

ไนโตรซามีนในอุตสาหกรรมยาง

ดร.ณุกทิพย์ บุณยเกิด

บทความนี้จะนำท่านมารู้จักกับ “ไนโตรซามีนก็เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมยาง” เหตุที่เราต้องให้ความสำคัญกับสารกลุ่มนี้ก็เนื่องมาจากสารกลุ่มนี้สามารถเกิดขึ้นได้ในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ยางและเป็นสารที่มีอันตรายร้ายแรง ถึงแม้ว่าจะไม่มีหลักฐานที่แสดงถึงอันตรายของไนโตรซามีนต่อร่างกายมนุษย์โดยตรง แต่จากรายงานพบว่าไนโตรซามีนมากกว่า 250 ชนิด สามารถทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของดีเอ็นเอ (mutagen) และเป็นสารก่อมะเร็ง (carcinogen) โดยสามารถก่อให้เกิดโรคมะเร็งกับสัตว์ทดลองได้ ทำให้เราคาดว่าไนโตรซามีนน่าจะส่งผลกระทบต่อร่างกายมนุษย์เช่นกัน อวัยวะที่ได้รับผลกระทบส่วนใหญ่คือ ตับ ปอด ผิวหนัง และตา

ไนโตรซามีนเกิดขึ้นได้อย่างไร

การเกิดไนโตรซามีนโดยทั่วไปไม่ว่าจะเป็นในอุตสาหกรรมใดหรือแม้กระทั่งในอาหารบางประเภท มีสาเหตุสำคัญที่คล้ายกันคือเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) กับเอมีนทุติยภูมิเพื่อให้เข้าใจถึงการเกิดไนโตรซามีนได้ง่ายขึ้น ลองเริ่มพิจารณาจากโครงสร้างของเอมีนก่อน เอมีนเป็นอนุพันธ์ของแอมโมเนีย ซึ่งเกิดจากการแทนที่ไฮโดรเจนอะตอมของแอมโมเนียด้วยหมู่อัลคิลหรือหมู่แฮริล (-R) เอมีนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกแทนที่ ดังแสดงในรูปที่ 1

เมื่อเอมีนเข้าทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนออกไซด์ (ปฏิกิริยาไนโตรเซชัน) จะได้ไนโตรซามีน (R₂-N-N=O) ออกมา ดังแสดงในรูปที่ 2 ถึงแม้ว่าเอมีนปฐมภูมิสามารถทำปฏิกิริยากับไนโตรเจนออกไซด์ได้เป็นไนโตรซามีนเช่นกัน แต่ไนโตรซามีนที่เกิดขึ้นจากเอมีนปฐมภูมิมีเสถียรภาพต่ำ จะเกิดการเปลี่ยนรูปเป็นไดอะโซเนียมไฮดรอกไซด์ (diazonium hydroxide) ซึ่งในที่สุดจะแตกตัวได้เป็นแอลกอฮอล์และไนโตรเจน ขณะที่เอมีนตติยภูมิไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาไนโตรเซชันได้โดยตรง จะต้องเกิดการแตกตัวเป็นเอมีนทุติยภูมิก่อน ดังนั้นก็จะมีเพียง “เอมีนทุติยภูมิ” เท่านั้นที่เราต้องคำนึงถึง

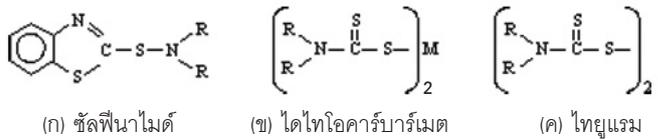


เอมีนปฐมภูมิ	$RNH_2 + NO_x \rightarrow R-NH-N=O \rightarrow R-N=N-OH$ (ไนโตรซามีน)
เอมีนทุติยภูมิ	$R_2NH + NO_x \rightarrow R_2N-N=O$ (ไนโตรซามีน)
เอมีนตติยภูมิ	$R_3N + NO_x \rightarrow \text{ไม่เกิดปฏิกิริยา}$

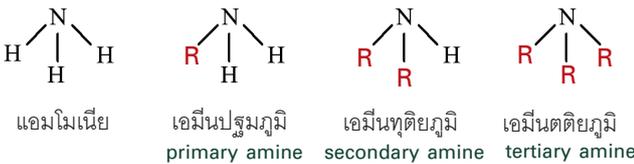
รูปที่ 2 ปฏิกิริยาระหว่างเอมีนชนิดต่างๆ กับไนโตรเจนออกไซด์

ที่มาของเอมีนทุติยภูมิในอุตสาหกรรมยาง

แหล่งที่มาที่สำคัญของเอมีนทุติยภูมิในอุตสาหกรรมยาง คือ จากสารตัวเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน (sulfur accelerator) ที่มีหมู่เอมีนทุติยภูมิอยู่ในโครงสร้าง โดยสารตัวเร่งที่ทำให้เกิดไนโตรซามีนสามารถแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มหลักๆ ด้วยกัน ดังต่อไปนี้ ซัลฟิโนไมด์ ไดไทโอคาร์บาเมต และไทยูเรม โครงสร้างของสารตัวเร่งแต่ละกลุ่มแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 โครงสร้างทางเคมีของสารตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ซัลฟิโนไมด์ (ข) ไดไทโอคาร์บาเมต (ค) ไทยูเรม



รูปที่ 1 การจำแนกประเภทของเอมีน



ซัลฟิโนไมด์ : สารตัวเร่งกลุ่มนี้เป็นอนุพันธ์ของสารตัวเร่งกลุ่มเมอร์แคปโต โดยไฮโดรเจนของเมอร์แคปโตถูกแทนที่ด้วยหมู่เอมีน เพื่อให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ซัลฟิโนไมด์จะต้องแตกตัวด้วยความร้อนได้เป็นเอมีนและเมอร์แคปโตก่อน ดังนั้นในการกระตุ้นปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ของสารตัวเร่งกลุ่มนี้จึงต้องใช้เวลาที่นานกว่าของกลุ่มเมอร์แคปโต สารเคมีบางตัวในกลุ่มนี้สามารถให้กำมะถันได้ (sulfur doner) ทำให้สามารถใช้สารตัวเร่งกลุ่มนี้แทนกำมะถันได้ ตัวอย่างเช่น โมฟลิโนไดโทโอเบนโซโทอะไซด์ (MBSS) โดยเฉลี่ยครึ่งหนึ่งของสารตัวเร่งกลุ่มนี้ก่อให้เกิดไนโตรซามีน ในไนโตรซามีนที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่คือ โมฟลิโนไนโตรซามีน

ไดโทโอคาร์บาเมต : เป็นสารตัวเร่งแบบเร็วมาก (ultra fast accelerator) ให้เวลาสกอร์ชที่สั้นและอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์สูง ปกติจะใช้ในปริมาณน้อยร่วมกับสารตัวเร่งกลุ่มอื่น สารตัวเร่งกลุ่มนี้เกือบทั้งหมดสามารถให้ไนโตรซามีนได้

ไทยูแรม : เป็นกลุ่มสารตัวเร่งที่มีโครงสร้างคล้ายไดโทโอคาร์บาเมต เนื่องจากเป็นการนำไดโทโอคาร์บาเมต 2 โมเลกุลมาต่อกัน เมื่อให้ความร้อนจะแตกตัวเป็นสารพวกไดโทโอคาร์บาเมตก่อน จึงจะไปเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ทำให้ได้เวลาสกอร์ชที่ยาวกว่าสารตัวเร่งกลุ่มไดโทโอคาร์บาเมตเล็กน้อย จัดเป็นสารตัวเร่งแบบเร็ว สารตัวเร่งบางตัวในกลุ่มนี้เช่น TMTD สามารถให้กำมะถันได้เหมือนกัน เช่นเดียวกับไดโทโอคาร์บาเมต สารตัวเร่งในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่สามารถให้ไนโตรซามีน

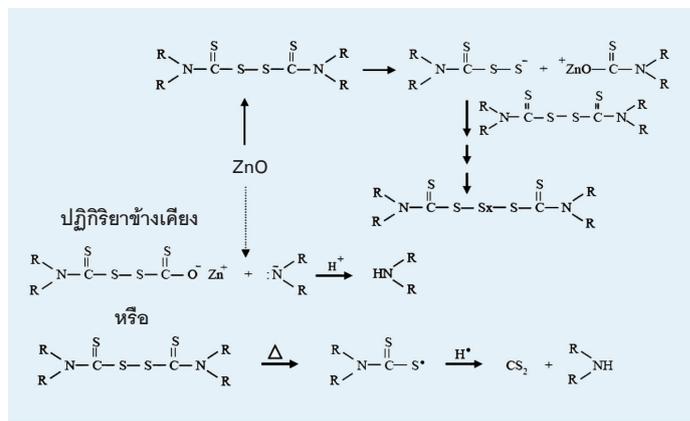
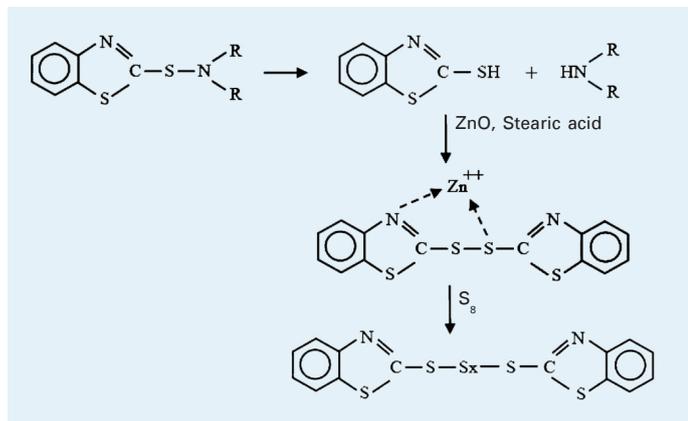
รูปที่ 4 แสดงกลไกการเกิดเอมีนทุติยภูมิจากสารตัวเร่ง ดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นว่าสารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิโนไมด์จะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาได้ก็ต่อเมื่อแตกตัวเป็นเอมีนและเมอร์แคปโตก่อนเสมอ หลังจากนั้นกลไกการเร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ก็จะเหมือนกับกลุ่มเมอร์แคปโตนั่นคือ เมอร์แคปโต 2 โมเลกุลจะรวมตัวกันแล้วเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับซิงก์ไอออนขึ้น สำหรับสารตัวเร่งกลุ่มไทยูแรมและไดโทโอคาร์บาเมตไม่จำเป็นต้องแตกตัวให้เอมีนก่อนจึงจะทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ได้ แต่การเกิดเอมีนเป็นผลมาจากปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ซึ่งอาจเกิดจากหลายสาเหตุด้วยกัน

นอกเหนือจากสารตัวเร่งกลุ่มข้างต้นแล้ว ยังพบว่าสารตัวเร่งประเภทเอมีน (เช่น HEXA, PEP และ DBA) หรือสารให้กำมะถันบางตัวที่ไม่จัดอยู่ในกลุ่มสารตัวเร่งข้างต้น (เช่น DTDM) ก็สามารถทำให้เกิดไนโตรซามีนได้เช่นกัน

หากเราเลือกสารตัวเร่งที่ปราศจากเอมีนทุติยภูมิในโครงสร้าง ก็จะไม่มีการเกิดไนโตรซามีนเกิดขึ้น แต่ปัญหาก็คือ สารตัวเร่งที่มีการใช้อยู่ในปัจจุบันจากสารตัวเร่งทั้ง 3 กลุ่มข้างต้น ส่วนใหญ่แล้วมีเอมีนทุติยภูมิในโครงสร้าง อย่างไรก็ตามสารตัวเร่งที่มีเอมีนทุติยภูมิในโครงสร้างไม่ใช่ทุกตัวที่จะก่อให้เกิดไนโตรซามีนที่เป็นอันตราย ก่อนอื่นขอกล่าวถึงไนโตรซามีนที่เป็นอันตรายก่อน ตารางที่ 1 แสดงถึงไนโตรซามีนประเภทที่เป็นอันตราย (regulated nitrosamine หรือ suspected carcinogen nitrosamine) ที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมยางและสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต้นกำเนิดของไนโตรซามีนนั้นๆ เรียงลำดับตามจุดเดือดของเอมีนทุติยภูมิ

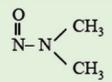
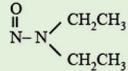
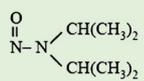
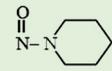
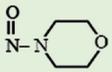
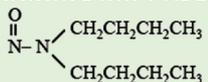
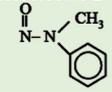
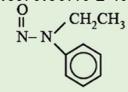
(4.1) การเกิดเอมีนทุติยภูมิจากสารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิโนไมด์

(4.2) การเกิดเอมีนทุติยภูมิจากสารตัวเร่งกลุ่มไทยูแรม



รูปที่ 4 กลไกการเกิดเอมีนทุติยภูมิระหว่างปฏิกิริยาการวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

ตารางที่ 1 ไนโตรซามีนที่เป็นอันตรายที่เกิดขึ้นในอุตสาหกรรมยางและสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต้นกำเนิด

เอมีนทุติยภูมิ (จุดเดือด °C)	โครงสร้างทางเคมีของไนโตรซามีน (น้ำหนักโมเลกุล)	สารตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต้นกำเนิด
ไดเมทิลเอมีน (7 °C)	ไดเมทิลไนโตรซามีน : NDMA (74) 	ซิลฟีนามาइट : - ไทอยูแรม : TMTM, TMTD* ไดไทโอคาร์บาเมต : ZDMC, CuDMC, TeDMC
ไดเอทิลเอมีน (56 °C)	ไดเอทิลไนโตรซามีน : NDEA (102) 	ซิลฟีนามาइट : - ไทอยูแรม : TETD* ไดไทโอคาร์บาเมต : ZDEC
ไดไอโซโพรพิลเอมีน (84 °C)	ไดไอโซโพรพิลไนโตรซามีน : NDIPA (130) 	ซิลฟีนามาइट : DiBS ไทอยูแรม : - ไดไทโอคาร์บาเมต : -
ไพเพอริดีน (106 °C)	ไพเพอริดีนไนโตรซามีน : NPIP (114) 	ซิลฟีนามาइट : - ไทอยูแรม : DPTT ไดไทโอคาร์บาเมต : Z5MC, PPC
มอโฟลีน (129 °C)	มอโฟลีนไนโตรซามีน : NMOR (116) 	ซิลฟีนามาइट : MBS, MBSS*, OTOS*, OTTBS* ไทอยูแรม : - ไดไทโอคาร์บาเมต : -
ไดบิวทิลเอมีน (159 °C)	ไดบิวทิลไนโตรซามีน : NDBA (158) 	ซิลฟีนามาइट : - ไทอยูแรม : TBTD ไดไทโอคาร์บาเมต : ZDBC
เมทิลเฟนิลเอมีน (196 °C)	เมทิลเฟนิลไนโตรซามีน : NMPA (136) 	ซิลฟีนามาइट : - ไทอยูแรม : MPTD ไดไทโอคาร์บาเมต : -
เอทิลเฟนิลเอมีน (204 °C)	เอทิลเฟนิลไนโตรซามีน : NEPA (150) 	ซิลฟีนามาइट : - ไทอยูแรม : - ไดไทโอคาร์บาเมต : ZEPC

* สารให้กำมะถัน

ข้อมูลจาก Technical Rules for Dangerous Substances (TRGS 522) ประเทศเยอรมัน

จากตารางจะเห็นว่าไนโตรซามีนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงหรือมีหมู่อัลคิลที่มีโครงสร้างเกาะจะไม่ได้จัดอยู่ในกลุ่มของไนโตรซามีนที่เป็นอันตรายตามที่แสดงในตารางที่ 1 ทั้งนี้ก็เนื่องมาจากเอมีนทุติยภูมิที่จะเกิดเป็นไนโตรซามีนดังกล่าว ระบายเป็นไอได้น้อยไม่ว่าจะเป็นที่อุณหภูมิห้องหรือแม้กระทั่งอุณหภูมิที่ขึ้นรูปชิ้นงานยาง การเกิดปฏิกิริยากับไนโตรเจนออกไซด์ในอากาศจึงเป็นไปได้น้อย ปริมาณไนโตรซามีนที่เกิดขึ้นจะน้อยมากจนสามารถจัดให้อยู่ในกลุ่มไนโตรซามีนที่ปลอดภัยได้ (non-regulated หรือ safe nitrosamine)

