

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ทูลงบประมาณประจำปี 2544

การรีไซเคิลโพลีเอสเตอร์โดยการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงแหวน
และการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงแหวน

Recycle of Polyester by Cyclo-depolymerisation and Ring-opening
Polymerisation

หัวหน้าโครงการ

ผศ.ดร. ถิรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RC4

๐๐

๙๑

๐๖

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน..... 54563

วัน,เดือน,ปี 21 ส.ค. 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ในงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ผิดกฎหมายเมื่อคัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ ๓๐๖๘๔๑

๓๐๖๘๔๑

การรีไซเคิลโพลีเอสเตอร์โดยการดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงแหวนและการพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวงแหวน

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาเทคนิคการรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ด้วยการดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง (Cyclodepolymerisation) และการพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening Polymerisation) โครงการวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง โดยการทำให้ปฏิกิริยาของ PET กับตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ ภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูง ทำการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม หาระยะเวลาและอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีโครงสร้างทางเคมีเป็น สายโซ่วงแหวนที่มีมวล โมเลกุลเล็ก (cyclic oligo(ethylene terephthalate)s) เป็น ผลิตภัณฑ์หลักซึ่งสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมีเอชัน โครมาโตกราฟี (GPC) แมสสเปคโตรเมตรี (MS) ดีฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) พูเรียรัทรานสฟอร์มอินฟราเรด-สเปคโตรสโคปี (FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคโตรสโคปี (NMR) จากการทดลองพบว่าตัวทำละลายที่เหมาะสมคือ ออโร-ไดคลอโรเบนซีน และสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 2 วัน โดยใช้อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์(g)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(ml) ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 76 % และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ สามารถยืนยันได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น cyclic oligo (ethylene terephthalate)s ขั้นตอนที่สองเป็นการพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวงของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยให้ความร้อนในเตาเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 250 °C ในสภาวะความเข้มข้นสูง โดยมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกนำไปตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิค NMR, DSC และ FTIR จากการทดลองพบว่าเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 60 นาที ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 84 % และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคข้างต้นพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

Recycle of Polyester by Cyclo-depolymerisation and Ring-opening Polymerisation

Abstract

This project was dealt with the recycling of polyethylene terephthalate (PET) by cyclodepolymerisation and ring-opening polymerisation techniques. The cyclodepolymerisation of PET has carried out by refluxing PET with dibutyltin oxide as a catalyst under high dilution condition. Type of solvents, reaction time and ratio of polymer to solvent were studied. The cyclic PET oligo(ethylene terephthalate)s were obtained and then characterised by Gel Permeation Chromatography (GPC), Mass Spectrometry (MS), Differential Scanning Calorimeter (DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR). It was found that the suitable solvent is *o*-dichlorobenzene, the optimum reaction time is two days and the optimum ratio of polymer to solvent is 1:40 (g/ml). The yield of product was found to be 76 %. GPC, FTIR, MS, DSC and NMR proved that the products obtained are cyclic oligo(ethylene terephthalate)s. The ring-opening polymerisation of cyclic oligo(ethylene terephthalate)s could be achieved by heating the cyclic products to 250 °C in a tube furnace a nitrogen atmosphere using dibutyltin oxide as a catalyst with various reaction time. PET products were obtained and characterised by NMR, FTIR and DSC. It was found that the suitable reaction time is 60 minute. The yield of product was found to be 84 %. DSC, NMR and FTIR showed that product obtained from ring-opening polymerisation is high molecular weigh PET.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ii
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	iii
สารบัญ	iv
สารบัญตาราง	v
สารบัญรูป	vi
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	vii
1. บทนำ	1
2. ความสำคัญและที่มาของปัญหา	3
3. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
4. ขอบเขตการวิจัย	3
5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
6. วิธีการดำเนินการวิจัย	4
7. ผลการทดลอง	6
8. สรุปผลการวิจัย	17
9. ข้อเสนอแนะ	18
10. เอกสารอ้างอิง	18
11. ภาคผนวก	20

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1	ผลการละลายของ PET ในตัวทำละลาย xylene Toluene 1-methylnapthalene และ <i>o</i> -dichlorobenzene	6
ตารางที่ 2	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics PET ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย <i>o</i> -dichlorobenzene	7
ตารางที่ 3	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และอุณหภูมิหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP	12
ตารางที่ 4	ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุล โดยเทคนิค MS ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน	13
ตารางที่ 5	แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ต่างกัน	15
ตารางที่ 6	แสดงผลการทดสอบการละลายของ PET, ตัวเร่งปฏิกิริยา, ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP และ ROP ในตัวทำละลายต่างๆ	16



คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

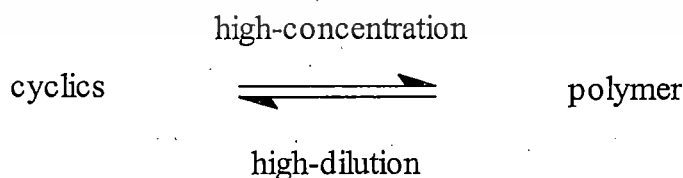
br	broad
CDP	Cyclo-depolymerisation
DSC	Differential Scanning Calorimeter
FTIR	Fourier Transform infrared Spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
HDPE	High density polyethylene
MALDI-TOF	Matrix-assisted Laser Desorption Ionisation- Time of flight
MS	Mass Spectrometry
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
PET	Polyethylene terephthalate
ppm	ส่วนในล้านส่วน
ROP	Ring-opening polymerisation
s	sharp (FTIR), singlet (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
T_m	อุณหภูมิของการหลอมเหลว
T_g	อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
μ L	ไมโครลิตร
δ	chemical shift
v	เลขคลื่น
$^{\circ}$ C	องศาเซลเซียส

1. บทนำ

ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวง เป็นเทคนิคหนึ่งในหลาย ๆ เทคนิคที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวง (Cyclic) หลักการของเทคนิคนี้ คือ การทำปฏิกิริยาภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction) ของพอลิเมอร์สายโซ่ตรงเกิดเป็นสารประกอบประเภทวง ผลิตภัณฑ์ cyclic ที่ได้จากวิธีนี้จะเป็น cyclic monomer cyclic dimer cyclic trimer และ cyclic oligomers ที่มีมวลโมเลกุลสูงขึ้น อย่างไรก็ตามอาจจะมีสารประกอบโพลิโเมอร์เชิงเส้นเกิดขึ้นได้บ้าง ดังนั้นถ้าต้องการให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์เป็น cyclic สูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควรจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุล (Intramolecular reaction) [1]

การที่จะสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงจากโมเลกุลเชิงเส้นตรงที่มีหมู่ฟังก์ชันตั้งแต่สองหมู่ขึ้นไปให้ได้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์สูงนั้นต้องอาศัยสภาวะสารละลายเจือจางสูง โดยสภาวะนี้อาศัยหลักการว่าเมื่อความเข้มข้นของสายโซ่โมเลกุลในตัวทำละลายต่ำ หมู่ปลายที่ว่องไวของสายโซ่โมเลกุลจะเกิดปฏิกิริยาแบบ intramolecular มากกว่าแบบ intermolecular condensation เนื่องจากในสภาวะสารละลายเจือจางสูงสายโซ่โมเลกุลแต่ละสายโซ่จะอยู่ห่างกันได้มากจนโอกาสที่สายโซ่โมเลกุลจะทำปฏิกิริยาข้ามโมเลกุลกันมีน้อยลง ดังนั้นโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาภายในโมเลกุลเดียวกันให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบประเภทวงจึงมีสูง

cyclic ester สามารถเกิดการพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง โดยมีตัวริเริ่มปฏิกิริยา ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเปิดวงนั้น ถ้าเป็น cyclic ที่มีวงขนาดเล็ก (จำนวนคาร์บอนในสายโซ่หลัก 3-5 อะตอม) จะขึ้นกับความเครียดภายในวงเป็นสำคัญ แต่ถ้าเป็น cyclic ที่มีวงขนาดปานกลาง 6-11 คาร์บอนในสายโซ่หลัก) การเปิดวงจะขึ้นกับความเกะกะของหมู่ข้างเคียงเป็นสำคัญ และมีผลจากความเครียดภายในวงน้อย เช่น ϵ -caprolactone มีแนวโน้มที่จะไม่ให้องศาการพอลิเมอร์ไรซ์ที่สูง เนื่องจากมีความเครียดภายในวงน้อย และวงขนาดใหญ่จะไม่มีผลของความเครียดภายในวง ดังนั้นจึงต้องทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวงในสภาวะความเข้มข้นสูงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ระบบเกิดพอลิเมอร์ไรซ์สูง สมดุลของปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงและปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวงแสดงดังแผนภาพที่ 1



แผนภาพที่ 1 สมดุลของปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรซ์แบบปิดวงและพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง

กลุ่มวิจัยของ D.J.Brunelle [2-6] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการปิดวงของสารประกอบประเภทคาร์บอนเตตจากสารตั้งต้น Bisphenol-A และอนุพันธ์ภายใต้สภาวะความเงิอสูงและสภาวะความเงิอสูงเทียมโดยเปลี่ยนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบวงที่มีหน่วยซ้ำตั้งแต่ 2-21 หน่วยคิดเป็นร้อยละของผลิตภัณฑ์รวมสูงที่สุดถึง 90 จากนั้นนำสารประกอบวงที่ได้มาสังเคราะห์เป็นพอลิเมอร์โดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงได้ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดมีค่ามากกว่า 200000

P. Hubbard และ W. J. Brittain [7] ได้สังเคราะห์ cyclic poly(alkane 2,6-naphthalenedicarboxylate) โดยวิธีการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของวงโอลิโกเมอร์ (Cyclic oligomers) โดยที่วงโอลิโกเมอร์ดังกล่าวสามารถเตรียมได้จากพอลิเมอร์เชิงเส้นที่สังเคราะห์ได้จาก alkanediol และ 2,6-naphthalenedicarbonyl chloride ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาให้เป็นวงนั้นทำได้โดยการนำ 2,6-naphthalenedicarbonyl chloride 0.005 โมล มาทำปฏิกิริยากับ alkanediol ใน dichloromethane 10 ml ที่ 0°C โดยใช้ DABCO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ alkanediol จะใช้ทั้ง butanediol และ ethanediol จากปฏิกิริยาระหว่าง 2,6-naphthalenedicarbonyl chloride กับ butanediol ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Poly(butylene 2,6-naphthalenedicarboxylate) (PBN) ที่เป็นวงโอลิโกเมอร์ 75%

งานวิจัยของ C. L. Ruddick และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [8] ได้ทำการศึกษาการดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงของ พอลิเมอร์เชิงเส้น โดยเลือก polyundecanoate มาทำการวิจัย และทำการพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของผลิตภัณฑ์วงที่ได้ ซึ่ง polyundecanoate เชิงเส้นนั้น สามารถเตรียมได้โดยการละลาย 11-Bromoundecanoic acid ในคลอโรเบนซีน จากนั้นเติม tetra-n-butylammonium hydroxide 40% w/v เพื่อทำให้เป็นกลาง โดยมีฟีนอล์ฟทาลินเป็นอินดิเคเตอร์ จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C พร้อมกับปั่นกวนเป็นเวลา 36 ชั่วโมง ได้พอลิเมอร์เป็นของแข็งสีขาว จากนั้นทำปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงโดยการรีฟลักซ์ผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่ได้กับตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ในคลอโรเบนซีน ที่ 133°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และทำการหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง โดยนำวงโอลิโกเมอร์ที่ได้มาละลายในไดคลอโรเบนซีนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา dioxastannoxane ละลายอยู่ แล้วระเหยตัวทำละลายออก และนำไปให้ความร้อนในเตาเผาสุญญากาศ ที่ 170°C นาน 24 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองข้างต้น นำมาตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่า จากการวิเคราะห์ผลของ GPC พอลิอันเดคาโนเอท (Polyundecanoate) เชิงเส้นที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลโดยจำนวนเท่ากับ 23200 และมีน้ำหนักโมเลกุลโดยน้ำหนัก 41600 เมื่อทำการตรวจสอบด้วย DSC มีจุดหลอมเหลว และอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวเป็น 40°C และมากกว่า 193°C ตามลำดับ

งานวิจัยของ A.J.Hall และกลุ่มผู้ร่วมวิจัย [9] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็น Cyclic oligo(hexylene isophthalate)s โดยทำการสังเคราะห์เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Poly(hexylene isophthalate) จาก Isophthalic acid ทำปฏิกิริยากับ 1,6-Dibromohexane พอลิเมอร์ที่ได้นำมาทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงโดยใช้ตัวทำละลาย 1,2-Dichlorobenzene มีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ริฟลักซ์เป็นเวลา 10 วัน จากกาตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆ ยืนยันว่าได้สารประกอบวงโพลิโกลิเมอร์ที่มีหน่วยซ้ำตั้งแต่ 2-17 หน่วย

P.Monvisade [10-11] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบวงโดยทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงจากพอลิเอสเทอร์หลายชนิด โดยใช้ไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะความเจือจางสูงโดยทำการริฟลักซ์โดยใช้ตัวทำละลายคลอโรเบนซีนหรือไดคลอโรเบนซีนเป็นเวลาตั้งแต่ 3-7 วัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบวง 53-94 เปอร์เซ็นต์โดยสารประกอบวงส่วนใหญ่เป็นสารประกอบวงไดเมอร์

2. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เนื่องจากอัตราการบริโภคพลาสติกในปัจจุบันมีสูงขึ้น ดังนั้นปริมาณขยะที่เกิดจากการใช้งานของพลาสติกจึงมีปริมาณมากขึ้น ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของปัญหาสิ่งแวดล้อม การศึกษาการแปลงกลับมาใช้ใหม่ (recycle) ของพลาสติกชนิดต่างๆ จึงเกิดขึ้นเพื่อจุดประสงค์ในการลดปริมาณขยะ อีกทั้งยังเป็นการเพิ่มค่าของผลิตภัณฑ์ที่ใช้งานแล้ว โดยส่วนใหญ่การแปลงกลับมาใช้ใหม่จะใช้วิธีเชิงกล เช่น การผสมพลาสติกต่างชนิดเข้าด้วยกัน หรือการเติมสารเพิ่มความแข็งแรงกับพลาสติกที่ผ่านการใช้งานแล้ว อย่างไรก็ตาม พลาสติกที่ผ่านกระบวนการแปลงกลับมาใช้ใหม่ส่วนใหญ่จะมีคุณสมบัติที่ด้อยลงกว่าพลาสติกก่อนผ่าน กระบวนการแปลงกลับมาใช้ใหม่

เทคนิคการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงและการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงเป็นวิธีการทางเคมีวิธีหนึ่งที่สามารถประยุกต์ใช้ในกระบวนการแปลงกลับมาใช้ใหม่ ซึ่งสามารถเตรียมพอลิเมอร์ที่มีโมเลกุลสูงได้ พอลิเมอร์ที่ได้จากกระบวนการนี้จึงมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงหรืออาจจะดีกว่าพอลิเมอร์ก่อนกระบวนการแปลงกลับมาใช้ใหม่

3. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อพัฒนาเทคนิคการแปลงพอลิเมอร์กลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงและการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวง
2. ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการแปลงกลับมาใช้ใหม่ของ PET

4. ขอบเขตการวิจัย

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงเทคนิคการดีพอลิเมอร์ไรเซชันแบบปิดวงและการพอลิเมอร์ไรเซชันแบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต โดยการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม หาระยะเวลาที่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมในการทำปฏิกิริยา หาอัตราส่วนระหว่างตัวทำละลายต่อพอลิเมอร์ที่เหมาะสม โดยข้อมูลจากการทดลองจะเป็นความรู้ที่สำคัญเพื่อปรับปรุงการนำพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่

5. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย

2.1 ทราบถึงสถานะและกระบวนการที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

2.2 ทราบถึงความเป็นไปได้ในการปรับปรุงพอลิเมอร์ที่ใช้แล้วเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่โดยวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงและการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

2.3 เป็นองค์ความรู้สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้

6. วิธีการดำเนินการวิจัย

ตอนที่ 1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

1. การหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

1.1 ตัดขวด PET ให้มีขนาดเล็กๆ

1.2 ชั่งพลาสติก PET ที่ตัดแล้ว 1.0 กรัม ใส่บีกเกอร์

1.3 ตวงตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene 40 มิลลิลิตร เทใส่บีกเกอร์ที่มีตัวอย่างอยู่และปิดปากบีกเกอร์ด้วยกระดาษฟอยล์

1.4 ทำซ้ำข้อ 1.2-1.3 โดยเปลี่ยนตัวทำละลายเป็น 1-Methylnaphthalene Xylene และ Toluene ตามลำดับ

1.5 ใส่แท่งแม่เหล็กปั่นกวนและให้ความร้อนด้วยเตาให้ความร้อนแบบแผ่น เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำในตู้ดูดควัน)

2. การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

2.1 ชั่งขวด PET ที่ตัดแล้ว 1.0 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร

2.2 ตวงตัวทำละลายที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองข้างต้น 40 มิลลิลิตร (1:40 กรัมของพอลิเมอร์/มิลลิลิตรของตัวทำละลาย)

2.3 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.0390 กรัม (3 % mol ของพอลิเมอร์ต่อ repeating unit) ผสมกับตัวทำละลายในข้อ 2.2 เทลงในขวดก้นกลมที่เตรียมไว้ และใส่เศษกระเบื้อง 2-3 ชิ้น

2.4 ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้อ่างน้ำมันพาราฟิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2.5 ทิ้งไว้ให้เย็นจนมีอุณหภูมิประมาณ 75 °C ทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
- 2.6 นำส่วนของเหลวที่ได้จากการกรองไประเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง Rotary evaporator
- 2.7 นำของแข็งที่ได้จากข้อ 2.6 ไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 วัน
- 2.8 ชั่งน้ำหนักและหา % yield ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้
- 2.9 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 2.8 ด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ เจลเพอมีเอชัน โครมาโตกราฟี (GPC) ดีฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) แมสสเปกโตรเมตรี (MS) ฟลูออโรสโคปีอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) และ นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโตรสโคปี (NMR)
- 2.10 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 2.1 - 2.11 โดยเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 วัน 3 วัน และ 4 วันตามลำดับ

2. การหาอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสม

ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 2 โดยใช้ระยะเวลาที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองข้างต้น และเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายเป็น 20 มิลลิลิตร และ 60 มิลลิลิตร ตามลำดับ (1:20 และ 1:60 กรัมของพอลิเมอร์/ มิลลิลิตรของตัวทำละลาย)

ตอนที่ 2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

1. ชั่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 มา 0.1 กรัม
2. ชั่งไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.0039 กรัม (3 % mol ของพอลิเมอร์ต่อ repeating unit)
3. นำผลิตภัณฑ์และไดบิวทิลทินออกไซด์ที่ชั่งแล้วละลายด้วยคลอโรฟอร์มในปริมาณน้อย ผสมให้ละลายเข้ากันแล้วใส่ในหลอดทดลองขนาดเล็ก
4. นำหลอดทดลองที่ใส่ของผสมมาระเหยเอาคลอโรฟอร์มออก
5. ทำให้หลอดทดลองที่ใส่ของผสมอยู่ในสถานะสุญญากาศโดยใช้ vacuum pump
6. เติมหีลิกซ์ใน โตรเจนในหลอดทดลองที่เป็นสุญญากาศแล้วหาลอมปิดหลอดทดลอง เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดภายใต้บรรยากาศในโตรเจน
7. นำเข้าเตาเผา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 10 นาที
8. ทำการทดลองซ้ำโดยการเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 นาที 45 นาที และ 60 นาที ตามลำดับ
9. ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กำจัดสารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก โดยล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์มและทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
10. ชั่งน้ำหนักและหา % yield ของผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้

11. ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมตรี (DSC) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกโตรสโคปี (NMR)
12. หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว
13. ทดสอบสมบัติการละลายของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง และตัวเร่งปฏิกิริยา

7. ผลการทดลอง

ตอนที่ 1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

1. การหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

จากการทดลองหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการละลาย PET แสดงผลดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ผลการละลายของ PET ในตัวทำละลาย xylene Toluene 1-methylnaphthalene และ o-dichlorobenzene

ตัวทำละลาย	ผลการละลาย
Xylene	ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
Toluene	ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
1-Methylnaphthalene	PET เกิดการบวมตัว
o-dichlorobenzene	PET เกิดการบวมตัว

จากผลการทดลอง 1-methylnaphthalene และ o-dichlorobenzene ทำให้ PET เกิดการบวมตัว จึงเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสมในการละลาย PET แต่ 1-methylnaphthalene เกิดการออกซิไดซ์ได้ง่าย ต้องทำปฏิกิริยาในสภาวะที่ปราศจากออกซิเจน ดังนั้นจึงเลือกใช้ o-dichlorobenzene เป็นตัวทำละลายที่ใช้ในการทดลอง CDP เพราะสามารถทำปฏิกิริยาในสภาวะปกติได้

2. การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

จากการทดลองหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการรีฟลักซ์ PET ในตัวทำละลาย o-dichlorobenzene ใช้อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 เปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์ cyclics PET ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene

เวลา (วัน)	อัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย (กรัม/มิลลิลิตร)	เปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้
1	1 : 40	58
2	1 : 20	46
	1 : 40	76
	1 : 60	81
3	1 : 40	77
4	1 : 40	75

จากผลการทดลอง เปอร์เซนต์ผลิตภัณฑ์ cyclics เริ่มคงที่ตั้งแต่เวลา 2 วัน ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 2 วัน นำผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้มาตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR, NMR, MS, GPC และ DSC ได้ผลดังนี้

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 1 วัน: FTIR (KBr) V_{max} 2963 (C-H,s), 1725 (C=O,s), 1264 และ 1091 (C-O,s) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.5 (βH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.6 (4H, s, CH_2), 8.0 (4H, s, aromatic) ppm; MS (MALDI-TOF) m/z 578 (cyclic trimer), 770 (cyclic tetramer), 961 (cyclic pentamer), 1153 (cyclic hexamer), 1345 (cyclic heptamer), 1538 (cyclic octamer), 1729 (cyclic nanomer), 1922 (cyclic decamer); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1110

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 2 วัน: FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O,s), 1264 และ 1090 (C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 1a); NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.5 (βH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.7 (4H, s, CH_2), 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (รูปที่ 2a); MS (MALDI-TOF) m/z 578 (cyclic trimer), 770 (cyclic tetramer), 961 (cyclic pentamer), 1154 (cyclic hexamer), 1345 (cyclic heptamer), 1538 (cyclic octamer), 1729 (cyclic nanomer), 1922 (cyclic decamer); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1090; DSC $T_m = 319.7^\circ C$ (รูปที่ 3)

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 3 วัน: FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O,s), 1256 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.5 (βH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.7 (4H, s, CH_2), 8.1 (4H, s, aromatic) ppm; MS (MALDI-TOF) m/z 578 (cyclic trimer), 770 (cyclic tetramer), 962 (cyclic pentamer), 1154 (cyclic hexamer), 1346 (cyclic

heptamer), 1538 (cyclic octamer), 1731 (cyclic nanomer), 1922 (cyclic decamer); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 920

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 4 วัน: FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O,s), 1264 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.5 (βH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.7 (4H, s, CH_2), 8.1 (4H, s, aromatic) ppm; MS (MALDI-TOF) m/z 579 (cyclic trimer), 771 (cyclic tetramer), 963 (cyclic pentamer), 1154 (cyclic hexamer), 1346 (cyclic heptamer), 1538 (cyclic octamer), 1731 (cyclic nanomer), 1922 (cyclic decamer); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1160

3. การหาอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสม

จากการทดลองหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 2 วัน โดยเปลี่ยนอัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ได้ผลดังตารางที่ 2

จากผลการทดลองเมื่อเพิ่มปริมาตรของตัวทำละลายเพิ่มขึ้นจะทำให้สายโซ่ของพอลิเมอร์อยู่ห่างกันมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยา CDP ได้ดีจึงได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics มากขึ้น แต่เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) เป็น 1:60 ให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics เพิ่มขึ้นจากอัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) 1:40 เพียง 5 เปอร์เซ็นต์ จึงเลือกใช้อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) เพราะสิ้นเปลืองตัวทำละลายน้อยกว่า

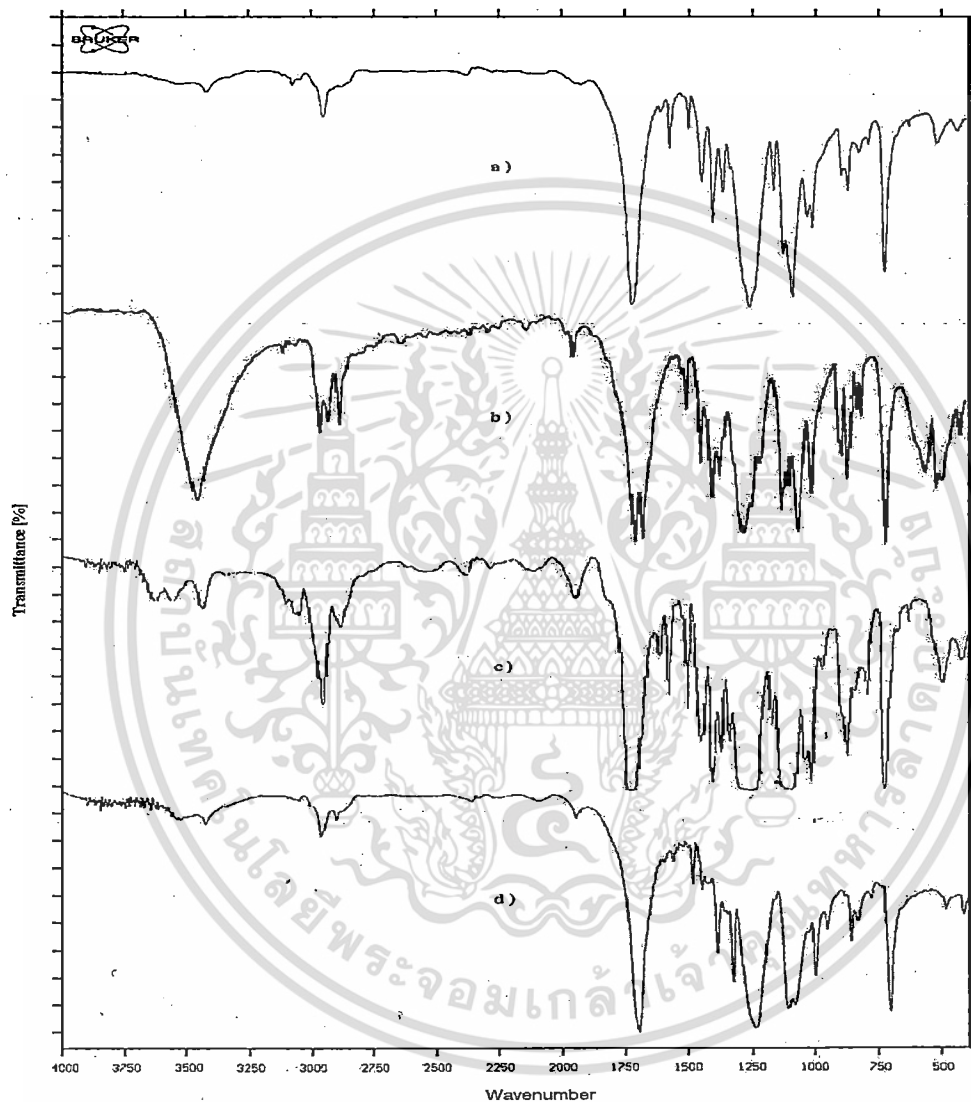
นำผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้มาตรวจสอบด้วยเทคนิค FTIR, NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:20 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร): FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O, s), 1256 และ 1090 (C-O,s) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.5 (βH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.7 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1120

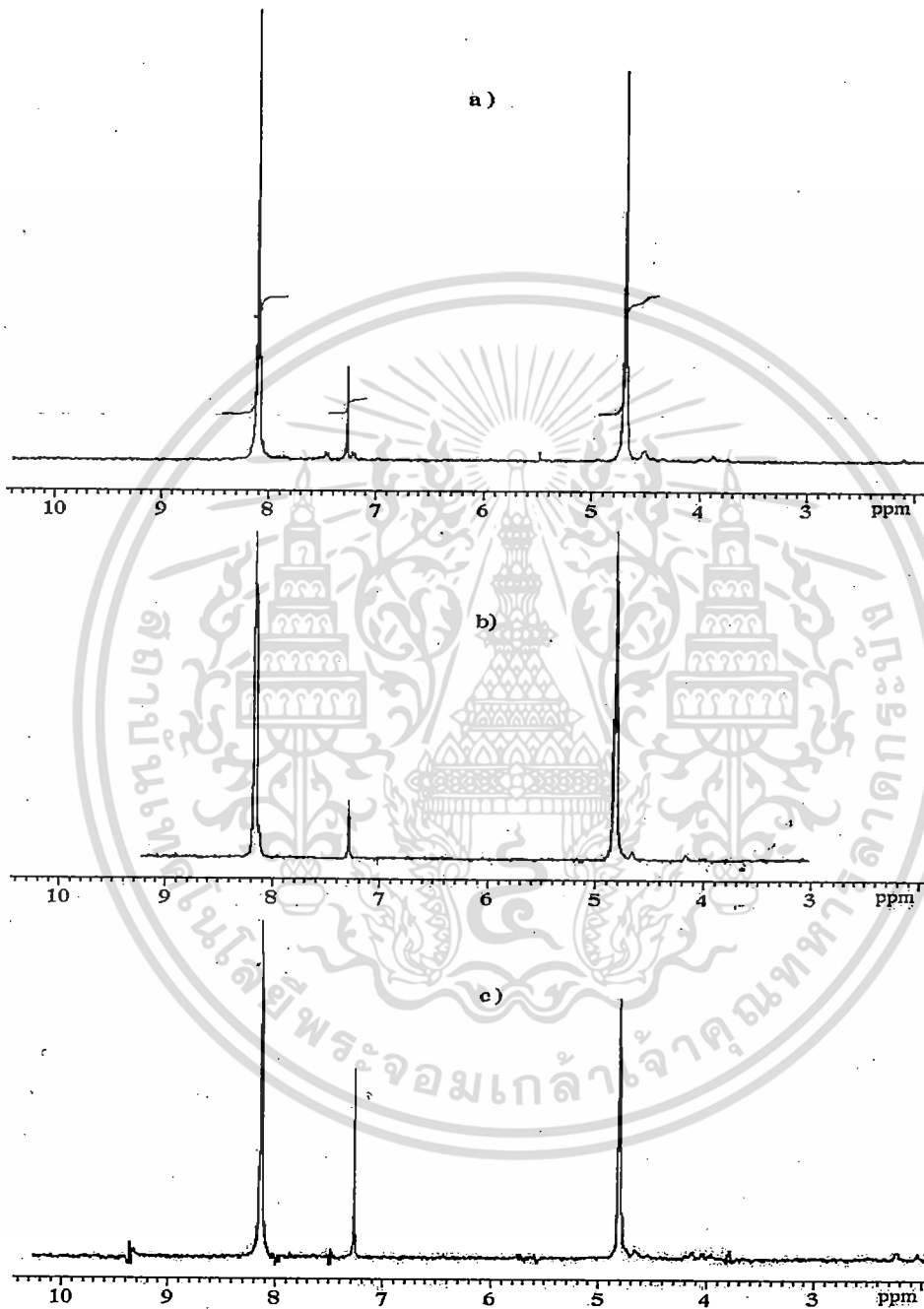
- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 2 วัน: FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O,s), 1264 และ 1090 (C-O,s) cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.5 (βH , s, $-(CH_2)_2OH$), 4.7 (4H, s, CH_2), 8.1 (4H, s, aromatic) ppm; MS (MALDI-TOF) m/z 578 (cyclic trimer), 770 (cyclic tetramer), 961 (cyclic pentamer), 1154 (cyclic hexamer), 1345 (cyclic heptamer), 1538 (cyclic octamer), 1729 (cyclic nanomer), 1922 (cyclic decamer); GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1090; DSC $T_m = 319.7^\circ C$

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:60 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร): FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O, s), 1256 และ

1097 (C-O,s) cm^{-1} ; NMR (CDCl_3) δ 3.9 (αH , s, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), 4.5 (βH , s, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), 4.7 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1010

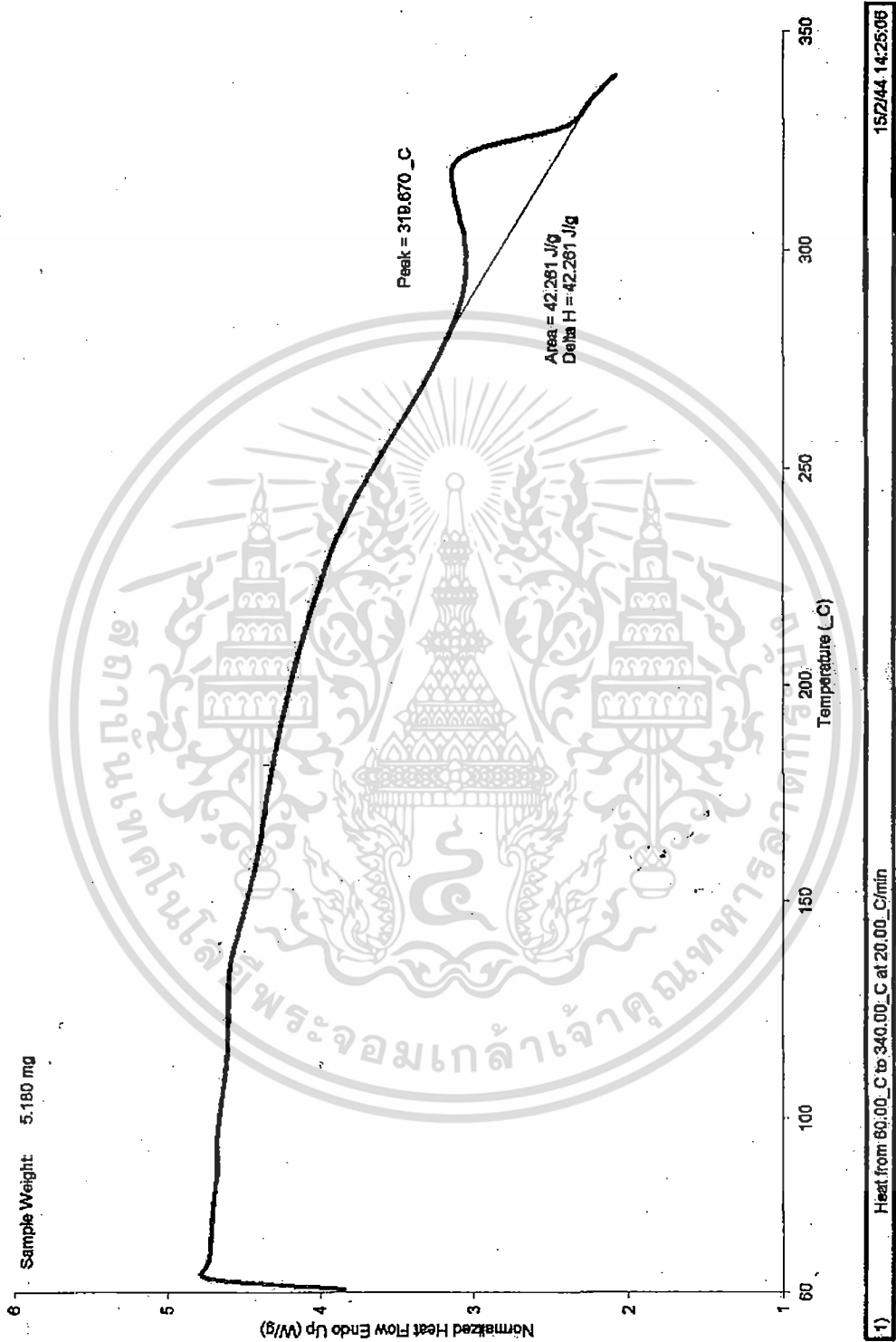


รูปที่ 1 แสดงสเปกตรัม IR ของ a) Cyclic oligo(ethylene terephthalate)s b) Bis-(2-hydroxy ethyl) terephthalate c) ขวด PET d) PET จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงที่อุณหภูมิ 250 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 60 นาที



รูปที่ 2 แสดงสเปกตรัมของ NMR a) Cyclic oligo(ethylene terephthalate)s b) ขวด PET c) PET จากสารพอลิเมอร์แบบเปิดวงที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 60 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 2 วัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ของ cyclics PET ดังนี้

1. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจาก GPC

ตารางที่ 3 เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และอุณหภูมิหลอมเหลว ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP

เวลา (วัน)	อัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย (กรัม/มิลลิลิตร)	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ (%)	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย
1	1 : 40	58	1109
2	1 : 20	46	1124
	1 : 40	76	1090
	1 : 60	81	1009
3	1 : 40	77	916
4	1 : 40	75	1155

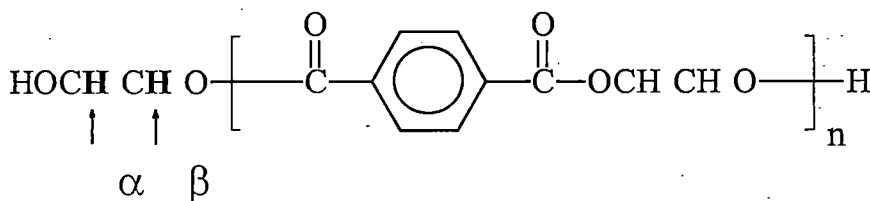
2. อุณหภูมิในการหลอมเหลวจาก DSC

$T_m = 319.7 \text{ }^\circ\text{C}$ (cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 2 วัน)

3. สัญญาณจากอินฟราเรดสเปกตรัม

- 2962-2963 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C-H stretching
- 1721-1725 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C=O stretching
- 1256-1264 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C-O stretching
- 1090-1097 cm^{-1} เป็นช่วงการดูดกลืนของ C-O stretching

4. สัญญาณจากนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปกตรัม



- δ 3.9 ppm เป็น chemical shift ของแอลฟาโปรตอนที่อยู่ติดกับหมู่ไฮดรอกซี (ปริมาณน้อย)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- δ 4.5 ppm เป็น chemical shift ของเบต้าโปรตอนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซิล (ปริมาณน้อย)
- δ 4.7 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่มี methylene group
- δ 8.1 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่มี aromatic

5. สัญญาณจากแมสสเปกตรัม

ตารางที่ 4 ผลการวิเคราะห์น้ำหนัก โมเลกุลโดยเทคนิค MS ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน

Cyclic n-mer	น้ำหนักโมเลกุล (m/z)	น้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการวิเคราะห์ (m/z)			
		1 วัน		2 วัน	
		[M+H] ⁺	[M+Na] ⁺	[M+H] ⁺	[M+Na] ⁺
Cyclic trimer	576	578	600	578	600
Cyclic tetramer	768	770	792	770	792
Cyclic pentamer	960	961	983	962	984
Cyclic hexamer	1152	1153	1175	1154	1176
Cyclic heptamer	1344	1345	1367	1346	1368
Cyclic octamer	1536	1537	1559	1538	1560
Cyclic nanomer	1728	1729	1751	1731	1753
Cyclic decamer	1920	1922	1944	1922	1944

ตารางที่ 4 (ต่อ)

Cyclic n-mer	น้ำหนักโมเลกุล (m/z)	น้ำหนักโมเลกุลที่ได้จากการวิเคราะห์ (m/z)			
		3 วัน		4 วัน	
		[M+H] ⁺	[M+Na] ⁺	[M+H] ⁺	[M+Na] ⁺
Cyclic trimer	576	578	600	579	600
Cyclic tetramer	768	770	792	771	793
Cyclic pentamer	960	962	984	963	985
Cyclic hexamer	1152	1154	1176	1154	1176
Cyclic heptamer	1344	1346	1368	1346	1368
Cyclic octamer	1536	1538	1560	1538	1560
Cyclic nanomer	1728	1731	1753	1731	1753
Cyclic decamer	1920	1923	1945	1922	1944

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC พบว่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลา 1, 2, 3 และ 4 วัน มีแนวโน้มที่ลดลง เนื่องจากในสภาวะสารละลายเจือจางสูงเมื่อใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยามากขึ้นปฏิกิริยาจะเข้าใกล้สมดุลในการเกิดเป็น cyclic oligomers ที่มีขนาดวงเล็กลงเนื่องจาก cyclic oligomers ที่มีวงขนาดเล็กจะมีความเสถียรมากกว่าวงที่มีขนาดใหญ่ และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) 1:20, 1:40 และ 1:60 มีแนวโน้มลดลง เกิดจากการเพิ่มปริมาตรตัวทำละลายมากขึ้นทำให้สายโซ่แต่ละสายโซ่อยู่ห่างกันมากขึ้น ดังนั้นโอกาสที่แต่ละสายโซ่จะทำปฏิกิริยากันจึงมีน้อย ทำให้แนวโน้มในการเกิดผลิตภัณฑ์ cyclics ที่มีขนาดวงเล็กลงจึงมากขึ้น

ผลจากการทดลองหาจุดหลอมเหลวด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีอุณหภูมิที่จุดสูงสุดของพีกดูดกลืนความร้อนที่ 319.7 °C (cyclic trimer มีอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ในช่วง 317 °C - 320 °C¹²)

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยาต่างกัน และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ต่างกัน จะไม่พบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี (O-H) ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันปลายของ linear oligomers ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ สเปกตรัมของ bis (2-hydroxy ethyl) terephthalate (รูปที่ 1b) ซึ่งเป็น linear oligomers จะพบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ 3200-3500 cm⁻¹ และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีน้อยมาก จึงสามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นสารประกอบประเภทวง และมี linear oligomers เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MS พบว่าสเปกตรัมที่ได้เป็นน้ำหนักโมเลกุลของ cyclic oligomers ซึ่งถ้าเป็น linear oligomers จะมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า cyclic oligomers อีก m/z 18 เนื่องจาก linear oligomers มีหมู่ไฮดรอกซีที่เป็นหมู่ฟังก์ชันปลาย การวิเคราะห์สามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ประกอบด้วย cyclic trimer, cyclic tetramer, cyclic pentamer และ cyclic oligomers ตัวอื่นๆ ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆดังกล่าว สามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นสารประกอบประเภทวงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

ตอนที่ 2 การพอลิเมอร์ไรซ์แบบเปิดวง

นำผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้มาทำปฏิกิริยา ROP โดยใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยา 10, 30, 45 และ 60 นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 10

ตารางที่ 5 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ต่างกัน

เวลา (นาที)	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้
10	69
30	69
45	69
60	84

จากผลการทดลองเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP มากขึ้น เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากขอบเขตของโครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาหาเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP สูงสุดที่ 60 นาที โดยให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET มากถึงคือ 84 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นเปอร์เซ็นต์ที่น่าพอใจและยอมรับได้ นำผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC, FTIR และ NMR ได้ผลดังนี้

- PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 10 นาที : DSC $T_m = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 4 ภาคผนวก ข); FTIR (KBr) V_{max} 3200-3500 (O-H,br), 2969 (C-H,s), 1716(C=O, s), 1260 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1}

- PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 30 นาที : DSC $T_m = 254\text{ }^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 5 ภาคผนวก ข); FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1717(C=O, s), 1259 และ 1097(C-O,s) cm^{-1}

- PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 45 นาที : DSC $T_m = 253\text{ }^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 6 ภาคผนวก ข); FTIR (KBr) V_{max} 2963 (C-H,s), 1716(C=O, s), 1256 และ 1097(C-O,s) cm^{-1}

- PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 60 นาที : DSC $T_m = 252, 278\text{ }^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 7 ภาคผนวก ข); FTIR (KBr) V_{max} 2969 (C-H,s), 1717(C=O, s), 1259 และ 1097(C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 1d); NMR ($\text{CF}_3\text{COOD}+\text{CDCl}_3$) δ 4.15 (αH , s, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), 4.75 (βH , s, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), 4.8 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (รูปที่ 2c)

- PET ก่อนทำปฏิกิริยา CDP : DSC $T_m = 258, 271\text{ }^{\circ}\text{C}$ (รูปที่ 8 ภาคผนวก ข); FTIR (KBr) V_{max} 2962 (C-H,s), 1721(C=O, s), 1256 และ 1097(C-O,s) cm^{-1} (รูปที่ 1c); NMR ($\text{CF}_3\text{COOD}+\text{CDCl}_3$) δ 4.15 (αH , s, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), 4.75 (βH , s, $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$), 4.8 (4H, s, CH_2) 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (รูปที่ 2b)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 10, 30, 45 และ 60 นาที พบว่าเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเมอร์ PET เนื่องจากมีอุณหภูมิในการหลอมเหลวอยู่ในช่วงเดียวกับ PET ก่อนทำปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์

ด้วยเทคนิค FTIR ผลิตรัศม์ที่ไ้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 10 นาที จะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี (O-H) ขึ้นที่ประมาณ $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ จากผลการทดลองที่ไ้ค่าว่าในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 นาที ปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์ที่ไ้เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ ทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมาก (linear oligomers) จึงปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ปลายของสายโซ่ขึ้น เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจะทำให้สัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีลดลง จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR โดยนำผลิตรัศม์ที่ไ้จากการทำปฏิกิริยา 60 นาที มาวิเคราะห์ พบว่ามีสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจนและเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลินที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีน้อยมาก และเมื่อเปรียบเทียบ สเปคตรัมของ PET ก่อนทำปฏิกิริยากับสเปคตรัมของผลิตรัศม์ที่นำมาวิเคราะห์ พบว่ามีลักษณะใกล้เคียงกัน จึงสันนิษฐานไ้ว่าในการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 60 นาที จะเกิดการพอลิเมอไรซ์ไ้ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ผลการทดสอบสมบัติการละลาย

จากการทดสอบสมบัติการละลายของ PET ก่อนทำปฏิกิริยา, ผลิตรัศม์ที่ไ้จากการทำปฏิกิริยา CDP, ผลิตรัศม์ที่ไ้จากการทำปฏิกิริยา ROP, และ ตัวเร่งปฏิกิริยา (โคบิวทิวทินออกไซด์) ในตัวทำละลายต่างๆ แสดงผลดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 แสดงผลการทดสอบการละลายของ PET, ตัวเร่งปฏิกิริยา, ผลิตรัศม์ที่ไ้จากการทำปฏิกิริยา CDP และ ROP ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	PETก่อนทำปฏิกิริยา	ผลิตรัศม์ที่ไ้จากปฏิกิริยาCDP	ผลิตรัศม์ที่ไ้จากปฏิกิริยาROP	ตัวเร่งปฏิกิริยา
Chloroform	ไม่ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Acetone	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Ethyl acetone	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Dioxane	ไม่ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Dimethylformamide	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย
Tetrahydrofuran	ไม่ละลาย	ละลาย	ไม่ละลาย	ไม่ละลาย

จากผลการทดลองที่ไ้พบว่าพอลิเมอร์ PET ก่อนทำปฏิกิริยาและผลิตรัศม์ที่ไ้จากปฏิกิริยา ROP ไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป (ตัวทำละลายที่สามารถละลาย PET ได้คุณภาพพววก) ส่วนผลิตรัศม์สารประกอบวงที่ไ้จากปฏิกิริยา CDP ละลายไ้ในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ไดออกเซน และ เตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งเป็นการยืนยันผลว่าสารประกอบวงได้เกิดปฏิกิริยา ROP เปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น

8. สรุปผลงานวิจัย

จากผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต ตัวทำละลายที่เหมาะสม คือ *o*-dichlorobenzene โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 2 วัน เนื่องจากเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่เกิดขึ้นจะเริ่มมีค่าคงที่ตั้งแต่ 2 ถึง 4 วัน และ อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ที่เหมาะสมคือ 1 ต่อ 40 โดยสภาพที่เหมาะสมนี้จะให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ถึง 76 เปอร์เซ็นต์ และจากการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 920-1160 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 10,000 ขึ้นไป โดยเมื่อเพิ่มเวลาและปริมาตรตัวทำละลายน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มที่จะลดลงไปทาง cyclics oligomers ที่มีขนาดวงเล็กลง ผลจากการทดลองหาจุดหลอมเหลวด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีอุณหภูมิหลอมเหลวที่ 319.7 °C ซึ่งคาดว่ามีส่วนประกอบวงไตรเมอร์เป็นองค์ประกอบหลัก (cyclic trimer มีอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ในช่วง 317 °C - 320 °C)

นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถละลายในคลอโรฟอร์ม ไดออกเซน และเตตระไฮโดรฟูแรน ขณะที่พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตไม่สามารถละลายในตัวทำละลายดังกล่าวได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ไม่พบสเปกตรัมที่แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซีซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันปลายของ linear oligomers จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีมีน้อยมาก จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MS สามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นประกอบด้วย cyclic trimer, cyclic tetramer, cyclic pentamer และ cyclic oligomers ตัวอื่นๆที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงสามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เป็น cyclic oligo(ethylene terephthalate)s

จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาในขอบเขตของโครงการวิจัยนี้คือ 60 นาที ซึ่งทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่นำพอยใจคือ 84 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตและผลิตภัณฑ์ไม่สามารถละลายได้ในคลอโรฟอร์ม ไดออกเซน และเตตระไฮโดรฟูแรนเช่นเดียวกันกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตก่อนการทำปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจะทำให้หมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ลดลง และจากเทคนิค NMR พบว่าสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลินที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีมีน้อยมาก จึงสันนิษฐานได้ว่าในขอบเขตของ
โครงการวิจัยนี้เวลา 60 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง
และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นพอลิเอทิลีนเทรพทาเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

9. ข้อเสนอแนะ

ในการศึกษาโครงการวิจัยนี้ต่อไปเรื่องที่น่าสนใจในการศึกษาคือ

1. ในการศึกษาปฏิกิริยา CDP ควรทำการทดลองเพิ่ม โดยทำการเพิ่มอัตราส่วนพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) เป็น 1:80 และ 1:100 เพื่อศึกษาถึงผลของการเพิ่มปริมาตรที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ cyclics และในการศึกษาหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ROP ควรเพิ่มเวลาในการทดลองเป็น 75 และ 90 นาที เพื่อศึกษาเพิ่มเติมถึงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้
2. ปรับปรุงการทดลองในการทำปฏิกิริยา ROP เนื่องจากการทำให้หลอดทดลองอยู่ในบรรยากาศของไนโตรเจนทำได้ไม่ดีพอ ทำให้มีออกซิเจนหลงเหลืออยู่จึงเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันขึ้น ผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP จึงมีสีออกน้ำตาล
3. ควรมีการปั่นกววนในขณะที่การทำปฏิกิริยา ROP เพื่อให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบพอลิเมอร์ไรซ์ที่สูง และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน
4. ศึกษาวิธีการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลที่แน่นอนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เพื่อให้ทราบถึงองค์ประกอบพอลิเมอร์ไรซ์ที่เกิดขึ้น
5. ศึกษาสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยนำพอลิเมอร์ที่ได้มาขึ้นรูปและทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆแล้วนำมาเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์เดิมก่อนทำการรีไซเคิล เพื่อเป็นแนวทางในการแก้ไขปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง ให้มีสมบัติดีขึ้นหรือดีกว่าพอลิเมอร์ก่อนทำการรีไซเคิลและมีสมบัติที่เหมาะสมกับการใช้งานด้านต่างๆ

10. เอกสารอ้างอิง

1. Semlyen J.A., in *Cyclic Polymer*, ed. Semlyen J.A., Elsevier Applied Science Publishers, London, 1986.
2. Brunelle D.J., Evans T.L., and Boden E.P., Preparation and ring-opening polymerization of cyclic oligomeric aromatic carbonates, *Indian J. Tech.* **31** 1993 234-246.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. Brunelle D.J., and Shannon T.G., Preparation and polymerization of bisphenol A cyclic oligomeric carbonates, *Macromolecules*, **24**, 1991, 3035-3044.
4. Brunelle D.J. and Shannon T.G., Preparation of functionalized polycarbonates via ring-opening polymerization of diverse mixed oligomeric cyclic carbonates, *Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*, **42/43**, 1991, 155-166.
5. Brunelle D.J., and Boden E.P., Studies on the mechanism of amine-catalyzed cyclic oligomeric carbonate formation, *Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*, **54/55**, 1992, 397-412.
6. Brunelle D.J., Boden E.P., and Shannon T.G., Remarkably selective formation of macrocyclic aromatic carbonates: versatile new intermediates for the synthesis of aromatic polycarbonates, *J.Am.Chem.Soc.*, **112**, 1990, 2399-2402.
7. Hubbard P. and Brittain W.J., Synthesis and ring-opening polymerisation of poly(alkylene-2,6-naphthalenedicarboxylate) cyclic oligomers, *Macromolecules*, **29**, 1996, 8304-8307.
8. Ruddick C.L., Hodge P., Zhuo Y., Beddoes R.L., and Helliwell M., Cyclo-depolymerisation of polyundecanoate and related polyesters: characterisation of cyclic oligoundecanoates and related cyclic oligoesters, *J.Mat.Chem.*, **9**, 1999, 2399-2405.
9. Hall A.J., Hodge P., McGrail C.S., and Rickerby J., Synthesis of a series of cyclic(alkylidene isophthalate)s by cyclo-depolymerisation, *Polymer*, **41**, 2000, 1239-1249.
10. Monvisade P. Ph.D. Thesis, University of Manchester, Manchester, UK, 2000.
11. Monvisade P., Hodge P., and Ruddick C.L., Synthesis of soluble combinatorial libraries of crown ether-ester analogues via the cyclodepolymerisation of linear polyesters, *Chem.Comm.*, 1999, 1987-1988.
12. Brandrup J., Immergut E.H., and Grulke E.A., in *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley, New York, 1999, 374-379.

11. ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

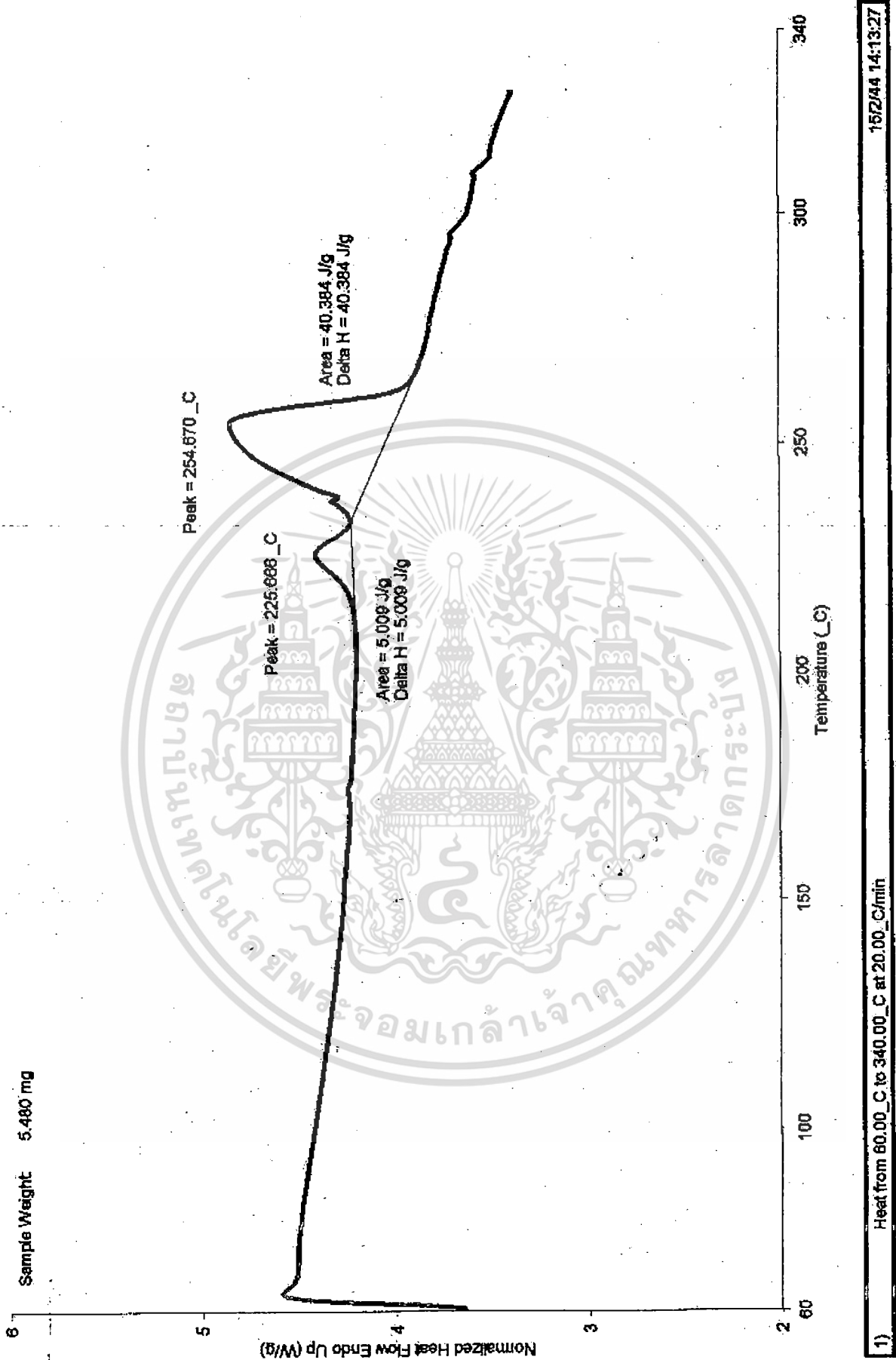
ตัวทำละลายที่สามารถละลาย PET ได้

- Chloral hydrate
- Chlorophenol
- Halogenated aliphatic carboxylic acids
- Anhydrous HF
- Nitrobenzene
- Phenol/2,4,6-trichlorophenol (10:7)
- Phenol
- Phenol/tetrachloroethane (1:1)
- Trifluoroacetic acid

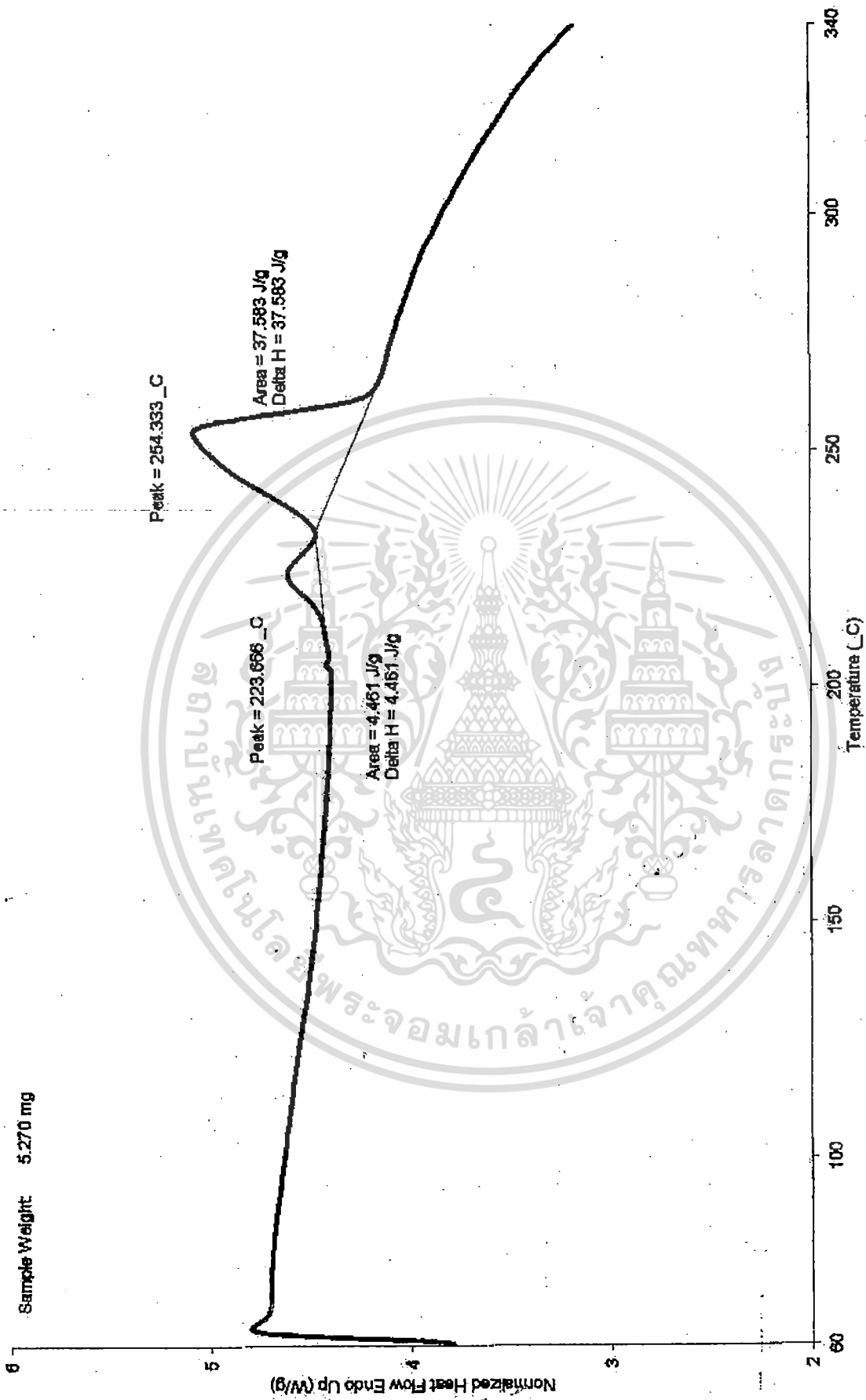
ภาคผนวก ข

DSC เทอร์โมแกรม





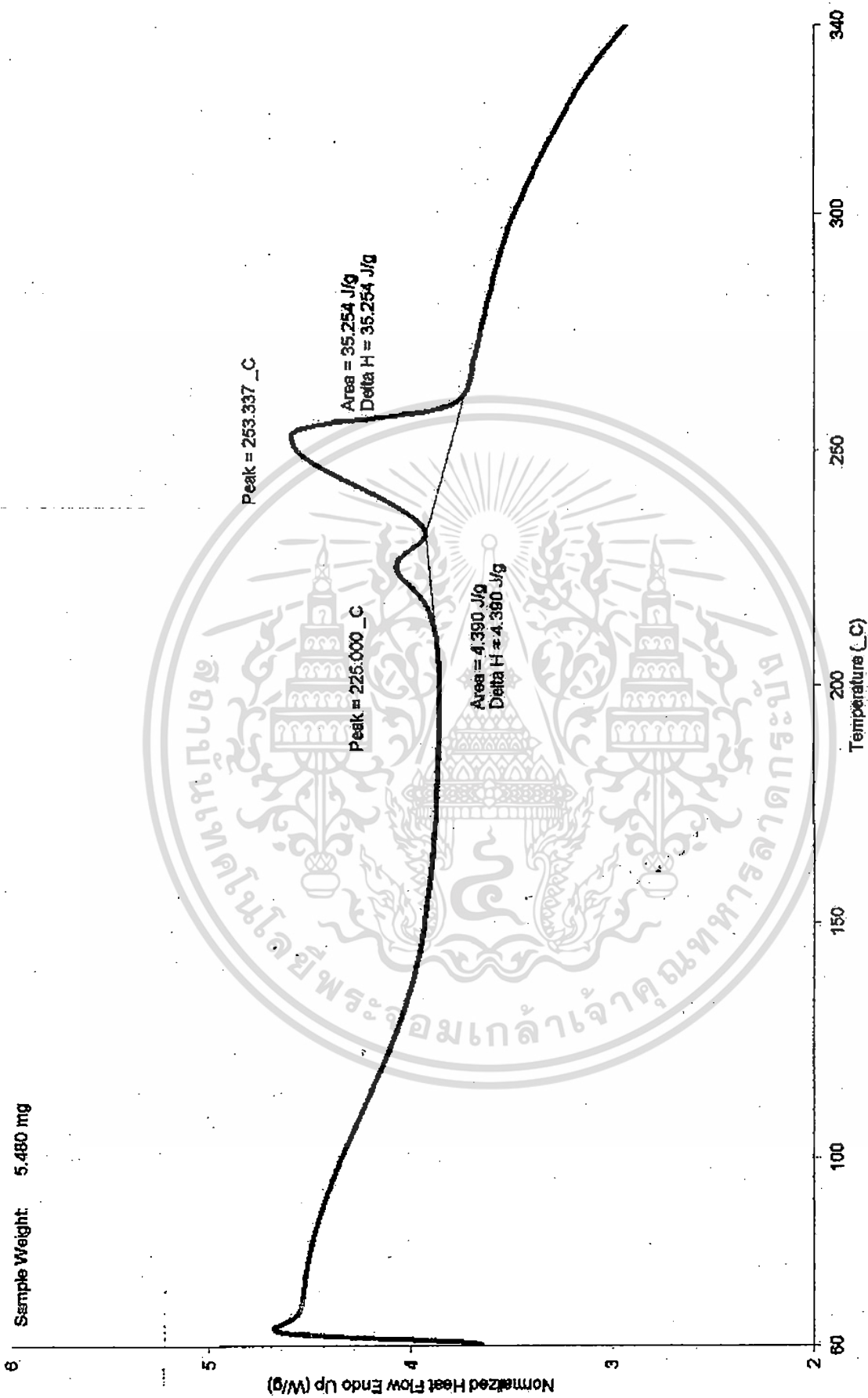
รูปที่ 4 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 10 นาที เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



1) Heat from 60.00_C to 340.00_C at 20:00_C/min 15/2/14 14:33:57

รูปที่ 5 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 30 นาที
 เอกสารฉบับนี้ได้รับการอนุมัติให้เผยแพร่โดยศูนย์วิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

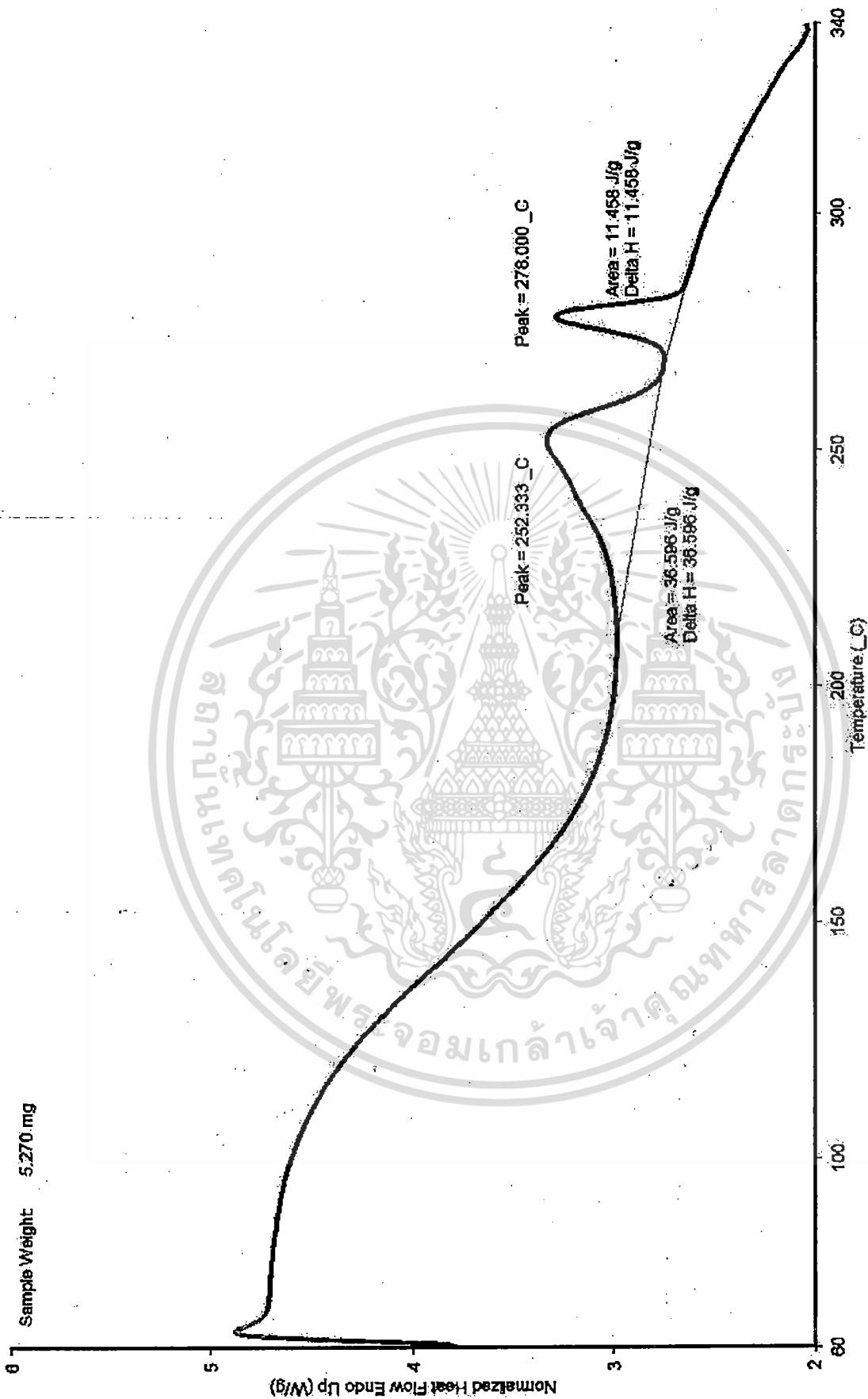
Sample Weight: 5.480 mg



1) Heat from 60.00_C to 340.00_C at 20.00_C/min

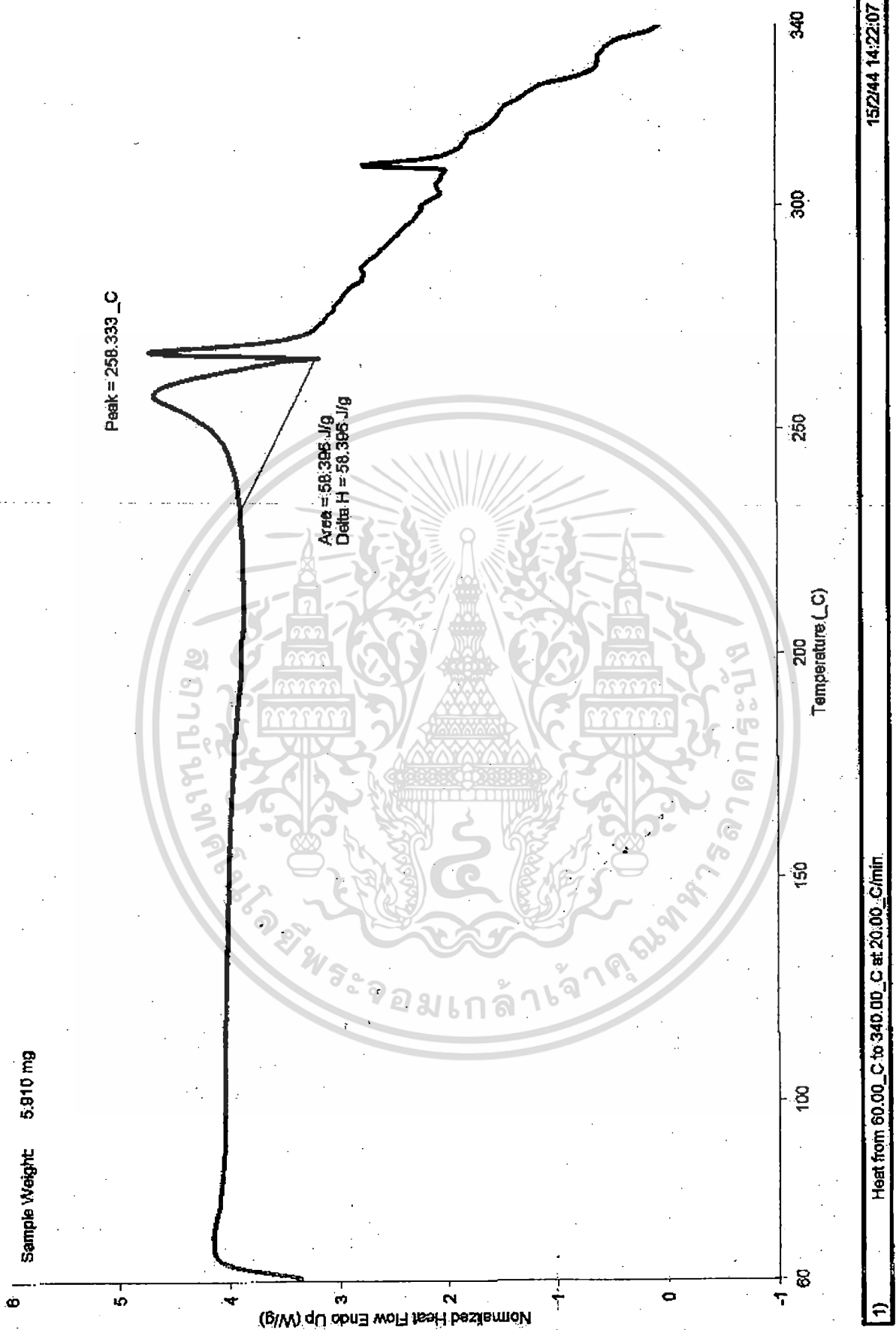
15/2/44 14:35:40

เอกสารรูปที่ 6 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 45 นาที ซึ่งดำเนินการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



1) Heat from 60.00_C to 340.00_C at 20.00_C/min 15/2/44 14:38:08

เอกสารรูปที่ 7 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 60 นาที โดยขั้นตอนการดำเนินการ
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นรูปที่ 8 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรตก่อนทำปฏิกิริยา ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำมาใช้