

การพัฒนากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์
และการปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

DEVELOPMENT OF MICROSPHERE PARTICLE PREPARATION
AND ITS SURFACE MODIFICATION BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2015-EN-M-220-117

การพัฒนากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์
และการปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

**DEVELOPMENT OF MICROSPHERE PARTICLE PREPARATION
AND ITS SURFACE MODIFICATION BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2558
KMITL-2015-EN-M-220-117

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**DEVELOPMENT OF MICROSPHERE PARTICLE PREPARATION
AND ITS SURFACE MODIFICATION BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2015
KMITL-2015-EN-M-220-117**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

FACULTY OF ENGINEERING

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การพัฒนากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์และการปรับปรุงพื้นผิว
โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

Thesis Title Development of Microsphere Particle Preparation and Its Surface
Modification by Supercritical Carbon Dioxide

นักศึกษา นางสาววาริพร พิริยะวิวัฒน์วงศ์

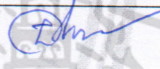
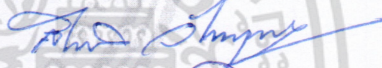



รหัสประจำตัว 57601386

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์

หมายเลขวิทยานิพนธ์ KMITL-2015-EN-M-220-117

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.อภิรักษ์ นิ่มคนิสรณ์	
ดร.สันติ วัฒนานุสรณ์	
ผศ.ดร.จินตวัฒน์ ไชยชนะวงศ์	
ดร.ณัฐนนท์ ไพบูลย์ศิลป์	
ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันอังคารที่ 14 กรกฎาคม พ.ศ. 2558 เวลา 14.00-16.00 น.
สถานที่สอบ ณ อาคาร CCA ชั้น 4 ห้องประชุมภาควิชาวิศวกรรมเคมี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว



(รองศาสตราจารย์ ดร. ศรินทร์ทิพย์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่ควรนำเอกสารนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่อวันที่ 14 กรกฎาคม พ.ศ. 2558

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์และ การปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
นักศึกษา	นางสาววาริพร พิริยะวิวัฒน์วงศ์
รหัสนักศึกษา	57601386
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2558
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Microsphere Wax, MW) และการปรับปรุงพื้นผิวโดยการออกซิเดชันหรือการเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Oxidized Microsphere Wax, OMW) และกระบวนการไมโครเอนแคปซูลชันระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax Microencapsulation, SP-M) งานวิจัยแบ่งเป็น 3 ตอน ดังนี้ ตอนที่ 1 การเตรียม MW ด้วยเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solution, RESS) ภายใต้บรรยากาศของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide, scCO₂) โดยการฉีดพ่นไปยังสารตัวต้านการละลายและสารรักษาเสถียรภาพของการเกิดอนุภาค จากผลการทดลองสามารถเตรียม MW ที่มีขนาด 0.4-10.0 μm การเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว การใช้ซอร์บิทอลเป็นสารก่อผลึก และการลดน้ำหนักโมเลกุลของแว็กซ์จะส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้สามารถเตรียมอนุภาค MW ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อนด้วยการฉีดพ่นไปยังสารละลายระหว่าง EG และน้ำร่วมกับการปั่นกววน ตอนที่ 2 การเตรียม OMW โดยการออกซิเดชันด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H₂O₂) ภายใต้บรรยากาศของ scCO₂ โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถเตรียม OMW โดยตรวจพบหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลภายในโครงสร้างและมีค่าความเป็นกรดในช่วง 0.560-1.121 mgKOH/g การเพิ่มอุณหภูมิในการออกซิเดชัน จะกระตุ้นให้เกิดการออกซิเดชันภายในโครงสร้าง MW ได้ดีขึ้น การประยุกต์ใช้ OMW เป็นวัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (Phase Change Material, PCM) ผสมร่วมกับสี พบว่า OMW มีกระจายตัวและผสมเข้ากับสีซึ่งเป็นวัสดุเบสมีขี้ผึ้งได้ดี อีกทั้งสามารถปรับปรุงสมบัติทางความร้อนของสีได้ ตอนที่ 3 การเตรียมอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ scCO₂ พบว่าสามารถเตรียมอนุภาค SP-M ที่มีลักษณะทรงกลมขนาดอนุภาค 3.0-8.5 μm โดยมีพาราฟินแว็กซ์เป็นอนุภาคแกนกลางและกำมะถันเป็นอนุภาคเปลือกหุ้ม สัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันบนพื้นผิว 16.97-28.00 w/w% ขึ้นกับสภาวะการดำเนินการ โดยสัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 30 และ 40 w/w% พบว่ามีการเคลือบหุ้มแบบ Nano-deposition โดยที่สัดส่วน 50 และ 60 w/w% สามารถเตรียม SP-M ที่มีการเคลือบหุ้มแบบเอนแคปซูลชันที่สมบูรณ์

Thesis Title	Development of Microsphere Particle Preparation and Its Surface Modification by Supercritical Carbon Dioxide
Student	Miss Wareephon Piriyawiwatwong
Student ID.	57601386
Degree	Master of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2015
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Surat Areerat

ABSTRACT

This research studied Microsphere Wax (MW) preparation and its surface modification by oxidation or Oxidized Microsphere Wax (OMW) preparation and microencapsulation process between Sulphur and Paraffin Wax (Sulphur-Paraffin Wax Microencapsulation, SP-M) by supercritical carbon dioxide (scCO₂). This research was divided into 3 parts as follows. Part 1, preparation of MW by RESS method under scCO₂ condition where with spraying into anti-solvent and stabilizing agent. By the results, that success to prepare MW with the particles size of 0.4-10.0 μm. By increasing pre-expansion temperature and pressure, the addition of sorbitol as a nucleating agent and decreasing of wax molecular weight affect to MW particles size reduction. In addition, the MW particles could be prepared with spherical and was deprived of agglomeration by spraying into the solution of EG and water with stirring. Part 2, preparation of OMW by H₂O₂ oxidation under scCO₂ condition without catalytic addition. Carbonyl group can detect and acid value of 0.560-1.121 mgKOH/g. OMW was applied to Phase Change Material (PCM) by mixing with color, it found a good distribution and mixing of OMW in the color. Moreover, thermal property of color was improved. Part 3, preparation of SP-M by Rapid Expansion of Supercritical Solutions Microencapsulation (RESS-Microencapsulation) method under scCO₂ condition. The experimental results revealed that SP-M with the spherical morphology successful to prepare. The average particle sizes were found to be 3.0-8.5 μm with the paraffin wax as a core particle and sulphur as shell particle. The sulphur mass composition on SP-M surface were found that 16.97-28.00 w/w% depending upon the experimental conditions. The initial mass content of sulphur 30 and 40 w/w% found that with the nano-deposition coating and the content of 50 and 60 w/w% can be prepared SP-M with the completely of encapsulation coating.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต่อ||อย่างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้ประสบความสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีจากความช่วยเหลือของคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย ผู้จัดทำใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือดังนี้

ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาผู้ซึ่งให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ รวมไปถึงความรู้และประสบการณ์ในการดำเนินงาน

คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ทุกฝ่ายในสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ รวมไปถึงเจ้าหน้าที่ศูนย์บริการเครื่องมือ คณะวิทยาศาสตร์และเจ้าหน้าที่วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความรู้และคำแนะนำตลอดการทำวิทยานิพนธ์

บิดามารดาและสมาชิกทุกคนในครอบครัวผู้ซึ่งเป็นกำลังใจ คอยให้การสนับสนุนและให้ความช่วยเหลือทุกประการมาโดยตลอดจนสำเร็จการศึกษา

พี่และเพื่อนทุกคนที่ให้กำลังใจและคอยช่วยเหลือเกื้อกูลเป็นผลให้วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จได้ ผู้จัดทำรู้สึกซาบซึ้งใจและขอบคุณเป็นอย่างสูง

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้ศึกษาขอมอบแต่บิดา มารดา และครูอาจารย์ทุกท่าน ผู้มีพระคุณที่ได้มอบความรู้และคำสั่งสอนแก่ผู้จัดทำจนสามารถประสบความสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

อนึ่งยังมีผู้มีพระคุณที่ไม่ได้กล่าวนาม ถ้าปริญญานิพนธ์ฉบับนี้มีข้อผิดพลาดประการใด คณะผู้วิจัยขอน้อมรับและกราบขออภัยมา ณ ที่นี้

วาริพร พิริยะวิวัฒน์วงศ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต่อ III อย่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	IX
สารบัญรูป.....	X
สัญลักษณ์.....	XVI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	7
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	7
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	8
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	9
2.1 ปีโตรเลียมแวกซ์.....	9
2.2 การเตรียมไมโครสเฟียร์แวกซ์ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	9
2.2.1 การเตรียมไมโครสเฟียร์แวกซ์ด้วยกระบวนการลดขนาดอนุภาค.....	10
2.2.2 เทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solutions).....	11
2.2.3 การเกิดอนุภาคของสารผสม.....	13
2.3 การเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แวกซ์ภายใต้บรรยากาศ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	15
2.3.1 การออกซิเดชันปรับปรุงพื้นผิวไมโครสเฟียร์แวกซ์ เพื่อเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แวกซ์.....	16
2.3.2 ปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	17
2.3.3 วัสดุเปลี่ยนวัฏภาค.....	18
2.4 การเคลือบหุ้มพื้นผิวไมโครสเฟียร์แวกซ์ด้วยกัมมะถันภายใต้บรรยากาศ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยเทคนิคไมโครเอนแคปซูเลชัน.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.1 ไมโครเอนแคปซูเลชัน (Microencapsulation)	19
2.4.2 การเคลือบผิวแบบเปลือกหุ้มด้วยการขยายตัวอย่างรวดเร็ว ของสารละลายเหนือวิกฤต (Rapid Expansion Supercritical Solution Microencapsulation, RESS-Microencapsulation).....	21
2.4.3 อนุภาคกัมมะถันที่ไม่ละลายและการเคลือบหุ้มอนุภาคแบบเปลือกหุ้ม	21
2.5 สมบัติทั่วไปเกี่ยวกับของไหลเหนือวิกฤต	23
2.6 คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต	24
2.7 การแพร่ของสารในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	24
2.7.1 การแพร่ของสารไปยังวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต	25
2.8 พฤติกรรมการละลายของพอลิเมอร์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	26
2.9 สมดุลวัฏภาคระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและพาราฟินแว็กซ์.....	28
2.10 การศึกษาจลนศาสตร์การไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	32
2.10.1 การประมาณค่าความดันและความหนาแน่นที่ปลายหัวฉีด ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต	32
2.10.2 การประมาณค่าความเร็วที่ปลายหัวฉีดของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ...	33
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	34
บทที่ 3 การทดลอง	42
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์	42
3.3 การศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์และการปรับปรุงพื้นผิว.....	43
<u>ตอนที่ 1</u> การเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	43
<u>ตอนที่ 2</u> การเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	48
<u>ตอนที่ 3</u> การเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	50
3.4 การทดสอบการวิเคราะห์	50
3.4.1 การวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	50
3.4.2 การวิเคราะห์เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี.....	50
3.4.3 การวิเคราะห์ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	51

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4.4 การทดสอบค่าความเป็นกรด.....	51
3.4.5 การวิเคราะห์ดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์	51
3.4.6 การทดสอบสมบัติการยึดเกาะพื้นผิว	51
3.4.7 การวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์.....	52
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	53
ตอนที่ 1 การเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	53
4.1 การศึกษาพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$	53
4.2 การศึกษาเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์ก่อนและ หลังกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศและน้ำ.....	55
4.2.1 อภิปรายผลของการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศและน้ำต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและ ขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์.....	56
4.2.2 อภิปรายผลของการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศและน้ำต่อลักษณะสัณฐานวิทยา และขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ด้วยตัวเลขเวเบอร์	57
4.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัณฐานวิทยา และขนาดของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์.....	59
4.3.1 อภิปรายผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่ออัตรา การเกิดนิวเคลียสลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์	63
4.3.2 อภิปรายผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัณฐานวิทยา และขนาดของพาราฟินแว็กซ์	66
4.4 การศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาด ของพาราฟินแว็กซ์ที่ได้จากกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ.....	67
4.5 การศึกษาผลของกระบวนการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังสารละลายผสมระหว่างน้ำและเอทิลีนไกลคอลต่อ ลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์.....	68
4.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของเอทิลีนไกลคอลในสารละลายผสมที่ใช้เป็นตัวกลาง การฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์.....	70

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.7 อภิปรายผลสภาวะของกระบวนการต่อระดับการรวมตัวกันของอนุภาค	74
4.8 การเพิ่มความสามารถในการละลายของพาราฟินแว็กซ์โดยการใช้ตัวทำละลายร่วม..	79
4.9 ผลของน้ำหนักโมเลกุลต่อการเตรียมพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (PE-MW).....	82
ตอนที่ 2 การเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	84
4.10 การศึกษาผลของระยะเวลาในการออกซิเดชัน.....	84
4.11 การศึกษาผลของสัดส่วนของพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แว็กซ์และ ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อการออกซิเดชัน	85
4.12 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการออกซิเดชัน.....	86
4.13 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของออกซิไดซ์พอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แว็กซ์	87
4.14 การประยุกต์ใช้ออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์เป็นวัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (PCM).....	88
4.14.1 การศึกษาการกระจายตัวและการผสมของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ ในสี่เคลือบใสสูตรน้ำ.....	88
4.14.2 การศึกษาการกระจายตัวและการผสมของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ ในสี่อะคริลิกสูตรน้ำ.....	90
4.14.3 การศึกษาผลของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ต่อสมบัติทางความร้อน ของสี่อะคริลิกสูตรน้ำ.....	92
4.14.4 การศึกษาผลของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ต่อการยึดเกาะ ของสี่อะคริลิกสูตรน้ำ.....	94
4.14.5 การศึกษาสมบัติอุณหพลศาสตร์ทางความร้อนของสารผสมยูเทกติก ของพาราฟินแว็กซ์	95
4.14.6 สมบัติทางความร้อนของสารผสมยูเทกติกระหว่างพาราฟินแว็กซ์ และกรดสเตียริก	103
ตอนที่ 3 การเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	105
4.15 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกัมมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M	105
4.16 การพิจารณาผลของการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตต่อการเตรียม SP-M	108
4.17 การศึกษาผลของสภาวะอิมิตัวของการละลายต่อการเตรียม SP-M	110
4.18 การศึกษาผลของระยะเวลาในการละลายต่อการเตรียม SP-M	112
4.19 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M.....	117

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.20 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M	120
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	125
ตอนที่ 1 การเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	125
ตอนที่ 2 การเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	125
ตอนที่ 3 การเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$	126
ข้อเสนอแนะ	127
เอกสารอ้างอิง	128
ภาคผนวก.....	135
ภาคผนวก ก การศึกษาพฤติกรรมการละลายและสมดุลวัฏภาคของ พาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$	136
ภาคผนวก ข อัตราส่วนการละลายอิมัตวียิงยาว	142
ภาคผนวก ค การศึกษาสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์.....	143
ภาคผนวก ง การศึกษาพฤติกรรมการไหลของสารละลายผสมและการประมาณค่า ตัวเลขเวเบอร์	146
ภาคผนวก จ การประมาณค่าตัวแปรการละลาย.....	154
ภาคผนวก ฉ การประมาณค่ารัศมีไฮโดรไดนามิกส์.....	156
ภาคผนวก ช การประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่.....	157
ภาคผนวก ซ การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคไมโครสเฟียร์	159
ภาคผนวก ฌ การวัดขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์.....	161
ภาคผนวก ญ การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างของสาร	165
ภาคผนวก ฎ การทดสอบการยึดติดทางกายภาพด้วยวิธีมาตรฐาน.....	166
ภาคผนวก ฏ การประมาณค่าสัดส่วนยูเทกติกของสารผสม.....	168
ภาคผนวก ฐ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน	170
ภาคผนวก ท การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนพื้นผิว.....	171
ประวัติผู้เขียน.....	172

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ค่าสถานะวิกฤตของสารบางประเภท.....	23
2.2 ความหนาแน่น ความหนืด และสัมประสิทธิ์การแพร่	
สำหรับแก๊ส ของไหลเหนือวิกฤต และของเหลว	23
3.1 สภาวะในการเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2	48
3.2 สภาวะในการเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ scCO_2	48
3.3 สภาวะในการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2	50
4.1 สรุปผลของการ RESS ต่อระดับการรวมตัวกันของอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์.....	78
4.2 ผลการยึดติดระหว่างชั้นของสโอะคริลิกสูตรน้ำกับพื้นผิวคอนกรีต.....	95
4.3 ข้อมูลสาร PCM.....	99
4.4 ข้อมูลและสมบัติทางความร้อนของยูเทกติก PCM	100
4.5 ผลของความอิมมัตวของพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถัน.....	112
4.6 สัมประสิทธิ์การแพร่ใน scCO_2 ที่อุณหภูมิ 90 °C ความดัน 160 bar	114
4.7 ความถ่วงจำเพาะของสาร	124
ก.1 ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของสาร.....	136
ก.2 ข้อมูลการประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO_2	139
จ.1 ข้อมูลตัวแปรการละลาย	155
ฎ.1 การทดสอบการยึดติดตามวิธีมาตรฐาน ASTM : D 3359 แบบ B	166
ฎ.1 ข้อมูลสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสาร	168
ฎ.2 สัดส่วนยูเทกติกของสารผสม	169

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 อนุภาค PLA ที่ผ่านการผลิตด้วยเทคนิค RESS (ก) ฉีดพ่นลงในน้ำ (ข) ฉีดพ่นผ่านอากาศ.....	2
1.2 ปฏิกริยาการเกิดกรดเปอร์ออกซีคาร์บอกนิก.....	3
1.3 กระบวนการ RESS-Microencapsulation.....	6
1.4 แผนภาพ P-T ของกระบวนการ RESS-Microencapsulation	6
2.1 โครงสร้างของพาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, C ₂₈).....	9
2.2 หลักการเคลื่อนที่ของอนุภาคเพื่อทำให้เกิดการบดในเครื่องบดแบบ Jet milling (ก) Opposed Principle (ข) Impact Principle (ค) Spiral Principle.....	10
2.3 การลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการแช่แข็งแบบพ่นละออง.....	11
2.4 กระบวนการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค RESS และผังเส้นทางการดำเนินการของ กระบวนการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และของไหลเหนือวิกฤต.....	12
2.5 ขั้นตอนการเกิดอนุภาคของสารผสม.....	14
2.6 เปรียบเทียบการเกิดอนุภาคของสารผสม	15
2.7 Fischen Tropsch แวกซ์ A28	16
2.8 กลไกและวัฏจักรทางความร้อนของ PCM.....	18
2.9 โครงสร้างของอนุภาคไมโครเอนแคปซูเลชัน.....	20
2.10 กลไกการเกิดอนุภาคของเทคนิค RESS-Microencapsulation.....	21
2.11 โครงสร้างของยางธรรมชาติ กำมะถัน และการเกิดวัลคาไนเซชัน.....	22
2.12 กำมะถันไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS).....	22
2.13 แผนภูมิวัฏภาคของ CO ₂ (ก) แสดงจุดอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตที่จุดสิ้นสุดของเส้น สมดุลวัฏภาคไอ-ของเหลว (ข) แสดงความหนาแน่นกับความดันของ CO ₂ อุณหภูมิต่างๆ.....	24
2.14 แผนภาพการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม.....	25
2.15 อุณหภูมิและความเข้มข้นของพอลิเมอร์ของการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย เนื่องจากผลของ (ก) มวลโมเลกุล และ (ข) ความดัน.....	27
2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO ₂ ที่อุณหภูมิคงที่ 70 °C.....	31
2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าพารามิเตอร์ปรับแก้อันตรกิริยาคู่.....	31
2.18 อนุภาค Artemisinin (ก) ก่อนผ่านกระบวนการลดขนาด (ข) หลังผ่านกระบวนการลดขนาด ด้วยเทคนิค RESS.....	34
2.19 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแว็กซ์ (C ₁₀₅).....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.20	ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพาราฟินแว็กซ์หลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS ด้วยการฉีดพ่นผ่านอากาศ..... 36
2.21	ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพื้นผิวสารผสมระหว่าง BNC และ AKD ที่สัดส่วน (ก) 100 wt% AKD (ข) 5 wt% BNC/AKD 37
2.22	ภาพถ่ายกำลังขยายสูงอนุภาคทรงกลมของไขมันนมหลังผ่านเทคนิค PGSS..... 38
2.23	แผนภูมิทางความร้อนของ PA, CA และสารผสมยูเทกติกของ PA1CA1..... 39
2.24	ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของกัมมะถันใน $scCO_2$ อุณหภูมิ คงที่ $60\text{ }^{\circ}C$ 40
2.25	ลักษณะสัญญาณวิทยาของอนุภาควิตามินอีเคลือบหุ้มบน PLLA..... 40
2.26	ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของอนุภาค $CaCO_3$ ที่เคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation..... 41
3.1	ภาชนะทนความดันสูง ปริมาตร 15 cm^3 (Taiatsu Techno)..... 43
3.2	แผนภาพจำลองกระบวนการ RESS การออกซิเดชันและไมโครเอนแคปซูลชันภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ 44
3.3	การเปิดวาล์วที่แผงควบคุมความดันเพื่ออัด CO_2 ไปยังปั๊มอัดแรงดันสูง..... 44
3.4	ปั๊มอัดแรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D)..... 45
3.5	การเปิดวาล์วที่แผงควบคุมความดันเพื่ออัดแก๊ส CO_2 ไปยังภาชนะทนความดันสูง..... 45
3.6	ชุดอุปกรณ์สำหรับกระบวนการ RESS..... 46
3.7	โถดูดความชื้นชนิดแก้ว 46
3.8	ชุดอุปกรณ์สำหรับการดักเก็บอนุภาค..... 47
3.9	ขั้นตอนการเตรียมแผ่นสี่เหลี่ยมใสสูตรน้ำ..... 49
4.1	ผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่อพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$ 54
4.2	ภาพถ่ายพาราฟินแว็กซ์ (ก) ก่อนการลดขนาด (ข) หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศ (ค) หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ... 55
4.3	ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพาราฟินแว็กซ์หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS (ก) ฉีดพ่นไปยังอากาศ [30] (ข) ฉีดพ่นไปยังน้ำ และ (ค) ขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์ 56
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างตัวกลางของการฉีดพ่นและ Droplet Jet Break Up..... 57
4.5	ความสัมพันธ์ระหว่างตัวกลางของการฉีดพ่น We และขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์..... 59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW หลังผ่านเทคนิค RESS ที่ความดันก่อนการขยายตัวคงที่ 160 bar.....	60
4.7 ผลของอุณหภูมิก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาคของ P-MW ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังตัวกลางน้ำ ความดันก่อนการขยายตัวคงที่ 160 bar	61
4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW หลังผ่านเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 80 °C.....	62
4.9 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาคของ P-MW ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังตัวกลางน้ำ อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 80 °C.....	63
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิก่อนการขยายตัว กับอัตราส่วนการละลายอิมัตวียังยวด.....	64
4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความดัน และความหนืดของ CO ₂	65
4.12 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อสัดส่วนการขยายตัวเชิงปริมาตรของ CO ₂	67
4.13 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW หลังผ่านเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80 °C และ 120 bar	68
4.14 ผลของสารก่อผลึกต่อขนาดอนุภาค P-MW ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80 °C และ 120 bar	68
4.15 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพาราฟินแว็กซ์หลังกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำและสารละลายผสมระหว่างน้ำและ EG สัดส่วน 10 v/v%.....	70
4.16 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW โดยเทคนิค RESS ฉีดพ่นไปยังสารละลายผสม ระหว่าง EG และน้ำ.....	71
4.17 ผลของความเข้มข้นของ EG ต่อขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์หลังกระบวนการลดขนาด ด้วยเทคนิค RESAS	72
4.18 การแพร่ของ EG ในการเข้าล้อมรอบอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์	72
4.19 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW โดยเทคนิค RESS ฉีดพ่นไปยังสารละลายผสม ระหว่าง EG และน้ำ.....	73
4.20 การควรรวมมวลสารของอนุภาค.....	75
4.21 การควรรวมมวลสารระหว่างอนุภาค.....	76
4.22 ผลของกระบวนการ RESS ต่อระดับการเกิดรวมตัวกันของอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์.....	77
4.23 สมบัติการละลายของพาราฟินแว็กซ์กับตัวทำละลายอินทรีย์	80

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.24 ค่าการละลายของแวกซ์ใน $scCO_2$ (สัดส่วนโมล $\times 10^6$) โดยใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วม	81
4.25 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW โดยเทคนิค RESS (ก) ไม่ใช่ตัวทำละลายร่วม	
(ข) ใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วม	81
4.26 ผลของน้ำหนักโมเลกุลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ PE-MW ด้วยเทคนิค RESS.....	82
4.27 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนแวกซ์ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่	
และขนาดอนุภาค PE-MW	83
4.28 ผลของระยะเวลาในการออกซิเดชัน สัดส่วนโมล 1:30 อุณหภูมิ 55 °C ความดัน 120 bar	
ต่อ (ก) พูรีรัทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีของ PE-MW และ PE-OMW	
(ข) ความเป็นกรดของ PE-MW และ PE-OMW	85
4.29 ผลของสัดส่วน PE-MW และ H_2O_2 ในการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 55 °C ความดัน 120 bar	
ต่อ (ก) พูรีรัทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีของ PE-MW และ PE-OMW	
(ข) ความเป็นกรดของ PE-MW และ PE-OMW	86
4.30 ผลของอุณหภูมิในการออกซิเดชัน สัดส่วนโมล 1:30 ความดัน 120 bar	
ต่อ (ก) พูรีรัทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีของ PE-MW และ PE-OMW	
(ข) ความเป็นกรดของ PE-MW และ PE-OMW	87
4.31 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ PE-MW และ PE-OMW	87
4.32 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสี่เคลือบใสสูตรน้ำ (ก) ไม่มีการผสมแวกซ์ (ข) ผสมพาราฟินแวกซ์ที่มี	
ลักษณะเป็นแผ่นผลึก 15 w/w% และ (ค) ผสม PE-MW 15 w/w%.....	89
4.33 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสี่เคลือบใสสูตรน้ำที่ผสม MW 15 w/w% (ก) PE-MW (ข) C-MW	
และ (ค) PE-OMW	90
4.34 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสี่อะคริลิกสูตรน้ำ (ก) ไม่มีการผสมแวกซ์ (ข) ผสมพาราฟินแวกซ์ที่มี	
ลักษณะเป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยม 15 w/w% และ (ค) ผสมอนุภาค PE-OMW 15 w/w%...	91
4.35 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสี่อะคริลิกสูตรน้ำที่ผสมไมโครสเฟียร์แวกซ์ 15 w/w%	
(ก) PE-MW (ข) C-MW และ (ค) PE-OMW	92
4.36 แสดงแผนภาพเทอร์โมแกรม (ก) การดูดซับความร้อนของสี่อะคริลิกสูตรน้ำ	
และ PE-OMW (ข) การคายความร้อนของสี่อะคริลิกสูตรน้ำและ PE-OMW	93
4.37 การดูดซับพลังงานความร้อนของสี่อะคริลิกสูตรน้ำที่ไม่ผสม	
และผสม PE-OMW 15 w/w% อุณหภูมิคงที่ 100 °C.....	94
4.38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโมลและอุณหภูมิของสารผสม	99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.39 โครงสร้างสาร PCM.....	101
4.40 สมบัติทางความร้อนของ (ก) พาราฟินแว็กซ์ (ข) กรดสเตียริก และสารผสมระหว่างพาราฟิน แว็กซ์และกรดสเตียริกที่สัดส่วนโมลกรดสเตียริก (ค) 0.40 (ง) 0.48 และ (จ) 0.55	104
4.41 ภาพถ่ายกำลังขยายสูง (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนัก เริ่มต้นของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w%.....	106
4.42 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w%.....	107
4.43 กลไกการเกิดอนุภาค SP-M ในลักษณะการเคลือบหุ้ม.....	108
4.44 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว คงที่ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar (ก) $s < 1$ (ข) $s > 1$	111
4.45 ผลของเวลาต่อสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิว SP-M.....	113
4.46 แผนภาพการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม.....	113
4.47 การแพร่ของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$	114
4.48 ผลของเวลาต่อสัดส่วนกำมะถันเทียบกับพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$	115
4.49 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M	116
4.50 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M	116
4.51 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M	118
4.52 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS	119
4.53 ค่าตัวแปรอัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวดของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน	119
4.54 สัดส่วนค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ต่อกำมะถันใน $scCO_2$ และสัดส่วนโดยน้ำหนัก ของกำมะถันใน SP-M ที่อุณหภูมิ 90 °C	120
4.55 ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในการดำเนินการ ก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M	121
4.56 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M	122
4.57 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อขนาดอนุภาคของ SP-M	122
4.58 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS-microencapsulation สัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของกำมะถัน 60 w/w% (ก) พื้นผิวภายนอก (ข) ภาพตัดขวาง	123

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ก.1 กราฟมาตรฐานของความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของพาราฟินแว็กซ์.....	136
ก.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับระดับการส่องผ่านของแสง	137
ก.3 ผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่อพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$	137
ก.4 ค่าการละลายของแว็กซ์ใน $scCO_2$ (สัดส่วนโมล $\times 10^6$) โดยใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วม	138
ง.1 แบบจำลองกระบวนการเคลือบผิวโดยเทคนิค RESS	148
ข.1 เครื่องเคลือบทองเพื่อเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ SEM (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto)	159
ข.2 เครื่อง SEM CAI ZEIS รุ่น EVOIMA 10.....	160
ข.3 ภาพถ่ายกำลังขยายสูง SEM ของพาราฟินแว็กซ์หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า	160
ฉ.1 การเปิดภาพด้วยโปรแกรม Image-J	161
ฉ.2 การลากเส้นตรงเพื่อกำหนดค่าความยาวมาตรฐาน	162
ฉ.3 การเลือกแถบเครื่องมือเพื่อกำหนดค่าความยาวมาตรฐาน	162
ฉ.4 การตั้งค่าความยาวมาตรฐาน	163
ฉ.5 การลากเส้นหาความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค	163
ฉ.6 การบันทึกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ทำการวัดได้.....	164
ญ.1 หมู่ฟังก์ชันของ PE-MW	165
ฐ.1 สมบัติทางความร้อนของสารผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์ (W) และกรดสเตียริก (S) ที่สัดส่วนโมลกรดสเตียริก 0.40.....	171
ท.1 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ (ค) SP-M.....	171

สัญลักษณ์

ตัวอักษร

a	รัศมีภายใน
a	เส้นรอบวงของอนุภาคปฐมภูมิ
a และ b	ค่าคงที่ของสมการสภาวะ Peng-Robinson
b	รัศมีภายนอก
A_e	พื้นที่หน้าตัดที่ปลายหัวฉีด
A_i	พื้นที่หน้าตัดการกระจายตัวของอนุภาคที่พื้นผิวตกกระทบ
b	รัศมีภายนอก
c	ความเร็วเสียง
C	ความเข้มข้น
C^*	ค่าการละลายของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล
C_p	ค่าความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่
C_v	ค่าความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่
d	เส้นผ่านศูนย์กลางเริ่มต้นของละออง
D	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค
D	สัมประสิทธิ์การแพร่
D_0	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคปฐมภูมิ
D_{AB}	สัมประสิทธิ์การแพร่จาก A ไป B
D_M	เส้นผ่านศูนย์กลางการกระจายตัวอย่างอิสระ
D_{Nozzle}	เส้นผ่านศูนย์กลางหัวฉีด
E	พลังงานเชื่อมภายในโมเลกุลของสาร (Cohesion Energy)
f_i^l	ฟูกาซิตีของสารบริสุทธิ์ I ในวัฏภาคของเหลว
f_i^s	ฟูกาซิตีของสารบริสุทธิ์ I ในวัฏภาคของแข็ง
f_{i1s}^l	ฟูกาซิตีของสาร I ในสารผสมที่วัฏภาคของเหลว
f_{i2s}^s	ฟูกาซิตีของสาร I ในสารผสมที่วัฏภาคของแข็ง
f_i^{vapor}	ฟูกาซิตีของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์ในไอหรือวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ตัวอักษร

f_i^{wax}	ฟูกาซีตี้ของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์
$f(\theta)$	ค่าฟังก์ชันของแรงตึงผิวเชิงมุม
g_{sample}	น้ำหนัก OMW
ΔG^*	พลังงานอิสระสูงสุดของการเกิดนิวเคลียส
ΔG_a	พลังงานกระตุ้นของการถ่ายเทระหว่างนิวเคลียสและวัฏภาคของไหล
ΔH	เอนทัลปีหรือ Heat of Fusion ของระบบ
ΔH_i	ค่าพลังงานในการหลอมเหลวของสาร
H_i^R	เอนทัลปีของสารบริสุทธิ์ i ในวัฏภาคใดๆ
H_m	ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว
J	อัตราการเกิดนิวเคลียส
J_{Hetero}	อัตราการเกิดนิวเคลียสของสารเนื้อผสม
k	อัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
k_{12}	พารามิเตอร์ปรับแก้อันตรกิริยาคู่
k_1 และ k_2	ฟังก์ชันของอัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊ส
k_B	ค่าคงที่ของโบลต์สแมน (Boltzmann's constant)
L_M	ระยะพ่นระหว่างปลายหัวฉีดและแผ่นทดสอบ
$m_{solubility}$	ปริมาณการละลายตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลการละลาย
m_{vessel}	ปริมาณของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว ภายในภาชนะทนความดันสูง
M_1	น้ำหนักโมเลกุลของตัวถูกละลาย
Ma_e	Mach Number ที่ปลายหัวฉีด
Ma_i	Mach Number บนพื้นผิวตกกระทบ
M_t	น้ำหนักตัวถูกละลายที่เวลา t ใดๆ
M_∞	น้ำหนักตัวถูกละลายที่เวลาสมดุล
N	ระดับการรวมตัวกันของอนุภาค
N_0	ปริมาณนิวเคลียสต่อหน่วยปริมาตร
N_A	เลขอะโวกาโดร (Avogadro Number)
N_{KOH}	ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
P	ความดันสัมบูรณ์

ตัวอักษร

P	ความดันของของไหล
P_o	ความดันของไหลเริ่มต้นในภาชนะทนความดันสูง หรือความดันก่อนการขยายตัว
P_c	ความดันวิกฤต
P_e	ความดันของไหลที่ปลายหัวฉีด
P_{pe}	ความดันก่อนการขยายตัว
P_i^{sub}	ความดันย่อยของพาราฟินแว็กซ์ที่อุณหภูมิใดๆ
$P_{post-ex}$	ความดันในบริเวณพื้นที่ของการพ่นหรือบริเวณเกิดการขยายตัวอย่างอิสระ
r	ค่าเชิงสถิติรัศมีของวงโคจรการเคลื่อนที่
r_0	รัศมีโมเลกุลของตัวถูกละลาย
R	ค่าคงที่ของแก๊ส
R_0	ขอบเขตหรือรัศมีจำเพาะของการละลายของตัวทำละลายมาตรฐาน
R_a	ขอบเขตหรือรัศมีของอัตราการกระจายระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย
R_g	รัศมีของวงโคจรการเคลื่อนที่ของสาร
R_H	รัศมีไฮโดรไดนามิกส์
RED	Relative Energy Difference
s	อัตราส่วนการละลายอิมิตัว
S	อัตราส่วนค่าการละลายที่ภาวะอิมิตัวที่ยังยวดย
ΔS_A และ ΔS_B	เอนโทรปีของสาร A และ B ตามลำดับ
ΔS_{ex}	การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของลักษณะการผสมไม่เป็นอุดมคติ
ΔS_T	เอนโทรปีรวมของระบบ
t	เวลา
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์
T_0	อุณหภูมิของไหลเริ่มต้นในภาชนะทนความสูง
T_c	อุณหภูมิวิกฤต
T_e	อุณหภูมิของไหลที่ปลายหัวฉีด
T_{pe}	อุณหภูมิก่อนการขยายตัว
T_m	อุณหภูมิในการหลอมเหลวสารผสม
T_{mi}	อุณหภูมิในการหลอมเหลวสารบริสุทธิ์ i
T_r	อุณหภูมิลดที่อุณหภูมิใดๆ

ตัวอักษร

u_e	ความเร็วของไหลที่ปลายหัวฉีด
v	ความเร็วของของไหล
v	ความถี่ของโมเลกุลนิวเคลียสที่ถ่ายเทระหว่างภูมิภาคของไหลและนิวเคลียส
v	ปริมาตรเชิงโมลของสาร
v_i^{max}	ปริมาตรเชิงโมลของพาราฟินแว็กซ์
\bar{V}	ปริมาตรเชิงโมลของสาร
V_{blank}	ปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายมาตรฐาน
V_m	ปริมาตรเชิงโมลาร์
V_{sample}	ปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต OMW
We	ตัวเลขเวเบอร์
x	ความยาวทั้งหมดของพื้นที่ที่เกิดการเชื่อมต่อกันของอนุภาค
x_i	เศษส่วนโมลของสารบริสุทธิ์ i ในภูมิภาคของเหลว
X_A, X_B	สัดส่วนโดยโมลของสาร A และ B ตามลำดับ
y_i	ค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ในภูมิภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
$y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})$	อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว
$y^*(T, P)$	อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะหลังการขยายตัว
z_i	เศษส่วนโมลของภูมิภาค i ในของแข็ง
Z	แฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility Factor)

ตัวอักษรกรีก

α	ค่าตัวแปรรูปทรงของปริมาตร
β	ค่าตัวแปรรูปทรงของพื้นที่
ρ	ค่าความหนาแน่นของไหลหรือความหนาแน่นของตัวกลางที่อนุภาคเคลื่อนที่ผ่าน
ρ_0	ค่าความหนาแน่นของไหลเริ่มต้นในภาวะชนความดันสูง
σ	แรงตึงผิวระหว่างอนุภาคและตัวกลางหรือละอองและตัวกลาง
ω	ปริมาตรเชิงโมลของสาร
ω	อะเซนทริกแฟกเตอร์ (Acentric Factor) ของสารบริสุทธิ์
η	ความหนืดไดนามิกส์
η_2	ความหนืดไดนามิกส์ของตัวทำละลายหรือคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ตัวอักษรกรีก

η_2	ความหนืดไดนามิกส์ของตัวทำละลายหรือคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
γ_{12}	ค่าพลังงานระหว่างวิภาคต่อหน่วยพื้นที่
γ_i^l	Activity Coefficient ของสาร i ในวิภาคของเหลว
γ_i^s	Activity Coefficient ของสาร i ในวิภาคของแข็ง
ϕ_i^{vapor}	สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของพาราฟินแวกซ์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
ϕ_i^{wax}	สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของพาราฟินแวกซ์
δ	ค่าตัวแปรการละลาย (Solubility Parameter)
δ_D	สภาพความไม่มีขั้วหรือการกระจายตัวแบบแวนเดอร์วาลส์
δ_H	พันธะไฮโดรเจน
δ_p	สภาพความมีขั้ว



บทที่ 1

บทนำ

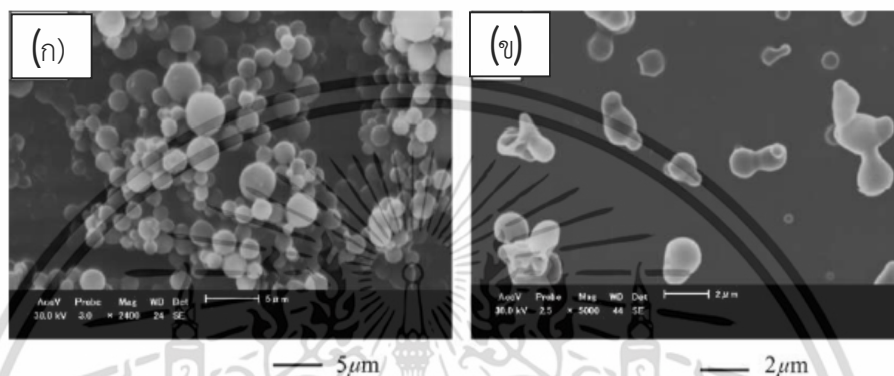
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Microsphere Wax, MW) เป็นอนุภาคที่มีสมบัติพิเศษ คือ สามารถเพิ่มสมบัติการไหลลื่นแก่ของไหล ลดแรงเสียดทาน สามารถผสมและกระจายตัวในตัวทำละลายได้ดี นอกจากนี้ยังช่วยเพิ่มสมบัติในการถ่ายเทความร้อนแก่วัสดุผสม อนุภาคดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับอุตสาหกรรมได้หลากหลายประเภท เช่น การเคลือบผิว (Coating) [1] อุตสาหกรรมการพิมพ์แบบกราเวียร์ (Gravure Printing) [2] วัสดุเปลี่ยนวัฏภาคเพื่อแลกเปลี่ยนความร้อน (Phase Change Material) [3,4] อุตสาหกรรมการฉีดโลหะผงขนาดเล็ก (Powder Metal Injection Molding) [5] และสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ เป็นต้น นอกจากนี้ปัจจุบันยังมีการพัฒนาและปรับปรุงพื้นผิว MW เพื่อให้มีสมบัติที่หลากหลายและมีประสิทธิภาพในการประยุกต์ใช้งาน ด้วยสมบัติพิเศษนี้อนุภาคแว็กซ์ที่มีลักษณะดังกล่าวจึงมีมูลค่าเชิงพาณิชย์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเทียบกับแว็กซ์ในอุตสาหกรรมทั่วไปที่มีลักษณะเป็นเกล็ดผลึกหลายเหลี่ยม โดยทั่วไปแว็กซ์ถูกนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายด้านขึ้นกับลักษณะโครงสร้างของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและลักษณะสัณฐานวิทยาของแว็กซ์เป็นสำคัญ

การเตรียม MW โดยทั่วไปใช้กระบวนการลดขนาด เช่น การบดละเอียด (Jet Milling) [6] และการพ่นละอองพร้อมแช่แข็ง (Spray Freezing) [7] เป็นต้น MW จากกระบวนการดังกล่าวพบว่าการเตรียม MW มีค่าเฉลี่ยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบ แต่เนื่องจากกระบวนการมีความซับซ้อนและยากต่อการควบคุมลักษณะของอนุภาคที่เป็นทรงกลม จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการประยุกต์ใช้ของไหลเหนือวิกฤตในกระบวนการลดขนาดอนุภาคหรือเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solution, RESS) [8,9] เพื่อผลิต MW ปัจจุบันนิยมใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide, scCO_2) เนื่องจากเป็นสารที่มีจุดวิกฤตต่ำ คือ $31.0\text{ }^\circ\text{C}$ และ 73.8 bar ไม่ติดไฟ ราคาถูก ก่อให้เกิดมลภาวะน้อย เป็นการใช้ CO_2 ให้เกิดประโยชน์สูงสุดก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม โดย Matsuyama และคณะ [9] ประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในการลดขนาดของ PLA (l-Polylactic Acid) โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ พบว่าสามารถเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์ของ PLA โดยน้ำทำหน้าที่เป็นตัวดำเนินการละลายของ scCO_2 โดยลักษณะอนุภาคไมโครสเฟียร์ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมแต่ยังติดกันเป็นกลุ่มก้อน ดังรูปที่ 1.1 นอกจากนี้ Thakur และ Gupta [8] ได้ศึกษาการประยุกต์กระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตร่วมกับตัวทำละลายของแข็งในการเตรียมอนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระดับนาโนเมตรของกรด 2-อะมิโนเบนโซอิก โดยใช้เมทอลเป็นตัวทำละลายร่วมของแข็ง (**Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Cosolvent, RESS-SC**) โดยการฉีดพ่นสารละลายไปยังอากาศ โดยตัวทำละลายร่วมของแข็งทำหน้าที่เพิ่มความสามารถในการละลายและช่วยลดการรวมตัวกันของอนุภาคในขณะช่วงการเติบโตของอนุภาค หรือเกิดการถ่ายเทมวลสารในขณะการแยกวัฏภาคระหว่างกรด 2-อะมิโนเบนโซอิก ซึ่งส่งผลให้สามารถเตรียมอนุภาคดังกล่าวในระดับนาโนเมตรได้

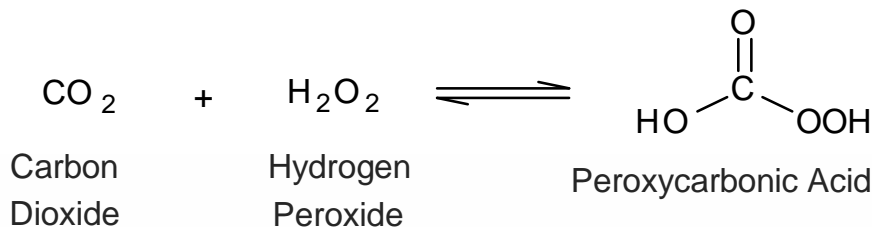


รูปที่ 1.1 อนุภาค PLA ที่ผ่านการผลิตด้วยเทคนิค RESS (ก) ฉีดพ่นลงในน้ำ (ข) ฉีดพ่นผ่านอากาศ [9]

การศึกษาเพื่อปรับปรุงพื้นผิวของ MW เพื่อให้มีสมบัติเหมาะสมและมีประสิทธิภาพกับการนำไปใช้งาน เช่น การเพิ่มสมบัติความชอบน้ำแก่พื้นผิว (**Hydrophobic Surface**) เพื่อให้แว็กซ์มีความสามารถในการกระจายตัวได้ดีในวัสดุหลักที่มีขี้ว โดยเทคนิคการปรับปรุงสมบัติดังกล่าวที่มีประสิทธิภาพ คือ กระบวนการออกซิเดชัน หรือการเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (**Oxidized Microsphere Wax, OMW**) การปรับปรุงพื้นผิวของ MW เพื่อเพิ่มความมีขี้วทำได้ยาก เนื่องจากแว็กซ์เป็นสารอินทรีย์ที่มีความเสถียรจึงยากต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารออกซิไดซ์ ดังนั้นจึงมีการใช้สารออกซิไดซ์ที่ทำปฏิกิริยารุนแรงเพื่อเพิ่มความสามารถในการออกซิเดชัน ซึ่งสารออกซิไดซ์เหล่านี้เป็นอันตรายและเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม จากปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการประยุกต์ใช้ $scCO_2$ เป็นสารตัวกลางในการเพิ่มความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างสารออกซิไดซ์และแว็กซ์ โดย $scCO_2$ จะช่วยลดแรงตึงผิวระหว่างวัฏภาคของแว็กซ์และสารออกซิไดซ์ ช่วยทำให้เกิดการออกซิเดชันได้ในสถานะที่ไม่รุนแรง การศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันใน $scCO_2$ มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางของปฏิกิริยาทั้งแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา Shane และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบโอเลฟินส์ด้วยไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ภายใต้สถานะของ $scCO_2$ โดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและกรดเปอร์ออกไซด์ซึ่งในงานวิจัยนี้เขาได้ใช้ $scCO_2$ ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลายและเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาออกซิเดชันในเวลาเดียวกัน โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นการทำปฏิกิริยากันระหว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

H_2O_2 และ CO_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอกนิกดังรูปที่ 1.2 ซึ่งปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นเกิดผ่านระบบแบบสองวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์และวัฏภาคที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ผลที่ได้นั้นสามารถให้หมู่ไฮดรอกซิลภายในโครงสร้างของสารโพลีเมอร์



รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาการเกิดกรดเปอร์ออกซีคาร์บอกนิก [11]

ปัจจุบันมีการประยุกต์นำ **OMW** ไปใช้เป็นวัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (**Phase Change Material, PCM**) [3,11] ซึ่ง **PCM** เป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษในการดูดซับและกักเก็บพลังงานความร้อนโดยเฉพาะในรูปความร้อนแฝงของการหลอมเหลว (**Heat of Fusion**) จากสมบัติพิเศษดังกล่าว **PCM** จึงสามารถควบคุมอุณหภูมิของระบบให้คงที่หรือมีระดับการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดย **PCM** จะกักเก็บพลังงานความร้อนจากสิ่งแวดล้อมเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ **PCM** และคายพลังงานความร้อนไปยังสิ่งแวดล้อมเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ **PCM** ดังนั้นจึงมีประโยชน์ในการประยุกต์ใช้ร่วมกับวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการก่อสร้าง และตกแต่งอาคารในการควบคุมอุณหภูมิ เช่น สีสำหรับอาคาร สิ่งทอ เฟอร์นิเจอร์ เครื่องจักรในอุตสาหกรรมและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น แวกซ์เป็นสารอินทรีย์ที่มีค่าความจุความร้อนจำเพาะและค่าความร้อนของการหลอมเหลวสูง จึงนิยมนำแวกซ์มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ **PCM** ผสมกับพอลิเมอร์หรือสีพื้นฐานต่างๆ แต่เนื่องจากพอลิเมอร์บางประเภทมีความหนืดสูงและเป็นสารที่มีขี้ ทำให้แวกซ์ซึ่งไม่มีขี้ และมีลักษณะเป็นผลึกหลายเหลี่ยม ไม่สามารถผสมและกระจายตัวได้ดีในวัสดุตัวกลางดังกล่าว ปัจจุบันจึงมีการปรับปรุงลักษณะพื้นฐานวิทยาและสมบัติความมีขี้ของแวกซ์ให้มีความสามารถในการผสมและกระจายตัวได้ดีในวัสดุตัวกลางที่มีขี้ เช่น สีสูตรน้ำ เป็นต้น เพื่อให้สามารถใช้แวกซ์เป็นวัสดุ **PCM** ได้อย่างมีประสิทธิภาพ

นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาการปรับปรุงพื้นผิวของ **MW** หรือการเตรียมไมโครสเฟียร์เอนแคปซูลชันของกำมะถันและพาราฟินแวกซ์ (**Sulphur-Paraffin Wax Microencapsulation, SP-M**) เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ ซึ่งโดยทั่วไปยางธรรมชาติ [12] หรือยางดิบไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำและมีสมบัติทางกายภาพที่ไม่เสถียร โดยยางดิบจะอ่อนตัวและเหนียวที่อุณหภูมิสูง แต่จะแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถถูกละลายได้ด้วยตัวทำละลายทั่วไป ด้วยเหตุนี้ก่อนที่จะนำยางดิบไปใช้งานจึงต้องปรับปรุงสภาพของยางธรรมชาติ

โดยการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (**Vulcanization**) ซึ่งนิยมใช้กำมะถัน (**Sulphur**) เป็นสารเชื่อมโยงเอกซอสเป็นเอกซอสที่ลงวันไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Crosslinking agent) หรือสารคงรูปในปริมาณทั่วไปประมาณ 2-4 ส่วนในยาง 100 ส่วน (2-4 phr) ช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงภายในโครงสร้างของยางด้วยกำมะถันเป็นยางคงรูปหรือยางวัลคาไนซ์ ทำให้ได้โครงสร้างโมเลกุลของยางที่เชื่อมโยงเป็นโครงสร้างตาข่ายทั้งสามมิติ ส่งผลให้ยางวัลคาไนซ์ มีความเสถียรทางรูปร่าง มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความยืดหยุ่นสูง และมีความทนต่อการเสื่อมสภาพ เนื่องจากความร้อนและสารเคมีได้ดี แต่เนื่องจากกำมะถันที่เติมในยางธรรมชาติยังไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ได้เป็นอย่างดี จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารเร่งปฏิกิริยาและต้องทำการผสมกำมะถันกับยางธรรมชาติในอุณหภูมิที่กำมะถันเกิดการหลอมเหลว เพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวได้ดี ในยางผสมสูตร นอกจากนี้การเติมกำมะถันในยางธรรมชาติดังกล่าวมักจะเกิดการบลูม (Blooming) ของกำมะถันในยางผสมสูตร หรือปรากฏการณ์ที่กำมะถันและสารเคมีที่เป็นส่วนผสมในยางเกิดการแพร่ขึ้นมาที่พื้นผิวและเกิดการตกผลึกกลายเป็นคราบของสารเคมีอยู่บนพื้นผิวของยาง ซึ่งการบลูมดังกล่าวส่งผลต่อประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ของยางทำให้สมบัติของยางคงรูปลดลง

กำมะถันอสัณฐาน (Amorphous) เกิดจากอะตอมของกำมะถันจำนวนมากเรียงต่อกัน มีลักษณะโครงสร้างทางเคมีคล้ายพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Polymeric Sulphur) ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวส่งผลให้กำมะถันไม่ละลายและแพร่ในยางหรือเรียกว่ากำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS) ซึ่งช่วยป้องกันการบลูมของยางในขั้นตอนการวัลคาไนเซชัน ทำให้ IS ดังกล่าวมีมูลค่าแพงกว่ากำมะถันทั่วไปมากกว่า 20 เท่า โดยทั่วไปการเตรียมกำมะถันที่ไม่ละลายนิยมใช้การชุบแข็ง (Quenching) เพื่อยึดจับโครงสร้างของกำมะถันให้มีลักษณะคล้ายพอลิเมอร์ โดยการชุบแข็งเป็นกระบวนการที่มีข้อจำกัดเนื่องจากมีปัญหาของการแตกหักของโครงสร้างกำมะถันที่ยึดจับกันหรือการคืนสภาพของโครงสร้างเป็นกำมะถันที่ละลาย (Soluble Sulphur, SS) โดยเฉพาะกำมะถันที่มีโครงสร้างที่เสถียรในลักษณะที่มีจำนวนอะตอมของกำมะถันจำนวน 8 อะตอมภายในโมเลกุล หรือ S8

จากข้อด้อยในข้างต้นของการใช้กำมะถันเป็นสารคงรูปร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นความท้าทายนักวิจัยด้านเทคโนโลยียางในการปรับปรุงให้กำมะถันมีความสามารถกระจายตัวได้ดีและมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนซ์เพื่อลดปริมาณการใช้สารตัวเร่ง ซึ่งโดยส่วนใหญ่เป็นสารประกอบที่ค่อนข้างเป็นอันตรายเมื่อตกค้างในยางผสมและในระหว่างการผลิตยาง นอกจากนี้สารตัวเร่งที่ใช้ในปัจจุบันยังมีราคาค่อนข้างแพงและมีความจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศเกือบทั้งหมด ดังนั้นการพัฒนาปรับปรุงกำมะถันให้มีความสามารถในการกระจายตัวและการแพร่ได้ดีในยางธรรมชาติ รวมทั้งเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ในยางผสมสูตร จะมีส่วนช่วยทำให้ลดปริมาณการใช้สารเร่งปฏิกิริยาและปริมาณกำมะถันที่ต้องเติมในยางผสมสูตร จึงเป็นโจทย์งานวิจัยที่มีความท้าทายและเป็นนวัตกรรมที่น่าสนใจ จากการศึกษาการใช้ประโยชน์ $scCO_2$ พบว่าการผสมกำมะถันกับแว็กซ์ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ ร่วมกับเทคนิค RESS มีส่วนช่วยในการปรับปรุงพื้นผิวของกำมะถันในลักษณะของกระบวนการเอนแคปซูลชัน (Encapsulation) [13] ซึ่งเป็น

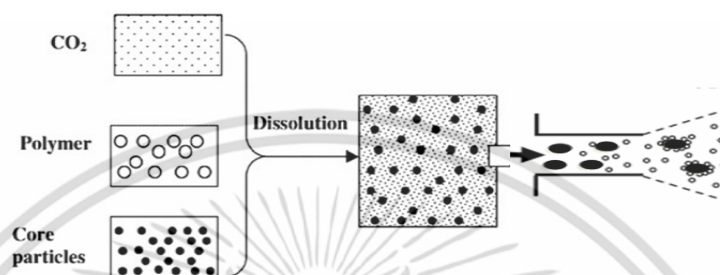
เทคโนโลยีการเคลือบผิวในลักษณะการบรรจุหรือห่อหุ้มสารอยู่แกนกลาง (Core) ไว้ภายในแคปซูล เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือห่อหุ้มด้วยสารที่สามารถก่อตัวเป็นผนังหรือเปลือกหุ้ม (Shell) โดยการยึดเกาะกันดังกล่าวนี้จะช่วยควบคุมอัตราในการปลดปล่อยสารออกจากแคปซูล และโครงสร้างแบบเอนแคปซูลเช่นดังกล่าวจะช่วยรักษาเสถียรภาพของสาร การประยุกต์ใช้กระบวนการดังกล่าวยังสามารถเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กหรือไมโครสเฟียร์เอนแคปซูลเช่นของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur-Paraffin Wax Microencapsulation, SP-M) ซึ่งลักษณะทรงกลมและมีขนาดเล็กระดับไมครอนจะช่วยให้กำมะถันมีพื้นที่ผิวมากช่วยเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ลดการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา ผลจากการใช้แว็กซ์เป็นแกนกลางจะช่วยทำให้เกิดการผสมและกระจายตัวที่ดีในขั้นตอนการผสมร่วมกับยางธรรมชาติอีกด้วย นอกจากนี้พบว่าเมื่อสามารถลดปริมาณสารเร่งและกำมะถันในสูตรการผลิตยาง ก็มีผลช่วยสร้างสภาพแวดล้อมที่ดีขึ้น เพราะเมื่อนำผลิตภัณฑ์ยางโดยเฉพาะยางรถยนต์ที่หมดสภาพการใช้งานมากำจัดหรือผ่านกระบวนการเผาเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงก็จะมีปริมาณปนเปื้อนกำมะถันที่ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมลดน้อยลงอีกด้วย

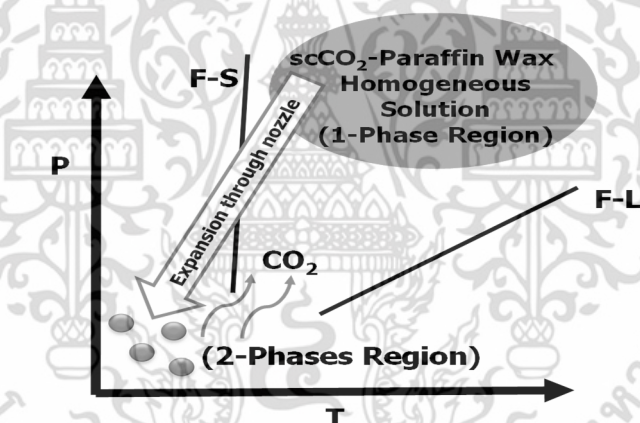
การประยุกต์นำเทคนิค RESS มาใช้ในกระบวนการเคลือบหุ้มพื้นผิวแบบเอนแคปซูลเช่นหรือเทคนิค RESS-Microencapsulation [14,15] ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ ซึ่งเทคนิค RESS เป็นเทคนิคในการลดขนาดอนุภาคหรือเตรียมอนุภาคขนาดเล็กในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรที่มีช่วงการกระจายของขนาดอนุภาคแคบ และสามารถควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคได้รวมทั้งมีขั้นตอนของกระบวนการไม่ซับซ้อน เทคนิค RESS และ RESS-Microencapsulation มีกลไกสำคัญ คือ สารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มที่มีความหนาแน่นมากกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านล่างของระบบ) จะต้องมีความสามารถในการละลายในของไหลเหนือวิกฤตที่เป็นตัวทำละลายและเป็นวัฏภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านบนของระบบ) เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวอิ่มตัว (Saturated Homogeneous Solution) ที่ความดันสูง หลังจากนั้นฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวผ่านรูขนาดเล็กหรือท่อฉีดอย่างรวดเร็วและเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างของไหลเหนือวิกฤตกับสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้ม การแยกวัฏภาคดังกล่าวเกิดจากความสามารถในการละลายของสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มในของเหนือวิกฤตที่ลดลง เนื่องจากการฉีดพ่นผ่านท่อหรือหัวฉีดไปยังสภาวะที่ความดันต่ำ โดยระหว่างการแยกวัฏภาคหรือการเกิดอนุภาคดังกล่าวสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มจะเกิดการถ่ายเทมวลสารในระหว่างการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) ของสารเกิดการห่อหุ้มระหว่างสารทั้งสองหรือเอนแคปซูลเช่นกระบวนการ RESS- Microencapsulation แสดงได้ดังรูปที่ 1.3 และ 1.4 [14, 15] ปัจจุบันเริ่มมีการวิจัยอย่างแพร่หลายในการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในการเอนแคปซูลเช่น ซึ่งยังไม่สามารถอธิบายผลของสภาวะในการดำเนินการต่อปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน จึงกระตุ้นให้เกิดความพยายามในการวิจัยในกระบวนการดังกล่าวเพื่ออธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวได้อย่างถูกต้องและชัดเจนมากยิ่งขึ้น Mishima และคณะ [16] ศึกษากระบวนการเอนแคปซูลเช่นของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ (Fluoropolymer) เพื่อปรับปรุงสมบัติการแขวนลอยในน้ำด้วย

เทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ โดยสามารถเตรียมอนุภาค $CaCO_3$ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระดับไมครอนที่เคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ในลักษณะแบบแอนแคปซูลชัน Serin และคณะ [17] ศึกษาพฤติกรรมและการละลายของกำมะถันใน $scCO_2$ เพื่อเป็นข้อมูลในการทำความเข้าใจการละลายของกำมะถันที่ตกค้างในกระบวนการกลั่นของปิโตรเลียม พบว่ากำมะถันมีความสามารถในการละลายใน $scCO_2$ จากความสามารถในการละลายดังกล่าวจึงสามารถประยุกต์ใช้กำมะถันร่วมกับเทคนิค RESS-Microencapsulation ได้



รูปที่ 1.3 กระบวนการ RESS-Microencapsulation [14,15]



รูปที่ 1.4 แผนภาพ P-T ของกระบวนการ RESS-Microencapsulation [14,15]

งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาและออกแบบกระบวนการเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS กระบวนการออกซิเดชันพื้นผิว MW เพื่อเตรียม OMW และการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS-Microencapsulation เพื่อเตรียม SP-M ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ ซึ่งงานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ส่วนดังนี้

ส่วนที่ 1 ศึกษาและออกแบบกระบวนการเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ โดยการฉีดพ่นไปยังสารตัวต้นการละลาย เพื่อลดการชนกันและโอกาสในการรวมตัวกันของอนุภาค ซึ่งวิธีการดังกล่าวเป็นนวัตกรรมใหม่และยังเป็นวิธีการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ และสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมต่างๆ เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าเชิงพาณิชย์ของผลิตภัณฑ์แวกซ์ที่เป็นวัตถุดิบภายในประเทศให้มีมูลค่าสูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วนที่ 2 ศึกษาขั้นตอนของปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อเตรียม OMW ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 ในการเตรียม OMW โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ PCM และสารเติมแต่งในอุตสาหกรรม และเพื่อเป็นการกระตุ้นงานวิจัยเพื่อการพัฒนาทางด้านพลังงานเพิ่มมากขึ้น

ส่วนที่ 3 ศึกษาและออกแบบกระบวนการ RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 ฉีดพ่นไปยังสารตัวด้านการละลาย เพื่อเตรียม SP-M ระหว่างกัมมะถันร่วมกับพาราฟินแว็กซ์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปิโตรเลียม ซึ่ง SP-M เป็นสารที่มีความเสถียรตัวสูง และนิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในยางธรรมชาติ ทั้งนี้เพื่อเกิดประโยชน์ในการพัฒนากระบวนการเอนแคปซูลชันซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบผิวอนุภาคขนาดเล็ก เพื่อเพิ่มมูลค่าของกัมมะถันและแว็กซ์และกระตุ้นให้เกิดการพัฒนาอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มวลหลักของประเทศ และช่วยลดการนำเข้าสารกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจากต่างประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อการเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2 ฉีดพ่นไปยังสารตัวด้านการละลาย เช่น น้ำ และสารละลายผสม เป็นต้น พร้อมทั้งนำข้อมูลที่ได้ไปออกแบบกระบวนการในเชิงอุตสาหกรรม
2. เพื่อศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวให้มีสมบัติความมีขี้ของ MW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือการเตรียม OMW โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการออกซิเดชัน
3. เพื่อศึกษาปัจจัยและอธิบายผลของสภาวะในการดำเนินการที่มีผลต่อกระบวนการและปรากฏการณ์ในเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยา องค์ประกอบบนพื้นผิวของ SP-M ที่เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาการเตรียม MW และปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 โดยใช้พาราฟินแว็กซ์และพอลิเอทิลีนแว็กซ์ปริมาณ 0.25 g ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 70, 80 และ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 120, 140 และ 160 bar ซอร์บิทอล 0.3 wt% สัดส่วนของสารตัวด้านการละลาย โดยใช้เอทิลีนไกลคอล (EG) ต่อน้ำ 5, 10 และ 15 v/v% ศึกษาผลของการประยุกต์ใช้ไอโซโพรพานอล (Isopropanol, IPA) เป็นตัวทำละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ร่วม และผลของน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเอทิลีนแวกซ์ 5,000, 9,000 และ 15,000 g/mol ต่อขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของ MW ที่เตรียมได้ ทำการศึกษาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) และโปรแกรม Image-J ตามลำดับ

2. ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิว MW หรือการเตรียม OMW ด้วยกระบวนการออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ โดยใช้ H_2O_2 เป็นสารออกซิไดซ์ ที่ความดันคงที่ 120 bar ระยะเวลาในการออกซิเดชัน 2, 4 และ 6 h สัดส่วนโมล MW ต่อ H_2O_2 1:30, 1:50, 1:85 และ 1:100 อุณหภูมิ 45, 50 และ 55 °C ตามลำดับ ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของ OMW โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทดสอบและวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว OMW ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) ศึกษาการประยุกต์ใช้ OMW เป็นวัสดุ PCM ร่วมกับสียูเรทน้ำที่สัดส่วนโดยน้ำหนัก 15 w/w% โดยศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคแวกซ์ในสีโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ศึกษาสมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimetry, DSC) และศึกษาผลการผสมวัสดุ PCM ต่อสมบัติการยึดเกาะพื้นผิวแบบเทป (Tape Test) ของสียูเรทน้ำบนพื้นผิวคอนกรีต

3. ศึกษาการปรับปรุงพื้นผิว MW ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ เพื่อเตรียม SP-M ทำการศึกษาผลของเวลาในการดำเนินการ 20, 40, 60 และ 120 min ผลของสภาวะอิมพัลส์ของการทำละลาย ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของสารผสมกัมมะถัน 30, 40, 50 และ 60 w/w% ตามลำดับ และผลของความดันก่อนการขยายตัว 120, 160 และ 180 bar ทำการศึกษาขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด วิเคราะห์ปริมาณธาตุบนพื้นผิวด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถพัฒนาขั้นตอนและวิธีการเตรียม MW, OMW และ SP-M ในระดับห้องทดลองด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ พร้อมทั้งเข้าใจถึงปรากฏการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้น เพื่อเป็นทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าของปิโตรเลียมแวกซ์และพัฒนาอุตสาหกรรมยางธรรมชาติภายในประเทศ ลดการนำเข้าตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มสัดส่วนบุคลากรค้าระหว่างประเทศ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปีโตรเลียมแว็กซ์

พาราฟินแว็กซ์ [1,18] เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบหรือปีโตรเลียม เป็นสารผสมของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวประเภทโซ่ตรงที่กำจัดเอาน้ำมันออกเรียบร้อยแล้ว ทำให้มีโครงสร้างเป็นผลึก โดยทั่วไปมีสถานะเป็นแข็งที่อุณหภูมิห้อง มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ C_nH_{2n+2} สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคลือบผิว อุตสาหกรรมการพิมพ์ อุตสาหกรรมกระดาษโลหะ การประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเปลี่ยนวัฏภาค และสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ เป็นต้น โครงสร้างของพาราฟินแว็กซ์แสดงได้ดังรูปที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพาราฟินแว็กซ์จะขึ้นกับจำนวนอะตอมของคาร์บอนภายในโครงสร้างหลักของพาราฟินแว็กซ์ ปัจจุบันมีการศึกษาการปรับปรุงลักษณะสัญญาณวิทยาของพาราฟินแว็กซ์ให้มีลักษณะสัญญาณวิทยาแบบทรงกลมหรือไมโครสเฟียร์แว็กซ์ พร้อมทั้งการปรับปรุงสมบัติของพื้นผิวด้วยกระบวนการออกซิเดชันหรือออกซิโดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ รวมทั้งการเคลือบหุ้มผิวด้วยการเอ็นแคปซูลชันหรือไมโครสเฟียร์แว็กซ์เอ็นแคปซูลชัน เป็นต้น



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, C_{28}) [18]

2.2 การเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

อนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของแว็กซ์ (Spherical Fine Particles of Wax) หรือไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Microsphere Wax, MW) เป็นอนุภาคที่มีสมบัติพิเศษ เช่น การช่วยเพิ่มความไหลลื่นและลดเสียดสีแก่ของไหล รวมทั้งมีสมบัติในการรับแรงที่ดี เป็นต้น ไมโครสเฟียร์แว็กซ์หรืออนุภาคแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กเป็นอนุภาคที่ผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยกระบวนการต่างๆ ด้วยลักษณะทรงกลมและมีขนาดเล็ก ทำให้อนุภาคแว็กซ์ดังกล่าวมีการผสมและแพร่กระจายตัวได้ดีในสารอินทรีย์ต่างๆ ปัจจุบันจึงมีการศึกษาวิธีการเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมแบบกราเวียร์ อุตสาหกรรมกระดาษโลหะขนาดเล็ก เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม้อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

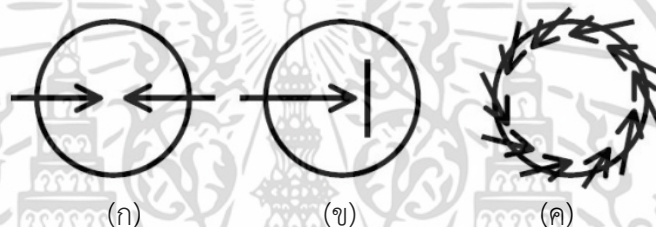
(Powder Metal Injection Molding, PMIM) และวัสดุเปลี่ยนวิญภาค (Phase Change Material, PCM) เป็นต้น ด้วยสมบัติพิเศษนี้จึงทำให้พาราฟินแว็กซ์ดังกล่าวมีมูลค่าในเชิงพาณิชย์เพิ่มสูงขึ้น

2.2.1 การเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์ด้วยกระบวนการลดขนาดอนุภาค

Micronization เป็นกระบวนการลดขนาดอนุภาคหรืออาจใช้เป็นกระบวนการปรับเปลี่ยนลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค โดยกระบวนการลดขนาดอนุภาคมีหลายกระบวนการดังนี้

(1) Jet Milling [6]

กระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการบดละเอียดแบบ **Jet Milling** คือ การบดละเอียดโดยไม่ใช้ลูกบดแต่อาศัยการชนกันเองของอนุภาคหรือชนกับผนังเครื่องบดที่มีความแข็งสูง โดยอนุภาคจะถูกอัดเข้าไปยังเครื่องบดด้วยความดันสูงเพื่อให้เกิดการลดขนาด โดยเกิดการชนใน 3 ลักษณะดังรูปที่ 2.2

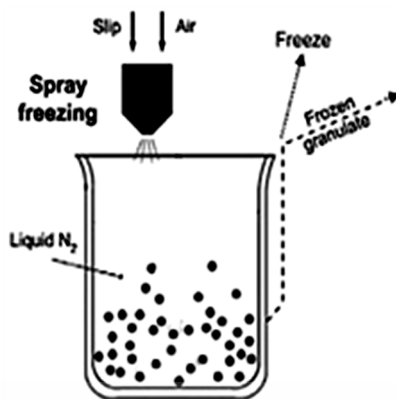


รูปที่ 2.2 หลักการเคลื่อนที่ของอนุภาคเพื่อทำให้เกิดการบดในเครื่องบดแบบ Jet milling [6]
(ก) Opposed Principle (ข) Impact Principle (ค) Spiral Principle

การลดขนาดด้วยวิธีการนี้มีข้อดี คือ อนุภาคจะมีการกระจายตัวในช่วงแคบ ไม่มีการปนเปื้อนระหว่างการบดและบำรุงรักษาง่าย แต่มีข้อเสีย คือ เป็นกระบวนการที่มีความซับซ้อน ขนาดของอนุภาคที่ผลิตได้ขึ้นกับตัวแปรหลายประการและอนุภาคที่ผลิตได้มีลักษณะไม่เป็นทรงกลมเนื่องจากเกิดการแตกหักของอนุภาค

(2) Spray Freezing [7]

Spray Freezing เป็นกระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการแช่แข็งแบบพ่นละออง แสดงได้ดังรูปที่ 2.3 โดยวัตถุดิบที่เป็นของเหลวถูกฉีดพ่นผ่านสารทำความเย็น เช่น ไนโตรเจนเหลว เพื่อลดอุณหภูมิลงถึงจุดเยือกแข็งหรือต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง ทำให้ละอองของของเหลวตกผลึกเกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.3 การลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการแช่แข็งแบบพ่นละออง [7]

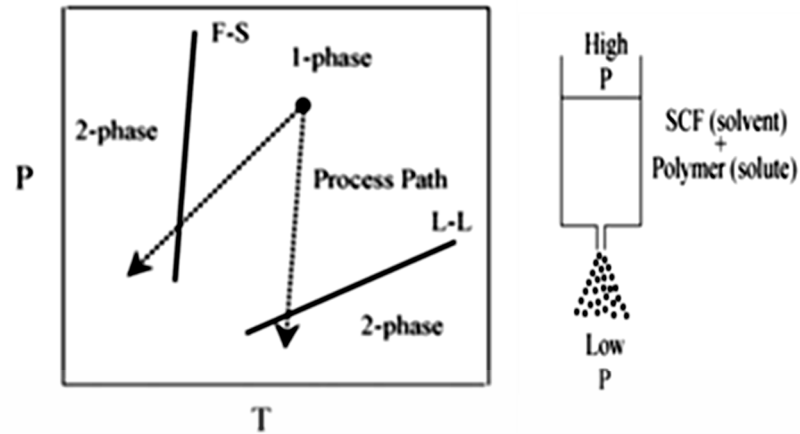
กระบวนการดังกล่าวมีข้อจำกัด คือ ใช้ระยะเวลาและสิ้นเปลืองสารที่ต้องการทำการลดขนาดเนื่องจากการสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการดังกล่าว และอนุภาคที่ผลิตได้มีลักษณะไม่เป็นทรงกลม

จากกระบวนการเตรียมอนุภาคที่กล่าวมาข้างต้นนั้น เป็นเทคนิคที่มีความซับซ้อนของกระบวนการ มีมูลค่าของการดำเนินการสูง ขนาดอนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่ เกิดการแตกหักของอนุภาค และมีช่วงของการกระจายตัวของขนาดกว้าง ปัจจุบันจึงมีการศึกษาการประยุกต์ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide, $scCO_2$) เพื่อเพิ่มทางเลือกและประสิทธิภาพในกระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์

2.2.2 เทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solutions) [8, 14]

เทคนิคในการลดขนาดอนุภาคกระบวนการนี้นิยมใช้กับพอลิเมอร์ แวกซ์หรือสารใดๆ ที่มีความสามารถในการละลายในของไหลเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิและความดันสูง หลังจากนั้นลดความดันหรืออุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วผ่านท่อหรือรูขนาดเล็ก ทำให้ความสามารถในการละลายของสารนั้นลดลงเกิดการแยก วัฏภาคเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ตัวอย่างกระบวนการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยของไหลเหนือวิกฤตโดยใช้เทคนิค RESS และผังเส้นทางของกระบวนการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และของไหลเหนือวิกฤตแสดงได้ดังรูปที่ 2.4 โดยสารละลายระหว่างพอลิเมอร์และของไหลเหนือวิกฤตที่มีลักษณะเป็นวัฏภาคเนื้อเดียว (Homogeneous Phase) เกิดการแยกวัฏภาค เมื่อลดอุณหภูมิและความดันผ่านเส้นสมดุลการละลาย (F-S) และ (L-L) เป็น 2 วัฏภาคที่สภาวะอุณหภูมิและความดันต่ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 กระบวนการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค RESS และผังเส้นทางการดำเนินการของกระบวนการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และของไหลเหนือวิกฤต [8]

เทคนิค RESS มีกลไกสำคัญ คือ พอลิเมอร์หรือแว็กซ์ที่มีความหนาแน่นมากกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านล่างของระบบ) จะต้องมีความสามารถในการละลายใน scCO_2 ที่เป็นตัวทำละลายและเป็นวัฏภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านบนของระบบ) เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวอิ่มตัว (Saturated Homogeneous Solution) หลังจากนั้นฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวผ่านรูขนาดเล็กหรือท่อฉีดอย่างรวดเร็วและเกิดการแยกวัฏภาคระหว่าง scCO_2 และแว็กซ์ โดย scCO_2 จะระเหยเป็นแก๊ส CO_2 ออกสู่บรรยากาศ ซึ่งการแยกวัฏภาคเกิดจากความสามารถในการละลายของแว็กซ์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ลดลง โดยทั่วไปอนุภาคแว็กซ์ที่ได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดเล็กในระดับไมโครเมตร

นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์เทคนิค RESS โดยมี CO_2 เป็นตัวทำละลาย เช่น การใช้ตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) ในระบบ 3 องค์ประกอบ เพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายของสารที่ต้องการลดขนาด หรือการใช้สารก่อผลึก (Nucleating Agent) เพื่อปรับปรุงลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ หรือการฉีดพ่นสารละลายไปในตัวกลางต่างๆ ได้แก่ อากาศ น้ำ และสารละลายผสมของน้ำและสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 การเกิดอนุภาคของสารผสม [19]

การประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในกระบวนการลดขนาดอนุภาค กระบวนการหรือขั้นตอนของการเกิดอนุภาคเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องศึกษาเพื่อให้เข้าใจถึงกลไกของการเกิดอนุภาคดังกล่าว ซึ่งขั้นตอนการเกิดอนุภาคจะส่งผลต่อขนาดและลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาค และเพื่อประโยชน์ในการกำหนดสภาวะในการดำเนินการให้เหมาะสม

การเกิดอนุภาคของสารผสมโดยทั่วไปมี 4 ขั้นตอนที่สำคัญ ดังรูปที่ 2.5

(1) การผสม (Mixing)

การผสมระหว่างสารเกิดอนุภาคและตัวทำละลาย การเกิดอนุภาคด้วยเทคนิค RESS ตัวถูกละลายจะละลายขึ้นไปยังของไหลเหนือวิกฤตที่เป็นวัฏภาคที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าเกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียว ที่ความดันสูง หรือเกิดภาวะการอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation)

(2) การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)

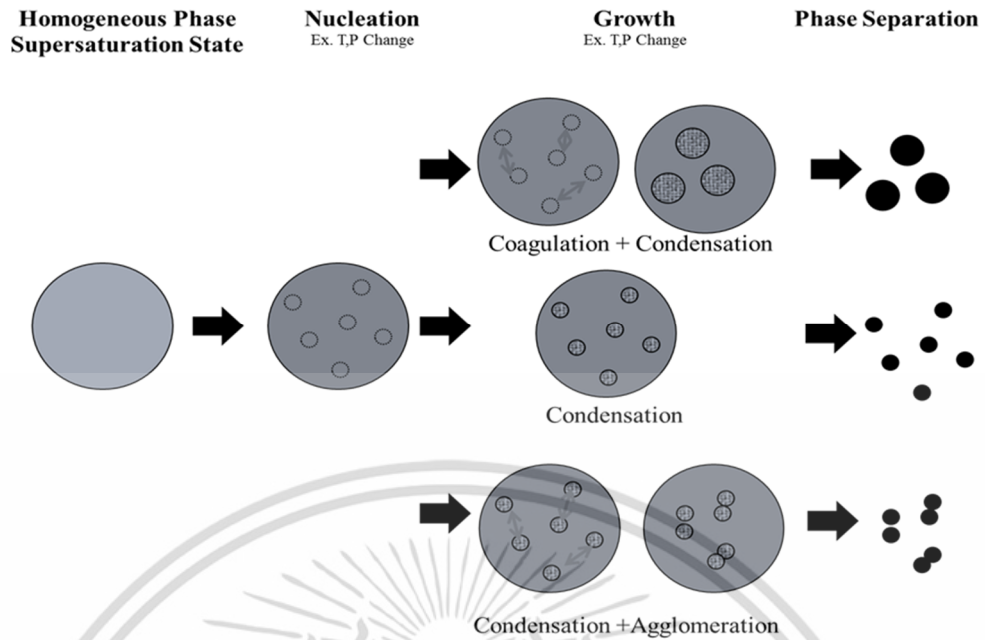
จากสารละลายผสมเนื้อเดียว เมื่อเกิดการรบกวนสมดุลของการละลาย เช่น การปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและความดัน ตัวถูกละลายหรือสารเกิดอนุภาคจะเกิดนิวเคลียสหรือการแบ่งพื้นที่ของเนื้อสารของอนุภาคขึ้น

(3) การเติบโต (Growth)

เมื่อระบบเกิดการรบกวนอย่างต่อเนื่องและมีแรงขับ (Driving Force) เพียงพอ นิวเคลียสของสารหรืออนุภาคจะเกิดการควบรวมเนื้อสาร (Condensation) ของแต่ละนิวเคลียสและอาจมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อมีอัตราการแพร่ของเนื้อสารเพียงพอ หรืออาจเกิดการรวมตัวกันของนิวเคลียส (Coagulation) ทำให้นิวเคลียสมีขนาดใหญ่ขึ้น จากนั้นนิวเคลียสจะมีความเสถียรตัวหรืออิ่มตัวจากการแพร่ของเนื้อสารและเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างตัวทำละลายและอนุภาค นอกจากนี้ในบางกรณีอาจเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคหรือนิวเคลียสที่กำลังเสถียรตัว (Agglomeration)

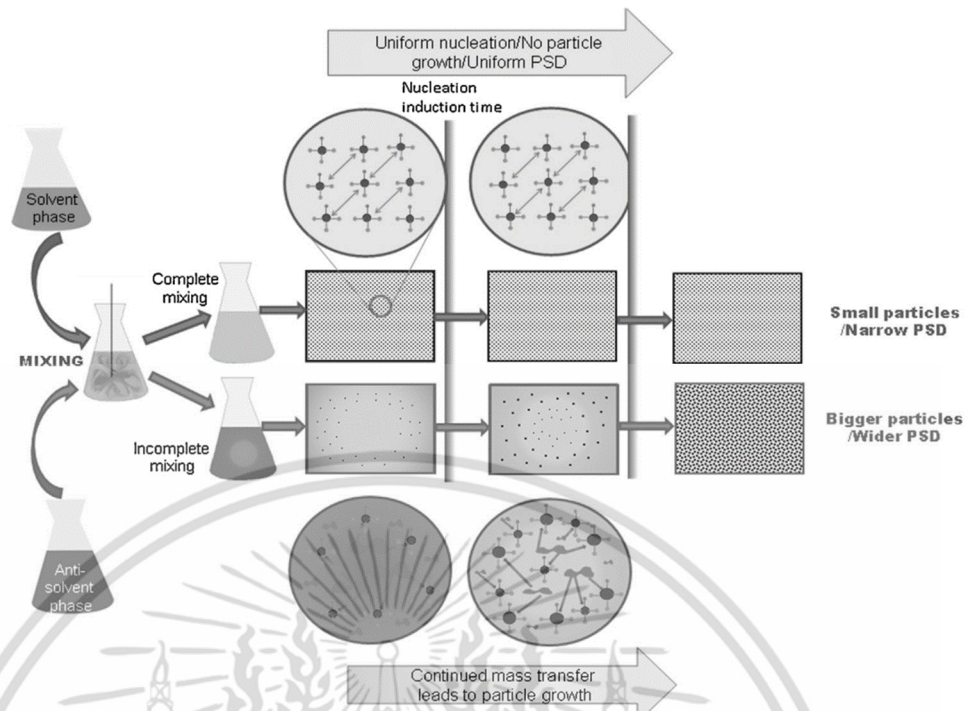
(4) การแยกวัฏภาค (Phase Separation)

เมื่อนิวเคลียสอิ่มตัวจากการแพร่ของเนื้อสาร ความสามารถในการละลายของสารเกิดอนุภาคลดลง จากนั้นอนุภาคของสารจะมีความเสถียรตัวและแยกวัฏภาคออกจากตัวทำละลาย โดยเทคนิค RESS ในขั้นตอนนี้ ของไหลเหนือวิกฤตจะแยกวัฏภาคหรือเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็ว โดยทั่วไปของไหลเหนือวิกฤตที่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายจะระเหยกลายเป็นแก๊สและแยกวัฏภาคอย่างรวดเร็ว ในขั้นตอนนี้ อนุภาคที่เตรียมได้จึงมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดอนุภาคของสารผสม

กระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค **RESS** สามารถลดขนาดของอนุภาคได้ในระดับนาโนเมตร และไมโครเมตร ลักษณะสำคัญของกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค **RESS** คือ เป็นกระบวนการที่มีการผสมระหว่าง สารที่ต้องการลดขนาดและตัวทำละลายได้ดี หรือเป็นสารเนื้อเดียว เป็นกระบวนการที่เกิดการแยกวัฏภาคอย่างรวดเร็วโดยการไหลภายในท่อขนาดเล็กที่ความดันสูงและเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้อนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิคอื่นๆ รูปที่ 2.6 เปรียบเทียบการลดขนาดที่เกิดการผสมเข้ากันดีของสารละลายและมีการแยกวัฏภาคอย่างรวดเร็วและการลดขนาดด้วยการผสมที่เข้ากันไม่ดีและมีการแยกวัฏภาคช้า

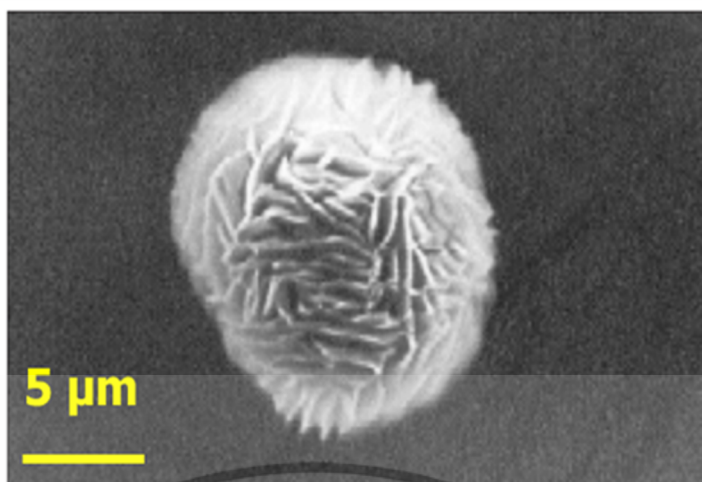


รูปที่ 2.6 เปรียบเทียบการเกิดอนุภาคของสารผสม [19]

2.3 การเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

แว็กซ์เป็นสารอินทรีย์ที่มีค่าความจุความร้อนจำเพาะและค่าความร้อนของการหลอมเหลวสูง พร้อมทั้งมีความเสถียรในภาวะต่างๆ สูง ดังนั้นจึงนิยมนำแว็กซ์มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเปลี่ยนวิภาค (Phase Change Material, PCM) ผสมกับวัสดุหลักต่างๆ ทั้งนี้วัสดุหลักบางประเภทมีความหนืดสูง พร้อมทั้งเป็นสารที่มีความมีขี้ ทำให้แว็กซ์ไม่สามารถผสมและกระจายตัวได้ไม่ดีในวัสดุหลักเหล่านั้น จากปัญหาดังกล่าวจึงมีการปรับปรุงลักษณะพื้นฐานวิทยาและความมีขี้ของแว็กซ์ให้มีการผสมและกระจายตัวได้ดีในวัสดุหลักที่มีขี้ OMW (Oxidized Microsphere Wax, OMW) เป็นอนุภาคที่ผ่านกระบวนการลดขนาดเพื่อปรับปรุงลักษณะพื้นฐานวิทยาและกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อเพิ่มความมีขี้ ด้วยลักษณะทรงกลม มีขนาดเล็ก และความมีขี้ของพื้นผิวทำให้ OMW มีการผสมและกระจายตัวได้ดีในวัสดุหลักที่มีขี้ ปัจจุบันจึงมีการศึกษาวิธีการเตรียม OMW เพื่อประยุกต์ใช้เป็น PCM และอุตสาหกรรมต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ตัวอย่างภาพถ่ายกำลังขยายสูงลักษณะพื้นฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์แว็กซ์ที่ผ่านการออกซิเดชันเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการพิมพ์แสดงได้ดังรูปที่ 2.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 Fischen Tropsch แร็กซ์ A28 [2]

2.3.1 การออกซิเดชันปรับปรุงพื้นผิวไมโครสเฟียร์แร็กซ์เพื่อเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แร็กซ์

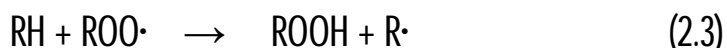
ปฏิกิริยาออกซิเดชัน คือ ปฏิกิริยาที่โมเลกุลหรืออะตอมมีการสูญเสียอิเล็กตรอนจากวงโคจรให้กับโมเลกุลที่ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน (Reduction) จะเกิดคู่กัน นอกจากนี้การออกซิเดชันยังหมายถึงการเสียไฮโดรเจนอะตอมออกจากโมเลกุล ปฏิกิริยาออกซิเดชันและอนุมูลอิสระมีความสัมพันธ์กัน เช่น ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เนื่องจากปฏิกิริยานี้ทำให้เกิดอนุมูลอิสระของสารต่างๆ และอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับสารอื่นๆ เป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ต่อไป ปฏิกิริยาออกซิเดชันมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

1.ขั้นริเริ่ม (Initiation) ขั้นตอนการเริ่มเกิดอนุมูลอิสระเกิดกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยเริ่มต้นที่พันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจนสูญเสียไฮโดรเจนอะตอมจากการกระตุ้นด้วยแสงหรือรังสีทำให้เกิดเป็นอนุมูลอิสระไฮโดรคาร์บอน ($R\cdot$) ซึ่งอะตอมอนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นเป็นอิเล็กตรอนเดี่ยวซึ่งว่องไวต่อปฏิกิริยาดังสมการที่ (2.1)



2.ขั้นแผ่ขยาย (Propagation) ออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่เกิดเป็นอนุมูลเปอร์ออกซี ($ROO\cdot$) ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นปฏิกิริยาลูกโซ่เกิดขึ้นต่อเนื่องทำให้เกิดอนุมูลอิสระ โดยอนุมูลเปอร์ออกซีทำปฏิกิริยาต่อเนื่องกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนใหม่ได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ($ROOH$) ดังสมการที่ (2.2) และ (2.3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



3.ขั้นสิ้นสุด (Termination) อนุมูลอิสระที่เกิดขึ้นมารวมตัวกันเองเกิดเป็นสารใหม่ เช่น แอลดีไฮด์ คีโตน แอลกอฮอล์ แอลเคน และกรดอินทรีย์ เป็นต้น ดังสมการที่ (2.4) ถึง (2.8)



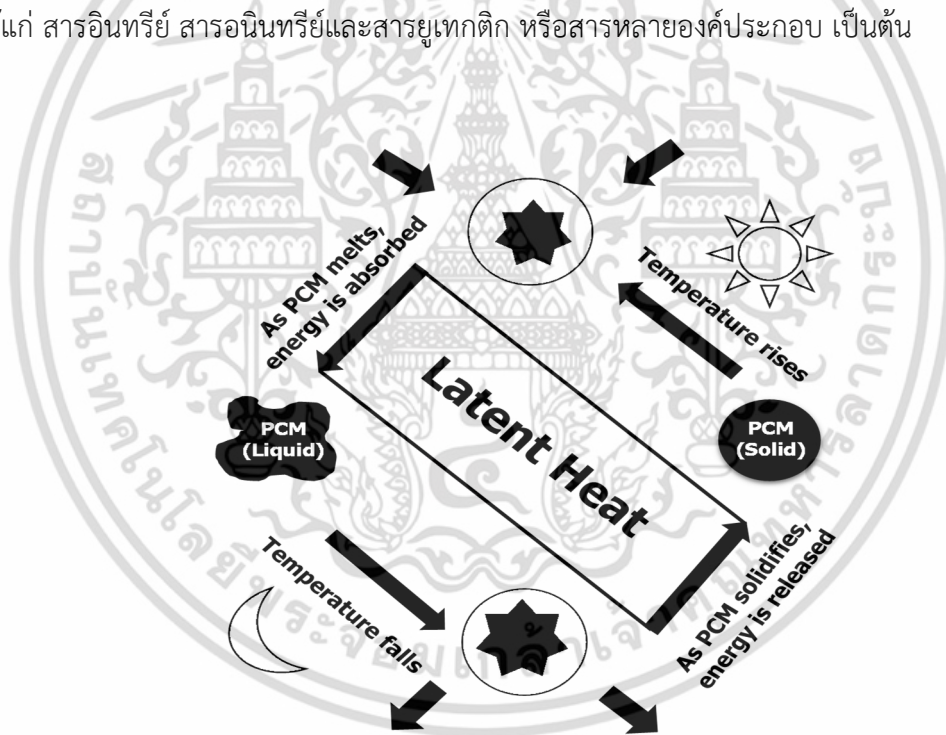
2.3.2 ปฏิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [11]

เนื่องจากแก๊ซเป็นสารอินทรีย์ที่มีความเสถียรจึงยากต่อการเกิดปฏิริยาออกซิเดชันกับสารออกซิไดซ์ ดังนั้นจึงมีการใช้สารออกซิไดซ์ที่ทำปฏิริยารุนแรงเพื่อเพิ่มความสามารถในการออกซิเดชัน ซึ่งสารออกซิไดซ์เหล่านี้เป็นอันตรายและเป็นมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม จากปัญหาดังกล่าวปัจจุบันจึงได้มีการประยุกต์ใช้ของไหลเหนือวิกฤตในกระบวนการลดขนาดอนุภาคและใช้เป็นสารตัวกลางในการเพิ่มความสามารถของการเกิดปฏิริยาออกซิเดชันระหว่างสารออกซิไดซ์และแก๊ซ การศึกษาปฏิริยาออกซิเดชันใน $scCO_2$ มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางของปฏิริยาทั้งแบบมีตัวเร่งปฏิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิริยา Shane และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาปฏิริยาอ็อกซิเดชันของสารประกอบโอเลฟินส์ด้วย H_2O_2 ภายใต้สภาวะของ $scCO_2$ โดยไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิริยาและกรดเปอร์ออกไซด์ซึ่งในงานวิจัยนี้เขาได้ใช้ CO_2 ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลายและเป็นสารตั้งต้นของปฏิริยาอ็อกซิเดชันในเวลาเดียวกัน โดยปฏิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นการทำปฏิริยากันระหว่าง H_2O_2 และ CO_2 เกิดเป็นกรดเปอร์ออกซีคาร์บอนิกดังรูปที่ 1.2

2.3.3 วัสดุเปลี่ยนวัฏภาค [3,4]

วัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (Phase Change Material, PCM) เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการกักเก็บพลังงานความร้อนโดยเฉพาะพลังงานในรูปความร้อนแฝงของการหลอมเหลวที่สามารถกักเก็บและคายพลังงานความร้อน จึงมีการประยุกต์ PCM ในวัสดุและอุปกรณ์ต่างๆ เพื่อช่วยในการควบคุมอุณหภูมิ เช่น วัสดุก่อสร้าง สิ่งทอ เฟอร์นิเจอร์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น

กลไกการทำงานเบื้องต้นของ PCM อธิบายได้จากการรับหรือสะสมพลังงานของ PCM จากพลังงานแสงอาทิตย์ในตอนกลางวันหรือในช่วงที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ PCM การรับพลังงานในช่วงนี้เป็นการดึงความร้อนออกจากระบบ ทำให้ระบบมีอุณหภูมิต่ำหรือไม่สูงจนเกินไป ในขณะที่ตอนกลางคืนหรือในช่วงที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ PCM ซึ่งระบบจะมีอุณหภูมิต่ำ PCM จะคายความร้อนออกมาจากความร้อนแฝงที่สะสมไว้ ทำให้ระบบสามารถปรับอุณหภูมิให้กลับมาคงที่หรืออุณหภูมิต่ำจนเกินไปดังรูปที่ 2.8 ปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยเรื่องวัสดุ PCM จำนวนมากเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในหลายๆด้าน PCM สามารถจำแนกออกเป็น 3 ประเภท [10] ได้แก่ สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์และสารยูเทกติก หรือสารหลายองค์ประกอบ เป็นต้น



รูปที่ 2.8 กลไกและวัฏจักรทางความร้อนของ PCM

การเลือกใช้วัสดุ PCM จำเป็นต้องคำนึงสมบัติที่เหมาะสมกับงานที่ใช้ เช่น สมบัติในการกักเก็บความร้อนที่เหมาะสมกับงานที่นำไปใช้ ไม่เป็นพิษ ใช้งานง่ายในสภาพความดันบรรยากาศ มีความเสถียรและทนทานต่อการเสื่อมสภาพ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและระบบที่ใช้งาน และสามารถเปลี่ยนสถานะได้โดยไม่มีการเสื่อมสภาพเมื่อมีการใช้งานเป็นเวลานาน มีการผสมและกระจายตัวที่ดีในวัสดุเบสหรือวัสดุหลัก เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PCM มีหลากหลายประเภทการเลือกใช้ PCM จึงจำเป็นต้องคำนึงคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพที่เหมาะสมกับงานที่ใช้ เช่น คุณสมบัติในการกักเก็บปริมาณความร้อนที่เหมาะสม มีช่วงของการหลอมเหลวที่เหมาะสมกับงานที่นำไปใช้ ไม่เป็นพิษ ใช้งานง่ายในสภาพความดันบรรยากาศ มีความเสถียรและทนทานต่อการเสื่อมสภาพ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและระบบที่ใช้งาน และสามารถเปลี่ยนสถานะได้โดยไม่มีการเสื่อมสภาพเมื่อมีการใช้งานเป็นเวลานาน มีการผสมและกระจายตัวที่ดีในวัสดุหลัก เป็นต้น

แว็กซ์เป็นสารอินทรีย์ที่มีค่าความจุความร้อนจำเพาะและค่าความร้อนของการหลอมเหลวสูง พร้อมทั้งมีความเสถียรในภาวะต่างๆ สูง ดังนั้นจึงนิยมนำแว็กซ์มาประยุกต์ใช้เป็น PCM ผสมกับวัสดุหลักต่างๆ ทั้งนี้วัสดุหลักบางประเภทมีความหนืดสูงพร้อมทั้งเป็นสารที่มีความมีขี้ว ทำให้แว็กซ์ไม่สามารถผสมและกระจายตัวได้ดีในวัสดุหลักเหล่านั้น จากปัญหาดังกล่าวจึงมีการปรับปรุงลักษณะสัณฐานวิทยาและความมีขี้วของแว็กซ์ให้มีการผสมและกระจายตัวได้ดีในวัสดุหลักที่มีขี้ว OMW เป็นอนุภาคที่ผ่านกระบวนการลดขนาดเพื่อปรับปรุงลักษณะสัณฐานวิทยาและกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวเพื่อเพิ่มความมีขี้ว ด้วยลักษณะทรงกลม มีขนาดเล็ก และความมีขี้วของพื้นผิวทำให้ OMW มีการผสมและกระจายตัวได้ดีในวัสดุหลักที่มีขี้ว ปัจจุบันจึงมีการศึกษาวิธีการเตรียม OMW เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ PCM และอุตสาหกรรมต่างๆ ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น

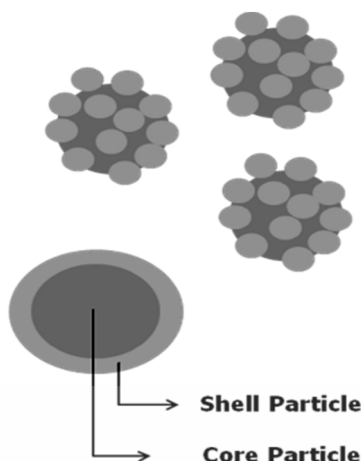
2.4 การเคลือบหุ้มพื้นผิวไมโครสเฟียร์แว็กซ์ด้วยกำมะถันภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยเทคนิคไมโครเอนแคปซูลชัน

ปัจจุบันมีการปรับปรุงพื้นผิวด้วยกระบวนการเคลือบผิวแบบเปลือกหุ้ม เป็นนวัตกรรมที่ได้รับความนิยม ทั้งนี้เนื่องจากเป็นเทคนิคที่สามารถเคลือบหุ้มหรือปรับปรุงพื้นผิวได้อย่างมีประสิทธิภาพ สามารถเคลือบหุ้มพื้นผิวอนุภาคที่มีขนาดเล็กและสามารถเคลือบหุ้มพื้นผิวที่มีชั้นเคลือบบางเหมาะสมแก่ผลิตภัณฑ์ที่มีความละเอียดและความแม่นยำสูงในการประยุกต์ใช้งาน

2.4.1 ไมโครเอนแคปซูลชัน (Microencapsulation) [16]

Encapsulation เป็นกระบวนการเคลือบผิวของสารโดยเฉาะอนุภาคขนาดเล็กในลักษณะแบบหุ้มเคลือบ โดยสารที่เกิดการ Encapsulation จะประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ คือ สารแกนกลาง (Core) และสารเปลือกหุ้ม (Shell) ดังรูปที่ 2.9 เทคนิคการเอนแคปซูลชัน มีหลายเทคนิค ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของอนุภาคไมโครเอนแคปซูล

(1) เทคนิคการเคลือบผิวแบบฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized Bed Coating)

เทคนิคนี้เป็นการเคลือบผิวอนุภาคของแข็งโดยอนุภาคที่แกนกลางจะเคลื่อนที่ไปพร้อมกับกระแสของอากาศที่เคลื่อนที่หมุนเวียนอยู่ในห้องอบแห้งด้วยความเร็วสูง ในขณะที่ตัวสารที่ใช้ในสารเปลือกหุ้มจะถูกป้อนผ่านหัวฉีดและพ่นเป็นละอองไปยังกระแสของอนุภาคแกนกลางและเกาะอยู่ที่ผิวของอนุภาคดังกล่าว ความหนาของสารเคลือบผิวสามารถควบคุมจากระยะเวลาที่อนุภาคเคลื่อนที่ที่อยู่ในห้องอบแห้ง โดยการใช้เทคนิคฟลูอิดไดซ์เบดจะควบคุมขนาดอนุภาคได้ยากและรูปร่างไม่เป็นทรงกลม อนุภาคที่เตรียมได้จึงมีขนาดใหญ่และเกาะเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งส่งผลกระทบต่อสมบัติและการนำไปประยุกต์ใช้งานของผลิตภัณฑ์

(2) เทคนิคการอบแห้งแบบแช่แข็ง (Freeze Drying)

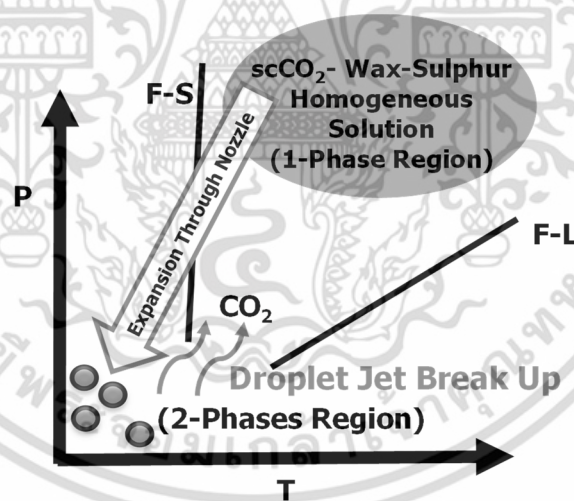
การเอนแคปซูลเทคนิคนี้นิยมประยุกต์ใช้กับสารที่มีสมบัติไวต่อการเสื่อมสภาพทางความร้อน การทำ Encapsulation จะเกิดระหว่างขั้นตอนการแช่แข็ง โดยขณะที่สารละลายชนิดหนึ่งหรือสารเปลือกหุ้มจะเริ่มเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง ในขณะที่สารละลายในส่วนที่ยังไม่แข็งตัว (Non-Frozen Solution) หรือสารแกนกลางจะมีความหนืดเพิ่มขึ้นซึ่งจะช่วยชะลอการแพร่ของสารเมื่อปริมาณผลึกของแข็งของสารเปลือกหุ้มเพิ่มมากขึ้น และเมื่อสารเปลือกหุ้มอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดและเริ่มตกผลึกโดยจับสารหรือเคลือบหุ้มแกนกลางไว้ภายใน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะอยู่ในรูปของแข็งอสัณฐาน ซึ่งเทคนิคนี้มีค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตและการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์สูง รวมถึงระยะเวลาการดำเนินการจะนานกว่าการเอนแคปซูลทั่วไป

จากกระบวนการเอนแคปซูลที่กล่าวมาข้างต้น กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการที่มีข้อจำกัดในการดำเนินการ เช่น ไม่สามารถประยุกต์ใช้กับอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนและไมโครเมตรได้ ชั้นเคลือบผิวมีความหนาหนาเกินไป ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษากระบวนการเคลือบหุ้มผิวแบบไมโครเอนแคปซูลภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.2 การเคลือบผิวแบบเปลือกหุ้มด้วยการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต (Rapid Expansion Supercritical Solution Microencapsulation, RESS-Microencapsulation) [15]

RESS-Microencapsulation เป็นเทคนิคประยุกต์ที่ใช้ในการเคลือบอนุภาคขนาดเล็ก กลไกของกระบวนการนี้ คือ อนุภาคที่เป็นแกนกลางและอนุภาคที่เคลือบหุ้มที่มีความหนาแน่นมาก (วัฏภาคชั้นล่างของระบบ) ถูกกระตุ้นจากสภาวะภายนอก เช่น อุณหภูมิและความดัน เป็นต้น ทำให้เกิดความไม่เสถียรตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ ระบบจึงพยายามปรับสมดุลทางเคมีโดยสาร แกนกลางและสารเปลือกหุ้มจะละลายขึ้นไปยังตัวทำละลายเหนือวิกฤตที่มีความหนาแน่นน้อย (วัฏภาคชั้นบนของระบบ) เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวอิมิตัว เมื่อลดความดันหรืออุณหภูมิ อย่างรวดเร็วด้วยการฉีดผ่านท่อขนาดเล็ก ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคดังรูปที่ 2.10 และเนื่องจาก สมบัติที่แตกต่างกันของสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้ม สารทั้งสองจึงมีอัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตที่แตกต่างกัน และเกิดการถ่ายเทมวลสารระหว่างการแยกวัฏภาค จึงเกิดการเคลือบหุ้ม สารแบบแอนแคปซูลเชนของสารทั้งสองขึ้น เทคนิค RESS-Microencapsulation มีจุดเด่น คือ เป็นเทคนิคที่สามารถเตรียมสารที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตรได้ มีความหนาของการเคลือบน้อย และสามารถควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคที่เตรียมได้

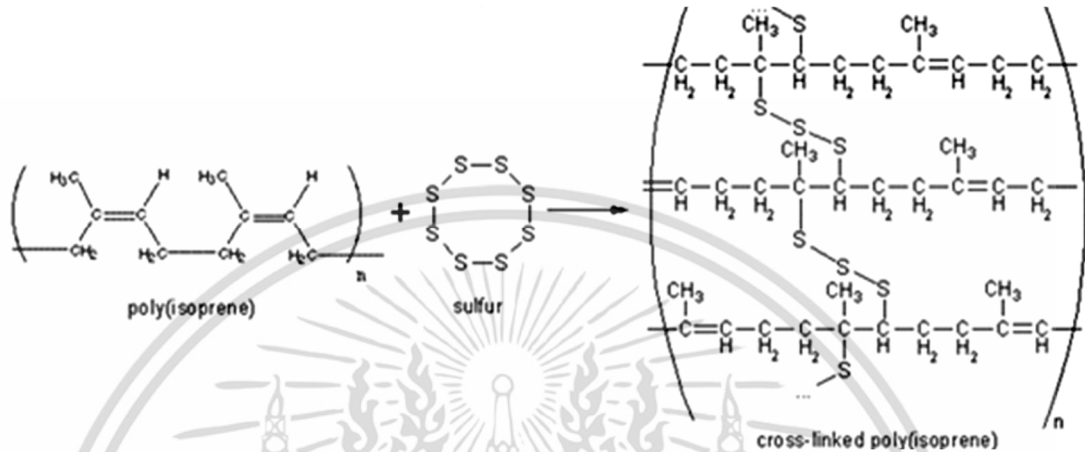


รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดอนุภาคของเทคนิค RESS-Microencapsulation

2.4.3 อนุภาคกัมมะถันที่ไม่ละลายและการเคลือบหุ้มอนุภาคแบบเปลือกหุ้ม (1) ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

ยางธรรมชาติหรือยางดิบก่อนนำมาปรับสภาพ มีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-Polyisoprene มีสูตรเคมี คือ (C₅H₈)_n โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวแบบอสัณฐาน (Amorphous) เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของ Polyisoprene พบว่า ภายในโครงสร้างประกอบ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

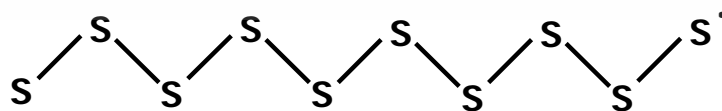
ไปด้วยพันธะคู่ จึงทำให้ยางดิบไม่เสถียรตัว มีสมบัติเชิงกลต่ำ และง่ายต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากสภาพแวดล้อม ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงสมบัติของยางดิบด้วยกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่าวัลคาไนเซชัน ร่วมกับกำมะถัน เพื่อทำปฏิกิริยาและยึดโครงสร้างของยางให้เสถียรตัว ซึ่งส่งผลต่อสมบัติเชิงกลที่ดีของยางธรรมชาติ ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของยางธรรมชาติ กำมะถัน และการเกิดวัลคาไนเซชัน

(2) กำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS)

กำมะถันอสัณฐาน (Amorphous) เกิดจากอะตอมของกำมะถันจำนวนมากเรียงต่อกันมีลักษณะโครงสร้างทางเคมีคล้ายพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Polymeric Sulphur) ลักษณะดังกล่าวส่งผลให้กำมะถันไม่แพร่ละลายในยางหรือเรียกว่ากำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS) ซึ่งช่วยป้องกันการบวมของยาง โครงสร้างของ IS แสดงได้ดังรูปที่ 2.12 ปัจจุบันจึงมีการศึกษาการเตรียมอนุภาคกำมะถันที่มีความเสถียรตัวสูงและมีสมบัติใกล้เคียงกับ IS โดยการประยุกต์เทคนิคการเคลือบหุ้มอนุภาคในลักษณะที่เรียกว่า ไมโครเอนแคปซูลเซชัน (Microencapsulation) โดยการเคลือบหุ้มผิวระหว่างพาราฟินแว็กซ์และกำมะถันเพื่อให้อนุภาคทั้งสองดังกล่าวเกิดการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดเล็ก มีความเสถียรตัวและสมบัติในการกระจายตัวต่างๆ ได้ดีเช่นเดียวกับอนุภาค IS



รูปที่ 2.12 กำมะถันไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 สมบัติทั่วไปเกี่ยวกับของไหลเหนือวิกฤต [20]

ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid) คือ ของไหลที่มีอุณหภูมิและความดันเท่ากับหรือมากกว่าจุดวิกฤต สมบัติของของไหลเหนือวิกฤต เช่น ความหนาแน่น สัมประสิทธิ์การแพร่ สมบัติ การละลาย ความหนืด เป็นต้น สามารถปรับเปลี่ยนค่าได้ง่ายด้วยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนของสารในระบบ ดังนั้นจึงนิยมนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ อุณหภูมิและความดันวิกฤตเป็นสมบัติเฉพาะของแต่ละสารแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่าสภาวะวิกฤตของสารบางประเภท [20]

สาร	T_c (°C)	P_c (bar)	สาร	T_c (°C)	P_c (bar)
อะซิโตน	235.0	47.0	เฮกซะฟลูออโรอีเทน	19.9	30.6
แอมโมเนีย	132.5	113	มีเทน	-82.8	46.0
คาร์บอนไดออกไซด์	31.0	73.8	เมทานอล	239.5	80.9
ไซโคลเฮกเซน	280.4	40.7	นอร์มอลเฮกเซน	234.4	30.1
ไดเอทิลอีเทอร์	193.6	36.4	โพรเพน	96.7	42.5

ของไหลเหนือวิกฤตเป็นของไหลที่มีสมบัติร่วมระหว่างแก๊สและของเหลวแสดงได้ดังตารางที่ 2.2 แสดงค่าสมบัติเฉพาะตัวบางค่า เช่น ความหนาแน่น ความหนืด และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ เมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว

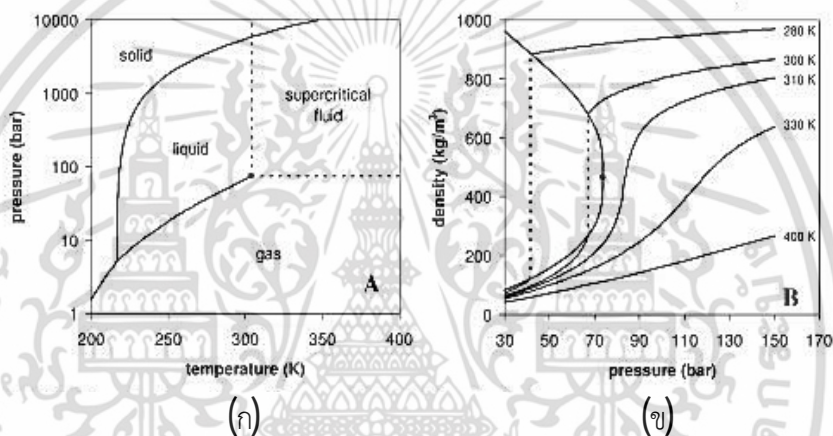
ตารางที่ 2.2 ความหนาแน่น ความหนืด และสัมประสิทธิ์การแพร่ สำหรับแก๊ส ของไหลเหนือวิกฤต และของเหลว [20]

วิญภาค	ความหนาแน่น (kg/m^3)	ความหนืด ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)	สัมประสิทธิ์การแพร่ (mm^2/s)
แก๊ส	1	10	1-10
ของไหลเหนือวิกฤต	100-1,000	50-100	0.010-0.100
ของเหลว	1,000	500-1,000	0.001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [20]

คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นสารที่มีอุณหภูมิและความดันวิกฤตต่ำ คือ 31.0°C และ 73.8 bar ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.13 (ก) แสดงแผนภูมิวัฏภาคระหว่างความดันและอุณหภูมิ ที่บริเวณเส้นจุดเดือด (เส้นหนา) มีการแยกขอบเขตของแก๊สกับของเหลวอย่างชัดเจนซึ่งจะไปสิ้นสุดลงที่จุดวิกฤต ที่จุดนี้ความหนาแน่นจะอยู่ในสมดุลวัฏภาคของของเหลวกับไออิ่มตัว รูปที่ 2.13 (ข) แสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของ scCO_2 เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของความดันและอุณหภูมิ พบว่าความหนาแน่นของ CO_2 สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิและความดันเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 2.13 แผนภูมิวัฏภาคของ CO_2 (ก) แสดงจุดอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตที่จุดสิ้นสุดของเส้นสมดุลวัฏภาคไอ-ของเหลว (ข) แสดงความหนาแน่นกับความดันของ CO_2 อุณหภูมิต่างๆ [13]

โดยทั่วไป scCO_2 นิยมใช้เป็นตัวทำละลายของสารอินทรีย์ เนื่องจาก scCO_2 มีลักษณะทางกายภาพและทางเคมีเหมาะสม คือ ไม่ก่อให้เกิดมลพิษ มีความเฉื่อยทางเคมี มีจุดวิกฤตต่ำ ความหนืดต่ำและกำจัดออกจากระบบง่าย

2.7 การแพร่ของสารในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [21]

กลไกสำคัญของการเกิดอนุภาคด้วย scCO_2 โดยใช้เทคนิค RESS นั้น คือ การแพร่ของสารเกิดอนุภาคและ scCO_2 ที่แสดงถึงลักษณะเฉพาะของทั้งสองเทคนิค เทคนิค RESS เป็นเทคนิคที่มีกลไกที่สำคัญ คือ สารเกิดอนุภาคมีความสามารถในการแพร่และละลายใน scCO_2 ดังนั้นการศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลไกหรือทิศทางของการแพร่ของสารจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น และใช้เป็นข้อมูลในการออกแบบการทดลองและศึกษากระบวนการ

2.7.1 การแพร่ของสารไปยังวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต

การแพร่ คือ การกระจายตัวของโมเลกุลของสารจากจุดหรือบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังจุดที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าด้วยการเคลื่อนที่เชิงสุ่มของโมเลกุล การแพร่จะทำให้เกิดการผสมของสารอย่างช้า การแพร่ก็ยังคงเกิดขึ้นแม้ว่าจะเป็นสสารจะผสมกันโดยสมบูรณ์หรือเข้าสู่ภาวะสมดุล

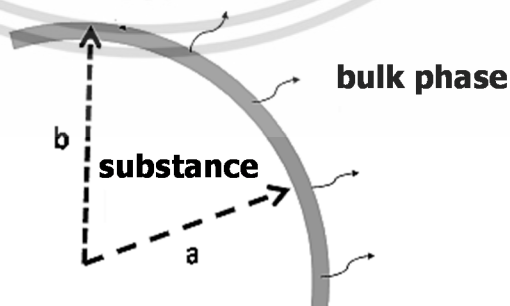
การแพร่ของโมเลกุลโดยทั่วไปเป็นแบบสภาวะไม่คงตัว ซึ่งสามารถอธิบายโดยใช้กฎข้อที่สองของฟิค (Fick's Second Law) [21] ดังสมการที่ (2.9)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C \quad (2.9)$$

โดย C คือ ความเข้มข้น (mol/dm^3)
 t คือ เวลา (s)
 D_{AB} คือ สัมประสิทธิ์การแพร่จาก A ไป B (m^2/s)

จากสมการที่ 2.9 พบว่าพจน์ด้านซ้ายแสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นต่อเวลา และพจน์ด้านขวาแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่แนวแกนใดๆของระบบ โดยมี D_{AB} เป็นสัมประสิทธิ์ที่แสดงถึงอัตราการแพร่ของสารผ่านหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อเวลา ค่า D_{AB} จะขึ้นกับอุณหภูมิและความดันของสาร

โดยทั่วไปการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จะต้องพิจารณาลักษณะของพื้นผิวของการแพร่ว่ามีลักษณะเป็นแบบระนาบ ทรงกระบอก หรือทรงกลม ตัวอย่างการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม แสดงได้ดังรูปที่ 2.14 [21]



รูปที่ 2.14 แผนภาพการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยสามารถเขียนการแพร่ผ่านทรงกลมกลวงได้ดังสมการที่ (2.10) [21]

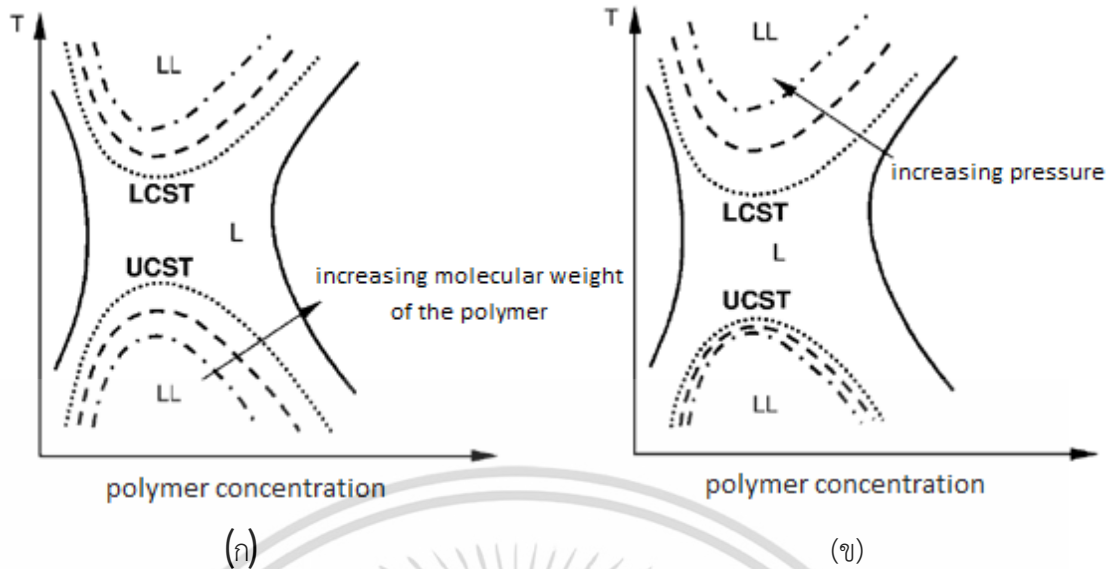
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2(a^2 + ab + b^2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{b \cos n\pi - a}{n} \right)^2 \exp \left\{ -D_{AB} n^2 t / (b-a)^2 \right\} \quad (2.10)$$

- โดย a คือ รัศมีภายใน
 b คือ รัศมีภายนอก
 M_t คือ น้ำหนักตัวถูกละลายที่เวลา t ใดๆ
 M_∞ คือ น้ำหนักตัวถูกละลายที่เวลาสมดุล

จากสมการที่ 2.10 สามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลอง เมื่อทราบค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สภาวะดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการประมาณระยะเวลาในกระบวนการต่างๆ ได้

2.8 พฤติกรรมการละลายของพอลิเมอร์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [20]

พอลิเมอร์หรือแก้วซ์เป็นสารที่มีขีดจำกัดของการละลายใน $scCO_2$ หรือมีค่าการละลายต่ำ ค่าการละลายของพอลิเมอร์ใน $scCO_2$ ขึ้นกับอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของระบบและองค์ประกอบของสาร นอกจากนี้พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นอีกตัวแปรที่ส่งผลต่อการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย เช่น $scCO_2$ จากรูปที่ 2.15 ที่อุณหภูมิต่ำพอลิเมอร์จะไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ จึงแยกออกเป็น 2 วัฏภาค (LL) โดยประกอบไปด้วยบริเวณพอลิเมอร์มีความเข้มข้นต่ำหรือ Solvent Rich Phase และบริเวณที่มีความเข้มข้นของพอลิเมอร์สูงหรือ Polymer Rich Phase



รูปที่ 2.15 อุณหภูมิและความเข้มข้นของพอลิเมอร์ของการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย เนื่องจากผลของ (ก) มวลโมเลกุล และ (ข) ความดัน [20]

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้เกิดการผสมเข้ากันได้ดีขึ้นระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิวิกฤตสูงของสารละลาย (Upper Critical Solution Temperature; UCST) เกิดละลายที่สมบูรณ์ระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายเป็นสารละลายเนื้อเดียว (Homogeneous Solution, L) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิวิกฤตต่ำของการละลาย (Lower Critical Solution Temperature, LCST) พอลิเมอร์และตัวทำละลายจะเกิดการแยกวัฏภาคหรือเกิดเป็น 2 วัฏภาค (LL) ซึ่งเป็นผลมาจากผลกระทบเนื่องจากปริมาตรอิสระ (Free Volume Effect) โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า LCST จะเกิดการขยายตัวที่แตกต่างกันทางความร้อนของพอลิเมอร์และตัวทำละลาย ส่งผลทำให้วัฏภาคทั้งสองเกิดการละลายที่ไม่สมบูรณ์และแยกเป็น 2 วัฏภาค นอกจากนี้การลดลงของความหนาแน่นของตัวทำละลายจะลดลงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ทำให้การละลายเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์และเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยทั่วไประบบร่วมระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายจะปรากฏแค่จุด LCST เนื่องจากมีช่วงของการขยายตัวทางความร้อน (Thermal Expansion) ในช่วงกว้าง

นอกจากนี้เมื่อพิจารณารูปที่ 2.15 (ก) มวลโมเลกุลของพอลิเมอร์จะส่งผลต่อความสามารถในการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย โดยพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำจะสามารถละลายในตัวทำละลายได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง สังเกตได้จากเมื่อพอลิเมอร์มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น ช่วงของอุณหภูมิของการละลายที่สมบูรณ์ หรือ Homogeneous Solution (L) หรือ ระยะห่างระหว่าง LCST และ UCST จะแคบลงหรือเกิดการละลายได้ไม่ดี ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อมวลโมเลกุลเพิ่มขึ้น พอลิเมอร์จะมีสภาพขั้วแตกต่างจากตัวทำละลาย $scCO_2$ มากขึ้น จึงส่งผลให้มีความสามารถในการละลายลดลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลของความดันต่อการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายแสดงได้ดังรูปที่ 2.15 (ข) ที่ UCST การเพิ่มของอุณหภูมิจะส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าการละลาย ในขณะที่ LCST การเพิ่มหรือปรับเปลี่ยนความดันจะส่งผลต่อค่า LCST และสมบัติการละลายอย่างชัดเจน โดยที่บริเวณ LCST นี้ผลของความดันจะส่งผลอย่างมากต่อการขยายตัวทางความร้อน (Thermal Expansion) และ Free Volume โดยการเพิ่มความดันส่งผลให้ความสามารถในการละลายหรือช่วงกว้างของอุณหภูมิของการละลายมีค่ามากขึ้น

พฤติกรรมการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่แสดงในรูปที่ 2.15 นี้จะคล้ายคลึงกับพฤติกรรมการละลายของพอลิเมอร์หรือแก๊สใน scCO_2 ซึ่งการละลายจะขึ้นสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเมอร์

2.9 สมดุลวัฏภาคระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและพาราฟินแก๊ส [22,23,24]

ในกระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์และกระบวนการไมโครเอนแคปซูลชันด้วยเทคนิค RESS กลไกสำคัญของกระบวนการนี้ คือการละลายของวัสดุหรือสารในวัฏภาคของ scCO_2 ซึ่งมีผลต่อการกำหนดสถานะในการดำเนินการ เพื่อให้เข้าใจกลไกดังกล่าว จึงได้ศึกษาสมดุลวัฏภาคระหว่างพาราฟินแก๊สและ scCO_2 โดยสมดุลวัฏภาคสามารถเขียนในรูปของสมดุลฟูกาซิตี (Fugacity) ได้ดังสมการที่ (2.11)

$$f_i^{wax} = f_i^{vapor} \quad (2.11)$$

โดย f_i^{wax} คือ ฟูกาซิตีของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแก๊ส
 f_i^{vapor} คือ ฟูกาซิตีของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแก๊สในไอหรือวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ฟูกาซิตีของพาราฟินแก๊ส สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.12)

$$f_i^{wax} = P_i^{sub} \phi_i^{wax} \exp \left[\frac{v_i^{wax} (P - P_i^{sub})}{RT} \right] \quad (2.12)$$

โดย P_i^{sub} คือ ความดันย่อยของพาราฟินแว็กซ์ (bar) ที่อุณหภูมิ T (K)
 v_i^{wax} คือ ปริมาตรเชิงโมลของพาราฟินแว็กซ์ (cm^3/mol)
 ϕ_i^{wax} คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้ของพาราฟินแว็กซ์ (-)

ฟูกาซีตี้ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตสามารถเขียนได้ดังสมการ (2.13)

$$f_i^{vapor} = y_i \phi_i^{vapor} P \quad (2.13)$$

โดย y_i คือ ค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ในวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
 ϕ_i^{vapor} คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้ของพาราฟินแว็กซ์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

เมื่อแทนค่าสมการ (2.13) และ (2.14) ลงในสมการ (2.11) จะได้สามารถประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ในวัฏภาค scCO_2 ได้ดังสมการที่ (2.14)

$$y_i = \frac{P_i^{sub}}{\phi_i^{vapor} P} \exp \left[\frac{v_i^{wax} (P - P_i^{sub})}{RT} \right] \quad (2.14)$$

เนื่องจากความดันในระบบของ scCO_2 มีความดันสูงจึงไม่สามารถพิจารณาวัฏภาคแก๊สเป็นแก๊สอุดมคติได้ ดังนั้นจึงใช้สมการสถานะของแก๊สจริงในการประมาณค่า ϕ_i^{vapor} สมการสถานะ Peng-Robinson สามารถทำนายค่าการละลายของไฮโดรคาร์บอนใน scCO_2 ได้แม่นยำ โดยมีความผิดพลาดร้อยละ 10-20 เนื่องจากค่าการละลายของไฮโดรคาร์บอนใน scCO_2 มีค่าน้อยมาก จึงกำหนดให้การละลายของไฮโดรคาร์บอนใน scCO_2 เป็นสารละลายเจือจางอนันต์ (Infinite Dilution) โดยสามารถเขียน ϕ_i^{vapor} หรือ ϕ_2 จากสมการสถานะ Peng-Robinson ได้ดังสมการที่ (2.15) ถึง (2.23) ดังนี้

$$\ln \phi_2 = \frac{b_2}{b_1} (Z_1 - 1) - \ln \left[Z_1 - \frac{b_1 P}{RT} \right] - q_1 I_1 \left[2 \frac{(a_1 a_2)^{0.5}}{a_1} (1 - k_{12}) - \frac{b_2}{b_1} \right] \quad (2.15)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย
$$q_1 = \frac{a_1}{2RT\sqrt{2b_1}} \quad (2.16)$$

$$I_1 = \ln \left[\frac{Z_1 + (1 + \sqrt{2}) \left(\frac{b_1 P}{RT} \right)}{Z_1 + (1 - \sqrt{2}) \left(\frac{b_1 P}{RT} \right)} \right] \quad (2.17)$$

เมื่อ a และ b คือ ค่าคงที่ของสมการสถานะ Peng-Robinson, Z คือ แฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility Factor) คำนวณได้จากสมการที่ (2.18) ถึง (2.23) และ k_{12} คือ ค่าพารามิเตอร์ปรับแก้อันตรกิริยาคู่ (Binary Interaction Parameter) ตัวเลขห้อย 1 คือ พาราฟิน แวกซ์บริสุทธิ และตัวเลขห้อย 2 คือ พาราฟินแวกซ์ที่ละลายใน scCO_2

$$a_i = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \right) \psi \quad (2.18)$$

$$\psi = \left[1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (2.19)$$

$$b_i = 0.0778 \left(\frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (2.20)$$

โดยที่ ω คือ อะเซนทริกแฟกเตอร์ (Acentric Factor) ของสารบริสุทธิ์ และ T_r คือ อุณหภูมิลดที่อุณหภูมิ T ใดๆ โดยมีค่าเท่ากับ $T_r = \frac{T}{T_c}$

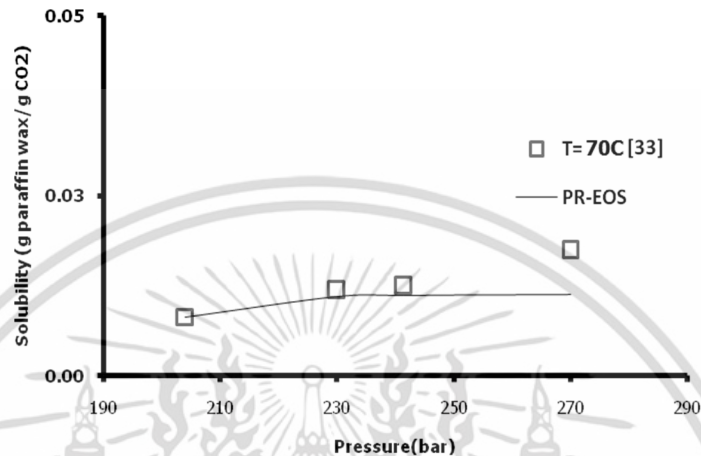
$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (2.21)$$

$$A = \frac{aP}{R^2T} \quad (2.22)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.23)$$

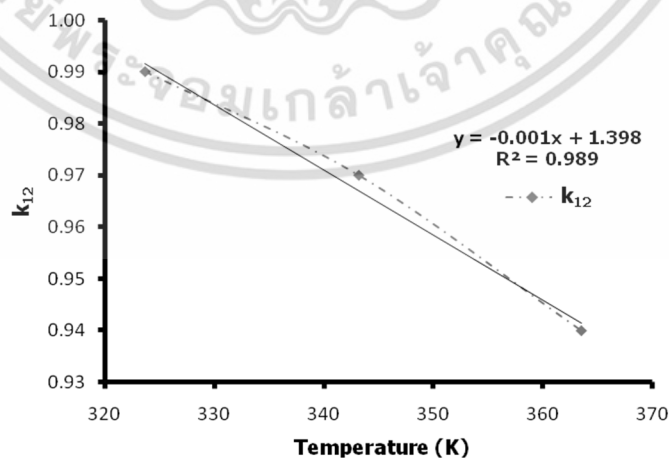
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษานี้ใช้โปรแกรม **Matlab** ในการประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ scCO_2 ตัวอย่างการประมาณค่าการละลายแสดงได้ดังรูปที่ 2.16 ที่อุณหภูมิคงที่ 70°C ความดันประมาณ 200-270 bar พบว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO_2 มีค่ามากขึ้น โดยมีค่าการละลายน้อยกว่า 5-10 wt%



รูปที่ 2.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO_2 ที่อุณหภูมิคงที่ 70°C

ทั้งนี้เนื่องจากค่า k_{12} เป็นค่าพารามิเตอร์ปรับแก้แอนตรกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นจึงได้ศึกษาการนำค่าการละลายเพื่อหาค่าความสัมพันธ์ระหว่าง k_{12} และอุณหภูมิ นำความสัมพันธ์ที่ได้ไปใช้ในการประมาณค่า k_{12} ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่า k_{12} มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับอุณหภูมิ คือ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่า k_{12} จะมีค่าลดลงหรือมีอันตรกิริยาลดลงดังแสดงดังรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าพารามิเตอร์ปรับแก้แอนตรกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 การศึกษาจลนศาสตร์การไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

การศึกษาจลนศาสตร์การไหลและสมบัติทางกายภาพของ scCO_2 ภายในระบบมีความสำคัญในการศึกษาและกระบวนการเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์และกระบวนการไมโครเอนแคปซูลชันด้วยเทคนิค RESS ซึ่งจะส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาอนุภาคที่เตรียมได้ ในการศึกษานี้ได้ศึกษาพฤติกรรมของการไหลของ scCO_2 โดยตั้งสมมุติฐานว่า scCO_2 เป็นของไหลที่อัดตัวได้ไหลผ่านท่อและหัวฉีดขนาดเล็ก ปริมาณพาราฟินแว็กซ์ที่ละลายใน scCO_2 มีค่าน้อยมาก (น้อยกว่า 5-10 wt%) ดังนั้นสมบัติรวมของของไหลจึงเป็นสมบัติของ scCO_2

2.10.1 การประมาณค่าความดันและความหนาแน่นที่ปลายหัวฉีดของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

อัตราส่วนความดันที่ทางเข้าและทางออกสำหรับการไหลผ่านหัวฉีดที่ปลายหัวฉีดโดยมีความเร็วมากกว่าหรือเท่ากับความเร็วเสียงสำหรับแก๊สที่อัดตัวได้และการไหลแบบ Isentropic ความดันเริ่มต้นและปลายหัวฉีดเป็นฟังก์ชันโดยตรงกับ Mach Number แสดงดังสมการที่ (2.24) [25,26]

$$\frac{P_e}{P_0} = \left[1 + \left(\frac{k-1}{2} \right) Ma_e^2 \right]^{\frac{k}{k-1}} \quad (2.24)$$

โดย P_e คือ ความดันของไหลที่ปลายหัวฉีด (bar)

P_0 คือ ความดันของไหลเริ่มต้นในสถานะทอนความดันสูง
หรือความดันก่อนการขยายตัว (bar)

k คือ อัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (-)

Ma_e คือ Mach Number ที่ปลายหัวฉีด (-)

จากความสัมพันธ์ของแก๊สอุดมคติอัตราส่วนความจุความร้อน (k) ของแก๊ส CO_2 แสดงได้ดังสมการที่ (2.25)

$$k = \frac{C_P}{C_V} \quad (2.25)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย C_p คือ ค่าความจุความร้อนที่ความดันคงที่ (kJ/kg.K)
 C_v คือ ค่าความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ (kJ/kg.K)

อัตราส่วนอุณหภูมิเริ่มต้นและที่ปลายหัวฉีดสำหรับการไหลผ่านหัวฉีดสามารถแสดงดังสมการที่ (2.26) [39,40]

$$\frac{T_0}{T_e} = 1 + \left(\frac{k-1}{2} \right) Ma_e^2 \quad (2.26)$$

โดย T_e คือ อุณหภูมิของไหลที่ปลายหัวฉีด (K)
 T_0 คือ อุณหภูมิของไหลเริ่มต้นในภาวะชนความดันสูงหรืออุณหภูมิก่อนการขยายตัว (K)
 k คือ อัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (-)
 Ma_e คือ Mach Number ที่ปลายหัวฉีด (-)

2.10.2 การประมาณค่าความเร็วที่ปลายหัวฉีดของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

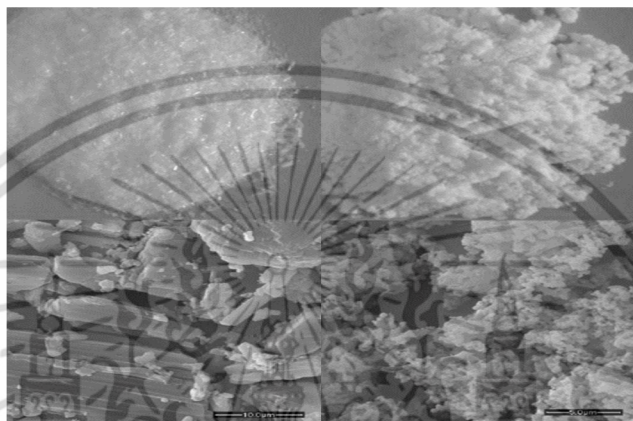
การคำนวณความเร็วที่ปลายหัวฉีดโดยไม่มีการการสูญเสียความเสียดทานระหว่างของไหลกับผนังท่อแสดงได้ดังสมการที่ (2.27) [41]

$$u_e^2 = \frac{2kP_0}{(k-1)\rho_0} \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_0} \right)^{1-(1/k)} \right] \quad (2.27)$$

โดย u_e คือ ความเร็วของไหลที่ปลายหัวฉีด (m/s)
 P_e คือ ความดันของไหลที่ปลายหัวฉีด (bar)
 P_0 คือ ความดันของไหลเริ่มต้นในภาวะชนความดันสูง (bar)
 k คือ อัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (-)
 ρ_0 คือ ค่าความหนาแน่นของไหลเริ่มต้นในภาวะชนความดันสูง (kg/m³)

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Yu และคณะ [27] ทำการศึกษากระบวนการลดขนาดอาร์ทีมิซินิน (Artemisinin) ด้วยเทคนิค RESS โดยใช้ scCO_2 เป็นตัวทำละลาย เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยา ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มการออกฤทธิ์ของยา พบว่าสามารถลดขนาด Artemisinin จากขนาดประมาณ 30-1,200 μm เป็น 550 nm ที่อุณหภูมิและความดันอิ่มตัว 62 $^{\circ}\text{C}$ และ 250 bar ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.18

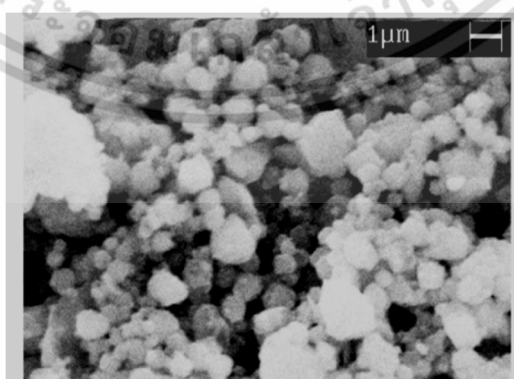


(ก)

(ข)

รูปที่ 2.18 อนุภาค Artemisinin (ก) ก่อนผ่านกระบวนการลดขนาด (ข) หลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS [27]

Koen [28] ประสบผลสำเร็จในการใช้เทคนิค RESS ร่วมกับโพรเพนที่สถานะเหนือวิกฤตในการผลิตอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแว็กซ์ (C_{105}) เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการเคลือบผิวและกระบวนการพิมพ์ โดยสามารถผลิตอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแว็กซ์ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยน้อยกว่า 5.0 μm ดังรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแว็กซ์ (C_{105}) [28]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Matsuyama และคณะ [9] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในการผลิตพอลิแล็กติกแอซิด (l-Polylactic Acid, PLA) ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมโดยการฉีดพ่นผ่านหัวฉีดขนาดเล็กลงไปยังสารละลายของเหลว (Liquid Solution) หรือน้ำ โดยใช้ CO₂ และแอลกอฮอล์เป็นสารทำละลายร่วม โดยผลจากการฉีดพ่นสารละลายผสมลงในน้ำสามารถผลิตอนุภาค PLA ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดเล็ก เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการฉีดพ่นสารละลายผสมในสภาวะบรรยากาศดังรูปที่ 1.1 พบว่าการฉีดพ่นไปยังน้ำสามารถผลิต PLA ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม (รูปที่ 1.1 (ก)) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการฉีดพ่นไปยังสภาวะบรรยากาศหรืออากาศ (รูปที่ 1.1 (ข)) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการแพร่ของแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นตัวทำละลายร่วมในน้ำ และแรงตึงผิวระหว่างอนุภาค PLA กับน้ำส่งผลให้ลดแรงรวมตัวกันหรือแรงเชื่อมระหว่างอนุภาคซึ่งเป็นสาเหตุของการรวมตัวกันของอนุภาคทำให้อนุภาคที่ได้มีลักษณะไม่เป็นทรงกลม ดังนั้นการพ่นสารละลายผสมไปยังน้ำจึงสามารถผลิต PLA ที่มีลักษณะทรงกลมได้

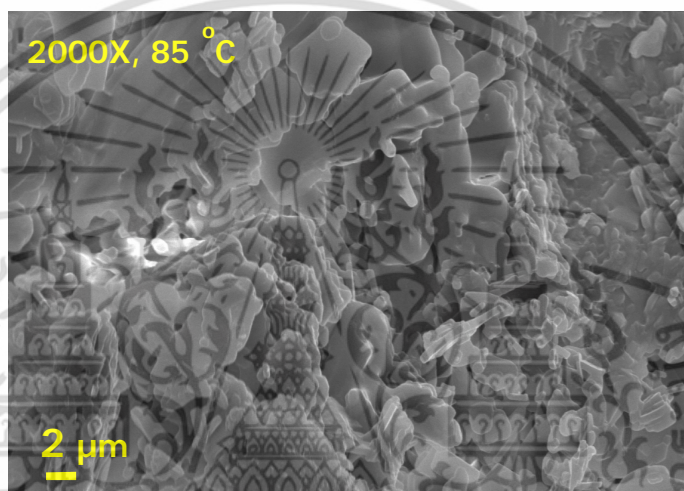
Quan และคณะ [29] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ร่วมกับ scCO₂ ในการผลิตอนุภาคขนาดเล็กของแว็กซ์ คือ อัลคิลคีทีนไดเมอ์ (Alkyl Ketene Dimer, AKD) เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิวพบว่าสามารถผลิตอนุภาค AKD ที่มีขนาดอนุภาค 1.0-2.0 μm โดยอนุภาคจะมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว โดยอธิบายผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาค AKD ด้วยเทคนิค RESS จากอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation Ratio, S) โดยอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดจะมีความสัมพันธ์กับอัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation Rate) และอัตราการเติบโต (Growth Rate) ซึ่งส่งผลต่อขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้น อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเป็นการเปรียบเทียบค่าการละลายหรืออัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่สภาวะความดันและอุณหภูมิก่อนการขยายตัวเทียบกับที่สภาวะหลังการขยายตัว ค่าอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเปรียบเสมือนแรงขับ (Driving Force) ของการเกิดนิวเคลียสและอนุภาค อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลายในอุดมคติ (Ideal Solution) แสดงได้ดังสมการที่ 2.28

$$S = \frac{y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})}{y^*(T, P)} \quad (2.28)$$

โดย	S	คือ อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (-)
	$y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})$	คือ อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว (-)
	$y^*(T, P)$	คือ อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะหลังการขยายตัว (-)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริทัศน์ เหมือนจันทร์ และคณะ [30] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ร่วมกับ scCO_2 ในการลดขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, C_{28}) โดยการฉีดพ่นไปผ่านอากาศ จากการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมพาราฟินแว็กซ์ที่มีขนาด $3.0\text{-}6.0\ \mu\text{m}$ โดยการเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว $70\text{-}85\ ^\circ\text{C}$ และ $120\text{-}170\ \text{bar}$ ช่วยลดขนาดของอนุภาคได้ อธิบายจากการเพิ่มอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation Ratio, S) S เป็นสัดส่วนค่าการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่สภาวะอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวเทียบกับที่สภาวะหลังการขยายตัว อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเปรียบเสมือนแรงขับ (Driving Force) ของการเกิดนิวเคลียสของการเกิดอนุภาคที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาค



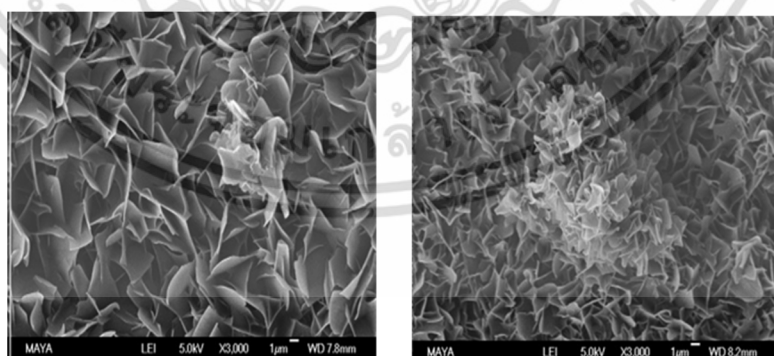
รูปที่ 2.20 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพาราฟินแว็กซ์หลังจากกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS ด้วยการฉีดพ่นผ่านอากาศ

Thakur และ Gupta [31] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ร่วมกับ scCO_2 ในการเตรียมอนุภาค 2-Aminobenzoic Acid (ABA) โดยใช้เมนทอล (Menthol) เป็นสารทำละลายร่วมเพื่อกระตุ้นการละลายของ ABA ใน scCO_2 และกระตุ้นอัตราการเกิดนิวเคลียสของอนุภาค นอกจากนี้พบว่าเมนทอลซึ่งเป็นสารที่มีความดันไอต่ำจะมีสถานะเป็นของแข็งในช่วงการแยกวัฏภาคระหว่าง ABA และ scCO_2 โดย เมนทอลจะเข้าไปขัดขวาง (Hinderding) การรวมตัวกันหรือการถ่ายเทมวลสารของ ABA ในช่วงการเติบโตของอนุภาคส่งผลให้อนุภาค ABA ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดเล็กกลง โดยเทคนิคดังกล่าวเรียกว่าการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤตร่วมกับตัวทำละลายร่วม (Rapid Expansion of Supercritical Solution with Solid Co-Solvent, RESS-SC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Dalvi และคณะ [32] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในการเตรียมเฟอร์โรไฟเบรต (Ferrofibrate, FNB) โดยการฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่าง FNB และ $scCO_2$ ไปยังตัวกลางสารละลายที่ของเหลวผสมระหว่างน้ำและสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เช่น Tween80, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), Pluronic F-68, Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC) และ Sodium Alginate (SA) เป็นต้น ผลการศึกษาพบว่า สามารถลดขนาดอนุภาค FNB ได้เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการฉีดพ่นสารละลายผสมลงไปยังตัวกลางน้ำที่ไม่ผสมสารลดแรงตึงผิว โดยอธิบายว่าสารลดแรงตึงผิวมีสมบัติพิเศษ คือ สารลดแรงตึงผิวมีโครงสร้างที่เรียกว่า ไมเซลล์ (Micelle) ที่มีทั้งส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ด้วยโครงสร้างนี้ สารลดแรงตึงผิวจะเข้าไปล้อมรอบอนุภาค FNB โดยหันส่วนที่มีขั้วเข้าหาน้ำ ในขณะที่ส่วนไม่มีขั้วจะเข้าจับกับ FNB การล้อมรอบอนุภาคในลักษณะนี้จะช่วยลดการรวมตัวกันของนิวเคลียสของอนุภาคในช่วงการเติบโตของอนุภาคหรือในช่วงการขยายตัวของสารละลายผสม อนุภาคจึงมีความเสถียรตัวอย่างรวดเร็ว (Stabilizing) ทำให้ระดับการรวมตัวกันของอนุภาคลดลง อนุภาค FNB ที่เตรียมได้จึงมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้พบว่า การเพิ่มสัดส่วนความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ผสมร่วมกับน้ำ จะช่วยลดขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค FNB ที่เตรียมได้ เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวสามารถแพร่เข้าจับ FNB ได้เร็วขึ้น จึงช่วยให้อนุภาคเสถียรตัวได้เร็วขึ้น อนุภาค FNB จึงมีขนาดเล็กลง

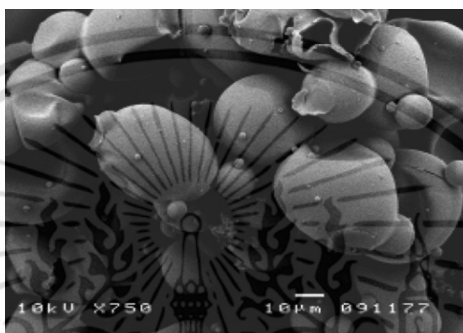
Rodriguez-Meizoso และคณะ [33] ศึกษาผลของการเติมสารที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพจากธรรมชาติ (Bioactive Natural Compound, BNC) ในการเตรียมอนุภาคอัลคิลคีทีนไดเมอร์ (Alkyl Ketene Dimer, AKD) ด้วยเทคนิค RESS เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการเคลือบผิว โดยใช้สารละลายผสมระหว่างแวกซ์ AKD และ BNC ใน $scCO_2$ ด้วยเทคนิค RESS พบว่า การเติม BNC จะช่วยลดขนาดอนุภาค AKD ได้ดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพื้นผิวสารผสมระหว่าง BNC และ AKD ที่สัดส่วน (ก) 100 wt% AKD (ข) 5 wt% BNC/AKD [33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

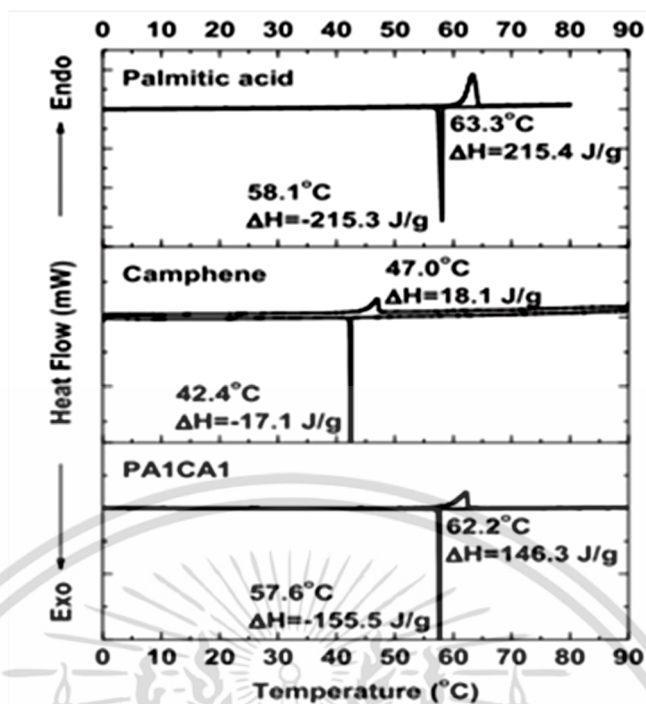
Lubary และคณะ [34] ได้ศึกษาการนำ $scCO_2$ มาประยุกต์ใช้ในการผลิตอนุภาคไขมันนมที่มีลักษณะเป็นทรงกลมผ่านเทคนิค **Particles from Gas-Saturated Solutions (PGSS)** ซึ่งเป็นเทคนิคการลดขนาดอนุภาคโดยใช้ $scCO_2$ โดยลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคไขมันที่ได้จะขึ้นกับอัตราส่วนความเข้มข้นของ $scCO_2$ อุณหภูมิ และความดัน ไขมันนมที่มีลักษณะเป็นทรงกลมจะช่วยให้ไขมันนมมีสมบัติที่ไม่ละลายน้ำได้ง่ายซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมที่สำคัญ เช่น อุตสาหกรรมอาหาร และการแปรรูปนมผง เป็นต้น ตัวอย่างอนุภาคทรงกลมของไขมันนมแสดงได้ดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงอนุภาคทรงกลมของไขมันนมหลังผ่านเทคนิค PGSS [34]

Shane และคณะ [11] ได้ศึกษาปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารโอเลฟินส์โดย H_2O_2 ซึ่งเป็นสารออกซิไดซ์ที่ไม่รุนแรง และยังกระทบกับสิ่งแวดล้อมน้อยเนื่องจากเกิดน้ำและออกซิเจนเป็นผลพลอยได้ ร่วมกับ $scCO_2$ ที่อุณหภูมิ $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความดัน 120 bar ซึ่ง $scCO_2$ ทำหน้าที่เป็นทั้งตัวทำละลายและสารตั้งต้นในเวลาเดียวกัน ปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดผ่านระบบแบบสองวัฏภาคของสารละลายอินทรีย์และวัฏภาคที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ผลที่ได้นั้นสามารถให้หมู่ไฮดรอกซิลออกมาปริมาณน้อยเนื่องจากสารตั้งต้นไม่ละลายเข้ากัน ควรมีการเติมตัวทำละลายร่วมทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้น

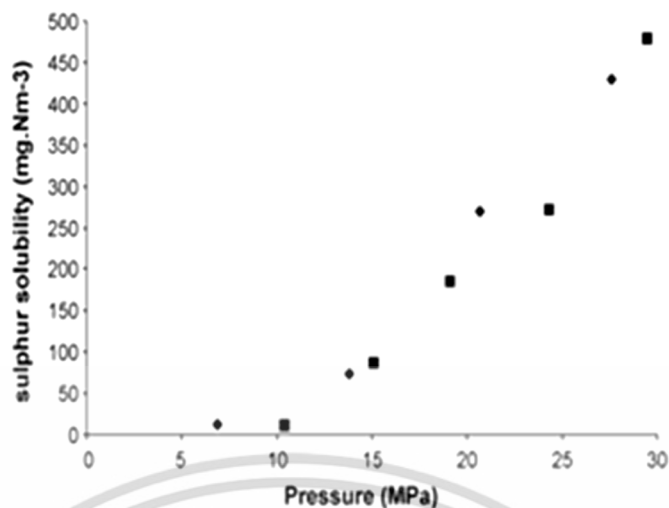
Lee และคณะ [35] ศึกษาการประยุกต์ใช้หลักการผสมแบบยูเทกติกในสารผสมระหว่าง **Palmitic Acid (PA)** และ **Camphene (CA)** โดยผสมที่สัดส่วนโดยโมล 1:1 พบว่า สามารถเตรียมสารผสมยูเทกติก **PA1CA1** ที่แสดงจุดหลอมเหลวเพียงจุดเดียว ดังรูปที่ 2.23 และมีความเสถียรตัวทางความร้อน โดยวิเคราะห์ได้จากการวัดสมบัติทางความร้อนด้วยวิธีการ **T-History 3** วัฏจักร โดยสมบัติทางความร้อนของสารผสมมีค่าคงที่



รูปที่ 2.23 แผนภูมิทางความร้อนของ PA, CA และสารผสมยูเทกติกของ PA1CA1 [35]

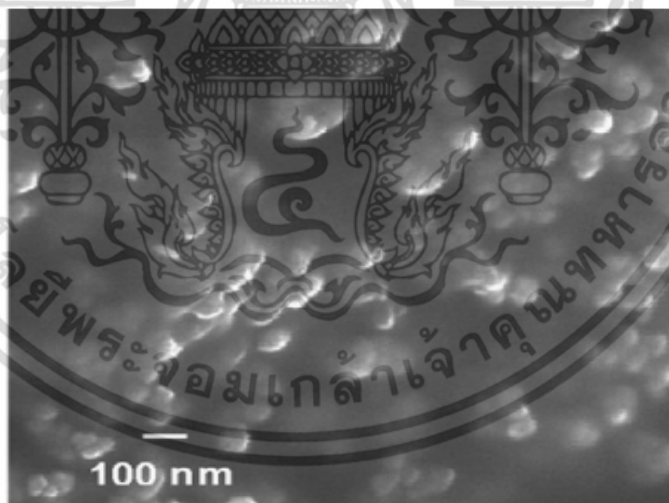
Kenisarin และคณะ [36] ศึกษาและรวบรวมข้อมูลสมบัติทางความร้อนของสารเปลี่ยนวัฏภาคประเภทสารอินทรีย์ โดยอาศัยหลักอุณหพลศาสตร์ทางความร้อนของสารบริสุทธิ์

Serin และคณะ [17] ศึกษาพฤติกรรมการละลายของกำมะถันใน $scCO_2$ เพื่อเป็นข้อมูลในการทำความสะอาดกำมะถันที่ตกค้างในกระบวนการกลั่นของปิโตรเลียม พบว่ากำมะถันมีความสามารถในการละลายใน $scCO_2$ โดยที่อุณหภูมิคงที่ $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ การเพิ่มความดัน $6\text{-}30\text{ MPa}$ ส่งผลให้กำมะถันมีความสามารถในการละลายใน $scCO_2$ ได้มากขึ้นดังรูปที่ 2.24 จากความสามารถในการละลายดังกล่าวจึงสามารถประยุกต์ใช้กำมะถันร่วมกับเทคนิค RESS-Microencapsulation ได้



รูปที่ 2.24 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของกำมะถันใน $scCO_2$ อุณหภูมิคงที่ $60\text{ }^{\circ}C$ [17]

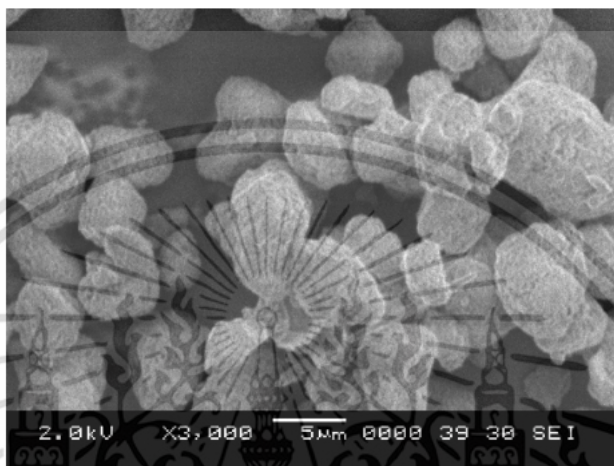
Sane และ LimtrakulLee [15] ได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS-Microencapsulation ในการใช้วิตามินเอเคลือบหุ้มบน PLLA (Poly (l -lactide)) พบว่า สามารถเตรียมอนุภาควิตามินเอเคลือบหุ้มบน PLLA โดยมี ลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาควิตามินเอเคลือบหุ้มบน PLLA [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Mishima และคณะ [16] ศึกษากระบวนการเอนแคปซูลชั้นของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium Carbonate, CaCO_3) ด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ (Fluoropolymer) เพื่อปรับปรุงสมบัติการแขวนลอยในน้ำด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ scCO_2 โดยสามารถเตรียมอนุภาค CaCO_3 ในระดับไมครอนที่เคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ในลักษณะแบบเอนแคปซูลชั้นดังรูปที่ 2.26



รูปที่ 2.26 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของอนุภาค CaCO_3 ที่เคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation [16]

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. พาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, น้ำหนักโมเลกุล 394.76 g/mol, อุณหภูมิหลอมเหลว 59-65 °C, Analytical Grade, 99.0% Purity, จาก Sigma Aldrich) พอลิเอทิลีนแว็กซ์ (Polyethylene Wax, น้ำหนักโมเลกุล 15,000, 9,000 และ 6,000 g/mol)
2. กรดสเตียริก (Stearic Acid, น้ำหนักโมเลกุล 284.48 g/mol, อุณหภูมิหลอมเหลว 54 °C, Analytical Grade, 98.0% Purity, จาก Lobachemie)
3. ผงกำมะถัน (Sulphur Powder, 99.5% Purity, น้ำหนักโมเลกุล 32 g.mol⁻¹, อุณหภูมิหลอมเหลว 118 °C, Analytical Grade, หจก.เอ็มแอนด์พี อิมแป็กซ์)
4. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (99.95 % Minimum Purity Grade จากบริษัท United Gas)
5. น้ำกลั่น
6. ซอร์บิทอล
7. สารเอทิลีนไกลคอล (99.5% Purity, Analytical Grade จาก QRëC)
8. ไอโซโพรพานอล (99.8% Purity, Analytical Grade จาก RCI Labscan Limited)
9. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen Peroxide (H₂O₂), 30 wt%, Analytical Grade จาก UNIVAR)
10. สีเคลือบใสสูตรน้ำ (ชนิดเงา จาก Beger) และ สีอะคริลิกสูตรน้ำ (4 Seasons จาก TOA)

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. ปัมพ์อัดแรงดัน (รุ่น Syringe Pump Isco Model 260D)
2. เครื่องกำเนิดความร้อน (Heater)
3. เครื่องกวน (Stirrer)
4. แท่งแม่เหล็กสำหรับปั่นกวนสาร (Magnetic Bar)
5. อ่างน้ำมันซิลิโคนให้ความร้อน
6. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple)
7. เครื่องชั่งที่มีความแม่นยำ ±0.00001 g (Mettler Toledo รุ่น XS 320011)
8. หัวฉีด (Nozzle) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1.58 mm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

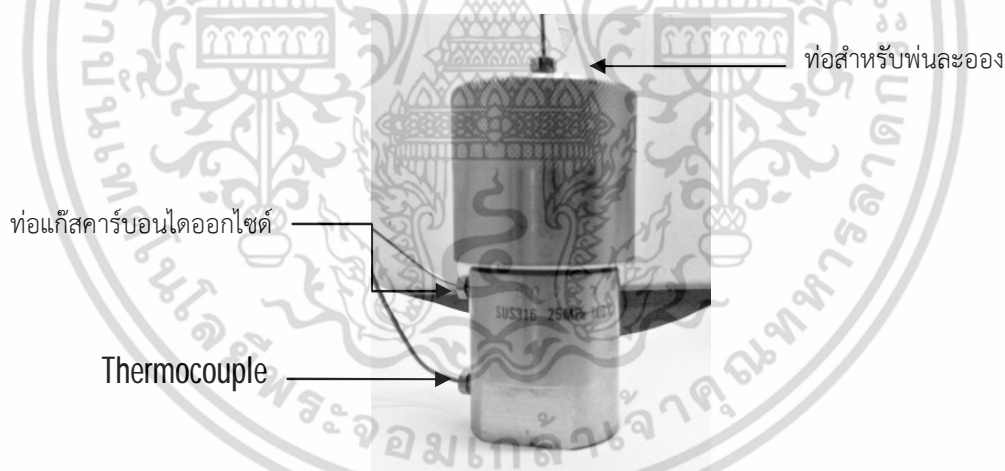
9. ถังแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂ Cylinder)
10. ภาชนะทนความดันสูง ปริมาตร 15 cm³ (Taiatsu Techno)
11. ตู้อุดไอสารเคมี
12. ภาชนะเก็บอนุภาค
13. โถดูดความชื้น (Desiccator)

3.3 การศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์และการปรับปรุงพื้นผิว

การศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (P-MW และ PE-MW) พร้อมกระบวนการปรับปรุงพื้นผิวด้วยการออกซิเดชัน (PE-OMW) และการปรับปรุงพื้นผิวโดยกระบวนการไมโครเอนแคปซูเลชัน (SP-M) ภายใต้บรรยากาศของ sCCO₂ แบ่งการศึกษาออกเป็น 3 ตอน ดังนี้

ตอนที่ 1 การเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ sCCO₂

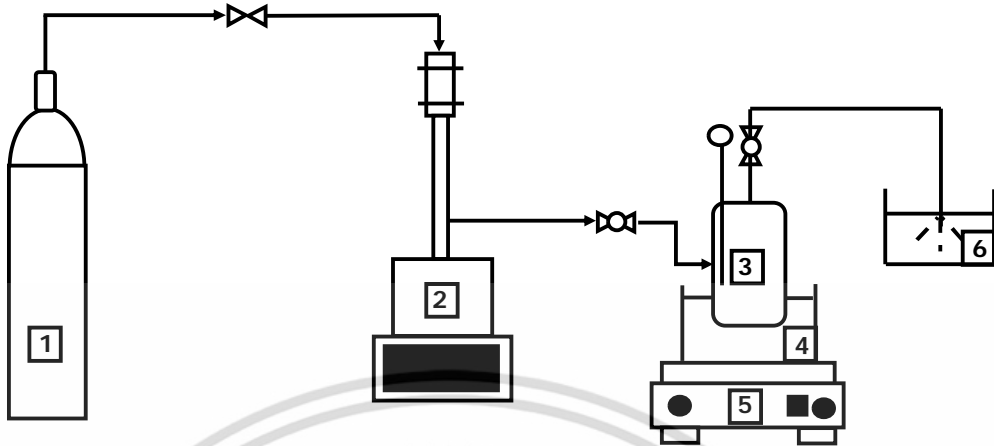
1. ชั่งพาราฟินแว็กซ์ปริมาณ 0.25 g ใส่ลงในภาชนะทนความดันสูง และต่อท่อดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ภาชนะทนความดันสูง ปริมาตร 15 cm³ (Taiatsu Techno)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ติดตั้งอุปกรณ์ต่างๆ เข้ากันดังรูปที่ 3.2



1. ถัง CO₂ 2. ปัมป์อัดแรงดัน (รุ่น Syringe Pump Isco Model 260D) 3. ภาชนะทนแรงดันสูง (Taiatsu Techno)
4. อ่างน้ำมันซิลิโคน 5. เครื่องป้อนกวนและให้ความร้อน 6. ภาชนะดักเก็บอนุภาค

รูปที่ 3.2 แผนภาพจำลองกระบวนการ RESS การออกซิเดชันและไมโครเอนแคปซูลेशन ภายใต้บรรยากาศของ sCCO₂

3. อัด CO₂ ผ่านแผงควบคุมโดยการเปิดวาล์วดังรูปที่ 3.3 ผ่านไปยังปั๊มอัดแรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D) ดังรูปที่ 3.4 เพื่อให้ได้ความดันก่อนการขยายตัว 120, 140 และ 160 bar ตามลำดับ



รูปที่ 3.3 การเปิดวาล์วที่แผงควบคุมความดันเพื่ออัด CO₂ ไปยังปั๊มอัดแรงดันสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 ปั๊มอัดแรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D)

4. หลังจากได้ความดันที่ต้องการ ทำการปิดวาล์วที่เปิดในข้อ 3 และเปิดวาล์วดังรูปที่ 3.5 เพื่ออัดแก๊ส CO_2 เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูง

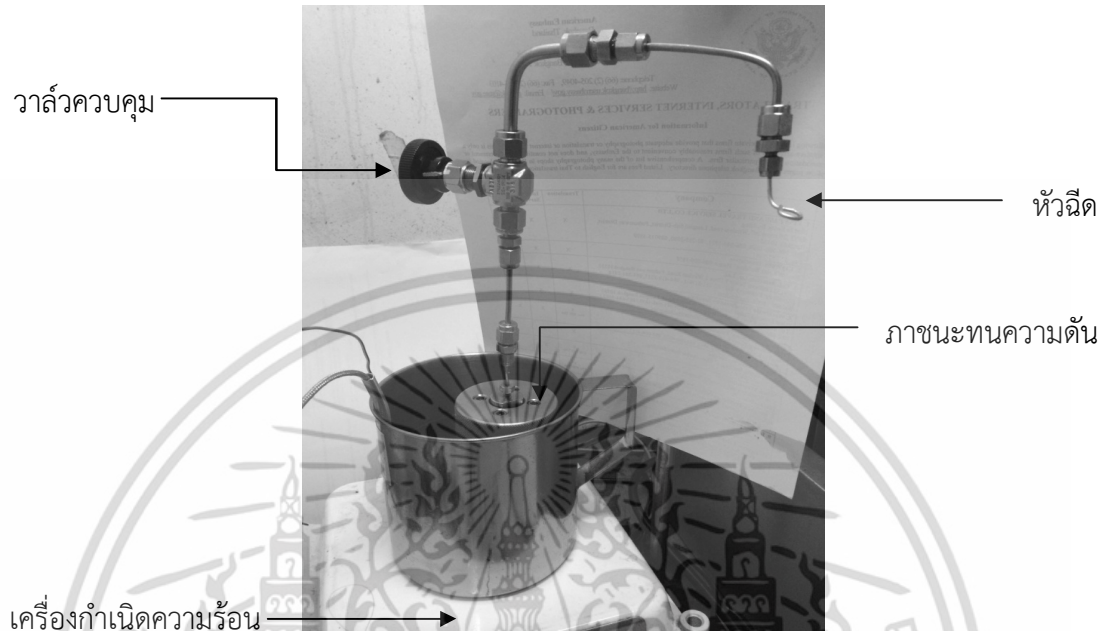


รูปที่ 3.5 การเปิดวาล์วที่แผงควบคุมความดันเพื่ออัดแก๊ส CO_2 ไปยังภาชนะทนความดันสูง

5. ไล่อากาศออกจากระบบโดยการอัดแก๊ส CO_2 เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงและทำการฉีดผ่านหัวฉีด 3 ครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ให้ความร้อนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 70, 80 และ 90 °C ตามลำดับ เป็นเวลา 2 h จากนั้นฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์กับ $scCO_2$ ลงไปยังน้ำ (30°C, 200 ml) โดยอุปกรณ์สำหรับกระบวนการพ่นแสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ชุดอุปกรณ์สำหรับกระบวนการ RESS

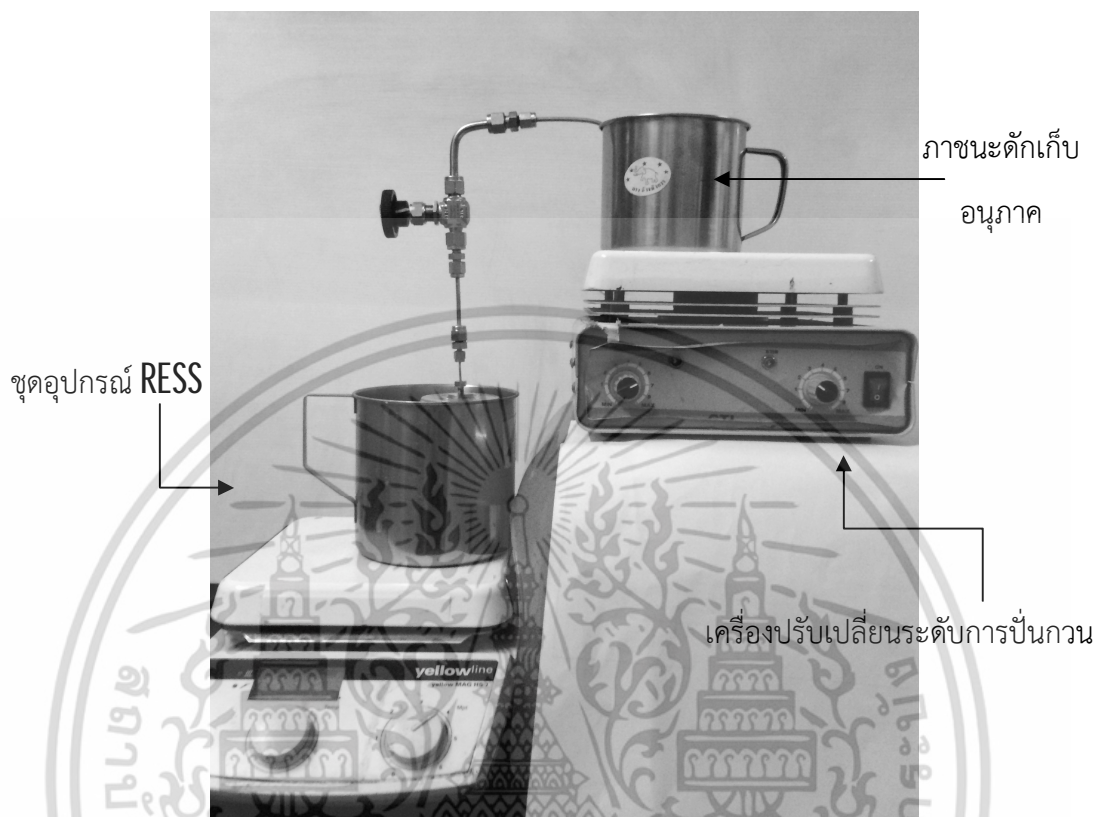
7. แยกอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่ได้ออกจากน้ำด้วยการอบซีลิกาเจลที่สภาวะสูญญากาศในโถดูดความชื้นดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 โถดูดความชื้นชนิดแก้ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคแว็กซ์ที่เตรียมได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และโปรแกรม Image-J



รูปที่ 3.8 ชุดอุปกรณ์สำหรับการดักเก็บอนุภาค

จากนั้นศึกษาผลการเติมสารก่อผลึกโดยเติมซอร์บิทอล 0.3 wt% ของพาราฟินแว็กซ์ในระบบ 3 องค์ประกอบในสถานะทนความดันสูง และศึกษาผลของสารละลายผสมตัวกลางดักเก็บอนุภาค ได้แก่ เอทิลีนไกลคอลและน้ำ 5, 10 และ 15 v/v% ปริมาตรรวม 200 ml ร่วมกับการปั่นกวน 150 rpm และการตัดต่อหัวฉีดเป็นเกลียวตามทิศทางการปั่นกวนดังรูปที่ 3.8 อุณหภูมิสารละลาย 30 °C โดยหมุนวาล์ว 1/4 รอบเพื่อฉีดพ่นสารละลาย ผลของตัวทำละลายร่วม IPA ผลของน้ำหนักรวมของพอลิเอทิลีนแว็กซ์ที่ส่งผลต่อขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์แว็กซ์ในกระบวนการลดขนาด สภาวะในการดำเนินการสรุปได้ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สภาวะในการเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2

สภาวะในการดำเนินการ	
อุณหภูมิก่อนการขยายตัว ($^{\circ}\text{C}$)	70, 80 และ 90
ความดันก่อนการขยายตัว (bar)	120, 140 และ 160
สัดส่วนของการก่อผลึก (wt%)	0.3
สัดส่วน EG ต่อน้ำ (v/v%)	5, 10 และ 15
ปริมาตรตัวทำละลายรวม (IPA, ml)	5
น้ำหนักโมเลกุลพอลิเอทิลีนแวกซ์ (g/mol)	5,000, 9,000 และ 15,000

ตอนที่ 2 การเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ scCO_2

บรรจุ H_2O_2 10 ml และพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แวกซ์ 1.3 g ลงในภาชนะทนความดันสูง โดยติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.2 ใส่อากาศออกจากระบบโดยการอัดแก๊ส CO_2 เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงและเปิด-ปิดวาล์วระบายความดัน 3 ครั้ง จากนั้นอัดแก๊ส CO_2 เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 120 bar ปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารแบบให้ความร้อนด้วยความเร็วรอบ 720 rpm ให้ความร้อนในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45°C เป็นเวลา 6 h แยกพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แวกซ์ที่ได้ออกจากน้ำด้วยการอบซิลิกาเจล วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แวกซ์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ศึกษาผลของเวลาโดยเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 และ 4 h และศึกษาผลของสัดส่วนของพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แวกซ์ต่อ H_2O_2 ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สภาวะในการเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ scCO_2

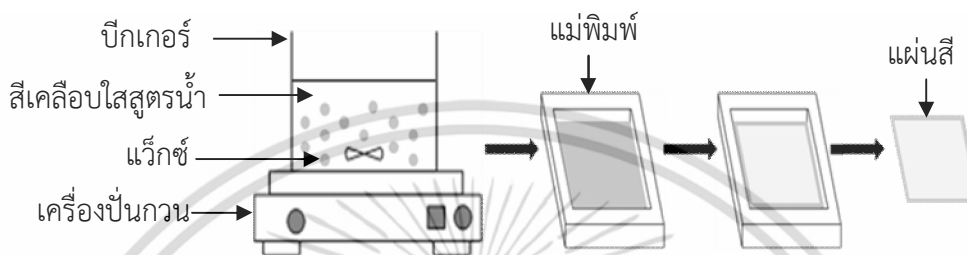
สภาวะในการดำเนินการ	
เวลาในการออกซิเดชัน (h)	2, 4 และ 6
สัดส่วนโมล PE-MW : H_2O_2	1:30, 1:50, 1:85 และ 1:100
อุณหภูมิก่อนการขยายตัว ($^{\circ}\text{C}$)	45, 50 และ 55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้ PE-OMW เป็น PCM โดยได้ทำการศึกษาดังนี้

(1) การศึกษาการกระจายตัวและการผสมของแว็กซ์ในสีเคลือบใสสูตรน้ำ

1. ชั่งพาราฟินแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นผลึก 1.6 g และเติมสีเคลือบใสสูตรน้ำ 3 ml ลงใน ปีกเกอร์ ผสมด้วยการปั่นกวน 150 rpm เป็นเวลา 10 min เทสารละลายลงในแม่พิมพ์ 3 ml ปล่อยให้สีแห้งเป็นเวลา 1 h และลอกแผ่นสีออกจากแม่พิมพ์ดังรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นสีเคลือบใสสูตรน้ำ

2. ตัดแผ่นสีเคลือบใสสูตรน้ำในแนวตามขวางด้วยโตรเจนเหลว
3. ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคแว็กซ์ที่กระจายตัวในสีเคลือบใสสูตรน้ำ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
4. ศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์
5. ศึกษาผลของลักษณะสัณฐานวิทยาต่อการกระจายตัวและการผสมโดยเปลี่ยนจากพาราฟินแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นผลึกเป็นไมโครสเฟียร์แว็กซ์
6. ศึกษาผลของสมบัติความมีขั้วต่อการกระจายตัวและการผสมโดยเปลี่ยนเป็นคาร์บอนัวร์แว็กซ์และออกซิไดซ์พาราฟินแว็กซ์ตามลำดับ

(2) การศึกษาการกระจายตัวและการผสมของพาราฟินแว็กซ์ในสีอะคริลิกสูตรน้ำ

1. เตรียมแผ่นสีอะคริลิกสูตรน้ำผสมแว็กซ์ 15 w/w% ตามขั้นตอนหัวข้อที่ผ่านมา โดยเปลี่ยนจากสีเคลือบใสสูตรน้ำเป็นสีอะคริลิกสูตรน้ำ
2. ศึกษาผลของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ต่อการยึดเกาะของสีอะคริลิกสูตรน้ำ

(3) การศึกษาสมบัติอุณหพลศาสตร์ทางความร้อนของสารผสมยูเทกติกของพาราฟินแว็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 3 การเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้ บรรยากาศ $scCO_2$

ซึ่งกัมมะถัน 0.15 g และพาราฟินแว็กซ์ปริมาณ 0.25 g แล้วบรรจุลงในภาชนะทนความดันสูง ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.2 อัด CO_2 เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และให้ความร้อนผ่านเครื่องให้ความร้อนโดยใช้น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว $90\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 2 h ฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่างกัมมะถันและ $scCO_2$ ลงไปในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (15 v/v%) ทำการศึกษาผลของสภาวะในการดำเนินการต่างๆ ดังตาราง ที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สภาวะในการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$

สภาวะในการดำเนินการ	
เวลาในการดำเนินการ (min)	20, 40, 60, 90 และ 120
สภาวะอิ่มตัวของสารละลาย (Saturated, s)	ไม่อิ่มตัว ($s < 1$) และเกินจุดอิ่มตัว ($s > 1$)
สัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของกัมมะถัน (w/w%)	30, 40, 50 และ 60
ความดันก่อนการขยายตัว (bar)	120, 160 และ 180

3.4 การทดสอบการวิเคราะห์

3.4.1 การวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ขนาดอนุภาคและลักษณะสัญญาณวิทยาวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (CAI ZEIs, รุ่น EVOIMA 10) สำหรับการวิเคราะห์ทำได้โดยการติดอนุภาคที่ต้องการวิเคราะห์กับเทปคาร์บอนที่วางอยู่บนแท่นอะลูมิเนียมและเคลือบทอง (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto) เพื่อให้ได้ข้อมูลที่น่าเชื่อถือ จะใช้การวัดอนุภาคอย่างน้อย 30 อนุภาคด้วยซอฟต์แวร์โปรแกรม Image-J

3.4.2 การวิเคราะห์เทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี

การวิเคราะห์สารเชิงปริมาณด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรี (UV-Vis Spectroscopy, UV-VIS) ทำการเตรียมอนุภาคโดยกระบวนการ RESS โดยฉีดพ่นสารละลายไปยังเฮกเซน อนุภาคที่ตกเก็บจะถูกทำลายด้วยเฮกเซนและวัดปริมาณสารดังกล่าวด้วยเครื่องมือวิเคราะห์เชิงแสง (UV spectrophotometer รุ่น Spectronic Genesys2) โดยตั้งค่าความยาวคลื่นไว้ที่ 290 nm (IPA จะไม่ดูดซับแสง ส่วนแว็กซ์จะดูดซับแสงที่ความยาวคลื่นดังกล่าว)

3.4.3 การวิเคราะห์ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยเทคนิค FTIR ด้วยเทคนิคแผ่นฟิล์มบางป้ายบนแผ่น KBr ทดสอบในช่วงความยาวคลื่น $400-4,000\text{ cm}^{-1}$ โดยใช้เครื่อง Perkin Elmer

3.4.4 การทดสอบค่าความเป็นกรด

เตรียมสารละลายเอทานอลที่มีสภาพเป็นกลางโดย ตวงเอทานอลความบริสุทธิ์ 95% ปริมาตร $1,000\text{ cm}^3$ ใส่บีกเกอร์ เติมฟีนอล์ฟทาไลน์ปริมาตร 1 cm^3 ลงไป จากนั้นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 M ลงในบีกเกอร์จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู จากนั้นนำเอทานอลที่มีสภาพเป็นกลางปริมาตร 50 cm^3 เติมลงในขวดรูปชมพู่ และเติมฟีนอล์ฟทาไลน์ปริมาตร 1 cm^3 นำไปไทเทรตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้น 0.05 N จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูเป็นเวลา 30 s บันทึกปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (V_{blank}) จากนั้นชั่ง OMW 1 g ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ เติมเอทานอลที่มีสภาพเป็นกลางปริมาตร 50 cm^3 ลงในขวดรูปชมพู่ และเติมฟีนอล์ฟทาไลน์ปริมาตร 1 cm^3 ให้ความร้อนจน OMW ละลาย นำไปไทเทรตด้วย KOH ความเข้มข้น 0.05 N จนสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูเป็นเวลา 30 s บันทึกปริมาตร KOH ที่ใช้ (V_{sample}) จะสามารถคำนวณค่าความเป็นกรดได้ดังสมการที่ (3.1)

$$\text{Acid Value} = \frac{(V_{\text{sample}} - V_{\text{blank}}) \times N_{\text{KOH}} \times 56.1}{g_{\text{sample}}} \quad (3.1)$$

โดย V_{sample} คือ ปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับ OMW (cm^3)

V_{blank} คือ ปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน (m/s)

N_{KOH} คือ ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (N)

g_{sample} คือ น้ำหนักของ OMW (g)

3.4.5 การวิเคราะห์ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ โดยการสแกนให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ $20-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

3.4.6 การทดสอบสมบัติการยึดเกาะพื้นผิว

การศึกษาสมบัติการยึดเกาะบนพื้นผิวโดยใช้การทดสอบการยึดเกาะพื้นผิวแบบเทป (Tape Test) โดยทาสีอะคริลิกสูตรน้ำก่อนและผสม PE-OMW 15 w/w% บนพื้นผิวคอนกรีตพื้นที่หน้าตัด 4 cm^2 ปล่อยให้สีแห้ง นำชิ้นงานมากรีดเป็นช่องสี่เหลี่ยมจัตุรัสขนาด $2 \times 2\text{ mm}^2$ จำนวน 100 ช่อง โดยกรีดลึกถึงชั้นคอนกรีต จากนั้นติดเทปกาวลงบนแผ่นคอนกรีตที่ทาเคลือบด้วยสี ดึงเทปกาวออกด้วยมือโดยทำมุม 180° กับแนวระดับและพิจารณาผลการยึดติดตาม ASTM: D3359 แบบ B

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.7 การวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์

การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของกำมะถันบนพื้นผิวอนุภาคไมโครเอนแคปซูเลชันได้ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ โดยจะติดตั้งอยู่กับเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยทำการทดสอบแต่ละภาวะอย่างน้อย 3 ตำแหน่ง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Microsphere Wax, MW) และการปรับปรุงพื้นผิวโดยการออกซิเดชันหรือการเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Oxidized Microsphere Wax, OMW) และกระบวนการไมโครเอนแคปซูลชันระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax Microencapsulation, SP-M) ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ งานวิจัยแบ่งออกเป็น 3 ตอน คือ ตอนที่ 1 ศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาค MW โดยการเตรียมพาราฟินแว็กซ์ไมโครสเฟียร์ (Paraffin Microsphere Wax, P-MW) และพอลิเอทิลีนแว็กซ์ไมโครสเฟียร์ (Polyethylene Microsphere Wax, PE-MW) ด้วยกระบวนการลดขนาดโดยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ ตอนที่ 2 การออกซิเดชัน PE-MW ด้วย H_2O_2 ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเตรียมพอลิเอทิลีนออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Polyethylene Oxidized Microsphere Wax, PE-OMW) รวมทั้งการประยุกต์ PE-OMW ใช้เป็นวัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (Phase Change Material, PCM) และตอนที่ 3 การเตรียม SP-M โดยการประยุกต์เทคนิค RESS-Microencapsulation ดังนี้

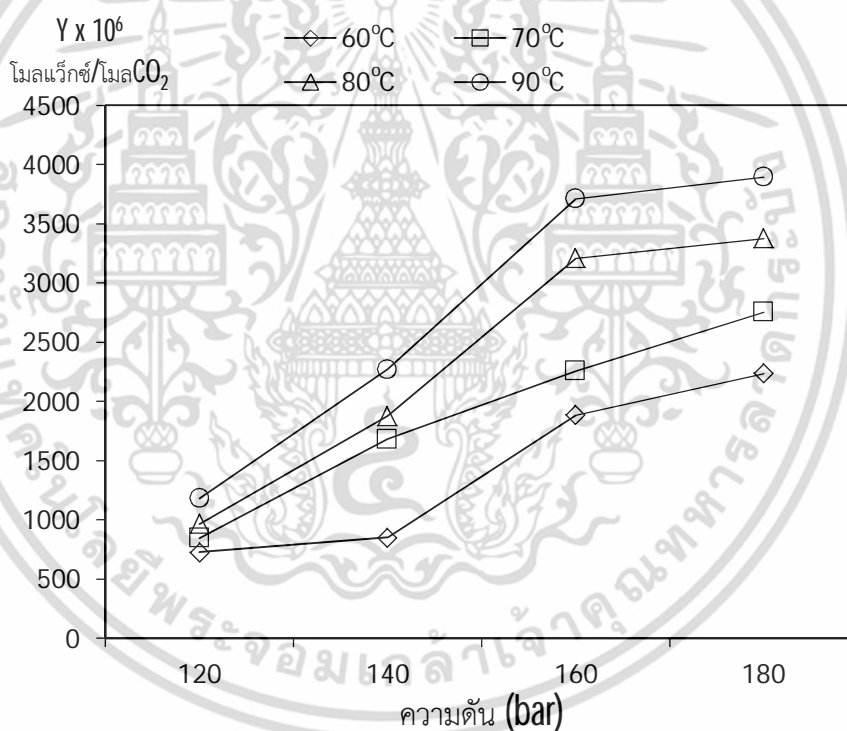
ตอนที่ 1 การเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$

4.1 การศึกษาพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$

กระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ มีหลักการที่สำคัญ คือ สารหรือตัวถูกละลายที่ต้องการลดขนาดที่มีความหนาแน่นมากกว่าและอยู่ด้านล่างของระบบ จะต้องมีความสามารถในการละลายไปยัง $scCO_2$ ซึ่งมีความหนาแน่นต่ำกว่าหรือวัฏภาคที่อยู่ด้านบนของระบบ โดยผลของสมบัติการละลายนอกจากจะส่งผลต่อปริมาณสารที่เตรียมได้แล้ว ยังส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของสารที่เตรียมได้ ทั้งนี้เนื่องจากผลของการละลายจะมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสของอนุภาค (Nucleation Rate) ซึ่งจะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้อที่ 4.3 ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$ โดยอาศัยเทคนิคการวิเคราะห์ปริมาณด้วยเทคนิคเชิงแสงยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรโฟโตเมทรีที่ความยาวคลื่นแสง 290 nm ทำการศึกษาโดยการฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวระหว่างพาราฟินแว็กซ์ไปยังเฮกเซน ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว $60\text{-}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ $120\text{-}180\text{ bar}$ ผลการศึกษาอภิปรายได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

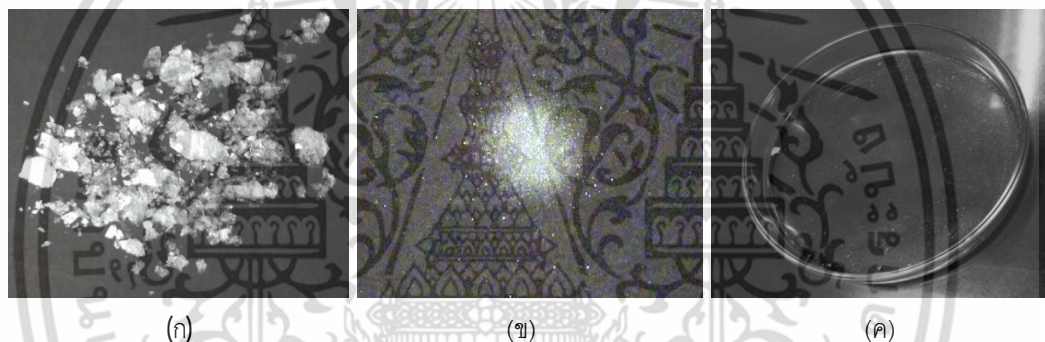
จากรูปที่ 4.1 แสดงผลของอุณหภูมิและความดันต่อพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ไปยัง scCO_2 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวจาก $60\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$ และ $120\text{-}180\text{ bar}$ สามารถกระตุ้นให้พาราฟินแว็กซ์ละลายไปยัง scCO_2 ได้มากขึ้น โดยมีความสามารถในการละลายอยู่ในช่วง $200\text{-}1,000 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{wax}}/\text{mol}_{\text{CO}_2}$ ทั้งนี้เนื่องจากการกระตุ้นด้วยภาวะดังกล่าวทำให้เกิดความไม่เสถียรตัวทางเทอร์โมไดนามิกส์ ระบบจึงพยายามปรับสมดุลเคมี [20] ส่งผลให้แรงดึงผิวและอันตรกิริยาระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ scCO_2 ลดต่ำลงที่ช่วงอุณหภูมิและความดันดังกล่าว พาราฟินแว็กซ์จึงมีค่าการละลายเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดัน นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิและความดันส่งผลให้สภาพขั้วของพาราฟินแว็กซ์และ scCO_2 มีสภาพขั้วที่ใกล้เคียงกันมากขึ้น เนื่องจากเกิดการถ่ายสภาพขั้วของอิเล็กตรอนภายในโครงสร้างโมเลกุลของสารดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จากข้อมูลดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าพาราฟินแว็กซ์สามารถประยุกต์ใช้ร่วมกับเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2



รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่อพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO_2

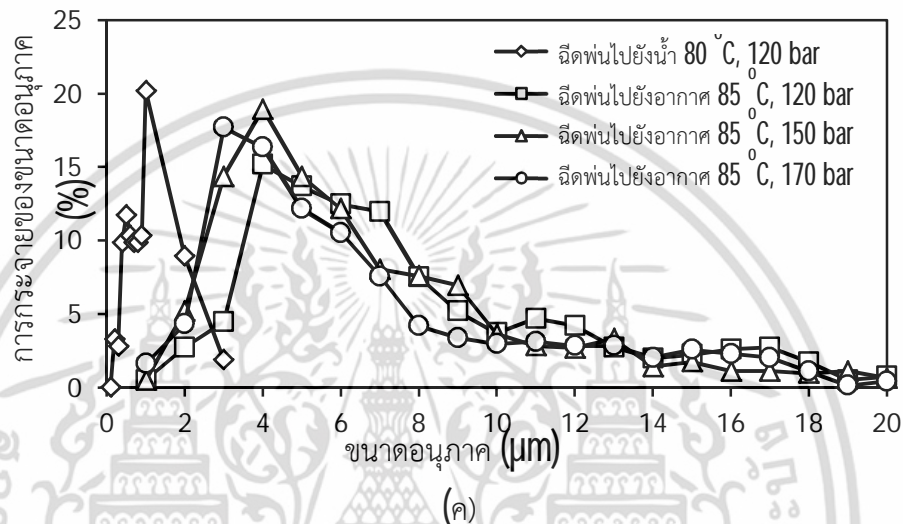
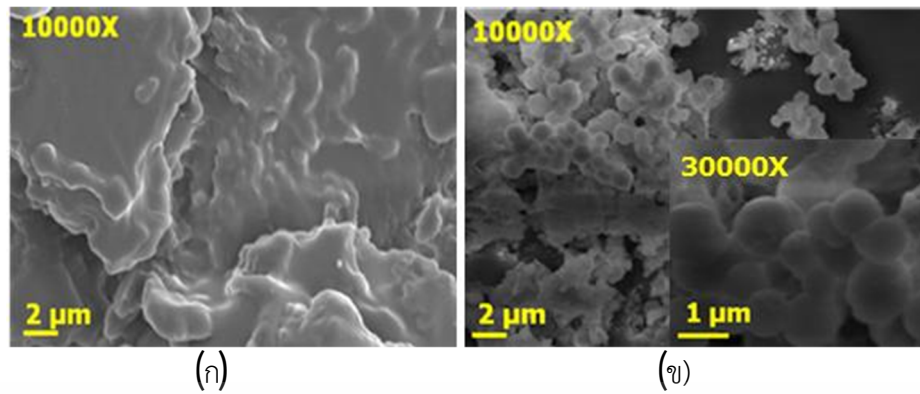
4.2 การศึกษาเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์ก่อนและหลังกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศและน้ำ

การศึกษาเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์ก่อนกระบวนการลดขนาดกับพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้จากกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศ [30] ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 85°C และ 120 bar เปรียบเทียบกับการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ (30°C) ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80°C และ 120 bar ผลการทดลองแสดงได้ดังรูปที่ 4.2 พบว่าลักษณะพาราฟินแว็กซ์ก่อนกระบวนการลดขนาดมีลักษณะเป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยมสีขาวมีขนาดประมาณ $0.1\text{-}1.0\text{ cm}$ ในขณะที่พาราฟินแว็กซ์ที่ได้จากเทคนิค RESS มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว



รูปที่ 4.2 ภาพถ่ายพาราฟินแว็กซ์ (ก) ก่อนการลดขนาด (ข) หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศ [11] (ค) หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ

จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์อย่างละเอียดโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อเปรียบเทียบลักษณะสัณฐานวิทยาหลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS ระหว่างการฉีดพ่นไปยังอากาศและน้ำ พบว่าการฉีดพ่นไปยังอากาศพาราฟินแว็กซ์มีลักษณะเป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยมดังรูปที่ 4.3 (ก) ส่วนการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์ที่ได้จากการฉีดพ่นไปยังน้ำจะสามารถสังเกตเห็นผลึกของพาราฟินแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กหรือ P-MW (Paraffin Microsphere Wax) เกาะกันเป็นกลุ่มก้อนดังรูปที่ 4.3 (ข) จากนั้นวัดขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์ พบว่าอนุภาคของแว็กซ์ที่เตรียมได้จากการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศมีขนาดประมาณ $3.0\text{-}5.0\text{ }\mu\text{m}$ ในขณะที่การฉีดพ่นไปยังน้ำให้ P-MW ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ $0.7\text{-}1.0\text{ }\mu\text{m}$ ดังรูปที่ 4.3 (ค) และมีการกระจายตัวของขนาดลดลง



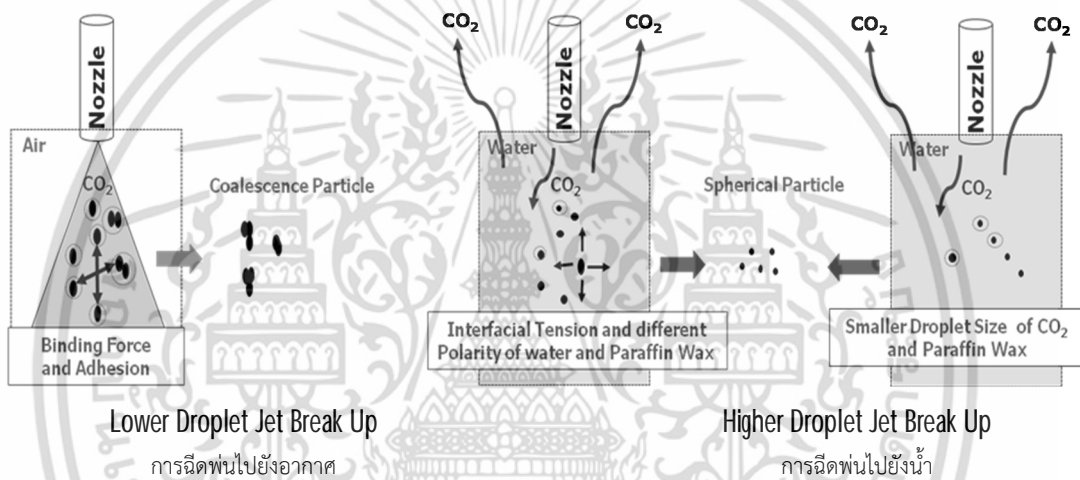
รูปที่ 4.3 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพาราฟินแว็กซ์หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS (ก) ฉีดพ่นไปยังอากาศ [30] (ข) ฉีดพ่นไปยังน้ำ และ (ค) ขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์

4.2.1 อภิปรายผลของการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังอากาศและน้ำต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์

ผลของการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์หรือการเตรียม P-MW ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นผ่านอากาศและน้ำต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์สามารถอธิบายได้ 2 ส่วน ดังนี้ ส่วนที่ 1 ผลของความสามารถในการแพร่กระจายของ CO_2 ในตัวกลางที่เป็นอากาศและน้ำ การฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์กับ CO_2 ไปยังอากาศที่มีความหนาแน่นต่ำ CO_2 สามารถละลายและแพร่กระจายตัวได้อย่างอิสระในอากาศ ทั้งนี้เนื่องจาก CO_2 เป็นตัวทำละลายของพาราฟินแว็กซ์ ส่งผลให้อนุภาคมีโอกาสในการเกิดแรงเชื่อม (Binding Force) หรือแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (Adhesion Force) อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน (Agglomeration) ภายในตัวทำละลาย CO_2 จึงส่งผลให้อนุภาคที่ได้มีลักษณะไม่เป็นทรงกลมและมีขนาดอนุภาคใหญ่ ในขณะที่การฉีดพ่นผ่านไปยังน้ำ CO_2 แพร่และละลายในตัวกลางที่เป็นน้ำได้น้อย น้ำจึงเปรียบเสมือนตัวต้านการละลายของระบบ (Anti-Solvent) ของพาราฟินแว็กซ์ใน CO_2 พร้อมทั้งสภาพขั้วที่แตกต่างกันของพาราฟิน

แว็กซ์และน้ำส่งผลให้อนุภาคมีโอกาสในการรวมตัวกันลดลง อนุภาคที่ฉีดไปยังน้ำจึงมีลักษณะเป็นเอกสารนี้เป็นเอกลักษณ์ที่สงวนไว้สำหรับการแข่งขันเพื่อการศึกษาค้นคว้า เมื่อผู้เฒ่าได้เห็นใบเขียวประจักษ์อันการค่าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทรงกลมและมีขนาดเล็กกว่าการฉีดพ่นไปยังอากาศ ส่วนที่ 2 เป็นผลของความหนาแน่นของตัวกลาง การฉีดพ่น การฉีดพ่นไปยังน้ำซึ่งเป็นตัวกลางที่มีความหนาแน่นมากกว่าอากาศจะเกิดแรงเฉื่อย (Inertia Force) ด้านการไหลของของไหล ละอองหรือหยด (Droplet Size) ของสารผสมระหว่าง พาราฟินแว็กซ์ที่ฉีดพ่นออกมาเกิด Droplet Jet Break Up [9,37] ได้ดีกว่า ดังนั้นละอองสารผสม ระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ CO_2 จึงมีขนาดเล็กส่งผลให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันน้อย อนุภาคที่ได้จึง มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดเล็กกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การฉีดพ่นผ่านอากาศดังรูปที่ 4.4 นอกจากนี้พบว่าค่าแรงตึงผิวและสภาพขั้วที่ต่างกันระหว่างอนุภาคพาราฟินแว็กซ์กับน้ำ อนุภาค พาราฟินแว็กซ์จะมีโอกาสในการแพร่กระจายและรวมตัวลดลง อนุภาคพาราฟินแว็กซ์จึงมีขนาดเล็ก และมีลักษณะเป็นทรงกลมหรือ P-MW



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างตัวกลางของการฉีดพ่นและ Droplet Jet Break Up

4.2.2 อภิปรายผลของการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่น ไปยังอากาศและน้ำต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ด้วย ตัวเลขเวเบอร์

การลดขนาดด้วยเทคนิค RESS การฉีดพ่นของไหลผ่านท่อขนาดเล็ก ขนาดของละอองหรือ หยดของสารผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์กับ CO_2 ที่ฉีดพ่นออกมาส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและ ขนาดของอนุภาคที่ได้ ทั้งนี้เนื่องจากขนาดหยดละอองที่ฉีดพ่นออกมาเป็นขอบเขตในการเกิดหรือ การรวมตัวกันของอนุภาค โดยเมื่อขนาดหยดของละอองมีขนาดเล็กส่งผลให้ขนาดอนุภาคที่พ่น ออกมามีขนาดเล็กเนื่องจากโอกาสในการเกิดการรวมตัวกันของอนุภาคมีน้อย

ตัวเลขเวเบอร์ (Weber Number, We) [9,37] เป็นตัวเลขที่อธิบายระดับของการเกิด Droplet Jet Break Up ของของไหลที่ฉีดพ่นผ่านท่อขนาดเล็ก และสามารถอธิบายขนาดของหยดละออง ที่พ่นออกมา เมื่อ We มีค่ามาก ระดับของการเกิด Droplet Jet Break Up สูง ขนาดของละอองสาร ผสมจะมีขนาดเล็กลง ซึ่งส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคที่ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาดเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

We เป็นค่าไร้หน่วยที่เป็นสัดส่วนระหว่าง **Fluid Inertia** กับ **Surface Tension** ดังสมการที่ (4.1) ปัจจัยที่ส่งผลต่อ We คือ ความหนาแน่นของตัวกลางของการฉีดพ่น ความเร็วของของไหล ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางท่อฉีด และแรงตึงผิวระหว่างวัฏภาคของตัวถูกละลายหรืออนุภาคพาราฟิน แร็กซ์กับน้ำหรืออากาศที่เป็นบริเวณที่เกิดการแยกวัฏภาค

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \quad (4.1)$$

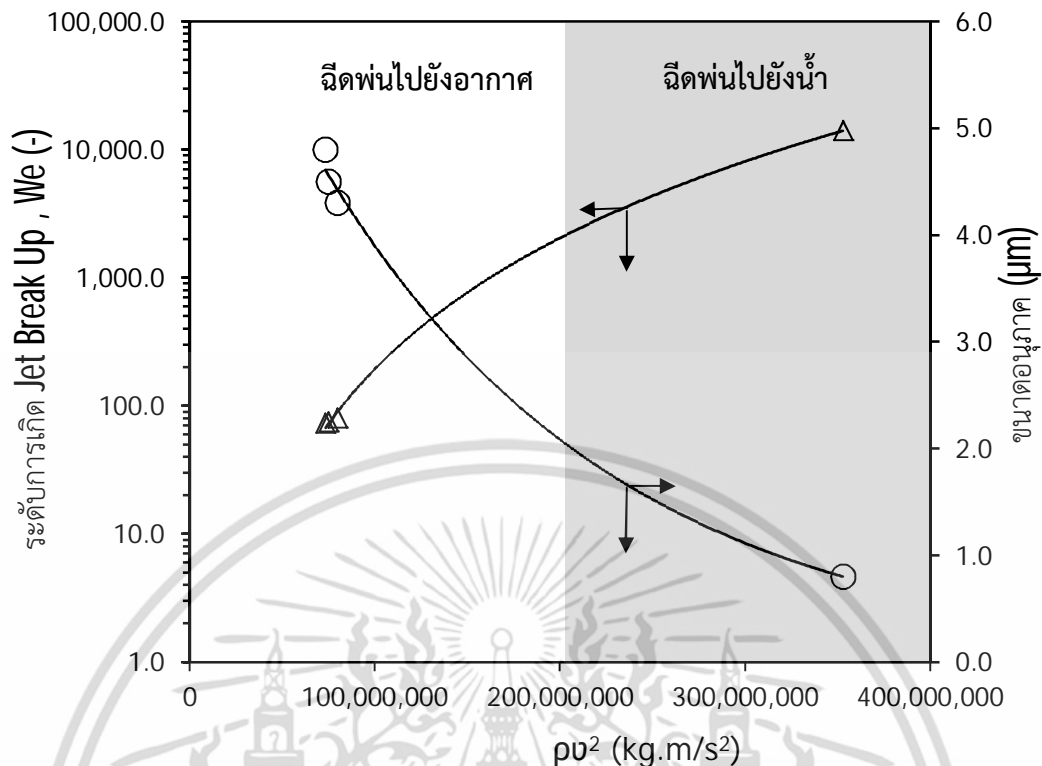
โดย ρ คือ ความหนาแน่นของตัวกลางในการฉีดพ่น (kg/m^3)

v คือ ความเร็วของของไหล (m/s)

d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางเริ่มต้นของละออง (m)

σ คือ แรงตึงผิวระหว่างอนุภาคและตัวกลางหรือละอองและตัวกลาง (N/m)

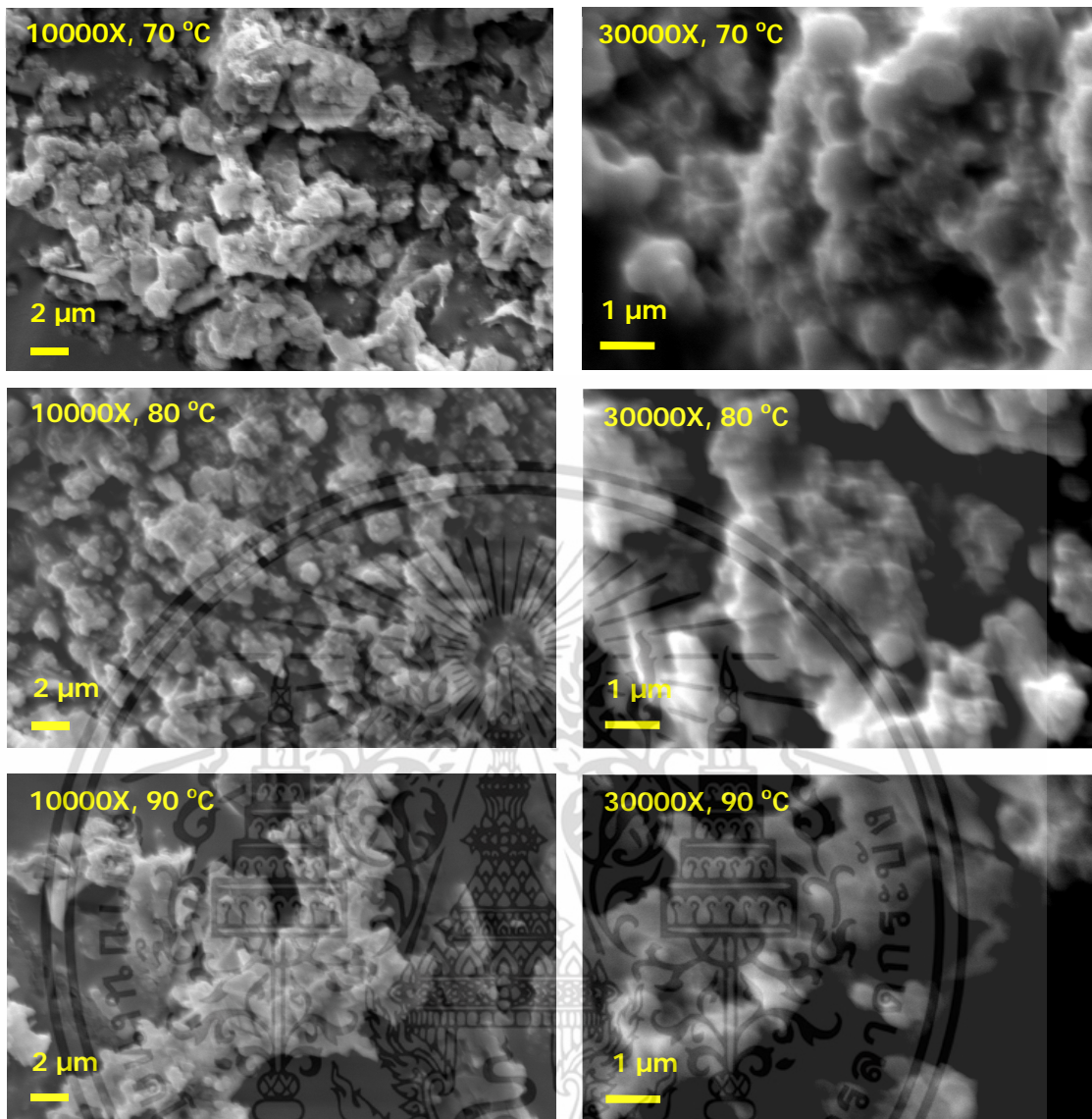
ผลการประมาณค่า We พบว่า We ของการฉีดพ่นไปยังน้ำมีค่าเท่ากับ 14,107 ซึ่งมีค่ามากกว่าการฉีดพ่นไปยังอากาศที่มีค่าประมาณ 73, 75 และ 80 เมื่อเพิ่มความดันก่อนการขยายตัวจาก 120, 150 และ 170 bar ตามลำดับ จากนั้นเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า We กับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของพาราฟินแว็กซ์ดังรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อค่า We มีค่าเพิ่มสูงขึ้นขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์จะมีขนาดลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการพ่นไปยังน้ำที่มีความหนาแน่นมากกว่าอากาศประมาณ 900 เท่า มีค่า We มากกว่าการพ่นไปยังอากาศประมาณ 200 เท่า ส่งผลให้มีแรงเฉื่อยในการต้านสภาพการไหลและระดับการเกิด **Jet Break Up** สูงกว่า ขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์จึงเล็กกว่าการฉีดพ่นไปยังอากาศมากถึง 5 เท่า ส่วนการฉีดพ่นผ่านอากาศ พบว่าเมื่อความดันก่อนการขยายตัวเพิ่มสูงขึ้น We มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเพียงเล็กน้อย ขนาดอนุภาคลดลงเพียงเล็กน้อยเนื่องจากการเพิ่มความดันก่อนการขยายตัวความเร็วของของไหลผสมเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ระดับการเกิด **Droplet Jet Break Up** เพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างตัวกลางของการฉีดพ่น We และขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์

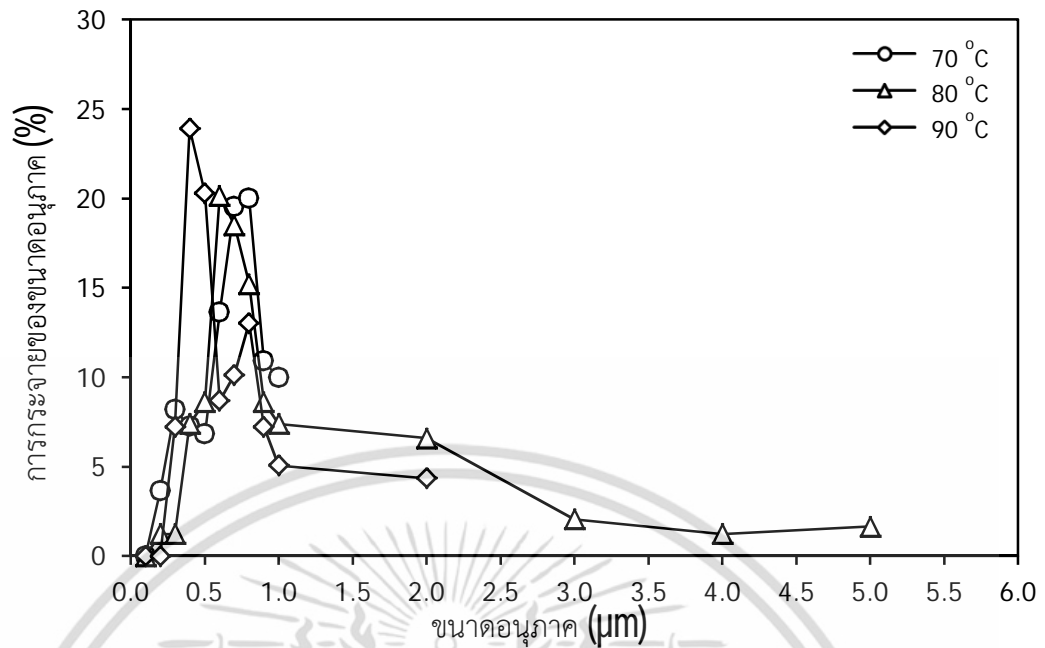
4.3 การศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์

ผลของอุณหภูมิก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ (30 °C) ความดันก่อนการขยายตัวคงที่ 160 bar อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 70, 80 และ 90 °C ตามลำดับ พบว่าพาราฟินแว็กซ์ที่ได้มีลักษณะเป็น P-MW (Paraffin Microsphere Wax) ที่เกาะกันเป็นกลุ่ม เมื่อเพิ่มอุณหภูมิก่อนการขยายตัว ขนาดอนุภาค P-MW จะมีขนาดและช่วงการกระจายตัวลดลงจาก 0.8 เป็น 0.4 μm ดังรูปที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ



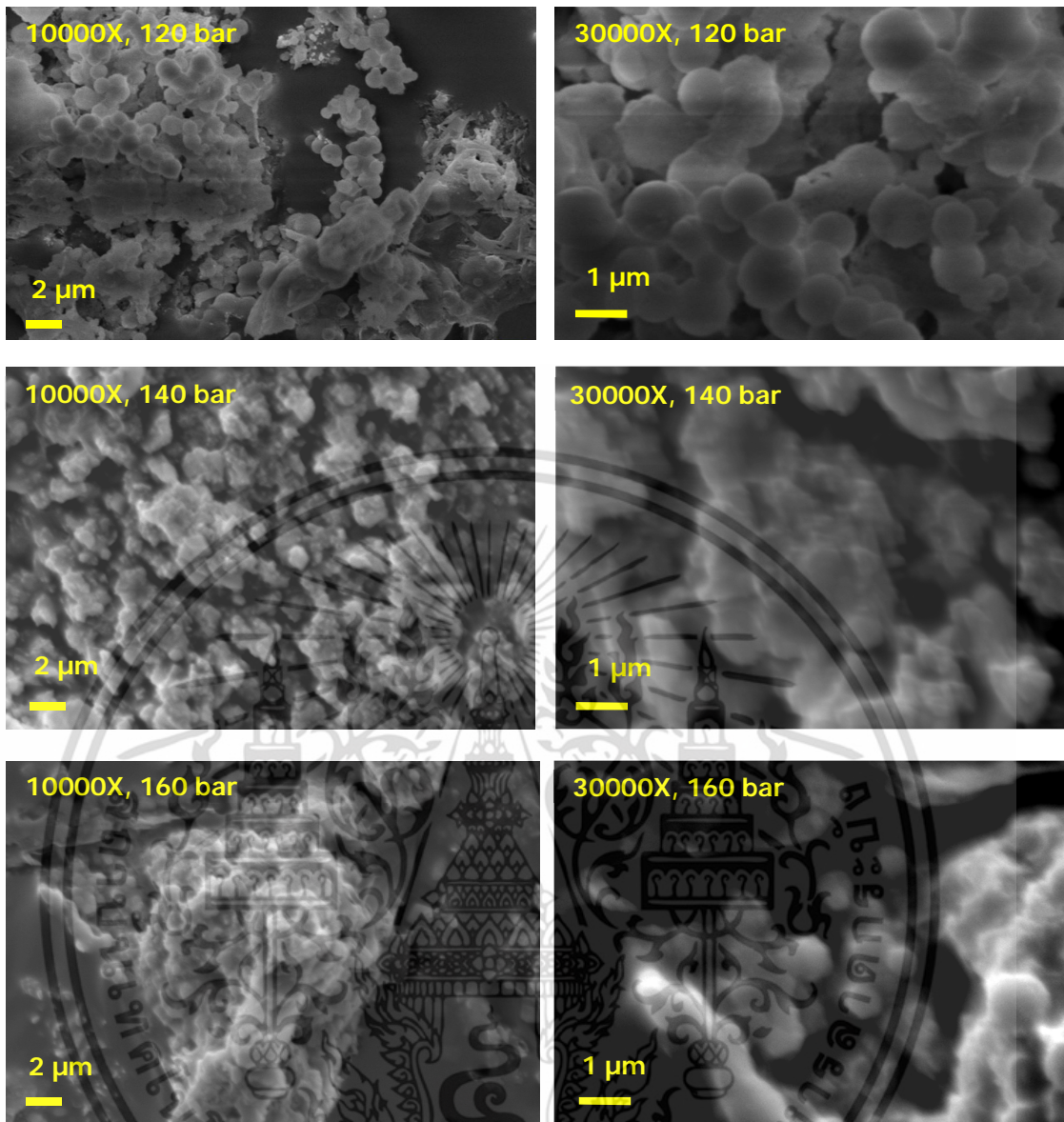
รูปที่ 4.6 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW หลังผ่านเทคนิค RESS ที่ความดันก่อนการขยายตัวคงที่ 160 bar

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



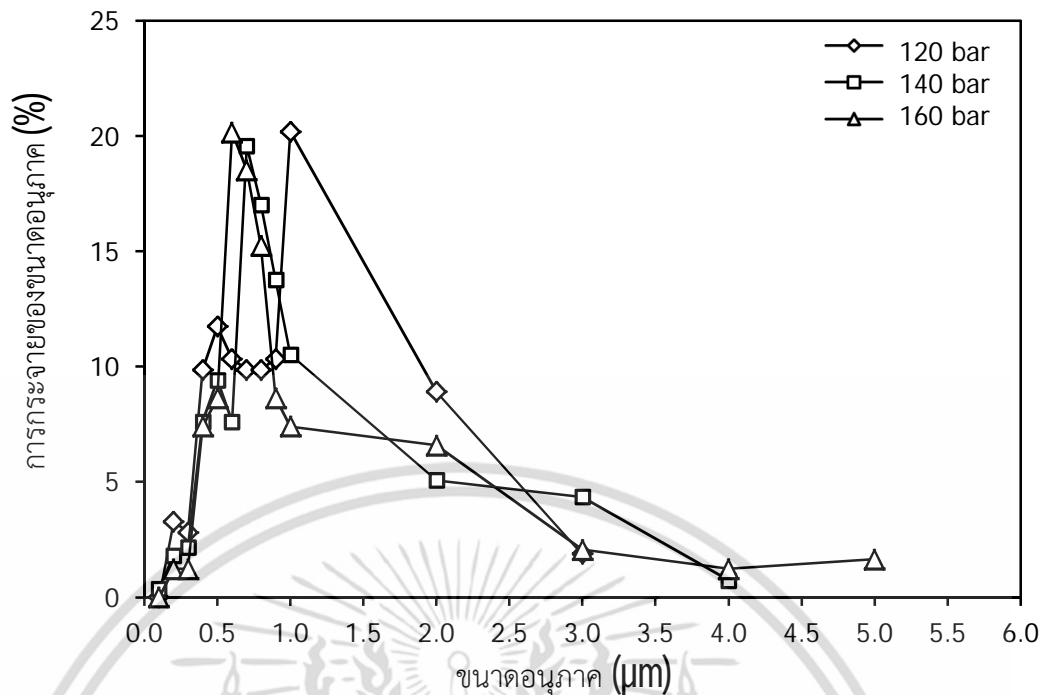
รูปที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาคของ P-MW ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังตัวกลางน้ำ ความดันก่อนการขยายตัวคงที่ 160 bar

ผลของความดันก่อนการขยายตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ (30 °C) อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 80 °C ความดันก่อนการขยายตัว 120, 140 และ 160 bar ตามลำดับ แสดงได้ดังรูปที่ 4.8 พบว่าพาราฟินแว็กซ์ที่ได้มีลักษณะเป็น P-MW ที่เกาะกันเป็นกลุ่ม เมื่อความดันก่อนการขยายตัวเพิ่มสูงขึ้นขนาดอนุภาคของ P-MW จะมีขนาดลดลงจาก 1.0 เป็น 0.6 μm และมีการกระจายตัวของขนาดแคบลงตามลำดับ ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.8 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW หลังผ่านเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำที่อุณหภูมิ ก่อนการขยายตัวคงที่ 80 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาคของ P-MW ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังตัวกลางน้ำ อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 80 °C

4.3.1 อภิปรายผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่ออัตราการเกิดนิวเคลียส ลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์

ผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดของพาราฟินแว็กซ์หลังจากผ่านเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ สามารถอธิบายได้จากค่าตัวแปรอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation Ratio, S) ค่า S เปรียบเสมือนแรงขับ (Driving Force) [29,30,38] ของการเกิดนิวเคลียสในการเกิดอนุภาค ค่า S ของสารละลายในอุดมคติอธิบายได้จากสมการที่ (4.2) ดังนี้

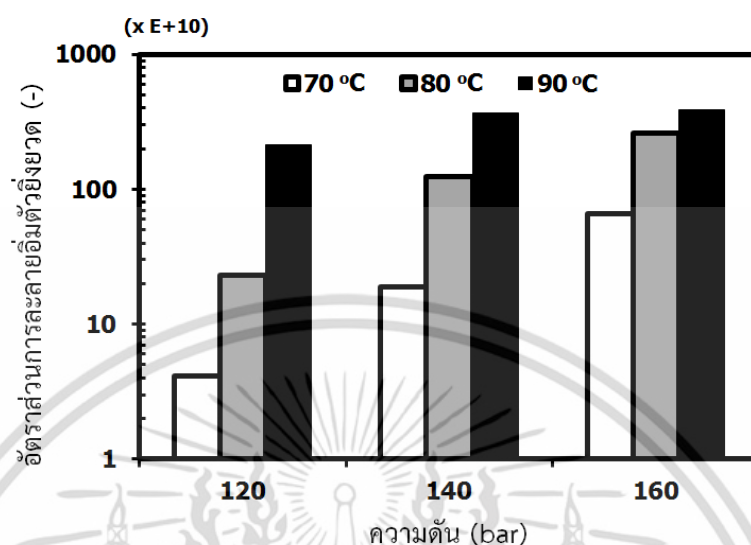
$$S = \frac{y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})}{y^*(T, P)} \quad (4.2)$$

โดย S คือ อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด
 $y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})$ คือ สัดส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว หรือภายในภาวะทนความดันสูง (-)
 $y^*(T, P)$ คือ สัดส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะหลังการขยายตัว (-)

จากสมการที่ (4.2) พบว่าเมื่อเพิ่มความดันและอุณหภูมิก่อนการขยายตัว 120-160 bar และ 70-90 °C จะกระตุ้นให้พาราฟินแว็กซ์ละลายใน sCCO_2 ได้มากขึ้นจึงส่งผลให้ S มีค่าสูงขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวกับ S แสดงได้ดังรูปที่ 4.10 โดยในงานวิจัยนี้ประมาณค่าการละลายโดยใช้สมการสถานะของ Peng-Robinson [22]



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิก่อนการขยายตัวกับอัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวด

จากรูปที่ 4.10 สรุปได้ว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวส่งผลให้พาราฟินแวกซ์มีความสามารถในการละลายใน $scCO_2$ มากขึ้น ค่าอัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวดเพิ่มสูงขึ้น ระบบมีแรงขับของอัตราการเกิดนิวเคลียสเร็วขึ้น เกิดการแบ่งเนื้อสารภายในระบบอย่างรวดเร็ว อนุภาค P-MW จึงมีขนาดเล็กลง

ผลของอุณหภูมิก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาคพาราฟินแวกซ์อธิบายได้จากอัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวดและความหนืดของสารละลายระหว่าง $scCO_2$ กับพาราฟินแวกซ์ โดยเมื่ออุณหภูมิก่อนการขยายตัวเพิ่มขึ้นค่าการละลายของพาราฟินแวกซ์ใน $scCO_2$ มีค่าสูงขึ้นทำให้อัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวดมีค่าทำให้เกิดแรงขับของการเกิดนิวเคลียสส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเร็วในการเกิดนิวเคลียสสูงขึ้น ขนาดอนุภาคจึงมีขนาดเล็กลง [30,38] นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิก่อนการขยายตัวเพิ่มขึ้นทำให้ความหนืดของสารละลายมีค่าลดลงดังรูปที่ 4.11 ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียส (J) มีค่าเร็วขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคเล็กลง ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดนิวเคลียสและความหนืดของสารละลายแสดงได้ดังสมการที่ (4.3) [39]

$$J = \frac{K}{\eta_0} \left(\frac{-\Delta G^* - \Delta G_a}{k_B T} \right) \quad (4.3)$$

โดย J คือ อัตราการเกิดนิวเคลียส

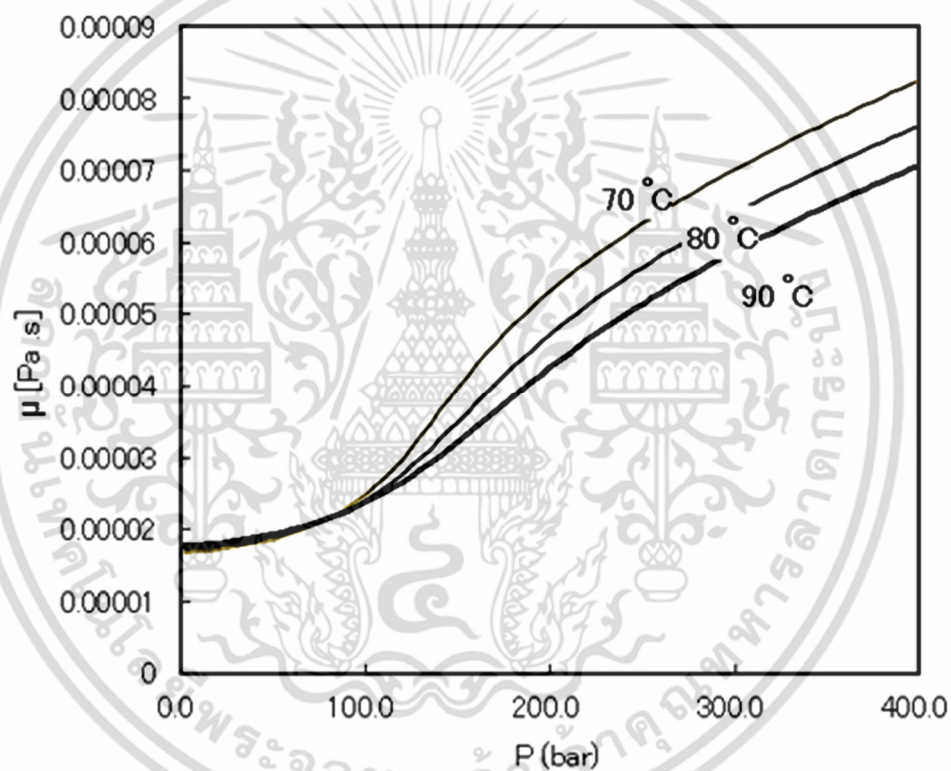
η_0 คือ ค่าความหนืดของสารละลาย

ΔG^* คือ พลังงานอิสระสูงสุดของการเกิดนิวเคลียส

ΔG_a คือ พลังงานกระตุ้นของการถ่ายเทระหว่างนิวเคลียสและวัฏภาคของไหล

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลซ์แมน

T คือ อุณหภูมิ



รูปที่ 4.11 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความดัน และความหนืดของ CO_2

ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์อธิบายได้จากอัตราการเกิดนิวเคลียส โดยเมื่อความดันก่อนการขยายตัวเพิ่มขึ้นอัตราส่วนการละลายอิมิตวียงยวตมีค่าเพิ่มมากขึ้น อัตราการเกิดนิวเคลียส (J) จะเร็วขึ้น ทำให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลง [41,42] ดังรูปที่ 4.9 นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเพิ่มความดันก่อนการขยายตัวของระบบจาก 120 เป็น 160 bar จะสังเกตเห็นกลุ่มก้อนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่มากกว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของพาราฟินแว็กซ์ ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อความดันเพิ่มสูงขึ้นทำให้มีโอกาสเกิดแรงเชื่อมระหว่างอนุภาค (Binding Force) [39,41] เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้เกิดกลุ่มอนุภาคขนาดใหญ่บางส่วนขึ้นดังรูปที่ 4.9 อัตราการเกิดนิวเคลียสอธิบายได้ด้วยสมการที่ (4.4) [39]

$$J = N_0 v \exp\left(\frac{-4\beta^3 v^2 \gamma_{12}^3}{27\alpha^2 (k_B T)^3 (\ln S)^2}\right) \quad (4.4)$$

โดย	J	คือ อัตราการเกิดนิวเคลียส
	N_0	คือ ปริมาณนิวเคลียสต่อหน่วยปริมาตร
	v	คือ ความถี่ของโมเลกุลนิวเคลียสที่ถ่ายเทระหว่างวัฏภาคของไหลและนิวเคลียส
	β	คือ ค่าตัวแปรรูปทรงของพื้นที่
	v	คือ ปริมาตรเชิงโมลของสาร
	γ_{12}	คือ ค่าพลังงานระหว่างวัฏภาคต่อหน่วยพื้นที่
	α	คือ ค่าตัวแปรรูปทรงของปริมาตร
	k_B	คือ ค่าคงที่ของโบลซ์แมน
	T	คือ อุณหภูมิ
	S	คือ อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด

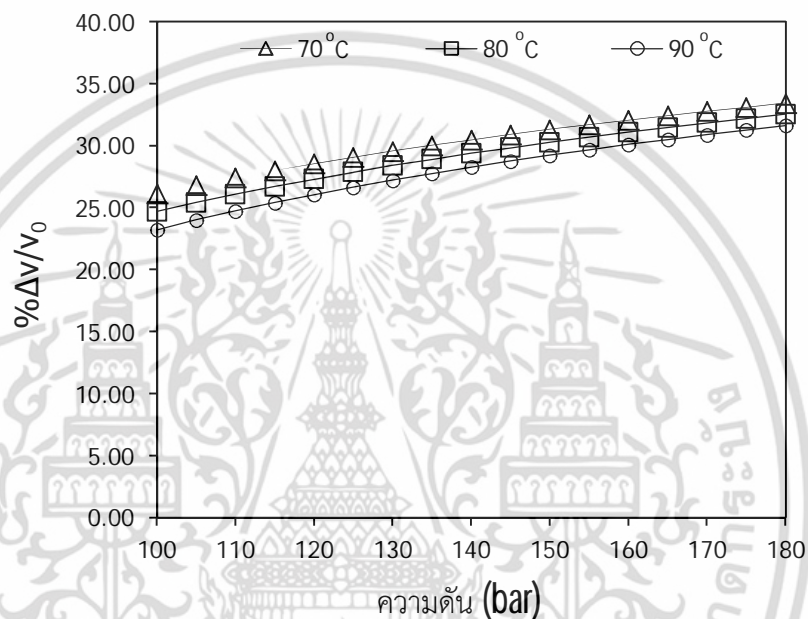
4.3.2 อภิปรายผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัญญาณวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์

ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัญญาณวิทยาของ P-MW นอกจากมีแรงขับเคลื่อนเทอร์โมไดนามิกส์จากสมบัติการละลายของพาราฟินแว็กซ์แล้ว ยังสามารถอภิปรายจากผลของความแตกต่างของสัดส่วนการขยายตัวเชิงปริมาตรของ CO_2 ซึ่งแสดงได้ดังสมการที่ (4.5) [43] เนื่องจากสัดส่วนการขยายตัวดังกล่าวเปรียบเสมือนแรงขับเคลื่อนทางกายภาพของระบบ โดยเมื่อเพิ่มความดันของการขยายตัวส่งผลให้สัดส่วนการขยายตัวเชิงปริมาตรเพิ่มสูงขึ้น จะส่งผลให้สารละลายเนื้อเดียวระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ scCO_2 มีระดับการเกิด Jet Break Up สูงขึ้นและ scCO_2 จะเกิดการแยกวัฏภาคได้รวดเร็วขึ้น P-MW จึงมีขนาดอนุภาคเล็กลง ส่วนผลของอุณหภูมิก่อนการขยายตัวต่อสัดส่วนดังกล่าวจะส่งผลเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อสัดส่วนการขยายตัวเชิงปริมาตรแสดงได้ดังรูปที่ 4.12

$$\frac{\% \Delta v}{v_0(T_0, P_0)} = 100\% \times \left[\frac{v(T, P) - v_0(T_0, P_0)}{v_0(T_0, P_0)} \right] \quad (4.5)$$

โดย $v(T, P)$ คือ ปริมาตรจำเพาะของ CO_2 ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวใดๆ (m^3/kg)

$v(T_0, P_0)$ คือ ปริมาตรจำเพาะของ CO_2 ที่อุณหภูมิและความดันหลังการขยายตัว (m^3/kg)

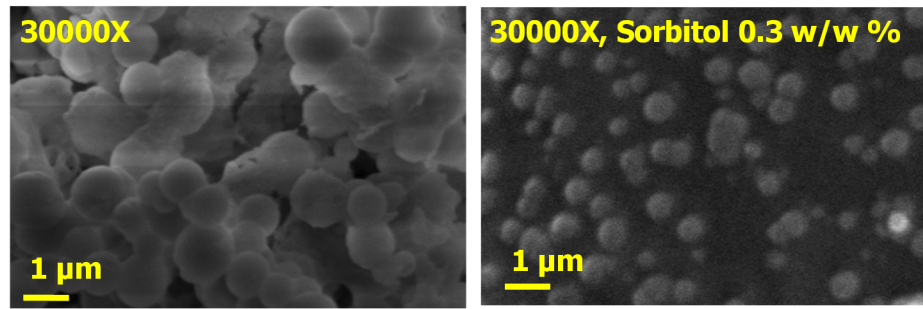


รูปที่ 4.12 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อสัดส่วนการขยายตัวเชิงปริมาตรของ CO_2

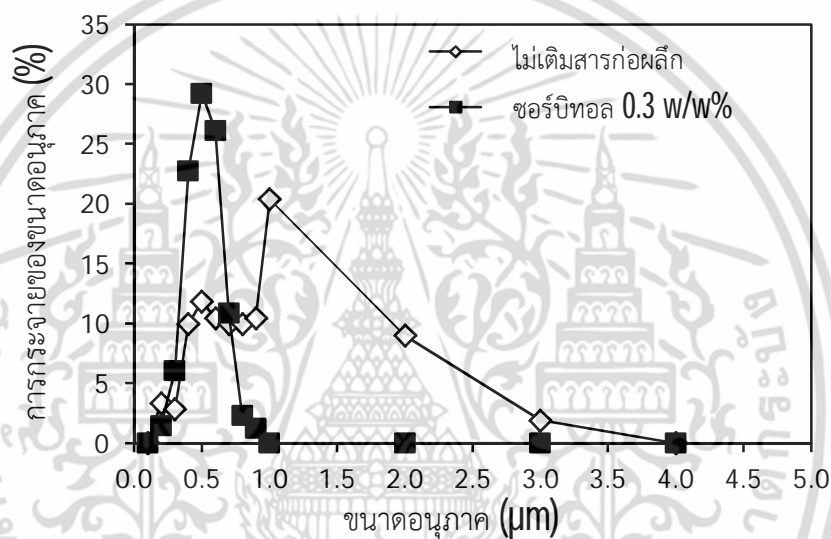
4.4 การศึกษาผลของการเติมสารก่อผลึกต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์ที่ได้จากกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำ

ผลของการเติมสารก่อผลึกต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS ฉีดพ่นไปยังน้ำ อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวคงที่ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 120 bar โดยใช้ซอร์บิทอล [44] เป็นสารก่อผลึกปริมาณ $0.3\text{ w/w}\%$ ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 พบว่าพาราฟินแว็กซ์ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมและขนาดลดลงจาก $0.7\text{-}1.0\text{ }\mu\text{m}$ เป็น $0.4\text{-}0.6\text{ }\mu\text{m}$ มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคลดลง โดยการเติมสารก่อผลึกจะไปกระตุ้นให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเร็วขึ้น [29,44] โดยการลดพลังงานกระตุ้นของการเกิดนิวเคลียสลง พาราฟินแว็กซ์หรือ P-MW ที่เตรียมได้จึงมีขนาดเล็กลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW หลังจากเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80 °C และ 120 bar



รูปที่ 4.14 ผลของสารก่อผลึกต่อขนาดอนุภาค P-MW ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80 °C และ 120 bar

4.5 การศึกษาผลของกระบวนการลดขนาดพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังสารละลายผสมระหว่างน้ำและเอทิลีนไกลคอลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์

การเตรียม P-MW จากกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS สามารถเตรียม P-MW ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมได้ แต่อนุภาคดังกล่าวมีลักษณะติดกันเป็นกลุ่มก้อนซึ่งมีผลต่อการนำไปใช้ประโยชน์ต่อยอดในงานวิจัยและทางอุตสาหกรรม จากงานวิจัยของ Weber และคณะ [45] อธิบายการเกิดการเติบโตของ Phenanthrene บริเวณการขยายตัวอย่างอิสระ (Free Jet Expansion) ของ CO₂ โดยอธิบายว่าสารละลายผสมระหว่าง CO₂ และ Phenanthrene ในบริเวณการขยายตัว

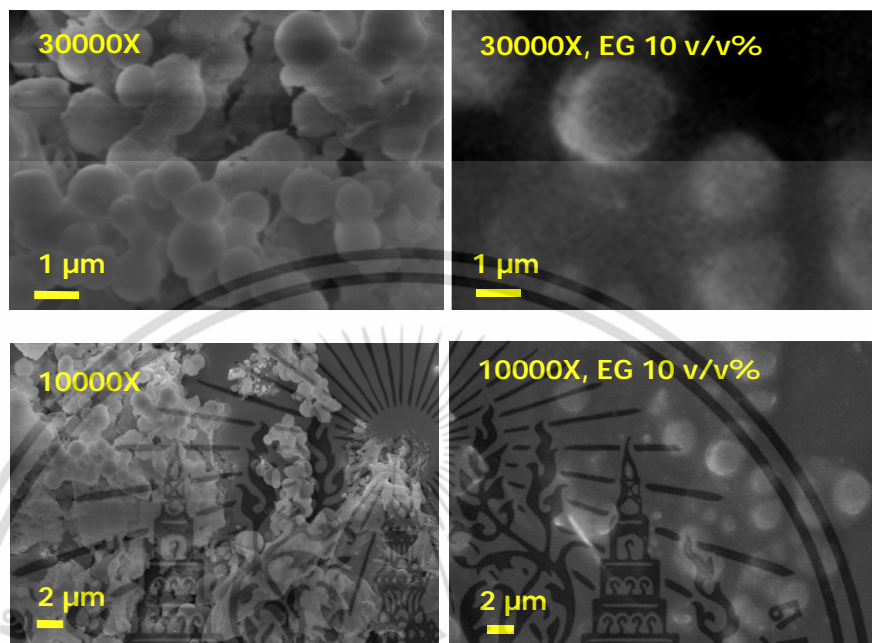
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างอิสระเกิดแรงอัดเพิ่มขึ้น (Recompression) เนื่องจากการอัดตัวของ $scCO_2$ กับอากาศหรือตัวกลาง และการอัดตัวกันของ CO_2 เอง ส่งผลให้เกิดการเพิ่มความดันชั่วขณะหรือบริเวณที่เรียกว่า Shock Cell Region บริเวณดังกล่าวจึงมีแรงขับของการเกิดอนุภาคชั่วขณะทำให้เกิดการเติบโตของอนุภาคอีกครั้ง จากงานวิจัยของ Dalvi และคณะ [32] ได้สนับสนุนสมมุติฐานของการเติบโตของอนุภาคบริเวณการขยายตัวอย่างอิสระ โดยอธิบายว่าการเติบโตบริเวณดังกล่าวจะเกิดการควบรวมเนื้อสารของนิวเคลียสที่เกิดอนุภาค (Condensation) การรวมตัวของอนุภาคที่กำลังควบรวมเนื้อสาร (Coagulation) และการรวมตัวกันของอนุภาคที่กำลังเสถียร (Stable) ซึ่งผลของการเติบโตของอนุภาคในบริเวณการขยายตัวอย่างอิสระนั้นจะส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคที่เตรียมจากเทคนิค RESS

จากปรากฏการณ์ดังกล่าวดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการประยุกต์กระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS ฉีดพ่นไปยังสารละลายผสม หรือเทคนิคที่เรียกว่า Rapid Expansion of Supercritical to Aqueous Solution (RESAS) หรือ Rapid Expansion of Supercritical Solutions into Liquid Solvents (RESOLV) [19,38] โดยสารละลายผสมดังกล่าวนิยมใช้สารละลายผสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวและน้ำ โดยสารลดแรงตึงผิวจะมีสมบัติพิเศษ คือ มีลักษณะการเข้าล้อมรอบอนุภาคหรือสารในลักษณะที่เรียกว่า Micelle โดยล้อมรอบอนุภาคหรือสารที่ไม่มีขั้วด้วยส่วนของสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีขั้วและหันส่วนที่มีขั้วไปยังน้ำ โดยเกิดลักษณะเป็น Suspension เมื่อล้อมรอบสารที่เป็นของแข็ง และเป็น Emulsifier เมื่อล้อมรอบของเหลว ด้วยสมบัติพิเศษของสารลดแรงตึงผิวนี้นี้ จึงมีความสามารถในการทำหน้าที่เป็นสารรักษาเสถียรภาพ (Stabilizer) ของการเกิดอนุภาคโดยจะเข้าไปล้อมรอบอนุภาคในขั้นตอนของการเติบโตของอนุภาคทำให้การควบรวมเนื้อสาร (Condensation และ Coagulation) [15] และการรวมตัวกันของอนุภาค (Agglomeration) ซึ่งส่งผลต่อขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ จากงานวิจัยของ Dalvi และคณะ [32] ประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในการเตรียมอนุภาค Fenofibrate (FNB) ฉีดพ่นไปยังสารละลายผสมระหว่างน้ำและ Tween80 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของ Tween80 จะสามารถลดขนาดอนุภาค FNB จาก 6.0 เหลือ 2.0 μm ซึ่งสอดคล้องกับการลดขนาด Salicylic Acid ของ Türk และคณะ [38] โดยใช้เทคนิค RESAS ฉีดพ่นไปยังสารละลายผสม Tween80 และน้ำ โดยเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Tween80 อนุภาคของ Salicylic Acid มีขนาดเล็กลง

งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษากระบวนการลดขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESAS ที่ความดันก่อนการขยายตัว 120 bar อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 80 °C ฉีดพ่นไปยังตัวกลางสารละลายผสมระหว่างน้ำและ EG (30 °C) สัดส่วนความเข้มข้น EG ต่อ น้ำ 10 v/v% ปั่นกวน 150 rpm และใช้หัวฉีดแบบเกลียวเพื่อกระตุ้นผลการปั่นกวน โดยในการทดลองนี้เปิดวาล์วเพื่อฉีดพ่นสาร 1/4 รอบ เพื่อลดระดับการกระเด็นของสารละลายผสมขณะฉีดพ่น ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.15 พบว่าสามารถเตรียม P-MW ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน ลักษณะดังกล่าวเป็นผลจากสารลดแรงตึงผิวหรือ EG ทำหน้าที่เป็นสารรักษาเสถียรภาพของการเกิดอนุภาค เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว [38] และแรงตึงผิวของน้ำลดลงเมื่อผสม EG รวมทั้งแรงเฉือนของการปั่นกวน สารละลายผสมดังกล่าวทำให้ลดการรวมตัวกันหรือติดกันเป็นกลุ่มของ P-MW เมื่อเปรียบเทียบกับ การฉีดพ่นไปยังน้ำ



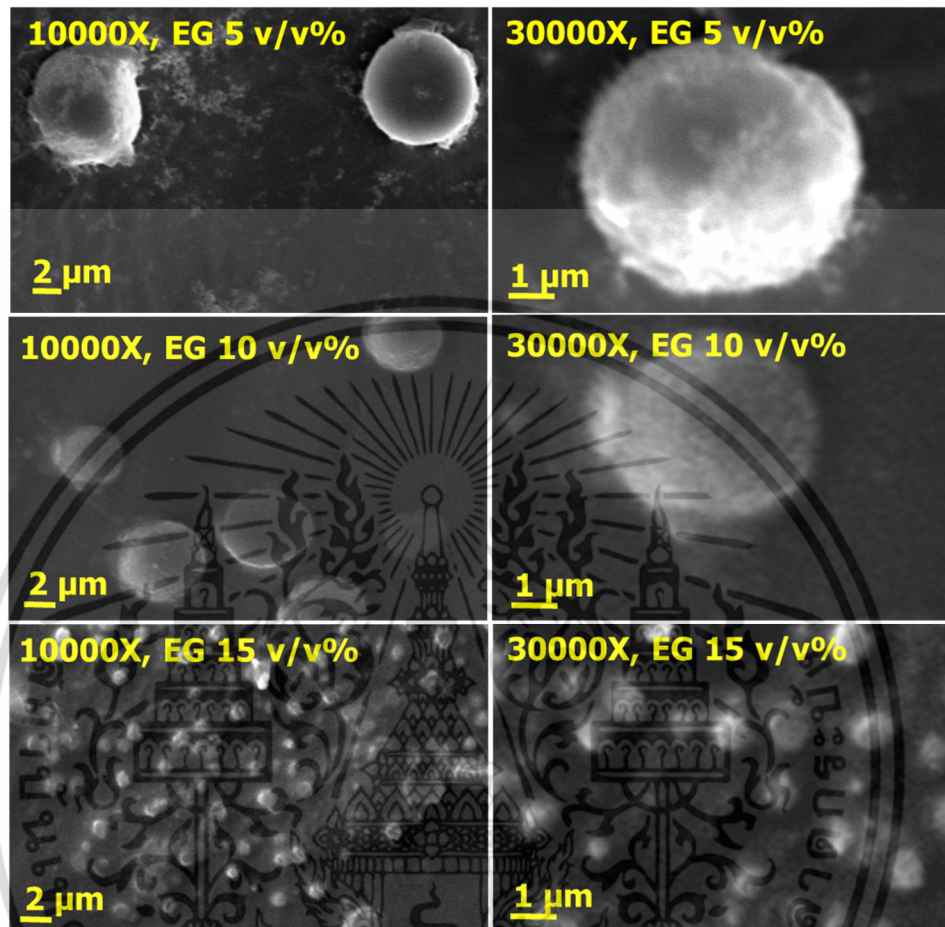
รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพาราฟินแว็กซ์หลังกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำและสารละลายผสมระหว่างน้ำและ EG สัดส่วน 10 v/v%

4.6 การศึกษาผลของความเข้มข้นของเอทิลีนไกลคอลในสารละลายผสมที่ใช้เป็นตัวกลางการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของพาราฟินแว็กซ์

การศึกษาผลของความเข้มข้นของ EG ต่อการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค RESS ต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาค P-MW ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80°C และ 120 bar ที่สัดส่วนความเข้มข้น EG ต่อน้ำ 5, 10 และ 15 v/v% (30°C) ปั่นกวน 150 rpm ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.16 และ 4.17 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ EG อนุภาค P-MW มีขนาดลดลงจาก 7.0 เป็น $1.0\ \mu\text{m}$ ซึ่งเป็นผลมาจาก EG ทำหน้าที่เป็นสารรักษาเสถียรภาพ (Stabilizing) [20] โดย EG จะเข้าไปล้อมรอบพาราฟินแว็กซ์ โดยหันส่วนที่มีขั้วเข้าหาน้ำและส่วนไม่มีขั้วจะเข้าจับพาราฟินแว็กซ์ การล้อมรอบอนุภาคในลักษณะนี้จะช่วยลดการรวมตัวกันของนิวเคลียสของอนุภาคในช่วงการเติบโตในขณะที่เกิดการขยายตัวของสารละลายผสม และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ EG ส่งผลให้ Interfacial Tension ระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ EG ลดลง ทำให้ EG

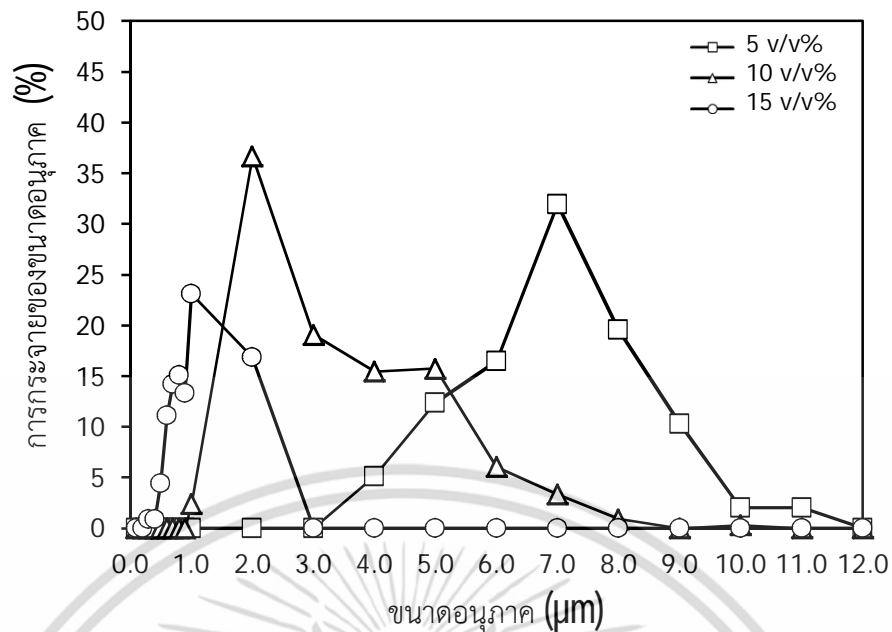
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แพร่เข้าล้อมรอบพาราฟินแว็กซ์ได้เร็วขึ้น จึงมีการถ่ายเทมวลสารระหว่างพาราฟินแว็กซ์ลดลง อนุภาคที่เตรียมได้จึงมีขนาดลดลงและลดการเกาะติดเป็นกลุ่มก้อน



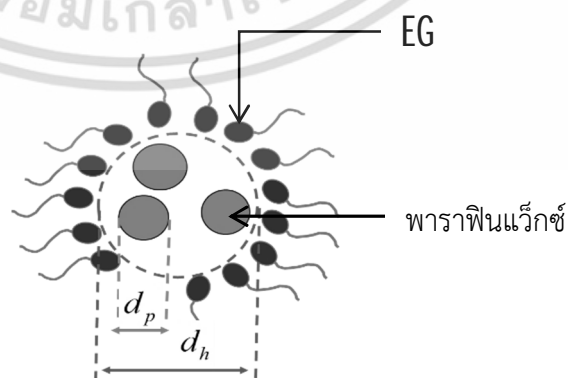
รูปที่ 4.16 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW โดยเทคนิค RESS ฉีดพ่นไปยังสารละลายผสมระหว่าง EG และน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 ผลของความเข้มข้นของ EG ต่อขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์หลังกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESAS

การแพร่ของ EG ในการเข้าล้อมรอบอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์เพื่อลดการถ่ายเทมวลสารของพาราฟินแว็กซ์ในช่วงเติบโตของอนุภาค (Growth) ในลักษณะแบบ Emulsifier โดยเส้นผ่านศูนย์กลางของพื้นที่การล้อมรอบอภิปรายได้จากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไฮเดรชัน (Hydration Diameter, d_h) โดย d_h เปรียบเสมือนขอบเขตหรือพื้นที่ที่พาราฟินแว็กซ์สามารถเกิดการถ่ายเทมวลสารได้ โดยสามารถประมาณค่าได้จากความสัมพันธ์ของการถ่ายเทมวลสารที่มีการเคลื่อนที่แบบสุ่มหรือ Brownian Motion และ สมการของสโตกไฮสไตร์น (Stokes-Einstein Equation) [15] ดังสมการที่ (4.6)



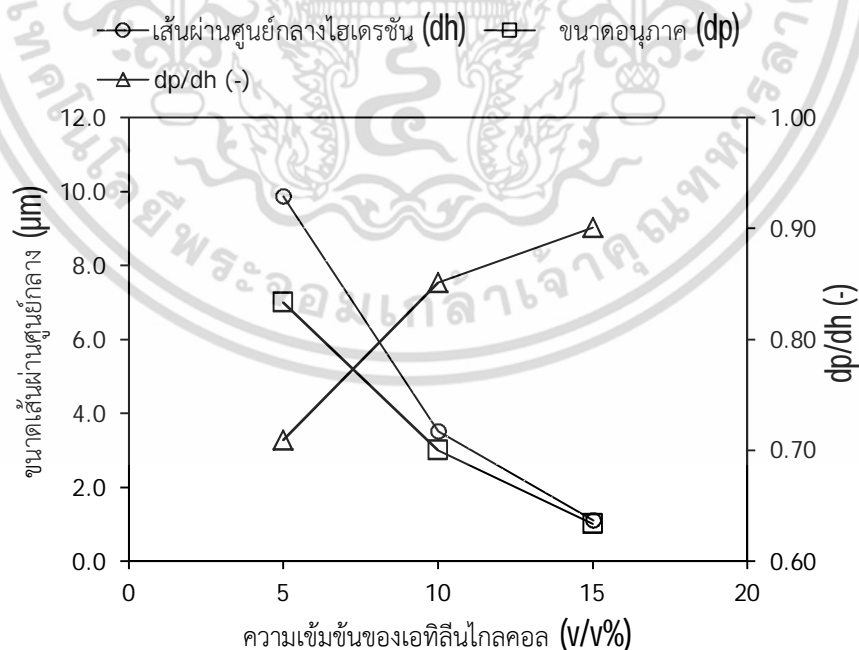
รูปที่ 4.18 การแพร่ของ EG ในการเข้าล้อมรอบอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (4.6)$$

- โดย k คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซแมน Boltzmann's constant 1.38×10^{-23} (J/K)
 T คือ อุณหภูมิ (K)
 η คือ ความหนืดไดนามิกส์ (Pa.s)
 D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm^2/s)

ผลของความเข้มข้นของ EG ต่อขนาดอนุภาคของ P-MW และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไฮดรอลิกของ EG พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้น EG จาก 5-15 v/v% เส้นผ่านศูนย์กลางไฮดรอลิกของ EG มีขนาดลดลงจาก 9.9 เป็น 1.1 μm ในขณะที่ขนาดอนุภาค P-MW มีขนาดลดลงจาก 7.0 เป็น 1.0 μm ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของ EG ส่งผลให้ EG ที่ละลายในน้ำมีแรงขับเคลื่อนการแพร่เพิ่มขึ้น [15] จึงส่งผลให้สามารถเข้าล้อมรอบพาราฟินแว็กซ์ได้เร็วขึ้นดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางไฮดรอลิกจึงมีขนาดเล็กลง ดังนั้นพาราฟินแว็กซ์จึงมีพื้นที่จำกัดของการถ่ายเทมวลสารลดลง ส่งผลให้อนุภาค P-MW มีขนาดลดลง และผลของการเพิ่มความเข้มข้น EG ดังกล่าว ส่งผลให้ EG มีการกระจายตัวได้ดี [46] และทั่วถึงในการล้อมรอบพาราฟินแว็กซ์ ส่งผลให้ปริมาณอนุภาค P-MW ต่อหน่วยพื้นที่ของไฮดรอลิกมีสัดส่วนลดลง ขนาดอนุภาค P-MW จึงมีสัดส่วนใกล้เคียงกับเส้นผ่านศูนย์กลางไฮดรอลิกมากขึ้น ดังรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 ลักษณะสัมพันธ์ทางวิทยาของ P-MW โดยเทคนิค RESS ฉีดพ่นไปยังสารละลายผสมระหว่าง EG และน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 อภิปรายผลสถานะของกระบวนการต่อระดับการรวมตัวกันของอนุภาค

