

น้ำมันทดแทนน้ำมันที่มีสาร PAHs สูง

การณี เจริญสุข

ในการผลิตผลิตภัณฑ์ยางมักมีความจำเป็นต้องใช้น้ำมันเป็นส่วนผสมในสูตรเคมียาง วัตถุประสงค์ของการใช้น้ำมันก็เพื่อช่วยปรับลดความหนืดของยางคอมพาวด์ในกระบวนการผสม ทำให้สามารถแปรรูปยางได้ง่ายขึ้น ผสมสารตัวเติมเข้าไปในยางได้เร็วขึ้น สารตัวเติมกระจายตัวในยางได้ดีขึ้น และยังสามารถช่วยให้เติมสารตัวเติมเข้าไปในยางได้ในปริมาณที่มากขึ้นด้วย ซึ่งจะส่งผลให้ยางวัลคาไนซ์มีสมบัติบางประการที่ดีขึ้น เช่น ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด นอกจากนี้ อีกวัตถุประสงค์หนึ่งของการใช้น้ำมันในยาง คือ ใช้เพื่อทำให้ความแข็งของยางวัลคาไนซ์ลดลง ซึ่งการใช้น้ำมันในกรณีหลังนี้จำเป็นต้องใช้ปริมาณน้ำมันมากกว่าในกรณีแรก

น้ำมันที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยางในปัจจุบัน ได้แก่ น้ำมันมินเนอรัล (mineral oils) หรือน้ำมันที่ได้จากปิโตรเลียม เนื่องจากมีราคาถูก สามารถเข้ากับยางได้หลายชนิด โดยทั่วไปน้ำมันมินเนอรัลแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. น้ำมันพาราฟินิก (paraffinic oil) คือ น้ำมันที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (aliphatic hydrocarbon) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทั่วไป C_nH_{2n+2} และมีส่วนประกอบที่เป็นอะโรมาติก 19-30%

2. น้ำมันแนฟทีนิก (naphthenic oil) คือ น้ำมันที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารประกอบอะลิไซคลิกไฮโดรคาร์บอน (alicyclic hydrocarbon) (โครงสร้างเป็นแบบวงแหวนปิดและพันธะเดี่ยว) มีสูตรโครงสร้างทั่วไป C_nH_{2n} และมีส่วนประกอบที่เป็นอะโรมาติก 20-40%

3. น้ำมันอะโรมาติก (aromatic oil) คือ น้ำมันที่มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีวงแหวนเบนซีน (benzene ring) อย่างน้อย 1 หมู่อยู่ในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งมีสูตรโครงสร้างทั่วไป C_nH_n และมีส่วนประกอบที่เป็นอะโรมาติก 65-85%

การเลือกใช้น้ำมันชนิดใดนั้นจำเป็นต้องพิจารณาให้เหมาะสมกับชนิดของยาง โดยดูได้จากค่าดัชนีการละลาย (solubility parameter) น้ำมันที่เลือกใช้ควรมีค่าดัชนีการละลายใกล้เคียงกับยาง เพื่อให้สามารถผสมเข้ากับยางได้ดีที่สุด ตารางที่ 1 และ 2 แสดงค่าดัชนีการละลายของยางและน้ำมัน ตามลำดับ ตารางที่ 3 แสดงความเข้ากันได้ของยางและน้ำมันชนิดต่างๆ

ตารางที่ 1 ค่าดัชนีการละลายของยาง [1]

ชนิดของยาง	ค่าดัชนีการละลาย (cal/cm ³) ^{1/2}
ยางธรรมชาติ	8.25
ยางบิวไทล์	7.60
ยางบิวทาไดอิน	8.20
ยางสไตรีนบิวทาไดอิน	8.29
ยางคลอโรพรีน	9.26
ยางไนไทรล์ (40% อะคริไลไนไทรล์)	9.92

ตารางที่ 2 ค่าดัชนีการละลายของน้ำมัน [1,7]

ชนิดของน้ำมัน	ค่าดัชนีการละลาย (cal/cm ³) ^{1/2}
น้ำมันพาราฟินิก	7.5 (โดยประมาณ)
น้ำมันอะโรมาติก	8.0 (โดยประมาณ)
น้ำมันแนฟทีนิก	8.2 (โดยประมาณ)

ตารางที่ 3 ความเข้ากันได้ของยางกับน้ำมันชนิดต่างๆ [2]

ชนิดน้ำมัน	ชนิดยาง						
	ยางธรรมชาติ	ยางสไตรีนบิวทาไดอิน	ยางบิวทาไดอิน	ยางไนไตรล์	ยางคลอโรพรีน	ยางอีพดีเอ็ม	ยางบิวไทล์
น้ำมันพาราฟินิก	+	+	+	-	-	+	+
น้ำมันแนฟทินิก	+	+	+	0	0	+	0
น้ำมันอะโรมาติก	+	+	+	+	+	0	-

หมายเหตุ : + เข้ากันได้ - ไม่เข้ากัน 0 เข้าได้ในบางสภาวะ

ทำไมต้องสนใจน้ำมันทดแทนน้ำมันที่มีปริมาณ PAHs สูง

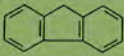
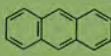
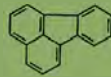
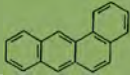
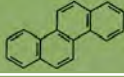
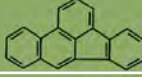
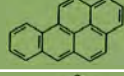
ปัจจุบันน้ำมันที่ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตผลิตภัณฑ์ยางดังกล่าวข้างต้น ล้วนประกอบด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีวงแหวนอะโรมาติกหลายวง (polycyclic aromatic hydrocarbon; PAHs) ในโครงสร้าง ซึ่ง PAHs จัดเป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) และก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเซลล์หรือเกิดการกลายพันธุ์ (mutation) ในสัตว์ทดลอง ด้วยเหตุนี้สหภาพยุโรปจึงออกข้อกำหนดที่ 2005/69/EC ลงวันที่ 16 กันยายน 2548 ว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายในกลุ่มสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีวงแหวนอะโรมาติกหลายวง (PAHs) ไม่ให้เกินปริมาณที่กำหนด (ดูตารางที่ 4 และ 5 ประกอบ) โดยมีระดับสูงสุดของ PAHs ในน้ำมันที่ใช้ในการผลิตยางรถยนต์ไม่เกิน 10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งทั้งอุตสาหกรรมน้ำมันและอุตสาหกรรมยางตกลงที่จะยกเลิกการผลิตและการใช้น้ำมันที่มี PAHs ในปริมาณสูง (PAH-rich extender oils) โดยมีผลบังคับใช้ตั้งแต่วันที่ 1 มกราคม 2552 (ยกเว้นยางรถแข่งจะมีผลบังคับใช้ในวันที่ 1 มกราคม 2553) โดยครอบคลุมรายการสินค้ายางรถยนต์นั่ง ยางรถบรรทุก ยางที่ใช้ในการเกษตร และยางรถจักรยานยนต์

จากข้อกำหนดนี้เอง จึงทำให้มีการตื่นตัวสนใจที่จะศึกษาน้ำมันชนิดใหม่เพื่อทดแทนน้ำมันที่มีปริมาณ PAHs สูงที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน

ตารางที่ 4 สาร PAHs ตามข้อกำหนดของ 2005/69/EC

สารเคมี	CAS. No	ข้อกำหนด	
Benzo (a) pyrene; BaP	50-32-8	< 1 mg/kg	รวมกัน < 10 mg/kg
Benzo (e) pyrene; BeP	192-97-2		
Benzo (a) anthracene; BaA	56-55-3		
Chrysen; CHR	218-01-9		
Benzo (b) fluoranthene; BbFA	205-99-2		
Benzo (j) fluoranthene; BjFA	205-82-3		
Benzo (k) fluoranthene; BkFA	207-08-9		
Dibenzo (a,h) anthracene; DBAaH	53-70-3		

ตารางที่ 5 สูตรโครงสร้างและน้ำหนักโมเลกุลของสาร PAHs

PAHs	สูตรเคมี	น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	สูตรโครงสร้าง
Naphthalene	$C_{10}H_8$	128	
Acenaphthylene	$C_{12}H_8$	152	
Acenaphthene	$C_{12}H_8$	152	
Fluorene	$C_{13}H_{10}$	166	
Phenanthrene	$C_{14}H_{10}$	178	
Anthracene	$C_{14}H_{10}$	178	
Fluoranthene	$C_{16}H_{10}$	202	
Pyrene	$C_{16}H_{10}$	202	
Benzo (a) anthracene	$C_{18}H_{12}$	228	
Chrysene	$C_{18}H_{12}$	228	
Benzo (b) fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	252	
Benzo (k) fluoranthene	$C_{20}H_{12}$	252	
Benzo (a) pyrene	$C_{20}H_{12}$	252	
Perylene	$C_{20}H_{12}$	252	
Dibenzo (a,h) anthracene	$C_{22}H_{14}$	278	
Benzo (g,h,i) perylene	$C_{22}H_{12}$	276	
Indeno (1,2,3-cd) pyrene	$C_{22}H_{12}$	276	

การศึกษาน้ำมันชนิดใหม่เพื่อทดแทนน้ำมันที่มีปริมาณ PAHs สูง

1. น้ำมัน MES1, MES2 และ NAP

Null และคณะ [3] ได้ศึกษาน้ำมันทดแทนชนิดใหม่เทียบกับน้ำมันเดิมที่ได้จากปิโตรเลียม โดยวิเคราะห์หาปริมาณ PAHs ดังแสดงไว้ในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ตัวอย่างปริมาณสาร PAHs ในน้ำมันที่ได้จากปิโตรเลียม [3]

PAHs (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)	DAE	TDAE	NAP	MES1	MES2
Fluoranthene	1	<0.1	0.1	<0.1	0.1
Pyrene	7	0.1	0.3	<0.1	0.3
Benzo (a) anthracene	6	<0.1	0.1	<0.1	0.1
Benzo (e) pyrene	45	0.1	0.4	0.5	0.1
Benzo (a) pyrene	12	<0.1	0.2	0.2	0.1
Perylene	49	<0.1	0.4	0.3	<0.1
Dibenzo (a,j) anthracene	1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Indeno (1,2,3,-c,d) pyrene	8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Anthanthrene	6	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
สาร PAHs อื่นๆ	308	-	3.2	3.4	0.1
PAHs ทั้งหมด	443		2	5	1

หมายเหตุ

DAE = distillate aromatic extract

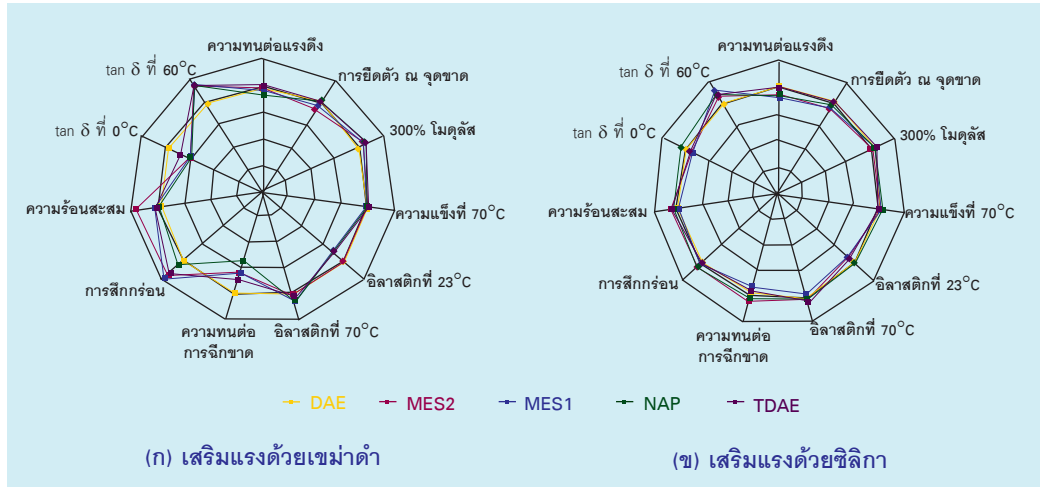
TDAE = treated distillate aromatic extract

NAP = naphthenic oil

MES1 = mild extract solvated (hydrotreated)

MES2 = mild extract solvated (solvent extraction)

จากตารางที่ 6 พบว่าน้ำมัน DAE มีสาร PAHs ในปริมาณที่สูง ส่วนน้ำมัน MES1, NAP, TDAE, MES2 มีปริมาณสาร PAHs ลดลงตามลำดับ หลังจากนั้นนำน้ำมันแต่ละชนิดมาผสมในสูตรผสมเคมีของยางสไตรีนบิวทาไดอีน โดยสูตรแรกใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม และสูตรที่สองใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม เมื่อนำมาวัลคาไนซ์และทดสอบสมบัติต่างๆ สมบัติที่ได้แสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 สมบัติของยางวัลคาไนส์ไตรีนบิวทาไดอินเมื่อนำน้ำมันชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 1 พบว่าเมื่อปรับเปลี่ยนชนิดของน้ำมันไม่ว่าจะใช้เขม่าดำหรือซิลิกาเป็นสารตัวเติม สมบัติความทนต่อแรงดึง การยึดตัว ณ จุดขาด ความแข็งแรง และไมครอน ของยางแต่ละสูตรจะมีค่าใกล้เคียงกัน แต่สำหรับค่าความทนต่อการฉีกขาดนั้น เมื่อใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม และใช้น้ำมันที่มี PAHs ต่ำจะมีค่าความทนต่อการฉีกขาดต่ำกว่าการใช้น้ำมัน DAE แต่ถ้าใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมพบว่าเมื่อใช้น้ำมัน TDAE ยางจะมีค่าความทนต่อการฉีกขาดสูงกว่ายางที่ใช้น้ำมันชนิดอื่นเนื่องมาจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวเติมกับน้ำมัน

สิ่งสำคัญที่จะต้องพิจารณาสำหรัยารถยนต์ คือ ความปลอดภัยในการขับขี่ ซึ่งสมบัติที่สำคัญ คือ การยึดเกาะถนนที่เปียก (wet grip) สมบัติการยึดเกาะถนน (ดูได้จากค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 0°C) มีค่าสูงแสดงว่ายางล้อมีการยึดเกาะถนนที่ดีและมีความปลอดภัยสูง จากรูปที่ 1 จะเห็นว่ายางวัลคาไนส์ที่ใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติมและใช้น้ำมัน DAE จะให้ค่าการยึดเกาะถนนที่เปียกสูงกว่าการใช้น้ำมันชนิดอื่น สำหรับยางวัลคาไนส์ที่ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติมและใช้น้ำมันแนฟทินิกก็จะให้ค่าการยึดเกาะถนนที่เปียกสูงกว่าน้ำมันชนิดอื่น นอกจากนี้ค่าความต้านทานต่อการหมุน (rolling resistance) ของล้อ ก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่จะต้องพิจารณาดูด้วยเช่นกัน ถ้ายางมีความต้านทานต่อการหมุนต่ำก็จะช่วยประหยัดน้ำมันได้ (ดูได้จากค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 60°C) จากผลที่แสดงในรูปที่ 1 จะเห็นว่ายางวัลคาไนส์ที่ใช้เขม่าดำหรือซิลิกาเป็นสารตัวเติม เมื่อใช้น้ำมันแต่ละชนิดจะมีค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 60°C ที่ใกล้เคียงกัน ยกเว้นยางที่ใช้น้ำมัน DAE จะให้ค่า $\tan \delta$ ที่อุณหภูมิ 60°C ต่ำกว่ายางที่ใช้น้ำมันชนิดอื่น

2. น้ำมันแนฟทินิกชนิดใหม่

Neau และคณะ [4] ศึกษา น้ำมันแนฟทินิกของบริษัท Nynas ที่ได้พัฒนาขึ้น 3 ชนิด (Nytex 4700, Nytex 5450 และ Nytex 8450) ซึ่งมีปริมาณ PAHs ต่ำกว่าเกณฑ์ที่ EU กำหนด มาใช้เป็นน้ำมันเอ็กเทนเดอร์ สมบัติทั่วไปของน้ำมันแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 7 เมื่อนำน้ำมันดังกล่าวมาผสมตามสูตรเคมียางสำหรับผลิตยางรถยนต์ สูตรที่หนึ่งใช้ยางผสมระหว่างยางสไตรีนบิวทาไดอินชนิดผลิตรายการละลาย (solution styrene butadiene rubber; SSB) กับยางบิวทาไดอิน และใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม สูตรที่สองใช้ยางสไตรีนบิวทาไดอินชนิดผลิตรายการอิมัลชัน (emulsion styrene butadiene rubber; ESB) และใช้เขม่าดำเป็นสารตัวเติม เมื่อวัลคาไนส์แล้วสมบัติของยางวัลคาไนส์ที่ได้แสดงดังรูปที่ 2-7

ตารางที่ 7 สมบัติของน้ำมันปิโตรเลียมแต่ละชนิด [4]

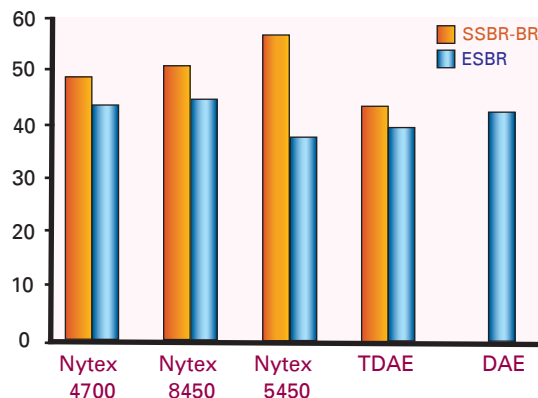
สมบัติ	วิธีทดสอบ	ชนิดของน้ำมันปิโตรเลียม				
		DAE	TDAE	Nytex 4700	Nytex 5450	Nytex 8450
Density 15°C	ASTM D4052	990	950	940	951	940
Kinetic viscosity 10°C (cSt)	ASTM D445	1240	410	700	451	450
Hydrocarbon distribution (%) CA/CN/CP*	ASTM D2140	40/25/35	25/30/45	25/21/54	17/48/35	14/43/43
Aniline point** (°C)	ASTM D611	43	68	90	73	82
Viscosity gravity constant; VGC	ASTM D2501	0.972	0.887	0.866	0.889	0.872
T _g (°C)	ASTM E1356	-38	-49	-53	-46	-48
EU PAHs	GC-MS	>10	<10	<10	<10	<10

หมายเหตุ

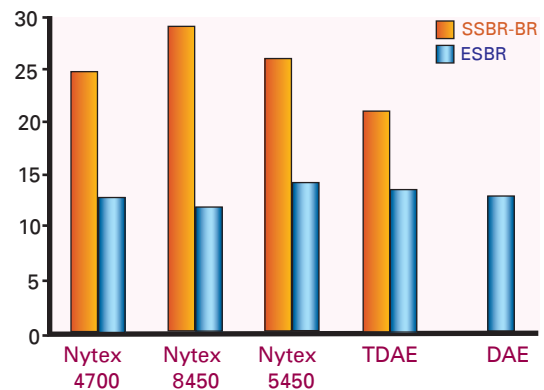
* CA/CN/CP คือ สัดส่วนคาร์บอนอะโรมาติก/คาร์บอนแนฟทีนิก/คาร์บอนพาราฟีนิก

** จุดอะนิลีน (aniline point) คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่สารอะนิลีนและตัวอย่างน้ำมันที่มีปริมาณเท่ากันรวมตัวกันได้หมด (ถ้ามีปริมาณอะโรมาติกมากจะมีจุดอะนิลีนต่ำ)

ความหนืดมูนี ML 1+4 ที่ 100°C



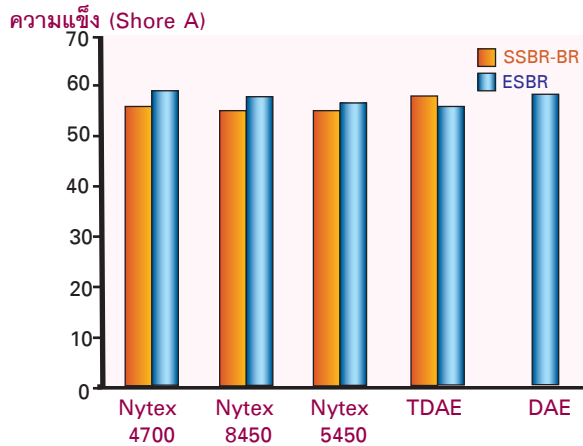
เวลาวัลคาไนซ์ (นาท)



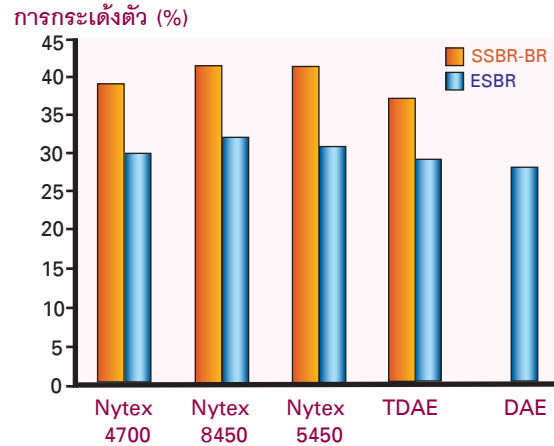
รูปที่ 2 ความหนืดมูนีของยางคอมพาวด์ SSBR-BR และ ESBR
เมื่อใช้น้ำมันชนิดต่างๆ

รูปที่ 3 เวลาวัลคาไนซ์ (t90) ของยางคอมพาวด์ SSBR-BR และ
ESBR เมื่อใช้น้ำมันชนิดต่างๆ

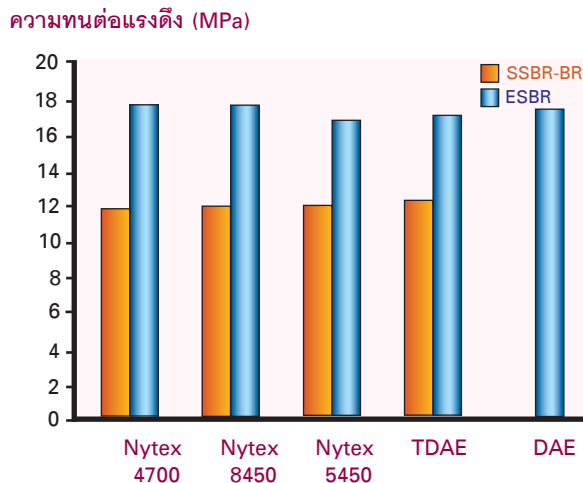
จากรูปที่ 2 พบว่าคอมพาวด์ SSBR-BR (ใช้ซิลิกาเป็นสารตัวเติม) ที่ใช้น้ำมันแนฟทีนิก จะให้ค่าความหนืดมูนีสูงกว่าคอมพาวด์ SSBR-BR ที่ใช้น้ำมัน TDAE แต่สำหรับความหนืดมูนีของคอมพาวด์ ESBR (ใช้เซม่าดำเป็นสารตัวเติม) เมื่อใช้น้ำมันทั้ง 4 ชนิด จะให้ค่าที่ค่อนข้างจะใกล้เคียงกัน โดยคอมพาวด์ที่ใช้น้ำมัน Nytex 5450 จะให้ค่าความหนืดมูนีต่ำกว่าคอมพาวด์ที่ใช้น้ำมัน TDAE เล็กน้อย



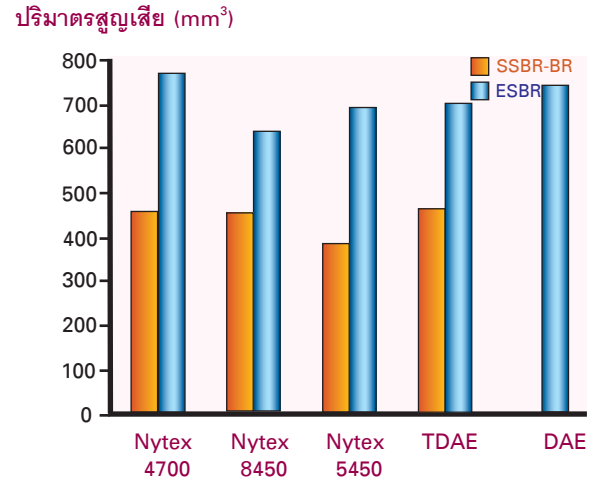
รูปที่ 4 ความแข็งของยางวัลคาไนซ์ SSBR-BR และ ESBR เมื่อใช้น้ำมันชนิดต่างๆ



รูปที่ 5 การกระเด็งตัวของยางวัลคาไนซ์ SSBR-BR และ ESBR เมื่อใช้น้ำมันชนิดต่างๆ



รูปที่ 6 ความทนต่อแรงดึงของยางวัลคาไนซ์ SSBR-BR และ ESBR เมื่อใช้น้ำมันชนิดต่างๆ



รูปที่ 7 ความทนต่อการกัดกร่อนของยางวัลคาไนซ์ SSBR-BR และ ESBR เมื่อใช้น้ำมันชนิดต่างๆ

ค่า t_{90} (รูปที่ 3) ของคอมพาวด์ SSBR-BR เมื่อใช้น้ำมันแนฟทีนิกจะมีค่าสูงกว่าคอมพาวด์ SSBR-BR สูตรที่ใช้น้ำมัน TDAE เพราะว่าปริมาณสารประกอบกำมะถันที่มีอยู่ในน้ำมันแนฟทีนิกมีมากกว่าในน้ำมัน TDAE แต่ในกรณีของคอมพาวด์ ESBR ค่า t_{90} ของทุกสูตรผสมค่อนข้างที่จะมีค่าใกล้เคียงกัน ในส่วนของค่าความแข็ง (รูปที่ 4) ของยางวัลคาไนซ์ทั้งสองชนิดเมื่อใช้น้ำมันที่ต่างกันมีค่าที่ใกล้เคียงกัน การกระเด็งตัว (รูปที่ 5) ของยางวัลคาไนซ์ทั้งสองชนิด (SSBR-BR และ ESBR) เมื่อใช้น้ำมันแนฟทีนิกจะมีค่าการกระเด็งตัวสูงกว่ายางวัลคาไนซ์ที่ใช้น้ำมัน TDAE สำหรับความทนต่อแรงดึง (รูปที่ 6) ยางวัลคาไนซ์ ESBR ให้ค่าความทนต่อแรงดึงสูงกว่ายางวัลคาไนซ์ SSBR-BR โดยที่น้ำมันชนิดต่างๆ ไม่มีผลมากนัก สำหรับความทนต่อการกัดกร่อน ดังแสดงในรูปที่ 7 พบว่าน้ำมันต่างๆ ไม่มีผลต่อความทนต่อการกัดกร่อนของยางวัลคาไนซ์ SSBR-BR แต่สำหรับยางวัลคาไนซ์ ESBR การใช้น้ำมันแนฟทีนิกจะให้ค่าความทนต่อการกัดกร่อนสูงกว่า (ปริมาตรสูญเสียต่ำกว่า) ยางวัลคาไนซ์ ESBR ที่ใช้น้ำมัน DAE และ TDAE

กล่าวโดยสรุป คือ น้ำมันแนฟทีนิกที่พัฒนาขึ้นทั้งสามชนิด (Nytex 4700, Nytex 5450, Nytex 8450) สามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันเอ็กเทนเดอร์เดิมสำหรับการผลิตยางล้อได้ โดยสมบัติของยางวัลคาไนซ์มีค่าใกล้เคียงกับการใช้น้ำมัน DAE และ TDAE

3. น้ำมันพืช

Dasgupta และคณะ [5] ได้ศึกษาการนำน้ำมันพืชมาใช้น้ำมันแก็กแทนเดอร์เพื่อใช้ในการผลิตยางล้อโครงสร้างผ้าใบเฉียง (bias tyre) ตารางที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทั่วไปของน้ำมันพืชและน้ำมันปิโตรเลียม และมีสูตรผสมเคมีสำหรับการผลิตยางล้อโครงสร้างผ้าใบเฉียงแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 8 สมบัติของน้ำมันพืชและน้ำมันปิโตรเลียม [5]

สมบัติ	วิธีทดสอบ	ชนิดน้ำมัน						
		น้ำมันอะโรมาติก	น้ำมันพาราฟินิก	น้ำมันแนฟทีนิก	น้ำมันที่มีสารประกอบโพลีอะโรมาติกต่ำ	น้ำมันเมล็ดยางพารา	น้ำมันถั่วเหลือง	น้ำมันละหุ่ง
Acid value ¹ (mg of KOH/g of oil)	ISO 6618	2.01	1.38	1.58	1.59	10.38	0.68	10.43
Saponification value ² (mg of KOH/ g of oil)	ISO 6293-1	90	31	31	19	191	190	243
Iodine value ³ (g of I ₂ /100 g of oil)	ASTM D1959	0.87	0.05	0.00	0.02	4.7	1.83	1.89
Flash point ⁴ (°C)	ISO 2592	> 240	180	160	240	205	> 240	> 240
Pour point ⁵ (°C)	ISO 3016	13	-10	< -35	-14	-16	-36	-14
Specific gravity	ISO 3675	1.001	0.871	0.95	0.914	0.920	0.926	0.958
Viscosity gravity constant; VGC	ASTM D2501	0.95	0.82	0.86	0.84	0.86	0.87	0.90
Sulfur content (%)	ASTM D297	4.00	2.10	0.50	2.46	-	-	1.51
Clay gel analysis								
- polar (%)		16	10	2	15	41	40	16
- saturates (%)		17	69	61	45	0	0	17
- aromatic (%)		67	21	37	40	59	60	67
- aromatic content (%)		36	9	12	18	1	1	1

จากตารางที่ 8 เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของน้ำมันปิโตรเลียมกับน้ำมันพืช พบว่าค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าสะaponification value) และค่าไอโอดีน (iodine value) ของน้ำมันพืชมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากน้ำมันปิโตรเลียม ปกติถ้าน้ำมันมีค่าอะโรมาติก (aromatic content) สูง แสดงว่าน้ำมันชนิดนั้นมีโอกาสก่อให้เกิดสารประกอบโพลีอะโรมาติก (polycyclic aromatic compound; PCA) สูง ซึ่งน้ำมันพืชจะมีค่าอะโรมาติกต่ำกว่าน้ำมันปิโตรเลียมค่อนข้างมาก แสดงว่าน้ำมันพืชน่าจะมีสารก่อให้เกิดสารประกอบโพลีอะโรมาติกต่ำกว่าน้ำมันที่ผลิตจากปิโตรเลียม

¹ Acid value คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันหรือไขมัน 1 กรัม (ค่ากรดสูงแสดงว่ามีกรดไขมันอิสระอยู่ในโครงสร้างสูง)
² Saponification value คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมันปริมาณ 1 กรัม ค่านี้สามารถบ่งบอกถึงน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันในน้ำมัน ซึ่งจะทำให้ทราบถึงความยาวของสายโซ่ของกรดไขมันได้
³ Iodine value คือ ค่าที่บ่งบอกถึงพันธะที่มีความไม่อิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัวในโครงสร้างของน้ำมัน (ค่าไอโอดีนสูงแสดงว่ามีพันธะที่ไม่อิ่มตัวสูง)
⁴ Flash point คือ ค่าอุณหภูมิสูงสุดของน้ำมันที่ทำให้เกิดไอน้ำมันในปริมาณมากพอ เมื่อสัมผัสเปลวไฟก็จะลุกไหม้ทันที
⁵ Pour point คือ ค่าอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันยังเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้

ตารางที่ 9 สูตรผสมเคมียางสำหรับการผลิตยางล้อโครงสร้างผ้าใบเฉียง [5]

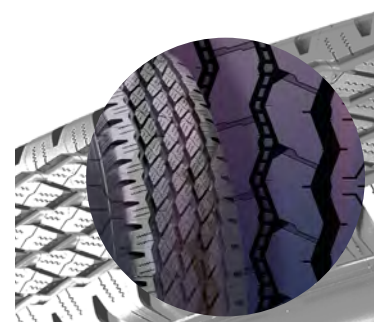
ส่วนผสม	ปริมาณที่ใช้ (phr)
ยางธรรมชาติ RMA#4	100.0
Pentachlorothiophenol; PCTP	0.1
เขม่าดำ N330	48.0
น้ำมัน (process oil)	8.0
ซิงก์ออกไซด์	5.0
กรดสเตียริก	2.5
N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine; 6PPD	1.5
2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline; TMO	1.0
กำมะถัน	2.2
N-oxydiethylenebenzothiazylsulfenamide; NOBS	0.5
PVI 100	0.15

ตารางที่ 9 แสดงสูตรผสมเคมียางสำหรับการผลิตยางล้อโครงสร้างผ้าใบเฉียง โดยศึกษาผลของน้ำมันที่ใช้ แบ่งสูตรผสมเคมียางเป็น 2 ส่วน ได้แก่

ส่วนที่ 1 master batch คือ สูตรผสมเคมียางตามตารางที่ 9 แต่ไม่เติม กำมะถัน NOBS และ PVI

ส่วนที่ 2 final batch คือ สูตรผสมเคมียางตามตารางที่ 9 ที่เติมกำมะถัน NOBS และ PVI

ผลการศึกษาที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 10



ตารางที่ 10 สมบัติต่างๆ ของยางคอมพาวด์เมื่อนำน้ำมันชนิดต่างๆ [5]

การทดสอบ	ชนิดของน้ำมัน						
	น้ำมันอะโรมาติก	น้ำมันพาราฟินิก	น้ำมันแนฟทีนิก	น้ำมันที่มีสารประกอบฟิโละโรมาติกต่ำ	น้ำมันเมล็ดยางพารา	น้ำมันถั่วเหลือง	น้ำมันละหุ่ง
Master batch Mooney viscosity; ML 1+4 100°C (MU)	74.3	80.6	81.8	81.3	78.1	70.2	viscosity limit
Final batch Mooney viscosity; ML 1+4 100°C (MU)	60.7	63.9	64.1	64.5	60.8	59.3	66.4
After extrusion Mooney viscosity; ML 1+4 100°C (MU)	50.7	53.7	53.1	54.5	39.3	51.3	47.7
Final batch stress relaxation (% drop)	79.4	76.9	76.8	77.1	77.5	79.0	74.8
After extrusion stress relaxation (% drop)	84.9	82.1	83.0	82.3	91.1	84.1	86.4
Mooney scorch 135°C (min)	12.45	13.32	13.88	13.66	13.48	14.19	12.73
Extrusion rate (g/min)	79.2	80.9	82.1	71.5	84.4	81.9	56.2
Die swell index	1.36	1.36	1.36	1.35	1.36	1.35	1.41
Rheometric properties							
- Minimum torque (dNm)	2.82	2.96	2.97	2.94	2.86	2.69	3.06
- Maximum torque (dNm)	16.36	16.22	16.35	17.06	15.77	13.85	15.72
- t ₂ (min)	10.30	11.22	11.61	11.61	11.19	11.48	10.67
- t ₉₀ (min)	27.03	28.96	29.22	29.04	31.08	27.20	26.57

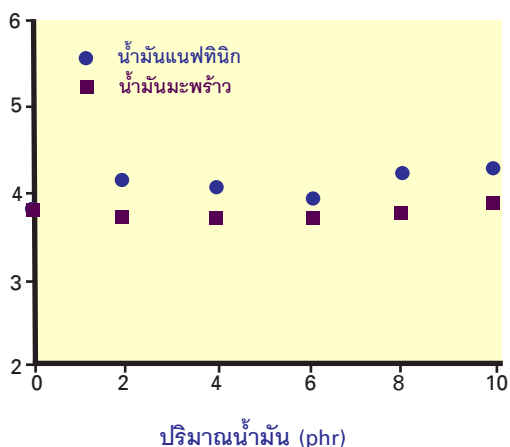
จากตารางที่ 10 พบว่า ค่าความหนืดมูนนี่ที่อุณหภูมิ 100°C และค่าการคลายความเค้น (stress relaxation) ซึ่งวัดสมบัติความหยุ่นตัวของยางคอมพาวด์ เมื่อนำน้ำมันปิโตรเลียมหรือน้ำมันพืช มีค่าค่อนข้างที่จะใกล้เคียงกัน แต่หลังการอัดรีด ยางคอมพาวด์ที่ใช้น้ำมันพืชจะให้ค่าความหนืดมูนนี่ต่ำกว่ายางคอมพาวด์ที่ใช้น้ำมันปิโตรเลียม นอกจากนี้ยังพบว่าแรงบิดสูงสุด-ต่ำสุด รวมถึงเวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ เมื่อนำน้ำมันแต่ละชนิดค่อนข้างที่จะมีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า สามารถนำน้ำมันพืชมาใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมได้โดยที่สมบัติของยางไม่เปลี่ยนแปลงไปมากนัก

นอกจากนี้ Raju [6] ได้ศึกษาเปรียบเทียบระหว่างการใช้ไขมันแนฟทีนิกกับน้ำมันมะพร้าว (coconut oil) ในยางธรรมชาติ ส่วนผสมเคมียางที่ศึกษาแสดงในตารางที่ 11 ผลการศึกษาสมบัติการวัลคาไนซ์ของยางคอมพาวด์แสดงในรูปที่ 8-10 และสมบัติของยางวัลคาไนซ์แสดงในรูปที่ 12-15

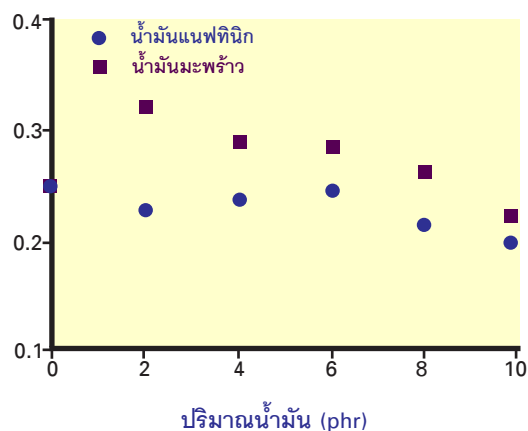
ตารางที่ 11 สูตรผสมเคบียง [6]

ส่วนผสม	ปริมาณที่ใช้ (phr)										
	A0	A2	A4	A6	A8	A10	B2	B4	B6	B8	B10
ยางธรรมชาติ	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ซิงก์ออกไซด์	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
กรดสเตียริก	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Vulcanox HS®	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Vulcanox 4020®	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
benzothiazyl disulfide; MBTS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
tetramethylthiuram; TMTD	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
เขม่าดำ (N330)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
น้ำมันมะพร้าว	0	2	4	6	8	10	-	-	-	-	-
น้ำมันเนฟทินิก	-	-	-	-	-	-	2	4	6	8	10
กำมะถัน	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

เวลาวัลคาไนซ์ (min)



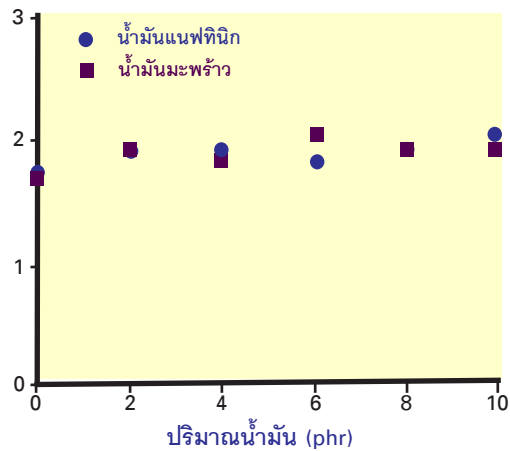
อัตราการวัลคาไนซ์ (Nm/min)



รูปที่ 8 เวลาที่ใช้ในการวัลคาไนซ์ (ที่อุณหภูมิ 150°C) ของยางธรรมชาติคอมพาวด์เมื่อใช้น้ำมันเนฟทินิกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

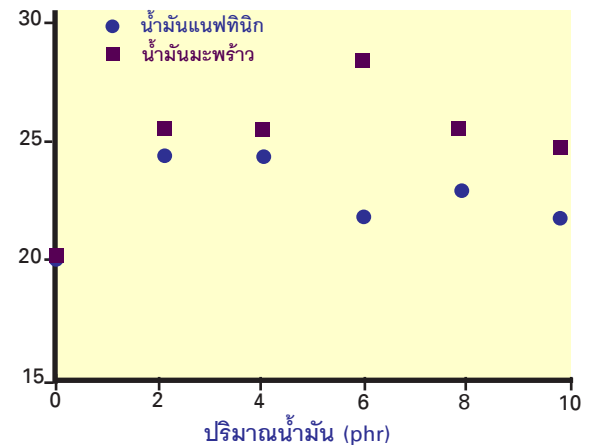
รูปที่ 9 อัตราการวัลคาไนซ์ของยางธรรมชาติคอมพาวด์เมื่อใช้น้ำมันเนฟทินิกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

เวลาสกอรัช (min)



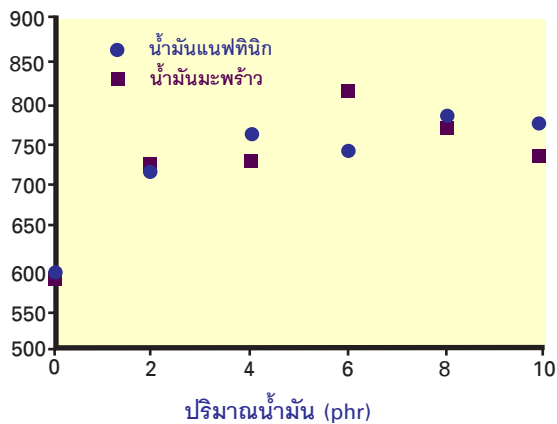
รูปที่ 10 เวลาสกอรัชของยางธรรมชาติคอมพาวด์
เมื่อใช้น้ำมันเนฟติกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

ความทนต่อแรงดึง (MPa)



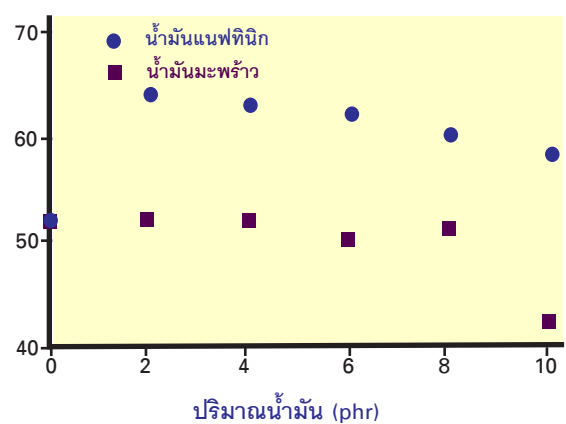
รูปที่ 11 ความทนต่อแรงดึงของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์
เมื่อใช้น้ำมันเนฟติกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

ค่าการยืดตัว ณ จุดขาด (%)



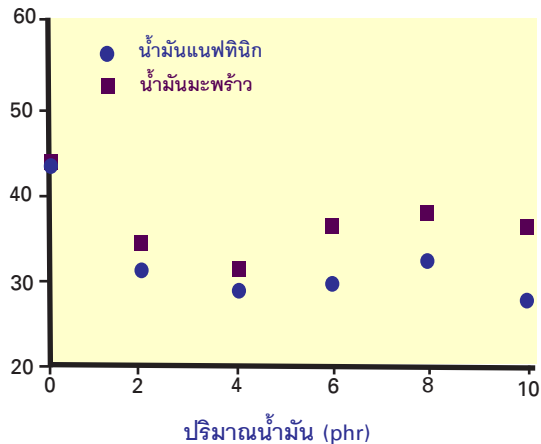
รูปที่ 12 การยืดตัว ณ จุดขาดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์
เมื่อใช้น้ำมันเนฟติกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

ความแข็ง (Shore A)



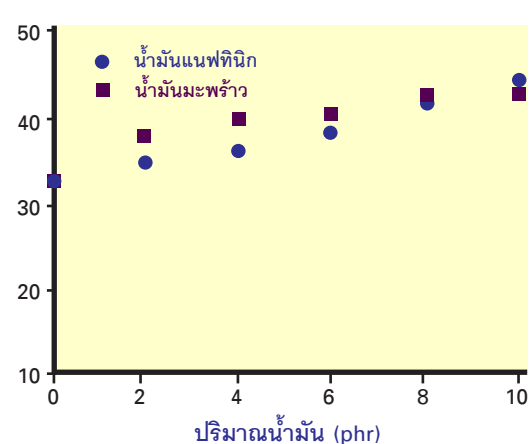
รูปที่ 13 ความแข็งของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์
เมื่อใช้น้ำมันเนฟติกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

การยุบตัวถาวรหลังกด (%)



รูปที่ 14 การยุบตัวถาวรหลังกดของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์
เมื่อใช้น้ำมันเนฟติกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

การกระเด็งตัว (%)



รูปที่ 15 การกระเด็งตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์
เมื่อใช้น้ำมันเนฟติกเทียบกับน้ำมันมะพร้าวที่ปริมาณต่างๆ

จากรูปที่ 11-15 แสดงผลของน้ำมันมะพร้าวที่มีต่อสมบัติของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์เทียบกับน้ำมันเนฟทิก พบว่าเมื่อใช้น้ำมันมะพร้าว สมบัติความทนต่อแรงดึง และการกระเดิงตัวของยางธรรมชาติวัลคาไนซ์มีค่าสูงกว่าเมื่อใช้น้ำมันเนฟทิก แต่ค่าความแข็งจะมีค่าต่ำกว่า ปริมาณน้ำมันมะพร้าวที่เหมาะสมที่จะทำให้ยางธรรมชาติมีสมบัติดีจะอยู่ในช่วง 4-8 phr

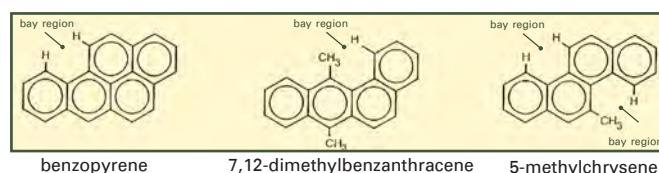
กล่าวโดยสรุป น้ำมันจากพืชสามารถนำมาใช้เป็นน้ำมันทดแทนน้ำมันที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางในปัจจุบันได้ แต่การจะเลือกใช้ น้ำมันชนิดใดนั้นจะต้องคำนึงถึงสมบัติของยางที่ต้องการและเลือกใช้ น้ำมันที่เหมาะสมกับยางแต่ละชนิดด้วยเช่นกัน

เอกสารอ้างอิง

1. บุญธรรม นิธิอุทัย, พรพรรณ นิธิอุทัย และปรีชา ป้องภัย. สารเคมีสำหรับยางและเทคนิคการออกสูตรยาง. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตปัตตานี, 2531.
2. พงษ์ธร แซ่ฮุย. สารเคมียาง. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548.
3. Null, V., "Safe process oil for tires with low environmental impact", *KGK*, **52**, 799 (1999)
4. Neau, A., Alavi, K., Rangstedt, M., "The effect of naphthenic oils on the final properties of tyre tread rubbers", *RFP*, **4**, 126 (2009)
5. Dasgupta, S., Agrawal, S.L., Bandyopadhyay, S., et al., "Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound", *Polymer Testing*, **26**, 489 (2007)
6. Raju, P., Nandan, V., and Sunil, K.N., "A study on the use of coconut oil as plasticizer in natural rubber compounds", *J. Rubb. Res*, **10**(1), 1 (2007)
7. http://www2.nynas.com/naph/start/article.cfm?Art_ID=763&Sec_ID=55
8. Directive 2005/69/EC
9. Mackay, D., et al., "Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans" Chelsea: Lewis Publishers, 1992.
10. ISO 21461: 2009 Rubber-Determination of the aromaticity of oil in vulcanized rubber compounds

วิธีวิเคราะห์ปริมาณของ PAHs ตามมาตรฐาน ISO 21461: 2009

การหาปริมาณ PAHs ตามมาตรฐาน ISO 21461: 2009 เป็นการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; NMR) วิเคราะห์ ^1H NMR โดยใช้ CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย ขั้นตอนการวิเคราะห์ทำได้โดยนำตัวอย่างยางวัลคาไนซ์มาสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม (ตามมาตรฐาน ISO 1407) และนำสารที่สกัดได้มาทำให้บริสุทธิ์ (purified) ด้วยเทคนิค Solid-phase extraction (SPE) หลังจากนั้นระเหยตัวทำละลายออก ฟันด้วยไนโตรเจนเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วย NMR ถ้าตัวอย่างสารที่มีโครงสร้างประกอบไปด้วยวงแหวนอะโรมาติกเชื่อมต่อกันสามวงขึ้นไป และมีอะตอมของไฮโดรเจนเกาะอยู่ที่ตำแหน่งที่เรียกว่า Bay Region Hydrogen; BRH ซึ่งได้แก่ benzopyrene, 7,12-dimethylbenzanthracene, 5-methylchrysene) จะปรากฏสัญญาณ ^1H NMR ในช่วง 8.3-9.5 ppm



ดร.ณิ ธีรณสุ

การศึกษา: วัสดุเคมี (ปีเตอร์เคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถานที่ทำงานปัจจุบัน: เจ้าหน้าที่สารสนเทศ

ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย มหาวิทยาลัยมหิดล