



บทที่ 4

ความรู้เกี่ยวกับการย่อยสลายและความเสถียรของโพลีเมอร์

4.1 ความหมายของการย่อยสลายและความเสถียรของโพลีเมอร์^{20.21}

การย่อยสลายที่เกิดกับโพลีเมอร์ (Degradation of Polymers) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติในลักษณะที่มีการแตกออกของโครงสร้างหลังจากที่นำโพลีเมอร์นั้นไปใช้งานแล้ว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น ส่วนความเสถียรของโพลีเมอร์ (Stability of Polymer) หมายถึง การทำให้โพลีเมอร์ที่จะนำไปใช้งานมีความคงทนมากขึ้น ไม่เกิดการย่อยสลายง่ายทำได้โดยการเติมสารป้องกันเสื่อมผสมเข้าไปในโพลีเมอร์

4.2 ตัวการที่ทำให้เกิดการย่อยสลายในโพลีเมอร์

การย่อยสลายที่เกิดในโพลีเมอร์ มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลในสายโซ่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งทำให้คุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิมอาจเนื่องมาจากอุณหภูมิหรือแสง เป็นต้น ล้วนนำมาซึ่งการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติไปในทางที่ไม่ดีทั้งสิ้น เราอาจแยกตัวการที่ทำให้เกิดการย่อยสลายในยางได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

กลุ่มที่ 1 เป็นตัวการทางด้านพลังงาน แบ่งออกเป็น

- พลังงานจากความร้อน
- พลังงานกล
- พลังงานจากรังสี

กลุ่มที่ 2 เป็นตัวการทางเคมี แบ่งออกเป็น

- การเกิดไฮโดรลิซิส
- การเกิดออกซิเดชัน
- การเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ

ตัวการแต่ละชนิด มีผลต่อการเกิดการย่อยสลายของโพลีเมอร์ ดังนี้

4.2.1 การย่อยสลายโดยความร้อน ผลิตภัณฑ์ยางหรือโพลีเมอร์ที่ใช้ในงานที่อุณหภูมิสูงๆ จะเกิดการย่อยสลาย โดยสายโซ่โมเลกุลจะแตกหรือ ขาดออก ทำให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง

ลักษณะของการย่อยสลาย อาจเกิดได้ 2 ลักษณะคือ

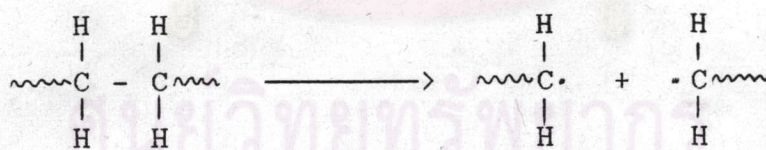
ก. การย่อยสลายแบบสุ่ม (random degradation) การ

แตกออกของสายโซ่จะเกิดที่จุดใดๆ ก็ได้ในสายโซ่โพลีเมอร์คือ มีโอกาสเกิดการแตกออกได้เท่าๆกันทุกจุดไม่แน่นอน ส่วนที่เหลือจะยังคงใหญ่กว่าโมโนเมอร์

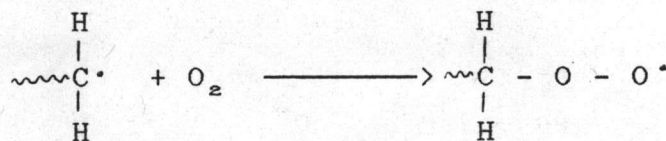
ข. เกิดดีโพลีเมอร์ไรเซชัน (depolymerization หรืออาจเรียกว่า unzipping) คือ โมโนเมอร์จะหลุดออกทีละ 1 หน่วยจากสายโซ่โพลิเมอร์

4.2.2 การย่อยสลายโดยพลังงานกล ในโพลีเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวๆ บางครั้งถ้าได้รับแรงกระทำจากภายนอก อาจทำให้เกิดการย่อยสลายได้ ซึ่งเป็นผลให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ตัวอย่างเช่น เมื่อโพลีเมอร์ได้รับแรงกระทำด้วยอัตราความเร็วสูง ไม่ว่าจะอยู่ในสถานะสารละลายหรือของแข็งก็ตามทำให้เกิดการฉีกขาดได้

ในยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 5×10^5 จะมีความหนืดมากจนไม่สามารถผ่านกระบวนการแปรรูปได้ และจะผสมสารเติมแต่งและการทำให้ยางสุก (curing) ก็ยาก ในทางปฏิบัติจะต้องนำยางนี้ไปผ่านกระบวนการหนีบด้วยลูกกลิ้งเหล็กหนักๆ ด้วยอัตราความหมุนที่แตกต่างกันไปจะได้ผลผลิตที่อ่อนนุ่มกว่าเดิมสามารถผสมผงสารเติมแต่งได้ง่ายขึ้น กระบวนการดังกล่าวนี้อาจทำให้สายโซ่โพลิเมอร์สั้นลง เพราะผลของแรงกระทำซึ่งเป็นพลังงานกลทำให้มีความหนืดลดลง การย่อยสลายนี้จะเกิดเร็วขึ้นถ้ามีตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจนอยู่ด้วย ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้น



อนุมูลที่เกิดขึ้นจะรวมตัวกับออกซิเจน ดังนี้



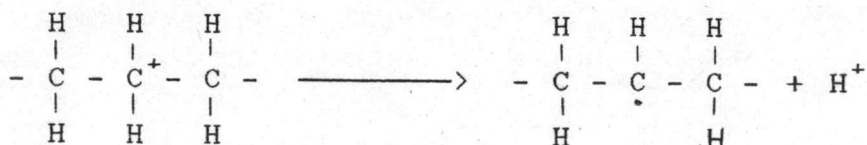
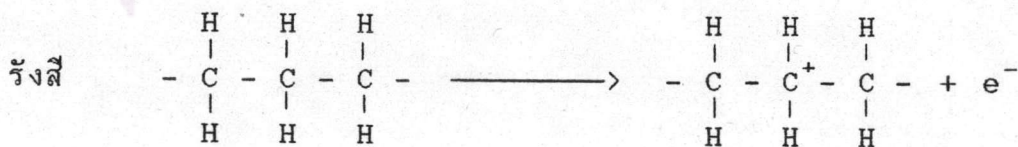
โพลีเมอร์ที่อยู่ในสถานะเป็นสารละลาย เมื่อได้รับพลังงานกลจะเกิดการย่อยสลายได้เช่นกันเช่น ถ้ากวแรงๆจะพบว่าความหนืดของสารละลายลดลง หมายถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง หรือการผ่านสารละลายเข้าไปในท่อเล็กๆ

ด้วยแรงกระทำที่มีอัตราการเลือนไหลสูงทำให้เกิดการย่อยสลายสูง เกิดการย่อยสลายได้เช่นเดียวกัน

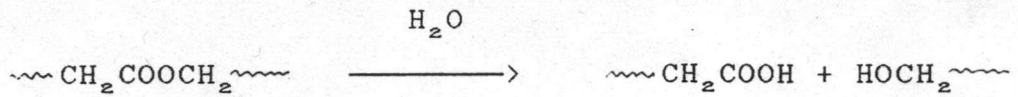
4.2.3 การย่อยสลายโดยพลังงานจากรังสี โพลีเมอร์ที่นำไปใช้งานส่วนมากจะต้องถูกแสงเกือบทั้งนั้น เพราะฉะนั้นโอกาสเกิดการย่อยสลายโดยพลังงานจากรังสีจึงมีมาก รังสีดังกล่าวอาจทำให้เกิดการเร้า (exciting) หรืออาจทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออนซึ่งเรียกว่า รังสีพลังงานสูง กรณีแรกพลังงานมีเพียงพอที่จะเร้าให้อิเล็กตรอน ย้ายไปอยู่ในวงโคจรใหม่ที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเดิม ซึ่งอาจนำไปสู่การแตกออกของพันธะระหว่างอะตอม แต่อะตอมที่เกี่ยวข้องจะไม่มี การสูญเสียหรือรับอิเล็กตรอนทำให้เกิดอนุมูลอิสระ แต่ถ้าพลังงานสูงขึ้นจะทำให้มีโอกาสเกิดการย้ายอิเล็กตรอนออกจากอะตอมทำให้เกิดการแตกตัวได้เป็นไอออน

รังสีอัลตราไวโอเล็ตที่มาจากดวงอาทิตย์ สามารถทำให้เกิดการเร้าได้เพียงความยาวคลื่นขนาด 350 nm ก็มีพลังงานเพียงพอที่จะสลายพันธะระหว่างคาร์บอนแล้วเกิดอนุมูลขึ้น จากนั้นก็อาจเกิดปฏิกิริยาดีโพลีเมอไรเซชันหรืออาจเกิดการเชื่อมโยงแบบร่างแหก็ได้ ถ้าเกิดดีโพลีเมอไรเซชันก็ทำให้โพลีเมอร์อ่อนลง ถ้าเกิดการเชื่อมโยงแบบร่างแหก็ทำให้โพลีเมอร์แข็งขึ้น ซึ่งล้วนแต่ทำให้โพลีเมอร์ที่ใช้งานอยู่มีคุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิม และเป็นไปในทางที่ไม่ต้องการ ทำให้ผิวเปราะและแตกกระแหวง โพลีเมอร์ที่เคยใสก็จะขุ่นมัวเนื่องจากมีพันธะคู่เกิดมากขึ้นทำให้ดูดกลืนแสงมากขึ้น

ส่วนรังสีที่มีพลังงานสูงๆ โดยปกติจะไม่เกิดขึ้นในธรรมชาติ นอกจากทำการศึกษาวิจัย เช่นการได้รังสีเบตาโดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เร็วหรือรังสีแกมมาจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออน สายโซ่ที่เกิดไอออนอาจจัดไฮโดรคาร์บอนออกไปได้สายโซ่อนุมูล แล้วสายโซ่อนุมูลอาจจับคู่เกิดโครงสร้างแบบร่างแหหรืออาจเกิดการย่อยสลายอีกก็ได้ แล้วแต่ชนิดของโพลีเมอร์



4.2.4 การย่อยสลายจากการเกิดไฮโดรลิซิส

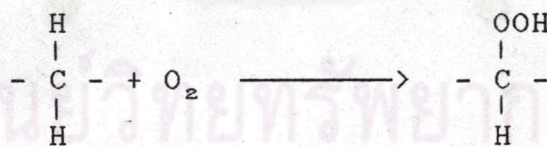


ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสอาจถูกเร่งให้เกิดเร็วขึ้นถ้ามีไฮโดรเจนไอออนหรือไฮดรอกซิลไอออน นอกจากนี้ตัวเร่งในธรรมชาติเช่นเอนไซม์ ก็เป็นตัวเร่งให้เกิดไฮโดรลิซิสด้วยเช่นกัน

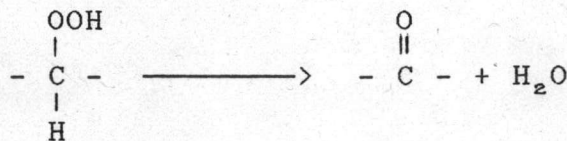
ตัวการที่ทำให้เกิดไฮโดรลิซิสคือ น้ำ ซึ่งเป็นตัวการที่พบมากที่สุด ในสภาพต่างๆไป นอกจากนี้ที่อาจพบอีกคือ แอลกอฮอล์ เรียกว่า แอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis)

4.2.5 การย่อยสลายจากการถูกออกซิไดซ์

การย่อยสลายที่เกิดในโพลีเมอร์ซึ่งมีผลมาจากการถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนนับเป็นการย่อยสลายที่พบมากเช่นกัน แต่กลไกของการเกิดออกซิเดชันในโพลีเมอร์ค่อนข้างจะซับซ้อนมากและเปลี่ยนแปลงไปตามแต่ละชนิดของโพลีเมอร์ จากงานวิจัยพบว่าออกซิเดชันที่เกิดในโพลีเมอร์พวกไฮโดรคาร์บอนเช่นโพลีเอทิลีน โพลีโพรพิลีน และยางจะมีกลไกที่แตกต่างกันไป ในกระบวนการออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวลักษณะที่ถูกออกซิไดซ์คือ ออกซิเจนจะสอดเข้าตรงระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับอะตอมไฮโดรเจน ได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

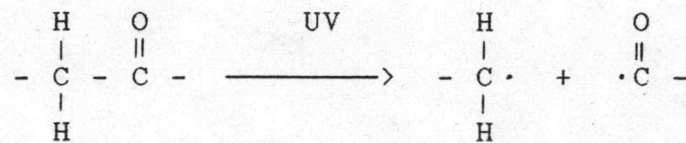


ถ้าหากอนุมูลมีสูงขึ้นไฮโดรเปอร์ออกไซด์อาจสลายตัวได้หมู่คีโตนกับน้ำ ดังนี้

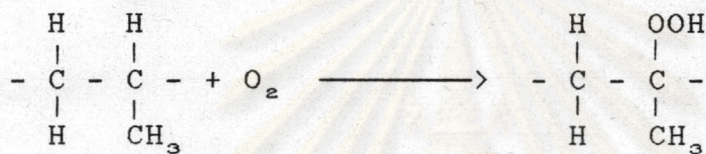


การเกิดออกซิเดชันลักษณะดังกล่าวนี้ ไม่ทำให้เกิดการย่อยสลายภายในสายโซ่เพียงแต่เกิดหมู่คีโตนขึ้นมากภายในสายโซ่โมเลกุล สีจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ความแข็งแกร่งจะลดน้อยลง

ในกรณีที่ถูกแสงอุลตราไวโอเลต ปฏิกิริยาจะซับซ้อนมากขึ้น และจะเกิดอนุมูล สายโซ่จะถูกย่อยสลาย

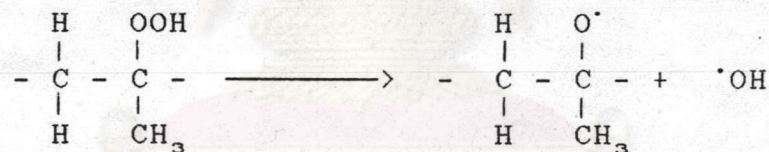


อนุมูลที่เกิดจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีกได้ เกิดการเร่งอัตราเคมีอัตราการใช้ออกซิเจนจะเพิ่มตามเวลา แต่ถ้าโพลีเมอร์ที่มีคาร์บอนอะตอมตติยภูมิ คาร์บอนอะตอมตติยภูมินั้นจะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้มากกว่าคาร์บอนตัวอื่น

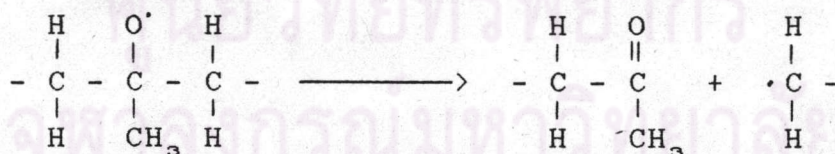


จะได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะเกิดการแตกตัวออกเป็น

อนุมูล

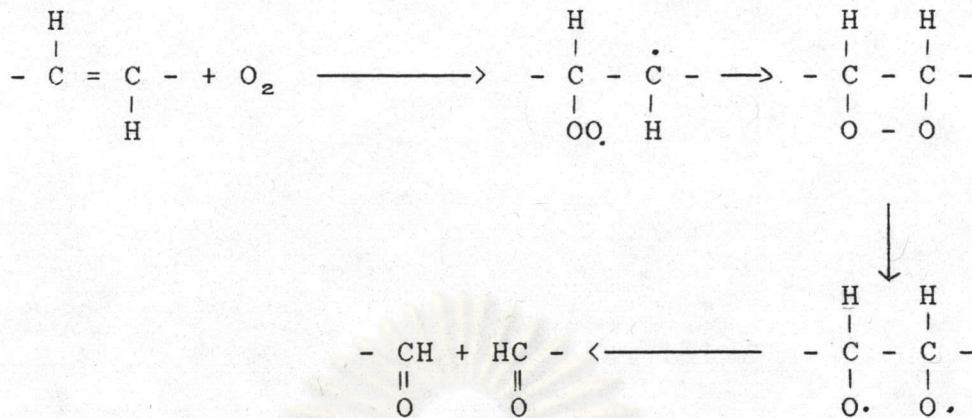


จากนี้ จะเกิดการแตกออกของสายโซ่ตามมาอย่างรวดเร็วดังนี้

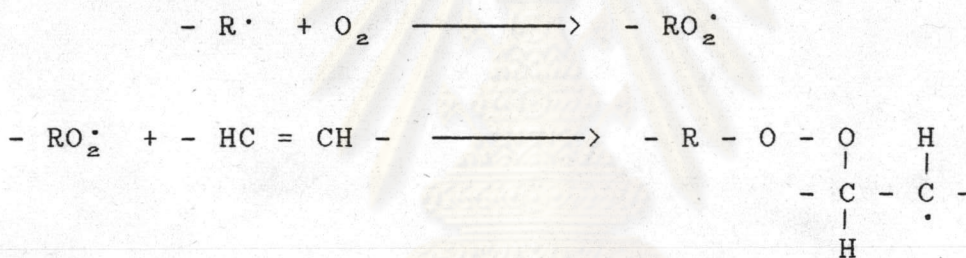


อนุมูลที่เกิดจากปฏิกิริยาการย่อยสลายนี้ จะเกิดปฏิกิริยาอื่นๆต่อไปอีก เช่นอาจไปดึงอะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลอื่น ทำให้โมเลกุลนั้นเกิดอนุมูลขึ้นอีก

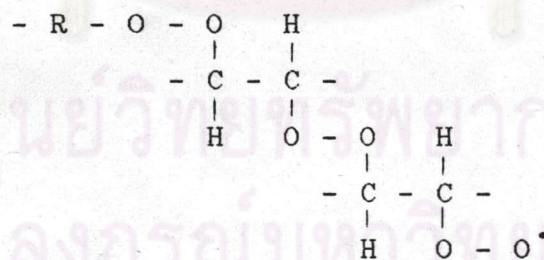
ในโพลีเมอร์ที่บรรจุพันธะคู่ เช่น ยางจะมีกลไกในการเกิดออกซิเดชันเร็วกว่าพวกโพลีเมอร์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว การย่อยสลายของสายโซ่ โมเลกุลจะได้หมู่สุดท้ายเป็นอัลดีไฮด์



ในกรณีที่มีอนุมูลออกซิเจนพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอมอยู่ด้วยกันจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังนี้



ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีก ทำให้ได้เป็นโครงร่างแหดังนี้

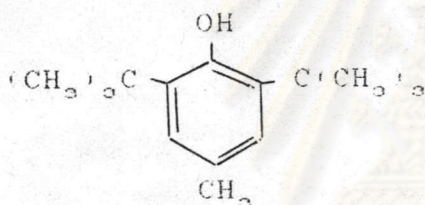


โครงร่างแหที่เกิดคล้ายๆกับ การเกิดวัลคาไนซ์ในยางโดยกำมะถัน การเกิดโครงร่างแหกับออกซิเจนดังกล่าว ทำให้ยางที่ใช้ไปนานๆแข็งกระด้างตามที่เรารู้จักกันเสมอ นอกจากนี้ยังพบว่า การเกิดออกซิเดชันในยางนั้นจะมีอัตราเร็วขึ้นถ้าใส่เหล็กหรือสเด็ยเรตลงไป

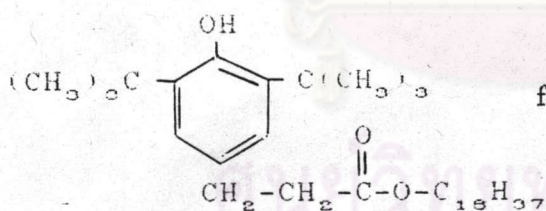
4.3 สารแอนติออกซิแดนต์²¹ (Antioxidants) โพลีเมอร์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเกิดการย่อยสลายได้ถ้าอนุมูลเพิ่มขึ้นหรือถูกแสงหรือถูกออกซิไดซ์โดย

ออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นการนำโพลีเมอร์ไปใช้งานไม่ว่าจะอยู่ในรูปของพลาสติก ยาง เส้นใยหรือกาว มักมีการผสมสารเติมแต่งเข้าไปในโพลีเมอร์ สารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปเพื่อช่วยให้โพลีเมอร์เสถียรมากขึ้น ป้องกันไม่ให้เกิดการออกซิไดซ์ เรียกว่า แอนติออกซิแดนต์

แอนติออกซิแดนต์ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดยคาดเวลล์ (Cadwell), วิงเคลแมน (Winkelman) และ เกรย์ (Gray) คือ อะซีตอลดีไฮด์ แอนนิลีน (VGB) และแอลดอล-แอลฟา-แนฟทิลามีน (Agerite resin) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาของอะโรเมติกเอมีนกับอะลิฟาติกอัลดีไฮด์ซึ่งยังคงใช้อยู่ในขณะนี้ นอกจากนี้ยังมีแอนติออกซิแดนต์อื่นๆที่ใช้ในทางการค้าในปัจจุบันเช่นพวกเอมีนฟินอลที่มีหมู่กีดขวางมากๆตัวอย่างเช่น Butylated Hydroxytoluol (BHT) และ fatty ester ของ hindered phenol ซึ่งใช้ในผลิตภัณฑ์หุ้มห่ออาหาร



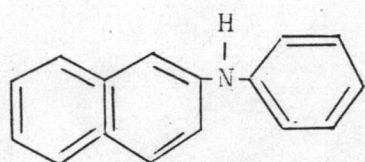
BHT



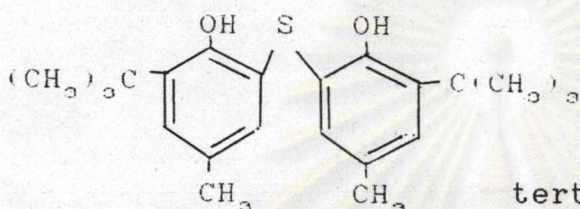
fatty ester of hindered phenol

การใช้สารเคมีเป็นแอนติออกซิแดนต์นี้มีข้อควรคำนึง 2 ประการที่สำคัญ คือ ความเป็นพิษและการเปลี่ยนสี การใช้แอนติออกซิแดนต์เติมใส่ในโพลีเมอร์ที่ จะต้องใช้งานเกี่ยวกับอาหารจะต้องได้รับการตรวจสอบอย่างละเอียดรอบคอบและ ต้องได้รับอนุญาตจากสถาบันควบคุมมาตรฐานอาหาร หรือสถาบันที่เกี่ยวข้อง เช่น สำนักงานคณะกรรมการคุ้มครองผู้บริโภค และสำนักงานคณะกรรมการอาหารและ ยา ก่อน ถ้าเป็นแอนติออกซิแดนต์ที่ใช้กับยางก็ต้องพิจารณาดูว่าสารเติมแต่งที่จะใส่ ลงไปนั้น จะทำให้เกิดรอยต่างขึ้นในโพลีเมอร์นั้นหรือไม่ เช่น ถ้าเป็นยางรถยนต์ การใช้คาร์บอนดำผสมก็ไม่มีข้อเสียดังกล่าว แต่ถ้าเป็นยางที่ต้องการสีอ่อนก็ต้อง เลือกรูปแบบแอนติออกซิแดนต์ที่ไม่มีสี แอนติออกซิแดนต์ที่ใช้กับยางสารกันยางเสื่อมพวก

phenyl- β -naphthyl amine ทำให้เกิดสีเข้มขึ้น กรณีไม่ต้องการให้สีเปลี่ยน
ใช้ hindered phenol ที่เชื่อมโยงด้วยซัลเฟอร์

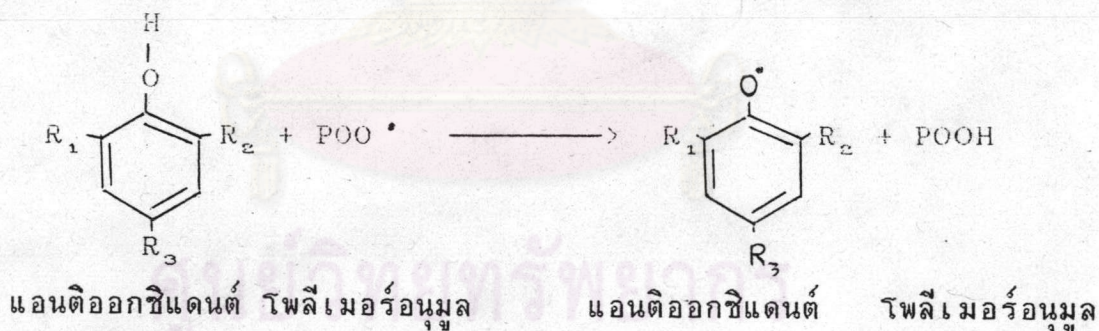


phenyl - β - naphthyl amine
(PBNA), staining

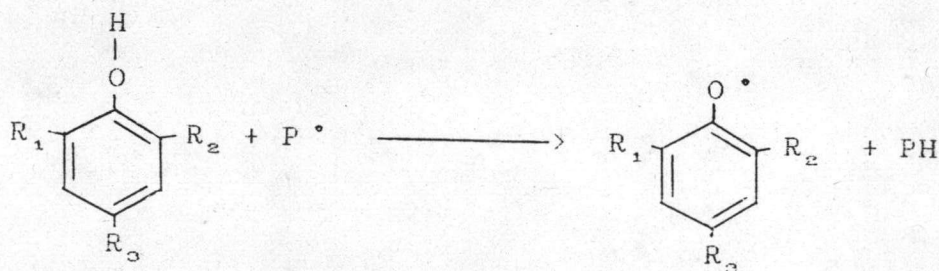


2,2'-thiobis(4-methyl-6-
tert-butyl phenol), nonstaining

แอนติออกซิแดนต์เหล่านี้เมื่ออยู่ในโพลีเมอร์จะช่วยป้องกันการเกิดออกซิไดซ์โดยจะทำปฏิกิริยากับโพลีเมอร์อนุมูล (PO_2^\bullet) โดยให้อะตอมไฮโดรเจนไป แล้วตัวแอนติออกซิแดนต์เปลี่ยนเป็นอนุมูลเองแต่เป็นอนุมูลที่เสถียรไม่เกิดปฏิกิริยาอีกดังนี้



หรือถ้าโพลีเมอร์อนุมูลเป็น P^\bullet จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



บางครั้งอาจเกิดปฏิกิริยา การย้ายสายโซ่ดังนี้



ปฏิกิริยาดังกล่าวมาช่วยให้โพลีเมอร์หยุดการเกิดการย่อยสลายต่อไป โพลีเมอร์ที่มีพันธะคู่มากจะมีโอกาสเกิดออกซิเดชันได้มากกว่า โพลีเมอร์ที่มีพันธะคู่น้อย การเติมสารแอนติออกซิแดนต์จึงต้องเติมในปริมาณที่แตกต่างกัน เช่น ถ้ามีพันธะคู่เพียง 4 คู่ต่อพันธะเดี่ยว 1000 พันธะ ก็เติมแอนติออกซิแดนต์ประมาณ 0.1 % ถ้ามีพันธะคู่มากขึ้นก็เพิ่มแอนติออกซิแดนต์ให้มากขึ้น

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย