

การบลูมในยาง (Blooming in Rubber)

เกษรา เลขาพิสิฐพาณิชย์

บุคคลที่อยู่ในอุตสาหกรรมยางมักจะเห็นพ้องกันว่า การออกสูตรเคมียางนั้นจำเป็นต้องอาศัยความรู้ทั้งศาสตร์และศิลป์ ทั้งนี้เพราะการที่จะสร้างผลิตภัณฑ์ยางขึ้นมาชิ้นหนึ่งนั้น ผู้ประกอบการต้องนำวัตถุดิบหรือสารเคมีหลายประเภทมาผสมกับยางดิบ ซึ่งยางดิบที่ใช้ อาจจะเป็นยางธรรมชาติหรือยางสังเคราะห์ที่มีให้เลือกใช้มากกว่า 10 ชนิดก็ได้ แม้ว่าสารเคมีที่ใช้ในการออกสูตรผลิตภัณฑ์ยางจะมีหลากหลายชนิด เช่น สารตัวเติม สารป้องกันการเสื่อมสภาพ สารกระตุ้นปฏิกิริยา สี ฯลฯ แต่สารเคมีชนิดที่จำเป็นและขาดไม่ได้ในการออกสูตรเคมียางคือสารเคมีในกลุ่มที่ทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ (vulcanizing agents) เพราะสารเคมีในกลุ่มนี้จะทำให้โมเลกุลยางเกิดการเชื่อมโยงกันเกิดเป็นโครงสร้างตาข่าย 3 มิติและทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีรูปร่างที่เสถียรและมีสมบัติเชิงกลที่ดีขึ้น ด้วยเหตุนี้ ผู้ออกสูตรจึงจำเป็นต้องกำหนดชนิดและคำนวณปริมาณการใช้เพื่อนำหนักของยาง (parts per hundred of rubber, phr) อย่างสมเหตุสมผลเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาในกระบวนการผลิตและเพื่อให้อายุการใช้งานของยางเป็นไปตามที่ประมาณการ



แม้ว่าผู้ประกอบการส่วนใหญ่จะมองว่าการบลูมเป็นปัญหาอย่างหนึ่งของการผลิตผลิตภัณฑ์ยาง แต่การบลูมที่เกิดขึ้นในบางกรณีก็อาจก่อให้เกิดประโยชน์แก่ยางได้เช่นกัน ตัวอย่างเช่น การบลูมของไข (wax) หรือการบลูมของสารป้องกันการเสื่อมสภาพ (antidegradant) เพราะเมื่อสารเคมีเหล่านี้เกิดแพร่และตกผลึกอยู่บนพื้นผิวยางก็จะทำให้เกิดเป็นแผ่นฟิล์มบางเคลือบอยู่ที่ผิวหน้าของยาง ซึ่งแผ่นฟิล์มที่เกิดขึ้นนี้สามารถทำหน้าที่เป็นเกราะป้องกันยางจากการเข้าทำปฏิกิริยาของออกซิเจนและโอโซนได้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางมีอายุการใช้งานที่ยาวนานมากยิ่งขึ้น

การบลูม (Blooming) [1]

การบลูม คือปรากฏการณ์ที่สารเคมีที่เป็นส่วนผสมในยางเกิดการแพร่ขึ้นมากที่พื้นผิวและเกิดการตกผลึกกลายเป็นคราบของสารเคมีอยู่บนพื้นผิวของยาง ซึ่งการบลูมอาจพบได้บนพื้นผิวนำของทั้งยางคอมพาวด์และยางวัลคาไนซ์

ตามหลักทฤษฎีแล้ว สารเคมีเกือบทุกชนิดที่สามารถละลายเข้าไปในยางมักมีแนวโน้มที่จะเกิดการบลูมได้ โดยการบลูมของสารเคมีเหล่านี้ถือเป็นความบกพร่องเชิงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ การบลูมยังก่อให้เกิดการเปราะเปื่อยของยางสี อีกทั้งยังทำให้ยางคอมพาวด์มีสมบัติความเหนียวติดกัน (tackiness) ลดลง ซึ่งจะส่งผลเสียต่อการผลิตผลิตภัณฑ์ยางที่มีโครงสร้างแบบหลายชั้น เช่น ยางล้อรถยนต์ สายพานลำเลียง เมื่อพบการบลูมเกิดขึ้น ผู้ประกอบการส่วนใหญ่มักแก้ไขปัญหาเบื้องต้นด้วยการใช้ตัวทำละลายเช็ดออกหรือนำยางไปให้ความร้อนโดยการอบ [2] เพราะเมื่อได้รับความร้อน สารเคมีที่บลูมมาที่พื้นผิวก็จะละลายและซึมกลับเข้าไปในเนื้อยางได้ดังเดิม ทั้งนี้ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความสามารถในการละลายของสารเคมีในยางก็จะสูงขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวจะส่งผลให้ผู้ประกอบการต้องเพิ่มขั้นตอนในการผลิต ทำให้สิ้นเปลืองทั้งเวลา แรงงาน และค่าใช้จ่าย

Loadman [3] อธิบายว่า การบลูมสามารถเกิดขึ้นได้จากหลายปัจจัยด้วยกัน และเป็นการยากที่จะบ่งชี้ว่าปรากฏการณ์บลูมที่สังเกตเห็นนั้นเป็นการบลูมจริง (True bloom) คือบลูมที่เกิดจากการตกผลึกของสารเคมีหรือเป็นบลูมที่เกิดจากสาเหตุอื่น อย่างไรก็ตามไม่ว่าการบลูมที่พบจะเกิดจากสาเหตุใดก็ตาม ก็ล้วนแล้วแต่ส่งผลเสียต่อรูปลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ที่ดูเหมือนมีสิ่งสกปรกเป็นฝ้าอยู่บนพื้นผิวของยางหรือปรากฏสีที่ไม่ต้องการ ซึ่งอาจเป็นเหตุผลให้ลูกค้านำมาใช้เป็นข้ออ้างในการปฏิเสธที่จะยอมรับผลิตภัณฑ์ยางนั้นได้ แม้ว่าสมบัติทางกายภาพของผลิตภัณฑ์นั้นๆ จะไม่ได้รับผลกระทบจากการบลูมเลยก็ตาม ด้วยเหตุนี้ผู้ประกอบการจึงจำเป็นต้องเรียนรู้สาเหตุและกลไกของการบลูม เพื่อนำความรู้ที่ได้ไปแก้ไขปัญหาได้อย่างตรงประเด็น

การบลูมจริง (True bloom)

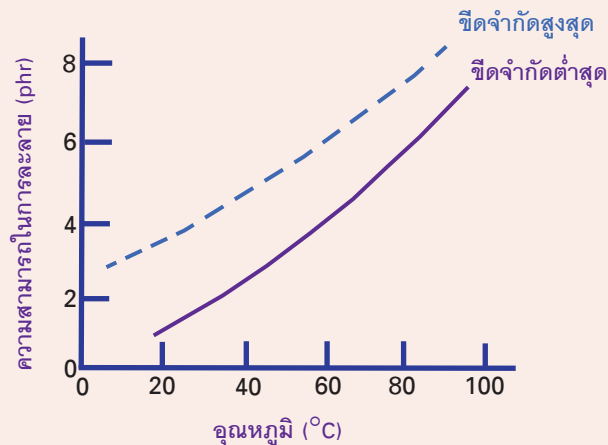
การบลูมจริงเกิดจากการแพร่ของสารเคมีจากชั้นเนื้อยางออกมาสู่บริเวณพื้นผิวและเกิดการตกผลึกกลายเป็นชั้นบางๆ เคลือบอยู่บนผิวหน้ายาง ซึ่งสารเคมีที่เกิดการบลูมนั้นอาจเป็นสารเคมีตัวใดตัวหนึ่งที่ใช้ในสูตรเคมียางหรืออาจเป็นสารเคมีที่เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ก็ได้ โดยทั่วไปแล้ว สารเคมีที่จะเกิดการบลูมได้นั้นจะมีลักษณะดังนี้

1. สามารถละลายได้ในยาง แต่ก็มีขีดจำกัดในการละลาย
2. มีความเข้มข้นสูงกว่าระดับความสามารถในการละลายในยางของสารเคมีชนิดนั้นๆ ณ อุณหภูมิที่จัดเก็บหรืออุณหภูมิที่ใช้งานของผลิตภัณฑ์

เป็นที่ทราบกันดีว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลทำให้สารเคมีส่วนใหญ่มีความสามารถในการละลายในยางสูงขึ้น (ดูรูปที่ 1 ประกอบ) ด้วยเหตุนี้ ในขั้นตอนของการผสมยางความร้อนที่เกิดขึ้นจากการผสมจะทำให้ยางคอมพาวด์มีอุณหภูมิค่อนข้างสูง สารเคมีที่เติมลงไปจึงสามารถละลายเข้าไปในเนื้อยางได้มากกว่าปกติ (แม้ว่าจะเติมลงไปปริมาณที่มากเกินไป) แต่เมื่อยางคอมพาวด์เย็นลงสู่อุณหภูมิห้อง ความสามารถในการละลายของสารเคมีดังกล่าวก็จะลดลง ดังนั้น หากผู้ประกอบการเติมสารเคมีลงไปปริมาณที่มากเกินไปขีดความสามารถในการละลาย ณ อุณหภูมิห้องของสารเคมีชนิดนั้นๆ สารเคมีที่มีอยู่ในยางก็จะกลายเป็นสารละลายอิ่มตัวเกินขีดจำกัด (supersaturated solution) อยู่ในเนื้อยาง ซึ่งสารเคมีส่วนที่มากเกินไปเหล่านี้ก็จะแพร่ออกมาสู่บริเวณพื้นผิวยางและเกิดการตกผลึกตามมาทำให้เกิดปรากฏการณ์บลูมขึ้น [4] Kuzminskii และคณะ [1] ได้อธิบายว่า การตกผลึกภายในเนื้อยางเกิดได้ยากกว่าที่ผิวยางเนื่องจากยางมีความหนืดสูงและเมื่อผ่านการวัลคาไนซ์แล้ว โมเลกุลยางจะมีโครงสร้างเป็นแบบร่างแห 3 มิติ ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการตกผลึกของสารเคมีภายในชั้นของเนื้อยาง ในทางตรงกันข้าม การตกผลึกที่พื้นผิวจะเกิดขึ้นได้ค่อนข้างง่ายเพราะไม่มีสิ่งกีดขวางใดๆ เมื่อสารเคมีส่วนเกินแยกตัวออกจากสารละลายแล้วตกผลึกบนพื้นผิวหน้าของยาง ผลก็คือความเข้มข้นของสารละลายในยาง ณ บริเวณผิวหน้าจะลดลงในขณะที่ความเข้มข้นของสารละลายในยาง ณ บริเวณด้านในของเนื้อยางยังคงอยู่ในระดับที่สูงเกินจุดอิ่มตัว จึงทำให้เกิดผลต่างของความเข้มข้นระหว่างชั้นยางทั้งสองชั้น สารเคมีก็จะเริ่มแพร่จากชั้นของเนื้อยางมาสู่บริเวณพื้นผิวหน้าและเกิดการตกผลึกกลายเป็นแผ่นคราบบางๆ อยู่บนพื้นผิวยางซึ่งก็คือการบลูมนั่นเอง การแพร่จะดำเนินต่อไปจนกระทั่งความเข้มข้นของสารละลาย ณ บริเวณด้านในของเนื้อยางลดลงจนถึงขีดจำกัดของความสามารถในการละลาย ณ อุณหภูมิที่กำหนดการแพร่จึงสิ้นสุดลง

การใช้สารตัวเติมอาจทำให้โอกาสการเกิดบลูมลดลงทั้งนี้เนื่องจากสารตัวเติมเช่นเขม่าดำสามารถดูดซับสารเคมีเช่นกำมะถันไว้บนพื้นผิว ทำให้ปริมาณกำมะถันที่สามารถแพร่มาที่ผิวของยางลดลง อย่างไรก็ตาม การเติมกำมะถันลงไปปริมาณที่มากเกินไป (สูงกว่าระดับที่เขม่าดำจะสามารถดูดซับได้หมด) ก็สามารถก่อให้เกิดปัญหาการบลูมได้เช่นเดียวกัน

สารเคมีที่ก่อให้เกิดการบลูมจริง ส่วนใหญ่มักเป็นสารเคมีในกลุ่มที่ทำให้ยางเกิดการวัลคาไนซ์ เช่น กำมะถัน (sulfur) ซิงก์ไดไธโอคาร์บาเมต (zinc dithiocarbamate) เมอร์แคปโทเบนโซไทโอะซอล (mercaptobenzothiazole) ซิงก์เมอร์แคปโทเบนซิมิดาโซล (zinc mercaptobenzimidazole) รวมถึงสารป้องกันการวัลคาไนซ์ก่อนเวลาอันควร เช่น PVI (prevulcanization inhibitor)



รูปที่ 1 ขีดความสามารถในการละลายของกำมะถัน ณ อุณหภูมิต่างๆ ในยางธรรมชาติ [1]

ปรากฏการณ์คล้ายบลูม (Bloom-like phenomena) [3]

โดยทั่วไปแล้ว เมื่อพบคราบสารเคมีที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวหรือเมื่อลักษณะภายนอกของยางเกิดการเปลี่ยนแปลงไป คนส่วนใหญ่ มักคิดว่าสิ่งที่เห็นนั้นคือการบลูม แต่ในความเป็นจริงแล้ว ปรากฏการณ์ที่พบอาจไม่ใช่การบลูมจริงเสมอไป เพราะยังมีสาเหตุอื่นๆ อีกมากมายที่อาจส่งผลทำให้เกิดปรากฏการณ์คล้ายบลูมดังกล่าว ซึ่งปรากฏการณ์คล้ายบลูมดังกล่าวสามารถจำแนกออกได้เป็น 5 กลุ่มหลักๆ ได้แก่

1. โบลิวายด์บลูม (Modified bloom)

สารเคมีบางประเภทที่มีอยู่ในยางสามารถทำปฏิกิริยากับสารเคมีที่มีอยู่ในบรรยากาศ ทำให้เกิดเป็นสารเคมีชนิดใหม่เคลือบอยู่บนบริเวณพื้นผิว ตัวอย่างของสารเคมีประเภทนี้ ได้แก่ สารป้องกันการเสื่อมสภาพเนื่องจากไอโซน (antiozonant) ในกลุ่ม พาราฟีนิลดีนไดเอมีน (p-phenylenediamine, PPD) สารเคมีในกลุ่มนี้สามารถทำปฏิกิริยากับไอโซนในบรรยากาศเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ที่เรียกว่า ไอโซนซ์พาราฟีนิลดีนไดเอมีน (ozonized p-phenylene diamine) ซึ่งสารประกอบชนิดใหม่นี้จะมีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มบางเคลือบอยู่ที่ผิวยางเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับไอโซน เมื่อพาราฟีนิลดีนไดเอมีนที่อยู่บนพื้นผิวยางถูกเปลี่ยนไปเป็นไอโซนซ์พาราฟีนิลดีนไดเอมีน ความเข้มข้นของพาราฟีนิลดีนไดเอมีนที่พื้นผิวยางก็จะลดลงส่งผลทำให้พาราฟีนิลดีนไดเอมีนที่อยู่ภายในเนื้อยางเกิดการแพร่ออกมาจนกระทั่งเข้าสู่จุดสมดุล เรียกการบลูมในลักษณะนี้ว่า “โบลิวายด์บลูม”

การบลูมของซิงก์สเตียเรต (zinc stearate) ก็อาจจัดเป็นอีกรูปแบบหนึ่งของโบลิวายด์บลูม เพราะโดยทั่วไปแล้วซิงก์สเตียเรตมีความสามารถในการละลายในยางค่อนข้างต่ำ (ประมาณร้อยละ 0.3) ดังนั้น การบลูมของซิงก์สเตียเรตจึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ เพราะว่าผู้ออกสูตรยางมักจะเติมซิงก์สเตียเรตลงไปปริมาณที่สูงกว่าร้อยละ 1 อยู่แล้ว อย่างไรก็ตามความสามารถในการละลายของซิงก์สเตียเรตจะเพิ่มสูงขึ้นค่อนข้างมากหากในระบบมีสารประกอบของเอมีนอยู่ ซึ่งสารประกอบของเอมีนที่พบในยางส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยารีดิวซ์ของยาง (หลุดออกมาจากสารตัวเร่งปฏิกิริยา) เนื่องจากซิงก์สเตียเรตสามารถทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอมีนเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่มีขีดความสามารถในการละลายในยางสูงขึ้น ด้วยเหตุนี้ ซิงก์สเตียเรตจึงมักจะยังคงละลายอยู่ในเนื้อยางในรูปของสารประกอบเชิงซ้อน อย่างไรก็ตามก็ดี หากพื้นผิวยางสัมผัสกับไอระเหยของน้ำ สารประกอบเชิงซ้อนชนิดนี้ก็สามารถทำปฏิกิริยาเกิดเป็นซิงก์สเตียเรตชนิดที่ไม่ละลายและเกิดการตกผลึกอยู่บนพื้นผิวยางได้เช่นกัน ซึ่งการเกิดผลึกดังกล่าวจะมีลักษณะเหมือนการบลูมจริงทุกประการ เพียงแต่มีกลไกการเกิดที่แตกต่างกันเท่านั้น

โดยทั่วไป สารเคมีที่สามารถทำให้เกิดโบลิวายด์บลูม จะสามารถทำให้เกิดการบลูมจริงได้ด้วยเช่นกันหากผู้ออกสูตรยางเติมสารเคมีดังกล่าวลงไปปริมาณที่มากกว่าขีดความสามารถในการละลายของสารเคมีชนิดนั้นๆ

2. ชูโดบลูม (Pseudo-bloom)

บ่อยครั้งที่ผู้ประกอบการส่วนใหญ่มักจะเข้าใจผิดคิดว่าพื้นผิวยางที่มีลักษณะด้านไม่มันเงาหรือบางครั้งเห็นเป็นจุดๆ บนพื้นผิวยางนั้นเป็นการบลูม ทั้งๆ ที่ในความเป็นจริง ดำเนินลักษณะดังกล่าวอาจเกิดจากการเสื่อมสภาพของยาง หรือในบางกรณีที่อาจสังเกตเห็นสารตัวเติมไหลขึ้นมาที่ผิวของยาง และคิดว่าเป็นการบลูมของสารตัวเติมนั้น แท้จริงแล้วปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดจากการเสื่อมสภาพของยางที่อยู่บริเวณรอบๆ สารตัวเติมทำให้เกิดเป็นรอยแตกขนาดเล็กจนทำให้สามารถมองเห็นสารตัวเติมที่อยู่ในยางได้ ปรากฏการณ์ดังกล่าวไม่ได้จัดเป็นการบลูมเพราะสารตัวเติมไม่สามารถละลายในยางได้ ดังนั้น จึงเป็นไปได้ที่สารตัวเติมซึ่งอยู่ในสภาพของแข็งจะเกิดการเคลื่อนตัวในยางและมาไหลอยู่ที่บริเวณพื้นผิว นักเทคโนโลยียางนิยมเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า “ชูโดบลูม” หรือบ่อยครั้งที่เรียกว่า “ฟรอสติง (frosting)” ตามที่ Tuley [2] ได้เสนอไว้ เพราะบางครั้งสารตัวเติมสีขาวที่ปรากฏอยู่บนพื้นผิวก็ทำให้ดูเหมือนว่ามีน้ำค้างแข็งเกิดขึ้นบนพื้นผิวยาง

3. การปนเปื้อนบนพื้นผิว (Surface contamination)

เป็นการยากที่จะระบุว่าการปนเปื้อนที่พื้นผิวยางนั้นมีสาเหตุมาจากปัจจัยภายใน (การบลูม) หรือจากปัจจัยภายนอก การวิเคราะห์สาเหตุของการปนเปื้อนที่แท้จริงนั้นสามารถทำได้โดยการนำสิ่งปนเปื้อนไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์เพื่อตรวจสอบว่าสิ่งปนเปื้อนนั้นเป็นสารเคมีชนิดใด โดยทั่วไปแล้ว สิ่งปนเปื้อนที่เกิดจากปัจจัยภายนอกที่พบเห็นได้บ่อยครั้ง คือการปนเปื้อนด้วยน้ำมันซิลิโคน ซึ่งมักใช้เป็นสารป้องกันการติดแม่พิมพ์อัดยาง การปนเปื้อนจากน้ำมันซิลิโคนนอกจากจะทำให้พื้นผิวยางมันวาวคล้ายบลูมแล้ว ยังทำให้ฝุ่นละอองมาเกาะติดบนพื้นผิวยางได้ง่ายยิ่งขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้ซิลิโคนแล้ว ฝุ่นที่มีอยู่ในโรงงาน รวมถึงสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ชนิดอื่นๆ ที่มีอยู่ในสารละลายที่ใช้ในการล้างแม่พิมพ์ก็อาจทำให้เกิดการปนเปื้อนบนพื้นผิวยางได้ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้พวกเข็ือราที่มักพบบนผิวของยางดิบก็ถือเป็นการปนเปื้อนชนิดหนึ่งด้วยเช่นกัน

4. การตกสีและการเปลี่ยนสี (Staining and discoloration)

การตกสี หมายถึง การเปลี่ยนสีของวัตถุที่มาสัมผัสกับยาง ซึ่งการตกสีมักเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีต่างชนิดในวัตถุ 2 ประเภท อาทิเช่น การทำปฏิกิริยาระหว่างไดไฮโดรคาร์บาเมตหรือกำมะถันที่มีอยู่ในยางกับทองแดงหรือเหล็กที่มีอยู่ในเม็ดสีของวัตถุที่มาสัมผัสกับยาง ก่อให้เกิดเป็นคราบเปลี่ยนสีคล้ำอยู่บนพื้นผิวของวัตถุที่มาสัมผัสกับยาง ส่วนการเปลี่ยนสี คือ ปรากฏการณ์ที่ทำให้สีของตัวยางเองเกิดการเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการเปลี่ยนสีของยางอาจเกิดจากหลายสาเหตุ เช่น

- การที่มีปริมาณทองแดงสูงมากเกินไป (ทองแดงส่วนใหญ่มาจากเม็ดสีที่ใช้)
- การใช้ซิงก์ออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์ต่ำทำให้มีปริมาณตะกั่วสูง
- การใช้แป้งหรือไทเทเนียมไดออกไซด์ชนิดที่มีเมงกานีสหรือเหล็กปนเปื้อนอยู่มากก็อาจทำให้ยางเกิดการเปลี่ยนสีได้เช่นกัน

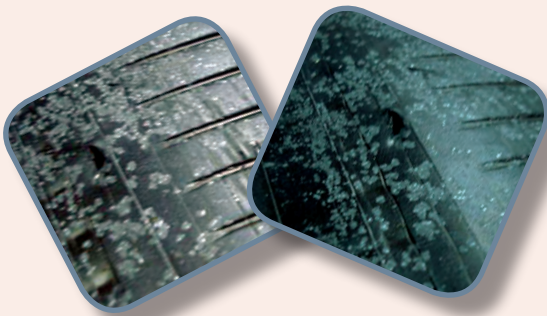
เป็นที่ทราบกันดีว่าสารป้องกันการเสื่อมสภาพบางกลุ่ม เช่น สารเคมีที่เป็นอนุพันธ์ของเอมีน สามารถทำให้ยางเกิดการตกสีได้ เรียกสารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มนี้ว่าสารป้องกันการเสื่อมสภาพชนิดตกสี (staining antidegradants) ซึ่งสารเคมีเหล่านี้ยังส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ยางที่มีสีอ่อนๆ เกิดการเปลี่ยนสีเป็นสีโทนม่วง สีน้ำเงิน หรือสีน้ำตาล ในขณะที่สารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มที่เป็นอนุพันธ์ของฟีนอลิก (phenolic antioxidants) อาจทำให้ยางที่มีสีอ่อนๆ เปลี่ยนสีกลายเป็นสีโทนม่วงอ่อนๆ ได้เช่นกัน นอกจากนี้การใช้สารตัวเร่งซิงก์ไดเอทิลไดไฮโดรคาร์บาเมตในการวัลคาไนซ์น้ำยางก็อาจส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ยางที่ได้มีสีชมพู เรียกปรากฏการณ์ในลักษณะนี้ว่า “pinking” ซึ่งสีชมพูที่เกิดขึ้นนี้สามารถกำจัดออกได้ด้วยการล้างในสารละลายเจือจางของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

5. ความขุ่นมัว (Hazing)

ปรากฏการณ์นี้จะพบหรือสังเกตได้ง่ายเฉพาะในยางที่โปร่งใสนั้น เพราะความขุ่นมัวที่เกิดขึ้นจะส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ที่โปร่งใสเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ที่ขุ่นคล้ำมีหมอกอยู่ภายในชั้นของเนื้อยาง โดยทั่วไป ความขุ่นมัวมักเกิดจากอนุภาคของสารเคมีที่ไม่ละลายในยางหรืออาจเกิดจากหยดของของเหลว (ที่ไม่เข้ากันกับยาง) ที่มีดัชนีหักเหของแสงที่แตกต่างจากยางค่อนข้างมาก เมื่อมีแสงมาตกกระทบ อนุภาคหรือหยดของเหลวจะทำให้แสงเกิดการกระเจิง ทำให้มองเห็นเป็นยางที่มีลักษณะขุ่นมัวไม่โปร่งใส โดยทั่วไป ซิงก์ออกไซด์ มักถูกมองว่าเป็นสาเหตุหลักที่ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางเกิดความขุ่นมัว เพราะความขุ่นมัวจะเกิดขึ้นได้ค่อนข้างง่ายหากผู้ออกสูตรเลือกเกรดของซิงก์ออกไซด์ไม่เหมาะสมหรือใช้ซิงก์ออกไซด์ในปริมาณที่สูงมากเกินไป การเติมสารดูดความชื้น เช่น แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide) ก็อาจส่งผลทำให้เกิดความขุ่นมัวได้ด้วยเช่นกัน นอกจากนี้ ความขุ่นมัวยังอาจเกิดจากการกระจายตัวที่ไม่ดีของสารเคมียางชนิดอื่นๆ ได้ด้วย

วิธีการจำแนกชนิดของการบลูม

การวิเคราะห์ว่าการบลูมนั้นเกิดจากสาเหตุใดหรือการบลูมนั้นเกิดจากสารเคมีชนิดไหน อาจทำได้โดยการวิเคราะห์พื้นผิวยางโดยตรงหรืออาจจะทำการสกัดเฉพาะสารเคมีที่บลูมออกมา แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ ซึ่งเครื่องมือวิเคราะห์ 2 ชนิดที่มีความสำคัญในการวิเคราะห์ชนิดของสารเคมีที่ก่อให้เกิดการบลูม คือ multiple internal reflectance infra-red spectrophotometer (MIR) และ scanning electron microscope (SEM) ที่มี X-Ray analyzer แต่ว่าการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือดังกล่าวนั้นในทางปฏิบัติคงทำได้ยาก อีกทั้งยังเสียค่าใช้จ่ายสูง ด้วยเหตุนี้ Loadman [3] จึงเสนอแนะวิธีการอย่างง่าย ๆ ที่สามารถใช้ในการแบ่งแยกหรือบ่งบอกชนิดของการบลูมอย่างคร่าวๆ โดยที่ไม่ต้องใช้การวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ที่ซับซ้อน ซึ่งวิธีการดังกล่าวสามารถทำได้โดยการตอบคำถามตามลำดับขั้นดังนี้



1. การบลูมเกิดขึ้นจากการเก็บรักษาใช่หรือไม่
 - ใช่ เข้าไปที่คำถาม 2.
 - ไม่ใช่ นี่คือการปนเปื้อนที่พื้นผิว หรือการขุ่นมัวที่เกิดจากสารอินทรีย์
2. การบลูมจะหายไปเมื่อมีการให้ความร้อนใช่หรือไม่
 - ใช่ เข้าไปที่คำถาม 3.
 - ไม่ใช่ นี่คือการบลูมที่เกิดจากสารป้องกันการเสื่อมสภาพที่ถูกออกซิไดซ์ที่พื้นผิวยาง หรือเกิดจากการเสื่อมสภาพของพื้นผิวยาง หรือเกิดจากการบลูมของซิงก์สเตียเรต
3. การบลูมสามารถเช็ดออกด้วยตัวทำละลายใช่หรือไม่
 - ใช่ นี่คือการบลูมจริง
 - ไม่ใช่ ทดลองเช็ดด้วยตัวทำละลายชนิดอื่นๆ
 - ได้ นี่คือการบลูมจริง
 - ไม่ได้ ทดลองเช็ดด้วยสารประกอบเชิงซ้อน (complexing agent)
 - ได้ นี่คือการบลูมของซิงก์สเตียเรต
 - ไม่ได้ นี่คือการขุ่นมัวที่เกิดจากสารอินทรีย์

ส่วนการวิเคราะห์หาสาเหตุของการเปลี่ยนสีของยางนั้นก็สามารถทำได้ง่าย ๆ โดยอาศัยขั้นตอนที่แสดงไว้ในตารางที่ 1 อย่างน้อย คำตอบที่ได้จากการวิเคราะห์เบื้องต้นดังกล่าวก็อาจเป็นแนวทางที่จะช่วยแก้ปัญหาเฉพาะหน้าในกระบวนการผลิต และเป็นข้อมูลเพื่อการปรับปรุงสูตรยางให้มีคุณภาพที่ดีขึ้น

ตารางที่ 1 การเปลี่ยนสีของยางและการวิเคราะห์

ขั้น	สภาวะที่เกิด	ลักษณะที่พบ	สาเหตุ
1.	การเปลี่ยนสีเกิดขึ้นหลังจากยางได้รับแสงแดด	สีเทา/น้ำตาล	สารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มเอมีน
		สีชมพู	สารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มฟีนอลิก
2.	การเปลี่ยนสีเกิดขึ้นหลังจากยางได้รับความร้อน	เกิดการเปลี่ยนสีและพื้นผิวยางเหนียวหนืดหรือแข็งขึ้น	การเสื่อมสภาพจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน
		เกิดการเปลี่ยนสีแต่พื้นผิวยางไม่เปลี่ยนแปลง	สารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่มเอมีน
3.	สีที่พบเป็นหย่อมๆ	-	การทำปฏิกิริยาระหว่างสารเคมีในยางกับสิ่งปนเปื้อนจากภายนอก
4.	การเปลี่ยนสีเกิดขึ้นหลังการซักหรือสัมผัสกับโลหะ	-	การทำปฏิกิริยาระหว่างไดไทโอคาร์บาเมตกับทองแดงหรือเหล็ก
5.	การเปลี่ยนสีเกิดขึ้นพร้อมกับสมบัติความทนทานต่อความร้อนที่แย่ลง	-	บ่งชี้ว่าเกิดการปนเปื้อนของทองแดงหรือเหล็กในยาง

แนวทางป้องกันและแก้ไขการบวมของกำมะถันในยาง

กำมะถันเป็นสารเคมีที่นิยมใช้กันมากที่สุดในการวัลคาไนซ์ยาง เพราะการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันทำให้เกิดพันธะที่ยาวที่มีสมบัติเชิงกลและเชิงพลวัตที่ดีกว่าการวัลคาไนซ์ด้วยสารเคมีชนิดอื่นๆ แต่สิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงในการใช้กำมะถัน คือ เรื่องของการบวม โดยทั่วไป กำมะถันที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ กำมะถันชนิดที่ละลายได้ในคาร์บอนไดซัลไฟด์ (soluble sulfur) ซึ่งเป็นกำมะถันที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นวงแหวนแปดเหลี่ยมอยู่ในรูปผลึกทรงออบิก (rhombohedral crystals of S₈ rings) และกำมะถันชนิดที่ไม่ละลายในคาร์บอนไดซัลไฟด์ (insoluble sulfur) ซึ่งเป็นกำมะถันอสัณฐานที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นสายโซ่ยาวคล้ายสายโซ่โพลิเมอร์ของกำมะถัน (amorphous, polymeric sulfur) โดยปกติแล้วอุตสาหกรรมยางส่วนใหญ่นิยมใช้กำมะถันออบิกหรือกำมะถันชนิดที่ละลายในการวัลคาไนซ์ยาง โดยกำมะถันชนิดนี้สามารถละลายเข้าไปในเนื้อยางธรรมชาติได้ประมาณ 1 phr ที่อุณหภูมิห้อง และที่อุณหภูมิ 75 °C กำมะถันชนิดนี้สามารถละลายได้ในปริมาณ 5 phr [7] แต่กำมะถันชนิดนี้อาจเกิดการบวมได้หากผู้ออกสูตรเติมลงไปปริมาณที่มากเกินไป เนื่องจากอุณหภูมิขณะผสมค่อนข้างสูง ทำให้กำมะถันสามารถละลายเข้าไปในยางได้มากขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิลดลงความสามารถในการละลายของกำมะถันก็จะลดลงตามไปด้วย ส่งผลทำให้กำมะถันส่วนที่มากเกินไปเกิดการบวมออกมาที่พื้นผิวยาง

สำหรับในกรณีที่ผู้ออกสูตรยางจำเป็นต้องใช้กำมะถันในปริมาณที่สูงและไม่ต้องการให้เกิดการบวมขึ้นในยางคอมพาวด์ ผู้ออกสูตรก็สามารถหันไปใช้กำมะถันชนิดที่ไม่ละลายแทนการใช้กำมะถันชนิดที่ละลาย เนื่องจากกำมะถันชนิดที่ไม่ละลายจะไม่มีเกิดการบวมเกิดขึ้น เพราะว่ากำมะถันชนิดนี้อยู่ในรูปของโพลิเมอร์ มีขนาดโมเลกุลใหญ่และเคลื่อนไหวได้ยาก ทำให้ไม่สามารถเกิดการแพร่ออกมาที่พื้นผิวยางได้อย่างไรก็ตาม เนื่องจากกำมะถันชนิดนี้สามารถเปลี่ยนโครงสร้างกลับไปเป็นกำมะถันชนิดที่ละลายได้หากได้รับอุณหภูมิสูงกว่า 120 °C ดังนั้นหากมีการใช้กำมะถันชนิดนี้เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการบวม ผู้ผสมยางจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิของการผสมให้ต่ำกว่า 120 °C [5] เพื่อป้องกันไม่ให้อุณหภูมิเปลี่ยนแปลงเป็นกำมะถันละลายซึ่งเกิดการบวมได้

จากสมมุติฐานที่ว่า การบวมเกิดจากการแพร่ของสารเคมีส่วนที่เกินขีดจำกัดของการละลายในยางขึ้นไปพื้นผิวของยางและเกิดการตกผลึก การป้องกันการบวมจึงอาจสามารถทำได้โดยอาศัยหลักการที่ว่าปริมาณของสารเคมียางที่ใช้จะต้องไม่สูงเกินกว่าขีดความสามารถในการละลายของสารเคมีชนิดนั้นๆ ณ อุณหภูมิของการจัดเก็บยางคอมพาวด์หรืออุณหภูมิของการใช้งาน [1] นอกจากนี้ การนำสารให้กำมะถัน (sulfur donor) มาใช้แทนกำมะถันในการวัลคาไนซ์ยาง ก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถลดปัญหาการบวมของกำมะถันได้ แต่เนื่องจากสารเคมีประเภทนี้มีราคาสูง จึงอาจส่งผลกระทบต่อต้นทุนการผลิต ดังนั้น การแก้ไขปัญหาด้วยวิธีนี้จึงยังไม่ใช่ทางออกที่ดี

ในปี ค.ศ. 1980 ทีมวิจัยของบริษัทยางบริดจสโตน ได้ค้นพบแนวทางการแก้ไขปัญหาเรื่องการบวมและได้จดสิทธิบัตร [6] โดยมีใจความหลักว่า การแก้ไขปัญหาเรื่องการบวมของกำมะถันสามารถทำได้โดยการเติมสารเคมีประเภทที่มีความว่องไวที่พื้นผิวสูง (surface active agent) ลงไปในยางเล็กน้อย โดยสารเคมีเหล่านี้จะไปจับกับกำมะถันที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวเกินขีดจำกัดของการละลาย เกิดเป็นนิวเคลียสของผลึกจำนวนมากอยู่ในเนื้อยาง ซึ่งการเกิดนิวเคลียสดังกล่าวจะส่งผลทำให้การเกิดผลึกของกำมะถันเกิดได้เร็วยิ่งขึ้น อัตราการแพร่ของกำมะถันไปยังพื้นผิวยางจึงลดต่ำลง โดยทั่วไป สารเคมีในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่มักประกอบไปด้วยหมู่ฟังก์ชันที่เป็นโอลลีโอโฟบิก (oleophobic group) ซึ่งสามารถเข้ากับกำมะถันได้ดี หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งก็คือเป็นหมู่ฟังก์ชันที่มีสมบัติโอลลีโอฟิลิก (oleophilic) ค่อนข้างต่ำนั่นเอง ตัวอย่างที่สำคัญของสารเคมีเหล่านี้ ได้แก่ โซเดียม หรือ โพแทสเซียมเอทิลแซนทาเทต (sodium or potassium ethylxanthate) และไดฟีนิลไทโอคาร์บาโซน (diphenylthiocarbazone) เป็นต้น

ตัวอย่างสูตรโครงสร้างทางเคมีของสารลดการบวมในยาง

Sodium ethylxanthate	: $C_3H_5NaOS_2$
Potassium ethylxanthate	: $C_3H_5KOS_2$
Diphenylthiocarbazon	: $C_{13}H_{12}N_4S$

ถึงแม้ว่าปริมาณที่แนะนำให้ใช้จะอยู่ในช่วงตั้งแต่ร้อยละ 0.1 ถึง 10 โดยน้ำหนักของปริมาณกำมะถัน แต่ปริมาณที่ให้ผลดีจะอยู่ในช่วงร้อยละ 0.5 - 5 เพราะการเติมสารเคมีในกลุ่มนี้ลงไป ปริมาณที่น้อยเกินไปอาจทำให้จำนวนนิวเคลียสที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่น้อยเกินไปกว่าที่จะควบคุมอัตราการบวมของกำมะถันได้ ในขณะที่การเติมสารเคมีในกลุ่มนี้ลงไป ปริมาณที่มากเกินไปก็อาจส่งผลทำให้เกิดนิวเคลียสจำนวนมากทั้งที่อยู่ภายในเนื้อยางและที่อยู่บริเวณพื้นผิวยาง ซึ่งการเกิดนิวเคลียสจำนวนมากอย่างรวดเร็วบนพื้นผิวยางจะส่งผลทำให้ยางเกิดการบวมได้เช่นกัน การลดอัตราการบวมของกำมะถันโดยการเติมสารเคมีในกลุ่มนี้สามารถใช้ได้ดีทั้งในยางธรรมชาติและยางสังเคราะห์ และไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางกายภาพของทั้งยางคอมพาวด์และยางวัลคาไนซ์แต่อย่างใด



เอกสารอ้างอิง

1. Kuzminskii, A.S., Feldshtein, L.S. and Reitlinger, S.A., *Rubber Chem Technol.*, **35**, 147 (1962).
2. Tuley, W., *Rubber Chem Technol.*, **12**, 836 (1939).
3. Loadman, M.F.R., *NR Technology*, **16**, 69 (1985).
4. Ignatz-Hoover, F., et al., *Rubber Chem Technol.*, **76**, 747 (2003).
5. Hamed, G.R., *Materials and Compounds in Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, 2nd Edition, Hanser Publishers, (2000).
6. Takashi, H., Setsuko, I. and Seisuke, T., "Vulcanizable Rubber Composition Improved in Sulfur Blooming with Metal alkylxanthate", US patent No. 4242472, December 1980.
7. พงษ์ธร แซ่อูย. สารเคมียาง. พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ, 2548.

เกษรา เลหาพิสิฐพานิชย์

การศึกษา : ปริญญาโท (วิทยาศาสตร์พลีเมอส์)

The University of Akron ประเทศสหรัฐอเมริกา

ประสบการณ์การทำงาน : บริษัท พีพีจี-สยามซิลิกา จำกัด

ปัจจุบัน : Cross-Cultural Solutions (Non-Profit Organization)