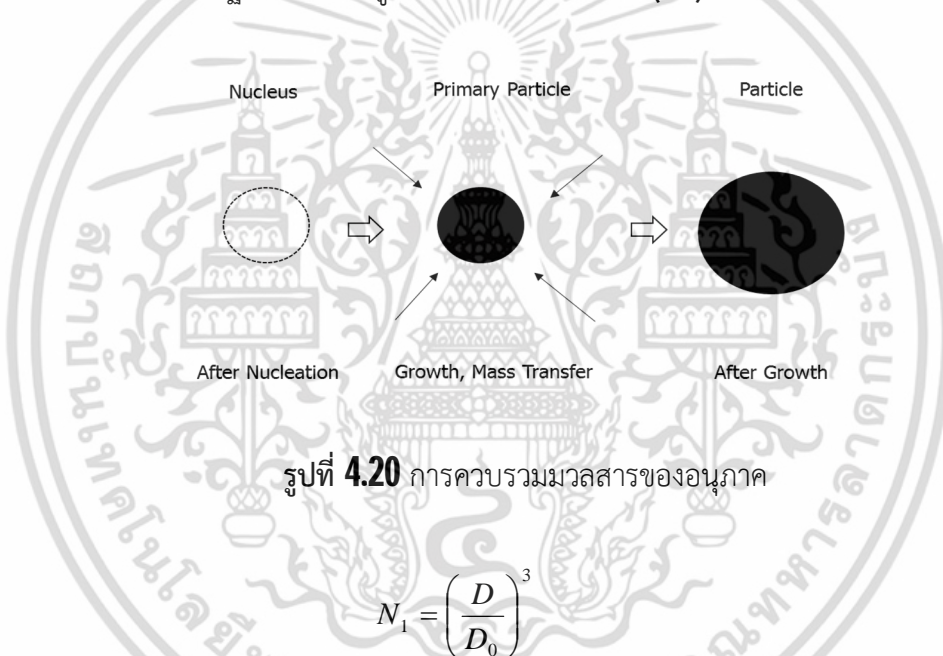
การศึกษาการพัฒนากระบวนการเตรียมพาราฟินไมโครสเฟียร์แว็กซ์ หรือ P-MW โดยประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ โดยทำการศึกษาพัฒนาและปรับปรุงกระบวนการเพื่อหาปัจจัยและตัวแปรที่เหมาะสมในการเตรียม P-MW โดยทำการศึกษากการปรับเปลี่ยนตัวสถานะของตัวกลางในการฉีดพ่นโดยการฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวระหว่าง $scCO_2$ และพาราฟินแว็กซ์ไปยังอากาศ [30] น้ำ และสารละลายผสมระหว่าง EG และน้ำร่วมกับการปั่นกวน 150 rpm พร้อมทั้งลดอัตราการลดความดันในช่วงการฉีดพ่นลง $\frac{1}{4}$ เท่า โดยในที่นี้ EG ทำหน้าที่เป็นสารรักษาเสถียรภาพของอนุภาคในช่วงการเติบโตของอนุภาคดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยผลของตัวกลางในการฉีดพ่นจะส่งผลชัดเจนต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้ นอกจากนี้ยังทำการศึกษผลของสถานะต่างๆ ของกระบวนการ เช่น อุณหภูมิและความดันก่อนการฉีดพ่น ผลของสารก่อผลึก ซึ่งสถานะดังกล่าวจะส่งผลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสและขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์ดังที่ได้นำเสนอในหัวข้อที่ผ่านมา

จากสถานะของการดำเนินการดังกล่าวที่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์นั้นสามารถอธิบายได้ด้วยตัวแปรที่เรียกว่าระดับของการควรรวมเนื้อสารของอนุภาค หรือ Degree of Agglomeration (N) ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เป็นผลมาจากการปรับเปลี่ยนสถานะของกระบวนการต่างๆ นั้น จะส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้มากน้อยเพียงใด

โดยทั่วไปแล้วการเกิดอนุภาคของสารเนื่องจากการแยกวัฏภาคของสารเนื้อเดียวดังเช่นเทคนิค RESS นั้นอนุภาคปฐมภูมิ (Primary Particle) ที่เตรียมได้นั้นจะมีลักษณะเป็นทรงกลมตามรูปร่างคณิตของหัวฉีด ลักษณะการเกิดหยดละอองสาร และผลจากการเกิดนิวเคลียสซึ่งระบบของการเกิดนิวเคลียสจะเกิดขึ้นเมื่อนิวเคลียสมิพื้นที่ผิวสัมผัสของแต่ละนิวเคลียสสูงสุดหรือรูปทรงกลม และเป็นสถานะที่ระบบมีพลังงานของการเกิดนิวเคลียสต่ำสุด ซึ่งจากผลดังกล่าวนี้ทำให้สามารถเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของสารต่างๆ ได้ แต่โดยทั่วไปพบว่าอนุภาคของสารทั่วไปที่เตรียมได้นั้นมีทั้งลักษณะทรงกลมที่มีขนาดแตกต่างกัน ลักษณะเป็นทรงกลมติดกันเหมือนพวงองุ่น หรือมีลักษณะเป็นผลึกหลายเหลี่ยม ซึ่งลักษณะที่แตกต่างกันนี้เป็นผลมาจากสถานะของกระบวนการเตรียมอนุภาคดังกล่าวที่แตกต่างกัน จึงส่งผลให้เกิดการควรรวมเนื้อสารในลักษณะที่แตกต่างกันไป ทั้งเกิดการควรรวมเนื้อสารโดยที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาคแต่ไม่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยา หรือส่งผลทั้งขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ดังนี้

(1) การควบรวมเนื้อสารโดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค

โดยลักษณะดังกล่าวนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการควบรวมมวลสารของอนุภาคปฐมภูมิที่ต่ำ หรือ **Agglomeration** ที่ต่ำ หรือเกิดการควบรวมมวลสารในช่วงต้นของการเติบโตของอนุภาค ส่งผลให้ไม่เกิดการควบรวมมวลสารระหว่างอนุภาคปฐมภูมิ หรือแม้กระทั่งการควบรวมระหว่างนิวเคลียสของสาร ปรากฏการณ์ดังกล่าวจะส่งผลต่อขนาดอนุภาคที่เปลี่ยนแปลงไปเท่านั้น จึงทำให้อนุภาคดังกล่าวมีลักษณะทรงกลมเช่นอนุภาคปฐมภูมิ แต่จะส่งผลต่อขนาดที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งยากต่อการวิเคราะห์ได้ว่าระบบดังกล่าวมีระดับการรวมตัวกันของอนุภาค มากน้อยเพียงใด โดยจากการศึกษาของ Yue และคณะ [48] ได้แสดงสมการแสดง **Degree of Agglomeration** หรือ **N** โดยตั้งสมมุติฐานว่าระบบเกิดการควบรวมมวลสารโดยที่ลักษณะของรูปทรงของอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงในสามมิติหรือมีการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคโดยที่อนุภาคไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปทรงหรือลักษณะสัณฐานวิทยา ดังรูปที่ 4.20 และสมการที่ (4.7)



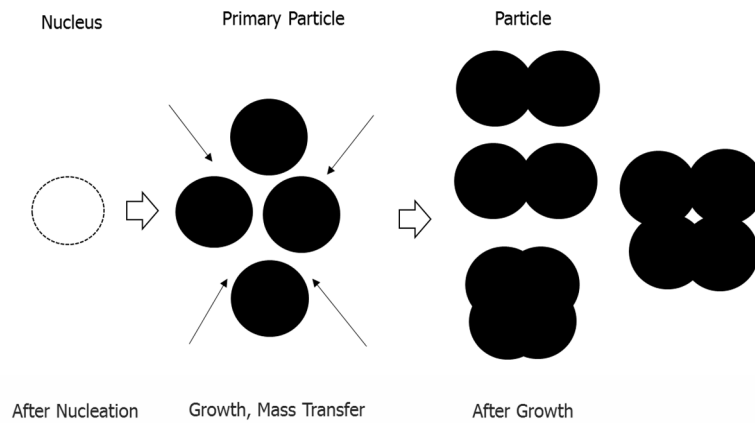
โดย D คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค (μm)

D_0 คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคปฐมภูมิ (μm)

(2) การควบรวมเนื้อสารโดยมีการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค

การควบรวมมวลสารในลักษณะดังกล่าวนี้เนื่องจากระบบ มีการรวมตัวกันของอนุภาค ในช่วงท้ายของการเติบโตส่งผลให้มีการควบรวมมวลสารระหว่างอนุภาคหรือในลักษณะที่เรียกอีกอย่างหนึ่งว่า **Aggregation** จากการอธิบายรูปแบบการเชื่อมระหว่างอนุภาคในลักษณะดังกล่าวนี้ Palzer [49] ได้แสดงรูปแบบการควบรวมมวลสารในรูปแบบ 2 มิติ ดังรูปที่ 4.21 และสมการที่ (4.8)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 การควบรวมมวลสารระหว่างอนุภาค

$$N_2 = \left(\frac{x}{a}\right)^2 \quad (4.8)$$

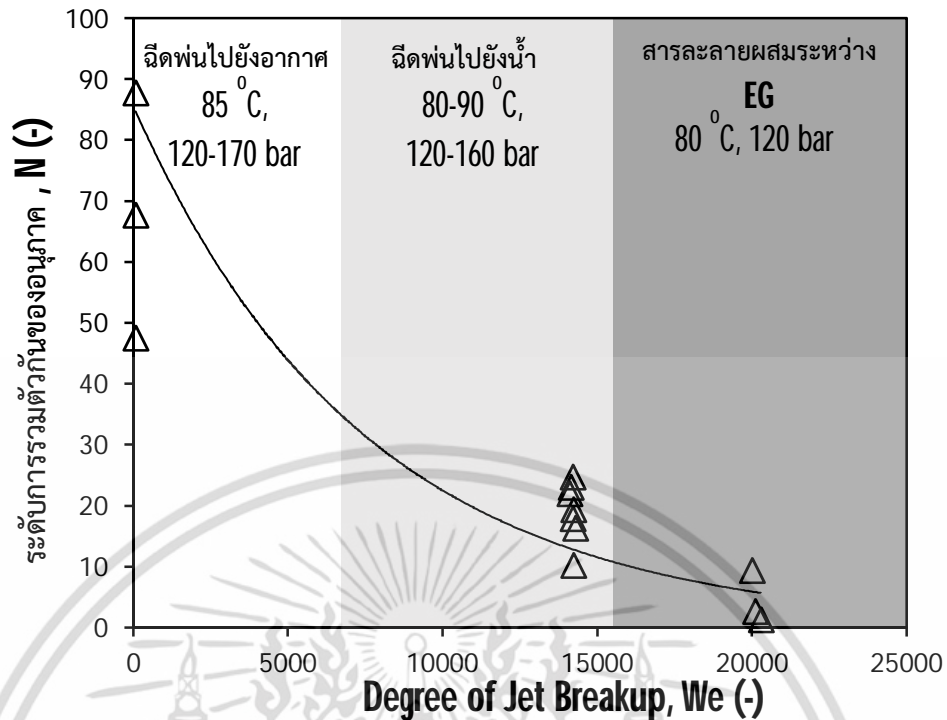
โดย x คือ ความยาวทั้งหมดของพื้นที่ที่เกิดการเชื่อมต่อกันของอนุภาค (μm)
 a คือ เส้นรอบวงของอนุภาคปฐมภูมิ (μm)

จากงานวิจัยนี้พบว่าสามารถเตรียมอนุภาคที่มีรูปแบบของอนุภาคในทั้งสองรูปแบบ
 ดังนั้นงานวิจัยที่จึงได้ประมาณค่าระดับการรวมตัวกันของอนุภาคของกระบวนการจากผลรวมของ
 สมการที่ (4.7) และ (4.8) ดังสมการที่ (4.9)

$$N = N_1 + N_2 \quad (4.9)$$

ผลจากการประมาณค่าระดับการรวมตัวกันของอนุภาคของระบบแสดงได้ดังรูปที่ 4.22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.22 ผลของกระบวนการ RESS ต่อระดับการรวมตัวกันของอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์



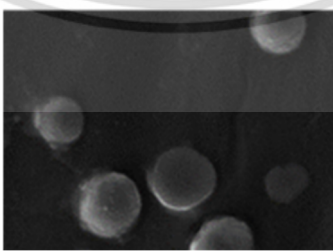
จากรูปที่ 4.22 แสดงผลของสถานะในการดำเนินการในกระบวนการเตรียม P-MW ด้วยเทคนิค RESS พบว่าผลของตัวกลางการเปลี่ยนแปลงตัวกลางในการฉีดพ่นจะส่งผลต่อระดับของ Jet Break Up โดยการเปลี่ยนตัวกลางจากอากาศเป็นน้ำ ความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นส่งผลให้ We มีค่าเพิ่มขึ้น และการฉีดพ่นสารละลายไปยัง EG พร้อมการปั่นกวนจะช่วยลดความหนืดของสารรักษาสถียรภาพซึ่ง EG จะลดแรงตึงผิวของน้ำส่งผลให้ We มีค่าเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ระดับการรวมตัวกันของอนุภาคหรือส่งผลต่อลักษณะรูปทรงและลักษณะสีฐานวิทยาของอนุภาค ทั้งนี้เนื่องจากการปรับเปลี่ยนสถานะดังกล่าวเป็นการปรับเปลี่ยนในช่วงของการขยายตัวอย่างอิสระหรือช่วงของการแยกวัฏภาค ซึ่งระบบจะเกิดการควบรวมมวลสารหรือการเติบโตของอนุภาค ซึ่งจะส่งผลอย่างมากต่อลักษณะสีฐานวิทยาที่ตั้งได้กล่าวมาแล้ว และจากการศึกษาพบว่าการฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวไปยังอากาศจะมีระดับการรวมตัวกันของอนุภาคที่สูงในช่วง 45-90 ซึ่งส่งผลให้ลักษณะของอนุภาคที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นผลึกหลายเหลี่ยมและมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคที่เตรียมได้จากการฉีดพ่นไปยังน้ำ ซึ่งอนุภาคที่เตรียมได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมแต่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีค่า N ในช่วง 12-26 ส่วนการฉีดพ่นไปยังสารละลายผสมระหว่าง EG และน้ำโดยมีการกระตุ้นด้วยการปั่นกวน 150 rpm โดยลดอัตราการฉีดพ่นโดยการเปิดวาล์ว $\frac{1}{4}$ ส่วน เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการ 2 กระบวนการข้างต้น พบว่ากระบวนการดังกล่าวนี้สามารถเตรียมอนุภาค P-MW ที่มี

ลักษณะไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีค่า N ในช่วง 1-10 ซึ่งรายละเอียดได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ผ่านมา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวและการใส่สารก่อผลึกนั้นจะส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้ แต่จะส่งผลต่อขนาดของอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์ทั้งนี้เนื่องจากเกิดสภาวะกระตุ้นในช่วงของการเกิดนิวเคลียสตั้งที่ได้กล่าวมาแล้ว รวมทั้งการเพ่งความเข้มข้นของ EG จะช่วยลดขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้เช่นเดียวกัน

จากนั้นเมื่อทำการวิเคราะห์ผลของตัวกลางในการฉีดพ่นแต่ละกระบวนการจะพบว่าแต่ละกระบวนการจะมีค่า N_2 ซึ่งส่งผลโดยตรงกับรูปร่างของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้ ซึ่งการฉีดพ่นไปยังอากาศจะมีค่า N_2 มากกว่าการฉีดพ่นไปยังการฉีดพ่นไปยังน้ำและสารรักษาเสถียรภาพการเกิดอนุภาคตามลำดับ ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สรุปผลของการ RESS ต่อระดับการรวมตัวกันของอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์

ตัวกลางในการฉีดพ่นและสภาวะในการดำเนินการ	ลักษณะสัณฐานวิทยา	We	N_1	N_2	N
1. ฉีดพ่นไปยังอากาศ - 85 °C - 120-170 bar		80	40-80	5-10	45-90
2. ฉีดพ่นไปยังน้ำ - 70-90 °C - 120-160 bar - ซอร์บิทอล 0.3 w/w %		14,000	10-20	2-6	12-26
3. ฉีดพ่นไปยังสารรักษาเสถียรภาพ - 80 °C - 120 bar - EG (5-15 v/v %)		20,000	1-9	0-1	2-10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.8 การเพิ่มความสามารถในการละลายของพาราฟินแว็กซ์โดยใช้ตัวทำละลายร่วม

เนื่องจากโดยทั่วไปพาราฟินแว็กซ์มีความสามารถละลายใน scCO_2 ในปริมาณน้อย ส่งผลให้กระบวนการ RESS ไม่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม จึงมีการใช้ตัวทำละลายร่วมของเหลวในการเพิ่มความสามารถในการละลายดังกล่าว แต่การเลือกใช้สารทำละลายร่วมดังกล่าว (Co-solvent Selection) เป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องทำการศึกษา เพื่อประเมินโอกาสในการทำละลายของตัวทำละลายร่วม โดยการประเมินพื้นฐานที่นิยมใช้โดยทั่วไปนิยมใช้ค่าตัวแปรการละลาย (Solubility Parameter, δ) ในการประยุกต์เพื่อใช้ประโยชน์ในการเลือกตัวทำละลายของสาร ดังนี้ [50,51] ค่าตัวแปรการละลายเป็นสัดส่วนระหว่างพลังเชื่อมภายในโมเลกุลของสาร (Cohesion Energy, E) และปริมาตรเชิงโมลของสาร (Molar Volume, \bar{V}) ดังสมการที่ (4.10)

$$\delta = \frac{E}{\bar{V}} \quad (4.10)$$

โดยค่าตัวแปรการละลายจะประกอบด้วยสมบัติการละลายทางเคมีพื้นฐานของสาร 3 สมบัติ คือ สภาพความไม่มีขั้วหรือการกระจายตัวแบบแวนเดอร์วาลส์ (Dispersion, δ_D) สภาพความมีขั้ว (Polar, δ_P) และพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond, δ_H) โดยการประเมินสมบัติการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายทำได้โดยใช้ข้อมูลทางสถิติและการจำลอง (Simulation) ในตัวแปร RED ซึ่ง RED เปรียบเสมือนรัศมีหรือขอบเขตโมเลกุลของอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (R_a) กับขอบเขตหรือรัศมีจำเพาะของการละลายของตัวทำละลายมาตรฐาน (R_0) ดังสมการที่ (4.11)

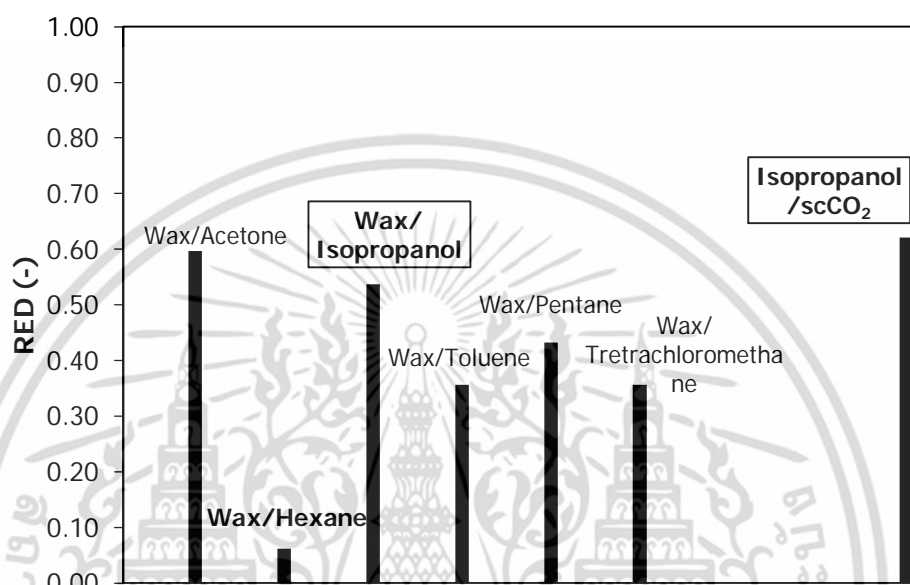
$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (4.11)$$

โดย RED น้อยกว่าหรือเท่ากับ 1.0 แสดงว่ารัศมีของอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลายอยู่ในขอบเขตการละลายของตัวทำละลาย ดังนั้นตัวทำละลายดังกล่าวจะมีความสามารถในการทำละลายสารดังกล่าวได้ รัศมีของ R_a สามารถประมาณได้ดังสมการที่ (4.12)

$$R_a^2 = 4 \times (\delta_{solute} - \delta_{solvent})_D^2 + (\delta_{solute} - \delta_{solvent})_P^2 + (\delta_{solute} - \delta_{solvent})_H^2 \quad (4.12)$$

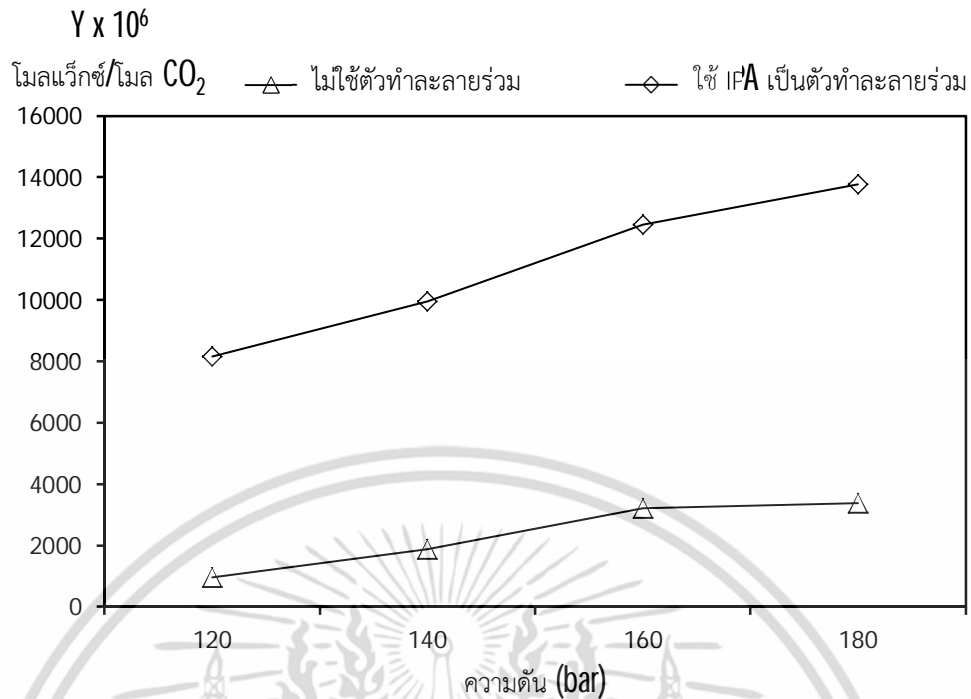
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่า RED ของพาราฟินแว็กซ์กับตัวทำละลายอินทรีย์แสดงได้ดังรูปที่ 4.23 จากรูป พบว่า โดยทั่วไปตัวทำละลายที่สามารถทำละลายพาราฟินแว็กซ์ได้นั้นส่วนใหญ่เป็นสารอินทรีย์ระเหยง่าย และก่อมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาพบว่า IPA เป็นสารอินทรีย์ที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมน้อยและสามารถทำละลายพาราฟินแว็กซ์และมีความสามารถในการละลายใน $scCO_2$ งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วมภายในระบบ



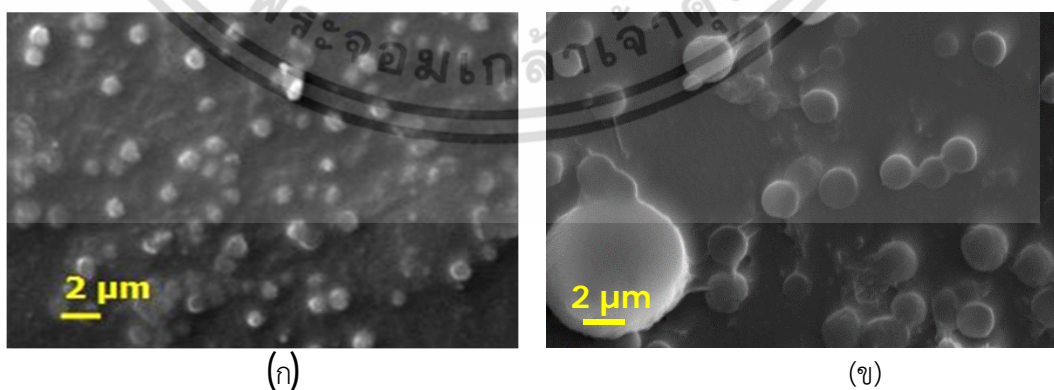
รูปที่ 4.23 สมบัติการละลายของพาราฟินแว็กซ์กับตัวทำละลายอินทรีย์

การศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมไอโซโพรพานอล (Isopropanol, IPA) ต่อค่าการละลายของแว็กซ์ใน $scCO_2$ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 120 bar ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.24 ความสามารถในการละลายของแว็กซ์เพิ่มขึ้นประมาณ 10 เท่า ซึ่งเป็นผลมาจาก IPA กระตุ้นให้พาราฟินแว็กซ์มีสภาพขี้ไคลเคียงกับ $scCO_2$ มากขึ้น



รูปที่ 4.24 ค่าการละลายของแก๊สใน sCCO₂ (สัดส่วนโมล×10⁶) โดยใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วม

นอกจากนี้ พบว่าการเตรียมอนุภาค P-MW ด้วยเทคนิค RESS โดยใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วม ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80 °C และ 120 bar ที่สัดส่วนความเข้มข้น EG ต่อ น้ำ 15 v/v% จะมีขนาดประมาณ 2.0 μm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคที่เตรียมได้จากกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวทำละลายร่วม เนื่องจากมีปริมาณสารมากขึ้นและพาราฟินแก๊สละลายใน IPA ในขั้นตอนของ Jet Break Up ทำให้เกิดการควบรวมเนื้อสารหรือการถ่ายเทมวลสารในขั้นตอนของการเติบโตของอนุภาคปริมาณมากอนุภาคที่ได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.25

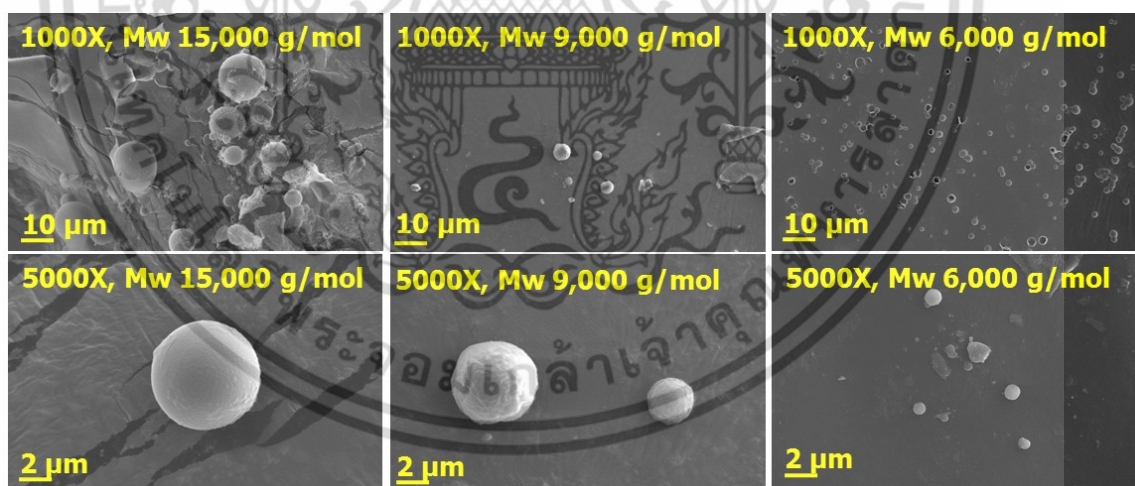


รูปที่ 4.25 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ P-MW โดยเทคนิค RESS (ก) ไม่ใช้ตัวทำละลายร่วม (ข) ใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

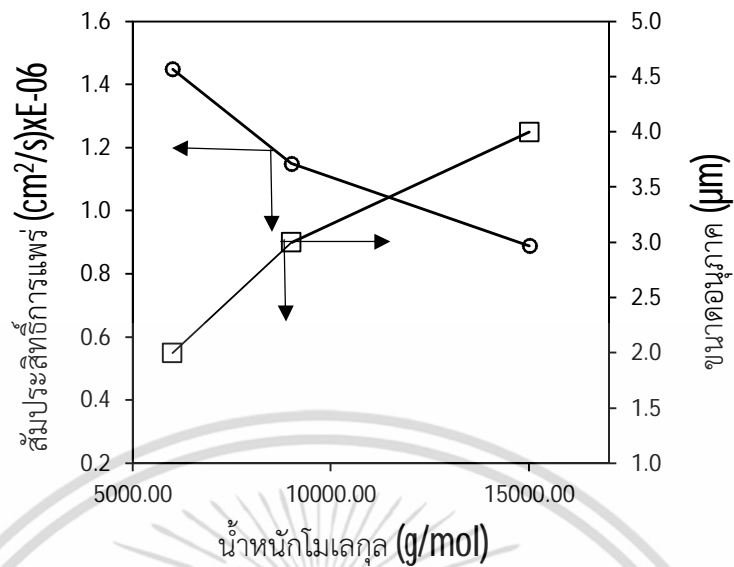
4.9 ผลของน้ำหนักโมเลกุลต่อการเตรียมพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (PE-MW)

การลดขนาดของพอลิเอทิลีนแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS เพื่อเตรียม PE-MW (Polyethylene Microsphere Wax) เพื่อนำไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชันในการเตรียม PE-OMW (Polyethylene Oxidized Microsphere Wax) เนื่องจาก PE-MW มีความไม่อิมิตัวหรือมีพันธะคู่ภายในโครงสร้าง จึงนิยมประยุกต์ในการเตรียม OMW ทั้งนี้เนื่องจากโดยทั่วไปพอลิเอทิลีนแว็กซ์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีมีน้ำหนักโมเลกุลที่หลากหลาย ดังนั้นงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของน้ำหนักโมเลกุลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ PE-MW ที่น้ำหนักโมเลกุล 6,000-15,000 g/mol อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar สัดส่วน EG ต่อ น้ำ 15 v/v% (30 °C) พบว่าเมื่อน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนแว็กซ์ลดลงจะส่งผลให้ PE-MW ที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลงจาก 7.0 เป็น 1.0 μm ดังรูปที่ 4.26 ทั้งนี้เนื่องจากที่สภาวะดังกล่าวพอลิเอทิลีนแว็กซ์ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่ามีความสามารถในการละลายใน scCO_2 ได้น้อยกว่า จึงมีแรงขับเคลื่อนการเกิดนิวเคลียสน้อยกว่า ขนาดอนุภาคจึงมีขนาดใหญ่กว่า เช่นเดียวกับหัวข้อ 4.3 และนอกจากนี้พบว่าเมื่อสารมีน้ำหนักโมเลกุลสูงจะเกิดอัตราการแพร่ในการถ่ายโอนมวลสารช้า [52] จึงมีเวลาในการรวบรวมมวลสารก่อนอนุภาคเสถียรตัวในช่วงการเติบโตมาก อนุภาคที่เตรียมได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลมากขึ้น ดังรูปที่ 4.27



รูปที่ 4.26 ผลของน้ำหนักโมเลกุลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ PE-MW ด้วยเทคนิค RESS

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.27 ผลของน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนแวกซ์ต่อสัมประสิทธิ์การแพร่และขนาดอนุภาค PE-MW

โดยสัมประสิทธิ์การแพร่ของพอลิเอทิลีนแวกซ์ประมาณค่าได้จากการประยุกต์ความสัมพันธ์ของ Stoke- Einstein [52] ดังสมการที่ (4.13)-(4.16) ดังนี้

$$D = \frac{kT}{6\eta\pi R_H} \quad (4.13)$$

$$R_g = \frac{r}{6} \quad (4.14)$$

$$r = 7,500 \times \sqrt{M_w} \quad (4.15)$$

$$R_H = \frac{R_g}{1.5} \quad (4.16)$$

โดย k	คือ	ค่าคงที่ของโบลต์สแมน Boltzmann's constant 1.38×10^{-23} (J/K)
T	คือ	อุณหภูมิ (K)
η	คือ	ความหนืดไดนามิกส์ (Pa.s)
r	คือ	ค่าเชิงสถิติรัศมีของวงโคจรการเคลื่อนที่
R_g	คือ	รัศมีของวงโคจรการเคลื่อนที่ของสาร (Gyration Radius)
R_H	คือ	รัศมีไฮโดรไดนามิกส์

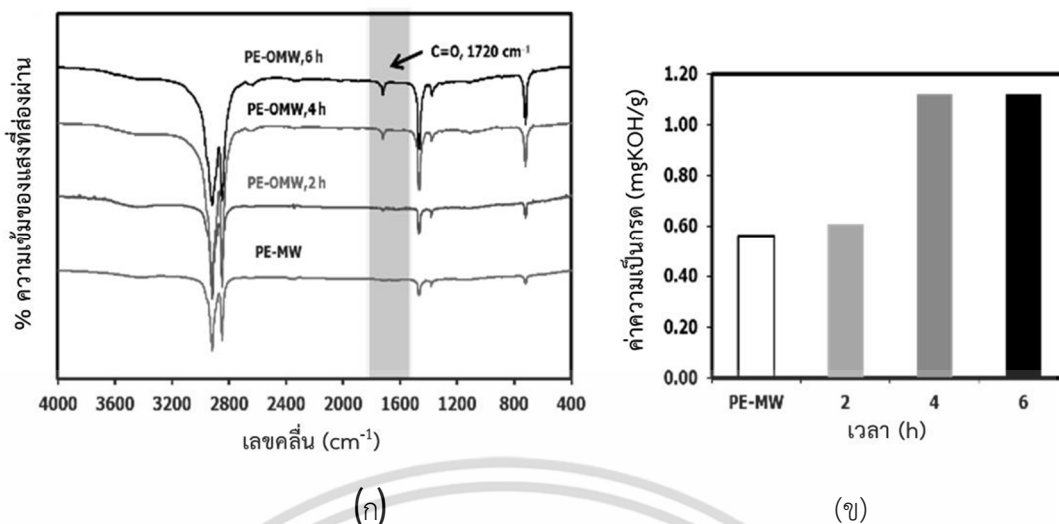
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 2 การเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ scCO_2

4.10 การศึกษาผลของระยะเวลาในการออกซิเดชัน

การศึกษาผลของระยะเวลาในการออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 ด้วย H_2O_2 ต่อการปรับปรุงพื้นผิวของ PE-MW หรือการเตรียม PE-OMW สัดส่วนโมล PE-MW และ H_2O_2 1:30 ที่อุณหภูมิ 55°C ความดัน 120 bar โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา 2, 4 และ 6 h ตามลำดับ ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.28 (ก) จากผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบว่าสเปกตรัมของ PE-MW ก่อนออกซิเดชันไม่ปรากฏสัญญาณของหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$) ที่ความยาวคลื่น $1,720\text{ cm}^{-1}$ หลังจากออกซิเดชันเป็นเวลา 2 h ปรากฏสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลเพิ่มในโครงสร้างของ PE-MW เล็กน้อย เมื่อเพิ่มเวลาในการออกซิเดชันเป็น 4 และ 6 h พบว่าปรากฏสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลชัดเจนขึ้นและมีความสูงของจุดยอดพีคใกล้เคียงกัน โดยการเกิดออกซิเดชันที่สภาวะของการทดลองกระตุ้นให้ H_2O_2 เกิดการแตกตัวเป็นออกซิเจน จากนั้นออกซิเจนจะเข้าทำปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระของ PE-MW ที่ถูกกระตุ้นในขั้นแผ่ขยาย (Propagation) และเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเป็นหมู่คาร์บอนิลและภายในโครงสร้างของ PE-MW ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น PE-OMW [53]

จากนั้นทำการวัดค่าความเป็นกรด (Acid value) ของ PE-OMW ดังรูปที่ 4.28 (ข) พบว่าค่าความเป็นกรดของ PE-MW ก่อนออกซิเดชันมีค่าเท่ากับ 0.560 mgKOH/g และหลังจากออกซิเดชันหรือ PE-OMW มีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเท่ากับ 0.608 mgKOH/g และที่ระยะเวลา 4 และ 6 h มีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเท่ากัน คือ 1.121 mgKOH/g เนื่องจากในเวลาดังกล่าวเข้าสู่สมดุลของการออกซิเดชัน โดยความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของหมู่คาร์บอนิลภายในโครงสร้างและสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี



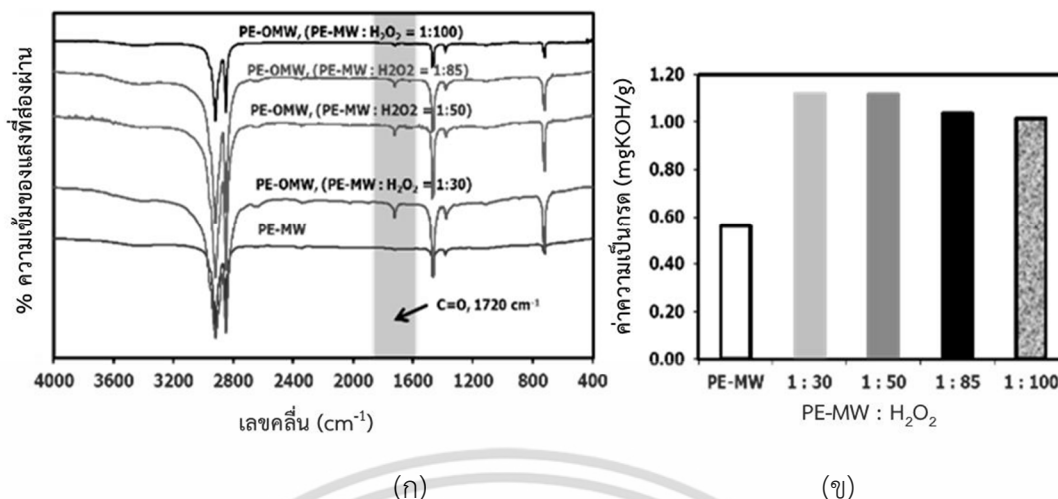
รูปที่ 4.28 ผลของระยะเวลาในการออกซิเดชัน สัดส่วนโมล 1:30 อุณหภูมิ 55 °C ความดัน 120 bar ต่อ (ก) ฟิวรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีของ PE-MW และ PE-OMW (ข) ความเป็นกรดของ PE-MW และ PE-OMW

4.11 การศึกษาผลของสัดส่วนของพอลิเอทิลีนไมโครสเฟียร์แว็กซ์และไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อการออกซิเดชัน

การศึกษาผลของสัดส่วนของ PE-MW และ H₂O₂ ต่อการออกซิเดชัน PE-MW ภายใต้บรรยากาศของ scCO₂ เพื่อเตรียม PE-MW อุณหภูมิ 55 °C ความดัน 120 bar เป็นเวลา 6 h โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สัดส่วนโมลของ PE-MW ต่อ H₂O₂ เป็น 1:30, 1:50, 1:85 และ 1:100 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟิวรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี แสดงดังรูปที่ 4.29 (ก) พบว่าที่สัดส่วน 1:30 และ 1:50 ปรากฏสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลชัดเจนและเมื่อทำปฏิกิริยาที่สัดส่วน 1:85 และ 1:100 พบว่ามีความสูงของจุดยอดและพื้นที่ใต้กราฟในตำแหน่งของหมู่คาร์บอนิลลดลง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Srinivas และ Mukhopadhyay [53] พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ H₂O₂ สูงเป็นสาเหตุให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลมากเกินไป [54, 55] และเกิดการรวมตัวกันของ PE-MW อีกครั้ง

จากการวัดค่าความเป็นกรดของ PE-OMW ที่เตรียมได้ในสภาวะอุณหภูมิ 55 °C ความดัน 120 bar เป็นระยะเวลา 6 h ดังรูปที่ 4.29 (ข) พบว่าค่าความเป็นกรดของ PE-OMW เมื่อเพิ่มสัดส่วนจาก 1:30 เป็น 1:50 มีค่าเท่ากับ 1.121 และ 1.115 mgKOH/g ตามลำดับ ในขณะที่เพิ่มสัดส่วนเป็น 1:85 และ 1:100 มีค่าความเป็นกรดลดลงเท่ากับ 1.037 และ 1.015 mgKOH/g ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟิวรีเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

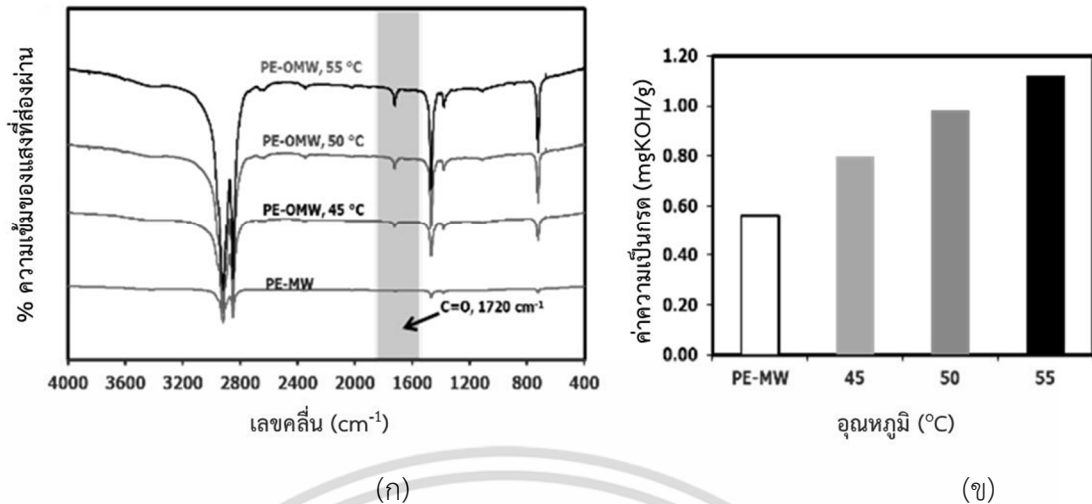


รูปที่ 4.29 ผลของสัดส่วน PE-MW และ H₂O₂ ในการออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 55 °C ความดัน 120 bar
 ต่อ (ก) พูเรียรัทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีของ PE-MW และ PE-OMW
 (ข) ความเป็นกรดของ PE-MW และ PE-OMW

4.12 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการออกซิเดชัน

การศึกษาผลของอุณหภูมิในการออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศของ scCO₂ ด้วย H₂O₂ ต่อการปรับปรุงพื้นผิวของ PE-MW หรือการเตรียม PE-OMW สัดส่วน PE-MW และ H₂O₂ 1:30 ความดัน 120 bar โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 45, 50 และ 55 °C ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียรัทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปี แสดงดังรูปที่ 4.30 (ก) พบว่าสัญญาณของหมู่คาร์บอนิลเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากอุณหภูมิสูงส่งผลทำให้โมเลกุลของ H₂O₂ เหนียวน้ำให้เกิดอนุมูลอิสระบนสายโซ่โมเลกุลของ PE-MW ได้มาก และเพิ่มอัตราการสลายตัวของ H₂O₂ เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดโมเลกุลของออกซิเจนเข้าทำปฏิกิริยาหรือเกิดการถ่ายเทมวลสารภายในปฏิกิริยามากขึ้น จึงสามารถตรวจวัดหมู่คาร์บอนิลได้ชัดเจนมากขึ้น

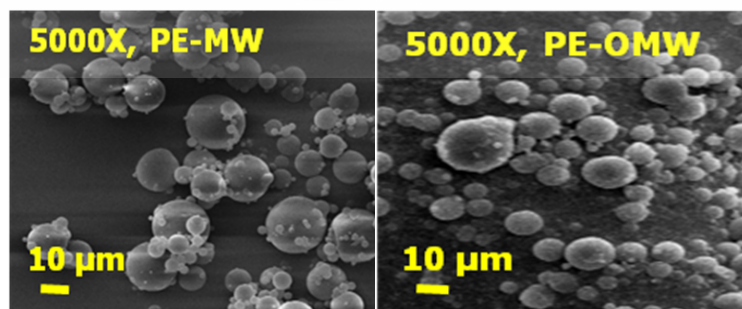
จากการวัดค่าความเป็นกรดของ PE-OMW ดังรูปที่ 4.30 (ข) พบว่าค่าความเป็นกรดของ PE-OMW หลังจากออกซิเดชันที่สัดส่วนโมลของ PE-MW ต่อ H₂O₂ เท่ากับ 1:30 ความดัน 120 bar เป็นเวลา 6 h และอุณหภูมิ 45, 50 และ 55 °C มีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเท่ากับ 0.797, 0.981 และ 1.121 mgKOH/g ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียรัทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรสโคปีดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น



รูปที่ 4.30 ผลของอุณหภูมิในการออกซิเดชัน สัดส่วนโมล 1:30 ความดัน 120 bar ต่อ (ก) ฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของ PE-MW และ PE-OMW (ข) ความเป็นกรดของ PE-MW และ PE-OMW

4.13 ผลการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์แว็กซ์

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์แว็กซ์ก่อนการออกซิเดชันหรือ PE-MW และออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์หรือ PE-OMW หลังการออกซิเดชันด้วย H_2O_2 ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ ความดัน 120 bar อุณหภูมิ 55 °C สัดส่วน PE-OMW ต่อ H_2O_2 1:30 ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.31 พบว่า PE-MW ก่อนการออกซิเดชันและ PE-OMW ที่ได้จากการออกซิเดชันมีรูปร่างเป็นทรงกลมและขนาดไม่เปลี่ยนแปลงที่ประมาณ 6.0-9.0 μm และไม่เกิดการแตกหักของอนุภาค ทั้งนี้เนื่องจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ใช้ในการศึกษาเป็นสภาวะต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของ PE-MW ที่มีจุดหลอมเหลวประมาณ 100 °C ดังนั้น PE-OMW จึงมีลักษณะสัณฐานวิทยาไม่เปลี่ยนแปลงมากเมื่อเปรียบเทียบกับ PE-MW



รูปที่ 4.31 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ PE-MW และ PE-OMW

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

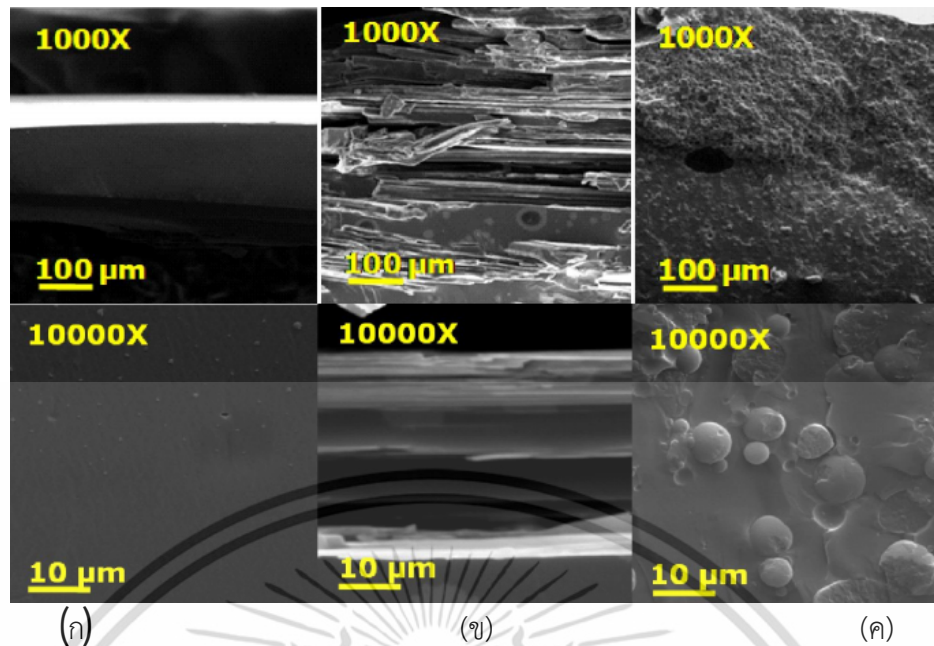
4.14 การประยุกต์ใช้ออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แก้วเป็นวัสดุเปลี่ยนวัฏภาค (PCM)

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการประยุกต์ใช้ผลิตภัณฑ์ PE-OMW ที่เตรียมได้ทำหน้าที่เป็นวัสดุ PCM เพื่อเป็นทางเลือกของการใช้วัสดุดูดกลืนความร้อนในลักษณะของสารเติมแต่งในสีทาบ้าน และเป็น การเพิ่มมูลค่าของแก้วซีให้มีมูลค่าทางเศรษฐศาสตร์เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการ กระจายตัว การผสม สมบัติทางความร้อนและสมบัติการยึดเกาะพื้นผิวของสีเมื่อผสม PE-OMW ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุ PCM สำหรับสีทาเคลือบพื้นผิวที่ช่วยการ ประหยัดพลังงาน

4.14.1 การศึกษาการกระจายตัวและการผสมของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แก้วในสี เคลือบใสสูตรน้ำ

(1) ผลของลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคแก้วซี

การศึกษาผลของลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคแก้วซีต่อการกระจายตัวและผสมใน สีเคลือบใสสูตรน้ำ เปรียบเทียบระหว่างพาราฟินแก้วซีที่มีลักษณะเป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยมขนาด 0.1-1.0 cm กับอนุภาค PE-MW ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็ก 1.0-10.0 μm โดยการเติม แก้วซีในสีเคลือบใสปริมาณ 15 w/w% ผ่านการผสมด้วยการปั่นกวน 150 rpm เป็นเวลา 10 min ความหนาของสีประมาณ 500 μm สีเคลือบใสสูตรน้ำซึ่งเป็นสีที่ไม่มีส่วนผสมของเม็ดสี (Pigment) เป็นองค์ประกอบมีลักษณะเป็นพื้นสีเนื้อเดียวดังรูปที่ 4.32 (ก) พบว่าการเติมพาราฟินแก้วซีที่มี ลักษณะเป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยมมีการกระจายตัวในสีเคลือบใสสูตรน้ำไม่ดี เนื่องจากสมบัติความ ไม่ชอบน้ำและความหนาแน่นที่น้อยกว่าทำให้มีการเกาะกลุ่มกันของแผ่นผลึกของพาราฟินแก้วซี ด้านบนผิวของเนื้อสีเคลือบใสสูตรน้ำ รวมทั้งเป็นผลจากลักษณะทางกายภาพที่เป็นแผ่นผลึก หลายเหลี่ยมของพาราฟินแก้วซีทำให้ต้านทานการเคลื่อนที่หรือการกระจายตัวในสีเคลือบใสสูตรน้ำ จึงทำให้อนุภาคพาราฟินแก้วซีดังกล่าวเกาะกันเป็นกลุ่มและกระจายตัวได้ไม่ดีในสีเคลือบใสสูตรน้ำ ดังรูปที่ 4.32 (ข) จากนั้นเมื่อศึกษาการผสม PE-MW ในสีเคลือบใสสูตรน้ำ พบว่ามีการกระจายตัว ของอนุภาคทรงกลมของ PE-MW ในสีเคลือบใสสูตรน้ำได้ดี โดยมีการเกาะกลุ่มกันลดลง เมื่อเปรียบเทียบกับพาราฟินแก้วซีที่เป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยม ดังรูปที่ 4.32 (ค) ทั้งนี้เป็นผลจาก ลักษณะทรงกลมของ PE-MW มีแรงเสียดทานระหว่างอนุภาคต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับลักษณะแผ่นผลึก หลายเหลี่ยม [56,57] ส่งผลให้มีการกระจายตัวในสีเคลือบใสสูตรน้ำได้ดีดังรูปที่ 4.32



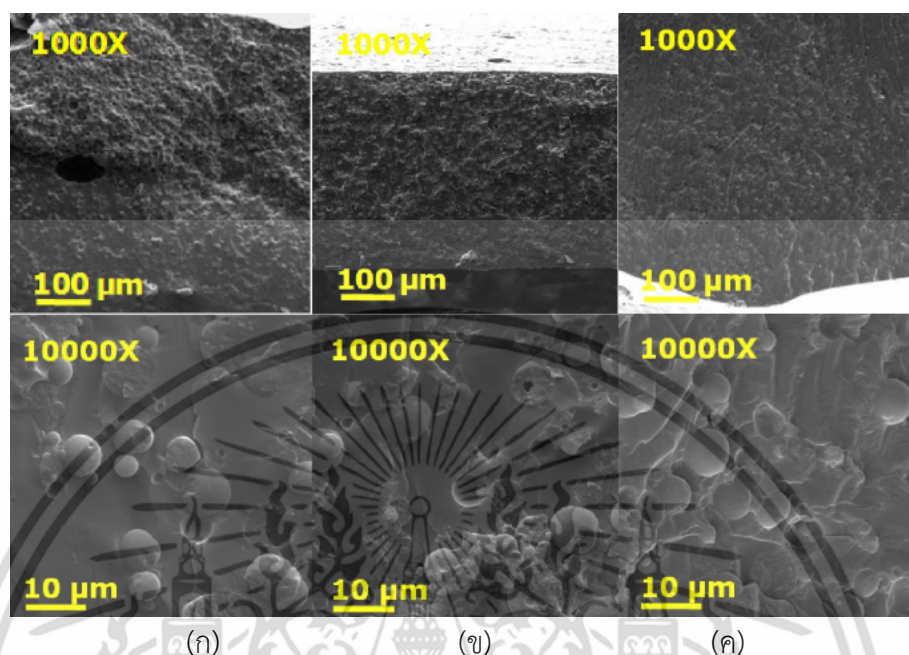
รูปที่ 4.32 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสียเคลือบโพลีโพรพิลีน (ก) ไม่มีการผสมแว็กซ์ (ข) ผสมพาราฟินแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นผลึก 15 w/w% และ (ค) ผสม PE-MW 15 w/w%

(2) ผลของสมบัติความมีขี้ของอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์

การศึกษาผลของสมบัติความชอบน้ำหรือความมีขี้ของ MW ต่อการกระจายตัวและการผสมในสียเคลือบโพลีโพรพิลีน โดยศึกษาเปรียบเทียบระหว่าง PE-MW ที่ไม่มีขี้กับแว็กซ์ที่มีขี้ คือ คาร์นูบาไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Carnauba Microsphere Wax , C-MW) และ PE-OMW ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีความมีขี้มากขึ้นด้วยวิธีทางเคมีโดยปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ H_2O_2 ที่สัดส่วน 1:30 อุณหภูมิ $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ความดัน 120 bar ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ โดยการเติมแว็กซ์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ $10.0\text{ }\mu\text{m}$ ในสียเคลือบโพลีโพรพิลีนปริมาณ 15 w/w% พบว่า C-MW และ PE-OMW สามารถกระจายตัวในสียเคลือบโพลีโพรพิลีนได้ดีกว่า PE-MW ดังแสดงในรูปที่ 4.33 เนื่องจากแว็กซ์ดังกล่าวมีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลภายในโครงสร้างซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีขี้เช่นเดียวกับสียเคลือบโพลีโพรพิลีนที่มีส่วนผสมของอะคริลิก (Acrylic) ดังนั้นอนุภาคแว็กซ์ดังกล่าวจึงสามารถแขวนลอยและกระจายตัวอยู่ในสียเคลือบโพลีโพรพิลีนได้ดีกว่า โดยทั่วไปแว็กซ์ที่เป็นสารที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าจะลอยตัวบนพื้นผิวของสียเคลือบโพลีโพรพิลีน การผสมโดยการปั่นกวนจะทำให้แว็กซ์ กระจายตัวได้ดีในสียเคลือบโพลีโพรพิลีน จากนั้นในขณะที่สีกำลังแห้งหรือความหนืดเพิ่มขึ้นแว็กซ์จะเกิดการคืบตัวหรือลอยตัวกลับบนพื้นผิวของสียเคลือบโพลีโพรพิลีน การเพิ่มความมีขี้แก่พื้นผิวแว็กซ์ส่งผลให้ระยะเวลาหรืออัตราในการคืบตัวดังกล่าวนานขึ้นและนานกว่าระยะเวลาในการแห้งและเมื่อความหนืดของสีเพิ่มขึ้นทำให้อนุภาคแว็กซ์ที่มีขี้ดังกล่าวจึงมีการกระจายตัวในสียเคลือบโพลีโพรพิลีนได้ดีกว่า PE-MW ที่ไม่มีขี้ซึ่งมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคบางส่วนโดยเฉพาะด้านบนผิวของสียเคลือบโพลีโพรพิลีน นอกจากนี้พบว่า C-MW และ PE-OMW อยู่ในสียเคลือบโพลีโพรพิลีนในลักษณะเอนแคปซูเลตที่ดี [56,57] โดยมีการผสมกัน (Merging) ระหว่างเนื้อสี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และอนุภาคแว็กซ์ดังกล่าวและไม่มีโพรงอากาศอยู่ระหว่างอนุภาคแว็กซ์และสี่เคลือบใสสูตรน้ำ เนื่องจากมีสมบัติความมีขี้ผึ้งดังกล่าวส่งผลให้แว็กซ์ดังกล่าวผสมเข้ากับสี่เคลือบใสได้ดีดังรูปที่ 4.33



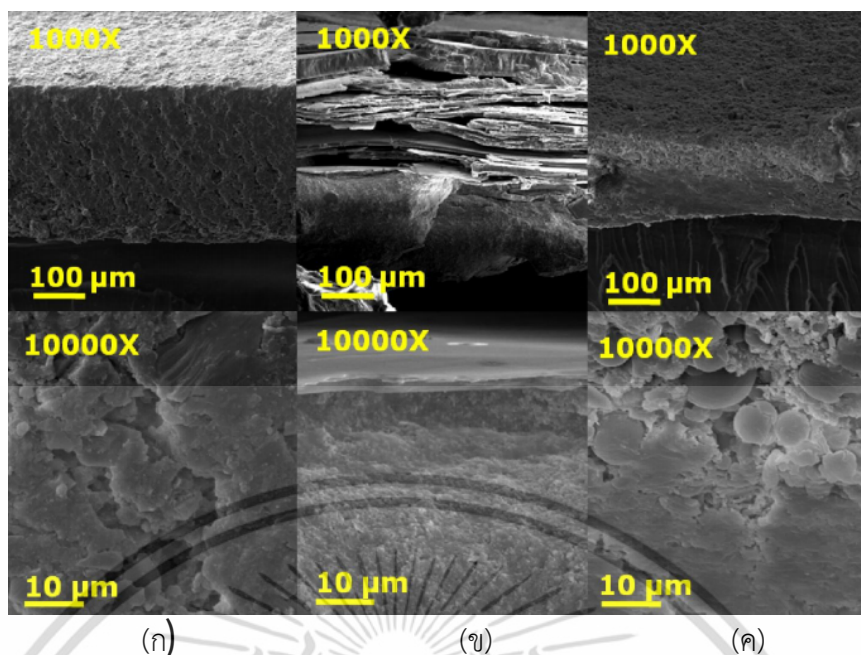
รูปที่ 4.33 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสี่เคลือบใสสูตรน้ำที่ผสม MW 15 w/w% (ก) PE-MW (ข) C-MW และ (ค) PE-OMW

4.14.2 การศึกษาการกระจายตัวและการผสมของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ในสีอะคริลิกสูตรน้ำ

(1) ผลของลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคแว็กซ์

การศึกษาผลของลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคแว็กซ์ต่อการกระจายตัวและการผสมในสีอะคริลิกสูตรน้ำซึ่งเป็นสีที่นิยมใช้ทั่วไปในท้องตลาด โดยศึกษาเปรียบเทียบระหว่างพาราฟินแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยมขนาด 0.1-1.0 cm กับอนุภาค PE-MW ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กประมาณ 10.0 µm โดยการเติมแว็กซ์ในสีเคลือบอะคริลิกสูตรน้ำปริมาณ 15 w/w% ผสมด้วยการปั่นกวน 150 rpm เป็นเวลา 10 min ความหนาของชั้นฟิล์มสีประมาณ 500 µm สีอะคริลิกสูตรน้ำซึ่งเป็นสีที่มีส่วนผสมของเม็ดสีเป็นองค์ประกอบมีลักษณะเป็นพื้นสีที่มีการกระจายตัวของเม็ดสีขนาดเล็กดังรูปที่ 4.34 (ก) พบว่าการผสมแว็กซ์ทั้ง 3 ประเภทในสีอะคริลิกสูตรน้ำที่มีเม็ดสีผสมอยู่ไม่ส่งผลต่อการกระจายตัวของเม็ดสีและการผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์และสีอะคริลิกเมื่อเปรียบเทียบกับ การผสมในสีเคลือบใสสูตรน้ำ โดย PE-MW ที่มีลักษณะทรงกลมขนาดเล็กมีการกระจายตัวได้ดีกว่าพาราฟินแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นผลึกเช่นเดียวกับการผสมในสีเคลือบใสสูตรน้ำดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 4.13.1 (1) แสดงได้ดังรูปที่ 4.34

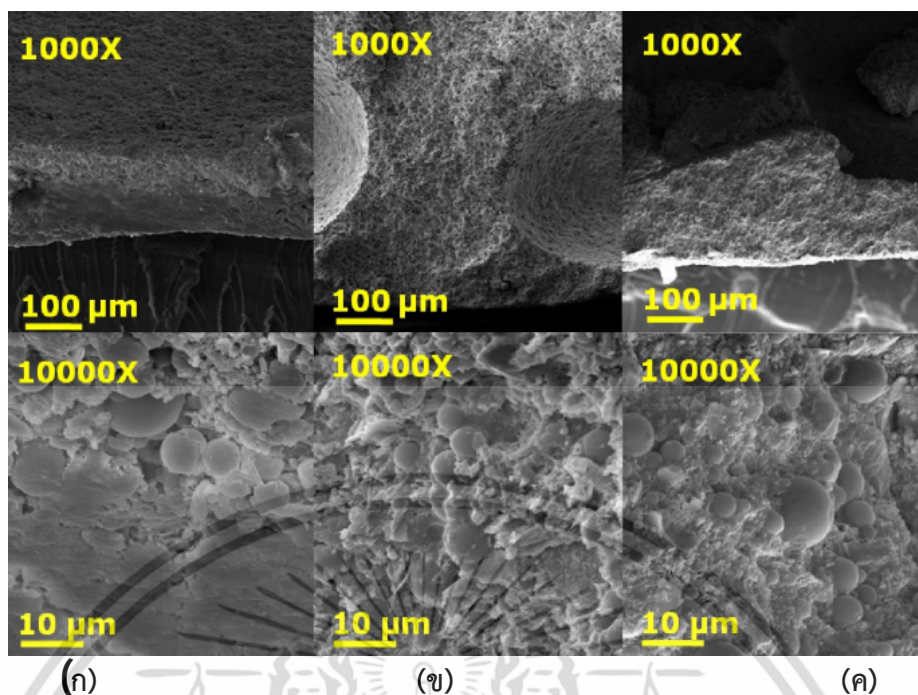
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.34 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสีอะคริลิกสูตรน้ำ (ก) ไม่มีการผสมแว็กซ์ (ข) ผสมพาราฟินแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นผลึกหลายเหลี่ยม 15 w/w% และ (ค) ผสมอนุภาค PE-OMW 15 w/w%

(2) ผลของสมบัติความมีขี้วของอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์

การศึกษาผลของสมบัติความมีขี้วของอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์ต่อการกระจายตัวและการผสมในสีอะคริลิกสูตรน้ำ โดยศึกษาเปรียบเทียบระหว่างการผสม PE-MW ที่ไม่มีขี้วกับแว็กซ์ที่มีขี้ว คือ C-MW และ PE-OMW ที่ผ่านการปรับปรุงพื้นผิวให้มีความมีขี้วมากขึ้นด้วยวิธีการทางเคมี โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันเช่นเดียวกับหัวข้อ 4.13.1 (2) โดยการเติมอนุภาคแว็กซ์ที่มีขนาด 10.0 μm ในสีอะคริลิกสูตรน้ำปริมาณ 15 w/w% พบว่า C-MW และ PE-OMW สามารถกระจายตัวและผสมในสีได้ดีกว่า PE-MW ที่ไม่มีขี้วดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ 7.10 โดยเม็ดสีในสีอะคริลิกไม่ส่งผลต่อการกระจายตัวและการผสมดังกล่าว แสดงได้ดังรูปที่ 4.35 ทั้งนี้เนื่องจากเม็ดสีที่ผสมในสีอะคริลิกมีขนาดเล็กกว่าแว็กซ์ประมาณ 100-1,000 เท่า



