



บทที่ 3

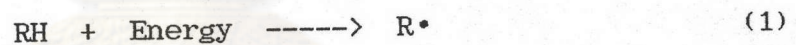
## ปฏิกิริยาออกซิเดชัน

### 3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่นนับเป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญต่ออายุการใช้งานของน้ำมันมากที่สุด เพราะก่อให้เกิดสารผลผลิตที่มีฤทธิ์เป็นกรด สารที่ไม่ละลาย สารพวกลอย และทำให้คุณสมบัติของสารเพิ่มคุณภาพอื่น ๆ ลดลง ทำให้การกระจายเขม่าไม่ดีและทำให้ความหนืดของน้ำมันเพิ่มขึ้น กลไกการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมีดังนี้ (13)

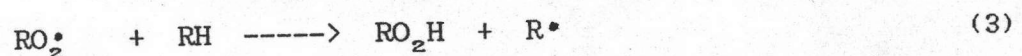
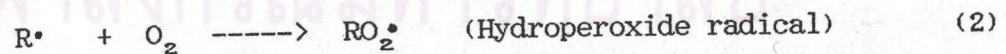
#### 3.1.1 Initiation

ในสภาวะการทำงานของเครื่องจักรกลน้ำมันหล่อลื่นซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนจะได้รับพลังงานอยู่ตลอดเวลาทำให้เกิดการแตกตัวเป็นอนุมูลอิสระ (free radical)



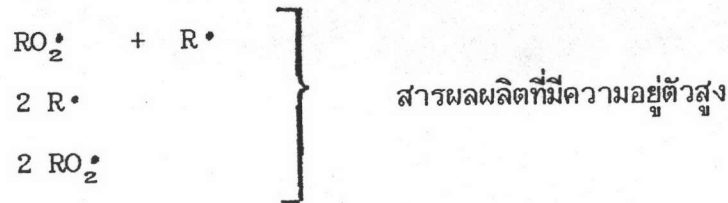
#### 3.1.2 Propagation

อนุมูลอิสระ (free radical) ที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกับออกซิเจนในอากาศเกิดเป็น hydroperoxide radical แล้วทำปฏิกิริยาต่อกับสารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันเกิดเป็นอนุมูลอิสระ (free radical) ขึ้นอีก

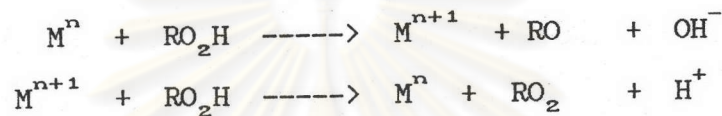


#### 3.1.3 Termination

ปฏิกิริยาลิ้นสุดท้ายจะเกิดการรวมตัวกันเองระหว่าง hydroperoxide และ free radical ทำให้ปฏิกิริยาลิ้นสุดลงและได้สารที่อยู่ตัวเกิดขึ้น

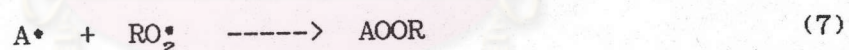
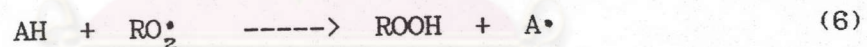


ถ้าในน้ำมันหล่อลื่นไม่มีสารต้านปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันอยู่ด้วย จะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องดังกล่าวข้างต้นทำให้เกิดสารอยู่ตัวพวกยางเหนียว และตะกอนชั้นมาก สารประกอบไฮโดรคาร์บอนในน้ำมันจะถูกทำลายลง ในกรณีที่มีสารปนเปื้อนจำพวกโลหะทรานซิชันจะทำให้ปฏิกิริยาในขั้นตอน initiation เกิดได้รวดเร็วขึ้น



### 3.2 ขั้นตอนในการยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ในกรณีที่มีการเติมสารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันลงไป สารนี้จะไปยับยั้งการรวมตัวของ hydroperoxide radical ที่เกิดขึ้นดังนี้

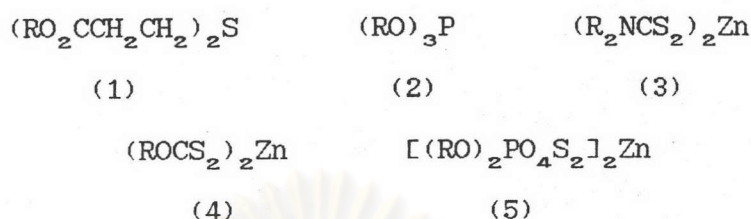


เมื่อสารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันถูกใช้หมดไป ปฏิกิริยาออกซิเดชันของน้ำมันก็จะเริ่มขึ้นใหม่อีก เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นข้างต้น (สมการ 6, 7) จะเห็นว่าสารตั้งต้นการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยาได้ทั้ง 2 ขั้นตอนคือขั้นตอน initiation และ propagation

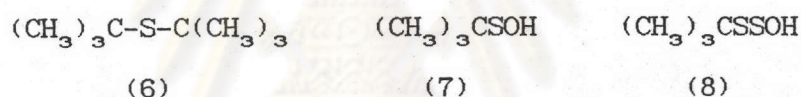
#### 3.2.1 ขั้นตอนยับยั้งปฏิกิริยา initiation

ขั้นตอนนี้สารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเป็นตัวทำลาย hydroperoxide radicals ที่เกิดขึ้นในทันที (ทำให้ปฏิกิริยาในสมการ 2 สิ้นสุดลง) สารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันประเภทนี้ได้แก่ พวก ซัลไฟด์ เช่น dialkylthiodipropionates (1), aryl

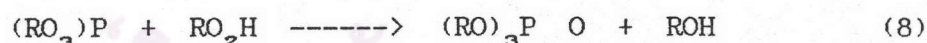
และ alkyl phosphites (2), เกลือของโลหะกับ dithio acids เช่น zinc dithiocarbamates (3), xanthates (4) และ zinc dithiophosphate (5)



ได้มีการศึกษาถึงกลไกการสลายตัวของ hydroperoxide radical ด้วยสารประกอบของซิลไฟต์ โดยการนำสาร di-tert-butyl sulfide (6) ไปทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน จะได้สาร tert-butyl sulfenic acid (7) และ tert-butyl thiosulfoxylic acid (8) ซึ่งเป็นสารที่มาจากกรสลายตัวของ hydroperoxide radical



แต่อย่างไรก็ตามกลไกที่แน่ชัดของการสลายตัวของ hydroperoxide radical นี้ยังไม่เป็นที่แน่ชัดนัก ส่วนสารประกอบประเภท phosphites จะมีกลไกที่แตกต่างไป ดังนี้

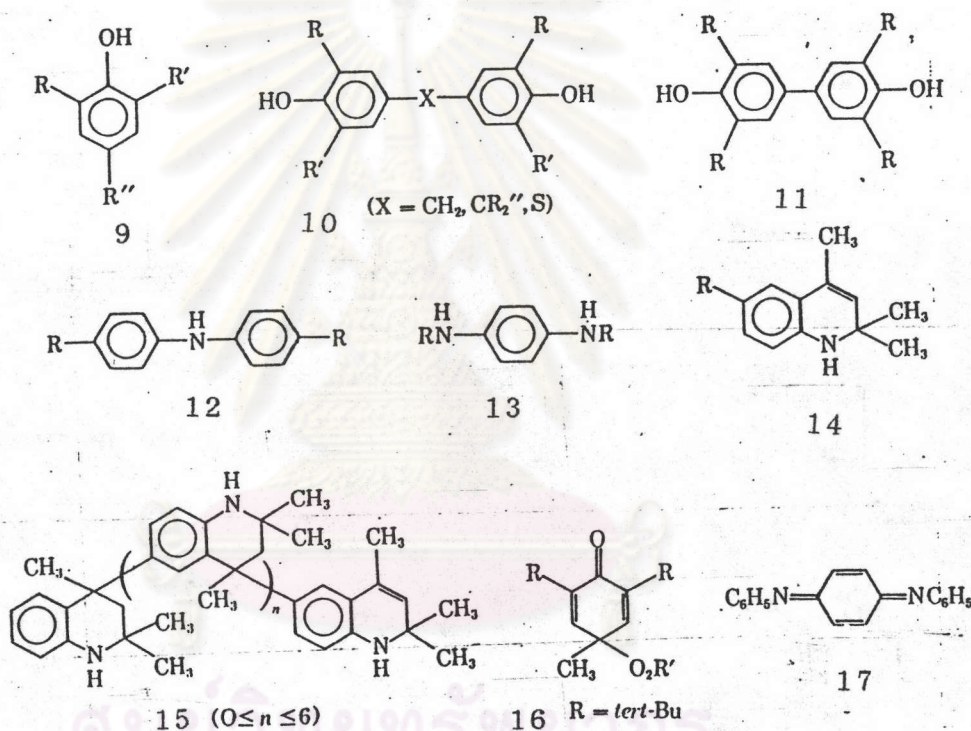


สำหรับการสลายตัวของ hydroperoxide radical โดยสารประกอบประเภทเกลือของโลหะ (ตัวที่ 3, 4, 5) นี้มีความสำคัญมาก ได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางพบว่าสารยับยั้งปฏิกิริยานี้มาจากสาเหตุสำคัญ 2 ประการคือ ผลของ steric effect ที่จะไปบดบังหมู่ hydroperoxide จากบริเวณที่จะเกิด coordination ออกไปเสียและผลอีกอย่างคือ ผลของประจุที่จะทำให้เลขออกซิเดชันของโลหะมีความเสถียรมากขึ้น (14)

### 3.2.2 ขั้นตอนการยับยั้งปฏิกิริยา propagation

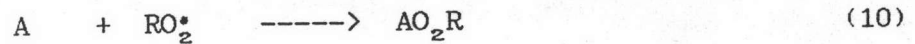
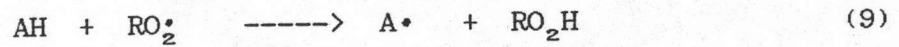
เป็นการยุติการเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องแบบลูกโซ่ ในสมการ (2) ได้เป็นอย่างดี

สารประเภทนี้จะต้องสามารถอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดี ได้แก่ พวก hindered phenols และ secondary alkylaryl- และ diarylamines ตัวอย่างที่สำคัญที่สุดได้แก่ สารประกอบ (9) ซึ่งหมู่แทนที่อาจจะเป็นหมู่อัลคิลที่เหมือนหรือต่างกันก็ได้ โดยปกติหมู่อัลคิลนี้มักจะเป็นหมู่ tert-butyl, สารประกอบ bisphenols (10) และสารประกอบ diphenols (11) ส่วนสารประกอบเอมีนที่สำคัญได้แก่ diarylamine (12), p-phenylenediamines (13), dihydroquinolines (14) และ polymerized 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinoline (15)



รูปที่ 3.1 โครงสร้างโมเลกุลของสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน

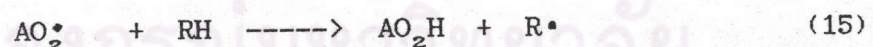
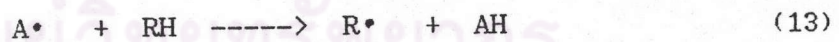
กลไกของการยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชัน ขั้นตอนนี้จะเกี่ยวข้องกับการถ่ายเทอะตอมของ ไฮโดรเจนไปยัง hydroperoxide radical โดยอัตราเร็วที่เราควบคุมได้ แล้ว peroxy radical ที่เกิดขึ้นใหม่ก็จะถูกกำจัดออกไป ดังนี้



AH = phenol , sec-amine

ดังนั้นถ้าสารยับยั้งปฏิกิริยาออกซิเดชันนี้เป็น 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol จะได้ผลผลิตสุดท้ายเป็น cyclohexadienone (สารประกอบ 16) อย่างไรก็ตาม สำหรับสารประกอบ (11), (13) นั้น peroxy radical ที่เกิดขึ้นในครั้งที่สองนี้จะจับกับอะตอมของไฮโดรเจนที่ถูกถ่ายเทครั้งที่สองเช่นกัน แล้วทำให้เกิดผลได้เป็นสารประกอบพวก conjugated quinones ตัวอย่างเช่น N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine [(13), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>] 1 โมเลกุลจะให้ปลายที่เป็น radical 2 ข้าง และจะรับไฮโดรเจนที่ถูกถ่ายเท 2 ตัว เพื่อทำให้เกิดเป็นสารประกอบของ quinone diimine (สารประกอบ 17)

เนื่องจากสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันจะถูกลูกออกซิไดซ์ในขั้นตอนที่มีการถ่ายเทไฮโดรเจน จึงสามารถเทียบเคียงกันได้ระหว่างแนวโน้มของการเกิดออกซิเดชันกับความสามารถของสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน อย่างไรก็ตามความง่ายต่อการถูกลูกออกซิไดซ์ของสารต้านปฏิกิริยานี้ ก็ขึ้นอยู่กับขั้นตอน initiation ของการเกิดปฏิกิริยาลูกโซ่ที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ในบางกรณีอนุมูลอิสระของสารต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (A<sup>•</sup>) สามารถเกิดขึ้นได้ในปฏิกิริยาการถ่ายเทอะตอมของไฮโดรเจนนี้



ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันนี้ในระหว่างที่มีการยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน มีความสำคัญมากกับ สารประกอบเอมีนและสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันอื่น ๆ ที่คล้ายคลึงกันซึ่งใช้ในพวกรยางต่าง ๆ

ส่วนสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันอื่น ๆ เช่น เกลือของโลหะสังกะสี (สารประกอบตัวที่ 3-5) จะยับยั้งขั้นตอน propagation โดยการใช้อิเล็กตรอนมากกว่าจะใช้การถ่ายเทอะตอมของ

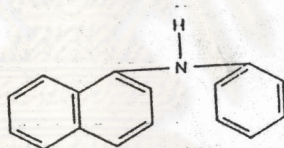
ไฮโดรเจน โดยการรีดิวส์ peroxy radical ไปเป็น peroxide anion,  $RO_2^-$ , ดังนั้น สารประกอบประเภทนี้จึงเกี่ยวข้องกับทั้งสองขั้นตอนคือ ทั้ง initiation และ propagation แต่อย่างไรก็ตามกลไกของการถ่ายเทอิเล็กตรอนนี้ก็ยังไม่เป็นที่ทราบแน่ชัดนัก

### 3.3 การจัดแบ่งชนิดของสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน (15)

#### 3.3.1 สารประกอบเอมีน (Amines)

สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันในกลุ่มนี้นิยมใช้ในอุตสาหกรรมผลิตยางเป็นปริมาณมากที่สุด ได้แก่ สารประกอบที่เป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาการควมแน่นของ ketone - amine, diaryldiamine, diarylamines, และสารประกอบที่เป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาควมแน่นของ ketone - diarylamine ซึ่งมีทั้งที่เป็นของแข็ง, ของเหลว มีสีและไม่มีสี ราคาไม่แพงมากนัก เช่น dihydrotrimethyl quinoline, 6-ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl quinoline เป็นต้น

ส่วนตัวที่นิยมใช้ในน้ำมันหล่อลื่น ได้แก่ phenyl-alpha-naphthylamine ซึ่งสามารถ



phenyl naphthylamine

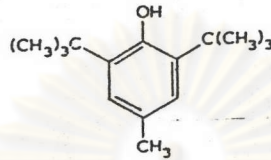
ละลายได้ดีในน้ำมันหล่อลื่น จะใช้กับน้ำมันหล่อลื่นระบบที่มีอุณหภูมิสูงปานกลาง เช่น น้ำมันหล่อลื่น เครื่องยนต์, จารบี, น้ำมันหล่อลื่นเทอร์ไบน์, และน้ำมันหล่อลื่นไฮดรอลิก ถ้าจะนำไปใช้กับระบบหล่อลื่นที่มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันอย่างรุนแรง มักจะนิยมใช้ร่วมกับสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันชนิดอื่น ๆ

#### 3.3.2 สารประกอบฟีนอล (Phenols)

สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันหมู่นี้จะมีส่วนน้อยกว่าหมู่เอมีน มักจะใช้กับอุตสาหกรรมที่จำเป็นต้องใช้สารประกอบเอมีนในขั้นตอนการผลิตด้วย เช่น alkylated hydroquinones, phenols, biphenol และสารประกอบที่เป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาควมแน่นของ phenol (ที่มีหมู่แทนที่ได้สองหมู่) กับ ketones และ aldehydes ในกรณีที่ใช้ในอุณหภูมิสูง ๆ จะนิยมใช้

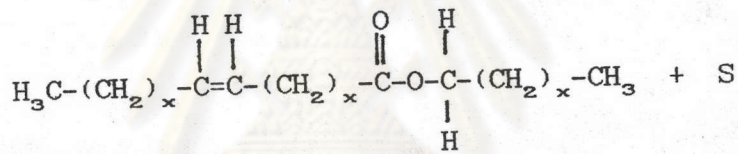
สารประกอบพวก polynuclear phenol มากกว่าใช้ monophenol เพราะมันสามารถลดอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้มากกว่า

สารประกอบหมู่ที่นิยมใช้ในน้ำมันหล่อลื่น ได้แก่ hindered phenol เช่น 2,6-ditert-butyl-methyl phenol เป็นต้น

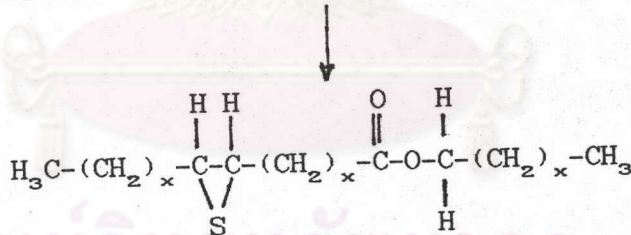


3.3.3 สารประกอบซัลเฟอร์ (Sulphur compounds)

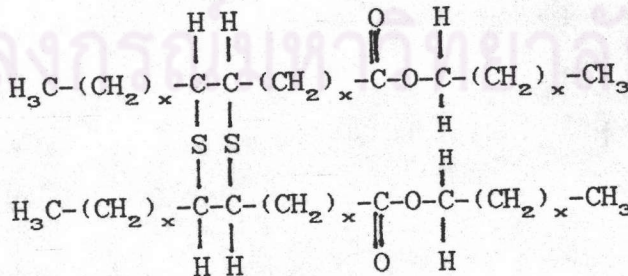
เป็นหมู่ที่นิยมใช้กันมากและกว้างขวางหมู่หนึ่ง ตัวที่นิยมใช้ เช่น



(lauryl oleate , sperm oil esters) + (sulphur)

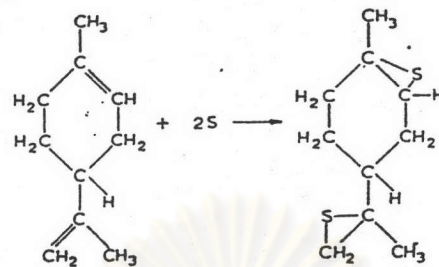


หรือ



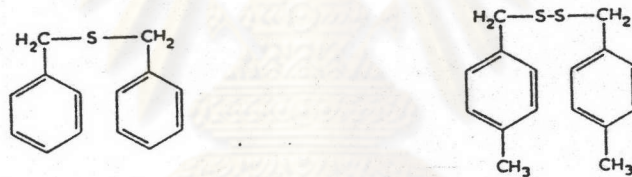
โครงสร้างที่มีการเชื่อมต่อของซัลเฟอร์ดังนี้ จะสามารถลดการกัดกร่อนขึ้นส่วนที่ทำด้วยทองแดงได้ดีกว่าการใช้โลหะซัลเฟอร์ผสมลงไปในน้ำมันโดยตรง

สารประกอบซัลเฟอร์ที่ให้ผลดียิ่งขึ้น ได้แก่ Terpenes และ Polybutene ซึ่งโมเลกุลของซัลเฟอร์ถูกแทนที่ด้วยหมู่อินทรีย์ทำให้มีพันธะที่ไม่อิ่มตัวเกิดขึ้น



dipentene + sulphur -----> sulphurized dipentene

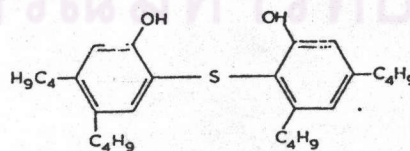
สารประกอบหมู่ต่อไปที่นิยมใช้ ได้แก่ aromatic หรือ aliphatic sulphides



Dibenzyl Sulphide

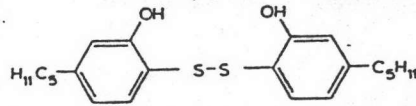
Dixylyl Disulphide

และสารประกอบเชิงซ้อนของ alkyl phenol sulphides ซึ่งพบว่ามีการใช้กันมากในน้ำมันหล่อลื่นหลาย ๆ ชนิด



Dibutylphenol sulphide

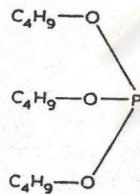




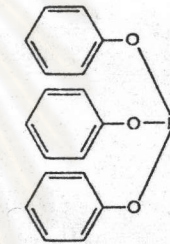
Diamylphenol sulphide

### 3.3.4 สารประกอบฟอสฟอรัส (Phosphorus compounds)

โลหะฟอสฟอรัสเมื่อละลายในน้ำมันให้มีความเข้มข้นต่ำ ๆ มันจะมีคุณสมบัติของการเป็นตัวต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เช่นเดียวกับซิลเฟอร์มันสามารถที่จะป้องกันการกัดกร่อนกับผิวโลหะที่ไม่ใช่เหล็กได้ดี ด้วยเหตุนี้ สารประกอบอินทรีย์ของฟอสฟอรัสจึงถูกนำมาใช้เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ เช่น alkyl และ aryl phosphites



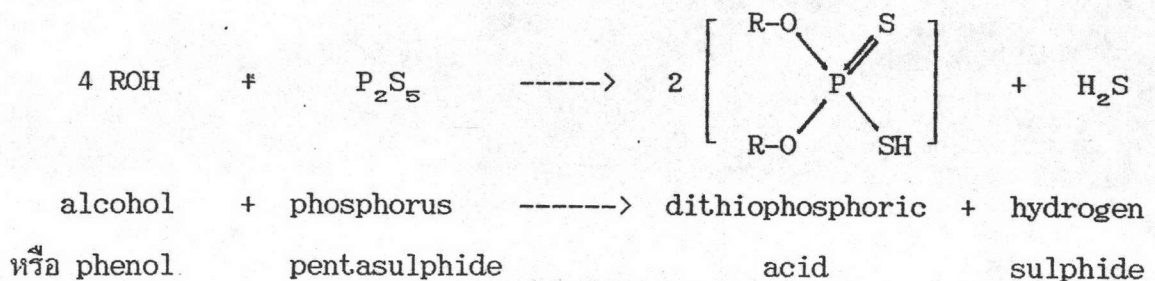
tributyl phosphite

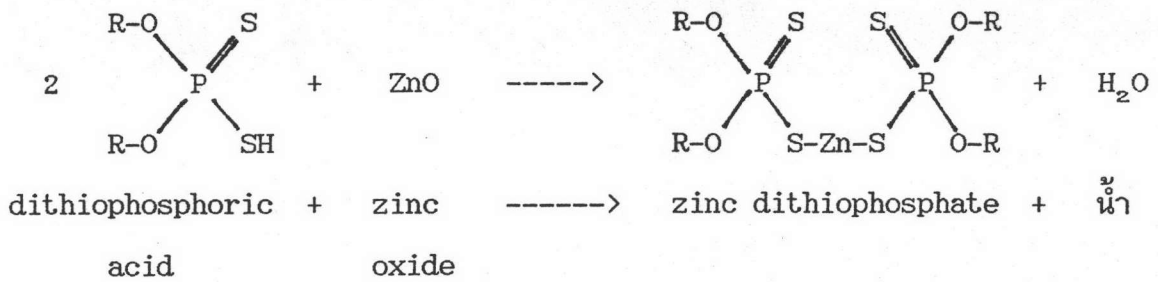


triphenyl phosphate

### 3.3.5 สารประกอบของซิลเฟอร์ - ฟอสฟอรัส

สารประกอบอินทรีย์ที่มีหมู่ซิลเฟอร์และฟอสฟอรัสในโมเลกุล และสามารถละลายได้ดีในน้ำมันได้ถูกพัฒนาขึ้นมาใหม่ เช่น เกลือของ metal dithiophosphate เป็นที่นิยมใช้กันมากและกว้างขวาง เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์ กับ phosphorus pentasulphide ( $P_2S_5$ ) หลังจากนั้นนำกรด dithiophosphoric ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับ โลหะออกไซด์





ROH = alcohol หรือ phenol เช่น (aryl alcohol, cyclohexyl หรือ methyl cyclohexyl alcohol หรือ amyl , butyl alcohols.)

สารประกอบข้างต้นนั้นนอกจากจะเป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว ในบางครั้งยังสามารถเป็นสารต้านการสึกหรอ ได้ด้วย

### 3.3.6 สารประกอบเกลือของกรดไดไฮโอ (Metal salts of dithioacids)

สารประกอบประเภทนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวทำลาย hydroperoxide ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาออกซิเดชันขั้นตอน initiation และยับยั้งขั้นตอน propagation ให้ยุติลงด้วยนิยมใช้ร่วมกับสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันชนิดอื่น ๆ เช่น ใช้ร่วมกับฟีนอลในอุตสาหกรรมยาง, ผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและพลาสติก

## 3.4 การใช้ประโยชน์จากสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุตสาหกรรมต่าง ๆ (16)

### 3.4.1 อุตสาหกรรมน้ำมันหล่อลื่น

เป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีการใช้สารเติมแต่งกันเป็นจำนวนมาก นอกจากสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันแล้ว ยังมีสารเติมแต่งอื่น ๆ อีก เช่น สารป้องกันการสึกหรอ สารป้องกันการกัดกร่อน และสีนิม สารรับแรงกดสูง และสารช่วยกระจายเขม่าซึ่งสารเหล่านี้บางตัวสามารถทำหน้าที่เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันอีกหน้าที่หนึ่ง เช่น zinc dithiophosphate

สำหรับในน้ำมันโซล่าหรือน้ำมันดีเซลจะมีการใส่สารต้านการรวมตัวกับออกซิเจน เช่น zinc dithiophosphate ประมาณ 1-2 % แต่ถ้าน้ำมันนี้ต้องถูกนำไปใช้ในงานที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นและเป็นเวลานานขึ้น จำเป็นจะต้องเติมสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน เช่น สารประกอบของฟีนอล หรือ alkylated amine ผสมลงไปด้วย 0.2-0.5 %

ส่วนน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้ในระบบทรานสมิชชันที่ต้องประสบกับอุณหภูมิสูงและใช้เวลานานจะ

นิยมใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันจำพวกฟีนอล และ aromatic amine ในปริมาณ 0.5-1.0 %

เนื่องจากส่วนของเทอร์ไบน์เครื่องบินมีอุณหภูมิสูงมาก จำเป็นต้องใช้น้ำมันหล่อลื่นที่ทำจากน้ำมันสังเคราะห์พวกเอสเทอร์ ดังนั้นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่เหมาะสมจึงเป็นพวก secondary aromatic amine ซึ่งสามารถทนต่อความร้อนได้ดีเช่น dioctyldiphenylamine และ phenyl  $\alpha$ -naphthylamine ซึ่งสารประกอบพวกนี้จะไม่ก่อให้เกิด คราบยางเหนียวในน้ำมัน และไม่ก่อให้เกิดการกัดกร่อนชั้นอีกด้วย

น้ำมันหล่อลื่นระบบไฮดรอลิก มักจะทำจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ดังนั้นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันจึงควรจะเป็นพวกฟีนอลซึ่งใช้ในปริมาณ 1.0 % เช่น BHT , หรือเป็นพวก aromatic amine ในปริมาณ 0.5 % สำหรับ zinc dialkyldithiophosphates นั้นนอกจากจะเป็นสารช่วยป้องกันการสึกหรอแล้วยังเป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ดีด้วยเช่นกันภายใต้สภาวะที่มีอุณหภูมิสูงก็อาจจะใช้สารเหล่านี้มาผสมกันได้

ส่วนในน้ำมันหล่อลื่น เกียร์ของระบบยานยนต์และอุตสาหกรรมนั้น จะใช้สารประกอบพวก sulphur หรือ sulphur-phosphorus เป็นสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน ในปริมาณ 8.4 %

ในจารบีก็จะใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันเป็นพวกฟีนอล หรือเอมีน ซึ่งมีหมู่ซัลเฟอร์อยู่ด้วยเช่น metal dialkyl dithiocarbamate เป็นต้น

#### 3.4.2 อุตสาหกรรมน้ำมันดีเซล

ในน้ำมันดีเซลที่ไม่มีการเติมสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันนั้น สีของน้ำมันจะค่อย ๆ จางหายไปแล้วเกิดเป็นพวกยางเหนียวอยู่ในน้ำมัน ซึ่งจะมีผลเสียต่อวาล์วในห้องเครื่องยนต์ ทำให้วาล์วติดขัดเกิดการอุดตันในปั๊มหัวฉีด และลดประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลง

สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันที่นิยมใช้น้ำมันดีเซลนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวทำลาย peroxides ที่สำคัญเช่น BHT และ N,N'-di-sec-butyl-p-phenylene diamine ซึ่งจะใช้ในปริมาณ 2.83-5.66 มิลลิกรัม/ลิตรของน้ำมัน Salicylidene ใช้ในปริมาณ 5.7-14 มิลลิกรัม/ลิตรของน้ำมันดีเซล

เมื่อไม่กี่ปีมานี้ปริมาณการใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำมันดีเซลลดลง เนื่องจากการขาดแคลนน้ำมันดีเซลนั่นเอง ทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของน้ำมันดีเซลต้องเปลี่ยนไป และคุณสมบัติของการต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันก็ลดลงด้วย

#### 3.4.3 อุตสาหกรรมยาง

จะมีการใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันกับยางดิบเพื่อลดปฏิกิริยานี้จาก ความร้อน, แสงแดด และออกซิเจน ส่วนในยางสังเคราะห์จะใช้ในขั้นตอนของการทำ polymerization เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ง่าย ผลผลิตมีคุณภาพสูง และมีความอยู่ตัวเมื่อเก็บรักษาทั้งยางดิบ และยางสังเคราะห์ที่เติมสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่เพียงพอ จะทำให้คุณสมบัติของยางผิดแปลกไปเช่น ยาง isoprene และ butyl rubber จะอ่อนตัวลงเนื่องจากเกิด depolymerization ขึ้น หรือยาง SBR, neoprene, butadiene และ acrylonitriles จะแข็งกระด้าง, เปราะ และร่วนได้ง่าย เนื่องจากเกิด cross-linking polymerization

สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งอยู่ในรูปของ สารละลาย สารแขวนลอย หรือ อิมัลชัน จะถูกเติมลงไป ในยางแห้ง หรือยางที่เหนียวขึ้น เราจะเรียกสารประกอบนี้ไ้ย่อๆว่า stabilizer ซึ่งมีอยู่หลายชนิดด้วยกัน การเลือกใช้ ในยางก็ขึ้นอยู่กับ ราคา และคุณสมบัติของ ยางที่ต้องการเช่น p-phenylenediamines ใช้ในยาง SBR, N-phenyl  $\alpha$ -naphthylamine ใช้ได้กับ SBR และ butyl rubber แต่ปัจจุบันนี้ไม่ค่อยนิยมใช้กันแล้ว เนื่องจากยังพิสูจน์ไม่ได้ว่ามัน จะปลอดภัยในการใช้หรือไม่ ปัจจุบันตัวที่นิยมใช้กันมากกับยางธรรมชาติ SBR ได้แก่ สารประกอบที่มีหมู่ฟีนอล เนื่องจากมันไม่มีสี แต่จะนิยมใช้กับน้ำยางข้นเหนียวมากกว่าจะใช้กับยางแห้ง ส่วน ประกอบที่มีหมู่เอมีนก็มีที่ใช้บ้างเหมือนกัน เช่น polymeric dihydrotrimethylquinoline, N-phenyl  $\alpha$ -naphthylamine หรือ alkylated diphenlyamine ซึ่งมักจะใช้ในกรณีที่ต้องการให้ยางมีอายุการใช้งานนาน, คงทนต่อความร้อน และทนต่อการทำให้สีจางหายไป

#### 3.4.4 อุตสาหกรรมพลาสติก

การใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันในอุตสาหกรรมพลาสติกนั้นขึ้นอยู่กับพลาสติก แต่ละชนิด เช่น 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT) ใช้ในอุตสาหกรรม LDPE โดยปริมาณ 0.015 % แต่ถ้าใช้ใน HDPE จะต้องใช้ถึง 0.02 % ส่วนพลาสติกที่ต้องนำไปใช้ในการหุ้มสายทองแดงไฟฟ้า ควรจะเป็นสารประกอบฟีนอลที่ไม่ระเหย เช่น polynuclear phenols, phenylenediamines, bisphenol sulfides ในประมาณ 0.1 % สำหรับพลาสติกที่ต้องนำไปใช้เป็นฉนวน ก็ใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน polymeric dihydrotrimethylquinoline ในปริมาณ 0.5 % แต่ถ้าพลาสติกใช้กับฉนวนของกระแสไฟฟ้าแรงสูง ก็ควรใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชัน เป็น bisphenol sulfides

สำหรับพลาสติกชนิด polypropylene หรือ polypropylene copolymer นั้นจำเป็นต้องใช้สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันในปริมาณมากถึง 0.10-0.20 % ที่นิยมใช้ได้แก่ phenols,

thiodipropionates, phosphites, phenylenediamines และ dithiocarbamates และมักจะใช้ร่วมกับสารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันอื่น ๆ

สารต้านปฏิกิริยาออกซิเดชันสำคัญตัวอื่น ๆ ที่ใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติก เช่น BHT ใช้กับพลาสติกชนิด polystyrene ในปริมาณ 0.5-1.0 % หรือ polynuclear phenols ในปริมาณ 0.1-0.5 % ซึ่งสารเหล่านี้ก็ใช้กับพลาสติก ABS (acrylonitrile - butadiene - styrene) เช่นกันแต่ใช้ในปริมาณที่น้อยกว่า ส่วนสารพวก phosphites ก็ใช้กับโพลีเอสเตอร์ polyesters บ้างเช่นกัน

### 3.5 การวัดค่าเสถียรภาพของน้ำมันหล่อลื่นต่อการถูกออกซิไดส์ด้วย thermogravimetric balance analysis (17)

มีวิธีการวัดค่าเสถียรภาพต่อการถูกออกซิไดส์ของน้ำมันหล่อลื่น (เช่น น้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานต่าง ๆ น้ำมันเทอร์ไบน์ น้ำมันเกียร์ น้ำมันหม้อแปลง ฯลฯ) หลายวิธีด้วยกันแต่วิธีการเหล่านั้นมักจะใช้เวลาและต้องใช้ขนาดของตัวอย่างมาก ดังแสดงในตารางที่ 3.1

นอกจากวิธีเหล่านั้น ยังมีขีดจำกัดของอุณหภูมิที่ 200 องศาเซลเซียส ในขณะที่ต้องใช้ขนาดตัวอย่างมากถึง 4.55 ลิตร และยังคงอาศัยการทดสอบอื่น ๆ ควบคู่ไปด้วยเช่นการทดสอบความหนืด, ความเป็นกรด, ปริมาณโคลนเหนียว (sludge content) ฯลฯ เพื่อการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำมันนั้น ๆ

เทคนิค thermogravimetric balance (TG) เป็นวิธีที่พัฒนาขึ้นมาเพื่อใช้ประเมินค่าเสถียรภาพของน้ำมันหล่อลื่นต่อการถูกออกซิไดส์ ขณะที่มีความร้อนในช่วงอุณหภูมิหนึ่ง ๆ ถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เมื่อมีการไหลผ่านของออกซิเจน วิธีนี้จะใช้เวลาสั้น, ใช้ปริมาณตัวอย่างน้ำมันหล่อลื่นน้อย และให้ความถูกต้องสูง

#### 3.5.1 หลักการสำคัญ

ขณะที่มีการเพิ่มอุณหภูมิให้แก่น้ำมันหล่อลื่นที่นำมาตรวจวัดจะมีการสลายตัวของน้ำมันหล่อลื่นนั้น ๆ ทำให้น้ำหนักค่อย ๆ สูญหายไปจนกระทั่งอุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส การสูญหายของน้ำหนักนี้จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องเมื่อมีการไหลผ่านของออกซิเจนเพราะการสูญหายของน้ำหนักตัวอย่างนี้ไม่ได้มาจากการสลายตัวด้วยความร้อน แต่เพียงอย่างเดียวแต่มาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันด้วยนั่นเอง จนกระทั่งอุณหภูมิราว 350 องศาเซลเซียส (หรือสูง

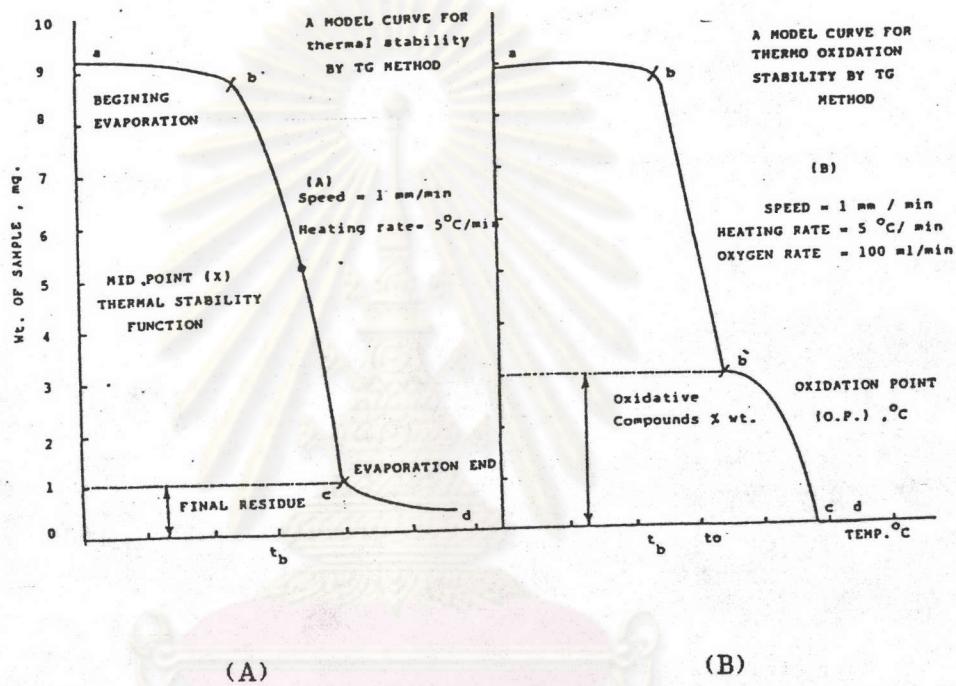
กว่านั้น) การสูญเสียน้ำหนักนั้นจะค่อย ๆ ซ้ำลงเนื่องจากมีสารประกอบที่ถูกออกซิไดส์ด้วยออกซิเจนเกิดขึ้น เราเรียกอนุกรมนี้ ณ จุดนี้ว่า ออกซิเดชัน พอยท์ ซึ่งจะมีค่าแตกต่างกันออกไปแล้วแต่ชนิดของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน และสารเติมคุณภาพที่เติมลงไป

ตารางที่ 3.1 วิธีมาตรฐานที่ใช้ในการวัดค่าเสถียรภาพต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน

TEST METHOD	SAMPLE	CATALYST	OXIDIZING AGENT	TEMP. °C	TEST PARAMETERS	TEST DURATION TIME	SAMPLE SIZE
IP 48/67	Base oils	No catalyst	Air at flow rate 15 L/h	200	Kinematic viscosity at 100°F ramsbottom carbon residue.	Two periods each of 6 them h	40 ml
- IP 56/64	Transformer oils	Copper sheet	Air at flow rate 2 L/h	150	- Acidity - Sludge value	45 h	100 g
- IP 114/67T	Turbine oils	Copper sheet	Air at flow rate 2 L/h	110	Increase in acidity	90 h	100 g
- IP 157/64	Steam turbine oils	Copper and iron coils	Oxygen at flow rate 3L/h	59	Increase in acidity	1000 h or until TAN varying from 0.25 to 2.0 mg. KOH sample	300 ml
IP 229/68T	Steam turbine oils	Copper coil	Oxygen pressure at 90 psi	150	Induction periods	Until pressure is 25 lb Less than established between pressure	50 g
- IP 269/67T	Automatic transmission fluids	Steel plate	Air flow rate 100 ml/min	149 or 163	Rating of formed sludge	312 h	4.55 L
- IP 280/73	Turbine oils	Copper naphthenate & iron naphthenate solutions	Oxygen at flow rate 1L/h	120	- Volatile acids - Soluble acids - Sludge	164 h	30 g
- IP 306/79	Straight mineral oils	No catalyst or copper wire	Oxygen at flow rate 1L/h	120	- Volatile acidity - Soluble acidity - Total sludge - Total oxidation products (TOP)	48 h	25 g
- IP 307/80	Insulating oil	Copper wire	Oxygen at flow rate 1L/h	100	- Sludge content soluble acidity	164 h	25 g
- IP 335/80	Inhibited mineral	Copper wire	Oxygen 1L/h	120	Induction	236 h	25 g

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกว่า ออกซิเดชัน พอยท์ การสลายตัวของน้ำหนักตัวอย่างจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องอีกครั้งหนึ่ง จนกระทั่งการสลายตัวของน้ำมันด้วยความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ ถึงแม้จะมีการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปอีก น้ำหนักของน้ำมันที่เหลือและสารประกอบที่เกิดจากน้ำมันถูกออกซิไดส์จะเกือบคงที่ไม่มี การสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้นอีก

พิจารณากราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง น้ำหนักที่สูญหายกับอุณหภูมิที่ใช้ ดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.2 กราฟเปรียบเทียบการสลายตัวของสารระหว่างปฏิกิริยาความร้อนและปฏิกิริยาออกซิเดชัน

กราฟนี้แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไป รูป A คือกรณีที่ไม่มี การไหลผ่านของออกซิเจน รูป B คือกรณีที่มีการไหลผ่านของออกซิเจน กราฟทั้งสองรูปนี้คล้ายคลึงกันมากในช่วงแรก (ab) ที่มีการเพิ่มอุณหภูมิเข้าไปจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่จุด b ( $t_b$ ) ของกราฟแต่ละรูป การสลายตัวของน้ำหนักจะเพิ่มอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ กราฟจะตกลงอย่างรวดเร็ว สำหรับกราฟรูป A การสูญเสียของน้ำหนักจะลดลงอย่างต่อเนื่องจนถึงจุด C หลังจากจุดนี้ถึงจุด D (cd) การเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักจะน้อยมากจนเกือบจะคงที่ ซึ่งการสูญเสียของน้ำหนักในช่วง (bc) นี้จะมาจากความร้อนทำให้เกิดการสลายตัวและการระเหยตัวของน้ำมัน ออกไปนั่นเอง

ในรูปกราฟ B ซึ่งเป็นกรณีที่มีการไหลผ่านของออกซิเจน การสลายตัวจากความร้อนจะเกิดขึ้นที่จุด (b) แต่ปฏิกิริยาออกซิเดชันจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ ( $t_0$ ) เช่นที่จุด (b') การลดลงของน้ำหนัก ตัวอย่างแสดงให้เห็นว่าเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้มีสารประกอบที่ถูกออกซิไดส์ด้วยออกซิเจนเกิดขึ้น น้ำหนักส่วนที่เหลือในช่วงกราฟ (cd) จะเหมือนกับกราฟรูป A แต่จะมีปริมาณตัวอย่างเหลือน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกราฟรูป A จุด (b') นี้เรียกว่า ออกซิเดชัน พอยท์

คำนิยามของศัพท์ที่เรามักจะต้องพบเสมอ ๆ ใน การหาเสถียรภาพของน้ำมันหล่อลื่นด้วยเทคนิค thermogravimetric balance คือ

- ออกซิเดชัน พอยท์ หมายถึง อุณหภูมิที่อัตราเร็วของการสูญเสียน้ำหนักตัวอย่างลดลง เนื่องจากมีสารประกอบโมเลกุลใหญ่ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเกิดขึ้น

- ออกซิเดชัน โปรดักส์ หมายถึง น้ำหนักของสารประกอบที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (เป็นมิลลิกรัม) ที่เหลืออยู่เมื่ออุณหภูมิถึงจุด ออกซิเดชัน พอยท์ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้ สารประกอบเหล่านี้จะสลายตัวเป็นคาร์บอนและระเหยกลายเป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกไป

จากกราฟแสดงให้เห็นว่าตัวอย่างจะค่อยระเหยออกไปอย่างช้า ๆ และระเหยไปอย่างรวดเร็วที่สุดในที่สุด ซึ่งแสดงว่ามีการสลายตัวเกิดขึ้นแล้วอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิช่วง 300-400 องศาเซลเซียส น้ำหนักตัวอย่างที่หายไปในช่วงนี้มีมากถึง 90 % ของน้ำหนักตัวอย่างทั้งหมดตอนเริ่มต้น เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส ตัวอย่างที่เหลือและสารปนเปื้อนที่เกิดขึ้นจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอน และจะคงที่ไปจนถึงอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

ค่าเปอร์เซ็นต์ของ ออกซิเดชัน โปรดักส์ ที่จุด ออกซิเดชัน พอยท์ นี้สามารถนำมาใช้เป็นค่าวัดเสถียรภาพของน้ำมันหล่อลื่นแต่ละชนิดต่อปฏิกิริยาออกซิเดชันได้

การทดสอบความเสถียรของน้ำมันหล่อลื่นด้วยเทคนิค TGA นี้เมื่อเปรียบกับวิธีมาตรฐาน IP 306 พบว่า ที่อุณหภูมิ ออกซิเดชัน พอยท์ นั้น จะมีความสัมพันธ์ระหว่างค่า oxidative compound (โดยวิธี TGA) กับค่า total oxidation products (โดยวิธี IP 306) เป็นกราฟเส้นตรง

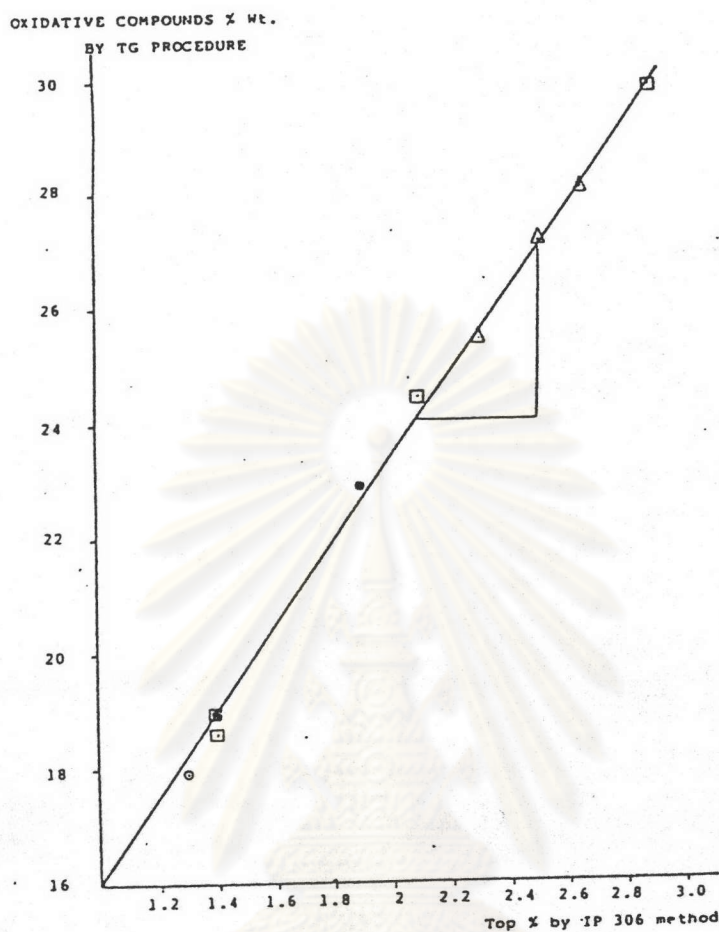
สมการที่แทนกราฟเส้นตรงนี้คือ

$$Y = 7.8 X + 8$$

โดยที่ Y = ออกซิเดชัน โปรดักส์ โดยวิธี TG

X = total oxidation IP 306





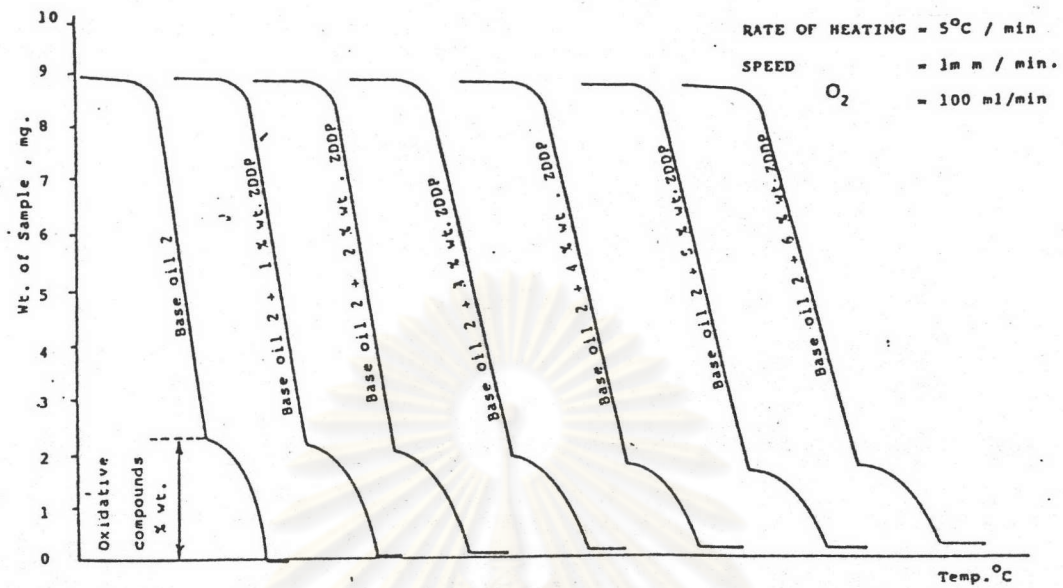
รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าออกซิเดชันโปรดักส์ซึ่งหาโดยวิธี TGA และโดยวิธี IP 306

### 3.5.2 การใช้เทคนิค TGA กับน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานและสารเพิ่มคุณภาพ

เมื่อทดลองใช้สารเพิ่มคุณภาพคือ zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) ที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ กันตั้งแต่ 1-6 % เติมลงในน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานชนิดเดียวกัน แล้วนำไปวัดโดยวิธี TGA จะได้ผลดังกราฟรูปที่ 3.4

จากกราฟรูปที่ 3.4 สรุปผลได้ดังตารางที่ 3.2

ผลจากตารางที่ 3.2 แสดงให้เห็นว่าปริมาณของ ออกซิเดชัน โปรดักส์ จะลดลงเมื่อความเข้มข้นของ ZDDP เพิ่มขึ้นถึง 4 % แต่ที่ความเข้มข้นสูงกว่านี้ปริมาณ oxidative compounds จะคงที่ขณะที่มีเถ้าเกิดมากขึ้น แสดงว่าไม่มีความจำเป็นที่เราจะต้องเติมสารเพิ่มคุณภาพให้มากไปกว่าระดับนี้แล้ว



รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารกับค่าออกซิเดชันโปรดักส์ที่หาโดยวิธี TGA

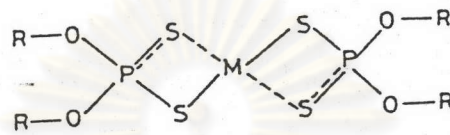
ตารางที่ 3.2 ค่าออกซิเดชันโปรดักส์ และ ออกซิเดชันพอยท์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ของ ZDDP

-RESULTS OBTAINED FOR TESTED BLENDS (BASE OIL. + ZDDP) BY TG THERMAL OXIDATION PROCEDURE		
SAMPLE FORMULATIONS	OXIDATION POINT, °C	OXIDATIVE COMPOUNDS % WT
base oil 2	375	28.4
base oil 2 + 1 % wt. ZDDP	380	26.4
base oil 2 + 2 % wt. ZDDP	385	24.0
base oil 2 + 3 % wt. ZDDP	390	21.3
base oil 2 + 4 % wt. ZDDP	400	20.2
base oil 2 + 5 % wt. ZDDP	410	20.0
base oil 2 + 6 % wt. ZDDP	415	20.2

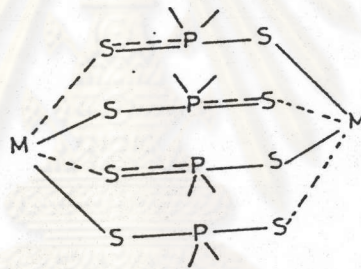
ระดับความเข้มข้นของสารเพิ่มคุณภาพที่เหมาะสมที่สุดนี้ เนื่องจากการเกิดสมดุลระหว่างหมู่อัลคิลของสารเพิ่มคุณภาพกับสายโซ่โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอน ของน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐาน หรืออาจเกิดจากการที่โมเลกุลของ ZDDP อยู่ที่สมดุลระหว่างที่มีรูปร่างเป็น internal chelate, monomer กับ oligomers

ส่วนที่ความเข้มข้นของ ZDDP สูงกว่า 4% นั้น โมเลกุลของ ZDDP อาจจะถูกเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากปกติไปเป็น internal chelate monomers หรือ oligomers จนหมดสิ้นแล้วก็ได้

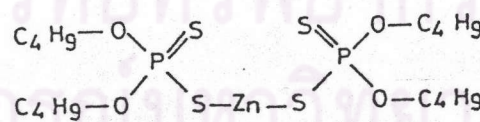
โดยทั่วไปแล้วจึงอาจใช้เทคนิค TGA นี้ประเมินเสถียรภาพของน้ำมันหล่อลื่นหลังจากผสมกับสารเพิ่มคุณภาพแล้ว หรือใช้หาความเข้มข้นที่เหมาะสมของสารเพิ่มคุณภาพนั้น ๆ ได้



INTERNAL CHELATE



OLIGOMER (dimer)



NORMAL STRUCTURE MOLECULE OF ZINC DI-BUTYL DITHIOPHOSPHATE