ที่มาของไนโตรเจนออกไซด์ในอุตสาหกรรมยาง

สำหรับไนโตรเจนออกไซด์ ส่วนหนึ่งพบอยู่ทั่วไปในอากาศ ในขณะที่สารเติมแต่งบางตัวที่มีพื้นที่ผิวมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งพวกที่ผลิตขึ้นที่อุณหภูมิสูงและมีการสัมผัสกับอากาศระหว่างการผลิตเช่น เขม่าดำ ซิลิกา หรือซิงก์ออกไซด์ อาจจะมีไนโตรเจนออกไซด์ดูดซับอยู่ตามผิว แหล่งที่มาของไนโตรเจนออกไซด์ที่สำคัญอีกแหล่งก็คือ อ่างเกลือเหลวที่ใช้ในกระบวนการวัลคาไนซาย (salt bath vulcanization) โดยการขึ้นรูปยางแบบต่อเนื่อง เนื่องจากเกลือเหลวที่ใช้จะเป็นของผสมระหว่างแอลคาลิไนเทรทและไนไตรท์ ซึ่งเป็นแหล่งของไนโตรเจนออกไซด์อย่างดี

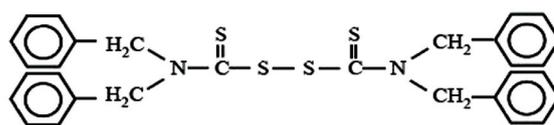
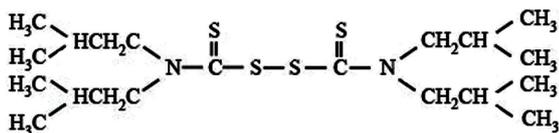
แนวทางป้องกันการเกิดไนโตรซามีนระหว่างการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน

ดังที่ได้กล่าวไปแล้วว่าสารตั้งต้นหลักในการเกิดไนโตรซามีนในอุตสาหกรรมยางมาจากสารตัวเร่งที่มีเอมีนทุติยภูมิในโครงสร้าง ดังนั้นวิธีป้องกันคือ เลือกใช้สารตัวเร่งที่ไม่มีเอมีนทุติยภูมิในโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น สารตัวเร่งกลุ่มกัวนินีน กลุ่มเมอร์แคปโต หรือใช้สารตัวเร่งกลุ่มที่ไม่มีไนโตรเจนในโครงสร้างเลยเช่น ไทโอยูเรีย แชนเทต หรือฟอสเฟต อย่างไรก็ตามการใช้สารตัวเร่งในกลุ่มข้างต้น ก็ยังคงมีข้อจำกัดบางประการอยู่ ในกรณีของสารตัวเร่งกลุ่มกัวนินีนจะให้อัตราการวัลคาไนซ์ที่ช้าเกินไป จึงมักใช้ร่วมกับสารตัวเร่งอื่น ในขณะที่สารตัวเร่งกลุ่มแชนเทตให้อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์สูงมาก จึงนิยมใช้สำหรับการวัลคาไนซ์น้ำยางเป็นส่วนใหญ่ ส่วนสารตัวเร่งกลุ่มไทโอยูเรียก็มีความเป็นพิษสูง ไม่สามารถใช้ในผลิตภัณฑ์ที่สัมผัสกับอาหารได้ ทำให้สารตัวเร่งกลุ่มซัลฟิโนไมด์ ไดโทโคคาร์บาเมต และไทยูแรมยังคงมีความสำคัญอยู่ถึงแม้ว่าจะมีข้อจำกัดเกี่ยวกับไนโตรซามีน

เพื่อหลีกเลี่ยงอันตรายจากไนโตรซามีน และปฏิบัติตามข้อกำหนดเกี่ยวกับปริมาณไนโตรซามีนในอากาศและปริมาณไนโตรซามีนตกค้างสูงสุดในผลิตภัณฑ์ซึ่งเริ่มมีการบังคับใช้แล้วในบางประเทศ ผู้ผลิตสารเคมียางได้มีการพัฒนาสารตัวเร่งใหม่ออกมา ซึ่งในที่นี้ขอกกล่าวเพียงสารตัวเร่งกลุ่มไดโทโคคาร์บาเมตและไทยูแรมเท่านั้น เนื่องจากสารตัวเร่งที่มีการใช้อยู่จากสารทั้งสองกลุ่ม ทุกตัวทำให้เกิดไนโตรซามีนที่เป็นอันตรายได้ทั้งหมด หลักการเบื้องต้นที่สำคัญก็คือ การเปลี่ยนหมู่ R ที่เกาะอยู่กับของเอมีนให้มีน้ำหนักโมเลกุลที่สูงขึ้นเพื่อทำให้เอมีนที่เกิดขึ้นระเหยเป็นไอได้ยาก เมื่อระเหยเป็นไอได้ยากก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยากับไนโตรเจนออกไซด์ในอากาศได้น้อยลง หรือเปลี่ยนหมู่ R ให้มีโครงสร้างที่เกาะจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาไนโตรเซชันเป็นไปได้ยากขึ้น (steric effect) เช่น หมู่ไอโซบิวทิล (ตัวอย่างสารตัวเร่งได้แก่ IBT และ IBM) หมู่เบนซิล (ตัวอย่างสารตัวเร่งได้แก่ TBzTD ZBzDC และ SAA-30) และหมู่ไอโซโนนิล (ตัวอย่างสารตัวเร่งได้แก่ Arbostab Z) เป็นต้น โครงสร้างของสารตัวเร่งที่จัดอยู่ในกลุ่มปลอดภัยจากไนโตรซามีนแสดงในรูปที่ 5 สำหรับหมู่เบนซิลนอกจากจะเกิดไนโตรซามีนได้น้อยมากแล้วยังพบว่าไดเบนซิลไนโตรซามีน (NDBzA) ที่เกิดขึ้นไม่ก่อให้เกิดมะเร็งแต่อย่างใด

(ก) หมู่ไอโซบิวทิล : เทตระไอโซบิวทิลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (IBT)

(ข) หมู่เบนซิล : เทตระเบนซิลไทยูแรมไดซัลไฟด์ (TBzTD)



รูปที่ 5 โครงสร้างทางเคมีของสารตัวเร่งที่ปลอดภัยจากไนโตรซามีน (ก) มีหมู่ไอโซบิวทิล (ข) มีหมู่เบนซิล

นอกเหนือจากความปลอดภัยแล้วยังมีปัจจัยอื่นๆ อีกที่เราต้องคำนึงถึง ปัจจัยแรกก็คือ ราคา ถึงแม้ว่า TBzTD จะจัดอยู่ในกลุ่มสารตัวเร่งปฏิกิริยารวดเร็วที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม (safe nitrosamine accelerator) แต่ในเชิงการค้า การนำสารตัวเร่งดังกล่าวมาใช้แทน TMTD ยังมีอยู่ค่อนข้างน้อย ทั้งนี้เนื่องจาก TBzTD มีราคาที่สูงกว่า TMTD เกือบถึง 10 เท่า อีกทั้งน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้นจาก 240 สำหรับ TMTD เป็น 544 สำหรับ TBzTD ทำให้ปริมาณที่ใช้จะต้องเพิ่มมากขึ้น ยิ่งส่งผลให้ต้นทุนการผลิตเพิ่มขึ้น นอกเหนือจากนี้แล้วเรายังต้องคำนึงความสามารถในการละลายของสารในเนื้อยางที่ลดลง เวลาสกอรัชที่ยาวขึ้น และจำนวนการเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นได้น้อยกว่า ปัญหาข้างต้นสามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารกระตุ้นการวัลคาไนซ์ เช่น CT (GP) 100 หรืออาจใช้สารตัวเร่ง IBT หรือ IBM แทน TMTD ก็ได้ ถึงแม้ว่าสารทั้งสองจะไม่มีมิตรกับสิ่งแวดล้อมเท่ากับ TBzTD (เนื่องจากปริมาณไนโตรซามีนที่สามารถเกิดขึ้นได้จะสูงกว่า) แต่ก็ยังปลอดภัยกว่า TMTD และมีราคาถูกกว่า TBzTD

นอกเหนือจากการเลือกใช้สารตัวเร่งที่ปลอดภัยแล้ว การลดปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ก็เป็นอีกทางหนึ่งที่จะช่วยลดปริมาณไนโตรซามีน การติดตั้งระบบระบายอากาศจึงเป็นสิ่งจำเป็น โดยเฉพาะอย่างยิ่งบริเวณที่มีการใช้เครื่องจักรที่ขับเคลื่อนโดยการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงแบบภายใน (internal combustion engine) เนื่องจากปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นมีค่าสูงมากพอที่จะกระตุ้นให้ไนโตรเจนในอากาศโดยรอบทำปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เป็นไนโตรเจนออกไซด์แบบต่างๆ ขึ้นมา สำหรับไนโตรเจนออกไซด์ที่อยู่บริเวณผิวของสารตัวเติม พบว่าเบื้องต้นหากมีการปรับสภาวะพื้นผิวของสารตัวเติมด้วยแอมโมเนียหรือเอมีนปฐมภูมิก็สามารถลดปริมาณไนโตรซามีนที่เกิดขึ้นได้ ทั้งนี้เนื่องจากไนโตรเจนออกไซด์ที่ผิวของสารตัวเติมจะทำปฏิกิริยากับแอมโมเนียหรือเอมีนปฐมภูมิแทน ในทำนองเดียวกับการปรับสภาวะพื้นผิวของสารตัวเติมอาจจะเติมสารเคมีที่สามารถกำจัดไนโตรเจนออกไซด์ลงไปในยางคอมพาวด์เลยก็ได้ ตัวอย่างเช่น สารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (antioxidant เช่น วิตามินซีหรือวิตามินอี) สารแอลคาไลเอิร์ทออกไซด์ (เช่น แคลเซียมออกไซด์) หรือ แอลคิลฟีนอลฟอร์มิลดีไฮด์เรซิน (เช่น Akrochem P-101)

การหลีกเลี่ยงการใช้ระบบวัลคาไนซ์ยางด้วยเกลือเหล็กก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่สามารถลดปริมาณไนโตรซามีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยปกติแล้วเทคนิคดังกล่าวเหมาะสำหรับการวัลคาไนซ์ยางด้วยสารเพอร์ออกไซด์มากกว่า

ข้อกำหนดทางกฎหมายเกี่ยวกับสารไนโตรซามีน

ไนโตรซามีนที่เป็นอันตรายส่วนใหญ่จะระเหยเป็นไอได้ง่าย ซึ่งนอกจากจะส่งผลให้เกิดมลพิษทางอากาศภายในบริเวณส่วนการผลิตแล้ว ยังพบว่าในคลังสินค้าเก็บผลิตภัณฑ์ยางก็มีการตรวจพบไนโตรซามีนในปริมาณที่สูงเช่นกัน ทั้งนี้เนื่องจากไนโตรซามีนบางส่วนที่อยู่ในเนื้อยางสามารถเคลื่อนที่ไปที่ผิวระหว่างการเก็บทำให้ต้องมีการติดตั้งเครื่องระบายอากาศภายในคลังสินค้าด้วย ในปี ค.ศ. 1988 ประเทศเยอรมันได้กำหนดไว้ว่าปริมาณไนโตรซามีนที่อาจก่อให้เกิดมะเร็ง (ตามตารางที่ 1 : TRGS 552) ที่ตรวจพบในอากาศบริเวณส่วนการผลิตตั้งแต่ขั้นตอนการวัลคาไนซ์ยางจนเสร็จสิ้นกระบวนการผลิตจะต้องไม่เกิน 2.5 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) สำหรับบริเวณส่วนที่เตรียมยางก่อนขั้นตอนการวัลคาไนซ์และคลังสินค้าเก็บผลิตภัณฑ์ยางจะต้องไม่เกิน 1 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ในขณะที่ปัจจุบันประเทศเยอรมันได้เปลี่ยนแปลงตัวเลขดังกล่าวเป็น 1 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตรทั้งหมด ซึ่งตัวเลขดังกล่าวยังคงครอบคลุมไปถึงปริมาณของไนโตรซามีนภายในห้องผู้โดยสารของยานยนต์ด้วย การกำหนดดังกล่าวส่งผลให้ผู้ผลิตชิ้นส่วนรถยนต์โดยเฉพาะอย่างยิ่งส่วนที่เป็นขอบหน้าต่างหรือประตูต้องเปลี่ยนแปลงสูตรยางใหม่ โดยจะต้องใช้สารตัวเร่งที่ไม่ก่อให้เกิดไนโตรซามีนที่อาจก่อให้เกิดมะเร็งได้ ถึงแม้ว่าปัจจุบันจะมีเพียงประเทศเยอรมันเพียงประเทศเดียวที่มีการออกกฎหมายควบคุมปริมาณไนโตรซามีนในอากาศ แต่คาดว่าในอนาคตอันใกล้คงมีอีกหลายประเทศที่จะออกกฎหมายควบคุมด้วย



