



การใช้งานและความเป็นพิษของสารตัวเติมเสริมแรงในอุตสาหกรรมยาง The Use and Toxicity of the Filler Reinforcement in Rubber Industry

โณมศรี ศิริวงศ์¹

บทคัดย่อ

ในอุตสาหกรรมยางมีการนำซิลิกาและเขม่าดำมาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงเป็นเวลายาวนานแล้ว การเติมสารดังกล่าวนี้จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความต้านทานต่อการสึกกร่อนได้ยาวนานขึ้น มีความแข็งแรง และมีอายุการใช้งานเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะการเติมซิลิกานั้นจะช่วยลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจกของยานพาหนะได้ แม้จะมีประวัติการใช้ได้อย่างปลอดภัยในอุตสาหกรรมยางและยางรถยนต์มาอย่างยาวนาน แต่สารตัวเติมเสริมแรงเหล่านี้เป็นวัสดุนาโนที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยมนุษย์ ดังนั้นการศึกษาผลกระทบในเชิงลบของสารดังกล่าวต่อสุขภาพ จึงเป็นที่น่าสนใจและเป็นเรื่องที่อยู่ในระหว่างการดำเนินการควบคุมดูแล บทความนี้จะให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานสารดังกล่าวในอุตสาหกรรม ความแตกต่างของขนาดอนุภาคของสารตัวเติมที่ใช้ในอุตสาหกรรม และความรู้ที่เกี่ยวกับคุณสมบัติความเป็นพิษของซิลิกาและเขม่าดำ

ABSTRACT

The use of particulate fillers to achieve the desired reinforcement has widely been acknowledged by rubber industry. Generally, carbon black (CB) and precipitated silica (PSi) are most widely used as reinforcing filler. The presence of reinforcing filler is essential to reach longer-wearing products, improved tyre strength and longevity and, especially for silica, alleviated greenhouse gas emissions of the vehicles using these tyres. Although, the use of fillers in the rubber industry has been safe for decade, however, these fillers are being associated with man-made nanomaterials, which are being substantially investigated for their potential adverse health effects and are the subject of pending regulatory controls. This article provides the information of the use of fillers in the rubber industry, differentiates the filler materials used by the industry toward their particle sizes, and summarizes the state of knowledge based on the toxicological properties of silica and carbon black fillers.

คำสำคัญ: สารตัวเติมเสริมแรง อุตสาหกรรมยางล้อ วัสดุโครงสร้างนาโน

Keywords: Reinforcing fillers, Tyre industry, Nanostructure materials

1. บทนำ

จากการเติบโตอย่างรวดเร็วของนาโนเทคโนโลยี ทำให้มีการปรับเปลี่ยนและพัฒนากระบวนการต่างๆ ที่เกี่ยวกับวัสดุนาโนอย่างแพร่หลายหนึ่งในประเด็นหลักที่สำคัญในทางข้อกฎหมายและระเบียบการใช้งานวัสดุนาโนในทางอุตสาหกรรม ก็คือการขาดความเข้าใจที่ตรงกันเกี่ยวกับคำนิยามว่าสิ่งใดเป็นวัสดุนาโน ปัจจุบันองค์การระหว่างประเทศว่าด้วยมาตรฐาน (The International Organization for Standardization, 2010) ได้ให้นิยามความแตกต่างระหว่างวัตถุไว้เป็นสองกลุ่มย่อยคือ วัตถุนาโน (nano-objects) และ วัสดุโครงสร้างนาโน (nanostructure materials) ที่มีความหมายครอบคลุมมากที่สุดและเป็นที่ยอมรับในระดับสากลของวัสดุนาโน ซึ่งนิยามของวัตถุทั้งสองอย่างมีดังนี้

วัตถุนาโน คือ วัตถุที่มีด้านอย่างน้อยหนึ่งด้านมีขนาดในระดับนาโน (น้อยกว่า 100 นาโนเมตร)

วัตถุดังกล่าวประกอบด้วย อนุภาคนาโน (มีด้านทั้งสามด้านในระดับนาโน) เส้นใยนาโน (มีสองด้านในระดับนาโน) และแผ่นนาโน (มีหนึ่งด้านในระดับนาโน)

วัสดุโครงสร้างนาโน คือ วัสดุที่มีโครงสร้างในระดับนาโน แต่ขนาดอนุภาคของวัสดุดังกล่าวโดยส่วนมากจะมีขนาดใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร ตัวอย่างของวัสดุเหล่านี้คือวัสดุที่มีรูปแบบอยู่ในลักษณะแอกกรีเกต (aggregate) และ/หรือ แอกลอมเมอเรต (agglomerate)

ศูนย์วิจัยร่วมคณะกรรมการการยุโรป (The European commission joint research center (JRC), 2010) เสนอให้ใช้คำที่เฉพาะเจาะจงให้มากขึ้นคือ “วัสดุอนุภาคนาโน” (particulate nanomaterials) เพื่อระบุวัสดุซึ่งอยู่ในรูปแบบของอนุภาคในระดับนาโน และสามารถเคลื่อนไหวได้ในสภาวะแวดล้อมทั่วไป และอาจก่อให้เกิดปัญหาด้านความปลอดภัยและสุขภาพได้ พร้อมกันนี้ยังได้ให้คำ

รับรองว่า วัสดุเชิงประกอบ (composite materials) เช่น ยางคอมพาวด์ (compound rubber) ที่ใช้ในยางรถยนต์ที่มีขายกันในตลาดเป็นเวลานานไม่ได้ถูกพิจารณาว่าเป็นเทคโนโลยีพิเศษแม้ว่าจะผลิตจากส่วนประกอบ “นาโน” ทำให้ไม่ถือว่าเป็นผลิตภัณฑ์ของนาโนเทคโนโลยีภายใต้ นิยามนี้

เมื่อเร็ว ๆ นี้ มีรายงานวิจัยพบว่าวัตถุดังกล่าวซึ่งมีขนาดเล็กเป็นพิเศษอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาหรือเกิดการเคลื่อนที่ของสารภายในเซลล์ร่างกายของมนุษย์ที่แตกต่างออกไปเมื่อเทียบกับวัตถุนิดเดียวกันที่มีขนาดใหญ่กว่า นักวิจัยทางด้านสุขภาพหลายกลุ่มจึงหันมาให้ความสนใจในการพิจารณาถึงอันตรายที่อาจเกิดจากการใช้วัสดุนาโนเหล่านี้ ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้ต้องพิจารณาถึงคุณสมบัติและความเป็นพิษของสารนั้น ๆ ด้วย

จุดประสงค์ของบทความฉบับนี้เพื่อให้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการใช้งานซิลิกาและเขม่าดำในอุตสาหกรรม เพื่อใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรง การกำหนดลักษณะทางกายภาพที่ชัดเจนของสารตัวเติม

โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่เกี่ยวข้องกับขนาดอนุภาคในระหว่างการใช้งานในการผลิตยางรถยนต์ และข้อสรุปความรู้เกี่ยวกับคุณสมบัติทางด้านความเป็นพิษของซิลิกาและเขม่าดำ

2. ชนิดและบทบาทของสารตัวเติมเสริมแรงในอุตสาหกรรมยางรถยนต์

สารตัวเติมเสริมแรงเบื้องต้นที่นิยมใช้ในการผลิตยางคือซิลิกาและเขม่าดำ โดยจะชนวัสดุเหล่านี้ในปริมาณมากโดยรถไฟ รถบรรทุก หรือกระสอบขนาดใหญ่ เมื่อมาถึงโรงงานสารดังกล่าวจะถูกลำเลียงและจัดเก็บในไซโล เมื่อต้องนำไปผสมกับยางเพื่อผลิตยางคอมพาวด์ในอุตสาหกรรมผลิตยางรถยนต์ สารในไซโลนี้จะถูกป้อนให้กับเครื่องผสมแบบปิดโดยระบบท่อ เครื่องผสมจะเป็นห้องผสมขนาดใหญ่ที่ติดตั้งโรเตอร์สองตัวโดยโรเตอร์ทั้งสองตัวนี้จะต่อกับมอเตอร์ที่มีกำลังสูง (มากกว่า 1,200 กิโลวัตต์)



รูปที่ 1 สารตัวเติมเสริมแรงในยางหลังการผสมในเครื่องผสมแบบปิด (Dick, 2001)

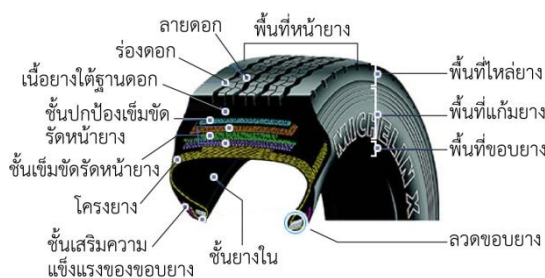
การผลิตยางคอมพาวด์จะเป็นแบบทีละชิ้น (batch process) ซึ่งยางและสารตัวเติมเสริมแรงจะถูกผสมภายในเครื่องผสมและอาศัยการหมุนของโรเตอร์เป็นการให้พลังงานเฉือน (shearing energy) ที่สูง

ภายในเครื่องผสมระหว่างยาง สารตัวเติมเสริมแรงและสารเคมีอื่น ๆ (Dick, 2001) แรงเฉือนนี้ทำให้เกิดการแตกตัว (dispersion) และการกระจายตัว (distribution) ของสารตัวเติมเสริมแรงและสารเคมีอื่น

ๆ ในยาง (rubber matrix) ดังรูปที่ 1 ซึ่งแสดงการกระจายตัวของสารตัวเติมเสริมแรงในยางคอมพาวด์หลังการผสมในเครื่องผสม ทั้งนี้จะได้กล่าวถึงสมบัติและคุณลักษณะของสารตัวเติมเสริมแรงที่ใช้ในกระบวนการผลิตยางในหัวข้อที่ 3

ยางรถยนต์มีข้อกำหนดด้านสมรรถนะการใช้งานในช่วงกว้างดังนี้ ยางรถยนต์ต้องสามารถรับน้ำหนักของยานพาหนะ มีการยึดเกาะถนนที่เพียงพอ ยานพาหนะสามารถส่งผ่านแรงหมุนเพื่อบังคับทิศ

ทางการเคลื่อนที่ของยานพาหนะได้ นอกจากนี้ยางรถยนต์ยังต้องทำหน้าที่รองรับแรงกระแทกระหว่างถนนและยานพาหนะ ต้องมีความทนทานสามารถใช้งานที่ความเร็วสูงๆ และเวลายาวนานได้ รวมถึงมีผลกระทบต่อการใช้พลังงานน้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ ยางรถยนต์เป็นวัสดุเชิงประกอบที่ซับซ้อนซึ่งทำจากส่วนผสมของยางกับโลหะและผ้าใบเสริมแรง (Blow, 1971; Morton, 1974; Barlon, 1993) ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ตัวอย่างโครงสร้างยางรถยนต์ (ดัดแปลงจาก Michelin.Co.Ltd, 2012)

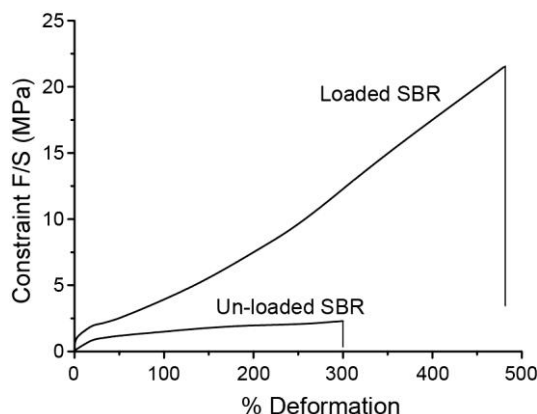
ส่วนประกอบพื้นฐานของยางคอมพาวด์ประกอบด้วย พอลิเมอร์ สารตัวเติมเสริมแรง น้ำมัน และสารเคมีอื่นอีกมากมายที่ใช้ในการเชื่อมโยงร่างแห (crosslink) ในยางคอมพาวด์ (Stevenson, 1978; Hofmann, 1967) ในแต่ละส่วนของยางรถยนต์จะมีการใช้ยางคอมพาวด์ที่มีสมบัติแตกต่างกัน ซึ่งแต่ละส่วนจะมีการผสมวัสดุที่มีความเฉพาะเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพที่ดีในส่วนนั้นๆ ตัวอย่างเช่น ยางคอมพาวด์ที่ใช้เป็นยางใน (inner liner) จะถูกออกแบบเป็นพิเศษเพื่อให้สามารถกักเก็บก๊าซได้ดี ยางคอมพาวด์สำหรับแก้มยาง (side wall) ก็จะถูกออกแบบให้มีความต้านทานต่อการหักงอและมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพได้ดี ส่วนยางคอมพาวด์สำหรับดอกยาง (tread) จะถูกออกแบบให้มีการยึดเกาะกับถนนได้ดี และมีความต้านทานต่อการสึกสูง นอกจากนี้การใช้

พลังงานที่น้อยในการขับเคลื่อนก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ต้องคำนึงถึง

การเติมสารตัวเติมเสริมแรงจึงมีความสำคัญอย่างมากเพื่อให้ได้ยางคอมพาวด์ที่มีประสิทธิภาพตามความต้องการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งยางคอมพาวด์สำหรับดอกยางจะมีข้อกำหนดมากมายหลายประการ และเน้นในเรื่องของความต้านทานต่อการสึก สารตัวเติมเสริมแรงจะทำให้ยางมีความแข็งแรงมากขึ้นอันเนื่องมาจากอันตรกิริยาระหว่างยางกับสารตัวเติมเสริมแรง ซึ่งก่อให้เกิดการเพิ่มความแข็งแรง (stiffness) และความแข็งแรง (tensile strength) และความต้านทานต่อการขัดถู (abrasion resistance) ที่เพียงพอต่อการใช้งาน (ten Brinke, 2002; ten Brinke et al., 2003) การใช้สารตัวเติมเสริมแรงในยางรถยนต์จะช่วยเพิ่มความแข็งแรงและความแข็งของยาง โดยยางที่มีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงจะมีค่าความแข็งแรงสูงกว่ายางที่ไม่

มีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงอย่างมีนัยสำคัญ ยกตัวอย่างเช่น ยางสไตรีนบิวตะไดอิน (SBR) ที่มีการเติมสารตัวเติมเสริมแรงจะมีค่าความแข็งแรงและการ

เสียรูป ณ จุดขาด มากกว่ากรณีที่ไม่ได้เติมสารตัวเติมเสริมแรงอย่างมาก (Kraus, 1965, 1971) ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นและความเครียดของยางสไตรีนบิวตะไดอินแบบที่ใส่และไม่ใส่สารตัวเติมเสริมแรง (Kraus, 1965, 1971)

เมื่อพิจารณาในลักษณะของการรับน้ำหนัก โดยภาพรวม ความทนทาน และประสิทธิภาพการสึกของดอกยาง พบว่ายางรถยนต์ที่มีความแข็งแรงมากขึ้นจะทำให้ยางมีอายุการใช้งานที่มากขึ้นด้วย (National research council of the national academies of science, 2006; Wischhusen, 2010; Cobot corporation, 2011) ยางรถยนต์ที่ผลิตโดยไม่ใช้สารตัวเติมเสริมแรงจะไม่มีค่าความแข็งแรงเพียงพอที่จะรับน้ำหนักหรือแรงขับเคลื่อนที่ใช้ในยานพาหนะในทุกวันนี้ เมื่อไม่มีสารตัวเติมเสริมแรงยางรถยนต์อาจจะต้องถูกเปลี่ยนบ่อยมาก ซึ่งก่อให้เกิดภาระที่เพิ่มมากขึ้นในการจัดการยางรถยนต์ที่สิ้นสุดอายุการใช้งาน และการเพิ่มขึ้นของความต้องการพลังงานที่ใช้ในการผลิตยางรถยนต์ รวมถึงการปล่อยก๊าซเรือนกระจกที่มากขึ้นต่อระยะเวลาการใช้ยานพาหนะ

ประโยชน์อีกประการหนึ่งเมื่อยางคอมพาวด์มีความแข็งแรงก็คือมีความสามารถในการส่งผ่านแรงไปยังบริเวณดอกยางของยางรถยนต์ สิ่งที่สำคัญที่สุดคือการเพิ่มการยึดเกาะและการลดระยะหยุดของ

ยานพาหนะ (Kraus, 1965, 1971; ten Brinke, 2002; ten Brinke et al., 2003; Wischhusen, 2010) ถ้าไม่มีการใช้สารตัวเติมเสริมแรงที่เหมาะสมยานพาหนะอาจจะไม่สามารถหยุดได้เร็วเพียงพอซึ่งส่งผลต่อความปลอดภัยของผู้ขับขี่

3. ลักษณะทางกายภาพของสารตัวเติมเสริมแรงที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

องค์การระหว่างประเทศว่าด้วยมาตรฐานได้นิยามความหมายของคำว่าวัสดุโครงสร้างนาโนและวัสดุนาโนไว้แตกต่างกันอย่างชัดเจน สำหรับวัสดุโครงสร้างนาโนนั้น มักจะปรากฏในรูปของแอกริเกตและแอโกลเมอเรต ซึ่งจะมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าระดับนาโนมาก ดังนั้นวัสดุเหล่านี้จึงไม่ควรนำเอาข้อบังคับทางกฎหมายที่ว่าด้วยความเป็นพิษของวัสดุนาโนมาบังคับใช้ เพราะแอกริเกตและแอโกลเมอเรตจะมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าซึ่งอาจไม่ได้มีพฤติกรรมหรือมีความเป็นพิษเหมือนกับอนุภาคนาโนบางชนิด โดยในหัวข้อต่อไปนี้จะเป็นการประเมินลักษณะทางกายภาพของซิลิกาและ

เขม่าดำที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ ซึ่งถือเป็นวัสดุโครงสร้างนาโนตามนิยามขององค์การระหว่างประเทศว่าด้วยมาตรฐาน เพื่อจะชี้ให้เห็นว่าวัสดุเหล่านี้จะก่อให้เกิดผลกระทบเชิงลบต่อสุขภาพเช่นเดียวกับอนุภาคนาโนบางชนิดหรือไม่

3.1 ซิลิกา (silica)

นอกเหนือจากการใช้งานในอุตสาหกรรมยางและยางรถยนต์แล้วซิลิกายังมีการใช้งานที่หลากหลาย ได้แก่ เครื่องสำอาง กระดาษ และอื่น ๆ อีกมากมายที่เกี่ยวข้องกับอาหารและสุขภาพ (Wagner, 1976; Vansant et al., 1995; Music, 2001; Norman, 2007) โดยเฉลี่ยแล้วในโลกนี้มีการผลิตซิลิกาประมาณ 1.3 ล้านตันต่อปี โดย 1 ใน 3 นั้นจะถูกนำไปใช้ในการผลิตยางรถยนต์ (Rothon, 1995; Vansant et al., 1995; Integrated pollution prevention and control, 2013) ซิลิกาถูกใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในดอกยางมาเป็นเวลานานกว่า 20 ปี โดยมีจุดประสงค์เพื่อลดการใช้พลังงานของยานพาหนะ ซึ่งมีส่วนในการลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก (National research council of the national academics of science, 2006)

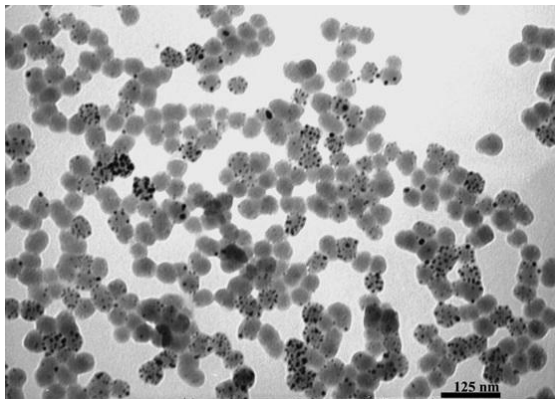
การผลิตซิลิกาทำได้โดยการละลายซิลิเกตในน้ำแล้วส่งไปยังเตาปฏิกรณ์ที่มีสถานะเป็นกรดและมีการกวนอยู่ตลอดเวลา ซิลิกาจะตกตะกอนลงมา (Barlon, 1993; Vansant et al., 1995, Norman, 2007) ในระหว่างการตกตะกอนนี้จะเกิดอนุภาคปฐมภูมิ (primary particle) ขนาดนาโนเมตรขึ้น (ขนาดประมาณ 2–40 นาโนเมตร) ในระยะเวลาสั้น ๆ (Schlomach, 2004; Norman, 2007) ซึ่งอาจพิจารณาได้ว่าอนุภาคดังกล่าวเป็นวัสดุนาโนตามนิยามขององค์การมาตรฐานระหว่างประเทศ แต่อย่างไรก็ตาม อนุภาคเหล่านี้จะรวมกลุ่มกันอย่างทันทีทันใดเป็นแอกรีเกต (ขนาดประมาณ 100–500 นาโนเมตร) ด้วย

พันธะโคเวเลนต์ (Vansant et al., 1995; ten Brinke, 2002; ten Brinke et al., 2003) เนื่องจากธรรมชาติของพันธะดังกล่าว ก้อนแอกรีเกตเหล่านี้ไม่สามารถถูกทำลายได้ในสภาวะปกติทั่วไป (Vansant, 1995) ผลที่ตามมาคือก้อนแอกรีเกตจะรวมตัวกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bond) และแรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole-dipole force) กลายเป็นแอกรีเกตโมเลกุลขนาด 1–40 ไมโครเมตร ซึ่งอันตรกิริยาที่เกิดขึ้นนี้จะมี ความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะโคเวเลนต์จึงสามารถถูกทำลายได้หากได้รับแรงเฉือนสูงเพียงพอ (Norman, 2007; Brunauer et al., 1940; Wagner, 1976) การทำลายพันธะเหล่านี้จะเกิดได้ดีขึ้นหากทำการเติมสารช่วยกระจายตัว เช่น สารประกอบคู่ควบไซเลน หรือ สารในกลุ่มไกลคอลต่างๆ (Plueddemann, 1982; Hunsche et al., 1997; Görl, 1999; Scurati, 2002) จากที่กล่าวมาจะเห็นว่าซิลิกาปรากฏอยู่ในรูปของแอกรีเกตและแอกรีเกตโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 4 ดังนั้นซิลิกาจึงเป็นไปตามนิยามวัสดุโครงสร้างนาโนขององค์การมาตรฐานระหว่างประเทศ แต่ไม่ได้เป็นไปตามนิยามของวัสดุนาโน

หลังจากการล้างและการทำให้แห้งซึ่งเป็นขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการตกตะกอนซิลิกา ซิลิกาจะถูกบดเพื่อทำให้อยู่ในรูปเม็ดขนาดไมโครเมตร (ขนาดประมาณ 0.1–3 มิลลิเมตร) เพื่อให้ง่ายต่อการขนส่งและการใช้งาน รูปแบบดังกล่าวนี้ถูกใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ การอยู่ในลักษณะเม็ดขนาดไมโครเมตรนี้ช่วยลดการฟุ้งกระจายของซิลิกา และลดผลกระทบของการสัมผัสอนุภาคซิลิกาของคนงานระหว่างการใช้งาน ในขณะการผสมยางจะมีการใช้พลังงานเชิงกลที่ค่อนข้างสูงซึ่งจะทำให้เม็ดซิลิกาขนาดใหญ่แตกตัวกลับไปเป็นแอกรีเกตโมเลกุลซึ่งมีขนาดประมาณ 1–40 ไมโครเมตร (ดูรูปที่ 1) หรือแอกรีเกตที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโน (มีขนาดอยู่ระหว่าง 100–500

นาโนเมตร) แต่อย่างไรก็ตาม มีความจำเป็นอย่างมากที่จะต้องเข้าใจว่าแอกรีเกตเหล่านี้มีการเกิดอันตรกิริยาทางเคมีที่แข็งแกร่งกับยางซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการผลิต (Blow, 1971; Barlon, 1993; ten Brinke,

2002) ซึ่งกระบวนการผสมเชิงกายภาพ (physical mixing process) จะไม่สามารถทำลายแรงโคเวเลนต์ที่มีอยู่ระหว่างแต่ละอนุภาคของแอกรีเกตเหล่านี้ได้



รูปที่ 4 โครงสร้างของซิลิกา (Vansant et al., 1995)

จากลักษณะทางกายภาพ ซิลิกาที่มีขายในเชิงพาณิชย์ไม่ได้เป็นไปตามข้อกำหนดที่จะนิยามว่าเป็น “วัสดุนาโน” ถึงแม้ว่าจะมีอนุภาคปฐมภูมิในระดับนาโนก็ตาม ภายใต้สภาวะการใช้งานการผลิตยาง อนุภาคปฐมภูมิเหล่านี้จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้จากการแตกตัวของแอ็กโกลเมอเรตและแอกรีเกตซึ่งพบในซิลิกา ดังนั้นซิลิกาที่ถูกใช้เป็นตัวเติมในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ไม่มีความจำเป็นที่ต้องใช้ข้อกำหนดหรือการพิจารณาพิเศษว่าเป็นวัสดุนาโนใด ๆ

3.2 เขม่าดำ (carbon black)

เขม่าดำผลิตจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของน้ำมันภายใต้สภาวะพิเศษ และมีประวัติในด้านการใช้งานและการผลิตที่ปลอดภัยมาอย่างยาวนาน ประมาณ 65% ของการผลิตเขม่าดำในโลก หรือประมาณ 8 ล้านตันต่อปีถูกนำไปใช้ในการผลิตยางรถยนต์ (Integrated pollution prevention and control, 2013) ในการผลิตเขม่าดำนั้น ตัวแปรมากมายถูกควบคุมเพื่อให้ได้ลักษณะเฉพาะของผลิตภัณฑ์เขม่าดำ โดยจะทำการฉีดน้ำมันที่ความเร็วสูงเข้าไปยังเตาปฏิกรณ์ซึ่งถูกเผาที่

อุณหภูมิสูง (ประมาณ 1,200 ถึง 1,900 องศาเซลเซียส) ปฏิกริยาการเผาไหม้จะถูกควบคุมโดยการทำให้เย็นด้วยน้ำซึ่งทำให้ปฏิกริยาออกซิเดชันเกิดไม่สมบูรณ์ และในที่สุดจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเขม่าดำ (Kraus, 1965; Blow, 1971; Barlon, 1993) ในช่วงวินาทีแรกของปฏิกริยาการเผาไหม้ จะเกิดก้อนคาร์บอนขนาดประมาณ 5–100 นาโนเมตรขึ้น ซึ่งขึ้นอยู่กับเกรดของเขม่าดำที่จะผลิต (Barlon, 1993; Dick, 2001) บนพื้นฐานของนิยามที่ตั้งขึ้นสำหรับวัสดุนาโน สามารถพิจารณาว่าก้อนคาร์บอนเหล่านี้เป็นวัสดุนาโนได้ แต่อย่างไรก็ตามการมีอยู่ของก้อนคาร์บอนเหล่านี้สั้นมากเนื่องจากก้อนคาร์บอนที่เกิดขึ้นจะรวมกลุ่มกันทันทีทันใดกลายเป็นก้อนแอกรีเกตที่มีขนาดประมาณ 70–500 นาโนเมตร แอกรีเกตเหล่านี้เกิดจากพันธะโคเวเลนต์ของอนุภาคปฐมภูมิ พันธะดังกล่าวจึงไม่สามารถถูกทำลายได้โดยวิธีทางกล นอกจากจะเกิดแอกรีเกตแล้ว ภายในไม่กี่วินาทีก่อนแอกรีเกตเหล่านี้จะรวมตัวกันกลายเป็นแอ็กโกลเมอเรตซึ่งก้อนแอ็กโกลเมอเรตที่ได้โดยปกติจะมีขนาดระหว่าง

10–100 ไมโครเมตร แรงระหว่างแอกกรีเกตหรือแรงระหว่างแอกโกลเมอเรตเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waals) ที่ไม่แข็งแรงจึงสามารถแตกออกได้หากได้รับแรงเฉือนที่สูงเพียงพอ จะเห็นได้ว่าการเกิดแอกกรีเกตและแอกโกลเมอเรตก่อให้เกิดขนาดอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่าระดับนาโนมาก ดังนั้นเขม่าดำที่ถูกใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมยางจะเป็นไปตามนิยามของวัสดุโครงสร้างนาโนแต่ไม่เป็นไปตามนิยามวัสดุนาโน

ในการใช้งานเขม่าดำในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ เขม่าดำจะถูกทำให้เป็นเม็ดเพื่อให้ง่ายต่อการขนส่งและการใช้งานเขม่าดำในอุตสาหกรรมยาง ดังแสดงในรูปที่ 5 โดยจะนำผงเขม่าดำมาอัดให้เป็นเม็ดขนาดมิลลิเมตรโดยผ่านเครื่องทำเม็ด การทำให้เป็นเม็ดมีส่วนช่วยลดการเกิดฝุ่นละอองของเขม่าดำ และลดการสัมผัสอนุภาคเขม่าดำของคนงานในอุตสาหกรรมยาง เช่นเดียวกันกับสิ่งที่เกิดขึ้นกับซิลิกาเมื่อนำมาผสม

ในเครื่องผสม เม็ดเขม่าดำสามารถแตกตัวระหว่างผสมกลายเป็นเขม่าดำที่เป็นแอกโกลเมอเรต แรงเฉือนที่ใช้ในขณะผสมอาจทำให้แอกโกลเมอเรตแตกตัวกลายเป็นแอกกรีเกต ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคขนาด 70–500 นาโนเมตร เช่นเดียวกันกับซิลิกา แอกกรีเกตเหล่านี้เกิดอันตรกิริยากับยางทั้งแบบกายภาพและแบบเคมี (Barlon, 1993; Dick, 2001)

จากลักษณะดังกล่าว เขม่าดำไม่ได้เป็นไปตามข้อกำหนดที่นิยามว่าเป็นวัสดุนาโน แม้ว่าจะมีอนุภาคปฐมภูมิตัวนาโนก็ตาม ภายใต้สภาวะการใช้งานในการผลิตยาง อนุภาคปฐมภูมิเหล่านี้จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้จากการแตกตัวของแอกกรีเกตและแอกโกลเมอเรตที่พบในเขม่าดำ ดังนั้นเขม่าดำที่ใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมยางรถยนต์จึงไม่มีความจำเป็นที่ต้องใช้ข้อกำหนดหรือการพิจารณาพิเศษว่าเป็นวัสดุนาโนใด ๆ เช่นเดียวกันกับซิลิกา



รูปที่ 5 เม็ดเขม่าดำ (Tokai carbon company, 2015)

4. ความเป็นพิษของสารตัวเติมเสริมแรงที่ใช้ในอุตสาหกรรมยาง

การศึกษาคุณสมบัติทางเคมีของเขม่าดำและซิลิกา พบว่าวัสดุทั้งสองเป็นวัสดุที่ค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาและมีความเสถียรที่ดี นอกจากนี้ยังมีการศึกษาในเรื่องผลกระทบของวัสดุดังกล่าวที่มีต่อสุขภาพมาเป็นเวลาหลายทศวรรษ (Ingalls, 1950;

Ingalls and Risquez-Iribarren, 1961; Robertson and Ingalls, 1980, 1989; Robertson and Inman, 1996; Wellmann et al., 2006; Organization for economic cooperation and development, 2004) เมื่อไม่นานมานี้ สารทั้งสองชนิดนี้ได้รับการยอมรับจากผู้ผลิตหลายรายว่า สามารถใช้ในการผลิตในอุตสาหกรรมยางและยางรถยนต์ได้อย่างปลอดภัย

(Evonik, 2001; European Chemicals Agency, 2006)

จุดประสงค์ของหัวข้อนี้ก็คือการทบทวนข้อมูลพื้นฐานของการศึกษาความเป็นพิษของเขม่าดำและซิลิกาต่อสุขภาพของมนุษย์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการกล่าวถึงความเป็นพิษที่เฉพาะเจาะจงกับวัสดุที่ถูกใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ (วัสดุเชิงพาณิชย์ที่ใช้ในอุตสาหกรรม) เปรียบเทียบกับรูปแบบอื่น ๆ ของซิลิกาและเขม่าดำที่มีการประเมินลักษณะเฉพาะว่าเป็นวัสดุนาโน เช่น เขม่าดำชนิดเล็กพิเศษ (ultrafine carbon black) และ ซิลิกา ชนิด ที่มี รู พ รุ น ส ม ้ า เ ส ม อ (mesoporous silicas) เขม่าดำชนิดเล็กพิเศษนิยมใช้เป็นตัวแทนของสารเพื่อศึกษาผลกระทบเชิงลบที่เกี่ยวข้องกับการสัมผัสกับอนุภาคขนาดเล็กพิเศษในสภาวะปกติทั่วไป ในขณะที่ซิลิกากำลังถูกพัฒนาสำหรับใช้งานในฐานะวัสดุนาโนในระบบส่งผ่านตัวยา (drug delivery systems) เช่นเดียวกับวัสดุอื่น ๆ อีกหลายชนิด โดยผลของการศึกษาเหล่านี้จะให้ผลที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะแสดงให้เห็นความแตกต่างที่ชัดเจนระหว่างผลกระทบจริงที่เกิดจากวัสดุที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ และผลกระทบที่ได้จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของซิลิกาและเขม่าดำในฐานะวัสดุนาโน

4.1 ซิลิกา

นักวิจัยจำนวนมากได้ศึกษาผลของความเป็นพิษของซิลิกาและซิลิกาสังเคราะห์เชิงพาณิชย์ไว้อย่างกว้างขวาง ผลของการศึกษาพบว่าความเป็นพิษของซิลิกาและซิลิกาสังเคราะห์ในสัตว์ทดลองมีความสอดคล้องกันอย่างมาก โดยผลกระทบของซิลิกาเป็นแบบชั่วคราวรวมถึงการตอบสนองต่อการอักเสบที่เกิดขึ้นเมื่อมีการสัมผัสกับอนุภาค ทั้งนี้สามารถลดหรือหยุดผลกระทบดังกล่าวได้โดยการหยุดสัมผัสกับสารดังกล่าว (U.S. environmental protection agency, 1996;

Organization for economic cooperation and development, 2004)

การศึกษาเชิงระบาดวิทยาของแรงงานที่สัมผัสกับซิลิกาสังเคราะห์ไม่พบผลเสียทางพยาธิวิทยาใดๆ ในปอดของแรงงานเหล่านี้ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการที่ต้องสัมผัสกับซิลิกาในที่ทำงานทุกวันไม่ได้มีแนวโน้มที่จะนำไปสู่ผลกระทบชั่วคราวใดๆ ที่พบเจอในสัตว์ทดลอง (Schepers, 1979; McLaughlin, 1997; U.S. environmental protection agency, 1996; Merget et al., 2002; Organization for economic cooperation and development, 2004) จากผลเชิงระบาดวิทยาและการศึกษาในสัตว์ทดลองแสดงให้เห็นว่าซิลิกามีความเป็นพิษต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาที่เคยรายงานมาก่อนหน้านี้ นอกจากนี้ยังมีการศึกษาที่เพิ่งเกิดขึ้นใหม่เกี่ยวกับซิลิกานาโนชนิดอื่น เช่น ซิลิกาที่กำลังถูกพัฒนาให้ใช้ในระบบส่งผ่านตัวยาอาจทำให้เกิดความผิดพลาดบางอย่างที่จะนำไปสู่ข้อสรุปเกี่ยวกับอันตรายของซิลิกา วัสดุนี้ถูกผลิตโดยวิธีการที่แตกต่างกันทำให้มีคุณสมบัติทางกายภาพที่ต่างกัน และอาจมีผลทางด้านความเป็นพิษที่ต่างกันได้ด้วย เช่น ซิลิกาเชิงผลึก (crystalline silica) จะให้ผลที่แตกต่างจากซิลิกาทั่วไป โดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาในเซลล์ที่หลากหลายพบว่า การสัมผัสกับซิลิกานาโนก่อให้เกิดการอักเสบและการทำลายเซลล์ (Ferin et al., 1992; Ferch et al., 1996; Lin et al., 2006; Sayes et al., 2007; Lison et al., 2008; Park and Park, 2009; Ye et al., 2010) ในขณะที่การศึกษาเหล่านี้ชี้ให้เห็นว่าซิลิกานาโนบางชนิดมีความเป็นพิษเนื่องจาก (1) พบว่าซิลิกานี้มีลักษณะที่แตกต่างจากซิลิกาอื่นที่ได้รับการเชื่อถือจากหลายกลุ่มวิจัยว่ามีความเป็นพิษต่ำ และ (2) ไม่ได้ทดลองโดยใช้สัตว์ทดลอง ซึ่งในความเป็นจริงซิลิกานาโนส่วนใหญ่ผลการศึกษาในสัตว์ทดลองจะ

สอดคล้องกันกับผลกระทบที่พบได้ในซิลิกาปกติ (Choi et al., 2008; Park and Park, 2009)

ดังนั้น เมื่อจะทำการหาข้อสรุปเกี่ยวกับความปลอดภัยจากการสัมผัสกับซิลิกาที่ใช้งานในอุตสาหกรรมยางรถยนต์จะต้องพิจารณาถึงชนิดของวัสดุที่ใช้ศึกษา (เช่น ซิลิกาเทียบกับซิลิกาขนาดนาโนที่ถูกละเอียดออกมา) และพิจารณาถึงชนิดของการศึกษาความเป็นพิษด้วย (สัตว์ทดลองหรือการใช้เซลล์) การศึกษาที่ทำในสัตว์ทดลองจะเป็นตัวแทนที่แสดงถึงความเป็นพิษในร่างกายมนุษย์ได้ดีกว่า จากการพิจารณาผลที่กล่าวมาค่อนข้างชัดเจนว่าซิลิกาที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ไม่ได้แสดงผลเสียต่อสุขภาพไม่ว่าจะมีขนาดอนุภาคขนาดใดก็ตาม

4.2 เขม่าดำ

นักวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาผลกระทบความเป็นพิษของเขม่าดำที่มีต่อสุขภาพเช่นเดียวกันกับซิลิกา (U.S environmental protection agency, 1996; International agency for research on cancer, 1996; Environment Canada and health Canada, 2011) การศึกษาในสัตว์ทดลอง เมื่อทดสอบการกินและการสูดหายใจของสารดังกล่าวในสัตว์ทดลอง พบว่าไม่เกิดการอักเสบใด ๆ ขึ้นในปอดของหนูที่สัมผัสกับเขม่าดำอนุภาคละเอียด (อนุภาคขนาด 200 นาโนเมตร) และมีการอักเสบเพียงเล็กน้อยในปอดของหนูที่สัมผัสกับเขม่าดำอนุภาคเล็กพิเศษ (อนุภาคขนาด 20 นาโนเมตร) (Organization for economic cooperation and development, 2005) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าเขม่าดำมีความเป็นพิษต่ำ เมื่อทำการทดสอบโดยให้สูดดมเขม่าดำแบบเข้าไปเข้ามาในสัตว์ทดลอง พบว่าการสูดดมแบบดังกล่าวจะเป็นสาเหตุให้เกิดการอักเสบในปอด (Organization for economic cooperation and development, 2005; Environment Canada and health

Canada, 2011) ในการศึกษาการเกิดมะเร็งอันเนื่องมาจากเขม่าดำในหนูเป็นระยะเวลาสองปี พบว่าเนื้องอกในปอดมีขนาดใหญ่ขึ้นหลังจากการสัมผัสเป็นเวลานาน แต่อย่างไรก็ตามนักวิจัยส่วนใหญ่เชื่อว่าสิ่งที่เกิดขึ้นนี้เป็นผลมาจากการรับอนุภาคเข้าไปเกินขนาดผลที่เกิดขึ้นก่อให้เกิดเนื้องอกในสัตว์ซึ่งไม่พบในมนุษย์ (Environment Canada and health Canada, 2011)

เนื่องจากอนุภาคของเขม่าดำมีหลายขนาดถึงแม้ว่าสัณฐานวิทยาจะมีความเหมือนกันในทุกชนิดก็ตามซึ่งไม่เหมือนกันกับซิลิกา ทำให้มีการศึกษาผลของขนาดอนุภาคโดยเฉพาะอย่างยิ่งเขม่าดำขนาดเล็กพิเศษซึ่งเป็นการศึกษาที่มีประโยชน์มาก (Stone et al., 1998; Parent et al., 1996, 2000; Puntoni et al., 2001, 2004; Shwe et al., 2005; Koike and Kobayashi, 2006; Monteiller et al., 2007; Koike et al., 2008; Hussain et al., 2009; Foucaud et al., 2010) จากการศึกษาดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าเขม่าดำขนาดเล็กมีผลมากพอที่จะกระตุ้นให้เกิดการอักเสบ ดังนั้นจึงมีความสำคัญที่จะพิจารณาขนาดอนุภาคต่อสิ่งที่มีการสัมผัส นอกจากนี้มีการศึกษาในสัตว์ทดลองและในเซลล์ที่ใช้ตัวกลางที่เป็นของเหลว โดยตัวกลางที่เป็นของเหลวเหล่านี้อาจทำให้แอกโกลเมอเรตของเขม่าดำเกิดการกระจายออก ซึ่งก่อให้เกิดการสัมผัสกับขนาดอนุภาคที่ไม่สัมพันธ์กับอนุภาคที่มนุษย์สัมผัสผ่านการหายใจ

การศึกษาเชิงระบาดวิทยาได้ประเมินทั้งโรคมะเร็งและการทำงานของระบบหายใจของคนงานที่ผลิตหรือใช้เขม่าดำ โดยคนงานที่ทำงานในโรงงานอุตสาหกรรมมีโอกาสสัมผัสกับเขม่าดำได้มากกว่าวิธีการที่ทำในสัตว์ทดลองหรือในเซลล์ (เช่น การกระจายตัวในสารละลายหรือการบังคับให้ดมละอองภายใต้สภาวะที่ไม่ได้ใช้งาน เป็นต้น) ผลการศึกษา

พบว่า คนงานที่ทำงานกับเคมีภัณฑ์อันตรายในการทำงานของปอดและระบบหายใจลดลง แต่ไม่ก่อให้เกิดมะเร็ง ซึ่งให้ผลที่ตรงกันข้ามกับสิ่งที่เกิดในหนูทดลอง แสดงให้เห็นว่าการได้รับการสัมผัสกับเคมีภัณฑ์อาจทำให้เกิดผลข้างเคียง (Bourguet, 1987; European chemicals bureau, 2000; Organization for economic cooperation and development, 2004, 2005; Buchte et al., 2006; Morfeld et al., 2006; Valberg et al., 2006; Environment Canada and health Canada, 2011)

จากที่กล่าวมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า เคมีภัณฑ์ไม่ได้ก่อให้เกิดความเสี่ยงต่อสุขภาพอย่างมีนัยสำคัญ หรือกล่าวได้ว่า มีความสำคัญน้อยที่จะทำการศึกษาต่อไป (Organization for economic cooperation and development, 2005; Environment Canada and health Canada, 2011) องค์การระหว่างประเทศเพื่อการวิจัยมะเร็ง (International Agency for Research on Cancer, 1996) เชื่อว่า “มีความเป็นไปได้ที่เคมีภัณฑ์จะก่อให้เกิดมะเร็งในมนุษย์” แต่ก็ได้สรุปว่าการศึกษาก่อให้เกิดมะเร็งในมนุษย์มีหลักฐานที่ไม่เพียงพอ ข้อสรุปข้างต้นอยู่บนพื้นฐานของการศึกษาในสัตว์ทดลองเพียงอย่างเดียวซึ่งใช้การสัมผัสกับเคมีภัณฑ์ความเข้มข้นสูงมาก จากข้อสรุปทั้งหมดของการศึกษาที่กล่าวไปข้างต้นและสิ่งที่รู้เกี่ยวกับแอกรีเกตและแอกโกลเมอเรตที่เกิดขึ้นของเคมีภัณฑ์ภายใต้สภาวะการทำงานปกติ สามารถสรุปได้ว่าเคมีภัณฑ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางและยางรถยนต์ไม่มีแนวโน้มที่จะเป็นสาเหตุที่ก่อให้เกิดผลกระทบเชิงลบต่อสุขภาพคนงาน

5. ข้อสรุป

จากกระบวนการผลิตและการใช้ซิลิกาและเคมีภัณฑ์ พบว่าวัสดุเหล่านี้จะปรากฏในรูปแบบของวัสดุนาโนในระยะเวลาที่สั้นมากในขณะทำการสังเคราะห์

แต่เมื่อใช้งานในพอลิเมอร์จะอยู่ในรูปของแอกรีเกต ทั้งนี้เนื่องจากความแข็งแรงของพันธะระหว่างอนุภาคในแอกรีเกตและระหว่างพอลิเมอร์กับสารตัวเติมเสริมแรงในยางคอมพาวด์ ทำให้ไม่เกิดเป็นวัสดุนาโนในระหว่างการใช้งานยาง ผลก็คือมนุษย์หรือสิ่งแวดล้อมจะไม่ได้สัมผัสหรือไม่ได้รับผลกระทบจากวัสดุนาโนของซิลิกาและเคมีภัณฑ์ที่ใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในยาง

จากการประเมินความเป็นพิษของซิลิกาและเคมีภัณฑ์ในรูปแบบที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์ พบว่าไม่ส่งผลข้างเคียงต่อสุขภาพที่อาจเกิดขึ้นจากการสัมผัสกับวัสดุดังกล่าว ผลกระทบของวัสดุเหล่านี้โดยเฉพาะอย่างยิ่งซิลิกาซึ่งมีทั้งรูปแบบที่เป็นวัสดุนาโนและวัสดุโครงสร้างนาโนจะมีผลต่อสุขภาพที่แตกต่างกัน รูปแบบของซิลิกาที่ใช้ในอุตสาหกรรมยางรถยนต์จะอยู่ในลักษณะของแอกรีเกตและแอกโกลเมอเรต ดังนั้นที่ใช้งานอยู่จึงอยู่ในรูปแบบของวัสดุโครงสร้างนาโนเท่านั้น ด้วยเหตุนี้การประเมินความเสี่ยงที่ผ่านมาทั้งหมดเป็นผลกระทบที่เกิดจากซิลิกาที่อยู่ในรูปของวัสดุนาโนเท่านั้น

จากทั้งลักษณะทางกายภาพและข้อมูลความเป็นพิษของวัสดุเหล่านี้ ข้อกำหนดเพิ่มเติมของซิลิกาและเคมีภัณฑ์จากการจำแนกประเภทในฐานะวัสดุโครงสร้างนาโนจึงไม่มีความจำเป็นที่จะต้องใช้ข้อบังคับพิเศษในการใช้งาน แต่เมื่อต้องการนำวัสดุนาโนชนิดใหม่มาใช้ในอุตสาหกรรมยางในอนาคตจะต้องมีการประเมินผลกระทบต่อสุขภาพ ผลกระทบต่อความปลอดภัย และผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมตามข้อบังคับต่าง ๆ และถ้าจะให้เหมาะสมควรแนะนำถึงความปลอดภัยในการใช้งานให้กับโรงงานอุตสาหกรรมด้วย

เอกสารอ้างอิง

- Barlon, F. W. (1993). Rubber compounding: Principles, Materials and Techniques. 2 ed. New York: Marcel Dekker Inc. pp. 125–165.
- Blow, C. M. (1971). Rubber technology and manufacture. London: Institution of Rubber industry-Butterworths. pp. 102–134.
- Bourguet, C., Checkoway, H. and Hulka, B. S. (1987). A case-control study of skin cancer in the tire and rubber manufacturing industry. *Am. J. Ind. Med.* 11: 461–473.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, W. E. and Teller, E. (1940). On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.* 62(7): 1723–1732
- Buchte, S. F., Morfeld, P., McCunney, R. J. and Piekarski, C. (2006). Lung cancer mortality and carbon black exposure: A nested case control study at a German carbon black production plant. *J. Occup. Environ. Med.* 48(12): 1243–1252.
- Cabot Corporation. (2010). Tires: Application Information. Available from: <http://www.cabotcorp.com/RubberCarbonBlacks/Tires/Application/Information>. Retrieved on October 13, 2011.
- Choi, M., Cho, W. S., Han, B. S., Cho, M., Kim, S. Y., Yi, J. Y., Ahn, B., Kim, S. H. and Jeong, J. (2008). Transient pulmonary fibrogenic effect induced by intratracheal instillation of ultrafine amorphous silica in A/J mice. *Toxicol Lett.* 182(1-3): 97–101.
- Dick, J. S. (2001). Rubber technology: Compounding and testing for performance. 1 ed. Munich: Hensher publisher. pp. 71–89.
- Environment Canada and Health Canada (2011). Carbon Black, in Draft Screening Assessment for the Challenge. Access from: <http://www.ec.gc.ca> Cited on March 13, 2015.
- European Chemicals Bureau (2000). Dataset for carbon black (CAS# 1333-86-4). International Uniform Chemical Information Database (IUCLID), European Commission. Available from: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/scsccs_o_144.pdf. Retrieved on June 27, 2014.
- Evonik. (2011). Available from: http://corporate.evonik.com/en/chemicals/product_stewardship/reach/pages/default.aspx. Retrieved on February 12, 2013.
- Ferch, H. and Toussaint, H. E. (1996). Synthetic amorphous silicas in fine particle form, definition, properties and manufacturing processes. *Kauts. Gummi Kunstst.* 49: 589–595.
- Ferin F., Oberdorster, G. and Penny, D. P. (1992). Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rat. *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.* 6: 535–542.
- Foucaud, L., Goulaouic, S., Bennasroune, A., Laval-Gilly, P., Brown, D., Stone, V. and Falla, J. (2010). Oxidative stress induction by nanoparticles in THP-1 cells with 4-HNE production: Stress biomarker or oxidative stress signaling molecule? *Toxicol. In Vitro.* 24(6): 1512–1520.
- Görl, U., Münzenberg, J., Luginsland, D. and Müller, A. (1999). Investigations on the reaction silica/organosilane and organosilane/polymer. Part 4. Studies on the chemistry of the silane-sulfur chain. *Kauts. Gummi Kunstst.* 52(9): 588–592.
- Hofmann, W. (1967). Vulcanization and vulcanizing agents. 1 ed. United Kingdom: MacLaren and Son Ltd. pp 30–70.

- Hunsche, A., Görl, U., Müller, A., Knaack, M. and Göbel, T. (1997). Investigations concerning the reaction silica/organosilane and organosilane /polymer. *Kauts. Gummi Kunstst.* 50(12): 881–889.
- Hussain, S., Boland, S., Baeza-Squiban, A., Hamel, R., Thomassen, L. C., Martens, J. A., Billon-Galland, M. A., Fleury-Feith, J., Moisan, F., Pairon, J. C. and Marano, F. (2009). Oxidative stress and proinflammatory effects of carbon black and titanium dioxide nanoparticles: Role of particle surface area and internalized amount. *Toxicology* 260(1-3): 142–149.
- Ingalls, T. H. (1950). Incidence of cancer in the carbon black industry. *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.* 1: 662–676.
- Ingalls, T. H. and Risquez-Iribarren, R. (1961). Periodic search for cancer in the carbon black industry. *Arch. Environ. Health.* 2: 429–433.
- Integrated Pollution Prevention and Control. (2006). Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals-Solids and Other Industry. European Commission. Available from: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvics-s_bref_0907.pdf. Retrieved on October 30, 2012.
- International Agency for Research on Cancer (1996). Printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds. *IARC. Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.* 65:1–578.
- Joint Research Centre. (2010). Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes, in JRC Reference Reports. European Commission. Available form: <https://ec.europa.eu/jrc/sites/default/files/jr> c_ar_2010.pdf. Retrieved on November 24, 2014.
- Koike, E. and Kobayashi, T. (2006). Chemical and biological oxidative effects of carbon black nanoparticles. *Chemosphere* 65(6): 946–951.
- Koike, E., Takano, H., Inoue, K. I., Yanagisawa, R., Sakurai, M., Aoyagi, H., Shinohara, R. and Kobayashi, T. (2008). Pulmonary exposure to carbon black nanoparticles increases the number of Antigen presenting cells in murine lung. *Int. J. Immunopathol. Pharmacol.* 21(1): 35–42.
- Kraus, G. (1965). Reinforcement of Elastomers: Interscience Publishers: John Wiley & Sons. pp. 213–257.
- Kraus, G. (1971). A carbon black structure concentration equivalence principle. Application to stress-strain relationships of filled rubbers. *Rubber Chem. Technol.* 44(1): 199–213.
- Lin, W., Huang, Y. W., Zhou, X. D. and Ma, Y. (2006). In vitro toxicity of silica nanoparticles in human lung cancer cells. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 217(3): 252–259.
- Lison, D., Thomassen, L. C., Rabolli, V., Gonzalez, L., Napierska, D., Seo, J. W., Kirsch-Volders, M., Hoet, P., Kirschhock, C. E. and Martens, J. A. (2008). Nominal and effective dosimetry of silica nanoparticles in cytotoxicity assays. *Toxicol. Sci.* 104(1): 155–162.
- McLaughlin, J. K., Chow, W. H. and Levy, L. S. (1997). Amorphous silica: a review of health effects from inhalation exposure with particular reference to cancer. *J Toxicol. Environ. Health.* 50(6): 553–566.
- Merget, R., Bauer, T., Kupper, H. U., Philippou, S., Bauer, H. D., Breitstadt, R. and Bruening, T. (2002). Health hazards due to the inhalation

- of amorphous silica. *Arch. Toxicol.* 75(11-12): 625–634.
- Michelin Co. Ltd., Tyre-Basics. Available from: <http://www.transport.michelin.co.th>. Retrieved on May 27, 2012.
- Monteiller, C., Tran, L., MacNee, W., Faux, S., Jones, A., Miller, B. and Donaldson, K. (2007). The proinflammatory effects of low toxicity low solubility particles, nanoparticles and fine particles, on epithelial cells in vitro: the role of surface area. *Occup. Environ. Med.* 64(9): 609–615.
- Morfeld, P., Buchte, S. F., Wellmann, J., Bolm-Audorff, U., McCunney, R. J. and Piekarski, C. (2006). Lung cancer mortality and carbon black exposure: Cox regression analysis of a cohort from a German carbon black production plant. *J. Occup. Environ. Med.* 48(12): 1231–1241.
- Morton, M. (1974). *Introduction to rubber technology*. New York: Van Nostrand Reinhold Co. pp. 101–152.
- Music, S., Filipovic-vincekovic, N. and Sekovanic, L. (2001). Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. *Braz. J. Chem. Eng.* 28(1): 89–94.
- National Research Council of the National Academies of Science. (2006). *Tires and Passenger Vehicle Fuel Economy: Informing Consumers, Improving Performance*, Committee for the National Tire Efficiency Study, Editor. Transportation Research Board: Washington, D.C. Available from: <http://www.oregon.gov/energy/TRANS/docs/NRC-Report.pdf>. Retrieved on November 30, 2010.
- Norman, H. (2007). *Compounding precipitated silica in elastomers*. New York: William Andrew Publishing. pp 217–259.
- Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). (2004). *SIDS Initial Assessment Report for SIAM 19: Synthetic Amorphous Silica and Silicates*.
- Organization for Economic Cooperation and Development (OECD). (2005). *SIDS Initial Assessment Report for SIAM 21: Carbon Black*.
- Parent, M. E., Siemiatycki, J. and Renaud, G. (1996). Case-control study of exposure to carbon black in the occupational setting and risk of lung cancer. *Am. J. Ind. Med.* 30: 285–292.
- Parent, M. E., Siemiatycki, J. and Fritschi, L. (2000). Workplace exposures and oesophageal cancer. *Occup. Environ. Med.* 57: 325–334.
- Park, E. J. and Park, K. (2009). Oxidative stress and pro-inflammatory responses induced by silica nanoparticles in vivo and in vitro. *Toxicol Lett.* 184(1): 18–25.
- Plueddemann, E. P. (1982). *Silane Coupling Agents*. New York: Plenum Press. pp 1–18.
- Puntoni, R., Ceppi, M., Reggiardo, G. and Merlo, F. (2001). Occupational exposure to carbon black and risk of bladder cancer. *Lancet.* 358: 562–562.
- Puntoni, R., Ceppi, M., Gennaro, V., Ugolini, D., Puntoni, M., La-Manna, G., Casella, C. and Merlo, D. F. (2004). Occupational exposure to carbon black and risk of cancer. *Cancer Causes Control.* 15: 511–516.
- Robertson, J. M. and Ingalls, T. H. (1980). A mortality study of carbon black workers in the United States from 1935 to 1974. *Arch. Environ. Health.* 35: 181–186.

- Robertson, J. M. and Ingalls, T. H. (1989). A case-control study of circulatory, malignant, and respiratory morbidity in carbon black workers in the United States. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 50: 510-515.
- Robertson, J. M. and Inman, K. J. (1996). Mortality in carbon black workers in the United States. *J. Occup. Environ. Med.* 38: 569-570.
- Rothon, R. N. (1995). Particulated filled polymer composites. Essex: Longman Scientific & Technical. pp. 412-432.
- Sayes, C. M., Reed, K. L. and Warheit, D. B. (2007). Assessing toxicity of fine and nanoparticles: comparing in vitro measurements to in vivo pulmonary toxicity profiles. *Toxicol. Sci.* 97(1): 163-180.
- Schepers, G. W. H. (1979). Biological action of precipitation process submicron amorphous silica (Hisil 233) in Dunnom D.D. ed: Health effects of synthetic silica particulates. Spec. tech. pub. 732-734.
- Schlomach, J. and Kind, M. (2004). Investigations on the semi-batch precipitation of silica. *J. Colloid Interface Sci.* 277: 316-326.
- Scurati, A., Manas-Zloczower, I. and Feke, D. (2002). Influence of powder surface treatment on the dispersion behavior of silica into polymeric materials. *Rubber Chem. Technol.* 75(4): 725-738.
- Shwe, T. T., Yamamoto, S., Kakeyama, M., Kobayashi, T. and Fujimaki, H. (2005). Effect of intratracheal instillation of ultrafine carbon black on proinflammatory cytokine and chemokine release and mRNA expression in lung and lymph nodes of mice. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 209(1): 51-61.
- Stevenson, A. C. (1978). In *Vulcanization of Elastomers*. New York: Alliger. pp. 231-289.
- Stone, V., Shaw, J., Brown, D. M., MacNee, W., Faux, S. P. and Donaldson, K. (1998). The Role of Oxidative Stress in the Prolonged Inhibitory Effect of Ultrafine Carbon Black on Epithelial Cell Function. *Toxicol. In Vitro.* 12: 649-659.
- ten Brinke, J. W. (2002). Silica reinforced Tyre Rubbers. Ph.D. thesis, University of Twente. Netherland: 155.
- ten Brinke, J. W., Debnath, S. C., Reuvekamp, L. A. E. M. and Noordermeer, J. W. M. (2003). Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica rubber composites. *Compos. Sci. Technol.* 63(8): 1165-1174.
- The European Chemicals Agency. (2006). A short guidance on how to register for Carbon Black (CB) in 5 simple steps. Available from: <http://www.cb4reach.eu>. Retrieved on March 13, 2015.
- The International Organization for Standardization. (2010). Nanotechnology Terminology and definitions for Nanoparticles. Access from: <http://nict.sc.chula.ac.th/site/index.php/technology/terminology>. Retrieved on December 5, 2014.
- Tokai carbon company. (2015). Carbon nanosphere. Available from: <http://www.tokaicarbon.co.jp>. Retrieved on February 27, 2015.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1996). Ambient Levels and Noncancer Health Effects of Inhaled Crystalline and Amorphous Silica.
- Valberg, P. A., Long, C. M. and Sax, S. N. (2006). Integrating studies on carcinogenic risk of carbon black: epidemiology, animal exposures, and mechanism of action. *J. Occup. Environ. Med.* 48(12): 1291-1307.
- Vansant, E. F., Van Der Voort, P. and Vrancken, K. C. (1995). Studies in surface and catalysis: Characterization and chemical modification

- of the silica surface. The Netherlands: Elsevier Science. pp. 314–371.
- Wagner, M. P. (1976). Reinforcing silicas and silicates. *Rubber Chem. Technol.* 49(3): 703–773.
- Wellmann, J., Weiland, S. K. and Neiteler, G. (2006). Cancer mortality in German carbon black workers 1976–98. *Occup. Environ. Med.* 63: 513–521.
- Wischhusen, M. (2010). Balancing Rolling Resistance with Other Performance Characteristics. *Tyre Review*
- Ye, Y., Liu, J., Chen, M. Sun, L. and Lan, M. (2010). In vitro toxicity of silica nanoparticles in myocardial cells. *Environmental Toxicology and Pharmacology.* 29: 131–137.

