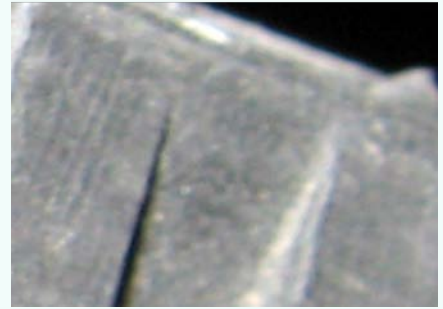


# การบลูม (Blooming) ในยาง

**การบลูม (blooming)** คือ การเกิดการแพร่ของสารเคมีจากชั้นยาง ออกมาบนผิวหน้ายางเกิดการตกผลึกเป็นคราบหรือชั้นบางๆ เคลือบบนผิวหน้ายาง ทำให้เกิดรอยดำหนึบบนพื้นผิวยาง การบลูมสามารถเกิดขึ้นได้บนผิวหน้าของยางคอมพาวด์หรือยางวัลคาไนซ์



## สาเหตุการบลูม

อาจเกิดจากสารเคมีที่ใช้ในสูตรเคมียาง หรืออาจเป็นสารเคมีที่เกิดขึ้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยาวัลคาไนซ์ ซึ่งสารเคมีที่เกิดการบลูมจะขึ้นกับ

1. ชีตจำกัดความสามารถในการละลายของสารเคมี กล่าวคือ สารเคมีที่สามารถละลายได้ในยางแต่มีชีตจำกัดในการละลายของสารเคมีในระดับหนึ่ง ถ้าใช้สารเคมีในปริมาณที่สูงกว่าปริมาณที่สารเคมีสามารถละลายได้ ณ อุณหภูมิห้องของสารเคมีชนิดนั้นๆ ก็อาจส่งผลให้เกิดการบลูมขึ้น
2. อุณหภูมิในกระบวนการผสมยาง กล่าวคือ เมื่อทำการผสมยาง ความร้อนที่เกิดขึ้นจากการผสมจะทำให้ยางคอมพาวด์มีอุณหภูมิค่อนข้างสูง สารเคมีที่เติมลงไปสามารถที่จะละลายเข้าไปในเนื้อยางได้มากกว่าปกติ ซึ่งหากผู้ผลิตมีการเติมสารเคมีลงไปมากกว่าความสามารถในการละลายในยาง (ซึ่งในกระบวนการผสมอาจจะเห็นว่าสารเคมียังสามารถละลายในยางได้) แต่เมื่อยางคอมพาวด์เย็นลง สารเคมีที่เกินชีตจำกัดของการละลายเหล่านั้นก็จะแพร่ออกมาสู่ผิวยาง ทำให้เกิดการบลูมเกิดขึ้น

## ชนิดของสารเคมีที่มักเกิดการบลูม

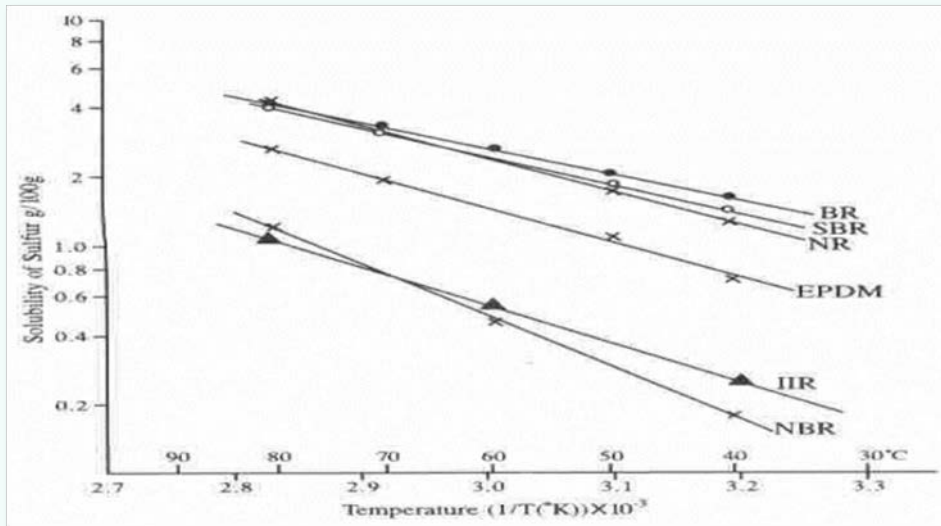
### 1. กำมะถัน

โดยทั่วไปแล้วกำมะถันที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาง มี 2 ชนิด คือ

1) กำมะถันละลายได้ (soluble sulfur) หรือกำมะถัน rombik (rhombic sulfur) มีโครงสร้างเคมีเป็นวงแหวนที่มีกำมะถันอยู่ 8 อะตอม สามารถละลายในยางได้ระดับหนึ่งและเกิดการตกผลึกได้ ในอุตสาหกรรมยางจะนิยมใช้กำมะถันชนิดนี้เนื่องจากมีราคาถูก

2) กำมะถันที่ไม่ละลาย (insoluble sulfur) หรือกำมะถันอสัณฐาน (amorphous) มีโครงสร้างเคมีเป็นสายโซ่ยาว ฉะนั้นจึงไม่ละลายในยาง ทำให้ไม่สามารถแพร่มาที่ผิวของยางได้ แต่มีข้อควรระวังในการใช้งานถ้าอุณหภูมิสูงถึง 110 องศาเซลเซียส กำมะถันชนิดนี้จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นกำมะถัน rombik หรือกำมะถันละลายได้ ภายในเวลา 10-20 นาที กำมะถันชนิดนี้มีราคาค่อนข้างสูง

อย่างไรก็ตาม การละลายของกำมะถันในยางขึ้นอยู่กับชนิดของยางและอุณหภูมิของการผสมกับยาง (ดูรูปที่ 1 ประกอบ) พบว่า ที่อุณหภูมิห้องกำมะถันจะละลายในยางธรรมชาติ, ยาง SBR และ ยาง BR ได้ดี แต่ละลายในยาง IIR และยาง NBR ได้น้อย แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น กำมะถันจะสามารถละลายในยางแต่ละชนิดได้มากขึ้น



รูปที่ 1 ความสามารถในการละลายของกำมะถันในยางชนิดต่างๆ

### การบวมของกำมะถันทำให้เกิดปัญหาต่อไปนี้

- สำหรับยางคอมพาวด์จะส่งผลให้สมบัติความเหนียวติดกันของยางคอมพาวด์ลดลง ทำให้เกิดปัญหาต่อกระบวนการที่จะนำไปประกอบชิ้นส่วน โดยจะเกิดปัญหาในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ที่ต้องประกอบชิ้นส่วนหลายชิ้นเข้าด้วยกัน ซึ่งสามารถแก้ปัญหาโดยการผสมกำมะถันเข้าไปในยางที่อุณหภูมิต่ำที่สุดเท่าที่จะทำได้ หรือเปลี่ยนชนิดกำมะถันจากกำมะถันรอมบิกมาเป็นกำมะถันออสันฐาน

- สำหรับยางวัลคาไนซ์ที่มีการใส่กำมะถันมากเกินไปจะเหลือกำมะถันที่ไม่เกิดปฏิกิริยาอยู่ ทำให้กำมะถันบวมออกมา ส่งผลให้ความสวยงามของผลิตภัณฑ์เสียไป ในการแก้ไขปัญหานี้ทำได้โดยการอบให้ความร้อนซ้ำอีกครั้ง

### การแก้ไขปัญหการบวมจากกำมะถัน

- การเปลี่ยนมาใช้กำมะถันออสันฐานที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งจะไม่ละลายในยางและตัวทำละลายและยากที่จะเคลื่อนมาที่ผิวบาง แต่ข้อควรระวังคือ ต้องควบคุมอุณหภูมิในระหว่างการผสมให้คงที่ ถ้าอุณหภูมิระหว่างกระบวนการผลิตสูงเกิน 99-105 องศาเซลเซียส จะทำให้กำมะถันชนิดนี้เปลี่ยนกลับมาเป็นกำมะถันรอมบิกได้ และต้องระวังสารเคมีที่มีฤทธิ์เป็นด่าง (เช่น สารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มซัลฟิनाไมด์) เพราะว่าเอมีนจากซัลฟิनाไมด์จะช่วยเร่งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากกำมะถันออสันฐานเป็นกำมะถันรอมบิกได้

- การใช้กำมะถันทั้งรอมบิกและกำมะถันออสันฐานร่วมกัน โดยการใช้กำมะถันรอมบิกในปริมาณที่ต่ำกว่าขีดจำกัดความสามารถในการละลายในยางได้ ณ อุณหภูมิห้อง แล้วใช้ปริมาณกำมะถันออสันฐานในปริมาณส่วนเกินที่กำมะถันรอมบิกจะละลายได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยทั่วไปมักจะใช้กำมะถันออสันฐานในสัดส่วนปริมาณร้อยละ 60-70 ของกำมะถันที่ต้องใช้ทั้งหมดเพื่อป้องกันการเกิดการบวม

- การเลือกใช้สารให้กำมะถัน (sulfur donor) แทนการใช้กำมะถันโดยตรงในการวัลคาไนซ์ยาง เช่น carpolactamdisulfide (CLD), morpholino-dithio-benzothiazole (MBSS), dithiodimorpholine (DTDM) เป็นต้น

- การเลือกใช้สารเคมีที่ลดการบวม เช่น sodium ethylxanthate ( $C_3H_5NaOS_2$ ), potassium ethylxanthate ( $C_3H_5KOS_2$ ), diphenylthiocarbamate ( $C_{13}H_{12}N_4S$ ) การใช้งานสารเหล่านี้มีการแนะนำให้ใช้ในช่วงร้อยละ 0.1-10 โดยน้ำหนัก

ของปริมาณกำมะถัน ซึ่งสารเคมีดังกล่าวมีความว่องไวที่พื้นผิวสูงและมีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นโอลลีโอโฟบิก (oleophobic group) ที่สามารถเข้ากับกำมะถันได้ดี เมื่อเติมสารเคมีเหล่านี้ในปริมาณเพียงเล็กน้อย สารเคมีเหล่านี้สามารถไปจับกับกำมะถันที่มีอยู่เกินขีดจำกัดแล้วเกิดเป็นนิวเคลียสของผลึกจำนวนมากอยู่ในเนื้อยาง ส่งผลให้อัตราการแพร่ของกำมะถันไปยังผิวยางลดลง จึงอาจช่วยลดการเกิดการบวมลง แต่ถ้าเติมสารเคมีเหล่านี้น้อยเกินไปก็จะไม่สามารถไปจับกับกำมะถันแล้วเกิดเป็นนิวเคลียสได้ แต่ถ้าเติมสารเหล่านี้มากเกินไปก็จะทำให้เกิดนิวเคลียสจำนวนมาก

ตารางที่ 1 การละลายของกำมะถันในยางแต่ละชนิด ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิในการผสม (°C)	ปริมาณ (phr)		
	NR	SBR	NBR
10	0.8	0.5	0.2
30	1.5	1.0	0.3
50	3.0	3.0	0.6
70	4.0	4.5	1.0
90	7.0	8.0	2.0

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่าการละลายของกำมะถันในยางที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ปริมาณกำมะถันที่สามารถละลายได้ในยาง NR หรือยาง SBR สามารถละลายได้ในปริมาณ 1-1.5 phr แต่สำหรับยาง NBR การละลายของกำมะถันจะละลายได้น้อย แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นกำมะถันสามารถละลายในยางได้มากขึ้น

## 2. สารตัวเร่งปฏิกิริยา

สาร tetramethyl thiuram disulfide; TMTD มักจะเกิดปัญหาการบวมเมื่อใช้ในระบบวัลคาไนซ์ด้วยกำมะถัน การแก้ไขปัญหานี้สามารถทำได้โดยการใช้ TETD หรือ DDTs (dimethyl diphenyl thiuram disulfide) มาทดแทน TMTD บางส่วน

แต่อย่างไรก็ตาม การปรับเปลี่ยนสารเคมีต่างๆ ต้องพิจารณาถึงสูตรผสมเคมียาง รวมถึงสมบัติของยางที่ต้องการด้วย นอกจากนี้ ต้องคำนึงถึงปริมาณสารเคมีสูงสุดที่สามารถเติมลงในสูตรยางได้ ดังตารางที่ 2 เป็นตัวอย่างปริมาณของสารเคมีที่สามารถเติมลงไปนยางคอมพาวด์ได้สูงสุดที่อุณหภูมิห้อง<sup>1</sup>

ตารางที่ 2 ขีดจำกัดสูงสุดของความสามารถในการละลายของสารเคมี

สารเคมี	ความสามารถในการละลายในยางคอมพาวด์ NR, SBR, BR, EPDM (phr)
MBT	3.0
MBTS	3.0
TMTD	0.5
TMTM	0.7

<sup>1</sup> ambient temperature ตามมาตรฐาน ISO 188 ระบุว่า คือ อุณหภูมิ 23 องศาเซลเซียส

สารเคมี	ความสามารถในการละลายใน ยางคอมพาวด์ NR, SBR, BR, EPDM (phr)
CBS	2.5
TBBS	2.5
ZDEC	0.8
ZDBC	2.0
PVI/CTP	0.5
Stearic acid	2.0
สารเคมี	ความสามารถในการละลายใน ยางคอมพาวด์ NBR (phr)
TMTD	2.0-3.0
TMTM	2.0-3.0

### 3. น้ำมัน

หลักการเลือกใช้น้ำมัน จะต้องทำการเลือกน้ำมันที่มีความเป็นขี้เหมือนยาง เพื่อให้เข้ากับยางได้มากที่สุด กล่าวคือน้ำมันที่มีขี้กับยางที่มีขี้ และน้ำมันไม่มีขี้กับยางที่ไม่มีขี้ ตารางที่ 3 แสดงความเข้ากันได้ของน้ำมันกับยางชนิดต่างๆ โดยทั่วไปแล้วปริมาณของน้ำมันที่ใช้ในยางคือ 5-30 phr

ตารางที่ 3 ความเข้ากันได้ของน้ำมันกับยางชนิดต่างๆ

น้ำมัน/ยาง	NR	SBR	BR	NBR	CR	CSM	EPDM	IIR
พาราฟินิก	+	+	+	-	-	-	+	+
แนฟทีนิก	+	+	+	0	0	-	+	0
อะโรมาติก	+	+	+	+	+	+	0	-

หมายเหตุ: + คือ เข้ากันได้ดี - คือ ไม่เข้ากัน 0 คือ เข้ากันได้บางสถานะ

ถ้าผู้ประกอบการเลือกใช้น้ำมันพาราฟินิกกับยาง NBR (จากตารางจะเห็นว่าน้ำมันพาราฟินิกไม่เข้ากับยาง NBR) ถึงแม้จะใช้น้ำมันพาราฟินิกเพียง 2 phr ก็ทำให้น้ำมันซึม (bleeding) ออกมาบนผิวยาง สำหรับยาง CR เป็นยางที่มีขี้ ดังนั้น การเลือกใช้น้ำมันที่เหมาะสม คือ น้ำมันอะโรมาติก แต่ยาง CR ก็สามารถใช้น้ำมันแนฟทีนิกได้ในปริมาณ 20-25 phr โดยไม่เกิดการบวม แต่ถ้าใช้น้ำมันพาราฟินิกเพียง 5 phr จะทำให้ยางเกิดการบวมอย่างชัดเจน

นอกจากการบวมที่เกิดขึ้นดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังมีลักษณะคล้ายการบวมเกิดขึ้นได้อีก ได้แก่

#### 1. pseudo bloom หรือ frosting

ลักษณะนี้มักเกิดกับสารตัวเติมที่เป็นของแข็ง จึงไม่สามารถที่จะเกิดการเคลื่อนย้ายมาบนผิวยางและเกิดการบวมได้ แต่สารตัวเติมมักจะเกิดฟรอสติง (frosting) หรือลักษณะคล้ายการบวม (pseudo bloom) ที่บริเวณพื้นผิวยาง ทำให้ผิวยางมีลักษณะด้าน ไม่เงา หรืออาจเกิดเป็นจุดบนพื้นผิวยาง บางครั้งผู้ประกอบการมักเข้าใจผิดคิดว่าการเกิดฟรอสติงของสารตัวเติมคือ การเกิดการบวมของสารตัวเติม ซึ่งการเกิดฟรอสติงของสารตัวเติมเกิดจาก

การเสื่อมสภาพของยางที่บริเวณรอบสารตัวเติม ทำให้สารตัวเติมหลุดจากเนื้อยางมาอยู่ตามผิวหน้ายาง บางครั้งสารตัวเติมที่เป็นสีขาว เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ซิงค์คาร์บอเนต ( $\text{ZnCO}_3$ ) อาจจะมีปรากฏบนพื้นผิวมีลักษณะคล้ายน้ำค้างแข็งเกาะบนผิวยาง

## 2. modified bloom

เป็นการเกิดคราบบนผิวยางที่ไม่ได้เกิดจากสารเคมีที่ใช้ในสูตรยางโดยตรง แต่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของสารเคมีที่ผิวยางกับสารอื่น เช่น สารป้องกันการเสื่อมสภาพจากโอโซน (anti-ozonant) ได้แก่ paraphenylenediamine (PPD) ซึ่งสารเคมีกลุ่มนี้จะทำปฏิกิริยากับโอโซนบริเวณผิวของยาง เกิดเป็นสารประกอบ ozonized p-phenylene diamine เคลือบบนผิวยางจนหนาขึ้นเพื่อช่วยป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับโอโซน นอกจากนี้สารดังกล่าวข้างต้นแล้ว ซิงค์สเตียเรต (zinc stearate) ก็จะทำให้เกิดโมดิฟายด์บลูมได้ โดยทั่วไปแล้ว ซิงค์สเตียเรตจะสามารถละลายในยางธรรมชาติได้เพียงร้อยละ 0.3 ซึ่งถือว่าน้อยมาก โดยปกติการออกสูตรยางมักมีการเติมซิงค์สเตียเรตในปริมาณมากกว่าร้อยละ 1 ส่งผลให้เกิดการบลูมของซิงค์สเตียเรตเกิดขึ้น ดังนั้น การออกสูตรเพื่อให้ซิงค์สเตียเรตสามารถที่จะละลายในยางได้เพิ่มขึ้น โดยการออกสูตรที่มีสารประกอบเอมีนร่วมด้วย ซึ่งซิงค์สเตียเรตจะทำปฏิกิริยากับสารประกอบเอมีนเป็นสารประกอบเชิงซ้อนที่สามารถละลายในยางได้ แต่เมื่อไรก็ตาม ถ้าบริเวณพื้นผิวยางได้รับไอน้ำ ซิงค์สเตียเรตก็จะทำปฏิกิริยากับไอน้ำบริเวณผิวยางก็จะเป็นซิงค์สเตียเรตที่ไม่ละลาย (insoluble basic zinc stearate) เกิดการตกผลึกบนผิวยาง ซึ่งจะมีลักษณะเหมือนการบลูมจริง

สารเคมีที่ทำให้เกิดโมดิฟายด์บลูมสามารถเกิดการบลูมจริง (true bloom) ถ้าใช้สารเคมีนั้นๆ ในปริมาณมากเกินไปเกินความสามารถที่จะละลายในยางได้

## 3. surface contamination

คราบบนผิวยางอาจเกิดจากการปนเปื้อนของสารอื่นบนผิวยาง ทำให้บางครั้งอาจจะพบได้ค่อนข้างยากกว่าเกิดจากการบลูม (เปื้อนมาจากด้านในของชิ้นงานยาง) หรือเกิดจากการปนเปื้อนของสารเคมีจากภายนอก โดยทั่วไปแล้ว การปนเปื้อนภายนอกที่มักจะพบ เช่น การปนเปื้อนของน้ำมันซิลิโคน (silicone oil) ที่ใช้เป็นสารช่วยถอดแบบ (mold release agent) ซึ่งการปนเปื้อนน้ำมันซิลิโคนจะทำให้ผิวหน้ายางมัน ทำให้ฝุ่นหรือสิ่งสกปรกมาติดบนผิวยาง นอกจากนี้การปนเปื้อนของเชื้อราที่พบบนผิวของยางดิบถือเป็นการปนเปื้อนบนพื้นผิวเช่นกัน

## 4. hazing

ลักษณะที่ยางเกิดการขุ่น (hazing) จะสังเกตได้ชัดในยางหรือผลิตภัณฑ์ที่ใส ยางที่เกิดการขุ่นเกิดจากอนุภาคของสารหรือการเกิดหยดของเหลวที่ไม่ละลายหรือไม่เข้ากันกับยาง โดยที่มีดัชนีหักเหของแสง (refractive index) ที่ต่างจากยาง ดังนั้น เมื่อแสงตกกระทบทำให้อนุภาคสารหรือหยดของเหลวเกิดการกระเจิงแสง ทำให้เกิดความขุ่นในยาง กรณีที่ผลิตภัณฑ์ยางเกิดการขุ่นอาจเกิดจากซิงค์ออกไซด์ที่มีการใช้ในปริมาณที่สูง หรือการเลือกใช้เกรดของซิงค์ออกไซด์ไม่เหมาะสม นอกจากนี้ การใช้แคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) เพื่อใช้เป็นสารดูดความชื้น อาจเกิดการกระจายตัวในยางไม่ดี ส่งผลให้ยางขุ่นได้เช่นกัน

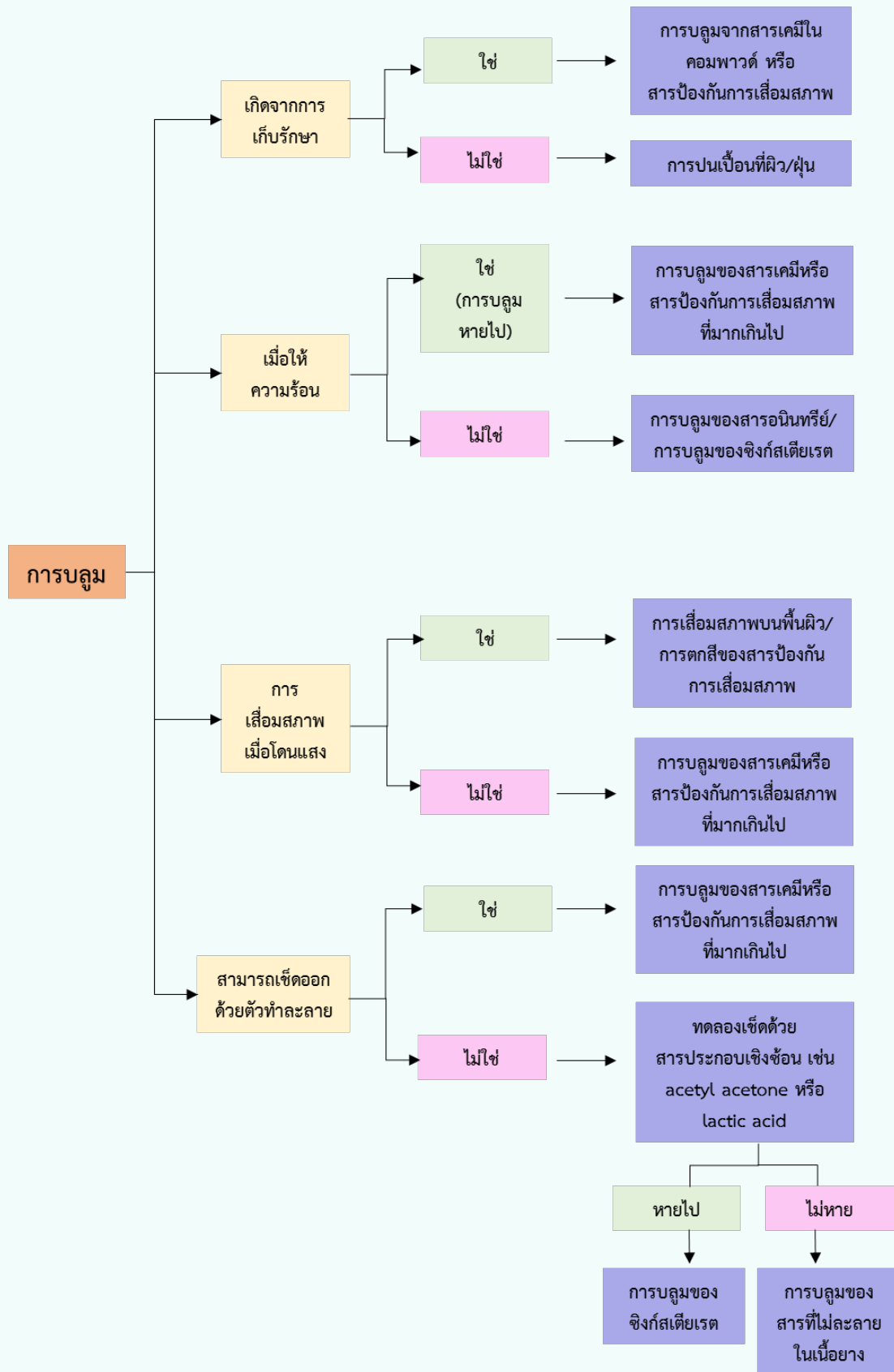
## 5. staining/discoloration

การตกสี คือ การเปื้อนสีอันเนื่องมาจากสารเคมีมาสัมผัสกับยาง อาจเกิดจากสาร dithiocarbamates หรือกำมะถันที่มีอยู่ในยางมาทำปฏิกิริยากับทองแดงเกิดเป็น copper dithiocarbamate หรือ copper sulfide ทำให้

เกิดสีคล้ำ นอกจากนี้ โลหะ เช่น เหล็ก ทองแดง ที่อาจปนอยู่ในสารตัวเติม เช่น เคลย์ แคลเซียมคาร์บอเนต หรือการปนเปื้อนของตะกั่วในซิงก์ออกไซด์ หรือการปนเปื้อนของแมงกานีสหรือเหล็กปนเปื้อนในไททาเนียมไดออกไซด์ก็อาจทำให้เกิดสีได้

นอกจากนี้ การใช้สารป้องกันการเสื่อมสภาพชนิดตกสี (staining antioxidant) ในกลุ่ม paraphenylene diamines ทำให้ยางที่มีสีอ่อนเปลี่ยนเป็นสีออกม่วง น้ำเงิน หรือน้ำตาล นอกจากนี้ สารป้องกันการเสื่อมสภาพในกลุ่ม phenolic ก็อาจทำให้ยางที่มีสีอ่อนเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อน สำหรับผลิตภัณฑ์จากน้ำยาง เมื่อใช้ zinc diethyl dithiocarbamate ทำให้ผลิตภัณฑ์ยางเปลี่ยนเป็นสีชมพู ซึ่งสีชมพูที่เกิดขึ้นสามารถล้างออกได้ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เจือจาง

สำหรับการวิเคราะห์ว่าการบวมที่เกิดขึ้นเกิดจากสารเคมีชนิดใด สามารถวิเคราะห์บนผิวยางโดยตรงหรือโดยการสกัดสารเคมีที่เกิดการบวมแล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิทยาศาสตร์ เช่น เครื่อง multiple internal reflectance infra-red spectrometer (MIR) หรือเครื่อง scanning electron microscope (SEM) แต่การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ดังกล่าวมีค่าใช้จ่ายในการวิเคราะห์ค่อนข้างสูง ดังนั้น ผู้ประกอบการอาจทำการวิเคราะห์การเกิดการบวมเพื่อหาสาเหตุการบวมที่เกิดขึ้นในเบื้องต้น ซึ่งอาจเกิดจากการปนเปื้อนสารเคมี การเปลี่ยนสี หรือการบวมจริง เพื่อให้ผู้ประกอบการสามารถแก้ไขการเกิดบวมได้ในเบื้องต้นก่อน (ดูรูปที่ 2)



รูปที่ 2 แผนผังการวิเคราะห์การเกิดการบวม

## แหล่งอ้างอิง

1. พงษ์ธร แซ่อู๋. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 2 ฉบับที่ 3, 2551
2. พงษ์ธร แซ่อู๋. สารเคมียาง, ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2548
3. วราภรณ์ ขจรไชยกูล. วารสารยางพารา 13 (1): 31-41, 2536
4. M. John, R. Loadman “Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers” 1998.
5. [https://etd.ohiolink.edu/ap:10:0::NO:10:P10\\_ETD\\_SUBID:47952](https://etd.ohiolink.edu/ap:10:0::NO:10:P10_ETD_SUBID:47952)

