

บทที่ 9

การย่อยสลาย และความเสถียรของโพลีเมอร์ (Degradation and Stability of Polymers)

จุดประสงค์ เมื่อศึกษาบทนี้จบแล้ว นักศึกษาจะสามารถ

- เข้าใจความหมายของคำว่าการย่อยสลายและความเสถียรของโพลีเมอร์
- อธิบายได้ว่าการย่อยสลายในโพลีเมอร์นั้นเกิดขึ้นได้อย่างไร มีตัวการอะไรที่ทำให้เกิดการย่อยสลาย และเกิดการย่อยสลายในลักษณะอย่างไรได้
- บอกได้ว่าสารเดิมแต่งที่ใช้ผสมโพลีเมอร์เพื่อให้มีความเสถียรมากขึ้นนั้นมีอะไรบ้างและมีหน้าที่อย่างไรได้

การย่ออย่างที่เกิดกับโพลีเมอร์หมายถึง การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติในลักษณะที่มีการแตกออกของโครงสร้าง หลังจากที่นำโพลีเมอร์นั้นไปใช้งานแล้ว ซึ่งการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวเนี้ยเราไม่ต้องการให้เกิดขึ้น ส่วนความเสถียรของโพลีเมอร์ หมายถึงการทำให้โพลีเมอร์ที่จะนำไปใช้งานมีความคงทนมากขึ้น ไม่เกิดการย่ออย่างง่าย ๆ ทำได้โดยเดิมสารเดิมแต่ผสานเข้าไปในโพลีเมอร์

9.1) ตัวการที่ทำให้เกิดการย่ออย่างในโพลีเมอร์

การย่ออย่างที่เกิดในโพลีเมอร์ มีผลให้น้ำหนักโมเลกุลในสายโซ่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งทำให้คุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิม นอกจากนี้ยังอาจเกิดจากการสูญเสียตัวพลาสติกเซอร์ที่ผสมเข้าไว้เนื่องจากภาระความร้อน หรือแสง เหล่านี้เป็นต้น ล้วนนำมาซึ่งการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติไปทางที่ไม่ดีทั้งสิ้น เราอาจแยกตัวการที่ทำให้เกิดการย่ออย่างในโพลีเมอร์ได้เป็น 2 กลุ่มคือ

กลุ่มที่ 1 เป็นตัวการทางด้านพลังงาน แบ่งออกเป็น

- พลังงานจากความร้อน
- พลังงานกล
- พลังงานจากรังสี

กลุ่มที่ 2 เป็นตัวการทางเคมี แบ่งออกเป็น

- การเกิดไฮโดรลิซิส
- การเกิดออกซิเดชัน
- การเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ

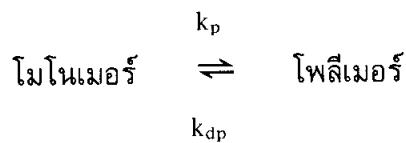
ตัวการแต่ละชนิดมีผลต่อการเกิดการย่ออย่างของโพลีเมอร์ ดังนี้

9.1.1) การย่ออย่างโดยความร้อน โพลีเมอร์ที่ใช้งานกับอุณหภูมิสูง ๆ จะเกิดการย่ออย่าง โดยสายโซ่โมเลกุลจะแตกออกหรือขาด ทำให้น้ำหนักโมเลกุลดลง ลักษณะของการย่ออย่างอาจเกิดได้ 2 ลักษณะคือ

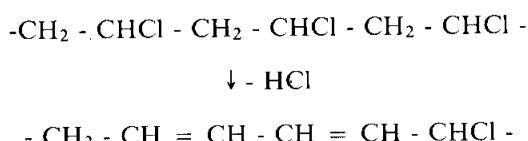
ก) การย่ออย่างแบบสุ่ม (random degradation) มักเกิดกับโพลีเมอไรเซชันแบบควบแน่น การแตกออกของสายโซ่จะเกิดที่จุดใด ๆ ก็ได้ในสายโซ่โพลีเมอร์ คือมีโอกาสเกิดการแตกออกได้ทุกแห่ง ทุกจุดไม่แน่นอน ส่วนที่เหลือจะยังคงใหญ่กว่าโมโนเมอร์

ข) เกิดคีโพลีเมอไรเซชัน (depolymerisation) หรืออาจเรียกว่า unzipping คือโมโนเมอร์จะหลุดออกทีละ 1 หน่วยจากสายโซ่โมเลกุล มักเกิดกับโพลีเมอร์ที่ได้จากโพลีเมอไรเซชันแบบรวมตัว

ตัวอย่างเช่นถ้าให้ความร้อนกับโพลีเมธิลเมราไครเลตสูง ๆ ในบรรยายกาศของในโตรเจนจะได้โนโนเมอร์กลับคืนมาเกือบ 99% แสดงว่ากรณีนี้เกิดดีโพลีเมอไรเซชันในการเกิดดีโพลีเมอไรเซชันนั้นจะเกิดต่อเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิซิลลิง (ceiling temperature, T_c) โดยที่อุณหภูมิซิลลิงหมายถึงอุณหภูมิที่อัตราการเกิดโพลีเมอไรเซชันเท่ากับอัตราการเกิดดีโพลีเมอไรเซชัน เพราะฉะนั้นถ้าอุณหภูมิสูงกว่านี้ ปฏิกิริยาจะเกิดย้อนกลับเนื่องจากอัตราการเกิดดีโพลีเมอไรเซชันสูงกว่า

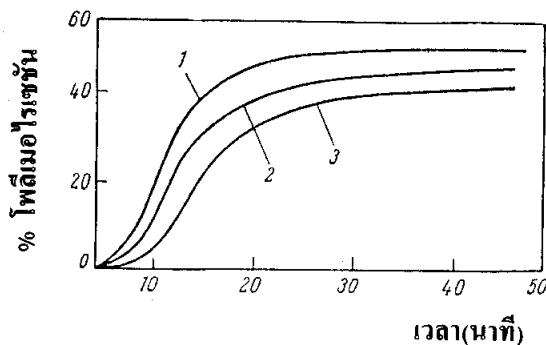


อุณหภูมิซิลลิงของโพลีเมอร์แต่ละตัวจะแตกต่างกันไป เช่นของโพลีเมธิลเมราไครเลต $T_c = 130^\circ\text{C}$ โพลีสไตรีนเมื่ออุณหภูมิ T_c ประมาณ 150°C แต่พบว่าโพลีสไตรีน เวลาเกิดดีโพลีเมอไรเซชันจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดด้วย ทำให้ได้โนโนเมอร์กลับมาประมาณ 60% และได้ผลิตผลอื่นปะปนมา เช่นถ้าผ่าน โพลีเมอร์บางตัว เช่นโพลีโพร์พิลินจะเกิดการย่อยสลายเร็วขึ้นถ้ามีออกซิเจน ดังนั้นเวลาผ่านกระบวนการแปรรูปซึ่งจำเป็นต้องใช้ความร้อนอาจจะเกิดการย่อยสลายได้จึงต้องผสมแอนติออกซิเดนต์ (antioxidant) เข้าไปในโพลีเมอร์ด้วย โพลีไวนิลคลอไรด์จะเกิดการย่อยสลายที่ต่างไปจากตัวอื่น ๆ คือแทนที่จะได้โนโนเมอร์ออกมา กลับได้เป็นไฮโดรเจนคลอไรด์ ถ้าอุณหภูมิประมาณ 100°C



ทำให้ได้สายโซ่โนโนเมอร์ไม่มีมิตัวเพิ่มขึ้น สีจะเปลี่ยนจากเหลืองไปเป็นสีเข้ม และแดงจนกระทั่งดำในที่สุด

จากการทดลองศึกษาดีโพลีเมอไรเซชันของโพลีเมธิลเมราไครเลตด้วยความร้อนแล้ววัดอัตราการเปลี่ยนแปลงที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้โพลีเมธิลเมราไครเลตที่มีดีกรีของโพลีเมอไรเซชันต่างกันคือ 390, 960 และ 4260 ดังรูปที่ 9.1

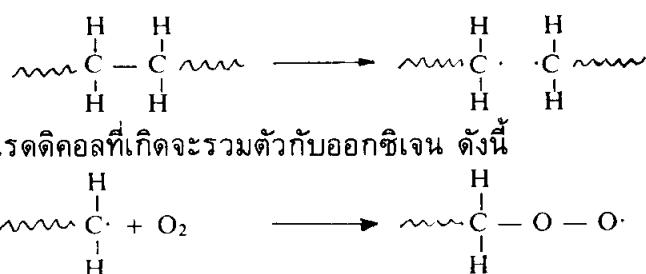


รูปที่ 9.1 แสดงอัตราการเกิดดีโพลีเมอไรเซชันของโพลีเมธิลเมทาไครเลตที่เวลาต่าง ๆ เส้นที่ 1 ดีกรีของโพลีเมอไรเซชัน 390, เส้นที่ 2-960, เส้นที่ 3-4260
ตารางที่ 9.1 ผลิตผลที่ได้จากการย่อยสลายของโพลีเมอร์ชนิดต่าง ๆ

โพลีเมอร์	หน่วยโครงสร้าง	$-\Delta H_p$ kcal/mole	ผลิตผลที่ได้จากการย่อยสลาย
Poly(methyl methacrylate)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	10-13	Monomer (> 90%)
Poly(methyl acrylate)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	20	Monomer (ca. 1%); large chain fragments
Poly- α -methylstyrene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	9.5	Monomer (> 90%)
Polystyrene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	17	Monomer (ca. 65%); dimer; trimer; tetramer
Polymethacrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	—	Monomer (ca. 85%)
Polyacrylonitrile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	17.3	Monomer (ca. 1%); small amount of HCN
Poly(vinylidene cyanide)	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	—	High yield of monomer
Polyethylene	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	22-25	Monomer (< 1%); large chain fragments
Polyisobutene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10	Monomer (20-50%); dimer; trimer; tetramer
Poly(vinyl chloride)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	—	Hydrogen chloride (> 95%)
Poly(vinylidene chloride)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	14.4	Ditto

9.1.2) การย่อຍສລາຍໂດຍພລັງຈານກລ ໃນໂພລີເມອຣທີມສາຍໄຊຢາ່ງ ນາງຄຮ້ງ ຄ້າໄດ້ຮັບແຮງກະທຳຈາກການນອກອາຈທຳໃຫ້ເກີດກາຍຍ່ອຍສລາຍໄດ້ ທີ່ເປັນພລໃຫ້ໜ້າໜັກໂມເລກຸລ ລດລົງ ຕ້ວອຢ່າງເຊັ່ນເມື່ອໂພລີເມອຣໄດ້ຮັບແຮງກະທຳດ້ວຍອັຕຣາກາຣເລື່ອນໄຫລສູງໄມ່ວ່າຈະອູ່ໃນ ສຖານະສາຮລາຍຫົວໝອງແຂ່ງກົມາກທຳໃຫ້ເກີດກາຍຈິກຂາດໄດ້

ໃນຍາງຮຽນໝາດທີມີ້ນ້າໜັກໂມເລກຸລສູງຄື່ງ 5×10^5 ຈະມີຄວາມໜີດມາກຈົນໄມ່ສາມາດ ຜ່ານກະບວນກາຣແປຣູບໄດ້ ແລະຈະຜສນສາຮເຕີມແຕ່ງແລະຕ້ວແກ້ໄຂ (curing) ກົຍາກໃນກາງ ປົກປົບຕິ ດັ່ງນັ້ນຈຶ່ງຕ້ອງນໍາຍາງນີ້ໄປໜ່າງກະບວນກາຣໜີດດ້ວຍຄູກກັ້ງເໜັກຫັກ ຈົນ ດ້ວຍອັຕຣາ ກາຣມູນທີ່ແຕກຕ່າງກັນໄປ ຈະໄດ້ພລິດພລືທີ່ຍື່ອນນີ້ມີກວ່າເດີມ ສາມາດຜສນຜສນສາຮເຕີມແຕ່ງໄດ້ ຈ່າຍເຊັ່ນ ກະບວນກາຣດັ່ງກ່າວນີ້ອ່ານຈະທຳໃຫ້ສາຍໄຊໂມເລກຸລສັ້ນລົງເພຣະຜລຂອງແຮງກະທຳ ທີ່ເປັນພລັງຈານກລ ທຳໄຫ້ມີຄວາມໜີດລດລົງ ແລະກາຍຍ່ອຍສລາຍນີ້ຈະເກີດເວົ້າຂຶ້ນຄ້າມືດ້ວຍອົກສີໄດ້ ເຊັ່ນອອກສີເຈັນອູ່ດ້ວຍ ປົກປົບຕິຈະເກີດດັ່ງນີ້

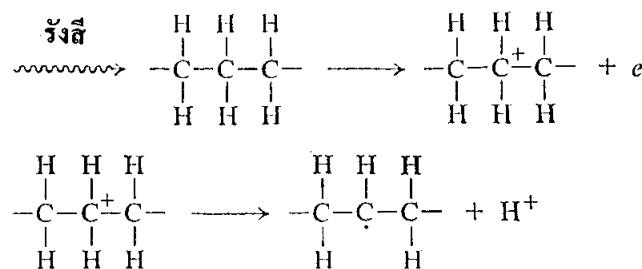


ໂພລີເມອຣທີ່ອູ່ໃນສຖານະເປັນສາຮລາຍ ເມື່ອໄດ້ຮັບພລັງຈານກລຈະເກີດກາຍຍ່ອຍສລາຍ ໄດ້ເຊັ່ນກັນ ເຊັ່ນຄ້າກວນແຮງ ຈະພບວ່າຄວາມໜີດຂອງສາຮລາຍລດລົງ ແນຍໍຖື່ງໜ້າໜັກໂມເລກຸລເນີ້ນລດລົງ ພຣອກາຮັນຄລື່ນອຸລຕຣາໂໂນນິກເຂົ້າໄປໃນສາຮລາຍຂອງໂພລີເມອຣ ກົຈະມີພລເຊັ່ນເດີວັກັນ ກາຣຳກຳສາຮລາຍເຂົ້າໄປໃນທ່ອເລັກ ຈົນ ດ້ວຍແຮງກະທຳທີ່ມີອັຕຣາກາຣເລື່ອນໄຫລສູງ ທຳໄຫ້ເກີດກາຍຍ່ອຍສລາຍໄດ້ເຊັ່ນເດີວັກັນ

9.1.3) ກາຣຍ່ອຍສລາຍໂດຍພລັງຈານຈາກຮັງສີ ໂພລີເມອຣທີ່ນໍາໄປໃຊ້ຈານສ່ວນນາກ ຈະຕ້ອງຄູກແສງເກີບທັນນັ້ນ ເພຣະະນັ້ນໂກສເກີດກາຍຍ່ອຍສລາຍໂດຍພລັງຈານຈາກຮັງສີຈີ່ມີ ມາກທີ່ເດີວັ ຮັງສີດັ່ງກ່າວຈາກທຳໃຫ້ເກີດກາຣເວົ້າ (exciting) ພຣອກາຈທຳໃຫ້ເກີດກາຣອີອີໃນ໌ ທີ່ເປັນເວົ້າຮັງສີພລັງຈານສູງ ກຣີນີແຮກພລັງຈານມີເພີ່ງພອທີ່ຈະເຮົາໃຫ້ອີເລັກຕຣອນຍ້າຍໄປອູ່ໃນອອຣົບຕັລໃໝ່ທີ່ມີຮະດັບພລັງຈານສູງກວ່າເດີມ ທີ່ອ່າຈນໍາໄປສູ່ກາຣແຕກອອກຂອງພັນນະຮະຫວ່າງອະຕອນ ແຕ່ອະຕອນທີ່ເກີວ່າຂ້ອງຈະໄມ້ມີກາຣສູ່ງເສີຍຫົວໝອຮັບອີເລັກຕຣອນ ທຳໄຫ້ເກີດພຣີແຮດດີຄອລແຕ່ຄ້າພລັງຈານສູງເຊັ່ນຈະທຳໃໝ່ໂກສເກີດກາຍຍ້າຍອີເລັກຕຣອນອອກຈາກອະຕອນ ທຳໄຫ້ເກີດກາອີອີໃນ໌ ໄດ້ເປັນອີອອນ

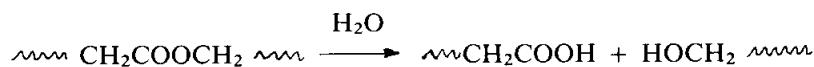
รังสีอุลตราไวโอลे�ตที่มาจากการดูดอาทิตย์ สามารถทำให้เกิดการเร้าได้ เพียงความยาวคลื่นขั้นน้ำด 350 nm. ก็มีพลังงานเพียงพอที่จะถลายพันธะระหว่างคาร์บอน แล้วเกิดแกรดดิคอลขึ้น จากนั้นก็อาจเกิดปฏิกิริยาดีโพลีเมอร์ไซซัน หรืออาจเกิดการเชื่อมโยงแบบร่างแหกได้ ถ้าเกิดดีโพลีเมอร์ไซซันก็ทำให้โพลีเมอร์อ่อนลง ถ้าเกิดการเชื่อมโยงแบบร่างแหก ก็ทำให้โพลีเมอร์แข็งขึ้น ซึ่งล้วนแต่ทำให้โพลีเมอร์ที่ใช้งานอยู่มีคุณสมบัติเปลี่ยนไปจากเดิม และเป็นไปในทางที่ไม่ต้องการ ทำให้ผิวประpareและแตกระแหง โพลีเมอร์ที่เคยใส่ก็จะชุ่มน้ำ เนื่องจากมีพันธะคู่เกิดมากขึ้น ทำให้คุณลักษณะมากขึ้น โพลีสไตรีนจะเกิดการย่อถลายได้เร็วมากถ้าถูกแสงแดด ขณะที่โพลีเมธิลเมราไครเลตจะคงทนมากกว่า ส่วนพลาฟิล์มที่ใช้เป็นสีหรือแผ่นฟิล์ม การย่อถลายจะทำให้ค่อย ๆ เปลี่ยนเป็นสีเหลือง และนาน ๆ ไปจนหลุดออกมารูปเป็นผง

ส่วนรังสีที่มีพลังงานสูง ๆ โดยปกติจะไม่พบ นอกจგาทำการศึกษาวิจัย เช่นการให้รังสีเบตา โดยอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่เร็ว หรือรังสีแกมมา จะเกิดการอิօอในชั้นโดยที่เกิดอิօอนจากขั้นจั๊ดไฮโดรเจนออกไปได้สายโซ่แกรดดิคอล แล้วสายโซ่แกรดดิคอลอาจจับคู่เกิดโครงสร้างแบบร่างแหก หรืออาจเกิดการย่อถลายอีกต่อไป แล้วแต่ชนิดของโพลีเมอร์ เช่น โพลีเอธิลีนจะเกิดโครงสร้างแบบร่างแหกมากกว่า แต่โพลีเมอร์อื่น ๆ ส่วนใหญ่เกิดการย่อถลายไปเรื่อย ๆ

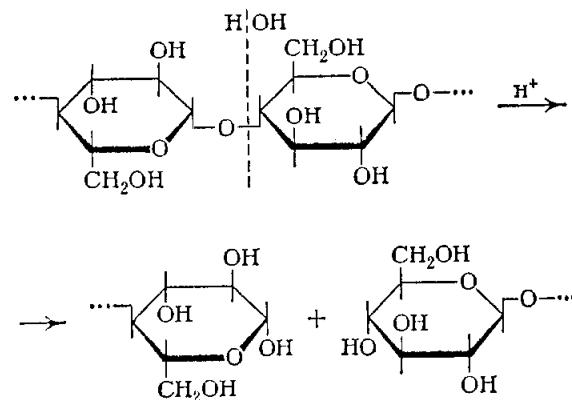


เมื่อโพลีเอธิลีนถูกแสง จะเกิดโครงสร้างแบบร่างแหกนั้น ปริมาณโครงสร้างจะเพิ่มตามปริมาณการฉายแสง ผลอันนี้จะทำให้อุณหภูมิจุดอ่อนตัวของโพลีเอธิลีนสูงขึ้นและไม่หลอมแม้ว่าอุณหภูมิจะสูงเกินอุณหภูมิ T_m แต่มีสถานะคล้ายยาง สิ่งที่พบอีกอย่างหนึ่ง เมื่อโพลีเอธิลีนถูกแสงก็คือดีกรีของความเป็นผลึกจะลดลง ซึ่งทดสอบได้ด้วยรังสีเอกซ์ โดย X-ray diffraction photograph

9.1.4) การย่อยสลายจากการเกิดไฮโดรลิซิส พลีเมอร์ที่เกิดจากโพลีเมอไรเซนแบบควบแน่นส่วนใหญ่มักจะถูกย่อยสลายได้โดยการไฮโดรไลซ์ เช่นโพลีเอสเทอร์

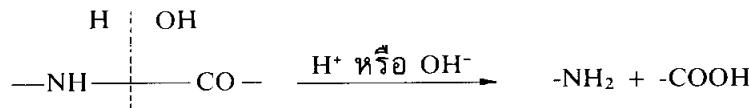


ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะถูกเร่งให้เร็วขึ้นถ้ามีไฮโดรเจนออกไซด์ชั่วคราวในนอกจากนี้ตัวเร่งในธรรมชาติ เช่น เอนไซม์ ก็เป็นตัวเร่งให้เกิดไฮโดรลิซิสด้วยเช่นกัน พวกโพลีเมอร์ประเภทอะตอมต่างชนิดกันในสายโซ่ เช่น โพลีอะซีโตล โพลีเอสเทอร์ และโพลีไโนด์จะถูกไฮโดรไลซ์ง่ายกว่าโพลีเมอร์ประเภทอะตอมในสายโซ่ชนิดเดียวกัน ตัวอย่าง โพลีอะซีโตลในธรรมชาติ คือ โพลีซัคคาไรด์ เกิดไฮโดรลิซิสแล้วได้เมโนซัคคาไรด์ นั่นคือ ไฮโดรลิซิสที่สมบูรณ์ของแป้ง และเซลลูโลสจะได้น้ำตาลกลูโคส การแตกออกของพันธะในเชิงอะซีโตลได้หมู่ไฮดรอกซิล และ อัลดิไฮด์ดังนี้



โพลีซัคคาไรด์ จะเกิดไฮโดรลิซิสเมื่อมีไฮโดรเจนออกไซด์ชั่วคราวเป็นตัวเร่งถ้าเป็นไฮดรอกซิลชั่วคราวจะไม่เกิดไฮโดรลิซิส เพราะฉะนั้นโพลีซัคคาไรด์จะเสียหายในสารละลายน้ำที่เป็นเบส แต่จะถูกย่อยสลายในสารละลายน้ำที่เป็นกรด หรือถ้ามีเอนไซม์ก็จะถูกย่อยสลายเช่นกัน

โพลีเมอร์ที่มีพันธะเอไมด์ในสายโซ่ไม่เลกูลจะเกิดไฮโดรลิซิสได้ถ้ามีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่ง และจะได้หมู่อะมิโน กับหมู่คาร์บอฟอฟิล

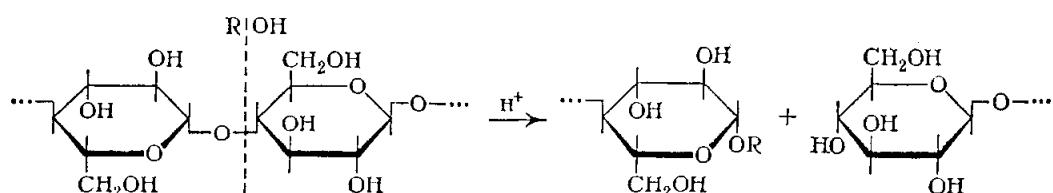


โพลีเอสเทอร์จะเกิดไฮโดรลิซิสได้เช่นกันในการณ์ที่มีกรด หรือเบสเป็นตัวเร่ง

โดยเนพาะเบสจะเป็นตัวเร่งที่ดีกว่ากรด ผลิตผลที่ได้จากการแตกออกของพันธะเอสเทอร์ จะได้เป็นสายโซ่ที่มีหมู่สุดท้ายเป็น แอลกอฮอล์และการ

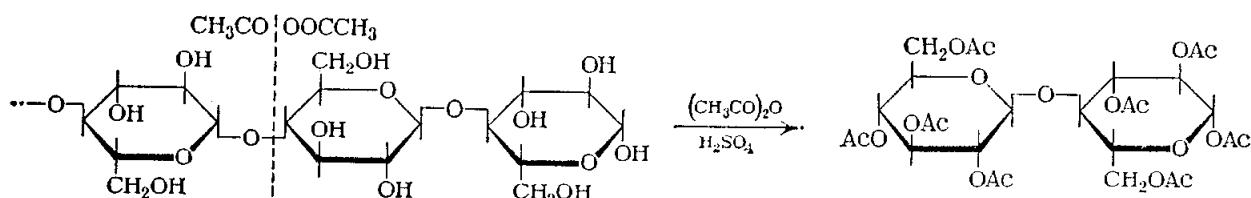


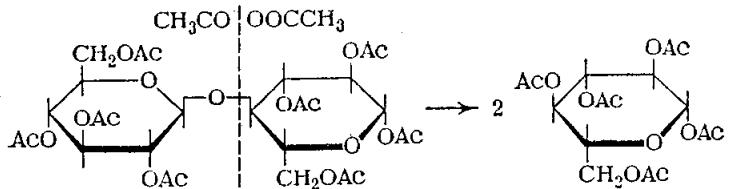
ตัวการที่ทำให้เกิดไฮโดรลิซคือน้ำซึ่งเป็นตัวการที่เร้าปฏิวัติในสภาพทั่วๆไป นอกจากนี้ที่อาจพบอีกคือแอลกอฮอล์ เรียกว่า แอลกอฮอลลิซิส (alcoholysis) เช่นในโพลีซัคคาไรด์ ถ้าเกิดแอลกอฮอลลิซิส โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง จะเกิดปฏิกิริยาการย่อยสลายได้สารที่มีหมู่สุดท้ายเป็นไกลค็อกไซด์ กับ ไฮดรอกซิล ดังนี้



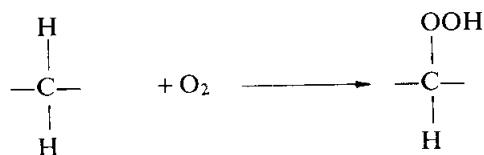
วิธีทางกลุ่มที่เกิดจากการย่อยสลายเซลลูโลสหรือโพลีซัคคาไรด์ที่สมบูรณ์ ทำได้โดยการใช้กรดเกลือความเข้มข้นสูง ปกติเซลลูโลสซึ่งมีลักษณะความเป็นผลึกสูงนี้จะย่อยสลายได้ยาก เพราะเสถียรกว่าโพลีเมอร์อื่นๆ ถ้าเซลลูโลสอยู่ในสถานะเข็ง แต่ถ้าเป็นสารละลายจะถูกย่อยสลายได้ เพราะฉะนั้นถ้าใช้กรดเกลือความเข้มข้นสูงจะย่อยสลายได้รวดเร็วและได้กลุ่ม

ถ้าเซลลูโลสทำปฏิกิริยากับอะซิติกแอนไฮไดรต์โดยมีกรดชัลฟูริกอยู่ด้วย เพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น จะเกิดแอลกิโอลลิซิส (acidolysis) ได้ผลิตผลเป็นเซลโลบิโอส ออกตา-อะซิตेट (cellobiose octaacetate) ออกมาก่อน และสุดท้ายจะได้กลุ่ม เพนตัคีเตต (glucose pentacetate) ดังปัจจุบัน

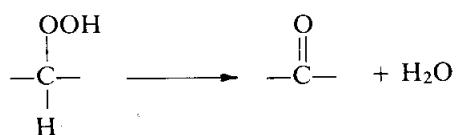




9.1.5) การย่อysถลายจากการถูกออกซิไดซ์ การย่อysถลายที่เกิดในโพลีเมอร์ ซึ่งมีผลมาจากการถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจน นับเป็นการย่อysถลายที่พบมากเช่นกัน แต่กลไกของการเกิดออกซิเดชันในโพลีเมอร์ค่อนข้างจะซับซ้อนมาก และเปลี่ยนแปลงไปตามแต่ชนิดของโพลีเมอร์ จากงานวิจัยพบว่าออกซิเดชันที่เกิดในโพลีเมอร์พวกไฮโดรคาร์บอน เช่น โพลีเอธิลีน โพลีพาราฟลีน และยาง จะมีกลไกที่แตกต่างกันไปในกระบวนการออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนอีมตัวและไม่อีมตัว พิจารณาการเกิดออกซิเดชันในโพลีเอธิลีนก่อน เนื่องจากเป็นไฮโดรคาร์บอนอีมตัว ถ้าไม่ได้ถูกแสวงจากความอาทิตย์ จะเกิดออกซิเดชันโดยออกซิเจน้อยมาก ลักษณะที่ถูกออกซิไดซ์คือออกซิเจนจะสอดเข้า ตั้งระหว่างอะตอมของcarbon กับ carbon ของตัวไฮโดรเจน ได้ไฮโดรเปอร์ออกไซด์

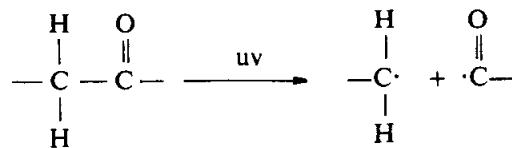


ถ้าหากอุณหภูมิสูงขึ้น ไฮโดรเปอร์ออกไซด์อาจจะถลายน้ำได้หมู่คิโตอน กับน้ำดังนี้

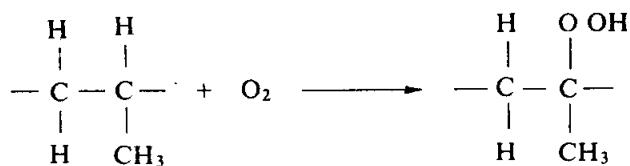


การเกิดออกซิเดชันลักษณะดังกล่าวไม่ทำให้เกิดการย่อysถลายภายในสายโซ่ เพียงแต่เกิดหมู่คิโตันขึ้นมากภายในสายโซ่โมเลกุล สีจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง ความแข็งแกร่งจะลดน้อยลง

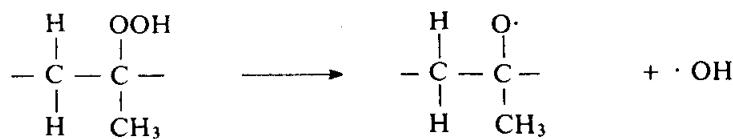
ในการนีที่ถูกแสวงอยุตตราไว้โดยelect ปฏิกิริยาจะซับซ้อนมากขึ้น และจะเกิดแรดดิคลอลสายโซ่จะถูกย่อysถลาย



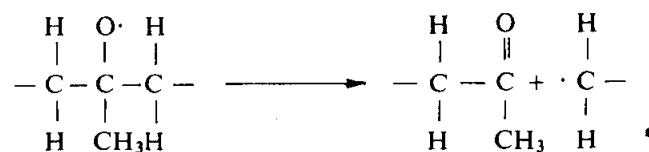
แรดดิคอลที่เกิดจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีกได้ เกิดการเร่งยัตโนมติ อัตราการใช้ออกซิเจนจะเพิ่มตามเวลา โพลีเอธิลีนจะเปราะและมีรอยแตก แต่ถ้าไปพิจารณากรณีของโพลีโพร์พิลีน จะแตกต่างไปจากโพลีเอธิลีน ถ้าโพลีโพร์พิลีนที่บรรจุสารบอนอะคอมติดยกมิ ควรบอนอะคอมติดยกมินจะมีโอกาสเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้มากกว่าคาร์บอนเตาอื่น



จะได้ไซโตรเปอร์ออกไซด์ ซึ่งจะเกิดการแตกตัวออกเป็นแรดดิคอล



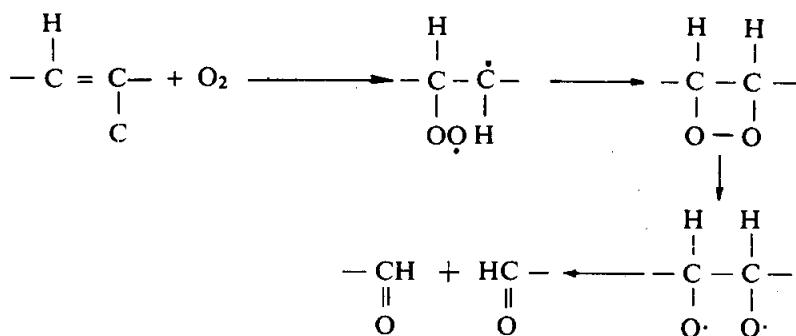
จากนี้จะเกิดการแตกออกของสายโซ่ตามมาอย่างรวดเร็วดังนี้



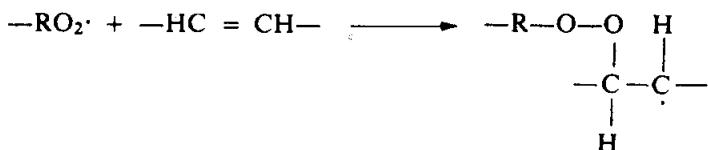
แรดดิคอลที่เกิดจากปฏิกิริยาการย่อยสลายนี้จะเกิดปฏิกิริยาอื่น ๆ ต่อไปอีก เช่น อาจไปดึงอะคอมไฮดรอเจนจากโมเลกุลอื่น ทำให้มอเลกุลนั้นเกิดแรดดิคอลขึ้นอีก กรณีของโพลีโพร์พิลีนจะเกิดออกซิเดชันได้มากขึ้นถ้าได้รับแสงอุณหภูมิไวโอเลต หรือได้รับอุณหภูมิสูงขึ้น

ในโพลีสไตรีน การเกิดออกซิเดชันจะเกิดได้ช้ากว่าในโพลีโพร์พิลีน เนื่องจาก การกีดขวางของวงเบนซีน จึงทำให้เสถียรกว่าโพลีโพร์พิลีน ถ้าเป็นโพลีเมอร์ที่บรรจุ

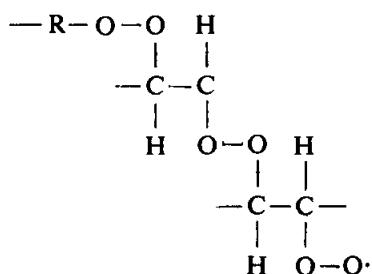
พันธะคู่ เช่น ยาง จะมีกลไกในการเกิดออกซิเดชันรัวกว่าพวกโพลีเมอร์ที่เป็นไฮโดรคาร์บอน อิมดั่ว การย่อยสลายของสายโซ่ไม่เกิดจะได้หมู่สุดท้ายเป็นอัลกอไรด์



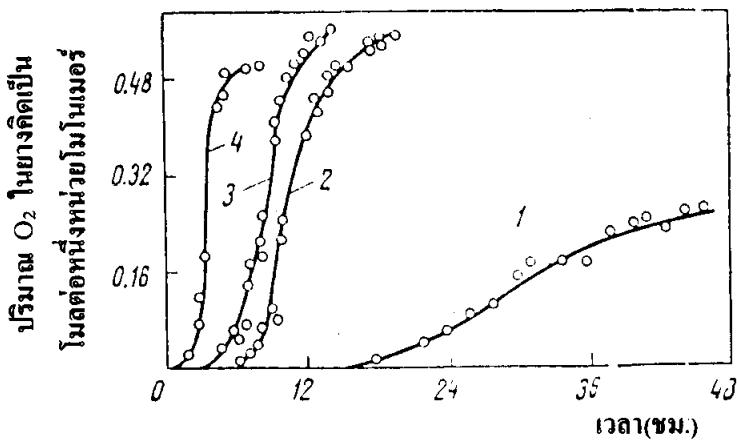
ในการณ์ที่มีแรดิติกอล ออกซิเจน พันธะคู่ระหว่าง carbonyl อะตอม อยู่ด้วยกัน จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันดังนี้



ผลิตผลดังกล่าวจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนต่อไปอีก ทำให้ได้เป็นโครงร่างแห้งดังนี้



โครงร่างแห้งที่เกิดคล้าย ๆ กับการเกิดวัลคาด้านในยางโดยกำมะถัน การเกิดโครงร่างแห้งกับออกซิเจนดังกล่าว ทำให้ยางที่ใช้ไปนาน ๆ แข็งกระด้างตามที่เราพบกันเสมอ นอกจากนี้ยังพบว่า การเกิดออกซิเดชันในยางนั้นจะมีอัตราเร็วขึ้นถ้าใส่เหล็กสเตียรอยด์ ลงไป ดังรูปที่ 9.2



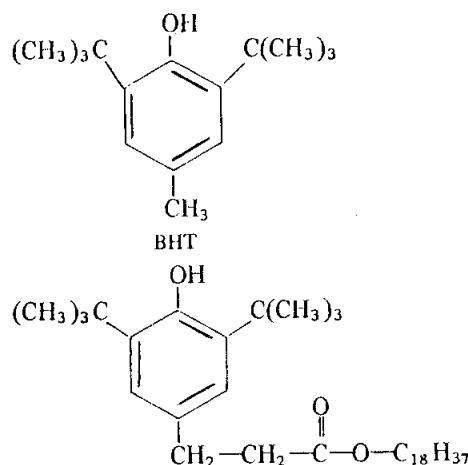
รูปที่ 9.2 ผลจากการเติมเหล็กสเตียเรตลงไปในปฏิกิริยาออกซิเดชันของยางที่อุณหภูมิ 120°C (เส้นที่ 1 - ไม่ใส่เหล็กสเตียเรต, เส้นที่ 2 - ใส่ 0.5%, เส้นที่ 3 - ใส่ 1%, เส้นที่ 4 - ใส่ 1.5%)

9.2) สารเติมแต่งในโพลีเมอร์ (Additives for polymers)

จากหัวข้อที่ 9.1 ทำให้ทราบว่าโพลีเมอร์ที่นำไปใช้งานนั้น ถ้านำไปใช้เลยโดยไม่ได้ใส่สารเติมแต่งบางชนิดเข้าไป จะพบว่าโพลีเมอร์นั้นขาดความคงทนคือไม่เสื่อม褪色ไปได้ไม่นานจะเกิดการย่อยสลายทำให้คุณสมบัติเปลี่ยนไปในทางที่ไม่ต้องการ ในหัวข้อนี้จึงจะกล่าวถึงการใส่สารเติมแต่งลงไปในโพลีเมอร์เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของโพลีเมอร์ให้เหมาะสมและคงทนต่อการใช้งานมากขึ้น นอกจากนี้จะได้กล่าวรวมถึงสารเติมแต่งอื่น ๆ บางชนิดที่ช่วยทำให้สีสวยงามนำไปใช้หรือบางชนิดช่วยปรับปรุงคุณสมบัติให้เหมาะสม เช่น ถ้าแข็งเกินไปก็ทำให้อ่อนลงได้หรือถ้าอ่อนไปก็ทำให้แข็งแรงเพิ่มขึ้น เป็นต้น

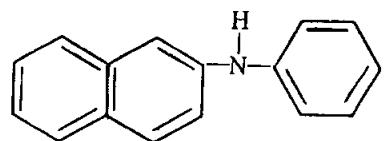
9.2.1) แอนติออกซิเดนต์และสเตบิไลเซอร์ (Antioxidants and stabilizers) โพลีเมอร์ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ส่วนใหญ่จะเกิดการย่อยสลายได้ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น หรือถูกแสงหรือถูกออกซิไดซ์โดยออกซิเจนในอากาศ ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวมาแล้ว ดังนั้นในการนำไปใช้งานไม่ว่าจะในรูปของพลาสติก ยาง เส้นใย และガ๊ส มักจะมีการผสมสารเติมแต่งเข้าไปในโพลีเมอร์ สารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปเพื่อช่วยให้โพลีเมอร์เสื่อมมากขึ้นเรียกว่าสเตบิไลเซอร์ ถ้าเป็นสเตบิไลเซอร์ที่ป้องกันไม่ให้เกิดการออกซิไดซ์ เรียกว่า แอนติออกซิเดนต์ แต่ถ้าเป็นสเตบิไลเซอร์ที่ช่วยไม่ให้ถูกแสง หรือความร้อน หรือพลังงานอื่น ๆ ก็คงเรียกว่าสเตบิไลเซอร์อย่างเดิม แต่อาจเดิมไปว่า สเตบิไลเซอร์สำหรับอะไร เช่น สเตบิไลเซอร์สำหรับความร้อน หรือ สเตบิไลเซอร์สำหรับแสงอุլตราไวโอเลต เป็นต้น

แอนติออกซิเดนต์ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกโดย คัดเวลล์ (Cadwell), วิงเคลเมน (Winkelman) และเกรย์ (Gray) คือ อะซี托ลดีไซด์ แอนนิลิน (VGB) และแอลดอยล์-แอลฟาร์-แฟฟิลามีน (Agerite resin) ซึ่งได้จากปฏิกิริยาของอะโรเมติกเอมีนกับอะลิฟาติกอัลดีไซด์ ซึ่งยังคงใช้อยู่ในขณะนี้ นอกจ้านี้ก็ยังมีแอนติออกซิเดนต์อื่น ๆ ที่ใช้ในการค้าในปัจจุบัน เช่น พวก เอมีน ฟีโนล ที่มีหมู่กีดขวางมาก ๆ ตัวอย่างเช่น butylated hydroxytoluol (BHT) และ fatty ester ของ hindered phenol ซึ่งใช้ในผลิตภัณฑ์หุ้มห่ออาหาร

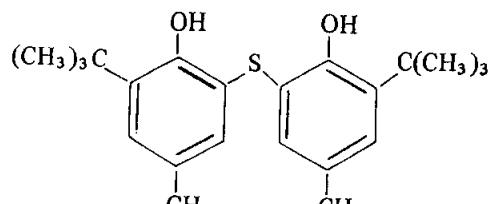


Fatty ester of hindered phenol

การใช้สารเคมีเป็นแอนติออกซิเดนต์มีข้อควรคำนึง 2 ประการที่สำคัญ คือ ความเป็นพิษ และการเกิดสี การใช้แอนติออกซิเดนต์เติมใส่ในโพลีเมอร์ที่จะต้องใช้งานเกี่ยวกับอาหารจะต้องได้รับการตรวจสอบอย่างละเอียดรอบคอบ และต้องได้รับอนุญาตจากสถาบันควบคุมมาตรฐานอาหาร หรือสถาบันที่เกี่ยวข้อง เช่น สำนักงานคณะกรรมการคุุมครองผู้บริโภค และสำนักงานคณะกรรมการอาหารและยา ก่อน ถ้าเป็นแอนติออกซิเดนต์ที่ใช้กับยางก็ต้องพิจารณาดูว่าสารเติมแต่งที่จะใส่ลงไปนั้นจะทำให้เกิดรอยด่างขึ้นในโพลีเมอร์นั้นหรือไม่ เช่นถ้าเป็นยางรถยนต์การใช้คาร์บอนดำผสมก็ไม่มีข้อเสียหายอะไร แต่ถ้าเป็นยางที่ต้องการสีขาว ก็ต้องเลือกใช้แอนติออกซิเดนต์ที่ไม่มีสี แอนติออกซิเดนต์ที่ใช้กับยาง กรณีมีสีใช้ phenyl-β-naphthyl amine กรณีไม่มีสีใช้ hindered phenol ที่เชื่อมโยงด้วยชัลเฟอร์

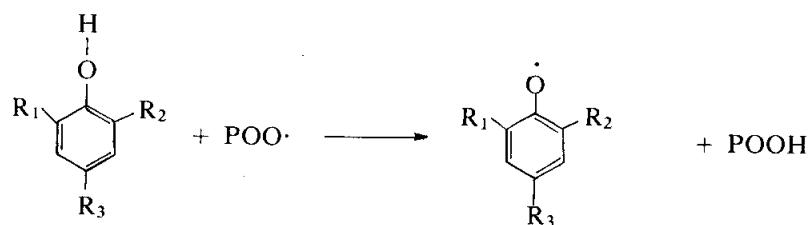


Phenyl- β -naphthyl amine
(PBNA), staining

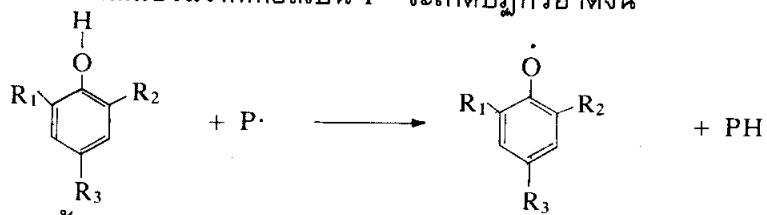


2,2'-thiobis(4-methyl-6-*tert*-butyl phenol), nonstaining

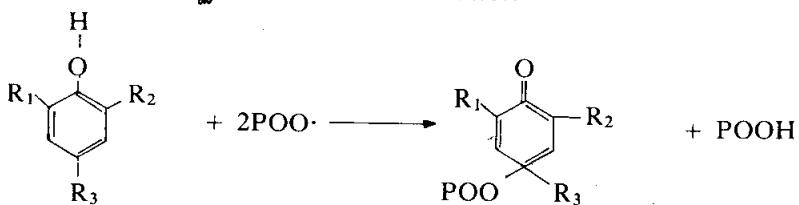
แอนติออกซิเดนต์เหล่านี้เมื่อยูไนโพลีเมอร์ จะช่วยป้องกันการเกิดออกซิไดซ์ โดยจะทำปฏิกิริยากับโพลีเมอร์แรดดิคอล ($\text{PO}_2\cdot$) โดยให้ออกไซโตรเจนไป แล้วตัวแอนติออกซิเดนต์เปลี่ยนเป็นแรดดิคอลเอง แต่เป็นแรดดิคอลที่เสถียรไม่เกิดปฏิกิริยาอีกดังนี้



หรือถ้าโพลีเมอร์แรดดิคอลเป็น P· จะเกิดปฏิกิริยาดังนี้



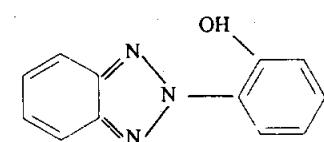
บางครั้งอาจเกิดปฏิกิริยาการย้ายสายโซ่ดังนี้



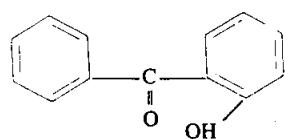
ปฏิกริยาดังกล่าวมานี้ช่วยให้โพลีเมอร์หยุดเกิดการย่อยสลายต่อไป โพลีเมอร์ที่มีพันธะคู่มากจะมีโอกาสเกิดออกซิเดชันได้มากกว่าโพลีเมอร์ที่มีพันธะคู่น้อย การเติมสารแอนติออกซิเดนต์จึงต้องเติมในปริมาณที่แตกต่างกัน เช่น ถ้ามีพันธะคู่เพียง 4 คู่ ต่อพันธะเดียว 1000 พันธะ ก็เติมแอนติออกซิเดนต์ประมาณ 0.1% ถ้ามีพันธะคู่มากขึ้นก็เพิ่มแอนติออกซิเดนต์ให้มากขึ้น

โพลีไวนิลคลอไรด์ซึ่งมักเกิดการย่อยสลายโดยการขัด HCl ออกจากโมเลกุล การป้องกันให้ใช้สารพวกเกลือสูตรของโลหะหนัก เช่น แบบเรียม แคดเมียม ตะกั่ว สังกะสี และแคลเซียม ซึ่งสามารถทำปฏิกริยากับ HCl ได้ กลไกของปฏิกริยาการย่อยสลายของโพลีไวนิลคลอไรด์ยังค่อนข้างไม่ชัดเจน ดังนั้นการป้องกันการย่อยสลายก็พยายามทำโดยทางห้องจับ HCl ที่จะหลุดออกจากโมเลกุล การเติมสารพวกสูตรของโลหะหนักลงไปช่วยให้โพลีไวนิลคลอไรด์เสื่อมมากขึ้น พบว่าทันความร้อนได้สูงถึง 175°C. เป็นเวลา 10-15 นาที. นอกจากสเทบิไลเซอร์ที่เป็นสูตรของโลหะหนักแล้วยังมีสารประกอบอื่น ๆ ที่ใช้ได้ดี เช่น สารประกอบออร์กาโน-ทิน สารประกอบอีพอกซี สารประกอบฟอสไฟต์ และฟีโนล เป็นต้น

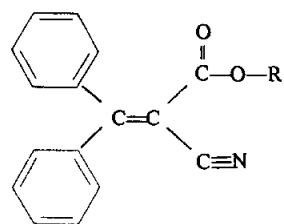
พ ragazzi เบบิไลเซอร์ที่ช่วยป้องกันการสลายตัวที่เกิดจากแสง โดยเฉพาะแสงจากดวงอาทิตย์ซึ่งเป็นแสงที่อยู่ในช่วงความยาวคลื่น 300-400 nm. สารที่จะช่วยป้องกันได้ดีคือจะเป็นสารที่ดูดกลืนแสงช่วงนี้ได้ดี และถ้าออกมาเป็นความร้อนต่ำ ๆ หรือแสงที่มีความยาวคลื่นสูงกว่า เช่น เป็นช่วงอินฟราเรด เป็นต้น พบว่า ควรบอนด์สารดูดกลืนแสงอุลตราไวโอลেตได้มาก และยังอาจทำปฏิกริยากับฟรีเอดดิคอลที่อาจเกิดขึ้นได้ด้วย นอกจากนี้ยังมีสารประกอบข้างล่างนี้ ที่สามารถดูดกลืนแสงอุลตราไวโอลেตได้ดีเช่นกัน เนื่องจากมีพันธะคู่ค่อนขุนเกต รูปที่ 9.3 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงอุลตราไวโอล์โดยสารประกอบข้างล่างทั้ง 5 ตัว



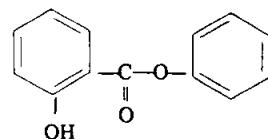
2-(Hydroxyphenyl)benzotriazole



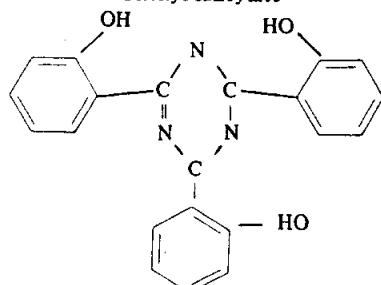
2-Hydroxybenzophenone



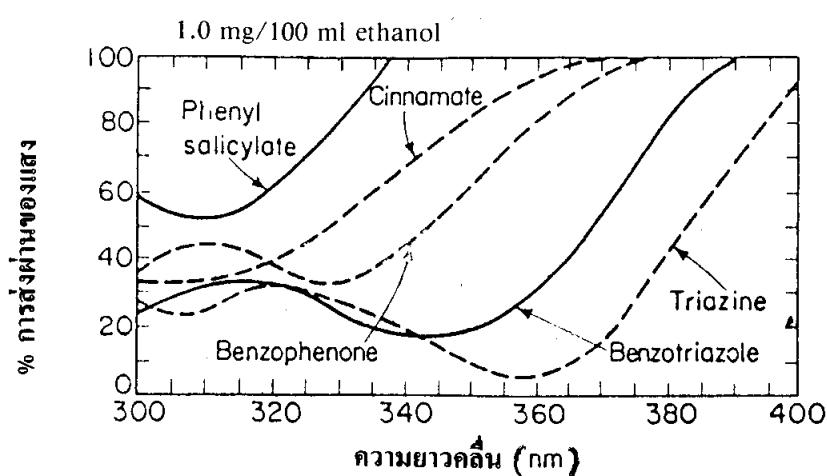
Alkyl-2-cyano-3-phenyl cinnamate
(substituted acrylonitrile)



Phenyl salicylate

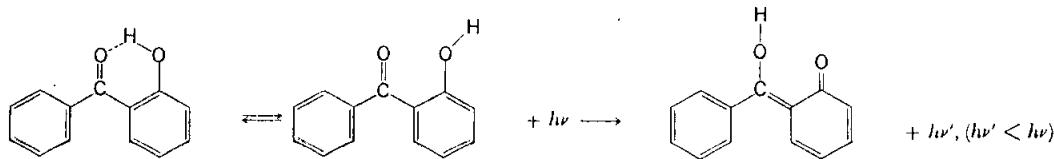


1,3,5-Tris(2'-hydroxyphenyl)triazine



รูปที่ 9.3 แสดงเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของแสงอุลตราไวโอล็อกโดยสารประกอบต่าง ๆ ทั้ง 5 ตัว

ตัวอย่างปฏิริยาของสารประกอบ 2-ไฮดรอกซีเบนโซฟิโนน เมื่อได้รับแสง อุลตราไวโอล็อกแล้วคายพลังงานออกม่าต่ำกว่าเดิม



9.2.2) พลาสติไซเซอร์ (plasticizers) พลาสติไซเซอร์เป็นสารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปในโพลีเมอร์ เพื่อปรับปรุงให้มีคุณสมบัติขึ้น เหมาะสมกับการใช้งาน โดยไปช่วยลดความแข็งทำให้แตกยากขึ้น โดยที่พลาสติไซเซอร์จะไปช่วยให้โมเลกุลของโพลีเมอร์เกิดการเคลื่อนไหวง่ายขึ้น ทำให้อุณหภูมิ T_g ลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง จึงทำให้โพลีเมอร์ที่มีสมบัติแข็ง เปราะเหนือนแก้ว เปลี่ยนเป็นอ่อน ยืดหยุ่น และเหนียวขึ้น ตัวอย่างเช่น โพลีไวนิลคลอไรด์ถ้าไม่เติมไวนิลอะซีเตตจะแข็งเกินไป ต้องเติมไวนิลอะซีเตต เป็นพลาสติไซเซอร์จะช่วยทำให้ยืดหยุ่นขึ้น ในกรณีที่พลาสติไซเซอร์ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยากับโพลีเมอร์เกิดเป็นโคโพลีเมอร์ คือโมเลกุลของพลาสติไซเซอร์เกิดพันธะโคเวเลนต์กับโพลีเมอร์ กรณีเช่นนี้เรียก พลาสติไซเซอร์ภายใน (internal plasticizer) แต่ถ้าพลาสติไซเซอร์ที่เติมลงไปไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น เป็นเพียงส่วนผสมอยู่ในโพลีเมอร์ กรณีนี้เรียกพลาสติไซเซอร์ภายนอก (external plasticizer)

พลาสติไซเซอร์ที่ดีจะต้องรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับโพลีเมอร์ และต้องคงทน ไม่หลุดออกไปจากโพลีเมอร์ได้ง่าย ดังนั้นพลาสติไซเซอร์ควรมีแรงดึงดันกับโพลีเมอร์ได้คือมีสภาวะข้าว ส่วนการที่จะอยู่ได้คงทนก็ต้องมีความดันไฮดร่า และมีอัตราการซึมผ่านต่ำ จะได้ไม่หลุดออกจากโพลีเมอร์ได้ง่าย ๆ เพื่อให้ได้สมบัติทั้งสองอย่างดังกล่าวควรใช้พลาสติไซเซอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ๆ

ประสิทธิภาพของพลาสติไซเซอร์อยู่ที่ว่าเปลี่ยนคุณสมบัติไปสู่สิ่งที่เราต้องการได้มากน้อยเพียงใดซึ่งอาจทำได้โดยการทดสอบหลาย ๆ ครั้ง จากการสังเกต ค่าอุณหภูมิ T_g ที่ลดลงหรือความหนืดของสารละลายโพลีเมอร์ในพลาสติไซเซอร์ เป็นต้น

ชนิดของพลาสติไซเซอร์ที่ใช้กันอยู่แบ่งออกได้เป็นกลุ่ม ๆ ดังนี้

- ฟอร์เฟอเรตอเรต (phthalate esters) ใช้มากที่สุด ในบรรดาพลาสติไซเซอร์ทั้งหมด โดยใช้ตัวนี้มากกว่าครึ่งหนึ่งของพลาสติไซเซอร์ทั้งหมดรวมกัน

- ฟอสฟेटอเรต (phosphate esters) ที่สำคัญ ๆ ก็คือ tricresyl phosphate พลาสติไซเซอร์พวgnนี้นอกจากช่วยทำให้เกิดความยืดหยุ่นแล้ว ยังช่วยป้องกันการติดไฟได้ด้วย ทำให้โพลีเมอร์มีสมบัติไม่ติดไฟ

3. สารประกอบพากอะดิเปต (adipates), อัซเซเลेट (azelates), โอลิอेट (oleates) และซีบากेट (sebacates) ซึ่งมักใช้มากในไวนิลเรซิน ทำให้ยืดหยุ่นที่อุณหภูมิต่ำ ๆ

4. พลาสติไซเซอร์พากอีพอกซี ซึ่งได้มาจากการประมวลไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ กับน้ำมันพีชที่ไม่มีมัน และการดีไซมัน

5. เอสเทอร์ของกรดไขมันจากธรรมชาติ พากนี้จะใช้เพื่อลดต้นทุนการผลิต เพราะราคาไม่แพง แต่ไม่ค่อยดีนัก ต้องใช้ผสมกับพลาสติไซเซอร์ชนิดอื่น ๆ ด้วย จึงเรียกพลาสติไซเซอร์ทุติยภูมิ

6. อนุพันธ์ของไกลคอล กลุ่มนี้นิยมใช้เป็นตัวหล่อลีน และตัวลดการติดแบบ (mold-release agents) และนิยมใช้กับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

7. สารประกอบพากซัลฟอนามิด (sulfonamides) นิยมใช้เป็นพลาสติไซเซอร์ กับเซลลูโลสเอสเทอร์ ฟินอลิกเรซิน อัมโนเรซิน และพลาสติกพากเอไมด์และโปรตีน

8. สารประกอบไฮโดรคาร์บอนและอนุพันธ์ของไฮโดรคาร์บอน นิยมใช้ผสมกับพลาสติไซเซอร์ตัวอื่น เมื่อสารประกอบกลุ่มที่ 5 เป็นพลาสติไซเซอร์ทุติยภูมิ เช่นกัน

9.2.3) ฟิลเลอร์ (fillers) พากพินอลิกและอะมิโนเรซิน เป็นโพลีเมอร์ที่มักจะมีการผสมสารเติมแต่งลงไปด้วยเสมอ สารเติมแต่งตั้งกล่าวได้แก่พากเส้นใยเซลลูโลส สั้น ๆ ผงไม้ก้าและแอก塞เบสทอส เป็นต้น สารเติมแต่งเหล่านี้ช่วยให้โพลีเมอร์มีความแข็งแกร่งมากขึ้น ทำให้ทนต่อแรงกระแทกได้ดี ทนต่อแรงดึง แรงกดได้ดี ความต้านทานการฉีกขาดสูง ทนความร้อนมากขึ้น เรียกสารเติมแต่งพากนี้ว่าฟิลเลอร์ พากโพลีเอสเทอร์เรซินมักใช้ไว้แก้วเป็นฟิลเลอร์ เทอร์โมพลาสติกที่อ่อนชื้นคูมาโนน-อินเดียน และไฮโดรคาร์บอนเรซิน นิยมใช้หินปูนหรือทรายเป็นฟิลเลอร์ ในอีลัสโตเมอร์นิยมใช้คาร์บอนดำเป็นฟิลเลอร์มากกว่าตัวอื่น แต่ก็มีใช้พากซิลิกา และซิลิกาต์ด้วยในบางกรณี ฟิลเลอร์ชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในโพลีเมอร์แสดงไว้ในตารางที่ 9.2

ตารางที่ 9.2 ชนิดของฟิลเลอร์ที่ใช้ในโพลีเมอร์

I. Organic Materials	II. Inorganic Materials	
A. Cellulosic products	A. Silica products	d. Yarn
1. Wood products	1. Minerals	e. Mat
a. Kraft paper	a. Sand	f. Fabric
b. Chips	b. Quartz	
c. Coarse flour	c. Tripoli	D. Metals
d. Ground flour	d. Diatomaceous earth	E. Boron filaments
(1) Softwood flour	2. Synthetic materials	F. Metallic oxides
(2) Hardwood flour	a. Wet processed silica	1. Ground material
(3) Shell flour	b. Pyrogenic silica	a. Zinc oxide
2. Commuted cellulose products	c. Silica aerogel	b. Alumina
a. Chopped paper	B. Silicates	c. Magnesia
b. Diced resin board	1. Minerals	d. Titania
c. Crepe paper	a. Asbestos	2. Whiskers
d. Pulp preforms	(1) Chrysotile	a. Aluminum oxide (sapphire)
3. Fibers	(2) Amosite	b. Beryllium oxide
a. Alpha cellulose	(3) Anthophyllite	c. Magnesium oxide
b. Pulp preforms	(4) Crocidolite	d. Thorium oxide
c. Cotton flock	(5) Tremolite	e. Zirconium oxide
d. Textile byproducts	(6) Actinolite	G. Calcium carbonate
e. Jute	b. Kaolinite (China clay)	1. Chalk
f. Sisal	c. Mica	2. Limestone
g. Rayon	d. Nepheline syenite	3. Precipitated calcium carbonate
B. Lignin-type products	e. Talc	H. Polyfluorocarbons
1. Ground bark	f. Wollastonite	I. Other fillers
2. Processed lignin	2. Synthetic products	1. Whiskers (nonoxide)
C. Synthetic fibers	a. Calcium silicate	a. Aluminum nitride
1. Polyamides (Nylon)	b. Aluminum silicate	b. Beryllium carbide
2. Polyesters (Dacron)	C. Glass	c. Boron carbide
3. Polyacrylonitrile (Orlon, Acrilan)	1. Glass flakes	d. Silicon carbide
D. Carbon	2. Solid glass spheres	e. Silicon nitride
1. Carbon black	3. Hollow glass spheres	f. Tungsten carbide
a. Channel black	4. Milled fibers	2. Barium ferrite
b. Furnace black	5. Fibrous glass	3. Barium sulfate
2. Ground petroleum coke	a. Filament	
3. Graphite filaments	b. Rovings	
4. Graphite whiskers	c. Woven roving	

การกระทำของฟิลเลอร์ต่อโพลีเมอร์ยังไม่ทราบแน่ชัด แต่เข้าใจว่าฟิลเลอร์จะเป็นตัวช่วยขัดความเคลื่อนไหวภายในโมเลกุลของโพลีเมอร์ ให้อยู่นิ่งมากขึ้น จึงทำให้โพลีเมอร์แข็งแรง ทนทานมากยิ่งขึ้น พบว่า Yang และ Flynn ที่เดิมพงค์บอนเข้าไปจะช่วยให้มีอายุการใช้งานเฉลี่ยบนถนนได้ถึง 25,000 ไมล์ ในขณะที่ Yang และ Flynn ที่ไม่เดิมพงค์บอนจะใช้ไม่ได้เกินกว่า 2,500 ไมล์.

9.2.4) สารเติมแต่งอื่น ๆ

ก) สารที่ให้สี (colorants) สารที่ใช้เป็นตัวให้สีในโพลีเมอร์มีหั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ สารอนินทรีย์ตัวอย่างเช่นดิตเตเนียมไดออกไซด์ แบบเรียมซัลเฟต ซึ่งให้สีขาว สารประกอบของแอดเมียมให้สีแดงและเหลือง เหล็กออกไซด์ให้สีเหลือง เป็นต้น ส่วนสีที่เป็นสารอินทรีย์ได้แก่ สารพวง เอโซ (azo) มีสีเหลืองหรือแดง ฟรอโลไซยานีน (phthalocyanine) สีน้ำเงินและเขียว ควินาคริโคน (quinacridone) สีแดงและม่วง เป็นต้น ปัจจุบันนิยมผสมสีให้โพลีเมอร์ด้วยเม็ดสีสำเร็จรูป (masterbatch) เม็ดสีสำเร็จรูปทำได้จากการผสมระหว่างสีผง (pigment) เปอร์เซ็นต์สูงกับโพลีเมอร์เข้าด้วยกันโดยเครื่องจagger ที่มีแรงรีดสูง เพื่อให้สีละลายในตัวโพลีเมอร์อย่างทั่วถึง แล้วรีดออกมาเป็นเส้นเล็ก ๆ ฝ่านเครื่องตัด ตัดออกมาเป็นท่อนอย่างสม่ำเสมอ โดยทั่วไปเม็ดสีสำเร็จรูปจะใช้สีอินทรีย์ผสมกับสีอนินทรีย์ เพราะสีอินทรีย์จะมีความเข้มสูง สีสดใสมากกว่า แต่ความทึบแสงจะน้อย ในขณะที่สีอนินทรีย์มีความเข้มของสีต่ำ มีลักษณะที่เรียกว่าสีด้านไม่สดใส แต่ความทึบแสงมีมาก ดังนั้นจึงใช้ห้องสองชนิดผสมกัน จะได้สีที่สดใส และทึบแสงได้ดี ส่วนสีย้อม (dyes) ซึ่งละลายในตัวทำละลาย จะใช้กับพวงพลาสติก เช่น โพลีสไตรีน โพลีเมธิลเมทาไครเลต และ ABS เป็นต้น

สีที่จะนำมาใช้กับโพลีเมอร์ที่จะใช้ทำภาชนะทึบห่อบรรจุอาหาร ของเด็กเล่น หรือเครื่องอุปโภค บริโภค จะต้องเป็นสีที่ไม่หลุดง่าย ทนความร้อน ทนต่อสารละลาย สีดังกล่าวมักจะใช้สีอินทรีย์ที่มีความบริสุทธิ์มาก เพราะต้องสัมผัสถกับอาหารโดยตรง จะต้องปราศจากธาตุโลหะหนัก ถ้ามีก็ต้องต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนดไว้ดังนี้

เอมีน	น้อยกว่า	0.050%	(= 500 ppm)
Pb	"	0.010%	(= 100 ppm)
As	"	0.005%	(= 50 ppm)
Hg	"	0.005%	(= 50 ppm)
Cd	"	0.010%	(= 100 ppm)
Se	"	0.010%	(= 100 ppm)
Ba	"	0.010%	(= 100 ppm)
Sb	"	0.200%	(= 2000 ppm)
Cr	"	0.100%	(= 1000 ppm)
Ni	"	0.010%	(= 100 ppm)
Zn	"	0.200%	(= 2000 ppm)

ข) สารที่ช่วยหน่วงเหนี่ยวการติดไฟ (flame retardants) ปกติโพลีเมอร์ประเภทไซโตรคาร์บอน สามารถติดไฟได้เหมือนพวงสารประกอบไซโตรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ เช่นเดียวกัน การนำโพลีเมอร์ไปใช้งานจึงมักผสมสารเติมแต่งบางตัวลงไปช่วยหน่วงเหนี่ยวการติดไฟ ทำให้ติดไฟยาก สารประกอบที่ใช้กันมากที่สุดได้แก่ แอนติมอนไตรอออกไซด์ (antimony trioxide) โดยจะต้องใช้ผสมกับสารที่มีคลอรินด้วยเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบแอนติมอนไอกซีคลอไรด์ (antimony oxychloride) ซึ่งเป็นสารประกอบที่ป้องกันหรือหน่วงเหนี่ยวการติดไฟได้ดีมาก นอกจากนี้ยังพบว่าสารประกอบอนุพันธ์ของแอนติมอนอื่น ๆ พอสเฟตอेसเทอร์ที่ใช้เป็นพลาสติกไซเซอร์ ก็สามารถใช้เป็นตัวหน่วงเหนี่ยวการติดไฟได้ดีเช่นกัน โดยเฉพาะใช้มากกับพวงไวนิลเรซิն

ปัจจัยสำคัญที่จะทำให้โพลีเมอร์ลดความสามารถที่จะติดไฟได้ ก็คือ

1. ควบคุมเชื้อเพลิงที่ระเหยง่ายไม่ให้มีผลต่อการติดไฟ เช่น อาจทำให้เย็นลง
2. เกิดการขัดขวางการเคลื่อนผ่านของความร้อน ทำให้เชื้อเพลิงที่จะติดไฟได้รับพลังงานความร้อนต่ำ

3. อาจเติมแรดดิคอลที่เหมาะสมเข้าไปหยุดปฏิกิริยาที่จะเกิดการลุกไหม้

สารที่ช่วยหน่วงเหนี่ยวการติดไฟที่กล่าวมานั้นจัดเป็นตัวหน่วงเหนี่ยวภายในอก บางครั้งอาจจะพบตัวหน่วงเหนี่ยวภายในโมเลกุลของโพลีเมอร์ด้วยเลย เช่น โพลีอีสเทอร์ที่ได้จาก chlorendic anhydride, tetrabromophthalic anhydride หรือ phosphate polyols หรือ อีพอกซีเรซินที่ได้จาก tetrabromobisphenol A โพลีเมอร์ดังกล่าวบรรจุ คลอริน หรือ บอร์มีน หรือ พอสฟอรัส ออยู่ภายในโมเลกุล และช่วยหน่วงเหนี่ยวการติดไฟได้

ก) สารที่ช่วยหล่อลื่น (lubricants) โพลีเมอร์ที่ผลิตไปใช้งานเป็นเส้นไข่เป็นต้องใส่สารที่ช่วยหล่อลื่น เพื่อลดแรงเสียดทานที่จะเกิดในขณะถูกรีดออกจากเครื่อง สารหล่อลื่นที่ใช้กันได้แก่น้ำมันพืช เกลือของกรดสเตียริก หรือเอโนิด หรือผลิตภัณฑ์จากบิโตรเลียม เป็นต้น สารที่ช่วยหล่อลื่นนี้มักใส่ลงในโพลีเมอร์ก่อนจะผ่านกระบวนการแปรรูป ปกติใช้ปริมาณไม่มากนัก อาจจะประมาณ 0.05-0.5% พากน้ำมันพืชมีข้อดีที่กำจัดออกได้ง่ายโดยกระบวนการซะพอโนฟิเคลชัน (saponification) สารที่ช่วยหล่อลื่นที่ดีที่สุดควรจะถูกน้ำได้ เช่น โพลีแอลกิลีนไกลคอล สารที่ช่วยหล่อลื่นนี้ยังมีหน้าที่ที่สำคัญในการช่วยลดการเกิดประจุไฟฟ้าสถิต ในเส้นไข่ได้ด้วย ในกรณีที่เส้นไข่ไม่ดูดความชื้นและทำให้เกิดประจุไฟฟ้าสถิต บนผิวน้ำโพลีเมอร์ สารที่ช่วยหล่อลื่นจะช่วยดูดความชื้นได้บ้าง ทำให้ไม่เกิดประจุไฟฟ้าสถิต การเกิดประจุไฟฟ้าสถิตบนผิวน้ำโพลีเมอร์จะทำให้มีผู้ล่องมาเกาะสกปรก จึงไม่ควรให้เกิด การใช้สารที่ป้องกันการเกิดประจุไฟฟ้าสถิต (antistatic agents)

อย่างเดียวสารนั้นจะต้องมีสมบัติดูดความชื้นได้ เช่น พ ragazzi (RNH₂) ซึ่งจะใช้ผสมพลาสติกเวลาผ่านกระบวนการแปรรูป สารที่ช่วยหล่อลื่นในโพลีเมอร์ที่ผลิตเป็นแผ่นฟิล์มเรียกว่าตัวแอนติบล็อก (antiblock agents) ซึ่งจะช่วยไม่ให้แผ่นฟิล์มติดกันเวลาวางซ้อนกันจำนวนมาก ๆ และช่วยลดแรงเสียดทานของผิวน้ำ ตัวอย่างสารที่ใช้เป็นตัวแอนติบล็อก เช่น ซิลิกา แคลเซียมคาร์บอเนต เป็นต้น

สรุปบทที่ 9

1. ตัวการที่ทำให้เกิดการย่อยสลายในโพลีเมอร์ ได้แก่ พลังงานความร้อน พลังงาน เชิงกล พลังงานจากรังสี การเกิดไฮโดรลิซิส การเกิดออกซิเดชัน และปฏิกิริยาเคมีอื่น ๆ

2. การย่อยสลายมี 2 ลักษณะ คือ การย่อยสลายแบบสุ่ม ซึ่งเกิดการแตกออกของสายโซ่อ่อนง่าย หรือโซ่อ่อนง่าย ที่อยู่ในโครงสร้างของโพลีเมอร์ หรือดูแลโดยการย่อยสลายแบบ unzipping หรือดูแลโดยการย่อยสลายแบบไม่ต้องการ หรือโดยการย่อยสลายแบบไม่ต้องการ

3. อุณหภูมิซิลิปิ้ง หมายถึงอุณหภูมิที่อัตราการเกิดโพลีเมอร์เร็วที่สุด ทำให้เกิดการย่อยสลายในอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิซิลิปิ้งจะเกิดปฏิกิริยาข้อกัดกร่อน ทำให้เกิดการย่อยสลายในอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิซิลิปิ้ง

4. การย่อยสลายทำให้โพลีเมอร์มีคุณสมบัติเปลี่ยนไป เช่นอาจแข็งเประ หรืออ่อนแหนเกินไป แล้วแต่ว่าจะเกิดปฏิกิริยาแบบใด ดังนั้นจึงต้องเตรียมสารเติมแต่งลงมาในโพลีเมอร์เพื่อช่วยให้คุณสมบัติไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อใช้งานไปนาน ๆ สารเติมแต่งดังกล่าวมี แอนติออกซิเดนต์และสเตบิไลเซอร์อื่น ๆ เช่น สเตบิไลเซอร์สำหรับแสง สำหรับความร้อน หรือสำหรับจับ HCl

5. การใส่สารเติมแต่งนอกเหนือจากความต้องการรักษาคุณสมบัติโพลีเมอร์ให้มีความคงทน ซึ่งมีแอนติออกซิเดนต์ และสเตบิไลเซอร์แล้ว ยังมีสารเติมแต่งอื่น ๆ ที่ต้องการปรับปรุงคุณภาพการใช้งานของโพลีเมอร์ให้เหมาะสมยิ่งขึ้น เช่น พลาสติไซเซอร์ ซึ่งช่วยให้โพลีเมอร์ มีสมบัติยืดหยุ่นและเหนียวขึ้น พิลเลอร์ช่วยให้โพลีเมอร์มีสมบัติแข็งแกร่งมากขึ้น ทนต่อแรงกระแทกกระแทกได้ดีขึ้น สารที่ให้สี ช่วยทำให้โพลีเมอร์มีสีสวยงามน่าใช้ แต่ต้องระมัดระวังสีที่จะทำให้เป็นอันตรายต่อร่างกาย กรณีที่ใช้ผสมกับโพลีเมอร์ที่เป็นภาชนะบรรจุอาหาร หรือของเส้นเจ็ก ต้องให้ปราศจากชาตุโลหะหนัก สารเติมแต่งตัวอื่น ๆ เช่น สารที่ช่วยหล่อล็อก สารที่ช่วยหน่วงเหนี่ยวการติดไฟ สารป้องกันการเกิดประจุไฟฟ้าสถิต และแอนติบล็อกซิ่งช่วยไม่ให้แผ่นพิล์มติดกัน เป็นต้น

แบบฝึกหัดบทที่ ๑

1. การย่อยั้งสลายในโพลีเมอร์เกิดจากอะไร และมีลักษณะการเกิดอย่างไรบ้าง?
2. จงเขียนปฏิกิริยาการย่อยั้งสลายของเซลลูโลส มาให้ดู
3. เพราะเหตุใดโพลีไวนิลคลอไรด์ที่เตรียมโดยกระบวนการโพลีเมอไรเซชันแบบข่วนloy เวลาให้ความร้อนครั้งแรกจะดูใส แล้วต่อไปจึงเปลี่ยนเป็นสีเหลือง?
4. ทำไมยางที่ใช้งานในป่านๆ จึงเกิดลักษณะแข็งกระด้าง "ไม่ยืดหยุ่นเหมือนเดิม อธิบายพร้อมทั้งเขียนปฏิกิริยาให้ดูด้วย ?
5. การใช้แอนติออกซิเดนต์มีข้อควรคำนึงอย่างไรบ้าง และแอนติออกซิเดนต์ไปช่วยป้องกันการเกิดออกซิเดชันในโพลีเมอร์อย่างไร?
6. พลาสติไซเซอร์ภายใน แตกต่างกับพลาสติไซเซอร์ภายนอกอย่างไร?
7. สีที่จะนำไปผสมกับโพลีเมอร์ ที่จะใช้เป็นภาชนะบรรจุอาหาร ของเด็กเล่น เครื่องอุปโภค บริโภค มีข้อจำกัดอย่างไรบ้าง?