บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผล

การศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคไมโครเอนแคปซูเลชั่นของกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ (Sulphur Paraffin Wax-Microencapsulation, SP-M) โดยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศของ scCO₂ ฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% จากนั้นวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของ พาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค SEM และวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค EDX ผลการศึกษาสามารถอธิบายได้ดังนี้

4.1 การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์ และ SP-M

การศึกษาการเตรียมอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่น ไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% (30 °C) ร่วมกับการปั่นกวน 150 rpm โดยการเปิดวาล์ว ี ฉีดพ่น ¼ รอบ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 ℃ และ 160 bar เพื่อใช้เป็นข้อมูลใน การจำแนกสารการศึกษาการเตรียม SP-M ที่มีลักษณะในแบบหุ้มเคลือบ ผลการศึกษาแสดงได้ ดังรูปที่ 4.1 พบว่าอนุภาคกำมะถันที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลมไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อนขนาด ประมาณ 1.7 µm ดังรูปที่ 4.1 (ก) และเมื่อพิจารณาอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ที่เตรียมได้พบว่ามีลักษณะ เป็นทรงกลมไม่ติดกันเป็นกลุ่มก้อน พื้นผิวเรียบ มีขนาดอนุภาคประมาณ 4.0 µm ดังรูปที่ 4.1 (ข) ซึ่งมีขนาดอนุภาคมากกว่ากำมะถันประมาณ 4 เท่า จากนั้นเมื่อทำการศึกษาการเตรียม SP-M ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้น ของกำมะถัน 40 และ 60 w/w% ที่สภาวะมากกว่าหรือเกินจุดอิ่มตัวของการละลาย พบว่าสามารถ เตรียม SP-M ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมโดยมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ โดยที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% อนุภาคมีขนาดประมาณ 4.5 µm และมีพื้นผิว ้ขรุขระเนื่องจากมีอนุภาคขนาดเล็กเคลือบหุ้มในลักษณะแบบ Encapsulation ที่ไม่สมบูรณ์ หรือ Dposition ดังรูปที่ 4.1 (ค) และที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% อนุภาค มีขนาดประมาณ 6.7 µm และมีพื้นผิวค่อนข้างเรียบและเกิดลักษณะ Encapsulation ที่สมบูรณ์ ดังรูปที่ 4.1 (ง) ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดในหัวข้อถัดไป

จากนั้นเมื่อวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบบนพื้นผิวของกำมะถัน พาราฟินแว็กซ์และ SP-M ด้วยเทคนิค EDX บนพื้นผิวของอนุภาคที่เตรียมได้พบว่าสามารถตรวจพบสเปคตรัมของกำมะถันที่ ตำแหน่ง 2.308 keV สำหรับอนุภาคกำมะถันที่เตรียมได้ สเปคตรัมของธาตุคาร์บอนที่ตำแหน่ง 0.277 keV สำหรับพาราฟินแว็กซ์ซึ่งมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักและสามารถตรวจพบสเปกตรัม ของคาร์บอนและกำมะถันบนพื้นผิวของ SP-M ทั้งกรณีที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 และ 60 w/w% จากลักษณะทางกายภาพและข้อมูลเชิงวิเคราะห์ดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่าเกิดการหุ้ม เคลือบกันระหว่างพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน หรือสามารถเตรียม SP-M ได้ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO₂ ดังรูปที่ 4.2 โดยที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% อนุภาค จะมีการหุ้มเคลือบแบบไม่สมบูรณ์หรือมีลักษณะเป็นอนุภาค Nano-deposit และที่สัดส่วนน้ำหนัก เริ่มต้นของกำมะถัน 60 w/w% จะสามารถเตรียมอนุภาคที่มีการหุ้มเคลือบแบบสมบูรณ์





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



ร**ูปที่ 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 scCO₂ ลักษณะการหุ้มเคลือบผิวดังกล่าว เมื่อวิเคราะห์จากลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค พาราฟินแว็กซ์ซึ่งปกติมีพื้นผิวเรียบและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าถูกหุ้มเคลือบบริเวณพื้นผิวด้วย อนุภาคกำมะถันดังรูปที่ 4.1 (ค) และ 4.2(ง) หรือเกิดเป็น SP-M โดยกลไกลการเคลือบหุ้มดังกล่าว เป็นผลมาจากค่าการละลาลายใน scCO₂ ที่แตกต่างกันของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน ซึ่งส่งผลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสของการเกิดอนุภาค [13] รวมทั้งสภาวะต่างๆและสมบัติที่แตกต่าง กันของสารที่ส่งผลต่อการถ่ายเทมวลสารหรือการเติบโตของอนุภาค โดยพาราฟินแว็กซ์ซึ่งมีค่าการ ละลายใน scCO₂ มากกว่ากำมะถัน จึงมีแรงขับของการเกิดนิวเคลียสมากกว่า อนุภาคเกิดได้เร็วกว่า จึงเกิดเป็นแกนกลางของ SP-M จากนั้นกำมะถันจะเข้าเคลือบหุ้มพื้นผิวของพาราฟินแว็กซ์เกิดเป็น อนุภาค SP-M โดยอนุภาคที่สามารถเตรียมได้จะมี 2 ลักษณะ ลักษณะแรกเกิดจากปริมาณกำมะถัน ที่ละลายไปยังวัฏภาค scCO₂ น้อยทำให้อนุภาค SP-M ที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นอนุภาค Deposition และลักษณะที่สองเกิดจากปริมาณกำมะถันที่ละลายไปยังวัฏภาค scCO₂ มากพอจนกลายเป็นอนุภาค หุ้มเคลือบสมบูรณ์ กลไกการเกิด SP-M แสดงได้ดังรูปที่ 4.3



ร**ูปที่ 4.3** กลไกการเกิดอนุภาค SP-M ในลักษณะการเคลือบหุ้ม

4.2 การพิจารณาผลของการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตต่อการเตรียม SP-M

การศึกษาการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO₂ ปัจจัยที่ส่งผลต่อ การเกิดอนุภาค ลักษณะสัณฐานวิทยา รวมทั้งสัดส่วนปริมาณสารเคลือบหุ้ม

(1) ผลของอัตราการเกิดนิวเคลียส

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าความสามารถในการละลายของสารใน scCO₂ จะส่งผลต่อ อัตราการเกิดนิวเคลียสของสาร ซึ่งสามารถควบคุมได้โดยการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและความดันก่อน การขยายตัวของสาร เมื่อพิจารณาความสามารถในการละลายใน scCO₂ โดยทั่วไป พบว่าเวลาในการ ดำเนินการก่อนเข้าสู่สมดุลในการละลาย การเปลี่ยนแปลงความดันและการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจะ ส่งผลต่อความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายใน scCO₂ จากการศึกษาการเตรียมอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ scCO₂ ลักษณะการหุ้มเคลือบผิวดังกล่าวเบื้องต้นเมื่อวิเคราะห์จากลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวเป็น ลักษณะของอนุภาคพาราฟินแว็กซ์ซึ่งปกติมีพื้นผิวเรียบและมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าถูกหุ้มเคลือบ บริเวณพื้นผิวด้วยอนุภาคกำมะถันจนพื้นผิวมีความขรุขระดังรูปที่ 4.3 โดยลักษณะการเคลือบหุ้ม ดังกล่าวเป็นผลจากแรงขับในการเกิดนิวเคลียสหรืออัตราการเกิดนิวเคลียสที่แตกต่างกันของพาราฟิน แว็กซ์และกำมะถัน ซึ่งอธิบายได้จากอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation Ratio,*S*) ดังสมการที่ (4.1) ดังนี้ [14,15]

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

โดย *S* คือ อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด y_{pe}(*T*_{pe},*P*_{pe}) คือ สัดส่วนโมลของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว หรือภายในภาชนะทนความดันสูง (-)

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

อัตราการเกิดนิวเคลียสอธิบายได้ดังสมการที่ (4.2)

$$J_{Hetero} = \left(\frac{4\pi}{3\omega}\right)^{(1/3)} \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^{(1/2)} \frac{k_B T}{6\pi r_0 \eta} C^* N_A S \times \exp\left[-\frac{16\pi \omega^2 \sigma^3 f(\theta)}{3(k_B T)^3 (\ln S)^2}\right]$$
(4.2)

โดย
$$\omega$$
 คือ ปริมาตรเชิงโมลของสาร

- σ คือ แรงตึงผิวของสารผสม
- $oldsymbol{C}^*$ คือ ค่าการละลายของตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุล
- $N_{\scriptscriptstyle A}$ คือ เลขอะโวกาโดร (Avogadro Number)
- f(heta) คือ ค่าฟังก์ชันของแรงตึงผิวเชิงมุม
 - $k_{\scriptscriptstyle B}$ คือ ค่าคงที่ของโบลตส์แมน Boltzmann's constant 1.38x10-23 (J/K)
 - T คือ อุณหภูมิ
 - η คือ ความหนืดไดนามิกส์
 - **r____** คือ รัศมีโมเลกุลของตัวถูกละลาย

จากสมการที่ (4.1) พบว่าความสามารถในการละลายใน scCO₂ ที่แตกต่างกันของกำมะถัน และพาราฟินแว็กซ์ [16] ส่งผลให้ค่า *S* ซึ่งเปรียบเสมือนแรงขับของการเกิดนิวเคลียสในการเกิด อนุภาคมีค่าแตกต่างกัน โดยพาราฟินแว็กซ์ที่มีค่า *S* มากกว่าจะมีแรงขับในการเกิดนิวเคลียสมากกว่า ส่งผลให้มีการเกิดนิวเคลียสเร็วกว่าและมีโอกาสในการควบรวมเนื้อสารในช่วงการเติบโตของอนุภาค ก่อนก่อน จึงทำหน้าที่เป็นอนุภาคแกนกลาง ส่วนกำมะถันที่มีค่า *S* น้อยอัตราการเกิดนิวเคลียสจะ ช้ากว่า ส่งผลให้เกิดนิวเคลียสและจะเกิดการควบรวมเนื้อสารภายหลัง และเกิดการรวมตัวกันเป็น กลุ่มก้อนในลักษณะแบบหุ้มเคลือบเป็นเปลือกเคลือบบนอนุภาคแกนกลาง

(2) ผลของอัตราการเติบโตของอนุภาค

อัตรากาเติบโตของอนุภาคหรือการควบรวมเนื้อสารประกอบด้วยหลายปัจจัย ทั้งอัตราการ แยกวัฏภาคของสาร สภาวะตัวกลางของการแยกวัฏภาค และสมบัติของสาร ในงานวิจัยนี้จึงได้ ทำการศึกษาผลของสัดส่วนเริ่มต้นของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน ซึ่งจะส่งผลต่อปริมาณความ หนาแน่นของสารในวัฏภาค scCO₂ โดยความหนาแน่นของสารหรือตัวถูกละลายที่เตกต่างกันจะส่งผล ต่อการถ่ายโอนมวลสารหรือกาแพร่ของสารในช่วงการเติบโตของอนุภาค งานวิจัยนี้จึงได้ออกแบบการ ทดลองโดยศึกษาผลของปริมาณเริ่มต้นของพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M โดยศึกษาการผสมพาราฟินแว็กซ์เริ่มต้นที่ปริมาณมากกว่าและน้อยกว่าค่าการละลายของพาราฟิน แว็กซ์ หรือที่สภาวะการละลายอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวของพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂

4.3 การศึกษาผลของสภาวะอิ่มตัวของการละลายต่อการเตรียม SP-M

ผลของสารละลายอิ่มตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดยน้ำหนัก บนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว 90 °C และ 160 bar ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วน น้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% การศึกษาเปรียบเทียบปริมาณพาราฟินแว็กซ์ที่ผสมเริ่มต้น มากกว่าและต่ำกว่าสภาวะการละลาย หรือ *s*>1 และ *s*<1 ซึ่ง *s* คือสภาวะการละลายอิ่มตัว ดังสมการที่ (4.3) [5]

$$s = \frac{m_{vessel}}{m_{solubility}} \tag{4.3}$$

 โดย S คือ อัตราส่วนการละลายอิ่มตัว (-)
m_{vessel} คือ ปริมาณของตัวถูกละลายที่สภาวะก่อนการขยายตัว ภายในภาชนะทนความดันสูง (mol_{wax}/mol_{scCO2})
m_{solubility} คือ ปริมาณการละลายตัวถูกละลายที่สภาวะสมดุลการละลาย(mol_{wax}/mol_{scCO2})

ผลการศึกษาแสดงได้ดังรูปที่ 4.4 พบว่าอนุภาค SP-M ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม โดยกรณีที่ สารละลายมีความอิ่มตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์อนุภาคจะมีขนาดประมาณ 6.0 µm ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า อนุภาค SP-M ในกรณีที่สารละลายไม่อิ่มตัวซึ่งมีขนาดประมาณ 4.5 µm เนื่องจากกรณีที่สารละลาย มีความอิ่มตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์จะมีปริมาณพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂ มากกว่า เมื่อทำการฉีดพ่น สารละลายจึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้น อนุภาคที่ได้ จึงมีขนาดเล็กกว่ากรณีที่สารละลายไม่อิ่มตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อที่ผ่านมา



ร**ูปที่ 4.4** ลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M หลังผ่านเทคนิค RESS ที่อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 ℃ ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar (ก) s<1 (ข) s>1

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุเซิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX พบว่ากรณี s>1 หรือที่สภาวะอิ่มตัว ของการละลายของพาราฟินแว็กซ์สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันบริเวณพื้นผิวของ SP-M มีปริมาณ เฉลี่ย 24.96 w/w% ซึ่งมีสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันมากกว่าอนุภาค SP-M ในกรณีที่ s<1 หรือ สารละลายไม่อิ่มตัวด้วยพาราฟินแว็กซ์ ซึ่งมีปริมาณเฉลี่ย 16.97 w/w% เนื่องจากกรณีที่ s<1 จะมี ปริมาณพาราฟินแว็กซ์ใน scCO₂ ลดลง ปริมาณหรือความหนาแน่นของเนื้อสารของพาราฟินแว็กซ์มี ความเข้มข้นต่ำ โอกาสในการควบรวมมวลและการถ่ายเทมวลสารหรือการเติบโตร่วมกับกำมะถันจึงมี น้อย SP-M ที่เตรียมได้จึงมีปริมาณกำมะถันบนพื้นผิวน้อยกว่า พร้อมทั้งปริมาณเริ่มต้นของกำมะถันที่ มีปริมาณเริ่มต้นน้อยกว่า และนอกจากนี้ผลของความแตกต่างของสัดส่วนเริ่มต้นดังกล่าว หรืออัตรกิริยาเริ่มต้นที่แตกต่างกันดังกล่าวจะส่งผลต่อความสามารถในการละลายของสารคู่ผสมใน วัฏภาคของ scCO₂ ซึ่งจะส่งผลต่อขนาดอุภาคและสัดส่วนกำมะถันที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาค SP-M แสดงได้ดังตารางที่ 4.1

สภาวะอิ่มตัวของการละลาย	ขนาดอนุภาค	สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถัน	
Saturated of Paraffin Wax (s)	(µm)	(w/w%)	
s < 1	60	16.97	
s > 1	4.5	24.96	

ตารางที่ 4.1 ผลของความอิ่มตัวของพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดและสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถัน

4.4 ผลของระยะเวลาในการละลายต่อการเตรียม SP-M

การศึกษาการเตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ภายใต้บรรยากาศ $scCO_2$ ผลของเวลาในการ ละลายหรือเวลาในการทำดำเนินการเป็นปัจจัยที่สำคัญในการศึกษา ทั้งนี้เนื่องจากเทคนิค RESS มี หลักการที่สำคัญที่ความสามารถในการแพร่และการละลายของตัวถูกละลาย (กำมะถันและพาราฟิน แว็กซ์) ไปยังวัฏภาคของ $scCO_2$ ซึ่งจะส่งผลต่อการเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของอนุภาค SP-M และส่งผลต่อไปยังต่อลักษณะสัณฐานวิทยาและสัดส่วนของธาตุองค์ประกอบของ SP-M ที่เตรียมได้ นอกจากนี้ยังเป็นตัวแปรในการกำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการ งานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการ เตรียม SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% (30 °C) ร่วมกับการปั่นกวน 150 rpm โดยการเปิดวาล์วฉีดพ่น ¼ รอบ ที่อุณหภูมิและความดันก่อนการ ขยายตัว 90 °C และ 160 bar โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% s>1 เวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่น 20, 40, 60, 90 และ 120 min ผลการดำเนินการแสดงได้ดัง รูปที่ 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 ทั้งนี้ที่ช่วงระยะเวลาเริ่มต้น 20 min สัดส่วนกำมะถันจะมีค่าสูงสุดเนื่องจากช่วงระยะเวลา สั้นๆ ดังกล่าว กำมะถันซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าพาราฟินแว็กซ์จะเกิดการแพร่ไปยังวัฏภาค scCO₂ ได้อย่างรวดเร็วกว่าพาราฟินแว็กซ์จึงส่งผลให้สัดส่วนกำมะถัน SP-M ที่เตรียมได้มีสัดส่วนสูงหรือ มีปริมาณมาก เมื่อเวลาในการดำเนินการเพิ่มขึ้น กำมะถันจะเริ่มเข้าสู่สมดุลในการละลายหรือเกิดการ อิ่มตัวของการละลาย [17] ในขณะที่พาราฟินแว็กซ์ยังมีความสามารถในการละลายเพิ่มสูงขึ้นจึงส่งผล ให้เมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น สัดส่วนคาร์บอนอะตอมซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของพาราฟินแว็กซ์จะมี ลักส่วนเพิ่มมากขึ้น สัดส่วนกำมะถันบนพื้นผิว SP-M ลดลง และที่เวลา 90 และ 120 min สัดส่วนดังกล่าวจะมีค่าคงที่เนื่องจากคู่สารดังกล่าวเข้าสู่สมดุลของการละลาย



รูปที่ 4.5 ผลของเวลาต่อสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณบนพื้นผิว SP-M

ปริญญานิพนธ์นี้ได้ศึกษาการประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของตัวถูกละลายใน scCO₂ โดยการเคลือบกำมะถันบนลูกปืนที่มีลักษณะเป็นทรงกลมดังรูปที่ 4.6 จากนั้นทำการประมาณค่า สัมประสิทธิ์การแพร่ได้ดังสมการที่ (4.4) [18]



รูปที่ 4.6 แผนภาพการแพร่ของสารบนพื้นผิวทรงกลม

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

จากสมการที่ (4.4) เมื่อนำสมการเปรียบเทียบกับผลการทดลองสามารถประมาณ ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของกำมะถันใน scCO₂ โดยใช้โปรแกรมช่วยคำนวณทางคณิตศาสตร์ Mathcad 14 และผลการทดลองดังรูปที่ 4.7 จะสามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของ กำมะถันใน scCO₂ ได้ โดย *M*, และ *M*_∞คือน้ำหนักของกำมะถันที่เวลาใดๆ และที่สมดุลที่ละลายใน scCO₂ จากรูปจะเห็นได้ว่ากำมะถันเริ่มเข้าสู่สมดุลของการแพร่และการละลายในช่วงเวลาประมาณ 20-40 min ในขณะที่พาราฟินแว็กซ์จะเข้าสู่สมดุลที่ระยะเวลาประมาณ 90 min



ผลการประมาณค่าพาราฟินแว็กซ์และกำมะถันพบว่า กำมะถันมีสัมประสิทธิ์การแพร่ มากกว่าพาราฟินแว็กซ์เล็กน้อย โดยมีสัมประสิทธิ์การแพร่ใน scCO₂ ประมาณ 2.2×10⁻⁹ และ 4.0×10⁻⁹ cm²/s ตามลำดับดังตารางที่ 4.2

สาร	น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)	สัมประสิทธิการแพร่ไปยัง scCO ₂ (cm²/s)
พาราฟินแว็กซ์ [17]	394.8	2.2×10 ⁻⁹
กำมะถัน	32.0	4.0×10 ⁻⁹

ตารางที่ 4.2 สัมประสิทธิ์การแพร่ใน scCO₂ ที่อุณหภูมิ 90 °C ความดัน 160 bar

เมื่อพิจารณาผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M พบว่า ที่เวลา 20-60 min ขนาดอนุภาคจะมีขนาดลดลงจากประมาณ 8.5 ลดลงเป็น 5.5 μm และขนาดจะเท่ากันที่เวลา 90 และ 120 min คือ 4.5 μm โดยอภิปรายได้จากที่เวลา 20-60 min คู่สารโดยเฉพาะกรณีของพาราฟินแว็กซ์ซึ่งเป็นสารแกนกลางยังไม่เข้าสู่สภาวะอิ่มตัวของการละลาย หรือมีอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดต่ำ ดังสมการที่ (4.1) จึงมีแรงขับและอัตราของการละลาย หรือมีอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดต่ำ 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





ร**ูปที่ 4.8** ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M



ร**ูปที่ 4.9** ผลของเวลาในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่นต่อขนาดของ SP-M

4.5 การศึกษาผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อการเตรียม SP-M

ผลของความดันก่อนการขยายตัวของระบบต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุเชิงปริมาณโดย น้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 ℃ ความดันก่อนการขยายตัว 120, 160 และ 180 bar ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 40 w/w% *s*>1 พบว่าอนุภาค SP-M ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม เมื่อความดันก่อนการขยายตัวเพิ่มสูงขึ้นขนาดอนุภาค SP-M จะมีขนาด เล็กลงจาก 5.0 เป็น 3.0 µm แสดงได้ดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความดันจะทำ ให้ความสามารถในการละลายของสารมากขึ้น [10,20,22] อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดมีค่าเพิ่ม มากขึ้น จึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคมากขึ้น [14,15,21] ส่งผลให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้น อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดเล็กลง ค่า *S* ของพาราฟินแว็กซ์มีค่าและกำมะถันที่อุณหภูมิและความดันก่อน การขยายตัว 90 ℃ และ 120-180 bar แสดงได้ดังรูปที่ 4.12



ร**ูปที่ 4.10** ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M



รูปที่ 4.11 ผลของความดันก่อนการขยายตัวต่อขนาดอนุภาค SP-M ด้วยเทคนิค RESS



รูปที่ 4.12 ค่าตัวแปรอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดของพาราฟินแว็กซ์และกำมะถัน

นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณด้วยเทคนิค EDX พบว่าการเพิ่มความดันก่อน การขยายตัวจาก 120 เป็น 180 bar จะส่งผลให้สัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในอนุภาค SP-M มีปริมาณลดลงจาก 24.96 เป็น 19.20 w/w% เนื่องจากการเพิ่มความดันจะส่งผลให้สัดส่วน ความสามารถในการละลายใน scCO₂ ของพาราฟินแว็กซ์เพิ่มขึ้นมากกว่ากำมะถัน ดังนั้นการเพิ่ม ความดันจะส่งผลให้สัดส่วนของกำมะถันบริเวณพื้นผิวของอนุภาค SP-M มีค่าลดลงดังรูปที่ 4.13



ร**ูปที่ 4.13** สัดส่วนค่าการละลายของพาราฟินแว็กซ์ต่อกำมะถันในคาร์บอนไดออกไซด์และสัดส่วน โดยน้ำหนักของกำมะถันใน SP-M ที่อุณหภูมิ 90 °C

4.6 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อการเตรียม SP-M

ผลของสัดส่วนเริ่มต้นระหว่างกำมะถันและพาราฟินแว็กซ์ต่อขนาดอนุภาคและสัดส่วนธาตุ เชิงปริมาณโดยน้ำหนักบนพื้นผิวของ SP-M ด้วยเทคนิค RESS ผ่านการฉีดพ่นไปยังสารละลาย EG ความเข้มข้น 15 v/v% อุณหภูมิก่อนการขยายตัวคงที่ 90 ℃ ความดันก่อนการขยายตัว 160 bar และ s>1 ตามลำดับ โดยผสมสารที่สัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 30, 40, 50 และ 60 w/w% ตามลำดับ ทั้งนี้เพื่อศึกษาผลของอันตรกิริยาเริ่มต้นของคู่สารผสมที่ส่งผลต่อการเตรียม SP-M พบว่า การเพิ่มสัดส่วนน้ำหนักเริ่มต้นของกำมะถัน 30-60 w/w% ส่งผลให้สัดส่วนธาตุเชิงปริมาณของ กำมะถันเฉลี่ยบนพื้นผิวSP-M มีสัดส่วนเพิ่มขึ้นจาก 19.21 เป็น 28.00 w/w% ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการผสมคู่สารเริ่มต้นดังกล่าวเกิดอันตรกิริยาที่ส่งผลต่อการเคลือบหุ้มของกำมะถัน บนพื้นผิวของ SP-M [19]



ร**ูปที่ 4.14** ผลของสัดส่วนโดยน้ำหนักของกำมะถันในการดำเนินการก่อนการฉีดพ่น ต่อขนาดของ SP-M

ซึ่งเมื่อพิจารณาจากขนาดของ SP-M เมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นโดยน้ำหนักของกำมะถันพบว่า ขนาดของ SP-M ดังกล่าวมีขนาดใหญ่ขึ้นจากประมาณ 3.1 เป็น 6.7 µm ซึ่งขนาดของอนุภาค SP-M จะเป็นผลมาจากความสามารถในการละลายของคู่สารผสม โดยเฉพาะอนุภาคแกนกลางหรือพาราฟัน แว็กซ์จากการเพิ่มของขนาดอนุภาคดังกล่าวเป็นผลมาจากอันตรกิริยาเริ่มต้นของสัดส่วนโดยน้ำหนัก ของกำมะถันที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของพาราฟันแว็กซ์ลดลง อัตราส่วนการ ละลายอิ่มตัวยิ่งยวดมีค่าลดลง จึงมีแรงขับในการเกิดอนุภาคลดลง อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดใหญ่ขึ้นดัง รูปที่ 4.15 และ 4.16 ละสัดส่วนคาร์บอนอะตอมบนพื้นผิวของ SP-M จึงมีสัดส่วนโดยน้ำหนักลดลง หรือมีสัดส่วนกำมะถันเพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น สัดส่วนคาร์บอนอะตอมบนพื้นผิวของ SP-M จึงมีสัดส่วนโดยน้ำหนักลดลง หรือมีสัดส่วนกำมะถันเพิ่มขึ้น ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น และ เนื่องจากกำมะถันมีความสามารถในการละลายในไฮโดรคาร์บอนหรือพาราฟันแว็กซ์ กำมะถัน บางส่วนจึงละลายในไฮโดรคาร์บอนและส่งผลให้ละลายขึ้นไปยัง scCO₂ ในปริมาณน้อย กำมะถันจึง เกิดการเคลือบหุ้มแบบ Deposition บนพื้นผิวของพาราฟันแว็กซ์ดังเช่นที่สัดส่วน 30 และ 40 w/w% และเมื่อเพิ่มสัดส่วนเริ่มต้นของกำมะถัน 50 และ 60 w/w% จึงมีปริมาณกำมะถันที่ ละลายขึ้นไปยัง scCO₂ เพิ่มมากขึ้น SP-M ที่เตรียมได้จึงมีลักษณะการเคลือบหุ้มแบบ Encapsulation ที่สมบูรณ์และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นดังรูปที่ 4.15





รูปที่ 4.15 ผลของสัดส่วนเริ่มต้นต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของ SP-M

