

โอโซน...ภัยร้ายของผลิตภัณฑ์ยาง

ดร. พงษ์ธร ชาญชัย และ อุทัย อินทสุวรรณ

เป็นที่ทราบกันดีว่ามีสิ่งเร้ามากมายที่ส่งผลให้ยางชนิดที่ไม่อิ่มตัวเกิดการเสื่อมสภาพ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางเหล่านี้มีอายุการใช้งานสั้นลง ซึ่งสิ่งเร้าหลักที่ผู้ประกอบการต้องพิจารณาเป็นอันดับแรกก็คือก๊าซออกซิเจน (O₂) เพราะก๊าซออกซิเจนที่มีอยู่ในอากาศสามารถทำปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาออกซิเดชัน” กับโมเลกุลยางส่งผลทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงไปในทางที่แย่ลง เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดได้ดียิ่งขึ้นเมื่อถูกกระตุ้นด้วยความร้อน ด้วยเหตุนี้เวลาที่เราพูดถึงการเสื่อมสภาพที่เกิดจากความร้อน ส่วนใหญ่จึงมักหมายถึงการเสื่อมสภาพที่เกิดจากก๊าซออกซิเจนนั่นเองโดยมีความร้อนเป็นตัวกระตุ้น

นอกจากก๊าซออกซิเจนและความร้อนแล้ว ก๊าซโอโซน (O₃) ก็จัดเป็นอีกสิ่งเร้าหนึ่งที่ทำให้อายุการใช้งานของผลิตภัณฑ์ยางสั้นลง ปัญหาที่เกิดจากโอโซนได้ถูกค้นพบครั้งแรกในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ที่พบว่ายางล้อของยานพาหนะที่ใช้ในสงครามเกิดรอยแตกจำนวนมากจนไม่สามารถนำไปใช้งานต่อไปได้ การเสื่อมสภาพที่เกิดจากโอโซนจะแตกต่างจากการเสื่อมสภาพที่เกิดจากออกซิเจนเพราะการเสื่อมสภาพที่เกิดจากออกซิเจนจะทำให้สมบัติของยางเปลี่ยนแปลงไปอย่างช้าๆ (เช่น อาจทำให้ยางแข็งขึ้นหรือนิ่มลง) โดยที่เราอาจจะไม่สามารถสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า จำเป็นต้องอาศัยเครื่องมือทดสอบต่างๆ เข้าช่วย แต่การเสื่อมสภาพที่เกิดจากโอโซนนั้น ผู้ประกอบการสามารถวิเคราะห์หาสาเหตุได้ค่อนข้างง่ายเพราะการเสื่อมสภาพที่เกิดขึ้นจะแสดงรูปแบบของการเสื่อมสภาพที่ชัดเจนและสามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า (หรือในบางกรณีอาจใช้แว่นขยายเข้าช่วย) เพราะยางที่เสื่อมสภาพจากโอโซนจะมีรอยแตกเกิดขึ้นบนพื้นผิวในทิศทางที่ตั้งฉากกับแรงดึงหรือตั้งฉากกับแนวที่ยางถูกยืดออกเสมอ ตัวอย่างการเสื่อมสภาพจากโอโซนที่เราพบบ่อยหรือเห็นได้ชัดเจนก็คือ

- รอยแตกที่พบบนพื้นผิวของแก้มยางล้อ ถ้าเราสังเกตยางล้อเก่าที่ผ่านการใช้งานมาแล้วนานๆ จะพบว่าที่แก้มยางล้อจะมีรอยแตกขนาดเล็กจำนวนมาก โดยรอยแตกเหล่านี้จะอยู่ในทิศทางเดียวกับเส้นรอบวงของกระทะล้อซึ่งเป็นทิศทางที่ตั้งฉากกับแนวที่ยางถูกยืด เพราะว่าในระหว่างที่ใช้งาน ยางล้อต้องเกิดการยุบตัวตามน้ำหนักของตัวรถส่งผลทำให้แก้มยางเกิดการโป่งนูนขึ้น ยางที่อยู่ในบริเวณนี้จึงเกิดการยืดตัว ทำให้ออกซิเจนเข้าโจมตีจนเกิดรอยแตกในทิศทางที่ตั้งฉากกับแนวยืดตัว

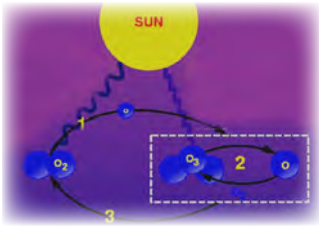
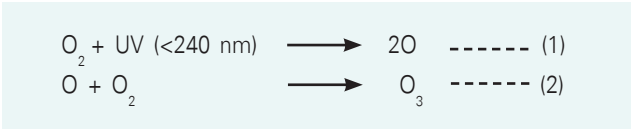
- รอยแตกที่พบบนพื้นผิวของยางรัดของ หากเรานำยางรัดของไปมัดปากถุงแล้วทิ้งไว้เป็นระยะเวลาไม่นาน เมื่อกลับมาดูอีกทีจะพบว่า มีรอยแตกจำนวนมากเกิดขึ้นในทิศที่ตั้งฉากกับแนวที่ยางถูกยืด ซึ่งรอยแตกเหล่านี้ก็คือรอยแตกที่เกิดจากการโจมตีของโอโซนนั่นเอง



รูปที่ 1 ตัวอย่างรอยแตกที่เกิดจากโอโซน

ลักษณะทั่วไปของก๊าซโอโซน

แม้ว่าก๊าซโอโซนและก๊าซออกซิเจนต่างก็มีธาตุออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ แต่ในธรรมชาติทั่วไปก๊าซโอโซนจะมีความเสถียรต่ำกว่าก๊าซออกซิเจนค่อนข้างมาก โอโซนที่อยู่ในบรรยากาศชั้นล่างมักถูกมองว่าเป็นก๊าซที่ก่อให้เกิดมลพิษเพราะก๊าซโอโซนส่งผลเสียต่อระบบทางเดินหายใจของสัตว์และอาจทำให้พืชบางชนิดตายได้เช่นกัน นอกจากนี้ก๊าซโอโซนยังสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำและสารมลพิษอื่นๆ ที่มีอยู่ในบรรยากาศ (เช่น SO₂ และ H₂S) เกิดเป็นฝนกรดได้ด้วย แต่ก๊าซโอโซนที่อยู่ในบรรยากาศชั้นสูงก็ส่งผลดีต่อสิ่งแวดล้อมเช่นกัน เช่น โอโซนที่อยู่ในชั้นบรรยากาศสตราโตสเฟียร์ (stratosphere) ที่ความสูง 10-50 กิโลเมตรเหนือพื้นดินที่ช่วยทำหน้าที่เป็นกำแพงป้องกันรังสีอัลตราไวโอเล็ต (UV) จากแสงอาทิตย์ไม่ให้มาสู่พื้นผิวโลกในปริมาณที่มากเกินไป โดยทั่วไปบรรยากาศชั้นล่างเหนือผิวโลกจะมีความเข้มข้นของก๊าซโอโซนค่อนข้างต่ำ แต่ในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์จะมีความเข้มข้นของโอโซนค่อนข้างสูงเพราะโอโซนที่มีอยู่ในชั้นบรรยากาศนี้เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างก๊าซออกซิเจนกับรังสีอัลตราไวโอเล็ตจากแสงอาทิตย์นั่นเอง



เนื่องจากโอโซนที่มีอยู่ในชั้นสตราโทสเฟียร์สามารถถูกทำลายได้จากการทำปฏิกิริยากับอะตอมของออกซิเจนตามสมการที่ (3) ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดได้เร็วขึ้นหากในชั้นบรรยากาศมีอนุภาคอิสระของไฮดรอกซิล (OH) ไนตริกออกไซด์ (NO) รวมถึงอะตอมของคลอรีน (Cl) และโบรมีน (Br) ด้วยเหตุนี้การปลดปล่อยสารประกอบอินทรีย์ที่มีคลอรีนหรือโบรมีนเป็นองค์ประกอบ เช่น สารคลอโรฟลูออโรคาร์บอน (CFC) สู่อากาศจึงส่งผลทำให้ปริมาณของโอโซนที่มีอยู่ในชั้นสตราโทสเฟียร์ลดลง ซึ่งอาจส่งผลต่อเนื้อทำให้รังสีอัลตราไวโอเล็ตทะลุเข้ามาสู่พื้นผิวโลกมากขึ้น



โอโซนเป็นก๊าซที่มีสีน้ำเงินอ่อนและมีกลิ่นคล้ายสารฟอกสีในกลุ่มคลอรีนซึ่งคนส่วนใหญ่สามารถได้กลิ่นของโอโซนในบรรยากาศได้ถ้าโอโซนมีความเข้มข้นปริมาณ 1 ส่วนในร้อยล้านส่วน (pphm) หากได้รับโอโซนที่มีความเข้มข้นสูง (10-100 pphm) ก็อาจทำให้เกิดอาการปวดหัว ตาไหม้ และระคายเคืองระบบทางเดินหายใจ ส่วนโอโซนที่มีความเข้มข้นต่ำก็จะส่งผลเสียต่อวัสดุต่างๆ มากมาย เช่น ยาง และพลาสติก เป็นต้น โดยทั่วไประดับของโอโซนในอากาศขึ้นอยู่กับเวลาและฤดูกาล กล่าวคือโอโซนจะมีระดับความเข้มข้นสูงสุดในช่วงสายและจะลดต่ำลงจนใกล้ศูนย์ในช่วงค่ำ ส่วนฤดูร้อนจะมีระดับความเข้มข้นของโอโซนสูงกว่าฤดูหนาวค่อนข้างมาก

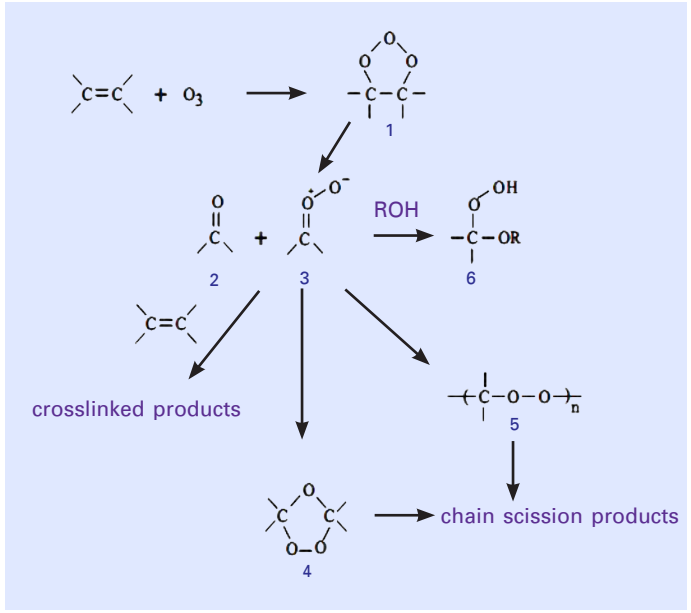
ก๊าซโอโซนเป็นก๊าซที่มีความเสถียรต่ำโดยเฉพาะเมื่อมีความเข้มข้นสูงๆ ก๊าซชนิดนี้ก็จะเปลี่ยนรูปไปเป็นก๊าซออกซิเจนตามปฏิกิริยาข้างล่าง โดยมีค่าครึ่งชีวิตของปฏิกิริยาเท่ากับครึ่งชั่วโมงภายใต้บรรยากาศปกติ อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้นหากเพิ่มอุณหภูมิหรือความดัน



โอโซนจัดเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าออกซิเจนค่อนข้างมาก ดังนั้นแม้ว่าในบรรยากาศจะมีก๊าซโอโซนในปริมาณเพียงเล็กน้อย (2-3 pphm) แต่ก๊าซโอโซนเหล่านี้ก็สามารถทำให้ยางเกิดการเสื่อมสภาพได้เช่นกัน เนื่องจากโอโซนจะเข้าโจมตีโมเลกุลยางตรงตำแหน่งพันธะคู่ ดังนั้นยางที่มีพันธะคู่เป็นองค์ประกอบเท่านั้นที่จะเกิดการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากโอโซน ยางที่เสื่อมสภาพได้ง่ายจากการโจมตีของโอโซน ได้แก่ ยางธรรมชาติ (NR) ยางโพลีไอโซพรีน (IR) ยางบิวทาไดอีน (BR) ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) และยางไนไตรล์ (NBR) ส่วนยางที่มีความทนต่อการโจมตีของโอโซนได้

อย่างดีเยี่ยมซึ่งได้แก่ยางที่มีเฉพาะพันธะเดี่ยวในสายโซ่หลักของโมเลกุล เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (EPDM) ยางเอทิลีนโพรพิลีน (EPM) ยางซิลิโคน (Q) ยางคลอโรซัลไฟเนตโพลีเอทิลีน (CSM) รวมถึงยางฟลูออโรคาร์บอน (FKM) แม้ว่ายางคลอโรพรีน (CR) จะมีพันธะคู่อยู่ในสายโซ่หลักของโมเลกุล แต่เนื่องจากพันธะคู่ดังกล่าวอยู่ติดกับอะตอมของคลอรีนซึ่งมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (EN) สูง (มีความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนสูง) ดังนั้นพันธะคู่ที่มีอยู่ในยางคลอโรพรีนจึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาต่ำ ด้วยเหตุนี้ยางคลอโรพรีนจึงมีความทนต่อโอโซนอยู่ในเกณฑ์ที่ดี

โดยทั่วไปโอโซนสามารถทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ที่มีอยู่ในยางและเปลี่ยนให้เป็นแอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์ คีโตน หรือกรดคาร์บอกซิลิก (ดังแสดงในรูปที่ 2) เรียกปฏิกิริยานี้ว่า “โอโซนโกลิซิส (ozonolysis)”



รูปที่ 2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโอโซนโกลิซิส



เมื่อไอโซนเข้าทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของโมเลกุลยาง เริ่มต้นก็จะเกิดไอโซไนต์แบบปฐมภูมิ (1) ที่ไม่เสถียร ซึ่งจะแตกตัวต่อไปเป็นแอลดีไฮด์หรือคีโตน (2) และคาร์บอนิลออกไซด์ (3) ในบางกรณีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเหล่านี้สามารถกลับมารวมตัวกันใหม่ได้เป็นไอโซไนต์ทุติยภูมิ (4) สำหรับในกรณีของยางที่ถูกยืด ไอโซไนต์ทุติยภูมิจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้ยากเนื่องจากมีแรงดึงทำให้ผลิตภัณฑ์เหล่านี้แยกออกจากกัน ที่น่าสนใจก็คือปฏิกิริยาไอโซไนไลซิสสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลมาจากทั้งการตัดสายโซ่ (chain scission) เช่น แอลดีไฮด์ คีโตน กรด และแอลกอฮอล์ และการเชื่อมโยงโมเลกุล (crosslinking) โดยยางที่มีพันธะคู่ที่มีหมู่แทนที่เกาะติดอยู่ 3 หมู่ (tri-substituted double bond) เช่น ยางธรรมชาติและยางบิวไทล์ มีแนวโน้มที่จะเกิดการตัดสายโซ่มากกว่าการเชื่อมโยงโมเลกุล ในขณะที่ยางที่มีพันธะคู่ที่มีหมู่แทนที่เกาะติดอยู่ 2 หมู่ (di-substituted double bond) เช่น ยางบิวทาไดอินและยางสไตรีนบิวทาไดอิน มีโอกาสที่จะเกิดการเชื่อมโยงโมเลกุลค่อนข้างมากเนื่องจากคาร์บอนิลออกไซด์ที่อยู่ในรูปของอนุมูลอิสระ 2 ตำแหน่ง (biradical form) สามารถทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของยางต่อไปได้ ดังแสดงในรูปที่ 2 โดยทั่วไปแล้วไอโซไนต์ทุติยภูมิที่เกิดขึ้นจะค่อนข้างเสถียรภายใต้สภาวะที่เป็นกลาง แต่จะสลายตัวกลายเป็น แอลดีไฮด์ คีโตน กรด และแอลกอฮอล์เมื่อได้รับความร้อนหรือมีตัวรีดิวซ์อยู่ในระบบ ส่วนโพลีเมอร์ออกไซด์ (5) ก็อาจเกิดขึ้นได้ในช่วงแรกของปฏิกิริยาจากคาร์บอนิลออกไซด์ แต่สารเคมีชนิดนี้จะไม่เสถียรและจะแตกตัวออกให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลมาจากการตัดสายโซ่ต่อไป อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการตัดสายโซ่จะสูงขึ้นถ้าในระบบมีไฮโดรเจนที่ว่องไวต่อปฏิกิริยา เช่น น้ำ เพราะสารเคมีเหล่านี้ อาจเข้าไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนิลออกไซด์เกิดเป็นไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (6) ที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาสูงต่อไป

เนื่องจากไอโซนจะเข้าโจมตีเฉพาะพื้นผิวด้านนอกของยาง ด้วยเหตุนี้การเสื่อมสภาพจึงมักเกิดขึ้นเฉพาะที่พื้นผิวด้านบนที่ความหนาไม่เกิน 0.5 μm หากผลิตภัณฑ์ยางไม่ได้รับการดัดยัด การเข้าโจมตีของไอโซนก็ไม่ก่อให้เกิดรอยแตกใดๆ ยกเว้นในผลิตภัณฑ์ที่โปร่งแสงที่บางที่อาจพบปรากฏการณ์ที่เรียกว่า Frosting เกิดขึ้นบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์ (มองเห็นเป็นคราบขาวหรือเทาบนพื้นผิวคล้ายการบลูม) แต่ถ้ายางถูกยืดในขณะที่ไอโซนเข้าโจมตี ความเค้นที่เกิดขึ้นจะทำให้โมเลกุลยางที่เสื่อมสภาพขาดออกจากกัน เมื่อสายโซ่ฉีกขาดความเค้นก็จะถูกส่งผ่านไปยังสายโซ่อื่นที่อยู่ใกล้เคียงกันส่งผลทำให้การฉีกขาดเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนทำให้เกิดรอยแตกในทิศทางตั้งฉากกับความเค้น เมื่อรอยแตกขยายตัวก็จะก่อให้เกิดพื้นผิวใหม่ที่จะสัมผัสกับไอโซนต่อไป การเสื่อมสภาพของยางก็จะเกิดมากขึ้นเรื่อยๆ จนสุดท้ายก็อาจทำให้เกิดการประลัย โดยทั่วไปรอยแตกที่เกิดจากไอโซนจะเริ่มเกิด ณ ตำแหน่งที่มีความเค้นสูงๆ หรือบริเวณตำแหน่งที่มีตำหนิ ด้วยเหตุนี้ผลิตภัณฑ์ยางจึงควรได้รับการออกแบบเพื่อ

ไม่ให้เกิดความเค้นสูงๆ ณ จุดใดจุดหนึ่งในระหว่างการใช้งาน และต้องทำ ความสะอาดแม่พิมพ์บ่อยๆ เพื่อลดโอกาสในการเกิดตำหนิบนพื้นผิวของผลิตภัณฑ์

ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วว่ารอยแตกอันเนื่องมาจากไอโซนนั้น จะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อยางได้รับการดัดยัดหรือได้รับความเค้นเท่านั้น อย่างไรก็ตามไม่ว่าเราจะพบรอยแตกได้ในทุกๆ กรณีที่ยางได้รับการดัดยัด เพราะโดยทั่วไปแล้ว รอยแตกที่เกิดจากไอโซนจะพบในกรณีที่ยางได้รับการดัดยัดหรือได้รับความเค้นสูงกว่าค่าวิกฤตค่าหนึ่งเท่านั้น ซึ่งถ้ายางได้รับความเค้นต่ำกว่าค่าวิกฤตค่านี้ ก็จะไม่พบรอยแตกใดๆ บนพื้นผิวยาง เรียกค่าความเค้น ณ จุดที่เริ่มทำให้เกิดรอยแตกนี้ว่า ความเค้นวิกฤต (critical stress) ตารางที่ 1 แสดงค่าความเค้นวิกฤตของยางชนิดต่างๆ บ่อยครั้งที่พบว่าค่าความเค้นวิกฤตนี้ส่วนใหญ่จะมีค่าเท่ากับค่าความเค้นที่ระดับการยืดตัวประมาณร้อยละ 3-5 ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับค่าความแข็งแรง (stiffness) ของยาง

ตารางที่ 1 ค่าความเค้นวิกฤตของยางชนิดต่างๆ

ยาง	ความเค้นวิกฤต (kg/cm ²)	
	20°C	50°C
ยางธรรมชาติ	1.23	1.18
ยางสไตรีนบิวทาไดอิน (25% สไตรีน)	1.06	-
ยางไนไตรล์ (40% อะคริไลไนไตรล์)	0.97	1.13
ยางบิวไทล์	0.91	0.68
ยางคลอโรพรีน	2.30	-

ที่มา: Handbook of polymer science and technology: Performance properties of plastics and elastomers

เมื่อความเค้นที่ยางได้รับมีค่าสูงกว่าความเค้นวิกฤตเล็กน้อย รอยแตกที่เกิดจากไอโซนจะมีจำนวนน้อยแต่มีขนาดของรอยแตกที่ค่อนข้างใหญ่ซึ่งอาจส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ยางเกิดการประลัยได้ค่อนข้างเร็ว ในขณะที่ถ้าหากความเค้นที่ยางได้รับมีค่าสูงขึ้น รอยแตกที่เกิดขึ้นจะมีจำนวนมากแต่มีขนาดเล็กซึ่งรูปแบบของการแตกไอโซนเช่นนี้จะส่งผลต่อประสิทธิภาพการใช้งานของผลิตภัณฑ์ไม่มากนักโดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่เพราะการเสื่อมสภาพจะเกิดเฉพาะที่บริเวณพื้นผิวด้านนอกเท่านั้น

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการแตกไอโซน

1. ชนิดของยาง

ดังที่ได้กล่าวไว้แล้วว่าไอโซนจะเข้าโจมตียางตรงตำแหน่งพันธะคู่ ด้วยเหตุนี้ยางชนิดที่มีพันธะคู่อยู่ในสายโซ่หลักของโมเลกุล จึงมีโอกาสที่จะเกิดการเสื่อมสภาพจากไอโซนได้ง่ายกว่ายางที่มีเฉพาะพันธะเดี่ยว ตารางที่ 2 แสดงอัตราการขยายตัวของรอยแตกของยางวัลคาไนซ์ชนิดต่างๆ จากตารางจะเห็นว่ายางธรรมชาติและยางสไตรีนบิวทาไดอีนมีอัตราเร็วในการขยายตัวของรอยแตกค่อนข้างสูง ส่วนยางไนไตรล์และยางบิวไทล์มีอัตราเร็วของการขยายตัวของรอยแตกต่ำกว่าอาจเนื่องมาจากการมีจำนวนพันธะคู่ในโมเลกุลน้อยกว่า อีกทั้งยางทั้ง 2 ชนิดนี้มีฮิสเทรีซิส (ความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานกลให้เป็นพลังงานความร้อน) ที่สูงจึงส่งผลทำให้ความเค้นหรือพลังงานภายนอกที่เข้ามากระทำกับยางมีค่าต่ำลง ส่วนยางคลอโรพรีนแม้ว่าจะมีพันธะคู่อยู่มากแต่เนื่องจากอะตอมของคลอรีนมีความสามารถในการดึงคู่อิเล็กตรอนสูง ดังนั้นพันธะคู่ที่มีอยู่จึงมีความว่องไวต่อปฏิกิริยากับไอโซนต่ำ ยางคลอโรพรีนจึงมีความทนต่อก๊าซไอโซนค่อนข้างสูง ส่วนยางสังเคราะห์ชนิดที่มีเฉพาะพันธะเดี่ยวในสายโซ่หลัก เช่น ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน ยางเอทิลีนโพรพิลีน ยางคลอโรซัลไฟเนตโพลิเอทิลีน ยางซิลิโคน ยางฟลูออโรคาร์บอน ยางอะคริลิก และยางคลอริเนตโพลิเอทิลีน จะมีความทนต่อไอโซนค่อนข้างสูงมาก ดังนั้นจึงมักไม่พบรอยแตกที่เกิดจากไอโซนในยางเหล่านี้

ตารางที่ 2 อัตราการขยายตัวของรอยแตกในยางวัลคาไนซ์ชนิดต่างๆ

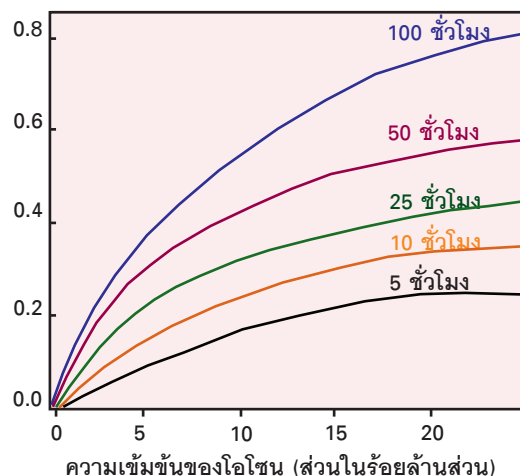
ยาง	อัตราการขยายตัว (mm/min)
ยางธรรมชาติ	0.22
ยางสไตรีนบิวทาไดอีน (25% สไตรีน)	0.37
ยางไนไตรล์ (40% อะคริไลไนไตรล์)	0.04
ยางบิวไทล์	0.02
ยางคลอโรพรีน	~ 0.01

ที่มา: Handbook of polymer science and technology: Performance properties of plastics and elastomers

2. ความเข้มข้นของก๊าซไอโซน

โดยทั่วไปความหนาแน่นของรอยแตกและอัตราเร็วในการขยายตัวของรอยแตกจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของก๊าซไอโซน การเพิ่มความเข้มข้นของก๊าซไอโซนนอกจากจะส่งผลทำให้ความหนาแน่นของรอยแตกเพิ่มสูงขึ้นแล้ว ยังส่งผลทำให้ความลึกของรอยแตกมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นอีกด้วยดังแสดงในรูปที่ 3

ความลึกของรอยแตก (มิลลิเมตร)

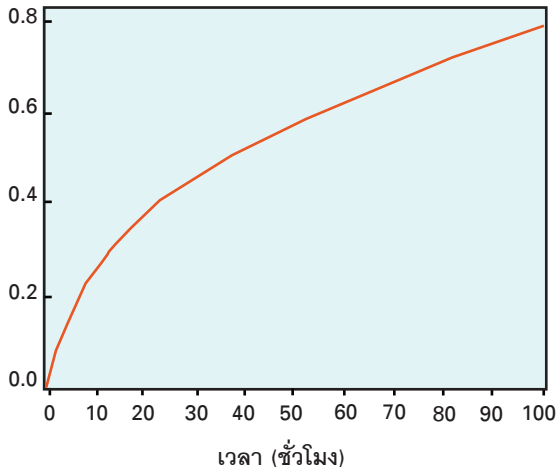


รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างความลึกของรอยแตกกับระดับความเข้มข้นของก๊าซไอโซน

3. เวลา

เมื่อพิจารณาที่ระดับความเครียดใดๆ ความหนาแน่นของรอยแตกจะมีแนวโน้มสูงขึ้นตามเวลาในช่วงแรกของการทดสอบ หลังจากนั้นการเพิ่มระยะเวลาการทดสอบให้มากขึ้นอาจส่งผลทำให้ความหนาแน่นของรอยแตกมีแนวโน้มลดลงเพราะเมื่อเวลาผ่านไปรอยแตกขนาดเล็กที่มีจำนวนมากอาจขยายตัวมาชนกันทำให้เกิดการรวมกัน (coalescence) กลายเป็นรอยแตกที่มีขนาดใหญ่แต่มีจำนวนรอยแตกลดลง อย่างไรก็ตามความลึกของรอยแตกก็มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามระยะเวลาการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 4

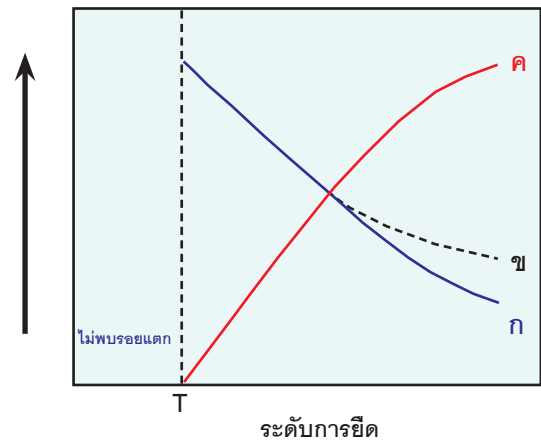
ความลึกของรอยแตก (มิลลิเมตร)



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างความลึกของรอยแตกกับ:ระยะเวลาการทดสอบ

4. ระดับการยึดตัวหรือระดับความเค้น

รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระดับการยึดตัว ความยาวเฉลี่ยของรอยแตก (average crack length) และความหนาแน่นของรอยแตก จากรูปพบว่าเมื่อระดับการยึดตัวหรือความเครียดมีค่าต่ำกว่าค่าความเครียดวิกฤต (threshold strain; T) ก็จะไม่พบรอยแตกเกิดขึ้นบนพื้นผิวยาง แต่หากทดสอบที่ระดับความเครียดหรือที่ระดับการดึงยึดสูงกว่าค่าความเครียดวิกฤตเล็กน้อย ณ สภาวะการทดสอบเช่นนี้จะมีเฉพาะรอยตำหนิขนาดใหญ่ที่มีอยู่บนพื้นผิวยางเท่านั้นที่จะเริ่มเกิดรอยแตกอันเนื่องมาจากการโจมตีของไอโซนและเมื่อมีรอยแตกเกิดขึ้นแล้ว ความเค้นที่ขอบรอยแตก (crack tip) จะมีค่าค่อนข้างสูง (เพราะจำนวนรอยแตกมีน้อยทำให้ความเค้นไปกระจุกตัวอยู่ที่บริเวณขอบรอยแตก) ส่งผลทำให้รอยแตกที่มีอยู่นั้นขยายตัวอย่างรวดเร็วกลายเป็นรอยแตกขนาดใหญ่ จนในที่สุดก็จะส่งผลทำให้เกิดการประลัย ในทางตรงกันข้ามหากทดสอบที่ระดับความเครียดหรือการดึงยึดสูงๆ ยางทั้งก้อนจะได้รับความเค้นมากพอจนทำให้เกิดรอยแตกจำนวนมากกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวยาง ในกรณีนี้ความเค้นที่เกิดขึ้นจะไม่กระจุกตัวอยู่ที่รอยแตกใดรอยแตกหนึ่ง (เพราะมีรอยแตกจำนวนมากที่ช่วยกระจายความเค้น) ด้วยเหตุนี้รอยแตกที่เกิดขึ้นในกรณีนี้จึงมีขนาดเล็กและส่วนใหญ่มักจะไม่ส่งผลทำให้เกิดการประลัย นอกจากนี้ในบางกรณีพบว่าเมื่อเวลาการทดสอบผ่านไป รอยแตกที่มีขนาดเล็กจำนวนมากเหล่านี้ อาจขยายตัวจนไปชนกันและเกิดการรวมกันกลายเป็นรอยแตกที่มีขนาดใหญ่ขึ้นแต่มีความลึกของรอยแตกไม่มากดังแสดงในเส้นกราฟ (ข) ของรูปที่ 5



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างระดับการยึดตัว ขนาดของรอยแตกกับความหนาแน่นของรอยแตก กราฟเส้น (ก) ความยาวเฉลี่ยของรอยแตก (ข) ความยาวเฉลี่ยของรอยแตกในกรณีที่เกิดการรวมตัวของรอยแตก และ (ค) ความหนาแน่นของรอยแตก

การป้องกันยางจากไอโซน

ในเชิงปฏิบัติ การป้องกันผลิตภัณฑ์ยางจากไอโซนสามารถทำได้ 2 วิธีหลักๆ ได้แก่ การเติมสารป้องกันไอโซนและการใช้เทคโนโลยีผสม

- การเติมสารป้องกันไอโซน

การเติมสารป้องกันไอโซนเป็นวิธีที่ง่ายและสะดวกเพราะปัจจุบันได้มีการพัฒนาสารป้องกันไอโซนออกมาจำหน่ายในเชิงการค้ามากมายให้เราได้เลือกใช้ โดยสารป้องกันไอโซนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มหลักๆ ตามกลไกการทำงาน คือ สารป้องกันทางกายภาพและสารป้องกันทางเคมี สารป้องกันทางกายภาพหมายถึงสารเคมีที่มีความเฉื่อยสูง (ไม่ทำปฏิกิริยากับไอโซน) เมื่อเติมลงไปนยางแล้วจะเคลื่อนตัวออกมาที่พื้นผิวแล้วก่อให้เกิดเป็นแผ่นฟิล์มบางเคลือบปกคลุมพื้นผิวผลิตภัณฑ์ ซึ่งแผ่นฟิล์มบางนี้ จะช่วยทำหน้าที่เป็นกำแพงป้องกันไม่ให้ไอโซนในอากาศเข้าทำปฏิกิริยากับยางตัวอย่างที่สำคัญของสารป้องกันไอโซนทางกายภาพ ได้แก่ ไซไฮโดรคาร์บอน ส่วนสารป้องกันทางเคมีหมายถึงสารเคมีที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาเคมีกับไอโซนสูงเมื่อเติมลงไปนยางแล้วจะเคลื่อนตัวออกมาที่พื้นผิวยาง เมื่อสัมผัสกับไอโซน สารเคมีกลุ่มนี้จะทำปฏิกิริยาเคมีกับไอโซนเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่เคลือบป้องกันไอโซนอยู่ที่บริเวณพื้นผิวยาง ซึ่งสารประกอบชนิดใหม่นี้จะมีลักษณะเป็นแผ่นฟิล์มที่มีความยืดหยุ่นสูงกว่าไฮโดรคาร์บอน ด้วยเหตุนี้สารป้องกันไอโซนทางเคมีจึงมีประสิทธิภาพสูงในการปกป้องยางที่ถูกต้องใช้งานในเชิงพลวัต ตัวอย่างที่สำคัญของสารป้องกันไอโซนในกลุ่มนี้ ได้แก่ สารประกอบในกลุ่มพาราฟินิลดีนไดเอมีน (PPDs) เป็นต้น

ในภาพรวมสารป้องกันไอโซนที่ดีควรมีสมบัติดังต่อไปนี้

1. ในกรณีที่เป็นสารป้องกันเชิงกายภาพ สารป้องกันไอโซนจะต้องก่อให้เกิดฟิล์มที่มีประสิทธิภาพสูงสำหรับการป้องกันไอโซนที่พื้นผิวยาง โดยแผ่นฟิล์มที่เกิดขึ้นจะต้องปกคลุมพื้นผิวยางอย่างต่อเนื่อง ไม่ร่วงหลุดไปต่อปฏิกิริยา และป้องกันการทะลุทะลวงของไอโซนได้ นอกจากนี้แผ่นฟิล์มควรจะสามารถถอดตัวได้ใหม่ถ้าถูกทำลาย (เช่น จากการขีดถู) ที่สำคัญคือถ้าหากแผ่นฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความยืดหยุ่นสูงก็จะทำให้ผู้ประกอบการสามารถนำสารป้องกันไอโซนชนิดนี้ไปใช้งานในเชิงพลวัตได้ด้วย
2. สำหรับในกรณีที่เป็นสารป้องกันเชิงเคมี สารป้องกันไอโซนควรจะมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับไอโซนสูง แต่ไม่ว่องไวในการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน
3. เนื่องจากสารป้องกันไอโซนต้องแพร่หรือบลูมออกมาที่พื้นผิวยางเพื่อทำหน้าที่ในการปกป้องยาง ดังนั้นสารป้องกันไอโซนควรมีความสามารถในการแพร่ (diffusivity) อยู่ในระดับที่เหมาะสม เพราะหากการบลูมเกิดขึ้นเร็วมากเกินไปก็จะส่งผลทำให้ระยะเวลาในการปกป้องยางต่ำเพราะสารป้องกันไอโซนเหล่านี้อาจสูญเสียบางส่วนในสิ่งแวดล้อมได้ง่าย ด้วยเหตุนี้สารป้องกันไอโซนที่ดีควรมีอัตราการแพร่ที่สูงพอสำหรับป้องกันยางจากไอโซน แต่ก็ควรต่ำเพียงพอที่จะสะสมอยู่ในเนื้อยางด้วยเพื่อการปกป้องในระยะยาว
4. สารป้องกันไอโซนไม่ควรส่งผลเสียต่อกระบวนการผลิตและสมบัติเชิงกลของยาง กล่าวคือ สารป้องกันไอโซนควรจะเข้ากันได้ดีกับระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันและไม่ควรถูกทำลายไปในระหว่างการวัลคาไนซ์
5. สารป้องกันไอโซนควรมีประสิทธิภาพสูงทั้งภายใต้การใช้งานแบบสถิตและแบบพลวัต
6. สารป้องกันไอโซนควรอยู่ในยางตลอดอายุการใช้งานของยาง ควรต้านทานการสูญเสียบางส่วนไปจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จากการระเหย หรือจากการถูกชะล้างด้วยของเหลว เช่น น้ำหรือตัวทำละลายต่างๆ
7. สารป้องกันไอโซนไม่ควรเปลี่ยนสีหรือตกสียางในกรณีที่ใช้กับผลิตภัณฑ์ที่มีสี
8. สารป้องกันไอโซนไม่ควรมีพิษและมีราคาที่ไม่แพง

- ไฮโดรคาร์บอน

การเติมไฮโดรคาร์บอนหรือแว็กซ์เป็นวิธีการที่ง่ายที่สุดในการปกป้องยางจากไอโซนเพราะไฮโดรคาร์บอนที่เติมลงไปจะบลูมออกมาที่พื้นผิวยางก่อให้เกิดเป็นแผ่นฟิล์มบางเคลือบป้องกันยางจากการโจมตีของไอโซน (ไฮโดรคาร์บอนจะไม่ทำปฏิกิริยากับไอโซนเพราะไฮโดรคาร์บอนเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนแบบอิ่มตัว) อย่างไรก็ตามเนื่องจากไฮโดรคาร์บอนมีความยืดหยุ่นต่ำ ดังนั้นการป้องกันไอโซนโดยการเติมไฮโดรคาร์บอนจึงเหมาะกับผลิตภัณฑ์ที่ได้รับการใช้งานในเชิงสถิตหรือผลิตภัณฑ์ที่มีระดับของการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไม่เกินร้อยละ 30 เพราะหากผลิตภัณฑ์ยางได้รับความเครียดที่สูงมากเกินไป แผ่นฟิล์มไฮโดรคาร์บอนอาจเกิดการฉีกขาดทำให้ไอโซนสามารถแทรกเข้าไปโจมตีเนื้อยางได้

ไฮโดรคาร์บอนแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่

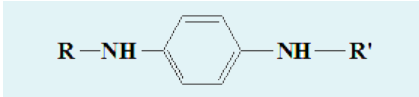
1. **ไฮพาราฟิน (paraffin wax)** ไฮพาราฟินเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบเชิงเส้นที่มีสูตรโมเลกุลคือ C_nH_{2n+2} โดยที่ n มีค่าอยู่ในช่วง 18-55
2. **ไฮอสัณฐาน (amorphous or micro-crystalline wax)** ไฮพาราฟินเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีโครงสร้างโมเลกุลเป็นแบบกิ่งก้านสาขา บางครั้งอาจมีหมู่วงแหวน (อะโรมาติกหรือไฮโคลพาราฟินิก) ผสมอยู่ด้วยเล็กน้อย ไฮอสัณฐานส่วนใหญ่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนอยู่ในช่วง 34-70
3. **ไฮแบบผสม (intermediated or mixed wax)** ไฮพาราฟินเกิดจากการนำไฮพาราฟินมาผสมกับไฮอสัณฐานโดยมีสัดส่วนการผสมตั้งแต่ 3:1 ถึง 1:3

ไฮพาราฟินมีความสามารถในการละลายในยางสูง จึงช่วยปกป้องยางจากไอโซนได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ (ต่ำกว่า $40^{\circ}C$) ในขณะที่ไฮอสัณฐานสามารถช่วยปกป้องยางได้ดีที่อุณหภูมิสูง ในเชิงปฏิบัติจึงนิยมใช้ไฮแบบผสมเพื่อการปกป้องในช่วงอุณหภูมิที่กว้างมากขึ้นนั่นเอง เนื่องจากไฮที่บลูมออกมาที่พื้นผิวยางคือไฮส่วนที่มีปริมาณมากเกินขีดความสามารถในการละลาย ดังนั้นการเกิดแผ่นฟิล์มของไฮที่พื้นผิวยางจึงขึ้นอยู่กับตัวแปรหลัก 2 ตัวแปรคือความสามารถในการละลายและความสามารถในการแพร่หรือเคลื่อนตัวมาที่พื้นผิวยางนั่นเอง ซึ่งตัวแปรหลังนี้จะถูกควบคุมด้วยขนาดโมเลกุลของไฮ (หรือน้ำหนักโมเลกุล) โดยทั่วไปไฮที่มีขนาดโมเลกุลเล็กมักจะสามารถในการละลายในยางสูง หากผู้ออกสูตรยางเติมไฮชนิดนี้ลงไปในปริมาณที่น้อยกว่าขีดความสามารถในการละลาย การบลูมก็จะไม่เกิดขึ้น ดังนั้นในกรณีนี้ผู้ออกสูตรยางจำเป็นต้องเติมไฮชนิดนี้ในปริมาณที่ค่อนข้างสูงเพื่อทำให้เกิดการบลูม เมื่อเติมลงไปปริมาณที่สูงกว่าขีดความสามารถในการละลาย ไฮส่วนเกินก็จะบลูมออกมาอย่างรวดเร็วเพราะมีขนาดโมเลกุลที่เล็กเคลื่อนที่ได้ง่าย อย่างไรก็ตามแผ่นฟิล์มที่เกิดจากไฮที่มีน้ำหนักโมเลกุลเล็กๆ เหล่านี้ก็จะถูกชะล้างหรือถูกทำลายด้วยแรงเชิงกลได้ง่ายด้วยเช่นกัน สำหรับไฮที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ (มีน้ำหนักโมเลกุลสูงหรือมีกิ่งก้านมาก) ไฮชนิดนี้จะมีขีดความสามารถในการละลายในยางต่ำ การบลูมจึงมีโอกาสเกิดขึ้นได้โดยที่ไม่จำเป็นต้องเติมไฮ

ลงไปปริมาณที่สูงมาก อย่างไรก็ตามหากไซมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่มากเกินไปก็จะส่งผลทำให้ความสามารถในการเคลื่อนตัวมาที่พื้นผิวของลดลง แม้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยทำให้ไซเคลื่อนที่ออกมาที่พื้นผิวได้เร็วขึ้น แต่ในเวลาเดียวกันการเพิ่มอุณหภูมิก็ส่งผลทำให้ขีดความสามารถในการละลายของไซในยางสูงขึ้นด้วยเช่นกัน ด้วยเหตุนี้หากผลิตภัณฑ์ยางต้องได้รับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงจึงจำเป็นต้องเติมไซลงไป ในปริมาณที่สูงขึ้น (เพื่อให้เกินขีดความสามารถในการละลาย) ซึ่งในกรณีนี้ฟิล์มป้องกันโอโซนจะเกิดขึ้นได้เร็วเพราะไซส่วนที่มากเกินพอ จะเคลื่อนตัวออกมาที่พื้นผิวได้เร็วขึ้น ในภาพรวมแล้ว ปริมาณของไซที่ต่ำที่สุดที่จะก่อให้เกิดฟิล์มหรือการบวมขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดและปริมาณของไซ อุณหภูมิการใช้งาน รวมถึงระดับของการยึดตัวของผลิตภัณฑ์

- สารประกอบพาราฟีนิลีนไดเอมีน (PPDs)

สารประกอบ PPDs มีกลไกการปกป้องยางที่แตกต่างจากไซเพราะไซเป็นสารประกอบที่เฉื่อย แต่สารประกอบ PPDs เป็นสารประกอบที่มีความว่องไวต่อโอโซนสูงกว่าพันธะคู่ที่มีอยู่ในยางมาก ดังนั้นเมื่อสารเคมีชนิดนี้บวมออกมาที่พื้นผิวจึงแย่งจับก๊าซโอโซนที่จะเข้ามาโจมตียาง ทำให้ยางมีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น นอกจากนี้เมื่อสารประกอบ PPDs ทำปฏิกิริยากับโอโซนก็จะก่อให้เกิดเป็นแผ่นฟิล์มบางของ “ozonided PPD” ที่ช่วยปกป้องพื้นผิวจากโอโซนด้วย เนื่องจากฟิล์มที่เกิดขึ้นมีความเฉื่อยเหมือนไซแต่มีความยืดหยุ่นที่สูงกว่า ด้วยเหตุนี้ การใช้สารป้องกันโอโซนชนิดนี้จึงเหมาะกับผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานในเชิงพลวัต เมื่อสารประกอบ PPDs ที่อยู่บริเวณพื้นผิวยางถูกใช้ไปในขั้นตอนของการทำปฏิกิริยากับโอโซน สารประกอบชนิดนี้ที่อยู่ในบริเวณด้านในเนื้อยางก็จะแพร่ออกมาเพื่อเติมเต็มส่วนที่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาก่อนให้เกิดการปกป้องยางอย่างต่อเนื่อง



รูปที่ 6 โครงสร้างโมเลกุลของสารประกอบพาราฟีนิลีนไดเอมีน

สารประกอบ PPDs สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ตามโครงสร้างของหมู่แทนที่ (หมู่ R และ R' ในรูปที่ 6) ได้แก่

1. ไดแอลคิลฟีนิลีนไดเอมีน (dialkyl phenylenediamine) คือ สารประกอบฟีนิลีนไดเอมีนที่มีหมู่แทนที่ทั้ง 2 หมู่เป็นหมู่แอลคิล ตัวอย่างของสารประกอบในกลุ่มนี้ ได้แก่ 77PD (N-N'-bis-(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine) และ DEMPD (N-N'-bis-(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylenediamine)
2. ไดแอริลฟีนิลีนไดเอมีน (diaryl phenylenediamine) คือ สารประกอบฟีนิลีนไดเอมีนที่มีหมู่แทนที่ทั้ง 2 หมู่เป็นหมู่แอริลหรือหมู่วงแหวนอะโรมาติก ตัวอย่างของสารประกอบในกลุ่มนี้ ได้แก่ DNPD (dinaphthyl-p-phenylenediamine) DPPD (diphenyl-p-phenylenediamine) และ DTPD (ditolyl-p-phenylenediamine)
3. แอลคิลแอริลฟีนิลีนไดเอมีน (alkyl aryl phenylene diamine) คือสารประกอบฟีนิลีนไดเอมีนที่มีหมู่แทนที่ 1 หมู่เป็นหมู่แอลคิลและอีก 1 หมู่เป็นหมู่แอริล ตัวอย่างของสารประกอบในกลุ่มนี้ ได้แก่ 6PPD (N-dimethylbutyl-phenyl-p-phenylenediamine) และ IPPD (isopropyl-phenyl-p-phenylenediamine)

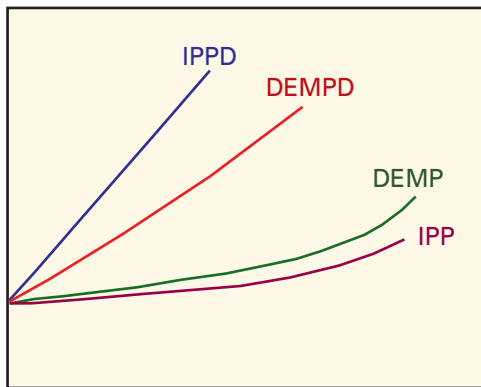
โดยทั่วไปการเติมสารประกอบ PPDs ลงไปจะช่วยเพิ่มค่าพลังงานวิกฤตที่ทำให้เกิดการแตกโอโซน ซึ่งส่งผลทำให้รอยแตกจะเริ่มเกิดขึ้นที่ระดับการยึดตัวสูงขึ้น ในเวลาเดียวกันสารเคมีในกลุ่มนี้ก็ช่วยลดอัตราการขยายตัวของรอยแตกทั้งภายใต้การใช้งานแบบสถิตและแบบพลวัต โดยประสิทธิภาพในการปกป้องยางจะขึ้นอยู่กับชนิดและขนาดของหมู่แทนที่ในโมเลกุล เช่น ในกรณีของ DNPD ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่มีขนาดใหญ่ทั้ง 2 หมู่ สารเคมีชนิดนี้จึงเคลื่อนตัวออกมาที่พื้นผิวได้ยากส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพในการปกป้องยางที่ค่อนข้างต่ำ เมื่อเปลี่ยนหมู่แทนที่ทั้ง 2 หมู่จากแนฟทิลเป็นหมู่โทลิลซึ่งมีขนาดเล็กลง (ได้เป็น DTPD) ความสามารถในการเคลื่อนตัวออกมาที่พื้นผิวของก็จะสูงขึ้นส่งผลทำให้ DTPD มีประสิทธิภาพในการปกป้องยางจากโอโซนสูงกว่า DNPD สำหรับในกรณีของ 77PD ซึ่งมีหมู่แทนที่ที่มีขนาดเล็กมาก ดังนั้น 77PD จึงมีประสิทธิภาพในการปกป้องยางจากโอโซนที่สูงกว่าสารเคมีทั้ง 2 ชนิดที่กล่าวมาข้างต้น สำหรับในกรณีของสารประกอบในกลุ่มของแอลคิลแอริลฟีนิลีนไดเอมีนนั้น การปกป้องจะมีประสิทธิภาพสูงสุดเมื่อหมู่แอลคิลคือไอโซโพรพิลหรือไอโซบิวทิล ในขณะที่หมู่แอริลคือฟีนิล (เพราะหมู่แทนที่เหล่านี้มีขนาดเล็ก) เมื่อพิจารณาในกลุ่มเดียวกัน IPPD จัดเป็นสารป้องกันโอโซนที่มีประสิทธิภาพสูงมากที่สุด ส่วน 6PPD ซึ่งมีหมู่แอลคิลที่ใหญ่มากขึ้นทำให้เคลื่อนตัวออกมาได้ช้ากว่า IPPD เล็กน้อยส่งผลทำให้มีประสิทธิภาพในการปกป้องยางจากโอโซนที่ต่ำกว่า อย่างไรก็ตาม 6PPD ก็มีข้อได้เปรียบเหนือ IPPD ตรงที่ 6PPD ระเหยและถูกน้ำชะออกไปได้ยากกว่าจึงทำให้มีระยะเวลาในการปกป้องยางสูงขึ้น

อัตราการเคลื่อนที่ของสารประกอบ PPDs มาที่พื้นผิวยางยังขึ้นอยู่กับชนิดของยางด้วย เช่น ในกรณีของยางไนไตรล์ (NBR) ซึ่งอนุพันธ์ของสารประกอบ PPDs จะเคลื่อนตัวออกมาได้ช้ากว่าในกรณีของยางธรรมชาติ (NR) หรือยางสไตรีนบิวทาไดอีน (SBR) ด้วยเหตุนี้เราจึงมักพบว่าการปกป้องยางไนไตรล์จากโอโซนจะทำได้ยากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับยางไม่มีซัลฟอนิดอื่น ๆ

ข้อเสียหลักของสารประกอบ PPDs ก็คือการตกสี (staining) ทำให้ผู้ประกอบการไม่สามารถใช้สารประกอบในกลุ่มนี้สำหรับปกป้องยางที่มีสีได้ นอกจากนี้เนื่องจากแผ่นฟิล์ม “ozonided PPD” ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบ PPDs และโอโซนมีสีน้ำตาลซึ่งอาจส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดการเปลี่ยนสีได้ด้วย (แม้ว่าผลิตภัณฑ์จะมีสีดำก็ตาม เช่น ปัญหาที่พบในกรณีของแก้มยางล้อ)

การใช้โซลร่วมกับสารเคมีในกลุ่ม PPDs จะส่งผลแบบเสริมทำให้ประสิทธิภาพในการปกป้องยางสูงขึ้นค่อนข้างมากทั้งนี้เพราะโซลสามารถทำหน้าที่เป็นตัวพาทำให้สารเคมีในกลุ่ม PPDs เคลื่อนตัวออกมาที่พื้นผิวยางได้ง่ายยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังคาดว่าสารเคมีในกลุ่ม PPDs สามารถช่วยเพิ่มความหนาของชั้นฟิล์มที่เกิดจากโซลได้อีกด้วย รูปที่ 7 แสดงผลของปริมาณสารป้องกันโอโซนต่อค่าความเครียดวิกฤตที่ทำให้เริ่มเกิดรอยแตก

ความเครียด



ปริมาณสารป้องกันโอโซน

รูปที่ 7 พลองปริมาณสารป้องกันโอโซนต่อระดับความเครียดวิกฤตที่ทำให้เริ่มเกิดรอยแตกในยาง

- การประยุกต์ใช้เทคโนโลยียางผสม

แม้ว่าการเติมโซลหรือสารเคมีอื่นๆ จะเป็นวิธีการที่ง่ายและสะดวกสำหรับใช้ในการป้องกันยางจากการโจมตีของโอโซน อย่างไรก็ตามวิธีการดังกล่าวก็มีข้อจำกัดหลายด้าน อาทิเช่น การเติมโซลก็เหมาะกับการใช้งานแบบสถิต ในขณะที่สารเคมีในกลุ่ม PPDs แม้ว่าจะใช้ได้ทั้งในการใช้งานแบบสถิตและแบบพลวัตแต่ก็ส่งผลทำให้ยางตกสีหรือเปลี่ยนสี นอกจากนี้ทั้งโซลและ PPDs อาจมีโอกาสที่จะถูกชะออกจากพื้นผิวของยางในระหว่างการใช้งานได้เช่นกัน ด้วยเหตุนี้ในช่วงระยะเวลา 20-30 ปีหลังนี้ นักวิจัยส่วนใหญ่จึงหันไปพัฒนาเทคโนโลยีอื่นๆ เพื่อใช้ปรับปรุงสมบัติความทนต่อโอโซนของยาง ซึ่งหนึ่งในเทคโนโลยีที่ได้รับความนิยมกันอย่างแพร่หลายคือเทคโนโลยียางผสม

เป็นที่ทราบกันดีว่าโอโซนจะส่งผลเฉพาะกับยางที่มีพันธะคู่ในสายโซ่หลักของโมเลกุลเท่านั้น ด้วยเหตุนี้ยางสังเคราะห์ชนิดที่มีเฉพาะพันธะเดี่ยวจะอยู่ในสายโซ่หลักของโมเลกุลจึงมีความทนต่อโอโซนที่ดีเยี่ยม การนำยางสังเคราะห์ชนิดที่ทนโอโซนเหล่านี้ไปผสมกับยางที่ไม่ทนโอโซน (เช่น ยางไดอีน) จึงเป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถใช้ในการปรับปรุงสมบัติความทนต่อโอโซนของยาง ตัวอย่างที่สำคัญของยางสังเคราะห์ทนโอโซนที่นิยมนำไปใช้ในการปรับปรุงสมบัติความทนต่อโอโซนของยางไดอีน ได้แก่ ยางเอทิลีนโพรพิลีน (EPM) ยางเอทิลีนโพรพิลีนไดอีน (EPDM) ยางคลอโรบิวไทล์ (CIIR) ยางโบรมิโนบิวไทล์ (BIIR) เป็นต้น การเติมยางทนโอโซนเข้าไปในปริมาณที่เพียงพอ (ประมาณร้อยละ 30-40 โดยน้ำหนัก) จะส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติความทนต่อโอโซนที่ดี ทั้งนี้เพราะวัฏภาคที่กระจายตัวของยางทนโอโซนเหล่านี้จะไปยับยั้งการเกิดรอยแตกของยางไดอีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ อย่างไรก็ตามการนำยางสังเคราะห์ทนโอโซนไปผสมกับยางไดอีนจำเป็นต้องพิจารณาปัจจัยต่างๆ รวมด้วย เช่น

- ความเข้ากันได้ของยางทั้ง 2 ชนิด: ยาง 2 ชนิดที่จะนำมาผสมกันควรจะเป็นยางที่มีระดับความเป็นขั้วใกล้เคียงกัน ไม่เช่นนั้นยางทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวก็ไม่สามารถผสมให้เข้ากันเป็นเนื้อเดียวได้ (เกิดการแยกวัฏภาคที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า) อันจะส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลต่างๆ ของยางผสมด้อยลงอย่างรวดเร็วจนไม่สามารถนำยางผสมนั้นไปใช้งานในเชิงวิศวกรรมได้

- การกระจายตัวของสารเคมีหรือสารตัวเติมในยางทั้ง 2 ชนิด: เนื่องจากสารเคมีแต่ละชนิดมีขีดความสามารถในการละลายในยางแต่ละชนิดได้แตกต่างกัน การกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอของสารเคมีบางกลุ่มโดยเฉพาะสารตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์อาจส่งผลกระทบบ่อยมากต่อสมบัติเชิงกลของยางผสมที่ได้

- ระบบการวัลคาไนซ์: เนื่องจากยางแต่ละชนิดอาจมีระบบการวัลคาไนซ์ที่แตกต่างกัน ดังนั้นยาง 2 ชนิดที่จะนำมาผสมกันควรมีระบบการวัลคาไนซ์ที่เหมือนกันและควรมีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ที่ใกล้เคียงกัน ไม่เช่นนั้นอาจส่งผลทำให้สมบัติเชิงกลของยาง

ด้อยลงกว่าที่คาดหวังไว้ ดังเช่นที่พบในกรณีของยางผสมระหว่างยางธรรมชาติและยาง EPDM ซึ่งแม้ว่ายางทั้ง 2 ชนิดนี้จะใช้ระบบการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถันเหมือนกัน แต่เนื่องจากยาง EPDM มีอัตราเร็วในการวัลคาไนซ์ต่ำกว่ายางธรรมชาติค่อนข้างมาก ดังนั้นจึงมักพบว่าวิฤภาคของยางธรรมชาติในยางผสมจะเกิดการวัลคาไนซ์สมบูรณ์ในขณะที่วิฤภาคของยาง EPDM มักมีระดับของการวัลคาไนซ์ที่ต่ำมาก ด้วยเหตุนี้การนำยางทั้ง 2 ชนิดดังกล่าวมาผสมกันจึงควรทำอย่างระมัดระวังและอาจจำเป็นต้องประยุกต์ใช้เทคนิคอื่นๆ เข้าช่วย (เช่น การดัดแปรโมเลกุลของยาง EPDM เพื่อเพิ่มอัตราเร็วของการวัลคาไนซ์ก่อนที่จะนำไปผสมกับยางธรรมชาติ ฯลฯ) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ยางที่นอกจากจะมีความทนต่อโอโซนอยู่ในเกณฑ์ที่ดีแล้ว ยังมีสมบัติเชิงกลอื่นๆ อยู่ในระดับที่น่าพอใจด้วย

- สภาวะของการผสม: โดยทั่วไปแล้ว หากนำยาง 2 ชนิดมาผสมกัน ผู้ผสมจำเป็นต้องปรับสภาวะของการผสมเพื่อให้วิฤภาคกระจายตัวมีขนาดเล็กมากที่สุด อันจะส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีทั้งสมบัติเชิงกลและความทนต่อโอโซนอยู่ในเกณฑ์ที่ดี จากผลการศึกษาเพื่อปรับปรุงสมบัติความทนต่อโอโซนของยางธรรมชาติโดยการนำยางธรรมชาติไปผสมกับยาง EPDM ที่สัดส่วน 70/30 และ 80/20 ของศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ พบว่าปริมาณของกำมะถันที่ใช้ในสูตรยางก็ส่งผลต่อสมบัติความทนต่อโอโซนของยางผสมด้วยเช่นกัน กล่าวคือ การเพิ่มปริมาณกำมะถันจะส่งผลทำให้ความทนต่อโอโซนของยางมีแนวโน้มลดลงต่ำลง ด้วยเหตุนี้ การใช้ระบบการวัลคาไนซ์แบบประสิทธิภาพ (efficient vulcanization; EV) จึงช่วยให้ยางผสมมีความทนต่อโอโซนสูงขึ้น

การทดสอบสมบัติความทนต่อโอโซน

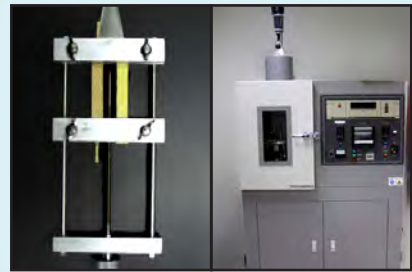
การทดสอบความทนต่อโอโซนในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้โดยการนำชิ้นทดสอบที่มีรูปร่างเป็นแผ่นบางหรือเป็นรูปดัมพ์เบลล์ไปติดตั้งด้วยที่จับยึด (รูปที่ 8) เพื่อให้ได้ระดับของการยึดตัวตามต้องการ จากนั้นจึงนำชิ้นทดสอบไปปรับสภาวะในที่มืด ปราศจากโอโซน ที่อุณหภูมิ 40°C เป็นระยะเวลา 24-96 ชั่วโมง เพื่อช่วยให้สารป้องกันโอโซนที่มีอยู่ในยางเคลื่อนตัวออกมาที่พื้นผิว เมื่อปรับสภาวะเรียบร้อยแล้วจึงนำชิ้นทดสอบไปไว้ในตู้อบโอโซนที่มีการควบคุมระดับความเข้มข้นของก๊าซโอโซนและอุณหภูมิให้คงที่ตลอดระยะเวลาของการทดสอบ รายละเอียดของเครื่องมือและวิธีการทดสอบความทนต่อโอโซนได้ถูกระบุไว้ในมาตรฐาน ISO 1431 ซึ่งมาตรฐานนี้สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ส่วนย่อย ได้แก่

ส่วนที่ 1 เป็นการทดสอบความทนต่อโอโซนภายใต้การเปลี่ยนแปลงรูปร่างแบบสถิต

ส่วนที่ 2 เป็นการทดสอบความทนต่อโอโซนภายใต้การเปลี่ยนแปลงรูปร่างแบบพลวัต ในกรณีนี้ชิ้นทดสอบจะได้รับ

การดึงยืดแบบพลวัตที่มีความถี่ค่อนข้างต่ำ คือประมาณ 0.5 รอบต่อวินาที (Hz) ทั้งนี้เพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบ (หรือรอยแตก) ที่อาจเกิดจากการล้าตัว (fatigue)

ส่วนที่ 3 เป็นการระบุวิธีการสำหรับวัดความเข้มข้นของก๊าซโอโซน



รูปที่ 8 ที่จับยึดชิ้นทดสอบและเครื่องทดสอบความทนต่อโอโซน

สำหรับการทดสอบเพื่อควบคุมคุณภาพหรือกำหนดสเปกของผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ผู้ทดสอบนิยมทดสอบที่ระดับของการดึงยืดประมาณร้อยละ 20 แต่ถ้าต้องการทราบระดับความทนต่อโอโซนของยางอย่างละเอียด ผู้ทดสอบก็สามารถปรับเปลี่ยนระดับของการดึงยืดได้ตามความเหมาะสม โดยทั่วไประดับความเข้มข้นมาตรฐานของก๊าซโอโซนที่นิยมใช้ในการทดสอบคือ 25, 50, 100 และ 200 ส่วนในร้อยล้านส่วน (pphm) ส่วนอุณหภูมิที่นิยมใช้ในการทดสอบ คือ 40°C (ไม่ควรทดสอบที่อุณหภูมิสูงเกินไปเพราะเมื่ออุณหภูมิสูงเกิน 70°C ก๊าซโอโซนที่มีอยู่ก็จะถูกทำลาย) สำหรับในกรณีของการทดสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดรีด (เช่น ท่อยาง) ผู้ทดสอบสามารถนำผลิตภัณฑ์หรือชิ้นงานทดสอบไปพันรอบแกนได้ อย่างไรก็ตามก็ควรคำนึงระดับการยึดตัวของยาง ในกรณีนี้จะยุ่งยากกว่าการใช้ชิ้นทดสอบที่เป็นแผ่นบาง

เมื่อทดสอบตามระยะเวลาที่กำหนดแล้ว ก็จะนำชิ้นทดสอบมาตรวจวัดระดับความรุนแรงของการแตกโอโซนที่พื้นผิว (อาจมีการใช้แว่นขยายช่วยในบางกรณี) หรือในบางกรณีอาจวัดระดับความรุนแรงของการโจมตีของโอโซนด้วยการวัดการคลายตัวของความเค้น (stress relaxation) เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าระดับการคลายตัวของความเค้นจะสูงขึ้นตามระดับความรุนแรงของรอยแตกที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวยาง อย่างไรก็ตามก็ควรวัดการคลายตัวของความเค้นยังไม่เป็นที่ยอมรับกันอย่างกว้างขวาง ทั้งนี้อาจเพราะต้องใช้เครื่องมือพิเศษและความยุ่งยากในการวัด

การแสดงผลการทดสอบส่วนใหญ่จะแสดงผลว่ามี การแตก โอโซนเกิดขึ้นหรือไม่ โดยแบ่งระดับความรุนแรงของการแตกโดยใช้สเกลตั้งแต่ 0-3 คือ

0 หมายถึง ไม่เกิดรอยแตก

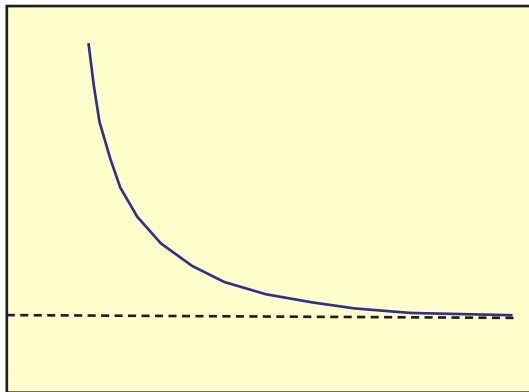
1 หมายถึง มีรอยแตกขนาดเล็กมากจนไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ต้องใช้แว่นขยายเข้าช่วย

2 หมายถึง มีรอยแตกขนาดเล็กที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า

3 หมายถึง มีรอยแตกอย่างรุนแรง

อย่างไรก็ดี การแบ่งระดับความรุนแรงของการแตกดังกล่าวก็ยังไม่ครอบคลุมถึงรอยแตกที่มีขนาดใหญ่แต่มีจำนวนน้อย (เช่นมีเพียงแค่ 1 หรือ 2 รอยแตก) นอกจากการระบุผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นแล้ว ในบางกรณีอาจมีการแสดงผลการทดลองโดยการระบุเวลาที่เริ่มพบรอยแตกแรกบนพื้นผิวของชิ้นทดสอบ การรายงานผลการทดสอบแบบนี้จะเหมาะกับการทดสอบที่มีการปรับเปลี่ยนค่าการยืดตัวเพราะสามารถพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ให้เกิดรอยแตกกับระดับของการยืดตัวได้ ทำให้ผู้ทดสอบสามารถทราบระดับของการยืดตัวต่ำที่สุดที่ทำให้เกิดรอยแตกบนพื้นผิวยางดังแสดงในรูปที่ 9

การยืดตัว (%)



เวลาที่พบรอยแตกแรก

รูปที่ 9 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่เริ่มเกิดรอยแตก กับระดับการยืดตัว

สรุป

ปัจจุบันความเข้มข้นของโอโซนในบรรยากาศมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ อันเนื่องมาจากการขยายตัวอย่างรวดเร็วของภาคอุตสาหกรรม แม้ว่าหน่วยงานต่างๆ ของทั้งภาครัฐและเอกชนต่างก็ตระหนักถึงปัญหาในข้อนี้แต่ก็ยังไม่มีความชัดเจนในการลดระดับปริมาณของก๊าซโอโซนในบรรยากาศโลก โอโซนที่เพิ่มมากขึ้นนี้นอกจากจะก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังส่งผลทำให้ผลิตภัณฑ์ยาง (โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์ที่ทำจากยางไดออกไซด์) เกิดการเสื่อมสภาพได้เร็วยิ่งขึ้นอีกด้วย **วิธีการต่างๆ ที่ได้มีการพัฒนาขึ้นมาเพื่อปกป้องยางจากโอโซนสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ 1) การเติมสารเคมี โดยเฉพาะการใช้โซลร่วมกับสารประกอบ PPDs ซึ่งวิธีนี้ถือเป็นวิธีที่ง่าย สะดวก และมีต้นทุนต่ำ แต่ก็ยังมีข้อจำกัดของการใช้งานในบางเรื่อง และ 2) การใช้เทคโนโลยียางผสม ซึ่งจัดเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง ในการปกป้องยางแต่ก็เป็นวิธีที่มีค่าใช้จ่ายที่สูงและต้องใช้ความระมัดระวังในการใช้งานเพื่อให้ได้ยางที่มีสมบัติเชิงกลที่ดี ทั้งนี้การเลือกใช้วิธีใดในการป้องกันโอโซนก็ขึ้นอยู่กับพิจารณาของผู้ประกอบการ**

เอกสารอ้างอิง

1. http://en.wikipedia.org/wiki/Ozone_cracking
2. Cheremisinoff, N.P., "Condensed encyclopedia of polymer engineering terms", Butterworth-Heinemann, Massachusetts, 2001.
3. Cheremisinoff, N.P., "Handbook of polymer science and technology: Performance properties of plastics and elastomers", CRC Press, 1989.
4. Rugg, J.S., "Ozone crack depth analysis for rubber", *Anal Chem*, **24 (5)**, 818-821 (1952)
5. Hofmann, W., "Rubber technology handbook", Hanser Publishers, Munich, 1989.
6. Brown, R.P., "Practical guide to the assessment of the useful life of rubbers", Rapra Technology Limited, Shropshire, 2001.

ดร.พชร ชาญชัย

การศึกษา: ปริญญาเอก (วิศวกรรมยาง) Loughborough University ประเทศอังกฤษ
สถานที่ทำงานปัจจุบัน: นักวิจัย ฝ่ายวิจัยและพัฒนา
ห้องปฏิบัติการวิจัยยาง ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ

อุทัย อินทสุวรรณ

การศึกษา: ปริญญาตรี (วิศวกรรมไฟฟ้า) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
สถานที่ทำงานปัจจุบัน: ผู้ช่วยนักวิจัย ฝ่ายวิจัยและพัฒนา
ห้องปฏิบัติการวิจัยยาง ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