สำหรับผลิตภัณฑ์ยาง เช่น จุกนมยางสำหรับทารก ในหลายประเทศ เช่น อเมริกา เยอรมัน ออสเตรเลีย และประเทศไทย ได้กำหนดเกณฑ์ความปลอดภัยของจุกนมยางสำหรับทารกไว้ว่าต้องมีไนโตรซามีนที่ตกค้างไม่เกิน 10 ส่วนในพันล้านส่วน (ppb)

ดร. นกทิพย์ บุณยเกิด
การศึกษา : วัสดุพอลิเมอร์ (Polymer Science)
The University of Akron สหรัฐอเมริกา
สถานที่ทำงานปัจจุบัน : อาจารย์ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวย่อที่ใช้

ตัวย่อ	ชื่อสารเคมี
Arbestab Z	Zinc Diisononyl dithiocarbamate
CuDMC	Copper dimethyl dithiocarbamate
DIBS	N,N-Diisopropyl-2-benzothiazole sulfenamide
DPTT	Dipentamethylenethiuram tetrasulfide
DTDM	4,4'-Dithiodimorpholine
HEXA	Hexamethylene tetramine
IBM	N,N,N',N'-Tetraisobutylthiuram monosulfide
IBT	N,N,N',N'-Tetraisobutylthiuram disulfide
MBS	2-(4-morpholiniothio) benzothiazole
MBSS	2-Morpholinodithio benzothiazole
MPTD	Dimethyl diphenylthiuram disulfide
NDBA	Dibutylnitrosamine
NDEA	Diethylnitrosamine
NDiPA	Diisopropylnitrosamine
NDMA	Dimethylnitrosamine
NEPA	Ethylphenylnitrosamine
NMOR	N-Nitrosomorpholine
NMPA	Methylphenylnitrosamine
NPIP	N-Nitrosopiperidine

ตัวย่อ	ชื่อสารเคมี
OTOS	N-Oxidiethylene dithiocarbamyl-N'-oxydiethylene sulfenamide
OTTBS	N-Oxidiethylene dithiocarbamyl-N'-tert.butyl sulfenamide
PEP	Polyethylene polyamine
PPC	Piperidine pentamethylene dithiocarbamate
SAA-30	2,2'-Dithiodi (ethylammonium)-bis (dibenzyl dithiocarbamate)
TBTD	Tetrabutyl thiuram disulfide
TBzTD	Tetrabenzylthiuram disulfide
TeDMC	Tellurium dimethyl dithiocarbamate
TETD	Tetraethylthiuram disulfide
TMTD	Tetramethylthiuram disulfide
TMTM	Tetramethylthiuram monosulfide
Z5MC	Zinc pentamethylene dithiocarbamate
ZBzDC	Zinc dibenzyl dithiocarbamate
ZDBC	Zinc dibutyl dithiocarbamate
ZDEC	Zinc diethyl dithiocarbamate
ZDMC	Zinc dimethyl dithiocarbamate
ZEPC	Zinc ethylphenyl dithiocarbamate

เอกสารอ้างอิง

1. L. C. Goss Jr., S. Monthey and H. M. Issel, "Review and the Latest Update of N-nitrosamines in the Rubber Industry; the Regulated, the Potentially Regulated, and Compounding to Eliminate Nitrosamine Formation", *Rubber Chem. Technol.*, **79**, 541 (2006).
2. D. B. Seeberger, "A New Safe Thiuram, TBzTD", *Rubber World*, **202**, 18 (1990).
3. B. L. Stuck, P. M. Czomba, R. A. Freeman, M. J. Schill and D. L. Decker, "4-E Cure Systems", *Rubber World*, **231**, 36 (2005).
4. R. W. Layer and D. W. Chasar, "Minimizing Nitrosamines Using Sterically Hindered Thiuram Disulfides/Dithiocarbamates", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 299 (1994).
5. B. Oury, J. C. Limasset and J. C. Protois, "Assessment of Exposure to Carcinogenic N-nitrosamines in the Rubber Industry", *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, **70**, 261 (1997).