รูปที่ 4.35 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของสีอะคริลิกสูตรน้ำที่ผสมไมโครสเฟียร์แว็กซ์ 15 w/w% (ก) PE-MW (ข) C-MW และ (ค) PE-OMW

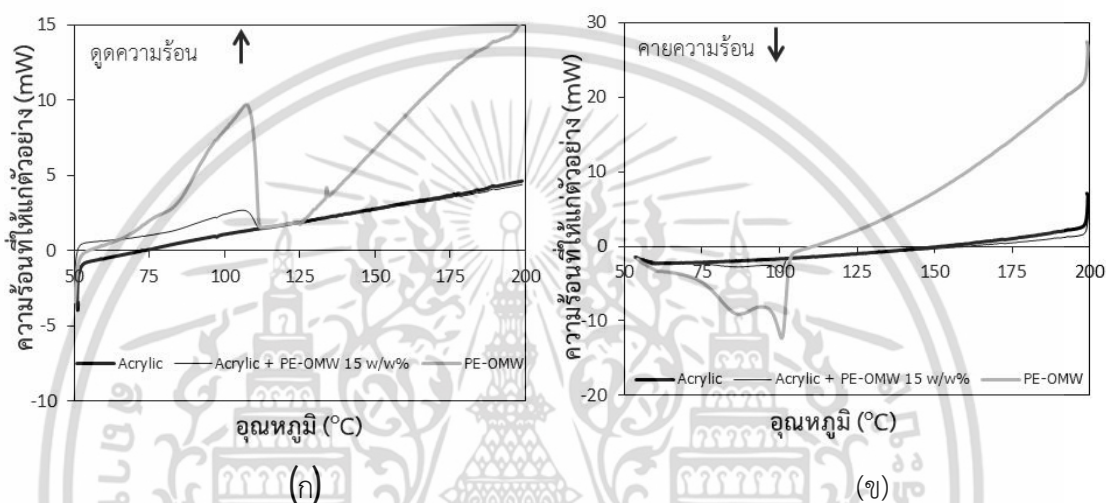
4.14.3 การศึกษาผลของออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ต่อสมบัติทางความร้อนของสีอะคริลิกสูตรน้ำ

การเลือกใช้วัสดุ PCM ให้เหมาะสมกับการใช้งาน ช่วงอุณหภูมิของการดูดซับความร้อนของวัสดุ PCM เป็นองค์ประกอบสำคัญในการเลือกใช้วัสดุ PCM งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาผลของ PE-OMW ต่อสมบัติการดูดซับและคายความร้อนเปรียบเทียบระหว่างสีอะคริลิกสูตรน้ำที่ไม่ผสมและผสมอนุภาค PE-OMW 15 w/w% ด้วยเทคนิคดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ โดยการสแกนให้ความร้อนที่อุณหภูมิเริ่มต้น 50°C อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และสิ้นสุดที่อุณหภูมิ 200°C และการศึกษาความสามารถในการคายความร้อนโดยลดอุณหภูมิของระบบที่อุณหภูมิเริ่มต้น 200°C อัตราการลดอุณหภูมิ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ และสิ้นสุดที่อุณหภูมิ 50°C ผลการศึกษาความสามารถในการดูดซับและความร้อนแสดงดังรูปที่ 4.36 (ก) และ 4.36 (ข) ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.36 (ก) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนที่ให้แก่วัอย่างกับอุณหภูมิ โดยพื้นที่ใต้กราฟแสดงถึงปริมาณความร้อนที่สารในระบบดูดซับไว้ พบว่าในช่วงอุณหภูมิ $95-110^{\circ}\text{C}$ มีสัญญาณของจุดยอดกราฟหรือพีคของ PE-OMW คิดเป็นพลังงาน 41.03 J/g และสีอะคริลิกสูตรน้ำที่ผสม PE-OMW 15 w/w% คิดเป็นพลังงาน 7.28 J/g ซึ่งค่าดังกล่าวคิดเป็นร้อยละ 15 โดยน้ำหนักของ PE-OMW ที่ผสมกับสีอะคริลิก ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณ PE-OMW ที่ผสมร่วมกับสีอะคริลิกสูตรน้ำในขณะที่สีอะคริลิกสูตรน้ำมีความเป็นอสัณฐานจึงไม่พบสัญญาณของ

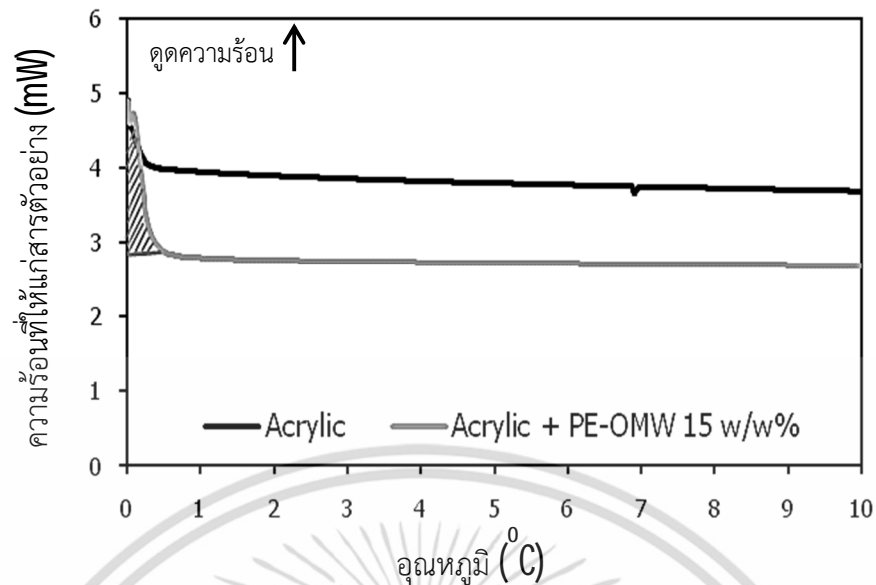
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จุดยอดกราฟในช่วงอุณหภูมิ 50-200 °C ทั้งนี้เนื่องจากที่อุณหภูมิในช่วงดังกล่าวเป็นอุณหภูมิหลอมเหลวของ PE-OMW ดังนั้นการดูดซับพลังงานที่เพิ่มขึ้นของสียอะคริลิกสูตรน้ำเมื่อผสม PE-OMW 15 w/w% เป็นการดูดซับพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวของอนุภาค PE-OMW ที่ทำหน้าที่เป็นวัสดุ PCM ในขณะที่การคายความร้อนของ PE-OMW และสียอะคริลิกสูตรน้ำที่ผสม PE-OMW 15 w/w% พบสัญญาณของจุดยอดกราฟที่อุณหภูมิประมาณ 80-105 °C คิดเป็นพลังงาน 64.04 J/g และ 3.78 J/g เนื่องจากมีการคายพลังงานความร้อนในการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งของอนุภาค PE-OMW ดังรูปที่ 4.36 (ข)



รูปที่ 4.36 แสดงแผนภาพเทอร์โมแกรม (ก) การดูดซับความร้อนของสียอะคริลิกสูตรน้ำและ PE-OMW (ข) การคายความร้อนของสียอะคริลิกสูตรน้ำและ PE-OMW

นอกจากนี้ทำการศึกษาผลการดูดซับพลังงานความร้อนของสียอะคริลิกสูตรน้ำที่ไม่ผสมและผสม PE-OMW 15 w/w% ที่อุณหภูมิคงที่ 100 °C ดังรูปที่ 4.37 พบว่าสียอะคริลิกสูตรน้ำมีการดูดซับพลังงานความร้อนในช่วง 0-45 s คิดเป็นพลังงาน 0.80 J/g และสียอะคริลิกสูตรน้ำที่ผสม PE-OMW 15 w/w% มีการดูดซับพลังงาน 7.94 J/g ซึ่งผลต่างของพลังงานดังกล่าวมีค่าประมาณ 7.14 J/g ซึ่งสอดคล้องกับการดูดซับพลังงานความร้อนของสียอะคริลิกสูตรน้ำที่ผสม PE-OMW 15 w/w% ในรูปที่ 4.36 (ก) เนื่องจากการดูดซับพลังงานในช่วงดังกล่าวเป็นการนำพลังงานความร้อนไปใช้ในการเปลี่ยนสถานะจากของแข็งเป็นของเหลวของ PE-OMW และเมื่อเวลาผ่านไป 45 s จะมีการดูดกลืนพลังงานคงที่ โดยสียอะคริลิกสูตรน้ำที่ผสม PE-OMW 15 w/w% มีอัตราการดูดซับพลังงานน้อยกว่าสียอะคริลิกสูตรน้ำ ประมาณ 0.1 J/g.s เนื่องจาก PE-OMW มีความจุความร้อนจำเพาะในสถานะของเหลวของ PE-OMW มีค่าต่ำกว่าสียอะคริลิกสูตรที่สถานะเป็นของแข็ง

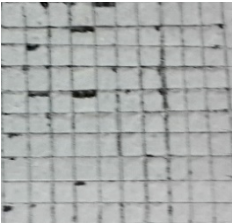
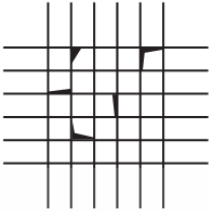
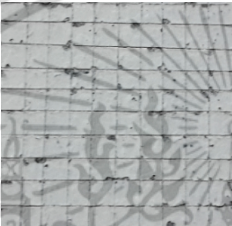



รูปที่ 4.37 การดูดซับพลังงานความร้อนของสีอะคริลิกสูตรน้ำที่ไม่ผสมและผสม PE-OMW 15 w/w% อุณหภูมิคงที่ 100 °C

4.14.4 การศึกษาผลของออกซิโดซีไมโครสเฟียร์เว็กซ์ต่อการยึดเกาะของสีอะคริลิกสูตรน้ำ

จากการศึกษาผลของอนุภาค PE-OMW ต่อการยึดติดของสีอะคริลิกสูตรน้ำบนพื้นผิวคอนกรีตด้วยวิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM : D3359 แบบ B [29,30] โดยเปรียบเทียบระหว่างแผ่นสีอะคริลิกสูตรน้ำไม่ผสมและผสม 15 w/w% PE-OMW ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าเมื่อผสมอนุภาค PE-OMW 15 w/w% ในสีอะคริลิกสูตรน้ำ ไม่ส่งผลต่อระดับการยึดติดระหว่างสีอะคริลิกบนพื้นผิวคอนกรีตที่ระดับ 4B จากระดับ 0B-5B โดยที่ระดับ 5B เป็นค่าที่ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากอนุภาค PE-OMW มีขนาดเล็กระดับไมครอนและกระจายตัวได้ดีในสีอะคริลิก รวมทั้งอนุภาค PE-OMW อยู่ในสีอะคริลิกในลักษณะถูกเอนแคปซูลेट ส่งผลให้สีอะคริลิกสูตรน้ำห่อหุ้มอนุภาค PE-OMW ไว้ สีอะคริลิกสูตรน้ำจึงเป็นส่วนที่สัมผัสและยึดติดกับพื้นผิวคอนกรีต และการผสม PE-OMW สัดส่วน 15 w/w% ที่ใช้ในการศึกษานี้ไม่ส่งผลต่อระดับการยึดติดกับพื้นผิวคอนกรีต

ตารางที่ 4.2 ผลการยึดติดระหว่างชั้นของสียอะคริลิกสูตรน้ำกับพื้นผิวคอนกรีต

สารเคลือบ	ชิ้นงานหลังทดสอบ	ลักษณะตามมาตรฐาน ASTM : D3359	ระดับการยึดติด
สียอะคริลิกสูตรน้ำ			4B
สียอะคริลิกสูตรน้ำ + PE-OMW 15 w/w%			4B

4.14.5 การศึกษาสมบัติอุณหพลศาสตร์ทางความร้อนของสารผสมยูเทกติกของพาราฟินแว็กซ์

จากการทดลองในหัวข้อที่ 4.13.4 พบว่า PE-Wax ซึ่งเป็นสารที่มีราคาถูกและจัดหาง่ายในอุตสาหกรรม แต่เนื่องจากเป็นสารที่มีอุณหภูมิของการหลอมเหลวสูงจึงไม่เหมาะสมในการนำไปใช้ร่วมกับสิ่งก่อสร้างทั่วไป แต่อาจมีความเหมาะสมเฉพาะในอุปกรณ์และเครื่องจักรในระดับอุตสาหกรรม ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการผสมแว็กซ์แบบยูเทกติก โดยศึกษาข้อมูลเชิงอุณหพลศาสตร์ทางความร้อนของพาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, C_{28}) ซึ่งเป็นสารที่มีอุณหภูมิหลอมเหลวในช่วง $58-64^{\circ}C$ โดยทำการศึกษาการประมาณค่าสัดส่วนที่เหมาะสมในการผสมสารยูเทกติก อุณหภูมิยูเทกติก และความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของสารผสมยูเทกติก เพื่อนำข้อมูลที่ได้เป็นแนวทางในการออกแบบการทดลองและการศึกษาสมบัติทางความร้อนของสารผสมดังกล่าวในขั้นตอนของงานวิจัยต่อไป โดยงานวิจัยนี้ศึกษาสมบัติอุณหพลศาสตร์ทางความร้อนของสารผสมยูเทกติกของพาราฟินแว็กซ์ร่วมกับกรดสเตียริก (Stearic Acid, SA) กรดพามิติก (Palmitic Acid, PA) กรดลอริก (Lauric Acid, LA) และซอร์บิทอล (Sorbitol) ผลการศึกษาอภิปรายได้ดังนี้

การประมาณค่าส่วนผสมและอุณหภูมิยูเทกติกสามารถอาศัยสมดุลวัฏภาคระหว่างของแข็ง

และของเหลวของสารผสม ดังนี้ [60]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปการผสมสารอินทรีย์สองสารขึ้นไปให้เป็นสารผสมยูเทกติกจะมีสัดส่วนในการผสม อยู่ค่าเดียว ซึ่งสามารถคำนวณสัดส่วนนี้ทางทฤษฎีได้จากสมดุลวัฏภาคของแข็งและของเหลว ซึ่งสาร ต้องอยู่ในสมดุลอุณหภูมิศาสตร์ทางความร้อน โดยมีค่าพลังงานศักย์เคมีค่าเท่ากันที่สมดุล ซึ่งสามารถ แทนด้วยค่าฟูการชิตี้ได้ดังสมการที่ (4.17)

$$f_{i1s}^l = f_{i2s}^s \quad (4.17)$$

โดย f_{i1s}^l คือ ค่าฟูการชิตี้ของสาร i ในสารผสมที่วัฏภาคของเหลว
 f_{i2s}^s คือ ค่าฟูการชิตี้ของสาร i ในสารผสมที่วัฏภาคของแข็ง

การประมาณค่าฟูการชิตี้ในสารผสมในสถานะของแข็งและของเหลวจะมีค่าแฟกเตอร์แก้ไข ปรับค่าหรือค่า **Activity Coefficient** เพื่อปรับลดความเบี่ยงเบนที่เกิดขึ้น ดังสมการที่ (4.18)

$$x_i \gamma_i^l f_i^l = z_i \gamma_i^s f_i^s \quad (4.18)$$

โดย f_i^l คือ ฟูการชิตี้สารบริสุทธิ์ i ในวัฏภาคของเหลว
 f_i^s คือ ฟูการชิตี้สารบริสุทธิ์ i ในวัฏภาคของแข็ง
 x_i คือ เศษส่วนโมลของสาร i ในวัฏภาคของเหลว
 z_i คือ เศษส่วนโมลของสาร i ในวัฏภาคของแข็ง
 γ_i^s คือ **Activity Coefficient** ของสาร i ในวัฏภาคของแข็ง
 γ_i^l คือ **Activity Coefficient** ของสาร i ในวัฏภาคของเหลว

จากนั้นกำหนดตัวแปรไซ (Psi) ได้ดังสมการที่ (4.19)

$$\psi_i = \frac{f_i^s}{f_i^l} = \frac{f_i^s(T, P)}{f_i^l(T_m, P)} \frac{f_i^s(T_m, P)}{f_i^l(T_m, P)} \frac{f_i^s(T_m, P)}{f_i^l(T, P)} \quad (4.19)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่พจน์ที่สองทางซ้ายมีค่าเป็นหนึ่งเนื่องจากที่สมดุลค่าฟูกาซีตี้ของสารเท่ากันที่อุณหภูมิเดียวกันทั้งสองวิภาค ซึ่งค่าฟูกาซีตี้ของสารหาได้จากความสัมพันธ์ของค่าฟูกาซีตี้กับค่าพลังงานอิสระกิบส์ดังสมการที่ (4.20)

$$\ln \frac{f_i}{P} = \frac{G_i^R}{RT} \quad (4.20)$$

จากนั้นหาอนุพันธ์สมการเทียบกับอุณหภูมิได้ความสัมพันธ์เป็นดังสมการที่ (4.21) และ (4.22)

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \left(\frac{G_i^R}{RT} \right)}{\partial T} \right)_P = - \frac{H_i^R}{RT^2} \quad (4.21)$$

$$\frac{f_i(T, P)}{f_i(T_m, P)} = \exp \int_{T_m}^T - \frac{H_i^R}{RT^2} dT \quad (4.22)$$

โดยค่า H_i^R เป็นค่าเอนทัลปีของสารบริสุทธิ์ i ในวิภาคใดๆ และสามารถประมาณค่า ψ_i ได้ดังสมการที่ (4.23) และ (4.24)

$$\psi_i = \exp \int_{T_m}^T - \frac{H_i^l - H_i^s}{RT^2} \quad (4.23)$$

$$\psi_i = \exp \left[\frac{\Delta H_i}{RT_m} \frac{(T - T_m)}{T} + \frac{\Delta C_{Pi}^{sl}}{R} \left[\ln \frac{T}{T_m} - \left(\frac{T - T_m}{T} \right) + I \right] \right] \quad (4.24)$$

โดยพจน์แรกทางด้านขวามือเป็นพลังงานในการหลอมเหลว (Latent Heat) พจน์ที่สองเป็นพลังงานสัมผัสหรือพลังงานในการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ (Sensible Heat) และพจน์สุดท้ายเป็นค่าคงที่ของผลอินทิเกรต (Second-order Contribution) โดยสองพจน์หลังมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\psi_i = \exp \left[\frac{\Delta H_i}{RT_{mi}} \frac{(T - T_{mi})}{T} \right] \quad (4.25)$$

ที่สภาวะสมดุลสามารถพิจารณาได้ดังนี้

- เป็นสารละลายอุดมคติในวัฏภาคของเหลว ($\gamma_i^l = 1$)
- มีการผสมกันอย่างสมบูรณ์ในวัฏภาคของแข็ง ($Z_i \gamma_i^s = 1$)

จึงสามารถปรับรูปแบบสมการสมดุลวัฏภาคได้ดังสมการที่ (4.27)

$$x_i = \psi_i \quad (4.26)$$

แทนค่า ψ_i

$$x_i = \exp \left[\frac{\Delta H_i}{RT_{mi}} \frac{(T - T_{mi})}{T} \right] \quad (4.27)$$

โดย T คือ อุณหภูมิใดๆ ของสารผสม (K)

T_{mi} คือ อุณหภูมิในการหลอมเหลวของสารบริสุทธิ์ i (K)

ΔH_i คือ ค่าพลังงานในการหลอมเหลวของสาร (J/mol)

x_i คือ เศษส่วนโมลของสารบริสุทธิ์ i

โดยความร้อนแฝงของการหลอมเหลวสามารถประมาณค่าได้จากสมการที่ (4.28) ดังนี้

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \frac{X_i H_i}{T_{mi}} \quad (4.28)$$

โดย H_m คือ ค่าความร้อนแฝงในการหลอมเหลว (J/mol)

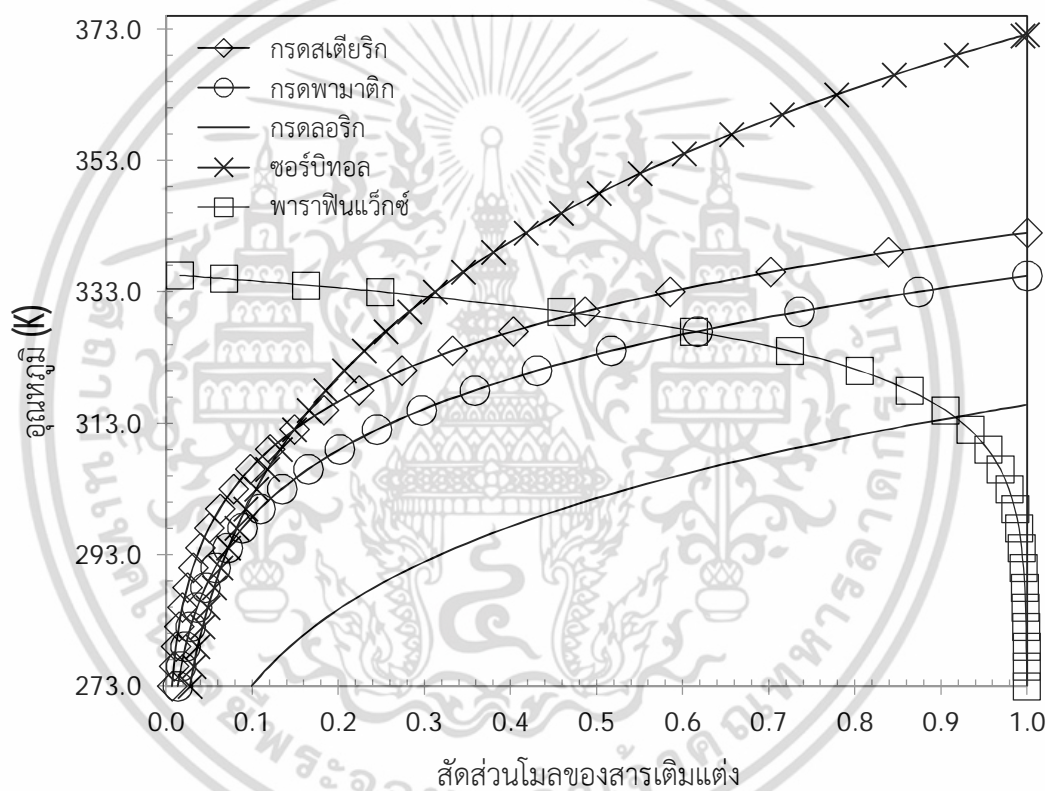
T_m คือ อุณหภูมิในการหลอมเหลวของสารผสม (K)

ซึ่งเมื่อนำสมการมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าอุณหภูมิกับเศษส่วนโมลของบริสุทธิ์ทั้งสองสาร พบว่า อุณหภูมิที่เกิดจุดตัดของเส้นกราฟทั้งสองกราฟ เป็นอุณหภูมิในการหลอมเหลวของสารผสมและเศษส่วนโมลนั้นจะเป็นเศษส่วนโมลของการผสมแบบยูเทกติก ได้ดังรูปที่ 4.38 โดยข้อมูล

สมบัติทางเคมีและสมบัติทางความร้อนของสารแสดงได้ดังตารางที่ 4.3 ดังนี้
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ข้อมูลสาร PCM

สารเคมี	น้ำหนักโมเลกุล (mol/kg)	จุดหลอมเหลว (K, °C)	ความร้อนแฝงของการ หลอมเหลว (kJ/kg)
พาราฟินแว็กซ์	394.8	337.4 (64.2 °C)	146.0
กรดสเตียริก	284.5	342.0 (68.8 °C)	219.0
กรดพามาติก	256.4	335.4 (62.2 °C)	204.0
กรดลอริก	200.3	315.8 (42.6 °C)	191.0
ซอร์บิทอล	182.0	372.2 (89.0 °C)	168.0



รูปที่ 4.38 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโมลและอุณหภูมิของสารผสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 ข้อมูลและสมบัติทางความร้อนของยูเทกติก PCM

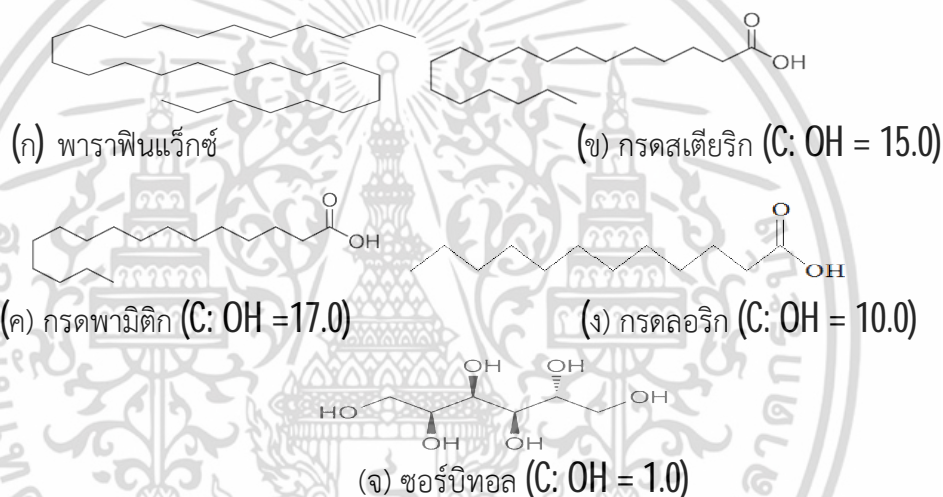
สาร	สัดส่วนโมลของ สารเติมแต่ง	อุณหภูมิหลอมเหลว ยูเทกติก (K)	การเปลี่ยนแปลงของ อุณหภูมิหลอมเหลว ของพาราฟินแว็กซ์ ยูเทกติก (K, °C)	ความร้อนแฝง ของการ หลอมเหลว (kJ/kg)
กรดสเตียริก	0.48	328.0 (54.8 °C)	9.4	173.0
กรดพามิติก	0.62	324.0 (50.8 °C)	13.4	175.5
กรดลอริก	0.92	311.0 (37.8 °C)	26.4	183.1
ซอร์บิทอล	0.38	333.0 (50.3 °C)	4.4	156.9

จากรูปที่ 4.38 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วนโมลของสารบริสุทธิ์กับอุณหภูมิใดๆ โดยเขียนกราฟจากสมบัติทางความร้อนของสารผสมแต่ละประเภท ที่สัดส่วนโมลของสารเป็นศูนย์หรือสารบริสุทธิ์แสดงจุดหลอมเหลวของสารบริสุทธิ์ และจุดตัดระหว่างข้อมูลสองเส้นจะแสดงสัดส่วนและอุณหภูมิหลอมเหลวของสารผสมยูเทกติก โดยตัวอย่างสารเติมแต่งที่เลือกมาวิเคราะห์เพื่อพิจารณาเป็นสารผสมยูเทกติกร่วมกับพาราฟินแว็กซ์มีสัดส่วนยูเทกติกเกิดขึ้น และมีอุณหภูมิยูเทกติกที่ต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารบริสุทธิ์นั้นๆ โดยพบว่าคู่สารผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์และสารเติมแต่งมีสัดส่วนยูเทกติกของสารเติมแต่งต่อพาราฟินแว็กซ์ระหว่าง 0.38 ถึง 0.92 โดยการผสมพาราฟินแว็กซ์กับกรดลอริกที่สัดส่วน 0.92 มีการลดลงของอุณหภูมิหลอมเหลวของพาราฟินแว็กซ์มากที่สุดถึง 26.4 K และมีความร้อนแฝงของการหลอมเหลวของสารผสมยูเทกติกสูงสุด คือ 183.1 kJ/kg โดยพาราฟินแว็กซ์และกรดลอริกบริสุทธิ์มีความร้อนแฝงของการหลอมเหลว 146.0 kJ/kg และ 191.0 kJ/kg ตามลำดับ โดยเมื่อพิจารณาโครงสร้างทางเคมีของพาราฟินแว็กซ์และสารเติมแต่ง พบว่าซอร์บิทอลซึ่งมีจำนวนคาร์บอนอะตอมน้อยสุด แต่มีอุณหภูมิหลอมเหลวของสารสูงสุด ทั้งนี้เนื่องจากซอร์บิทอลมีหมู่ไฮดรอกซิลภายในโครงสร้างจำนวนมากจึงเกิดพันธะไฮดรอกซิลระหว่างโมเลกุลจึงมีจุดหลอมเหลวของสารสูงสุด และมีอุณหภูมิหลอมเหลวยูเทกติกเมื่อผสมร่วมกับพาราฟินแว็กซ์สูงสุด โดยมีสัดส่วนโมลในสารผสมยูเทกติกเพียง 0.38 โดยข้อมูลที่วิเคราะห์ความเป็นไปได้ในการเตรียมสารผสมยูเทกติกนี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพทางความร้อนให้แก่พาราฟินแว็กซ์บริสุทธิ์ โดยที่อุณหภูมิ ณ จุดหลอมเหลวยูเทกติกนี้ สารบริสุทธิ์ทั้งสองประเภทที่ผสมเป็นสารยูเทกติกจะมีการหลอมละลายพร้อมกัน ซึ่งส่งผลต่อประสิทธิภาพทางความร้อน การผสมร่วมกับวัสดุหลัก และความเสถียรตัวของสาร PCM เมื่อมีการใช้งานในหลายวัฏจักร

โดยการผสมพาราฟินแว็กซ์ร่วมกับ ซอร์บิทอล กรดสเตียริก กรดพามิติก และกรดลอริกจะมีสัดส่วนโมลที่อุณหภูมิการหลอมเหลวแบบยูเทกติกของสารเติมแต่งดังนี้ 0.38, 0.48, 0.62 และ 0.92

ตามลำดับ ซึ่งสัดส่วนโมลของอุณหภูมิหลอมเหลวแบบยูเทกติกของสารอินทรีย์จะขึ้นกับสภาพแวดล้อมของสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือชนิดพันธะ จำนวนคาร์บอนอะตอมหรือน้ำหนักโมเลกุล และลักษณะของโครงสร้างของสารอินทรีย์ดังรูปที่ 4.39 เมื่อพิจารณาผลของการลดลงของสัดส่วนอุณหภูมิหลอมเหลวจากการประมาณค่า พบว่าสัดส่วนโมลยูเทคติกของกรดสเตียริกและกรดพามิติกสัดส่วนการผสมแบบยูเทคติกที่สูงกว่ากรดลอริก ทั้งนี้เนื่องจากสัดส่วนระหว่าง C: OH ในโครงสร้างของสารเติมแต่งของกรดสเตียริกและกรดพามิติกมีค่ามากกว่ากรดลอริก โดยมีค่า 17.0, 15.0 และ 10.0 ตามลำดับ จึงมีแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างสารเติมแต่งกับพาราฟินแว็กซ์มากมีสมบัติการผสมเข้ากันได้ดีกับพาราฟินแว็กซ์ซึ่งมีคาร์บอนอะตอมเป็นองค์ประกอบหลัก จึงมีส่วนในการผสมเข้ากันได้ต่ำกว่าส่วนในกรณีของซอร์บิทอลเป็นผลมาจากโครงสร้างโมเลกุลที่มีขนาดเล็กจึงเกิดการผสมร่วมเข้ากันได้ดีกับพาราฟินแว็กซ์โดยมีสัดส่วนโมลยูเทคติกของการผสมที่ต่ำคือ 0.38



รูปที่ 4.39 โครงสร้างสาร PCM

การลดลงของจุดหลอมเหลวของสารผสมยูเทคติกเมื่อเปรียบเทียบกับสารบริสุทธิ์สามารถอธิบายได้ดังนี้ เนื่องจากยูเทคติกเป็นระบบที่ประกอบด้วยสารสองชนิดหรือมากกว่าที่จุดหลอมเหลวของระบบต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของสารบริสุทธิ์ที่เป็นองค์ประกอบ และมีจุดหลอมเหลวเพียงจุดเดียวโดยสภาพดังกล่าวเกิดจากการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ เมื่อผสมสารเข้าด้วยกันด้วยแรงต่างๆ หากสารสองชนิดที่ผสมกันเป็นไปตามอุดมคติ นั่นคือสารทั้งสองชนิดไม่เกิดปฏิกิริยาใดต่อกัน เมื่อพิจารณาตามหลักทางอุณหพลศาสตร์ เอนโทรปีรวมของการผสมดังกล่าวเป็นไปตามสมการดังสมการที่ (4.29)

$$\Delta S_T = X_A \Delta S_A + X_B \Delta S_B \quad (4.29)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างไรก็ตามในระบบยูเทกติกนั้นเอนโทรปีรวมของระบบจะไม่เป็นไปตามสมการที่ (4.29) โดยแสดงได้ดังสมการที่ (4.30)

$$\Delta S_T = X_A + X_B + RX_A \ln\left(\frac{1}{X_A}\right) + RX_B \ln\left(\frac{1}{X_B}\right) + \Delta S_{ex} \quad (4.30)$$

A และ B คือ สารที่เกิดเป็นระบบยูเทกติก

โดย X_A และ X_B คือ สัดส่วนโดยโมลของสาร A และ B ตามลำดับ ($X_A = 1 - X_B$)

ΔS_A และ ΔS_B คือ เอนโทรปีของสาร A และ B ตามลำดับ

ΔS_{ex} คือ การเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีของลักษณะการผสมไม่เป็นอุดมคติ

ΔS_T คือ เอนโทรปีรวมของระบบ

ΔH คือ เอนทัลปี หรือ Heat of Fusion ของระบบ

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

เมื่อพิจารณาสมการที่ (4.30) พบว่าการเกิดปฏิกิริยายูเทกติกจะมีการเปลี่ยนแปลงของเอนโทรปี สารที่อยู่เทกติกจะต้องมีแรงสัมผัสกันและเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมีแรงมากระทำส่งผลให้การเกิดการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว จากความสัมพันธ์ Gibbs Free Energy ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) แสดงการเปลี่ยนแปลงของสารซึ่ง Gibbs Free Energy มีค่าเป็นลบแสดงว่าการเปลี่ยนแปลงที่สามารถเกิดขึ้นได้เอง หากเป็นศูนย์แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงอยู่ในภาวะสมดุล และค่าบวกแสดงว่าการเปลี่ยนแปลงนั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้เอง ในขณะที่สารเกิดการหลอมเหลวจะมี Gibbs Free Energy เป็นศูนย์ หรือสมดุลระหว่างของแข็งและของเหลว ดังนั้นอุณหภูมิในการหลอมเหลวของสารสามารถแสดงเป็นสมการได้ดังนี้

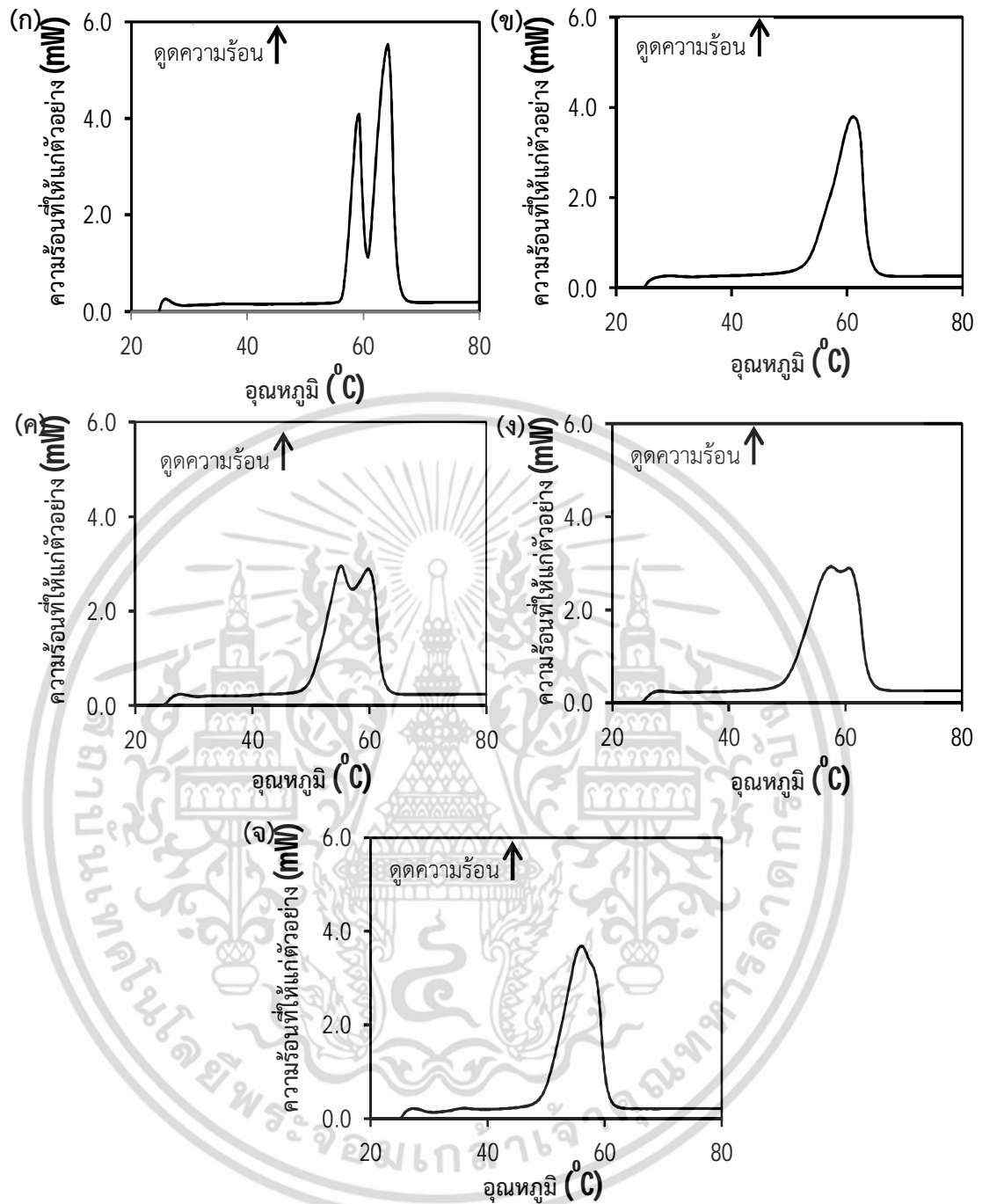
$$T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S_T} \quad (4.31)$$

เมื่อพิจารณาสมการที่ (4.29) และ (4.30) พบว่าเอนโทรปีรวมของระบบยูเทกติก ΔS_T มีค่ามากกว่าของสารผสมอุดมคติ เมื่อเอนทัลปีมีค่าคงที่ ทำให้จุดหลอมเหลวของระบบยูเทกติกมีค่าต่ำกว่าสารบริสุทธิ์ที่เป็นองค์ประกอบของระบบ

4.14.6 สมบัติทางความร้อนของสารผสมยูเทกติกระหว่างพาราฟินแว็กซ์และกรดสเตียริก

จากการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ทางความร้อนของสารผสมยูเทกติกระหว่างพาราฟินแว็กซ์และสารอินทรีย์ต่างๆ จากข้อมูลดังกล่าวในงานวิจัยจึงได้เลือกใช้กรดสเตียริกในการผสมรวมเพื่อพัฒนาสมบัติทางความร้อนของ PCM แบบยูเทกติก เนื่องจากมีสัดส่วนโมลยูเทกติกที่ไม่สูงคือ 0.48 มีอุณหภูมิหลอมเหลวแบบยูเทกติกต่ำคือ 328.0 K มีค่าพลังงานความร้อนแฝงของการหลอมเหลวสูงคือ 173.0 kJ/kg และเป็นสารเติมแต่งที่นิยมใช้ผสมร่วมกับแว็กซ์ในอุตสาหกรรมทั่วไป การศึกษาทำการทดลองที่สัดส่วนโมลของบกรดสเตียริกเป็น 0.40, 0.48 และ 0.55 ตามลำดับ จากการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนพบว่าที่สัดส่วน 0.55 กรดสเตียริกมีการผสม (Blending) เข้ากันได้ดีกับพาราฟินแว็กซ์ โดยมีอุณหภูมิหลอมเหลวเพียงจุดเดียวประมาณ 56.7 °C ดังรูปที่ 4.40 ซึ่งสัดส่วนยูเทกติกดังกล่าวมีค่าใกล้เคียงกับการประมาณสัดส่วนการผสมแบบยูเทกติกในหัวข้อที่ผ่านมา





รูปที่ 4.40 สมบัติทางความร้อนของ (ก) พาราฟินแว็กซ์ (ข) กรดสเตียริก และสารผสมระหว่าง พาราฟินแว็กซ์และกรดสเตียริกที่สัดส่วนโมลกรดสเตียริก (ค) 0.40 (ง) 0.48 และ (จ) 0.55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 3 การเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ scCO_2

การศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครเอนแคปซูลชันของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax-Microencapsulation, SP-M) โดยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ scCO_2 ฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ ผลการศึกษาสามารถอธิบายได้ดังนี้

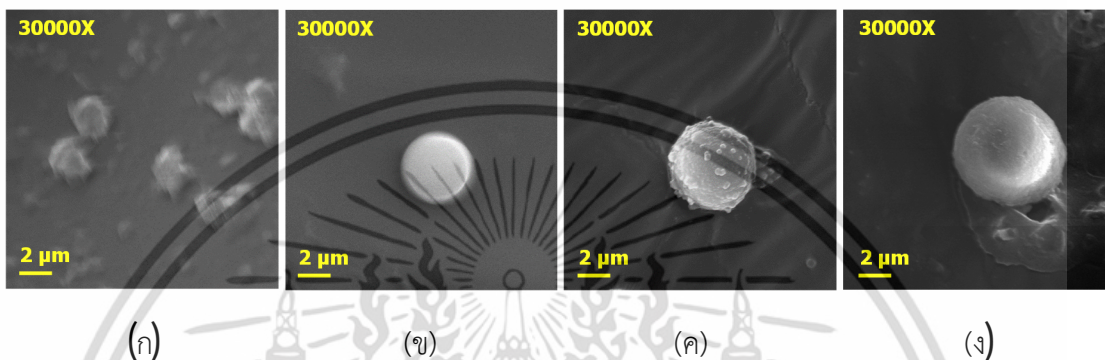
4.15 การศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M

การศึกษาการเตรียมอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) ร่วมกับการปั่นกววน 150 rpm โดยการเปิดวาล์วฉีดพ่น $\frac{1}{4}$ รอบ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 160 bar เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการจำแนกสารการศึกษาการเตรียม SP-M ที่มีลักษณะในแบบหุ้มเคลือบ ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.41 พบว่าอนุภาคกำมะถันที่เตรียมได้มีขนาดประมาณ $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ดังรูปที่ 4.41 (ก) และเมื่อพิจารณาอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลมไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน พื้นผิวเรียบ มีขนาดอนุภาคประมาณ $4.0\text{ }\mu\text{m}$ ดังรูปที่ 4.41 (ข) ซึ่งมีขนาดอนุภาคมากกว่ากำมะถันประมาณ 2 เท่า จากนั้นเมื่อทำการศึกษาการเตรียม SP-M ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 160 bar ที่สภาวะมากกว่าหรือเกินจุดอิมพัลส์ของการละลาย โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 และ 60 w/w% พบว่าสามารถเตรียม SP-M ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมโดยมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ โดยที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% อนุภาคมีขนาดประมาณ $4.5\text{ }\mu\text{m}$ และมีพื้นผิวขรุขระเนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กเคลือบหุ้มในลักษณะแบบเอนแคปซูลชันที่ไม่สมบูรณ์หรือ Nano-Dposition ดังรูปที่ 4.41 (ค) และที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% อนุภาคมีขนาดประมาณ $6.7\text{ }\mu\text{m}$ และมีพื้นผิวค่อนข้างเรียบและเกิดลักษณะเอนแคปซูลชันที่สมบูรณ์ดังรูปที่ 4.41 (ง) ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

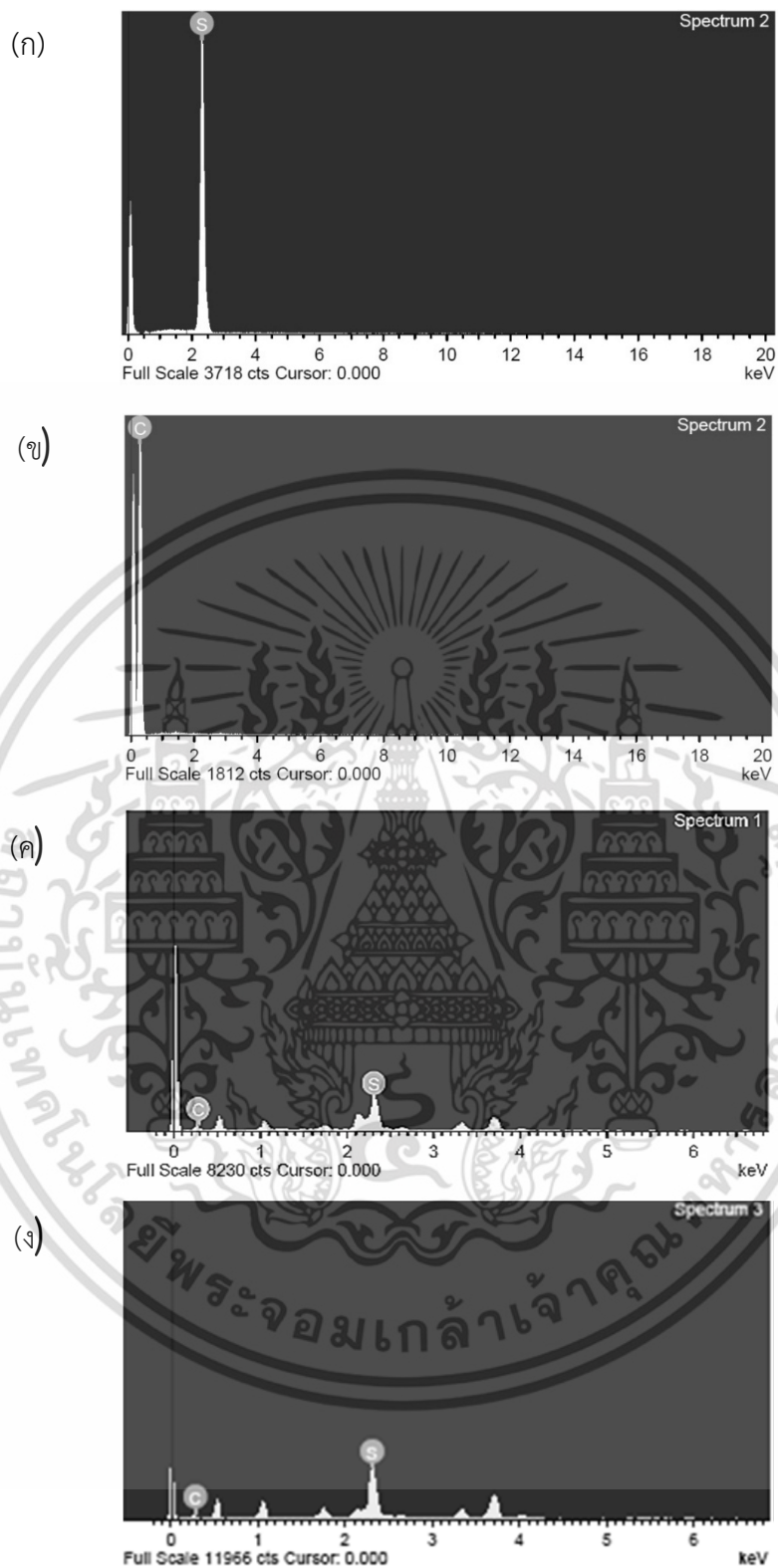
จากนั้นเมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวของกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์และ SP-M ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ บนพื้นผิวของอนุภาคที่เตรียมได้พบที่สามารถตรวจพบสเปกตรัมของกำมะถันที่ตำแหน่ง 2.308 keV สำหรับอนุภาคกำมะถันที่เตรียมได้ สเปกตรัมของธาตุคาร์บอนที่ตำแหน่ง 0.277 keV สำหรับพาราฟินแว็กซ์ซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลัก

และสามารถตรวจพบสเปกตรัมของคาร์บอนและกำมะถันบนพื้นผิวของ SP-M ทั้งกรณีที่สัดส่วนเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 และ 60 w/w% จากลักษณะทางกายภาพและข้อมูลเชิงวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าการหุ้มเคลือบกันระหว่างพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน หรือสามารถเตรียม SP-M ได้ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO₂ ดังรูปที่ 4.42 โดยที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% อนุภาคจะมีการหุ้มเคลือบแบบไม่สมบูรณ์หรือมีลักษณะเป็นอนุภาค Nano-Deposit และที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% จะสามารถเตรียมอนุภาคที่มีการหุ้มเคลือบแบบเอนแคปซูเลชันที่สมบูรณ์



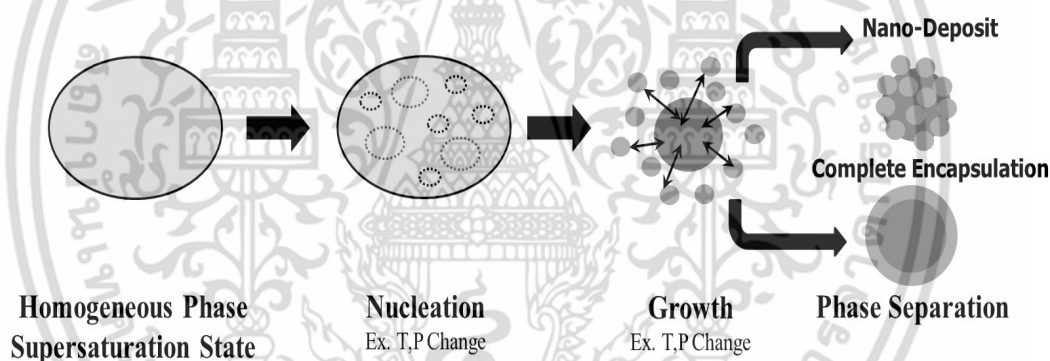
รูปที่ 4.41 ภาพถ่ายกำลังขยายสูง (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w%



รูปที่ 4.42 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาการเตรียมอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2 ลักษณะการหุ้มเคลือบผิวดังกล่าว เมื่อวิเคราะห์จากลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค พาราฟินแว็กซ์ซึ่งปกคลุมพื้นผิวเรียบและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าถูกหุ้มเคลือบบริเวณพื้นผิวด้วย อนุภาคกำมะถันดังรูปที่ 4.42 (ค) และ 4.42 (ง) หรือเกิดเป็น SP-M โดยกลไกการเคลือบหุ้ม ดังกล่าวเป็นผลมาจากค่าการละลายใน scCO_2 ที่แตกต่างกันของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน ซึ่งส่งผลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสของการเกิดอนุภาค [19] รวมทั้งสภาวะต่างๆและสมบัติที่แตกต่าง กันของสารที่ส่งผลต่อการถ่ายเทมวลสารหรือการเติบโตของอนุภาค โดยพาราฟินแว็กซ์ซึ่งมีค่าการ ละลายใน scCO_2 มากกว่ากำมะถัน จึงมีแรงขับเคลื่อนของการเกิดนิวเคลียสมากกว่า อนุภาคเกิดได้เร็วกว่า จึงเกิดเป็นแกนกลางของ SP-M จากนั้นกำมะถันจะเข้าเคลือบหุ้มพื้นผิวของพาราฟินแว็กซ์เกิดเป็น อนุภาค SP-M โดยอนุภาคที่สามารถเตรียมได้จะมี 2 ลักษณะ ลักษณะแรกเกิดจากปริมาณกำมะถัน ที่ละลายไปยังวัฏภาค scCO_2 น้อยทำให้อนุภาค SP-M ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นอนุภาค Nano-deposition และลักษณะที่สองเกิดจากปริมาณกำมะถันที่ละลายไปยังวัฏภาค scCO_2 มากพอ จนกลายเป็นอนุภาคหุ้มเคลือบสมบูรณ์ กลไกการเกิด SP-M แสดงได้ดังรูปที่ 4.43



รูปที่ 4.43 กลไกการเกิดอนุภาค SP-M ในลักษณะการเคลือบหุ้ม

4.16 การพิจารณาผลของการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตต่อการเตรียม SP-M

การศึกษาการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2 ปัจจัยที่ส่งผล ต่อการเกิดอนุภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา รวมทั้งสัดส่วนปริมาณสารเคลือบหุ้ม

(1) ผลของอัตราการเกิดนิวเคลียส

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าความสามารถในการละลายของสารใน scCO_2 จะส่งผล ต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสของสาร ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและความดัน ก่อนการขยายตัวของสาร เมื่อพิจารณาความสามารถในการละลายใน scCO_2 โดยทั่วไป พบว่าเวลา

ในการดำเนินการก่อนเข้าสู่สมดุลในการละลาย การเปลี่ยนแปลงความดันและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะส่งผลต่อความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายใน $scCO_2$

จากการศึกษาการเตรียมอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ ลักษณะการหุ้มเคลือบผิวดังกล่าวเบื้องต้นเมื่อวิเคราะห์จากลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวเป็นลักษณะของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ซึ่งปกติมีพื้นผิวเรียบและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าถูกหุ้มเคลือบบริเวณพื้นผิวด้วยอนุภาคกำมะถันจนพื้นผิวมีความขรุขระดังรูปที่ 4.43 โดยลักษณะการหุ้มเคลือบดังกล่าวเป็นผลจากแรงขับในการเกิดนิวเคลียสหรืออัตราการเกิดนิวเคลียสที่แตกต่างกันของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน อธิบายได้จากอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation Ratio, S) [29] ดังสมการที่ (4.2) ดังนี้

$$S = \frac{y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})}{y^*(T, P)} \quad (4.2)$$

โดย S คือ อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด

$y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})$ คือ สัดส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัวหรือภายในภาวะทอนความดันสูง (-)

$y^*(T, P)$ คือ สัดส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะหลังการขยายตัว (-)

อัตราการเกิดนิวเคลียสอธิบายได้ดังสมการที่ (4.3) [61]

$$J_{Hetero} = \left(\frac{4\pi}{3\omega}\right)^{(1/3)} \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^{(1/2)} \frac{k_B T}{6\pi r_0 \eta} C^* N_A S \times \exp\left[-\frac{16\pi\omega^2 \sigma^3 f(\theta)}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2}\right] \quad (4.3)$$

โดย ω คือ ปริมาตรเชิงโมลของสาร

σ คือ แรงตึงผิวของสารผสม

C^* คือ ค่าการละลายของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล

N_A คือ เลขอะโวกาโดร (Avogadro Number)

$f(\theta)$ คือ ค่าฟังก์ชันของแรงตึงผิวเชิงมุม

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลต์สแมน Boltzmann's constant 1.38×10^{-23} (J/K)

T คือ อุณหภูมิ

η คือ ความหนืดไดนามิกส์

r_0 คือ รัศมีโมเลกุลของตัวถูกละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ (4.2) พบว่าความสามารถในการละลายใน $scCO_2$ ที่แตกต่างกันของกำมะถัน และพาราฟินแว็กซ์ [62] ส่งผลให้ค่า S ซึ่งเปรียบเสมือนแรงขับของการเกิดนิวเคลียสในการเกิดอนุภาคมีค่าแตกต่างกัน โดยพาราฟินแว็กซ์ที่มีค่า S มากกว่าจะมีแรงขับในการเกิดนิวเคลียสมากกว่า ส่งผลให้มีการเกิดนิวเคลียสเร็วกว่าและมีโอกาสในการควมรวมเนื้อสารในช่วงการเติบโตของอนุภาคก่อน จึงทำหน้าที่เป็นอนุภาคแกนกลาง ส่วนกำมะถันที่มีค่า S น้อยอัตราการเกิดนิวเคลียสจะช้ากว่า ส่งผลให้เกิดนิวเคลียสและจะเกิดการควมรวมเนื้อสารภายหลัง และเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนในลักษณะแบบหุ้มเคลือบเป็นเปลือกเคลือบบนอนุภาคแกนกลาง

(2) ผลของอัตราการเติบโตของอนุภาค

อัตรากาเติบโตของอนุภาคหรือการควมรวมเนื้อสารประกอบด้วยหลายปัจจัย ทั้งอัตราการแยกตัวจากของสาร สภาวะตัวกลางของการแยกตัว และสมบัติของสาร ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของสัดส่วนเริ่มต้นของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณความหนาแน่นของสารในวัฏภาค $scCO_2$ โดยความหนาแน่นของสารหรือตัวถูกละลายที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อการถ่ายโอนมวลสารหรือการแพร่ของสารในช่วงการเติบโตของอนุภาค งานวิจัยนี้จึงได้ออกแบบการทดลองโดยศึกษาผลของปริมาณเริ่มต้นของพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M โดยศึกษาการผสมพาราฟินแว็กซ์เริ่มต้นที่ปริมาณมากกว่าและน้อยกว่าค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์หรือที่สภาวะการละลายอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$

4.17 การศึกษาผลของสภาวะอิ่มตัวของสารละลายต่อการเตรียม SP-M

ผลของสารละลายอิ่มตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ 160 bar ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% การศึกษาเปรียบเทียบปริมาณพาราฟินแว็กซ์ที่ผสมเริ่มต้นมากกว่าและต่ำกว่าสภาวะการละลาย หรือ $S > 1$ และ $S < 1$ ซึ่ง S คือสภาวะการละลายอิ่มตัว ดังสมการที่ (4.4) [15]

$$S = \frac{m_{vessel}}{m_{solubility}} \quad (4.4)$$

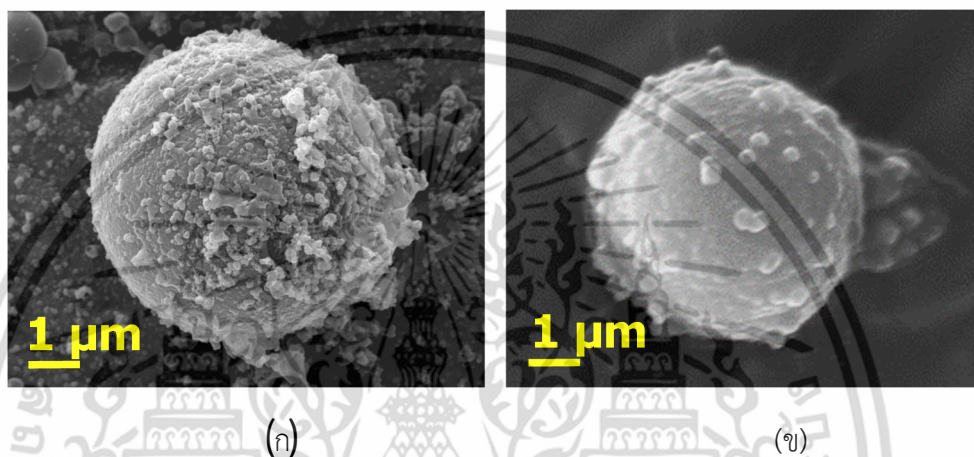
โดย S คือ อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (-)

m_{vessel} คือ ปริมาณของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว
ภายในภาชนะทนความดันสูง ($\text{mol}_{wax}/\text{mol}_{scCO_2}$)

$m_{solubility}$ คือ ปริมาณการละลายตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลการละลาย ($\text{mol}_{wax}/\text{mol}_{scCO_2}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านนี้ มิอนุญาติให้เนาไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.44 พบว่าอนุภาค SP-M ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยกรณีที่สารละลายมีความอิ่มตัวด้วยพาราฟินแร็กซ์อนุภาคจะมีขนาดประมาณ $6.0\ \mu\text{m}$ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาค SP-M ในกรณีที่สารละลายไม่อิ่มตัวซึ่งมีขนาดประมาณ $4.5\ \mu\text{m}$ เนื่องจากกรณีที่สารละลายมีความอิ่มตัวด้วยพาราฟินแร็กซ์จะมีปริมาณพาราฟินแร็กซ์ใน sCCO_2 มากกว่า เมื่อทำการฉีดพ่นสารละลายจึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้น อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดเล็กกว่ากรณีที่สารละลายไม่อิ่มตัวด้วยพาราฟินแร็กซ์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 4.44 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ $90\ ^\circ\text{C}$ ความดันก่อนการขยายตัว $160\ \text{bar}$ (ก) $s < 1$ (ข) $s > 1$

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ พบว่ากรณี $s > 1$ หรือที่สภาวะอิ่มตัวของสารละลายของพาราฟินแร็กซ์สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันบริเวณพื้นผิวของ SP-M มีปริมาณเฉลี่ย $24.96\ \text{w/w}\%$ ซึ่งมีสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันมากกว่าอนุภาค SP-M ในกรณีที่ $s < 1$ หรือสารละลายไม่อิ่มตัวด้วยพาราฟินแร็กซ์ ซึ่งมีปริมาณเฉลี่ย $16.97\ \text{w/w}\%$ เนื่องจากกรณีที่ $s < 1$ จะมีปริมาณพาราฟินแร็กซ์ใน sCCO_2 ลดลง ปริมาณหรือความหนาแน่นของเนื้อสารของพาราฟินแร็กซ์มีความเข้มข้นต่ำ โอกาสในการควมรวมมวลและการถ่ายเทมวลสารหรือการเติบโตร่วมกับกำมะถันจึงมีน้อย [14,15] SP-M ที่เตรียมได้จึงมีปริมาณกำมะถันบนพื้นผิวน้อยกว่า พร้อมทั้งปริมาณเริ่มต้นของกำมะถันที่มีปริมาณเริ่มต้นน้อยกว่า และนอกจากนี้ผลของความแตกต่างของสัดส่วนเริ่มต้นดังกล่าว หรืออัตราที่เริ่มต้นที่แตกต่างกันดังกล่าวจะส่งผลต่อความสามารถในการละลายของสารคู่ผสมในวัฏภาคของ sCCO_2 ซึ่งจะส่งผลต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนกำมะถันที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาค SP-M แสดงได้ดังตารางที่ 4.5

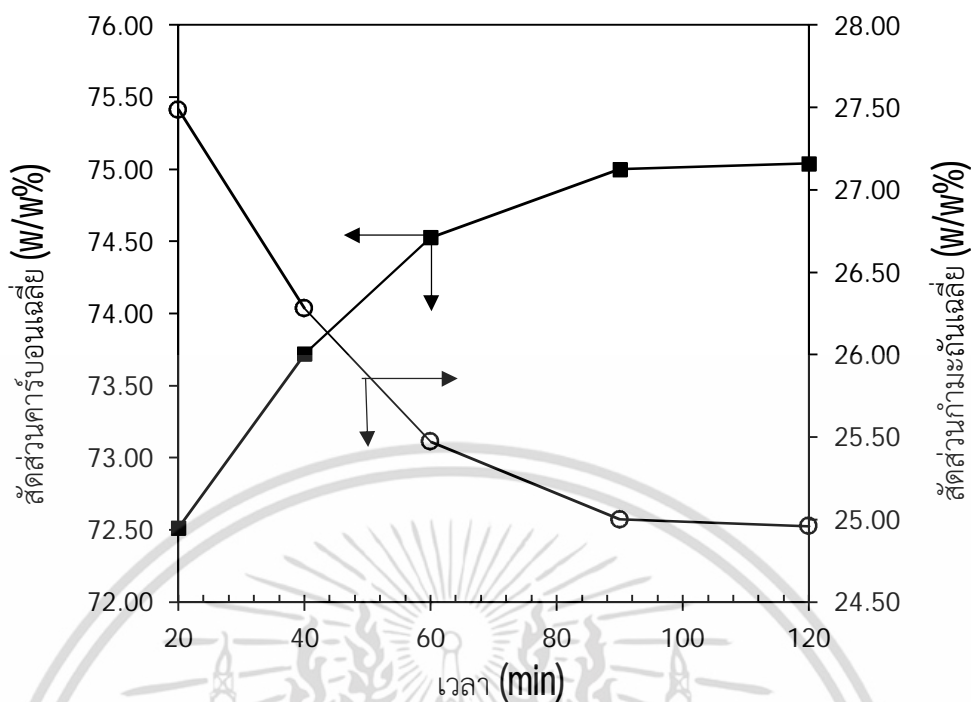
ตารางที่ 4.5 ผลของความอิมตัวของพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถัน

สภาวะอิมตัวของการละลาย Saturated of Paraffin Wax (s)	ขนาดอนุภาค (μm)	สัดส่วนโดยน้ำหนักเฉลี่ย ของกำมะถัน (w/w%)
$s < 1$	6.0	16.97
$s > 1$	4.5	24.96

4.18 การศึกษาผลของระยะเวลาในการละลายต่อการเตรียม SP-M

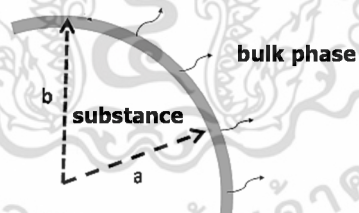
การศึกษากการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO_2 ผลของเวลาในการดำเนินการเป็นปัจจัยที่สำคัญในการศึกษา ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิค RESS มีหลักการที่สำคัญที่ความสามารถในการแพร่และการละลายของตัวถูกละลาย (กำมะถันและพาราฟินแว็กซ์) ไปยังวัฏภาคของ scCO_2 ซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของอนุภาค SP-M และส่งผลต่อไปยังต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบของ SP-M ที่เตรียมได้ นอกจากนี้ยังเป็นตัวแปรในการกำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษากการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% (30°C) ร่วมกับการปั่นกววน 150 rpm โดยการเปิดวาล์วฉีดพ่น $\frac{1}{4}$ รอบ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90°C และ 160 bar โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% ที่สภาวะมากกว่าหรือเกินจุดอิมตัวของการละลาย $s > 1$ เวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่น 20, 40, 60, 90 และ 120 min ผลการดำเนินการแสดงได้ดังรูปที่ 4.45

จากรูปที่ 4.45 พบว่าเมื่อเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นเพิ่มจาก 20, 40 และ 60 min สัดส่วนกำมะถันเฉลี่ยจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว โดยสัดส่วนลดลงจาก 27.49 ลดลงเหลือ 25.47 w/w% และสัดส่วนจะเริ่มคงที่และมีค่าประมาณ 25.0 และ 24.96 w/w% ที่เวลา 90 และ 120 min ตามลำดับ ทั้งนี้ในช่วงระยะเวลาเริ่มต้น 20 min สัดส่วนกำมะถันจะมีค่าสูงสุดเนื่องจากช่วงระยะเวลาสั้นๆ ดังกล่าว กำมะถันซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพาราฟินแว็กซ์จะเกิดการแพร่ไปยังวัฏภาค scCO_2 ได้อย่างรวดเร็วกว่าพาราฟินแว็กซ์ ดังตารางที่ 4.5 จึงส่งผลให้สัดส่วนกำมะถัน SP-M ที่เตรียมได้มีสัดส่วนสูงหรือมีปริมาณมาก เมื่อเวลาในการดำเนินการเพิ่มขึ้น กำมะถันจะเริ่มเข้าสู่สมดุลในการละลายหรือเกิดการอิมตัวของการละลาย [63] ในขณะที่พาราฟินแว็กซ์ยังมีความสามารถในการละลายเพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผลให้เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น สัดส่วนคาร์บอนอะตอมซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของพาราฟินแว็กซ์จะมีสัดส่วนเพิ่มมากขึ้นหรือมีสัดส่วนกำมะถันบนพื้นผิว SP-M ลดลง และที่เวลา 90 และ 120 min สัดส่วนดังกล่าวจะมีค่าคงที่เนื่องจากคู่สารดังกล่าวเข้าสู่สมดุลของการละลาย



รูปที่ 4.45 ผลของเวลาต่อสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิว SP-M

งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของตัวถูกละลายใน $scCO_2$ [64] โดยการเคลือบกัมมะถันบนลูกปิงที่มีลักษณะเป็นทรงกลมดังรูปที่ 4.46 จากนั้นทำการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ได้ตั้งสมการที่ (4.5) [21]

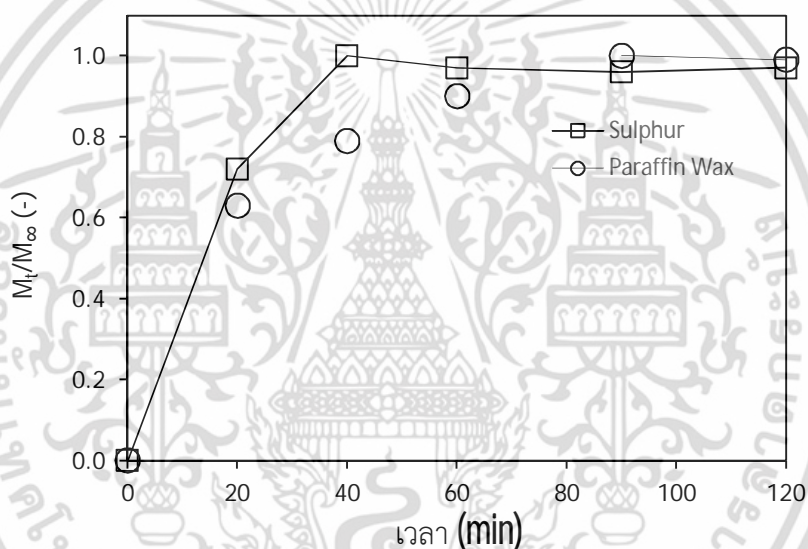


รูปที่ 4.46 แผนภาพการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2(a^2 + ab + b^2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{b \cos n\pi - a}{n} \right)^2 \exp\{-D_{AB} n^2 t / (b-a)^2\} \quad (4.5)$$

จากสมการที่ (4.5) เมื่อนำสมการเปรียบเทียบกับผลการทดลองสามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ใน scCO_2 โดยใช้โปรแกรมช่วยคำนวณทางคณิตศาสตร์ **Mathcad** 14 และผลการทดลองดังรูปที่ 4.47 จะสามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของกำมะถันใน scCO_2 ได้ โดย M_t และ M_∞ คือน้ำหนักของกำมะถันที่เวลาใดๆ และที่สมดุลที่ละลายใน scCO_2 ตามลำดับ จากรูปจะเห็นได้ว่ากำมะถันเริ่มเข้าสู่สมดุลของการแพร่และการละลายในช่วงเวลาประมาณ 20-40 min ในขณะที่พาราฟินแว็กซ์จะเข้าสู่สมดุลที่ระยะเวลาประมาณ 90 min



รูปที่ 4.47 การแพร่ของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ใน scCO_2

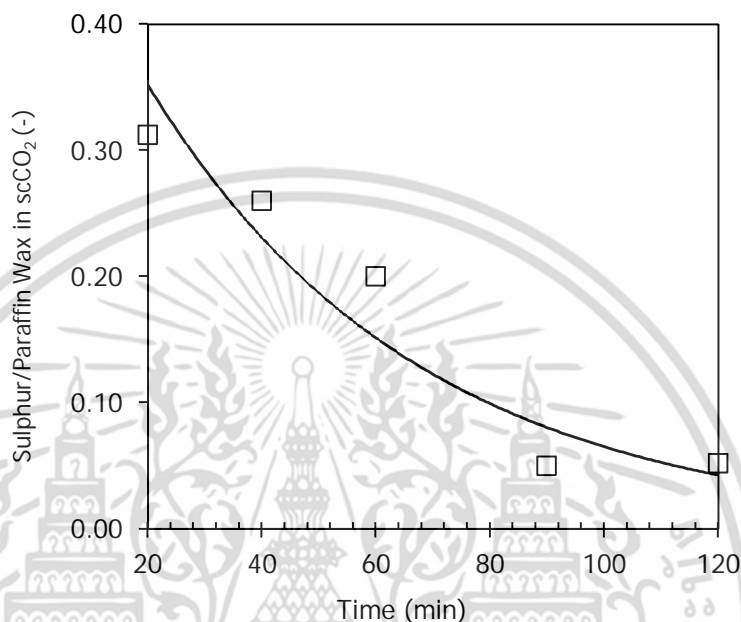
ผลการประมาณค่าพาราฟินแว็กซ์และกำมะถันพบว่า กำมะถันมีสัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่าพาราฟินแว็กซ์เล็กน้อย โดยมีสัมประสิทธิ์การแพร่ใน scCO_2 ประมาณ 2.2×10^{-9} และ $4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ตามลำดับดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 สัมประสิทธิ์การแพร่ใน scCO_2 ที่อุณหภูมิ 90°C ความดัน 160 bar

สาร	น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)	สัมประสิทธิ์การแพร่ไปยัง scCO_2 (cm^2/s)
พาราฟินแว็กซ์ [17]	394.8	2.2×10^{-9}
กำมะถัน	32.0	4.0×10^{-9}

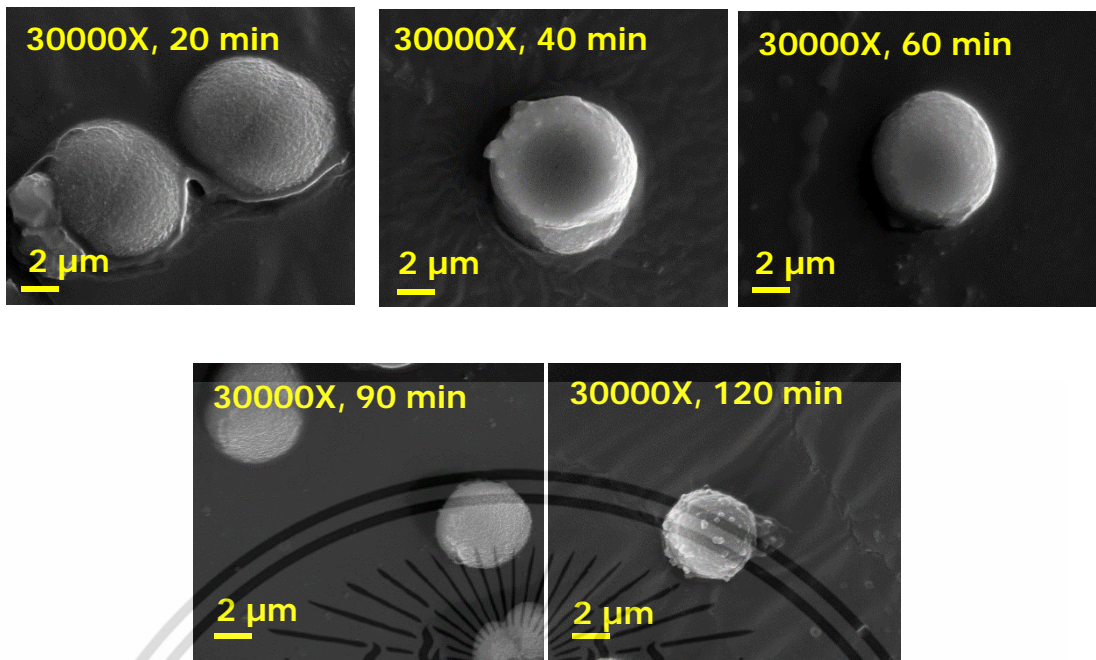
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อพิจารณาสัดส่วนปริมาณการละลายของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ จากการทดลอง พบว่าช่วงเวลา **0-90 min** สัดส่วนปริมาณการละลายของกำมะถันเมื่อเปรียบเทียบกับพาราฟินแว็กซ์ จะมีสัดส่วนลดลง และมีค่าคงที่ที่เวลา **90-120 min** ทั้งนี้เนื่องจากกำมะถันพาราฟินแว็กซ์เข้าสู่สมดุลของการละลาย สัดส่วนดังกล่าวจึงมีค่าคงที่ ดังรูปที่ **4.48**

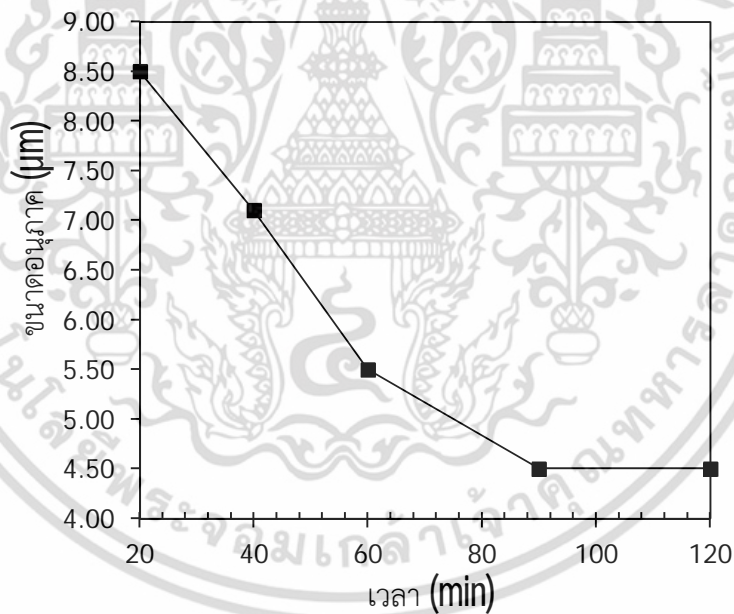


รูปที่ **4.48** ผลของเวลาต่อสัดส่วนกำมะถันเทียบกับพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$

เมื่อพิจารณาผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M พบว่า ที่เวลา **20-60 min** ขนาดอนุภาคจะมีขนาดลดลงจากประมาณ **8.5** ลดลงเป็น **5.5 μm** และขนาดจะเท่ากันที่เวลา **90** และ **120 min** คือ **4.5 μm** โดยอธิบายได้จากที่เวลา **20-60 min** คู่สารโดยเฉพาะกรณีของพาราฟินแว็กซ์ซึ่งเป็นสารแกนกลางยังไม่เข้าสู่สภาวะอิ่มตัวของการละลาย หรือมีอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยังยวดต่ำ ดังสมการที่ (4.2) จึงมีแรงขับและอัตราของการเกิดนิวเคลียสต่ำ ขนาดอนุภาค SP-M จึงมีขนาดใหญ่ และเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น ปริมาณพาราฟินแว็กซ์จะละลายไปยังวัฏภาคเพิ่มมากขึ้น ระบบจึงมีแรงขับเพิ่มมากขึ้น อนุภาค SP-M จึงมีขนาดเล็กลง และที่เวลา **90** และ **120 min** ขนาดอนุภาคมีขนาดเท่ากันเนื่องจากที่ **90 min** พาราฟินแว็กซ์เข้าสู่สมดุลการละลายดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นดังนั้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น **120 min** ขนาดอนุภาคจึงมีขนาดไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ **4.49** และ **4.50**



รูปที่ 4.49 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M

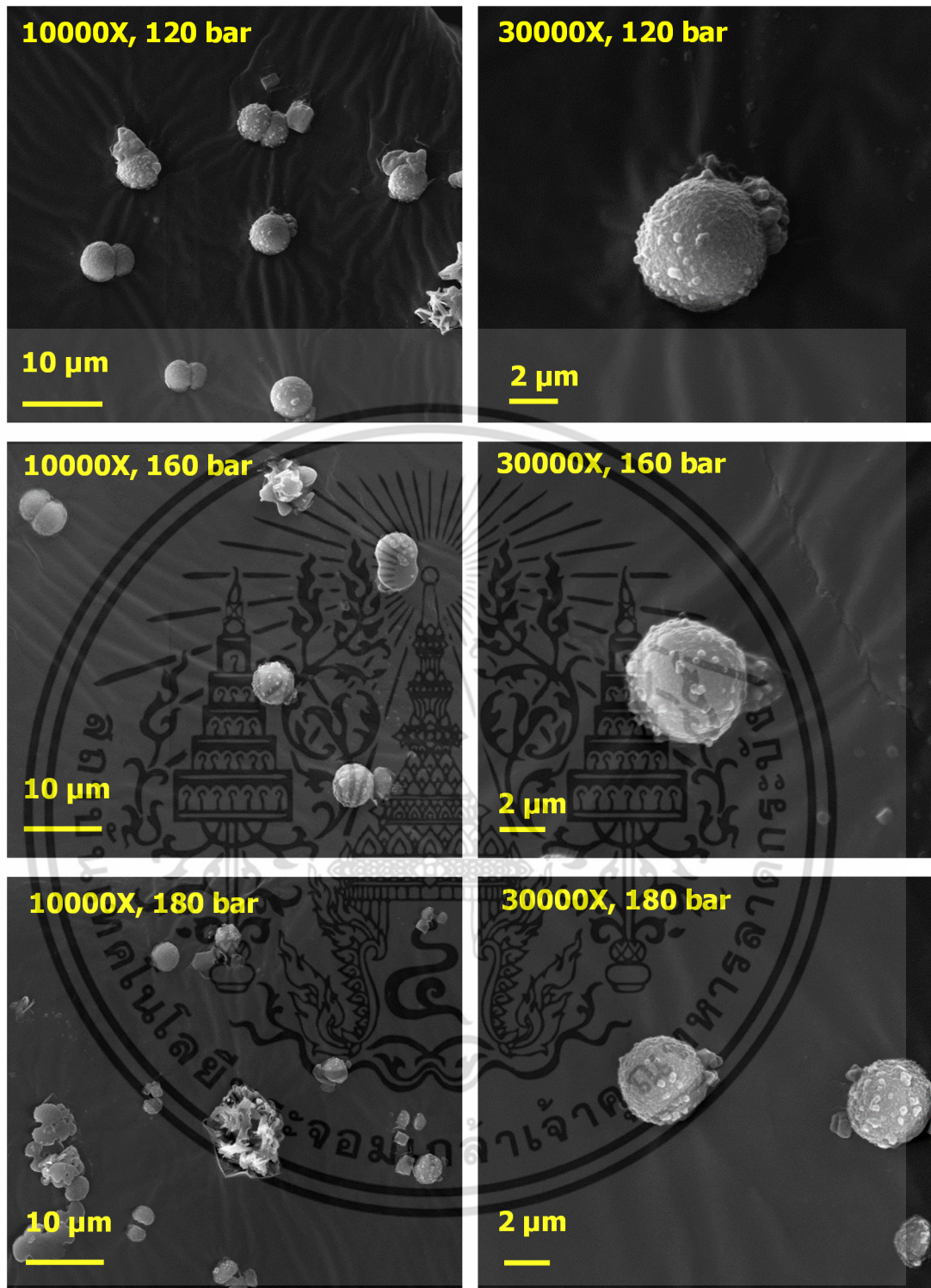


รูปที่ 4.50 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

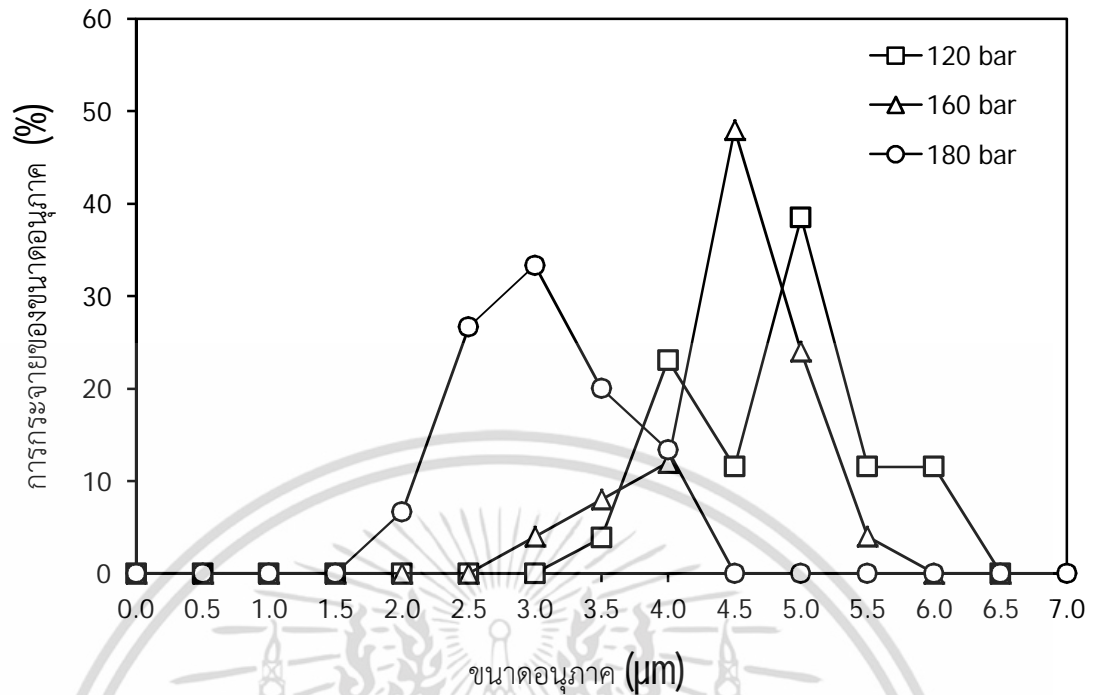
4.19 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M

ผลของความดันก่อนการขยายตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณ โดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 120, 160 และ 180 bar ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% $s > 1$ พบว่าอนุภาค SP-M ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม เมื่อความดันก่อนการขยายตัวเพิ่มสูงขึ้นขนาดอนุภาค SP-M จะเล็กลงจาก 5.0 เป็น 3.0 μm แสดงได้ดังรูปที่ 4.51 และ 4.52 ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความดัน จะทำให้ความสามารถในการละลายของสารมากขึ้น อัตราส่วนการละลายอิมัลชันยิ่งยวดมีค่าเพิ่มมากขึ้น จึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคมากขึ้น [29] ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้น อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดเล็กลง ค่า S ของพาราฟินแวกซ์มีค่าและกำมะถันที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 120-180 bar แสดงได้ดังรูปที่ 4.53

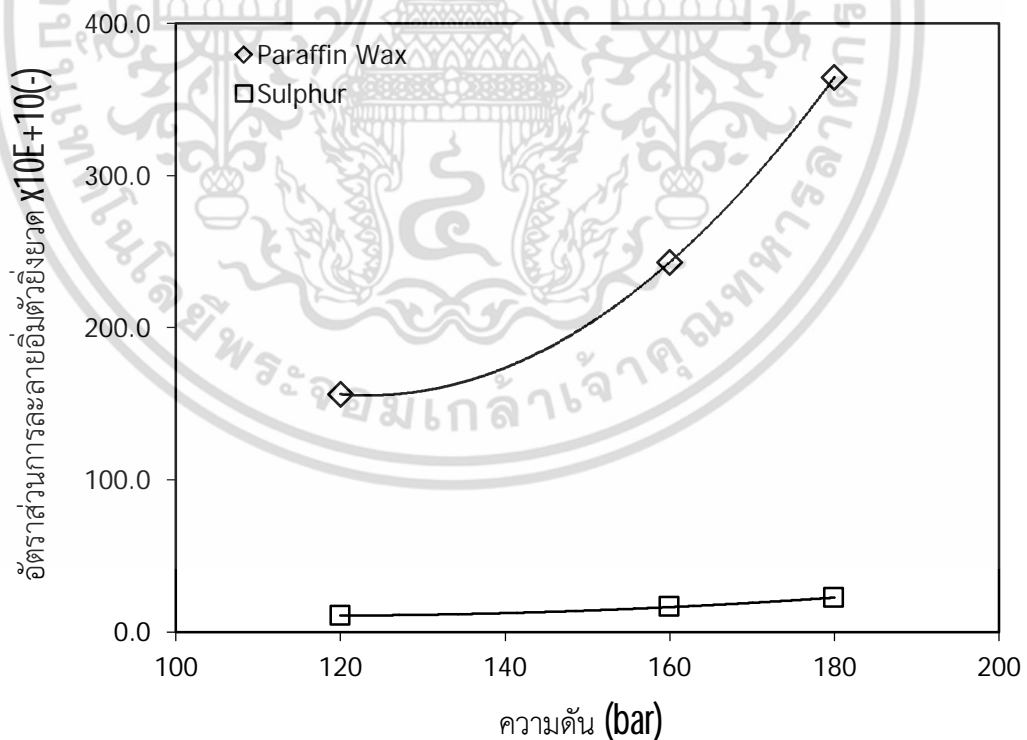


รูปที่ 4.51 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



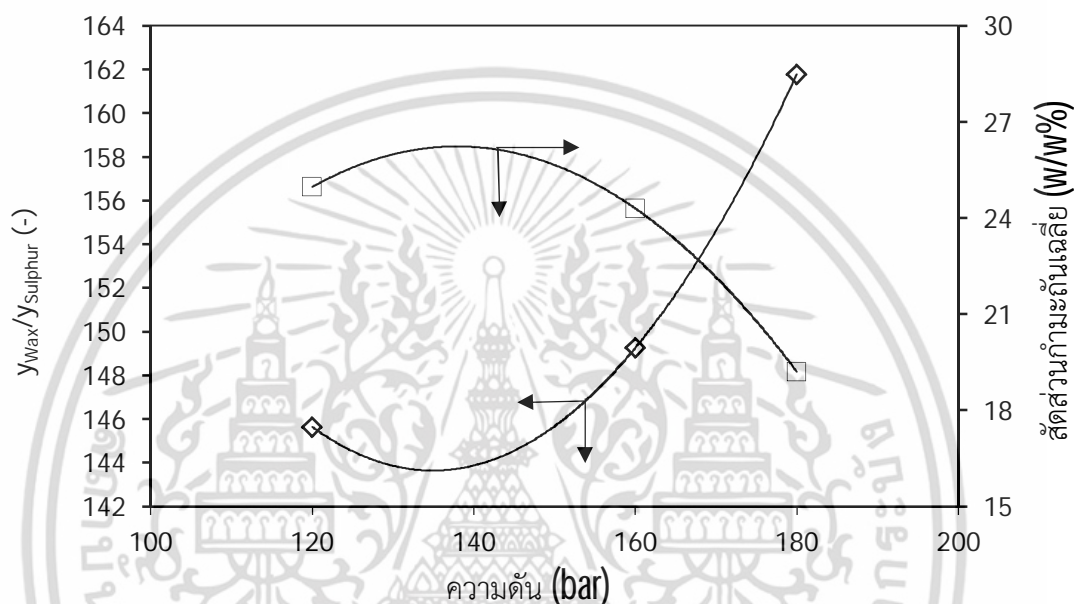
รูปที่ 4.52 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS



รูปที่ 4.53 ค่าตัวแปรอัตราส่วนการละลายอิมัลชันของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ พบว่าการเพิ่มความดันก่อนการขยายตัวจาก 120 เป็น 180 bar จะส่งผลให้สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในอนุภาค SP-M มีปริมาณลดลงจาก 24.96 เป็น 19.20 w/w% เนื่องจากการเพิ่มความดันจะส่งผลให้สัดส่วนความสามารถในการละลายใน $scCO_2$ ของพาราฟินแว็กซ์เพิ่มขึ้นมากกว่ากำมะถัน ดังนั้นการเพิ่มความดันจะส่งผลให้สัดส่วนของกำมะถันบริเวณพื้นผิวของอนุภาค SP-M มีค่าลดลง ดังรูปที่ 4.54

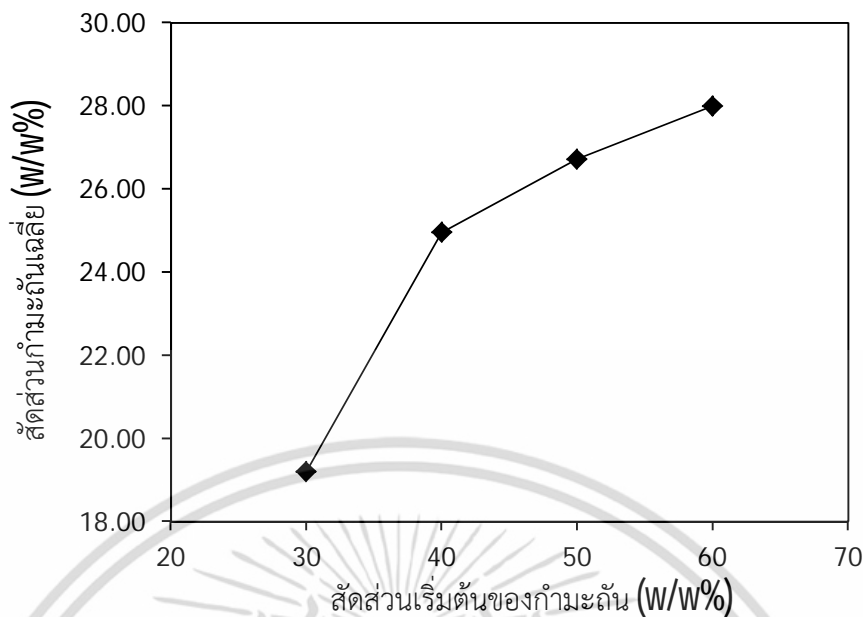


รูปที่ 4.54 สัดส่วนค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ต่อกำมะถันใน $scCO_2$ และสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันใน SP-M ที่อุณหภูมิ $90^{\circ}C$

4.20 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M

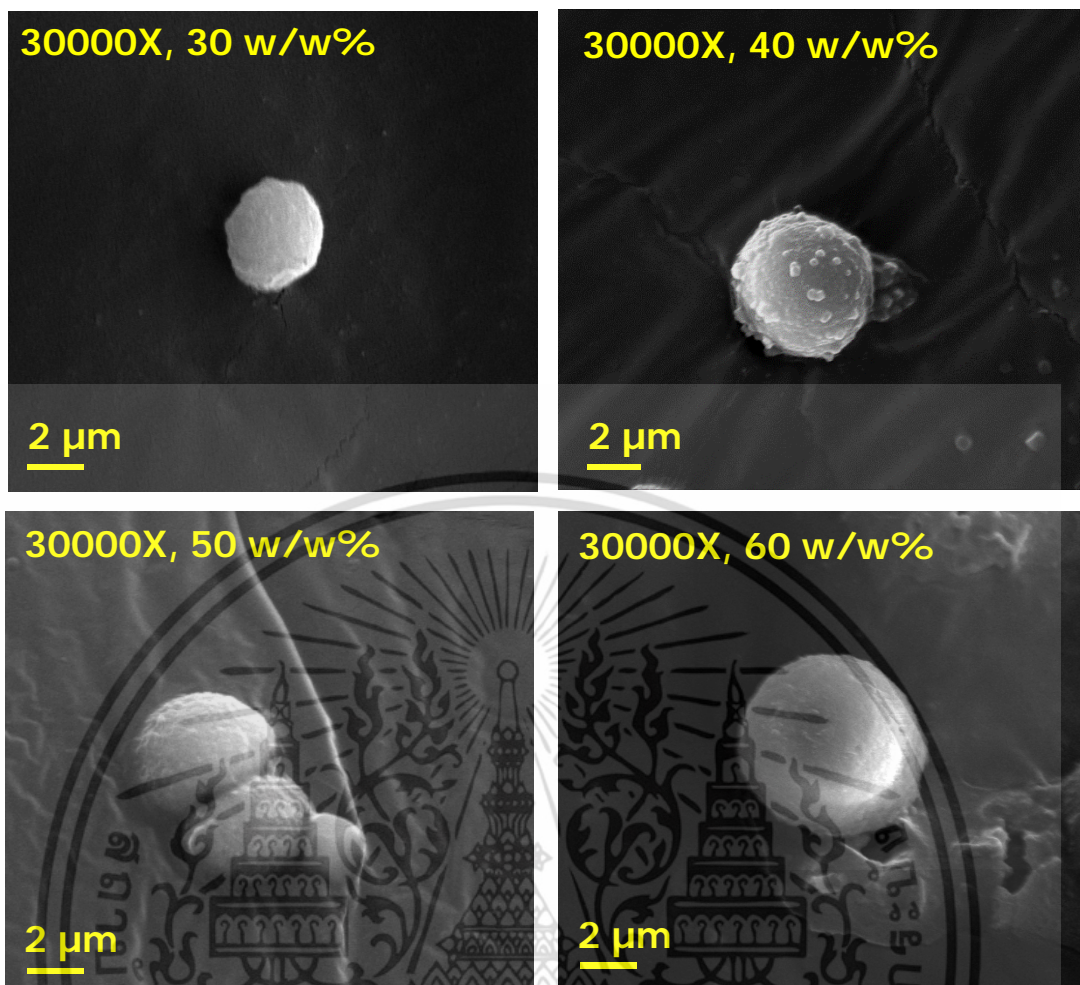
ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ $90^{\circ}C$ ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และ $S>1$ ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 30, 40, 50 และ 60 w/w% ตามลำดับ ทั้งนี้เพื่อศึกษาผลของอันตรกิริยาเริ่มต้นของคู่สารผสมที่ส่งผลต่อการเตรียม SP-M พบว่าการเพิ่มสัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 30-60 w/w% ส่งผลให้สัดส่วนธาตุเชิงปริมาณของกำมะถันเฉลี่ยบนพื้นผิว SP-M มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นจาก 19.21 เป็น 28.00 w/w% ดังรูปที่ 4.55 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผสมคู่สารเริ่มต้นดังกล่าวเกิดอันตรกิริยาที่ส่งผลต่อการเคลือบหุ้มของกำมะถันบนพื้นผิวของ SP-M [65]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

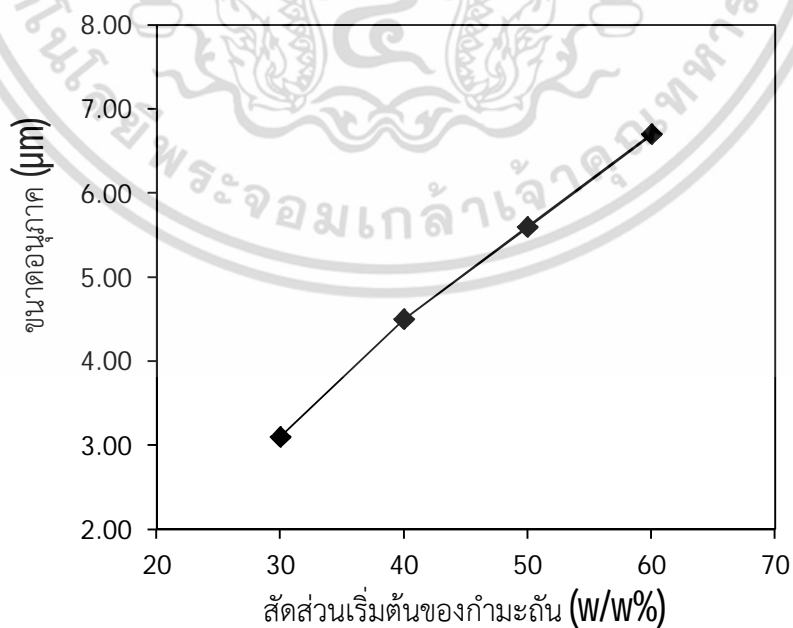


รูปที่ 4.55 ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M

ซึ่งเมื่อพิจารณาจากขนาดของ SP-M เมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของกำมะถันพบว่าขนาดของ SP-M ดังกล่าวมีขนาดใหญ่ขึ้นจากประมาณ 3.1 เป็น 6.7 μm ซึ่งขนาดของอนุภาค SP-M จะเป็นผลมาจากความสามารถในการละลายของคู่สารผสม โดยเฉพาะอนุภาคแกนกลางหรือพาราฟินแวกซ์จากการเพิ่มของขนาดอนุภาคดังกล่าวเป็นผลมาจากอันตรกิริยาเริ่มต้นของสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของพาราฟินแวกซ์ลดลง อัตราส่วนการละลายอิมตวียังยวดมีค่าลดลง จึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคลดลง อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังรูปที่ 4.56 และ 4.57 สัดส่วนคาร์บอนอะตอมบนพื้นผิวของ SP-M จึงมีสัดส่วนโดยน้ำหนักลดลง หรือมีสัดส่วนกำมะถันเพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น และเนื่องจากกำมะถันมีความสามารถในการละลายในไฮโดรคาร์บอนหรือพาราฟินแวกซ์ กำมะถันบางส่วนจึงละลายในไฮโดรคาร์บอนและส่งผลให้ละลายขึ้นไปยัง scCO_2 ในปริมาณน้อย กำมะถันจึงเกิดการเคลือบหุ้มแบบ Deposition บนพื้นผิวของพาราฟินแวกซ์ดังเช่นที่สัดส่วน 30 และ 40 w/w% และเมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นของกำมะถัน 50 และ 60 w/w% จึงมีปริมาณกำมะถันที่ละลายขึ้นไปยัง scCO_2 เพิ่มมากขึ้น SP-M ที่เตรียมได้จึงมีลักษณะการเคลือบหุ้มแบบแอนแคปซูลชันที่สมบูรณ์และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.56



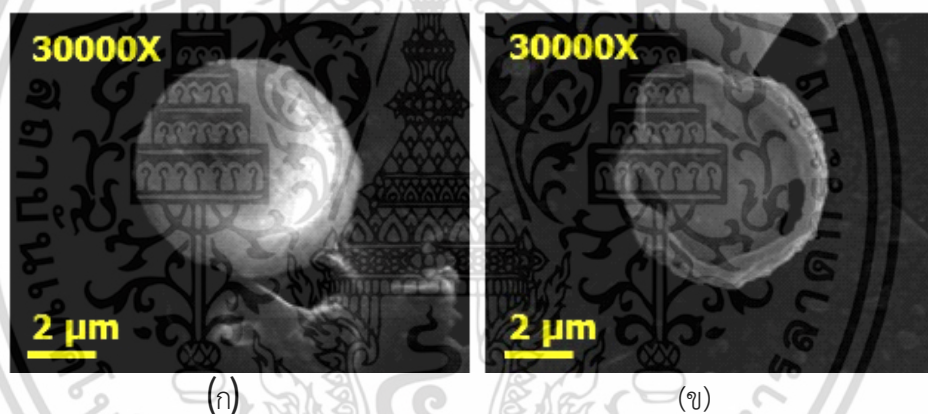
รูปที่ 4.56 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M



รูปที่ 4.57 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อขนาดอนุภาคของ SP-M

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อพิจารณาภาพตัดขวางของอนุภาค SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS-microencapsulation ที่สัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% โดยการจุ่มในไนโตรเจนเหลวซึ่งเป็นขั้นตอนการแช่เยือกแข็งแบบไครโอเจนิค (Cryogenic Freezing) เพื่อให้อนุภาค SP-M เกิดการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วจนเกิดการแข็งเปราะและการแตกหักของอนุภาค ดังรูปที่ 4.58 (ข) พบว่าปรากฏเป็นชั้นของเนื้อสารแบ่งเป็น 2 ชั้น มีลักษณะคล้ายแคปซูลเคลือบหุ้มสาร ชั้นภายนอกหุ้มเคลือบอยู่และมีความหนาประมาณ 0.3 μm และเมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ที่บริเวณภายในอนุภาคมีสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณของกำมะถัน 14.19 w/w% ซึ่งมีค่าน้อยกว่าที่บริเวณพื้นผิวที่มีค่าสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณของกำมะถันประมาณ 28.00 w/w% ทั้งนี้ข้อมูลดังกล่าวสอดคล้องกับการศึกษาในหัวข้อที่ผ่านมา ที่อธิบายกระบวนการเกิดอนุภาคและการเคลือบหุ้มแบบไมโครเอนแคปซูลชันไว้อย่างชัดเจน โดยพาราฟินแว็กซ์ซึ่งเป็นอนุภาคแกนกลางซึ่งมีปริมาณสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันน้อยกว่าจะถูกเคลือบหุ้มด้วยกำมะถันบนพื้นผิวหรือบริเวณที่มีปริมาณสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันมากกว่า หรือในลักษณะที่มีการเคลือบหุ้มแบบไมโครเอนแคปซูลชันที่สมบูรณ์



รูปที่ 4.58 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS-microencapsulation สัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของกำมะถัน 60 w/w% (ก) พื้นผิวภายนอก (ข) ภาพตัดขวาง

โดยทั่วไปกำมะถันที่ใช้เป็นสารเชื่อมโยงโมเลกุลของยางธรรมชาติ นอกจากจะมีขนาดอนุภาคเล็กและมีพื้นที่ผิวมากแล้ว ความถ่วงจำเพาะนับว่าเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพของการวัลคาไนเซชันโดยเฉพาะอย่างยิ่งในการผสมในน้ำยางหรือลาเท็กซ์ ทั้งนี้เนื่องจากกำมะถันมีความถ่วงจำเพาะสูงประมาณ 2.07 ซึ่งมีค่าแตกต่างจากลาเท็กซ์ที่มีความถ่วงจำเพาะ 1.01 ดังนั้นกำมะถันจึงตกตะกอนอยู่บริเวณก้นหรือด้านล่างของถังผสม ปัจจุบันจึงมีการเตรียม Sulphur Dispersion (กำมะถัน 60%) ซึ่งมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 1.45 จึงทำให้สามารถกระจายตัวได้ดีขึ้น แต่ยังมี Sulphur Dispersion ลอยอยู่เพียงบริเวณด้านล่างของถังผสม เนื่องจากยังคงมีค่าความถ่วงจำเพาะแตกต่างกันเล็กน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 ความถ่วงจำเพาะของสาร

สาร	ความถ่วงจำเพาะ
พาราฟินแว็กซ์	0.81
SP-M	0.99
ลาเท็กซ์	1.01
Sulphur Dispersion	1.45
กำมะถัน	2.07

เมื่อพิจารณาอนุภาค SP-M ที่เตรียมได้โดยเทคนิค RESS-Microencapsulation ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และ $s > 1$ ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์สัดส่วนธาตุเชิงปริมาณกำมะถันของอนุภาค SP-M พบว่าอนุภาคแกนกลางและเปลือกที่หุ้มอนุภาคแกนกลางมีสัดส่วนกำมะถัน 14.19 และ 28.00 w/w% ตามลำดับ จากปริมาณสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณดังกล่าวสามารถประมาณความถ่วงจำเพาะของอนุภาค SP-M มีค่าประมาณ 0.99 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับความถ่วงจำเพาะของลาเท็กซ์ จากการประมาณค่าดังกล่าวจึงทำให้เกิดความน่าสนใจในการนำอนุภาค SP-M ไปใช้ในการพัฒนาอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ เนื่องจากมีความสามารถในการผสมและกระจายตัวในลาเท็กซ์ได้ดี พร้อมทั้งลดการนำเข้าสู่สารตัวเร่งปฏิกิริยาจากต่างประเทศซึ่งมีมูลค่าเชิงพาณิชย์สูง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Microsphere Wax, MW) และการปรับปรุงพื้นผิวโดยการออกซิเดชันหรือการเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แว็กซ์ (Oxidized Microsphere Wax, OMW) และกระบวนการไมโครเอนแคปซูลेशनระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax Microencapsulation, SP-M) ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ สามารถสรุปผลการทดลองได้เป็น 3 ส่วน ดังนี้

ตอนที่ 1 การเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$

กระบวนการเตรียม MW ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ โดยการฉีดพ่นไปยังสารละลายกลุ่ม Anti-Solvent สามารถเตรียม MW ที่มีขนาด 0.4-10.0 μm อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 70-90 $^{\circ}C$ และ 120-160 bar โดยการเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว การลดน้ำหนักโมเลกุลของแว็กซ์ และการใช้ซอร์บิทอลเป็นสารก่อผลึกจะส่งผลให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง และสามารถเตรียมอนุภาค MW ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน ด้วยการฉีดพ่นไปยังสารละลายผสมระหว่าง EG และน้ำพร้อมการปั่นกวนที่ความเข้มข้น 5-15 v/v% โดยในงานวิจัยนี้พบว่าการเปลี่ยนแปลงตัวกลางในการฉีดพ่นจะส่งผลต่อระดับการเกิดละอองของการฉีดพ่นหรือระดับของการเกิด Droplet Jet Break Up ซึ่งอธิบายได้ด้วยตัวแปรไร้นหน่วย We และระดับการรวมตัวกันของอนุภาค หรือ Degree of Agglomeration (N) ซึ่งส่งผลต่อขนาดและลักษณะสัญญาณวิทยาของอนุภาคอย่างมีนัยสำคัญนอกจากนี้ยังสามารถเพิ่มความสามารถในการละลายของแว็กซ์ใน $scCO_2$ เพื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ MW โดยการใช้ IPA เป็นตัวทำละลายร่วม

ตอนที่ 2 การเตรียม OMW ด้วยปฏิกิริยาออกซิเดชันภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$

กระบวนการเตรียม OMW โดยการออกซิเดชัน PE-MW ด้วย H_2O_2 ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ ที่ความดัน 120 bar โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถเตรียม PE-OMW ได้ โดยพบหมู่ฟังก์ชันคาร์บอนิลเมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR และค่าความเป็นกรดในช่วง 0.560-1.121 mgKOH/g เวลาเข้าสู่สมดุล 4 h สัดส่วนโมลของ PE-MW ต่อ H_2O_2 ที่เหมาะสมต่อการเกิดออกซิเดชัน คือ 1:30 และการเพิ่มอุณหภูมิ 45-55 $^{\circ}C$ จะกระตุ้นให้เกิดการออกซิเดชันภายในโครงสร้าง PE-MW ได้ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาผลของการผสม PE-OMW ในสื่อน้ำครีติกสูตรน้ำ สัดส่วน 15 w/w% พบว่า PE-OMW สามารถกระจายตัวและผสมเข้ากับสื่อน้ำครีติกได้เป็นอย่างดี โดยมีลักษณะการห่อหุ้มเคลือบผิวของ PE-OMW ในลักษณะแบบวัสดุ encapsulated และสามารถเพิ่มความสามารถในการดูดซับความร้อนของสื่อน้ำครีติกประมาณ 7-8 J/g โดยมีช่วงของการดูดซับพลังงานสูงสุดในช่วง 95-110 °C หรืออุณหภูมิหลอมเหลวของ PE-OMW นอกจากนี้เมื่อทดสอบระดับการยึดติดด้วยวิธีทดสอบตามมาตรฐาน ASTM : D3359 แบบ B พบว่าเมื่อผสมอนุภาค PE-OMW 15 w/w% ในสื่อน้ำครีติกสูตรน้ำ ไม่ส่งผลกระทบต่อระดับการยึดติดระหว่างสื่อน้ำครีติกสูตรน้ำบนพื้นผิวคอนกรีต โดยมีระดับการยึดติดของสื่อน้ำครีติกที่ไม่ผสมและผสม PE-OMW ที่ระดับ 4B จากระดับ 0B-5B

ตอนที่ 3 การเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ scCO₂

การเตรียมอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ scCO₂ ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ผลการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมอนุภาค SP-M ที่มีลักษณะทรงกลมขนาด 3.0 - 8.5 µm โดยพาราฟินแว็กซ์เป็นอนุภาคแกนกลางและกำมะถันเป็นอนุภาคเปลือกหุ้ม โดยมีพื้นผิวขรุขระเมื่อเปรียบเทียบกับพาราฟินแว็กซ์ซึ่งเป็นอนุภาคแกนกลางและมีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันบนพื้นผิว 16.97 - 28.00 w/w% ขึ้นกับสภาวะในการดำเนินการ ที่สภาวะอิมัตว์ของการละลายอนุภาค SP-M จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีสัดส่วนกำมะถันบนพื้นผิวในปริมาณที่มากกว่าสภาวะไม่อิมัตว์ของการละลาย โดยการเพิ่มเวลาในการอิมัตว์ของการละลาย 20-120 min และการเพิ่มความดันก่อนการขยายตัว 120-180 bar จะส่งผลให้ SP-M ที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลง ในขณะที่การเพิ่มสัดส่วนน้ำหนักรีดเริ่มต้นของกำมะถัน 30-60 w/w% โดยที่สัดส่วน 30 และ 40 w/w% SP-M ที่เตรียมได้มีลักษณะการเคลือบหุ้มแบบ Deposition และพบว่าที่สัดส่วน 50 และ 60 w/w% SP-M มีลักษณะสัณฐานวิทยาในการเคลือบหุ้มผิวแบบ Encapsulation ที่สมบูรณ์ ส่งผลให้ขนาด SP-M มีขนาดใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันบนพื้นผิว SP-M จะมีสัดส่วนหรือปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากอัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของอนุภาคซึ่งมีความสัมพันธ์กับพฤติกรรมแพร่และการละลายของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂

ข้อเสนอแนะ

1. ในกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค **RESAS** โดยการฉีดพ่นไปยังตัวกลางสารละลายผสมระหว่างน้ำและ **EG** ควรมีการศึกษาการใช้สารลดแรงตึงผิวหรือสารรักษาเสถียรภาพชนิดอื่นที่มีความสามารถละลายในน้ำและโดยไม่ทำลายแวกซ์เพิ่มเติม เพื่อเพิ่มทางเลือกในการใช้สารละลายผสมในกระบวนการ

2. ศึกษาการเพิ่มสมบัติความมีขี้ของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแวกซ์ ด้วยเทคนิค **RESS** ไปพร้อมๆ กับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันเพื่อกระตุ้นให้โครงสร้างของแวกซ์มีสมบัติความมีขี้เพื่อลดระยะเวลาในการดำเนินการ และเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมการพิมพ์ และวัสดุแลกเปลี่ยนความร้อน หรือ **PCM** เป็นต้น

3. การศึกษาอันตรกิริยาของคู่สารระหว่างกำมะถันและพาราฟินแวกซ์เพิ่มเติม เพื่อศึกษาพฤติกรรมการแพร่และการละลายของสารคู่ผสมใน **SCCO₂** ที่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิวของ **SP-M**

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. A. Tracton. **Coatings Technology Handbook**. 3rd ed. North Weat : Taylor & Francis Group, LLC, Inc. 2006.
- [2] D. Samson, MHS. Gradwell and WJ. McGill, "Oil-dispersed waxes for printing inks. Part I: Effect of chemical composition and production procedure on particle characteristics and performance in prints." **Surface Coatings International**, vol.6, 1999. pp. 280-284.
- [3] A.S. Luyt and I. Krupa, "Phase change materials formed by uv curable epoxy matrix and Fischer-Tropsch paraffin wax." **Energy Conversion and Management**, vol. 50, 2009. pp. 57-61.
- [4] A.S. Luyt and I. Krupa, "Thermal behaviour of low and high molecular weight paraffin waxes used for designing phase change materials." **Thermochimica Acta**. vol.467, 2008. pp. 117-120.
- [5] A. Ruh, K. Klimscha, V. Piottter, K. Plewa, H.J. Ritzhaupt-Kleissl and J. Fleischer, "The development of two-component micro powder injection moulding and sinter joining : Review paper." **Microsyst Technol**, vol. 17, 2011. pp. 1547-1556.
- [6] นพฤทธิ โมราสุทธิ์. "การศึกษาการบดละเอียดด้วยเครื่อง **Jet Mill**." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเหมืองแร่, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.2545.
- [7] ปันณธร ภัทรสถาพรกุล. "การทำให้เป็นเม็ดด้วยวิธีแช่เยือกแข็ง." วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูป, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.2556.
- [8] S. Yeo and E. Kiran, "Formation of Polymer Particles with Supercritical Fluids: A Review." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 34, 2005. pp. 287-308.
- [9] K. Matsuyama, Z. Donghui, T. Urabe and K. Michima, "Formation of L-poly (lactic acid) Microspheres by Rapid Expansion of CO₂ Saturated Polymer Suspensions." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 33, 2005. pp. 275-281.
- [10] D. Zhou, C.Y. Zhao and Y. Tian "Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications." **Applied Energy**, vol.92, 2012. pp. 593-605.

- [11] A. N. Shane., J. L. James, S. B. Pamela, P. Brandon, C. E. Kris, N. G. Roger, G. David, B. David, R. L. Charles, L. L. Charles, A. E. Georg, F. T. and A.B. Karin, "Olefin Epoxidations Using Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen Peroxide without Added Metallic Catalysts or PeroxyAcids." **Ind. Eng. Chem.** vol. 41, 2002. pp. 316-323.
- [12] พงษ์ธร แซ่ฮ้อย. สารเคมียาง. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). 2548.
- [13] N. Venkata Naga Jyothi, P. Muthu Prasanna, S. Narayan Sakarkar, K. Surya Prabha, P. Seetha Ramaiah and G. Y Srawan, "Microencapsulation Techniques, Factors Influencing Encapsulation Efficiency." **Journal of Microencapsulation**, vol. 3, 2010. pp. 187-197.
- [14] Z. Knez and E. Weidner, "Particles formation and particle design using supercritical fluids." **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, vol. 7, 2006. pp. 353-361.
- [15] A. Sane and J. LimtrakulLee, "Formation of retinyl palmitate-loaded poly (l -lactide) nanoparticles using rapid expansion of supercritical solutions into liquid solvents (RESOLV)." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 51, 2009. pp. 230-237.
- [16] K. Mishima, H. Yokota, T. Kato, T. Suetsugu, X. Wei, K. Irie, K. Mishima and M. Fujiwara, "Coacervation Microencapsulation of CaCO₃ Particles with a Fluoropolymer by Pressure-Induced Phase Separation of Supercritical Carbon Dioxide Solutions ." **Advances in Materials Physics and Chemistry**, vol. 2, 2012, pp. 181-184.
- [17] J. P. Serin, S. Jay, P. Cézac, F. Contamine, J. Mercadier, C. Arrabie, J. M. L-Adrian, "Experimental Studies of Solubility of Elemental Sulphur in Supercritical Carbon Dioxide." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 53, 2010. pp. 12-16
- [18] Paraffin Wax. 2008. [Online]. Available: <http://www.chemicalplus.com>. Accessed Sep 20, 2013.
- [19] B. Sinha, R. H. Müller and J. P. Möschwitzer, "Bottom-up approaches for preparing drug nanocrystals: Formulations and factors affecting particle size." **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 453, 2013. pp. 126-141.

- [20] M. F. Kemmere and T. Meyer, "**Supercritical Carbon Dioxide: In Polymer Reaction Engineering.**" Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH &KGaA. 2005.
- [21] J. Crank, "**The mathematics of diffusion 2nd ed.**" Londod: Oxford University Press. 1975.
- [22] P. Hirunsit, Z. Huang, T. Srinophakun, M. Charoenchaitrakool, and S. Kawi, "Particle formation of ibuprofen–supercritical CO₂ system from rapid expansion of supercritical solutions (RESS): A mathematical model." **Powder Technology**, vol. 154, 2005. pp. 83 – 94.
- [23] Amir H. Mohammadi, Ali Eslamimanesh, and Dominique Richon, "Wax Solubility in Gaseous System: Thermodynamic Consistency Test of Experimental Data." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 50, 2011. pp. 4731–4740.
- [24] J. S. Yau and F. N. Tsai, "Solubilities of heavy n-paraffins in subcritical and supercritical carbon dioxide." **J. Chem. Eng.** Vol. 38, 1993. pp. 171-174.
- [25] M. Li and P. D. Christodes, "Modeling and analysis of HVOF thermal spray process accounting for powder size distribution." **Chemical Engineering Science**. vol.58, 2003. pp. 849–857.
- [26] B. Jodoin, "Cold Spray Nozzle Mach Number Limitation." **J. of Thermal Spray Technology**. vol. 11, 2012. pp. 496-507.
- [27] H. Yu, X. Zhao, Y. Zu, X. Zhang, B. Zu and X. Zhang, "Preparation and Characterization of Micronized Artemisinin via a Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) Method." **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 13, 2012. pp. 5060-5073.
- [28] L. Koen, "The Micronisation of Synthetic Waxes" **Master thesis of chemical engineering**, University of Stellenbosch. 2003.
- [29] C. Quan, O. Werner, L. Wagberg, and C. Turner, "Generation of Superhydrophobic Paper Surfaces by a Rapidly Expanding Supercritical Carbon Dioxide–Alkyl Ketene Dimer Solution." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 49, 2009. pp. 117-124.
- [30] ปรีทัศน์ เหมือนจันทร์, อภิสรา วีระชยาภรณ์, สุชาวดี แสนบุราณ และสุรัตน์ อารีรัตน์, "การเตรียมพื้นผิวที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดโดยวิธีการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต." **วิศวกรรมลาดกระบัง**, ฉบับที่ 2, มิถุนายน 2556.

- [31] R. Thakur and R. B. Gupta, "Rapid expansion of supercritical solution with solid co-solvent (RESS-SC) process: Formation of 2-aminobenzoic acid nanoparticle." **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, 2003, vol. 7 pp. 353-361.
- [32] S. V. Dalvi, M. A. Azad and R. Dave, "Precipitation and stabilization of ultrafine particles of Fenofibrate in aqueous suspensions by RESOLV." **Powder Technology**, vol. 236, 2013 pp. 75-84.
- [33] I. Rodriguez-Meizoso, P. Olin, J. Illergård, L. Wågberg, and C. Turner. "Rapid Expansion of Supercritical Solutions from Ternary Mixtures" **Proceeding of 10th International Symposium on Supercritical Fluids**. 13-16 May 2012.
- [34] M. Lubary, T. W. de Loos a, J. H. ter Horst a and G. W. Hofland, "Production of microparticles from milk fat products using the Supercritical Melt Micronization (ScMM) process" **J. of Supercritical Fluids**, vol.55, 2011. pp. 1079-1088.
- [35] T. Lee, Y. Chiu, Y. Lee and H. L. Lee, "Thermal properties and structural characterizations of new types of phase change material: Anhydrous and hydrated palmitic acid/camphene solid dispersions." **Thermochemica Acta**, vol. 575, 2014. pp. 81-89.
- [36] M. M. Kenisarin, "Thermophysical properties of some organic phase change materials for latent heat storage. A review." **Solar Energy**, vol. 107, 2014. pp. 553-575.
- [37] J. L. Dickson, P. A. Psathas, B. Salinas and C. Ortiz-Estrada, "Formation and Growth of Water-in-CO₂ Miniemulsions." **Langmuir**, vol. 19, 2003. pp. 4895-4904.
- [38] M. Turk and R. Lietzow, "Formation and stabilization of submicron particles via rapid expansion processes." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 45, 2008. pp. 346-355.
- [39] N. Rodriguez-Hornedo and D. Murphy, "Significance of Controlling Crystallization Mechanisms and Kinetics in Pharmaceutical Systems." **J. of Pharmaceutical Sciences**, vol. 88, 1999. pp. 651-660.
- [40] H. Kwak, J. W. Jung, S. Y. Bae and H. Kumazawa, "Preparation of Anthracene Fine Particles by Rapid Expansion of a Supercritical Solution Process Utilizing Supercritical CO₂." **Korean J. Chem. Eng.** vol. 21, 2004. pp. 1245-1249.

- [41] D. Erdemir, A. Y. Lee and A. S. Myerson, "Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models." **Accounts of Chemical Research**. vol. 42, 2009. pp. 621-629.
- [42] E. L. Paul, H. Tung and M. Midler, "Organic Crystallization Processes." **Powder Technology**, vol. 150, 2005. pp. 133-143.
- [43] H. Sahm, H. Loose, B. Rehr and G. Springer, "Production of sorbitol and gluconic acid by *Zymomonas mobilis*." **Inst. fuer Biotechnologie**, 1995. pp. 2403-2410.
- [44] Y. Jin, A. Hiltner and E. Baer, "Effect of a Sorbitol Nucleating Agent on Fractionated Crystallization of Polypropylene Droplets." **J. of Polymer Science**. vol. 45, 2007. 1788-1797.
- [45] M. Weber, L. M. Russell and P. G. Debenedetti, "Mathematical modeling of nucleation and growth of particles formed by the rapid expansion of a supercritical solution under subsonic conditions." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 23, 2002. pp. 65-80.
- [46] L. H. Mei, D. Q. Lin, Z. Q. Zhu and Z. X. Han, "Densities and Viscosities of Polyethylene Glycol+Salt+Water Systems at 20 °C." **J. Chem. Eng. Data**, vol. 40, 1995. pp. 1168-1171.
- [47] R. A. Waggoner, F. D. Blum and J. C. Lan, "Diffusion in Aqueous Solutions of Poly (ethylene glycol) at Low Concentrations." **Macromolecules**, vol. 28, 1995. pp. 2658-2664.
- [48] B. Yue, J. Yang, Y. Wang, C. Y. Huang, R. Dave and R. Pfeffer, "Particle encapsulation with polymers via in situ polymerization in supercritical CO₂." **Powder Technology**, vol. 146, 2004. pp. 32-45.
- [49] S. Palzer and Nestlé Product and Technology Centre Singen, "Influence Supra-Molecular Structure and Storages Conditions on the Cracking of Powders." **Proceeding of Spring Meeting & 2nd Global Congress on Process Safety**. 26 April 2006.
- [50] C. M. Hansen, "**The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient**." Copenhagen Danish Technical Press. 1967

- [51] H. Li, D. Jia, R. Liu and B. Shen, "Correlating and estimating the solubilities of solid organic compounds in supercritical CO₂ based on the modified expanded liquid model and the group contribution method." **Fluid Phase Equilibria**, vol. 385, 2014. pp. 10–24.
- [52] López-Esparza, M.-A. Guedeau-Boudeville, Y. Gambin, C. Rodríguez-Beas, A. Maldonado and W. Urbach, "Interaction between poly (ethylene glycol) and two surfactants investigated by diffusion coefficient measurements." **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 300, 2006. pp. 105–110.
- [53] P. Srinivas and M. Mukhopadhyay, "Oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide medium." **Ind Eng Chem. Res.**, vol. 33, 1994. pp. 2118-2124.
- [54] T. Ravindran, M. R. G. Nayar and D. J. Francis, "A novel method for the preparation of hydroxyl terminated liquid natural rubber." **Makromol. Chem., Rapid Commun**, vol. 7, 1986. pp. 159-163.
- [55] C. W. Phetphaisit and P. Phinyocheep "Kinetics and parameter affecting degradation of purified." *J. of Applied Polymer Science*. vol. 90, 2003. pp. 3546-3555.
- [56] N. Veronovski, P. Andrezzi, C. La Mesa and M. Sfiligoj-Smole, "Stable TiO₂ dispersions for nanocoating preparation." **Surface & Coatings Technology**, vol. 204, 2010. pp. 1445-1451.
- [57] E. Bourgeat-Lami and Jacques Lang, "Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media." **J. of Colloid and Interface Science**, vol. 197, 1998. pp. 293–308.
- [58] M. O'Brien. **The Tale of the Tape-ASTM D 3359**. [Online]. Available: www.butlerme.com/serices/The-Tale-of-the-Tape-ASTM-D3359.pdf.2012.
- [59] ASTM International. **ASTM D 3359-02 Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test**. [Online]. Available: <http://65.209.24.102/DOWNLOAD/D3359.1272742-1.pdf>.2010.
- [60] S. M. Walas, "**Phase Equilibria in Chemical-Engineering.**" Butterworth-Heinemann. 1985.
- [61] M. Vinjamur, M. Javed and M. Mukhopadhyay, "Encapsulation of nanoparticles using CO₂ -expanded liquids." **J. of Supercritical Fluids**, vol. 79, 2013. pp. 216–226.

- [62] R. B. Gupta and J. Shim. **Solubility in Supercritical Carbon Dioxide** 1st ed. New York: Taylor & Francis Group, Inc. 2007.
- [63] ปิยวุฒิ มาศโค้ง และ สุรัตน์ อาริรัตน์ “การศึกษากระบวนการล้างชิ้นส่วนประกอบฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.” *วิศวกรรมลาดกระบัง*, ฉบับที่ 4, ธันวาคม 2551 หน้า 43-48.
- [64] A. L. Magalhaes, F. A. Da Silva and C. M. Silva, “Modeling Tracer Diffusion Coefficients in Supercritical CO₂.” **Proceeding of 10th International Symposium on Supercritical Fluids**. 13-16 May 2012.
- [65] S. N. Reddy and G. Madras, “Semi empirical models for selectivity of supercritical carbon dioxide for solid mixtures.” **Separation and Purification Technology**, vol. 89, 2012. pp. 181-188



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

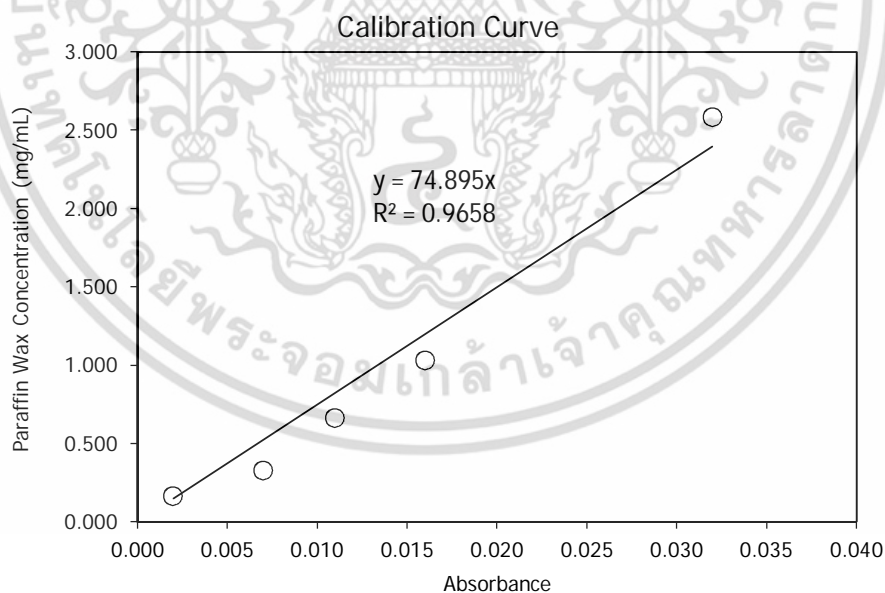
ภาคผนวก ก

การศึกษาพฤติกรรมการละลายและสมดุลวัฏภาค ของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$

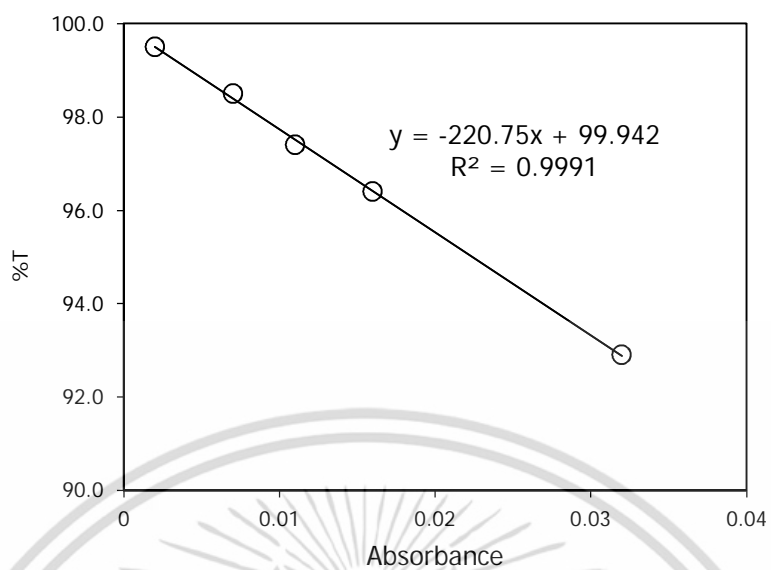
การศึกษากการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ $scCO_2$ พฤติกรรมการละลายและสมดุลวัฏภาคระหว่างตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของกระบวนการดังกล่าว โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษากการประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$ โดยเทคนิคการดูดกลืนแสง UV-VIS Spectrophotometer ดังนี้

ตารางที่ ก.1 ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสงของสาร

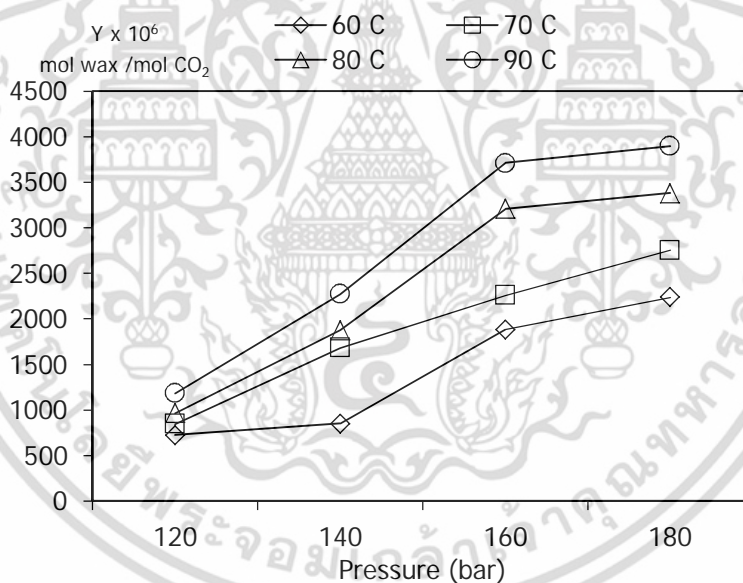
สาร	ความยาวคลื่นของการดูดกลืนแสง (nm)
พาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, C_{28})	290
IPA	365



รูปที่ ก.1 กราฟมาตรฐานของความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับความเข้มข้นของพาราฟินแว็กซ์

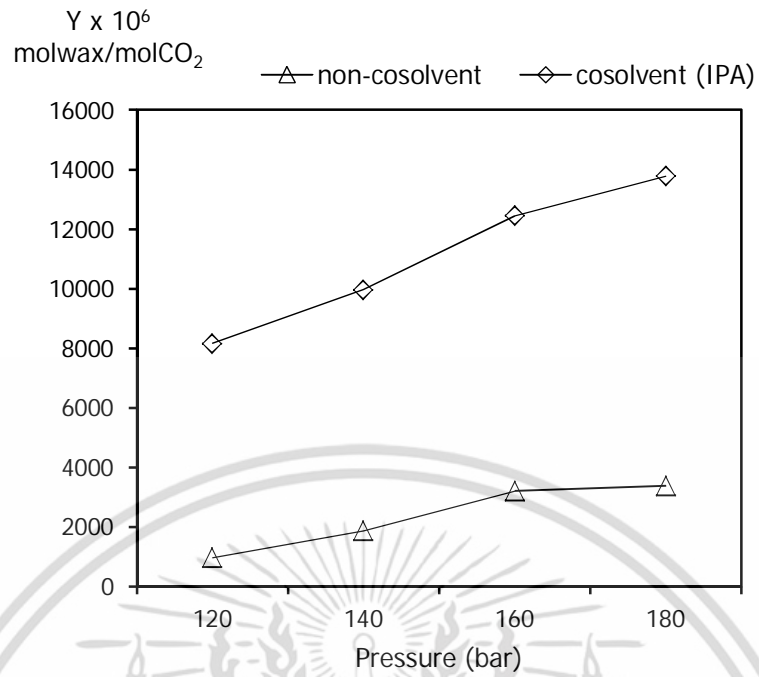


รูปที่ ก.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงกับระดับการส่องผ่านของแสง



รูปที่ ก.3 ผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวต่อพฤติกรรมการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.4 ค่าการละลายของแวกซีนใน scCO₂ (สัดส่วนโมล×10⁶) โดย IPA เป็นตัวทำละลายร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 ข้อมูลการประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂

Cosolvent	T _{pe} (°C)	P _{pe} (bar)	Absorbance	Wax (g/ml)	Wax (g)	CO ₂ Density (kg/m ³)	Y (mol _{wax} /mol _{CO2})
IPA	60	120	0.013	0.000024	0.00968	400	1.797977E-04
	60	140	0.021	0.000039	0.01563	551	2.108474E-04
	60	160	0.051	0.000095	0.03796	603	4.679005E-04
	60	180	0.068	0.000127	0.05062	677	5.556751E-04
	70	120	0.013	0.000024	0.00968	342	2.102897E-04
	70	140	0.032	0.000060	0.02382	424	4.175272E-04
	70	160	0.052	0.000097	0.03871	513	5.607724E-04
	70	180	0.071	0.000132	0.05285	574	6.843009E-04
	80	120	0.013	0.000024	0.00968	300	2.397302E-04
	80	140	0.032	0.000060	0.02382	380	4.658725E-04
	80	160	0.067	0.000125	0.04987	465	7.971178E-04
	80	180	0.076	0.000141	0.05657	501	8.392213E-04
	90	120	0.013	0.000024	0.00968	245	2.935472E-04
	90	140	0.031	0.000058	0.02308	304	5.641424E-04
	90	160	0.067	0.000125	0.04987	402	9.220392E-04
	90	180	0.074	0.000138	0.05509	423	9.678142E-04
90	120	0.073	0.000207	0.08291	300	2.053840E-03	
90	140	0.085	0.000335	0.13394	380	2.619571E-03	
90	160	0.109	0.000874	0.34960	465	5.587435E-03	
90	180	0.115	0.001111	0.44436	501	6.591597E-03	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO_2 โดยอาศัยความสัมพันธ์จากสมการสถานะของ Peng-Robinson ผ่านโปรแกรมการคำนวณ Matlab 7.7.0 (R2008b) สามารถเขียนโปรแกรมได้ดังนี้

```

%%Cal Solubility
clear all
clc

%% Input data
T=input('Input T :')
P=input('Input P :')
k12=0.12;
% end Input data
%% parameter
Tcco2=304.2; Pcco2=73.83; wco2=0.239; Trco2=T/Tcco2;
Tcc28= 804.0; Pcc28=9.80; wc28=1.071;RG=8.314; %I. Nieuwoud c28

Trc28=T/Tcc28 ;
aco2=(0.45724)*((RG^2)*((Tcco2^2)/Pcco2)) ;
bco2=(0.0778)*((RG*Tcco2)/Pcco2) ;
ac28=(0.45724)*((RG^2)*((Tcc28^2)/Pcc28)) ;
bc28=(0.0778)*((RG*Tcc28)/Pcc28) ;
afco2=(1+((0.37464+(1.54226.*wco2)-(0.26992.*(wco2^2))))*(1-
Trco2^0.5))^2 ;
afc28=(1+((0.37464+(1.54226.*wc28)-(0.26992.*(wc28^2))))*(1-
Trc28^0.5))^2 ;
aTco2=aco2*afco2 ;
aTc28=ac28*afc28 ;
sigma=1+(2^0.5) ;
fclon=1-(2^0.5) ;
% end parameter

%% sub Solve for Z

Aco2=(aco2*afco2)*(P/((RG^2)*(T^2)));
Bco2=(bco2*P)/(RG*T) ;
Ac28=(ac28*afc28)*(P/((RG^2)*(T^2)));
Bc28=(bc28*P)/(RG*T) ;

syms x
c1=1; c2=1-Bco2; c3=Aco2-(3.*(Bco2.^2))-(2.*Bco2); c4=(Aco2.Bco2)-
(Bco2.^2)-(Bco2.^3);
%c=[c1 -c2 c3 -c4] ;
%z=roots(c) ;
%z1=z(3);
Z=(c1*(x^3))-(c2*(x^2))+(c3*x)-c4 ;
z=solve(Z,x);
z=z(1);
z=subs(z,{'c1','c2','c3','c4'});

% end sub solve for Z

%% sub fugacity
qco2=(aTco2)/(2*(2^0.5)*(bco2*RG*T));
Ico2=log((z+(sigma*Bco2))/(z+(fclon*Bco2)));
qi=Ico2*qco2;

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

Q1=((Bc28/Bco2).*(z-1));
Q2=log(z-Bco2);
k=(2*(1-k12)*((aTco2*aTc28)^0.5)/aTco2)-(bc28/bco2);
Q3=qi*k;
Q=Q1-Q2-Q3;
fuga=exp(Q);
% end sub fugacity

%% estimation of Psub
Nc=28;
A=3.04549+(2.23175*Nc);
B=2080.07-(1129.73*Nc);
C=2.303;
n=A+(B/T)+C;
Psub=exp(n);
% end Estimation of Psub

%% solubility
Pratio=(Psub/P);
exT=exp(((402.4)*(P-Psub))/(RG*T));
y2=Pratio*(exT/fuga); % mole%
Y2=(y2*398)/((y2*398)+((1-y2)*44)); % mass%
% end solubility
%%end Cal Solubility

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

อัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวด

ในการศึกษากระบวนการเกิดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์และกัมมะถันด้วย scCO_2 โดยเทคนิค RESS สามารถอธิบายผ่านตัวแปรที่สำคัญ คือ อัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวด โดยสามารถประมาณค่าได้ดังนี้

$$S = \frac{y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})}{y^*(T, P)} \quad (\text{ข.1})$$

โดย S คือ อัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวด (-)
 $y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})$ คือ อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว (-)
 $y^*(T, P)$ คือ อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะหลังการขยายตัว (-)

ในการประมาณค่าอัตราส่วนการละลายในการศึกษานี้ อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายประมาณค่าได้จากค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ในของไหลเหนือวิกฤต โดยประมาณค่าการละลายจากสมการสภาวะ Peng-Robinson ผ่านโปรแกรม Matlab 7.7.0 (2008b) ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในภาคผนวก ก ตัวอย่างการประมาณค่าที่อุณหภูมิ 90°C ความดัน 160 bar แสดงได้ดังนี้

$$S = \frac{0.011(90^\circ\text{C}, 160\text{bar}) g_{wax} / g_{co_2}}{2.880 \times 10^{-15} (25^\circ\text{C}, 1\text{bar}) g_{wax} / g_{co_2}} = 3.70 \times 10^{12}$$

ภาคผนวก ค

การศึกษาสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์

การประมาณค่าความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ โดยอาศัยสมการสถานะของ Peng-Robinson แสดงได้ดังสมการที่ (ค.1) - (ค.5)

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 - 2bV_m - b^2} \quad (\text{ค.1})$$

$$a = \frac{0.457235R^2T_c^2}{P_c} \quad (\text{ค.2})$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{P_c} \quad (\text{ค.3})$$

$$\alpha = \left[1 + k \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad (\text{ค.4})$$

$$k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (\text{ค.5})$$

โดย	P	คือ ความดันสัมบูรณ์ (bar)
	V_m	คือ ปริมาตรโมลาร์ (m^3/mol)
	T	คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
	R	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (ml.bar/mol.K)
	P_c	คือ ความดันวิกฤต (bar)
	T_c	คือ อุณหภูมิวิกฤต (K)
	ω	คือ อะเซนทริกแฟกเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่ต่างๆ ของคาร์บอนไดออกไซด์มีดังนี้

$$R = 83.1451 \text{ ml.bar/mol.K}$$

$$P_c = 72.808 \text{ atm} = 73.772706 \text{ bar}$$

$$T_c = 30.9782^\circ\text{C} = 304.1282 \text{ K}$$

$$\omega = 0.22394$$

แทนค่าคงที่ต่างๆ ลงในสมการที่ (ค.2), (ค.3) และ (ค.4) จะได้ค่าคงที่ของคาร์บอนไดออกไซด์ จากสมการสถานะ Peng-Robinson ดังนี้

ที่อุณหภูมิ 40°C (313.15 K)

$$a = \frac{0.457235 \left(83.1451 \text{ ml.} \frac{\text{bar}}{\text{mol}} \cdot \text{K} \right)^2 (304.1282 \text{ K})^2}{73.772706 \text{ bar}}$$

$$= 3,911,241.4 \text{ ml}^2/\text{mol}$$

$$b = \frac{0.077796 \left(83.1451 \text{ ml.} \frac{\text{bar}}{\text{mol}} \cdot \text{K} \right) (304.1282 \text{ K})}{73.772706 \text{ bar}}$$

$$= 26.67 \text{ ml/mol}$$

$$k = 0.37464 + 1.54226(0.22394) - 0.26992(0.22394)^2$$

$$= 0.706477453$$

$$\alpha = \left[1 + k \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right) \right]^2 \quad (\text{ค.4})$$

$$\alpha = \left[1 + 0.706477453 \left(1 - \left(\frac{313.15}{304.13} \right)^{0.5} \right) \right]^2$$

$$\alpha = 0.9793$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กำหนดค่าปริมาตรจำเพาะ (V_m) 82 ml/g หรือ 3,608.7790 ml/mol
 ค่าความหนาแน่น ($\rho = 1/V_m$) 12.1951 kg/m³ แทนค่าลงในสมการที่ (ค.1)

$$P = \frac{83.1451 \frac{\text{ml}\cdot\text{bar}}{\text{mol}\cdot\text{K}} (313.15)}{3,608.7790 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} - 26.6670 \frac{\text{ml}}{\text{mol}}}$$

$$\left(3,911,241.4 \frac{\text{ml}^2}{\text{mol}^2} \right) (0.9793)$$

$$\frac{\left(3,608.7790 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right)^2 - 2 \left(26.6670 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right) \left(3,608.7790 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right) - \left(26.6670 \frac{\text{ml}}{\text{mol}} \right)}{\left(3,911,241.4 \frac{\text{ml}^2}{\text{mol}^2} \right) (0.9793)}$$

$$P = 6.9718$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง

การศึกษาพฤติกรรมการไหลของสารละลายผสม และการประมาณค่าตัวเลขเวเบอร์

ในการฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่างอนุภาคพาราฟินแว็กซ์และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยเทคนิค RESS ไปยังน้ำและสารละลายผสมระหว่างน้ำและสารลดแรงตึงผิวเพื่อเตรียมอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ทรงกลมขนาดเล็ก พฤติกรรมการไหลของสารละลายผสมเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการกำหนดสถานะและลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษากฎการไหลของสารละลายผสมและการประมาณค่า We เพื่อประกอบการอธิบายกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยตั้งสมมุติฐานว่าสารละลายผสมที่ฉีดพ่นออกมาจากท่อหรือหัวฉีดขนาดเล็กประกอบด้วยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นส่วนใหญ่เนื่องจากการละลายพาราฟินแว็กซ์ละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีปริมาณน้อยมาก การไหลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นการไหลแบบอัดตัวได้และการไหลแบบไม่สูญเสียความร้อน สมบัติของไหลที่ผ่านตัวกลางต่างๆ จะขึ้นกับความสามารถในการแพร่กระจายของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในตัวกลางนั้นๆ มีสมการที่ใช้ในการคำนวณดังต่อไปนี้

1. การคำนวณความดันที่ปลายหัวฉีดแสดงดังสมการที่ (ง.1)

$$\frac{P_0}{P_e} = \left[1 + \left(\frac{k-1}{2} \right) Ma_e^2 \right]^{\frac{k}{k-1}} \quad (\text{ง.1})$$

- โดย P_e คือ ความดันของไหลที่ปลายหัวฉีด (bar)
 P_0 คือ ความดันของไหลเริ่มต้นในภาชนะทนความดันสูง
 หรือ ความดันก่อนการขยายตัว (bar)
 k คือ อัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (-)
 Ma_e คือ Mach Number ที่ปลายหัวฉีด (-)

เนื่องจากการไหลผ่านท่อขนาดเล็กด้วยความดันสูง สามารถกำหนด **Mach Number** ที่ปลายหัวฉีดมีค่าเท่ากับ 1

จากความสัมพันธ์แก๊สอุดมคติอัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (k) แสดงดังสมการ (ง.2)

$$k = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{ง.2})$$

โดย C_p คือ ค่าความจุความร้อนที่ความดันคงที่ (kJ/kg.K)

C_v คือ ค่าความจุความร้อนที่ปริมาตรคงที่ (kJ/kg.K)

2. การคำนวณอุณหภูมิที่ปลายหัวฉีดแสดงดังสมการที่ (ง.3)

$$\frac{T_0}{T_e} = 1 + \left(\frac{k-1}{2} \right) Ma_e^2 \quad (\text{ง.3})$$

โดย T_0 คือ อุณหภูมิของไหลเริ่มต้นในภาชนะทนความดันสูงหรืออุณหภูมิก่อนการขยายตัว (K)

T_e คือ อุณหภูมิของไหลที่ปลายหัวฉีด (K)

k คือ อัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (-)

Ma_e คือ **Mach Number** ที่ปลายหัวฉีด (-)

3. การคำนวณความเร็วที่ปลายหัวฉีดแสดงดังสมการที่ (ง.4)

$$u_e^2 = \frac{2kP_0}{(k-1)\rho_0} \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_0} \right)^{1-(1/k)} \right] \quad (\text{ง.4})$$

โดย u_e คือ ความเร็วของไหลที่ปลายหัวฉีด (m/s)

P_e คือ ความดันของไหลที่ปลายหัวฉีด (bar)

P_0 คือ ความดันของไหลเริ่มต้นในภาชนะทนความดันสูง
หรือความดันก่อนการขยายตัว (bar)

k คือ อัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (-)

ρ_0 คือ ค่าความหนาแน่นของไหลเริ่มต้นในภาชนะทนความดันสูง (kg/m³)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. การคำนวณความเร็วเสียงแสดงดังสมการที่ (ง.1)

$$c = \sqrt{\frac{kP}{\rho}} \quad (\text{ง.5})$$

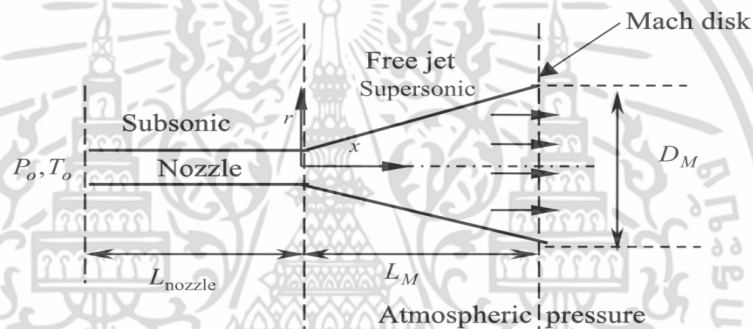
โดย c คือ ความเร็วเสียง (m/s)

P คือ ความดันของไหล (bar)

ρ คือ ค่าความหนาแน่นของไหล (kg/m^3)

5. การคำนวณความเร็วตกกระทบ

จากระยะการพ่นและเส้นผ่านศูนย์กลางการกระจายตัวของอนุภาคอย่างอิสระแสดงดังสมการที่ (ง.6) และ (ง.7)



รูปที่ ง.1 แบบจำลองกระบวนการเคลื่อนที่ของอนุภาคโดยเทคนิค RESS

$$L_M = 0.67 D_{\text{Nozzle}} \sqrt{\frac{P_0}{P_{\text{post-ex}}}} \quad (\text{ง.6})$$

$$D_M = 0.5265 L_M \quad (\text{ง.7})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย	L_M	คือ ระยะพ่นระหว่างปลายหัวฉีดและแผ่นทดสอบ (cm)
	D_{Nozzle}	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางหัวฉีด (cm)
	D_M	คือ เส้นผ่านศูนย์กลางการกระจายตัวอย่างอิสระ
	P_0	คือ ความดันของไหลเริ่มต้นในภาชนะทนความดันสูง หรือความดันก่อนการขยายตัว
	$P_{\text{post-ex}}$	คือ ความดันในบริเวณพื้นที่ของการพ่นหรือบริเวณเกิดการขยายตัวอย่างอิสระ (bar)

การเปลี่ยนแปลงของ **Mach Number** ของแก๊สที่พื้นผิวตกกระทบสามารถหาได้จากอัตราส่วนของพื้นที่หน้าตัดของหัวฉีดเทียบกับพื้นที่ตกกระทบของของไหลเหนือวิกฤตแสดงดังสมการที่ (ง.8)

$$Ma_i = \left[k_1 \frac{A_i}{A_e} + (1 - k_1) \right]^{k_2} \quad (\text{ง.8})$$

โดย	A_e	คือ พื้นที่หน้าตัดที่ปลายหัวฉีด (mm)
	A_i	คือ พื้นที่หน้าตัดการกระจายตัวของอนุภาคที่พื้นผิวตกกระทบ (mm)
	k_1 และ k_2	คือ พังค์ชันของอัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊ส (-)

$$k_1 = 218.0629 - 243.576 k + 71.7925 k^2$$

$$k_2 = -0.122450 + 0.281300 k$$

$$A_e = \frac{4\pi D^2}{4}$$

และ

$$A_i = \frac{4\pi D_M^2}{4}$$

ความเร็วของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ออกจากหัวฉีดจะมีความสัมพันธ์กับค่าความเร็วเสียงดังสมการที่ (ง.9)

$$V_i = Ma_i \times c \quad (\text{ง.9})$$

โดย	Ma_i	คือ Mach Number บนพื้นผิวตกกระทบ (-)
	c	คือ ความเร็วเสียง (m/s)
	V_i	คือ ความเร็วของไหลที่พื้นผิวตกกระทบ (m/s)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. การคำนวณตัวเลขเวเบอร์ (Weber Number, We) แสดงดังสมการที่ (ง.10)

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \quad (\text{ง.10})$$

โดย We คือ Weber Number (-)

ρ คือ ความหนาแน่นของตัวกลางที่อนุภาคเคลื่อนที่ผ่าน (kg/m^3)

v คือ ความเร็วของของไหล (m/s)

d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางเริ่มต้นของละออง (m)

σ คือ แรงตึงผิวระหว่างอนุภาคและตัวกลางหรือละอองและตัวกลาง (N/m)

ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูลเบื้องต้น

- เส้นผ่านศูนย์กลางหัวฉีด (D) = 0.00158 m
- ที่สภาวะอุณหภูมิ 80°C และความดัน 120 bar (เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางที่เป็นน้ำ)
 $C_p = 2.51065 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ และ $C_v = 0.90490 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$
 $\rho = 317 \text{ kg/m}^3$

แทนค่า C_p และ C_v ในสมการอัตราส่วนความจุความร้อนของแก๊ส

$$k = \frac{2.51065}{0.90490} = 2.7750$$

แทนค่า k , P_0 และ Ma_e ในสมการที่ (ง.1) และ (ง.3) ตามลำดับ

$$\frac{120\text{bar}}{P_e} = \left[1 + \left(\frac{2.7750 - 1}{2} \right) Ma_e^2 \right]^{\frac{2.7750}{2.7750 - 1}}$$

$$P_e = 44.45\text{bar}$$

$$\frac{80^\circ\text{C}}{T_e} = 1 + \left(\frac{2.7750 - 1}{2} \right) Ma_e^2$$

$$T_e = 42.39^\circ\text{C}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แทนค่าความดันของไหลที่ปลายหัวฉีดในสมการที่ (ง.4)

$$u_e^2 = \frac{2.7750(120\text{bar})}{(2.7750-1)317\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \left[1 - \left(\frac{44.45}{120\text{bar}} \right) \right]^{1-(1/2.7750)}$$

$$u_e = 235.91\text{m/s}$$

สมบัติต่างๆ ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่กระทบบนผิวน้ำ สมมติให้สมบัติต่างๆ ของของไหลเป็นสมบัติของตัวกลางหรือน้ำ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์แพร่กระจายลงในน้ำได้น้อย

- ที่สภาวะอุณหภูมิ $T_e = 42.39^\circ\text{C}$ และความดัน $P_e = 44.45\text{ bar}$ มีค่าดังนี้

$$C_p = 4.180\text{ kJ/kg.K} \text{ และ } C_v = 4.110\text{ kJ/kg.K}$$

$$\rho_e = 100.00\text{ kg/m}^3$$

$$\mu_e = 16.83 \times 10^{-6}\text{ Pa.s}$$

$$\sigma = 0.05\text{ N/m}$$

แทนค่า C_p และ C_v ในสมการที่ (ง.2)

$$k = \frac{4.180}{4.110} = 1.017$$

แทนค่า k ในสมการที่ (ง.5)

$$c = \sqrt{\frac{1.017(44.45\text{bar})}{100.00\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}}$$

$$c = 212.63\text{m/s}$$

แทนค่าความดันของไหลที่ปลายหัวฉีด ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลองมีค่าเท่ากับ 52 bar ในสมการที่ (ง.6) และ (ง.7) ตามลำดับ

$$L_M = 0.67(0.00158\text{ m})\sqrt{\frac{52\text{bar}}{1\text{bar}}} = 0.0076\text{ m}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แทนค่าระยะการพ่นในสมการที่ (ง.7)

$$D_M = 0.5625(0.007632) = 0.0043\text{m}$$

แทนค่าเส้นผ่านศูนย์กลางหัวฉีดและเส้นผ่านศูนย์กลางการกระจายตัวของอนุภาคอย่างอิสระเพื่อหาพื้นที่ หน้าตัดที่หัวฉีดและพื้นที่หน้าตัดการกระจายตัวของอนุภาคที่พื้นผิวตกกระทบ

$$A_e = \frac{4(3.14)(0.00158)^2}{4} = 7.84 \times 10^{-6} \text{m}^2$$

$$A_i = \frac{4(3.14)(0.0043)^2}{4} = 5.80 \times 10^{-5} \text{m}^2$$

แทนค่า k ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะมาตรฐานซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.3 kJ/kg.K เพื่อหาค่า k_1 และ k_2 ดังนี้

$$k_1 = 218.0629 - 243.576(1.3) + 71.7925(1.3)^2 = 22.7429$$

$$k_2 = -0.122450 + 0.28130(1.3) = 0.2432$$

แทนค่าในสมการที่ (ง.8)

$$Ma_i = \left[(22.7429) \left(\frac{5.80 \times 10^{-5}}{7.84 \times 10^{-6}} \right) + (1 - (22.7429)) \right]^{0.24324} = 2.8$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แทนค่า Ma_i และ c ในสมการที่ (ง.9)

$$V_i = 2.8 \times 212.63$$

$$V_i = 595.36 \text{ m/s}$$

แทนค่าความเร็วของไหลที่พื้นผิวตกกระทบ (V_i) และ คุณสมบัติต่างๆ ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ปลายหัวฉีดในสมการที่ (ง.10) ความสัมพันธ์ของ Weber Number โดยกำหนดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเริ่มต้นของพาราฟินแว็กซ์มีค่าเท่ากับเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของการทดลอง (d) เท่ากับ $2.0 \mu\text{m}$

$$We = \frac{(995 \text{ kg/m}^3)(595.36 \text{ m/s})^2 (2.0 \times 10^{-6} \text{ m})}{(0.05 \text{ N/m})}$$

$$We = 14.107$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การประมาณค่าตัวแปรการละลาย

เนื่องจากโดยทั่วไปพาราฟินแวล็กซ์มีความสามารถละลายใน $scCO_2$ ในปริมาณน้อย ส่งผลให้กระบวนการ RESS ไม่เหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรม จึงมีการใช้ตัวทำละลายร่วมของเหลวในการเพิ่มความสามารถในการละลายดังกล่าว แต่การเลือกใช้สารทำละลายร่วมดังกล่าว (Co-solvent Selection) เป็นสิ่งจำเป็นที่ต้องทำการศึกษา เพื่อประเมินโอกาสในการทำละลายของตัวทำละลายร่วม โดยการประเมินพื้นฐานที่นิยมใช้โดยทั่วไปนิยมใช้ค่าตัวแปรการละลาย (Solubility Parameter, δ) ในการประยุกต์เพื่อใช้ประโยชน์ในการเลือกตัวทำละลายของสาร ดังนี้

ค่าตัวแปรการละลายเป็นสัดส่วนระหว่างพลังเชื่อมภายในโมเลกุลของสาร (Cohesion Energy, E) และปริมาตรเชิงโมลของสาร (Molar Volume, \bar{V}) ดังสมการที่ (จ.1)

$$\delta = \frac{E}{\bar{V}} \quad (\text{จ.1})$$

โดยค่าตัวแปรการละลายจะประกอบด้วยสมบัติการละลายทางเคมีพื้นฐานของสาร 3 สมบัติ คือ สภาพความไม่มีขั้วหรือการกระจายตัวแบบแวนเดอร์วาลส์ (Dispersion, δ_D) สภาพความมีขั้ว (Polar, δ_P) และพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond, δ_H) โดยการประเมินสมบัติการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายทำได้โดยใช้ข้อมูลทางสถิติและการจำลอง (Simulation) ในตัวแปร RED ซึ่ง RED เปรียบเสมือนรัศมีหรือขอบเขตโมเลกุลของอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลาย (R_a) กับขอบเขตหรือรัศมีจำเพาะของการละลายของตัวทำละลายมาตรฐาน (R_0) ดังสมการที่ (จ.2)

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (\text{จ.2})$$

โดย RED น้อยกว่าหรือเท่ากับ 1.0 แสดงว่ารัศมีของอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกละลายและตัวทำละลายอยู่ในขอบเขตการละลายของตัวทำละลาย ดังนั้นตัวทำละลายดังกล่าวจะมีความสามารถในการทำละลายสารดังกล่าวได้ รัศมีของ R_a สามารถประมาณได้ดังสมการที่ (จ.3)

$$R_a^2 = 4 \times (\delta_{solute} - \delta_{solvent})_D^2 + (\delta_{solute} - \delta_{solvent})_P^2 + (\delta_{solute} - \delta_{solvent})_H^2 \quad (\text{จ.3})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ จ.1 ข้อมูลตัวแปรการละลาย

สาร	δ_D	δ_P	δ_H	R_0
พาราฟินแว็กซ์	16.20	0.00	0.00	42.10
IPA	7.75	3.20	6.80	31.00

ตัวอย่างการประมาณค่า RED แสดงได้ดังนี้

$$R_a^2 = 4 \times (16.20 - 7.75)_D^2 + (0.00 - 3.20)_P^2 + (0.00 - 6.80)_H^2$$

$$R_a = 22.62$$

$$RED = \frac{22.62}{31.00} = 0.54$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การประมาณค่ารัศมีไฮโดรไดนามิกส์

การประมาณค่ารัศมีไฮโดรไดนามิกส์ของ EG ประมาณได้จากหลักการถ่ายเทมวลสารที่มีการเคลื่อนที่แบบสุ่มหรือ **Brownian Motion** และ สมการของสโตกไอส์ไตน์ (**Stokes-Einstein Equation**) ดังสมการที่ (จ.1)

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (\text{จ.1})$$

โดย k คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ Boltzmann's constant $1.38 \times 10^{-23} \text{ (J/K)}$
 T คือ อุณหภูมิ (K)
 η คือ ความหนืดไดนามิกส์ (Pa.s)
 D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm^2/s)

การศึกษาผลของความเข้มข้นของ EG ต่อน้ำในกระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค RESS ต่อลักษณะสัญญาณวิทยาและขนาดอนุภาค P-MW ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 80°C และ 120 bar ที่สัดส่วนความเข้มข้น EG ต่อน้ำ 5, 10 และ 15 v/v\% (30°C) ปั่นกวน 150 rpm ผลการประมาณค่าแสดงได้ดังนี้

ตัวอย่างการประมาณค่าที่ความเข้มข้น EG ต่อน้ำ 5 v/v\%

$$d_h = \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K})((273.15 + 80) \text{ K})}{(3) \times (\pi) \times (0.0015 \text{ Pa.s}) \times (3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{s})} = 9.9 \mu\text{m}$$

ภาคผนวก ข

การประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่

สัมประสิทธิ์การแพร่ของพอลิเอทิลีนแวกซ์ประมาณค่าได้จากการประยุกต์ความสัมพันธ์ของ Stoke- Einstein ดังสมการที่ (ข.1)-(ข.4) ดังนี้

$$D = \frac{kT}{6n\pi R_H} \quad (\text{ข.1})$$

$$R_g = \frac{r}{6} \quad (\text{ข.2})$$

$$r = 7,500 \times \sqrt{M_w} \quad (\text{ข.3})$$

$$R_H = \frac{R_g}{1.5} \quad (\text{ข.4})$$

โดย	k	คือ ค่าคงที่ของโบลต์สแมน Boltzmann's constant 1.38×10^{-23} (J/K)
	T	คือ อุณหภูมิ (K)
	η	คือ ความหนืดไดนามิกส์ (Pa.s)
	r	คือ ค่าเชิงสถิติรัศมีของวงโคจรการเคลื่อนที่
	R_g	คือ รัศมีของวงโคจรการเคลื่อนที่ของสาร (Gyration Radius)
	R_H	คือ รัศมีไฮโดรไดนามิกส์

ตัวอย่างการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของพอลิเอทิลีนแวกซ์ อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90°C และ 160 bar สัดส่วน EG ต่อน้ำ 15 v/v\% (30°C) มวลโมเลกุล $6,000 \text{ g/mol}$

$$r = 7,500 \times \sqrt{6,000}$$

$$r = 580,947.5$$

$$R_g = \frac{580,947.5}{6}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$R_g = 57,890.0$$

$$R_H = \frac{57,890.0}{1.5}$$

$$R_H = 39,000$$

$$D = \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K})((273.15 + 90) \text{ K})}{(6) \times (\pi) \times (0.004 \text{ Pa.s}) \times (3.9 \text{ mm})}$$

$$D = 1.46 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

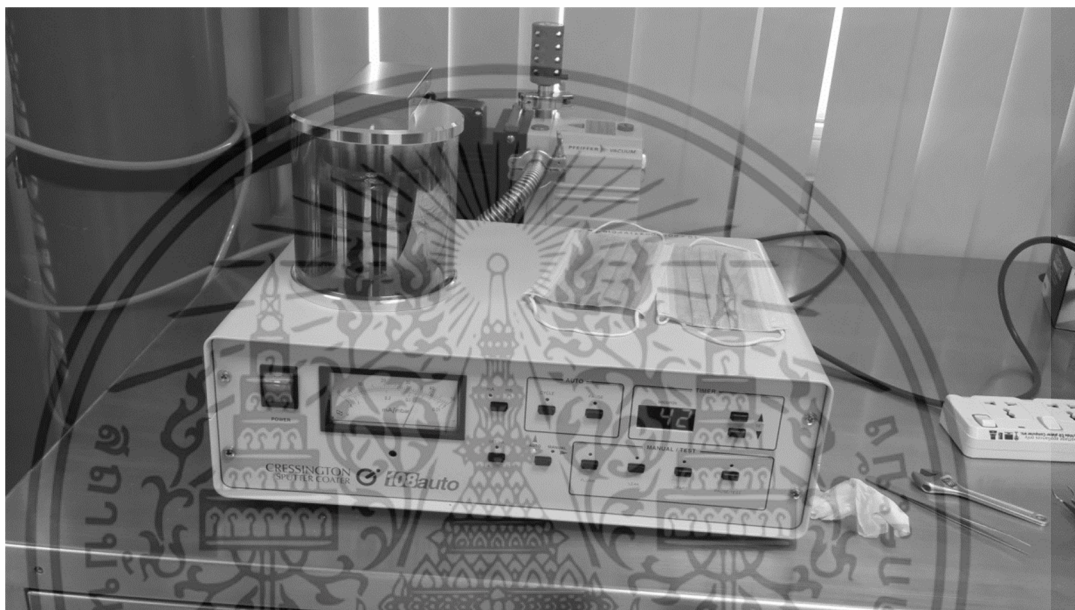


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ซ

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคไมโครสเฟียร์

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์โดยใช้เครื่อง SEM ร่วมกับเครื่องเคลือบทองเพื่อเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ SEM ดังรูปที่ ซ.1 และ ซ.2 ตามลำดับ



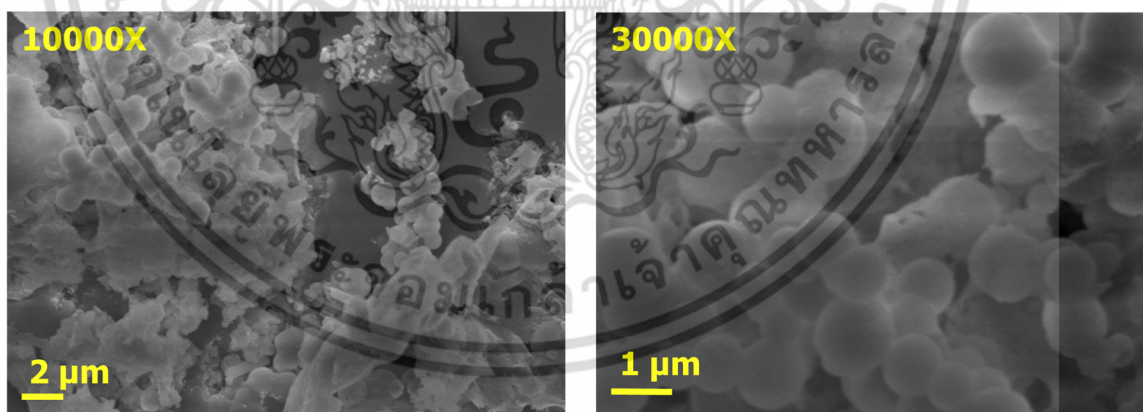
รูปที่ ซ.1 เครื่องเคลือบทองเพื่อเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ SEM (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ซ.2 เครื่อง SEM CAI ZEIS รุ่น EVO10

ตัวอย่างภาพถ่ายกำลังขยายสูงอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ SEM หลังกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยฉีดพ่นไปยังน้ำ (30°C) อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 80°C ความดันก่อนการขยายตัว 120 bar



รูปที่ ซ.3 ภาพถ่ายกำลังขยายสูง SEM ของพาราฟินแว็กซ์หลังการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS โดยการฉีดพ่นไปยังน้ำที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 30,000 เท่า

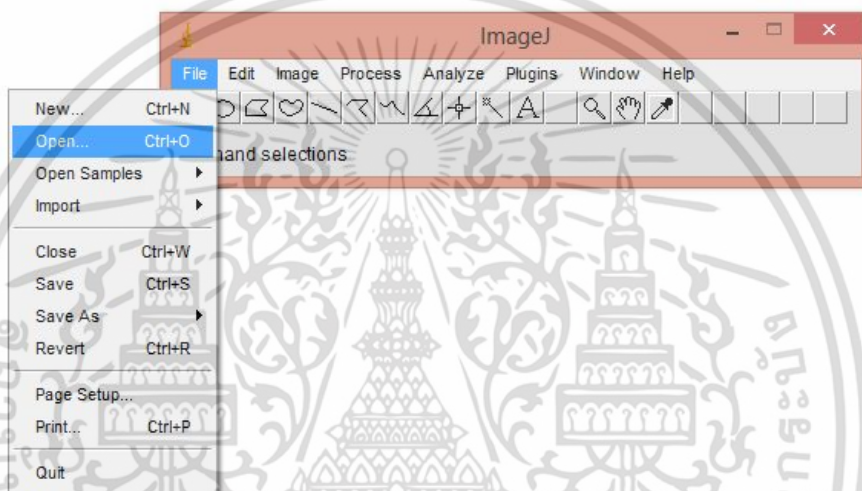
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ

การวัดขนาดอนุภาคพาราฟินแว็กซ์

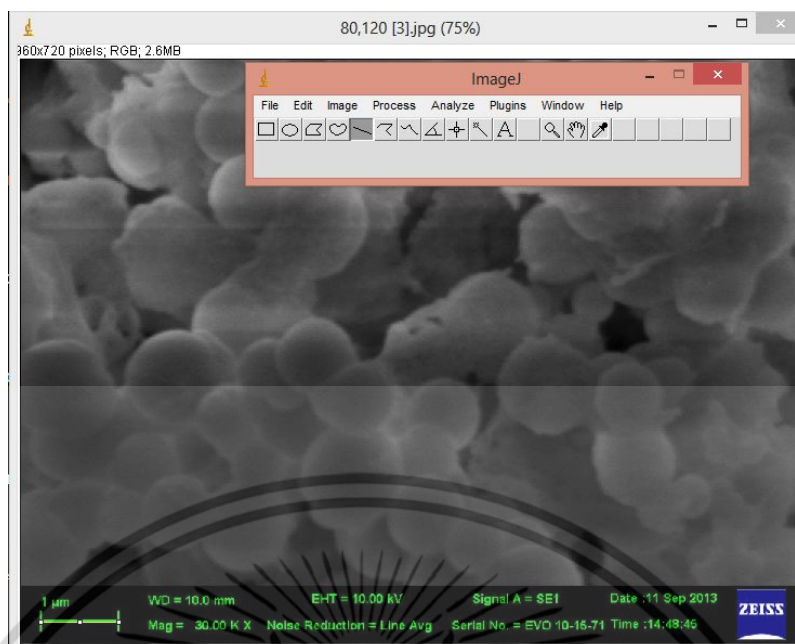
การวัดขนาดอนุภาคของพาราฟินแว็กซ์ใช้ Image-J Software Program ในการวัดขนาดของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ ขั้นตอนการวัดอนุภาคมีดังนี้

1. เปิดโปรแกรม Image-J จากนั้นเลือกภาพ SEM ที่ต้องการวัดขนาด โดยเข้าไปที่ File >> Open ดังรูปที่ ฉ.1



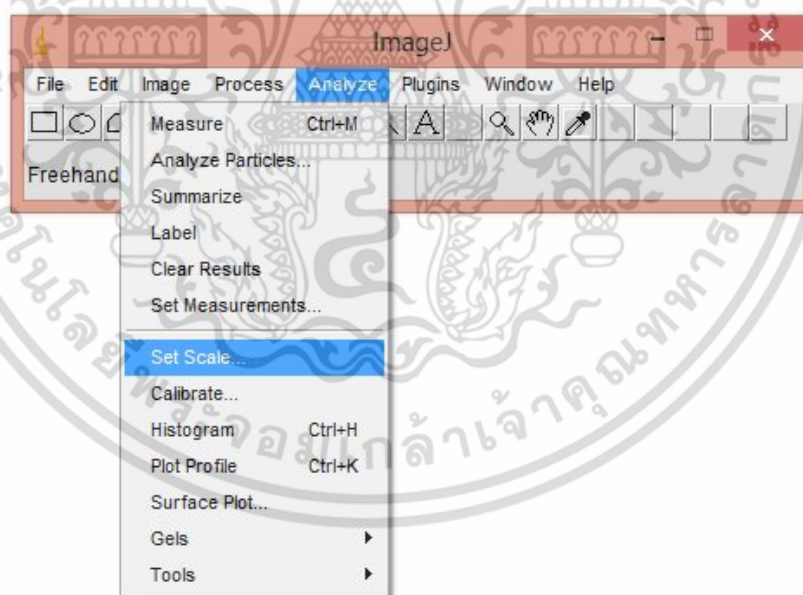
รูปที่ ฉ.1 การเปิดภาพด้วยโปรแกรม Image-J

2. เลือกเครื่องมือเส้นตรงบนแถบเครื่องมือด้านบนดังรูปที่ ฉ.2 จากนั้นลากเส้นตรงบริเวณแถบสเกลบนรูปที่เปิดขึ้นมาตามข้อ 1 โดยแถบสเกลนี้จะอยู่บริเวณมุมล่างซ้าย ในการลากนั้นต้องลากให้เป็นเส้นตรงคือมีค่า $\text{angle} = 0.00$ (สังเกตบริเวณแถบเครื่องมือ)



รูปที่ ฅ.2 การลากเส้นตรงเพื่อตั้งค่าความยาวมาตรฐาน

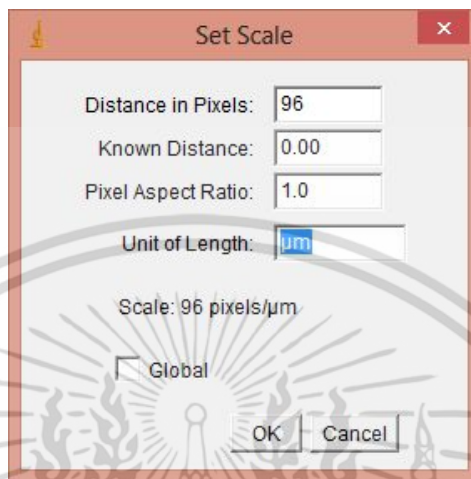
3. ไปที่แถบเครื่องมือและคลิกที่ **Analyze >> Set scale** ดังรูปที่ ฅ.3



รูปที่ ฅ.3 การเลือกแถบเครื่องมือเพื่อตั้งค่าความยาวมาตรฐาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. จากนั้นจะปรากฏหน้าต่างดังรูปที่ ฅ.4 เพื่อตั้งค่าความยาวมาตรฐาน โดยจะสังเกตเห็นว่าเส้นตรงที่ลากในข้อ 2 มีความยาว 96.00 หมายถึงค่าความยาวที่โปรแกรมอ่านได้ 96 pixels เท่ากับความยาวในรูป 1 μm ดังนั้นจะกรอกค่าที่ช่อง Know Distance เป็น 1 และช่อง Unit of Length เป็น μm และกด OK



รูปที่ ฅ.4 การตั้งค่าความยาวมาตรฐาน

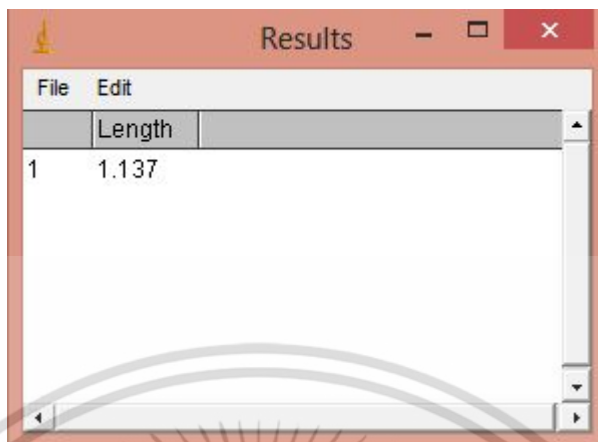
5. เลือกแถบเครื่องมือเส้นตรงอีกครั้งและลากเส้นให้มีความยาวเท่ากับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่ต้องการวัดดังรูปที่ ฅ.5



รูปที่ ฅ.5 การลากเส้นหาความยาวเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. ถัดจากนั้นทำการเก็บค่าข้อมูลที่วัดได้โดยไปที่แถบเครื่องมือและคลิก **Analyze >> Measure** หรือกดปุ่มลัด **Ctrl+M** จะปรากฏหน้าต่างดังรูป ฅ.6



รูปที่ ฅ.6 การบันทึกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่ทำการวัดได้

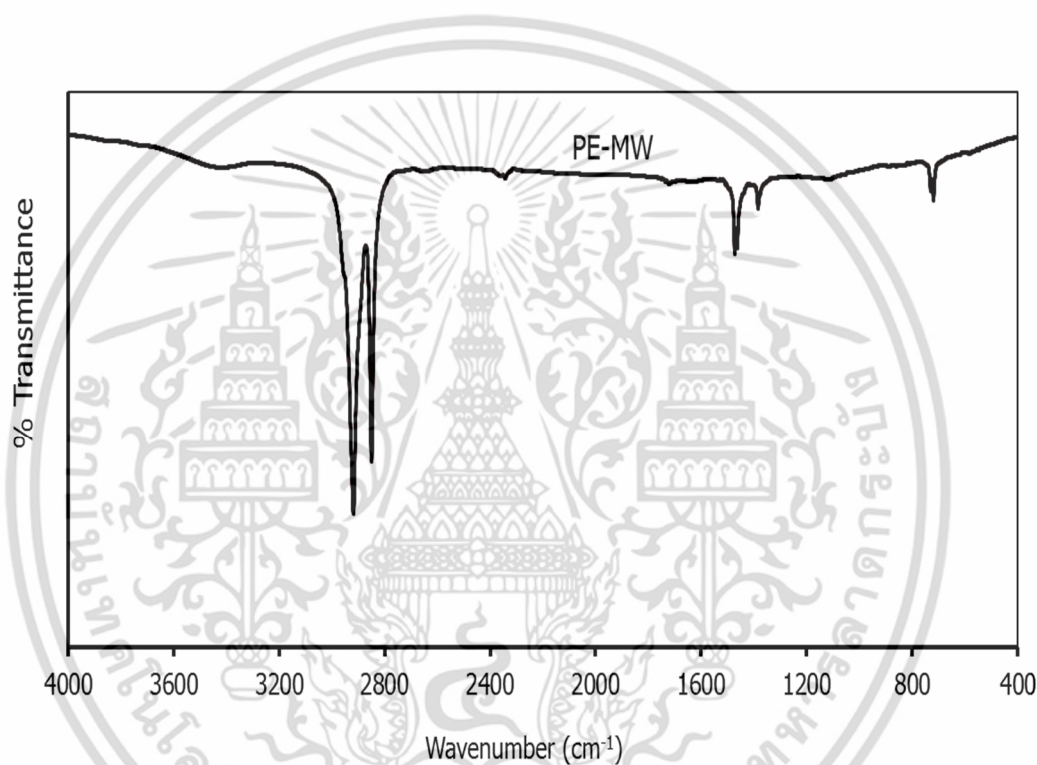
7. ทำซ้ำข้อ 5 และข้อ 6 จนครบอนุภาคในรูปนั้นและนำข้อมูลที่ได้ออกไปสร้างกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ญ

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันภายในโครงสร้างของสาร

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ PE-MW และ PE-OMW ก่อนและหลังการออกซิเดชันด้วย H_2O_2 ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ตัวอย่างการวิเคราะห์แสดงได้ดังนี้



รูปที่ ญ.1 หมู่ฟังก์ชันของ PE-MW

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

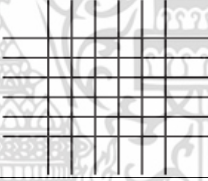

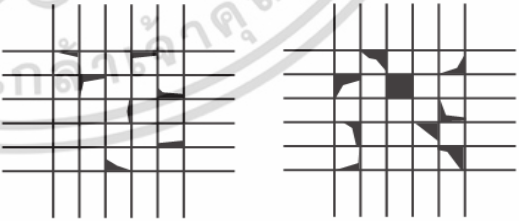
ภาคผนวก ก

การทดสอบการยึดติดทางกายภาพด้วยวิธีมาตรฐาน

การทดสอบการยึดติดทางกายภาพเป็นวิธีที่ใช้หาค่าความแข็งแรงของสารยึดติดกับพื้นผิววัสดุที่นำมาติด เพื่อประเมินความแข็งแรง ทนทานระหว่างวัสดุทั้งสอง โดยควบคุมตัวแปรต่างๆที่ส่งผลในระหว่างการทดสอบ เช่น อุณหภูมิ ความชื้น และความดัน เป็นต้น


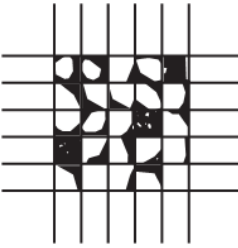

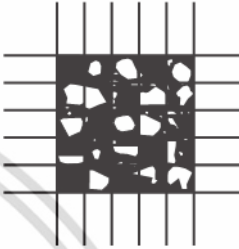

การทดสอบสภาพการยึดติดด้วยเทป (Measuring Adhesion by Tape Test) นิยมใช้กันโดยทั่วไปในการคำนวณหาค่าการยึดติดของระบบการเคลือบบนพื้นผิวของโลหะ โดยมาตรฐานที่ใช้ในการวัดได้แก่ มาตรฐาน ASTM : D 3359 แบ่งออกเป็น 2 วิธีการ ได้แก่ แบบ A นิยมใช้กันทั่วไปบริเวณโรงงานและแบบ B นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการ การจัดประเภทของวิธีการแบบ B แสดงดังตารางที่ ก.1

ตารางที่ ก.1 การทดสอบการยึดติดตามวิธีมาตรฐาน ASTM : D 3359 แบบ B

ระดับการยึดติด	การหลุดร่อน	ลักษณะตามมาตรฐาน	ASTM : D 3359
5B	0%		
4B	น้อยกว่า 5%		
3B	5-25%		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ฎ.1 (ต่อ) การทดสอบการยึดติดตามวิธีมาตรฐาน ASTM : D 3359 แบบ B

ระดับการยึดติด	การหลุดร่อน	ลักษณะตามมาตรฐาน	ASTM : D 3359
2B	25-35%		
1B	35-65%		
0B	มากกว่า 65%		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฏ

การประมาณค่าสัดส่วนยูเทกติกของสารผสม

การประมาณค่าสัดส่วนยูเทกติกของคู่สารของสารผสม ประมาณค่าได้จากสมการที่ (ฏ.1) ดังนี้

$$x_i = \exp \left[\frac{\Delta H_i}{RT_{mi}} \left(\frac{T - T_{mi}}{T} \right) \right] \quad (\text{ฏ.1})$$

ตารางที่ ฏ.1 ข้อมูลสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสาร

สารเคมี	มวลโมเลกุล (mol/kg)	จุดหลอมเหลว (K)	ความร้อนแฝงของ การหลอมเหลว (kJ/kg)
พาราฟินแว็กซ์	394.0	328.0 (54.8 °C)	146.0
กรดสเตียริก	284.5	333.0 (60.0 °C)	219.0
กรดพามิติก	256.4	335.4 (62.2 °C)	204.0
กรดลอริก	200.3	315.8 (42.6 °C)	191.0
ซอร์บิทอล	182.0	372.2 (89.0 °C)	168.0

ตัวอย่างการประมาณค่าสัดส่วนยูเทกติกระหว่างพาราฟินแว็กซ์ ประมาณค่าได้ดังนี้

$$x_i = \exp \left[\frac{146.0 \text{ kJ / kg}}{(8.314 \text{ J / K} \cdot \text{mol})(328.0 \text{ K})} \left(\frac{273.15 - 328.0}{273.15} \right) \right]$$

$$x_i = 0.014$$

ข้อมูลการประเมินแสดงได้ดังนี้

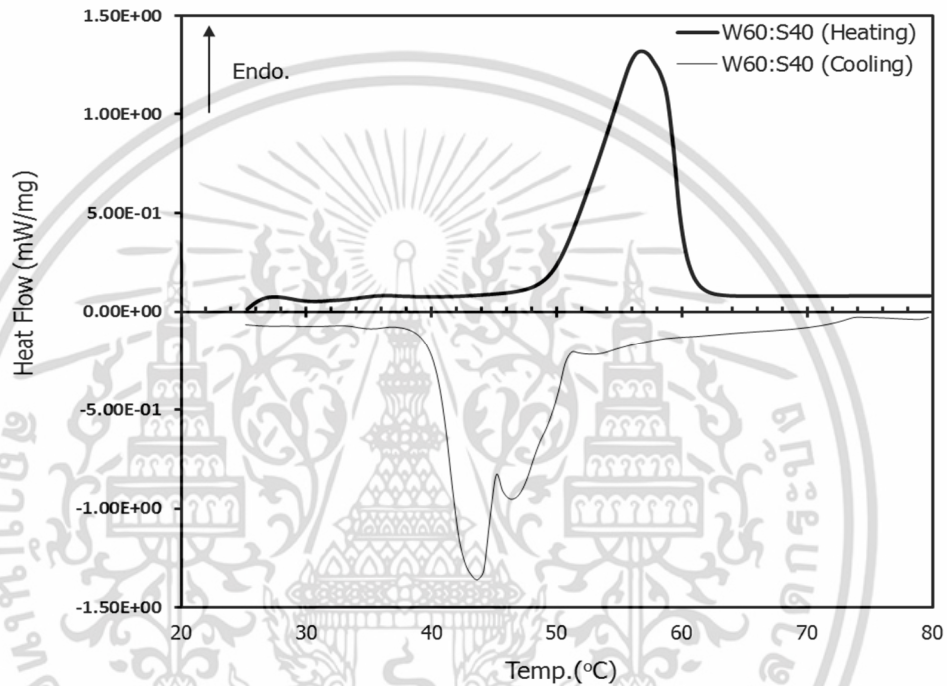
ตารางที่ ๒ สัดส่วนยูเทกติกของสารผสม

พาราฟินแว็กซ์		กรดสเตียริก	
T (°C)	x_i	T (°C)	(1 - x_i)
273	0.014	273	0.993
276	0.019	276	0.990
279	0.025	279	0.987
282	0.032	282	0.983
285	0.041	285	0.977
288	0.053	288	0.970
291	0.068	291	0.961
294	0.087	294	0.949
297	0.111	297	0.935
300	0.140	300	0.916
303	0.175	303	0.892
306	0.219	306	0.863
309	0.273	309	0.826
312	0.339	312	0.780
315	0.419	315	0.724
318	0.515	318	0.654
321	0.631	321	0.569
324	0.771	324	0.465
328	1.00	333	0.000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฐ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน

การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของ PCM ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) ตัวอย่างการวิเคราะห์แสดงได้ดังนี้

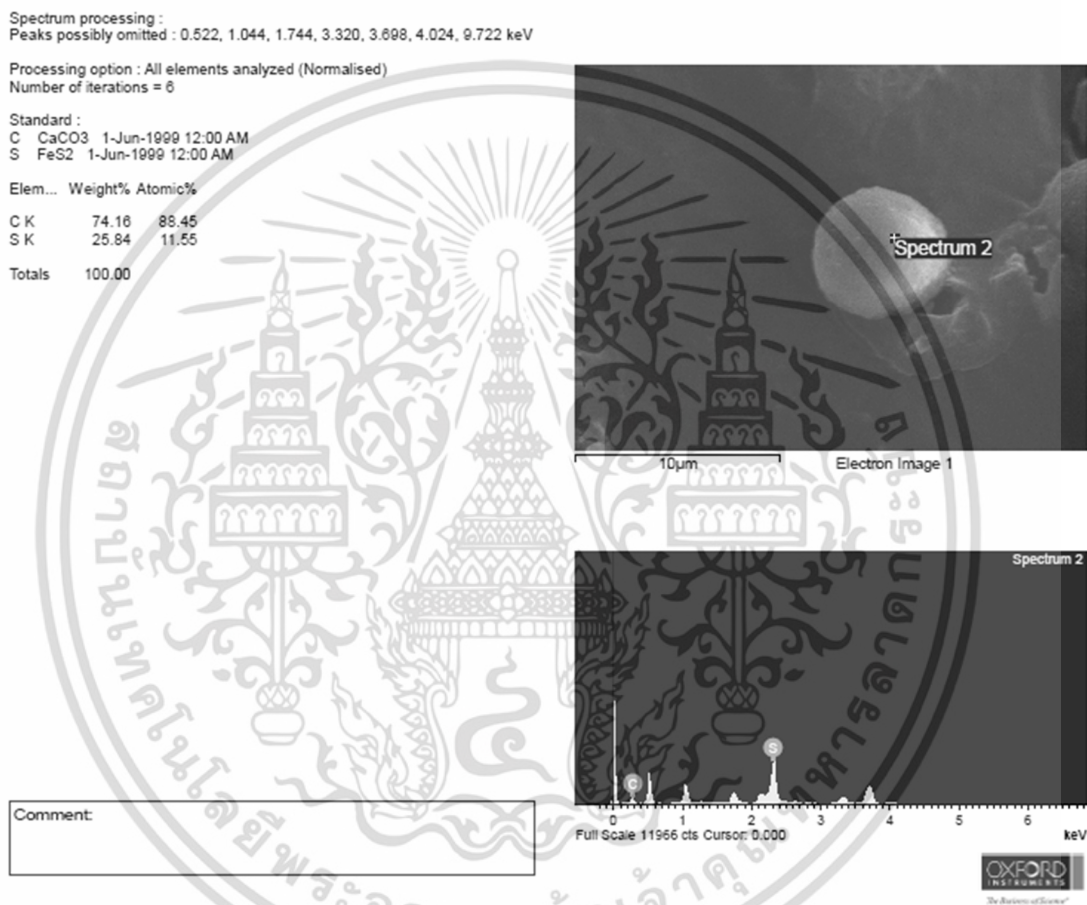


รูปที่ ฐ.1 สมบัติทางความร้อนของสารผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์ (W) และกรดสเตียริก (S) ที่สัดส่วนโมลกรดสเตียริก 0.40

ภาคผนวก ๗

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุบนพื้นผิว

การวิเคราะห์ปริมาณธาตุเชิงวิเคราะห์ ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงแสง Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX)



รูปที่ ๗.1 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล วารีย์พร พิริยะวิวัฒน์วงศ์
 วันเดือนปีเกิด 19 ตุลาคม 2534
 ที่อยู่ 15/4 ถ.มุกดาหาร-ดอนตาล ต.ศรีบุญเรือง อ.เมืองมุกดาหาร จ.มุกดาหาร 49000
 อีเมลล์ warepron_p@hotmail.co.th
 โทรศัพท์ 086-362-2929

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2558 วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต (วศ.ม.) สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 พ.ศ. 2557 วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 พ.ศ. 2553 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนมุกดาหาร จังหวัดมุกดาหาร

ประสบการณ์ในการทำงาน

พ.ศ. 2556 ฝึกงานที่บริษัท ยูนิลีเวอร์ ไทย โฮลดีนส์ จำกัด ในแผนกประกันคุณภาพ ระหว่างวันที่ 25 มีนาคม 2556 ถึง 31 พฤษภาคม 2556

รางวัล

รางวัล “ผลงานวิจัยดีเด่น” ผลงานวิจัยเรื่อง “การเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แวกซ์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต” ในการประชุมใหญ่โครงการส่งเสริมการวิจัยในอุดมศึกษา ครั้งที่ 3, วันที่ 9-11 มีนาคม 2558.

รางวัล “ดีเด่นอันดับ 2” ในเวทีการประกวดโครงการ “รางวัลความคิดริเริ่มทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเพื่อการพัฒนาอย่างยั่งยืน” ครั้งที่ 7, วันที่ 30 มิถุนายน 2557.

ผลงานทางวิชาการ

วารีย์พร พิริยะวิวัฒน์วงศ์ วรรัตน์ รัตนชัย และสุรัตน์ อารีรัตน์ “การเตรียมไมโครสเฟียร์แวกซ์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต” วิศวกรรมลาดกระบัง, ปีที่ 32 ฉบับที่ 1 มีนาคม 2558 หน้า 25-30.

วารีย์พร พิริยะวิวัฒน์วงศ์ และสุรัตน์ อารีรัตน์ “การเตรียมออกซิไดซ์ไมโครสเฟียร์แวกซ์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 24, 18-19 ธันวาคม 2557 หน้า 380-385.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้