

วารสารปริทรรศน์

2.1 การสกัดสารด้วยก๊าซสภาวะวิกฤต (Extraction with supercritical gases)

การสกัดสารด้วยก๊าซสภาวะวิกฤตเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ solvent power ของของไหลสภาวะวิกฤต (supercritical fluid) ที่อุณหภูมิและความดันใกล้จุดวิกฤตซึ่งจะมีประสิทธิภาพพิเศษในการแยกสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำถึงปานกลาง และเป็นสารชนิดที่มีสภาพมีขั้วต่ำ (low polarity) หลักการของเทคนิคนี้มีข้อดีว่าการกลั่น คือ สามารถแยกสารที่อุณหภูมิปานกลางได้ จึงเป็นเทคนิคที่น่าสนใจในอุตสาหกรรมด้านอาหาร และอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ในการเปรียบเทียบกับตัวทำละลายที่เป็นของเหลว พบว่าของไหลสภาวะวิกฤตมีความสามารถในการแพร่สูง (high diffusivity) มีความหนืดต่ำทำให้สามารถสกัดสารได้เร็ว และเกิดการแยกวัฏภาคได้เร็วด้วย solvent power ของของไหลสภาวะวิกฤตสามารถเปลี่ยนไปได้ในช่วงกว้างโดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดัน และสามารถหมุนเวียนนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ได้ การนำการสกัดโดยใช้ของไหลสภาวะวิกฤตชนิดต่าง ๆ ในงานอุตสาหกรรมแสดงในตารางที่ 2.1

ข้อมูลสมดุลระหว่างไอกับของเหลว (vapor-liquid equilibrium data) ของระบบไฮโดรคาร์บอนทวิภาค (binary hydrocarbon systems) ที่ความดันสูง เริ่มมีขึ้นในปี 1930 และปี 1943 เริ่มมีการใช้ข้อมูลเหล่านี้ในการแยกยางมะตอยออกจากน้ำมันปิโตรเลียม

ในรัสเซียซูซ (Zhuze, 1958) อธิบายการใช้โพรเพนสภาวะวิกฤต (supercritical propane) และแสดงการแยกลำดับส่วนของน้ำมันปิโตรเลียมด้วยมีเทนสภาวะวิกฤต (supercritical methane) รวมทั้งการสกัดไซโอโซซีไรท์ (ozocerite) จากลินแรม และการสกัดลาโนลิน (lanolin) จากไซชั้นของไซส์ตว์ (wool grease)

ในปี 1971 พอลและไวส์ (Paul and Wise, 1971) ได้จัดทำหนังสือเรื่องหลักการสกัดสารด้วยก๊าซ (The principle of gas extraction) และมีการประชุมแลกเปลี่ยนความคิดเห็นเรื่องการสกัดสารด้วยก๊าซสภาวะวิกฤตครั้งแรกในปี 1978 ที่ประเทศเยอรมัน

ตารางที่ 2.1 แสดงการสกัดโดยใช้ของไหลสภาวะวิกฤตชนิดต่าง ๆ ในงานอุตสาหกรรม
ที่มา : Perrut, 1986

OBJECT	SOLVENT	INDUSTRIAL DEVELOPMENT
NATURAL SUBSTANCES AND FOOD PRODUCTS		
Decaffeination - coffee - tea Resins from hop Spices : pepper, nutmeg, piment Aroma : fruit, meat, fishes Essential oil Nicotin from tobacco Pyridine Oils (animals and vegetable)	CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂	Industrial unit (HAG, RFA) Industrial production (RFA) Industrial unit (Australia, GB, RFA, USA) Industrial production (RFA) Laboratory, Pilot Laboratory Laboratory, Pilot Industrial development on moving, Pilot Pilot, First industrial development on moving in RFA
AQUEOUS MIXTURE		
Ethanol during fermentation Alcohol Carboxylic acids Recovery of organic waste Desalting of sea water	CO ₂ CO ₂ CO ₂ CO ₂ , C ₂ H ₄ C ₃ H ₆ HCs, C ₁₁ -C ₁₂ Isopropyl- benzene	Pilot Laboratory, Pilot Patent Laboratory Patent
REGENERATION OF ACTIVATED CARBON		
	CO ₂	Pilot
TREATMENT OF PETROLEUM PRODUCTS		
Deasphalting of residues Regeneration of turpentine Extraction of bitumen Clearing of drilling	C ₃ -C ₅ C ₃ (CO ₂ , C ₂ H ₄) Benzene, C ₅ CO ₂ , Freon 12	Industrial unit Pilot Pilot Laboratory, Pilot
TREATMENT OF WOOD		
Extraction of turpentine	CO ₂	Patent, Pilot

2.2 ความสามารถในการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย

คาร์บอนไดออกไซด์เป็นก๊าซเฉื่อยไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ ไม่ช่วยในการเผาไหม้ แต่ช่วยให้ไฟดับหนักกว่าอากาศประมาณ 1.5 เท่า อยู่ในสภาพที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิ -55 ถึง 31 องศาเซลเซียส และที่ความดัน 5 ถึง 74 บาร์ สภาวะวิกฤตอยู่ที่อุณหภูมิ 31.06 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤตที่ 73.8 บาร์ และความหนาแน่นวิกฤตเท่ากับ 0.468 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของคาร์บอนไดออกไซด์แสดงในภาคผนวก ก.

คาร์บอนไดออกไซด์เหลวเป็นตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว (non-polar solvent) สภาพมีขั้วได้ (polarizability) ของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 26.5×10^{-25} ลูกบาศก์เซนติเมตร ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าเมื่อเทียบกับพวกไฮโดรคาร์บอนทั้งหมด ยกเว้นมีเทน (methane) สภาพมีขั้ว (polarity) ของคาร์บอนไดออกไซด์ใกล้เคียงกับเฮกเซน (hexane) และเพนเทน (pentane) สามารถผสมกันได้ดีกับตัวทำละลายตั้งแต่เมทานอล (methanol) ไปจนถึงเพนเทน (pentane) และพวกไฮโดรคาร์บอนบริสุทธิ์ (pure hydrocarbons) โมโนเทอร์ปีน (monoterpenes) อัลดีไฮด์ริกและคีโตนิกโมโนเทอร์ปีน (aldehydic and ketonic monoterpenes) และพวกกรดคาร์บอนิกเหลว (liquid carbonic acid) การละลายของสารต่าง ๆ ในคาร์บอนไดออกไซด์เหลว แสดงในตารางที่ 2.2

ในสภาพก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายในน้ำมันดิบและสารไฮโดรคาร์บอนได้ดีกว่าน้ำหรือสารละลายที่มีขั้วอื่น ๆ

ความเหมาะสมของคาร์บอนไดออกไซด์เหลวที่ใช้เป็นตัวทำละลายพิจารณา ดังนี้

1. สมดุลวัฏภาค (phase equilibria)

เป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุดสำหรับสารอินทรีย์หลายชนิด (Filippi, 1982)

การละลายซึ่งกันและกันกับน้ำมีค่าน้อย

การระเหยสัมพัทธ์ (relative volatility) สูง เมื่อเปรียบเทียบกับสารอินทรีย์ที่สกัดได้ ทำให้สามารถแยกออกจากสารชนิดอื่นได้ง่าย

2. สมบัติการขนถ่าย (transport properties)

ค่าความหนืดต่ำ

สัมประสิทธิ์การกระจาย (diffusion coefficient) มีค่าสูงเคลื่อนที่ได้เร็ว

- 3. คุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ (thermodynamic properties)
สามารถสร้างสภาพที่จุดวิกฤต (critical point) ได้
ค่าความร้อนของการระเหย (enthalpy of vaporization) มีค่าต่ำ
- 4. ความปลอดภัย (safety)
ไม่เป็นพิษและไม่ติดไฟ
- 5. ทางเศรษฐศาสตร์ (economics)
ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์มีราคาถูกกว่าตัวทำละลายอื่น ๆ และหาได้ง่าย

ตารางที่ 2.2 แสดงการละลายของสารประกอบต่าง ๆ ในคาร์บอนไดออกไซด์เหลว
ที่มา : Schultz and Randall, 1970

FULLY MISCIBLE (Francis, 1954)	PARTIAL (% by wt.) (Francis, 1954)	INSOLUBLE (Schultz, 1966)
H ₂ S, CS ₂ , CCl ₄ , SO ₂	Water 0.1	Most inorganic salts
Gasoline	Iodine 0.2	β -carotene
Limonene	Lubricating oil 0.7	Urea
Benzene	Paraffin wax 1.0	Glycine
Acetonitrile	Naphthalene 2.0	Phenylacetic acid
Pyridine	Aniline 3.0	Oxalic acid
Acetic acid	o-Nitroanisole 2.0	Succinic acid
Caprylic acid	Oleic acid 2.0	Malic acid
Ethyl lactate	Lactic acid 0.5	Tartaric acid
Amyl acetate	Buthyl stearate 3.0	Citric acid
Glycerol triacetate	Ethyl anthranilate 6.0	Ascorbic acid
Ethyl alcohol	Glycerol monoacetate 1.0	Dextrose
Hexyl alcohol	Glycerol 0.05	Sucrose
Benzaldehyde	n-Decyl alcohol 1.0	
Camphor	Aldol 11.0	
Thiophene		
Stannic chloride		

2.3 การสกัดสารที่มีอยู่ในธรรมชาติ (extraction of natural products)

สารที่มีอยู่ในธรรมชาติประกอบด้วยผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โดยเรียงตามน้ำหนักโมเลกุลของสารจากมากไปน้อย หรือความสามารถในการระเหยจากมากไปน้อย ดังนี้ หัวน้ำมัน (essential oil) โมเลกุลใหญ่ของเทอร์ปีน (heavier terpenes) กรดไขมัน (fatty acid) ไข (waxes) เรซิน (resin) และสี (pigments)

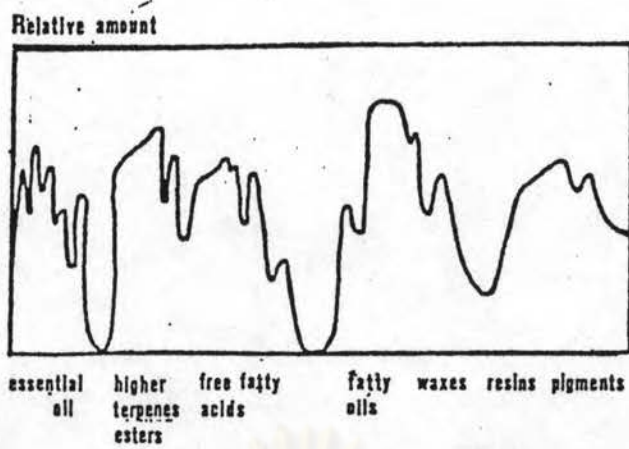
การเปรียบเทียบการแยกองค์ประกอบของสารที่มีอยู่ในธรรมชาติ ด้วยเทคนิคการกลั่นด้วยไอน้ำ และการสกัดโดยใช้ตัวทำละลายดังนี้ ตัวทำละลายที่มีขั้ว ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้ว ของเมทิลีนคลอไรด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.2 ถึง 2.5 โดยส่วนที่มีการแรงเงา คือ สารที่สามารถสกัดออกได้

การกลั่นด้วยไอน้ำ (steam distillation) สามารถแยกองค์ประกอบที่เป็นหัวน้ำมันที่ระเหยได้เท่านั้น จากรูปส่วนที่แรงเงาคือบริเวณที่สามารถกลั่นออกมาได้ องค์ประกอบส่วนที่เหลือไม่สามารถกลั่นออกมาได้

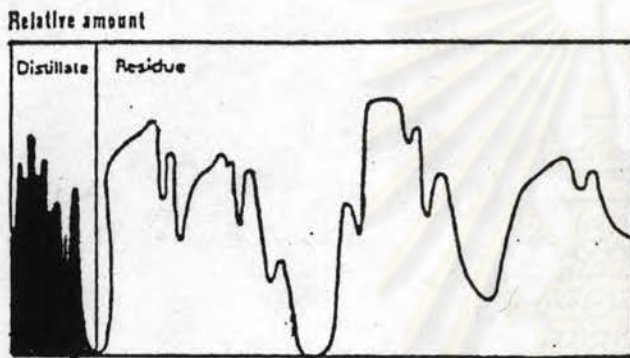
การสกัดด้วยตัวทำละลายที่มีขั้ว (polar solvent extraction) ตัวทำละลายคือสารผสมของน้ำกับเอทานอล พบว่าวิธีนี้เกิดการสูญเสียสารที่ระเหยได้ง่าย และสามารถสกัดสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ ทางซ้ายมือดัง ในรูปที่ 2.3

การสกัดด้วยตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วอื่น ๆ ตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วในที่นี้ใช้เมทิลีนคลอไรด์ (methylene chloride) พบว่าวิธีนี้เกิดการสูญเสียสารที่ระเหยง่าย และไม่สามารถสกัดองค์ประกอบที่เป็นพอลิเมอร์โมเลกุลใหญ่ (heavy polymer) ดังแสดงในรูปที่ 2.4

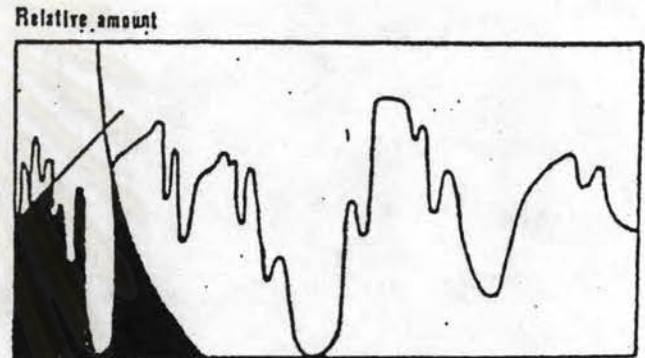
การล้างสกัดสารด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 พบว่าสามารถแยกองค์ประกอบของสาร ได้ดีกว่าวิธีอื่นและไม่เกิดการสูญเสียสารที่ระเหยได้ง่าย การสกัดที่ความดัน 60 บาร์ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส สามารถสกัดสารพวกหัวน้ำมันและเทอร์ปีนโมเลกุลใหญ่ บางส่วน การสกัดที่ความดัน 100 บาร์ สามารถสกัดสารพวกหัวน้ำมัน เทอร์ปีนโมเลกุลใหญ่ ทั้งหมดและกรดไขมัน การสกัดที่ความดัน 300 บาร์ สามารถสกัดองค์ประกอบทั้งหมดของสารที่มีอยู่ในธรรมชาติ การสกัดสารที่มีอยู่ในธรรมชาติโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย สามารถทำการสกัดแบบลำดับส่วน (fractionated extraction) ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันต่าง ๆ ณ อุณหภูมิหนึ่ง ๆ



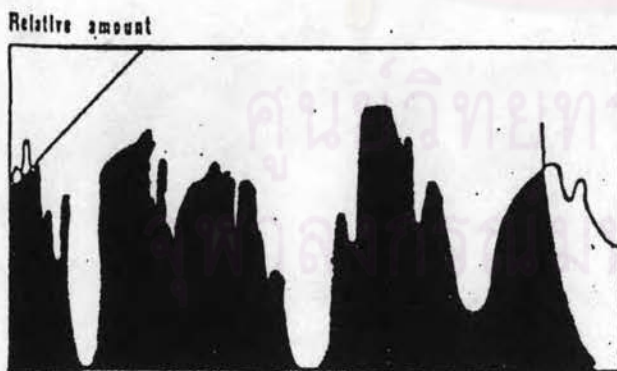
รูปที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของสารที่มีอยู่ในธรรมชาติ



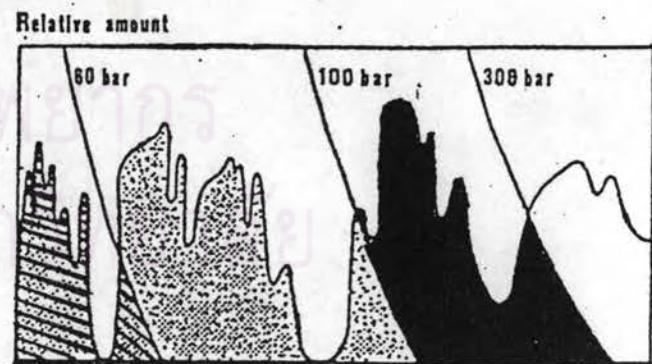
รูปที่ 2.2 แสดงองค์ประกอบของสารที่ได้จากการกลั่นด้วยไอน้ำ



รูปที่ 2.3 แสดงองค์ประกอบของสารที่ได้จากการสกัดด้วยตัวทำละลายผสมของ เอทานอลและน้ำ



รูปที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบของสารที่ได้จากการสกัดด้วยตัวทำละลายที่ไม่มีขีวของ เมธิลีนคลอไรด์



รูปที่ 2.5 แสดงองค์ประกอบของสารที่ได้จากการสกัดด้วยคาร์บอน ไดออกไซด์

ที่มา : Brogle, 1982

2.4 ทฤษฎีการสกัดสารด้วยของไหลสภาวะวิกฤต

การแยกสารละลายออกเป็นวัฏภาคของตัวถูกละลาย (solute-rich phase) กับวัฏภาคของตัวทำละลาย (solvent-rich phase) กระทำโดยการใช้ความร้อนที่อุณหภูมิใกล้จุดวิกฤตของตัวทำละลาย ทำให้เกิดความแตกต่างระหว่างปริมาตรอิสระ (free volume) หรือความสามารถในการขยายตัว (thermal expansivity) ของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย ดังนั้นจึงสามารถแยกสารละลายเป็นวัฏภาคของตัวถูกละลายและตัวทำละลายได้ พบว่าการใช้ของไหลสภาวะวิกฤตที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะทำให้อุณหภูมิวิกฤตของสารละลายลดลง ดังนั้นจึงสามารถแยกสารละลายได้ที่อุณหภูมิต่ำ

อุณหภูมิวิกฤตของสารละลาย ขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีของส่วนประกอบ (chemical nature of the components) ขนาดของโมเลกุล (molecular size) น้ำหนักโมเลกุลของสารและจุดวิกฤตของตัวทำละลายนั้น (Seckner, McClellan and McHugh, 1988)

การละลายของสารในสารละลายที่เจือจางของของไหลสภาวะวิกฤต เกิดขึ้นเนื่องจากการที่โมเลกุลของตัวทำละลายเข้าล้อมรอบโมเลกุลของสาร ทำให้โมเลกุลของสารเคลื่อนที่ได้ (mobile) ตัวทำละลายในที่นี้หมายถึงของไหลสภาวะวิกฤต ซึ่งจะอยู่ในสภาวะที่เป็นของเหลวมากกว่าก๊าซ ทั้งนี้เพราะการละลายของสารจะเกิดขึ้นในสารละลาย โมเลกุลของสารที่มีขนาดใหญ่การละลายจะลดลง ทั้งนี้เพราะ โมเลกุลของตัวทำละลายไม่สามารถที่จะทำให้โมเลกุลของสารเกิดการเคลื่อนที่ได้ง่าย

2.4.1 ขนาดของกลุ่มโมเลกุลในสารละลาย (Debenedetti, 1978)

จำนวนโมเลกุลของตัวทำละลายที่ล้อมรอบ 1 โมเลกุลของสาร เรียกว่าขนาดกลุ่ม (cluster sizes) การละลายของสารจะแปรตามขนาดกลุ่ม ทั้งนี้เพราะเมื่อขนาดกลุ่มใหญ่ขึ้น การบีบ (compressibility) ก็เพิ่มขึ้น ทำให้การละลายเพิ่มขึ้น

สมการแสดงขนาดของกลุ่มของสารมีดังนี้

$$\bar{z}_c = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\langle \sqrt{N_1 \cdot N_2} \rangle / \langle N_1 \rangle) \quad (2.1)$$

หรือแสดงได้ด้วยสมการ

$$\bar{V}_1^{\circ} d^{\circ} = d^{\circ} kTK_T^{\circ} - \mathfrak{E}_c \quad (2.2)$$

เทอม 1 เทอม 2 เทอม 3

โดย

เทอม 1	แสดง partial molar volume term
เทอม 2	แสดง compressibility term
เทอม 3	แสดง cluster sizes term

เมื่อ N_1, N_2 แสดงจำนวนโมเลกุลของตัวถูกละลายและตัวทำละลายตามลำดับ

d° แสดงความหนาแน่นของตัวทำละลายในสารละลายเจือจาง

k แสดงค่าคงที่โบลทซ์แมน

K_T° แสดงค่า isothermal compressibility ของตัวทำละลายในสารละลายที่

เจือจาง

\bar{V}° แสดงค่า partial molar volume

การเติมตัวทำละลายร่วม (cosolvent) ปริมาณเล็กน้อยลงในสารละลายที่เจือจางของของไหลสภาวะวิกฤต จะทำให้การละลายของสารเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังเป็นการเลือกการละลายสารชนิดต่าง ๆ ตามน้ำหนักโมเลกุลของสารด้วย ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดแรงดึงดูดที่แข็งแรงระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายร่วมกับโมเลกุลของสาร ทำให้ขนาดกลุ่มเพิ่มขึ้น ดังนั้นการละลายของสารจึงเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนโมเลกุลของสารที่มีขนาดใหญ่ ตัวทำละลายร่วมไม่ค่อยมีผลต่อการละลายมากนัก ถึงแม้ว่าขนาดกลุ่มจะเพิ่มขึ้นแต่ยังไม่มีผลพอที่จะทำให้โมเลกุลของสารเคลื่อนที่ได้

2.4.2 การละลายของของแข็งในสารละลายเจือจาง (William, 1981)

ตัวแปรที่มีผลต่อการละลายของสารในสารละลายเจือจางของของไหลสภาวะวิกฤต ประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน ความหนาแน่น และความเข้มข้นของตัวทำละลายร่วม

การละลายของสาร กำหนดให้อยู่ในสมการดังนี้

$$Y_1 = E (P_1^s / P) \quad (2.3)$$

เมื่อ

Y_1 แสดง ความสามารถในการละลายของของแข็งในของไหลสภาวะวิกฤต

(the solubility of the solid in supercritical fluid)

E แสดง enhancement factor ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่เฉพาะของระบบที่ศึกษา แสดง สัดส่วนระหว่างการละลายจริงต่อการละลายสัมบูรณ์

P_1^s แสดง ความดันไอของของแข็งบริสุทธิ์ที่จะละลาย

P แสดง ความดันรวม (total pressure)

ค่า E หาได้จากสมการ

$$\ln E = (V_1^s - 2B_{12}) / V \quad (2.4)$$

เมื่อ

B_{12} แสดง cross virial coefficient

V_1^s แสดงปริมาตรของของแข็ง (volume of pure solid)

V แสดงปริมาตรรวม (total volume)

ค่า B_{12} แสดงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลาย และโมเลกุลของสาร ถ้าแรงดึงดูดมาก B_{12} จะมีค่าเป็นลบมากขึ้นทำให้การละลายเพิ่มขึ้น

การละลายของสารจากสมการ (2.3) และ (2.4) สามารถนำมาสรุปผล ได้ 2 ประการ คือ

1) การสกัดสารด้วยของไหลสภาวะวิกฤต

การสกัดสารที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ปริมาตร (V) ลดลง ดังนั้น E เพิ่มขึ้น การละลายก็เพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันการสกัดสารที่อุณหภูมิต่ำจะทำให้ P_1^s ลดลงด้วย ดังนั้นการละลายจึงลดลง จากผลทั้ง 2 กรณี ที่ขัดแย้งกันจึงทำให้ การละลายของสารมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิที่เหมาะสม (optimum temperature)

ในการทำงานเดียวกันความดันก็มีผลต่อการละลายของสารด้วย คือ ถ้าทำการสกัดสารที่ความดันสูงจะให้ผลต่อสมการเหมือนกับสกัดสารที่อุณหภูมิต่ำ ดังนั้นการละลายของสารจะมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ และความดันที่เหมาะสม (optimum temperature and optimum pressure)

2) การสกัดสารที่อุณหภูมิต่ำ ๆ

ก๊าซที่มีอุณหภูมิลดลงจะทำให้ค่า B_{12} เป็นลบมากขึ้น ดังนั้นการละลายจึงเพิ่มขึ้นนั่นคือก๊าซที่มีอุณหภูมิลดลงจะมีความสามารถในการเป็นตัวทำละลายที่ดีกว่าก๊าซที่มีอุณหภูมิลดต่ำ แต่ในทางปฏิบัตินิยมใช้ก๊าซที่มีอุณหภูมิลดที่ใกล้เคียงกับสภาวะแวดล้อม ทั้งนี้เพราะคำนึงถึงการทำงานและการลงทุน ดังนั้นการสกัดสารโดยทั่วไปจึงนิยมใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์

2.4.3 การวิเคราะห์การละลายโดยใช้ศักย์ทางเคมี

(Gitterman and Procaccia, 1983)

การวิเคราะห์การละลายของสารทางเทอร์โมไดนามิกส์ในที่นี้วิเคราะห์ในแง่ของสัดส่วนโมลกับความดัน ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ความชันของการละลายแบ่งเป็น 3 บริเวณ ได้แก่ บริเวณที่ต่ำกว่าจุดวิกฤต(I) บริเวณใกล้จุดวิกฤต(II) และบริเวณที่อยู่เหนือจุดวิกฤต(III) ที่สภาวะสมดุล ศักย์ทางเคมี (chemical potential, μ_1) ของสารในวัฏภาคของของแข็งจะเท่ากับในวัฏภาคของก๊าซ

$$\mu_1^s = \mu_1^g \quad (2.5)$$

เนื่องจากศักย์ทางเคมีขึ้นกับอุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนโมลของสาร ซึ่งสัดส่วนโมลของสารในวัฏภาคของของแข็งมีค่าเท่ากับ 1 ดังนั้นสมการ (2.5) จึงเขียนใหม่เป็น

$$\mu(T,P,X) = \mu_1^s(T,P) - \mu_1^g(T,P,X) = 0 \quad (2.6)$$

เมื่อนำสมการ (2.6) มาหาอนุพันธ์ (differential) ที่อุณหภูมิคงที่จะได้

$$d\mu(T,P,X) = (\partial\mu_1^s/\partial P)_T dP - (\partial\mu_1^g/\partial P)_{T,X} dP - (\partial\mu_1^g/\partial X)_{T,P} X = 0 \quad (2.7)$$

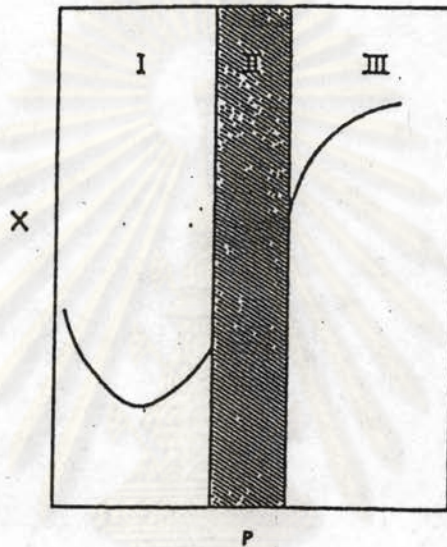
นั่นคือ

$$\left(\frac{\partial X}{\partial P}\right)_{T, \text{eq. line}} = (V^s - \bar{V}) / \left(\frac{\partial \mu_1^s}{\partial X}\right)_{T,P} \quad (2.8)$$

โดยที่

V^s (molar volume in the solid phase) แทนด้วย $\left(\frac{\partial \mu_1^s}{\partial P}\right)_T$

\bar{V} (partial volume of the solute) แทนด้วย $\left(\frac{\partial \mu_1^s}{\partial P}\right)_{T,X}$



รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการละลายกับความดัน
ที่มา : Gitterman and Procaccia, 1983)

สมการ (2.8) เป็นสมการทั่วไปที่ใช้ในการอธิบายความชันของการละลาย
ทั้ง 3 บริเวณได้เป็นอย่างดี

1) บริเวณที่ต่ำกว่าจุดวิกฤต

เนื่องจาก $\mu_1^s = \mu_1^o(T,P) + RT \ln X \quad (2.9)$

ดังนั้น $\left(\frac{\partial \mu_1^s}{\partial X}\right)_{T,P} = RT / X \quad (2.10)$

แทนค่า $\left(\frac{\partial \mu_1^s}{\partial X}\right)_{T,P}$ ลงในสมการ (2.8) จะได้

$$\left(\frac{\partial \ln X}{\partial P}\right)_{T, \text{eq. line}} = (V^s - \bar{V}) / RT \quad (2.11)$$

ที่ความดันต่ำกว่าจุดวิกฤต สภาวะของก๊าซจะเป็นก๊าซอุดมคติ (ideal gas) และสัดส่วนปริมาตร (partial volume) ของสาร (\bar{V}) มีค่ามากกว่าปริมาตรโมลในวัฏภาคของของแข็ง (V^s)

$$\bar{V} \gg V^s$$

นั่นคือ $(\partial \ln X / \partial P)_{T, \text{eq. line}} < 0$ กล่าวคือ ที่บริเวณต่ำกว่าจุดวิกฤต ความชันของการละลายเป็นลบ โดยมีจุดต่ำสุดที่ $\bar{V} = V^s$

เมื่ออนุพันธ์ครั้งที่ 2 ในสมการ (2.11) จะได้

$$(\partial^2 \ln X / \partial P^2)_{T, \text{eq. line}} = (1/RT) [(\partial V^s / \partial P)_T - (\partial \bar{V} / \partial P)_{T, X}] \quad (2.12)$$

เนื่องจาก compressibility ของของแข็งมีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ดังนั้น $|\partial V^s / \partial P| \ll |\partial \bar{V} / \partial P|$ พบว่าเมื่อเพิ่มความดันความชันของการละลายจะเป็นบวก ทั้งนี้ เพราะเมื่อเพิ่มความดัน $(\partial \bar{V} / \partial P)$ จะยังมีค่าเป็นลบเพิ่มขึ้นทำให้การละลายเพิ่มขึ้น

2) บริเวณที่ใกล้จุดวิกฤต

ที่บริเวณใกล้จุดวิกฤตจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงศักย์ทางเคมี กล่าวคือ $(\partial \mu_1^s / \partial X)_{T, P}$ มีค่าเข้าใกล้ศูนย์ ทำให้ความชันของการละลายเพิ่มขึ้นอย่างมาก ดังนั้น บริเวณที่ใกล้จุดวิกฤต การละลายของสารจะเพิ่มขึ้นมาก และที่จุดวิกฤต $(\partial \mu_1^s / \partial X)_{T, P} = 0$ และ $(\partial X / \partial P)_{T, \text{eq. line}}$ มีค่าเข้าใกล้ infinite นั่นคือการละลายเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

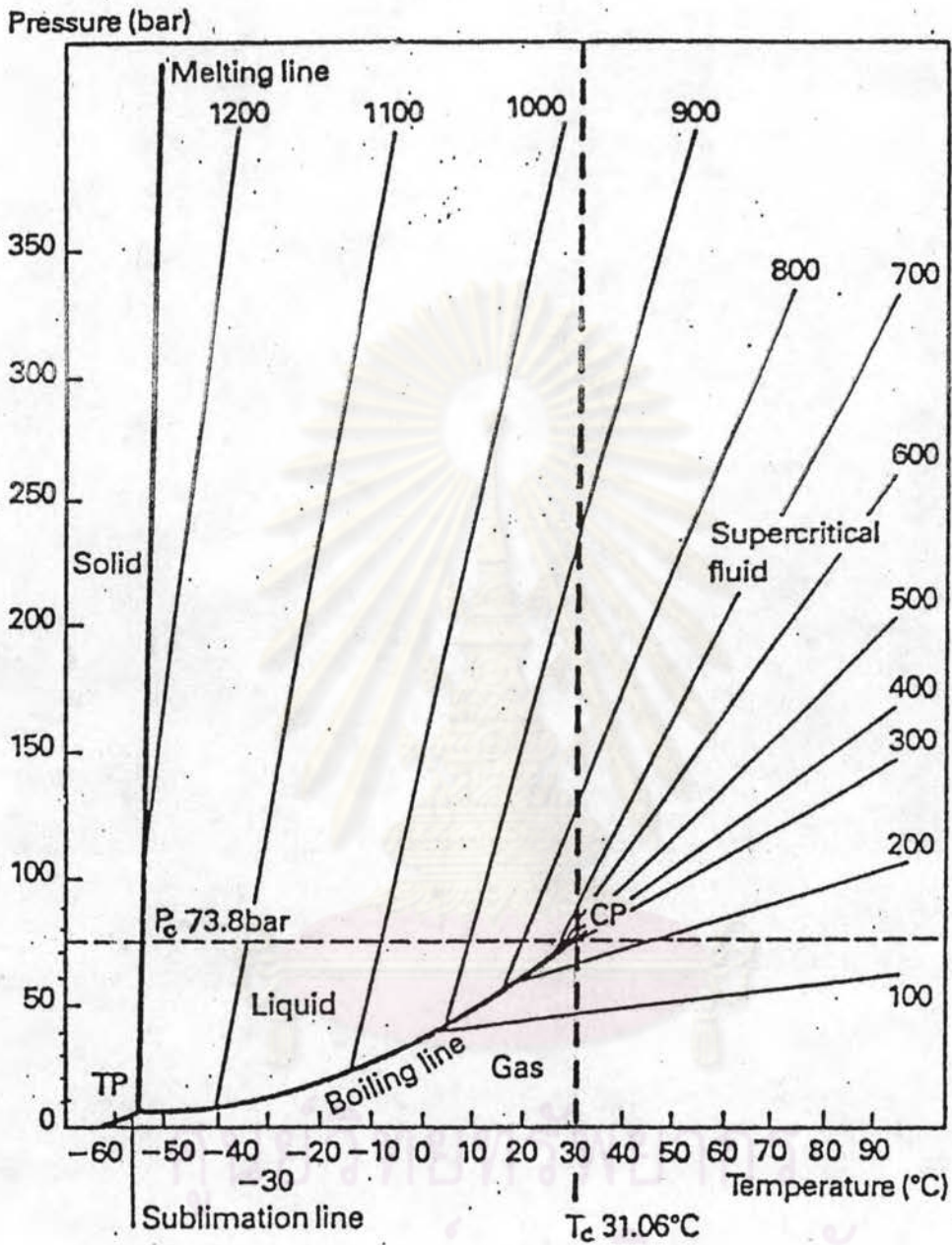
3) บริเวณที่อยู่เหนือจุดวิกฤต

อธิบายโดยใช้สมการ (2.12) เมื่อเพิ่มความดันมีผลทำให้การละลายเพิ่มขึ้นด้วย

2.5 กระบวนการสกัดสารโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดันสูง

เมื่อพิจารณาแผนผังวัฏภาค (phase diagram) ในรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสถานะของของแข็ง ของเหลว และก๊าซ ที่อุณหภูมิและความดันต่าง ๆ จะเห็นว่า มีเส้น 3 เส้นที่แบ่งคาร์บอนไดออกไซด์ออกเป็น 3 บริเวณตามสถานะ เส้นดังกล่าว คือ เส้นการเดือด (boiling line) เส้นการหลอม (melting line) และเส้นการระเหิด (sublimation line) บริเวณสามเหลี่ยมที่เป็นของของเหลวอยู่ระหว่างเส้นการเดือด เส้นการหลอม และได้เส้นความดันวิกฤต เรียกว่า คาร์บอนไดออกไซด์เหลวสภาวะวิกฤต (subcritical liquid carbon dioxide) เป็นบริเวณที่มีความหนาแน่นสูงแต่มีอุณหภูมิต่ำ ดังนั้นคาร์บอนไดออกไซด์เหลวจึงมีความสามารถในการเป็นตัวทำละลายแบบ medium solvent power โดยมากจะสกัดสารที่อุณหภูมิต่ำ 0 ถึง 20 องศาเซลเซียส

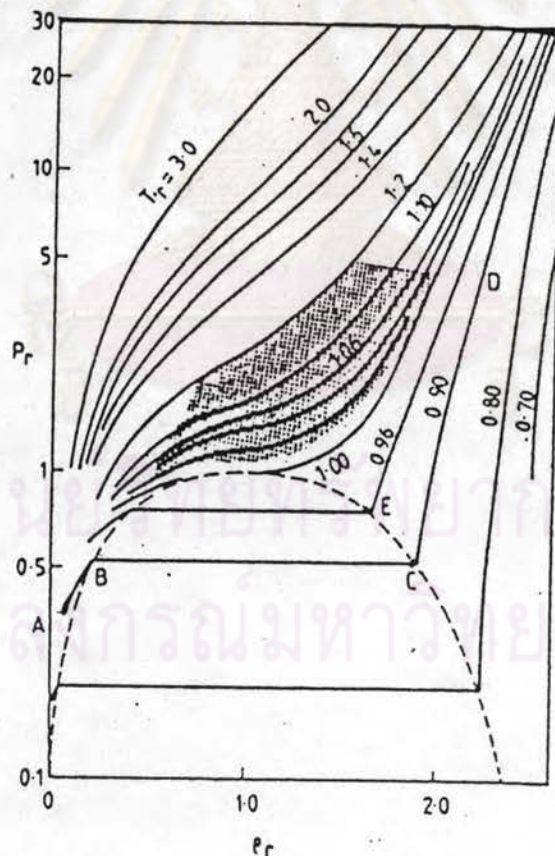
บริเวณที่อยู่เหนืออุณหภูมิและความดันวิกฤต เรียกว่า บริเวณสภาวะวิกฤต (super-critical region) เป็นบริเวณที่ไม่สามารถแยกคาร์บอนไดออกไซด์เป็นของเหลวหรือก๊าซได้ แต่จะอยู่ในสภาพของไหล (fluid) ในสภาพนี้ solvent power จะขึ้นกับความดันและอุณหภูมิ การสกัดสารในทางปฏิบัตินิยมใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในสภาพสภาวะวิกฤต กล่าวคือมีความดันลดทอน (reduced pressure, P_r) มากกว่า 1.0 และอุณหภูมิลดทอน (reduced temperature, T_r) เข้าใกล้ 1.0 เนื่องจากช่วงนี้สารจะมีคุณสมบัติเป็นตัวทำละลายที่ดี มีความหนาแน่นสูง ในขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิหรือความดันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ซึ่งจะทำให้ค่า solvent power ของสารสูงขึ้นมาก เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 2.8 นอกจากนี้อาจจะใช้ในสภาพของเหลวที่ใกล้สภาวะวิกฤต (near-critical liquid) คือ มีอุณหภูมิลดทอนอยู่ในช่วง 0.95 ถึง 1.0 เพราะถ้าอุณหภูมิลดทอนยิ่งสูงความหนาแน่นยิ่งลดลงทำให้ solvent power ลดลง และถ้าความดันลดทอนสูงกว่า 5 หรือ 6 จะสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายมาก เนื่องจากการใช้ความดันสูง การสกัดสารด้วยของไหลสภาวะวิกฤตในกระบวนการทางอุตสาหกรรม แสดงในตารางที่ 2.3



รูปที่ 2.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ ความดัน และความหนาแน่น
 ของคาร์บอนไดออกไซด์ (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)
 ที่มา : Faznjevic, 1976

ตารางที่ 2.3 แสดงการสกัดสารด้วยของไหลสภาวะวิกฤตในกระบวนการทางอุตสาหกรรม
ที่มา : Faznjevic, 1976

Charge	Extract	Solvent	Extraction conditions		Recovery conditions
			P, atm	T, °C	
Petroleum	light HC	propane, propylene	100-150	100	50 bar 100 C
Wool fat	lanolin	propane, propylene	60-110	100-105	1 bar
Petroleum	HC fractions	ethylene	40-120	20	40 bar
Coffee beans	caffeine	CO ₂ , N ₂ O	120-180	40-80	adsorption on act. carbon
Tobacco	nicotine	CO ₂ , N ₂ O, SF ₆ , aromatics, halog. HC	65-1000	35-100	subcritical adsorption
Hops	resins, α- and β-acids	CO ₂	70-400	45-50	subcritical
Black pepper	piperine, etheral and fatty oils	CO ₂	<400	40-60	65 bar 25-60 C stripping with CO ₂
Cloves	eugenol	CO ₂	<400	40-60	"
Cinnamon	cinnamic aldehyde	CO ₂	<400	40-60	"
Vanilla beans	vanillin	CO ₂	<400	40-60	"
Roast coffee	aromatic substances, glycerides, fatty acids	CO ₂	<320	-50	65 bar
Fermented black tea	aromatic substances	CO ₂	<300	-50	50-70 bar



รูปที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ของความดันลดก่อน อุณหภูมิลดก่อน และความหนาแน่นลดก่อน
ที่มา : William, 1981

กระบวนการสกัดสารด้วยคาร์บอน ไดออกไซด์ที่ความดันสูง มีข้อได้เปรียบหลายประการ นอกจากคุณสมบัติพิเศษที่กล่าวข้างต้น ยังมีข้อได้เปรียบกว่าตัวทำละลายอื่นในการสกัด ดังนี้

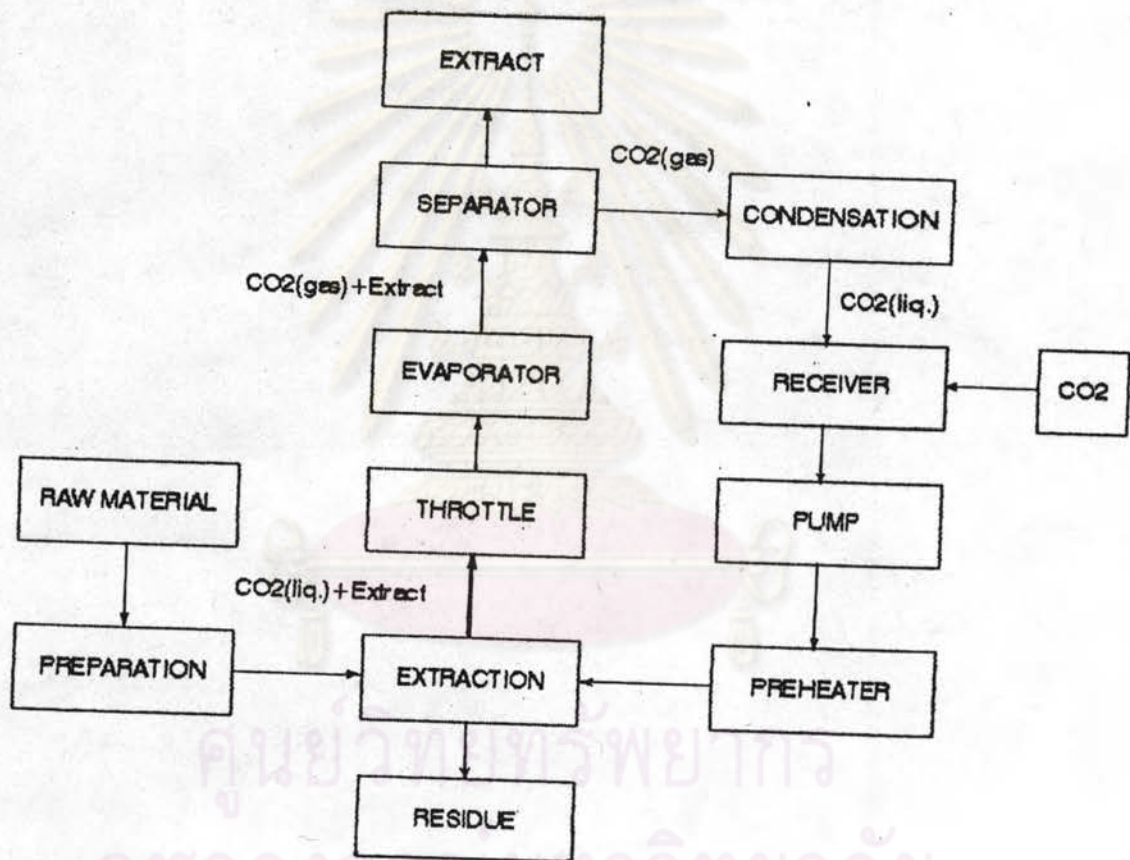
1. ไม่เกิดปัญหาภาวะมลพิษ
2. คาร์บอน ไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายที่เฉื่อยไม่ทำปฏิกิริยาเคมี
3. สามารถทำการสกัดสารแบบลำดับส่วนได้
4. ก๊าซคาร์บอน ไดออกไซด์มีราคาถูก และไม่เป็นพิษ
5. ในการสกัดสารภายใต้ความดันสารที่มีจุดเดือดสูงสามารถกลายเป็นไอได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้สามารถสกัดสารที่มีจุดเดือดสูงได้
6. ไม่เกิดการสูญเสีย หรือการเปลี่ยนแปลงสภาพของสารที่ไม่อยู่ตัวหรือสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ
7. สามารถแยกตัวทำละลายและตัวถูกละลายออกจากกันได้ง่าย ภายหลังจากทำการสกัดแล้ว
8. ในการสกัดสารทางด้านอาหาร ซึ่งคำนึงถึงความปลอดภัยของผู้บริโภค สามารถใช้คาร์บอน ไดออกไซด์ในการสกัดสารได้เพราะคาร์บอน ไดออกไซด์เป็นสารที่ไม่เป็นพิษ
9. ในกระบวนการผลิตสามารถหมุนเวียนคาร์บอน ไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่ได้เพราะคาร์บอน ไดออกไซด์ได้ระเหยง่าย
10. ไม่มีการเหลือคาร์บอน ไดออกไซด์เป็นสารตกค้างในสารที่สกัดได้ เนื่องจากมีการแยกวัฏภาคได้ดี

ส่วนข้อเสียเปรียบของกระบวนการดังกล่าวมีดังนี้

1. เป็นการยากที่จะยอมรับการใช้ความดันสูงในอุตสาหกรรม ที่ไม่มีปฏิบัติงานเกี่ยวกับการใช้ความดันสูง
2. การลงทุนสร้างโรงงานสูงมากทำให้เสี่ยงต่อการลงทุน
3. ต้นทุนในการบำรุงรักษาสูง

กระบวนการสกัดสารด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลวประกอบด้วย 4 ขั้นตอน ดังแสดง
 ในรูปที่ 2.9 ได้แก่

1. การเตรียมวัตถุดิบ
2. การสกัดสาร
3. การแยกคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากสารที่สกัดได้
4. การนำคาร์บอนไดออกไซด์กลับมาใช้ใหม่



รูปที่ 2.9 แสดงขั้นตอนการสกัดสารด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลว
 ที่มา : สรวงสุดา ลิ้มมงคล, 2531

2.6 ประโยชน์ของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลาย

(William, 1981 ;Charle, 1986)

1. การแยกโพลีคลอริเนเตตไบฟีนิล (polychlorinated biphenyls, PCB's)
2. การสกัดน้ำมันพืชออกจากเมล็ดถั่วเหลือง เมล็ดดอกทานตะวัน ข้าวสาลี เมล็ดต้น
เรพ. (rape seed)
3. การสกัดสารอินทรีย์ออกจากสารละลาย เช่นการสกัดสารเอธานอลและเฟอฟูรอล
(furfural)
4. การสกัดต้นฮอป (hops)
5. การแยกไซนอร์มัล-อัลเคน ออกจากต้นไม้
6. การสกัดดอกไลแลค (lilac flowers)
7. การสกัดคาเฟอีน (caffein) ออกจากเมล็ดกาแฟ
8. การสกัดสารผสมของกลีเซอไรด์ โดยใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์หรือนอร์มัล-
เฮกเซนเป็นสารชนิดที่สาม (entrainer)
9. การสกัดสารไพริดีน (pyridine) ที่เหลือค้างอยู่ในสารที่สกัดได้จากถ่านหินที่
ใช้ไพริดีนเป็นตัวทำละลาย
10. การสกัดสารปนเปื้อนอินทรีย์จากคาร์บอนกัมมันต์ (activated carbon)
11. การสกัดสารนิโคตินจากยาสูบ

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.7 ยางธรรมชาติ (natural rubber)

ยางธรรมชาติได้มาจากการกรีตต้นยางพาราที่มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า ฮีเวีย บราซิเลียนซิส (Hevea Brasiliensis) เป็นสารคอลลอยด์ที่มีลักษณะเป็นของเหลวมีสีขาวขุ่นคล้ายน้ำนมเรียกกันว่า น้ำยางสด (rubber latex) ซึ่งมีเนื้อยางประมาณ 25 ถึง 45 เปอร์เซ็นต์ ตามแต่ชนิดพันธุ์ยาง อายุต้นยาง ฤดูกาลและวิธีการกรีตยาง ฯลฯ มีองค์ประกอบแสดงในตารางที่ 2.4 ดังนี้

ตารางที่ 2.4 แสดงองค์ประกอบของน้ำยางสด

ที่มา : Archer et al., 1963

องค์ประกอบ	เปอร์เซ็นต์
ยางไฮโดรคาร์บอน	30-45
สารจำพวกโปรตีน	2.0-2.5
สารจำพวกเรซิน	1.0-1.6
เถ้า	0.7-0.9
น้ำตาล	1.0-1.5
น้ำ	55-67
และธาตุอื่น ๆ (Mg, Ca, Na, ...)	

ในอุตสาหกรรมสามารถนำยางไปผลิตเป็นวัตถุดิบของ เครื่องใช้ได้หลายชนิด การนำยางมาใช้พบว่า น้ำยางสดมีน้ำมากไป ไม่เหมาะกับการทำผลิตภัณฑ์และเปลืองค่าใช้จ่ายในการขนส่ง จึงต้องมีการผลิตยางในรูปวัตถุดิบขั้นต้น (primary commodity) ซึ่งนิยมเรียกยางที่เป็นวัตถุดิบนี้ว่า crude rubber ใช้สำหรับบ่อนเข้าสู่โรงงานเพื่อทำเป็นวัตถุดิบขั้นที่ 2 เช่น compound rubber ฯลฯ ต่อไป ยางวัตถุดิบขั้นต้นนี้ แบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ คือ ในรูปของน้ำยางข้น (concentrated latex) และยางแห้ง (dry rubber)

1) น้ำยางข้น (concentrated latex)

น้ำยางข้นเป็นน้ำยางที่เตรียมขึ้น โดยการเอาน้ำออกจากน้ำยางสดก่อน จะมีเนื้อยางเข้มข้นอยู่ 60 เปอร์เซ็นต์ มีลักษณะเหมือนกับน้ำนม องค์ประกอบของน้ำยางข้นแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดงองค์ประกอบของน้ำยางข้น

ที่มา : Robert, 1988

องค์ประกอบ	เปอร์เซ็นต์	
	HA latex	LA latex
ปริมาณเนื้อยาง	59.67	59.61
โปรตีน	1.06	1.03
สบู่อ่าง	0.23	0.23
เกลือ	0.40	0.38
แอมโมเนีย	0.68	0.21
น้ำ	37.96	38.54

การผลิตน้ำยางข้น ในขั้นแรกจะเป็นการรวบรวมน้ำยางก่อน โดยเริ่มตั้งแต่การกรีดยาง รวบรวมน้ำยางจากถ้วยรองรับน้ำยางสู่ถังรวมน้ำยาง หลังจากนั้นจึงถ่ายลงสู่รถบรรทุก (lorry tank) และสิ้นสุดที่ถังรับน้ำยาง (reception tank) ในโรงงาน หลังจากนั้นจึงนำน้ำยางไปผ่านกระดาษกรองขนาด 40 หรือ 60 เมช นำไปผลิตเป็นน้ำยางข้นในขั้นต่อไป ในการรวมน้ำยางนี้จะมีลักษณะเหมือนกันทุกโรงงานแต่ในระหว่างขั้นตอนเหล่านี้ พบว่าน้ำยางมีโอกาสสูญเสียได้ เนื่องจากเกิดการตกไขมันซึ่งเป็นการกระทำของพวกแบคทีเรียและยีสต์ เพราะฉะนั้นสิ่งที่สำคัญอันดับแรก คือ หลังจากกรีดยางเอาน้ำยางออกจากต้นยางภายใน 2-3 ชั่วโมง

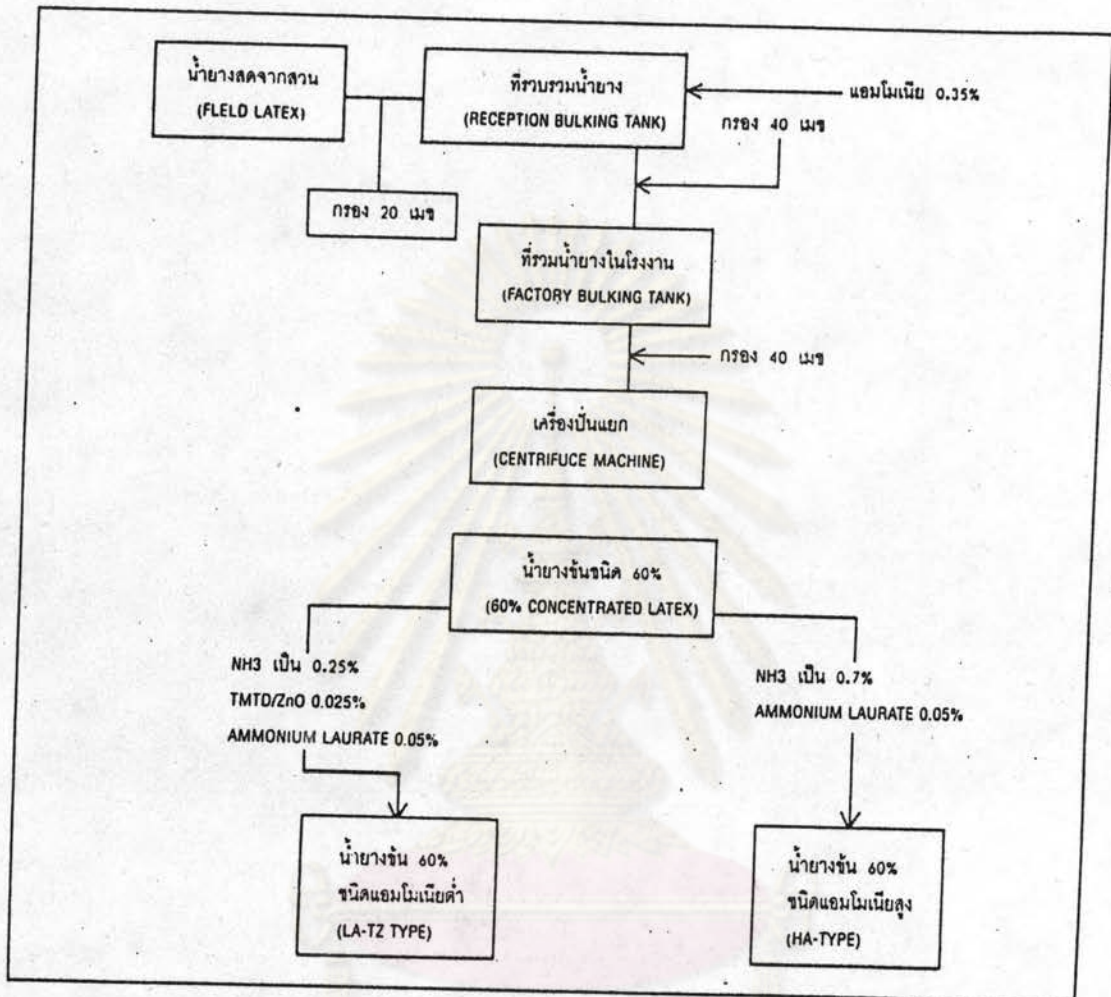
จะต้องรีบเติมสารที่ใช้เป็นตัวรักษาสภาพน้ำยางให้สดและเป็นของเหลวอยู่เสมอ สารเคมีที่ใช้รักษาสภาพน้ำยาง โดยทั่วไปนิยมใช้แอมโมเนีย เนื่องจากสามารถเติมลงในน้ำยางได้ง่ายและสามารถไล่แอมโมเนียออกจากน้ำยางได้ง่ายอีกด้วย หรืออาจใช้แอมโมเนียปนกับสารเคมีอื่น ๆ เป็นต้น กระบวนการผลิตน้ำยางชั้นแสดงในรูปที่ 2.10

น้ำยางที่ใช้แอมโมเนียอย่างเดี๋ยวจึงเพื่อรักษาสภาพจะต้องใช้แอมโมเนียสูงถึง 0.7 เปอร์เซ็นต์ น้ำยางชนิดนี้ เรียกว่า HA latex (High Ammonia latex)

ส่วนน้ำยางที่ใช้แอมโมเนียน้อยในการรักษาสภาพนั้น จะมีแอมโมเนียอยู่ 0.2 เปอร์เซ็นต์ ในน้ำยาง และมีสารอื่น ๆ เช่น Boric acid 0.2 เปอร์เซ็นต์ Santrobrite 0.2 เปอร์เซ็นต์ อยู่ด้วย เป็นต้น น้ำยางชนิดนี้เรียกว่า LA latex (Low Ammonia latex)

ผลิตภัณฑ์ที่จะใช้น้ำยางชั้นจะต้องเป็นผลิตภัณฑ์ที่เอาน้ำออกได้ง่าย นั่นคือ ผลิตภัณฑ์นั้นจะต้องบาง หรือมีรูพรุนที่จะระเหยน้ำออกตามรูพรุนนั้น ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวได้แก่ ลูกโป่ง ถู่มือ แพทย์ ถูมืออุตสาหกรรม ยางยืด ถูยางอนามัย หัวนม ตุ๊กตา เบ้าหล่อปูนปลาสเตอร์ เบ้าหล่อเรซิน ฟองน้ำนอน-หมอน ฟองน้ำรองใต้พรม เป็นต้น นอกจากนั้นแล้ว น้ำยางอาจจะใช้ทำเป็นตัวประสานหรือปะเก็นได้ เช่น ทำกาวติดจดหมาย กาวยึดเส้นโยมะพร้าว กาวยึดเส้นพรม ฟันสี ยางปะเก็นขอบกระป๋อง และยางประสานเศษหนัง เป็นต้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.10 แสดงกระบวนการผลิตน้ำยางข้นที่มีเนื้อยางแห้ง 60 เปอร์เซ็นต์
ที่มา : ชำนาญ วิฑูรปกรณ์, 2534

2) ยางแห้ง (dry rubber)

เมื่อนำออกจากรูปร่างจะเหลือยางแห้ง องค์ประกอบของเนืวยางแห้งแสดง
ในตารางที่ 2.6

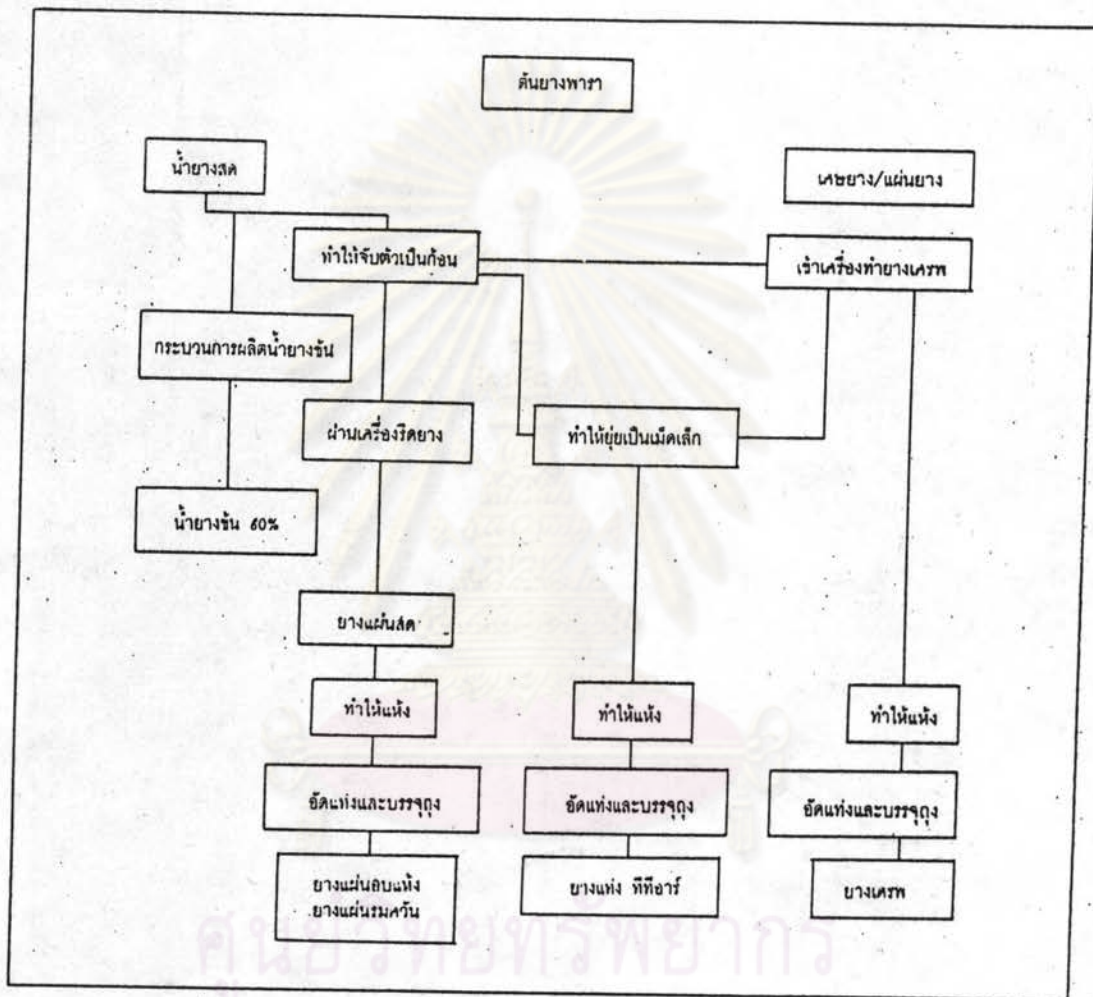
ตารางที่ 2.6 แสดงองค์ประกอบของเนืวยางแห้ง

ที่มา : Bristow, 1990

องค์ประกอบ	เปอร์เซ็นต์
เนืวยางที่เป็นไฮโดรคาร์บอน	93-96
สิ่งสกปรก (สารอินทรีย์และสารอนินทรีย์)	0.001-0.3
แก๊สอินทรีย์	0.2-1.5
น้ำ	0.1-0.5
โปรตีน	1-3
สารอินทรีย์ (สารโมเลกุลต่ำ- -สามารถถูกสกัดได้ด้วยอะซิโตน)	2-3

กรรมวิธีการผลิตยางดิบในรูปของยางแห้ง โดยทั่วไปแบ่งออกเป็น 2 ประเภท
ใหญ่ ๆ คือ กรรมวิธีการผลิตยางแบบธรรมดา (conventional rubber process) ได้แก่
การผลิตยางแผ่นรมควัน ยางแผ่นผึ่งแห้งและยางเครฟ ส่วนอีกประเภทหนึ่งคือกรรมวิธีการผลิต
ยางแบบระบุคุณภาพมาตรฐาน (technically specified rubber) หรือที่เรียกกันว่ายาง
แห้ง ซึ่งเป็นยางแบบใหม่ที่เริ่มผลิตเมื่อประมาณปี พ.ศ. 2508 โดยประเทศมาเลเซียเป็น
ประเทศแรกที่ผลิตและใช้ชื่อยางที่ผลิตนี้ว่า เอส เอ็ม อาร์ (SMR, Standard Malaysian
Rubber) ต่อมาได้แพร่หลายไปยังประเทศผู้ผลิตยางธรรมชาติอื่น ๆ เช่น ประเทศไทย ผลิต
ประมาณปี พ.ศ. 2511 และใช้ชื่อว่า ทีทีอาร์ (TTR, Thai Tested Rubber) ประเทศ
อินโดนีเซียใช้ชื่อว่า เอส ไอ อาร์ (SIR, Standard Indonesian Rubber) เป็นต้น

กระบวนการผลิตยางแห้งแสดงในรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงกระบวนการผลิตขางดิบในรูปขางแท่ง
ที่มา : ชำนาญ วิทยุปรกรณ์, 2534

การผลิตยางแห้งในรูปแบบต่าง ๆ กล่าวโดยย่อได้ ดังนี้

ก) ยางแผ่น (dried sheet rubber)

ยางแผ่นทำมาจากน้ำยางใส่ลงในตะกวด เจือน้ำและใส่น้ำกรดให้ยางแยกตัว แล้วรีดให้เป็นแผ่น นำไปล้างน้ำและทำให้แห้ง โดยอาจจะใช้ควันไฟรมให้แห้งก็ได้ ยางที่ได้นี้จะเรียกว่า ยางแผ่นรมควัน (RSS, Ribbed Smoked Sheet) หรือใช้อากาศร้อนทำให้แห้ง ยางที่ได้จะเรียกว่า ยางแผ่นแห้งไม่รมควัน (ADS, Air Dried Sheet) ยางแผ่นรมควันแบ่งออกเป็นชั้นต่าง ๆ ตั้งแต่ชั้นที่ 1 ถึงชั้นที่ 5 ด้วยสายตา ส่วนยางแผ่นไม่รมควันมีชั้นเดียว ถ้าตกชั้นก็ต้องนำไปรมควันต่อไป

ข) ยางเครฟ (crepe rubber)

ยางเครฟเป็นยางที่ทำจากเศษยางกันถ้วย เศษยางติดเปลือกไม้ เศษยางติดดิน เศษจากยางแผ่นรมควัน เป็นต้น นำยางดังกล่าวมารีดในเครื่องเครฟ (creping machine) พร้อมกับร่อนน้ำชะล้างเอาสิ่งสกปรกออกไปจากยางนำเอายางได้ไปผึ่งลมให้แห้ง ยางที่ได้เรียกว่า ยางเครฟ (crepe rubber) อาจจะเป็น Brown Crepe, Blanket Crepe หรือ Flat bark crepe ตามแต่คุณภาพของยางที่ใช้ทำ

ยางเครฟขาวเป็นยางเครฟชนิดพิเศษ ที่ทำมาจากน้ำยาง โดยการใส่สารเคมีฟอกสีของยางให้ขาว แล้วทำให้ยางจับตัวเป็นก้อนแล้วนำไปรีดด้วยเครื่องเครฟต่อไป ยางเครฟขาวนี้มีสีขาวซีด เหมาะแก่การนำไปทำผลิตภัณฑ์ที่มีสีสด

ยางแผ่นและยางเครฟ เป็นยางที่จัดชั้นด้วยสายตาสีสกปรกในยาง (dirt) มีมากน้อยเป็นช่วงกว้าง ทำให้คุณสมบัติทางฟิสิกส์ของยางมีช่วงกว้างด้วย ซึ่งการจัดชั้นยางด้วยสายตาให้ผลที่แน่นอนไม่ได้ จึงได้มีการหาวิธีการจัดชั้นยางที่บ่งถึงลักษณะคุณสมบัติทางฟิสิกส์ของยางได้

ค) ยางแท่ง (block rubber)

ยางแท่งเป็นยางที่ผลิตขึ้นมาโดยนำยางมาทำให้อยู่ในรูปก้อนเล็ก ๆ เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-3 มม. เพื่อให้ง่ายต่อการชะล้างสิ่งสกปรกออกไป และง่ายต่อการทำให้แห้ง ต่อจากนั้นนำยางก้อนเล็ก ๆ นี้ ล้างให้สะอาดด้วยน้ำ แล้วทำให้แห้งด้วยอากาศร้อน ยางที่แห้งแล้วนำมาอัดให้เป็นแท่งขนาดมาตรฐาน 330 x 670 x 150/180 มม. หน้า 33.33

กิโลกรัม โดยที่ยางแท่งนี้ 30 แท่งจะหนักเท่ากับ 1 ตันพอดี

ยางแท่งดังกล่าวจะแบ่งชั้นคุณภาพโดยยึดหลักของความสกปรกเป็นใหญ่ นอก
จากนั้นเป็นเรื่องของเถ้า (ash) ดัชนีความอ่อนตัว ความต้านทานต่อการเสื่อมคลาย และอื่น ๆ
อีก การแบ่งชนิดของยางแท่งจะแบ่งตามปริมาณของสิ่งสกปรกเป็นเกณฑ์ โดยใช้มาตรฐานของ
ยางแท่งประเทศไทย เรียกว่า Thai Tested Rubber หรือเรียกย่อว่า TTR ดังแสดงใน
ตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 มาตรฐานยางแท่งของประเทศไทย

ที่มา : ชำนาญ วิฑูรปกรณ์, 2534

คุณสมบัติ	ชั้นยาง TTR				
	TTR 5L	TTR 5	TTR 10	TTR 20	TTR 50
เปอร์เซ็นต์ผง (ใช้กรอง 325 เมช) ไม่เกิน	0.05	0.05	0.10	0.20	0.50
เปอร์เซ็นต์เถ้า ไม่เกิน	0.60	0.60	0.75	1.00	1.50
เปอร์เซ็นต์ไนโตรเจน ไม่เกิน	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
เปอร์เซ็นต์สังกะสี	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ดัชนีความอ่อนตัว (PRI) ไม่ต่ำกว่า	60	60	50	40	30
ค่าความอ่อนตัวเริ่มแรก (Po) ไม่ต่ำกว่า	30	30	30	30	30
สียางวัดด้วยไลวีนอนติไม่เกิน	6.0				
รหัสชั้นใช้สี	เขียวอ่อน	เขียวอ่อน	น้ำตาล	แดง	เหลือง
สีทาลดดิค (โพลีอิน) ใช้ห่อแท่งยาง	โปร่งแสง	โปร่งแสง	โปร่งแสง	โปร่งแสง	โปร่งแสง
สีแถบโพลีอินใช้แท่งยาง	โปร่งแสง	สีขาว	สีขาว	สีขาว	สีขาว
		ทึบแสง	ทึบแสง	ทึบแสง	ทึบแสง

การที่จะเลือก ใช้ยางชั้นใดนั้นต้องคำนึงถึงลักษณะของงานที่จะนำไปใช้ด้วย เช่น
ถ้าผลิตภัณฑ์ต้องการคุณภาพสูงก็ต้อง ใช้ยางที่มีมาตรฐานสูงขึ้นตาม

นอกจากที่ได้กล่าวรูปแบบต่าง ๆ ของยางธรรมชาติในข้างต้นแล้ว ยางธรรมชาติ อาจจะเตรียมในรูปพิเศษต่าง ๆ ดังนี้

CV Rubber (CV=constant viscosity) ยางธรรมชาติที่มี plasticity คงที่
 LV Rubber (LV=low viscosity) ยางธรรมชาติที่มี plasticity ต่ำ
 SP Rubber (SP=superior processing) ยางธรรมชาติที่แปรรูปได้ดี
 MG Rubber (MG=methylmethacrylate grafted) ยางธรรมชาติที่แปรเปลี่ยน
 โมเลกุลโดยใส่ methylmethacrylate เข้าไปเพื่อทำให้ยางแข็งขึ้นและโมเลกุลเป็นขั้ว

DPNR (DPNR=deproteinised natural rubber) ยางธรรมชาติที่ได้เอาโปรตีน
 ออกไป ทำให้ยางที่ได้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับยางสังเคราะห์ cis-1,4-polyisoprene แต่
 จะมีคุณสมบัติในการดูดซับน้ำและน้ำทะเลต่ำ เหมาะแก่การนำไปทำยางที่หุ้มสายเคเบิลและมีค่า
 creep และ street relaxation ต่ำ แต่มีค่าโมดูลัสสูงซึ่งเหมาะแก่การใช้งานทางวิศวกรรม
 รวมทั้งมีคุณสมบัติในการกดอัดที่ดีกว่าเดิม เป็นต้น

OENR (OENR=oil-extended natural rubber) ยางธรรมชาติที่ใส่น้ำมันเข้าไป
 มาก โดยเลียนแบบยางสังเคราะห์ OSBER ทำให้ยางที่ได้เหมาะแก่การทำยางรถยนต์ที่ใช้ใน
 ฤดูหนาว

ENR (ENR=epoxidised natural rubber) ยางธรรมชาติที่ได้ทำ epoxidised
 ให้โมเลกุลเป็นขั้ว ใช้เป็นยางรับการกระแทกได้ดี

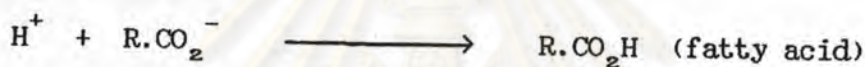
Powder Rubber ยางผง เพื่อการทำงานในกระบวนการต่อเนื่อง

รูปแบบพิเศษที่กล่าวทั้งหมดนี้ ปัจจุบันประเทศไทยยังไม่มีการผลิตจำหน่าย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2.8 การจับตัวของน้ำยาง (บุญธรรม นิธิอุทัย, 2530)

น้ำยางสดสามารถเกิดการจับตัวเองได้ตามธรรมชาติโดยไม่ต้องมีการเติมสารเคมี แต่การจับตัวอย่างสมบูรณ์ของน้ำยางตามธรรมชาตินั้นต้องใช้เวลานาน (กว่า 36 ชั่วโมง) จึงจะได้ก้อนยางที่พอจับถือเคลื่อนย้ายไปสู่ขั้นตอนการผลิตต่อไป ดังนั้นถ้าต้องการน้ำยางสดไปผลิตเป็นยางดิบแห้งชนิดต่าง ๆ จึงจำเป็นต้องทำให้น้ำยางจับตัวภายในระยะเวลาที่กำหนดเพื่อเป็นการประหยัดเวลาและเนื้อที่ที่ใช้ในการเก็บรักษา และเพื่อให้ได้ก้อนยางจับตัวที่มีลักษณะตรงกับความต้องการ ทั้งนี้โดยการใช้สารเคมีทำให้น้ำยางจับตัว (coagulant) สารเคมีที่ทำให้น้ำยางจับตัวที่สำคัญ ได้แก่ กรดฟอร์มิค กรดอะซิติก กรดเมื่อแตกตัวจะให้อนุมูลไฮโดรเจน (H^+) และเมื่ออนุมูลนี้ทำปฏิกิริยากับอนุมูลลบของคาร์บอกซิเลต ($R.CO_2^-$) ที่อยู่รอบ ๆ อนุภาคยาง



เกิดกรดไขมัน (fatty acid) ขึ้นรอบ ๆ อนุภาคยาง กรดนี้ไม่ละลายน้ำ ไม่แตกตัวเป็นน้ำ เมื่อเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวนี้ผนังยึดรอบ ๆ อนุภาคยางจะลดเป็นศูนย์ ชั้นห่อหุ้มอนุภาคยางแผ่ลงส่วนของโมเลกุลที่เป็นน้ำ (hydration sheath) ที่เคยห่อหุ้มอนุภาคยางอยู่แต่เดิมจะกระจายไป น้ำยางขณะนี้จะอยู่ในสถานะจับเป็นก้อน โคนอกกุ่มอย่างรวดเร็ว

อัตราส่วนการใช้กรดฟอร์มิคทำให้น้ำยางจับตัวที่จะใช้เป็นหลัก ให้คำนวณจากเนื้อกรด (ถือว่าเข้มข้น 100 เปอร์เซ็นต์) 100 มิลลิลิตรต่อเนื้อยางแห้ง 24 กิโลกรัม (ยางจับตัวและเข้าเครื่องรีดได้ในวันถัดไป) และเนื้อกรด 100 มิลลิลิตรต่อเนื้อยางแห้ง 18 กิโลกรัม (ยางจับตัวและเข้าเครื่องรีดได้ในวันเดียวกับการเติมกรด) เมื่อคำนวณปริมาณกรดเข้มข้นที่จะใช้ได้แล้ว ให้เจือจางกรดเป็น 2 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำสะอาดก่อนแล้วจึงเติมลงในน้ำยาง อย่างไรก็ตามปริมาณกรดที่ใช้ทำให้น้ำยางจับตัวนี้จะแตกต่างกันโดยขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ เช่น สภาพการสุชาภิบาลน้ำยาง การรักษาน้ำยาง ตลอดจนพันธุ์ยาง เป็นต้น การจับตัวของน้ำยางสามารถสังเกตได้จากการใช้กระดาษวัด pH จะอยู่ระหว่าง 4.6-4.9

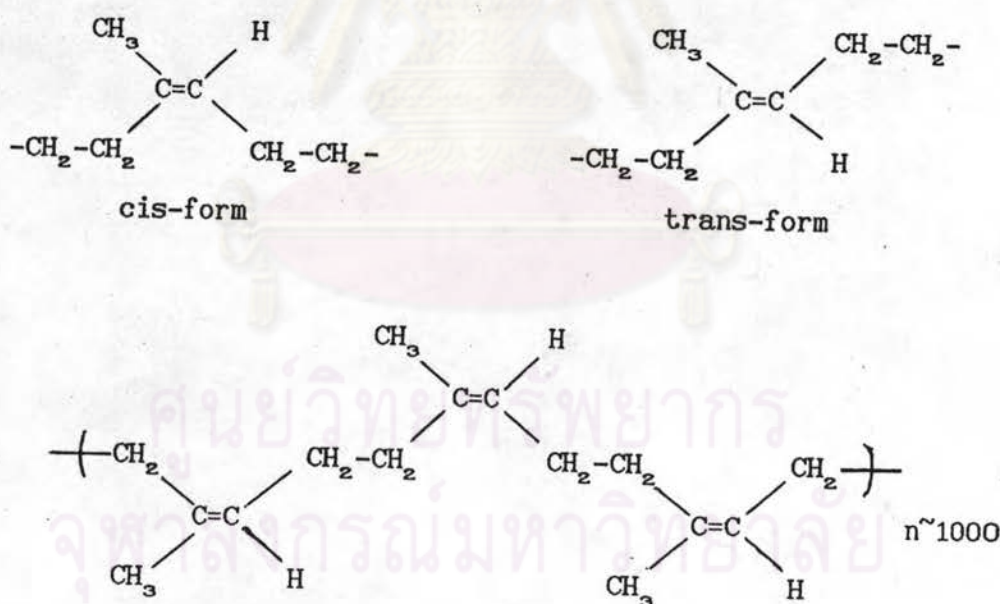
นิยมใช้กรดฟอร์มิคเป็นสารเคมีทำให้น้ำยางจับตัว เพราะมีราคาถูกและให้สมบัติทั้งทางกายภาพและทางเทคนิคของยางดี ส่วนกรดซัลฟูริกนั้นจะใช้เป็นสารเคมีทำให้น้ำยางจับตัว เช่น

PA80 และ MG30 ไม่แนะนำให้ใช้กรดซัลฟูริกในการทำยางแท่งและยางแบบธรรมดาเพราะจะทำให้ได้ยางสีไม่สวย และยังทำให้ยางมีปริมาณผงเถ้าสูงอีกด้วย สำหรับกรดชนิดอื่น ๆ นั้นใช้ในกรณีพิเศษ ตัวอย่างเช่น ในการผลิตโซลเคลรฟ หรือผลิตเครฟสีจางใช้กรดอะซิติก สำหรับการทำให้น้ำยางจับตัวเพียงบางส่วน เพื่อแยกสารพวกสีเหลืองที่มีอยู่ในน้ำยาง

2.9 โครงสร้างและโมเลกุลของยางธรรมชาติ

2.9.1 โครงสร้างของยางธรรมชาติ

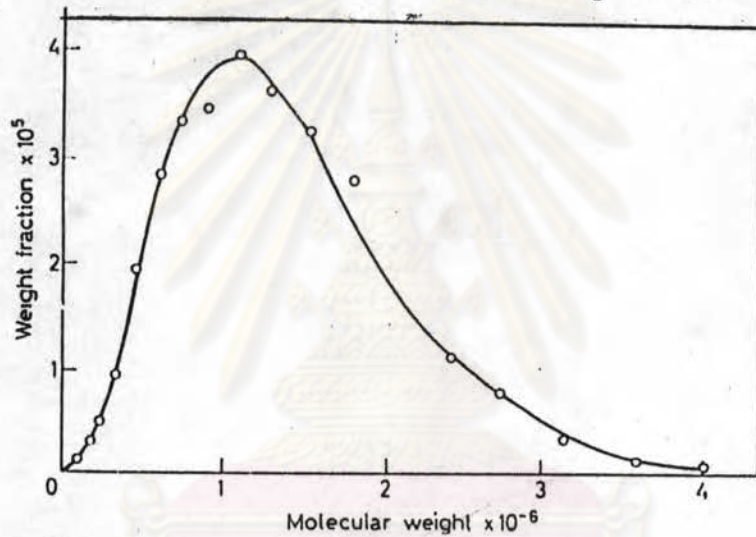
ยางธรรมชาติประกอบไปด้วยโมเลกุลไอโซพรีน $\sim(C_5H_8)_n$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบ cis และ trans รวมอยู่ด้วยกันโดยโมเลกุลไอโซพรีนเกือบทั้งหมดจะอยู่ในแบบ cis และประมาณ 2-3 หน่วยในสายพอลิเมอร์จะอยู่ในแบบ tran



รูปที่ 2.12 แสดง โครงสร้างโมเลกุลของยางธรรมชาติ
ที่มา : Brydson, 1978

2.9.2 น้ำหนักโมเลกุลและการกระจายน้ำหนักโมเลกุล

การใช้เทคนิคการกระจายของแสง (light scattering techniques) ในการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (the weight-average molecular weight, M_w) พบว่า ยางธรรมชาติจะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 3.4×10^5 ถึง 10.17×10^5 (Bristow G.M., 1990) และสามารถหาจำนวนโมเลกุลเฉลี่ย (the number-average molecular weight, M_n) โดยใช้เทคนิคการออสโมซิส (Osmotic methods) พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 2.55×10^5 ถึง 27.09×10^5 (Blackley D.C., 1966) การกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ จากการหาโดย electron microscope method แสดงในรูปที่ 2.13

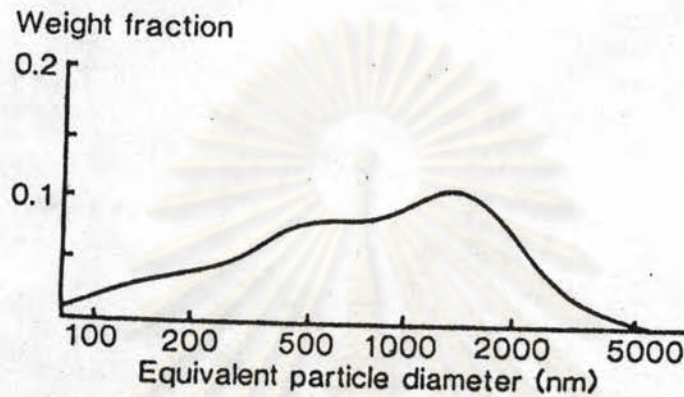


รูปที่ 2.13 แสดงการกระจายน้ำหนักโมเลกุลของยางธรรมชาติ
ที่มา : Maurice, 1973

2.9.3 ขนาดโมเลกุลของยางธรรมชาติ

อนุภาคยางที่กระจายอยู่ในน้ำยางมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.01-5 ไมครอน ขนาดโมเลกุลเฉลี่ย 0.25-0.8 ไมครอน ซึ่งค่าเฉลี่ยนี้จะแตกต่างกันไปตามวิธีคำนวณ อนุภาคยางส่วนใหญ่จะมีขนาดน้อยกว่า 0.5 ไมครอน แต่น้ำหนักโมเลกุลส่วนใหญ่จะเป็นพวกที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ 0.6 ไมครอน การกระจายของขนาดอนุภาคยางเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดค่าความหนืดของยางและเวลาความคงตัวของเครื่องกล โดยยางที่มีขนาดอนุภาคยางกระจายเป็นช่วงกว้างจะให้ค่าความหนืดต่ำแต่มีเนื้อยางแข็ง (DRC) สูง ซึ่งลักษณะนี้ไม่พบในยางสังเคราะห์

ในกระบวนการจับตัว (flocculation) โดยการกวน พบว่าอนุภาคขนาดใหญ่มีพลังงานจลน์สูงและสามารถเกิดการจับตัวเป็นก้อน ปัจจุบันมีการใช้เทคนิค photon correlation spectroscopy ในการกำหนดขนาดและการกระจายตัวของอนุภาคอย่างซึ่งแสดงผลในรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงการกระจายขนาดโมเลกุลของยางธรรมชาติ
ที่มา : Brydson J.A., 1978

2.10 คุณสมบัติทั่วไปของยางธรรมชาติ

คุณสมบัติของยางธรรมชาติ แสดงอยู่ในตารางที่ 2.8

1) Tensile Strength

ยางธรรมชาติเป็นสารประกอบของไอโซพรีนมาต่อกันอย่างเป็นระเบียบ มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ยางแห้งก่อนที่จะใช้งานต้องมีการนวด (masticate) เสียก่อนเนื่องจากโมเลกุลของยางธรรมชาติมีความเป็นระเบียบสูงทำให้ยางธรรมชาติแตกผลึกได้ง่ายเมื่อยืด ผลึกที่เกิดขึ้นนี้เป็นตัวเสริมความแข็งแรงของยาง ทำให้ยางธรรมชาติแข็งแรงโดยตัวมันเอง ทำให้การออกสูตรยางไม่ต้องใช้ตัวเติมเสริมประสิทธิภาพ เช่น เขม่าดำ ฟ้าช่วย หรือถ้าใส่ก็เลือกชนิดตัวเติมเสริมประสิทธิภาพเพียงเล็กน้อยปนกับตัวเติมทั่วไป ก็จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความยืดหยุ่นสูงและทนทาน

การออกสูตรยางธรรมชาติโดยไม่ใส่ตัวเติมใด ๆ จะให้ยางที่มีความสามารถยืดได้สูงและมีโมดูลัสต่ำ ยืดง่าย ความสามารถในการยืดสูงราว 700-800 เปอร์เซ็นต์ และความต้านทานต่อการยืด (tensile strength) ประมาณ 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว คุณสมบัติของยางธรรมชาติเหนือกว่ายางอื่น ๆ โดยมาก เช่น ยาง SBR หรือ ยาง NRB ซึ่งจะใช้งานไม่ได้เลยถ้าไม่ใช้ตัวเติม เช่น เขม่าดำหรือซิลิกา เป็นต้น

2) Tear strength

อันเนื่องจากการตกผลึกของยางนี้ ทำให้ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการฉีกขาดได้สูงมาก โดยเฉพาะที่อุณหภูมิสูง เช่น ในการแกะยางธรรมชาติออกจากเบ้า จะมีปัญหาเรื่องยางขาดน้อยมาก ไม่เหมือนกับยาง SBR ที่ฉีกขาดง่ายเมื่อร้อน ข้อนี้เป็นข้อสำคัญที่พบว่าการทำกระเป๋าน้ำร้อนต้องยืดยางออกจากแกนกลางอย่างมากในขณะที่แกะออกจากเบ้าที่ร้อน ซึ่งกระเป๋าดังกล่าวต้องทำมาจากยางธรรมชาติ

3) Abrasion resistance

ยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการสึกหรอดีพอใช้ แต่ยังคงน้อยกว่ายาง SBR เล็กน้อย เช่น ในกรณีที่ทำดอกยางรถโดยสารธรรมดาซึ่งเป็นยางชนิดบาง มักจะใช้ยาง SBR หรือ SBR ปนกับ NR ที่จริงแล้วยางธรรมชาติมีความทนทานต่อการสึกหรอของยางอยู่ในกลุ่ม 1 ซึ่งทนทานต่อการสึกหรอสูงมาก ดังแสดงต่อไปนี้

กลุ่ม 1	ดีมาก	urethane, butadiene, SBR, และ ยางธรรมชาติ
กลุ่ม 2	ดี-ดีมาก	EPDM, chloroprene, nitrile, hypalon
กลุ่ม 3	ดี	butyl, ethylene/acrylic elastomer, vinyl acetate-ethylene elastomer
กลุ่ม 4	เลว	silicone, thiokol

4) ความเป็นฉนวนไฟฟ้า

ยางธรรมชาติมีความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะสูงมากถึง 10^{15} ohm cm ดีมากที่จะใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าได้อย่างดี

5) Aging

ยางธรรมชาติที่บาง ๆ จะถูกออกซิไดซ์ได้ง่าย ต้องใส่แอนติออกซิแดนท์ช่วยป้องกันการเสื่อมนี้ นอกจากนั้นผิวของยางไม่ทนทานต่อโอโซนด้วย ทำให้เกิดรอยแตกได้ง่ายเมื่อยืด

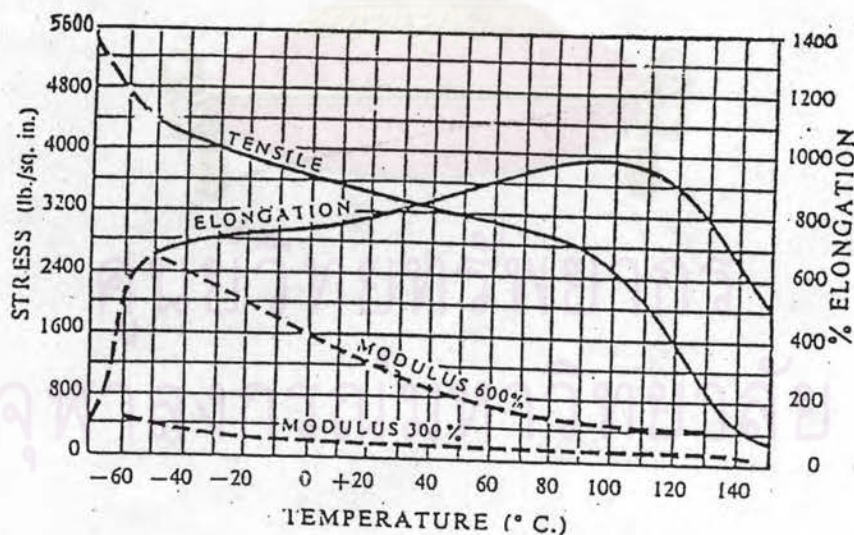
แต่สำหรับยางหนา ๆ แล้ว ออกซิเดชันจะไม่เข้าไปถึงส่วนในของยาง ทำให้ยางภายใต้ผิว 2-3 มม. เข้าไป จะยังคงสภาพดีอยู่เมื่อใช้ไปนาน ๆ ดังนั้นในการใช้งานบางประเภทที่ต้องการใช้งานเป็นเวลานาน ๆ เช่น ในกรณีของยางรองสะพาน (bridge bearing) ซึ่งยางต้องใช้นานกว่า 20 ปีขึ้นไป การใช้อยางธรรมชาติก็จะเหมาะสมมากเพราะจากการใช้งานที่ผ่านมา พบว่า ยางดังกล่าวที่ทำจากยางธรรมชาติยังใช้งานได้ดีเมื่อผ่านเวลาดังกล่าวแล้ว

6) ความทนทานต่อสารเคมี

ยางธรรมชาติไม่ทนต่อน้ำมันปิโตรเลียม แต่มีความทนทานต่อของเหลวที่มีขี้ เช่น อะซิโตน หรืออัลกอฮอล์ ได้ดี ยางธรรมชาติทนต่อกรดต่างเจือจางได้ดี แต่ไม่ทนต่อกรดไนตริกเข้มข้น และกรดกำมะถันเข้มข้น

7) อุณหภูมิที่ใช้งาน

ยางธรรมชาติสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ -70 องศาเซลเซียส จนถึง 70 องศาเซลเซียส โดยที่ยางทั่วไปจะแข็งตัวเมื่อเย็น จนยึดไม่ได้ และเมื่ออุณหภูมิสูงเกินไป ค่า tensile strength จะต่ำลง ผลของอุณหภูมิต่อคุณสมบัติของยางได้แสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงผลของอุณหภูมิต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติ
ที่มา : บุญธรรม นิธิอุทัย, 2530

8) Resilience

ยางธรรมชาติมีความกระด้างตัวสูง มี heat build up ต่ำ (ต่ำกว่ายาง SBR) ทำให้ยางธรรมชาติจึงนิยมในการใช้ทำยางรถบรรทุก ซึ่งต้องรับงานหนัก เกิดความร้อนสูงได้ง่ายถ้ายางไม่ดีพอ

9) Tack

ยางธรรมชาติมีคุณสมบัติติดกันเองได้ดี ทำให้สามารถทำผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ ที่มีหลายชั้นส่วนประกอบกันได้ดี เช่น ในกรณีของยางรถยนต์เป็นต้น ยางสังเคราะห์บางอย่างเช่น EDPM นั้นมี tack ไม่ดี ไม่อาจจะทำเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีหลายชั้นส่วนได้

10) ราคา

ยางธรรมชาติมีราคาถูก ทำให้เหมาะแก่นำไปใช้ได้อย่างกว้างขวาง

ตารางที่ 2.8 แสดงคุณสมบัติของยางธรรมชาติ

ที่มา : Harper, 1975

PROPERTIES	
Physical properties	
specific gravity	0.93
Thermal conductivity, Btu/(hr.sq.ft.)(F/ft)	0.082
Coefficient of thermal expansion, 10 ⁻⁶ F	37
Electrical insulation	Good
Flame resistance	Poor
Minimum, recommended service temp, F	-60
Maximum, recommended service temp, F	180
Mechanical properties	
Tensile strength, lb/sq.in.	2500-3500
Elongation, %	750-850
Hardness (durometer)	A 90-90
Tear resistance	Excellent
Abrasion resistance	Excellent
Chemical resistance	
Sunlight aging	Poor
Oxidation	Good
Heat aging	Good
Solvents	
Aliphatic hydrocarbons	Poor
Aromatic hydrocarbons	Poor
Oxygenated, alcohols	Good
Oil, gasoline	Poor
Animal, vegetable oils	Poor to Good
Acids	Poor to Good
Permeability to gases	Low
Water-swell resistance	Fair

นอกจากเนื้อยางที่เป็นสารไฮโดรคาร์บอน องค์ประกอบภายในเนื้อยางแห้งเมื่อผ่านกระบวนการเตรียมยางแล้ว พบว่าองค์ประกอบที่ละลายน้ำได้มีปริมาณลดลง ส่วนที่เหลืออยู่ส่วนใหญ่เป็นไขมันและ โปรตีน รวมทั้งเกลืออนินทรีย์อีกปริมาณเล็กน้อย ไขมันที่พบประกอบด้วย โมโนกลีเซอไรต์ ไดกลีเซอไรต์ ไตรกลีเซอไรต์ สเตอรอยด์ เอสเทอร์ของสเตอรอยด์ โทโคไตรอีนอล กรดไขมันและฟอสโฟไลปิด ซึ่งองค์ประกอบที่ไม่ใช่เนื้อยางบางชนิดจะมีอิทธิพลต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติด้วย ซึ่งแสดงในตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 แสดงอิทธิพลของสารต่าง ๆ ต่อคุณสมบัติของยางธรรมชาติ
ที่มา : Maurice, 1988

Properties	Influence of Nonrubbers
Latex stability	Carbohydrates act as substrates for bacterial growth—lead to increased volatile acid formation and lower stability.
Color	Yellow—caused by β -carotenes. Dark—enzymic reaction of polyphenol oxidase.
Cure	Phospholipids and some proteins are natural accelerator; fatty acids are activators.
Oxidation	Tocotrienols are natural antioxidants. Cu, Mn and Fe ions are pro-oxidants.
Storage hardening	Proteins and free amino acids react with abnormal groups in rubber.
Crystallization	Unstrained crystallization rate increased by stearic acid, some water-soluble substances retard rate.
Creep and stress relaxation	High contents of proteins and ash lead to moisture absorption, which results in high creep and stress relaxation in vulcanizates.
Modulus	Increased by proteins.
Filler effect	Proteins act as fillers. One part of protein is equivalent to 3 parts of HAF black.
Heat build-up	Heat build-up in the Goodrich flexometer test is decreased by fatty acids and increased by proteins.
Tear strength	Increased by proteins.
Dynamic crack growth	Resistance increased by proteins.

2.11 การพัฒนาการผลิตยางโปรตีนต่ำ

โปรตีนในเนื้อยางพวามีปริมาณเพียงเล็กน้อย โดยโปรตีนจะเกาะถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของอนุภาคยาง และประกอบไปด้วยโปรตีนที่มีสภาพเป็นอออนบวก อออนลบและเป็นกลาง ความเป็นขั้วหรือการชอบน้ำ (hydrophilic) ของโปรตีน เชื่อว่าจะมีผลต่อคุณสมบัติของยางในหลาย ๆ ส่วน เช่น ในกระบวนการทำให้ยางสุก (vulcanization) โปรตีนทำให้เกิดการ crosslink บางส่วนมากเกินไป (Bloomfield, 1973) ทั้งยังทำให้ค่าโมดูลัสเปลี่ยนไปด้วยเพราะว่ามีความไวต่อความชื้น น้ำจะถูกดูดซับด้วยโปรตีนและสารที่ชอบน้ำอื่น ๆ ทำให้เพิ่มค่า stress relaxation หรือง่ายต่อการเสียรูปของยางเมื่อรับแรง เป็นผลให้ค่าโมดูลัสลดลง จากปัญหาข้างต้นจะเห็นว่าถ้าทำการผลิตยางที่มีโปรตีนต่ำมากจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติของยางได้

ยางที่มีปริมาณโปรตีนหรือไนโตรเจนต่ำ เรียกว่า Deproteinized Natural Rubber (DPNR) หรือ Low Nitrogen Natural Rubber (LNNR) ซึ่งจะมีค่า green strength และ building tack สูงกว่ายางสังเคราะห์ เมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้ยางสุกแล้วยางจะมีค่า creep และ compression set ต่ำกว่ายางทั่วไปในตลาด (Bloomfield, 1973) รวมทั้งมีค่า heat build up ต่ำ (Knight and Tan, 1975) การดูดซับน้ำและน้ำทะเลต่ำ (Connolly et al., 1970) ทนต่อการแตกหักสูงและทำให้การกระจายของการสุกทั่วถึงทั้งหมด (Bernard, 1973) ซึ่งคุณสมบัติเหล่านี้ดีมากและเหมาะสมในการใช้งานทางวิศวกรรม ในปี 1977 Rubber Research Institute of Malaysia (RRIM) ได้กำหนดให้ยางที่มีปริมาณโปรตีนต่ำ (DPNR) จะต้องมียปริมาณไนโตรเจนอยู่น้อยกว่า 0.07 เปอร์เซ็นต์

โดยสรุป การกำจัดโปรตีนมี 3 วิธีใหญ่ ๆ ด้วยกัน คือ

- 1) การกำจัดโดยใช้สารลดแรงตึงผิวหรือผงซักฟอก (surfactant, detergent) โดยโปรตีนจะออกมาจากผิวยาง
- 2) การกำจัดทางเคมี โดยแช่ยางในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 24 ชั่วโมง โปรตีนจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยปฏิกิริยาเคมี
- 3) การกำจัดทางชีวเคมี โดยใช้เอนไซม์ชนิด proteolytic เช่น papain, trypsin, alcalase ฯลฯ ซึ่งจะไฮโดรไลซ์โปรตีนเป็นเปปไทด์และกรดอะมิโนสายสั้น ๆ ซึ่งจะละลายได้ในน้ำต่อไป วิธีนี้นิยมใช้กันมากที่สุดเพราะสามารถทำให้สำเร็จได้ง่ายที่สภาวะทั่วไป

และมีผลข้างเคียงต่อโมเลกุลของยางน้อยมาก

วิธีต่าง ๆ เหล่านี้สามารถลดปริมาณโปรตีนลงจากเดิมได้ประมาณ 10-50 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแสดงสรุปไว้ในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 การพัฒนาการผลิตยางที่มีปริมาณโปรตีนต่ำ

Starting material	Removing agent	Reference
Skim latex	Sodium hydroxide	Firestone Tyre rubber Co., 1955
Field latex	Dioctyl-octyl sodium sulfursuccinate	John, 1971
Skim latex	Sodium sulfosuccinate and calcium chloride	John and Sin, 1973
Field latex	Papain	Nadarajah et al., 1973
Latex concentrate	Superase	Chin et al., 1974
Skim latex	Trypsin	Ong, 1974
Skim crumbs	Sodium hydroxide and oxalic acid	Ong, 1974
Field latex	Papain / NH ₂ OH.HCL	Yapa, 1975
Clarified latex	Superase or Alcalase	Chang et al., 1977
Clarified latex	Superase / NH ₂ OH.HCL	Chang et al., 1977
Field latex	Papain / Alkaline treatment	Yapa, 1977
Field latex	Papain/Alkaline treatment/NH ₂ OH.HCL	Yapa, 1977
Field latex	BPN/Alkaline treatment/NH ₂ OH.HCL	Yapa, 1977
Field latex	Superase/Alkaline treatment/NH ₂ OH.HCL	Yapa, 1977
Skim latex	Papain	Yapa et al., 1978
Field latex	Pineapple juice (bromelain)	Yapa et al., 1980

ในการลดปริมาณโปรตีนในยางนั้นสีของยางก็เป็นส่วนสำคัญในผลิตภัณฑ์ยางที่ได้ ปัจจัยที่มีผลต่อสีของยางมีหลายปัจจัยด้วยกัน ได้แก่ ชนิดพันธุ์ของยาง (Hasma, 1986) ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณขององค์ประกอบที่ไม่ใช่เนื้อยาง เช่น คาโรทีนอยด์ (carotenoids) ฯลฯ ปัจจัยที่มีผลสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงของสียาง (discoloration) โดยทั่วไป คือ การเกิดปฏิกิริยาทางเอนไซม์ (enzymatic reaction) ด้วยเอนไซม์ประเภท polyphenol oxidase type (Nadarajah, 1971) เมื่อออกซิเจนในอากาศเข้าทำปฏิกิริยากับสารพวกโพลีฟีนอล เช่น ortho dihydroxy phenols เกิดเป็นสารประกอบ ortho-quinones ซึ่งจะทำปฏิกิริยากับพวกโปรตีนหรือกรดอะมิโนในยางให้สีคล้ายสารพวกเมลานิน (melanin) โดย reduced melanin จะให้สีน้ำตาลและ oxidized melanin ให้สีดำ อีกทั้งการเปลี่ยนสีของยางยังขึ้นกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลุ่มของคาร์บอนิลและกลุ่มอะมิโน ให้อนุพันธ์ของของสารอะมิโนคาร์บอนิลที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated carbonyl amino derivative) ซึ่งให้สีน้ำตาลหรือสีดำ (Rinderknecht, 1958)

2.12 การใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติ

อุตสาหกรรมการผลิตยางธรรมชาติในประเทศไทย อยู่ในอันดับที่สามของโลกรองจากประเทศมาเลเซียและอินโดนีเซีย สถานภาพของอุตสาหกรรมการผลิตผลิตภัณฑ์ยางในปัจจุบันกำลังเจริญเติบโตเป็นอย่างมาก ได้มีการตื่นตัวขยายกำลังการผลิตผลิตภัณฑ์ยางประเภทต่าง ๆ กันอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะด้านการผลิตยางล้อรถยนต์ ถุงมือ รวมทั้งผลิตภัณฑ์จากน้ำยางชั้นบางประเภท เป็นต้น

การใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติในอุตสาหกรรมในประเทศไทย สามารถจำแนกเป็นประเภทใหญ่ ๆ ได้ดังแสดงในตารางที่ 2.11

ตารางที่ 2.11 แสดงการใช้ประโยชน์ของยางธรรมชาติในประเทศไทย
ที่มา : วราภรณ์ ขจรไชยกุล, 2529

ประเภท	เปอร์เซ็นต์
tyres	51.4
rubber band	14.5
gloves	12.0
footwears	11.4
elastic thread	3.8
miscellaneous products	6.9

เมื่อพิจารณาข้อมูลการนำเข้า การส่งออก การผลิตผลิตภัณฑ์ยาง และการใช้ประโยชน์ของยางในภาคผนวก ข พบว่า ในปี 2526 ประเทศไทยมีการผลิตยางธรรมชาติในปริมาณ 587,975 ตัน แต่ใช้ในประเทศเพียง 32,056 ตัน หรือประมาณ 5.5 เปอร์เซ็นต์ นอกนั้นเป็นการส่งออก ต่อมาในปี 2530 การผลิตยางธรรมชาติเพิ่มขึ้นเป็น 921,558 ตัน และใช้ใน

ประเทศปริมาณ 47,081 ตัน หรือประมาณ 5.1 เปอร์เซ็นต์ เมื่อพิจารณาจากข้อมูลพบว่ายางถูกผลิตในปริมาณที่มากขึ้นเป็น 157 เปอร์เซ็นต์ และมีการนำมาใช้ภายในประเทศเพิ่มขึ้นเป็น 147 เปอร์เซ็นต์ ปัจจุบันการใช้ยางสังเคราะห์มาแทนยางธรรมชาติเพราะมีคุณสมบัติที่คงที่มากกว่าแต่ไม่เหมาะสมทางด้านเศรษฐกิจ เนื่องจากยางสังเคราะห์ต้องนำเข้ามาผลิตผลิตภัณฑ์ส่งออก ซึ่งทำให้เสียภาษีมากเป็นการแก้ปัญหาในระยะสั้นและไม่เหมาะสมนัก แต่ถ้าเราทำการปรับปรุงคุณภาพของยางดิบให้ดีขึ้นในด้านสีและความหนืด ซึ่งเป็นการช่วยลดต้นทุนในกระบวนการผลิตทางอุตสาหกรรมในประเทศ ทั้งยังสามารถขยายตลาดออกไปสู่ตลาดสหรัฐอเมริกาและยุโรปได้อีกด้วย ปัจจุบันยางธรรมชาติเป็นที่ต้องการสูงมากทำให้การผลิต การจำหน่ายมีมากขึ้นเป็นผลให้อุตสาหกรรมรองรับยางมีการขยายตัวเพิ่มมากขึ้น จากตัวเลขที่ปรากฏสามารถคาดได้ว่าในอนาคตการผลิตยางธรรมชาติจะเพิ่มมากขึ้นในปริมาณที่สูงมาก

2.13 งานวิจัยในอดีตเกี่ยวกับคาร์บอน ไดออกไซด์

การใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายได้มีการบันทึกเป็นครั้งแรก เมื่อมีการศึกษาการละลายของโพตัสเซียมไฮไดรด์ในเอธานอลที่สภาวะวิกฤต (Hannay, 1879)

ปี 1900 มีการจดสิทธิบัตรเกี่ยวกับคุณสมบัติเป็นตัวทำละลายของคาร์บอน ไดออกไซด์ในกระบวนการทางอาหาร (Schultz, 1974)

ปี 1954 มีการศึกษาการแยกไดไซคลิกไฮโดรคาร์บอน (dicyclic hydrocarbon) จากอะลิฟาติก (aliphatic) และโมโนไซคลิก (monocyclic) นอกจากนี้ยังได้มีการบันทึกการละลายของสารประกอบ 261 ชนิดในคาร์บอนไดออกไซด์เหลว ในปีถัดมาได้บันทึกการสกัดสารไฮโดรคาร์บอนผสมโดยการเติมตัวทำละลายร่วม (cosolvent) (Schultz, 1970)

ปี 1966 ชูลส์ (Schultz, 1970) บันทึกการสกัดองค์ประกอบที่มีกลิ่นหอมของผลไม้ (fruit aroma constituent) ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหลว ปีถัดมาได้เปรียบเทียบการสกัดสารที่ระเหยง่ายของแอปเปิ้ลด้วยตัวทำละลายต่าง ๆ ได้แก่ไอโซเพนเทน (iso-pentane) ไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) คาร์บอนไดออกไซด์เหลว และ 1,2 ไดคลอโร-1,1,2,2-เตตระฟลูออโรอีเทน (1,2 dichloro-1,1,2,2-tetrafluoroethane)

ปี 1967 เฟล็ค (Fleck, 1974) ได้ศึกษาสมดุลวัฏภาคไตรภาค (ternary phase equilibria) โดยการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหลว

ปี 1978 โซเซล (Zosel, 1978) ได้ทำการสกัดคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟได้และนำไปใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมทางพาณิชย์ในประเทศเยอรมนี โดยลดปริมาณคาเฟอีนลงจาก 3-0.7 เปอร์เซ็นต์ เหลือเพียง 0.02 เปอร์เซ็นต์

ปี 1982 เคอร์นิก (Kurnik, 1981) วัตถุประสงค์การละลายของสารผสมที่ประกอบด้วยของแข็ง 8 ชนิด รวมทั้งแอนทราซีนและฟีนแอนทรีน (phenanthrene) ในคาร์บอนไดออกไซด์สภาวะวิกฤต (supercritical carbon dioxide) พบว่าการละลายของสารแต่ละชนิดแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิด และความสามารถในการระเหยของสาร รวมทั้งความหนาแน่นที่สภาวะวิกฤต (supercritical phase) และคุณสมบัติเฉพาะของอันตรกิริยาทวิภาค (binary interaction) ขององค์ประกอบนั้น ในปีเดียวกัน ซิมส์ (Sims, 1982) มีการจดลิขสิทธิ์ ในการทดลองสกัดสารไพเรทริน (pyrethrin) ออกจากดอกไพเรทรุม (pyrethrum) ซึ่งสารนี้ใช้เป็นยาฆ่าแมลงที่มีพิษต่อแมลงสูงแต่ไม่มีผลต่อสัตว์เลือดอุ่นทั่วไปสามารถสลายตัวได้และไม่มีการสะสมในธรรมชาติ โดยใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สภาวะวิกฤตเป็นตัวทำละลาย

ปี 1983 บรูเนอร์ (Brunner, 1983) ศึกษาผลของสารตัวที่สาม (entrainers) ที่มีต่อการละลายของสารผสมเฮกซะเตคานอล (hexadecanol) และออกตะเตเคน (octadecane) พบว่าสารชนิดที่สามที่ใส่ลงไปในระบบของคาร์บอนไดออกไซด์ มีผลทำให้พฤติกรรมของวัฏภาค (phase behavior) เปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย