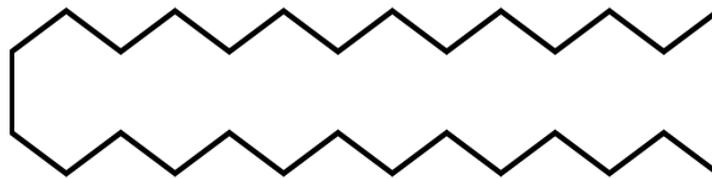


บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 พาราฟินแว็กซ์ [10]

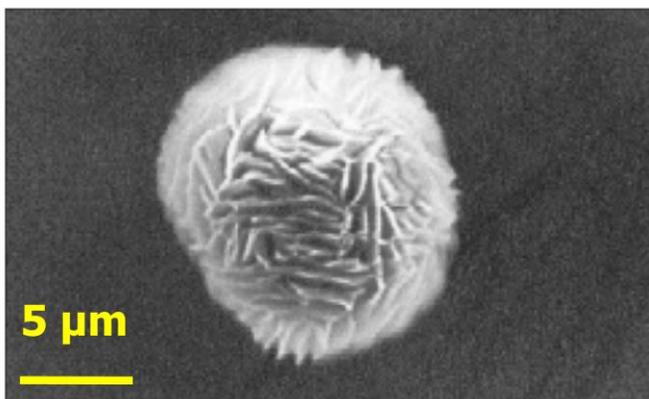
พาราฟินแว็กซ์เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันดิบ เป็นสารผสมของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวประเภทโซ่ตรงที่กำจัดเอาน้ำมันออกหมดแล้ว ทำให้มีโครงสร้างเป็นผลึก โดยทั่วไปมีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง มีสูตรโครงสร้างทางเคมี คือ C_nH_{2n+2} สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมเคลือบผิวและอุตสาหกรรมการพิมพ์ เป็นต้น โครงสร้างของพาราฟินแว็กซ์แสดงได้ดังรูปที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของพาราฟินแว็กซ์จะขึ้นกับจำนวนอะตอมของคาร์บอนภายในโครงสร้างหลักของพาราฟินแว็กซ์



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของพาราฟินแว็กซ์ (Octacosane, C_{28}) [10]

2.1.1 ไมโครสเฟียร์แว็กซ์

ไมโครสเฟียร์แว็กซ์หรืออนุภาคแว็กซ์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาดเล็กเป็นอนุภาคที่ผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยกระบวนการต่างๆ ด้วยลักษณะทรงกลมและมีขนาดเล็กทำให้อนุภาคแว็กซ์ดังกล่าวมีการผสมและแพร่กระจายตัวได้ดีในสารอินทรีย์ต่างๆ ปัจจุบันจึงมีการศึกษาวิธีการเตรียมไมโครสเฟียร์แว็กซ์เพื่อประยุกต์ใช้ในหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมแบบกราเวียร์ อุตสาหกรรมการฉีดโลหะผงขนาดเล็ก (Powder Metal Injection Molding, PMIM) และวัสดุเปลี่ยนวิถุภาค (Phase Change Material, PCM) เป็นต้น ด้วยสมบัติพิเศษนี้จึงทำให้มูลค่าพาราฟินแว็กซ์เพิ่มสูงขึ้น จากตัวอย่างภาพถ่ายกำลังขยายสูง ลักษณะสัณฐานวิทยาของไมโครสเฟียร์แว็กซ์ที่ผ่านการออกซิเดชันเพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการพิมพ์แสดงได้ดังรูปที่ 2.2



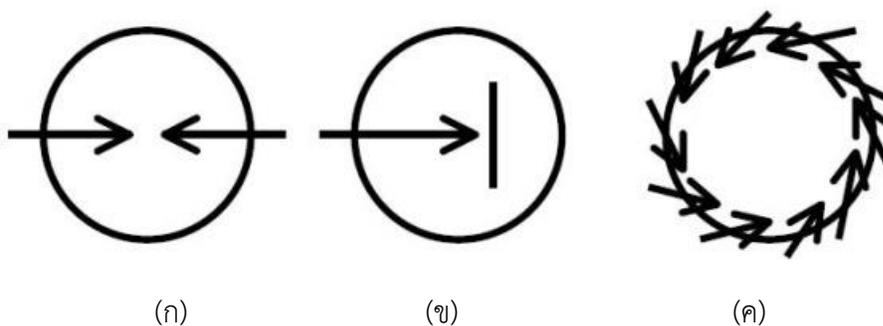
รูปที่ 2.2 Fishen Tropsch แวกซ์ A28 [2]

2.2 กระบวนการลดขนาดอนุภาค (Micronization Processes)

Micronization เป็นกระบวนการลดขนาดอนุภาคหรืออาจใช้เป็นกระบวนการปรับเปลี่ยนลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค โดยกระบวนการลดขนาดอนุภาคมีหลายกระบวนการดังนี้

2.2.1 Jet Milling [6]

กระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการบดละเอียดแบบ Jet Milling คือ การบดละเอียดโดยไม่ใช้ลูกบดแต่อาศัยการชนกันเองของอนุภาคหรือชนกับผนังเครื่องบดที่มีความแข็งสูง โดยอนุภาคจะถูกอัดเข้าไปยังเครื่องบดด้วยความดันสูงเพื่อให้เกิดการลดขนาด โดยเกิดการชนใน 3 ลักษณะดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 หลักการเคลื่อนที่ของอนุภาคเพื่อทำให้เกิดการบดในเครื่องบดแบบ Jet milling [6]

(ก) Opposed Principle (ข) Impact Principle (ค) Spiral Principle

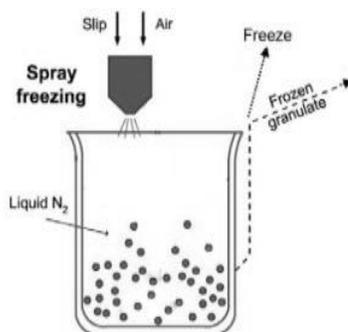
เครื่องบดแบบ Jet milling แบ่งตามทิศทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคซึ่งมี 3 ลักษณะดังนี้

1. Opposed Jet milling เป็นเครื่องบดที่มีการเร่งอนุภาคภายในท่อหัวฉีดด้วยความเร็วสูง ทำให้อนุภาคพุ่งเข้าชนกับอนุภาคอื่นภายในพื้นที่ขนาดเล็ก
2. Impact Jet milling เป็นเครื่องบดที่อนุภาคถูกเร่งด้วยความเร็วสูงให้ชนกับแผ่นเป้า โดยเครื่องบดนี้จะแตกต่างกันตามตำแหน่งและลักษณะของแผ่นเป้า
3. Spiral Jet milling เป็นเครื่องบดที่อาศัยการอัดอากาศด้วยความเร็วสูงและปล่อยผ่านช่องทางที่อยู่รอบห้องบดตามแนวเส้นรอบวง

การลดขนาดด้วยวิธีการนี้มีข้อดี คือ อนุภาคจะมีการกระจายตัวในช่วงแคบ ไม่มีการปนเปื้อนระหว่างการบดและบำรุงรักษาง่าย แต่มีข้อเสีย คือ เป็นกระบวนการที่มีความซับซ้อน ขนาดของอนุภาคที่ผลิตได้ขึ้นกับตัวแปรหลายประการและอนุภาคที่ผลิตได้มีลักษณะไม่เป็นทรงกลมเนื่องจากเกิดการแตกหักของอนุภาค

2.2.2 Spray Freezing [7]

Spray Freezing เป็นกระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการแช่แข็งแบบพ่นละอองแสดงได้ดัง รูปที่ 2.4 โดยวัตถุดิบที่เป็นของเหลวถูกฉีดผ่านสารทำความเย็น เช่น ไนโตรเจนเหลว เพื่อลดอุณหภูมิลงถึงจุดเยือกแข็งหรือต่ำกว่าจุดเยือกแข็ง ทำให้ละอองของของเหลวตกผลึกเกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กอย่างรวดเร็ว

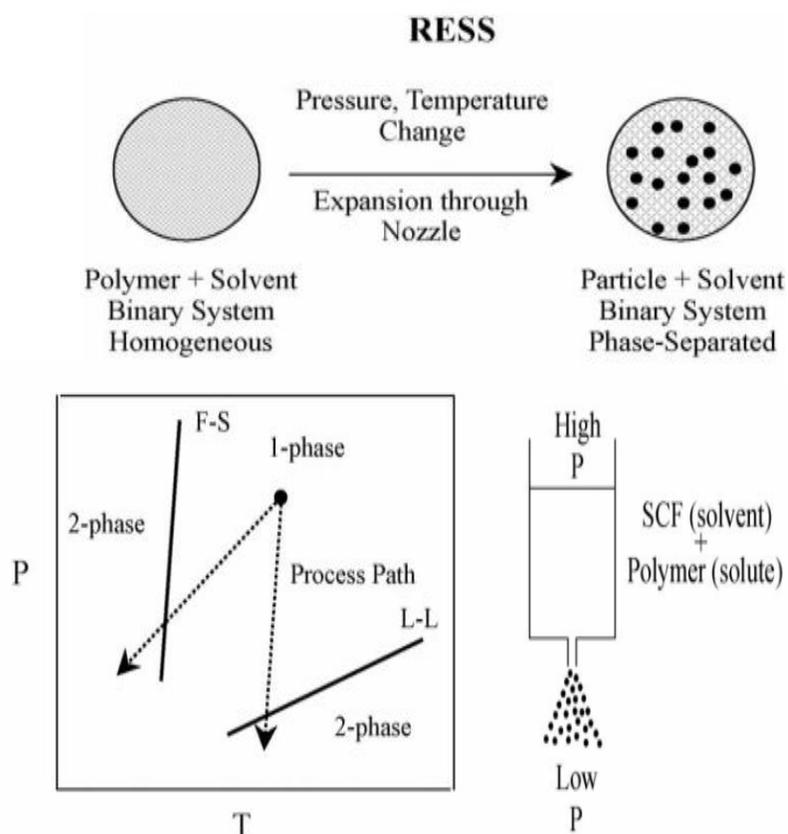


รูปที่ 2.4 การลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการแช่แข็งแบบพ่นละออง [7]

กระบวนการดังกล่าวมีข้อจำกัด คือ ใช้ระยะเวลาและสิ้นเปลืองสารที่ต้องการทำการลดขนาดเนื่องจากการสูญเสียไปในระหว่างกระบวนการ และอนุภาคที่ผลิตได้มีลักษณะไม่เป็นทรงกลม [5]

2.2.3 Rapid Expansion of Supercritical Solutions [8, 11]

เทคนิคในการลดขนาดอนุภาคกระบวนการนี้นิยมใช้กับพอลิเมอร์ แร่กซ์หรือสารใดๆ ที่มีความสามารถในการละลายในของไหลเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิและความดันสูง หลังจากนั้นลดความดันหรืออุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วในขณะผ่านท่อหรือรูขนาดเล็ก ทำให้ความสามารถในการละลายของสารนั้นลดลงเกิดการแยกวัฏภาคเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ตัวอย่างกระบวนการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยของไหลเหนือวิกฤตโดยใช้เทคนิค RESS และผังเส้นทางของกระบวนการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และของไหลเหนือ วิกฤตแสดงได้ดังรูปที่ 2.5 โดยสารละลายระหว่าง พอลิเมอร์และของไหลเหนือวิกฤตที่มีลักษณะเป็นวัฏภาคเนื้อเดียว (Homogeneous Phase) เกิดการแยกวัฏภาคเมื่อลดอุณหภูมิและความดันผ่านเส้นสมดุลการละลาย (F-S) และ (L-L) เป็น 2 วัฏภาคที่สภาวะอุณหภูมิและความดันต่ำ



รูปที่ 2.5 กระบวนการเกิดอนุภาคพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค RESS และผังเส้นทางดำเนินการของกระบวนการแยกวัฏภาคระหว่างพอลิเมอร์และของไหลเหนือวิกฤต [8]

เทคนิค RESS มีกลไกสำคัญ คือ พอลิเมอร์หรือแว็กซ์ที่มีความหนาแน่นมากกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านล่างของระบบ) จะต้องมีความสามารถในการละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่เป็นตัวทำละลายและเป็นวัฏภาคที่มีความหนาแน่นน้อยกว่า (วัฏภาคที่อยู่ด้านบนของระบบ) เกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวอิ่มตัว (Saturated Homogeneous Solution) หลังจากนั้นฉีดพ่นสารละลายเนื้อเดียวผ่านรูขนาดเล็กหรือท่อฉีดอย่างรวดเร็วและเกิดการแยกวัฏภาคระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและแว็กซ์ โดยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตจะระเหยเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศ ซึ่งการแยกวัฏภาคเกิดจากความสามารถในการละลายของแว็กซ์ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ลดลง โดยทั่วไปอนุภาคแว็กซ์ที่ได้จากเทคนิคนี้จะมีขนาดเล็กในระดับไมโครเมตร

นอกจากนี้ยังมีการประยุกต์เทคนิค RESS โดยมีคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย เช่น การใช้ตัวทำละลายร่วม (Co-Solvent) ในระบบ 3 องค์ประกอบ เพื่อเพิ่มความสามารถในการละลายของสารที่ต้องการลดขนาด หรือการใช้สารก่อผลึก (Nucleating Agent) เพื่อปรับปรุงลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ หรือการฉีดพ่นสารละลายไปในตัวกลางต่างๆ ได้แก่ อากาศ น้ำ และสารละลายผสมของน้ำและสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นต้น

2.3 การเกิดอนุภาคของสารผสม [12]

การประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในกระบวนการลดขนาดอนุภาค กระบวนการหรือขั้นตอนของการเกิดอนุภาคเป็นสิ่งสำคัญที่ต้องศึกษาเพื่อให้เข้าใจถึงกลไกของการเกิดอนุภาคดังกล่าว ซึ่งขั้นตอนการเกิดอนุภาคจะส่งผลต่อขนาดและลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค และเพื่อประโยชน์ในการกำหนดสภาวะในการดำเนินการให้เหมาะสม

การเกิดอนุภาคของสารผสมโดยทั่วไปมี 4 ขั้นตอนที่สำคัญ ดังรูปที่ 2.6

1. การผสม (Mixing)

การผสมระหว่างสารเกิดอนุภาคและตัวทำละลาย การเกิดอนุภาคด้วยเทคนิค RESS ตัวถูกละลายจะละลายขึ้นไปยังของไหลเหนือวิกฤตที่เป็นวัฏภาคที่มีความหนาแน่นต่ำกว่าเกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวที่มีความดันสูง หรือเกิดภาวะการอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation)

2. การเกิดนิวเคลียส (Nucleation)

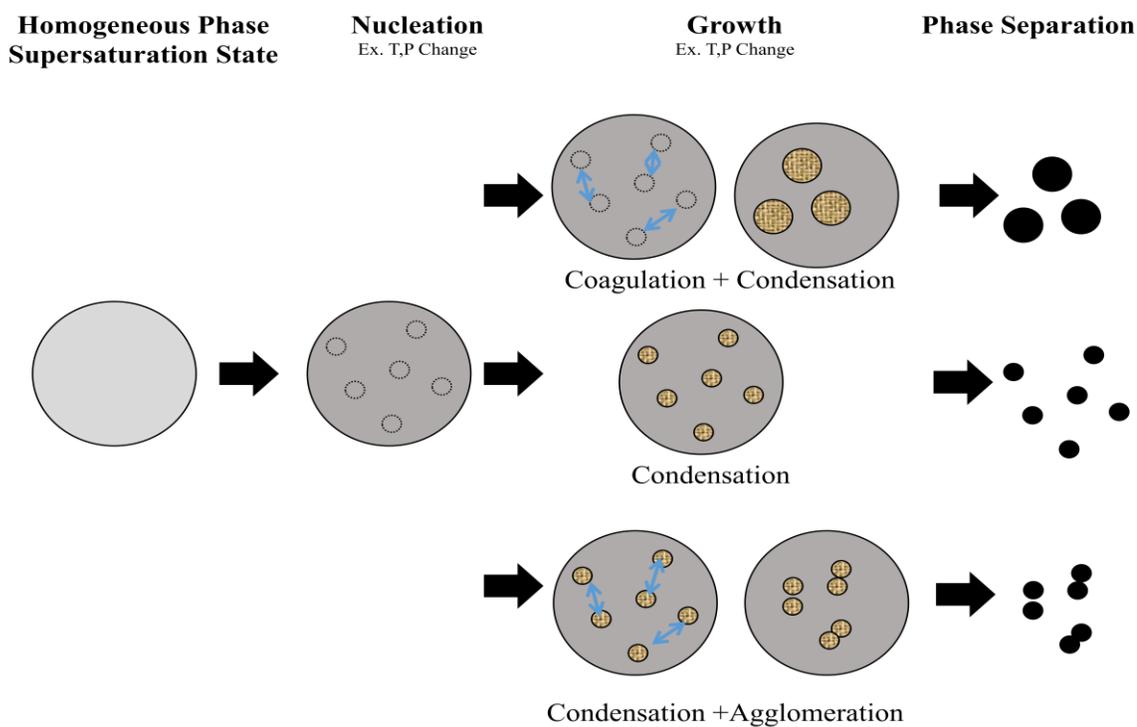
จากสารละลายผสมเนื้อเดียว เมื่อเกิดการรบกวนสมดุลของการละลาย เช่น การปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและความดัน ตัวถูกละลายหรือสารเกิดอนุภาคจะเกิดนิวเคลียสหรือการแบ่งพื้นที่ของเนื้อสารในอนุภาคขึ้น

3. การเติบโต (Growth)

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

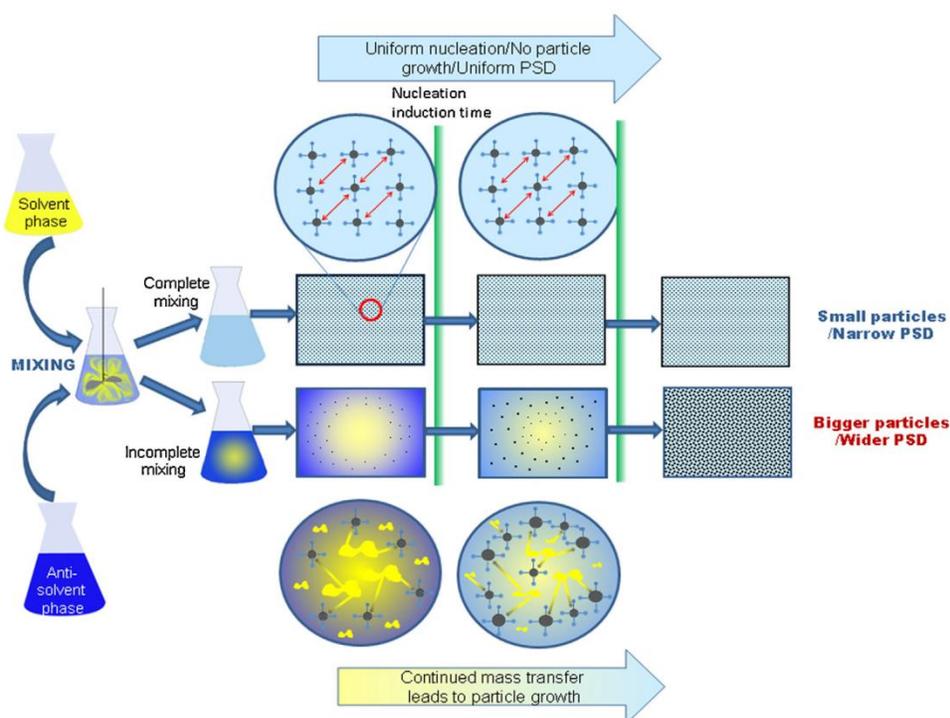
4. การแยกวัฏภาค (Phase Separation)

เมื่อนิวเคลียสอิมมิตัวจากการแพร่ของเนื้อสาร ความสามารถในการละลายของสารเกิดอนุภาคลดลง จากนั้นอนุภาคของสารจะมีความเสถียรตัวและแยกวัฏภาคออกจากตัวทำละลาย โดยเทคนิค RESS ในขั้นตอนนี้ ของไหลเหนือวิกฤตจะแยกวัฏภาคหรือเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็ว โดยทั่วไปของไหลเหนือวิกฤตที่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายจะระเหยกลายเป็นแก๊สและแยกวัฏภาคอย่างรวดเร็วในขั้นตอนนี้ออนุภาคที่เตรียมได้จึงมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการเกิดอนุภาคของสารผสม

กระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS สามารถลดขนาดของอนุภาคได้ในระดับนาโนเมตรและไมโครเมตร ลักษณะสำคัญของกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS คือ เป็นกระบวนการที่มีการผสมระหว่าง สารที่ต้องการลดขนาดและตัวทำละลายได้ดี หรือเป็นสารเนื้อเดียว เป็นกระบวนการที่เกิดการแยกวัฏภาคอย่างรวดเร็วโดยการไหลภายในท่อขนาดเล็กที่ความดันสูงและเกิดการขยายตัวอย่างรวดเร็วของของไหลเหนือวิกฤต ด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้อนุภาคที่เตรียมได้มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการกับกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิคอื่นๆ รูปที่ 2.7 เปรียบเทียบการลดขนาดที่เกิดการผสมเข้ากันดีของสารละลายและมีการแยกวัฏภาคอย่างรวดเร็วและการลดขนาดด้วยการผสมที่เข้ากันไม่ดีและมีการแยกวัฏภาคช้า



รูปที่ 2.7 เปรียบเทียบลักษณะการเกิดอนุภาคของสารผสม [12]

2.4 สมบัติทั่วไปเกี่ยวกับของไหลเหนือวิกฤต [13]

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

ตารางที่ 2.1 ค่าสภาวะวิกฤตของสารบางประเภท [13]

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

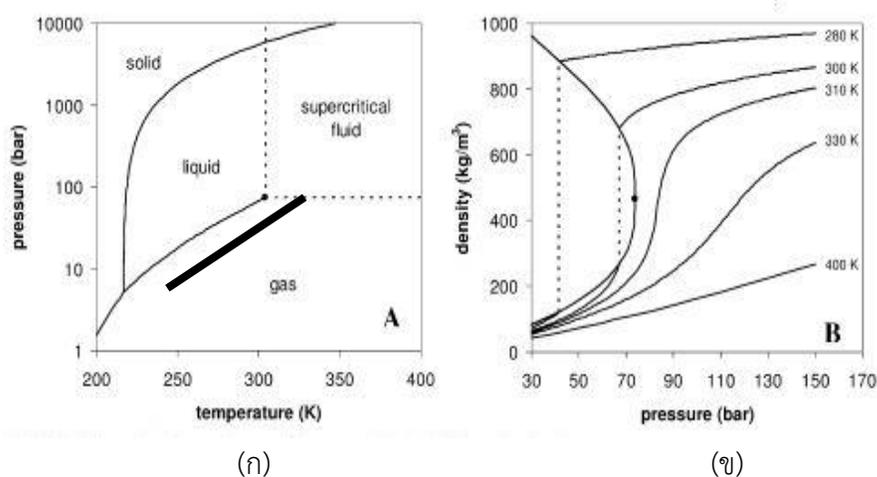
ของไหลเหนือวิกฤตเป็นของไหลที่มีสมบัติระหว่างแก๊สและของเหลวแสดงได้ดังตารางที่ 2.2 แสดงค่าสมบัติเฉพาะตัวบางค่า เช่น ความหนาแน่น ความหนืด และค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ เมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว

ตารางที่ 2.2 ข้อมูลเปรียบเทียบค่าความหนาแน่น ความหนืด และสัมประสิทธิ์การแพร่ สำหรับแก๊สของไหลเหนือวิกฤต และของเหลว [13]

วัฏภาค	ความหนาแน่น (kg/m ³)	ความหนืด (μPa·s)	สัมประสิทธิ์การแพร่ (mm ² /s)
แก๊ส	1	10	1-10
ของไหลเหนือวิกฤต	100-1,000	50-100	0.010-0.100
ของเหลว	1,000	500-1,000	0.001

2.5 คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [13]

คาร์บอนไดออกไซด์มีอุณหภูมิและความดันวิกฤตต่ำ คือ 31.0°C และ 73.8 bar ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.8 (ก) แสดงแผนภูมิวัฏภาคระหว่างความดันและอุณหภูมิ ที่บริเวณเส้นจุดเดือด (เส้นหนา) มีการแยกขอบเขตของแก๊สกับของเหลวอย่างชัดเจนซึ่งจะไปสิ้นสุดลงที่จุดวิกฤต ที่จุดนี้ความหนาแน่นจะอยู่ในสมดุลวัฏภาคของของเหลวกับไออิมิตัว รูปที่ 2.8 (ข) แสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของความดันและอุณหภูมิ พบว่าความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิและความดันเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 2.8 แผนภูมิวัฏภาคของคาร์บอนไดออกไซด์ (ก) แสดงจุดอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤต ที่จุดสิ้นสุดของเส้นสมดุลวัฏภาคไอ-ของเหลว (ข) แสดงความหนาแน่นกับความดันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ [13]

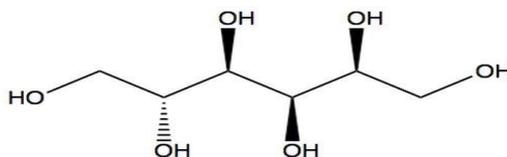
โดยทั่วไปนิยมใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลายของสารอินทรีย์ เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีลักษณะทางกายภาพและทางเคมีเหมาะสม คือ ไม่ก่อให้เกิดมลพิษ มีความเฉื่อยทางเคมี มีจุดวิกฤตต่ำ ความหนืดต่ำและกำจัดออกจากระบบง่าย

2.6 สารก่อผลึก [14]

สารก่อผลึกส่วนมากใช้ในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์และแว็กซ์ เพื่อเพิ่มปริมาณผลึกหรือลดขนาดความยาวของสายโซ่โมเลกุล เพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ นอกจากนี้การเติมสารก่อผลึกมีผลทำให้อัตราการเกิดนิวเคลียสเร็วขึ้นทำให้อนุภาคที่เตรียมได้จากการเติมสารก่อผลึกมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวของขนาดลดลง

2.6.1 ซอร์บิทอล (Sorbitol) [15]

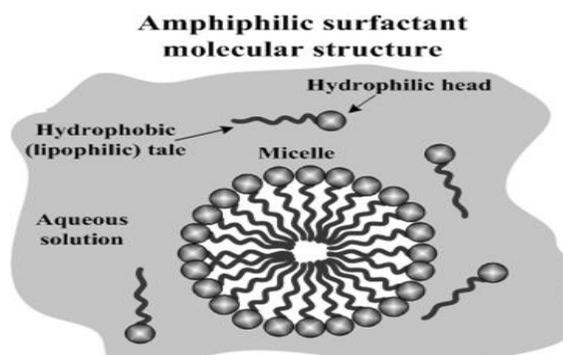
ซอร์บิทอล มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว ไม่มีกลิ่น นิยมใช้เป็นสารให้ความหวานแทนน้ำตาล และมีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) เป็นองค์ประกอบ นอกจากนี้มีการนำมาใช้เป็นสารก่อผลึกในอุตสาหกรรมพอลิเมอร์ ซอร์บิทอลมีสูตรโมเลกุล คือ $C_6H_{14}O_6$ และมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างของซอร์บิทอล

2.7 สารลดแรงตึงผิว [16]

สารลดแรงตึงผิวเป็นสารที่ภายในโครงสร้างประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic Group) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic Group) ส่วนที่ไม่ชอบน้ำมักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน โดยทั่วไปสารลดแรงตึงผิวจะมีโครงสร้างที่สำคัญซึ่งเมื่อเกิดการล้อมรอบสารใดๆ ที่เรียกว่า ไมเซลล์ (Micelle) แล้วส่วนที่ชอบน้ำหรือมีขั้วจะเข้าล้อมจับหรือผสมละลายได้ดีกับส่วนมีขั้ว และส่วนไม่ชอบน้ำหรือส่วนไม่มีขั้วจะเข้าล้อมรอบส่วนที่ไม่มีขั้ว เช่น สารอินทรีย์ต่างๆ และแว็กซ์ เป็นต้น รูปที่ 2.10 แสดงลักษณะของไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว การประยุกต์ใช้สารลดแรงตึงผิว เช่น ช่วยลดแรงตึงผิวเพื่อให้เกิดการผสมได้ดีขึ้นหรือเพิ่มความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของสารในระบบหลายองค์ประกอบ เป็นต้น



รูปที่ 2.10 โครงสร้างไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิว

2.7.1 เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, EG) [17]

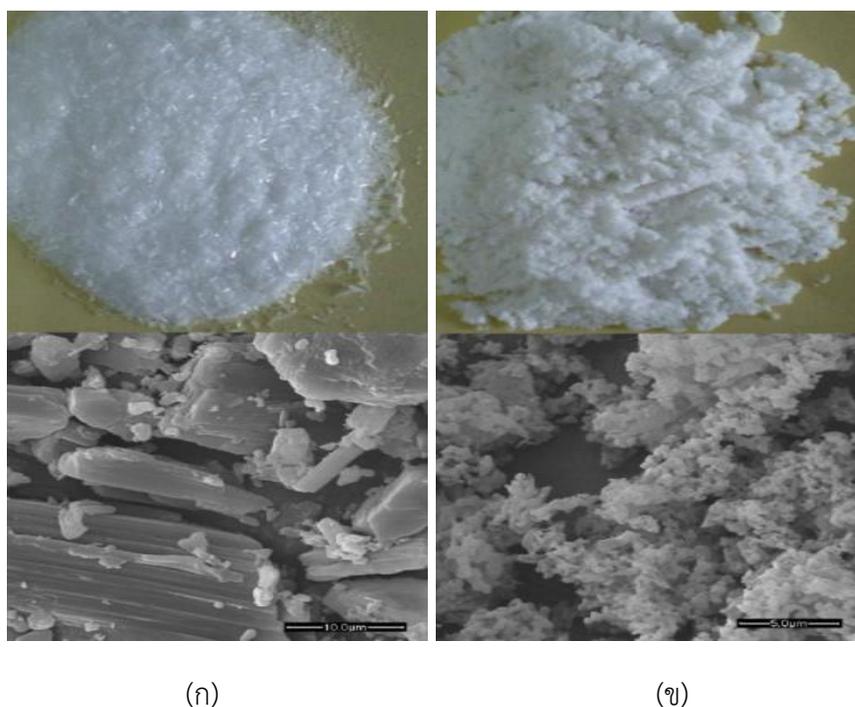
เอทิลีนไกลคอล เป็นสารไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นองค์ประกอบ สามารถละลายเข้ากับน้ำและช่วยลดแรงตึงผิวของน้ำได้ดี โดยเมื่ออัตราส่วนของเอทิลีนไกลคอลเพิ่มขึ้น แรงตึงผิวจะมีค่าลดลง โครงสร้างของเอทิลีนไกลคอลแสดงได้ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 โครงสร้างของเอทิลีนไกลคอล

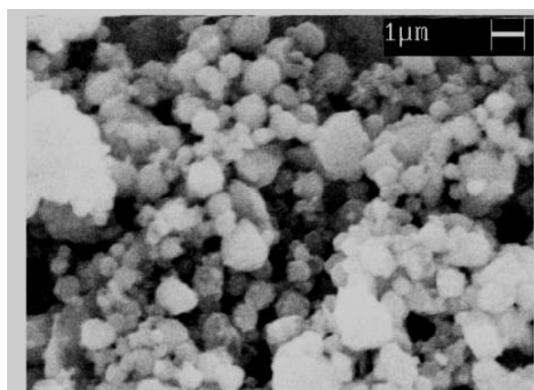
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Huimin Yu และคณะ [18] ศึกษาการลดขนาด Artemisinin ด้วยเทคนิค RESS โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวทำละลาย เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมยา ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มการออกฤทธิ์ของยา พบว่าสามารถลดขนาด Artemisinin จากขนาดประมาณ 30-1,200 μm เป็น 550 nm ที่อุณหภูมิและความดันอิมิตัว 62°C และ 250 bar ตามลำดับ ดังรูปที่ 2.12



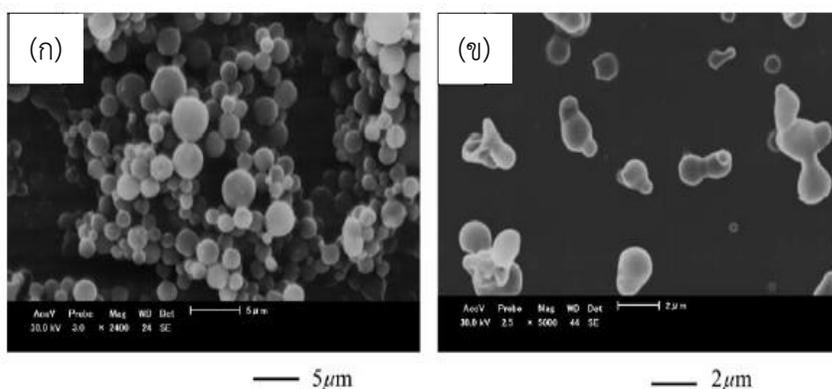
รูปที่ 2.12 อนุภาค Artemisinin (ก) ก่อนผ่านกระบวนการลดขนาด (ข) หลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเทคนิค RESS [18]

Luis Koen [19] ประสบผลสำเร็จในการใช้เทคนิค RESS ร่วมกับโพรเพนที่สถานะเหนือวิกฤตในการผลิตอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแว็กซ์ (C_{105}) เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการเคลือบผิวและกระบวนการพิมพ์ โดยสามารถผลิตอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแว็กซ์ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยน้อยกว่า $5 \mu\text{m}$ ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของอนุภาคทรงกลมขนาดเล็กของพาราฟินแว็กซ์ (C_{105}) [19]

Kiyoshi Matsuyama และคณะ [9] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในการผลิต PLA (L-Polylactic Acid) ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมโดยการฉีดพ่นผ่านหัวฉีดขนาดเล็กลงไปยังสารละลายของเหลว (Liquid Solution) หรือน้ำ โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์และแอลกอฮอล์เป็นสารทำละลายร่วม โดยผลจากการฉีดพ่นสารละลายผสมลงในน้ำสามารถผลิตอนุภาค PLA ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดเล็กเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการฉีดพ่นสารละลายผสมในสภาวะบรรยากาศดังรูปที่ 2.14 ซึ่งพบว่าการฉีดพ่นไปยังน้ำสามารถผลิต PLA ที่มีลักษณะเป็นทรงกลม (รูปที่ 2.14ก) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการฉีดพ่นไปยังสภาวะบรรยากาศหรืออากาศ (รูปที่ 2.14ข) ทั้งนี้เป็นผลมาจากการแพร่ของแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นตัวทำละลายร่วมในน้ำ และแรงตึงผิวระหว่างอนุภาค PLA กับน้ำส่งผลให้ลดแรงรวมตัวกันหรือแรงเชื่อมระหว่างอนุภาคซึ่งเป็นสาเหตุของการรวมตัวกันของอนุภาคทำให้อนุภาคที่ได้มีลักษณะไม่เป็นทรงกลม ดังนั้นการพ่นสารละลายผสมไปยังน้ำจึงสามารถผลิต PLA ที่มีลักษณะทรงกลมได้



รูปที่ 2.14 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของ PLA ที่ผ่านการผลิตด้วยเทคนิค RESS ที่ความดัน 200 bar อุณหภูมิ 40 °C หัวฉีดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.2 mm (ก) การฉีดไปยังน้ำ (ข) การฉีดพ่นไปยังสภาวะบรรยากาศ [9]

Can Quan และคณะ [20] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ร่วมกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในการผลิตอนุภาคขนาดเล็กของแวกซ์ คือ อัลคิลคีทีนไดเมอร์ (Alkyl Ketene Dimer, AKD) เพื่อประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว พบว่าสามารถผลิตอนุภาค AKD ที่มีขนาดอนุภาค 1-2 μm โดยอนุภาคจะมีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัว ซึ่งอธิบายผลของอุณหภูมิและความดันก่อนการขยายตัวที่ส่งผลต่อขนาดอนุภาค AKD ด้วยเทคนิค RESS จากอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturation Ratio, S) โดยอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดจะมีความสัมพันธ์กับ

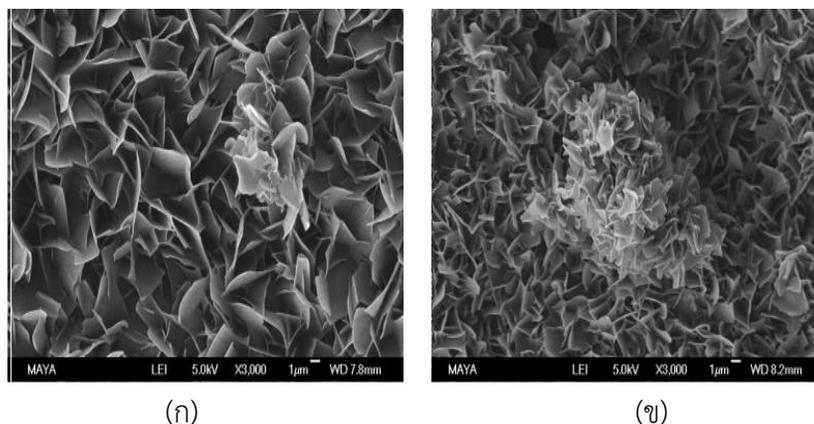
อัตราการเกิดนิวเคลียส (Nucleation Rate) และอัตราการเติบโต (Growth Rate) ซึ่งส่งผลต่อขนาดอนุภาคที่เกิดขึ้น อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเป็นการเปรียบเทียบค่าการละลายหรืออัตราส่วนโมลของตัวถูกละลายในตัวทำละลายที่สภาวะความดันและอุณหภูมิก่อนการขยายตัวเทียบกับที่สภาวะหลังการขยายตัว ค่าอัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดเปรียบเสมือนแรงขับ (Driving Force) ของการเกิดนิวเคลียสและอนุภาค อัตราส่วนการละลายอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลายในอุดมคติ (Ideal Solution) แสดงได้ดังสมการที่ (1.1)

$$S = \frac{y_{pe}(T_{pe}, P_{pe})}{y^*(T, P)} \quad (2.1)$$

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

Sameer V. Dalvi และคณะ [21] ศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิค RESS ในการเตรียมเฟออร์โนไฟเบรต (Ferrofibrate, FNB) โดยการฉีดพ่นสารละลายผสมระหว่าง FNB และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตไปยังตัวกลางสารละลายที่เป็นของเหลวผสมระหว่างน้ำและสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เช่น Tween80, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS), Pluronic F-68, Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC) และ Sodium Alginate (SA) เป็นต้น ผลการศึกษาพบว่า สามารถลดขนาดอนุภาค FNB ได้เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการฉีดพ่นสารละลายผสมลงไปยังตัวกลางน้ำที่ไม่ผสมสารลดแรงตึงผิว โดยอธิบายว่าสารลดแรงตึงผิวมีสมบัติพิเศษ คือ สารลดแรงตึงผิวมีโครงสร้างที่เรียกว่า ไมเซลล์ (Micelle) ที่มีทั้งส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ด้วยโครงสร้างนี้ สารลดแรงตึงผิวจะเข้าไปล้อมรอบอนุภาค FNB โดยหันส่วนที่มีขั้วเข้าหาน้ำ ในขณะที่ส่วนไม่มีขั้วจะเข้าจับกับ FNB การล้อมรอบอนุภาคในลักษณะนี้จะช่วยลดการรวมตัวกันของนิวเคลียสของอนุภาคในช่วงการเติบโตของอนุภาคหรือในช่วงการขยายตัวของสารละลายผสม อนุภาคจึงมีความเสถียรตัวอย่างรวดเร็ว (Stabilizing) ทำให้ระดับการรวมตัวกันของอนุภาคลดลง อนุภาค FNB ที่เตรียมได้ จึงมีขนาดเล็กลง นอกจากนี้พบว่าการเพิ่มสัดส่วนความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่ผสมร่วมกับน้ำจะช่วยลดขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค FNB ที่เตรียมได้ เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวสามารถแพร่เข้าจับ FNB ได้เร็วขึ้น จึงช่วยให้อนุภาคเสถียรตัวได้เร็วขึ้น อนุภาค FNB จึงมีขนาดเล็กลง

Irene Rodriguez-Meizoso และคณะ [22] ศึกษาผลของการเติมสารที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพจากธรรมชาติ (Bioactive Natural Compound, BNC) ในการเตรียมอนุภาคอัลคิลคีทีนไดเมอร์ (Alkyl Ketene Dimer, AKD) ด้วยเทคนิค RESS เพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการเคลือบผิว โดยใช้สารละลายผสมระหว่างแวกซ์ AKD และ BNC ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยเทคนิค RESS พบว่า การเติม BNC จะช่วยลดขนาดอนุภาค AKD ได้ ดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ภาพถ่ายกำลังขยายสูงของพื้นผิวสารผสมระหว่าง BNC และ AKD ที่สัดส่วน

(ก) 100 wt% AKD (ข) 5 wt% BNC/AKD [22]