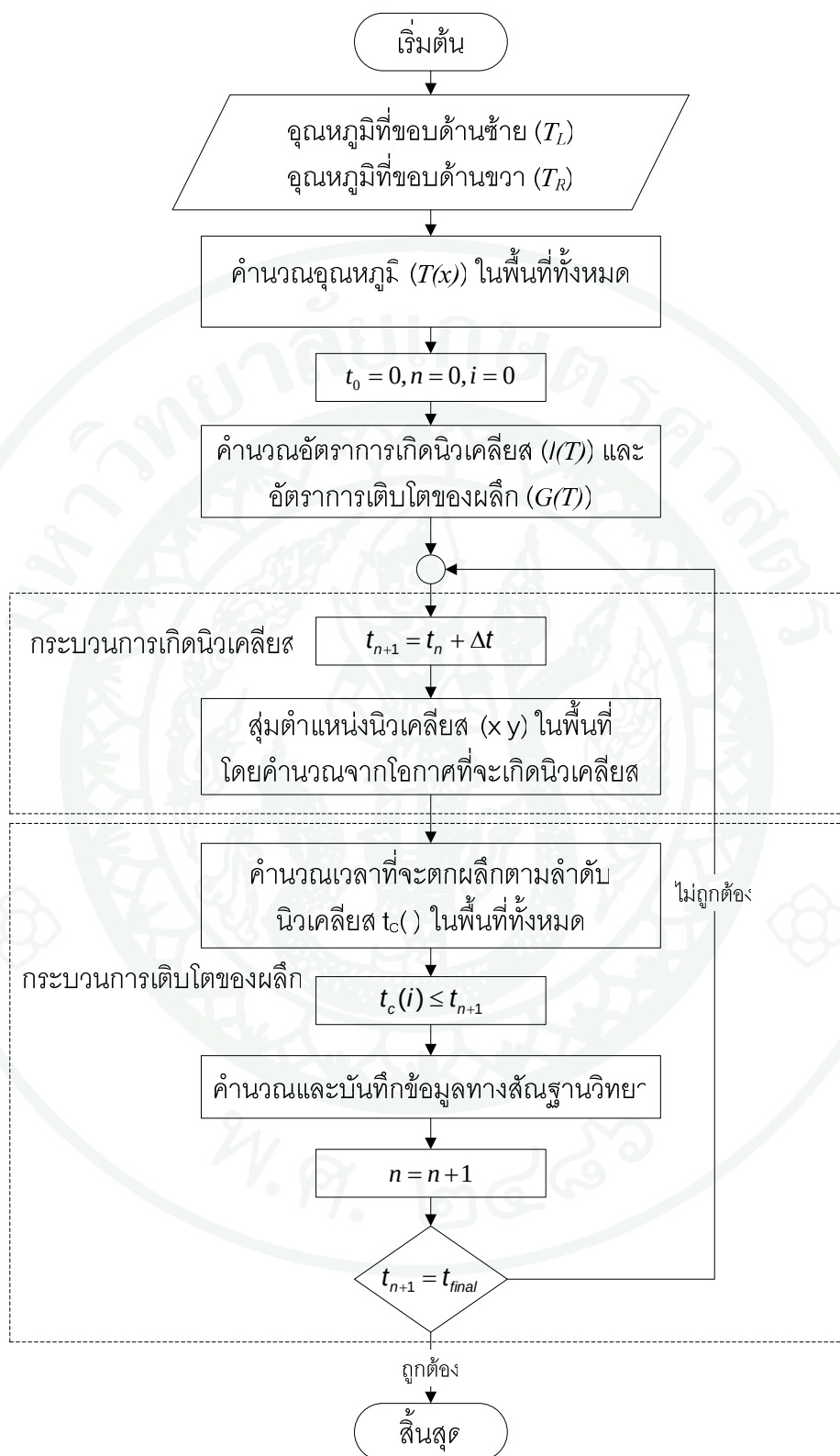


ภาพที่ 12 การคำนวณค่าอัตราการเกิดนิวเคลียสด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิพิจารณาในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส

สำหรับการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์จำนวนนิวเคลียสจะเกิดขึ้นเรื่อยๆ ตลอดช่วงเวลาการตกผลึก เริ่มต้นการตกผลึกที่เวลา $t_0 = 0$ ด้วยการสุ่มตำแหน่งนิวเคลียสในพื้นที่ทั้งหมด โดยพิจารณาจากโอกาสที่จะเกิดนิวเคลียสในแต่ละอุณหภูมิ บันทึกข้อมูลของนิวเคลียสซึ่ง ได้แก่ ตำแหน่งนิวเคลียส (x,y) ลำดับนิวเคลียส (i) และเวลาที่เกิดนิวเคลียส (τ) โดยตำแหน่งของนิวเคลียสที่เกิดขึ้นจะบันทึกเฉพาะนิวเคลียสที่เกิดขึ้นในส่วนของอัสฐานเท่านั้น กำหนดให้ 1 นิวเคลียสที่เกิดขึ้นเท่ากับ 1 พิกเซล ต่อมาเป็นกระบวนการเติบโตของผลึก เนื่องจากในกรณีนี้อัตราการเติบโตของผลึกในพื้นที่จะมีค่าไม่เท่ากันซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในพื้นที่ จึงพิจารณาจากเวลาที่

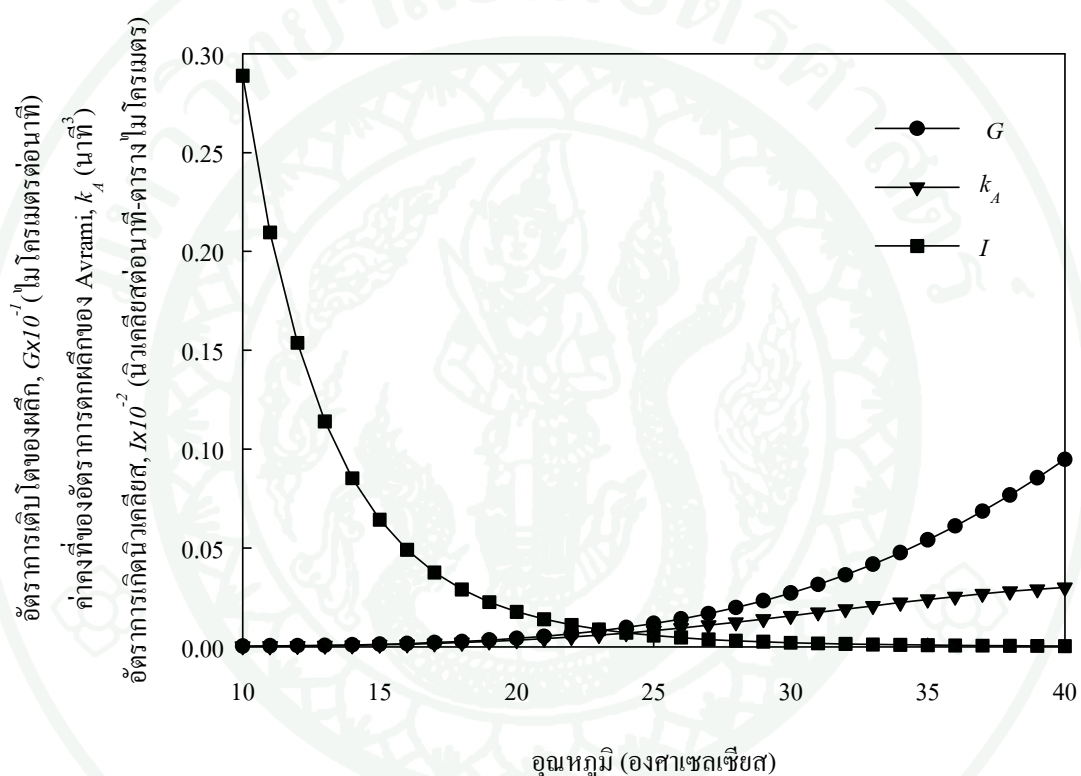
ตกผลึกในแต่ละตำแหน่ง $t_c(1)$ ที่ตำแหน่ง (x,y) ใดๆ ในพื้นที่ทั้งหมดด้วยสมการ (26) ซึ่งคำนวณจากอัตราการเติบโตของผลึกในแต่ละตำแหน่ง เมื่อเวลาที่ใช้ในการตกผลึกเพิ่มขึ้น $t_{n+1} = t_n + \Delta t$ ถ้าเวลาที่ตกผลึกในแต่ละตำแหน่งมีค่าอยู่ในช่วงเวลาที่พิจารณา $t_c(1) \leq t_{n+1}$ ตำแหน่งนั้นจะตกผลึกเมื่อจำนวนนิวเคลียสมีกว่าหนึ่งจะคำนวณเวลาที่ใช้ตกผลึกของแต่ละนิวเคลียส $t_c(i)$ ที่ตำแหน่ง (x,y) ใดๆ ในพื้นที่ทั้งหมด ด้วยสมการ (26) แล้วเปรียบเทียบเวลาที่ใช้ในการตกผลึกของแต่ละนิวเคลียส $t_c(i)$ ที่ตำแหน่ง (x,y) ใดๆ เพื่อหาเวลาที่น้อยที่สุดที่จะตกผลึกและต้องอยู่ในช่วงเวลาที่กำหนด แล้วบันทึกค่าเวลานั้นๆ พร้อมกับตำแหน่งที่ตกผลึก และลำดับนิวเคลียสของผลึกนั้น ถ้าอุณหภูมิในพื้นที่เท่ากันทั้งหมดขนาดผลึกที่เกิดขึ้นที่หลังจะมีขนาดเล็ก สำหรับในงานวิจัยนี้ที่พิจารณาเป็นเวลาจึงเพิ่มช่วงเวลาที่ให้กับผลึกของนิวเคลียสชุดที่เกิดหลังสุด $(t_{c,r}(i) + \Delta t)$ ซึ่งเป็นช่วงเวลาจากที่นิวเคลียสชุดแรกเกิดจนถึงนิวเคลียสชุดปัจจุบัน เพื่อให้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบระยะเวลาที่ใช้ในการตกผลึกของแต่ละนิวเคลียสที่ตำแหน่งระหว่าง $t_{c,r-1}(i)$ และ $t_{c,r}(i) + \Delta t$ เพื่อหาเวลาที่น้อยที่สุดที่จะตกผลึกของแต่ละตำแหน่ง จะทำให้ผลึกของนิวเคลียสที่เกิดที่หลังจะมีขนาดเล็กกว่าผลึกที่เกิดก่อนถ้าตกผลึกภายใต้สภาวะที่อุณหภูมิเท่ากันทั้งระบบ แต่เนื่องจากงานวิจัยนี้อุณหภูมิจะเปลี่ยนแปลงตามทิศทางแกนนอนเท่านั้น จึงยังสรุปไม่ได้ว่าผลึกที่เกิดที่หลังจะมีขนาดเล็กกว่าผลึกที่เกิดก่อนเสมอไป ซึ่งต้องพิจารณาถึงอัตราการเติบโตของผลึกด้วย

ข้อมูลทางสัณฐานวิทยาหาได้จากการหาตำแหน่งของผลึกในพื้นที่ซึ่งมีเวลาที่ตกผลึกให้อยู่ในช่วงเวลาที่กำหนด แล้วคำนวณและบันทึกข้อมูล และทำซ้ำจนกระทั่งตกผลึกสมบูรณ์หรือสิ้นสุดกระบวนการตกผลึก และทำจำลองการตกผลึก 10 ครั้ง และรวบรวมเป็นผลค่าเฉลี่ยที่มาจากการจำลองทั้ง 10 ครั้ง เพื่อให้ได้ข้อมูลเชิงปริมาณของการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ ซึ่งขั้นตอนการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสรุปไว้ดังภาพที่ 13 โดยจะศึกษาผลกระทบของช่วงอุณหภูมิ และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่กำหนดให้อุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส และกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิด้านซ้ายคงที่ 10 องศาเซลเซียส แล้วมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิไปทางด้านขวา



ภาพที่ 13 แผนผังลำดับขั้นตอนการจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์

ภาพที่ 14 แสดงความสัมพันธ์ของอัตราการเติบโตของผลึก ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และความหนาแน่นของนิวเคลียสของซินติโอแทคติก พอลิโพรพิลีนในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส โดยคำนวณจากสมการ (20), (24) และ (19) ตามแผนผังการคำนวณในภาพที่ 12 ซึ่งกำหนดให้เกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดนิวเคลียสจะลดลง แต่อัตราการเติบโตของผลึกและค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami จะเพิ่มขึ้น



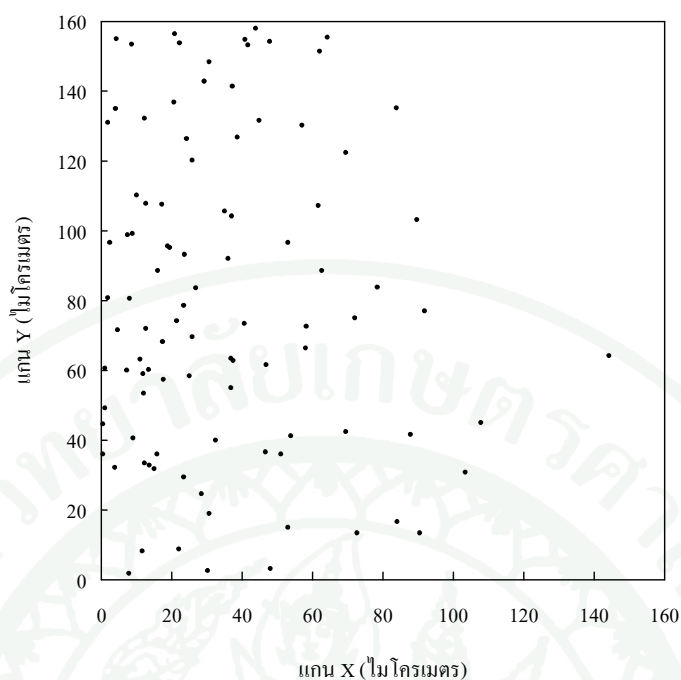
ภาพที่ 14 ความสัมพันธ์ของอัตราการเติบโตของผลึก ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami และอัตราการเกิดนิวเคลียสของซินติโอแทคติก พอลิโพรพิลีนในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์

ผลและวิจารณ์

งานวิจัยนี้พิจารณาการจำลองการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในลักษณะ 2 มิติ โดยกำหนดให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นในลักษณะเส้นตรงตามทิศทางแกนนอน เพื่อศึกษาผลกระทบจากช่วงของอุณหภูมิ และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกของพอลิเมอร์ ข้อมูลเชิงปริมาณของการเปลี่ยนแปลงทางสัณฐานวิทยาที่พิจารณา ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์

ผลกระทบของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการเกิดนิวเคลียส

ในงานวิจัยที่ผ่านการจำลองการตกผลึกของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีนภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (Ketdee, 2006) พบว่าความหนาแน่นของนิวเคลียสจะเพิ่มขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิลง และนิวเคลียสที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเกิดกระจายกันอย่างสม่ำเสมอในพื้นที่ที่พิจารณา สำหรับการจำลองการเกิดนิวเคลียสภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ นิวเคลียสจะเกิดขึ้นโดยการสุ่มตำแหน่งตามโอกาสที่น่าจะเกิดนิวเคลียสของซินดิโอแทคติก พอลิโพรพิลีน ซึ่งจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิตามทิศทางแกนนอนหรือแกน x เท่านั้น พบว่านิวเคลียสจะเกิดหนาแน่นบริเวณที่อุณหภูมิต่ำทั้งการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ ซึ่งผลการจำลองการเกิดนิวเคลียสพบว่ามีผลสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาได้แก่ Huang and Petemann (1990); Huang and Kamal (2000); Pawlak and Piorkowska (2001); Piorkowska (2002) ในภาพที่ 15 แสดงถึงตัวอย่างผลทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการจำลองการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วง 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ซึ่งจำนวนนิวเคลียสเกิดขึ้นมาพร้อมกันทั้งหมดในช่วงเริ่มต้นของกระบวนการตกผลึก

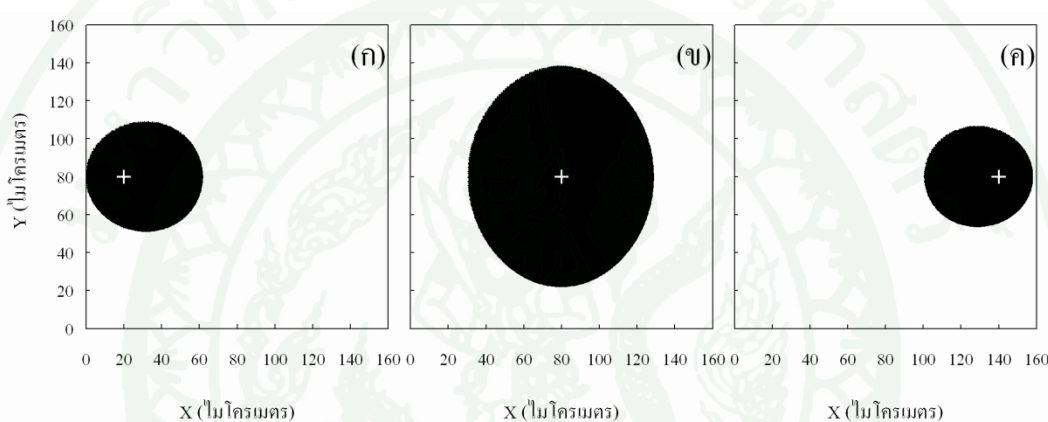


ภาพที่ 15 ตัวอย่างผลทางสัณฐานวิทยาที่ได้จากการจำลองการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในอุณหภูมิช่วง 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส

ผลกระทบของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการเติบโตของผลึก

การจำลองการเติบโตของผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ในลักษณะ 2 มิติ (Ketdee, 2006) พบว่าผลึกพอลิเมอร์หรือสเฟียรูไลต์จะมีลักษณะวงกลม สำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในลักษณะเส้นตรงตามแกนอนหรือแกน x เท่านั้น จากภาพที่ 11 เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเติบโตของผลึกกับอุณหภูมิ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 40 องศาเซลเซียส อัตราการเติบโตของผลึกจะสูงขึ้น และจะเพิ่มขึ้นสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส จากนั้นอัตราการเติบโตของผลึกจะลดลง จากความสัมพันธ์ดังกล่าวทำให้การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะทำให้สเฟียรูไลต์มีลักษณะคล้ายวงรี โดยลักษณะวงรีจะขึ้นกับตำแหน่งที่ตกผลึก ซึ่งผลจากการจำลองนี้สอดคล้องกับผลจากการจำลองที่ผ่านมา (Piorkowska, 2002; Huang and Kamal, 2000) แต่ในงานวิจัยที่ผ่านมาศึกษาเพียงบางช่วงอุณหภูมิเท่านั้น ภาพที่ 16 แสดงถึงการจำลองการเติบโตของสเฟียรูไลต์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ที่ตำแหน่งนิวเคลียสต่างๆ จะเห็นได้ว่าในกรณีนี้เมื่อกำหนดตำแหน่งนิวเคลียสที่ (20,80) มีอุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส ซึ่ง

เป็นช่วงที่อัตราการเติบโตของผลึกทางด้านขวาสูงกว่าด้านอื่นๆ สเฟียรูไลท์ที่ได้จึงมีลักษณะคล้ายวงรีที่มุ่งการเติบโตไปทางด้านขวาซึ่งมีอุณหภูมิสูงกว่า ดังแสดงในภาพที่ 16 (ก) เมื่อกำหนดตำแหน่งนิวเคลียสที่ (80,80) มีอุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่อัตราการเติบโตของผลึกสูงที่สุด จึงทำให้สเฟียรูไลท์เติบโตในลักษณะคล้ายวงรีที่เติบโตตามแนวตั้งดังแสดงในภาพที่ 16 (ข) นอกจากนี้เมื่อกำหนดตำแหน่งนิวเคลียสที่ (140,80) มีอุณหภูมิประมาณ 95 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่อัตราการเติบโตของผลึกทางด้านซ้ายสูงกว่าด้านอื่นๆ สเฟียรูไลท์จึงมีลักษณะคล้ายวงรีที่มุ่งการเติบโตไปทางด้านซ้ายซึ่งมีอุณหภูมิต่ำกว่าดังแสดงในภาพที่ 16 (ค)

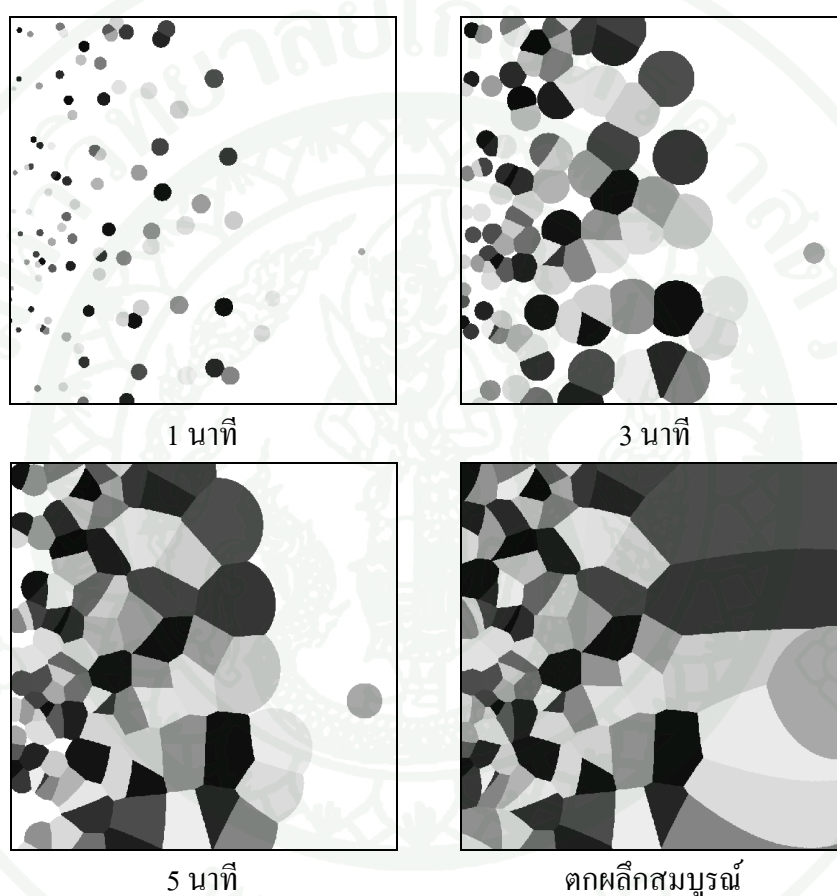


ภาพที่ 16 ตัวอย่างการจำลองการเติบโตของสเฟียรูไลท์ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ที่ตำแหน่งนิวเคลียส (ก) (20,80) (ข) (80,80) และ(ค) (140,80) ที่เวลา 15 นาที

การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

การศึกษาการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส โดยพิจารณาในพื้นที่ 800×800 พิกเซล กำหนดให้ 5 พิกเซล เท่ากับ 1 ไมโครเมตร และจำลองการตกผลึก 1000 ครั้งต่อหนึ่งกรณีศึกษา โดยการรวบรวมเป็นผลค่าเฉลี่ยที่มาจากการจำลองทั้ง 1000 ครั้ง ตัวอย่างการจำลองสถานะวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ในเชิงคุณภาพซึ่งแสดงในภาพที่ 17 ในเบื้องต้นจะเห็นได้ว่าผลกระทบของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิทำให้ในช่วงเวลาเริ่มต้นของการตกผลึกจะเกิดผลึกหนาแน่นในบริเวณที่

อุณหภูมิต่ำ แล้วค่อยๆ ขยายส่วนที่เป็นผลึกมาสู่บริเวณที่อุณหภูมิสูงซึ่งส่วนใหญ่เป็นส่วนของอสัณฐาน เมื่อตกผลึกสมบูรณ์จะเห็นได้ว่าขนาดผลึกมีความแตกต่างกันอย่างชัดเจน ผลจากการจำลองในเบื้องต้นนี้พบว่ามีความสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาเช่นกันทั้งการทดลอง (Huang and Petemann (1990); Pawlak and Piorkowska, 2001) และการจำลอง (Huang and Kamal, 2000; Piorkowska, 2002)

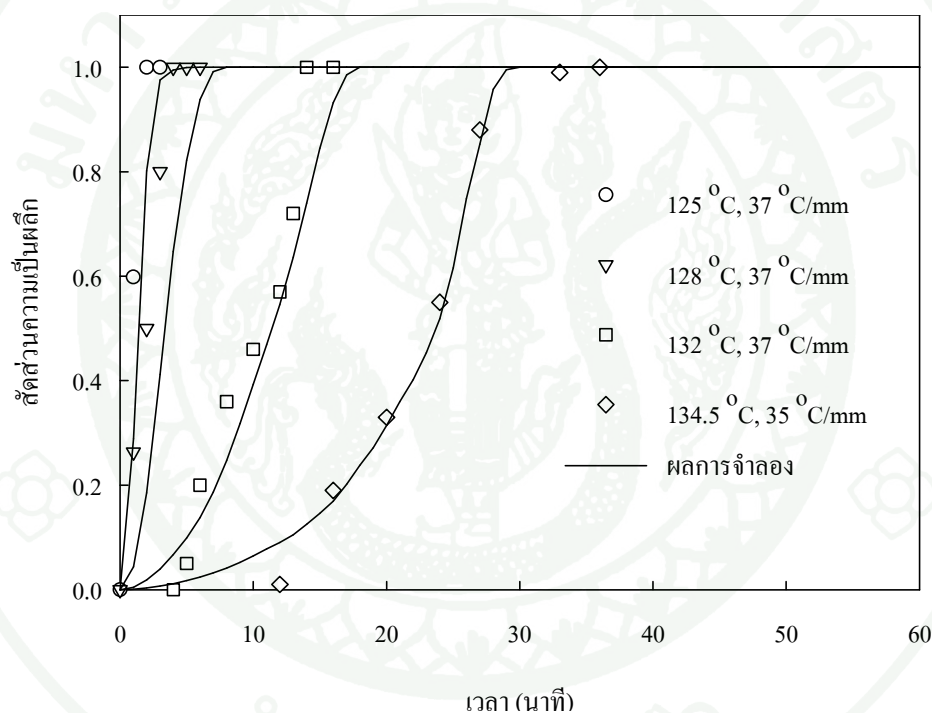


ภาพที่ 17 ตัวอย่างการจำลองสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในเชิงคุณภาพด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิช่วง 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส

การเปรียบเทียบผลการจำลองกับผลการทดลอง

เพื่อยืนยันความถูกต้องของแบบจำลอง ในงานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบผลของการจำลองกับผลการทดลอง จาก Pawlak and Piorkowska (2001) โดยใช้ผลของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก

ของไอโซเทคติก พอลิโพรพิลีน ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิตามทิศทางแกนนอนในลักษณะเส้นตรง โดยพิจารณาเฉพาะช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิคงที่ซึ่งต่างกันไม่เกิน 0.5 องศาเซลเซียส เช่น 125°C , 37°C/mm หมายถึง การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ 37 องศาเซลเซียสต่อมิลลิเมตร ซึ่งพิจารณาการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 124.5 ถึง 125.5 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 18 จะเห็นได้ว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิที่พิจารณาสูงขึ้นทำให้ตกผลึกช้าลง ซึ่งผลจากการจำลองพบว่ามีผลสอดคล้องกับผลการทดลองจาก Pawlak and Piorkowska (2001) อย่างมาก แสดงว่าแบบจำลองที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความน่าเชื่อถือ



ภาพที่ 18 การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ระหว่างผลการทดลองจาก Pawlak and Piorkowska (2001) (สัญลักษณ์) กับ ผลการจำลอง (เส้นทึบ)

การศึกษาอันตรกิริยา (Interaction) ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

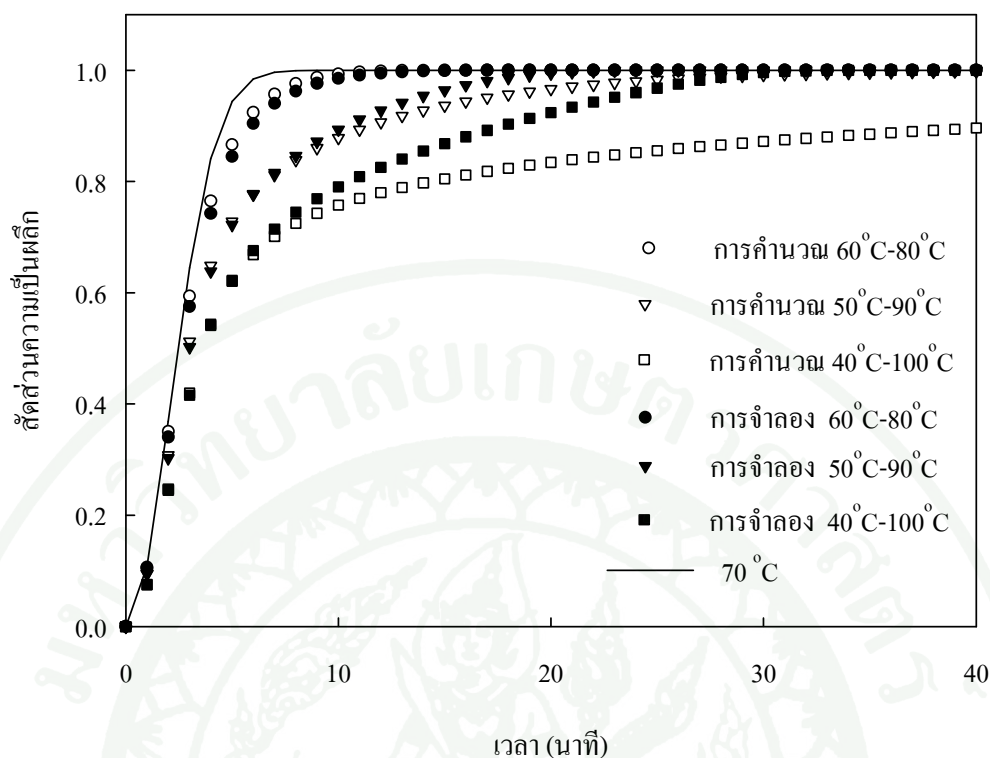
เกรเดียนต์ของอุณหภูมิในกรณีนี้จะเปรียบเสมือนการนำอุณหภูมิคงที่นำมาเรียงต่อเป็นอนุกรม จึงทำให้มีการศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อ

อันตรกิริยา (Interaction) ของการตกผลึก โดยพิจารณาจากจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิใดๆ ณ ตำแหน่งหนึ่งว่ามีผลกระทบจากตำแหน่งรอบข้างที่มีอุณหภูมิใกล้เคียงกับตำแหน่งนั้นหรือไม่ ซึ่งสำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่นั้นจะไม่มีอันตรกิริยาเกิดขึ้นเนื่องจากอุณหภูมิของตำแหน่งที่พิจารณาและรอบข้างเท่ากัน ถ้าพบว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิไม่มีอันตรกิริยาเกิดขึ้น จะทำให้ไม่มีความจำเป็นที่จะศึกษาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกด้วยการจำลอง

การศึกษาอันตรกิริยาของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิทำได้โดยการเปรียบเทียบระหว่างจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่ได้จากการจำลองกับการคำนวณจากสมการของ Avrami เนื่องจากการคำนวณจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกจากสมการของ Avrami นั้นใช้สำหรับกรณีที่ตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่เท่านั้น ซึ่งแสดงว่าผลจากการคำนวณจะไม่มีอันตรกิริยาเกิดขึ้น การคำนวณสัดส่วนความเป็นผลึกในแต่ละอุณหภูมิ ($\theta(t)$) เริ่มจากการคำนวณอุณหภูมิตามสมการ (25) ซึ่งจะได้อุณหภูมิที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเช่นเดียวกับการจำลอง แล้วคำนวณค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ($k_A(T)$) ด้วยสมการ (23) โดยในกรณีนี้จะกำหนดให้ค่า n_A มีค่าเท่ากับ 2 แล้วคำนวณสัดส่วนความเป็นผลึกที่เวลาต่างๆ ด้วยสมการ (27)

$$\text{สัดส่วนความเป็นผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ} = \int_{x=1}^{x=X} \theta(T(x)) dx \quad (27)$$

ภาพที่ 19 เปรียบเทียบผลการคำนวณและผลการจำลองโดยกำหนดอุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส แล้วมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิออกไปทั้งสองข้าง จากผลการจำลองจะเห็นความแตกต่างของผลการจำลองและผลการทดลอง แสดงว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจึงมีอันตรกิริยาเกิดขึ้น ยิ่งเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมากขึ้นและเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นจะยิ่งทำให้ความแตกต่างนั้นมีความชัดเจนมากขึ้น เพราะว่าในช่วงแรกของการตกผลึกจะมีแต่นิวเคลียสเกิดขึ้นอันตรกิริยาก็มีน้อยมาก เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นผลึกมีการเติบโตและเกิดการชนกันมากขึ้น จึงทำให้เกิดอันตรกิริยามากขึ้น นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับผลการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ที่ 70 องศาเซลเซียส จะพบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลง

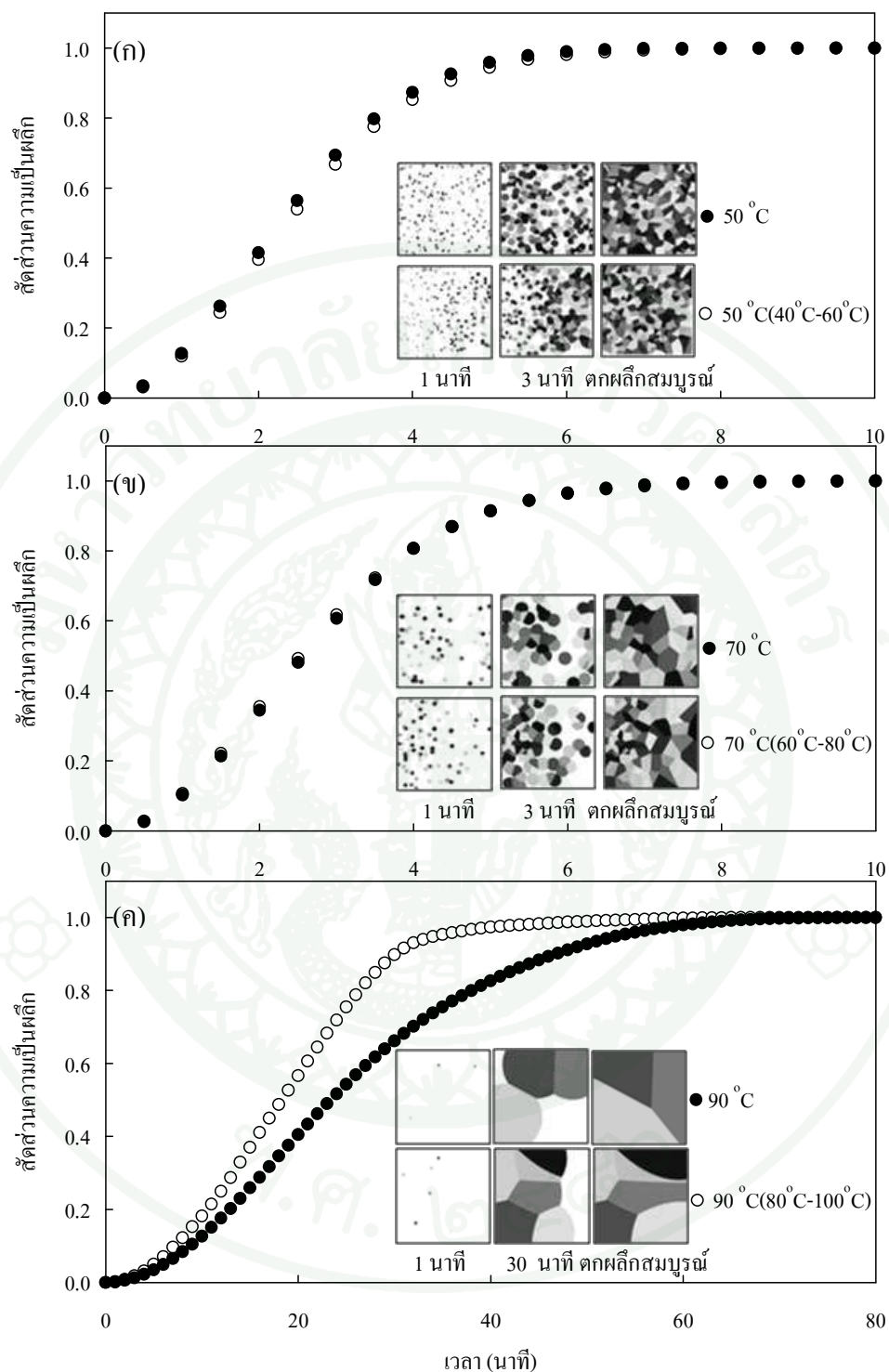


ภาพที่ 19 การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ระหว่างผลการค้ำนวน (สัญลักษณ์โป่ง) ผลการจำลอง (สัญลักษณ์ทึบ) และอุณหภูมิคงที่ (เส้นทึบ)

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงที่อุณหภูมิคงที่ ต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก

เมื่อพบว่าการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจึงมีผลกระทบของอันตรกิริยา ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาผลกระทบของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ โดยเปรียบเทียบระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่และสภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ โดยพิจารณาในช่วงที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันไม่เกิน 0.5 องศาเซลเซียส ของอุณหภูมิคงที่ เช่น 50°C (40°C-60°C) หมายถึง การตกผลึกภายใต้สภาวะมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส ซึ่งพิจารณาการตกผลึกเฉพาะในช่วงอุณหภูมิ 49.5 ถึง 50.5 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 20

จากภาพที่ 20 (ก) พบว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่มีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกสูงกว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ จากภาพที่ 20 (ข) พบว่าความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกระหว่างทั้งสองสภาวะที่ตกผลึกมีลักษณะใกล้เคียงกัน และจากภาพที่ 20 (ค) พบว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมิมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกสูงกว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ ซึ่งในกรณีนี้สอดคล้องกับผลจากการทดลองของ Pawlak and Piorkowska (2001) เนื่องจากการพิจารณาในช่วงอุณหภูมิสูงเช่นเดียวกัน ซึ่งเป็นช่วงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราการเติบโตของผลึกและความหนาแน่นของนิวเคลียสลดลง จึงสามารถสรุปได้ว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่พิจารณาในช่วงอุณหภูมิกว่าที่ส่งผลกระทบจนพลศาสตร์ของการตกผลึก โดยสามารถทำให้ตกผลึกเร็วขึ้นหรือช้าลงนั้น จะต้องพิจารณาถึงช่วงของอุณหภูมิที่ตกผลึก เนื่องจากความหนาแน่นของนิวเคลียส อัตราการเติบโตของผลึกและค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ



ภาพที่ 20 การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (สัญลักษณ์ทึบ) และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่พิจารณาเฉพาะช่วงที่อุณหภูมิคงที่ (สัญลักษณ์โปร่ง)

(ก) 50 องศาเซลเซียส (ข) 70 องศาเซลเซียส และ (ค) 90 องศาเซลเซียส

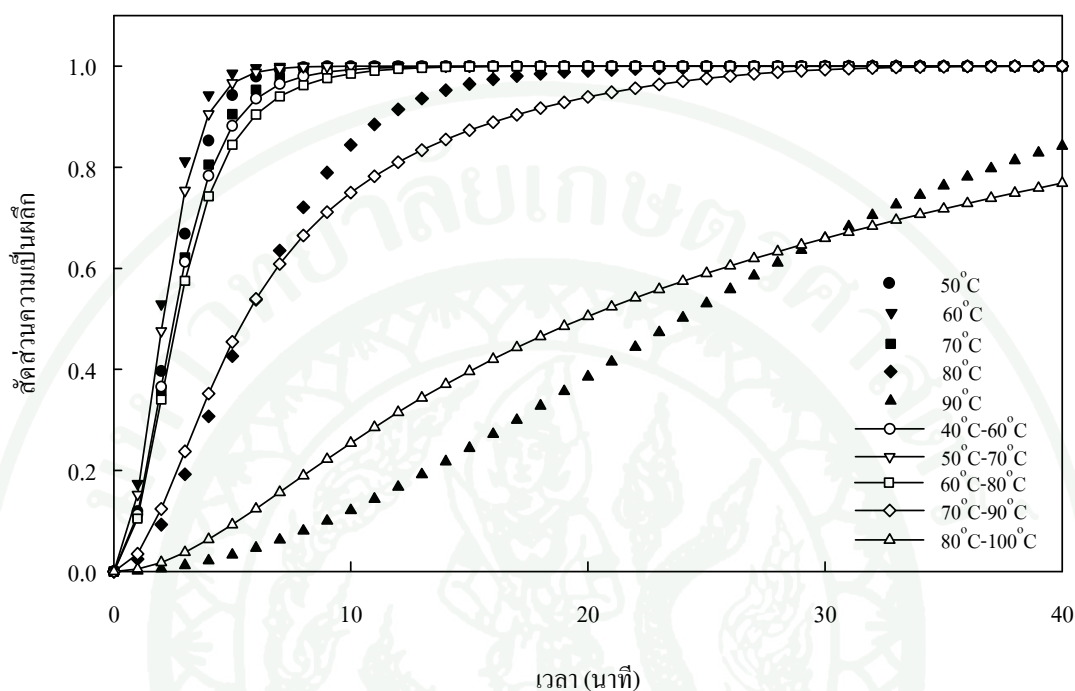
การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก

เนื่องจากช่วงของอุณหภูมิที่พิจารณาส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกไปในหลายรูปแบบ ผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกโดยจะพิจารณาในพื้นที่ทั้งหมด

ผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกซึ่งพิจารณาทั้งหมดในพื้นที่แสดงดังภาพที่ 21 ซึ่งพิจารณาการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ 125 องศาเซลเซียสต่อมิลลิเมตร โดยพิจารณาในช่วงอุณหภูมิต่างๆ พบว่าส่วนใหญ่แล้วในช่วงอุณหภูมิต่ำจะมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกมากกว่าในช่วงอุณหภูมิสูง เนื่องจากช่วงอุณหภูมิต่ำมีความหนาแน่นของนิวเคลียสสูงและมีอัตราการเติบโตของผลึกสูง แต่บางช่วงอุณหภูมิ เช่น 50 ถึง 70 องศาเซลเซียส จะมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกมากกว่าช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลเนื่องมาจากที่ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมีอัตราการเติบโตของผลึกที่สูงกว่า

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับกราฟการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ จะพบว่าที่การตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่จะมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกมากกว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ แต่บางช่วงอุณหภูมิ เช่น ที่ช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส และ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส ในช่วงแรกของการตกผลึกจะมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกสูงกว่าการตกผลึกในสภาวะอุณหภูมิคงที่ เนื่องจากมีความหนาแน่นของนิวเคลียสที่มากกว่า และนิวเคลียสส่วนใหญ่จะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นบริเวณที่มีอัตราการเติบโตของผลึกสูงกว่า จึงทำให้ผลึกเติบโตได้เร็วในช่วงแรกของการตกผลึก และทำให้ผลึกเกิดการชนกันได้เร็วขึ้น และชนกันได้มากกว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ จากการชนกันของผลึกที่บริเวณอุณหภูมิต่ำและมีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำบริเวณที่อุณหภูมิสูง จึงทำให้ในช่วงหลังของการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส และ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกจึงลดลง จะเห็นได้ว่าเมื่อเปรียบเทียบการตกผลึกระหว่างอุณหภูมิคงที่ 90 องศาเซลเซียส กับช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 21 และ 20 (ค) จะเห็นได้ว่าผลการจำลองที่ได้แตกต่างกัน แสดงว่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะส่งผลให้ตกผลึกเร็วหรือช้าขึ้น จะขึ้นกับช่วงอุณหภูมิ

ที่พิจารณาและช่วงการพิจารณาในอุณหภูมินั้นๆ ด้วย เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ตกผลึกจะส่งผลกระทบต่อตำแหน่งนิวเคลียส จำนวนนิวเคลียส และอัตราการเติบโตของผลึก



ภาพที่ 21 การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ (สัญลักษณ์ทึบ) และ เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (สัญลักษณ์โปร่ง)

การศึกษาค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

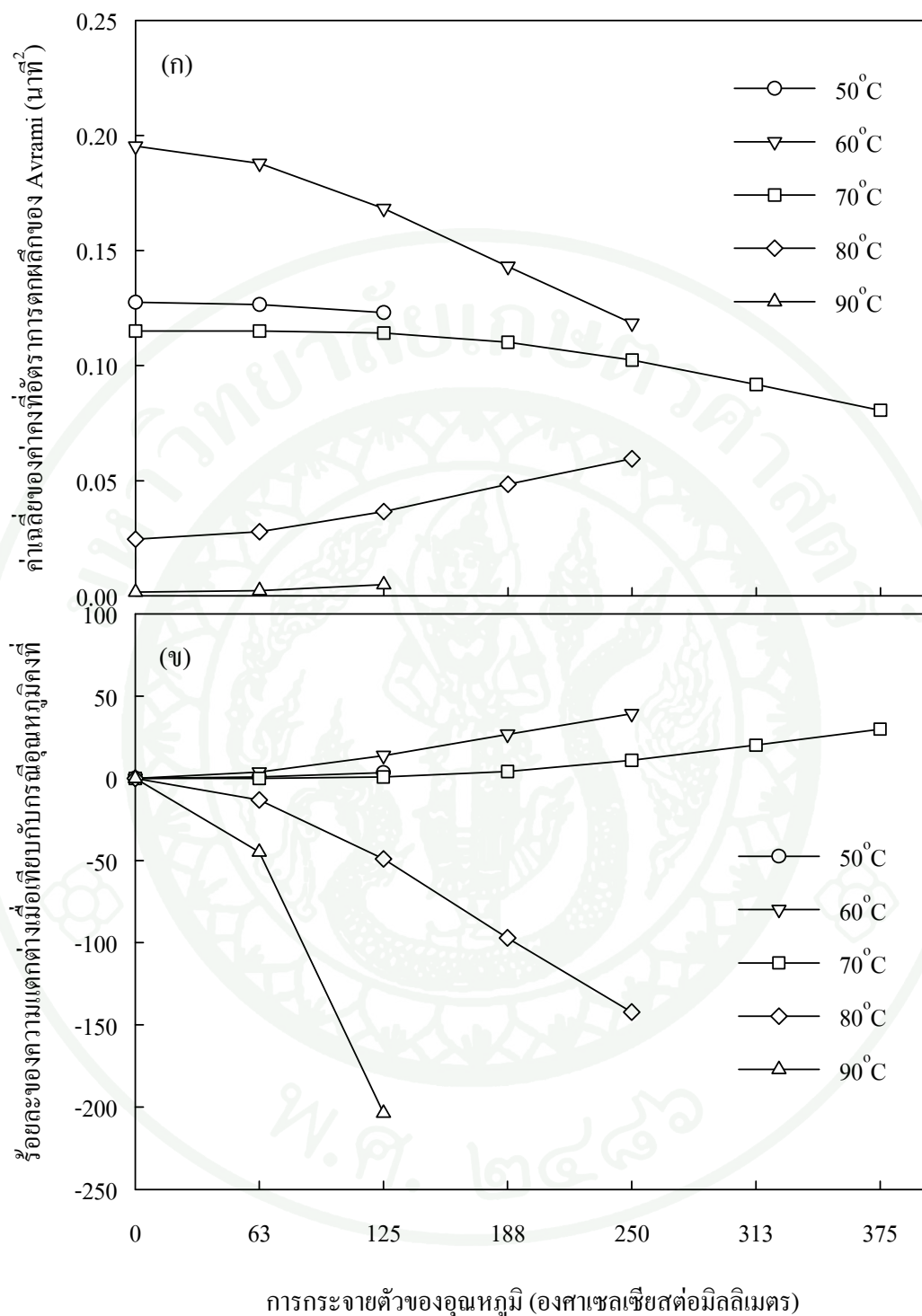
ค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami (k_A) สามารถบ่งบอกถึงอัตราการตกผลึกได้ สำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ ซึ่งจะรวมผลกระทบของความหนาแน่นของนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึก ทำให้ทราบได้ว่าอุณหภูมิใดจะตกผลึกเร็วกว่ากัน สำหรับ ซินติโอแทติก พอลิโพรพิลีนที่ตกผลึกด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 11 ซึ่งจะมีลักษณะเป็นโค้งระฆังคว่ำมีค่าสูงสุดที่ 60 องศาเซลเซียส

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami เพื่อใช้เป็นค่าชี้วัดถึงอัตราเร็วในการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ โดยคำนวณอุณหภูมิที่มีการเปลี่ยนแปลงตามทิศทางแกนนอนจาก (25) แล้วแทนค่าอุณหภูมิที่คำนวณได้เพื่อหาค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ในแต่ละอุณหภูมิด้วยดังสมการ (23) จากนั้นแทนค่าใน (28) เพื่อหาค่าเฉลี่ยของค่าคงที่ของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

$$\text{ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่ของ Avrami} = \int_{x=1}^{x=X} k_A(T(x))dx \quad (28)$$

ภาพที่ 22 (ก) แสดงถึงผลกระทบของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในลักษณะที่เกรเดียนต์ของอุณหภูมิออกทั้งสองข้างจากอุณหภูมิกึ่งกลางต่อค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ซึ่งเป็นผลกระทบจากความหนาแน่นของนิวเคลียส (N) และอัตราการเติบโตของผลึก (G) พบว่าที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami จะลดลงเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้ตกผลึกช้าลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการจำลองในภาพที่ 20 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส กับการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส 50 ถึง 70 องศาเซลเซียส และ 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในทางกลับกันในกรณีที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 80 และ 90 องศาเซลเซียส พบว่าค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami จะเพิ่มขึ้นเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะทำให้ตกผลึกเร็วขึ้น จากผลการจำลองในภาพที่ 20 เมื่อเปรียบเทียบระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 80 และ 90 องศาเซลเซียส กับการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส และ 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จะพบว่าในช่วงแรกของการตกผลึกเมื่อตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะทำให้ตกผลึกเร็วกว่าอุณหภูมิกึ่งกลางที่ สอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ที่เพิ่มขึ้น

เมื่อนำค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami มาคำนวณเป็นร้อยละของความแตกต่างของค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami โดยเปรียบเทียบค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami กับค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ที่อุณหภูมิกึ่งกลางที่ไม่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ จะทำให้เห็นความแตกต่างของผลกระทบจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิชัดเจนขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 22 (ข)



ภาพที่ 22 ผลกระทบจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิ
กึ่งกลางต่างๆ ต่อ (ก) ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (ข) ร้อยละของ
ความแตกต่างเมื่อเทียบกับกรณีอุณหภูมิคงที่

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก

จากการศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกในกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิถึงกลาง 60 และ 70 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 23 และ 24 พบว่าเมื่อตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลง เนื่องจากอุณหภูมิจึงกลางเป็นอุณหภูมิคงที่ ที่มีค่าคงที่ของอัตราการตกผลึกของ Avrami สูง ดังแสดงในภาพที่ 22 จึงทำให้ตกผลึกเร็ว เมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ลดลง จึงทำให้ตกผลึกช้าลง นอกจากนี้การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมินั้นนิวเคลียสส่วนใหญ่จะเกิดหนาแน่นที่บริเวณด้านที่อุณหภูมิต่ำ ยิ่งเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมากขึ้น นิวเคลียสเกิดจะเกิดหนาแน่นที่อุณหภูมิต่ำมากขึ้น จะทำให้ในบริเวณนั้นเกิดการชนกันของผลึกมากขึ้น ซึ่งบริเวณที่เกิดการชนกันนั้นจะหยุดการเติบโตเพียงส่วนที่ไม่เกิดการชนกันเท่านั้นที่เติบโตต่อไปได้ จึงทำให้ยิ่งเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงยิ่งตกผลึกช้า ซึ่งผลจากการจำลองพบว่าสอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ที่ลดลงตามเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 2 และ 3 ตามลำดับ ในกรณีนี้จะเห็นได้ว่าค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สามารถนำมาใช้เป็นตัวชี้วัดอัตราการการตกผลึกได้ในเบื้องต้น

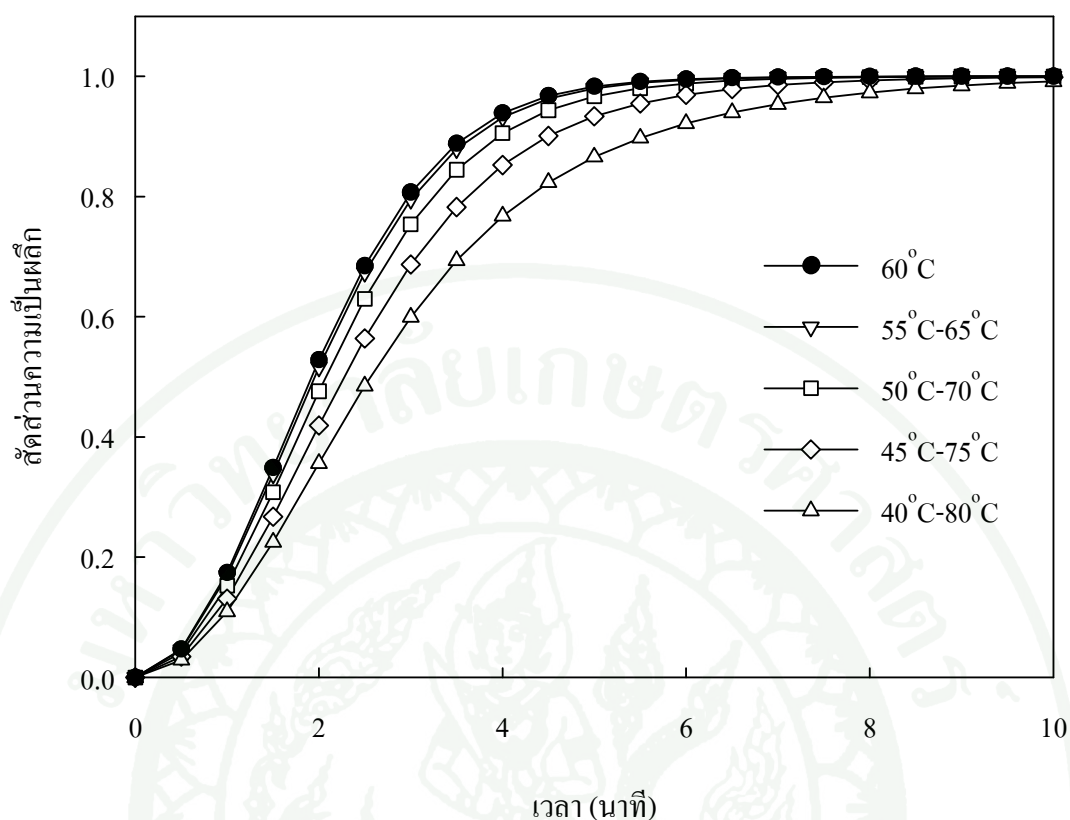
แต่การเปรียบเทียบจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่อุณหภูมิจึงกลาง 80 องศาเซลเซียส ในภาพที่ 25 พบว่าในช่วงแรกของการตกผลึกเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกเพิ่มขึ้น ซึ่งมีความสอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ที่เพิ่มตามเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4 แต่ในช่วงหลังของการตกผลึกจะพบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลง เนื่องจากการกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียส การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมินั้นนิวเคลียสส่วนใหญ่จะเกิดหนาแน่นที่บริเวณด้านที่อุณหภูมิต่ำ ยิ่งเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมากขึ้น ยิ่งทำให้นิวเคลียสเกิดหนาแน่นที่อุณหภูมิต่ำมากขึ้นและในกรณีนี้บริเวณที่อุณหภูมิต่ำนั้นมีอัตราการเติบโตของผลึกสูง จึงทำให้ในช่วงแรกของการตกผลึกที่เกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงจะมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกสูง ต่อมาเมื่อเกิดการชนกันของผลึกมากขึ้นในบริเวณนั้นจึงทำให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลง และในกรณีนี้ผลึกที่เติบโตในบริเวณที่อุณหภูมิสูงจะมีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำ

จึงทำให้ในช่วงหลังของการตกผลึกความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกจึงลดลงเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมากขึ้น

อย่างไรก็ตามในช่วงแรกของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในกรณีที่อุณหภูมิถึงกลางต่ำ ได้แก่ 60 และ 70 องศาเซลเซียส นั้นได้รับผลกระทบจากการกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึก เช่นกัน แต่เนื่องจากในกรณีนั้น เมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น นิวเคลียสส่วนใหญ่จะเกิดบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งในบริเวณนั้นมีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำกว่าอุณหภูมิต่ำที่ การตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำที่จึงมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

นอกจากนี้การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกในกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส แล้วมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิออกไปทางด้านขวา พบว่าความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลงเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมากขึ้น แต่ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส จะมีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกสูง ดังแสดงในภาพที่ 26 เนื่องจากผลกระทบของช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่มีอัตราการเติบโตของผลึกสูง ซึ่งผลการจำลองที่ได้พบว่าสอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าคงที่ของ Avrami ที่ลดลงตามเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 5 แสดงว่าในกรณีนี้ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่ของ Avrami สามารถนำมาใช้เป็นตัวชี้วัดอัตราเร็วของการตกผลึกได้

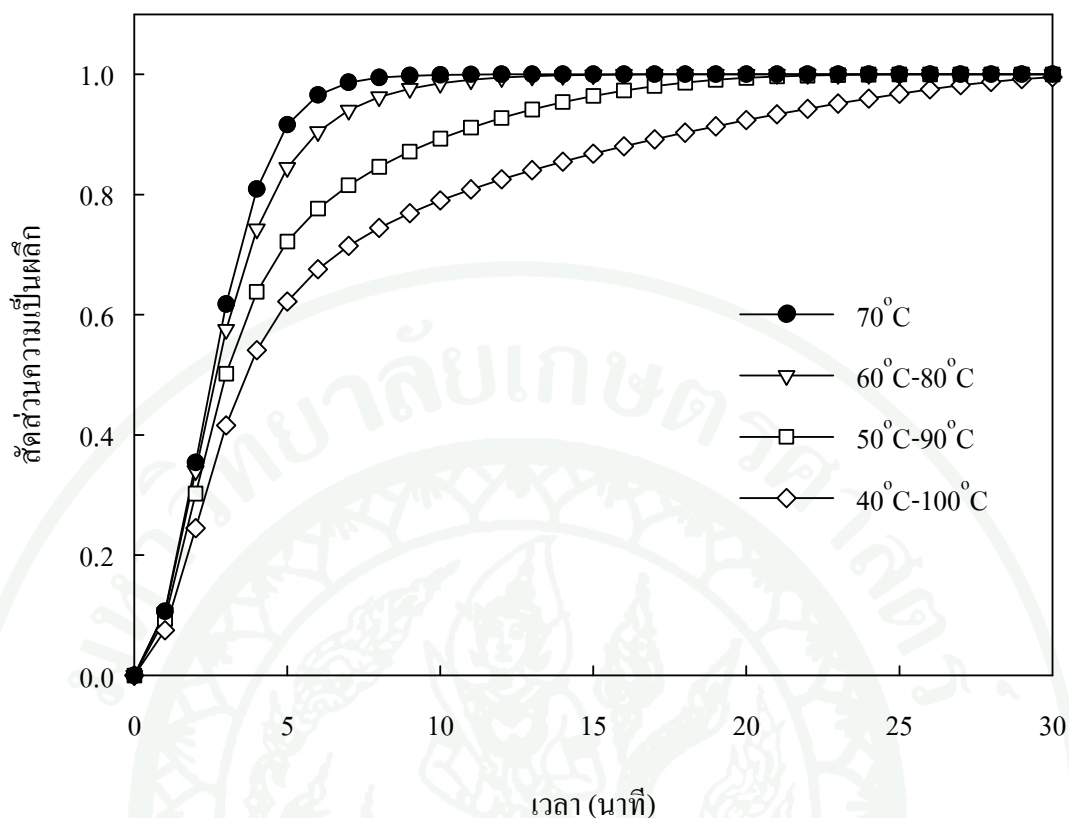
ผลการจำลองทั้ง 3 กรณีสามารถสรุปได้ว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก ซึ่งจะทำให้ตกผลึกช้าลง อย่างไรก็ตามต้องพิจารณาถึงช่วงอุณหภูมิที่ตกผลึกและช่วงพิจารณาในช่วงอุณหภูมินั้นด้วย เนื่องจากอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นของนิวเคลียส การกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึก



ภาพที่ 23 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2 ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส

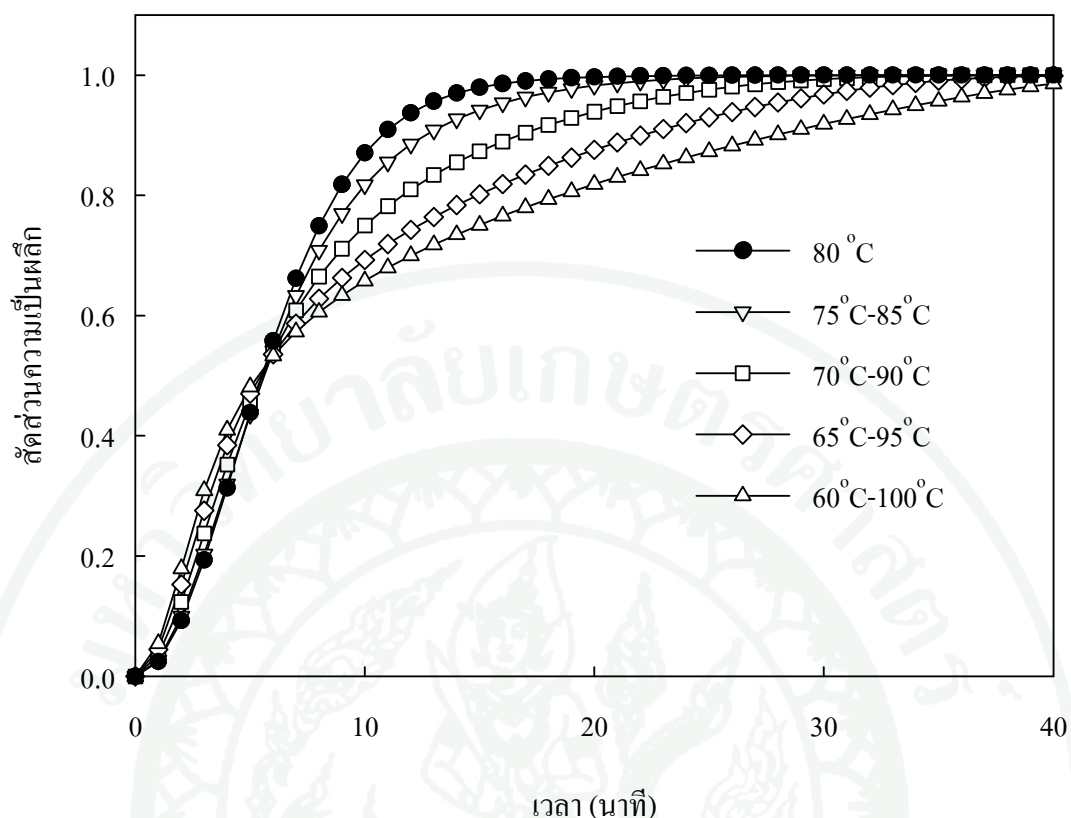
อุณหภูมิที่ตกผลึก	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (นาที่ ⁻²)
60°C	0.1953
55°C-65°C	0.1878
50°C-70°C	0.1683
45°C-75°C	0.1430
40°C-80°C	0.1185



ภาพที่ 24 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านกึ่งกลางเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 3 ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิกึ่งกลาง 70 องศาเซลเซียส

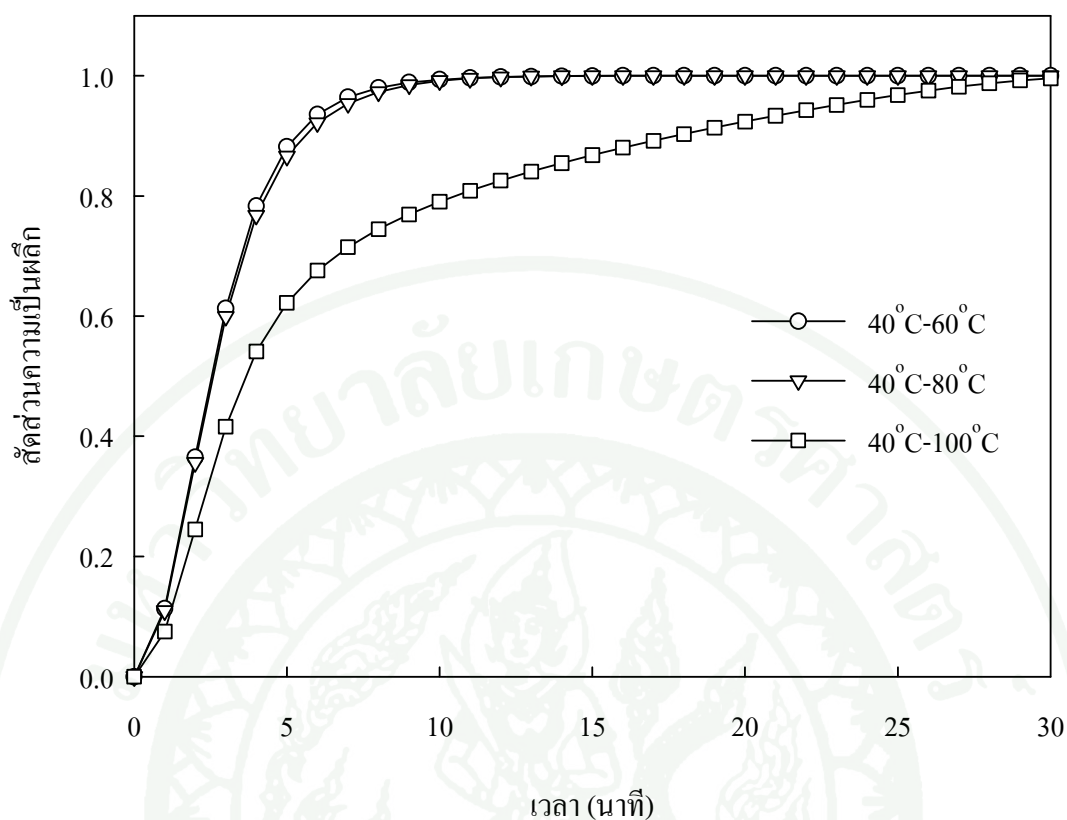
อุณหภูมิที่ตกผลึก	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (นาที ⁻²)
70°C	0.1150
60°C-80°C	0.1141
50°C-90°C	0.1024
40°C-100°C	0.0806



ภาพที่ 25 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4 ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่ตกผลึก	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (นาที ⁻²)
80 °C	0.0246
75 °C-85 °C	0.0278
70 °C-90 °C	0.0366
65 °C-95 °C	0.0484
60 °C-100 °C	0.0595



ภาพที่ 26 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 5 ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่ตกผลึก	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (นาท ⁻²)
40°C-60°C	0.1230
40°C-80°C	0.1185
40°C-100°C	0.0806

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึก

ขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก

ในกลุ่มงานวิจัยนี้ Ketdee (2007) ได้ศึกษาผลกระทบจากความหนาแน่นของนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกต่อขนาดเฉลี่ยของผลึก แล้วพบว่าเมื่อความหนาแน่นของนิวเคลียสเพิ่มขึ้น ขนาดเฉลี่ยของผลึกจะลดลง เนื่องจากผลึกชนกันได้มากขึ้นและชนกันได้เร็วขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราการเติบโตของผลึก พบว่าขนาดเฉลี่ยของผลึกจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้ผลึกชนกันได้เร็วขึ้น แต่ไม่ส่งผลกระทบต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อตกผลึกที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดเฉลี่ยของผลึกจะลดลง เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลง จากความสัมพันธ์ของขนาดเฉลี่ยกับเวลาสามารถแบ่งพิจารณาได้ 3 ช่วง ดังนี้ ช่วงต้นที่เริ่มการตกผลึก ความชันของขนาดเฉลี่ยของผลึกจะต่ำ เนื่องจากผลึกมีขนาดเล็ก ต่อมาเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นความชันของขนาดเฉลี่ยของผลึกระหว่างการตกผลึกจะสูงขึ้น แล้วเมื่อเกิดการชนกันของผลึก ในช่วงหลังของการตกผลึก ความชันของขนาดเฉลี่ยของผลึกระหว่างการตกผลึกจึงลดลง

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก พิจารณาภาพที่ 27 พบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำลง ขนาดเฉลี่ยของผลึกจะเล็กลง ซึ่งเป็นผลกระทบจากความหนาแน่นของนิวเคลียส เนื่องจากการตกผลึกในช่วงอุณหภูมิต่ำ จะมีความหนาแน่นของนิวเคลียสมากกว่าช่วงอุณหภูมิสูง ทำให้ผลึกมีโอกาสชนกันได้เร็วขึ้นและชนกันได้มากขึ้น ในบริเวณที่เกิดการชนกันผลึกจะหยุดเติบโต จึงทำให้การตกผลึกในช่วงที่อุณหภูมิต่ำมีขนาดเฉลี่ยของผลึกเล็ก แต่จะเห็นว่าในช่วงแรกๆ ของการตกผลึกที่ช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส จะมีขนาดเฉลี่ยของผลึกใหญ่กว่าช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 90 องศาเซลเซียส เนื่องจากจำนวนนิวเคลียสที่มากกว่าส่วนใหญ่เกิดหนาแน่นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีอัตราการเติบโตของผลึกสูง จึงทำให้ในช่วงแรกๆ ของการตกผลึกเกิดผลึกที่ขนาดเฉลี่ยใหญ่กว่าช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 90 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเกิดการชนกันของผลึก จึงทำให้ความชันของขนาดเฉลี่ยของผลึกลดลง

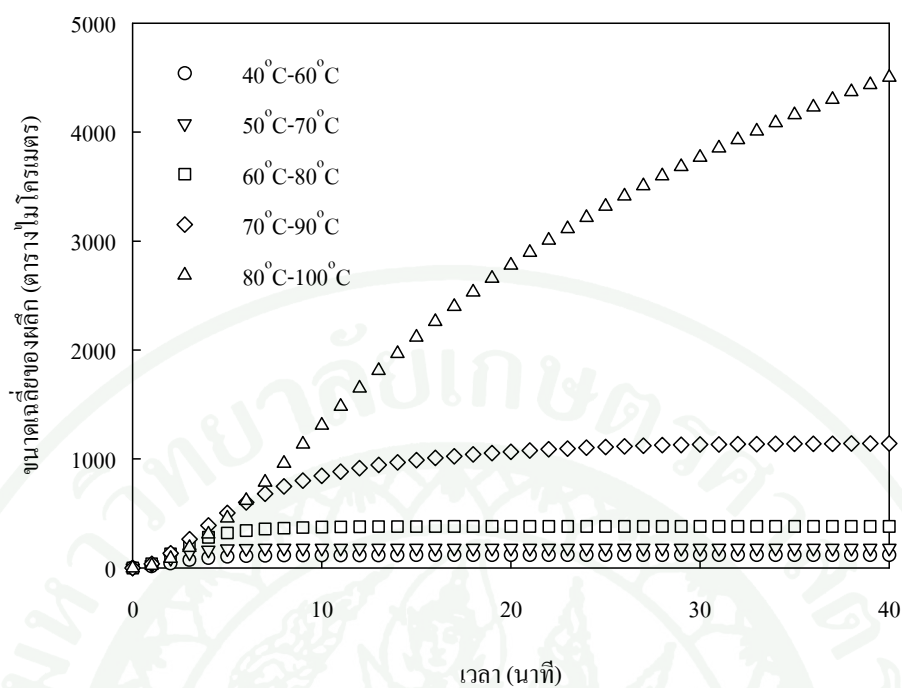
การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกในกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิถึงกลางได้แก่ 60, 70 และ 80

องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 28, 29 และ 30 พบว่าในกรณีนี้ขนาดเฉลี่ยของผลึกจะลดลงเมื่อ เกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นของนิวเคลียสจะเพิ่มขึ้นตามเกรเดียนต์ของ อุณหภูมิ เมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้นนิวเคลียสส่วนใหญ่จะเกิดหนาแน่นมากขึ้นในบริเวณที่ อุณหภูมิต่ำ จึงเกิดการชนกันของผลึกมากขึ้น บริเวณที่เกิดการชนกันจะหยุดการเติบโต จึงทำให้ ขนาดผลึกที่บริเวณอุณหภูมิต่ำมีขนาดเล็กมากๆ แต่บริเวณที่อุณหภูมิสูงจะมีขนาดผลึกที่ใหญ่ อย่างไรก็ตามขนาดผลึกส่วนใหญ่ นั้นมีขนาดเล็ก จึงทำให้ขนาดเฉลี่ยของผลึกมีขนาดเล็กลงเมื่อ เกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น

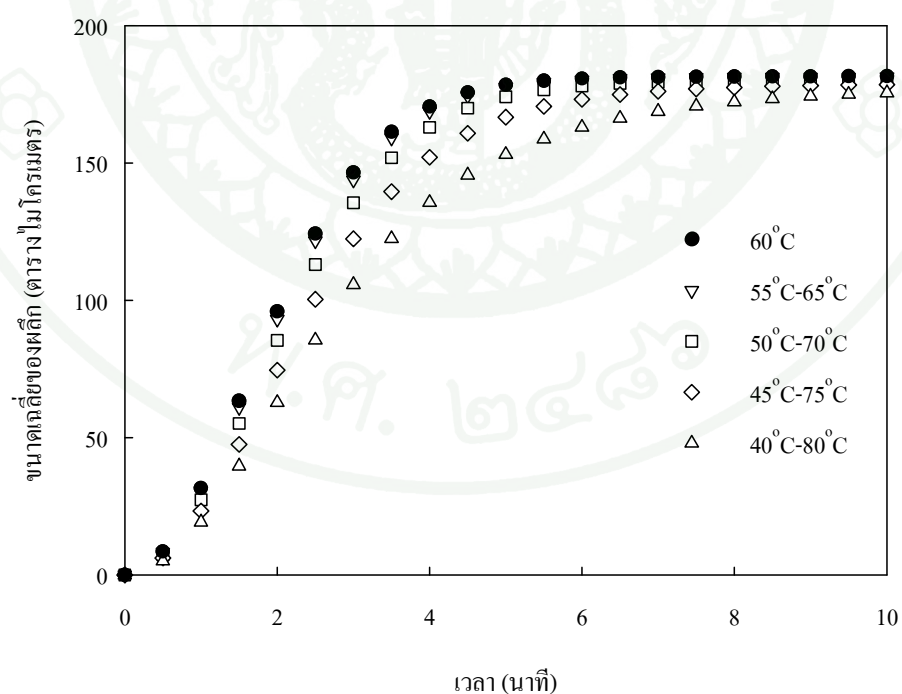
จากภาพที่ 30 กรณีที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส ขนาดเฉลี่ยของผลึกมีขนาด ใกล้เคียงกันในช่วงแรกๆของการตกผลึก เนื่องจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของ อุณหภูมิ นิวเคลียสจะเกิดหนาแน่นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งในกรณีนี้เป็นบริเวณที่มีอัตราการ เติบโตของผลึกสูง ในช่วงแรกๆผลึกมีการชนกันของผลึกน้อย ขนาดเฉลี่ยของผลึกภายใต้สภาวะที่ มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจึงมีขนาดใหญ่ใกล้เคียงกับขนาดเฉลี่ยของอุณหภูมิจึงกลาง 80 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเกิดการชนกันของผลึกจะทำให้ส่วนที่เกิดการชนกันหยุดเติบโต จึงทำให้ ความชันของขนาดเฉลี่ยลดลง แต่ในช่วงหลังของการตกผลึกช่วงอุณหภูมิ 75 ถึง 85 องศาเซลเซียส มีขนาดเฉลี่ยของใกล้เคียงกับของอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจากในช่วงอุณหภูมินั้นมีความ หนาแน่นของนิวเคลียสใกล้เคียงกับที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

ในทางกลับกันกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิที่ด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส แล้วมี เกรเดียนต์ของอุณหภูมิออกไปทางด้านขวาดังแสดงในภาพที่ 31 พบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ สูงขึ้นขนาดเฉลี่ยของผลึกจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากในกรณีนี้ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลง เมื่อ เกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น จึงทำให้ขนาดเฉลี่ยของผลึกลดลง

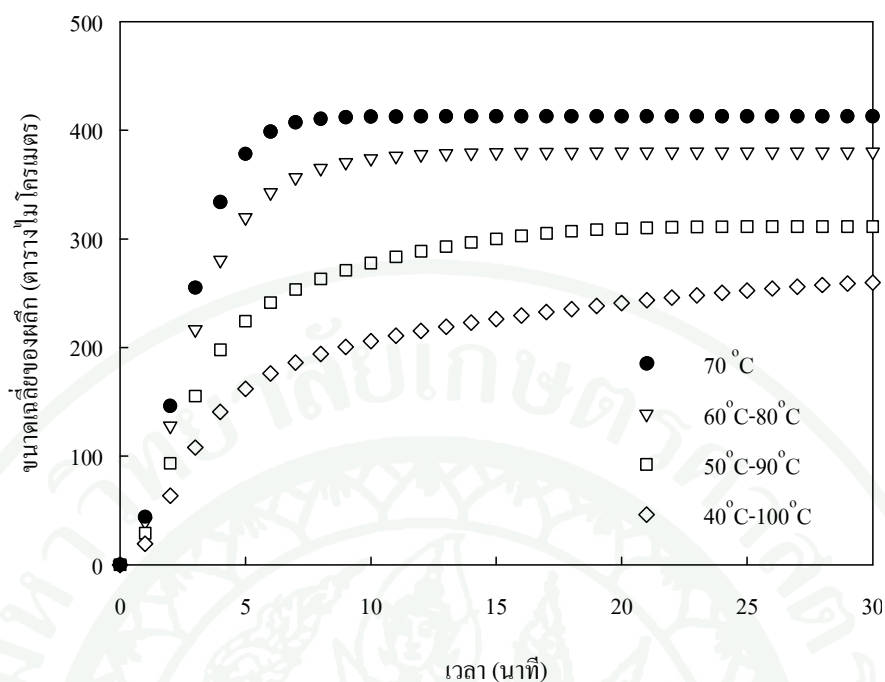
จึงสามารถสรุปได้ว่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วง ระหว่างที่ตกผลึก ซึ่งจะต้องพิจารณาถึงช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาด้วย เนื่องจากช่วงอุณหภูมิที่ศึกษา เกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของนิวเคลียส การ กระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสและอัตราการเกิดนิวเคลียส



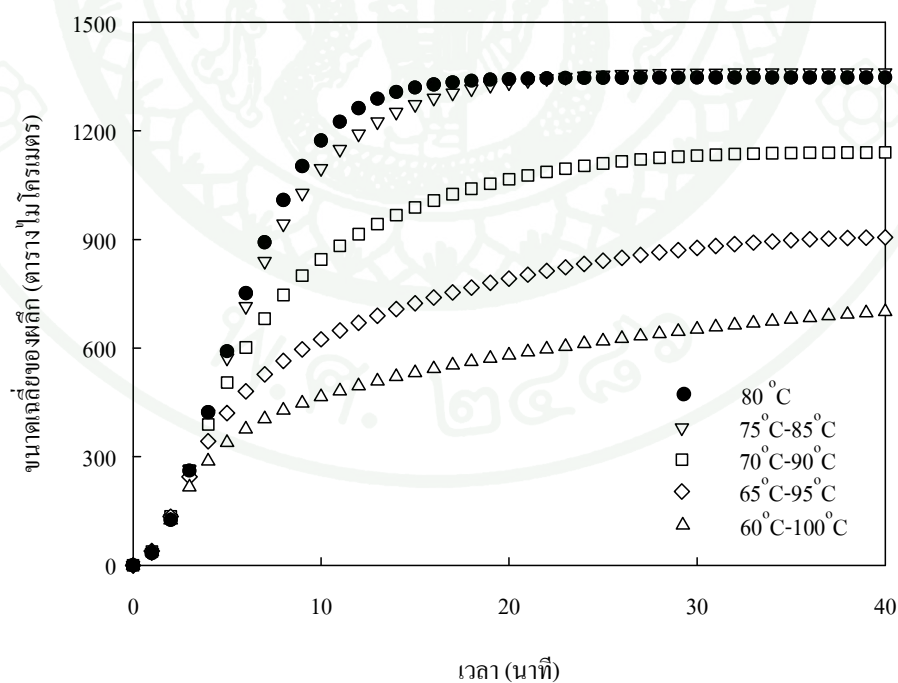
ภาพที่ 27 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก



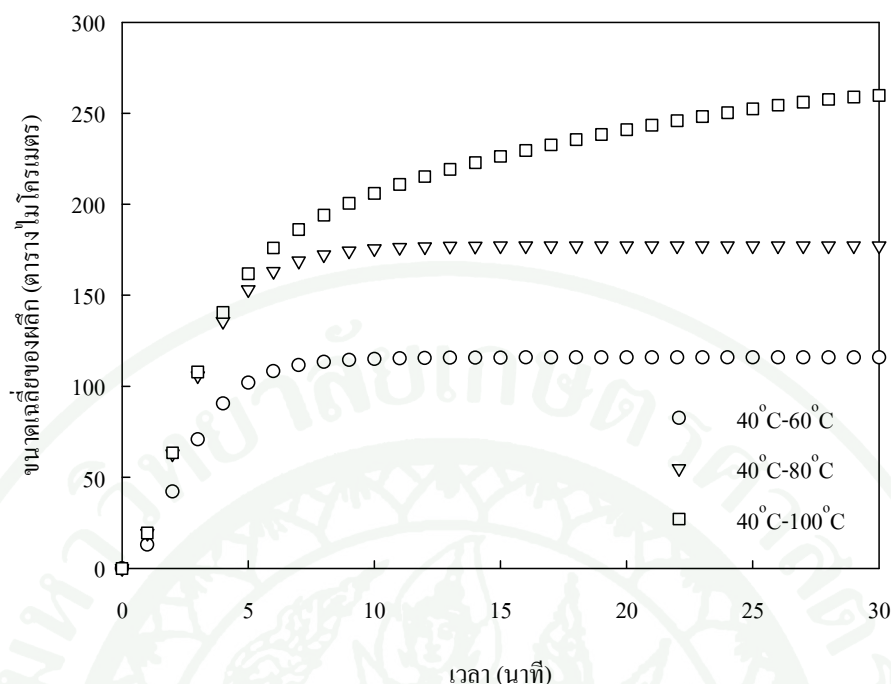
ภาพที่ 28 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 29 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 30 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 31 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส

การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก

จากการจำลองการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะคงที่ (Ketdee, 2007) พบว่าในช่วงเวลาแรกของการตกผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึกจะแคบ ขนาดของผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดเล็ก และผลึกจะมีขนาดใกล้เคียงกัน เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นผลึกเกิดการเติบโตมากขึ้น เกิดการชนกันของผลึก บริเวณที่เกิดการชนกันจะหยุดเติบโตในขณะที่บริเวณที่ไม่เกิดการชนกันจะเติบโตต่อไป จึงทำให้การกระจายตัวของขนาดผลึกจะกว้างขึ้น

ผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ แสดงในภาพที่ 32 ซึ่งสัดส่วนจำนวนผลึก ณ เวลาใดเวลาหนึ่งคำนวณจากจำนวนของผลึกในแต่ละช่วงของขนาดผลึกที่พิจารณาคือต่อจำนวนนิวเคลียสทั้งหมดที่เกิดขึ้น เมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกันในช่วงระหว่างการตกผลึกพบว่าเมื่อตกผลึกในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้น การกระจายตัวของขนาดผลึกจะกว้างขึ้น ผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อช่วงของอุณหภูมิที่ตกผลึกสูงขึ้น อัตราการเติบโตของผลึกเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการชนกันของผลึก

เร็วขึ้น บริเวณที่เกิดการชนกันจะหยุดเติบโตในขณะที่บริเวณที่ไม่เกิดการชนกันจะเติบโตต่อ ส่งผลให้การกระจายตัวของขนาดผลึกกว้างขึ้น แต่กรณีที่ตกผลึกในช่วงที่อุณหภูมิสูงมากๆ เช่น ช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส ในช่วงระหว่างการตกผลึกจะมีการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบกว่าช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส เนื่องจากช่วงอุณหภูมิ 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่ความหนาแน่นของนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกต่ำ จึงทำให้ในช่วงแรกของการตกผลึกมีโอกาสเกิดการชนกันของผลึกน้อย การกระจายตัวของขนาดผลึกจึงค่อนข้างแคบและมีขนาดเล็กกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับช่วงอุณหภูมิ 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส ที่มีอัตราการเติบโตของผลึกสูงกว่า

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก ที่อุณหภูมิกึ่งกลางเท่ากับ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 33, 34 และ 35 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกันพบว่าการกระจายตัวของขนาดผลึกจะกว้างขึ้นและขนาดผลึกส่วนใหญ่จะเล็กลงเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น ความหนาแน่นของนิวเคลียสมากขึ้น นิวเคลียสจะเกิดหนาแน่นบริเวณที่อุณหภูมิต่ำมากขึ้น ทำให้บริเวณที่อุณหภูมิต่ำเกิดการชนกันของผลึกเร็วขึ้นและชนกันได้มากขึ้น ผลึกส่วนใหญ่จึงมีขนาดเล็กลง

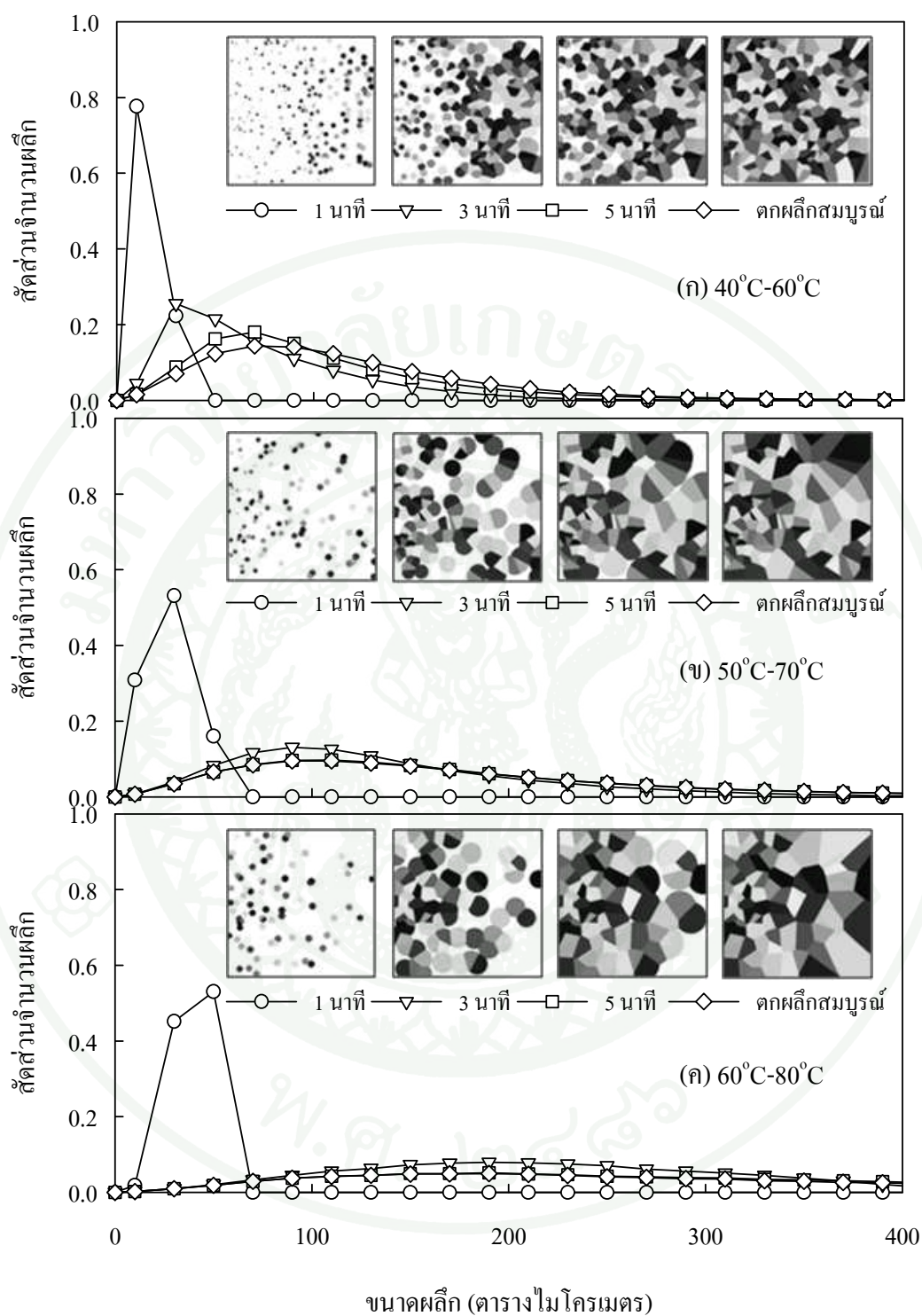
ในกรณีนี้สังเกตได้ว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิกึ่งกลางจะมีการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบมากและผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดใหญ่กว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ เนื่องจากการตกผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิกึ่งกลางจะมีโอกาสที่จะเกิดนิวเคลียสเท่ากันทุกตำแหน่ง ทำให้นิวเคลียสส่วนใหญ่เกิดกระจายกันอย่างสม่ำเสมอ นอกจากนี้ในกรณีที่อุณหภูมิกึ่งกลางเป็นอุณหภูมิที่มีอัตราการเติบโตของผลึกสูงและมีความหนาแน่นของนิวเคลียสต่ำกว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ โอกาสที่ผลึกจะชนกันจึงมีน้อยกว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ จึงทำให้ผลึกส่วนใหญ่มีขนาดใกล้เคียงกันและมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงๆ

อย่างไรก็ตามจากภาพที่ 33(จ), 34(ง) และ 35(จ) เป็นช่วงอุณหภูมิที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงมากๆ เมื่อเปรียบเทียบกับช่วงอุณหภูมิที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่ำกว่า จะพบว่าการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบกว่า เนื่องจากนิวเคลียสส่วนใหญ่เกิดในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำแต่มีความหนาแน่นของนิวเคลียสสูง จึงทำให้ในช่วงระหว่างการตก

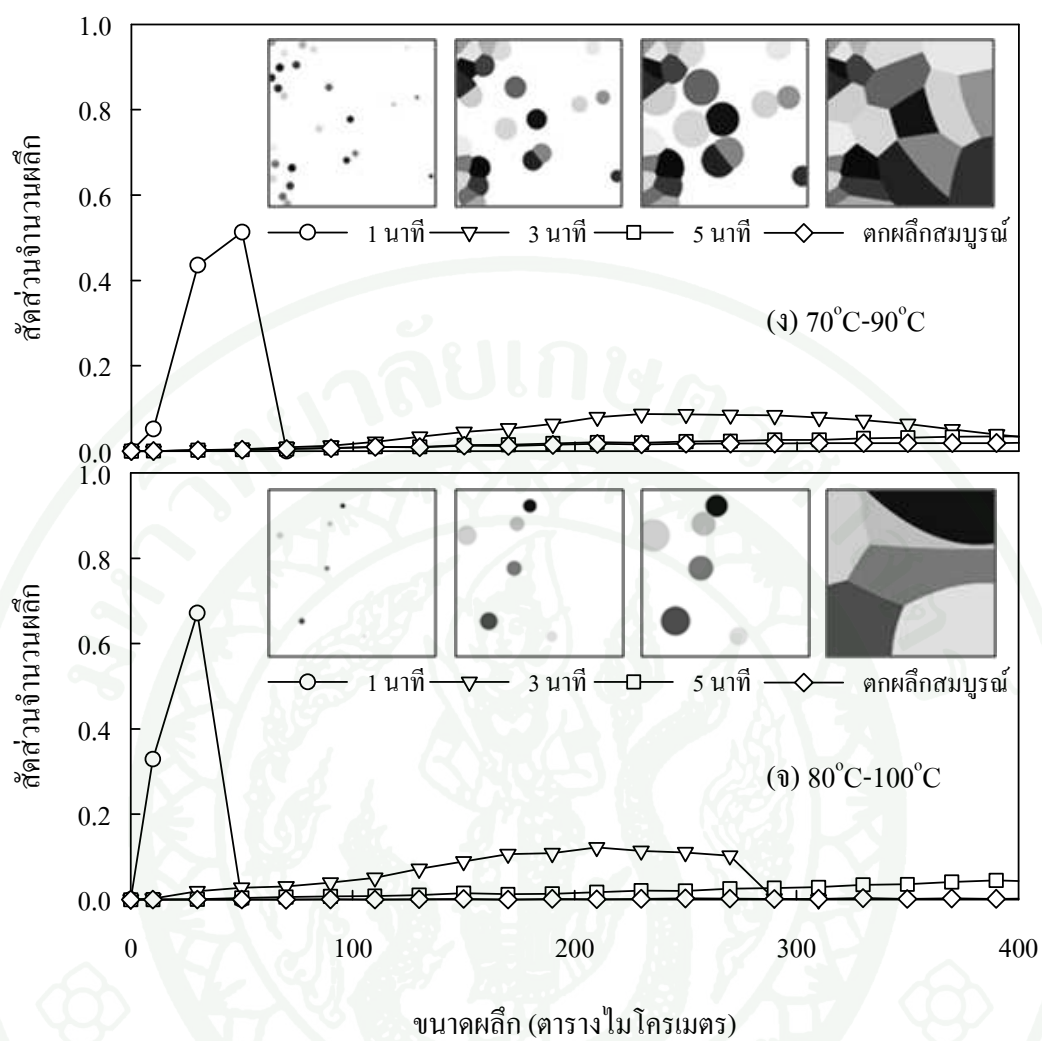
ผลึกส่วนใหญ่จะมีผลึกขนาดเล็กที่ใกล้เคียงกัน การกระจายตัวของขนาดผลึกจึงแคบกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับช่วงอุณหภูมิที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ต่ำกว่า

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่กำหนดให้อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส จากภาพที่ 36 เมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกันระหว่างการตกผลึก พบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้นการกระจายตัวของขนาดผลึกจะกว้างขึ้นและผลึกส่วนใหญ่มีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากในกรณีนี้ความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลงเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ความหนาแน่นของนิวเคลียสบริเวณที่อุณหภูมิสูงลดลง แต่ในระยะเวลาแรกๆ ที่ตกผลึกในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่มีอัตราการเติบโตของผลึกสูง ทำให้ผลึกมีโอกาสนชนกันได้เร็วขึ้น ผลึกส่วนใหญ่จึงมีขนาดใหญ่และมีการกระจายตัวของขนาดผลึกกว้างขึ้นใกล้เคียงกับที่ช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส ซึ่งมีความหนาแน่นของนิวเคลียสน้อยกว่า

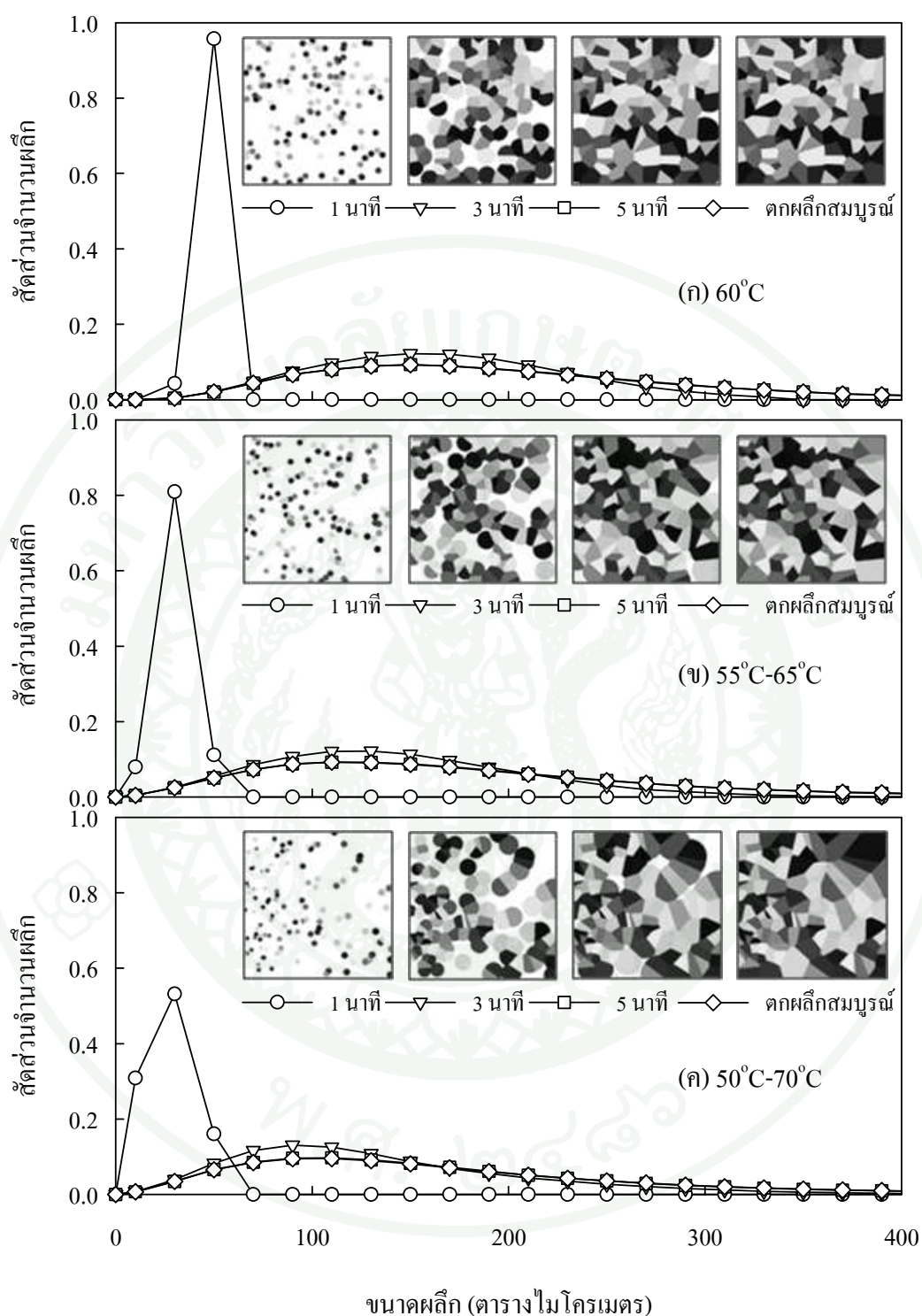
จึงสามารถสรุปได้ว่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อการกระจายขนาดของผลึกในช่วงระหว่างที่ตกผลึก เมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกันในทุกๆ กรณีจะพบว่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมิทำให้การกระจายตัวของขนาดกว้างขึ้น ซึ่งต้องพิจารณาถึงตำแหน่งนิวเคลียส ความหนาแน่นของนิวเคลียส และอัตราการเติบโตของผลึกด้วย



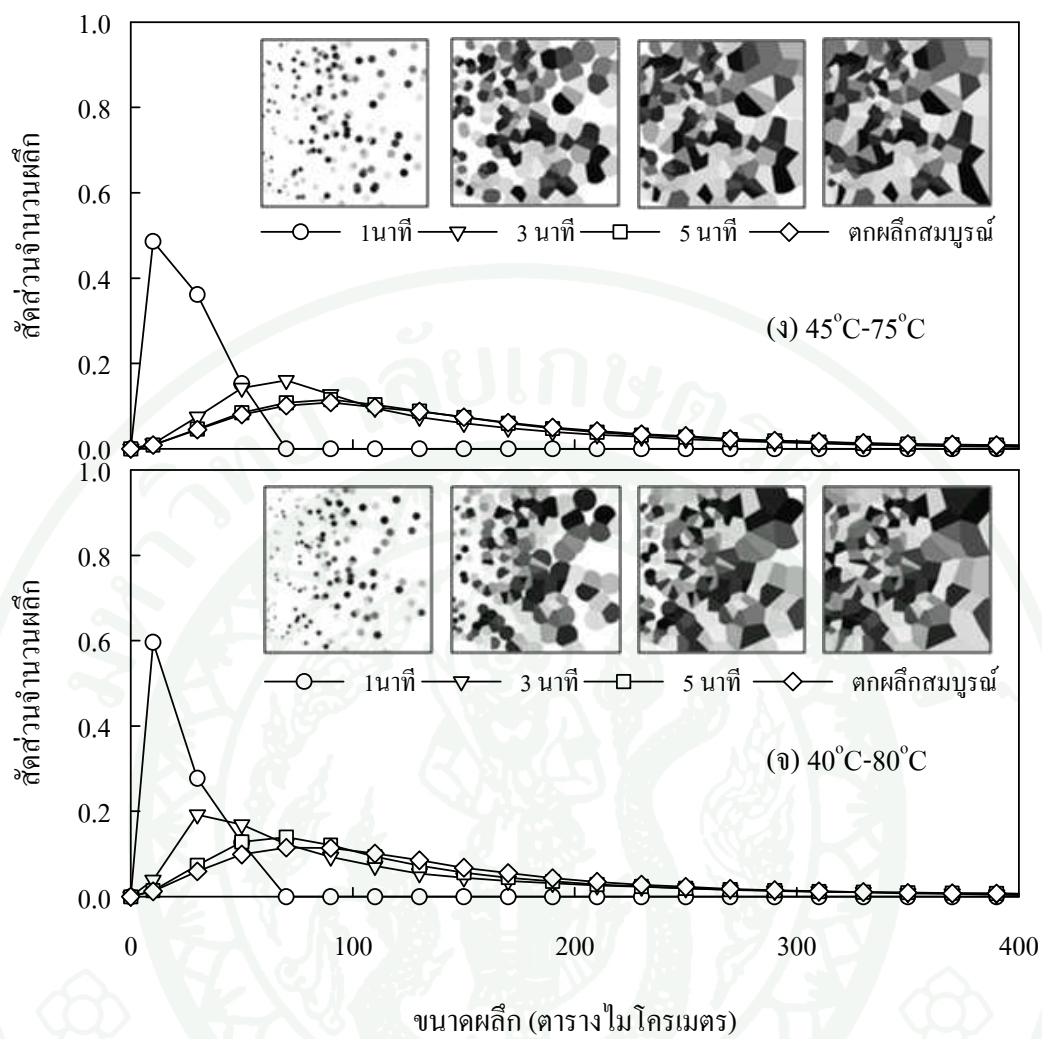
ภาพที่ 32 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก (ก) 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส (ข) 50 ถึง 70 องศาเซลเซียส (ค) 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส (ง) 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส และ (จ) 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส



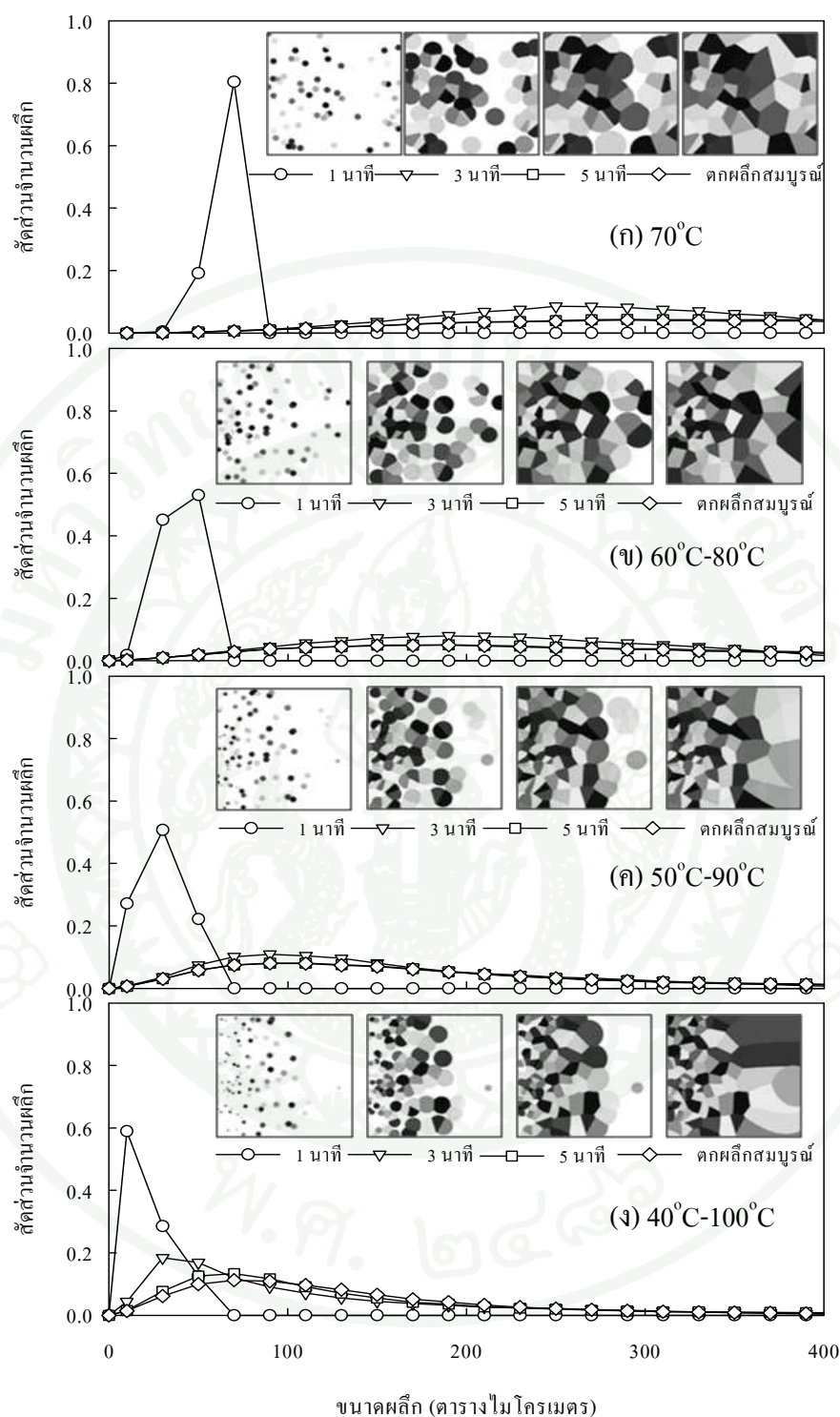
ภาพที่ 32 (ต่อ)



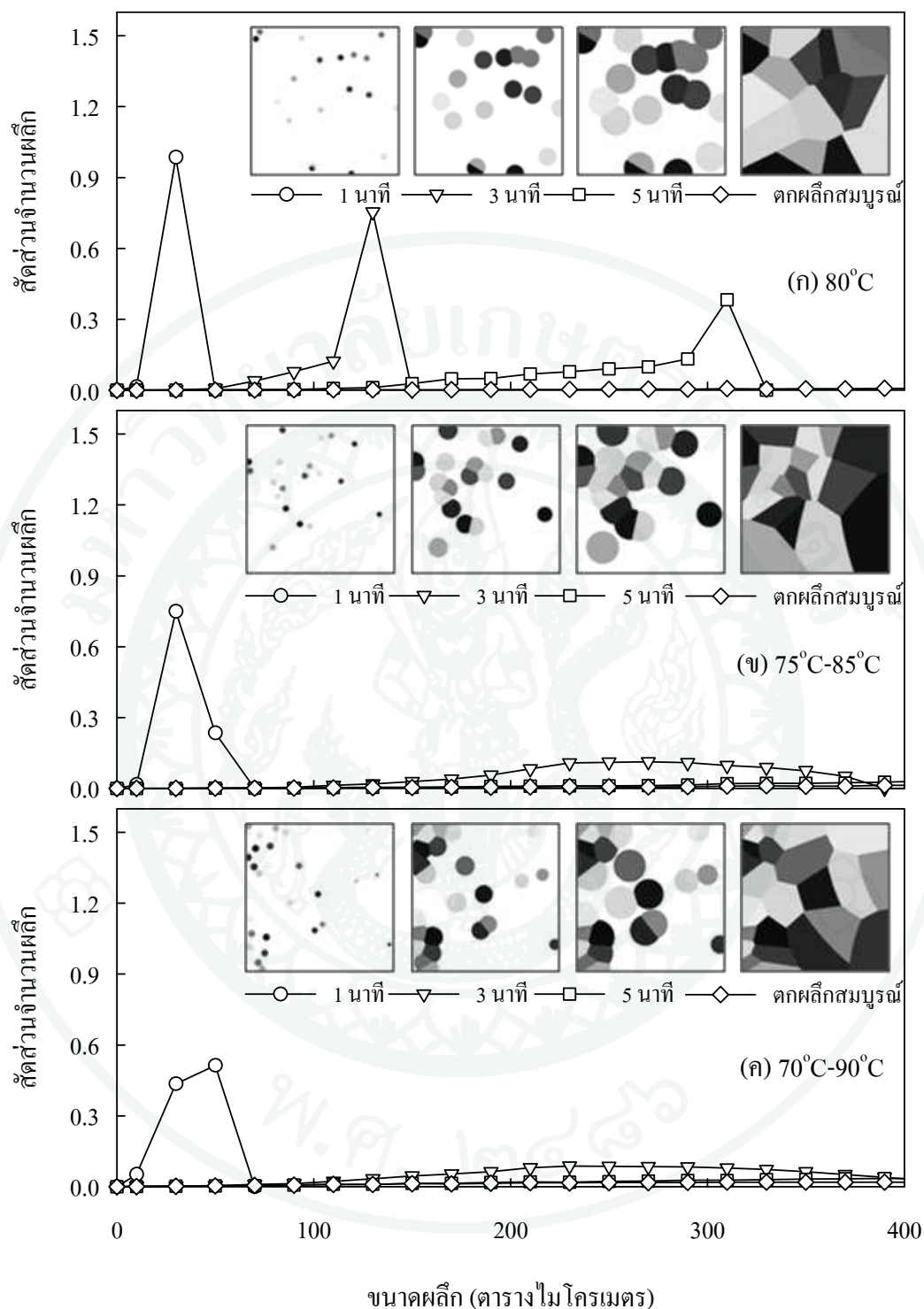
ภาพที่ 33 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิที่กึ่งกลาง 60 องศาเซลเซียส (ก) 60 องศาเซลเซียส (ข) 55 ถึง 65 องศาเซลเซียส (ค) 50 ถึง 70 องศาเซลเซียส (ง) 45 ถึง 75 องศาเซลเซียส และ (จ) 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส



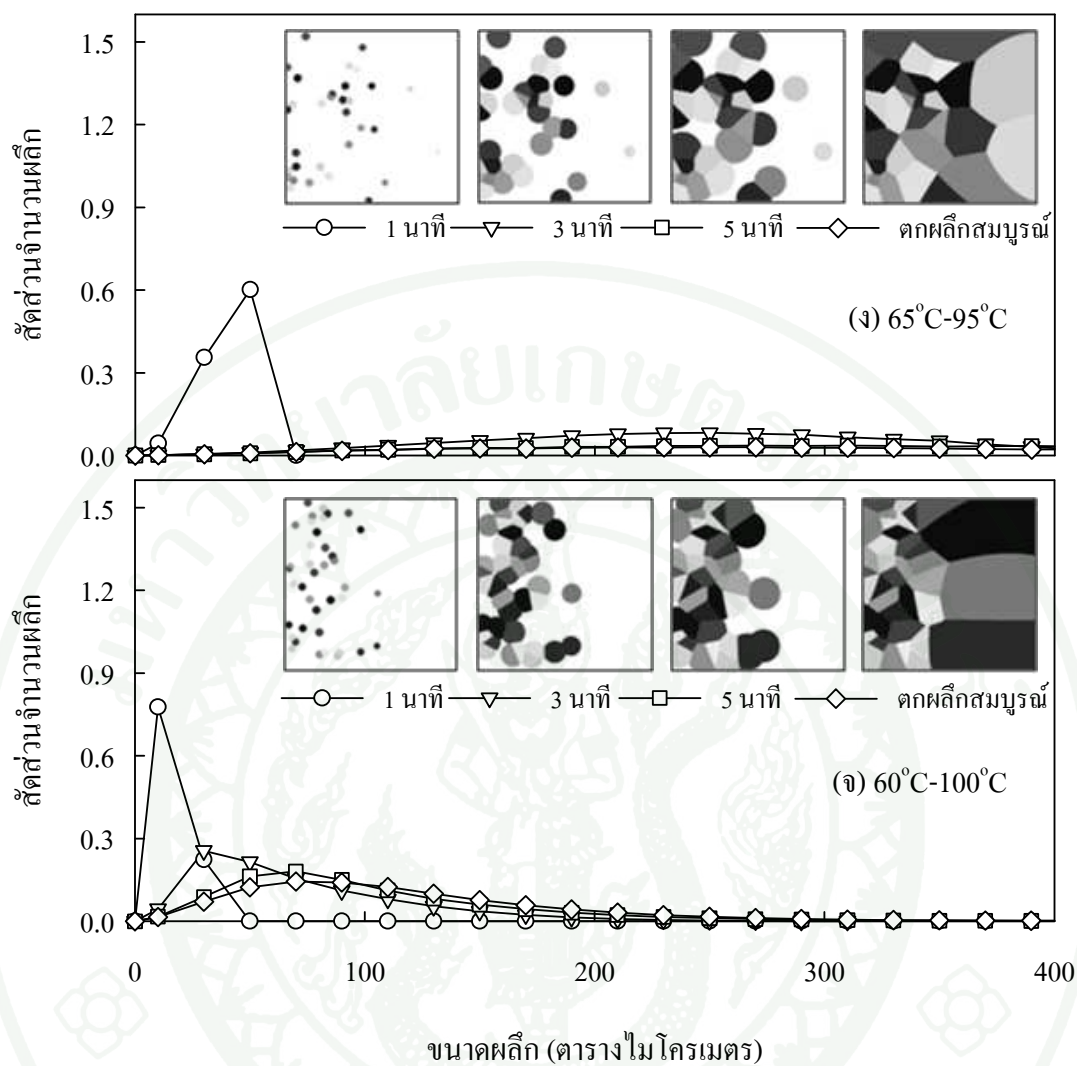
ภาพที่ 33 (ต่อ)



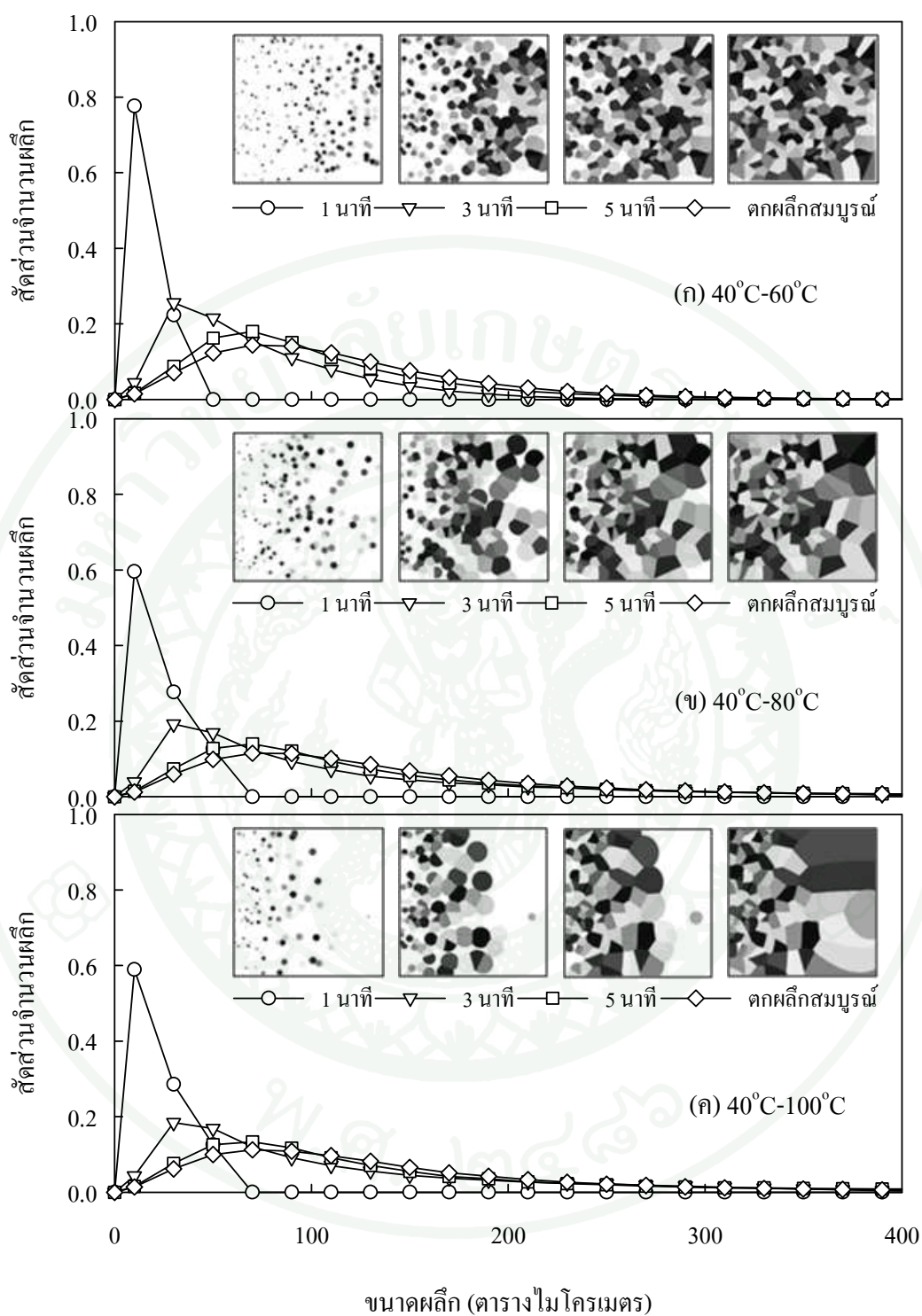
ภาพที่ 34 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิที่กึ่งกลาง 70 องศาเซลเซียส (ก) 70 องศาเซลเซียส (ข) 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส (ค) 50 ถึง 90 องศาเซลเซียส และ (ง) 40 ถึง 10 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 35 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส (ก) 80 องศาเซลเซียส (ข) 75 ถึง 85 องศาเซลเซียส (ค) 70 ถึง 90 องศาเซลเซียส (ง) 65 ถึง 95 องศาเซลเซียส และ (จ) 60 ถึง 100 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 35 (ต่อ)



ภาพที่ 36 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส (ก) 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส (ข) 40 ถึง 80 องศาเซลเซียส และ (ค) 40 ถึง 100 องศาเซลเซียส

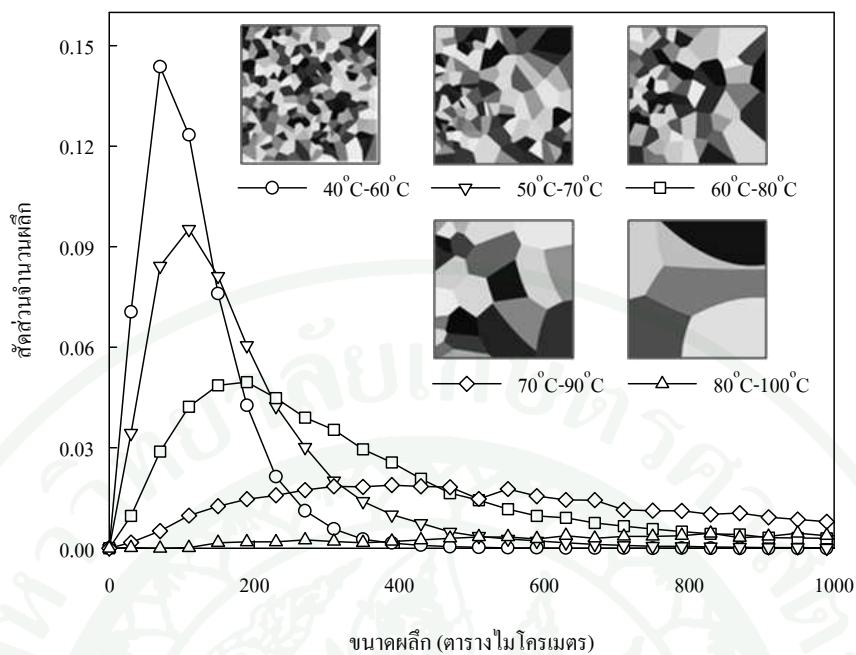
การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาเมื่อตกผลึกสมบูรณ์

การศึกษาผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ พิจารณาในภาพที่ 37 พบว่าเมื่อตกผลึกในช่วงที่อุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์จะกว้าง ผลึกมีขนาดแตกต่างกันมากขึ้น และขนาดผลึกส่วนใหญ่จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นของนิวเคลียสจะลดลง เมื่อตกผลึกในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งผลการจำลองที่ได้มีแนวโน้มในลักษณะเดียวกับกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ของ Ketdee (2007)

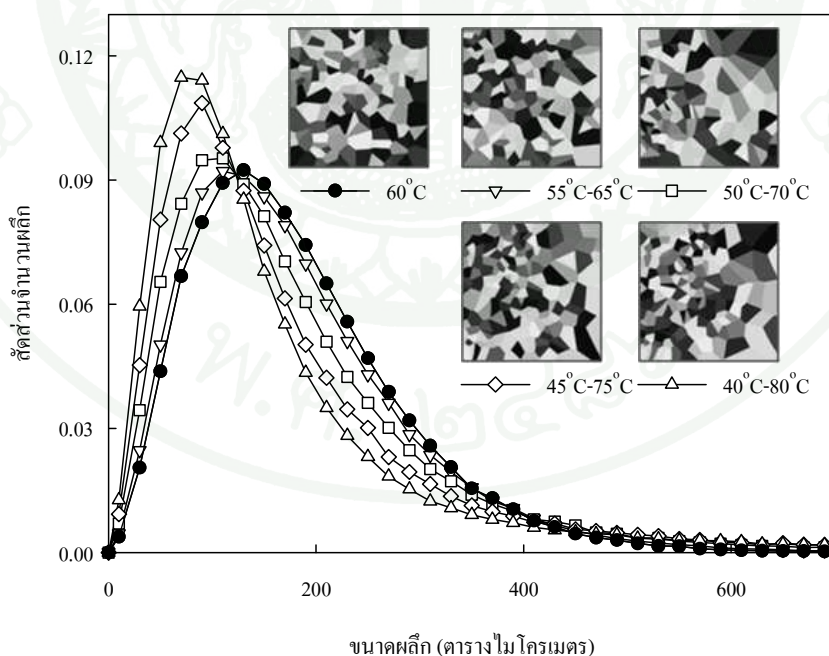
ในภาพที่ 38, 39 และ 40 แสดงถึงผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์โดยกำหนดให้อุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งทั้งสามกรณีให้ผลการจำลองที่สอดคล้องกันคือเมื่อตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้การกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์แคบลง เนื่องจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้นความหนาแน่นของนิวเคลียสเพิ่มขึ้นและนิวเคลียสส่วนใหญ่เกิดหนาแน่นบริเวณที่อุณหภูมิต่ำมากขึ้น ทำให้ในบริเวณนั้นผลึกเกิดการชนกันได้มากขึ้น ส่งผลให้ผลึกส่วนใหญ่มีขนาดเล็กใกล้เคียงกันมากขึ้น

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์โดยกำหนดให้อุณหภูมิที่ด้านซ้ายเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 41 ในกรณีนี้พบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์จะกว้างขึ้น แสดงว่าขนาดของผลึกมีความแตกต่างกันมากขึ้น และผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากผลกระทบของความหนาแน่นของนิวเคลียสที่ลดลง และนิวเคลียสจะเกิดบริเวณที่อุณหภูมิสูงลดลง จึงทำให้ผลึกมีขนาดที่แตกต่างกันมากขึ้นเมื่อตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูง

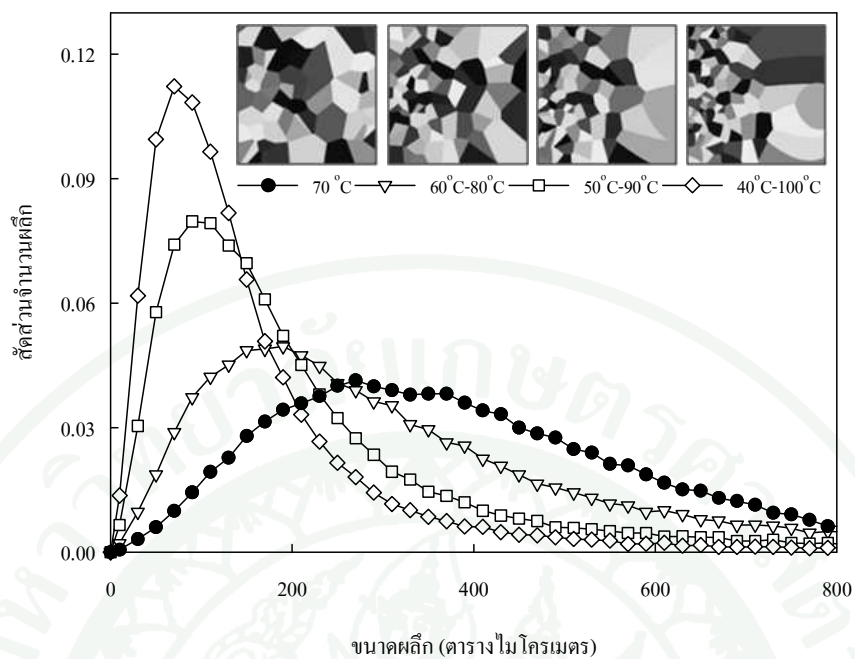
จึงสรุปได้ว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิส่งผลต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ ซึ่งจะต้องพิจารณาถึงช่วงของอุณหภูมิที่ศึกษาเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นของนิวเคลียสและการกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียส



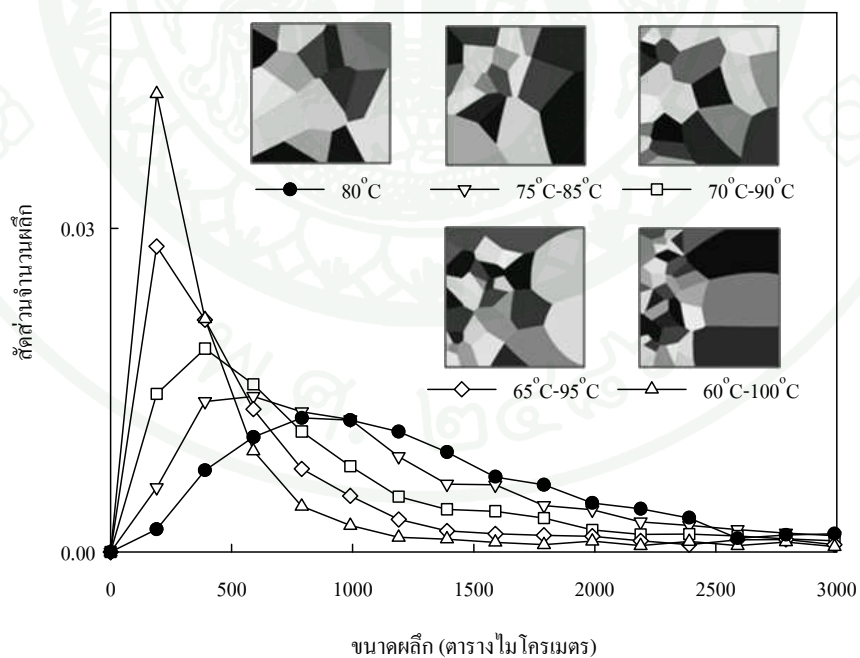
ภาพที่ 37 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์



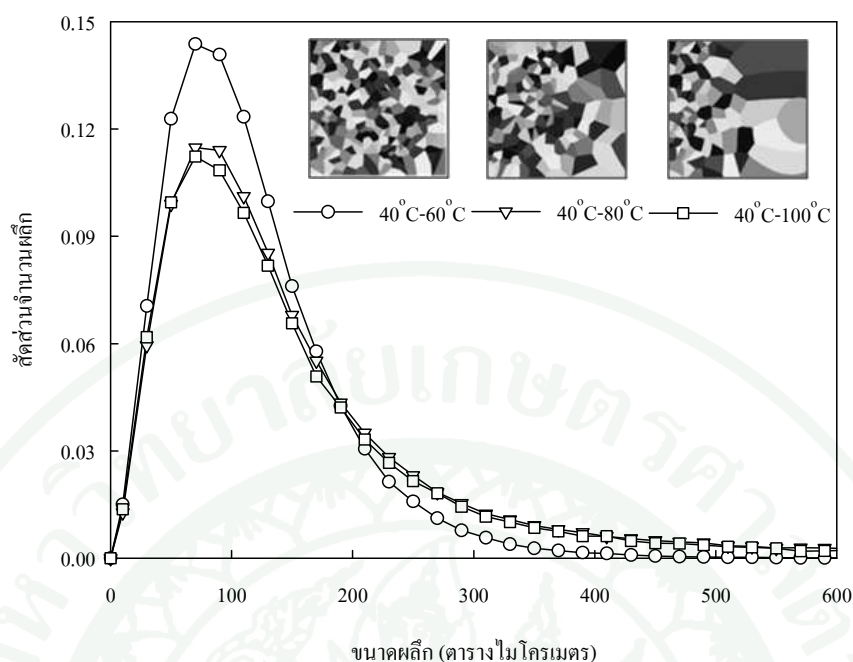
ภาพที่ 38 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิคงที่ 60 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 39 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส



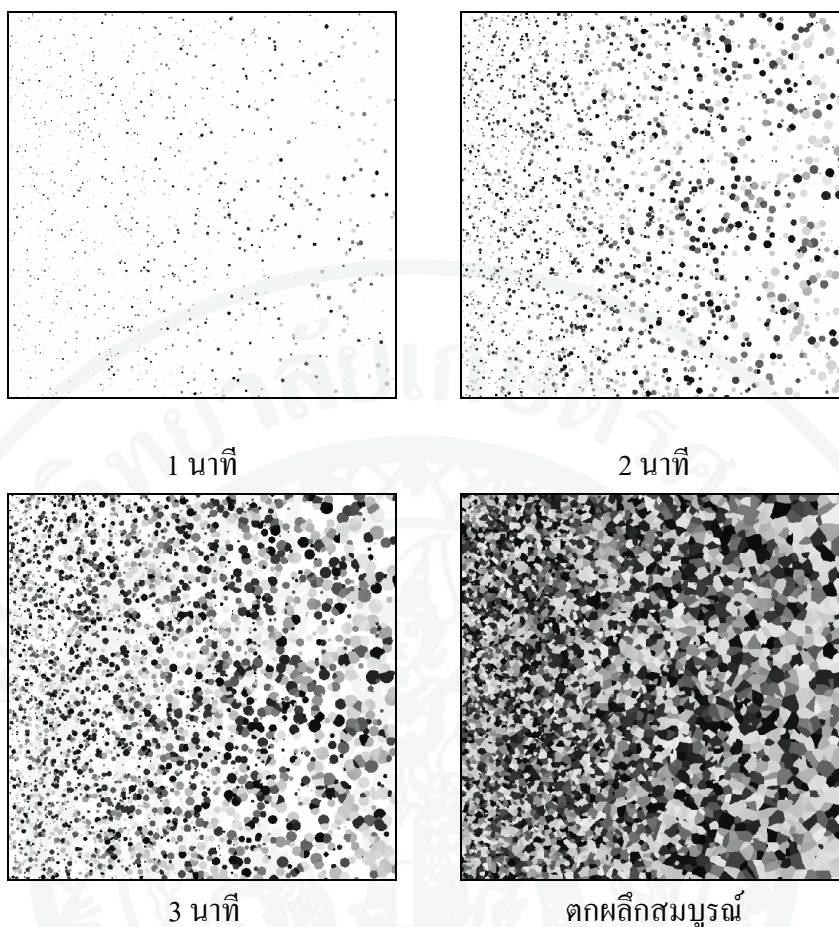
ภาพที่ 40 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 41 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส

การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์

การศึกษาการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ในช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส โดยพิจารณาในพื้นที่ 800×800 พิกเซล กำหนดให้ 6 พิกเซล เท่ากับ 1 ไมโครเมตร และจำลองการตกผลึก 10 ครั้งต่อหนึ่งกรณีศึกษา โดยการรวบรวมเป็นผลค่าเฉลี่ยที่มาจากการจำลองทั้ง 10 ครั้ง ตัวอย่างการจำลองสถานะวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส ผลการจำลองของสถานะวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกในเชิงคุณภาพแสดงในภาพที่ 42 จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นของนิวเคลียสจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นตลอดเวลาการตกผลึกโดยนิวเคลียสจะเกิดหนาแน่นบริเวณที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นผลกระทบจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ความสัมพันธ์ของอัตราการเติบโตของผลึก ค่าคงที่ของ Avrami และอัตราการเกิดนิวเคลียสแสดงดังในภาพที่ 14



ภาพที่ 42 ตัวอย่างการจำลองสถานการณ์ในระหว่างระหว่างการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในเชิงคุณภาพด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ที่อุณหภูมิช่วง 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์

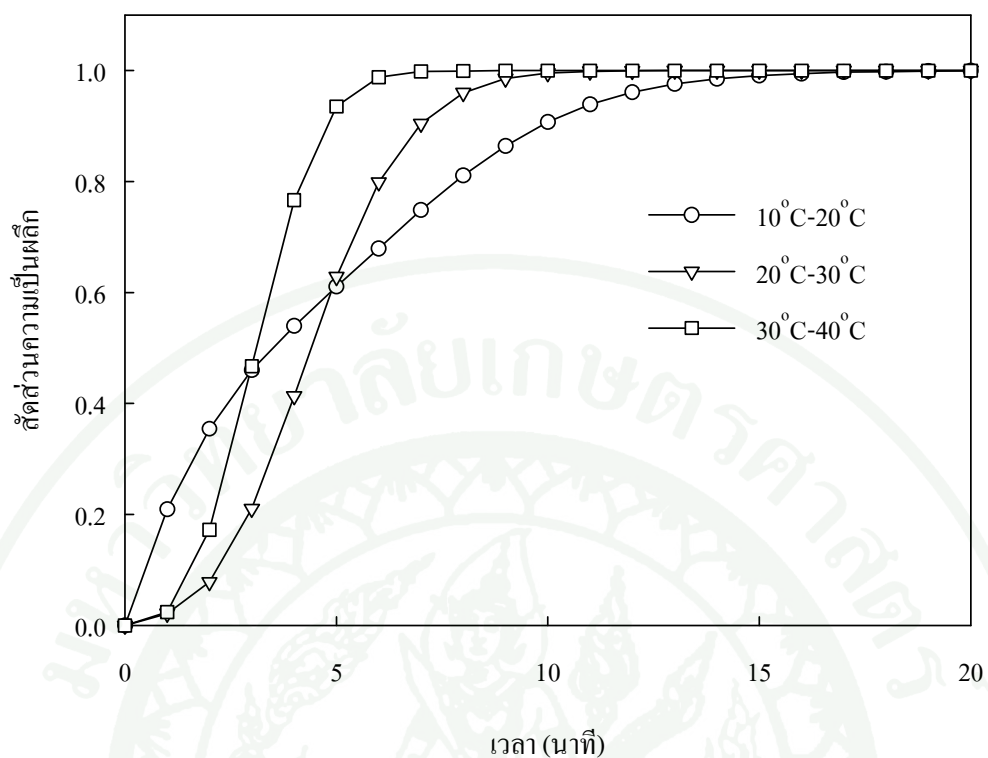
ผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกแสดงดังภาพที่ 43 พบว่าเมื่อช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ตกผลึกเร็วขึ้น เนื่องจากเมื่อช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นจะมีอัตราการเติบโตของผลึกมากขึ้น ถึงแม้ว่าจะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสน้อยลง ซึ่งผลจากการจำลองสอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami จะเพิ่มขึ้นตามช่วงอุณหภูมิแสดงดังตารางที่ 6 แสดงว่าค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สามารถนำมาใช้ชี้วัดอัตราการตกผลึกในกรณีนี้ได้ แต่จะเห็นว่าในช่วงแรกของการตกผลึกช่วงอุณหภูมิ 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส มีความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกสูง เนื่องจากในช่วง

อุณหภูมิต่างๆ จะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงแต่มีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำมาก จึงทำให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลงในช่วงเวลาต่อมา

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่กำหนดให้อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 44 พบว่าในช่วงแรกของการตกผลึกเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกจะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ที่เพิ่มขึ้นตามเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ดังแสดงในตารางที่ 7 ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราการเกิดนิวเคลียสที่เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากนิวเคลียสที่เกิดภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงจะเกิดหนาแน่นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งบริเวณนั้นมีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำมาก จึงทำให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลงในช่วงหลังของการตกผลึก ซึ่งจะเห็นได้ว่าความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกจะมีลักษณะใกล้เคียงกัน

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกในกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส แล้วมีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิออกไปทางด้านขวาดังแสดงในภาพที่ 45 พบว่าในช่วงแรกของการตกผลึก ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกจะลดลง เมื่อตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากในกรณีนี้อัตราการเกิดนิวเคลียสจะสูงเมื่อตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่ำและเป็นช่วงอุณหภูมิที่มีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำ จึงทำให้ความชันของสัดส่วนความเป็นผลึกลดลงในช่วงหลังของการตกผลึก ซึ่งผลของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ที่เพิ่มขึ้นตามเกรเดียนต์ของอุณหภูมิแสดงดังตารางที่ 8 แสดงว่าค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สามารถนำมาใช้ชี้วัดอัตราการตกผลึกในกรณีนี้ได้

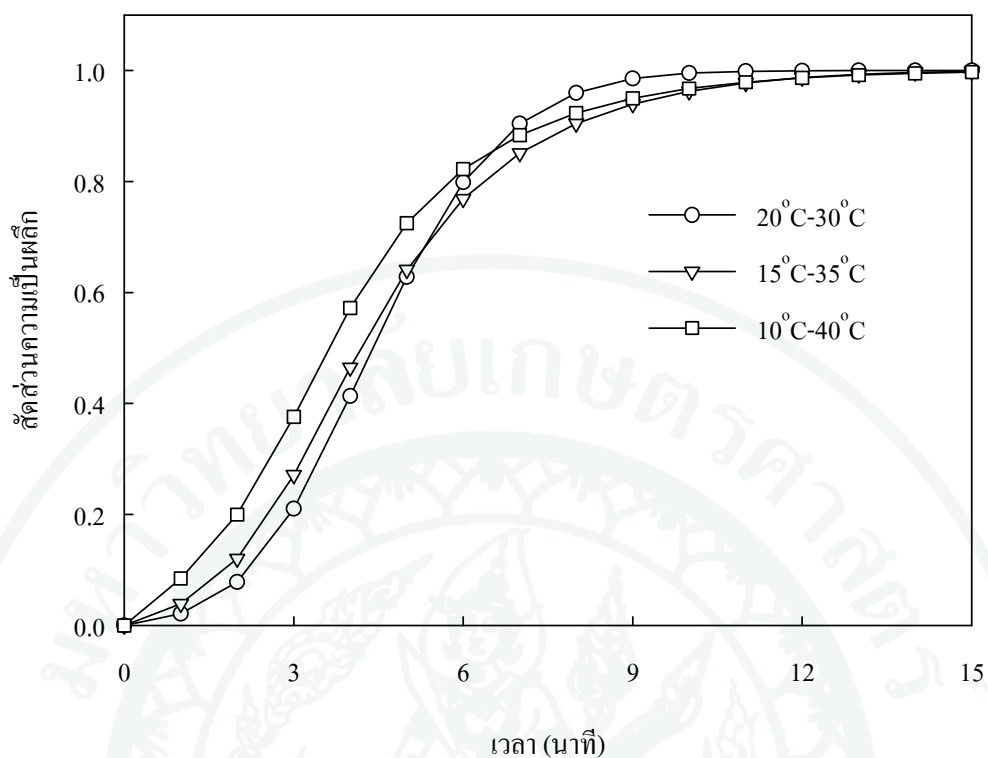
จึงสามารถสรุปได้ว่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมามีผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ ซึ่งจะขึ้นกับช่วงอุณหภูมิที่ตกผลึกโดยจะต้องพิจารณาถึงอัตราการเกิดนิวเคลียส การกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึก อย่างไรก็ตามในบางกรณีจะเห็นผลกระทบของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิน้อยมาก



ภาพที่ 43 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึก

ตารางที่ 6 ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

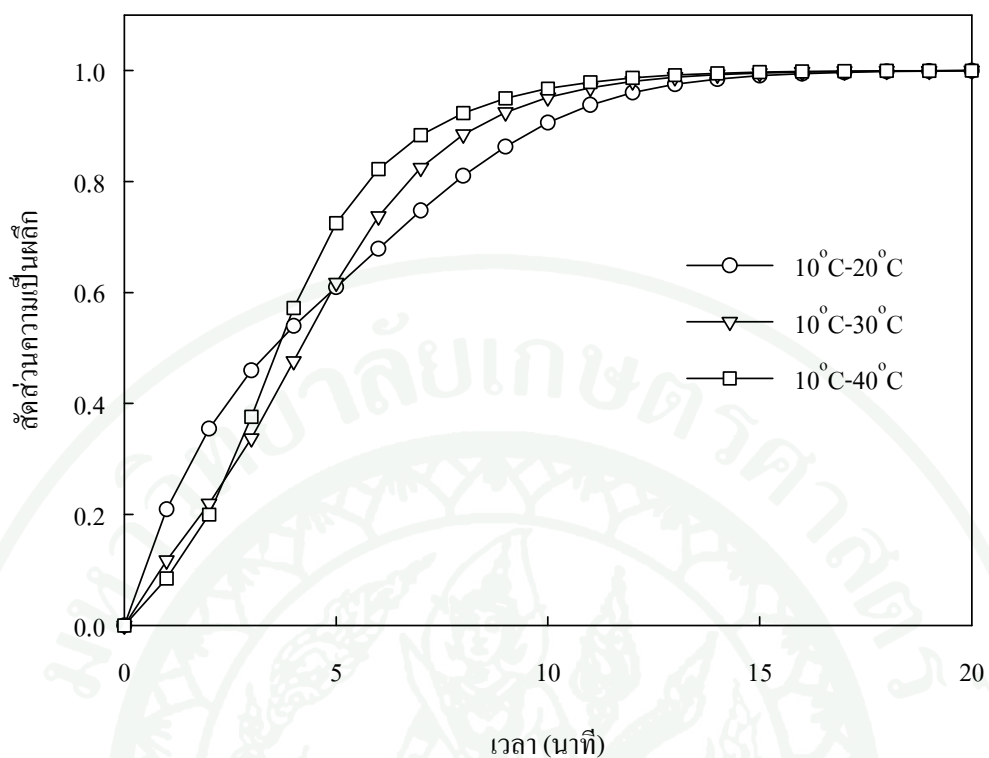
อุณหภูมิที่ตกผลึก	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (นาที ⁻³)
10°C-20°C	1.218×10^{-3}
20°C-30°C	8.578×10^{-3}
30°C-40°C	2.350×10^{-2}



ภาพที่ 44 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 7 ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่ตกผลึก	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (นาที ³)
20°C-30°C	8.578×10^{-3}
15°C-35°C	9.726×10^{-3}
10°C-40°C	1.111×10^{-2}



ภาพที่ 45 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 8 ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิที่ตกผลึก	ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami (นาที ³)
10°C-20°C	1.218×10^{-3}
10°C-30°C	4.901×10^{-3}
10°C-40°C	1.111×10^{-2}

การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึก

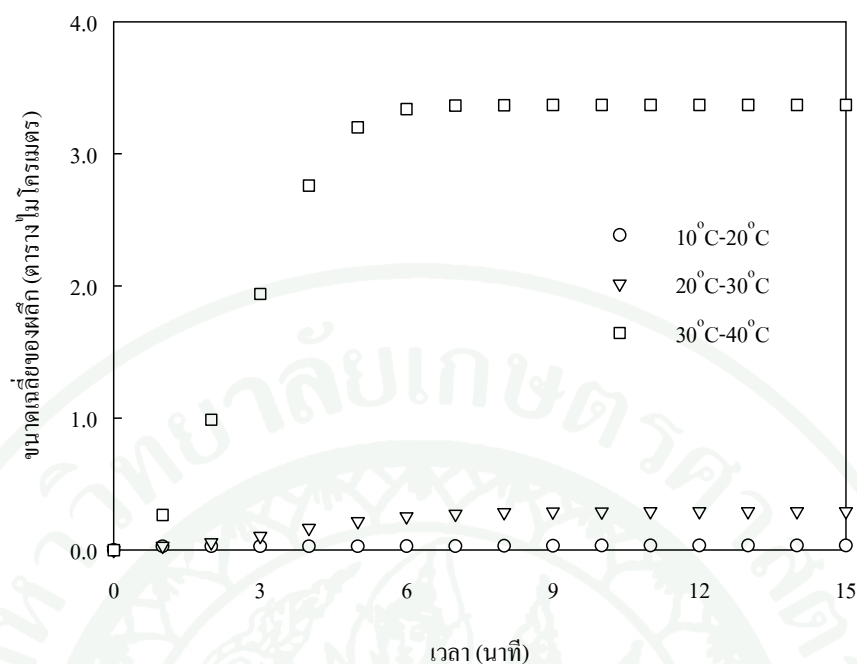
สำหรับกรณีที่นิวเคลียสเกิดแบบเอกพันธ์นี้จะมีนิวเคลียสเกิดขึ้นตลอดเวลา โดยพิจารณาในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่มีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูง และมีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำ

ขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก

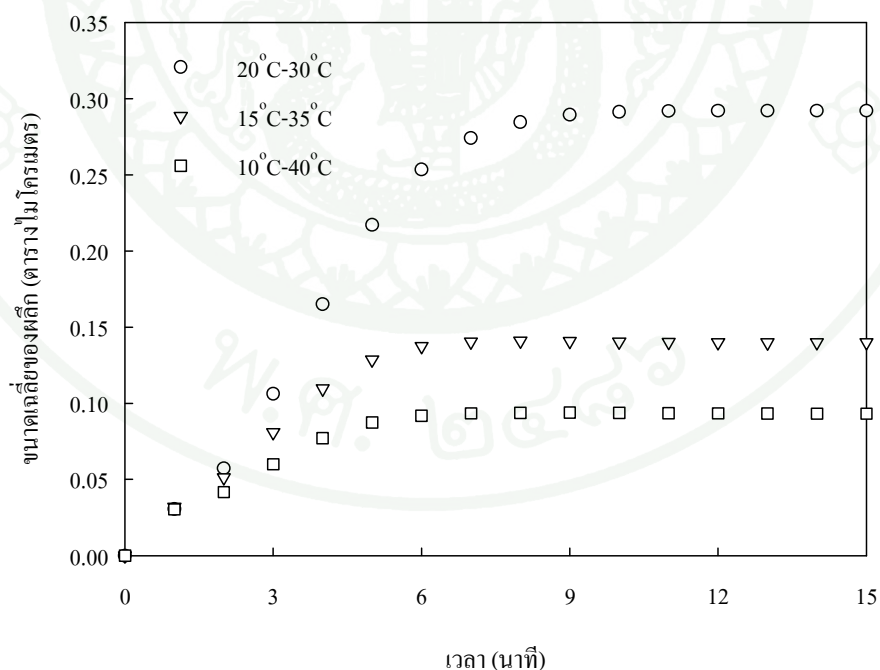
สำหรับกรณีที่นิวเคลียสเกิดแบบเอกพันธ์นี้จะมีนิวเคลียสเกิดขึ้นตลอดเวลา ทำให้ผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดเล็ก จากการการศึกษาผลกระทบของช่วงอุณหภูมิที่ตกผลึกต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกพบว่าเมื่อตกผลึกในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ ขนาดเฉลี่ยของผลึกจะมีขนาดเล็ก เนื่องจากในช่วงอุณหภูมิต่ำมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูง ทำให้นิวเคลียสเกิดขึ้นหนาแน่นมากแต่มีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำ เมื่อพิจารณาในช่วงที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะพบว่าความหนาแน่นของนิวเคลียสที่เกิดขึ้นน้อยกว่าและมีอัตราการเติบโตของผลึกสูงกว่า จึงทำให้เมื่อตกผลึกในช่วงที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกจะใหญ่ขึ้นแสดงดังภาพที่ 46

นอกจากนี้การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกในกรณีที่กำหนดให้อุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 47 พบว่าขนาดเฉลี่ยของผลึกจะลดลงเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงอัตราการเกิดนิวเคลียสจะเพิ่มขึ้นและนิวเคลียสที่ส่วนใหญ่จะเกิดหนาแน่นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ ฉะนั้นสำหรับกรณีนี้ยังเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงยิ่งทำให้ขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกมีขนาดเล็กลง

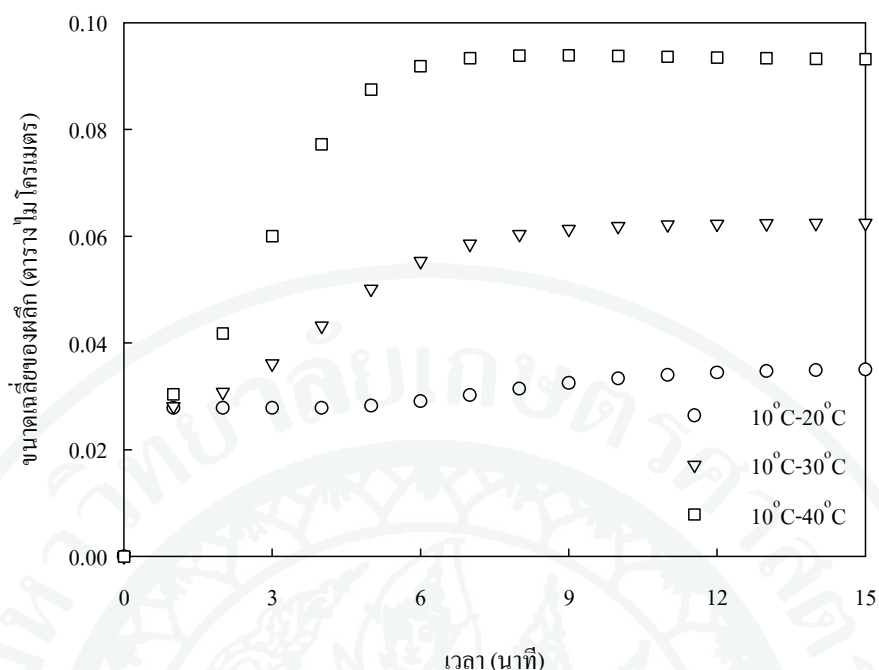
แต่สำหรับการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดเฉลี่ยของผลึกใหญ่ขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 48 เนื่องจากในกรณีนี้เมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเกิดนิวเคลียสจะลดลงแต่มีอัตราการเติบโตของผลึกมากขึ้น จึงทำให้ขนาดเฉลี่ยของผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น



ภาพที่ 46 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก



ภาพที่ 47 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 48 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อขนาดเฉลี่ยของผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส

การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก

สำหรับกรณีที่มีการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์จะมีนิวเคลียสเกิดขึ้นในช่วงระหว่างการตกผลึก ในช่วงเวลาเริ่มต้นของการตกผลึกส่วนใหญ่ผลึกจะมีขนาดเล็กมากและการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบ เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นจะเกิดการชนกันของผลึกทำให้การกระจายตัวของขนาดผลึกจะกว้างขึ้น ซึ่งมีลักษณะที่สอดคล้องกับกรณีที่มีการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งสัดส่วนจำนวนผลึก ณ เวลาใดเวลาหนึ่งคำนวณจากจำนวนของผลึกในแต่ละช่วงของขนาดผลึกที่พิจารณาคือต่อจำนวนนิวเคลียสทั้งหมดที่เกิดขึ้น ณ เวลานั้น

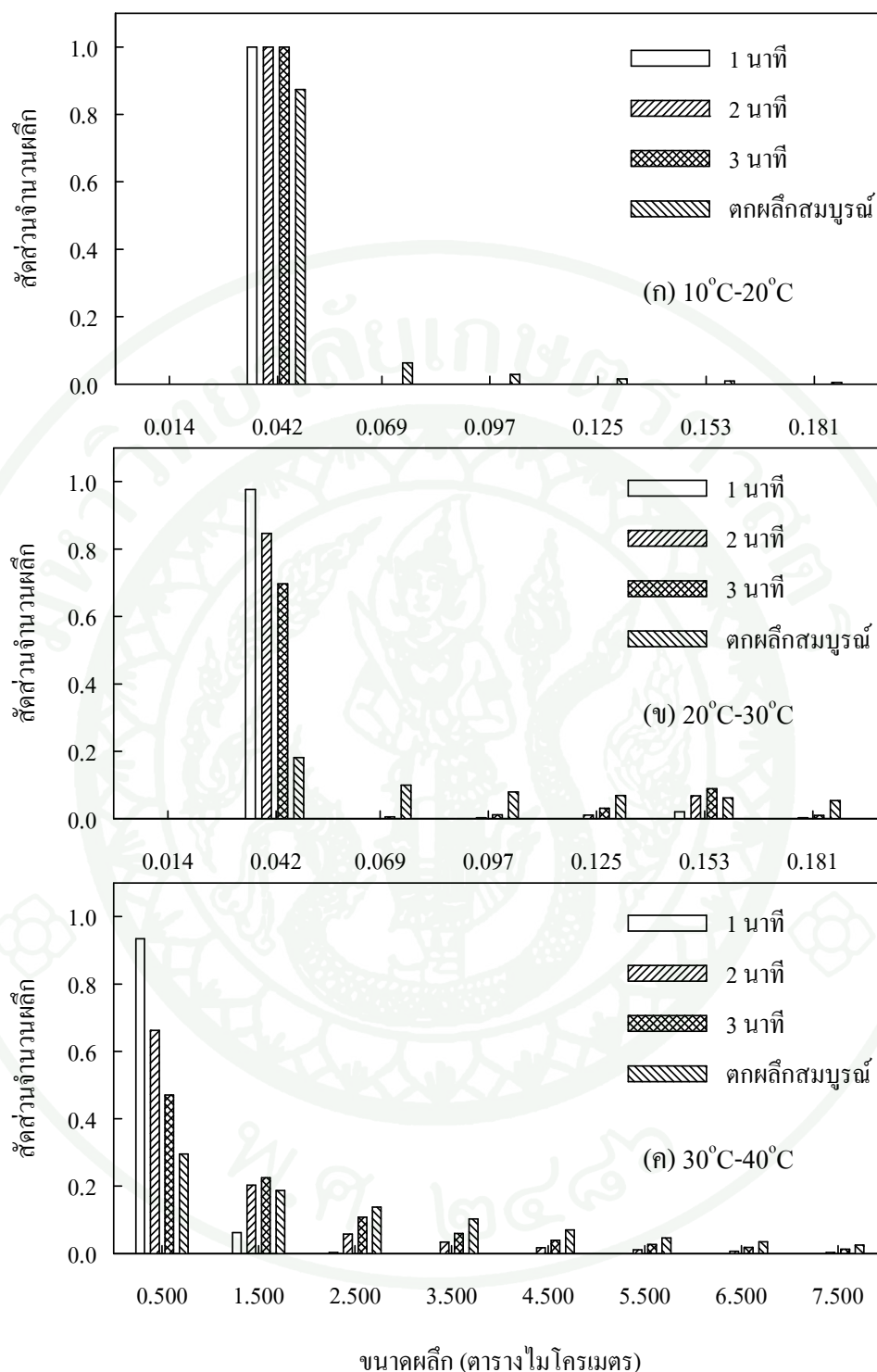
ผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์แสดงในภาพที่ 49 เมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกันจะพบว่าในช่วงอุณหภูมิต่ำ 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส มีการกระจายตัวของขนาดผลึกแคบ ส่วนใหญ่ผลึกมีขนาดเล็ก ซึ่งแตกต่างจากช่วงอุณหภูมิสูง 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส อย่างชัดเจนเนื่องจากในช่วงอุณหภูมิต่ำมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงมากและมีอัตราการเติบโตของผลึกที่ต่ำ ทำให้เกิดนิวเคลียสหนาแน่นมากที่อุณหภูมิต่ำผลึกจึงมีโอกาชนกันได้

มากขึ้น จะทำให้ผลึกส่วนใหญ่มีขนาดเล็กมากๆ แตกต่างจากช่วงอุณหภูมิสูงซึ่งมีอัตราการเกิดนิวเคลียสต่ำและมีอัตราการเติบโตของผลึกสูง ทำให้ผลึกชนกันได้เร็วขึ้นการกระจายตัวของขนาดผลึกจึงกว้างขึ้น

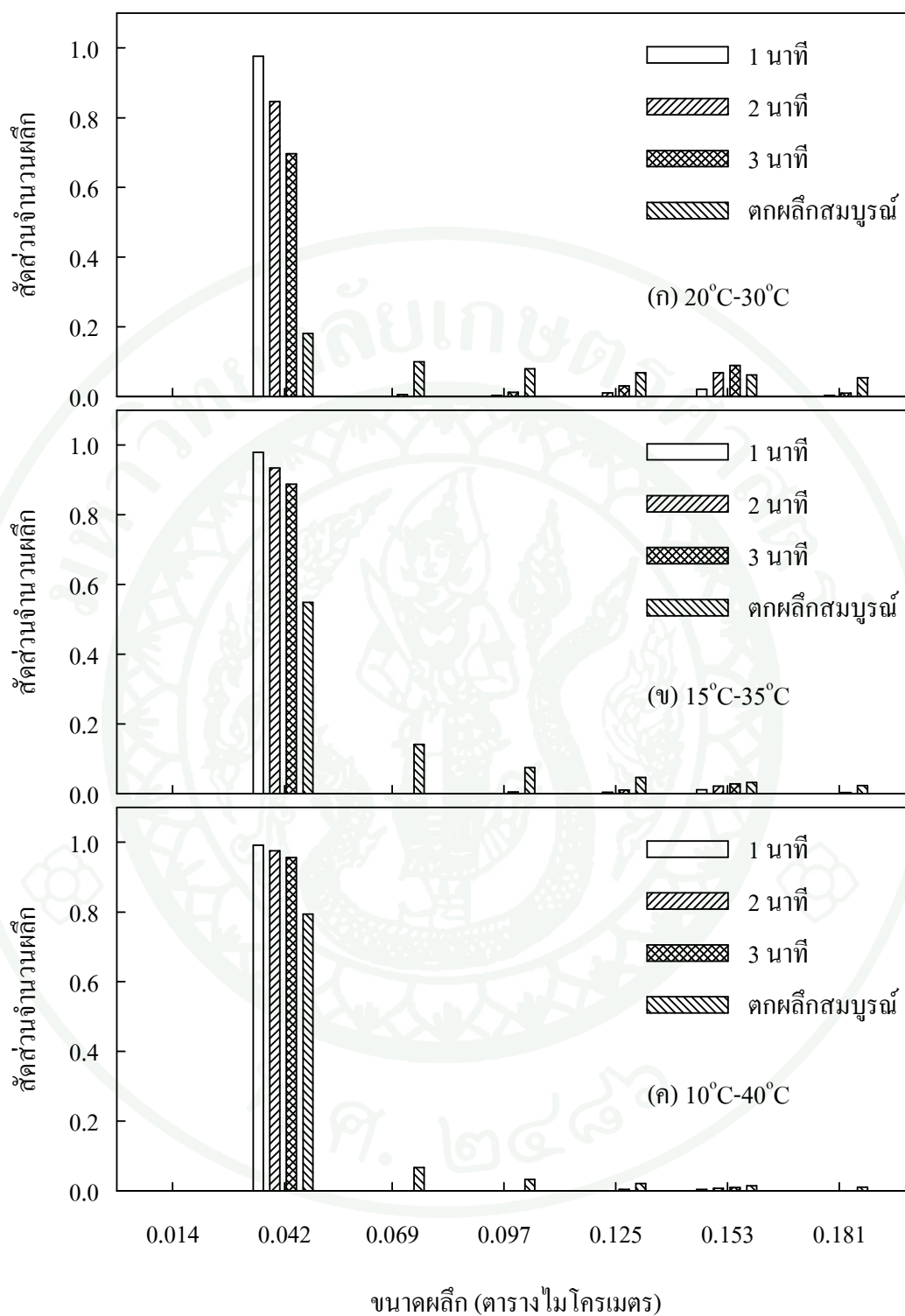
การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก ที่อุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 50 พบว่าที่เวลาเดียวกันในระหว่างการตกผลึก เมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้น การกระจายตัวของขนาดผลึกจะแคบลงผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดเล็กลง เนื่องจากในกรณีนี้เมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดนิวเคลียสจะเพิ่มขึ้น โดยนิวเคลียสจะเกิดหนาแน่นมากขึ้นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ในบริเวณนั้นมีโอกาสเกิดการชนของผลึกสูง ผลึกส่วนใหญ่จึงมีขนาดเล็กใกล้เคียงกัน

อย่างไรก็ตามผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึก ที่อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 51 เมื่อพิจารณาที่เวลาเดียวกันพบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นการกระจายตัวของขนาดผลึกจะกว้างขึ้นและผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากในกรณีที่เกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่ำเป็นช่วงที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงมากแต่มีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำมาก ทำให้ผลึกมีโอกาสชนกันได้มากขึ้นผลึกส่วนใหญ่จึงมีขนาดเล็กมาก เมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดนิวเคลียสลดลงและอัตราการเติบโตของผลึกมากขึ้น จึงทำให้ผลึกส่วนใหญ่มีขนาดใหญ่ขึ้น แต่เนื่องจากจำนวนนิวเคลียสที่เกิดขึ้นหนาแน่นมากในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นบริเวณที่มีอัตราการเติบโตของผลึกต่ำ ทำให้ในช่วงแรกๆ ของการตกผลึกส่วนใหญ่มีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกัน

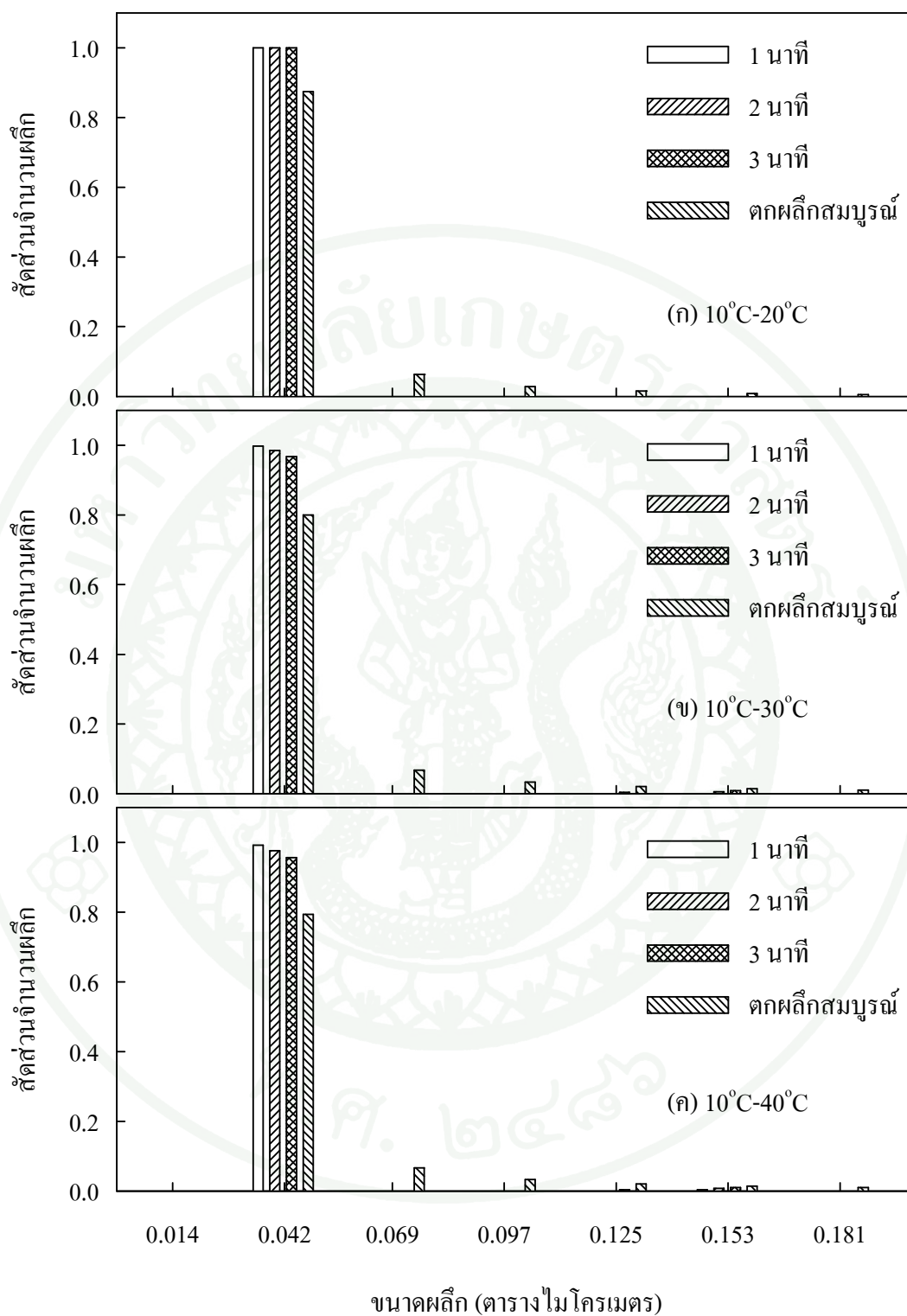
สรุปได้ว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึกทั้งขนาดเฉลี่ยของผลึกและการกระจายตัวของขนาดผลึก โดยจะขึ้นอยู่กับช่วงของอุณหภูมิที่พิจารณาที่จะส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดนิวเคลียส ตำแหน่งนิวเคลียสและอัตราการเติบโตของผลึกที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ



ภาพที่ 49 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (ก) 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส (ข) 20 ถึง 30 องศาเซลเซียส และ (ค) 30 ถึง 40 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 50 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส (ก) 20 ถึง 30 องศาเซลเซียส (ข) 15 ถึง 35 องศาเซลเซียส และ (ค) 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 51 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างการตกผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส (ก) 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส (ข) 10 ถึง 30 องศาเซลเซียส และ (ค) 10 ถึง 40 องศาเซลเซียส

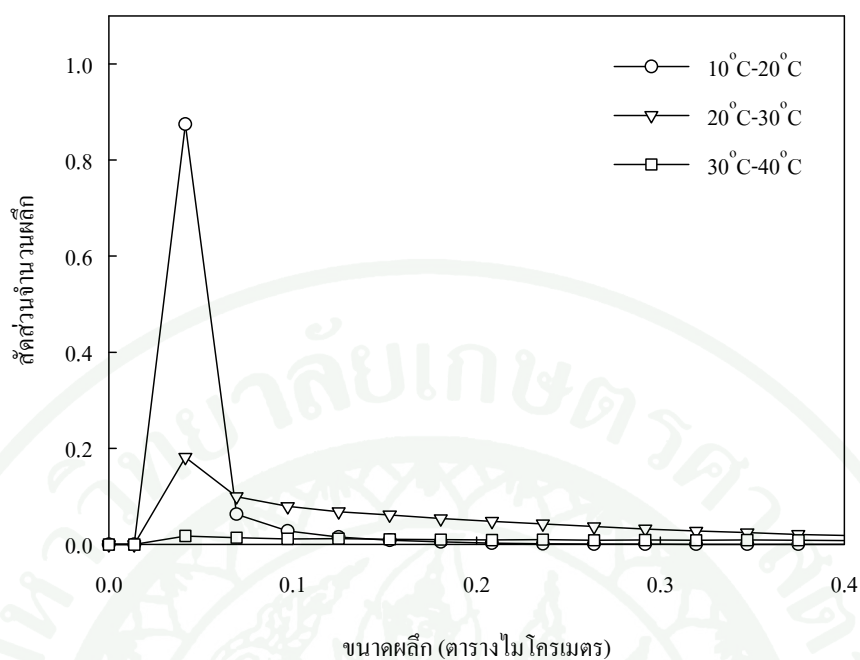
การศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อสัณฐานวิทยาเมื่อตกผลึกสมบูรณ์

จากการศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ดังแสดงในภาพที่ 52 พบว่าเมื่อตกผลึกในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นการกระจายตัวของขนาดผลึกจะกว้างขึ้นและผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากเมื่อตกผลึกในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเกิดนิวเคลียสจะลดลง ทำให้ผลึกจะมีโอกาสชนกันได้ลดลง ผลึกจึงส่วนใหญ่จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น

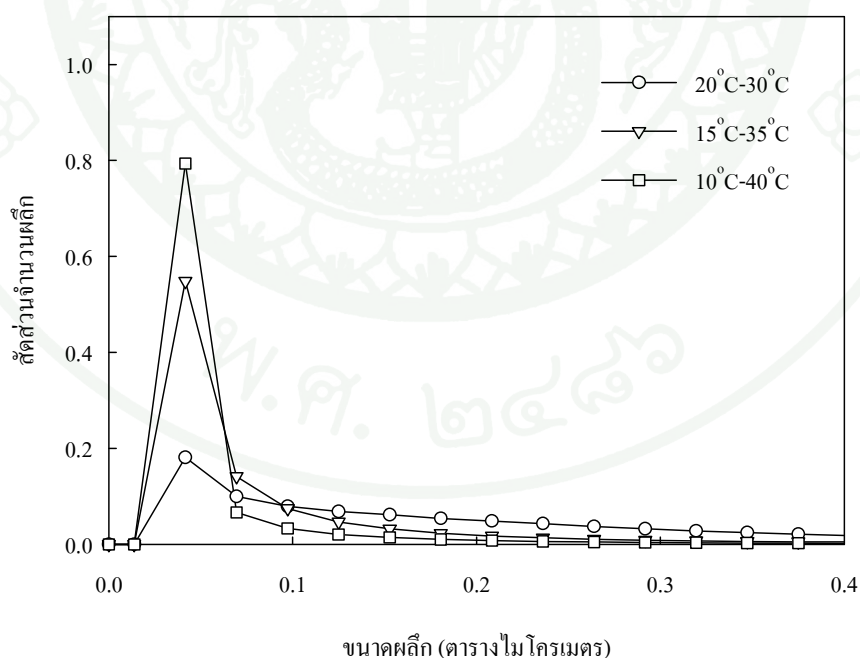
ในกรณีที่อุณหภูมิถึงกลางเท่ากับ 25 องศาเซลเซียส ผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์แสดงดังภาพที่ 53 พบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้น การกระจายตัวของขนาดผลึกจะแคบลงและผลึกส่วนใหญ่จะมีขนาดเล็กลง เนื่องจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงจะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสสูงมากขึ้น โดยนิวเคลียสจะเกิดหนาแน่นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำ จึงทำให้ผลึกส่วนใหญ่มีขนาดเล็กลง

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาผลกระทบของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่กำหนดให้อุณหภูมิด้านซ้ายเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 54 พบว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้การกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์กว้างขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดนิวเคลียสลดลงทำให้โอกาสที่ผลึกจะชนกันได้ลดลง อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าในกรณีนี้การตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิส่งผลต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์น้อยมาก เนื่องจากเป็นช่วงที่มีจำนวนนิวเคลียสสูงมากถึงแม้ว่าเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดผลึกลดลง ทำให้ผลึกส่วนใหญ่มีขนาดเล็กมากๆ จำนวนผลึกส่วนใหญ่จึงอยู่ในช่วงของขนาดที่เล็กเช่นเดียวกัน

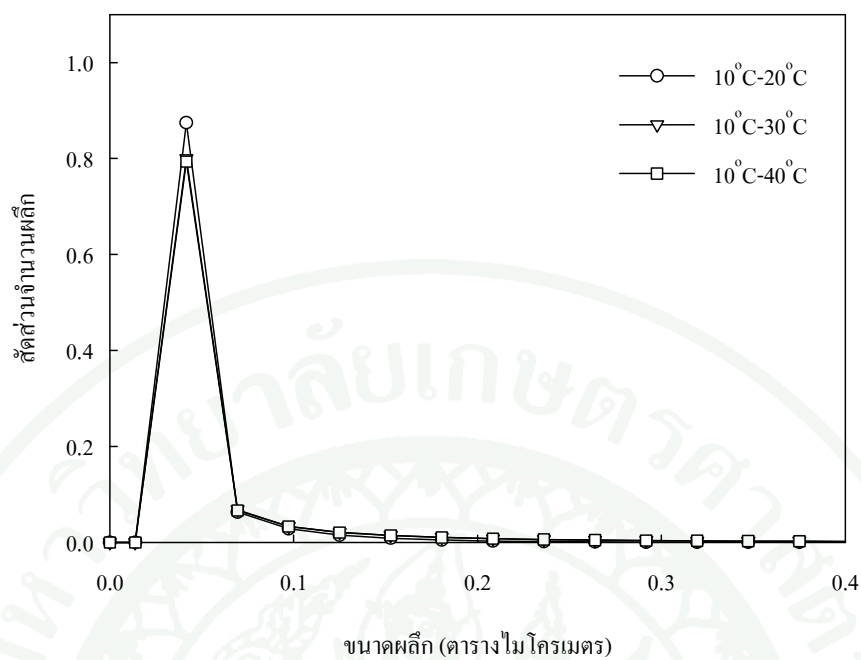
จึงสามารถสรุปได้ว่าการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิส่งผลกระทบท่อกับสัณฐานวิทยาเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ ซึ่งจะขึ้นกับช่วงของอุณหภูมิที่พิจารณาเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิส่งผลกระทบท่ออัตราการเกิดนิวเคลียสและการกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียส



ภาพที่ 52 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์



ภาพที่ 53 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิที่กลาง 25 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 54 ผลกระทบจากการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส

สรุปและข้อเสนอแนะ

การจำลองการเกิดนิวเคลียสของซินติโอแทคติก พอลิโพรพิลีน ภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์และเอกพันธุ์ โดยอุณหภูมิจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิตามทิศทางแกนนอนเท่านั้น ผลกระทบของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิทำให้นิวเคลียสส่วนใหญ่เกิดหนาแน่นในบริเวณที่อุณหภูมิต่ำและสเฟียรูไลต์จะมีลักษณะคล้ายกับวงรี ซึ่งรูปร่างของสเฟียรูไลต์จะขึ้นกับช่วงอุณหภูมิและตำแหน่งที่พิจารณา

การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

งานวิจัยนี้ศึกษาในการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์ เพื่อยืนยันความถูกต้องของการจำลองจึงเปรียบเทียบผลของจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกจากการจำลองกับผลการทดลองจากงานวิจัยที่ผ่านมา (Pawlak and Piorkowska, 2001) พบว่ามีความสอดคล้องกันอย่างมาก ซึ่งจะบ่งชี้ได้ว่าผลการจำลองมีความถูกต้องในระดับหนึ่ง และพบว่าการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิมิมีอันตรกิริยาเกิดขึ้น ซึ่งจะเห็นชัดเจนเมื่อเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสูงขึ้นและเวลาเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึก ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึกในช่วงระหว่างที่ตกผลึก ซึ่งต้องพิจารณาถึงช่วงของอุณหภูมิที่พิจารณาและช่วงอุณหภูมิที่ตกผลึก เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อความหนาแน่นของนิวเคลียส การกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสและอัตราการเกิดนิวเคลียส นอกจากนี้เมื่อตกผลึกสมบูรณ์เกรเดียนต์ของอุณหภูมิยังส่งผลกระทบการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของนิวเคลียสและการกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสในช่วงอุณหภูมินั้น และพบว่าค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สามารถนำมาใช้เป็นตัวชี้วัดอัตราการการตกผลึกของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิได้ แต่ในบางกรณีเช่นที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สามารถนำมาใช้พิจารณาในช่วงแรกของการตกผลึกเท่านั้น

การจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์

ในการจำลองการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ พบว่าเกรเดียนต์ของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่อจลนพลศาสตร์ของการตกผลึกและสถานะวิทยาในช่วงระหว่างการตกผลึก ได้แก่ ขนาดเฉลี่ยของผลึก การกระจายตัวของขนาดผลึก ในช่วงระหว่างที่ตกผลึก ซึ่งต้องพิจารณาถึงช่วงของอุณหภูมิที่ตกผลึก เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิจะส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดของนิวเคลียส การกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียส และอัตราการเกิดนิวเคลียส นอกจากนี้เมื่อตกผลึกสมบูรณ์เกรเดียนต์ของอุณหภูมิยังจะส่งผลกระทบต่อการกระจายตัวของขนาดผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของอัตราการเกิดของนิวเคลียสและการกระจายตัวของตำแหน่งนิวเคลียสในช่วงอุณหภูมินั้น และพบว่าค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สามารถนำมาใช้เป็นตัวชี้วัดอัตราการตกผลึกของการตกผลึกภายใต้สภาวะที่มีเกรเดียนต์ของอุณหภูมิได้ แต่ในบางกรณีเช่นที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส ค่าเฉลี่ยของค่าคงที่อัตราการตกผลึกของ Avrami สามารถนำมาใช้พิจารณาในช่วงแรกของการตกผลึกเท่านั้น

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

กัญญา ตระกูลคู. 2530. เทคโนโลยีพอลิเมอร์. คราฟแมนเพรส, กรุงเทพฯ.

พิมพ์ภรณ์ แซ่เตีย และ เลิศยุวัฒน์ นิยมธรรมกิจ. 2551. การจำลองการตกผลึกของพอลิเมอร์ภายใต้สภาวะอุณหภูมิคงที่ในปริภูมิ 3 มิติ. โครงการวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

วรัญญา หงษ์เทเวศน์ และ สุพภาณจน์ เจริญทรัพย์. 2549. การศึกษาสัณฐานวิทยาและการเจริญเติบโตของผลึกแบบ Spherulite ของพอลิไตรเมทิลีนเทอเรฟทาเลตโดยใช้เครื่องวิเคราะห์ Polarize Light Microscope. โครงการวิศวกรรมเคมี, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

อุเทน นันทพลทรัพย์. 2552. การจำลองพัฒนาการของสัณฐานวิทยาในช่วงระหว่างการเกิดผลึกภายใต้สภาวะอุณหภูมิไม่คงที่ของพอลิเมอร์. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

Anantawaraskul, S., S. Ketdee and P. Supaphol. 2009 Stochastic Simulation for Morphological Development During the Isothermal Crystallization of Semicrystalline Polymer: A Case Study of Syndiotactic Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, 11: 2260-2268

Fokin, V. M., E. D., Zanutto, N. S., Yuritsyn and J.W.P. Schmelzer. 2006. Homogeneous Crystal Nucleation in Silicate Glasses: A 40 Years Perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 352: 2681-2714

Huang, T. and M. R. Kamal. 2000. Morphological Modeling of Polymer Solidification. **Polymer Engineering and Science**, 40: 1796-1801

Huang, Y. and J. Petemann. 1990. Spherulite Growth of Polybutene-1 in a Thermal gradient. **Polymer Bulletin**, 24: 649-656

Ketdee, S. 2006. **Simulation of Morphological Development during Isothermal Crystallization of Polymers**. M.S. Thesis, Kasetsart University.

_____ and S. Anantawaraskul. 2008. Simulation of Crystallization Kinetics and Morphological Development during Isothermal Crystallization of Polymer: Effect of Number of Nuclei and Growth Rate. **Chemical Engineering Communications**, 195: 1315-1327

Lamberti, G. and G. Titomanlio. 2005. Interaction between Light and Crystallizing Polymer: a Simulation Study. **European Polymer Journal**, 41: 2005-2066

Leephakpreeda, T. 2001. Mathematical Modeling of Solidification of Semicrystalline Polymers under Quiescent Non-isothermal Crystallite's Size. **Science Asia**, 27: 127-132

Okerberg, B. 2005. **Morphological Studies of Crystallization in Thin Films of PEO/PMMA Blends**. Ph.D. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.

Pawlak, A. and E. Piorkowska. 2001. Crystallization of Isotactic Polypropylene in a Temperature Gradient. **Colloid and Polymer Science**, 279:939-946

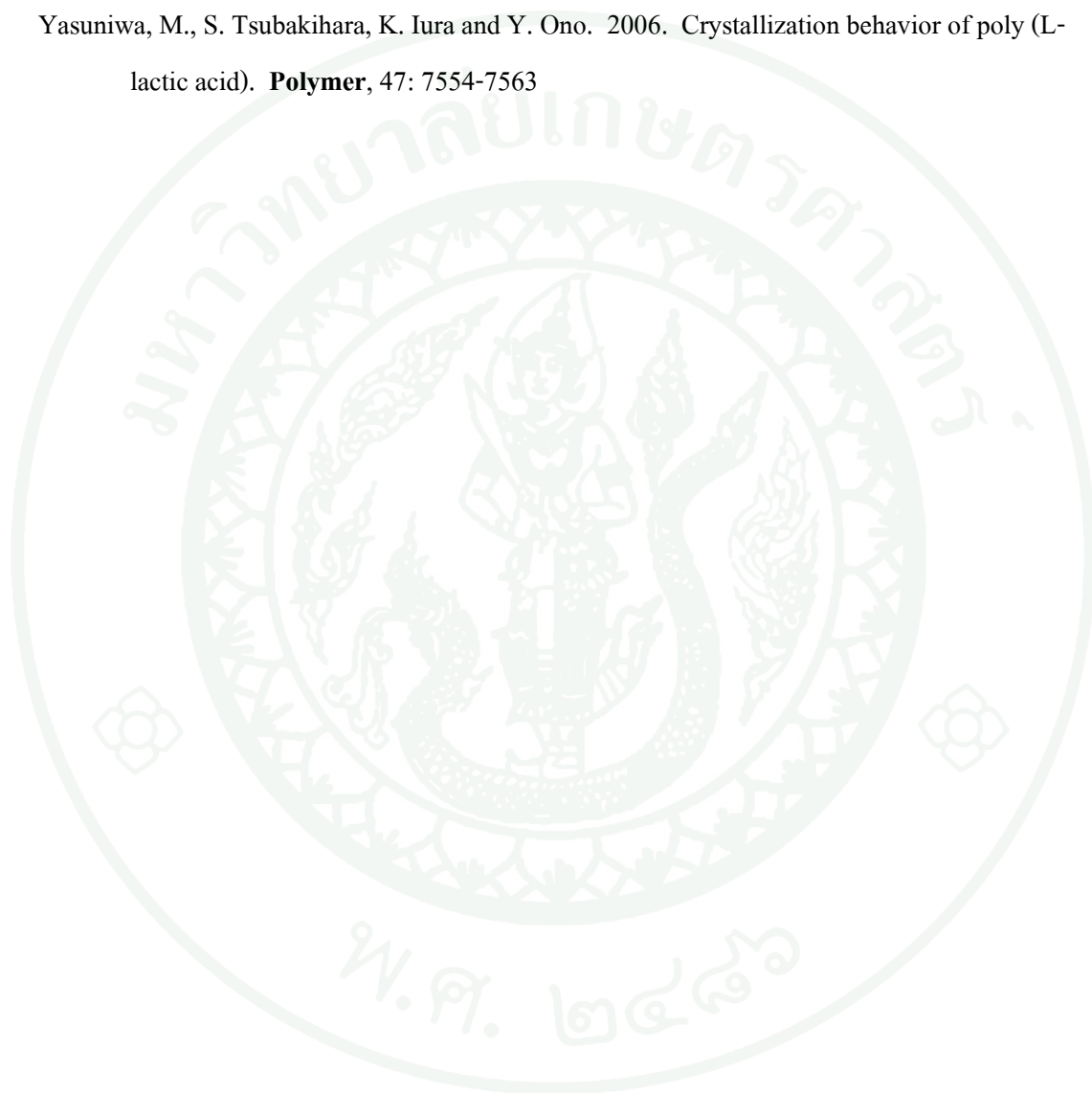
Piorkowska, E. 2002. Modeling of Polymer Crystallization in a Temperature Gradient. **Journal of Applied Polymer Science**, 86: 1351-1362

Raabe, D. 2004. Mesoscale Simulation of Spherulite Growth during Polymer Crystallization by Use of Cellular Automaton. **Acta Materialia**, 52: 2653-2664

- Raabe, D. and A. Godora. 2005. Mesoscale Simulation of Kinetics and topology of Spherulite Growth during Crystallization of Isotactic Polypropylene (iPP) by Using a Cellular Automaton. **Modelling and Simulation in Material Science and Engineering.**, 13: 733-751
- Rodriguez, F., C. Cohen, C. Ober, and L. Archer. 2003. **Principles of Polymer System.** 5th ed. Taylor & Francis, New York.
- Santis, F., A. Vietri and R. Pantani. 2006. Morphology Evolution during Polymer Crystallization Simultaneous Calorimetric and Optical Measurements. **Macromolecular Symposia**, 234: 7-12
- Schultz, J. M. 2001. **Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers.** American Chemical Society, Washington, D.C.
- Supaphol, P. and J.E. Sprueill. 2000ก. Thermal Properties and Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylenes: Differential Scanning Calorimetry and Overall Crystallization Kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, 75: 44–59
- _____. 2000ข. Regime crystallization in syndiotactic polypropylenes: re-evaluation of the literature data. **Polymer**, 41: 1205–1216
- _____. 2000ค. Crystalline Memory Effect in Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, 75: 337-346
- _____. 2001. Isothermal Melt-and Cold-Crystallization Kinetics and Subsequent Melting Behavior in Syndiotactic Polypropylene: A Differential Scanning Calorimetry Study. **Polymer**, 42: 699-712
- Vasile, C. 2000. **Handbook of Polyolefins.** 2nd Ed. Marcel Dekker Inc. New York.

Xu, H. and C. Bellehumeur. 2006. Morphology Development of Ethylene Copolymers in Rotational Molding. **Journal of Applied Polymer Science**, 102: 5903-5917

Yasuniwa, M., S. Tsubakihara, K. Iura and Y. Ono. 2006. Crystallization behavior of poly (L-lactic acid). **Polymer**, 47: 7554-7563





ตารางผนวกที่ 1 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

เวลา (นาทีก)	50°C	40°C-60°C	60°C	50°C-70°C	70°C	60°C-80°C	80°C	70°C-90°C	90°C	80°C-100°C
1	0.119011	0.112736	0.174139	0.152583	0.107199	0.104846	0.024703	0.03481	0.00135	0.004692
2	0.396170	0.365412	0.52914	0.47604	0.358533	0.340539	0.092765	0.123855	0.005449	0.017929
3	0.668380	0.612721	0.812026	0.754037	0.620981	0.57502	0.192255	0.237648	0.012129	0.038098
4	0.852502	0.783165	0.942939	0.905491	0.80529	0.742373	0.307285	0.352249	0.021312	0.063552
5	0.942674	0.881893	0.985755	0.966673	0.904936	0.84455	0.42652	0.45423	0.032859	0.092636
6	0.979019	0.935586	0.996872	0.988185	0.953417	0.904279	0.538015	0.539322	0.046552	0.124003
7	0.992940	0.964494	0.999181	0.995743	0.976606	0.940147	0.635532	0.608647	0.06251	0.15657
8	0.997753	0.98	0.999773	0.998501	0.987966	0.962258	0.720511	0.66487	0.080235	0.189504
9	0.999457	0.988603	0.999951	0.99948	0.994002	0.976136	0.789527	0.711075	0.099663	0.222205
10	0.999858	0.993439	1	0.999834	0.9973	0.985085	0.843992	0.749484	0.120827	0.254169
11	0.999979	0.996177	1	0.999953	0.999085	0.990794	0.884615	0.78188	0.143355	0.285211
12	1	0.997667	1	0.999989	0.999815	0.994472	0.914423	0.809711	0.167044	0.31502
13	1	0.998638	1	0.999998	0.999997	0.996793	0.936139	0.833772	0.191699	0.343453
14	1	0.99921	1	1	1	0.998199	0.952712	0.854819	0.217578	0.370474
15	1	0.99953	1	1	1	0.999047	0.964843	0.873207	0.244198	0.396029
16	1	0.999723	1	1	1	0.999541	0.974043	0.889468	0.271496	0.420193
17	1	0.999853	1	1	1	0.999799	0.980609	0.903975	0.299362	0.443074
18	1	0.999922	1	1	1	0.999923	0.985098	0.916936	0.327716	0.46484
19	1	0.999955	1	1	1	0.999976	0.988398	0.928528	0.356443	0.485384
20	1	0.999976	1	1	1	0.999995	0.99079	0.938967	0.385479	0.504949
22	1	0.999993	1	1	1	1	0.994175	0.956491	0.443944	0.541373
24	1	0.999999	1	1	1	1	0.996515	0.970189	0.502015	0.574518
26	1	1	1	1	1	1	0.997776	0.980543	0.558228	0.604894
28	1	1	1	1	1	1	0.998597	0.98802	0.610882	0.632963
30	1	1	1	1	1	1	0.999256	0.993158	0.659908	0.659143
32	1	1	1	1	1	1	0.999726	0.996428	0.705012	0.683631
34	1	1	1	1	1	1	0.999958	0.998328	0.745024	0.706686
36	1	1	1	1	1	1	1	0.999308	0.780969	0.728361
38	1	1	1	1	1	1	1	0.999754	0.813457	0.748918
40	1	1	1	1	1	1	1	0.999929	0.842257	0.76843

ตารางผนวกที่ 2 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

เวลา (นาทีก)	60°C	55°C-65°C	50°C-70°C	45°C-75°C	40°C-80°C
0.5	0.04711	0.045674	0.040953	0.034858	0.029025
1	0.174275	0.169176	0.152583	0.13097	0.109549
1.5	0.348712	0.338271	0.308043	0.267539	0.225202
2	0.528364	0.516198	0.47604	0.419387	0.356369
2.5	0.684626	0.673554	0.629862	0.563894	0.485124
3	0.807177	0.795268	0.754037	0.686794	0.599425
3.5	0.888306	0.8794	0.844715	0.782575	0.693644
4	0.938965	0.932258	0.905491	0.852451	0.767592
4.5	0.967663	0.963022	0.94371	0.90084	0.823654
5	0.983086	0.98004	0.966673	0.933347	0.865953
5.5	0.991161	0.989175	0.980175	0.954895	0.897558
6	0.99535	0.994019	0.988185	0.969345	0.921529
6.5	0.997521	0.996675	0.992929	0.978981	0.939802
7	0.998641	0.99813	0.995743	0.985567	0.95371
7.5	0.99923	0.998934	0.997465	0.990001	0.964555
8	0.999551	0.999378	0.998501	0.993255	0.972876
8.5	0.999732	0.999622	0.999115	0.995473	0.979637
9	0.999836	0.999773	0.99948	0.997006	0.984657
9.5	0.999896	0.999864	0.999704	0.997982	0.9887
10	0.999933	0.999918	0.999834	0.998668	0.991592
11	0.999968	0.999971	0.999953	0.999428	0.995416
12	0.999982	0.999988	0.999989	0.999749	0.997636
13	0.99999	0.999996	0.999998	0.999892	0.998826
14	0.999995	0.999999	1	0.999953	0.99941
15	0.999998	1	1	0.999982	0.99973
16	1	1	1	0.999993	0.99987
17	1	1	1	0.999998	0.999933
18	1	1	1	1	0.999968
19	1	1	1	1	0.999984
20	1	1	1	1	0.999992

ตารางผนวกที่ 3 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

เวลา (นาทีก)	70°C	60°C-80°C	50°C-90°C	40°C-100°C
1	0.10632	0.104846	0.094087	0.075069
2	0.354017	0.340539	0.302625	0.245092
3	0.617655	0.57502	0.502038	0.415984
4	0.808888	0.742373	0.638239	0.540908
5	0.916008	0.84455	0.72213	0.621979
6	0.965841	0.904279	0.776517	0.675835
7	0.98642	0.940147	0.815562	0.714417
8	0.994562	0.962258	0.846265	0.744554
9	0.9978	0.976136	0.871582	0.769304
10	0.999084	0.985085	0.892938	0.790203
11	0.999599	0.990794	0.91145	0.808749
12	0.999817	0.994472	0.927508	0.825415
13	0.999914	0.996793	0.941537	0.840579
14	0.999962	0.998199	0.953778	0.854715
15	0.999983	0.999047	0.964253	0.867814
16	1	0.999541	0.973177	0.880226
17	1	0.999799	0.980469	0.891927
18	1	0.999923	0.986339	0.903027
19	1	0.999976	0.9909	0.91367
20	1	0.999995	0.994236	0.923756
22	1	1	0.998071	0.942683
24	1	1	0.999469	0.959836
26	1	1	0.999888	0.975114
28	1	1	0.99999	0.987541
30	1	1	1	0.995622
32	1	1	1	0.999059
34	1	1	1	0.999898
36	1	1	1	0.999993
38	1	1	1	1
40	1	1	1	1

ตารางผนวกที่ 4 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

เวลา (นาทีก)	80°C	75°C-85°C	70°C-90°C	65°C-95°C	60°C-100°C
1	0.024592	0.026734	0.03481	0.044911	0.054698
2	0.092724	0.09953	0.123855	0.152474	0.179243
3	0.193531	0.202805	0.237648	0.275688	0.30892
4	0.313311	0.319428	0.352249	0.384508	0.409659
5	0.438424	0.435294	0.45423	0.470153	0.48126
6	0.557679	0.541322	0.539322	0.53567	0.533296
7	0.661878	0.632688	0.608647	0.586768	0.573236
8	0.748967	0.708395	0.66487	0.628012	0.605861
9	0.817916	0.769295	0.711075	0.662667	0.633597
10	0.8705	0.817418	0.749484	0.692573	0.65786
11	0.909223	0.855298	0.78188	0.71894	0.67965
12	0.936808	0.884981	0.809711	0.742575	0.699525
13	0.956351	0.908331	0.833772	0.764007	0.717823
14	0.970015	0.926869	0.854819	0.783661	0.734757
15	0.979391	0.941584	0.873207	0.801792	0.750658
16	0.985695	0.953486	0.889468	0.818656	0.765642
17	0.990033	0.963134	0.903975	0.834345	0.779889
18	0.993069	0.97094	0.916936	0.849059	0.793378
19	0.995142	0.977238	0.928528	0.862788	0.806252
20	0.996586	0.982294	0.938967	0.875693	0.818507
22	0.998278	0.989608	0.956491	0.899223	0.841525
24	0.999104	0.994272	0.970189	0.92013	0.862785
26	0.999532	0.996977	0.980543	0.93855	0.882533
28	0.999763	0.998515	0.98802	0.954439	0.901015
30	0.999889	0.999327	0.993158	0.967892	0.918397
32	0.999958	0.999725	0.996428	0.978819	0.93452
34	0.999993	0.999924	0.998328	0.987228	0.949634
36	0.999999	0.999984	0.999308	0.993065	0.963476
38	1	1	0.999754	0.996757	0.975622
40	1	1	0.999929	0.998751	0.985738

ตารางผนวกที่ 5 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิด
นิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

เวลา (นาทีก)	40°C-60°C	40°C-80°C	40°C-100°C
1	0.112736	0.109549	0.075069
2	0.365412	0.356369	0.245092
3	0.612721	0.599425	0.415984
4	0.783165	0.767592	0.540908
5	0.881893	0.865953	0.621979
6	0.935586	0.921529	0.675835
7	0.964494	0.95371	0.714417
8	0.98	0.972876	0.744554
9	0.988603	0.984657	0.769304
10	0.993439	0.991592	0.790203
11	0.996177	0.995416	0.808749
12	0.997667	0.997636	0.825415
13	0.998638	0.998826	0.840579
14	0.99921	0.99941	0.854715
15	0.99953	0.99973	0.867814
16	0.999723	0.99987	0.880226
17	0.999853	0.999933	0.891927
18	0.999922	0.999968	0.903027
19	0.999955	0.999984	0.91367
20	0.999976	0.999992	0.923756
22	0.999993	0.999999	0.942683
24	0.999999	1	0.959836
26	1	1	0.975114
28	1	1	0.987541
30	1	1	0.995622
32	1	1	0.999059
34	1	1	0.999898
36	1	1	0.999993
38	1	1	1
40	1	1	1

ตารางผนวกที่ 6 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิด
นิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	40°C-60°C	50°C-70°C	60°C-80°C	70°C-90°C	80°C-100°C
10	0.015013	0.007006	0.002118	0.000382	0.000188
30	0.070514	0.034372	0.009682	0.001741	0.000188
50	0.122811	0.065359	0.018678	0.003143	0.000376
70	0.143714	0.084279	0.028901	0.00514	0
90	0.140793	0.094788	0.037327	0.006626	0.000563
110	0.123369	0.095228	0.042264	0.009769	0.000188
130	0.099743	0.088963	0.045141	0.009047	0.001127
150	0.076035	0.081231	0.048616	0.012573	0.00169
170	0.05781	0.070358	0.048981	0.01219	0.000188
190	0.042626	0.060528	0.04958	0.014654	0.001878
210	0.030592	0.050921	0.047419	0.01682	0.001127
230	0.02134	0.042405	0.044848	0.015843	0.001878
250	0.015863	0.036182	0.040701	0.01699	0.00263
270	0.011165	0.030177	0.039007	0.017372	0.002442
290	0.007754	0.02473	0.036305	0.017712	0.00169
310	0.005751	0.020157	0.035341	0.018477	0.002066
330	0.00392	0.017249	0.0308	0.018392	0.003757
350	0.002714	0.013998	0.029558	0.018349	0.00169
370	0.002169	0.011767	0.026433	0.018647	0.00263
390	0.001548	0.010033	0.025644	0.018859	0.002066
410	0.001328	0.008041	0.022519	0.019496	0.002442
430	0.000896	0.007446	0.020737	0.018477	0.002442
450	0.000585	0.006523	0.018678	0.017118	0.00263
470	0.000455	0.004845	0.016488	0.018222	0.003005
490	0.000378	0.004531	0.015582	0.017415	0.00263
510	0.000252	0.003566	0.014341	0.014739	0.003381
530	0.000243	0.003517	0.013085	0.015716	0.003757
550	0.000117	0.002776	0.011698	0.017712	0.003381
570	0.000113	0.002426	0.01126	0.015971	0.003569
590	8.55E-05	0.00216	0.009697	0.015546	0.002817

ตารางผนวกที่ 7 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 60 องศาเซลเซียส
ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	60°C	55°C-65°C	50°C-70°C	45°C-75°C	40°C-80°C
10	0.003816	0.004578	0.007006	0.009249	0.0127
30	0.020504	0.024676	0.034372	0.045246	0.059441
50	0.043759	0.050211	0.065359	0.080417	0.098984
70	0.066766	0.072475	0.084279	0.10124	0.114782
90	0.079794	0.086954	0.094788	0.108588	0.114033
110	0.089305	0.092102	0.095228	0.097778	0.101175
130	0.09234	0.090885	0.088963	0.087411	0.085309
150	0.08905	0.085956	0.081231	0.07418	0.067924
170	0.082064	0.079064	0.070358	0.061413	0.055142
190	0.074291	0.069739	0.060528	0.050207	0.043451
210	0.064957	0.060084	0.050921	0.042214	0.034996
230	0.05573	0.051062	0.042405	0.034602	0.02821
250	0.046901	0.043024	0.036182	0.030106	0.023134
270	0.038823	0.036132	0.030177	0.023098	0.018394
290	0.031901	0.028558	0.02473	0.019456	0.015317
310	0.025766	0.023565	0.020157	0.016562	0.012398
330	0.020582	0.019487	0.017249	0.013627	0.010791
350	0.015475	0.01571	0.013998	0.011365	0.009142
370	0.013121	0.012433	0.011767	0.009874	0.008002
390	0.010433	0.010668	0.010033	0.008756	0.007198
410	0.00766	0.008186	0.008041	0.007341	0.006058
430	0.00617	0.006568	0.007446	0.007001	0.005474
450	0.004546	0.005232	0.006523	0.005599	0.004939
470	0.003582	0.004255	0.004845	0.005239	0.00452
490	0.003	0.003368	0.004531	0.004739	0.0043
510	0.00222	0.00275	0.003566	0.004323	0.003434
530	0.001574	0.002335	0.003517	0.003983	0.003256
550	0.001504	0.001913	0.002776	0.003296	0.00285
570	0.000957	0.001568	0.002426	0.003053	0.002899
590	0.000695	0.001188	0.00216	0.002477	0.00283

ตารางผนวกที่ 8 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 70 องศาเซลเซียส
ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	70°C	60°C-80°C	50°C-90°C	40°C-100°C
10	0.000593	0.002118	0.006538	0.013644
30	0.003123	0.009682	0.030443	0.061787
50	0.006011	0.018678	0.057856	0.099513
70	0.009930	0.028901	0.074105	0.11229
90	0.014380	0.037327	0.079742	0.108397
110	0.019330	0.042264	0.079285	0.096538
130	0.022765	0.045141	0.073913	0.081764
150	0.027996	0.048616	0.069694	0.06572
170	0.031446	0.048981	0.060981	0.050846
190	0.034335	0.04958	0.052136	0.042143
210	0.035880	0.047419	0.045165	0.033147
230	0.037598	0.044848	0.03805	0.026663
250	0.040081	0.040701	0.032329	0.02156
270	0.041377	0.039007	0.027498	0.018102
290	0.039924	0.036305	0.023496	0.01438
310	0.039034	0.035341	0.01941	0.011647
330	0.037941	0.0308	0.017475	0.010115
350	0.038144	0.029558	0.014578	0.008521
370	0.038176	0.026433	0.013593	0.007473
390	0.036021	0.025644	0.012018	0.006192
410	0.034132	0.022519	0.009999	0.006141
430	0.033257	0.020737	0.008833	0.004841
450	0.030025	0.018678	0.008076	0.004205
470	0.028620	0.016488	0.007511	0.004094
490	0.027574	0.015582	0.005985	0.00362
510	0.024810	0.014341	0.005877	0.003187
530	0.023983	0.013085	0.005552	0.003035
550	0.021250	0.011698	0.00506	0.002783
570	0.020907	0.01126	0.004639	0.002007
590	0.018690	0.009697	0.004639	0.002027

ตารางผนวกที่ 9 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 80 องศาเซลเซียส
ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	80°C	75°C-85°C	70°C-90°C	65°C-95°C	60°C-100°C
10	0	0.000239	3.82E-04	0.00089	0.002134
30	0.000421	0.000399	0.001741	0.004209	0.009346
50	0.000526	0.000638	3.14E-03	0.007699	0.019285
70	0.000211	0.000638	0.00514	0.012284	0.027767
90	0.000947	0.001754	6.63E-03	0.016834	0.033223
110	0.001053	0.003269	0.009769	0.019777	0.038382
130	0.001368	0.003827	0.009047	0.024293	0.041056
150	0.001053	0.004226	1.26E-02	0.025662	0.043757
170	0.001789	0.003987	1.22E-02	0.024909	0.044621
190	0.002105	0.00598	0.014654	0.028331	0.04246
210	0.002737	0.006538	1.68E-02	0.02881	0.039111
230	0.003368	0.008212	1.58E-02	0.029084	0.036437
250	0.004	0.008531	1.70E-02	0.029289	0.036653
270	0.004632	0.005581	1.74E-02	0.029255	0.035356
290	0.004	0.007654	1.77E-02	0.028091	0.032817
310	0.006316	0.009648	0.018477	0.028399	0.03144
330	0.004632	0.011641	1.84E-02	0.026689	0.026416
350	0.005684	0.009648	1.83E-02	0.024944	0.0262
370	0.006	0.010684	0.018647	0.022891	0.022824
390	0.007579	0.013953	1.89E-02	0.021522	0.021608
410	0.006947	0.011481	0.019496	0.022377	0.019609
430	0.008	0.010844	1.85E-02	0.020188	0.016773
450	0.008947	0.011003	1.71E-02	0.020222	0.015477
470	0.008105	0.012199	1.82E-02	0.018545	0.014099
490	0.007684	0.009807	1.74E-02	0.018169	0.014423
510	0.008737	0.011162	0.014739	0.016424	0.012695
530	0.010211	0.010764	1.57E-02	0.017416	0.011506
550	0.010211	0.012199	1.77E-02	0.015466	0.012236
570	0.010737	0.012917	1.60E-02	0.014576	0.009778
590	0.010632	0.014432	1.55E-02	0.013242	0.009373

ตารางผนวกที่ 10 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 40 องศาเซลเซียส
ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	40°C-60°C	40°C-80°C	40°C-100°C
10	0.015013	0.0127	0.013644
30	0.070514	0.059441	0.061787
50	0.122811	0.098984	0.099513
70	0.143714	0.114782	0.11229
90	0.140793	0.114033	0.108397
110	0.123369	0.101175	0.096538
130	0.099743	0.085309	0.081764
150	0.076035	0.067924	0.06572
170	0.05781	0.055142	0.050846
190	0.042626	0.043451	0.042143
210	0.030592	0.034996	0.033147
230	0.02134	0.02821	0.026663
250	0.015863	0.023134	0.02156
270	0.011165	0.018394	0.018102
290	0.007754	0.015317	0.01438
310	0.005751	0.012398	0.011647
330	0.00392	0.010791	0.010115
350	0.002714	0.009142	0.008521
370	0.002169	0.008002	0.007473
390	0.001548	0.007198	0.006192
410	0.001328	0.006058	0.006141
430	0.000896	0.005474	0.004841
450	0.000585	0.004939	0.004205
470	0.000455	0.00452	0.004094
490	0.000378	0.0043	0.00362
510	0.000252	0.003434	0.003187
530	0.000243	0.003256	0.003035
550	0.000117	0.00285	0.002783
570	0.000113	0.002899	0.002007
590	8.55E-05	0.00283	0.002027

ตารางผนวกที่ 11 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์

เวลา (นาทีก)	10°C-20°C	20°C-30°C	30°C-40°C
1	0.209488	0.021146	0.024007
2	0.354449	0.07793	0.172437
3	0.459721	0.210205	0.466952
4	0.539349	0.413279	0.766781
5	0.609641	0.62831	0.935223
6	0.678764	0.798549	0.988119
7	0.747717	0.904177	0.998281
8	0.810238	0.959841	0.999209
9	0.862769	0.98565	0.999782
10	0.905968	0.99542	0.999891
11	0.938171	0.998709	0.999932
12	0.960416	0.999675	0.999982
13	0.975234	0.999917	1
14	0.984809	0.999978	1
15	0.990894	0.999992	1
16	0.994628	0.999997	1
17	0.996911	0.999998	1
18	0.998249	0.999998	1
19	0.999025	0.999998	1
20	0.999459	0.999999	1
21	0.999698	1	1
22	0.999838	1	1
23	0.99991	1	1
24	0.999961	1	1
25	0.999982	1	1
26	0.99999	1	1
27	0.999995	1	1
28	0.999997	1	1
29	0.999999	1	1
30	1	1	1

ตารางผนวกที่ 12 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิด
นิวเคลียสแบบเอกพันธ์

เวลา (นาทีก)	20°C-30°C	15°C-35°C	10°C-40°C
1	0.021146	0.039091	0.084636
2	0.07793	0.120166	0.199743
3	0.210205	0.271316	0.376266
4	0.413279	0.464637	0.572317
5	0.62831	0.641058	0.724995
6	0.798549	0.76851	0.822581
7	0.904177	0.851238	0.883645
8	0.959841	0.904487	0.923428
9	0.98565	0.939636	0.949778
10	0.99542	0.962606	0.967458
11	0.998709	0.977741	0.97919
12	0.999675	0.987366	0.986918
13	0.999917	0.993216	0.991851
14	0.999978	0.996858	0.99504
15	0.999992	0.998694	0.997017
16	0.999997	0.999471	0.998224
17	0.999998	0.99979	0.998976
18	0.999998	0.99992	0.999411
19	0.999998	0.999969	0.999675
20	0.999999	0.999988	0.999826
21	1	1	0.999906
22	1	1	0.999949
23	1	1	0.999972
24	1	1	0.999985
25	1	1	0.999992
26	1	1	0.999995
27	1	1	0.999998
28	1	1	0.999999
29	1	1	1
30	1	1	1

ตารางผนวกที่ 13 ค่าสัดส่วนความเป็นผลึกที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส ด้วยการเกิด
นิวเคลียสแบบเอกพันธ์

เวลา (นาทีก)	10°C-20°C	10°C-30°C	10°C-40°C
1	0.209488	0.117239	0.084636
2	0.354449	0.219518	0.199743
3	0.459721	0.337429	0.376266
4	0.539349	0.475973	0.572317
5	0.609641	0.617605	0.724995
6	0.678764	0.737088	0.822581
7	0.747717	0.824887	0.883645
8	0.810238	0.884883	0.923428
9	0.862769	0.924631	0.949778
10	0.905968	0.951364	0.967458
11	0.938171	0.969055	0.97919
12	0.960416	0.980561	0.986918
13	0.975234	0.987997	0.991851
14	0.984809	0.992715	0.99504
15	0.990894	0.995652	0.997017
16	0.994628	0.997446	0.998224
17	0.996911	0.998547	0.998976
18	0.998249	0.999179	0.999411
19	0.999025	0.999541	0.999675
20	0.999459	0.999757	0.999826
21	0.999698	0.999872	0.999906
22	0.999838	0.999936	0.999949
23	0.99991	0.999964	0.999972
24	0.999961	0.99998	0.999985
25	0.999982	0.99999	0.999992
26	0.99999	0.999994	0.999995
27	0.999995	0.999998	0.999998
28	0.999997	0.999999	0.999999
29	0.999999	1	1
30	1	1	1

ตารางผนวกที่ 14 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	10°C-20°C	20°C-30°C	30°C-40°C
0.013889	0	0	0
0.041667	0.874482	0.181155	0.017632
0.069444	0.062976	0.099651	0.014238
0.097222	0.02803	0.078934	0.011603
0.125	0.015107	0.068078	0.011811
0.152778	0.008643	0.061715	0.010731
0.180556	0.004973	0.053849	0.010238
0.208333	0.00277	0.048194	0.009214
0.236111	0.001537	0.043125	0.010143
0.263889	0.000754	0.036965	0.008778
0.291667	0.000369	0.032261	0.009233
0.319444	0.000189	0.027774	0.00893
0.347222	0.000102	0.024258	0.009195
0.375	3.93E-05	0.020932	0.008968
0.402778	1.90E-05	0.018072	0.008152
0.430556	5.73E-06	0.016237	0.008114
0.458333	1.58E-06	0.014283	0.008892
0.486111	9.88E-07	0.012637	0.007413
0.513889	9.88E-07	0.011307	0.007489
0.541667	0	0.010133	0.006825
0.569444	0	0.009316	0.007147
0.597222	0	0.008179	0.00656
0.625	0	0.007662	0.007944
0.652778	0	0.00683	0.006332
0.680556	0	0.00618	0.00764
0.708333	0	0.005644	0.007602
0.736111	0	0.005374	0.006977
0.763889	0	0.004972	0.006901
0.791667	0	0.004596	0.006389
0.819444	0	0.004303	0.006503

ตารางผนวกที่ 15 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิถึงกลาง 25 องศาเซลเซียส
ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	20°C-30°C	15°C-35°C	10°C-40°C
0.013889	0	0	0
0.041667	0.181155	0.548549	0.793858
0.069444	0.099651	0.141156	0.06628
0.097222	0.078934	0.074303	0.032912
0.125	0.068078	0.046474	0.020386
0.152778	0.061715	0.032089	0.014315
0.180556	0.053849	0.022968	0.010239
0.208333	0.048194	0.017349	0.00764
0.236111	0.043125	0.01341	0.005923
0.263889	0.036965	0.01053	0.004679
0.291667	0.032261	0.008528	0.003818
0.319444	0.027774	0.007178	0.003228
0.347222	0.024258	0.006023	0.002708
0.375	0.020932	0.005175	0.002371
0.402778	0.018072	0.004602	0.002042
0.430556	0.016237	0.003969	0.001801
0.458333	0.014283	0.003644	0.001556
0.486111	0.012637	0.003178	0.00144
0.513889	0.011307	0.002817	0.001283
0.541667	0.010133	0.002527	0.00116
0.569444	0.009316	0.002383	0.001054
0.597222	0.008179	0.002102	0.000963
0.625	0.007662	0.001951	0.000906
0.652778	0.00683	0.001722	0.000774
0.680556	0.00618	0.001604	0.000732
0.708333	0.005644	0.001538	0.000662
0.736111	0.005374	0.001402	0.000649
0.763889	0.004972	0.001329	0.000618
0.791667	0.004596	0.001281	0.000569
0.819444	0.004303	0.001087	0.000516

ตารางผนวกที่ 16 ค่าสัดส่วนจำนวนผลึกเมื่อตกผลึกสมบูรณ์ที่อุณหภูมิด้านซ้าย 10 องศาเซลเซียส
ด้วยการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธุ์

ขนาดผลึก (ตารางไมโครเมตร)	10°C-20°C	10°C-30°C	10°C-40°C
0.013889	0	0	0
0.041667	0.874482	0.79995	0.793858
0.069444	0.062976	0.067705	0.06628
0.097222	0.02803	0.033529	0.032912
0.125	0.015107	0.020845	0.020386
0.152778	0.008643	0.014461	0.014315
0.180556	0.004973	0.010329	0.010239
0.208333	0.00277	0.00759	0.00764
0.236111	0.001537	0.005909	0.005923
0.263889	0.000754	0.004608	0.004679
0.291667	0.000369	0.003749	0.003818
0.319444	0.000189	0.003099	0.003228
0.347222	0.000102	0.002601	0.002708
0.375	3.93E-05	0.002202	0.002371
0.402778	1.90E-05	0.001938	0.002042
0.430556	5.73E-06	0.001664	0.001801
0.458333	1.58E-06	0.001512	0.001556
0.486111	9.88E-07	0.001295	0.00144
0.513889	9.88E-07	0.001175	0.001283
0.541667	0	0.001078	0.00116
0.569444	0	0.000934	0.001054
0.597222	0	0.000868	0.000963
0.625	0	0.000756	0.000906
0.652778	0	0.000727	0.000774
0.680556	0	0.000668	0.000732
0.708333	0	0.000613	0.000662
0.736111	0	0.000556	0.000649
0.763889	0	0.000513	0.000618
0.791667	0	0.000491	0.000569
0.819444	0	0.000459	0.000516

ประวัติการศึกษาและการทำงาน

ชื่อ –นามสกุล	นางสาวจิตติพร สุขสด
วัน เดือน ปี ที่เกิด	12 กันยายน พ.ศ. 2527
สถานที่เกิด	อำเภอพระพุทธบาท จังหวัดสระบุรี
ประวัติการศึกษา	วศ.บ. (เคมี) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ (2550)
ตำแหน่งหน้าที่การงานปัจจุบัน	นิสิตปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี ภายใต้ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง