

การศึกษากระบวนการไมโครเอนแคปซูเลชันพาราฟินแว็กซ์ด้วยกัมมะถัน  
ภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ทรงเกียรติ กลิ่นจันทร์

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2557

การศึกษากระบวนการไมโครเอนแคปซูเลชันพาราฟินแว็กซ์ด้วยกัมมะถัน  
ภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ทรงเกียรติ กลิ่นจันทร์

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2557

Study on Microencapsulation of Paraffin Wax by Sulphur  
under Supercritical Carbon Dioxide

SongkeatKlinchan

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2014

หัวข้อปริญญาานิพนธ์

การศึกษากระบวนการไมโครเอนแคปซูเลชันพาราฟิน  
แว็กซ์ด้วยกัมมะถันภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์  
เหนือวิกฤต

นักศึกษา

ทรงเกียรติ กลิ่นจันทร์ รหัส 54010498

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์

ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญาานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาานิพนธ์



ประธานกรรมการ

(ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์)



(ผศ.รินฤดี เบญจางคประเสริฐ)



กรรมการ

(ดร.ณัฐพล ฤกษ์เกษมสันต์)

หัวข้อปริญญานิพนธ์

การศึกษากระบวนการไมโครเอนแคปซูลชันพาราฟิน  
แว็กซ์ด้วยกัมมะถันภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์  
เหนือวิกฤต

นักศึกษา

ทรงเกียรติ กลิ่นจันทร์ รหัส 54010498

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์

ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

## บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์นี้ศึกษากระบวนการไมโครเอนแคปซูลชันพาราฟินแว็กซ์ด้วยกัมมะถันภายใต้สภาวะคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตหรือการเตรียมอนุภาคไมโครเอนแคปซูลชันระหว่างกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur-Paraffin wax Microencapsulation, SP-M) ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมด้วยเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide, scCO<sub>2</sub>) เป็นสารทำละลายเหนือวิกฤตในกระบวนการฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่างกัมมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ scCO<sub>2</sub> ผ่านหัวฉีดไปยังสารละลายเอทิลีนไกลคอลความเข้มข้น 15 v/v% ทำการศึกษาผลของสภาวะอิมพัลส์ของการละลายของกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ เวลาในการอิมพัลส์ของการละลายสัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของกัมมะถัน และความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาด ลักษณะสัญญาณวิทยาและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวของ SP-M โดยขนาดและลักษณะสัญญาณวิทยาทำการศึกษาโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) และการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิวด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX) ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ผลการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมอนุภาค SP-M ที่มีลักษณะทรงกลมขนาด 4.5 - 8.5 μm และมีสัดส่วนร้อยละโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิว 16.97 - 28.00 w/w% ขึ้นกับสภาวะในการดำเนินการ ที่สภาวะอิมพัลส์ของการละลายอนุภาค SP-M จะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีสัดส่วนกัมมะถันบนพื้นผิวในปริมาณมากกว่าที่สภาวะไม่อิมพัลส์ของการละลาย จากการเพิ่มเวลาในการอิมพัลส์ของการละลาย 20 - 120 min และการเพิ่มความดันก่อนการขยายตัว 120-180 bar จะส่งผลให้ SP-M ที่เตรียมได้มีขนาดเล็กลง ส่วนการเพิ่มสัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกัมมะถัน 30-60 w/w% ส่งผลให้ขนาด SP-M ใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิว SP-M จะมีสัดส่วนหรือปริมาณเพิ่มขึ้น ที่สัดส่วน 30 และ 40 w/w% พบว่ามีการเคลือบหุ้มแบบ Deposition โดยที่สัดส่วน 50 และ 60 w/w% สามารถเตรียม SP-M ที่มีการเคลือบหุ้มแบบ Encapsulation ที่สมบูรณ์ ซึ่งสามารถอธิบายได้จากผลของอัตราการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของอนุภาคซึ่งมีความสัมพันธ์กับพฤติกรรมการแพร่และการละลายของกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ใน scCO<sub>2</sub>

Thesis Title	Study on Microencapsulation of Paraffin Wax by Sulphur under Supercritical Carbon Dioxide
Student	Songkeat Klinchan ID. 54010498
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Surat Areerat

## Abstract

The research studies preparation of microencapsulation of paraffin wax by sulphur or sulphur-paraffin wax microencapsulation (SP-M) in the spherical shape by Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS) method. Supercritical Carbon Dioxide (scCO<sub>2</sub>) was used as a supercritical solvent. Sulphur-paraffin wax-scCO<sub>2</sub> solution is spraying through a nozzle to an aqueous solution of 15 v/v% of ethylene glycol (EG). The effect of saturated of initial sulphur and paraffin wax, saturated time, the initial mass composition of sulphur and pre-expansion pressure on SP-M particle size, morphology and mass composition of sulphur on its surface were investigated. Particle size and morphology was observed by using Scanning Electron Microscope (SEM). Surface element was analyzed by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX). At the constant pre-expansion temperature of 90 °C, the experimental results revealed that SP-M with the spherical shape can be prepared and the average particle sizes were found to be 4.5 - 8.5 µm and the percentage sulphur mass composition on SP-M surface were found that 16.97 - 28.00 w/w% depending upon the experimental conditions. The saturated of the initial solute effect to SP-M particle size decreases and sulphur composition on its surface was increased. By increasing saturated time of 20 - 120 min and pre-expansion pressure 120-180 bar resulted in decreasing of the particle size. By increasing of the initial mass content of sulphur 30-60 w/w% affect to SP-M particle size reduction. However, it found that sulphur mass composition on SP-M surface was increased. The content of 30 and 40 w/w% found that with the deposition coating and the content of 50 and 60 w/w% can be prepared SP-M with the completely of encapsulation coating. It could describe by nucleation and growth rate effect that significant related to sulphur and paraffin wax diffusivity and solubility in scCO<sub>2</sub>.

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์เล่มนี้ประสบความสำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีจากความช่วยเหลือของคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย ซึ่งผู้จัดทำปริญญานิพนธ์ขอกราบขอบพระคุณและขอบคุณได้แก่

ผศ.ดร.สุรัตน์ อาริรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาผู้ซึ่งให้คำปรึกษาและคำแนะนำ อีกทั้งให้ความรู้และประสบการณ์ในการดำเนินงาน

คณาจารย์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี เจ้าหน้าที่วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำปรึกษาและคำแนะนำในการดำเนินงาน

บิดาและมารดา ที่ให้กำลังใจ และความช่วยเหลือในการดำเนินงานตลอดการทำปริญญานิพนธ์

พี่และเพื่อนในภาควิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำ กำลังใจ และความช่วยเหลือในการดำเนินงานตลอดการทำปริญญานิพนธ์

อนึ่งยังมีผู้มีพระคุณที่ไม่ได้กล่าวนาม ถ้าปริญญานิพนธ์ฉบับนี้มีข้อผิดพลาดประการใดผู้จัดทำปริญญานิพนธ์ขอน้อมรับและกราบขออภัยมา ณ ที่นี้

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมาจากปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิตฉบับนี้ ขอมอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

ทรงเกียรติ กลิ่นจันทร์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	II
กิตติกรรมประกาศ .....	III
สารบัญ .....	IV
สารบัญตาราง .....	VII
สารบัญรูป .....	VIII
สัญลักษณ์ .....	XI
<b>บทที่ 1 บทนำ .....</b>	<b>1</b>
1.1 ที่มาและความสำคัญของปริญญานิพนธ์ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์ .....	4
1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์ .....	4
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ .....	5
1.4.1 การนำไปใช้เชิงพาณิชย์ .....	5
1.4.2 การก่อให้เกิดการพัฒนาอย่างยั่งยืน .....	5
1.4.3 ประโยชน์ในด้านองค์ความรู้และงานวิจัย .....	5
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....</b>	<b>6</b>
2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR) .....	6
2.2 กำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS) .....	6
2.3 พาราฟินแว็กซ์ (Parafin Wax) .....	7
2.4 กระบวนการเคลือบหุ้ม (Encapsulation Process) .....	7
2.4.1 การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized Bed Coating) .....	8
2.4.2 เทคนิคการอบแห้งแบบแช่แข็ง (Freeze Drying) .....	9
2.5 การเคลือบผิวแบบไมโครเอนแคปซูเลชัน ด้วยเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต .....	9
2.6 ของไหลเหนือวิกฤต .....	10
2.7 การแพร่ของสารในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต .....	12
2.7.1 การแพร่ของสารไปยังภูมิภาคของไหลเหนือวิกฤต .....	12

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.8 พฤติกรรมการละลายของพอลิเมอร์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	13
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
<b>บทที่ 3 การทดลอง.....</b>	<b>18</b>
3.1 สารเคมีในการทดลอง.....	18
3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ใช้ในการทดลอง.....	18
3.3 ขั้นตอนการทดลอง .....	20
3.3.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกัมมะถันหลังผ่านเทคนิค RESS .....	20
3.3.2 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์หลังผ่านเทคนิค RESS .....	21
3.3.3 การศึกษาผลของสภาวะอิมิตัวของการละลายต่อการเตรียม SP-M .....	21
3.3.4 การศึกษาผลของระยะเวลาเข้าสู่สมดุลการละลายต่อการเตรียม SP-M.....	21
3.3.5 การศึกษาผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ ต่อการเตรียม SP-M.....	22
3.3.6 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M .....	22
3.4 การวิเคราะห์ข้อมูล .....	22
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล .....</b>	<b>23</b>
4.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกัมมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M .....	23
4.2 การพิจารณาผลของการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตต่อการเตรียม SP-M .....	26
4.3 การศึกษาผลของสภาวะอิมิตัวของการละลายต่อการเตรียม SP-M .....	29
4.4 ผลของระยะเวลาในการละลายต่อการเตรียม SP-M .....	30
4.5 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M .....	35
4.6 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M .....	38
<b>บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง .....</b>	<b>42</b>
5.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกัมมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M .....	42
5.2 การศึกษาผลของสภาวะอิมิตัวของการละลายต่อการเตรียม SP-M .....	42
5.3 ผลของระยะเวลาในการละลายต่อการเตรียม SP-M .....	43
5.4 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M .....	43

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.5 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแวกซ์ต่อการเตรียม SP-M .....	44
5.6 ข้อเสนอแนะ .....	44
เอกสารอ้างอิง.....	45
ภาคผนวก .....	48
ภาคผนวก ก การศึกษาพฤติกรรมการละลายและ สมดุลวัฏภาคพาราฟินแวกซ์ใน scCO <sub>2</sub> .....	49
ภาคผนวก ข การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและ การวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาค SP-M .....	53
ภาคผนวก ค การวัดขนาดอนุภาคของ SP-M.....	59
ภาคผนวก ง เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง .....	62

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ค่าวิกฤตของสารแต่ละประเภท.....	11
2.2 เปรียบเทียบสมบัติ ความหนาแน่น ความหนืด และสัมประสิทธิ์การแพร่ ในแต่ละวัฏภาค.....	11
4.1 ผลของความอิมิตัวของพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถัน .....	30
4.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ใน scCO <sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 90 °C ความดัน 160 bar .....	33

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 กระบวนการ RESS-Microencapsulation.....	3
2.1 สมการของการเกิดวัลคาไนเซชัน .....	6
2.2 กำมะถันไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS).....	7
2.3 โครงสร้างของอนุภาค Microencapsulation .....	8
2.4 การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด.....	8
2.5 กลไกของการอบแห้งแบบแช่แข็ง.....	9
2.6 กลไกการเกิดอนุภาคของเทคนิคRESS .....	10
2.7 แผนภูมิวิวัฒนาการของคาร์บอนไดออกไซด์.....	12
2.8 อุณหภูมิและความเข้มข้นของพอลิเมอร์ของการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย เนื่องจากผลของ (ก) มวลโมเลกุล และ (ข) ความดัน.....	14
2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของกำมะถัน ใน scCO <sub>2</sub> อุณหภูมิคงที่ 60 °C .....	15
2.10 ผลของความเข้มข้นของ EG ในการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แก้ว .....	16
2.11 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของ (ก) กำมะถัน และ (ข) SP-M .....	16
2.12 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาควิตามินอีเคลือบหุ้มบน PLLA .....	17
2.13 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของอนุภาค CaCO <sub>3</sub> ที่เคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ เตรียมได้จาก เทคนิค RESS-Microencapsulation .....	17
3.1 ภาชนะทนความดันสูง ปริมาตร 15 cm <sup>3</sup> .....	19
3.2 วาล์วแผงควบคุมความดันเพื่ออัดแก๊ส CO <sub>2</sub> .....	19
3.3 ปัมป์อัดแรงดัน (รุ่น Syringe Pump Isco Model 260D) .....	19
3.4 โถดูดความชื้นชนิดแก้ว .....	20
3.5 แผนภาพโครงสร้างจำลองกระบวนการ RESS-Microencapsulation .....	20
4.1 ภาพถ่ายกำลังขยายสูง (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้น ของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w%.....	24
4.2 การวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w% .....	25
4.3 กลไกการเกิดอนุภาค SP-M ในลักษณะการเคลือบหุ้ม .....	26
4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar (ก) s<1 (ข) s>1.....	29

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.5 ผลของเวลาต่อสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิว SP-M .....	31
4.6 แผนภาพการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม .....	32
4.7 การแพร่ของกำมะถันและพาราฟินแวกซ์ใน $scCO_2$ .....	32
4.8 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัญญาณวิทยาของ SP-M .....	33
4.9 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M .....	34
4.10 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัญญาณวิทยาของ SP-M .....	36
4.11 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS .....	37
4.12 ค่าตัวแปรอัตราส่วนการละลายอิมิตวียังยวดของพาราฟินแวกซ์และกำมะถัน .....	37
4.13 สัดส่วนค่าการละลายของพาราฟินแวกซ์ต่อกำมะถันในคาร์บอนไดออกไซด์ และสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันใน SP-M ที่อุณหภูมิ 90 °C.....	38
4.14 ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในการดำเนินการ ก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M .....	39
4.15 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อลักษณะสัญญาณวิทยาของ SP-M .....	40
4.16 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อขนาดอนุภาคของ SP-M .....	41
ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของพาราฟินแวกซ์ใน $scCO_2$ ที่อุณหภูมิคงที่ 70 °C .....	52
ก.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าพารามิเตอร์ปรับแก้กิจกรรมาคู่.....	52
ข.1 โถดูดความชื้นชนิดแก้ว .....	53
ข.2 เครื่องเคลือบทอง (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto).....	54
ข.3 เครื่อง SEM-EDX ( SEM-EDX CAI ZEIS ZEISS EVO MA 10 ).....	54
ข.4 องค์ประกอบของระบบเครื่อง SEM-EDX .....	55
ข.5 ส่วนของเครื่อง SEM .....	55
ข.6 ภาพถ่ายลักษณะสัญญาณวิทยาของอนุภาคจากเครื่อง SEM .....	56
ข.7 แผนผังสเปกโตรมิเตอร์พลังงานและการกระจายอิเล็กทรอนิกส์ของเครื่อง EDX .....	57
ข.8 ภาพค่าพลังงานเฉพาะตัวของธาตุวิเคราะห์จากเครื่อง EDX .....	58
ค.1 การเปิดภาพด้วยโปรแกรม Image – J.....	59
ค.2 ภาพ SEM .....	59
ค.3 Scale ของภาพ SEM .....	60
ค.4 การตั้งค่า Set Scale .....	60

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
ค.5 การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค.....	61
ค.6 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค.....	61
ง.1 ภาพขณะทนความดันสูง.....	62
ง.2 แผงควบคุมความดัน.....	63
ง.3 ปัมป์อัดแรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D).....	63
ง.4 ชุดดักเก็บอนุภาค.....	64
ง.5 โถแก้วดูดความชื้น.....	65

# สัญลักษณ์

## ตัวอักษร

$C$	ความเข้มข้น
$C^*$	ค่าการละลายของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล
$D_{AB}$	สัมประสิทธิ์การแพร่จาก A ไป B
$f_i^{wax}$	ฟูกาซีตี้ของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์
$f_i^{vap}$	ฟูกาซีตี้ของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์ในไอหรือวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
$f(\theta)$	ค่าฟังก์ชันของแรงตึงผิวเชิงมุม
$J_{Hetero}$	อัตราการเกิดนิวเคลียสของสารเนื้อผสม
$k_B$	ค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant)
$m_{vessel}$	ปริมาณของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัวภายในภาชนะทนความดันสูง
$m_{solubility}$	ปริมาณการละลายตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลการละลาย
$M_1$	น้ำหนักโมลกุลของตัวถูกละลาย
$N_A$	เลขอะโวกาโดร (Avogadro Number)
$P$	ความดันสัมบูรณ์
$P_{pe}$	ความดันก่อนการขยายตัว
$P_i^{sub}$	ความดันย่อยของพาราฟินแว็กซ์ (bar) ที่อุณหภูมิ $T$ (K)
$r_0$	รัศมีโมเลกุลของตัวถูกละลาย
$s$	อัตราส่วนการละลายอิมิตัว
$S$	อัตราส่วนการละลายอิมิตัวที่ยังยวดยว
$t$	เวลา
$T$	อุณหภูมิสัมบูรณ์
$T_r$	อุณหภูมิวิกฤต
$T_{pe}$	อุณหภูมิก่อนการขยายตัว
$T_r$	อุณหภูมิลดที่อุณหภูมิ $T$ ใดๆ
$V_{bp,l}$	ปริมาตรเชิงโมลของตัวถูกละลายที่จุดเดือดของสาร
$y_i$	ค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ในวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

$y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})$  อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว  
 $y^*(T, P)$  อัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะหลังการขยายตัว

**ตัวอักษรกรีก**

$\omega$  ปริมาตรเชิงโมลของสาร  
 $\omega$  อะเซนทริกแฟกเตอร์ (Acentric Factor) ของสารบริสุทธิ์  
 $\sigma$  แรงตึงผิวของสารผสม  
 $\eta$  ความหนืดไดนามิกส์  
 $\eta_2$  ความหนืดไดนามิกส์ของตัวทำละลายหรือ scCO<sub>2</sub>  
 $V_i^{wax}$  ปริมาตรเชิงโมลของพาราฟินแว็กซ์  
 $\phi_i^{wax}$  สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของพาราฟินแว็กซ์  
 $\phi_1^{vapor}$  สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของพาราฟินแว็กซ์ในคาร์บอนไดออกไซด์  
 เหนือวิกฤต

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญของปรีญญาพันธ

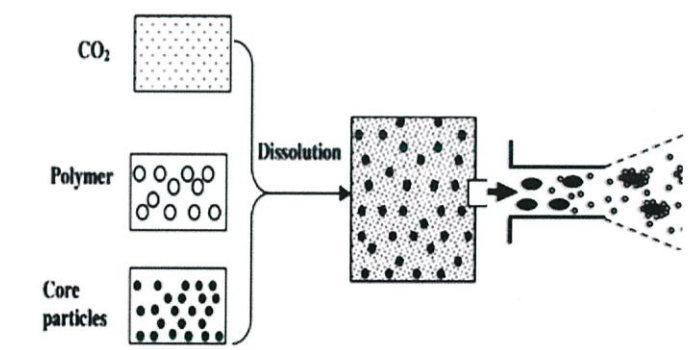
โดยทั่วไปยางธรรมชาติ (Natural Rubber) [1] หรือยางดิบไม่สามารถนำไปใช้งานได้โดยตรง เนื่องจากมีสมบัติเชิงกลต่ำและมีสมบัติทางกายภาพที่ไม่เสถียร โดยยางดิบจะอ่อนตัวและเหนียวที่อุณหภูมิสูง แต่จะแข็งเปราะที่อุณหภูมิต่ำและสามารถถูกละลายได้ด้วยตัวทำละลายทั่วไป ด้วยเหตุนี้ก่อนที่จะนำยางดิบไปใช้งานจึงต้องปรับปรุงสภาพของยางธรรมชาติโดยการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชัน (Vulcanization) ซึ่งนิยมใช้กำมะถัน (Sulphur) เป็นสารเชื่อมโยง (Crosslinking agent) หรือสารคงรูปในปริมาณทั่วไปประมาณ 2 - 4 ส่วนในยาง 100 ส่วน (2 - 4 PHR) ช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงภายในโครงสร้างของยางด้วยกำมะถันเป็นยางคงรูปหรือยางวัลคาไนซ์ ทำให้ได้โครงสร้างโมเลกุลของยางที่เชื่อมโยงเป็นโครงสร้างตาข่ายทั้งสามมิติ ส่งผลให้ยางวัลคาไนซ์มีความเสถียรทางรูปร่าง มีสมบัติเชิงกลที่ดี มีความยืดหยุ่นสูงและมีความทนต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากความร้อนและสารเคมีได้ดี แต่เนื่องจากกำมะถันที่เติมในยางธรรมชาติไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารเร่งปฏิกิริยาและต้องทำการผสมกำมะถันกับยางธรรมชาติในอุณหภูมิที่กำมะถันเกิดการหลอมเหลว เพื่อช่วยเพิ่มการกระจายตัวให้ดีขึ้น ในยางผสมสูตร นอกจากนี้การเติมกำมะถันในยางธรรมชาติดังกล่าวมักจะเกิดการบลูม (Blooming) ของกำมะถันในยางผสมสูตรหรือปรากฏการณ์ที่กำมะถันและสารเคมีที่เป็นส่วนผสมในยางเกิดการแพร่ขึ้นมาที่พื้นผิวและเกิดการตกผลึกกลายเป็นคราบของสารเคมีอยู่บนพื้นผิวของยาง ซึ่งการบลูมดังกล่าวส่งผลต่อประสิทธิภาพในการวัลคาไนซ์ของยางทำให้สมบัติของยางคงรูปลดลง

กำมะถันอสัณฐาน (Amorphous) เกิดจากอะตอมของกำมะถันจำนวนมากเรียงต่อกัน มีลักษณะโครงสร้างทางเคมีคล้ายพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Polymeric Sulphur) ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวส่งผลให้กำมะถันไม่ละลายและแพร่ในยางหรือเรียกว่ากำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS) ซึ่งช่วยป้องกันการบลูมของยางในขั้นตอนการวัลคาไนเซชัน ทำให้ IS ดังกล่าวมีราคาแพงกว่ากำมะถันทั่วไปมากกว่า 20 เท่า โดยทั่วไปการเตรียมกำมะถันที่ไม่ละลาย นิยมใช้การชุบแข็ง (Quenching) เพื่อยึดจับโครงสร้างของกำมะถันให้มีลักษณะคล้ายพอลิเมอร์ โดยการชุบแข็งเป็นกระบวนการที่มีข้อจำกัดเนื่องจากมีปัญหาของการแตกหักของโครงสร้างกำมะถันที่ยึดจับกันหรือการคืนสภาพของโครงสร้างเป็นกำมะถันที่ละลาย (Soluble Sulphur, SS) โดยเฉพาะอย่างยิ่งกำมะถันที่มีโครงสร้างที่เสถียรในลักษณะที่มีจำนวนอะตอมของกำมะถันจำนวน 8 อะตอมภายในโมเลกุล หรือ  $S_8$

จากข้อด้อยในข้างต้นของการใช้กัมมะถันเป็นสารคงรูปร่วมกับสารเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นความท้าทายนักวิจัยด้านเทคโนโลยีในการปรับปรุงให้กัมมะถันสามารถกระจายตัวได้ดีและมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเพื่อลดปริมาณการใช้สารตัวเร่ง ซึ่งโดยส่วนใหญ่เป็นสารประกอบที่ค่อนข้างอันตรายเมื่อตกค้างในยางผสมและในระหว่างการผสมยาง นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปัจจุบันยังมีราคาค่อนข้างแพงและมีความจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศเกือบทั้งหมด ดังนั้นการพัฒนาปรับปรุงกัมมะถันให้สามารถในการกระจายตัวและแพร่ได้ดีในยางธรรมชาติ รวมทั้งเพิ่มความว่องไวในการทำปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันในยางผสมสูตรจะมีส่วนช่วยให้ลดปริมาณ การใช้สารเร่งปฏิกิริยาและปริมาณ กัมมะถัน ที่ต้องเติมในยางผสมสูตร จึงเป็นประเด็นที่มีความท้าทายและเป็นนวัตกรรมที่น่าสนใจ จากการทดลองในเบื้องต้นภายในกลุ่มวิจัยการใช้ประโยชน์คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต พบว่าการผสมกัมมะถันกับแว็กซ์ภายใต้บรรยากาศคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตร่วมกับกระบวนการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) [2,3] มีส่วนช่วยปรับปรุงพื้นผิวของกัมมะถันในลักษณะของกระบวนการเอนแคปซูลชัน (Encapsulation) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีการเคลือบผิวในลักษณะการบรรจุหรือห่อหุ้มสารแกนกลาง (Core) ไว้ภายในแคปซูลหรือห่อหุ้มด้วยสารที่สามารถก่อตัวเป็นผนังหรือเปลือกหุ้ม (Shell) โดยการยึดเกาะกันดังกล่าวนี้จะช่วยควบคุมอัตราการปลดปล่อยสารออกจากแคปซูล และโครงสร้างแบบ Encapsulation ดังกล่าวจะช่วยรักษาเสถียรภาพของสาร การประยุกต์ใช้กระบวนการดังกล่าวยังสามารถเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กหรือไมโครสเฟียร์เอนแคปซูลชันของกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax-Microencapsulation, SP-M) ลักษณะทรงกลมและมีขนาดเล็กกระดุมไมครอน ทำให้กัมมะถันมีพื้นที่ผิวมากและมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ลดการใช้สารตัวเร่งปฏิกิริยา ผลจากการใช้แว็กซ์เป็นแกนกลางจะช่วยทำให้เกิดการผสมและกระจายตัวที่ดีในขั้นตอนการผสมร่วมกับยางธรรมชาติอีกด้วย นอกจากนี้การลดปริมาณสารเร่งปฏิกิริยาและกัมมะถันในสูตรการผลิตยาง ก็มีส่วนช่วยสร้างสภาพแวดล้อมที่ดีขึ้น เพราะเมื่อนำผลิตภัณฑ์ยางโดยเฉพาะอย่างยิ่งยางรถยนต์ที่หมดสภาพการใช้งานมากำจัดหรือผ่านกระบวนการเผาเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงก็จะมีปริมาณปนเปื้อนกัมมะถันที่ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อมลดน้อยลงอีกด้วย

ปัจจุบันมีการประยุกต์นำเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต (Rapid Expansion of Supercritical Solutions, RESS) [2,3] มาใช้ในการ Encapsulation หรือเทคนิค RESS-Microencapsulation ซึ่งเทคนิค RESS เป็นเทคนิคในการลดขนาดอนุภาคหรือเตรียมอนุภาคขนาดเล็กในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรที่มีช่วงการกระจายของขนาดอนุภาคแคบ และสามารถควบคุมลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคได้ รวมทั้งมีขั้นตอนของกระบวนการไม่ซับซ้อน ซึ่งเทคนิค RESS ดังกล่าวนิยมใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide, scCO<sub>2</sub>) [3] ภายในระบบ ทั้งนี้เนื่องจากเป็นสารที่มีจุดวิกฤตต่ำ ไม่ติดไฟ ราคาถูกก่อให้เกิดมลภาวน้อย กำจัดออกจากระบบง่ายด้วยการระเหยกลายเป็นไอ และเป็นการใช้ CO<sub>2</sub> ให้เกิดประโยชน์สูงสุด

ก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม เทคนิค RESS-Microencapsulation มีกลไกสำคัญ คือ สารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มที่มีความหนาแน่นมากกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านล่างของระบบ) จะต้องมีความสามารถในการละลายในของไหลเหนือวิกฤตที่เป็นตัวทำละลายและเป็นวัฏภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านบนของระบบ) เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวอิมิตัว (Saturated Homogeneous Solution) ที่ความดันสูง หลังจากนั้นฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวผ่านรูขนาดเล็กหรือท่อฉีดอย่างรวดเร็วและเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างของไหลเหนือวิกฤตกับสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้ม การแยกวัฏภาคนี้เกิดจากความสามารถในการละลายของสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มในของไหลเหนือวิกฤตที่ลดลงเนื่องจากการฉีดพ่นผ่านท่อหรือหัวฉีดไปยังสภาวะที่มีความดันต่ำ โดยระหว่างการแยกวัฏภาคหรือการเกิดอนุภาคสารแกนกลางและสารเปลือกหุ้มจะเกิดการถ่ายเทมวลสารในระหว่างการเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) ของสารเกิดการห่อหุ้มล้อมระหว่างสารทั้งสองหรือ Encapsulation กระบวนการ RESS-Microencapsulation แสดงได้ดังรูปที่ 1.1 [4,5] ปัจจุบันมีการวิจัยอย่างแพร่หลายในการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในกระบวนการเอนแคปซูลชัน ซึ่งยังไม่สามารถอธิบายอิทธิพลของสภาวะในการดำเนินการต่อปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นได้อย่างชัดเจน จึงกระตุ้นให้เกิดความพยายามในการวิจัยเพื่ออธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าวได้อย่างถูกต้องและชัดเจนมากยิ่งขึ้น



รูปที่ 1.1 กระบวนการ RESS-Microencapsulation [4,5]

ดังนั้นงานปริญญาโทจึงได้ศึกษาและออกแบบกระบวนการ RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ  $scCO_2$  ฉีดพ่นสารละลายระหว่างพาราฟินแว็กซ์ กำมะถัน และคาร์บอนไดออกไซด์ไปยังสารละลายกลุ่ม Anti-Solvent เพื่อเตรียม SP-M ระหว่างกำมะถันร่วมกับแว็กซ์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปิโตรเลียมเป็นสารที่มีความเสถียรตัวสูงและนิยมใช้เป็นสารเติมแต่งในยางธรรมชาติเพื่อประโยชน์ในการพัฒนากระบวนการเอนแคปซูลชันซึ่งเป็นกระบวนการเคลือบผิวอนุภาคขนาดเล็ก เพื่อเพิ่มมูลค่าของกำมะถันและแว็กซ์และกระตุ้นให้เกิดการพัฒนาอุตสาหกรรมยางธรรมชาติ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มวลหลักของประเทศ ช่วยลดการนำเข้าสารกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาจากต่างประเทศ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของปฏิญานิพนธ์

1.2.1) เพื่อศึกษาปัจจัยและอธิบายอิทธิพลของสภาวะในการดำเนินการต่อกระบวนการและปรากฏการณ์ในเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ  $scCO_2$

1.2.2) เพื่อออกแบบกระบวนการ RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ  $scCO_2$  ในระดับห้องปฏิบัติการทดลอง

1.2.3) เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยา องค์ประกอบของธาตุเชิงปริมาณ บนพื้นผิวและโครงสร้างของ SP-M ที่เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ  $scCO_2$

## 1.3 ขอบเขตของปฏิญานิพนธ์

1.3.1) ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M ที่เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation โดยการใช้หัวฉีดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.58 nm ฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 90 °C

1.3.2) การศึกษาผลของสภาวะอิมพัลส์ของการละลายต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.3) การศึกษาผลของระยะเวลาเข้าสู่สมดุลการละลายเป็นเวลา 20, 40, 60, 90 และ 120 min ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.4) ศึกษาผลของสัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของพาราฟินแว็กซ์ต่อกัมมะถัน 1.0: 0.5, 1.0: 0.7, 1.0: 1.0 และ 1.0: 1.5 ตามลำดับ ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.5) ศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัว 120, 160 และ 180 bar ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกัมมะถันบนพื้นผิวอนุภาค SP-M

1.3.6) ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

1.3.7) วิเคราะห์สัดส่วนสารเชิงปริมาณของสารบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณ Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer (EDX)

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

### 1.4.1 การนำไปใช้เชิงพาณิชย์

1.4.1.1) สามารถพัฒนาขั้นตอนและวิธีการเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กในลักษณะ Encapsulation ของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถันหรือ SP-M ในระดับห้องทดลองด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ  $scCO_2$  เพื่อเป็นทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าของปิโตรเลียมแว็กซ์ และกำมะถัน ช่วยกระตุ้นให้เกิดการพัฒนาคุณภาพยางธรรมชาติซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มวลหลักของประเทศ

1.4.1.2) สามารถเตรียม SP-M ที่มีสมบัติที่มีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งในกระบวนการวัลคาไนเซชันยางธรรมชาติ เพื่อประโยชน์ในการพัฒนามูลค่าเชิงพาณิชย์แก่อุตสาหกรรมยางธรรมชาติภายในประเทศ และลดการนำเข้าผลิตภัณฑ์สารตัวเร่งปฏิกิริยาจากภายนอกประเทศ

### 1.4.2 การก่อให้เกิดการพัฒนาอย่างยั่งยืน

1.4.2.1) สามารถพัฒนากระบวนการเตรียม SP-M ที่มีประสิทธิภาพมีสมบัติและมีความเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งหรือสารผสม เพื่อประโยชน์ในการพัฒนามูลค่าเชิงพาณิชย์แก่อุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมยางและอุตสาหกรรมการเคลือบผิวอนุภาคขนาดเล็ก เป็นต้น

1.4.2.2) สามารถประยุกต์ใช้  $scCO_2$  โดยเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมในกระบวนการเตรียมอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก กระบวนการเคลือบผิวหรือปรับปรุงพื้นผิวของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็ก

### 1.4.3 ประโยชน์ในด้านองค์ความรู้และงานวิจัย

1.4.3.1) นวัตกรรมวิธีการเตรียมอนุภาค SP-M เพื่อประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนเซชันเพื่อปรับปรุงสมบัติของยางธรรมชาติ ซึ่งจะช่วยกระตุ้นให้เกิดการวิจัยด้านการพัฒนาคุณภาพของยางธรรมชาติซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์มวลหลักภายในประเทศเพิ่มมากขึ้น

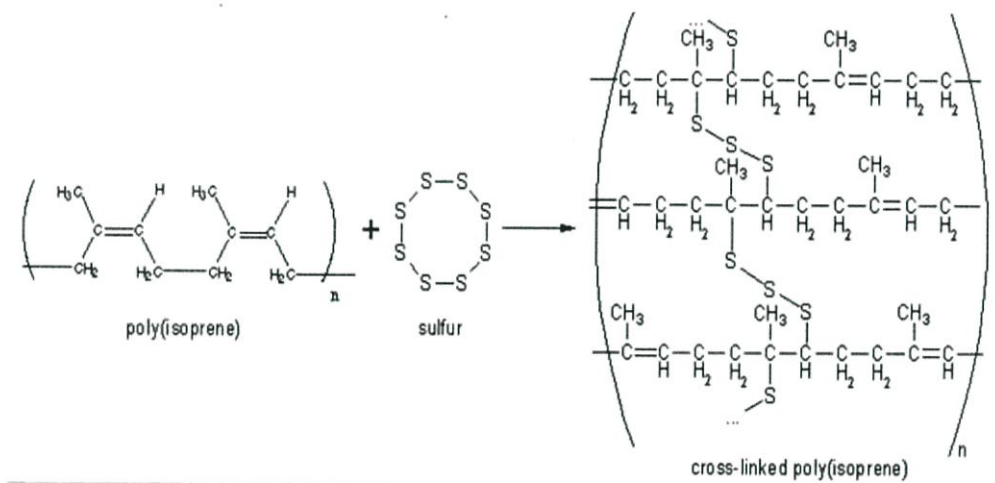
1.4.3.2) สามารถอธิบายปรากฏการณ์ของ RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศของ  $scCO_2$  เพื่อประโยชน์ในเชิงวิชาการและการพัฒนาต่อยอดนวัตกรรมในอนาคตได้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ยางธรรมชาติ (Natural Rubber, NR)

ยางธรรมชาติ [1] หรือยางดิบก่อนนำมาปรับสภาพ มีชื่อทางเคมี คือ cis-1,4-Polyisoprene มีสูตรเคมี คือ  $(C_5H_8)_n$  โดยทั่วไปยางธรรมชาติมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวแบบอสัณฐาน (Amorphous) เมื่อพิจารณาจากโครงสร้างของ Polyisoprene พบว่าภายในโครงสร้างประกอบไปด้วยพันธะคู่ จึงทำให้ยางดิบไม่เสถียรตัว มีสมบัติเชิงกลต่ำ และง่ายต่อการเสื่อมสภาพเนื่องจากสภาพแวดล้อม ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงสมบัติของยางดิบด้วยกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่าวัลคาไนเซชันด้วยกำมะถัน เพื่อทำปฏิกิริยาและยึดโครงสร้างของยางให้เสถียรตัว ซึ่งส่งผลต่อสมบัติเชิงกลที่ดีของยางธรรมชาติ ดังรูปที่ 2.1

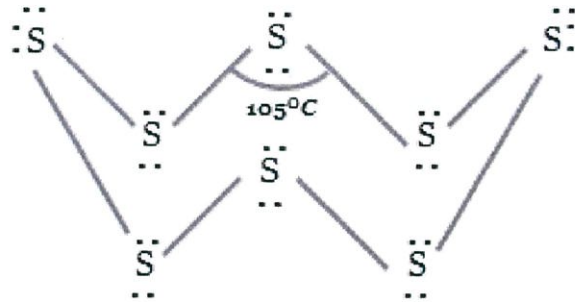


รูปที่ 2.1 สมการของการเกิดวัลคาไนเซชัน

### 2.2 กำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS)

กำมะถันอสัณฐาน (Amorphous) เกิดจากอะตอมของกำมะถันจำนวนมากเรียงต่อกัน มีลักษณะโครงสร้างทางเคมีคล้ายพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง (Polymeric Sulphur) ลักษณะดังกล่าวส่งผลให้กำมะถันไม่แพร่ละลายในยางหรือเรียกว่ากำมะถันที่ไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS) ซึ่งช่วยป้องกันการบวมของยางที่ผ่านการวัลคาไนเซชัน โครงสร้างของ IS แสดงได้ดังรูปที่ 2.2

ปัจจุบันมีการศึกษากระบวนการเคลือบหุ้ม (Encapsulation) เพื่อเตรียมกำมะถันที่มีโครงสร้างที่เสถียรตัวแบบ IS เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยาง



รูปที่ 2.2 กำมะถันไม่ละลาย (Insoluble Sulphur, IS)

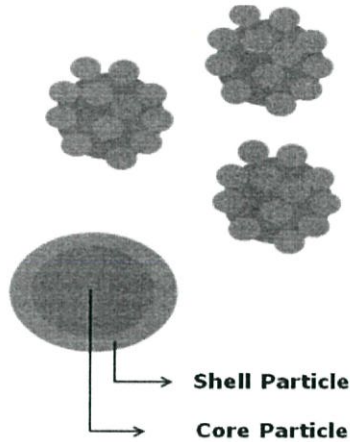
### 2.3 พาราฟินแว็กซ์ (Paraffin Wax) [6,7]

เป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมซึ่งกลั่นแยกออกจากน้ำมันดิบ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีลักษณะเป็นแว็กซ์ที่จัดอยู่ในกลุ่มปิโตรเลียมแว็กซ์ (Petroleum wax) โดยมีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ  $C_nH_{2n+2}$  จำนวนคาร์บอนในห่วงโซ่โมเลกุล 19-36 อะตอม ( $C_{19}-C_{36}$ ) มีลักษณะเป็นของแข็ง มีสีเหลืองอ่อนถึงขาว สามารถประยุกต์ใช้เป็นสารเติมแต่งร่วมกับพอลิเมอร์และยางธรรมชาติต่างๆ เนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างและสภาพขั้วที่ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ยังนิยมประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว และอุตสาหกรรมเทียนไข เป็นต้น

### 2.4 กระบวนการเคลือบหุ้ม (Encapsulation Process)

#### เอนแคปซูเลชัน (Encapsulation) [4,5]

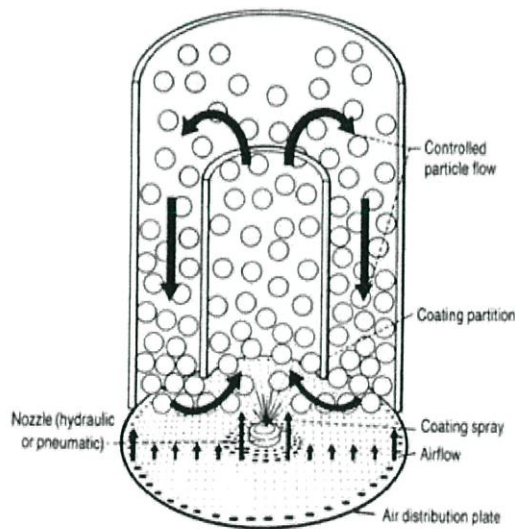
Encapsulation เป็นกระบวนการเคลือบผิวของสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กในลักษณะแบบหุ้มเคลือบ โดยสารที่เกิดการ Encapsulation จะประกอบด้วย 2 ส่วนที่สำคัญ คือ สารแกนกลาง (Core) และสารเปลือกหุ้ม (Shell) ดังรูปที่ 2.3 เทคนิคการ Encapsulation มีหลายเทคนิค ดังนี้



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของอนุภาค Microencapsulation

#### 2.4.1) การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด (Fluidized Bed Coating)

เทคนิคนี้เป็นการเคลือบผิวอนุภาคของแข็งโดยอนุภาคที่ต้องการเคลือบผิวจะเคลื่อนที่ไปพร้อมกับกระแสอากาศที่เคลื่อนที่หมุนเวียนอยู่ในห้องอบแห้งด้วยความเร็วสูง ในขณะที่ตัวกลางที่ใช้ในการเคลือบจะถูกป้อนผ่านหัวฉีดและพ่นเป็นละอองไปยังกระแสของอนุภาค (Particle Stream) และเกาะอยู่ที่ผิวของอนุภาค ความหนาของสารเคลือบผิวสามารถควบคุมได้โดยควบคุมระยะเวลาที่อนุภาคเคลื่อนที่อยู่ที่ห้องอบแห้งซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.4

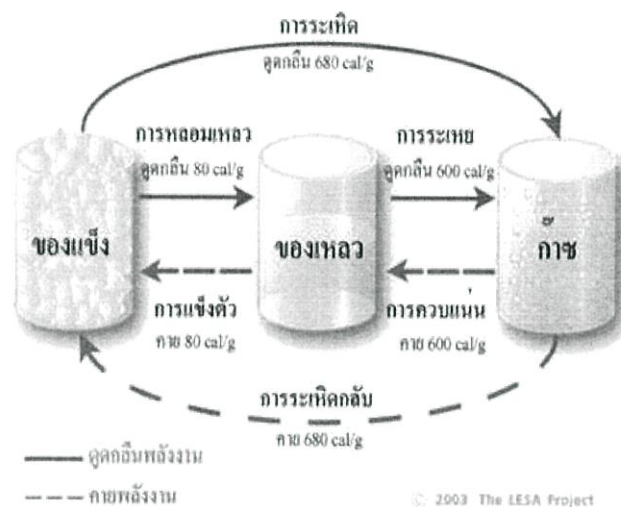


รูปที่ 2.4 การเคลือบโดยใช้เทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด

การใช้เทคนิคฟลูอิดไดซ์เบด จะไม่สามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ และรูปร่างไม่เป็นทรงกลม อนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่และเกาะเป็นกลุ่มก้อน

### 2.4.2) เทคนิคการอบแห้งแบบแช่แข็ง (Freeze Drying)

การเอนแคปซูเลชันด้วยเทคนิคการอบแห้งแบบแช่แข็งสามารถประยุกต์ใช้ในการทำเอนแคปซูเลชันสารที่ไวต่อความร้อน การทำเอนแคปซูเลชันจะเกิดระหว่างขั้นตอนการแช่เยือกแข็ง โดยขณะที่น้ำในสารละลายเปลี่ยนสถานะเป็นผลึกน้ำแข็ง สารละลายในน้ำที่ยังไม่แข็งตัว (Non-Frozen Solution) จะมีความหนืดเพิ่มขึ้นซึ่งจะช่วยชะลอการแพร่ของสารเมื่อปริมาณผลึกน้ำแข็งเพิ่มมากขึ้นสารละลายอยู่จะอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดและเริ่มตกผลึกโดยจับสารไว้ภายในผลึกน้ำแข็งที่ได้จะอยู่ในรูปของแข็งอสัณฐาน (Amorphous Solid) ดังรูปที่ 2.5



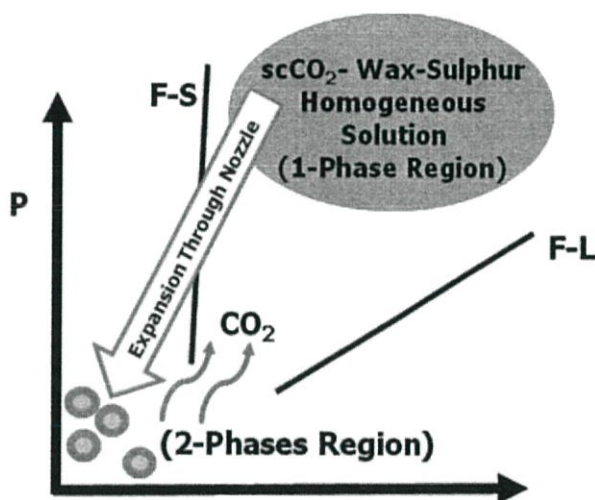
รูปที่ 2.5 กลไกของการอบแห้งแบบแช่แข็ง

เทคนิคการอบแห้งแบบแช่เยือกแข็งมีค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตและการเก็บรักษาผลิตภัณฑ์ที่ได้ค่อนข้างสูงรวมถึงระยะเวลาการผลิตจะนานกว่ากระบวนการเอนแคปซูเลชันโดยใช้เทคนิคอื่นๆ

## 2.5 การเคลือบผิวแบบไมโครเอนแคปซูเลชันด้วยเทคนิคการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายเหนือวิกฤต

RESS-Microencapsulation [4,5] เป็นเทคนิคที่ใช้ในการเคลือบอนุภาคขนาดเล็ก โดยมีองค์ประกอบของสารในกระบวนการคือ อนุภาคที่เป็นแกนกลาง (Core Particles) อนุภาคที่ล้อมรอบ (Shell Particles) และตัวละลาย (Solvent) ที่มีลักษณะเป็นของไหลเหนือวิกฤต กลไกของ

กระบวนการนี้ คือ อนุภาคที่เป็นแกนกลางและอนุภาคที่เคลือบหุ้มที่มีความหนาแน่นมาก (วัฏภาคชั้นล่างของระบบ) มีความสามารถในการละลายไปยังตัวทำละลายเหนือวิกฤตที่มีความหนาแน่นน้อย (วัฏภาคชั้นบนของระบบ) เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวอิมิตัว (Homogenous Phase) เมื่อลดความดันหรืออุณหภูมิอย่างรวดเร็วด้วยการฉีดพ่นผ่านท่อขนาดเล็ก ทำให้เกิดการแยกวัฏภาค ดังรูปที่ 2.6 ดังนั้นสารที่เป็นอนุภาคที่เป็นแกนกลางและอนุภาคที่ล้อมรอบจะสามารถละลายในตัวทำละลายเหนือวิกฤตได้



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดอนุภาคของเทคนิคRESS

## 2.6 ของไหลเหนือวิกฤต

ของไหลเหนือวิกฤต [8] คือ สารที่อุณหภูมิและความดันค่าใดค่าหนึ่ง โดยที่สภาวะดังกล่าวของไหลเหนือวิกฤตจะมีสมบัติและพฤติกรรมของสารที่อยู่ระหว่างสมบัติของของเหลวและแก๊สของสารใดๆ ได้แก่ ความหนาแน่น ความหนืด สัมประสิทธิ์การแพร่ และสมบัติของการละลายซึ่งของไหลเหนือวิกฤตมีองค์ประกอบที่ไม่ใช่ของเหลวหรือแก๊ส แต่เป็นของไหลกึ่งของเหลวและแก๊ส ทำให้ของไหลเหนือวิกฤตมีสมบัติต่างๆ คล้ายตัวทำละลายอินทรีย์แต่สามารถแพร่ได้ดีกว่า และมีความหนืดน้อยกว่า

สารบริสุทธิ์แต่ละประเภทมีคุณสมบัติเฉพาะแตกต่างกันไป ณ ที่อุณหภูมิวิกฤต กับ ความดันวิกฤต การปรับอุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของสาร สามารถเปลี่ยนสถานะและคุณสมบัติได้ ซึ่งคุณสมบัติเฉพาะของสารต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.1 และ ตารางที่ 2.2 ดังนี้

ตารางที่ 2.1 ค่าวิกฤตของสารแต่ละประเภท

สาร	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_c$ (bar)
คาร์บอนไดออกไซด์	31.0	73.8
น้ำ	374	221.2
อะซิโตน	235.0	47.0
เฮกซะฟลูออโรอีเทน	19.9	30.6
นอร์มอลเฮกเซน	234.4	30.1
โพรเพน	96.7	42.5
เมทานอล	239.5	80.9

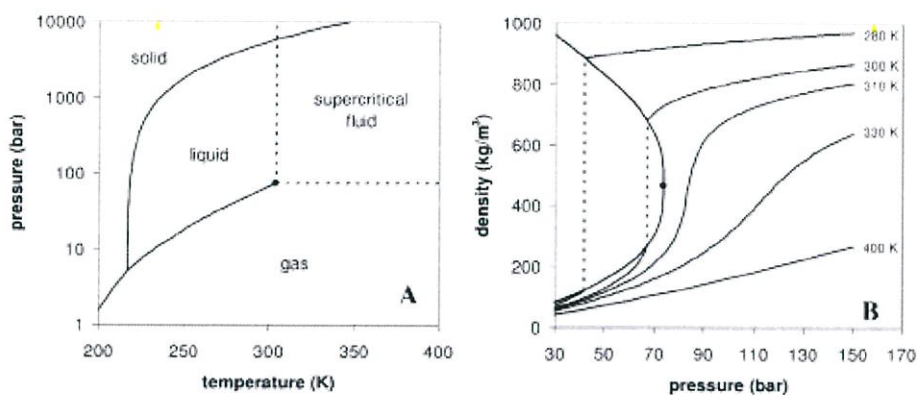
สมบัติของของไหลเหนือวิกฤตเป็นสมบัติที่มีลักษณะร่วมกันของของเหลวและแก๊ส เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับของเหลว และ แก๊ส ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติ ความหนาแน่น ความหนืด และ สัมประสิทธิ์การแพร่ ในแต่ละวัฏภาค

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

สมบัติทั่วไปเกี่ยวกับของไหลเหนือวิกฤตและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [8]

ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluid) คือ ของไหลที่มีอุณหภูมิและความดันมากกว่าจุดวิกฤต ทำให้สมบัติทั่วไปเช่น ความหนาแน่น สัมประสิทธิ์การแพร่ สมบัติการละลาย ความหนืด แตกต่างจากสภาวะปกติ โดยของไหลเหนือวิกฤตมีสมบัติร่วมกันระหว่างแก๊สและของเหลว  $\text{scCO}_2$  มีอุณหภูมิและความดันวิกฤต คือ  $31.0^{\circ}\text{C}$  และ  $73.8\text{ bar}$  ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.7 (ก) แผนภูมิวัฏภาคระหว่างความดันและอุณหภูมิ มีการแยกขอบเขตของแก๊สกับของเหลวอย่างชัดเจนจนสิ้นสุดลงที่จุดวิกฤต ที่จุดดังกล่าวความหนาแน่นจะอยู่ในสมดุลวัฏภาคของของเหลวกับไออิมิตัว รูปที่ 2.7 (ข) แสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของ  $\text{scCO}_2$  และพบว่าความหนาแน่นสามารถปรับเปลี่ยนได้ โดยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิและความดันเพียงเล็กน้อย จึงนิยมใช้เป็นตัวทำละลายของสารอินทรีย์ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ก่อให้เกิดมลพิษ มีความเฉื่อยทางเคมี มีจุดวิกฤตต่ำ ความหนืดต่ำและกำจัดกออกจากระบบง่าย



(ก) จุดอุณหภูมิและความดันวิกฤต

(ข) ความหนาแน่นที่อุณหภูมิต่างๆ

รูปที่ 2.7 แผนภูมิวิวัฒนาการของคาร์บอนไดออกไซด์ [8]

## 2.7 การแพร่ของสารในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [9]

กลไกสำคัญของการเกิดอนุภาคด้วย  $\text{scCO}_2$  โดยใช้เทคนิค RESS คือ การแพร่ของสารเกิดอนุภาคและ  $\text{scCO}_2$  ที่แสดงถึงลักษณะเฉพาะของทั้งสองเทคนิค เทคนิค RESS เป็นเทคนิคที่มีกลไกสำคัญ คือ สารเกิดอนุภาคมีความสามารถในการแพร่และละลายใน  $\text{scCO}_2$  ดังนั้นการศึกษากลไกหรือทิศทางของการแพร่ของสารจึงเป็นสิ่งจำเป็นในการอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น และใช้เป็นข้อมูลในการออกแบบการทดลองและศึกษากระบวนการ

### 2.7.1 การแพร่ของสารไปยังวิวัฒนาการของไหลเหนือวิกฤต

การแพร่ คือ การกระจายตัวของโมเลกุลของสารจากจุดหรือบริเวณที่มีความเข้มข้นสูงกว่าไปยังจุดที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าด้วยการเคลื่อนที่เชิงสุ่มของโมเลกุล การแพร่จะทำให้เกิดการผสมของสารอย่างช้าๆ แม้ว่าจะสารจะผสมกันโดยสมบูรณ์หรือเข้าสู่ภาวะสมดุลการแพร่ก็ยังคงเกิดขึ้น

การแพร่ของโมเลกุลโดยทั่วไปเป็นแบบสภาวะไม่คงตัว ซึ่งสามารถอธิบายโดยใช้กฎข้อที่สองของฟิค (Fick's Second Law) ดังสมการที่ (2.1)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 C \quad (2.1)$$

โดย C คือ ความเข้มข้น ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

t คือ เวลา (s)

$D_{AB}$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่จาก A ไป B ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

จากสมการที่ (2.1) พบว่าพจน์ด้านซ้ายแสดงถึงอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นต่อเวลา และพจน์ด้านขวาแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นที่แนวแกนใดๆของระบบ โดยมี  $D_{AB}$  เป็นสัมประสิทธิ์ที่แสดงถึงอัตราการแพร่ของสารผ่านหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อเวลา ค่า  $D_{AB}$  จะขึ้นกับอุณหภูมิและความดันของสาร

โดยทั่วไปการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จะต้องพิจารณาลักษณะของพื้นผิวของการแพร่ว่ามีลักษณะเป็นแบบระนาบ ทรงกระบอก หรือทรงกลม

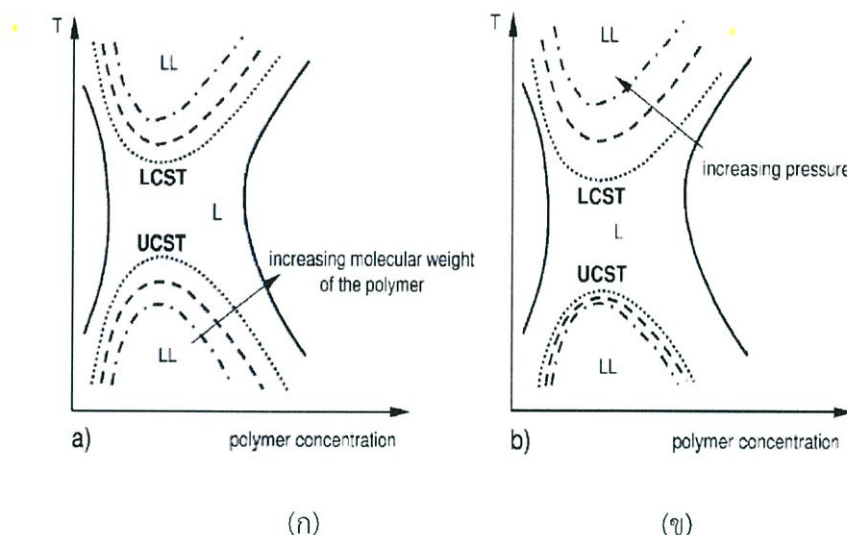
สำหรับการแพร่ผ่านทรงกลมกลางแสดงได้ดังสมการที่ (2.2) [9]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2(a^2 + ab + b^2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{b \cos n\pi - a}{n} \right)^2 \exp \left\{ -D_{AB} n^2 t / (b - a)^2 \right\} \quad (2.2)$$

จากสมการที่ (2.2) สามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่โดยเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลอง เมื่อทราบค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สภาวะดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการประมาณระยะเวลาในกระบวนการต่างๆ ได้

## 2.8 พฤติกรรมการละลายของพอลิเมอร์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [8]

พอลิเมอร์หรือแก้วซ์เป็นสารที่มีขีดจำกัดของการละลายใน  $scCO_2$  หรือมีค่าการละลายต่ำ ค่าการละลายของพอลิเมอร์ใน  $scCO_2$  ขึ้นกับอุณหภูมิ ความดัน ความเข้มข้นของระบบและองค์ประกอบของสาร นอกจากนี้พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์เป็นอีกตัวแปรหนึ่งที่ส่งผลต่อการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย เช่น  $scCO_2$  จากรูปที่ 2.8 ที่อุณหภูมิต่ำพอลิเมอร์จะไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้ จึงแยกออกเป็น 2 ภูมิภาค (LL) โดยประกอบไปด้วยบริเวณพอลิเมอร์มีความเข้มข้นต่ำหรือ Solvent Rich Phase และบริเวณที่มีความเข้มข้นของพอลิเมอร์สูงหรือ Polymer Rich Phase



รูปที่ 2.8 อุณหภูมิและความเข้มข้นของพอลิเมอร์ของการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย เนื่องจากผลของ (ก) มวลโมเลกุล และ (ข) ความดัน [9]

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้เกิดการผสมเข้ากันได้ดีขึ้นระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายที่อุณหภูมิวิกฤตสูงของสารละลาย (Upper Critical Solution Temperature; UCST) เกิดละลายที่สมบูรณ์ระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายเป็นสารละลายเนื้อเดียว (Homogeneous Solution, (L)) อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิวิกฤตต่ำของการละลาย (Lower Critical Solution Temperature, LCST) พอลิเมอร์และตัวทำละลายจะเกิดการแยกวัฏภาคหรือเกิดเป็น 2 วัฏภาค (LL) ซึ่งเป็นผลมาจาก Free Volume Effect (ผลกระทบเนื่องจากปริมาตรอิสระ) โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า LCST จะเกิดการขยายตัวที่แตกต่างกันทางความร้อนของพอลิเมอร์และตัวทำละลายส่งผลทำให้วัฏภาคทั้งสองเกิดการละลายที่ไม่สมบูรณ์และแยกเป็น 2 วัฏภาค นอกจากนี้การลดลงของความหนาแน่นของตัวทำละลายจะลดลงมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ทำให้การละลายเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์และเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยทั่วไประบบบรรมระหว่างพอลิเมอร์และตัวทำละลายจะปรากฏเพียงจุด LCST เพราะมีช่วงของการขยายตัวทางความร้อน (Thermal Expansion) เป็นช่วงกว้าง

นอกจากนี้เมื่อพิจารณารูปที่ 2.8 (ก) มวลโมเลกุลของพอลิเมอร์จะส่งผลต่อค่าการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย โดยพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำจะละลายในตัวทำละลายได้ดีกว่าพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลสูง สังเกตได้จากเมื่อพอลิเมอร์มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น ช่วงของอุณหภูมิของการละลายที่สมบูรณ์ หรือ Homogeneous Solution (L) หรือ ระยะห่างระหว่าง LCST และ UCST จะแคบลงหรือเกิดการละลายได้ไม่ดี เพราะเมื่อมวลโมเลกุลเพิ่มสูงขึ้น พอลิเมอร์จะมีสภาพขั้วแตกต่างจากตัวทำละลาย  $\text{scCO}_2$  มากขึ้น หรือมีความสามารถละลายน้อยลง

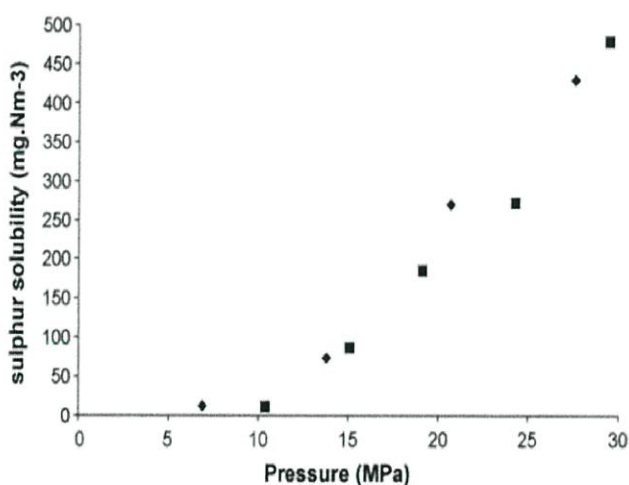
ผลของความดันต่อการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายแสดงได้ดังรูปที่ 2.8 (ข) ที่ UCST การเพิ่มของอุณหภูมิจะส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อค่าการละลาย ในขณะที่ LCST การเพิ่มหรือ

ปรับเปลี่ยนความดันจะส่งผลต่อค่า LCST และสมบัติการละลายอย่างชัดเจน โดยที่บริเวณ LCST นี้ผลของความดันจะส่งผลอย่างมากต่อการขยายตัวทางความร้อน (Thermal Expansion) และ Free Volume โดยการเพิ่มความดันส่งผลให้ความสามารถในการละลายหรือช่วงกว้างของอุณหภูมิของการละลายมีค่ามากขึ้น

พฤติกรรมของการละลายของพอลิเมอร์ในตัวทำละลายที่แสดงในรูปที่ 2.8 นี้จะคล้ายคลึงกับพฤติกรรมของการละลายของพอลิเมอร์หรือแว็กซ์ใน  $scCO_2$  ซึ่งการละลายจะขึ้นสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพอลิเมอร์

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

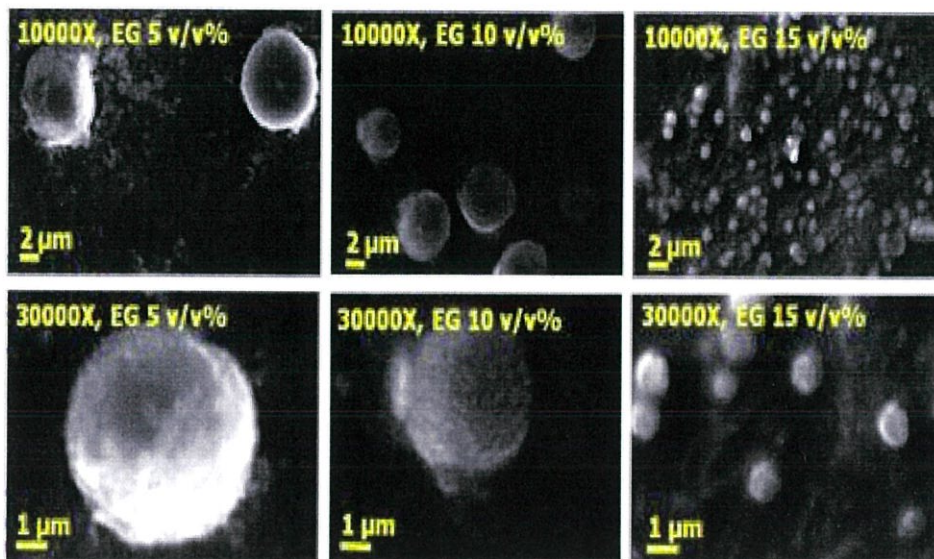
Jean-Paul Serin และคณะ [10] ศึกษาพฤติกรรมของการละลายของกำมะถันใน  $scCO_2$  เพื่อเป็นข้อมูลในการทำความสะอาดกำมะถันที่ตกค้างในกระบวนการกลั่นของปิโตรเลียม พบว่ากำมะถันมีความสามารถในการละลายใน  $scCO_2$  โดยที่อุณหภูมิกว่า  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  การเพิ่มความดัน 6-30 MPa ส่งผลให้กำมะถันมีความสามารถในการละลายใน  $scCO_2$  ได้มากขึ้นดังรูปที่ 2.9 จากความสามารถในการละลายดังกล่าวจึงสามารถประยุกต์ใช้กำมะถันร่วมกับเทคนิค RESS-Microencapsulation ได้



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของกำมะถันใน  $scCO_2$  อุณหภูมิกว่า  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  [10]

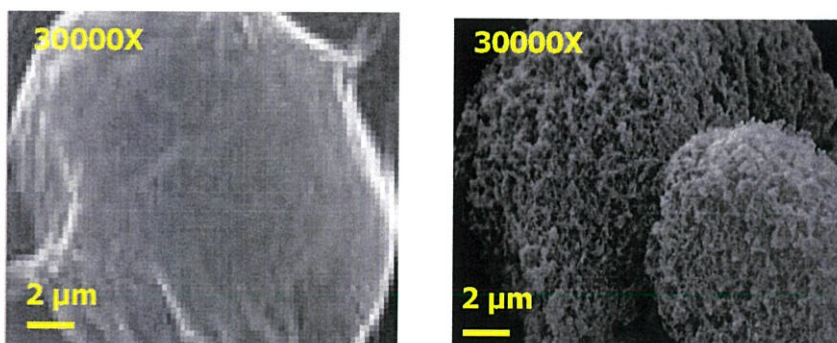
วาริพร พิริยะวิวัฒน์วงศ์ และสุรัตน์ อารีรัตน์ [11] ประสบผลสำเร็จในการใช้เทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ  $scCO_2$  ในการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์ของพาราฟินแว็กซ์ (Octacosane,  $C_{28}$ ) โดยการฉีดพ่นสารละลายระหว่าง  $scCO_2$  และพาราฟินแว็กซ์ไปยังสารละลายเอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, EG) และน้ำ ผ่านการปั่นกววนสารละลาย EG และน้ำด้วยความเร็วเชิงมุม 150 rpm พบว่า สามารถเตรียมพาราฟินแว็กซ์ไมโครสเฟียร์ที่มีลักษณะไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน

- โดยมีขนาดอนุภาคในช่วง 0.4-7.0  $\mu\text{m}$  ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 70-90  $^{\circ}\text{C}$  และ 120-160 bar ความเข้มข้น EG และน้ำ 5-15 v/v% ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.10 ซึ่งมีลักษณะทางกายภาพที่เหมาะสมต่อการประยุกต์ใช้เป็นสารเปลี่ยนวิถุภาค (Phase Change Material) ซึ่งเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยด้านวัสดุศาสตร์และพลังงานในอนาคต



รูปที่ 2.10 ผลของความเข้มข้นของ EG ในการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แก้ว [11]

นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในกระบวนการ Encapsulation หรือ RESS-Microencapsulation ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90  $^{\circ}\text{C}$  และ 160 bar ซึ่ง SP-M ที่เตรียมได้จะมีลักษณะพื้นผิวที่ขรุขระและมีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กกว่า กำมะถันทั่วไปซึ่งจะช่วยให้มีพื้นที่ผิวและการกระจายตัวที่ดีในการประยุกต์ใช้ในการวัดค่าไนโตรเจนร่วมกับยางธรรมชาติดังรูปที่ 2.11

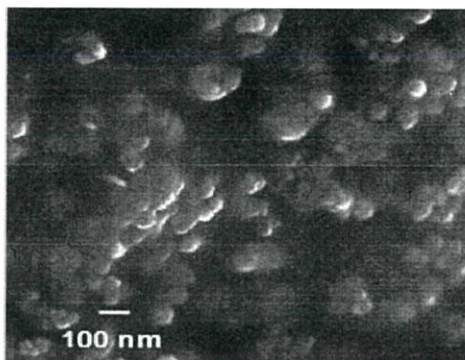


(ก) กำมะถัน

(ข) กำมะถันเคลือบบนแก้ว

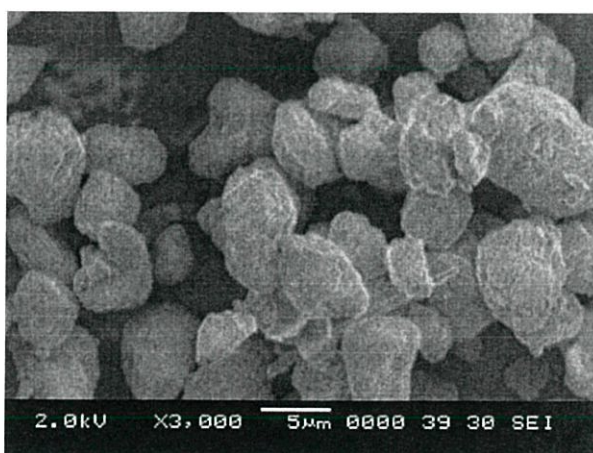
รูปที่ 2.11 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของ (ก) กำมะถัน และ (ข) SP-M

Amporn Sane และ Jumras Limtrakul [5] ได้ทำการศึกษาในการประยุกต์เทคนิค RESS-Microencapsulation ในการใช้วิตามินเอเคลือบหุ้มบน PLLA (Poly (l-lactide) พบว่าสามารถเตรียมอนุภาควิตามินเอเคลือบหุ้มบน PLLA โดยมี ลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาควิตามินเอเคลือบหุ้มบน PLLA [5]

Kenji Mishima และคณะ [12] ศึกษากระบวนการเอนแคปซูลชันของอนุภาคแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium Carbonate,  $\text{CaCO}_3$ ) ด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ (Fluoropolymer) เพื่อปรับปรุงสมบัติการแขวนลอยในน้ำด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ  $\text{scCO}_2$  โดยสามารถเตรียมอนุภาค  $\text{CaCO}_3$  ในระดับไมครอนที่เคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์ในลักษณะแบบเอนแคปซูลชันดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของอนุภาค  $\text{CaCO}_3$  ที่เคลือบด้วยฟลูออโรพอลิเมอร์เตรียมได้จากเทคนิค RESS-Microencapsulation [12]

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

#### 3.1 สารเคมีในการทดลอง

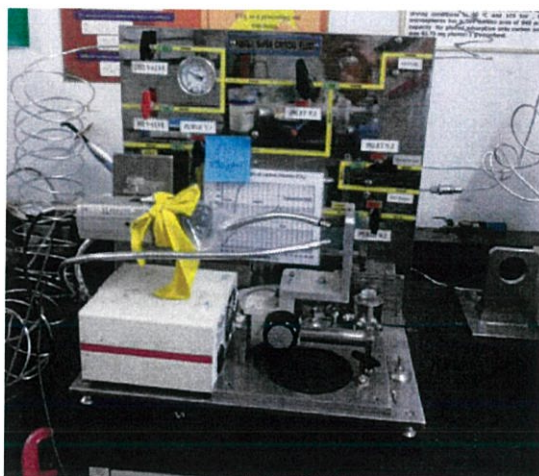
1. ผงกำมะถัน (Sulphur Powder , 99.5% , น้ำหนักโมเลกุล  $32 \text{ g.mol}^{-1}$  , อุณหภูมิหลอมเหลว  $118 \text{ }^{\circ}\text{C}$  , Analytical Grade, หจก.เอ็มแอนด์พี อิมเป็กซ์)
2. พาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, น้ำหนักโมเลกุล  $394.76 \text{ g.mol}^{-1}$  , อุณหภูมิหลอมเหลว  $59\text{-}65^{\circ}\text{C}$ , Analytical Grade, บริษัท Sigma Aldrich)
3. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, 99.5% Purity, Analytical Grade จาก QRèC)
4. คาร์บอนไดออกไซด์ (99.5%, Minimum Purity Grade, บริษัท United Gas)
5. น้ำกลั่น

#### 3.2 เครื่องมืออุปกรณ์ใช้ในการทดลอง

1. ปัมป์อัดแรงดัน (รุ่น Syringe Pump Isco Model 260D)
2. เครื่องกำเนิดความร้อน (Heater)
3. เครื่องกวน (Stirrer)
4. อ่างน้ำมันซิลิโคนให้ความร้อน (Silicone Oil Bath)
5. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple)
6. เครื่องชั่งที่มีความแม่นยำ  $\pm 0.00001 \text{ g}$  (Mettler Toledo รุ่น XS 320011)
7. หัวฉีด (Nozzle) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน  $1.58 \text{ mm}$
8. ถังแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$  Cylinder)
9. ภาชนะทนความดันสูง ปริมาตร  $15 \text{ cm}^3$  (Taiatsu Techno)
10. ตู้ดูดควัน (Hood)
11. ภาชนะเก็บบอนุภาค
12. แท่งแม่เหล็กสำหรับการปั่นกวน (Magnetic Bar)
13. โถดูดความชื้นชนิดแก้ว (Dissicator)



รูปที่ 3.1 ภาพขณะทนความดันสูง ปริมาตร 15 cm<sup>3</sup>



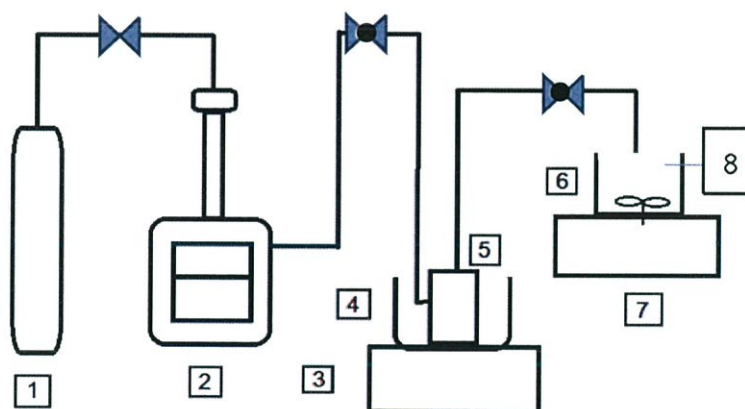
รูปที่ 3.2 วาล์วแผงควบคุมความดันเพื่ออัดแก๊ส CO<sub>2</sub>



รูปที่ 3.3 ปั๊มอัดแรงดัน (รุ่น Syringe Pump Isco Model 260D)



รูปที่ 3.4 โถดูดความชื้นชนิดแก้ว



1. ถังแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
2. ป้อนอัดแรงดัน
3. เครื่องกำเนิดความร้อน
4. อ่างน้ำมันซิลิโคน
5. ภาชนะทนความดันสูง
6. ภาชนะดักเก็บอนุภาค
7. เครื่องปั่นกววน
8. หัวฉีดลดความดัน

รูปที่ 3.5 แผนภาพโครงสร้างจำลองกระบวนการ RESS-Microencapsulation

### 3.3 ขั้นตอนการทดลอง

#### 3.3.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกัมมะถันหลังผ่านเทคนิค RESS

1. บรรจุกัมมะถันปริมาณ 0.15 g ใส่ลงในภาชนะทนความดันสูง
2. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.5
3. อัดแก๊ส  $\text{CO}_2$  เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และให้ความร้อนด้วยอ่างน้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 120 min

4. ฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่างกำมะถันและ  $scCO_2$  ลงไปในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (15 v/v%)

### 3.3.2 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์หลังผ่านเทคนิค RESS

1. บรรจุพาราฟินแว็กซ์ปริมาณ 0.25 g ใส่ลงในภาชนะทนความดันสูง
2. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.5
3. อัดแก๊ส  $CO_2$  เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และให้ความร้อนผ่านเครื่องให้ความร้อนโดยใช้น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว  $90\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 120 min
4. ฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ  $scCO_2$  ลงไปในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (15 v/v%)

### 3.3.3 การศึกษาผลของสภาวะอิมพัลส์ของการละลายต่อการเตรียม SP-M

1. บรรจุพาราฟินแว็กซ์ 0.25 กับ 0.010 g และกำมะถันปริมาณ 0.15 กับ 0.007 g หรือสัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% ใส่ลงในภาชนะทนความดันสูง
2. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.5
3. อัดแก๊ส  $CO_2$  เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และให้ความร้อนผ่านเครื่องให้ความร้อนโดยใช้น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว  $90\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 120 min
4. ฉีดพ่นสารละลายผสมและ  $scCO_2$  ลงไปในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (15 v/v%)

### 3.3.4 การศึกษาผลของระยะเวลาเข้าสู่สมดุลการละลายต่อการเตรียม SP-M

1. บรรจุพาราฟินแว็กซ์ 0.25 และกำมะถันปริมาณ 0.15 หรือสัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% ใส่ลงในภาชนะทนความดันสูง
2. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.5
3. อัดแก๊ส  $CO_2$  เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และให้ความร้อนผ่านเครื่องให้ความร้อนโดยใช้น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว  $90\text{ }^{\circ}C$  เป็นเวลา 20, 40, 60, 90 และ 120 min
4. ฉีดพ่นสารละลายผสมลงไปในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (15 v/v%)

### 3.3.5 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M

1. บรรจุพาราฟินแว็กซ์ 0.25 และกำมะถันปริมาณ 0.15 หรือสัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% ใส่ลงในภาชนะทนความดันสูง
2. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.5
3. อัดแก๊ส CO<sub>2</sub> เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 140, 160 และ 180 bar และให้ความร้อนผ่านเครื่องให้ความร้อนโดยใช้น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 90 °C เป็นเวลา 120 min
4. ฉีดพ่นสารละลายผสมลงไปในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (15 v/v%)

### 3.3.6 การศึกษาผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M

1. บรรจุพาราฟินแว็กซ์และกำมะถันที่สัดส่วนโดยน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 30, 40, 50 และ 60 w/w% ใส่ลงในภาชนะทนความดันสูง
2. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.5
3. อัดแก๊ส CO<sub>2</sub> เข้าสู่ภาชนะทนความดันสูงที่ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และให้ความร้อนผ่านเครื่องให้ความร้อนโดยใช้น้ำมันซิลิโคนที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัว 90 °C เป็นเวลา 120 min
4. ฉีดพ่นสารละลายผสมและ scCO<sub>2</sub> ลงไปในสารละลายเอทิลีนไกลคอล (15 v/v%)

## 3.4 การวิเคราะห์ข้อมูล

1. แยกอนุภาคของสารที่ได้ออกจากน้ำด้วยด้วยการทำแห้งแบบสุญญากาศด้วยโถดูดความชื้นชนิดแก้ว
2. ศึกษาขนาดและลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาคที่ผลิตได้ด้วยเทคนิค SEM และโปรแกรม Image-J
3. ศึกษาสัดส่วนองค์ประกอบของกำมะถันบนพื้นผิวอนุภาคไมโครเอนแคปซูเลชันได้ด้วยเทคนิค EDX

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

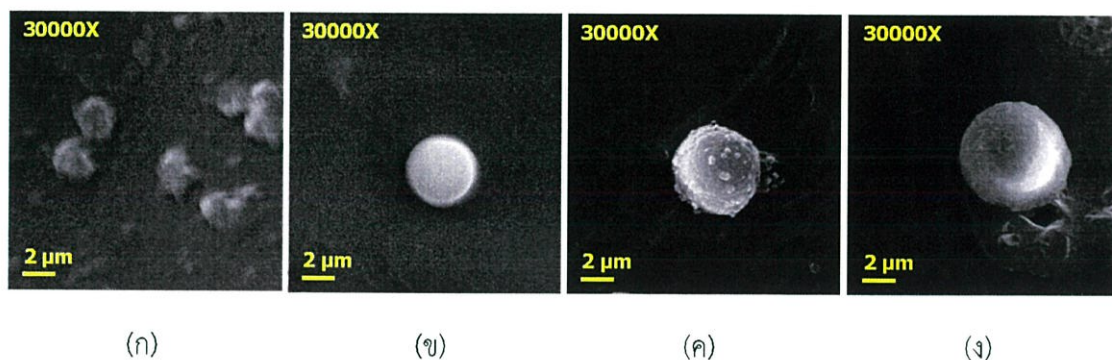
การศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครเอนแคปซูลชันของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax-Microencapsulation, SP-M) โดยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ  $\text{scCO}_2$  ฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค SEM และวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค EDX ผลการศึกษาสามารถอธิบายได้ดังนี้

#### 4.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M

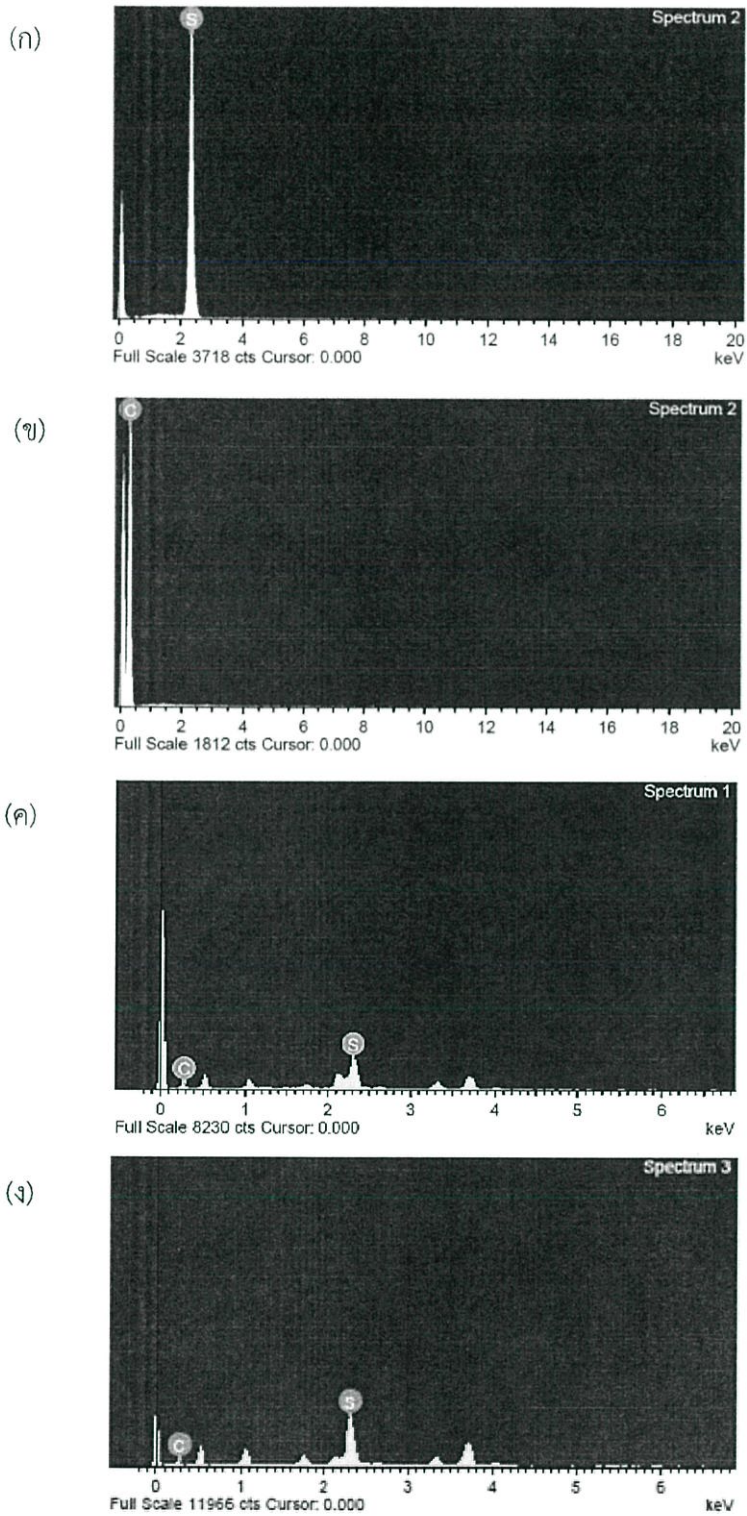
การศึกษาการเตรียมอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% (30 °C) ร่วมกับการปั่นกววน 150 rpm โดยการเปิดวาล์วฉีดพ่น ¼ รอบ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar เพื่อใช้เป็นข้อมูลในการจำแนกสารการศึกษาการเตรียม SP-M ที่มีลักษณะในแบบหุ้มเคลือบ ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.1 พบว่าอนุภาคกำมะถันที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดประมาณ 1.7  $\mu\text{m}$  ดังรูปที่ 4.1 (ก) และเมื่อพิจารณาอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลมไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน พื้นผิวเรียบ มีขนาดอนุภาคประมาณ 4.0  $\mu\text{m}$  ดังรูปที่ 4.1 (ข) ซึ่งมีขนาดอนุภาคมากกว่ากำมะถันประมาณ 4 เท่า จากนั้นเมื่อทำการศึกษาการเตรียม SP-M ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 และ 60 w/w% ที่สภาวะมากกว่าหรือเกินจุดอิมพัลส์ของการละลาย พบว่าสามารถเตรียม SP-M ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมโดยมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ โดยที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% อนุภาคมีขนาดประมาณ 4.5  $\mu\text{m}$  และมีพื้นผิวขรุขระเนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กเคลือบหุ้มในลักษณะแบบ Encapsulation ที่ไม่สมบูรณ์ หรือ Dposition ดังรูปที่ 4.1 (ค) และที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% อนุภาคมีขนาดประมาณ 6.7  $\mu\text{m}$  และมีพื้นผิวค่อนข้างเรียบและเกิดลักษณะ Encapsulation ที่สมบูรณ์ ดังรูปที่ 4.1 (ง) ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

จากนั้นเมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวของกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์และ SP-M ด้วยเทคนิค EDX บนพื้นผิวของอนุภาคที่เตรียมได้พบที่สามารถตรวจพบสเปกตรัมของกำมะถันที่ตำแหน่ง 2.308 keV สำหรับอนุภาคกำมะถันที่เตรียมได้ สเปกตรัมของธาตุคาร์บอนที่ตำแหน่ง 0.277 keV สำหรับพาราฟินแว็กซ์ซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักและสามารถตรวจพบสเปกตรัม

ของคาร์บอนและกำมะถันบนพื้นผิวของ SP-M ทั้งกรณีที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 และ 60 w/w% จากลักษณะทางกายภาพและข้อมูลเชิงวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าการหุ้มเคลือบกันระหว่างพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน หรือสามารถเตรียม SP-M ได้ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ  $scCO_2$  ดังรูปที่ 4.2 โดยที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% อนุภาคจะมีการหุ้มเคลือบแบบไม่สมบูรณ์หรือมีลักษณะเป็นอนุภาค Nano-deposit และที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% จะสามารถเตรียมอนุภาคที่มีการหุ้มเคลือบแบบสมบูรณ์

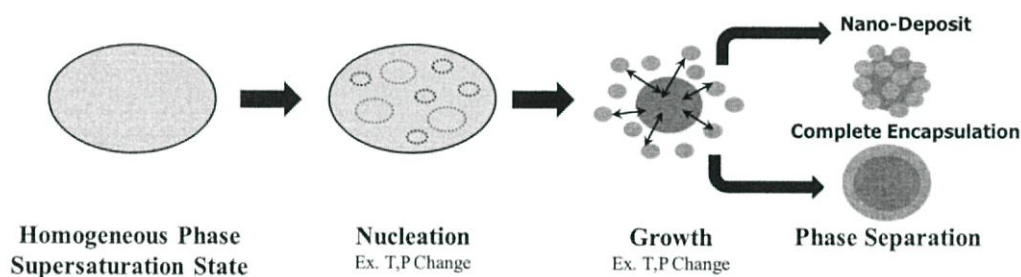


รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายกำลังขยายสูง (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w%



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDX (ก) กำมะถัน (ข) พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M ที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน (ค) 40 w/w% (ง) 60 w/w%

จากการศึกษาการเตรียมอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ  $scCO_2$  ลักษณะการหุ้มเคลือบผิวดังกล่าว เมื่อวิเคราะห์จากลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค พาราฟินแว็กซ์ซึ่งปกติมีพื้นผิวเรียบและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าถูกหุ้มเคลือบบริเวณพื้นผิวด้วยอนุภาคกัมมะถันดังรูปที่ 4.1 (ค) และ 4.2(ง) หรือเกิดเป็น SP-M โดยกลไกการเคลือบหุ้มดังกล่าว เป็นผลมาจากค่าการละลายใน  $scCO_2$  ที่แตกต่างกันของพาราฟินแว็กซ์และกัมมะถัน ซึ่งส่งผลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสของการเกิดอนุภาค [13] รวมทั้งสภาวะต่างๆและสมบัติที่ต่างกันของสารที่ส่งผลต่อการถ่ายเทมวลสารหรือการเติบโตของอนุภาค โดยพาราฟินแว็กซ์ซึ่งมีค่าการละลายใน  $scCO_2$  มากกว่ากัมมะถัน จึงมีแรงขับเคลื่อนของการเกิดนิวเคลียสมากกว่า อนุภาคเกิดได้เร็วกว่า จึงเกิดเป็นแกนกลางของ SP-M จากนั้นกัมมะถันจะเข้าเคลือบหุ้มพื้นผิวของพาราฟินแว็กซ์เกิดเป็นอนุภาค SP-M โดยอนุภาคที่สามารถเตรียมได้จะมี 2 ลักษณะ ลักษณะแรกเกิดจากปริมาณกัมมะถันที่ละลายไปยังวัฏภาค  $scCO_2$  น้อยทำให้อนุภาค SP-M ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นอนุภาค Deposition และลักษณะที่สองเกิดจากปริมาณกัมมะถันที่ละลายไปยังวัฏภาค  $scCO_2$  มากพอจนกลายเป็นอนุภาคหุ้มเคลือบสมบูรณ์ กลไกการเกิด SP-M แสดงได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 กลไกการเกิดอนุภาค SP-M ในลักษณะการเคลือบหุ้ม

## 4.2 การพิจารณาผลของการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตต่อการเตรียม SP-M

การศึกษาการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ  $scCO_2$  ปัจจัยที่ส่งผลต่อการเกิดอนุภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา รวมทั้งสัดส่วนปริมาณสารเคลือบหุ้ม

### (1) ผลของอัตราการเกิดนิวเคลียส

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าความสามารถในการละลายของสารใน  $scCO_2$  จะส่งผลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสของสาร ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวของสาร เมื่อพิจารณาความสามารถในการละลายใน  $scCO_2$  โดยทั่วไป พบว่าเวลาในการดำเนินการก่อนเข้าสู่สมดุลในการละลาย การเปลี่ยนแปลงความดันและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะส่งผลต่อความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายใน  $scCO_2$

จากการศึกษาการเตรียมอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ  $scCO_2$  ลักษณะการหุ้มเคลือบผิวดังกล่าวเบื้องต้นเมื่อวิเคราะห์จากลักษณะสัญญาณวิทยาของพื้นผิวเป็นลักษณะของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ซึ่งปกติมีพื้นผิวเรียบและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าถูกหุ้มเคลือบบริเวณพื้นผิวด้วยอนุภาคกำมะถันจนพื้นผิวมีความขรุขระดังรูปที่ 4.3 โดยลักษณะการเคลือบหุ้มดังกล่าวเป็นผลจากแรงขับในการเกิดนิวเคลียสหรืออัตราการเกิดนิวเคลียสที่แตกต่างกันของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน ซึ่งอธิบายได้จากอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation Ratio,  $S$ ) ดังสมการที่ (4.1) ดังนี้ [14,15]

$$S = \frac{y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})}{y^*(T, P)} \quad (4.1)$$

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

อัตราการเกิดนิวเคลียสอธิบายได้ดังสมการที่ (4.2)

$$J_{Hetero} = \left(\frac{4\pi}{3\omega}\right)^{(1/3)} \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^{(1/2)} \frac{k_B T}{6\pi_0 \eta} C^* N_A S \times \exp\left[-\frac{16\pi\omega^2 \sigma^3 f(\theta)}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2}\right] \quad (4.2)$$

โดย  $\omega$  คือ ปริมาตรเชิงโมลของสาร  
 $\sigma$  คือ แรงตึงผิวของสารผสม  
 $C^*$  คือ ค่าการละลายของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล  
 $N_A$  คือ เลขอะโวกาโดร (Avogadro Number)  
 $f(\theta)$  คือ ค่าฟังก์ชันของแรงตึงผิวเชิงมุม  
 $k_B$  คือ ค่าคงที่ของโบลต์ซ์แมน Boltzmann's constant  $1.38 \times 10^{-23}$  (J/K)  
 $T$  คือ อุณหภูมิ  
 $\eta$  คือ ความหนืดไดนามิกส์  
 $r_0$  คือ รัศมีโมเลกุลของตัวถูกละลาย

จากสมการที่ (4.1) พบว่าความสามารถในการละลายใน  $scCO_2$  ที่แตกต่างกันของกำมะถัน และพาราฟินแว็กซ์ [16] ส่งผลให้ค่า  $S$  ซึ่งเปรียบเสมือนแรงขับของการเกิดนิวเคลียสในการเกิดอนุภาคมีค่าแตกต่างกัน โดยพาราฟินแว็กซ์ที่มีค่า  $S$  มากกว่าจะมีแรงขับในการเกิดนิวเคลียสมากกว่า ส่งผลให้มีการเกิดนิวเคลียสเร็วกว่าและมีโอกาสในการควมรวมเนื้อสารในช่วงการเติบโตของอนุภาค ก่อนก่อน จึงทำหน้าที่เป็นอนุภาคแกนกลาง ส่วนกำมะถันที่มีค่า  $S$  น้อยอัตราการเกิดนิวเคลียสจะช้ากว่า ส่งผลให้เกิดนิวเคลียสและจะเกิดการควมรวมเนื้อสารภายหลัง และเกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนในลักษณะแบบหุ้มเคลือบเป็นเปลือกเคลือบบนอนุภาคแกนกลาง

## (2) ผลของอัตราการเติบโตของอนุภาค

อัตรากาเติบโตของอนุภาคหรือการควมรวมเนื้อสารประกอบด้วยหลายปัจจัย ทั้งอัตราการแยกวัฏภาคของสาร สภาวะตัวกลางของการแยกวัฏภาค และสมบัติของสาร ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาผลของสัดส่วนเริ่มต้นของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณความหนาแน่นของสารในวัฏภาค  $scCO_2$  โดยความหนาแน่นของสารหรือตัวถูกละลายที่แตกต่างกันจะส่งผลต่อการถ่ายโอนมวลสารหรือกาแพร่ของสารในช่วงการเติบโตของอนุภาค งานวิจัยนี้จึงได้ออกแบบการทดลองโดยศึกษาผลของปริมาณเริ่มต้นของพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M โดยศึกษาการผสมพาราฟินแว็กซ์เริ่มต้นที่ปริมาณมากกว่าและน้อยกว่าค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ หรือที่สภาวะการละลายอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวของพาราฟินแว็กซ์ใน  $scCO_2$

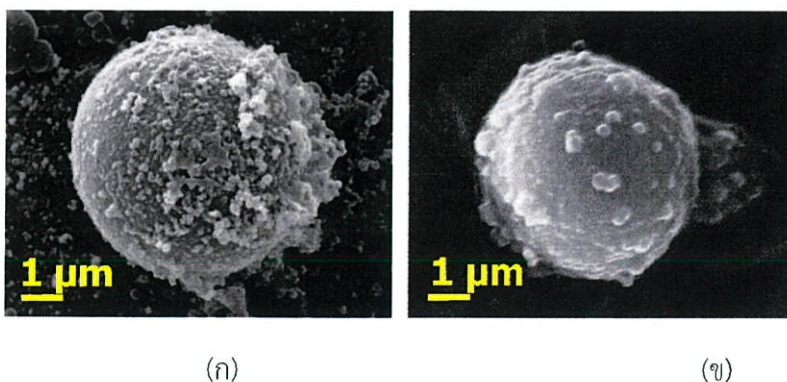
### 4.3 การศึกษาผลของสภาวะอิมตัวของสารละลายต่อการเตรียม SP-M

ผลของสารละลายอิมตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกัมมะถัน 40 w/w% การศึกษาเปรียบเทียบปริมาณพาราฟินแว็กซ์ที่ผสมเริ่มต้นมากกว่าและต่ำกว่าสภาวะการละลาย หรือ  $s > 1$  และ  $s < 1$  ซึ่ง  $s$  คือสภาวะการละลายอิมตัว ดังสมการที่ (4.3) [5]

$$s = \frac{m_{\text{vessel}}}{m_{\text{solubility}}} \quad (4.3)$$

โดย	$s$	คือ อัตราส่วนการละลายอิมตัว (-)
	$m_{\text{vessel}}$	คือ ปริมาณของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว ภายในภาชนะทนความดันสูง ( $\text{mol}_{\text{wax}}/\text{mol}_{\text{scCO}_2}$ )
	$m_{\text{solubility}}$	คือ ปริมาณการละลายตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลการละลาย ( $\text{mol}_{\text{wax}}/\text{mol}_{\text{scCO}_2}$ )

ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.4 พบว่าอนุภาค SP-M ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยกรณีที่สารละลายมีความอิมตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์อนุภาคจะมีขนาดประมาณ 6.0  $\mu\text{m}$  ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาค SP-M ในกรณีที่สารละลายไม่อิมตัวซึ่งมีขนาดประมาณ 4.5  $\mu\text{m}$  เนื่องจากกรณีที่สารละลายมีความอิมตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์จะมีปริมาณพาราฟินแว็กซ์ใน  $\text{scCO}_2$  มากกว่า เมื่อทำการฉีดพ่นสารละลายจึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้น อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดเล็กกว่ากรณีที่สารละลายไม่อิมตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 4.4 ลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar (ก)  $s < 1$  (ข)  $s > 1$

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX พบว่ากรณี  $s > 1$  หรือที่สภาวะอิ่มตัวของสารละลายของพาราฟินแว็กซ์สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันบริเวณพื้นผิวของ SP-M มีปริมาณเฉลี่ย 24.96 w/w% ซึ่งมีสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันมากกว่าอนุภาค SP-M ในกรณีที่  $s < 1$  หรือสารละลายไม่อิ่มตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์ ซึ่งมีปริมาณเฉลี่ย 16.97 w/w% เนื่องจากกรณีที่  $s < 1$  จะมีปริมาณพาราฟินแว็กซ์ใน  $scCO_2$  ลดลง ปริมาณหรือความหนาแน่นของเนื้อสารของพาราฟินแว็กซ์มีความเข้มข้นต่ำ โอกาสในการควมรวมมวลและการถ่ายเทมวลสารหรือการเติบโตพร้อมกับกำมะถันจึงมีน้อย SP-M ที่เตรียมได้จึงมีปริมาณกำมะถันบนพื้นผิวน้อยกว่า พร้อมทั้งปริมาณเริ่มต้นของกำมะถันที่มีปริมาณเริ่มต้นน้อยกว่า และนอกจากนี้ผลของความแตกต่างของสัดส่วนเริ่มต้นดังกล่าวหรืออัตราที่เริ่มต้นที่แตกต่างกันดังกล่าวจะส่งผลต่อความสามารถในการละลายของสารคู่ผสมในวัฏภาคของ  $scCO_2$  ซึ่งจะส่งผลต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนกำมะถันที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาค SP-M แสดงได้ดังตารางที่ 4.1

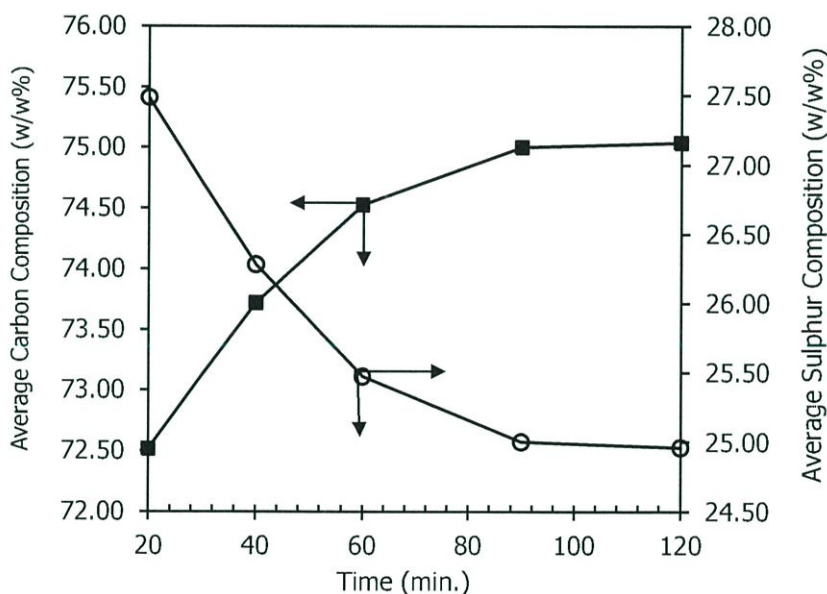
ตารางที่ 4.1 ผลของความอิ่มตัวของพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถัน

สภาวะอิ่มตัวของสารละลาย	ขนาดอนุภาค	สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถัน
Saturated of Paraffin Wax (s)	( $\mu\text{m}$ )	(w/w%)
$s < 1$	60	16.97
$s > 1$	4.5	24.96

#### 4.4 ผลของระยะเวลาในการละลายต่อการเตรียม SP-M

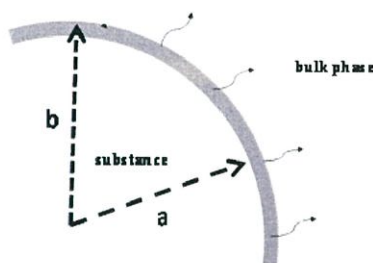
การศึกษาการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ  $scCO_2$  ผลของเวลาในการละลายหรือเวลาในการทำดำเนินการเป็นปัจจัยที่สำคัญในการศึกษา ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิค RESS มีหลักการที่สำคัญที่ความสามารถในการแพร่และการละลายของตัวถูกละลาย (กำมะถันและพาราฟินแว็กซ์) ไปยังวัฏภาคของ  $scCO_2$  ซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของอนุภาค SP-M และส่งผลต่อไปยังต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบของ SP-M ที่เตรียมได้ นอกจากนี้ยังเป็นตัวแปรในการกำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% (30 °C) ร่วมกับการปั่นกววน 150 rpm โดยการเปิดวาล์วฉีดพ่น ¼ รอบ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w%  $s > 1$  เวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่น 20, 40, 60, 90 และ 120 min ผลการดำเนินการแสดงได้ดังรูปที่ 4.5

จากรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นเพิ่มจาก 20, 40 และ 60 min สัดส่วนกำมะถันจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว 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  $scCO_2$  ได้อย่างรวดเร็วกว่าพาราฟินแว็กซ์จึงส่งผลให้สัดส่วนกำมะถัน SP-M ที่เตรียมได้มีสัดส่วนสูงหรือมีปริมาณมาก เมื่อเวลาในการดำเนินการเพิ่มขึ้น กำมะถันจะเริ่มเข้าสู่สมดุลในการละลายหรือเกิดการอิมิตัวของการละลาย [17] ในขณะที่พาราฟินแว็กซ์ยังมีความสามารถในการละลายเพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผลให้เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น สัดส่วนคาร์บอนอะตอมซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของพาราฟินแว็กซ์จะมีสัดส่วนเพิ่มมากขึ้นหรือมีสัดส่วนกำมะถันบนพื้นผิว SP-M ลดลง และที่เวลา 90 และ 120 min สัดส่วนดังกล่าวจะมีค่าคงที่เนื่องจากคู่สารดังกล่าวเข้าสู่สมดุลของการละลาย



รูปที่ 4.5 ผลของเวลาต่อสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิว SP-M

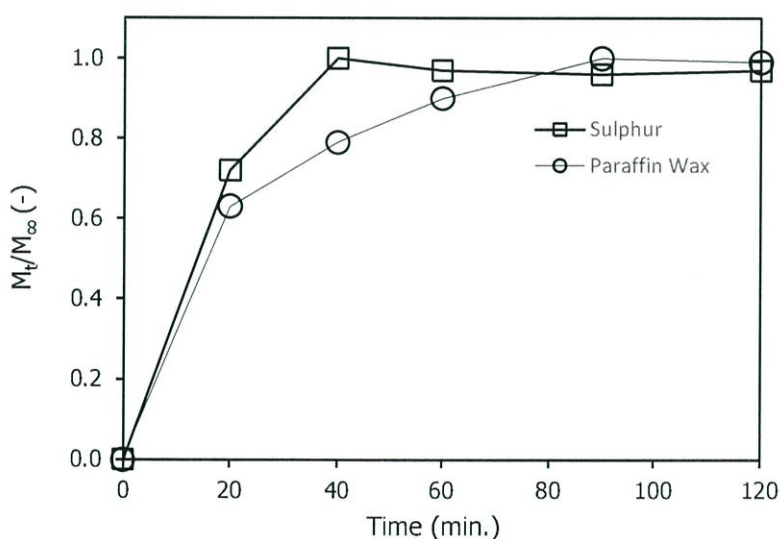
ปริญญานิพนธ์นี้ได้ศึกษาการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของตัวถูกละลายใน  $scCO_2$  โดยการเคลือบกำมะถันบนลูกปิงที่มีลักษณะเป็นทรงกลมดังรูปที่ 4.6 จากนั้นทำการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ได้ดังสมการที่ (4.4) [18]



รูปที่ 4.6 แผนภาพการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2(a^2 + ab + b^2)} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{b \cos n\pi - a}{n} \right)^2 \exp\{-D_{AB} n^2 t / (b-a)^2\} \quad (4.4)$$

จากสมการที่ (4.4) เมื่อนำสมการเปรียบเทียบกับผลการทดลองสามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของกำมะถันใน  $scCO_2$  โดยใช้โปรแกรมช่วยคำนวณทางคณิตศาสตร์ Mathcad 14 และผลการทดลองดังรูปที่ 4.7 จะสามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของกำมะถันใน  $scCO_2$  ได้ โดย  $M_t$  และ  $M_\infty$  คือน้ำหนักของกำมะถันที่เวลาใดๆ และที่สมดุลที่ละลายใน  $scCO_2$  จากรูปจะเห็นได้ว่ากำมะถันเริ่มเข้าสู่สมดุลของการแพร่และการละลายในช่วงเวลาประมาณ 20-40 min ในขณะที่พาราฟินแว็กซ์จะเข้าสู่สมดุลที่ระยะเวลาประมาณ 90 min



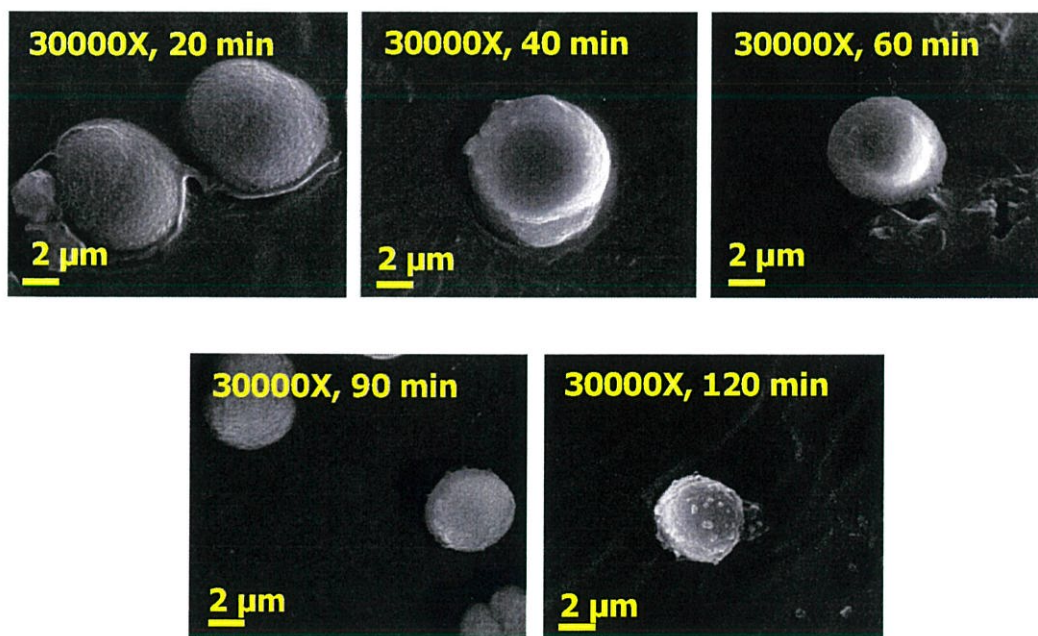
รูปที่ 4.7 การแพร่ของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ใน  $scCO_2$

ผลการประมาณค่าพาราฟินแว็กซ์และกำมะถันพบว่า กำมะถันมีสัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่าพาราฟินแว็กซ์เล็กน้อย โดยมีสัมประสิทธิ์การแพร่ใน  $scCO_2$  ประมาณ  $2.2 \times 10^{-9}$  และ  $4.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  ตามลำดับดังตารางที่ 4.2

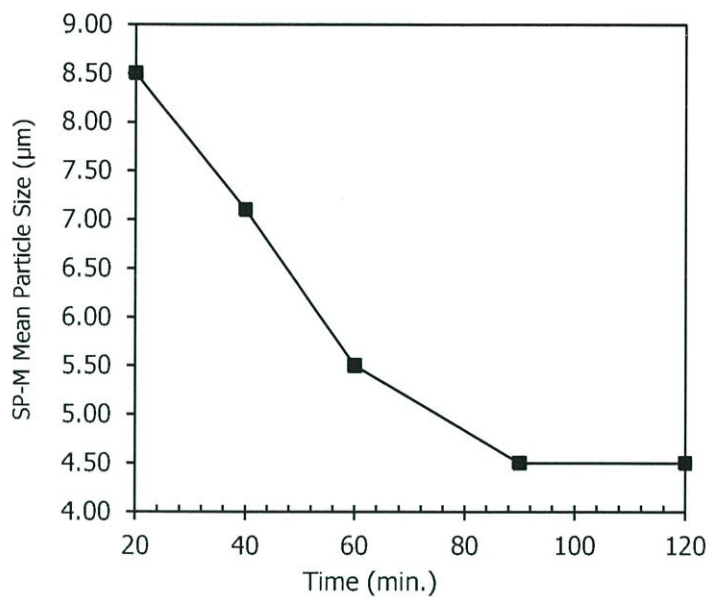
ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ใน  $scCO_2$  ที่อุณหภูมิ 90 °C ความดัน 160 bar

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

เมื่อพิจารณาผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M พบว่า ที่เวลา 20-60 min ขนาดอนุภาคจะมีขนาดลดลงจากประมาณ 8.5 ลดลงเป็น 5.5  $\mu m$  และขนาดจะเท่ากันที่เวลา 90 และ 120 min คือ 4.5  $\mu m$  โดยอภิปรายได้จากที่เวลา 20-60 min คู่สารโดยเฉพาะกรณีของพาราฟินแว็กซ์ซึ่งเป็นสารแกนกลางยังไม่เข้าสู่สภาวะอิ่มตัวของ การละลาย หรือมีอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยังยวดต่ำ ดังสมการที่ (4.1) จึงมีแรงขับและอัตราของการเกิด นิวเคลียสต่ำ ขนาดอนุภาค SP-M จึงมีขนาดใหญ่ และเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น ปริมาณพาราฟินแว็กซ์จะ ละลายไปยังวัฏภาคเพิ่มมากขึ้น ระบบจึงมีแรงขับเพิ่มมากขึ้น อนุภาค SP-M จึงมีขนาดเล็กลง และที่เวลา เวลา 90 และ 120 min ขนาดอนุภาคมีขนาดเท่ากันเนื่องจากที่ 90 min พาราฟินแว็กซ์ เข้าสู่สมดุลการละลาย ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นดังนั้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 120 min ขนาดอนุภาค จึงมีขนาดไม่เปลี่ยนแปลง ดังรูปที่ 4.8 และ 4.9



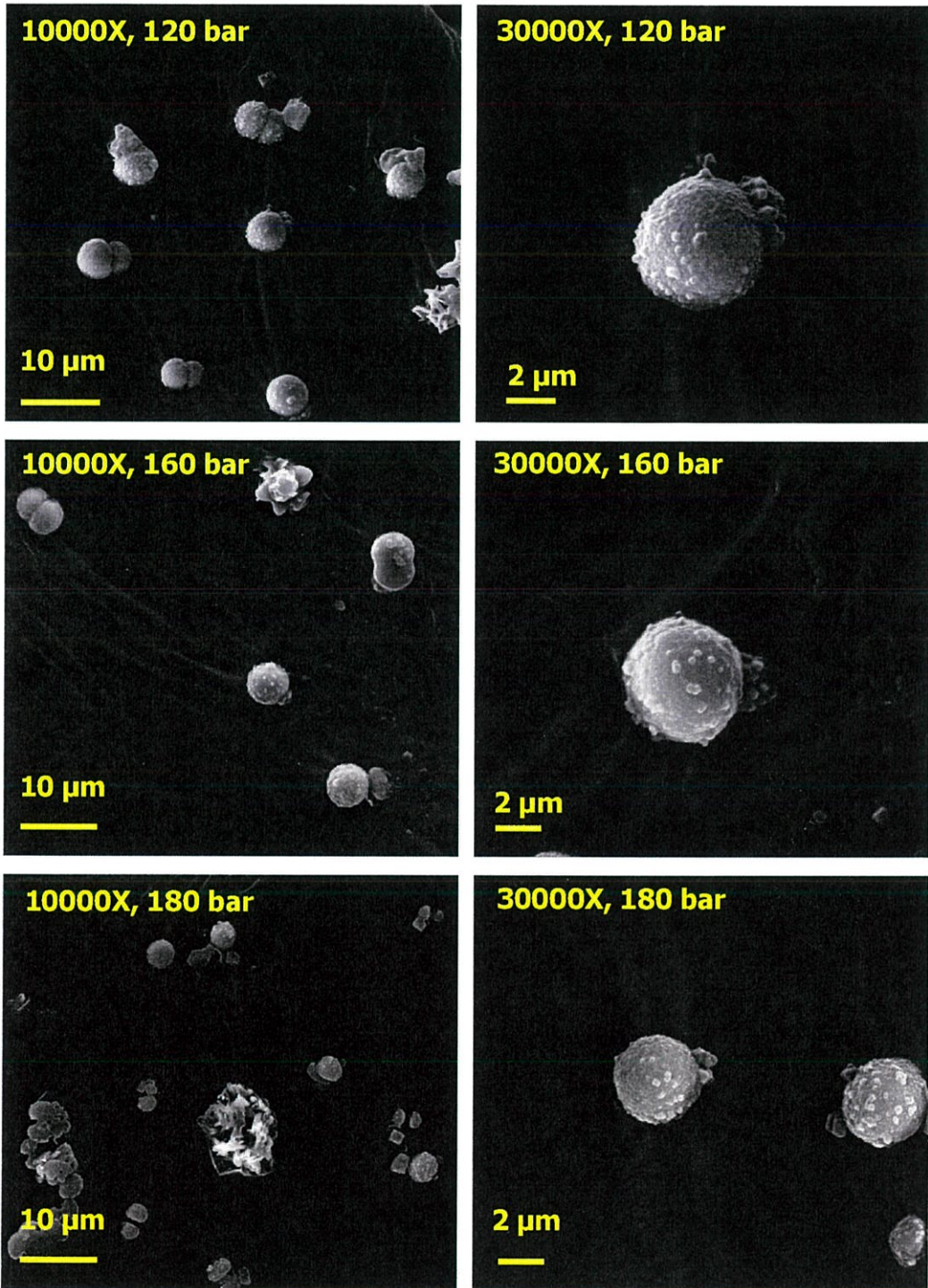
รูปที่ 4.8 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M



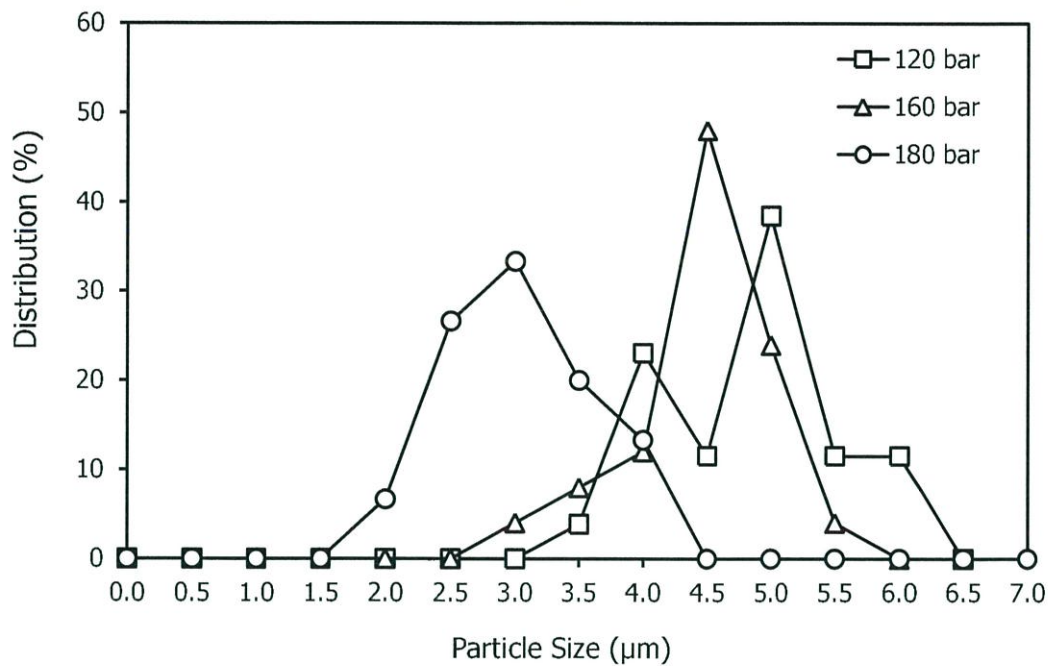
รูปที่ 4.9 ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M

#### 4.5 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M

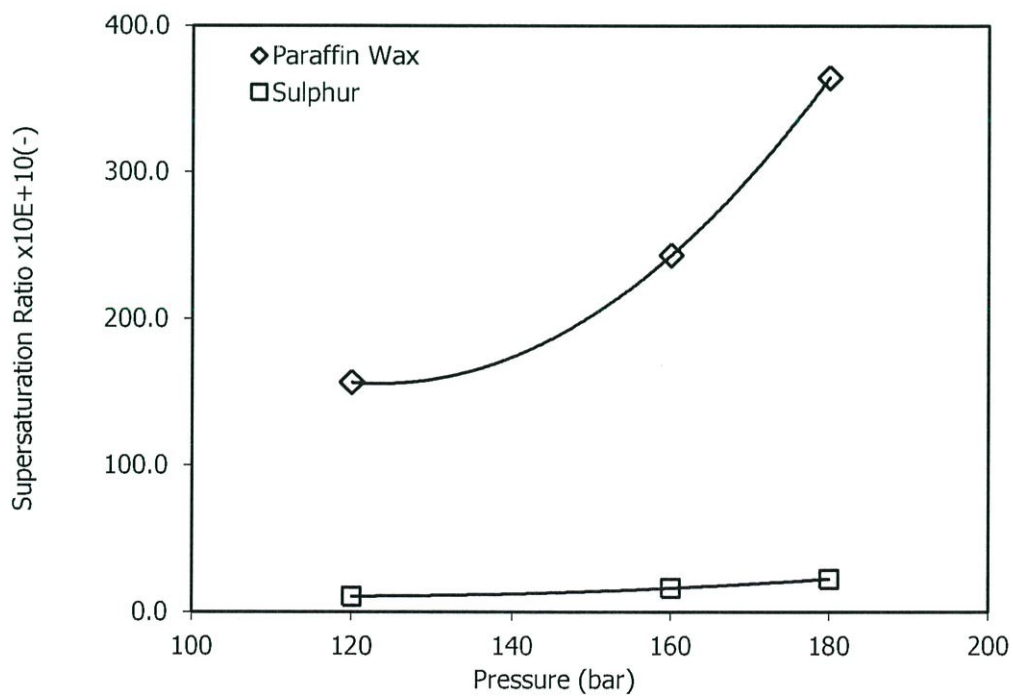
ผลของความดันก่อนการขยายตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 120, 160 และ 180 bar ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w%  $s > 1$  พบว่าอนุภาค SP-M ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม เมื่อความดันก่อนการขยายตัวเพิ่มสูงขึ้นขนาดอนุภาค SP-M จะมีขนาดเล็กลงจาก 5.0 เป็น 3.0  $\mu\text{m}$  แสดงได้ดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความดันจะทำให้ความสามารถในการละลายของสารมากขึ้น [10,20,22] อัตราส่วนการละลายอิมิตัวยิ่งยวดมีค่าเพิ่มมากขึ้น จึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคมมากขึ้น [14,15,21] ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้น อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดเล็กลง ค่า  $S$  ของพาราฟินแว็กซ์มีค่าและกำมะถันที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 120-180 bar แสดงได้ดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.10 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M

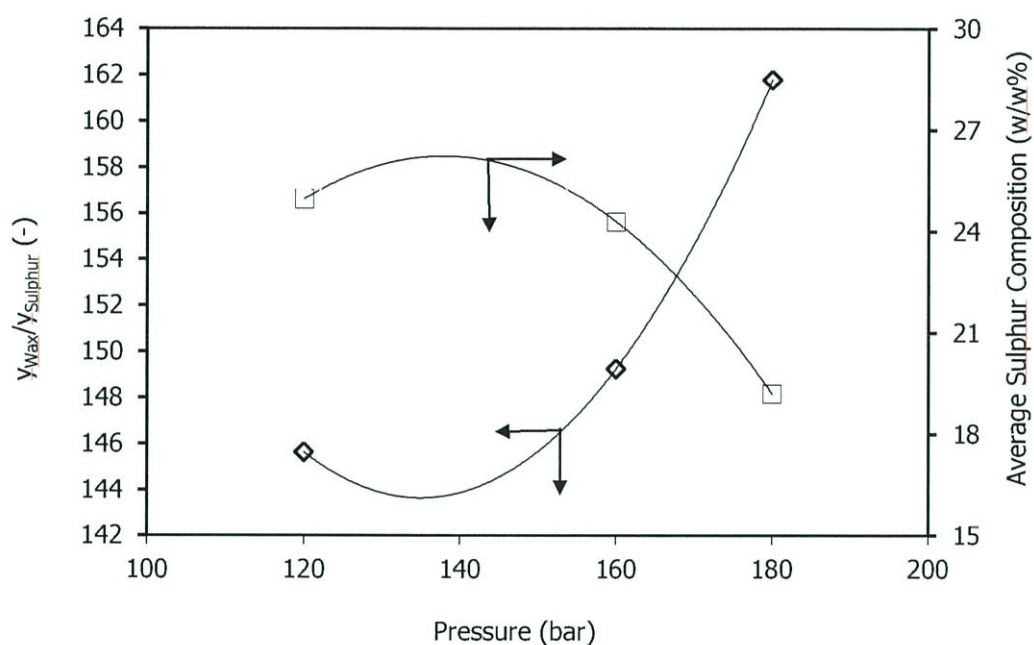


รูปที่ 4.11 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS



รูปที่ 4.12 ค่าตัวแปรอัตราส่วนการละลายอิมตัวยิ่งยวดของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน

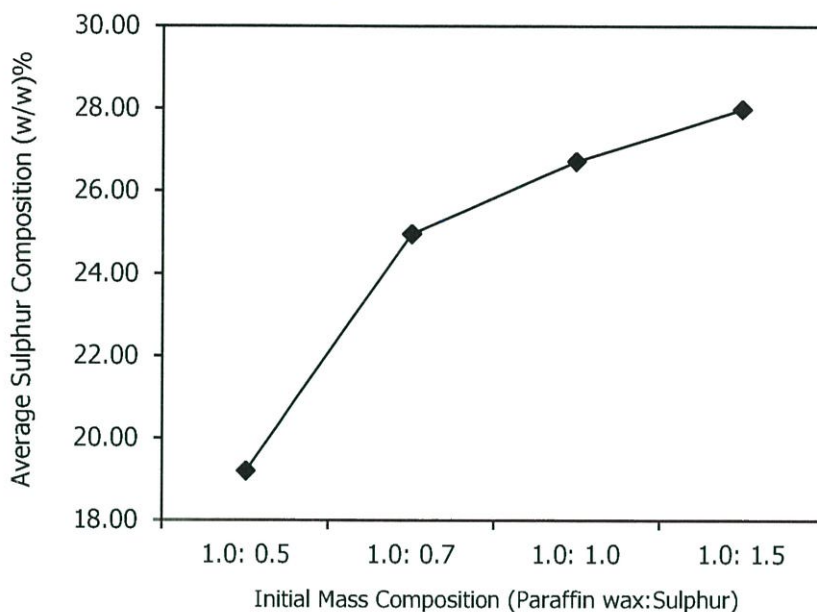
นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX พบว่าการเพิ่มความดันก่อนการขยายตัวจาก 120 เป็น 180 bar จะส่งผลให้สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในอนุภาค SP-M มีปริมาณลดลงจาก 24.96 เป็น 19.20 w/w% เนื่องจากการเพิ่มความดันจะส่งผลให้สัดส่วนความสามารถในการละลายใน scCO<sub>2</sub> ของพาราฟินแว็กซ์เพิ่มขึ้นมากกว่ากำมะถัน ดังนั้นการเพิ่มความดันจะส่งผลให้สัดส่วนของกำมะถันบริเวณพื้นผิวของอนุภาค SP-M มีค่าลดลงดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 สัดส่วนค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ต่อกำมะถันในคาร์บอนไดออกไซด์และสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันใน SP-M ที่อุณหภูมิ 90 °C

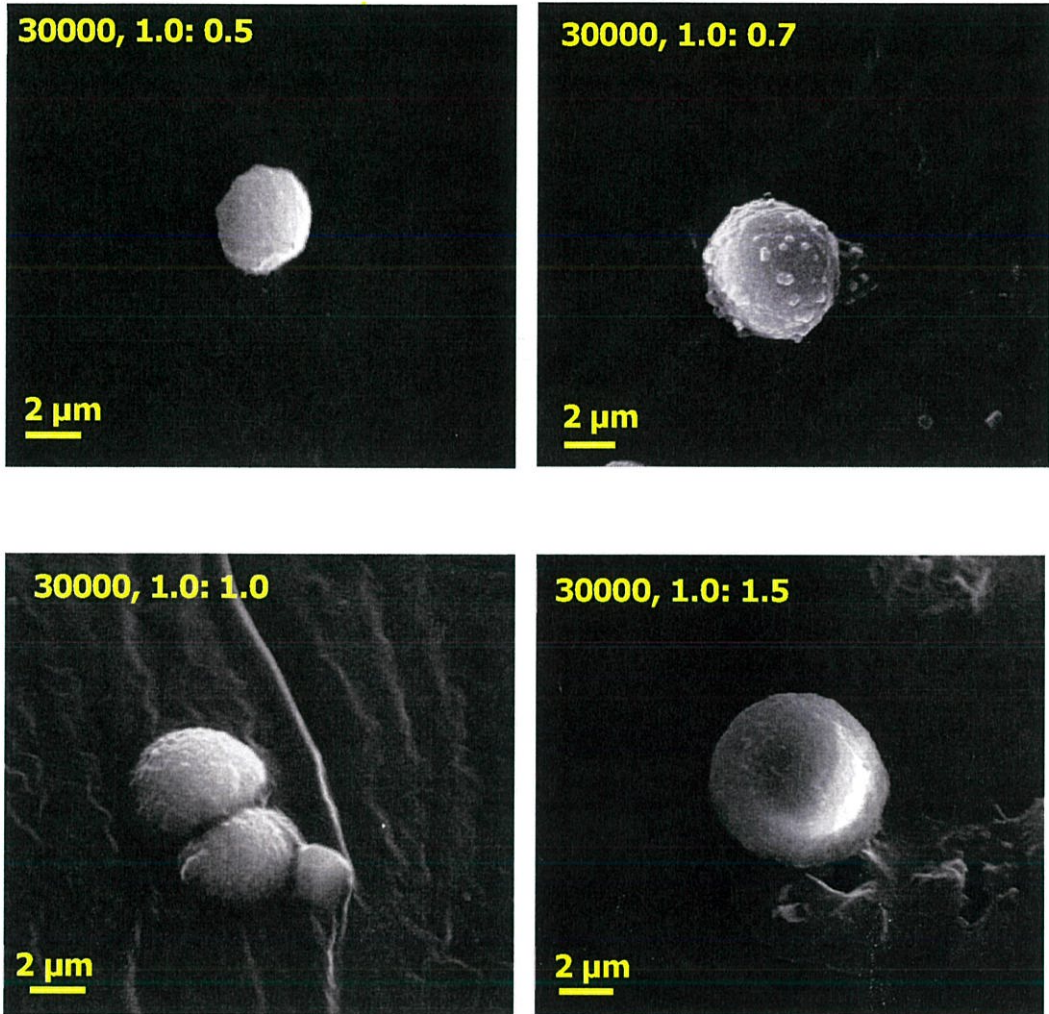
#### 4.6 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M

ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °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 4.14 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผสมคู่สารเริ่มต้นดังกล่าวเกิดอันตรกิริยาที่ส่งผลต่อการเคลือบหุ้มของกำมะถันบนพื้นผิวของ SP-M [19]

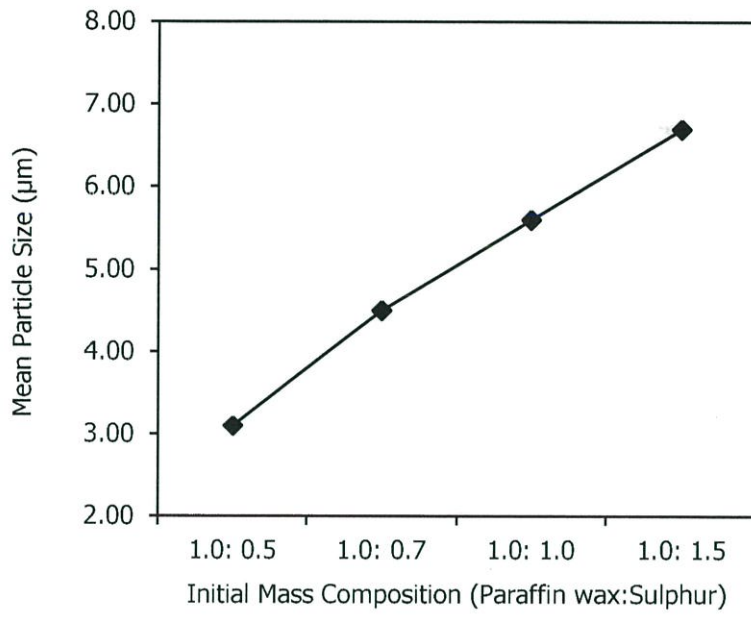


รูปที่ 4.14 ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่น  
ต่อขนาดของ SP-M

ซึ่งเมื่อพิจารณาจากขนาดของ SP-M เมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของกำมะถันพบว่าขนาดของ SP-M ดังกล่าวมีขนาดใหญ่ขึ้นจากประมาณ 3.1 เป็น 6.7  $\mu\text{m}$  ซึ่งขนาดของอนุภาค SP-M จะเป็นผลมาจากความสามารถในการละลายของคู่สารผสม โดยเฉพาะอนุภาคแกนกลางหรือพาราฟินแว็กซ์จากการเพิ่มของขนาดอนุภาคดังกล่าวเป็นผลมาจากอันตรกิริยาเริ่มต้นของสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของพาราฟินแว็กซ์ลดลง อัตราส่วนการละลายอิมัตวียังยวดยมีค่าลดลง จึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคลดลง อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.15 และ 4.16 ละสัดส่วนคาร์บอนอะตอมบนพื้นผิวของ SP-M จึงมีสัดส่วนโดยน้ำหนักลดลง หรือมีสัดส่วนกำมะถันเพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สัดส่วนคาร์บอนอะตอมบนพื้นผิวของ SP-M จึงมีสัดส่วนโดยน้ำหนักลดลง หรือมีสัดส่วนกำมะถันเพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น และเนื่องจากกำมะถันมีความสามารถในการละลายในไฮโดรคาร์บอนหรือพาราฟินแว็กซ์ กำมะถันบางส่วนจึงละลายในไฮโดรคาร์บอนและส่งผลให้ละลายขึ้นไปยัง  $\text{scCO}_2$  ในปริมาณน้อย กำมะถันจึงเกิดการเคลือบหุ้มแบบ Deposition บนพื้นผิวของพาราฟินแว็กซ์ดังเช่นที่สัดส่วน 30 และ 40 w/w% และเมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นของกำมะถัน 50 และ 60 w/w% จึงมีปริมาณกำมะถันที่ละลายขึ้นไปยัง  $\text{scCO}_2$  เพิ่มมากขึ้น SP-M ที่เตรียมได้จึงมีลักษณะการเคลือบหุ้มแบบ Encapsulation ที่สมบูรณ์และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.15



รูปที่ 4.15 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M



รูปที่ 4.16 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อขนาดอนุภาคของ SP-M

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

การศึกษาระบวนการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS-Microencapsulation ภายใต้บรรยากาศ scCO<sub>2</sub> ผลการศึกษาสามารถสรุปได้ดังนี้

#### 5.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M

จากการศึกษาการเตรียมอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์และ SP-M ด้วยเทคนิค RESS และเทคนิค RESS-Microencapsulation ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar พบว่าลักษณะของอนุภาคกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ อนุภาค SP-M หลังผ่านเทคนิคดังกล่าวมีลักษณะทรงกลมขนาดเล็กไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน โดยอนุภาคกำมะถันมีขนาดประมาณ 1.7  $\mu\text{m}$  และ อนุภาคพาราฟินแว็กซ์มีขนาดประมาณ 4.0  $\mu\text{m}$  และพบว่าสามารถเตรียม SP-M ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมโดยมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ โดยที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% อนุภาคมีขนาดประมาณ 4.5  $\mu\text{m}$  และมีพื้นผิวขรุขระเนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กเคลือบหุ้มในลักษณะแบบ Encapsulation ที่ไม่สมบูรณ์ หรือ Deposition และที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% อนุภาค มีขนาดประมาณ 6.7  $\mu\text{m}$  และมีพื้นผิวค่อนข้างเรียบและเกิดลักษณะ Encapsulation ที่สมบูรณ์ และเมื่อวิเคราะห์พื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค EDX จะพบสัญญาณของกำมะถันเคลือบหุ้มอยู่ที่พื้นผิวของพาราฟินแว็กซ์หรือเกิดเป็นอนุภาค SP-M

#### 5.2 การศึกษาผลของสภาวะอิมัตว์ของการละลายต่อการเตรียม SP-M

ผลของสารละลายอิมัตว์ของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% 7 การศึกษาเปรียบเทียบปริมาณพาราฟินแว็กซ์ที่ผสมเริ่มต้นมากกว่าและต่ำกว่าสภาวะการละลาย หรือ  $s > 1$  และ  $s < 1$  พบว่าอนุภาค SP-M ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยกรณีที่สารละลายมีความอิมัตว์ด้วยพาราฟินแว็กซ์อนุภาคจะมีขนาดประมาณ 6.0  $\mu\text{m}$  ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอนุภาค SP-M ในกรณีที่สารละลายไม่อิมัตว์ซึ่งมีขนาดประมาณ 4.5  $\mu\text{m}$  เนื่องจากกรณีที่สารละลายมีความอิมัตว์ด้วยพาราฟินแว็กซ์จะมีปริมาณพาราฟินแว็กซ์ใน scCO<sub>2</sub>

มากกว่า เมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX พบว่ากรณี  $s > 1$  หรือที่สภาวะอิ่มตัวของ การละลายของพาราฟินแว็กซ์สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันบริเวณพื้นผิวของ SP-M มีปริมาณเฉลี่ย 24.96 w/w% ซึ่งมีสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันมากกว่าอนุภาค SP-M ในกรณีที่  $s < 1$  หรือ สารละลายไม่อิ่มตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์ ซึ่งมีปริมาณเฉลี่ย 16.97 w/w%

### 5.3 ผลของระยะเวลาในการละลายต่อการเตรียม SP-M

การเตรียม 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% 7  $s > 1$  เวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่น 20, 40, 60, 90 และ 120 min พบว่าเมื่อเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นเพิ่มจาก 20, 40 และ 60 min สัดส่วนกำมะถันจะมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว 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 สัดส่วนคาร์บอนอะตอมซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของพาราฟินแว็กซ์จะมีสัดส่วนเพิ่มมากขึ้นหรือมีสัดส่วนกำมะถันบนพื้นผิว SP-M ลดลง ที่เวลา 40 และ 60 min ทั้งนี้ที่เวลา 90 และ 120 min สัดส่วนดังกล่าวจะมีค่าคงที่เนื่องจากคู่สารดังกล่าวเข้าสู่สมดุลของการละลาย ในขณะที่ขนาดอนุภาค SP-M จะมีขนาดเล็กลงเมื่อเวลาในการดำเนินการเพิ่มขึ้น

### 5.4 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M

ผลของความดันก่อนการขยายตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ 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 จะมีขนาดเล็กลงจาก 5.0 เป็น 3.0  $\mu m$  การเพิ่มความดันก่อนการขยายตัวจาก 120 เป็น 180 bar จะส่งผลให้ สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในอนุภาค SP-M มีปริมาณลดลงจาก 24.96 เป็น 19.20 w/w% เนื่องจากการเพิ่มความดันจะส่งผลให้สัดส่วนความสามารถในการละลายใน  $scCO_2$  ของพาราฟินแว็กซ์เพิ่มขึ้นมากกว่ากำมะถัน

## 5.5 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M

ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 °C ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และ  $s > 1$  ตามลำดับโดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40-60 w/w%  $s > 1$  ทั้งนี้เพื่อศึกษาผลของอันตรกิริยาเริ่มต้นของคู่สารผสมที่ส่งผลต่อการเตรียม SP-M พบว่าเมื่อสัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถันเพิ่มขึ้นจาก 40-60 w/w%  $s > 1$  สัดส่วนธาตุเชิงปริมาณของกำมะถันบนพื้นผิว SP-M มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นจาก 19.21 เป็น 28.00 w/w% เมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของกำมะถันพบว่าขนาดของ SP-M ดังกล่าวมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 3.1 เป็น 6.7  $\mu\text{m}$  โดยสัดส่วนเริ่มต้นของกำมะถัน 30 และ 40 w/w% จะเกิดการเคลือบหุ้มแบบ Deposition บนพื้นผิวของพาราฟินแว็กซ์ และเมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นของกำมะถันเป็น 50 และ 60 w/w% จึงมีปริมาณกำมะถันที่ละลายใน  $\text{scCO}_2$  เพิ่มขึ้น อนุภาค SP-M ที่เตรียมได้จึงมีลักษณะการเคลือบหุ้มแบบ Encapsulation ที่สมบูรณ์ และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณกำมะถันบนพื้นผิว SP-M

## 5.6 ข้อเสนอแนะ

การศึกษานันตรกิริยาของคู่สารระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์เพิ่มเติม เพื่อศึกษาพฤติกรรมการแพร่และการละลายของสารคู่ผสมใน  $\text{scCO}_2$  ที่ส่งผลต่อลักษณะสัญญาณวิทยาและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิวของ SP-M

## เอกสารอ้างอิง

- [1] พงษ์ธร แซ่ฮุย. สารเคมียาง. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (เอ็มเทค). 2548.
- [2] S. Yeo and E. Kiran, "Formation of Polymer Particles with Supercritical Fluids: A Review." *J. of Supercritical Fluids*, vol. 34, 2005. pp. 287-308.
- [3] K. Matsuyama, Z. Donghui, T. Urabe and K. Michima, "Formation of L-poly (lactic acid) Microspheres by Rapid Expansion of CO<sub>2</sub> Saturated Polymer Suspensions." *J. of Supercritical Fluids*, vol. 33, 2005. pp. 275-281.
- [4] 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.
- [5] 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, 209. pp. 230-237.
- [6] 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.
- [7] Paraffin Wax. 2008. [Online]. Available: <http://www.chemicalplus.com>. Accessed Sep 20, 2013.
- [8] M. F. Kemmere and T. Meyer, "Supercritical Carbon Dioxide: In Polymer Reaction Engineering." Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH &KGaA. 2005.
- [9] J. Crank, "The mathematics of diffusion 2<sup>nd</sup> ed." Londod: Oxford University Press. 1975
- [10] 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
- [11] วารินทร์ พิริยะวิวัฒน์วงศ์ และสุรัตน์ อารีรัตน์, "การเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต. วิศวกรรมลาดกระบัง, ฉบับที่ 1, มีนาคม 2558.

- [12] K. Mishima, H. Yokota, T. Kato, T. Suetsugu, X. Wei, K. Irie, K. Mishima and M. Fujiwara, "Coacervation Microencapsulation of  $\text{CaCO}_3$  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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] ปรีทัศน์ เหมือนจันทร์, อภิสรา วีระชยาภรณ์, สุขชาติ แสนบุราณ และสุรัตน์ อารีรัตน์, "การเตรียมพื้นผิวที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำยิ่งยวดโดยวิธีการขยายตัวอย่างรวดเร็วของสารละลายคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต." **วิศวกรรมลาดกระบัง**, ฉบับที่ 2, มิถุนายน 2556.
- [16] R. B. Gupta and J. Shim. **Solubility in Supercritical Carbon Dioxide 1<sup>st</sup> ed.** New York: Taylor & Francis Group, Inc. 2007.
- [17] ปิยวุฒิ มาตรฐาน และ สุรัตน์ อารีรัตน์ "การศึกษากระบวนการล้างชิ้นส่วนประกอบฮาร์ดดิสก์ไดรฟ์โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต." **วิศวกรรมลาดกระบัง**, ฉบับที่ 4, ธันวาคม 2551 หน้า 43-48.
- [18] J. Crank, "**The mathematics of diffusion 2<sup>nd</sup> ed.**" Londod: Oxford University Press. 1975.
- [19] 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
- [20] 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.
- [21] P. Hirunsit, Z. Huang, T. Srinophakun, M. Charoenchaitrakool, and S. Kawi, "Particle formation of ibuprofen-supercritical  $\text{CO}_2$  system from rapid expansion of supercritical solutions (RESS): A mathematical model." **Powder Technology**, vol. 154, 2005. pp. 83 - 94.

- [22] A. H. Mohammadi, A.i Eslamimanesh, and D. Richon, "Wax Solubility in Gaseous System: Thermodynamic Consistency Test of Experimental Data." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol.50, 2011. pp. 4731 – 4740.

ภาคผนวก

## ภาคผนวก ก

## การศึกษาพฤติกรรมการละลายและสมดุลวัฏภาค ของพาราฟินแว็กซ์ใน $scCO_2$

การศึกษากการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์แว็กซ์และการปรับปรุงพื้นผิวด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ  $scCO_2$  พฤติกรรมการละลายและสมดุลวัฏภาคระหว่างตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์เป็นขั้นตอนที่สำคัญที่สุดของกระบวนการดังกล่าว โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการประมาณค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน  $scCO_2$  โดยได้ทำการศึกษาสมดุลทางเทอร์โมไดนามิกส์ระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ  $scCO_2$  ทำการศึกษาโดยใช้สมการสถานะของ Peng-Robinson [15, 20]

ในกระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครสเฟียร์และกระบวนการไมโครเอนแคปซูลชันด้วยเทคนิค RESS กลไกสำคัญของกระบวนการนี้ คือการละลายของวัสดุหรือสารในวัฏภาคของ  $scCO_2$  ซึ่งมีผลต่อการกำหนดสถานะในการดำเนินการ เพื่อให้เข้าใจกลไกดังกล่าว จึงได้ศึกษาสมดุลวัฏภาคระหว่างพาราฟินแว็กซ์และ  $scCO_2$  โดยสมดุลวัฏภาคสามารถเขียนในรูปของสมดุลฟูกาซิตี (Fugacity) ได้ดังสมการที่ (ก.1)

$$f_i^{wax} = f_i^{vapor} \quad (ก.1)$$

โดย  $f_i^{wax}$  คือ ฟูกาซิตีของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์  
 $f_i^{vapor}$  คือ ฟูกาซิตีของตัวถูกละลายหรือพาราฟินแว็กซ์ในไอหรือวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ฟูกาซิตีของพาราฟินแว็กซ์ สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (ก.2)

$$f_i^{wax} = P_i^{sub} \phi_1^{wax} \exp \left[ \frac{v_i^{wax} (P - P_i^{sub})}{RT} \right] \quad (ก.2)$$

โดย  $P_i^{sub}$  คือ ความดันย่อยของพาราฟินแว็กซ์ (bar) ที่อุณหภูมิ T (K)  
 $v_i^{wax}$  คือ ปริมาตรเชิงโมลของพาราฟินแว็กซ์ ( $cm^3/mol$ )  
 $\phi_1^{wax}$  คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของพาราฟินแว็กซ์ (-)

ฟูกาซิตีในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตสามารถเขียนได้ดังสมการ (ก.3)

$$f_i^{\text{vapor}} = y_i \phi_i^{\text{vapor}} P \quad (\text{ก.3})$$

โดย  $y_i$  คือ ค่าการละลายของพาราฟินแวกซ์ในวัฏภาคคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต  
 $\phi_i^{\text{vapor}}$  คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของพาราฟินแวกซ์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

เมื่อแทนค่าสมการ (ก.2) และ (ก.3) ลงในสมการ (ก.4) จะได้สามารถประมาณค่าการละลายของพาราฟินแวกซ์ในวัฏภาค  $\text{scCO}_2$  ได้ดังสมการที่ (ก.4)

$$y_i = \frac{P_{\text{isub}}}{\phi_i^{\text{vapor}} P} \exp \left[ \frac{v_i^{\text{wax}} (P - P_{\text{i sub}})}{RT} \right] \quad (\text{ก.4})$$

เนื่องจากความดันในระบบของ  $\text{scCO}_2$  มีความดันสูงจึงไม่สามารถพิจารณาวัฏภาคแก๊สเป็นแก๊สอุดมคติได้ ดังนั้นจึงใช้สมการสถานะของแก๊สจริงในการประมาณค่า  $\phi_i^{\text{vapor}}$  สมการสถานะ Peng-Robinson สามารถทำนายค่าการละลายของไฮโดรคาร์บอนใน  $\text{scCO}_2$  ได้แม่นยำ โดยมีความผิดพลาดร้อยละ 10-20 เนื่องจากค่าการละลายของไฮโดรคาร์บอนใน  $\text{scCO}_2$  มีค่าน้อยมาก จึงกำหนดให้การละลายของไฮโดรคาร์บอนใน  $\text{scCO}_2$  เป็นสารละลายเจือจางอนันต์ (Infinite Dilution) โดยสามารถเขียน  $\phi_i^{\text{vapor}}$  หรือ  $\phi_2$  จากสมการสถานะ Peng-Robinson ได้ดังสมการที่ (ก.5) ถึง (ก.13) ดังนี้

$$\ln \phi_2 = \frac{b_2}{b_1} (Z_1 - 1) - \ln \left[ Z_1 - \frac{b_1 P}{RT} \right] - q_1 I_1 \left[ 2 \frac{(a_1 a_2)^{0.5}}{a_1} (1 - k_{12}) - \frac{b_2}{b_1} \right] \quad (\text{ก.5})$$

โดย 
$$q_1 = \frac{a_1}{2RT\sqrt{2b_1}} \quad (\text{ก.6})$$

$$I_1 = \ln \left[ \frac{Z_1 + (1 + \sqrt{2}) \left( \frac{b_1 P}{RT} \right)}{Z_1 + (1 - \sqrt{2}) \left( \frac{b_1 P}{RT} \right)} \right] \quad (\text{ก.7})$$

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

$$a_i = 0.45724 \left( \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \right) \psi \quad (ก.8)$$

$$\psi = \left[ 1 + (0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26992\omega_i^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (ก.9)$$

$$b_i = 0.0778 \left( \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (ก.10)$$

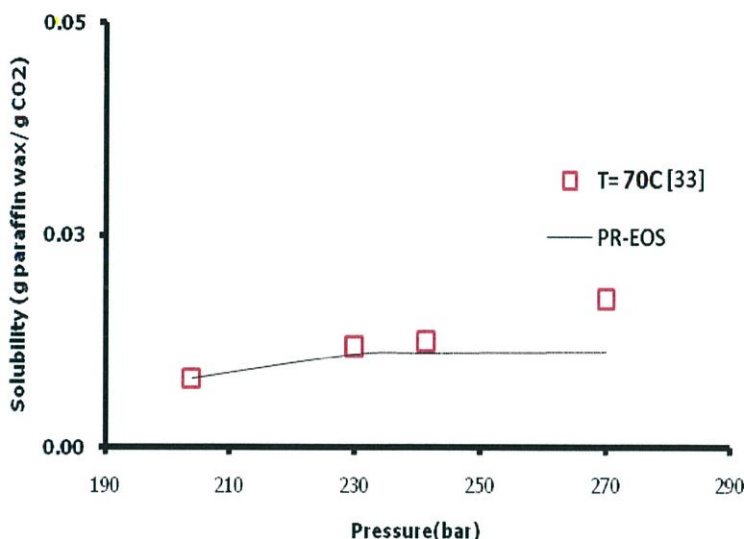
โดยที่  $\omega$  คือ อะเซนทริกแฟกเตอร์ (Acentric Factor) ของสารบริสุทธิ์ และ  $T_r$  คือ อุณหภูมิ ลดที่อุณหภูมิ  $T$  ใดๆ โดยมีค่าเท่ากับ  $T_r = \frac{T}{T_c}$

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-3B^2-2B)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (ก.11)$$

$$A = \frac{aP}{R^2T} \quad (ก.12)$$

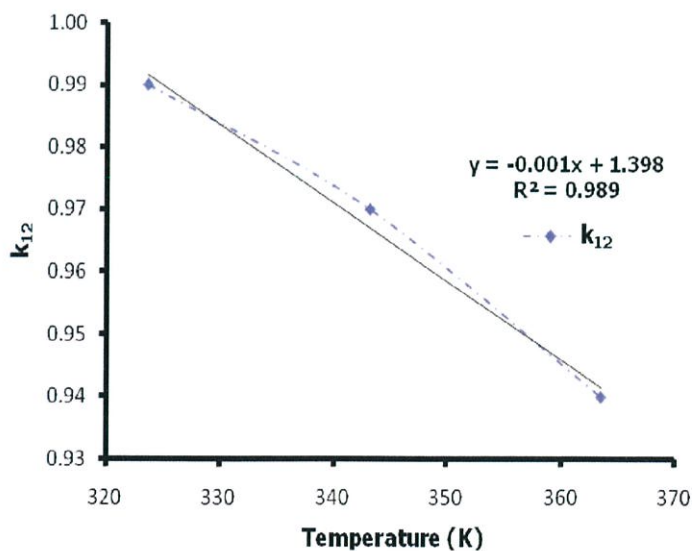
$$B = \frac{bP}{RT} \quad (ก.13)$$

การศึกษานี้ใช้โปรแกรม Matlab [15] ในการประมาณค่าการละลายของพาราฟินแวกซ์  $scCO_2$  ตัวอย่างการประมาณค่าการละลายแสดงได้ดังรูปที่ ก.1 ที่อุณหภูมิคงที่ 70 °C ความดันประมาณ 200-270 bar พบว่าเมื่อความดันเพิ่มมากขึ้น ความสามารถในการละลายของพาราฟินแวกซ์ใน  $scCO_2$  มีค่ามากขึ้น โดยมีค่าการละลายน้อยกว่า 5-10 wt%



รูปที่ ก.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิคงที่ 70°C

ทั้งนี้เนื่องจากค่า  $k_{12}$  เป็นค่าพารามิเตอร์ปรับแก้แอนตรกิริยาคู่ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นจึงได้ศึกษาการนำค่าการละลาย เพื่อหาค่าความสัมพันธ์ระหว่าง  $k_{12}$  และอุณหภูมิ นำความสัมพันธ์ที่ได้ไปใช้ในการประมาณค่า  $k_{12}$  ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าค่า  $k_{12}$  มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับอุณหภูมิ คือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่า  $k_{12}$  จะมีค่าลดลงหรือมีแอนตรกิริยาลดลงดังแสดงดังรูปที่ ก.2



รูปที่ ก.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าพารามิเตอร์ปรับแก้แอนตรกิริยาคู่

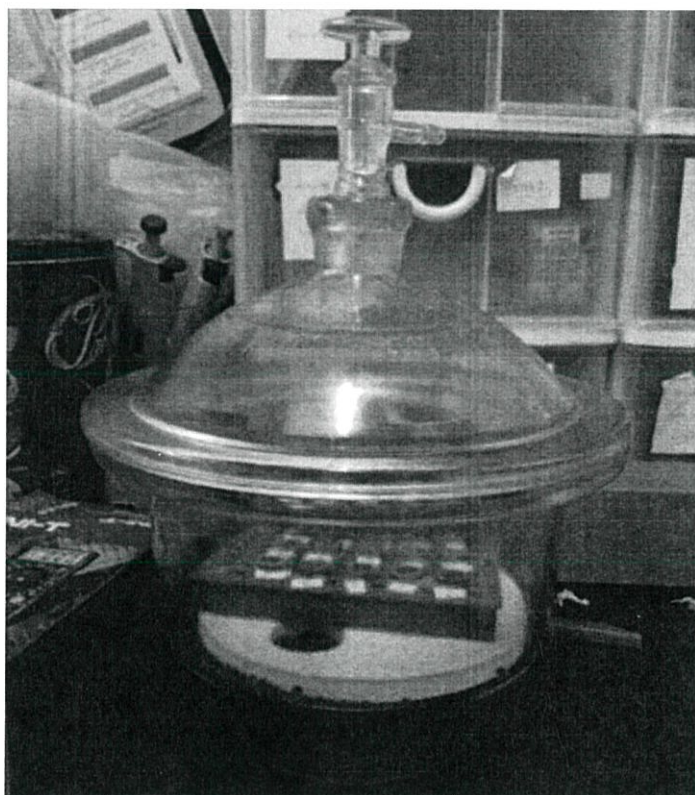
ภาคผนวก ข

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา

และการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาค SP-M

การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณของอนุภาคไมโครเอนแคป-ซูล์ของกัมมะถันและพาราฟินแว็กซ์ ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) โดยมีขั้นตอนในการวิเคราะห์ดังนี้

1. การทำแห้งสารด้วยโถแก้วดูดความชื้น



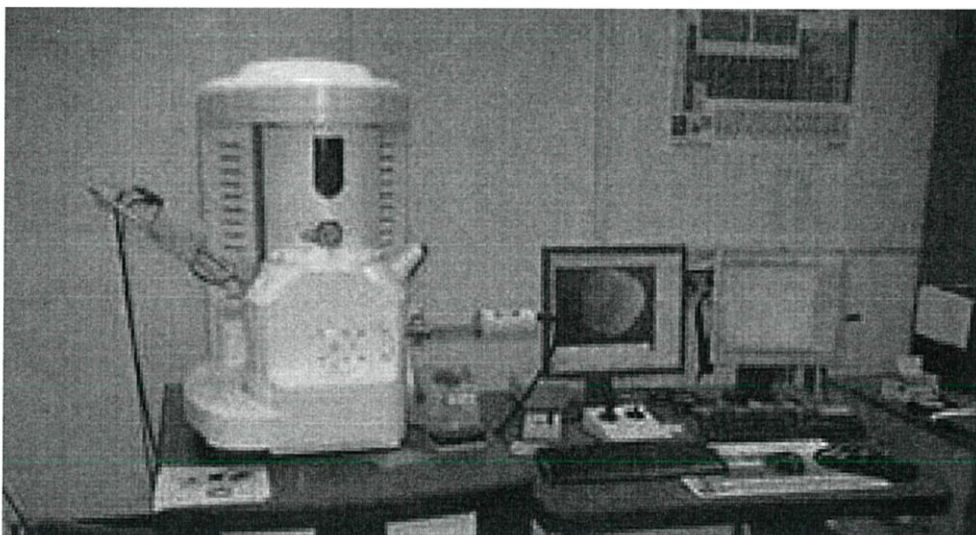
รูปที่ ข.1 โถดูดความชื้นชนิดแก้ว

2. การเคลือบทองด้วยเครื่องเคลือบทอง (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto)

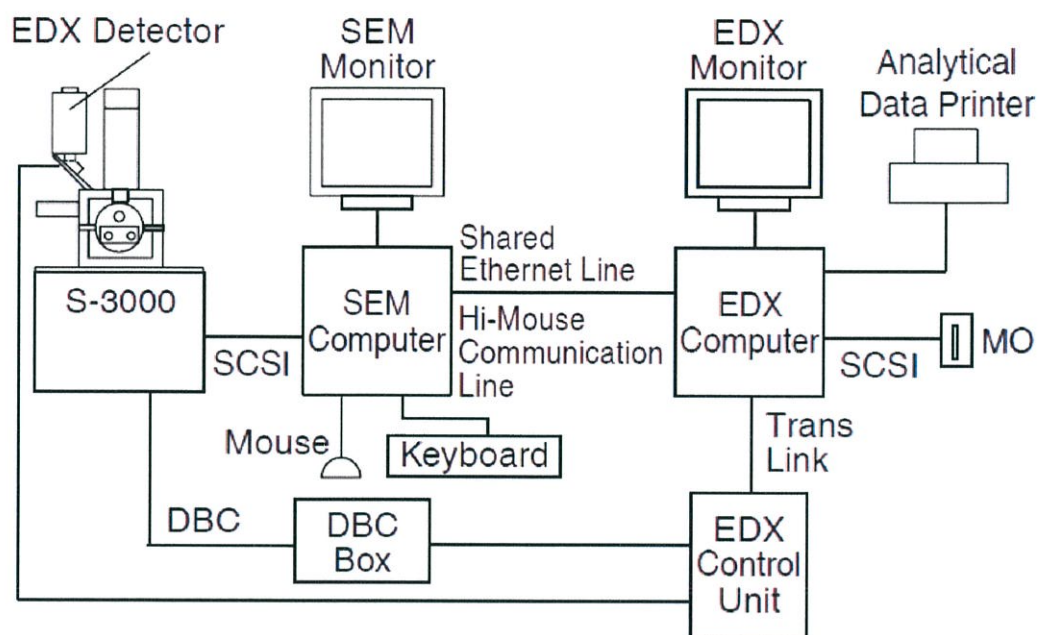


รูปที่ ข.2 เครื่องเคลือบทอง (CRESSINGTON Sputter Coater 108 auto)

3. การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค SP-M และองค์ประกอบของธาตุกำมะถันในอนุภาค SP-M ด้วยเครื่อง SEM-EDX (SEM-EDX CAI ZEIS ZEISS EVO MA 10) ดังรูปที่ ข.3 โดยเครื่องมือดังกล่าวมีการเพิ่มฟังก์ชัน EDX ภายในเครื่อง SEM ดังรูปที่ ข.4

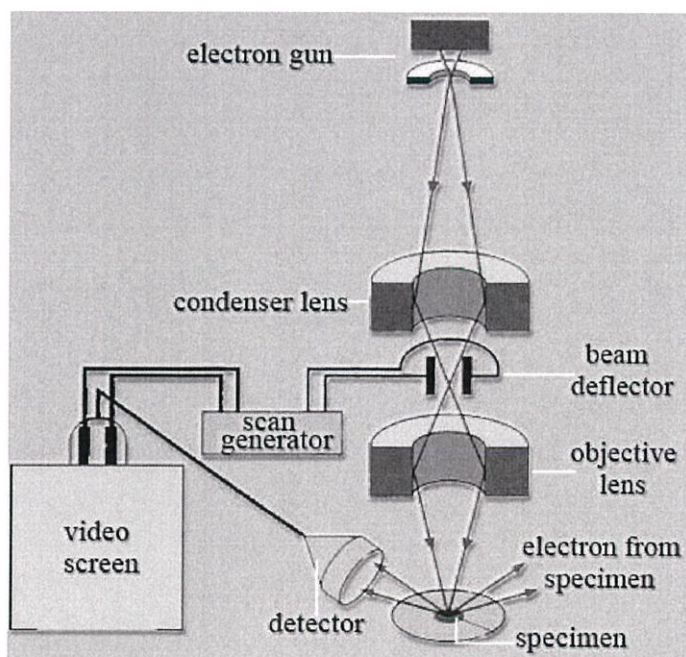


รูปที่ ข.3 เครื่อง SEM-EDX ( SEM-EDX CAI ZEIS ZEISS EVO MA 10 )



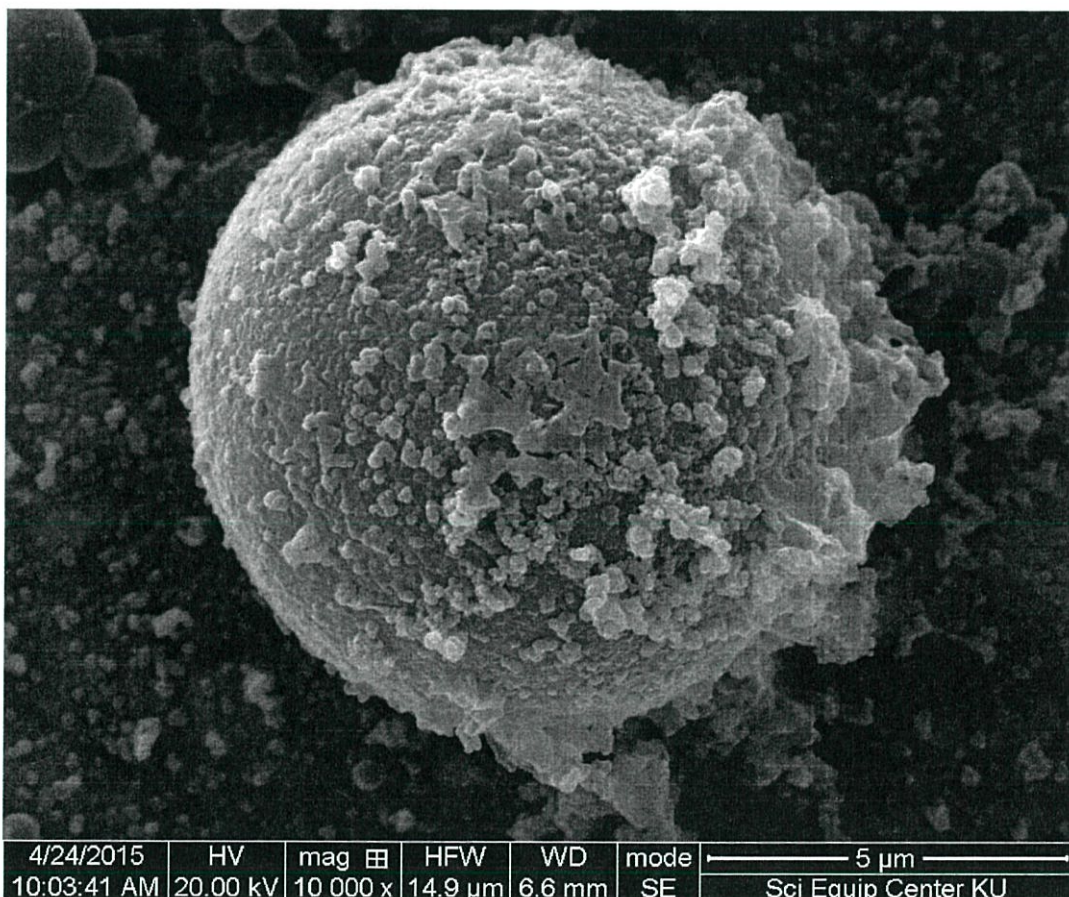
รูปที่ ข.4 องค์ประกอบของระบบเครื่อง SEM-EDX

### 3.1. ส่วนของเครื่อง SEM



รูปที่ ข.5 ส่วนของเครื่อง SEM

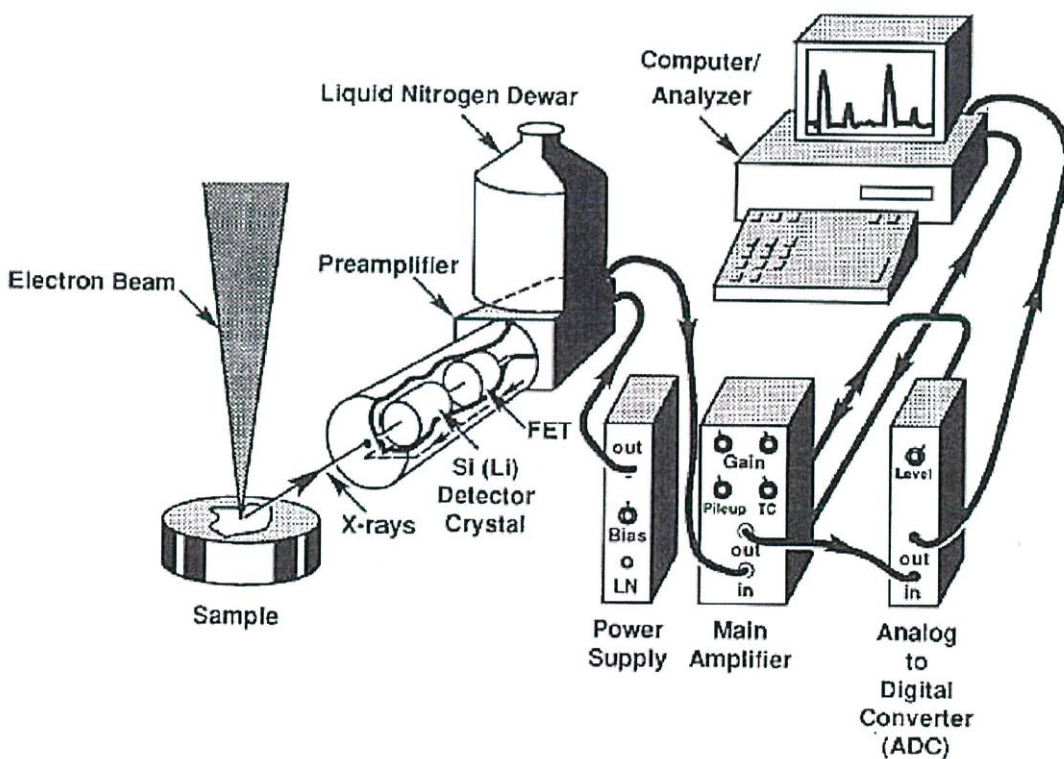
หลักการการทำงานของเครื่อง SEM ดังแสดงในรูปที่ ข.4 จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอตริทัศน์ได้เลย ดังแสดงอยู่ในรูปที่ ข.5 และ ข.6



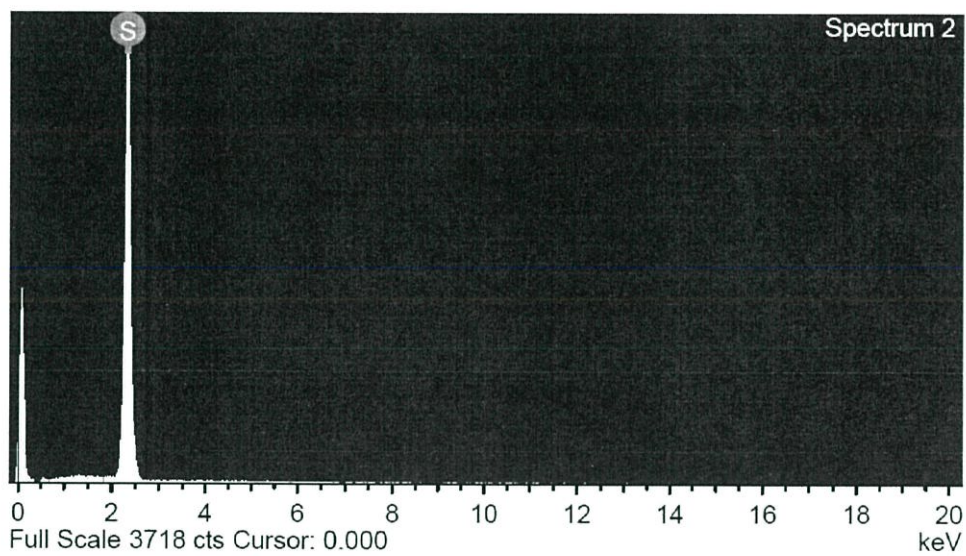
รูปที่ ข.6 ภาพถ่ายลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคจากเครื่อง SEM

### 3.2. ส่วนของ EDX

หลักการของเครื่องวิเคราะห์หาธาตุด้วย X-Ray ดังแสดงในรูปที่ ข.7 สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ ธาตุคาร์บอนถึงธาตุยูเรเนียม นำไปใช้งานได้กว้างขวาง ทดสอบได้ทั้งของแข็ง ของเหลว หรือเป็นผง สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ธาตุโซเดียมจนถึงธาตุยูเรเนียมทั้งในเชิงภาพและเชิงปริมาณ หลัก การของเทคนิคนี้ คือ ให้รังสีเอ็กซ์จากแหล่งกำเนิดเข้าไปชนสารตัวอย่าง รังสีเอ็กซ์จะทำให้ อิเล็กตรอนในวงในสุดของอะตอมของธาตุหลุดออกไป อิเล็กตรอนในวงถัดมาจะเข้ามาแทนที่ และคายพลังงานส่วนเกินออกมาในลักษณะของเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งจะมีค่าพลังงานเป็นค่า เฉพาะของตัวของธาตุนั้นเป็นพื้นฐานการวิเคราะห์ เชิงคุณภาพ และความเข้มข้นของเอ็กซ์เรย์ ฟลูออเรสเซนส์ที่เกิดขึ้นจะเป็นพื้นฐานการ วิเคราะห์เชิงปริมาณ ตัวอย่างการวิเคราะห์ EDX ดังรูปที่ ข.8



รูปที่ ข.7 แผนผังสเปกโตรมิเตอร์พลังงานและการกระจายอิเล็กตรอนของเครื่อง EDX



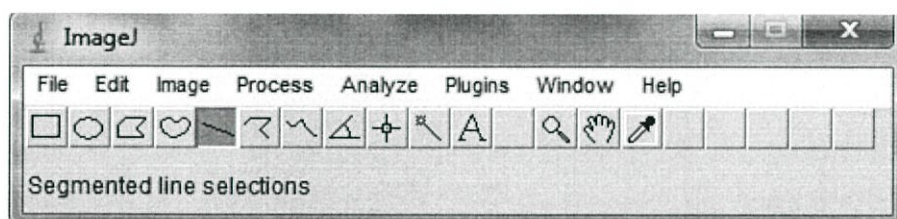
รูปที่ ข.8 ภาพค่าพลังงานเฉพาะตัวของธาตุวิเคราะห์จากเครื่อง EDX

## ภาคผนวก ค

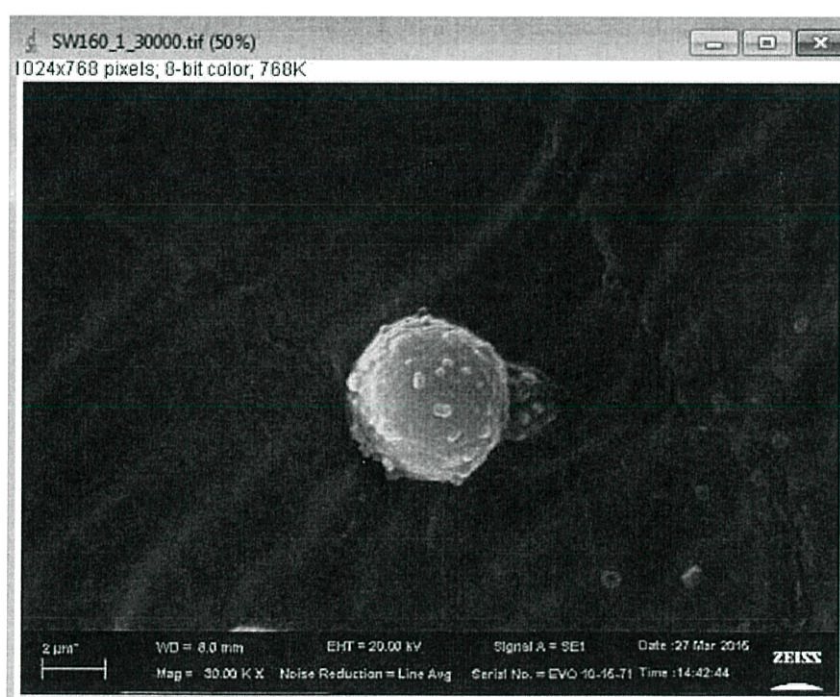
### การวัดขนาดอนุภาคของ SP-M

การวัดขนาดอนุภาคโดยใช้โปรแกรม Image - J ด้วยขั้นตอนดังนี้

1. เปิดโปรแกรม Image - J จากนั้นเลือกภาพ SEM ที่ต้องการวัดขนาด โดยเข้าไปที่ File > Open ดังรูปที่ ค.1 และ รูปที่ ค.2

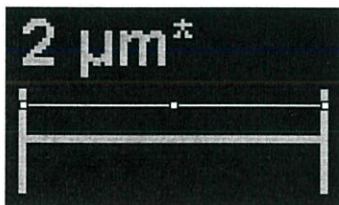


รูปที่ ค.1 การเปิดภาพด้วยโปรแกรม Image - J

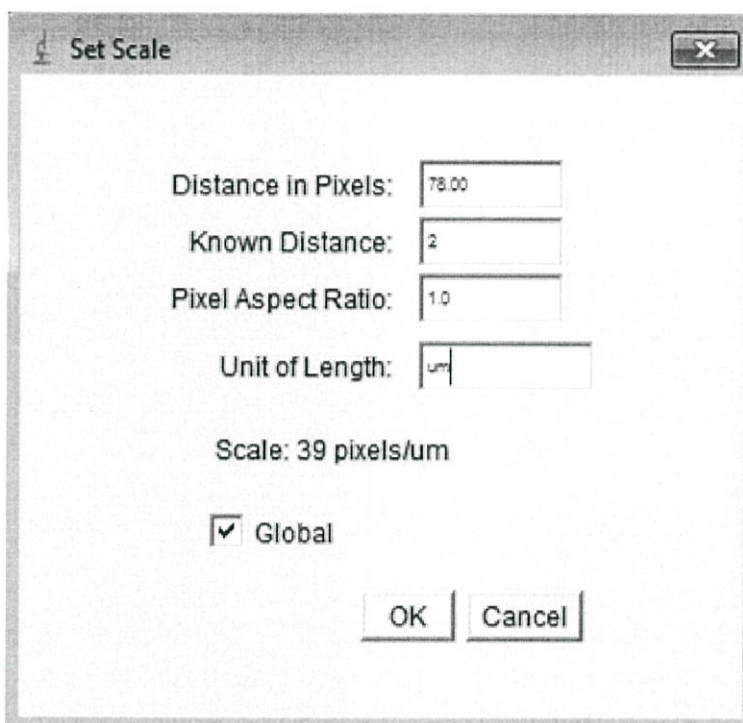


รูปที่ ค.2 ภาพ SEM

2. ใช้เครื่องมือ Magnifying glass เพื่อขยายภาพ และใช้เครื่องมือ Straight Line คลึงลากทับไปที่เส้นขนาด ดังรูปที่ ค.3 จากนั้นไปที่ Analyze > Set Scale ใส่ค่า Known Distance: 2 ใส่หน่วย Unit of length :  $\mu\text{m}$  จากนั้นคลิกเลือก global แล้วกด OK ดังรูปที่ ค.4

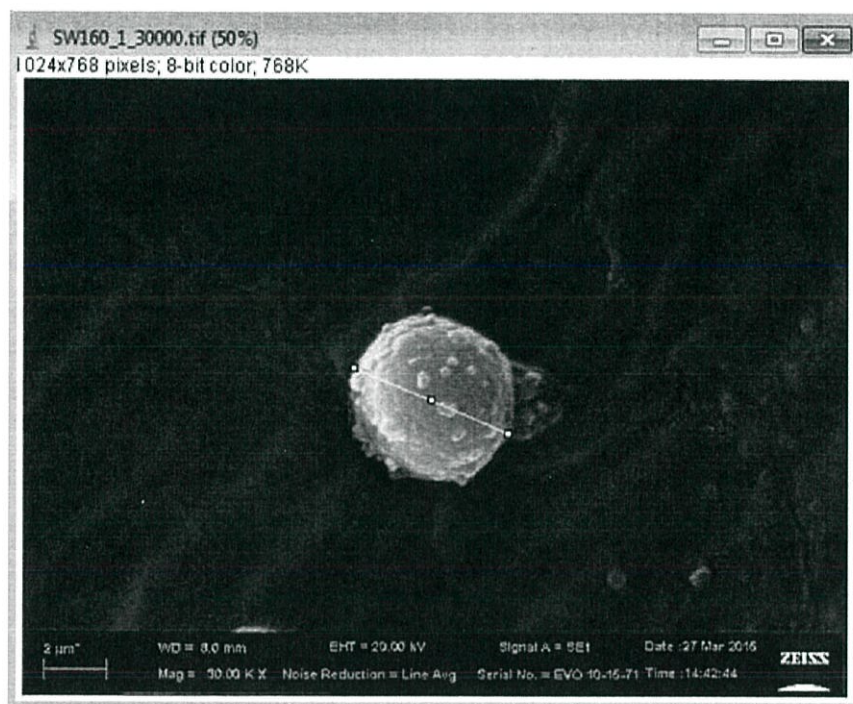


รูปที่ ค.3 Scale ของภาพ SEM



รูปที่ ค.4 การตั้งค่า Set Scale

3. วัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค SP-M โดยเลือก เครื่องมือ Straight Line ลากลงบนภาพให้เป็นเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่ต้องการวัดขนาด ดังรูปที่ ค.5 หลังจากนั้นเลือก Analyze > Measure (ctrl + M) โปรแกรมจะวัดขนาดและแสดง คอลัมน์ length



รูปที่ ค.5 การวัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

Results

File Edit

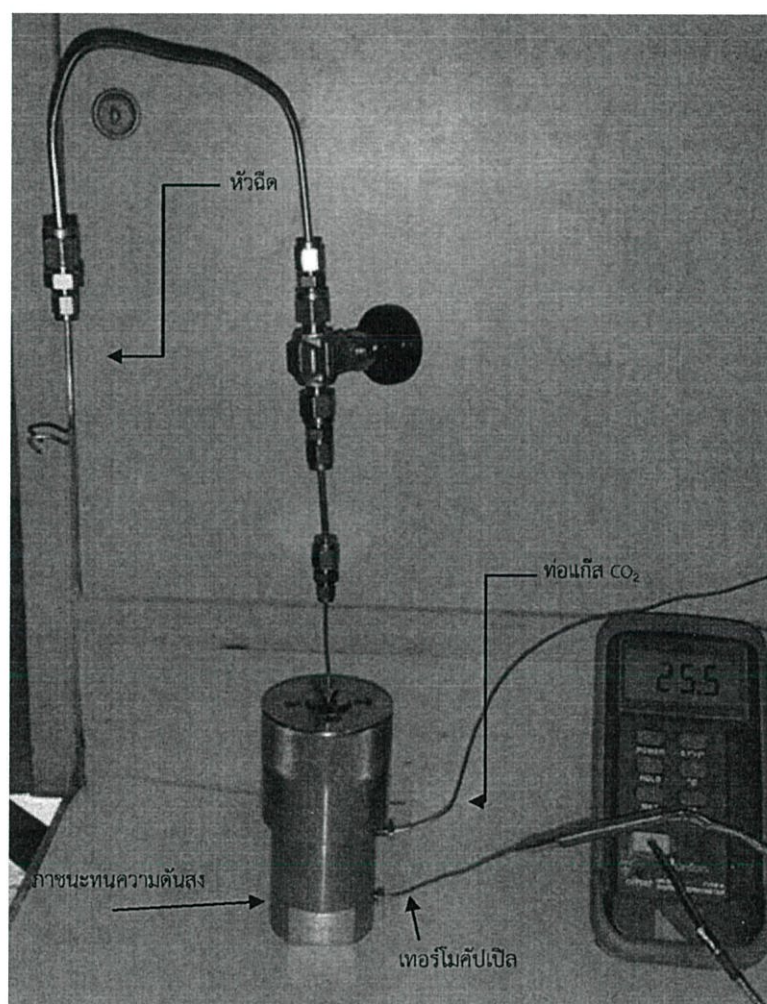
	Length
1	208.777

The image shows a 'Results' window from a software application. It contains a table with two columns: an unlabeled column and a column labeled 'Length'. There is one row of data with the value '208.777' in the 'Length' column. The window has a menu bar with 'File' and 'Edit' options and standard window controls (minimize, maximize, close).

รูปที่ ค.6 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค

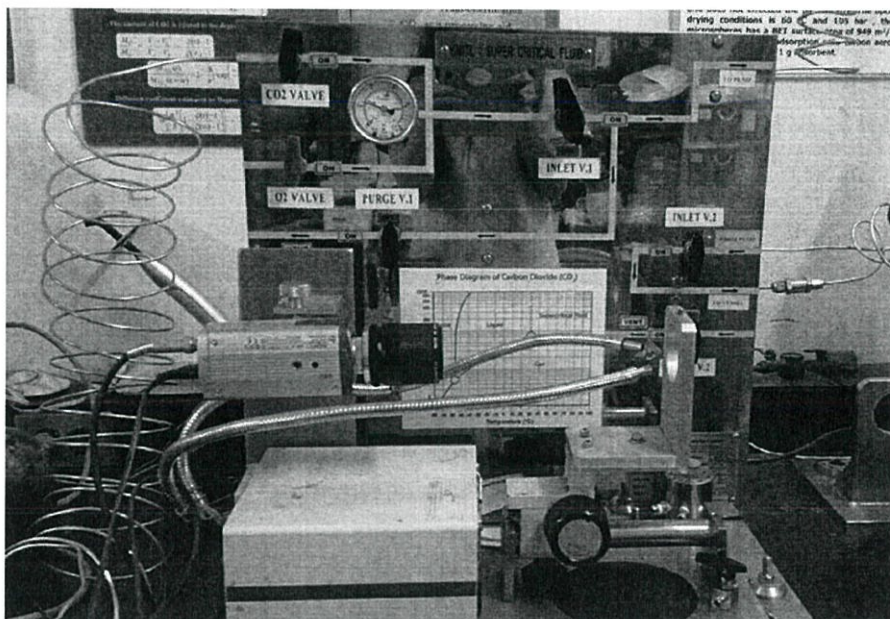
ภาคผนวก ง  
เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ภาชนะทนความดันสูงขนาด 15 ml (Taiatsu Techno)

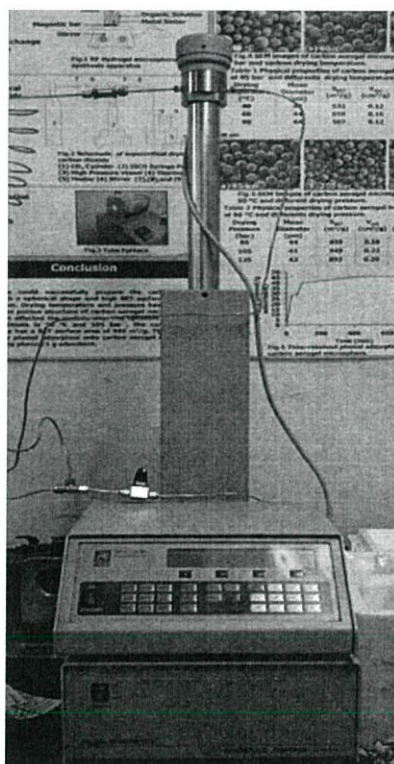


รูปที่ ง.1 ภาชนะทนความดันสูง

2. แผงควบคุมความดันโดยการเปิดวาล์วดังรูปที่ ง.2 เพื่อส่งผ่านแก๊ส CO<sub>2</sub> ไปยังปั๊มอัดแรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D) ดังรูปที่ ง.3

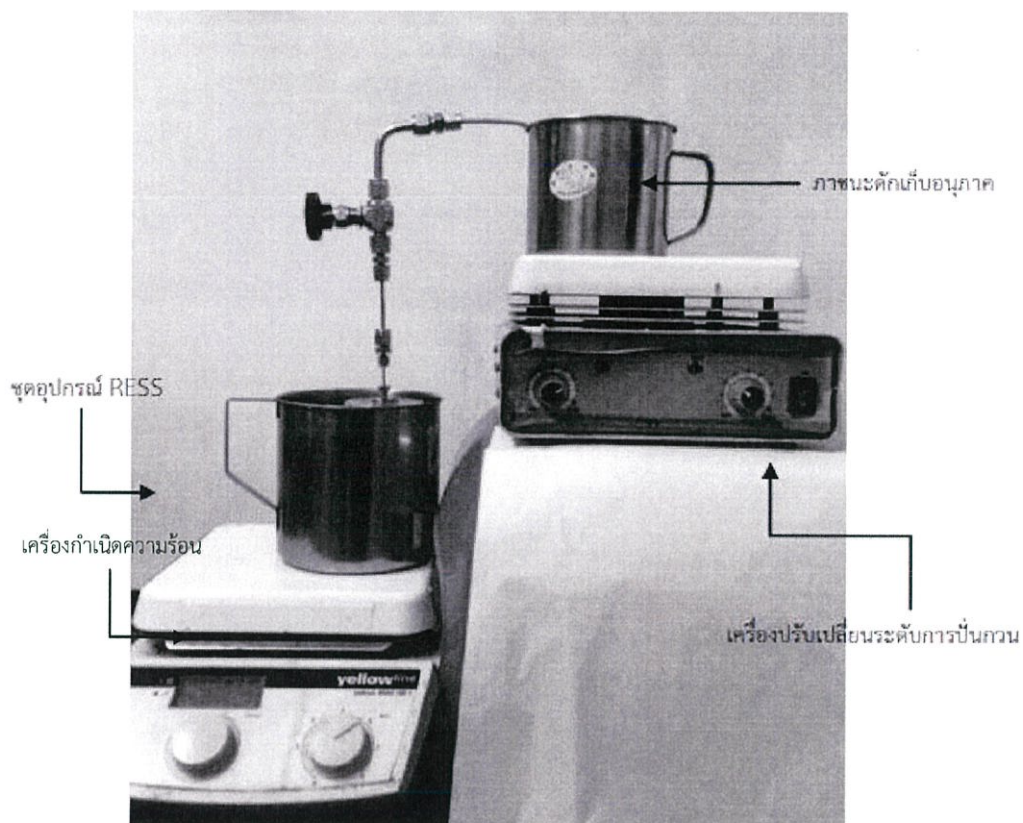


รูปที่ ง.2 แผงควบคุมความดัน



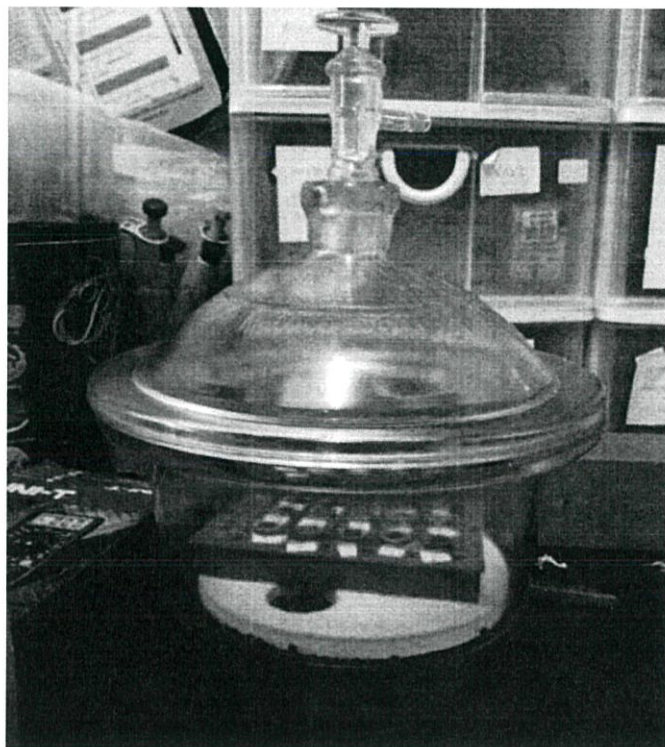
รูปที่ ง.3 ปั๊มอัดแรงดันสูง (Syringe Pump Isco Model 260D)

## 3. ชุดดักเก็บอนุภาค



รูปที่ ๓.๔ ชุดดักเก็บอนุภาค

4. โถแก้วดูดความชื้นภายในบรรจุซิลิกาเจล



รูปที่ ๑.5 โถแก้วดูดความชื้น