

บทที่ 3

ความรู้เกี่ยวกับการย่อยสลายและความเสถียรของโพลีเมอร์

3.1 ความหมายของการย่อยสลายและความเสถียรของโพลีเมอร์

การย่อยสลายที่เกิดกับโพลีเมอร์ (Degradation of Polymers) หมายถึง การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติ ในลักษณะที่มีการแตกออกของโครงสร้างหลังจากที่นำโพลีเมอร์นั้นไปใช้แล้ว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าว นี้ไม่ต้องการให้เกิดขึ้น ส่วนความเสถียรของโพลีเมอร์ (Stability of Polymer) หมายถึง การทำให้โพลีเมอร์ที่ จานำไปใช้งานมีความคงทนมากขึ้น ไม่เกิดการย่อยสลายง่ายทำได้โดยการเติมสารป้องกันเสื่อมผสมเข้าไป ในโพลีเมอร์

3.2 ตัวการที่ทำให้เกิดการย่อยสลายในโพลีเมอร์

การย่อยสลายที่เกิดกับโพลีเมอร์ มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลในสายโซ่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งทำให้ คุณสมบัติ เปลี่ยนแปลงไปจากเดิมอาจเนื่องมาจากอุณหภูมิหรือแสงเป็นต้นล้วนนำมาซึ่งการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติไปในทางที่ไม่ดีทั้งสิ้น เราอาจแยกตัวการที่ทำให้เกิดการย่อยสลายในยางได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

กลุ่มที่ 1 เป็นตัวการทางด้านพลังงานแบ่งออกเป็น

- พลังงานจากความร้อน
- พลังงานกล

- พลังงานจากรังสี

กลุ่มที่ 2 เป็นตัวการทางด้านเคมี แบ่งออกเป็น

- การเกิดไฮโดรลิซิส
- การเกิดออกซิเดชัน
- การเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ

ตัวการแต่ละชนิด มีผลต่อการเกิดการย่อยสลายของโพลีเมอร์ ดังนี้

3.2.1 การย่อยสลายโดยความร้อน ผลิตภัณฑ์ข้างหรือโพลีเมอร์ที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง ๆ จะเกิดการย่อยสลาย โดยสารโซ่โมเลกุลจะแตกหรือ ขาดออกทำให้น้ำหนักโมเลกุลเล็กลงลักษณะการย่อยสลาย อาจเกิดได้ 2 ลักษณะคือ

ก. การย่อยสลายแบบสุ่ม(random degradation) การแตกออกของสายโซ่จะเกิดที่จุดใดก็ได้ ในสายโซ่โพลีเมอร์คือ มีโอกาสเกิดการแตกออกได้เท่าๆกันทุกจุดไม่แน่นอน โดยที่ส่วนที่เหลือจากการย่อยสลายจะยังคงใหญ่กว่าโมโนเมอร์

ข. เกิดดีโพลีเมอไรเซชัน (depolymerization หรือ อาจเรียกว่า unzipping) คือ โมโนเมอร์จะหลุดออกทีละ 1 หน่วยจากสายโซ่โมเลกุล

3.2.2 การย่อยสลายโดยพลังงานกลในโพลีเมอร์ที่มีสายโซ่ยาวๆ บางครั้งเมื่อได้รับแรงกระทำจากภายนอกอาจทำให้เกิดการย่อยสลายได้ ซึ่งจะทำให้ให้น้ำหนักโมเลกุลลดลง ตัวอย่างเช่นเมื่อโพลีเมอร์ ได้รับแรงกระทำด้วยอัตราการเลื่อนไหลสูงไม่ว่าจะอยู่ในสถานะใดก็ตามทำให้เกิดการฉีกขาดได้ ในยางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงถึง 5×10^6 จะมีความเหนียวมากจนไม่สามารถผ่านกระบวนการแปรรูปได้ และจะผสมสารเติมแต่งและการทำให้ยางสุก(curing)ได้ยาก ในทางปฏิบัติจะต้องนำยางนี้ไปผ่านกระบวนการหนีบด้วยลูกกลิ้งเหล็กหนักๆ ด้วยอัตราการหมุนที่แตกต่างกัน ไปจะได้ผลผลิตที่อ่อนนุ่มกว่าเดิมสามารถผสมสารเติมแต่งได้ง่ายขึ้น กระบวนการดังกล่าวนี้อาจทำให้สายโซ่โมเลกุลสั้นลง เพราะผลของแรงกระทำซึ่งเป็นพลังงานกลทำให้มีความเหนียวลดลงการย่อยสลายนี้จะเกิดเร็วขึ้นถ้ามีตัวออกซิไดซ์ เช่น ออกซิเจนอยู่ด้วยปฏิกิริยาจะเกิดดังนี้

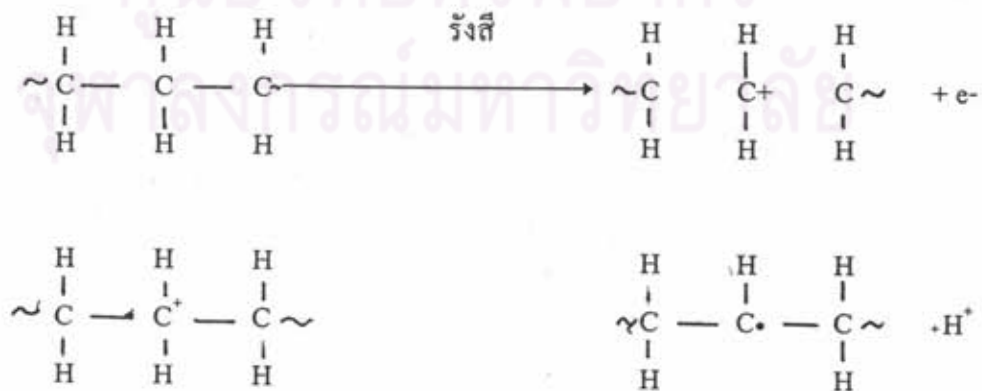


อนุมูลที่เกิดจะรวมตัวกับออกซิเจน ดังนี้



โพลีเมอร์ที่อยู่ในสถานะเป็นสารละลาย เมื่อได้รับพลังงานกลจะเกิดการย่อยสลายได้เช่นกัน เช่นถ้ากวนแรง ๆ จะพบว่าความหนืดของสารละลายลดลงหมายถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยลดลง หรือ การผ่านการละลายเข้าไปในท่อเล็กๆ ด้วยแรงกระทำที่มีอัตราการเลื่อนไหลสูงทำให้เกิดการย่อยสลายสูง เกิดการย่อยสลายได้เช่นเดียวกัน

3.2.3 การย่อยสลายโดยพลังงานจากรังสี โพลีเมอร์ที่ใช้งานส่วนมากจะถูกแสงเกือบทั้งสิ้น ดังนั้น โอกาสเกิดการย่อยสลายโดยพลังงานจากรังสีจึงมีมาก รังสีดังกล่าวอาจทำให้เกิดการเร้า(exciting) หรืออาจทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน กรณีที่พลังงานมีเพียงพอที่จะเร้าให้อิเล็กตรอน ย้ายไปอยู่ในวงโคจรใหม่ที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเดิม ซึ่งอาจนำไปสู่การแตกออกของพันธะระหว่างอะตอม แต่อะตอมที่เกี่ยวข้องจะไม่มีการสูญเสียหรือรับอิเล็กตรอน ทำให้เกิดอนุมูลอิสระ แต่ถ้าพลังงานสูงขึ้นจะทำให้มีโอกาสดังกล่าวเกิดการย้ายอิเล็กตรอนออกจากอะตอมทำให้เกิดการแตกตัวเป็นไอออน รังสีอุลตราไวโอเลตที่มาจากดวงอาทิตย์ สามารถทำให้เกิดการเร้าได้ ความยาวคลื่นตั้งแต่ 350 nm จะมีพลังงานเพียงพอที่จะสลายพันธะระหว่างคาร์บอนแล้วเกิดอนุมูลขึ้น จากนั้นก็อาจเกิดปฏิกิริยาดีโพลีเมอไรเซชันหรืออาจเกิดการเชื่อมโยงแบบร่างแหก็จะทำให้โพลีเมอร์แข็งขึ้น ถ้าเกิดดีโพลีเมอร์จะทำให้โพลีเมอร์อ่อนตัวลง ซึ่งทำให้โพลีเมอร์ที่ใช้งานอยู่มีคุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิม ซึ่งเป็นไปในทางที่ไม่ต้องการกล่าวคือทำให้ผิวเปราะและแตกกระแหง บางครั้งโพลีเมอร์จะเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่นมัวเนื่องจากมีพันธะคู่เกิดมากขึ้น ทำให้ดูดกลืนแสงมากขึ้น ส่วนรังสีที่มีพลังงานสูงๆ โดยปกติจะไม่เกิดขึ้นในธรรมชาตินอกจากการทำการศึกษาวิจัย เช่นการได้รังสีเบตาโดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เร็วหรือรังสีแกมมาจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออน สายโซ่ที่เกิดไอออนอาจจัดไฮโดรคาร์บอนออกไปได้สายโซ่อนุมูล แล้วสายโซ่อนุมูลอาจจับคู่เกิดโครงสร้างแบบร่างแหหรืออาจเกิดการย่อยสลายอีกก็ได้ แล้วแต่ชนิดของโพลีเมอร์



3.2.4 การย่อยสลายจากการเกิดไฮโครลิซิส

ปฏิกิริยาไฮโครลิซิสอาจถูกเร่งให้เกิดเร็วขึ้นถ้ามีไฮโดรเจนไอออนหรือไฮดรอกซิลไอออน นอกจากนี้ตัวเร่งในธรรมชาติเช่นเอนไซม์ ก็เป็นตัวเร่งให้เกิดไฮโครลิซิสด้วยเช่นกันตัวการที่ทำให้เกิดไฮโครลิซิสคือ น้ำ ซึ่งเป็นตัวการที่พบมากที่สุดในสภาพทั่ว ๆ ไป นอกจากนี้ที่อาจพบอีกคือแอลกอฮอล์ เรียกว่า แอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis)

3.2.5 การย่อยสลายจากการถูกออกซิไดซ์

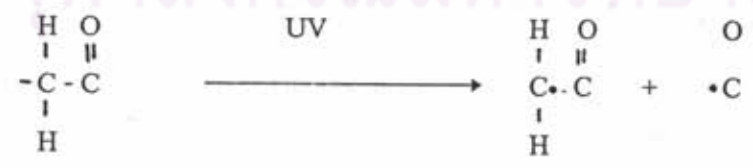
การย่อยสลายที่เกิดใน โพลีเมอร์ซึ่งมีผลมาจากการถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนนับเป็นการย่อยสลายที่พบมากเช่นกัน แต่กลไกของการเกิดออกซิเดชันในโพลีเมอร์ค่อนข้างจะซับซ้อนมากและเปลี่ยนแปลงไปตามแต่ละชนิดของโพลีเมอร์จากงานวิจัยพบว่าออกซิเดชันที่เกิดในโพลีเมอร์พวกไฮโดรคาร์บอนเช่น โพลีเอทิลีน โพลีโพรพิลีน และยางจะมีกลไกที่แตกต่างกันไป ในกระบวนการออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวที่ถูกออกซิไดซ์คือ ออกซิเจนจะสอดเข้าตรงระหว่างอะตอมของคาร์บอนกับอะตอมไฮโดรเจน ได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์



ถ้าหากอุณหภูมิสูงขึ้น ไฮโดรเปอร์ออกไซด์อาจสลายตัวได้หมู่คีโตนกับน้ำ ดังนี้



การเกิดออกซิเดชันลักษณะดังกล่าวนี้ไม่ทำให้เกิดการย่อยสลายภายในสายโซ่เพียงแต่เกิดหมู่คีโตนขึ้นมาภายในสายโซ่โมเลกุล ซึ่งจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ความแข็งแรงจะลดน้อยลง



ในกรณีที่ถูกแสงอุลตราไวโอเล็ต ปฏิกิริยาจะซับซ้อนมากขึ้นและจะเกิดอนุมูล สายโซ่จะถูกย่อยสลาย

อนุมูลที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีกได้ เกิดการเร่งอัตโนมัติอัตราการใช้ ออกซิเจนจะเพิ่มตามเวลา แต่ถ้าโพลีเมอร์ที่มีคาร์บอนอะตอมตติยภูมิ คาร์บอนอะตอมตติยภูมินั้น จะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน ได้มากกว่าคาร์บอนตัวอื่น



จะได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะเกิดการแตกตัวออกเป็นอนุมูล

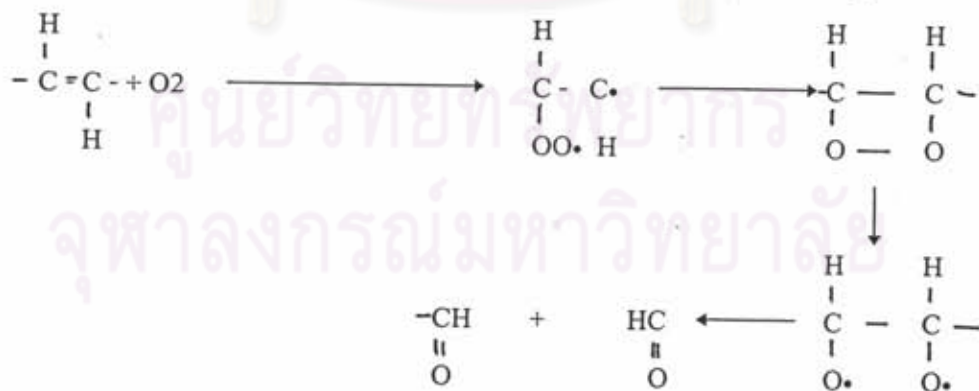


จากนี้จะเกิดการแตกออกของสายโซ่ตามมาอย่างรวดเร็วดังนี้



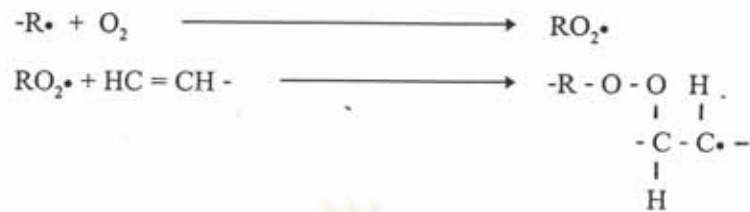
อนุมูลที่เกิดจากปฏิกิริยาการย่อยสลายนี้ จะเกิดปฏิกิริยาอื่นๆ ต่อไปอีก เช่นอาจไปดึง อะตอมไฮโดรเจนจากโมเลกุลอื่น ทำให้โมเลกุลนั้นเกิดอนุมูลขึ้นอีก

ในโพลีเมอร์ที่บรรจุพันธะคู่ เช่น ยางจะมีกลไกในการเกิดออกซิเดชันเร็วกว่าพวกโพลีเมอร์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว การย่อยสลายของสายโซ่ โมเลกุลจะได้หมู่สุดท้ายเป็นอัลดีไฮด์

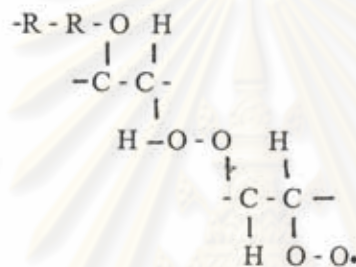


ในกรณีที่มีอนุมูลออกซิเจนพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอมอยู่ด้วยกันจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังนี้

ในกรณีที่อนุมูลออกซิเจนพันธะระหว่างคาร์บอนอะตอมอยู่ด้วยกันจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังนี้



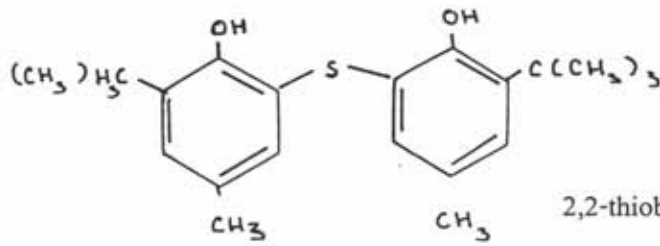
ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีก ทำให้ได้เป็นโครงร่างแหดังนี้



โครงร่างแหที่เกิดขึ้นคล้ายๆ กับการเกิดวัลคาไนซ์ในยางโดยกำมะถัน การเกิดโครงร่างแหกับออกซิเจนดังกล่าว ทำให้ยางที่ใช้ไปนานๆ แข็งกระด้างตามที่เรพบกันเสมอ นอกจากนี้ยังพบว่าการเกิดออกซิเดชันในยางนั้นจะมีอัตราเร็วขึ้น ถ้าใส่เหล็กหรือสดีเยเรดลงไป

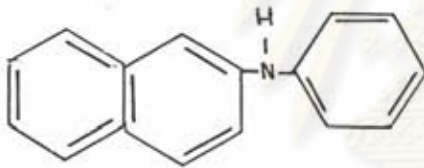
3.3 สารแอนติออกซิแดนต์ (Antioxidants) โพลีเมอร์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเกิดการย่อยสลายได้ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นหรือถูกแสงหรือถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในอากาศ ดังนั้นการนำโพลีเมอร์ไปใช้งานไม่ว่าจะอยู่ในรูปของพลาสติกยาง เส้นใยหรือกาว มักมีการผสมสารเติมแต่งเข้าไปในโพลีเมอร์ สารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปเพื่อช่วยให้ โพลีเมอร์ เสถียร มากขึ้น ป้องกันไม่ให้เกิดการออกซิไดซ์ เรียกว่า แอนติออกซิแดนต์

แอนติออกซิแดนต์ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดยคาดเวลล์ (Cadwell) วิงเคลแมน (Winkelman) และเกรย์ (Gray) คือ อะซีตอลดีไฮด์ แอนนิลีน (VGB) และแอลคอล - แอลฟา-เนฟธิลามีน (Agerite resin) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาของอะโรเมติกเอมีนกับอะลิฟาติกอัลดีไฮด์ซึ่งยังคงใช้อยู่ในขณะนี้ นอกจากนี้ยังมีแอนติออกซิแดนต์อื่นๆ ที่ใช้ในทางการค้าในปัจจุบันเช่นพวกเอมีนฟีนอลที่มีหมู่คีตาขวางมาก ๆ ตัวอย่างเช่น Butylated Hydroxytoluol (BHT) และ fatty ester ของ hindered phenol ซึ่งใช้ในผลิตภัณฑ์หุ้มห่ออาหาร

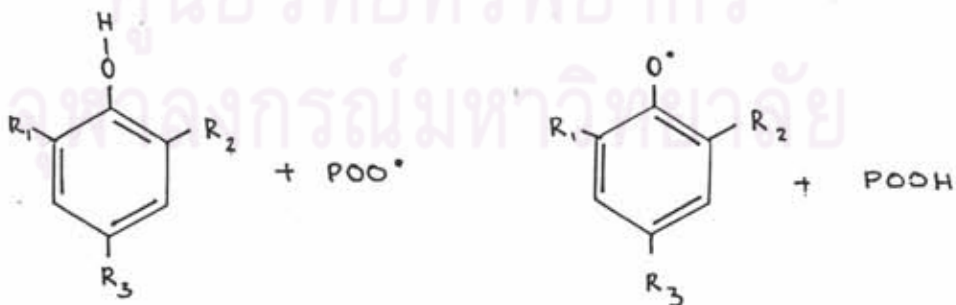


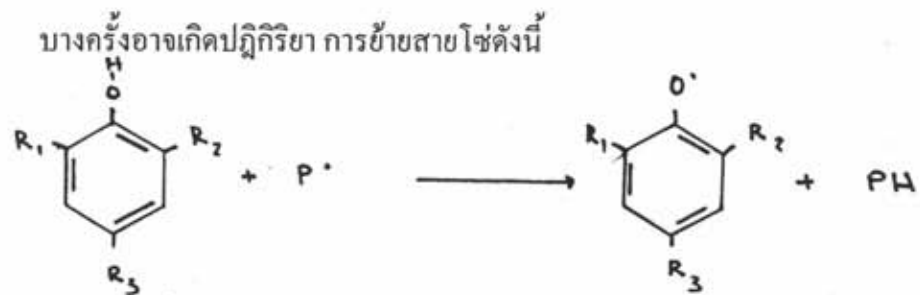
2,2-thiobis(4-methyl-6-tert-butyl phenol),nonstaining

การใช้สารเคมีเป็นแอนติออกซิแดนต์นี้มีข้อควรคำนึง 2 ประการที่สำคัญคือ ความเป็นพิษและการเป็นเปลี่ยนสี การใช้แอนติออกซิแดนต์เคมีใส่ในโพลีเมอร์ ที่จะต้องใช้งานเกี่ยวกับอาหารจะต้องได้รับการตรวจสอบอย่างละเอียดรอบคอบก่อนและต้องได้รับอนุญาตจากสถาบันควบคุมมาตรฐานอาหาร หรือสถาบันที่เกี่ยวข้องเช่นสำนักงานคณะกรรมการคุ้มครองผู้บริโภค และสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา ก่อน ถ้าเป็นแอนติออกซิแดนต์ที่ใช้กับยางก็ต้องพิจารณาว่าสารเคมีแต่งที่จะใส่ลงไปนั้น หรือไม่ เช่น ถ้าเป็นยางรถยนต์การใช้คาร์บอนดำผสมก็ไม่มีข้อเสียวายอะไร แต่ถ้าเป็นยางที่ต้องการสีอ่อนก็ควรเลือกใช้แอนติออกซิแดนต์ที่ไม่มี phenyl - β -naphthyl amine ทำให้เกิดสีเข้มขึ้น กรณีไม่ต้องการให้สีเปลี่ยนใช้ hindered phenol ที่เชื่อมโยงด้วยซัลเฟอร์

phenyl - β - naphthyl amine (PBNA),staining

แอนติออกซิแดนต์เหล่านี้เมื่ออยู่ใน โพลีเมอร์จะช่วยป้องกันการเกิดออกซิไลซ์โดยจะทำปฏิกิริยากับ โพลีเมอร์อนุมูล (PO_2) โดยให้อะตอมไฮโดรเจนไปแล้วตัวแอนติออกซิแดนต์เปลี่ยนเป็นอนุมูลเองแต่เป็นที่เสถียรไม่เกิดปฏิกิริยาอีกดังนี้





ปฏิกิริยาดังกล่าวมานี้ช่วยให้โพลีเมอร์หยุดการเกิดการย่อยสลายต่อไป โพลีเมอร์ที่มีพันธะคู่มากจะมีโอกาสเกิดออกซิเดชันได้มากกว่าโพลีเมอร์ที่มีพันธะคู่น้อย การเติมสารแอนติออกซิแดนต์จึงต้องเติมในปริมาณที่แตกต่างกัน เช่น ถ้ามีพันธะคู่เพียง 4 คู่ต่อพันธะเดี่ยว 1000 พันธะ ก็เติมแอนติออกซิเดนต์ประมาณ 0.14 % ถ้ามีพันธะคู่มากขึ้นก็เพิ่มแอนติออกซิเดนต์ให้มากขึ้น



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย