

การเสื่อมสภาพของแผ่นพลาสติกโพลีโอเลฟินอันเนื่องจากแสงแดด PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION OF POLYOLEFIN FILMS



ศึกษาวิจัยของหอสมุดมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
ตีพิมพ์ครั้งแรกในวารสารโลหะวัสดุ และแร่ 36

W. UDOMKICHDECHA, S. CHUAYJULJIT,
K. HEMACHANDRA, P. SANTISUK, O. SARAVARI
Department of Materials Science, Faculty of Science,
Chulalongkorn University, Bangkok 10330, THAILAND

ABSTRACT

Three commercial Polyolefin films ; Polypropylene (PP), High Density Polyethylene (HDPE), and Low Density Polyethylene (LDPE), have been studied. The samples were placed outdoor for photooxidative degradation examination. The effect of photooxidation was observed by measuring carbonyl formation in the films (carbonyl index) and followed by monitoring their tensile strength and elongation. It was found that the carbonyl index increased with increasing exposure time, on the other hand, tensile strength and elongation showed opposite result. However, There appeared to be no simple correlation between carbonyl index and mechanical properties of the films.

บทคัดย่อ

แผ่นฟิล์มที่ใช้ทำเป็นถุงพลาสติกในท้องตลาดมี 3 ชนิด คือ ถุงร้อน (Polypropylene, PP) ถุงเย็น (Low Density Polyethylene, LDPE) และ ถุงหิ้ว (High Density Polyethylene, HDPE) ได้ถูกนำมาทดลอง โดยตากไว้กลางแจ้งเพื่อศึกษา

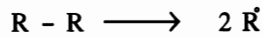
การเสื่อมสภาพเมื่อถูกแสงอาทิตย์ ซึ่งทำได้ด้วยการวัดปริมาณการเกิดหมู่คาร์บอนิลในฟิล์ม (ค่า carbonyl index) จากนั้นจะตามด้วยการสังเกตการเปลี่ยนแปลงสมบัติด้านความทนแรงดึงและการยืดตัว จากการศึกษาพบว่า ค่า carbonyl index เพิ่มขึ้น เมื่อเวลาที่ทิ้งไว้กลางแจ้งเพิ่มขึ้น ในขณะที่ความทนแรงดึงและการยืดตัวกลับแสดงผลในทางตรงข้าม อย่างไรก็ตาม ผลที่ได้ทั้งหมดยังไม่สามารถแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์โดยตรงระหว่างค่า carbonyl index และสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มที่ทดสอบ

คำนำ

พลาสติกเป็นสารไฮโดรคาร์บอน เมื่อได้รับพลังงานจากแสงอาทิตย์จะแตกตัวได้ง่ายและเป็นสาเหตุเริ่มต้นของการเสื่อมสภาพของพลาสติก ซึ่งการเสื่อมสภาพจะเกิดได้เร็วขึ้นและมากขึ้นหากมีก๊าซออกซิเจนร่วมอยู่ด้วย โดยพลาสติกจะดูดซับพลังงานจากรังสีอัลตราไวโอเล็ต ทำให้พันธะของ C และ H แตกออก และเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนเกิดหมู่เคมีบางชนิดขึ้น โดยเฉพาะหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ROOH) ชนิดที่ย่อยสลายเป็นหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) และหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของพลาสติก

ปฏิกิริยาการแตกตัว หรือปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนโพลิเมอร์จะเป็นปฏิกิริยาของการเกิดฟรีแรดิคัล โดยขั้นตอนแรกของกระบวนการออกซิเดชัน จะได้เปอร์ออกซีแรดิคัล (ROO[•]) ซึ่งจะเข้าไปตั้งไฮโดรเจนอะตอมจากสายโซ่โมเลกุลทำให้ความเข้มข้นของหมู่ไฮโดรเปอร์ออกซี (ROOH) เพิ่มขึ้น ซึ่งต่อมาจะสลายตัวให้อัลคอกซีแรดิคัล (RO[•]) ซึ่งสามารถแสดงได้ดังนี้ (1)

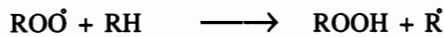
1. โมเลกุลของไฮโดรคาร์บอนจะแตกออกเป็นฟรีแรดิคัล



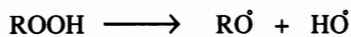
2. ไฮโดรคาร์บอนแรดิคัล (R[•]) จะรวมตัวกับออกซิเจนอย่างรวดเร็ว เกิดเปอร์ออกซีแรดิคัล (ROO[•])



3. เปอร์ออกซีแรดิคัลจะดึงไฮโดรเจนจากไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลอื่น เกิดไฮโดรเปอร์ออกซี (ROOH)



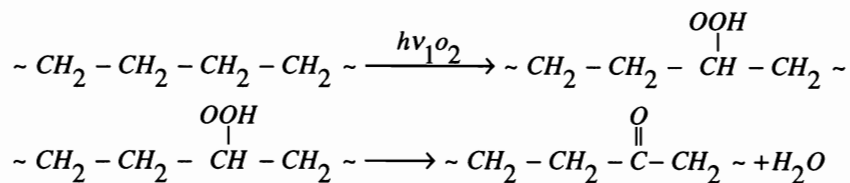
4. ไฮโดรเปอร์ออกซีจะสลายตัว (O - O ขาดออก) ให้อัลคอกซีแรดิคัล (RO[•])



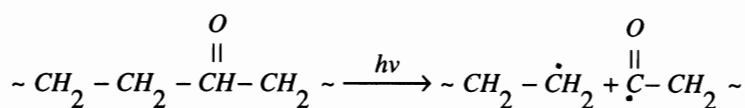
หรือ $2ROOH \longrightarrow RO^{\bullet} + RO_2^{\bullet} + H_2O$

หรือ $ROOH + RH \longrightarrow RO^{\bullet} + R^{\bullet} + H_2O$

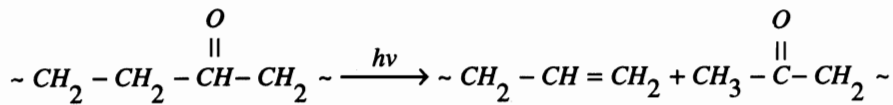
ฟิล์มของโพลิเอทิลีนมีความต้านทานต่อรังสีอัลตราไวโอเล็ต เมื่อปราศจากก๊าซออกซิเจนและทนทานต่อออกซิเจนในกรณีที่ไม่ได้รับรังสีอัลตราไวโอเล็ต แต่เมื่อสัมผัสกับทั้งออกซิเจนและรังสีอัลตราไวโอเล็ตโพลิเอทิลีนจะเปราะขึ้น เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยแสง (Photooxidation) และจะเกิดหมู่ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (ROOH) ซึ่งสามารถย่อยสลายต่อไปเป็นหมู่คาร์บอนิล หลังจากนั้นโมเลกุลของโพลิเอทิลีนที่มีหมู่คาร์บอนิลจะเกิดการแตกตัวจากกระบวนการ Norrish type I หรือ Norrish type II เป็นผลให้สายโซ่โมเลกุลสั้นลง น้ำหนักโมเลกุลลดลง ซึ่งทำให้ความแข็งแรงของโพลิเมอร์ลดลงด้วย ปฏิกิริยาการแตกตัวของโพลิเอทิลีนแสดงได้ดังนี้⁽²⁾



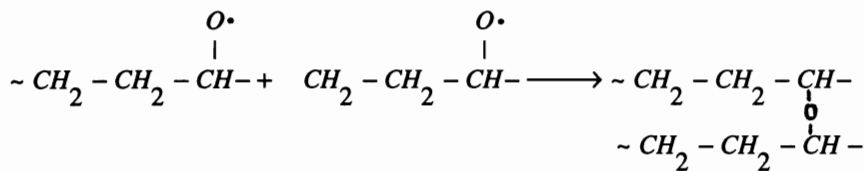
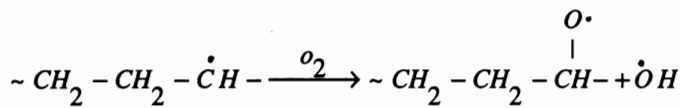
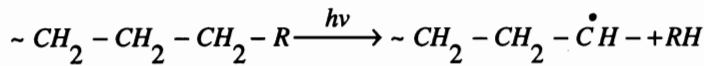
1. Norrish type I



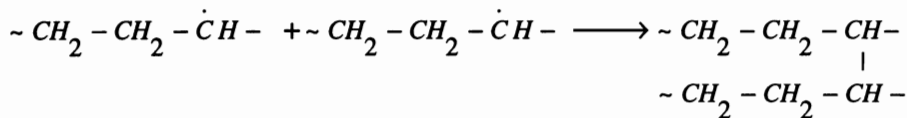
2. Norrish type II



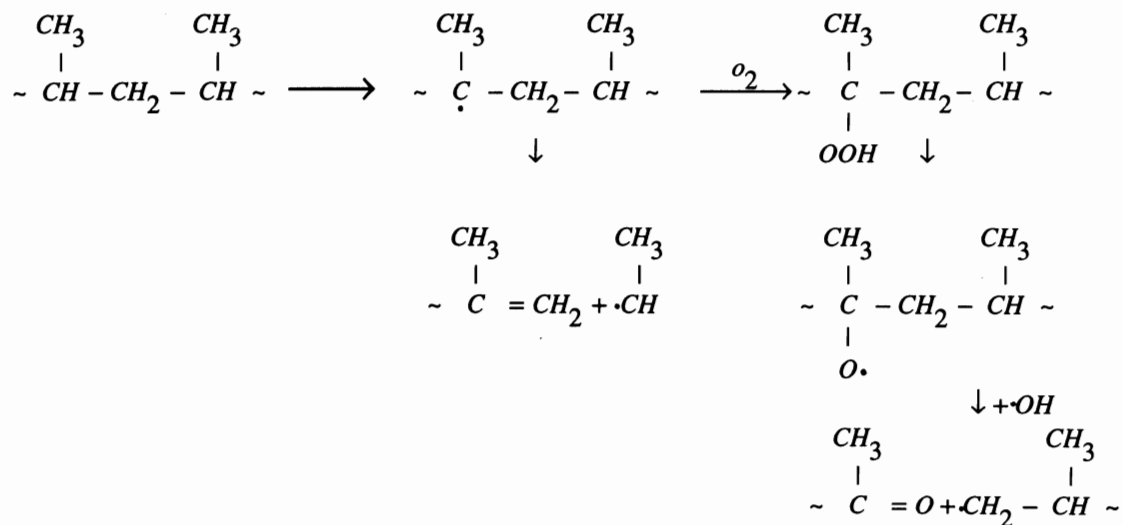
นอกจากนี้ อาจเกิดปฏิกิริยาเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุลของโพลิเอทิลีนอีกด้วย ทำให้โครงสร้างและสมบัติของโพลิเมอร์เปลี่ยนไป ปฏิกิริยาเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้⁽²⁾



หรือ



สำหรับฟิล์มโพลิโพรพิลีน เมื่อได้รับรังสีอุลตราไวโอเล็ตจากแสงอาทิตย์และมีออกซิเจนในบรรยากาศจะให้สายโซ่โมเลกุลขาดออกน้ำหนักโมเลกุลจะลดลงอย่างรวดเร็ว การเสื่อมสภาพของโพลิโพรพิลีนจะเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยอาศัยกลไกการเกิดฟรีแรดิคัลเช่นเดียวกัน และการมีตำแหน่ง tert-C-H ในโพลิโพรพิลีนยังช่วยให้สายโซ่โมเลกุลขาดเร็วขึ้น⁽³⁾ ปฏิกิริยาการเกิดออกซิเดชันจะเป็นดังนี้



วัตถุประสงค์และการทดลอง

วัตถุประสงค์

- ถุงร้อน PP (Polypropylene) เป็นแผ่นฟิล์มใส คล้ายกระดาษแก้ว แข็ง ไม่ยืดหยุ่น มีจุดหลอมเหลวในการผลิตสูง 180–230 °ซ

- ถุงหิ้ว HDPE (High Density Polyethylene) เป็นแผ่นฟิล์มขุ่นมัว แข็ง ยืดหยุ่นได้บ้าง มีจุดหลอมเหลวในการผลิตสูง 170–220 °ซ

- ถุงเย็น LDPE (Low Density Polyethylene) เป็นแผ่นฟิล์มค่อนข้างใส นิ่ม ยืดหยุ่นได้พอสมควร มีจุดหลอมเหลวในการผลิตต่ำ 120–170 °ซ

การทดลอง

- ตัดแผ่นฟิล์มตัวอย่างให้ได้ขนาด 9 นิ้ว x 12 นิ้ว แล้วนำไปวางบนแผ่นตะแกรงที่เตรียมไว้ตามมาตรฐาน ASTM D 1435–85⁽⁴⁾ ดังแสดงในรูปที่ 1 เมื่อเวลาผ่านไปแต่ละสัปดาห์ ตัวอย่าง (กลุ่มละ 5 ชิ้น) จะถูกนำมาทดสอบเพื่อหาค่า carbonyl index ด้วยเครื่องวิเคราะห์ FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer) ตามสูตร

$$\text{Carbonyl index (C.I.)} = \frac{\text{peak height at } 1715 \text{ cm}^{-1}}{\text{peak height at } 1467 \text{ cm}^{-1}}$$

ในเวลาเดียวกันแผ่นฟิล์มจะถูกนำไปทดสอบเพื่อหาค่าความทนแรงดึง (tensile strength) และการยืดตัว (elongation) ด้วยเครื่อง “Lloyd” Universal Testing Machine ตามมาตรฐาน ASTM D 882–83⁽⁵⁾

ผลการทดลอง

จากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีเพื่อดูการเกิดปฏิกิริยา Photooxidation ภายในโครงสร้างโมเลกุล อันสืบเนื่องจากอิทธิพลของแสงอาทิตย์ โดยอาศัยปริมาณหมู่คาร์บอนิลที่เกิดขึ้นเป็นตัวบ่งชี้ ซึ่งสังเกตได้จาก FTIR Spectrum ในรูปที่ 2, 3, 4 จะเห็นว่า peak ของหมู่คาร์บอนิลนั้นจะอยู่ที่ wavenumber 1715 cm⁻¹ ตัวอย่างของแผ่นฟิล์มพลาสติกทั้ง 3 ชนิด ก่อนการวางตากแดด (สัปดาห์ที่ 0) จะไม่ปรากฏ peak ให้เห็นเลย ในขณะที่เมื่อปล่อยให้ทิ้งไว้ในเวลาต่างกันอย่างออกไป peak ก็จะมีปรากฏและมีขนาดสูงขึ้น เมื่อถูกตากแดดนานขึ้น อันเป็นการยืนยันว่าสายโซ่โมเลกุลของโครงสร้างทางเคมีได้เกิดการแตกสั้นลง และเกิดการสร้างหมู่คาร์บอนิลเพิ่มขึ้นจริง ลักษณะเช่นนี้ย่อมจะไปส่งผลให้แผ่นฟิล์มพลาสติกมีความทนแรงดึงต่ำลง การยืดตัวต่ำลง มีลักษณะเปราะและแตกเป็นชิ้นเล็กๆ ได้ง่าย

ในกรณีของ PP จะเห็นว่าค่า C.I. ซึ่งเป็นดัชนีชี้ปริมาณการเกิดหมู่คาร์บอนิล มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว (ตารางที่ 1 และรูปที่ 5) ในขณะที่ค่าความทนแรงดึงและการยืดตัวลดลงอย่างรวดเร็วตามไปด้วย ภายในเวลาเพียงแค่ 6 สัปดาห์ ตัวอย่าง PP ก็หมดสภาพที่จะนำไปทดสอบความทนแรงดึงได้อีกต่อไป เนื่องจากจะเปราะและแตกเมื่อเปรียบเทียบกับ HDPE และ LDPE แล้ว ลักษณะการเปลี่ยนแปลงของทั้งค่า C.I., ความทนแรงดึง และการยืดตัว (ตารางที่ 2, 3 และรูปที่ 5) ก็จะมีลักษณะเช่นเดียวกันเพียงแต่ช่วงเวลาที่พลาสติกหมดสภาพนั้นจะนานกว่า คือใช้เวลา 14 และ 18 สัปดาห์ ตามลำดับ และอัตราการเปลี่ยนแปลงก็จะช้ากว่าด้วย ทั้งนี้เป็นไปตามทฤษฎีที่กล่าวว่าการมีตำแหน่ง tert C–H ใน PP จะทำให้สายโซ่โมเลกุลขาดเร็วขึ้นเมื่อเทียบกับ PE

สรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลองทั้งหมดอาจสรุปได้ว่า

1. พลาสติกในลักษณะของแผ่นฟิล์มที่ใช้ทำบรรจุภัณฑ์ทั่วไป เมื่อปล่อยทิ้งไว้ให้ถูกแสงอาทิตย์ตามสภาวะธรรมชาติจะเกิดการเสื่อมสภาพ เปราะและแตก อันสืบเนื่องจากการเกิดออกซิเดชันในโครงสร้างโมเลกุล ซึ่งสังเกตได้จากค่า carbonyl index

2. ในขณะที่ค่า carbonyl index เพิ่มขึ้นในฟิล์มที่ทำการศึกษาทดสอบค่าความทนแรงดึงและการยืดตัว จะแสดงผลในทางตรงกันข้าม คือจะลดลง แม้ว่าความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นยังไม่สามารถแสดงได้ด้วยสมการง่ายๆ ก็ตาม แต่พอจะชี้ให้เห็นได้ว่า ค่า C.I. เพิ่มขึ้น ฟิล์มจะเกิดการเปราะและแตกมากขึ้นไปด้วย

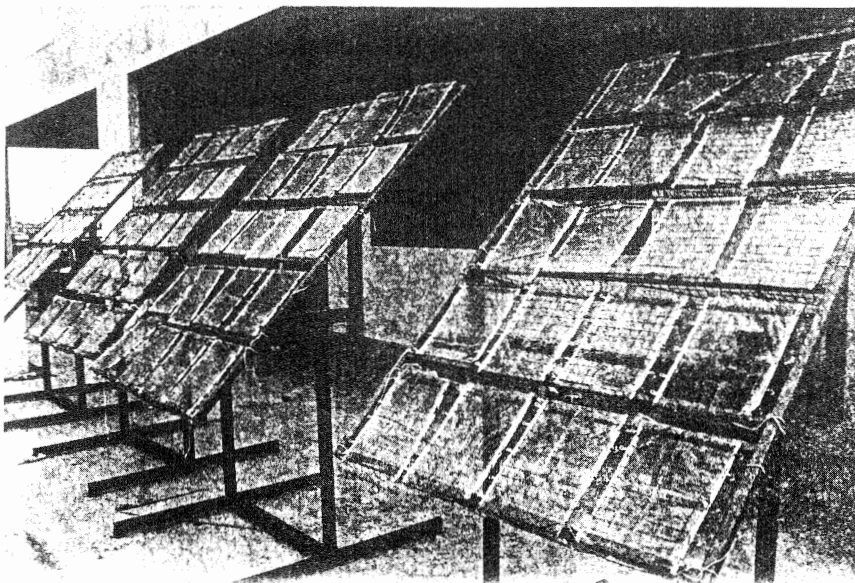
3. ถุงร้อน (PP) จะเปราะแตกหรือหมดสภาพที่จะทนต่อการทดสอบแรงดึง เมื่อทิ้งไว้ให้ถูกแสงอาทิตย์ 6 สัปดาห์ ในขณะที่ถุงหูหิ้ว (HDPE) และถุงเย็น (LDPE) ใช้เวลา 14 และ 18 สัปดาห์ตามลำดับ

4. จากผลการทดลองนี้พอจะกล่าวได้ว่า ถุงพลาสติกบรรจุภัณฑ์ที่ใช้ทั่วไปในท้องตลาด หาก

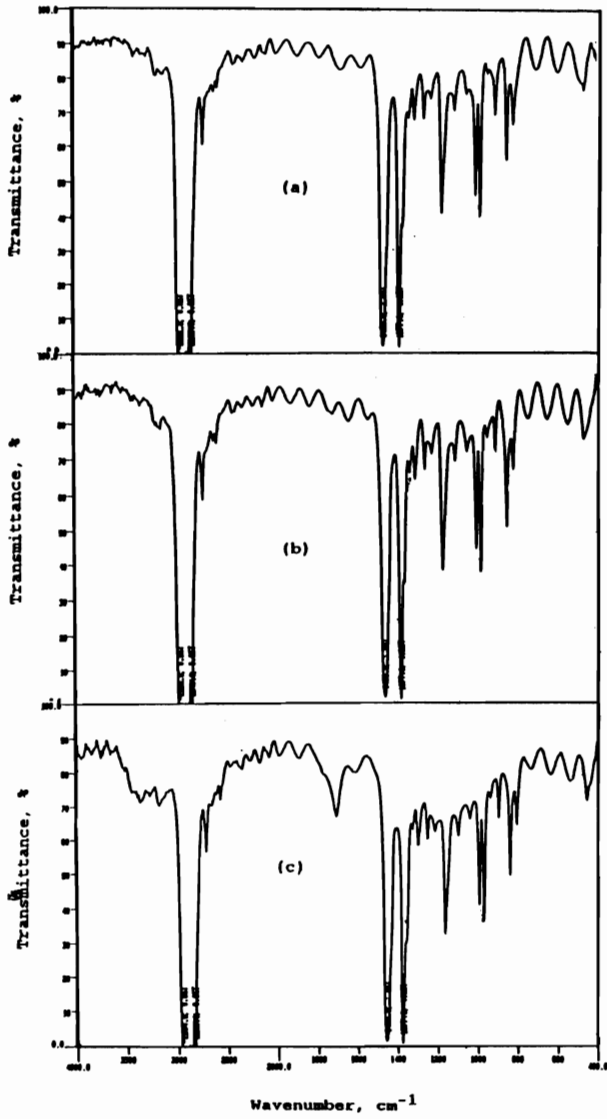
ปล่อยทิ้งไว้กลางแจ้งก็จะเกิดการเสื่อมสภาพได้ในระดับหนึ่งอยู่แล้ว ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของโพลิเมอร์ที่เป็นวัตถุดิบ ดังนั้นกระบวนการที่จะทำลายพลาสติกที่ใช้แล้วเหล่านี้ อาจทำได้โดยการปล่อยให้เสื่อมสลายเนื่องจากการเกิดออกซิเดชัน พลาสติกจะเปราะแตกเป็นชิ้นเล็กกลอง หลังจากนั้นจึงตามด้วยกระบวนการย่อยสลายทางชีวภาพต่อไป

เอกสารอ้างอิง

1. J.A. Brydson, *Plastics Materials*, 4th Edition, 1982.
2. G.Y. Gordon, *Stabilization of Synthetic High Polymers*, Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem 1964, 57-81.
3. A.B. Mathur and G.N. Mathur, *Photo-oxidative Degradation of Polypropylene Film*, *Indian Journal Technology*, Vol.20, February, 1982.
4. ASTM D 1435-85, *Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics*. 1992 Annual Book of ASTM Standards. Volume 08.01. *Plastics(1) : C 177-D 1600*, 431-435
5. ASTM D 882-83, *Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*, 1984 Annual Book of ASTM Standards. Vol. 08.01, *Plastics(1) : C 177 - D 1600*, 469-477.

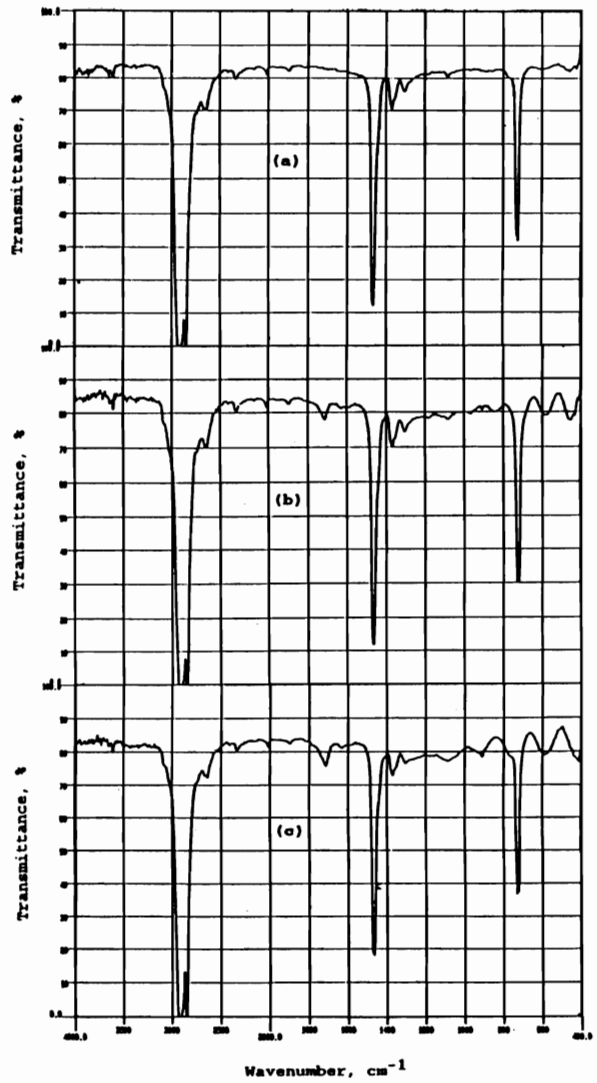


รูปที่ 1. แผ่นฟิล์มตัวอย่างที่ตากแดดอยู่บนแผงซึ่งออกแบบและวางตามมาตรฐาน ASTM



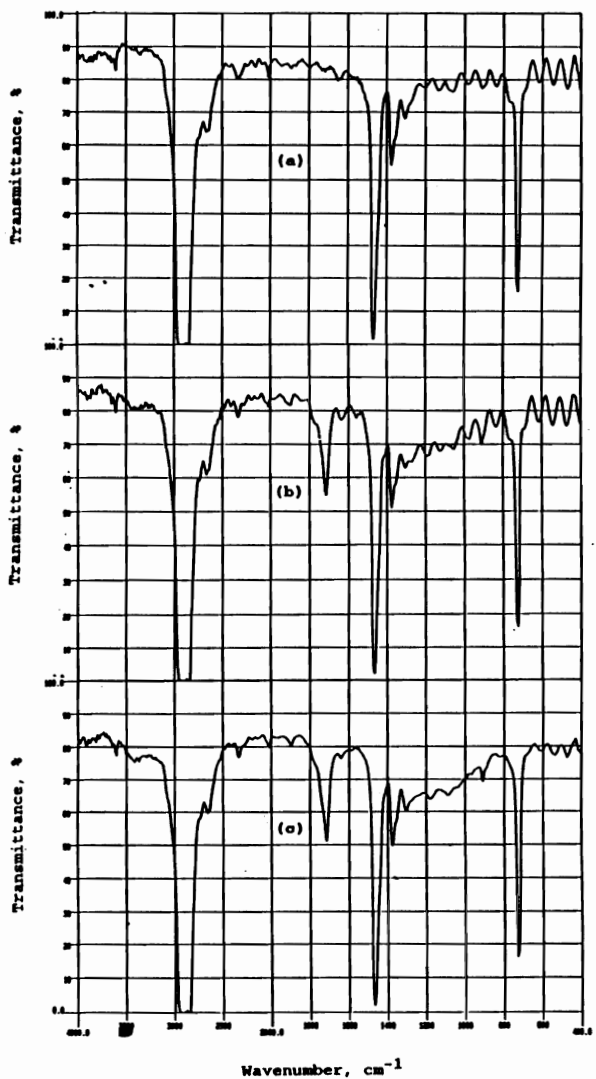
รูปที่ 2. FTIR Spectra ของฟิล์ม PP ภายหลังจากได้รับแสงอาทิตย์เป็นเวลา

- (a) 0 กิโลดาร์ต
- (b) 3 กิโลดาร์ต
- (c) 7 กิโลดาร์ต

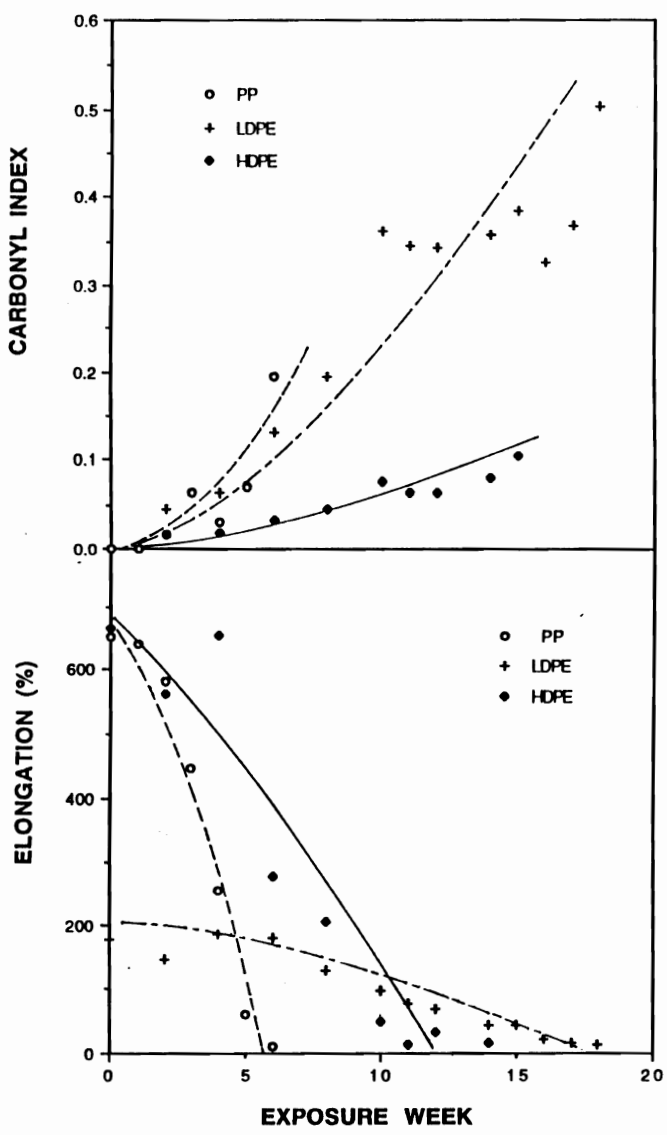


รูปที่ 3. FTIR Spectra ของฟิล์ม HDPE ภายหลังจากได้รับแสงอาทิตย์เป็นเวลา

- (a) 0 กิโลดาร์ต
- (b) 5 กิโลดาร์ต
- (c) 10 กิโลดาร์ต



รูปที่ 4. FTIR Spectra ของฟิล์ม LDPE ภายหลังจากได้รับแสงอาทิตย์เป็นเวลา
 (a) 0 สัปดาห์
 (b) 5 สัปดาห์
 (c) 10 สัปดาห์



รูปที่ 5. การเปลี่ยนแปลงของค่า Carbonyl Index และ Elongation(%) ของพลาสติก PP, HDPE, LDPE ในช่วงเวลาต่างๆ กัน

ตารางที่ 1 การเปลี่ยนแปลงของค่า Carbonyl Index, Tensile Strength และ Elongation ของพลาสติก PP เมื่อทิ้งไว้ถูกแสงแดดในช่วงเวลาต่างๆ กัน

EXPOSURE WEEK	Tensile Strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Carbonyl Index
0	36.44	650.3	-
1	28.23	639.8	-
2	21.64	580.4	0.016
3	20.05	447.4	0.063
4	17.38	256.1	0.031
5	15.18	60.7	0.069
6	15.92	11.2	0.195

ตารางที่ 2 การเปลี่ยนแปลงของค่า Carbonyl Index, Tensile Strength และ Elongation ของพลาสติก HDPE เมื่อทิ้งไว้ถูกแสงแดดในช่วงเวลาต่างๆ กัน

EXPOSURE WEEK	Tensile Strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Carbonyl Index
0	34.32	665.9	-
2	34.40	560.3	0.016
4	37.46	653.4	0.019
6	14.98	277.0	0.033
8	14.00	204.5	0.046
10	16.99	51.2	0.076
11	17.44	41.5	0.063
12	18.64	34.8	0.064
14	20.41	17.5	0.081

ตารางที่ 3 การเปลี่ยนแปลงของค่า Carbonyl Index, Tensile Strength และ Elongation ของพลาสติก LDPE เมื่อทิ้งไว้ถูกแสงแดดในช่วงเวลาต่างๆ กัน

EXPOSURE WEEK	Tensile Strength (N/mm ²)	Elongation (%)	Carbonyl Index
0	17.30	176.3	-
2	14.92	145.3	0.046
4	17.05	186.5	0.064
6	11.06	178.9	0.131
8	9.02	128.9	0.196
10	11.86	97.2	0.361
11	10.74	78.4	0.346
12	11.52	68.8	0.344
14	12.59	46.1	0.358
15	12.14	44.3	0.384
16	8.64	23.0	0.327
17	9.59	17.0	0.368
18	6.77	14.2	0.503