การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจาก
ขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว

นางสาวปิยะฉัตร ภวนันท์
นางสาวสกุลรัตน์ ชัยสกุล

โครงงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต
ภาควิชาเคมี
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2543

Synthesis of Unsaturated Polyesters From Post-Consumer PET Bottles

Ms. Piyachat Pavanant

Ms. Sakulrat Chaisakul

A special Project Submitted in Partial Fulfillment of the

Requirement for the Degree of Bachelor of Science

Department of Chemistry

Faculty of Science

King Mongkut' s Insitute of Technology Landkrabang

2000

หัวข้อโครงงานพิเศษ การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว

โดย นางสาวปิยะฉัตร ภวนันท์
นางสาวสกุลรัตน์ ชัยสกุล

ภาควิชา เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา อาจารย์อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้นับโครงงานพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ลายเซ็น

------------------ **หัวหน้าภาควิชาเคมี**
(ผศ.ดร. สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

คณะกรรมการโครงงานพิเศษ

------------------ **ประธานกรรมการ**
(ผศ.ดร. มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์)

------------------ **กรรมการ**
(ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์)

------------------ **กรรมการ**
(อาจารย์อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล)

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจาก ขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่ใช้แล้ว
นักศึกษา	นางสาวปิยะฉัตร ภวนันท์
	นางสาวสกุลรัตน์ ชัยสกุล
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2543

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่ใช้แล้ว พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตจะถูกดีพอลิเมอไรซ์ด้วยกระบวนการไกลโคไลซิสด้วยไกลคอลผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับโพรพิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 190-200 องศาเซลเซียส โดยใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจะทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ เพื่อสังเคราะห์เป็นพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวซึ่งจะถูกเชื่อมโยงด้วยสไตรีน ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ที่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสและสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว จากการศึกษาพบว่าเมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้น น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจะลดลง ส่วนเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระจะเพิ่มขึ้น และเมื่อเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันมากขึ้นน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจะลดลง ส่วนเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระจะมีค่าใกล้เคียงกัน ความแข็งแรงดึงกับความแข็งของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจะเพิ่มขึ้นกับปริมาณไกลคอลในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น ซึ่งขณะที่ความแข็งแรงกระแทกลดลงเพียงเล็กน้อย ขึ้นอยู่กับโอลิโกเมอร์ในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส การเชื่อมโยง และปริมาณไกลคอลที่เหลืออยู่ ส่วนความแข็งแรงดึง ความแข็ง และความแข็งแรงกระแทกของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยกับเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งเป็นผลมาจากน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส และปริมาณการเชื่อมโยงที่ใกล้เคียงกัน

Special Project Title: Synthesis of Unsaturated Polyesters From Post-Consumer PET Bottles

Student: Ms. Piyachat Pavanant
Ms. Sakulrat Chaisakul

Special Project Adviser: Mr. Amnat Permsubscul

Department: Chemistry

Academic Year: 2000

ABSTRACT

Unsaturated polyesters synthesized from post-consumer PET bottles was studied in this research . PET was depolymerized by glycolysis in a mixture of ethylene glycol and propylene glycol at 190-200 °C in the presence of zinc acetate as a catalyst. Glycolyzed product was reacted with maleic anhydride to formed unsaturated polyester was cross-linked with styrene. Study was done on the following factors which have effected on the properties of glycolyzed product and machanical properties of unsaturated polyesters, that is weight ratio of glycol and PET and depolymerization time. It was found that when increasing ratio of glycol in mixture, molecular weight of glycolyzed product decreased but percent of free glycol increasced. Molecular weight of glycolyzed product decreased with depolymerization time but percent of free glycol had nearly value. Tensile strength and hardness of unsaturated polyester increased with ratio of glycol in mixture, while impact strength slightly decreased, these effect depend on oligomer consist in glycolyzed product, cross-linking between chains and remained glycol. Tensile strength, hardness and impact strength of unsaturated polyester slightly changed with depolymerization time, because of in-significantly change of molecular weight of glycolyzed product and cross-linking between chains.

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้เป็นอย่างดีด้วยคำแนะนำ คำปรึกษา ข้อเสนอแนะจากอาจารย์อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ซึ่งเป็นอาจารย์ผู้ควบคุมโครงงานพิเศษนี้

ขอบพระคุณ ผศ.ดร.มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์ และ ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์ที่เสียสละเวลาในการเป็นกรรมการสอบ และข้อเสนอแนะต่างๆ ซึ่งทำให้โครงงานพิเศษฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี เจ้าหน้าที่ธุรการ และเจ้าหน้าที่อื่นๆในภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกเรื่องอุปกรณ์สารเคมีที่ใช้ และการดำเนินการอื่นๆในการทำโครงงานพิเศษฉบับนี้

ขอบพระคุณ พ่อ แม่ พี่ น้อง เพื่อน ๆ ที่เป็นกำลังใจและช่วยสนับสนุนในการทำโครงงานพิเศษฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้อย่างสมบูรณ์ที่สุด

ปิยะฉัตร ภวนันท์

สกุลรัตน์ ชัยสกุล

สารบัญ

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

สารบัญตาราง

สารบัญตาราง

สารบัญรูป

สารบัญรูป (ต่อ)

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงงานพิเศษ

ในปัจจุบันพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีน (Polyethylene) พอลิโพรพิลีน(Polypropylene) พอลีสไตรีน(Polystyrene) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต(Poly(ethylene terephthalate), PET) ซึ่งเป็นวัสดุพอลิเมอร์อีกชนิดหนึ่งที่นำมาใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม เพราะเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติที่ดีได้แก่มีความแข็งแรงสูง มีความเหนียวและใส รวมทั้งมีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจนและไอน้ำ ด้วยคุณสมบัติที่กล่าวมานี้ทำให้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตถูกนำมาใช้เป็นเส้นใย ฟิล์ม ขวดน้ำดื่มและภาชนะบรรจุอาหาร[1]

ปริมาณการใช้ขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาขยะจากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตซึ่งเป็นปัญหาที่แก้ไขได้ยาก วิธีการนำขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาใช้ใหม่เป็นทางแก้วิธีหนึ่งที่จะช่วยลดปัญหาดังกล่าวได้ โดยการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้หลายทาง วิธีการหนึ่งคือการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตไปเป็นวัสดุตั้งต้นในกระบวนการผลิต โดยเก็บรวบรวมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว นำมาบดผ่านเครื่องอัดรีดและตัดให้เป็นเม็ด จากนั้นจึงนำไปขึ้นรูปในกระบวนการผลิต แต่พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ได้จากการนำกลับมาใช้ใหม่จะมีคุณสมบัติไม่ดีเท่ากับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตก่อนนำกลับมาใช้ หรืออีกวิธีการหนึ่งเป็นการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมาใช้ใหม่โดยปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันด้วยไกลคอล (glycol) ซึ่งเรียกว่าไกลโคไลซีส (glycolysis) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็นมอนอเมอร์และโอลิโกเมอร์ ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดใหม่ที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ เช่น พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว และ พอลิยูรีเทน [2,3]

เรซินของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวเป็นวัสดุสำคัญในผลิตพลาสติกเสริมแรงด้วยเส้นใย (fiber rainforced plastic) ซึ่งสามารถนำมาทดแทนวัสดุจำพวกเหล็กหรือไม้ได้ สามารถทนทานต่อสารเคมีได้ดี ทนสภาวะแวดล้อมได้ดี สัดส่วนความแข็งต่อน้ำหนักสูงและสามารถออกแบบเป็นผลิตภัณฑ์ได้หลากหลาย และนอกจากนี้ พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวยังมีราคาถูก ใช้ได้ง่าย และหาได้ทั่วไป [4]

สมบัติทางเชิงกลและสมบัติความต้านทานต่อสารเคมีของเรซินพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวสามารถปรับปรุงได้โดยชนิดของ ไดออล(diol) และ ไดแอซิด(diacid) ในการสร้างบล็อคของพอลิเมอร์ ตัวอย่างของ ไดแอซิด ได้แก่ ออโทพาทาลิค แอนไฮดรายด์(orthophthalic anhydride) กรดไอ

โซพาทาลิค(isophthalic acid) และ กรดมาเลอิค(maleic acid) ตัวอย่างของ ไดออล ได้แก่ เอทิลีนไกลคอล(ethylene glycol) โพรพิลีนไกลคอล(propylene glycol) และ นีโอเพนทิลไกลคอล (neopentyl glocol)

นอกจากนี้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ผ่านการดีพอลิเมอไรเซชันด้วยไกลคอลสามารถนำมาผลิตเป็นเรซินพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวได้อีกด้วย เพราะฉะนั้นกระบวนการนี้จึงเป็นกระบวนการที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถเปลี่ยนวัสดุเหลือใช้ให้กลับมาเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีราคาเพิ่มขึ้นได้ [4]

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชั่นของพอลิเอทิลีนเทราฟทาเลตจากขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้วกับไดออล
2. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวโดยใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นสารตั้งต้น
3. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจากขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้วกับไดออลซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ไกลคอลผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอลและโพรพิลีนไกลคอล โดยศึกษาถึงปัจจัยต่างๆดังนี้

   1.2 อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตต่อไกลคอล

   1.3 เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน

2. สังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวโดยใช้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่สภาวะต่างๆเป็นสารตั้งต้น และใช้มาเลอิคแอนไฮไดรด์เป็นไดแอซิด
3. ทำการขึ้นรูปพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวด้วยวิธีการหล่อ และศึกษาสมบัติเชิงกลเช่น ความแข็งแรงดึง (tensile strength) ความแข็งแรงกระแทก(impact strength)และความแข็ง(hardness)

1.4 ขั้นตอนในการวิจัยและการดำเนินงาน

1. สืบค้นข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบการทดลอง จัดหาอุปกรณ์และสารเคมี

3. ดำเนินการทดลองโดยแบ่งการทดลองออกเป็น 3 ตอน

ตอนที่1 : สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันระหว่างพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกับไกลคอล โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็น75/25, 65/35, 50/50, 35/65, 25/75 หลังจากนั้นเลือกอัตราส่วนที่เหมาะสมไปทำการศึกษาผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่ 2, 4, 6, และ 8 ชั่วโมง

ตอนที่2 : ศึกษาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจากตอนที่ 1

ตอนที่3 : ศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว โดยนำพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวมาทำการหล่อ และนำไปทดสอบความแข็งแรงดึง ความแข็ง และความแข็งแรงกระแทก

4. สรุปผลและรายงานผล

การดำเนินงาน	ระยะเวลาการดำเนินงาน								
	มิ.ย.-43	ก.ค.-43	ส.ค.-43	ก.ย.-43	ต.ค.-43	พ.ย.-43	ธ.ค.-43	ม.ค.-44	ก.พ.-44
1.สืบค้นข้อมูลที่เกี่ยวข้อง	↔								
2.ออกแบบการทดลอง จัดอุปกรณ์และสารเคมี		↔							
3.ดำเนินการทดลอง									
ตอนที่1			↔	↔	↔				
ตอนที่2						↔	↔		
ตอนที่3								↔	
4.สรุปผลและรายงานผล									↔

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในการย่อยสลายพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโดยใช้ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันด้วยไกลคอลเพื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

2. ทราบถึงกรรมวิธีในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวโดยใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยไกลคอลเป็นสารตั้งต้น

3. ทราบถึงคุณสมบัติเชิงกลของของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สามารถสังเคราะห์ได้

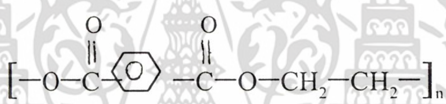
4. ช่วยลดปัญหาขยะพลาสติกโดยนำขวดน้ำดื่มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ทิ้งแล้วมาสังเคราะห์ให้เป็นพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวซึ่งถือเป็นพอลิเมอร์ที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ

บทที่ 2
ทฤษฎี

บทนี้จะอธิบายถึงทฤษฎีที่เป็นพื้นฐานในการทดลองนี้ โดยข้อมูลเกี่ยวกับ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate)) ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วยตัวทำละลาย (Solvolysis) พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated polyester) และงานวิจัยที่ผ่านมา จะแสดงไว้ในหัวข้อที่ 2.1, 2.2, 2.3 และ 2.4 ต่อไป

2.1.พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [1]

สูตรโครงสร้าง



โดยในปี 1929 Corrothers of E.I. du Punt de Nemours and Co (USA) ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งพอลิเอสเทอร์ที่ได้จะเป็นอะลิฟาติกสายโซ่ตรงอิ่มตัว ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำและละลายได้ง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์ เกิดไฮโดรไลซิสได้ง่าย ไม่มีคุณสมบัติของเส้นใย ต่อมาในปี 1941 Whinfield และ Dicksion แห่งบริษัท The Calico Printers Association Ltd ของประเทศอังกฤษทำการสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ซึ่งก็คือ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเส้นใยและฟิล์มที่ดี ดังนั้นต่อมาจึงใช้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเส้นใย

2.1.1 วัตถุดิบในการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

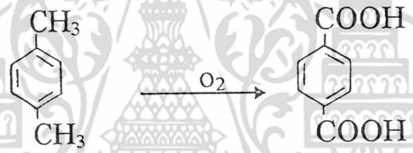
(ก) เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol)

เอทิลีนไกลคอลเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ของเอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide)

เอทิลีนไกลคอลเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 197 องศาเซลเซียส

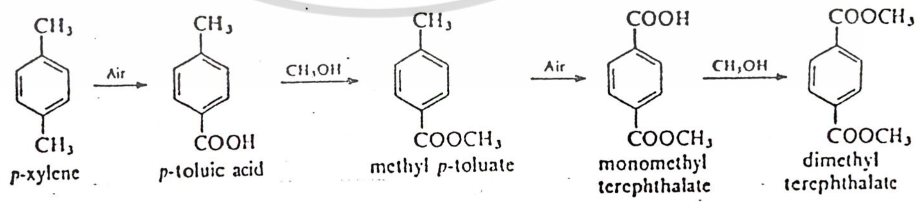
(ข) กรดเทเรฟทาลิค (Terephthalic acid)

กรดเทเรฟทาลิคเตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน(Oxidation) ของพาราไซลีน (p-xylene) ในสภาวะของเหลวโดยใช้อากาศผ่านเข้าไปในสารละลายของพาราไซลีน ในกรดอะซิติก (acetic acid) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ 2 MPa ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยเกลือโคบอลต์ หรือเกลือแมงกานีส และไอออนของโบรไมด์ (Bromide ions) กรดเทเรฟทาลิคที่ได้จะมีสิ่งเจือปนอยู่เพียงเล็กน้อย (ส่วนใหญ่เป็น p-Carboxybenzaldehyde) ซึ่งสามารถกำจัดออกได้ กรดที่ได้จะละลายน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ 5 MPa (50 atm) จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจน ซึ่งจะเปลี่ยนอัลดีไฮด์เป็น p-toluic acid ตกผลึกออกมา



(ค) ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate)

ในหลายๆ กะบวนการได้เตรียมไดเมทิลเทเรฟทาเลต จากพาราไซลีนซึ่งมีขั้นตอนดังนี้



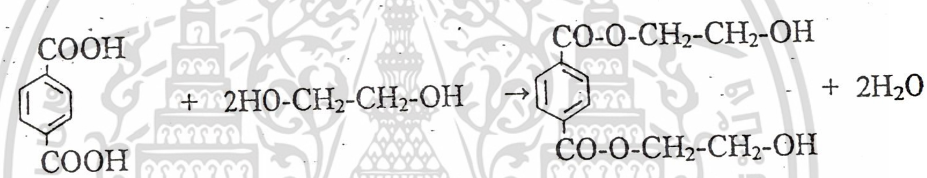
ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราไซลีน ทำในสภาวะของเหลวที่ 170 องศาเซลเซียส และ 15 MPa (15 atm) ในระบบที่มี cobalt acetate หรือ naphthenate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ไดเมทิลเทเรฟทาเลตอาจจะผลิตได้จากการทำเอสเทอริฟิเคชัน(Esterification) ของกรดเทเรฟทาลิค ที่ 150 องศาเซลเซียส โดยไดเมทิลเทเรฟทาเลตที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็ง จุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 142 องศาเซลเซียส

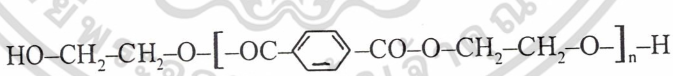
2.1.2 พอลิเมอไรเซชัน

จากที่กล่าวมาพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตอาจเตรียมได้จากกรดเทเรฟทาลิค หรือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต โดยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแยกเป็น 2 ขั้นตอนคือ

ขั้นแรก สำหรับกระบวนการที่ใช้กรดเทเรฟทาลิคเป็นสารตั้งต้น (acid-based process) จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ระหว่างกรดเทเรฟทาลิค กับ เอทิลีนไกลคอล ที่มากเกินพอ จะได้ bis (2-hydroxyethyl terephthalate) หรือเรียกโดยย่อว่า BHET

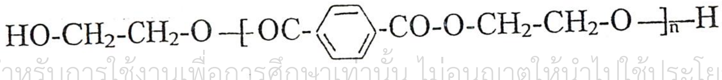


จากนั้น bis(2-hydroxyethyl)terephthalate ที่ได้จะเกิดเป็น hexamer ซึ่งมีสูตรทั่วไปข้างล่างนี้



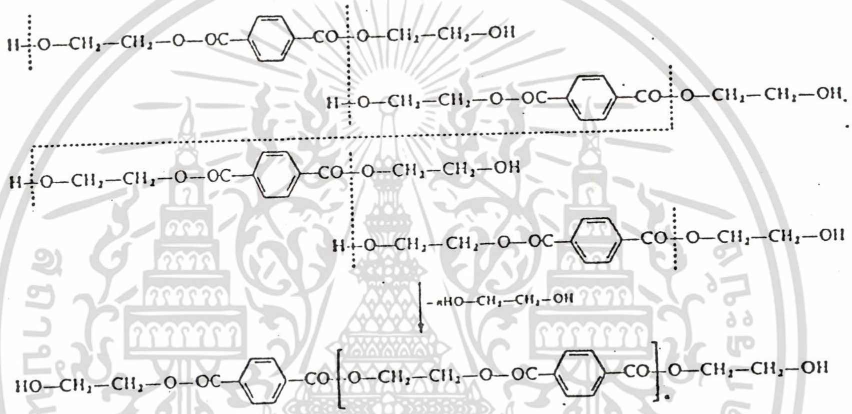
กรดเทเรฟทาลิค จะถูกทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินพอ (1:1.5 โมลาร์) ที่ 250 องศาเซลเซียส และ 0.4 MPa และน้ำจะถูกแยกออกไปอย่างต่อเนื่องในระหว่างปฏิกิริยา

ในกระบวนการที่ใช้ไดเมทิลเทเรฟทาเลต เป็นสารตั้งต้น (ester-based process) จะเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น bis(2-hydroxyethyl) terephthalate ดังนี้



ไดเมทิลเทเรฟทาเลตจะถูกผสมกับเอทิลลีนไกลคอลที่มากเกินพอ (1:2.2โมลาร์) และภายใต้ความดันบรรยากาศ ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนมากใช้ manganese acetate) เมทานอลจะถูกแยกออกจากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง

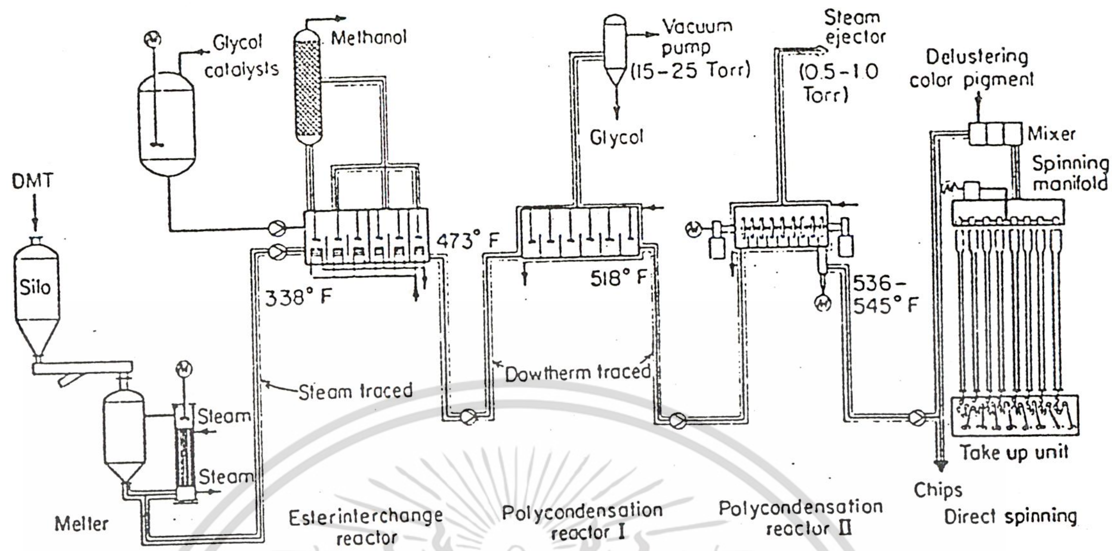
ขั้นตอนที่ 2 เป็นการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่าง bis(2-hydroxyethyl)terephalate ซึ่งเป็นทั้งเอสเทอร์และแอลกอฮอล์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต



ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยา เอทิลีนไกลคอลจะถูกแยกออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะเป็นการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

bis(2-hydroxyethyl)terephalate จะถูกให้ความร้อนที่ 290 องศาเซลเซียส ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น antimony trioxide เมื่อความดันต่ำประมาณ 0.1 kPa (1 mmHg) เอทิลีนไกลคอล จะถูกกลั่นออกจากปฏิกิริยา การพอลิเมอไรเซชันจะดำเนินต่อไปจนกระทั่ง น้ำหนักโมเลกุลถึงระดับที่ต้องการ (20,000 สำหรับเส้นใยและฟิล์ม 30,000 สำหรับ moulding material)

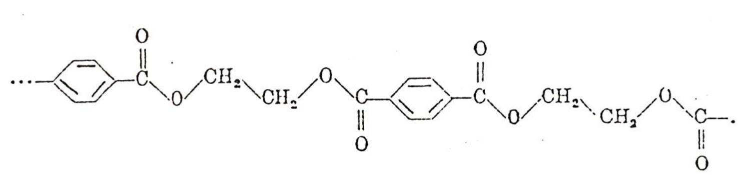
เมื่อเปรียบเทียบกับ ester-based process แล้ว acid-based process จะลดค่าใช้จ่ายในการใช้และการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ และยังให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าด้วย แต่ในทางตรงกันข้าม ester-based process นั้นเป็นกระบวนการที่ง่ายในการทำมากกว่า ในรูปที่ 2-1 แสดงถึงกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในอุตสาหกรรม



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในอุตสาหกรรม [5]

2.1.3. สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ [6]

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็งแกร่ง ไม่มีสี ประกอบด้วยส่วนบริเวณที่เป็นผลึก และอสัณฐาน ซึ่งจะมีส่วนไหนมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้เตรียมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โมเลกุลมีรูปร่างแบบ rectilinear คือระนาบของวงแหวนเบนซีนจะขนานกัน ส่วนหมู่ –COO– จะอยู่คนละระนาบกับวงแหวนเบนซีน 12 องศา และเอทิลลีนไกลคอลจะอยู่ห่างจากระนาบวงแหวนเบนซีน 20 องศา Ward [6] ได้แสดงรูปแบบของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่เป็นผลึก โดยหมู่ $-OCH_2-CH_2O-$ จะจัดเรียงตัวแบบ trans-configuration



สมบัติทางกายภาพ

โดยทั่วไปพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมีความถ่วงจำเพาะ 1.38 และเป็นพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่เป็นผลึกอยู่มาก แต่ถ้าให้ความเย็นอย่างรวดเร็วแก่พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่หลอมเหลว จะทำให้เกิดความเป็นอสัณฐานทั้งหมด และยังโปร่งใสด้วย โดยจะมีความถ่วงจำเพาะ 1.33 ถ้าพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ จะมีความถ่วงจำเพาะ 1.455

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมีลักษณะโปร่งใส มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ประมาณ 80 องศาเซลเซียส พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นสารไม่ชอบน้ำ (non-hydrophilic) โดยเมื่อนำไปจุ่มในน้ำที่ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 สัปดาห์ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะดูดน้ำได้น้อยกว่า 0.5 % ของปริมาณน้ำทั้งหมด โดยที่คุณสมบัติเชิงกลยังคงเหมือนเดิม

สมบัติทางความร้อน

จุดหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตอยู่ที่ 255 องศาเซลเซียส Zero strength ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตอยู่ที่ 248 องศาเซลเซียส (Zero strength หมายถึง อุณหภูมิที่ฟิล์มของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตสามารถต้านทานต่อแรง 1.4 kg / cm^2 เป็นเวลา 5 วินาทีได้) โดยแสดงคุณสมบัติทางความร้อนอย่างอื่นไว้ในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [6]

คุณสมบัติ	ค่าที่วัดได้
จุดหลอมเหลว (องศาเซลเซียส)	265
จุดเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (องศาเซลเซียส)	80
ค่าความร้อนจำเพาะ (cal / g-degree) ที่ 25 °C	0.315
ค่าความร้อนจำเพาะ (cal / g-degree) ที่ 200 °C	0.476
ความสามารถการนำความร้อน (cal / cm.sec.degree)	3.63×10^{-4}
Zero strength (องศาเซลเซียส)	248

สมบัติเชิงกล

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่อยู่ในรูปของฟิล์ม เส้นใย หรือชิ้นงาน จะมีความแข็งแรงสูง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 แสดงถึงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต คุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะเปลี่ยนเล็กน้อยที่อุณหภูมิระหว่าง -20 ถึง +80 องศาเซลเซียส แต่มองไม่เห็นการเกิดการแข็งเปราะที่ -60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [6]

คุณสมบัติ	ค่าที่วัดได้
ความเค้นที่จุดคราด(Yield stress) , kg/cm^2	980
ความแข็งแรงดึงที่จุดแตกหัก(Tensile strength at break), kg/cm^2	1750
การยืดที่จุดแตกหัก(Elongation at break), เปอร์เซ็นต์	50-70
ความต้านทานต่อการขาด(Resistance to breaking), kg/mm^2	50-70
ความแข็งแรงกระแทก(Impact strength), kg-cm	90
ความแข็งแรงดึงมอดุลัส(Tensile modulus), kg/cm^2	35,200

ความสามารถในการซึมผ่าน

ฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมีความสามารถทนต่อการซึมผ่านของไอน้ำ และไอของตัวทำละลายอินทรีย์ ในตารางที่ 2.3 แสดงถึงความสามารถทนต่อการซึมผ่านของสารต่างๆของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

ฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตยังทนต่อการซึมผ่านของก๊าซด้วย เช่น ออกซิเจน และไนโตรเจน โดยฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่มีความหนา 0.5 มิลลิเมตร ที่ 100 เปอร์เซ็นต์ความชื้นสัมพัทธ์ จะให้ออกซิเจนผ่านได้ 5.7 กรัม / (ตารางเมตร)(ชั่วโมง) และยอมให้ไนโตรเจนซึมผ่านได้ 5.2 กรัม / (ตารางเมตร)(ชั่วโมง)

ตารางที่ 2.3 ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (หนา1มิลลิเมตร) ของน้ำ และอากาศ [6]

สารละลาย	ความสามารถในการซึมผ่าน (กรัม/100ตารางเมตร.ชั่วโมง)
น้ำ	160
เอทิล แอลกอฮอล	0
เอทิล อะซิเตท	4
คาร์บอน เตตระคลอไรด์	7
เฮกเซน	6
เบนซีน	18
อะซีโตน	82
กรดอะซิติก	0

ความต้านทานต่อสารเคมี [6,7]

เกี่ยวกับสมบัติการละลาย ถ้ามีความเป็นผลึกมากจะละลายเฉพาะในตัวทำละลายที่ในโปรตอนที่อุณหภูมิห้อง เช่นกรดอะซิติกที่ถูกแทนที่ด้วยคลอรีน หรือฟลูออรีน ฟีนอลและกรดไฮโดรฟลูออริกที่ปราศจากน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะละลายในตัวทำละลายบางชนิด เช่นอะโรมาติกคีโตน ไดบิวทิลฟทาเลต และไดเมทิลซัลโฟน เป็นต้น ถ้ามีความเป็นอสัณฐานจะละลายได้ในคลอโรฟอร์ม พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมีความต้านทานต่อน้ำและกรดอินทรีย์เจือจางได้ดี แต่จะย่อยสลายได้ด้วยกรดไนตริก และกรดซัลฟูริกเข้มข้น นอกจากนี้ยังว่องไวกับด่างอีกด้วย เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์

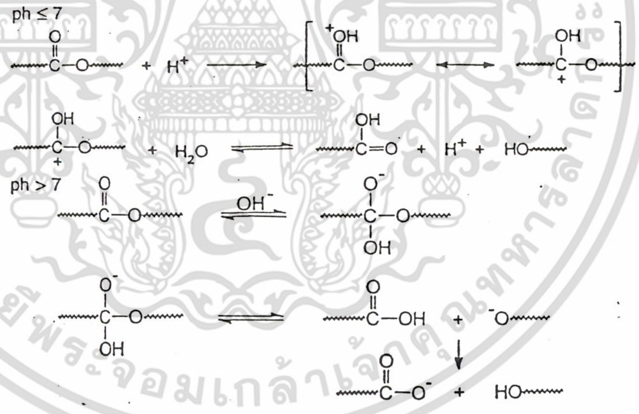
ความต้านทานของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตต่อการเสียสภาพจากแสง (Photochemical degradation) อยู่ในเกณฑ์ดี บางครั้งการเสียสภาพจากความร้อน (Thermal degradation) จะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์ถูกความร้อนเหนือจุดหลอมเหลว

2.2. <u>ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วยตัวทำละลาย (solvolysis)</u> [2]

ปฏิกิริยา solvolysis ของพอลิเมอร์ประกอบด้วย การแตกออกของพันธะ C—X ของสายโซ่พอลิเมอร์ เมื่อ X คือ heteroatom (O,N,P,S,Si) หรือ halogen ในกรณีปฏิกิริยา solvolysis ของพอลิเมอร์ที่มี heteroatom อยู่ในสายโซ่หลัก การแตกสลายของสายโซ่จะสอดคล้องตามแผนภาพต่อไปนี้

เมื่อ YZ คือ solvolytic agent เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ กรด หรือด่าง

กลไกของการแตกพันธะในตัวกลางที่เป็นกรดและเป็นกลาง จะต่างจากกลไกของการแตกพันธะในตัวกลางที่เป็นด่าง โดยที่แผนภาพข้างล่างนี้เป็นกลไกของการแตกพันธะเอสเทอร์ด้วยน้ำ (hydrolytic cleavage)



พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตสามารถแตกสลายด้วยทางเคมีได้ง่ายมาก จากกลไกเราสามารถแบ่งการแตกสลายเป็น 4 กลุ่ม ดังนี้

Hydrolysis:

Alcoholysis:

Acidolysis:

Aminolysis:

การนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีทางเคมี (Chemical Recycling Methods)

กระบวนการของการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตกลับมาใช้ใหม่ทางเคมี แบ่งออกได้เป็น

1. เมทธาโนไลซิส(Methanolysis)
2. ไกลโคไลซิส (Glycolysis)
3. ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)
4. อะมิโนไลซิส (Aminolysis)

methanolysis และ glycolysis จะถูกใช้ในระดับทางการค้า โดยเมื่อเร็วๆนี้ได้มีการสนใจเพิ่มขึ้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นโอลิโกเมอร์ จากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่ใช้แล้ว สำหรับอุตสาหกรรมเคมี

1.เมทธาโนไลซิส(Methanolysis)

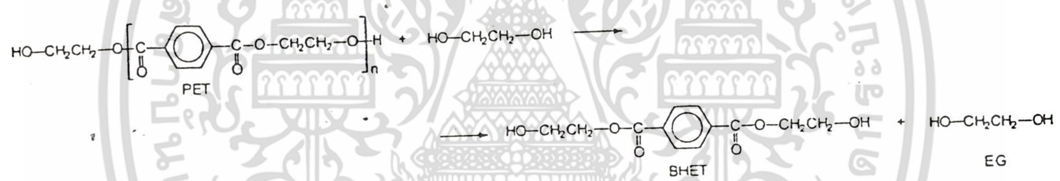
กระบวนการนี้ประกอบด้วยการแตกสลายพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต ด้วยเมธานอลที่อุณหภูมิสูงๆ และภายใต้ความดันสูง ผลิตภัณฑ์หลักของ PET ที่ถูก methanolysis คือ ไดเมทิลเทเรพทาเลต (dimethyl terephthalate, ชื่อย่อ DMT) และ เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, ชื่อย่อ EG) ซึ่งเป็นวัตถุดิบของการผลิตพอลิเมอร์นี้

วิธีการสำหรับการทำให้เกิด methanolysis คือ ใช้ความดัน 2-4 MPa และอุณหภูมิ 180-280 องศาเซลเซียส เมื่อการแตกสลายพอลิเมอร์เกิดขึ้นนั้นจะมีการปล่อยเอทิลีนไกลคอล ปฏิกิริยานี้ถูกเร่งด้วย transesterification catalyst เช่น ซิงค์อะซิเตต (zinc acetate) แมกนีเซียมอะซิเตต (magnesium acetate) โคบอลต์อะซิเตต(cobalt acetate) และ เลดไดออกไซด์(lead dioxide) แต่ตัวเร่งที่นิยมที่สุดคือ ซิงค์อะซิเตต DMT ที่ได้จะถูกทำให้ตกตะกอนจากสารผสมหลังจากปฏิกิริยาด้วยการ cooling และจากนั้นนำไป centifuge และจะได้ผลึก DMT

เอทิลีนไกลคอลที่ได้จากการดีพอลิเมอร์ไรซ์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต เราสามารถจะนำกลับมาใช้ได้โดยการกลั่น และนำกลับเข้าสู่กระบวนการ อย่างไรก็ตามจะมีส่วนที่เหลือจากการกลั่นไกลคอลซึ่งประกอบไปด้วย 80 wt% ของบิสไฮดรอกซีเอทิลเทเรพทาเลต(bis(hydroxyethyl) terephthalate), 5 wt% ของ เอทิลีนไกลคอล, ไดไกลคอล (diglycols) และเอทิลีนพอลิไกลคอล (ethylene polyglycol) รวมถึงอนุพันธ์ของ TPA และ EG ส่วนที่เหลือจากการกลั่น EG จะคล้ายน้ำมัน และเป็นอันตรายอย่างมากกับสิ่งแวดล้อม

2. ไกลโคไลซิส (glycolysis)

วิธีที่สองสำหรับการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตกลับมาใช้ใหม่คือ วิธีไกลโคไลซิส ซึ่งวิธีนี้จะใช้กันอย่างกว้างขวางในระดับอุตสาหกรรม ผลของการไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอล จะได้บิสไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (BHET) ซึ่งจะคล้ายกับ DMT คือเป็นสารตั้งต้นของการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต



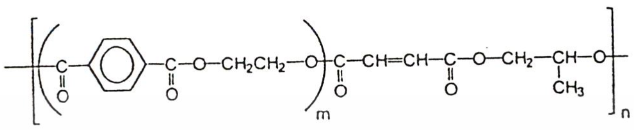
การดีพอลิเมอร์ไรซ์ของ PET จะทำได้โดยใช้ เอทิลีนไกลคอล(ethylene glycol),ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol),โพรพิลีนไกลคอล (propylene glycol) และ ไดโพรพิลีนไกลคอล (dipropylene glycol)

กระบวนการนี้สามารถกระทำได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง (180-250 องศาเซลเซียส) ในระหว่างช่วงเวลา 0.5-8 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt% (ส่วนมากใช้ซิงค์อะซิเตต) เทียบกับปริมาณพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่ใช้

ได้มีการสนใจศึกษาไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอล โดยในระบบนี้ได้ศึกษาถึงตัวแปรของปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ (190-240 องศาเซลเซียส) , ความดัน (0.1-0.6 MPa) และอัตราส่วน PET/EG ต่อ อัตราเร็วของปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันโดยตรงกับ กำลังสองของความเข้มข้น EG ที่อุณหภูมิ, ความดัน และความเข้มข้น PET คงที่ [8]

PET ที่ถูกไกลโคไลซิสแล้วจะถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเรซินพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว โฟมพอลิยูรีเทน และโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต (polyisocyanurate foams)

วิธีการแรกในการผลิตเรซินพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (URP) ทำโดยใช้ผลิตภัณฑ์ของการไกลโคไลซิส PET เพียงบางส่วน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไกลโคไลซิส PET บางส่วนจะถูกทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และ โพรพิลีนไกลคอล ซึ่งจะได้พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้าง



การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์พอลิออล (poly(ester polyols)) ที่มีส่วนของพอลิเทเรฟทาเลต เราสามารถทำได้โดยการใช้ผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตกับ adipic acid ซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ได้จะทำปฏิกิริยาจะทำกับไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (diphenyl methane diisocyanate ชื่อย่อ MDI) หรือโทลูอีน-2,4-ไดไอโซไซยาเนต (toluene-2,4-diisocyanate, ชื่อย่อ TDI) ได้เป็นพอลิยูรีเทนที่มีคุณสมบัติต่างๆ

PET ที่ใช้แล้วเป็นวัตถุดิบที่ดีเยี่ยมสำหรับผลิตพอลิเอสเทอร์ชนิดใหม่ โดยใช้กระบวนการ transesterification ซึ่งจะได้ oligomer ที่มีสูตรเป็น

$$H[O(CH_2)_mOCO\text{-}p\text{-}C_6H_4CO]_nO(CH_2)_mOH$$

เมื่อ m = 2-6 และ n = 1-3 ขึ้นอยู่กับสภาวะของปฏิกิริยา

3.ไฮโดรไลซีส (Hydrolysis)

การนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตกลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีนี้จะได้ TPA และเอทิลีนไกลคอล เป็นผลิตภัณฑ์ กระบวนการไฮโดรไลซิสแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการขึ้นกับสภาวะที่ใช้ ดังนี้

3.1. ไฮโดรไลซีสโดยกรด (Acid Hydrolysis)

กรดที่ใช้ในกระบวนการนี้ คือ กรดซัลฟูริกเข้มข้น (อย่างน้อย 87 wt%) ปฏิกิริยาดำเนินไปที่ความดันบรรยากาศ โดยพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตจะถูกผสมกับกรดซัลฟูริกเข้มข้นอย่างน้อย 87 wt% ที่อุณหภูมิ 85-90 องศาเซลเซียส, 60-93 องศาเซลเซียส หรืออุณหภูมิห้อง พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตจะย่อยสลายเป็น TPA และ EG นอกจากใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น 87 wt% แล้ว เรายังสามารถใช้สารละลายกรดซัลฟูริกเจือจาง (น้อยกว่า 67.7 wt%) ได้ โดยเวลาของปฏิกิริยา 1-6 ชั่วโมง อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส และความดันสูง หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ TPA เป็นผลิตภัณฑ์

3.2. การไฮโดรไลซิสในสภาวะด่าง (Alkaline Hydrolysis)

กระบวนการการไฮโดรไลซิสในสภาวะด่างนี้สามารถทำได้หลายวิธี ดังต่อไปนี้

-พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตจะถูกผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4-20 wt% ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 210-250 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 1.4-2 MPa เป็นเวลา 3-5 ชั่วโมง

-สารละลายด่างที่ใช้คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 18 wt% โดยพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตจะถูกผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วนโดนน้ำหนัก 1:20 ปฏิกิริยาดำเนินไปที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคือ TPA และ EG

-ในกรณีใช้สารละลายแอมโมเนีย ปฏิกิริยาจะดำเนินที่ 200 องศาเซลเซียส โดยจะเกิด TPA diammonium salt ซึ่งเมื่อทำให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟูริกแล้วจะได้ TPA ที่มีความบริสุทธิ์สูง (99 wt%) เป็นผลิตภัณฑ์

3.3. การไฮโดรไลซิสในสภาวะเป็นกลาง (Neutral Hydrolysis)

การไฮโดรไลซิสในสภาวะเป็นกลางพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำหรือไอน้ำ โดยกระบวนการนี้จะดำเนินไปที่ความดัน 1- 4 MPa อุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตต่อน้ำเป็น 1:2 ถึง 1:12

4.อะมิโนไลซิส (Aminolysis)

เมื่อนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตมาทำปฏิกิริยาอะมิโนไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น diamide ของ TPA และ EG โดยกระบวนการหลักๆของอะมิโนไลซีสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต คือ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต ที่อยู่ในรูปเส้นใยหรือผงจะถูกทำปฏิกิริยากับสารละลายเอมีนปฐมภูมิ (primary amine) ส่วนมากนิยมใช้ methylamine, ethylamine และ ethanolamine ในช่วงอุณหภูมิ 20-100 องศาเซลเซียส

2.3.<u>พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว</u>(Unsaturated Polyester) [1,9]

พอลิเอสเตอร์ประเภทนี้จะมีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล ครั้งแรกเตรียมได้จากไดเอธิลีนไกลคอล (diethylene glycol) กับ มาเลอิก แอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) ในปี 1946 แล้วทำให้เกิดการเชื่อมโยงโดยสไตรีน ใช้ทำแผ่นไฟเบอร์กลาส โดยไม่ต้องใช้ความดันสูง ใช้ทำเทอร์โมเซต - เรซินประเภทหล่อแบบ เป็นต้น

การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

2.3.1 มอนอเมอร์และวัตถุดิบที่สำคัญ

2.3.1.1. ไดออลส์ (diols)

ก) โพรพิลีนไกลคอล (Propylene glycol)

โพรพิลีนไกลคอลเป็นสารที่มีการใช้กันอย่างกว้างขวางในการผลิตพอลิเอสเตอร์ที่ไม่อิ่มตัว เตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับโพรพิลีนออกไซด์ (propylene oxide) ที่อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 20 atm

$$H_3C-CH-CH_2 \;+\; H_2O \longrightarrow HO-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}H-CH_2-OH$$

แยกโพรพิลีนไกลคอลได้โดยการกลั่นที่ความดันต่ำ โพรพิลีนไกลคอลที่ได้เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือดประมาณ 189 องศาเซลเซียส สาเหตุที่นิยมใช้โพรพิลีนไกลคอลเพราะเข้ากับสไตรีนที่จะนำมาเป็นตัวเชื่อมโยงได้ดี และมีราคาถูก แต่พอลิเมอร์ที่ได้จะมีความเป็นผลึกต่ำ

ข) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol)

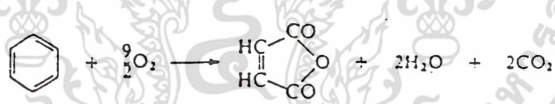
เอทิลีนไกลคอลเป็นสารที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ในอุตสาหกรรมการทำเรซินพอลิเอสเตอร์ พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล จะมีความเป็นผลึกที่สูงกว่าที่ได้จากโพรพิลีนไกลคอล แต่การเข้ากันได้กับสไตรีนจะมีขีดจำกัด ในบางครั้งจะใช้เอทิลีนไกลคอลผสมกับสารไดออลส์ชนิดอื่นด้วย

$$\overset{\displaystyle O}{\diagup\ \diagdown}$$
$$CH_2 - CH_2 \ + \ H_2O \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

2.3.1.2 กรดไม่อิ่มตัวและแอนไฮไดรด์ (Unsaturated acids and anhydrides)

ก) มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride)

เตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเบนซีน โดยผ่านไอเบนซีนกับอากาศเข้าไปในตัวเร่งวานาเดียมเพนตะออกไซด์ (vanadium pentaoxide) บนอะลูมินา อุณหภูมิประมาณ 350-450 องศาเซลเซียส แล้วแยกมาเลอิกแอนไฮไดรด์โดยการกลั่นที่ความดันต่ำ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ที่ได้เป็นของแข็งผลึกสีขาว จุดหลอมเหลว 52-53 องศาเซลเซียส สาเหตุที่นิยมใช้มาเลอิกแอนไฮไดรด์ เพราะความว่องไวต่อปฏิกิริยาดี และให้น้ำออกมาน้อยขณะที่เกิดปฏิกิริยาให้เอสเทอร์ มาเลอิกแอนไฮไดรด์นี้ใช้เป็นมอนอเมอร์แทนกรดไม่อิ่มตัว



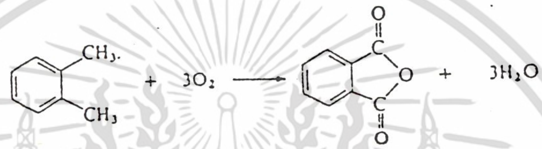
ข) กรดฟูมาริก (Fumaric acid)

กรดฟูมาริก เป็น trans-isomer ของกรดมาเลอิค (maleic acid) ซึ่งพอลิเมอร์ที่เกิดจากกรดฟูมาริก จะมีความต้านทานต่อความร้อน

$$\begin{array}{rl} & CH\text{ - }COOH \\ & \| \\ HOOC\text{ - } & CH \end{array}$$

2.3.1.3 แอนไฮไดรด์ที่ใช้เป็นตัวดัดแปร (Modifying agent)

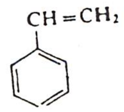
เพื่อที่จะให้พอลิเอสเตอร์มีสมบัติที่ดีขึ้น ไม่แข็งและเปราะมาก เนื่องจากจำนวนพันธะคู่ที่มาก นิยมใส่ฟธาลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) ลงไปเพื่อลดความเปราะ เชื่อว่าจะไปลดแอกติวิตีของพันธะคู่ ทำให้พอลิเอสเตอร์ที่ได้แข็งแรงขึ้นไม่เปราะ ฟธาลิกแอนไฮไดรด์ เตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแนฟธาลีนในสภาวะไอ โดยผ่านไอของแนฟธาลีนกับอากาศเข้าไปในตัวเร่งโมลิบดีนัมออกไซด์ หรือวานาเดียมออกไซด์ อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส ฟธาลิกแอนไฮไดรด์เป็นของแข็งผลึกสีขาว มีจุดหลอมเหลว 131 องศาเซลเซียส



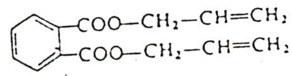
2.3.1.4 ตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง (Cross-linking agent)

แม้ว่าพอลิเอสเตอร์สายโซ่ตรงชนิดไม่อิ่มตัวอาจจะเกิดการเชื่อมโยงกันเองระหว่างสายโซ่ได้ แต่จะเกิดอย่างช้าๆ และได้ดีกรีของการเชื่อมโยงต่ำ ดังนั้นเพื่อให้ได้ผลิตผลที่มีดีกรีของการเชื่อมโยงสูงขึ้น และรวดเร็วขึ้น นิยมใช้สารที่มีพันธะคู่ว่องไวต่อปฏิกิริยาเติมลงไป เช่น สไตรีน (styrene) หรือพวกไวนิล (vinyl) อื่นๆ สารพวกนี้จะช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง และยังช่วยลดความหนืด เพื่อเตรียมเป็นแผ่นไฟเบอร์กลาสได้สะดวกขึ้น ปกตินิยมใช้สไตรีนเป็นตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงมากที่สุด เนื่องจากราคาถูก และเข้ากับมอนอเมอร์ตัวอื่นๆได้ดี ความหนืดต่ำ และทำให้พอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวมีสมบัติทนต่อสภาวะอากาศได้ดี

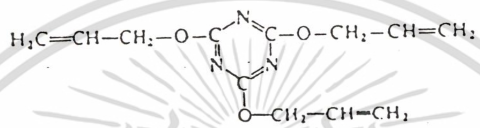
ตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงอื่นๆ เช่น ไดอัลลิลฟธาเลต (diallyl phthalate) และไตรอัลลิลไซยานูเรต(triallyl cyanurate) ซึ่งถูกใช้กับพอลิเอสเตอร์ที่ต้องการการทนต่อความร้อน โครงสร้างทางเคมีของตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง แสดงในรูปที่ 2.2



(a)



(b)



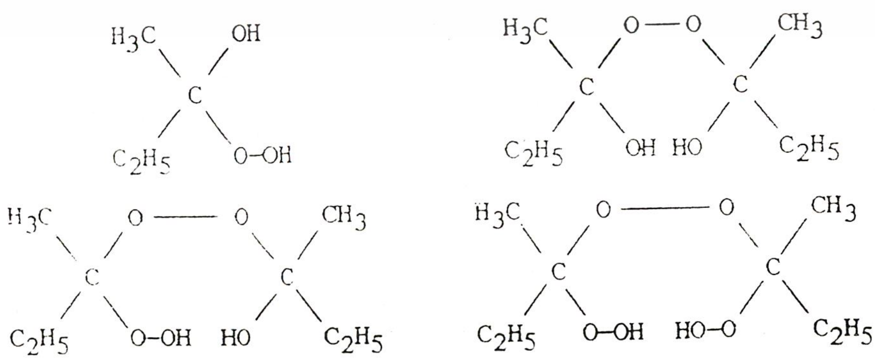
(c)

รูปที่ 2.2 โครงสร้างทางเคมีของตัวช่วยให้เกิดการเชื่อมโยง

(a) styrene ; (b) diallyl phalate ; (c) trially cyanurate

2.3.1.5 ตัวริเริ่มปฏิกิริยา

เนื่องจากปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของโพลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวและสไตรีนเป็นปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ (free radical reaction) ซึ่งจำเป็นต้องมีตัวริเริ่มปฏิกิริยา ที่นิยมใช้ เช่น เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide) หรือ เมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ (methyl ethyl ketone peroxide, MEKP)



และมักจะเติมตัวเร่ง (accelerator) เพื่อให้เปอร์ออกไซด์แตกตัวได้ดีขึ้น เมื่อต้องการพอลิเมอร์ไรเซชันที่อุณหภูมิห้องหรือเมื่อไม่ต้องการให้ความร้อนกับปฏิกิริยา ตัวเร่งที่นิยมใช้ ได้แก่ เกลือของโลหะต่างๆ เช่น โคบอลแนฟทีเนต (cobolt naphthenate) ปฏิกิริยาระหว่างตัวริเริ่มปฏิกิริยากับตัวเร่ง เป็นดังนี้

$$ROOH + Co^{2+} \rightarrow RO\bullet + OH^{-} + Co^{3+}$$

$$ROOH + Co^{3+} \rightarrow ROO\bullet + H^{+} + Co^{2+}$$

2.3.1.6 ตัวยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitors)

เรซินพอลิเอสเตอร์ไม่อิ่มตัวจะเสถียรที่อุณหภูมิห้อง เมื่อขาดสารที่ช่วยให้เกิดการเชื่อมโยงโครงร่างตาข่าย การเกิดการเชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายของมอนอเมอร์ จะทำให้เกิดเจลที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งจะใช้เวลาเป็นชั่วโมง เป็นวัน หรือเป็นสัปดาห์ ขึ้นอยู่กับองศาของความไม่อิ่มตัว เมื่อเรซินพอลิเอสเทอร์มีความหนืดสูงที่อุณหภูมิห้อง มอนอเมอร์มักจะเกิดโครงร่างตาข่ายที่อุณหภูมิสูงขึ้น การเกิดเจลจะปรากฏทันทีเมื่อพอลิเอสเตอร์ที่ร้อนเริ่มเข้าทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์ ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องใช้ตัวยับยั้งร่วมกับเรซินพอลิเอสเทอร์

โดยทั่วไปแล้วตัวยับยั้งที่ไม่เกิดปฏิกิริยาแบบอนุมูลอิสระ แบ่งได้ดังนี้

สารอนินทรีย์ ได้แก่ ซัลเฟอร์ คอปเปอร์ ไนเตรต

พอลิไฮดริกฟีนอล (polyhydric phenols) ได้แก่ ไฮโดรควิโนน(hydroquinone) คาเทคฮอล์ (catechol) เทอร์เทียรีบิวทิลคาเทคฮอล์(t-buthylcatechol) ไพโรกัลโล(pyrogally)

ควิโนน(quinones) ได้แก่ 1,4-เบนโซควิโนน(1,4-benzoquinone) ฟีแนนทราควิโนน(phynanthraquinone)

สารประกอบอะโรมาติกไนโตร(aromatic nitro compounds)ได้แก่ ไดไนโตรเบนซีน(dinitrobenzene) กรดไตรไนโตรโทลูอีน พิกริก(trinitrotoluene picric acid)

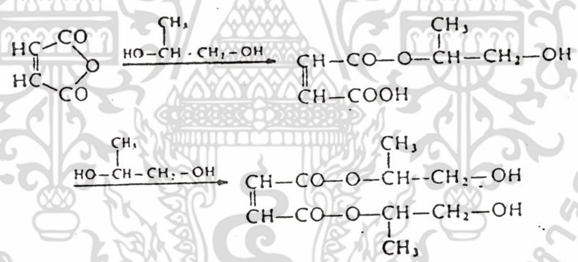
เอมีน(amine) ได้แก่ ไพริดีน(pyridine) เอ็น-ฟีนิล-เบต้า-แนฟทิลลามาย(N-phenyl-β-naphthylamine)

เรซินพอลิเอสเทอร์ทางการค้าส่วนใหญ่จะถูกยับยั้งด้วยไฮโดรควิโนน เทอร์เทียรีบิวทิลคาเทคฮอล์ เบนโซควิโนน ไดไฮดรอกซีไดฟีนิล (dihydroxy diphenyl) หรือการใช้ร่วมกันของตัวยับยั้งเหล่านี้ในปริมาณน้อยๆ ประมาณ 0.02 % ในสภาวะที่มีตัวยับยั้งอยู่ด้วย เรซินพอลิเอสเทอร์จะยังคงเสถียรที่อุณหภูมิห้อง (20 องศาเซลเซียส) ในความมืดเป็นเวลา 6 เดือน ถึง 6 ปี หลังจากนั้นเมื่อมีการทำให้เกิดพันธะเชื่อมโยง เรซินจะเกิดการบ่มตัว

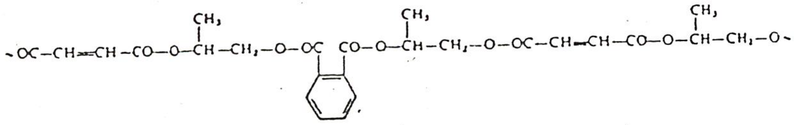
2.3.2 การเตรียมเรซิน

ตัวอย่างการเตรียมพอลิเอสเตอร์ไม่อิ่มตัว จากสารตั้งต้น คือ โพรพีลีนไกลคอล มาเลอิกแอนไฮไดรด์ และฟธาลิกแอนไฮไดรด์ โดยให้ความร้อนประมาณ 150-200 องศาเซลเซียส ใช้เวลาประมาณ 12 ชั่วโมง ถ้าจะให้ได้สีของเรซินที่ดีควรจะให้ปฏิกิริยาอยู่ในบรรยากาศของไนโตรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังนิยมใส่ไซลีนเพื่อช่วยขจัดน้ำออกโดยการกลั่น และใช้ตัวเร่ง เช่น กรดพารา-โทลูอีนซัลโฟนิก (p-toluenesulphonic) เพื่อช่วยให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยลง เมื่อได้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอสเตอร์ประมาณ 1000-2000 แล้ว จากนั้นทำให้อุณหภูมิลดลงประมาณ 90 องศาเซลเซียส แล้วผ่านเข้าไปในภาชนะซึ่งบรรจุสไตรีนอยู่ และมีไฮโดรควิโนนเป็นตัวยับยั้ง (inhibitor) ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วเก็บไว้ใช้งานต่อไป

ปฏิกิริยาระหว่างโพรพีลีนไกลคอล กับ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ จะเกิด 2 ขั้นตอน ดังนี้ ขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของแอนไฮไดรด์ ซึ่งจะเกิดหมู่กรดอิสระขึ้น จากนั้นหมู่กรดอิสระก็จะทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในขั้นตอนที่สองต่อไป ดังสมการ

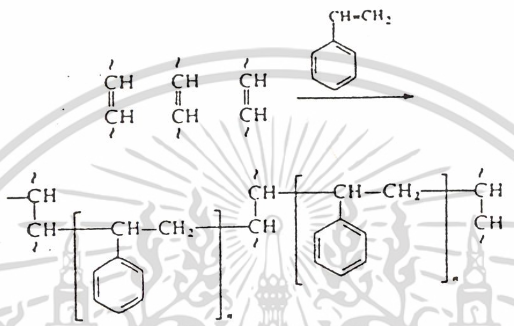


หลังจากนั้นไดออลที่ได้จะทำปฏิกิริยากับฟธาลิกแอนไฮไดรด์ จะได้พอลิเอสเตอร์สายโซ่ตรงชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งส่วนหนึ่งของพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่ได้จากโพรพีลีนไกลคอล มาเลอิกแอนไฮไดรด์ และฟธาลิกแอนไฮไดรด์ จะมีโครงสร้างดังนี้

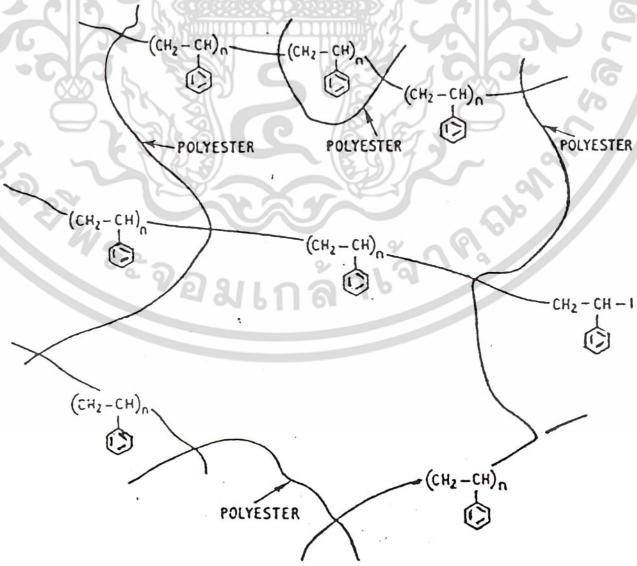


2.3.3 การเกิดการเชื่อมโยง

การเตรียมเรซินที่ได้มาในหัวข้อ 2.3.2. แม้ว่าจะใส่สไตรีนลงไปแล้วแต่ยังไม่เกิดการเชื่อมโยง เนื่องจากได้ใส่ตัวขัดขวางไว้ด้วย ถ้าปล่อยให้เกิดการเชื่อมโยงไปแล้ว จะทำให้เรซินที่ได้นำไปขึ้นรูปลักษณะต่างๆไม่ได้ การขึ้นรูปต้องทำในขั้นตอนเดียวกับการเชื่อมโยง โดยเติมตัวริเริ่มปฏิกิริยา (initiator) ลงไปด้วย การเชื่อมโยงจะเกิดตรงพันธะคู่ดังนี้



ลักษณะการเชื่อมโยงในพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว แสดงดังรูปข้างล่างนี้



2.3.4 สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ [7]

พอลิเอสเทอร์เรซินที่ผ่านการเชื่อมโยงแล้ว จะมีสมบัติแข็ง ไม่หลอมเหลว และไม่ละลายในตัวทำละลายใดๆ สมบัติทางกายภาพของเรซินชนิดนี้ ในทางการค้ามีตัวแปรมากมาย จึงไม่มีสมบัติที่เฉพาะเจาะจง แล้วแต่ความต้องการใช้งาน โดยทั่วๆไปจะทนความร้อนได้ดี แม้กระทั่งร้อนถึง 200 องศาเซลเซียส ก็มีน้ำหนักลดลงเป็นส่วนน้อย ปกติใช้ในรูปไฟเบอร์กลาสทนความร้อนได้ถึง 150 องศาเซลเซียส ใช้เป็นฉนวนไฟฟ้าได้ดี แต่ถ้าเป็นไฟฟ้าความถี่สูงไม่ค่อยดีนัก เนื่องจากเรซินนี้มีสภาพขั้วจากหมู่เอสเทอร์ สมบัติเชิงกลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง และความแข็งแกร่งของสายโซ่โมเลกุลที่ถูกเชื่อมโยง สมบัติทางด้านเคมี มีความต้านทานตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี ยกเว้นพวกคลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอน เช่น คลอโรฟอร์ม เอทิลีนไดคลอไรด์ และไตรคลอโรเอธีลีน พวกเอสเตอร์ เช่น เอธิลอะซีเตต คีโตน เช่น อะซีโตน เมทิลเอทิลคีโตน เหล่านี้อาจเกิดการกัดกร่อนได้ แต่ความต้านทานกรดอินทรีย์และกรดอนินทรีย์ดีมาก ยกเว้นกรดที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรงๆ เท่านั้น

การนำไปใช้งานมักใช้ในรูปแผ่นกับในรูปพลาสติกหล่อ ในรูปแผ่นนิยมใช้เป็นไฟเบอร์กลาส อาจเรียกพอลิเอสเทอร์เสริมด้วยใยแก้ว ใช้ทำเรือ (ลำเรือ) ส่วนประกอบของรถยนต์ ภาชนะพวกถัง เฟอร์นิเจอร์พวกโต๊ะ เก้าอี้ ฯลฯ เป็นต้น ในรูปพลาสติกหล่อ เช่น ทำเป็นกระดุม หยกเทียม ตุ๊กตา ฯลฯ เป็นต้น

2.4 งานวิจัยที่ผ่านมา

1. U.R. Vaidya และ V.M.Nadkarni (1987) [10]

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเกรดที่ใช้ทำเส้นใยจะถูกดีพอลิเมอไรซ์โดยใช้โพรพิลีนไกลคอลปริมาณต่างๆกัน จากนั้นผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสจะถูกทำปฏิกิริยากับ มาเลอิคแอนไฮไดรด์ และผสมกับสไตรีนมอนอเมอร์ ซึ่งจะได้พอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว ทำการศึกษาความหนืด เวลาของการเป็นเจล (gel time) อุณหภูมิเอ็กโซเทอร์ม (exotherm temperature) ของเรซิน โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณสไตรีนมอนอเมอร์ ,ตัวริเริ่มปฏิกิริยา, และตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิส จะมีผลต่อความหนืดและเวลาของการเป็นเจลของพอลิเอสเทอร์เรซิน เรซินที่สังเคราะห์ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับเรซินที่ผลิตในทางการค้าพบว่า เรซินที่ผลิตได้ในงานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้ในการผลิตพลาสติกเสริมแรงด้วยเส้นใยได้

2. U.R.Vaidaya และ V.M.Nadkavni (1987) [4]

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้วจะถูกดีพอลิเมอไรซ์กับโพรพิลีนไกลคอล ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่างๆกัน ผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสจะถูกวิเคราะห์ hydroxyl value น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และปริมาณไกลคอลอิสระ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสไปทำปฏิกิริยากับมาเลอิคแอนไฮไดรด์ ที่อัตราส่วน hydroxyl ต่อ carboxyl เป็น 1:1 โดยได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากสารตั้งต้นฟธาลิกแอนไฮไดรด์ มาเลอิคแอนไฮไดรด์ และโพรพิลีนไกลคอลควบคู่ไปด้วย เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ จากการวิจัยพบว่า พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะถูกดีพอลิเมอร์ไรซ์ด้วยโพรพิลีนไกลคอล จนได้น้ำหนักโมเลกุลที่อยู่ในช่วง 276-480 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสาม อัตราเร็วของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเมื่อใช้ผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสจะสูงกว่า เมื่อใช้สารตั้งต้นที่ใช้ในทางการค้า โดยจะใช้เวลา 10 ชั่วโมง ในการเข้าสู่ค่า acid value 32 mg KOH / g ขณะที่เมื่อใช้สารตั้งต้นที่ใช้ในทางการค้าจะใช้เวลา 25 ชั่งโมง

3. Satish Baliga และ Wing T.Wong (1989) [3]

ในการทดลองนี้จะทำการศึกษาปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยเอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียสโดยใช้ metal acetate เป็นตัวเร่งโดยผลิตภัณฑ์ไกลคอลที่ได้จะประกอบด้วย bis(2-hydroxyethyl) terephthalate และ dimer เมื่อเวลาของปฏิกิริยาผ่านไปมากกว่า 8 ชั่วโมงจะเกิดสมดุลของด้วย bis(2-hydroxyethyl) terephthalate และ dimer จากการทดลองพบว่าจะไม่มีโอลิโกเมอร์ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

4. J.Y.Chen และคณะ (1991) [8]

ได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตภายใต้ความดันต่างๆ จากการวิจัยพบว่าอัตราของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันจะขึ้นกับอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนความเข้มข้นของ เอทิลีนไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต อัตราของปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันจะแปรผันกับกำลังสองของความเข้มข้นเอทิลีนเทเรฟทาเลต และปฏิกิริยาจะดำเนินไปได้เร็วที่ความดันบรรยากาศ ผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสภายใต้ความดันประกอบด้วย bis(2-hydroxyethyl) terephthalate และโอลิโกเมอร์ ส่วนมากจะเป็น dimer และ trimer

บทที่3

การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ในการวิจัย

3.1.1 สารเคมี

1. ขวดน้ำดื่ม PET นำมาทำการบดโดยเครื่องบดโดยมีน้ำหนักโมเลกุลเริ่มต้นในช่วง 10,000-20,000 ซึ่งวิเคราะห์โดยวิธีวัดความหนืด ดังแสดงในภาคผนวก ก.
2. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) เกรดแล็ป บริษัท UNILAB
3. โพรพิลีนไกลคอล (Propylene glycol) เกรดแล็ป บริษัท CARLO ERBA
4. ซิงค์อะซิเตต (Zine acetate) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
5. มาเลอิคแอนไฮไดรด์ (Maleic anhydride) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
6. ฟธาลิคแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
7. ไพริดีน (Pyridine) เกรดวิเคราะห์ บริษัท CARLO ERBA
8. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide) เกรดวิเคราะห์ บริษัท CARLO ERBA
9. อะซิโตน (Acetone) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
10. เอทานอล (Ethanol 95%) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
11. สไตรีน (Styrene) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
12. ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) เกรดแล็ป บริษัท UNILAB
13. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) เกรดแล็ป บริษัท FLUKA
14. เมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ (Methyl ethyl ketone peroxide) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
15. โคบอลต์ แนฟทีเนต (Cobalt naphthenate) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
16. ฟีนอฟทาลีน (Phenolphthalein) เกรดแล็ป บริษัท CARLO ERBA
17. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟธาเลต (Potassium Hydrogen Phthalate) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
18. เตตระคลอโรอีเทน (1,1,2,2-Tetrachloroethane) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
19. ฟีนอล (Phenol) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Merck

3.1.2 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมแบบ 3 คอ ขนาด1000 cm^3
2. เตาหลุม (Heating Mental)
3. เครื่องควบแน่นแบบรีฟลักซ์ (Reflux Condenser)
4. เครื่องควบแน่นแบบกลั่น (Distillation Condenser)
5. เทอร์โมมิเตอร์ 100 และ 300 องศาเซลเซียส
6. เครื่องกวนเชิงกล (Mechanical Stirrer)
7. ชุดกรองแบบลดความดัน
8. ขวดก้นกลมขนาด 250 cm^3
9. ขวดวัดปริมาตรขนาด 100, 250, 1000 cm^3
10. บิกเกอร์ขนาด 100, 250, 500, 1000 cm^3
11. แท่นให้ความร้อน (Hot Plate)
12. อ่างน้ำมัน (Oil Bath)
13. เครื่องอินฟาเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)

3.2 <u>วิธีทดลอง</u>

ตอนที่1 การเตรียมผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET

1. <u>ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของPET</u>

1. นำขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้วมาล้างให้สะอาด อบให้แห้งแล้วนำมาบดด้วยเครื่องบด

2. ชั่ง PET ที่บดแล้วมาตามเปอร์เซนต์โดยน้ำหนักที่กำหนดใส่ลงในขวดก้นกลมแบบ 3 คอขนาด 1000 cm^3

3. ชั่ง เอทิลีนไกลคอล และ โพรพิลีนไกลคอล ตามเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเติมลงในขวดก้นกลมแบบ 3 คอ

4. ชั่ง ซิงค์อะซิเตท 0.5% โดยน้ำหนักของ PET เติมลงในขวดก้นกลมแบบ 3 คอ

5. จัดชุดอุปกรณ์โดยต่อเทอร์โมมิเตอร์, เครื่องควบแน่นแบบรีฟลักซ์ และชุดกวนเชิงกลเข้ากับขวดก้นกลม 3 คอ

6. ทำการดีพอลิเมอไรเซชันเป็นเวลา 8 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ190-200°C เมื่อครบเวลาของปฏิกิริยาแล้วทำการแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกเป็น 2 ส่วน

7.ส่วนที่หนึ่งจากข้อ 6 จะนำไปหาค่า hydroxyl value ตามวิธีการทดสอบ ASTM D2849-69 วิธี C (Hydroxyl Number by Reflux Phthalation) จากนั้นนำไปเป็นสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวต่อไป

8. ส่วนที่ 2 จากข้อ 6 นำมาชั่งน้ำหนักที่แน่นอนแล้วทำการสกัดแยกไกลคอลอิสระ (free glycol) โดยสกัดด้วยน้ำแล้วนำไปกรอง เก็บส่วนของแข็งที่กรองได้นำไปอบ ของเหลวที่กรองได้จะถูกให้ความร้อนจนเดือด แล้วทิ้งให้ตกตะกอน ตะกอนที่ได้จะนำไปกรองและอบ จากนั้นนำไปรวมกับส่วนแรกที่กรองได้ เพื่อนำไปหาค่า hydroxyl value หลังสกัดแยกไกลคอลอิสระ ตามวิธีการทดสอบ ASTM D2849-69 วิธี C (Hydroxyl Number by Reflux Phthalation) ต่อไป

2. <u>การวิเคราะห์ Hydroxyl Value ตามวิธีการทดสอบ ASTM D2849-69 วิธี C (Hydroxyl Number by Reflux Phthalation)</u> [11]

1. ทำการเตรียม phthalic anhydride-pyridine reagent โดยชั่ง phthalic anhydride 15.71 กรัม ผสมกับ pyridine 100 cm^3 กวนให้ละลายเข้ากัน

2. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET ประมาณ 1 กรัมใส่ลงใน ขวดก้นกลมขนาด 250 cm^3 แล้วเติม phthalic anhydride-pyridine 25 cm^3 ลงในขวดก้นกลม แล้วเขย่าให้สารตัวอย่างละลาย

3. ทำการรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 115 ^{o}C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4. เมื่อครบเวลารีฟลักซ์แล้วทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง พร้อมทั้งล้าง condenser ด้วย pyridine 50 cm^3

5. เติม phenolpthaline 0.5 cm^3 จากนั้นไตเตรทกับ 0.5 N ของ NaOH จนได้จุดยุติเป็นสีชมพู

6. ทำ Blank เช่นเดียวกับตัวอย่าง

7. ทำการคำนวณหาค่า hydroxyl value ตามสมการที่ 3.1 โดยมีหน่วยเป็น mgKOH/g

$$\boxed{\text{Hydroxyl Value} = [\,(B-A)N*56.1\,]/W} \tag{3.1}$$

โดย

A = ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรตกับตัวอย่าง (cm^3)

B = ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรตกับ Blank (cm^3)

N = ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH (N)

W = ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ (g)

ในตอนที่1 จะทำการเตรียมผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PETต่อไกลคอลผสมต่างๆกันดังแสดงในตารางที่ 3.1 โดยกำหนดอัตราส่วนไกลคอลผสมระหว่าง EG และ PG เป็น 50/50เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักไกลคอลผสม ซึ่งอัตราส่วน PET ต่อไกลคอลที่เหมาะสมจะนำไปศึกษาผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันต่อไป

เวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันจะทำการศึกษาตามตารางที่ 3.2 โดยอุณหภูมิของปฏิกิริยาจะถูกควบคุมให้อยู่ในช่วง 190-200 องศาเซลเซียส และเวลาที่ใช้ในการดีพอลิเมอไรเซชันเปลี่ยนแปลงตั้งแต่ 2,4,6 และ8 ชั่วโมง

ตอนที่2 การเตรียมพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวสามารถเตรียมได้โดยปฏิกิริยาระหว่างผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของPET ที่เตรียมได้จากตอนที่1 ทำปฏิกิริยากับมาเลอิคแอนไฮไดรด์ ที่สัดส่วนของ hydroxyl :carboxyl เป็น 1.1:1 โดยโมล ค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันก่อนสกัดไกลคอลอิสระจะนำมาใช้ในการหาปริมาณมาเลอิคแอนไฮไดรด์ที่ต้องใช้ ตัวอย่างการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข.

ปฏิกิริยา พอลิเอสเทอริฟิเคชัน จะเกิดขึ้นในขวดก้นกลม 3 คอที่ต่อกับ distillation condenser เทอร์โมมิเตอร์ และอุปกรณ์ปั่นกวน โดยปฏิกิริยาจะถูกดำเนินภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนโดยควบคุมอุณหภูมิของปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วง 180°C-200 $^{\circ}$C ในระหว่างนั้นจะทำการสุ่มสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ acid value

การวิเคราะห์ acid value จะเป็นไปตามวิธีของ ASTM D4662 [12] โดยจะสุ่มสารตัวอย่างและชั่งน้ำหนักที่แน่นอนลงในขวดรูปชมพู่ เติม acetone 20 cm^3 และ phenolphthalein 0.5 cm^3 เขย่าจนละลายเข้ากัน (ให้ความร้อนได้ในกรณีที่ไม่สามารถละลายได้แต่ต้องไม่ให้ถึงจุดเดือด) นำมาไทเทรตกับ 0.1 N ของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล (alcoholic KOH) ที่อุณหภูมิประมาณ 30°C บันทึกปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้และทำ Blank ตามวิธีข้างต้นโดยไม่เติมสารตัวอย่าง ค่า acid value สามารถคำนวณได้ในหน่วย มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัมของตัวอย่าง (mg KOH/g) ดังสมการที่ 3.2

$$\boxed{\text{Acid Value} = [\ (A-B)N*56.1\ ]/W} \tag{3.2}$$

โดย

A = ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้ในการไทเทรตกับสารตัวอย่าง (cm^3)

B = ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้ในการไทเทรตกับ Blank (cm^3)

N = ความเข้มข้นของสารละลาย KOH (N)

W = ปริมาณสารตัวอย่างที่ใช้ (g)

เมื่อค่า acid value ลดลงมาอยู่ที่ประมาณ 30 ± 5 mgKOH/g แล้วเติม hydroquinone ประมาณ 0.2 % ของน้ำหนักสุทธิของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาลดลงมาอยู่ที่ประมาณ 90°C ให้เติมสไตรีน ประมาณ 35 % ของน้ำหนักสุทธิของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว จากนั้นทำให้เย็นลงอย่างรวดเร็วเพื่อนำไปขึ้นรูปในตอนที่ 3 ต่อไป

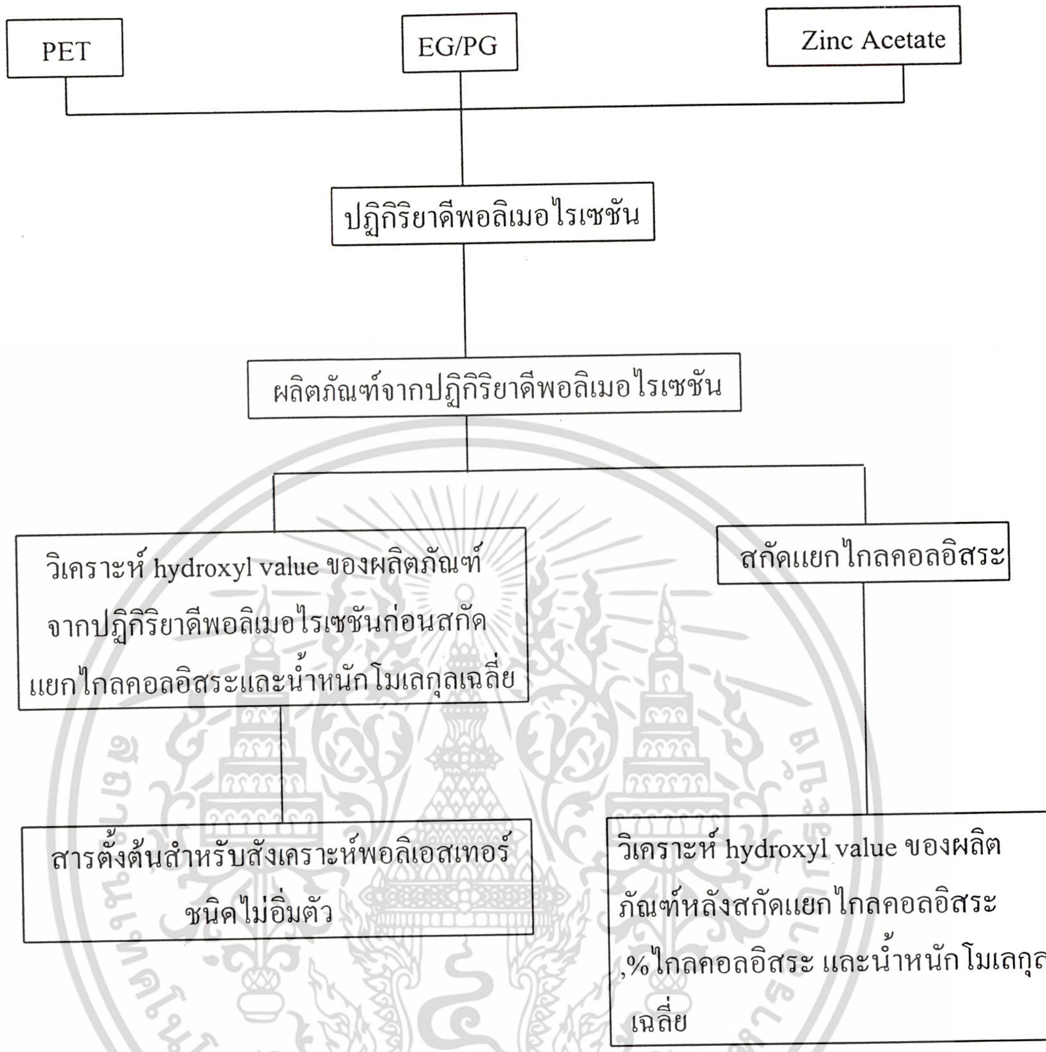
โดยในการทดลองตอนนี้จะแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ

-ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ PETต่อไกลคอล ต่างๆ ที่เวลาของปฏิกิริยา 8 ชั่วโมงเป็นสารตั้งต้น

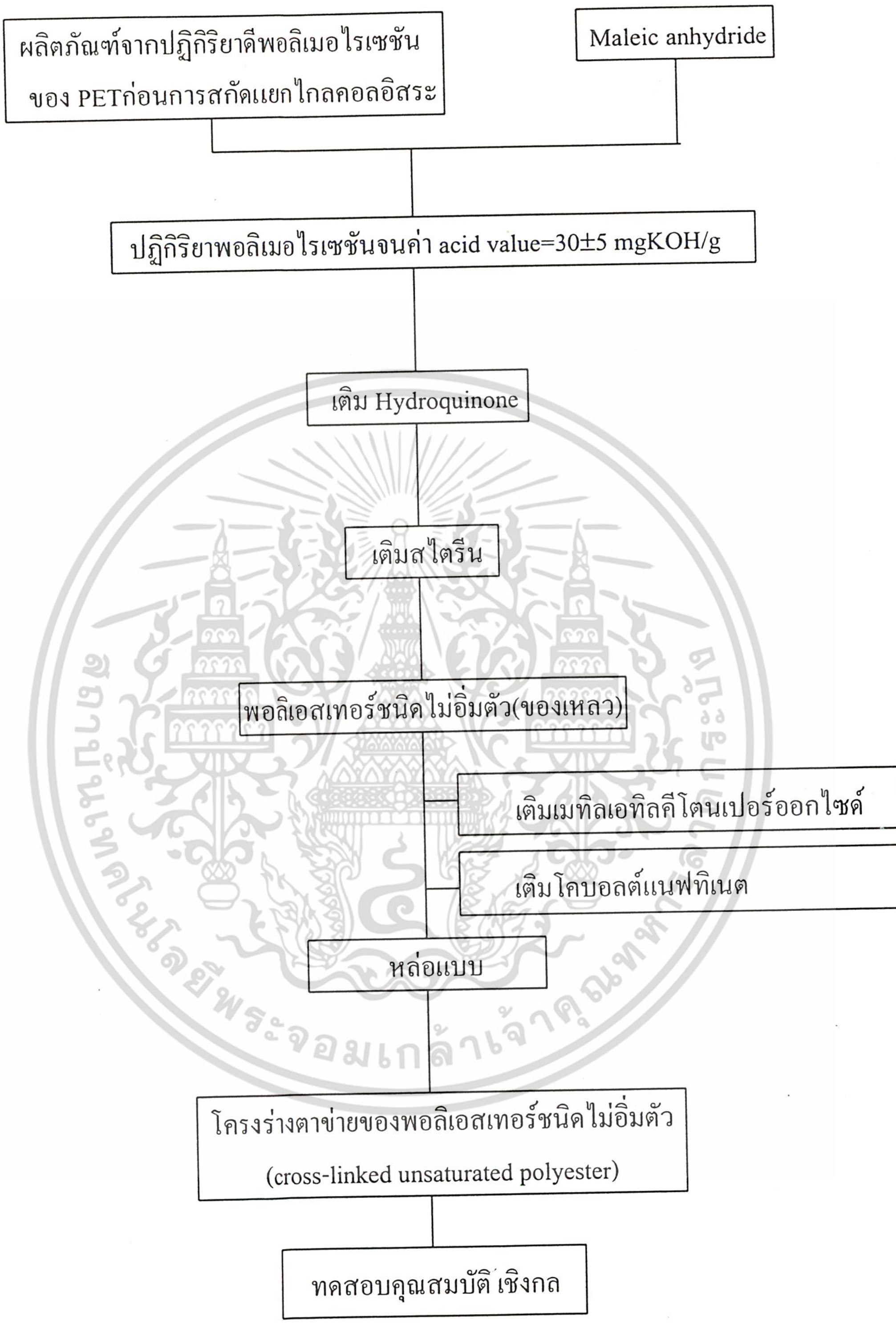
-ใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET ที่เวลาของปฏิกิริยาต่างๆกันโดยเลือกอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไกลคอลต่อ PET ที่ให้ค่า hydroxyl value สูงสุดเป็นสารตั้งต้น

ตอนที่ 3 การทดสอบคุณสมบัติเชิงกล

ทำการหล่อแบบพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวโดยผสมกับเมทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ (MEKP) 1.5%โดยน้ำหนัก และ โคบอลต์แนฟทีเนต (cobalt napthanate) 0.5%โดยน้ำหนัก จากนั้นเทลงในแม่แบบเพื่อทดสอบความแข็งแรงดึง (tensile strength) ตามมาตรฐาน ASTM D638 ความแข็งแรงกระแทก (impact strength) ตามมาตรฐาน ASTM D256 และความแข็ง (hardness) ตามมาตรฐาน ASTM D2240



<u>รูปที่ 3.1</u> แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET



<u>รูปที่ 3.2</u> แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวและการหล่อแบบ

ตารางที่ 3.1 ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไกลคอลต่อPET โดยกำหนดอัตราส่วนของEG/PG = 50/50 % wt และนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ไปสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

อัตราส่วน glycol/PET(%wt/wt)		เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา(ชั่วโมง)
EG/PG	PET	
25	75	8
35	65	8
50	50	8
65	35	8
75	25	8

ตารางที่ 3.2 ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการดีพอลิเมอร์ไรเซชันโดยเลือกอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไกลคอลต่อ PET ที่เหมาะสมจากตารางที่ 3.1 โดยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ไปสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ ชนิดไม่อิ่มตัว

อัตราส่วน glycol/PET (%wt/wt)		เวลาที่ใช้ในการดีพอลิเมอไรเซชัน (ชั่วโมง)
glycol	PET	
เลือกจากอัตราส่วนโดยน้ำหนัก glycol/PET ที่เหมาะสม จากตารางที่ 3.1		2
		4
		6
		8

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

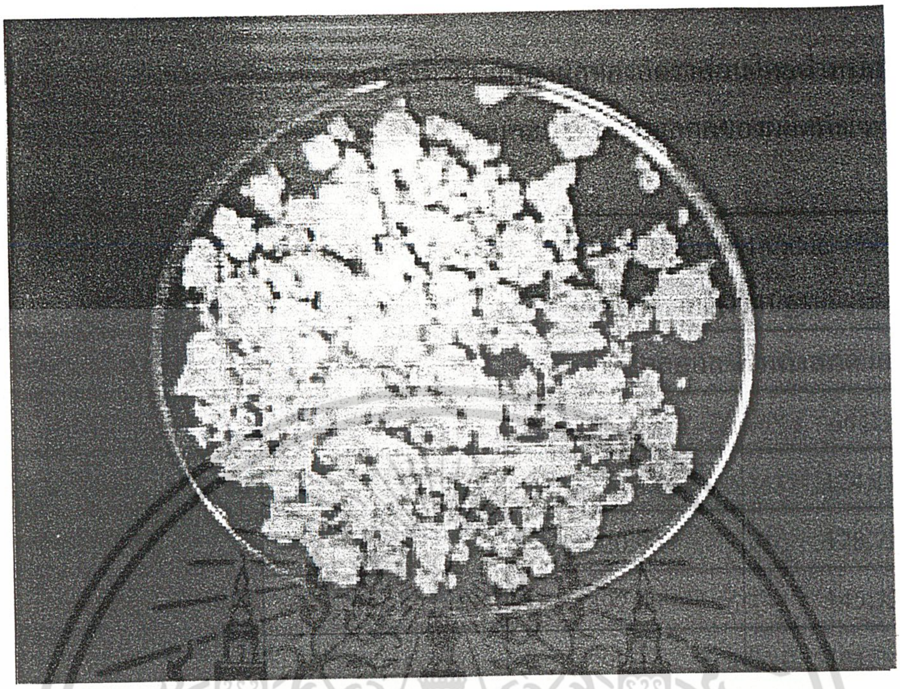
4.1. ปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันของ PET

4.1.1. ผลิตภัณฑ์จากการดีพอลิเมอร์ไรเซชัน PET

PET จะถูกดีพอลิเมอร์ไรเซชันโดยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส ด้วยเอทิลีนไกลคอลและโพรพิลีนไกลคอลที่มากเกินพอ โดยมีซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 190-200 °C ที่ความดันบรรยากาศ พบว่า PET จะละลายในเวลาประมาณครึ่งชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดจะไม่มี PET เหลืออยู่ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันจะเรียกว่า ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (glycolyzed product) โดยลักษณะผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ก่อนการสกัดไกลคอลอิสระจะคล้ายกับของผสมกึ่งแข็งกึ่งเหลว (paste) แสดงดังรูปที่ 4.1

รูปที่ 4.1 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดไกลคอลอิสระ

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระ ทำได้โดยการตกตะกอนผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดไกลคอลอิสระด้วยน้ำ และกรองเพื่อแยกไกลคอลออก ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระ จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว แสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระ

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระ จะถูกนำไปวิเคราะห์ค่า hydroxyl value เปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ และ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

4.1.2. ผลของสัดส่วนระหว่าง ไกลคอลผสมต่อPET [(EG/PG)/PET]

ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง (EG/PG)/PET ที่มีต่อค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเพื่อหาสัดส่วนที่ให้ค่า hydroxyl value สูงสุด เพื่อใช้สัดส่วนนี้ในตอนที่ 4.1.3 ต่อไป โดยกำหนดให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันคงที่ที่ 8 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์ค่า hydroxyl value เปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ และ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระ ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2

ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง (EG/PG)/PET ที่มีต่อค่า hydroxyl value ก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระ น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสและเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ แสดงดังรูปที่ 4.3, 4.4, และ 4.5 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG/PG)/PET ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

อัตราส่วน (EG/PG)/PET (%wt/wt)	Hydroxyl Value (mgKOH/g)		น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ($\overline{M}n$)	
	ก่อนสกัดไกลคอล	หลังสกัดไกลคอล	ก่อนสกัดไกลคอล	หลังสกัดไกลคอล
25/75	111.97	66.23	974.66	1694.1
35/65	255.45	124.15	439.37	903.75
50/50	220.90	128.73	510.2	871.59
65/35	392.65	145.72	241.08	769.97
75/25	392.14	131.36	286.12	854.14

ตารางที่ 4.2 แสดงผลของอัตราส่วน โดยน้ำหนักของ (EG/PG)/PET ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ

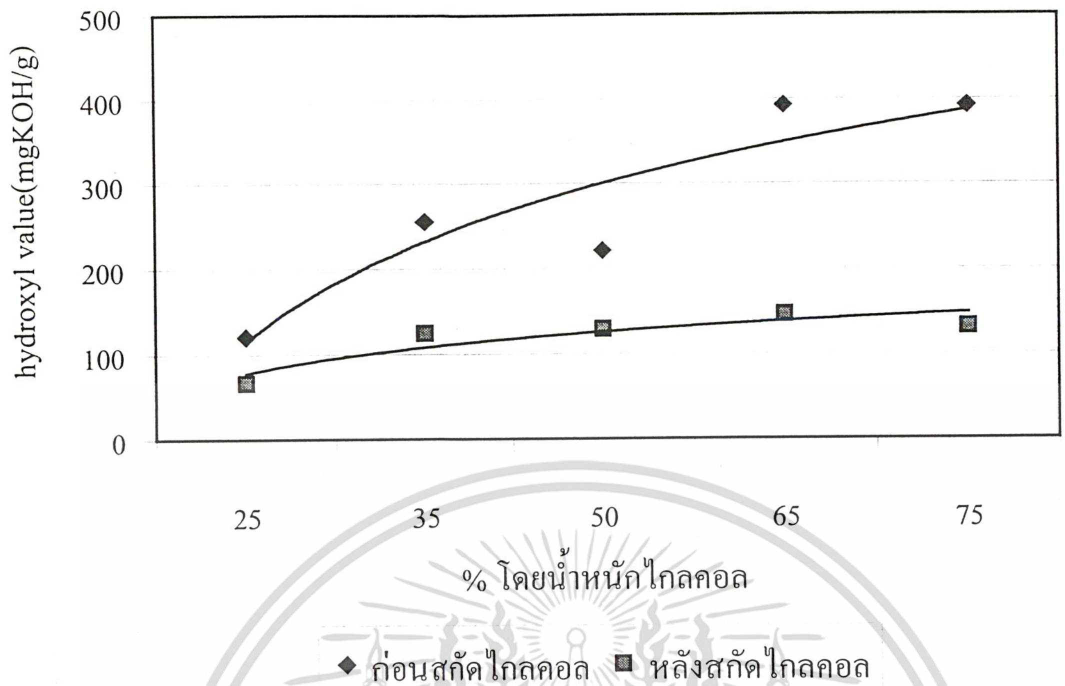
อัตราส่วน (EG/PG)/PET (%wt/wt)	% ไกลคอลอิสระ
25/75	31.45
35/65	45.71
50/50	69.28
65/35	88.86
75/25	97.88

<u>ตารางที่ 4.1</u> แสดงผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG/PG)/PET ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

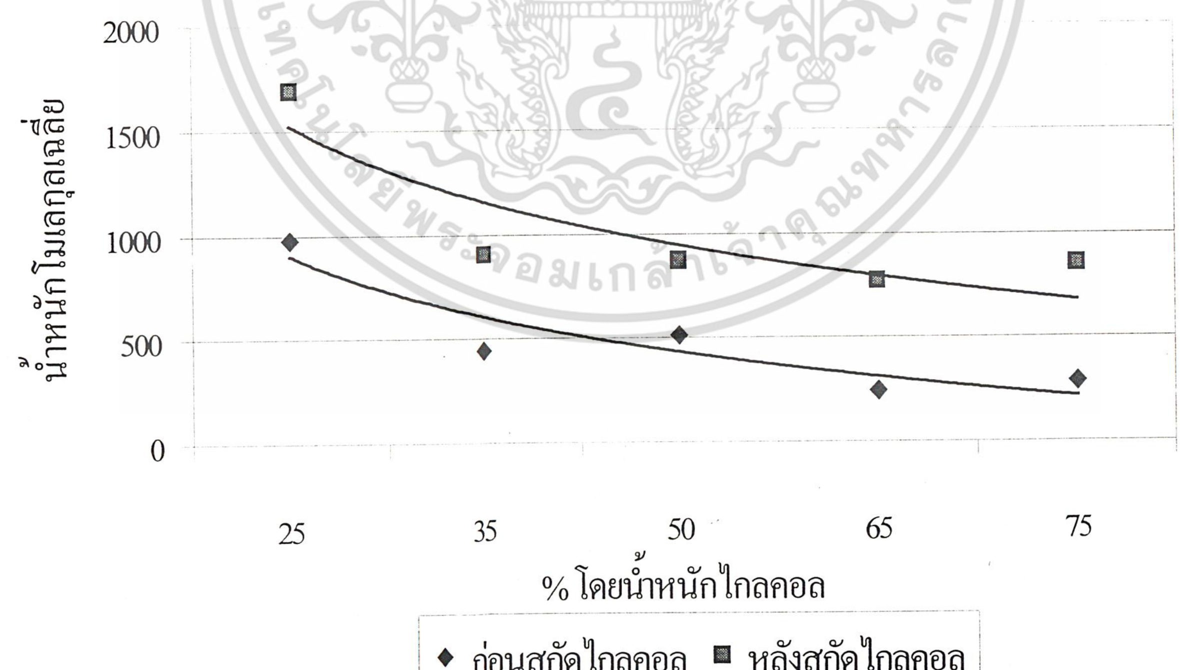
อัตราส่วน (EG/PG)/PET (%wt/wt)	Hydroxyl Value (mgKOH/g)		น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ($\overline{M}n$)	
	ก่อนสกัดไกลคอล	หลังสกัดไกลคอล	ก่อนสกัดไกลคอล	หลังสกัดไกลคอล
25/75	111.97	66.23	974.66	1694.1
35/65	255.45	124.15	439.37	903.75
50/50	220.90	128.73	510.2	871.59
65/35	392.65	145.72	241.08	769.97
75/25	392.14	131.36	286.12	854.14

<u>ตารางที่ 4.2</u> แสดงผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ (EG/PG)/PET ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ

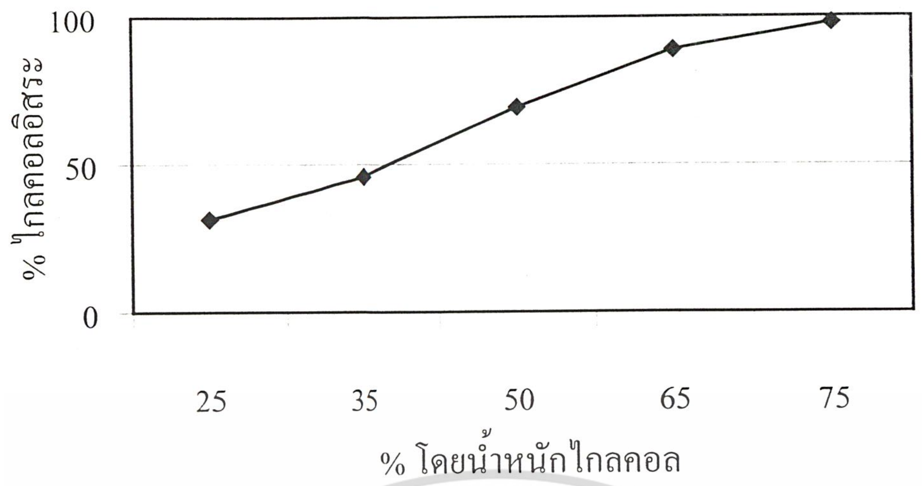
อัตราส่วน (EG/PG)/PET (%wt/wt)	% ไกลคอลอิสระ
25/75	31.45
35/65	45.71
50/50	69.28
65/35	88.86
75/25	97.88



รูปที่ 4.3 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่อ hydroxyl value โดยให้เวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันคงที่ 8 ชั่วโมง



รูปที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสโดยเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน



<u>รูปที่ 4.5</u> ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่มีต่อไกลคอลอิสระโดยเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันคงที่ที่ 8 ชั่วโมง

จากผลการทดลองใน ตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.3 ถึง 4.4 พบว่า ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันคงที่ที่ 8 ชั่วโมง ค่า hydroxyl value ทั้งก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้น โดยอัตราการเพิ่มขึ้นของค่า hydroxyl value จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อมีปริมาณไกลคอลในสัดส่วนน้อย และอัตราการเพิ่มขึ้นของค่า hydroxyl value จะลดลงเมื่อมีปริมาณไกลคอลมากขึ้น เนื่องจาก ในช่วงแรกที่มีปริมาณไกลคอลน้อยซึ่งจะไม่เพียงพอในการตัดสายโซ่ PET ให้เป็นสายโซ่สั้นๆได้จึงทำให้ค่า hydroxyl value ที่ได้ต่ำ และได้ผลิตภัณฑ์มีน้ำหนักโมเลกุลมาก และเมื่อมีปริมาณไกลคอลมากขึ้นก็จะทำให้ไกลคอลเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PET ได้ดีขึ้น ได้สายโซ่ที่สั้นลง ทำให้ค่า hydroxyl value เพิ่มขึ้นและน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ลดลงอย่างรวดเร็ว แต่ใน 2 อัตราส่วนสุดท้าย(65/35 และ 75/25) เมื่อมีปริมาณไกลคอลที่มากเกินพอแล้ว จะทำให้ค่า hydroxyl value คงที่ และมีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน ดังนั้นเราจึงเลือกอัตราส่วนระหว่าง glycol/PET เท่ากับ 65/35 เพื่อเป็นการประหยัดสารเคมีและเพื่อความคุ้มค่าในเชิงเศรษฐกิจ

จากผลการทดลองใน ตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.5 พบว่า เปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้น และปริมาณ PET ลดลง ปริมาณไกลคอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันจะเพิ่มขึ้นด้วยเนื่องจากในปฏิกิริยามีปริมาณ PET น้อยและมีไกลคอลมาก

4.1.3 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน

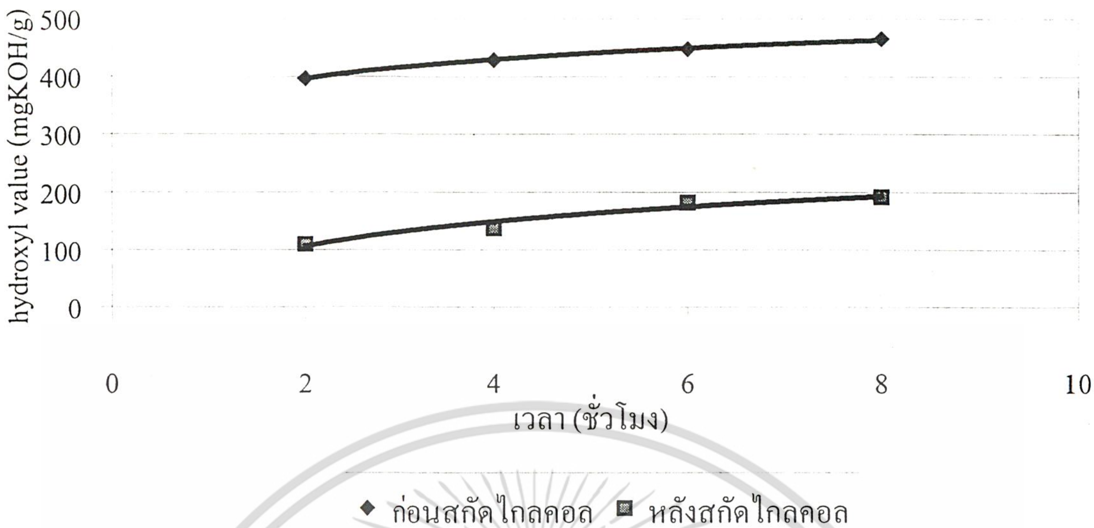
ในหัวข้อนี้จะแสดงผลของเวลาที่ใช้ในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอล ต่อ PET คงที่คือ 65/35 ทำการวิเคราะห์ค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดและหลังสกัดไกลคอลอิสระ ดังผลการทดลองในตารางที่ 4.3 ส่วนผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 แสดงผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

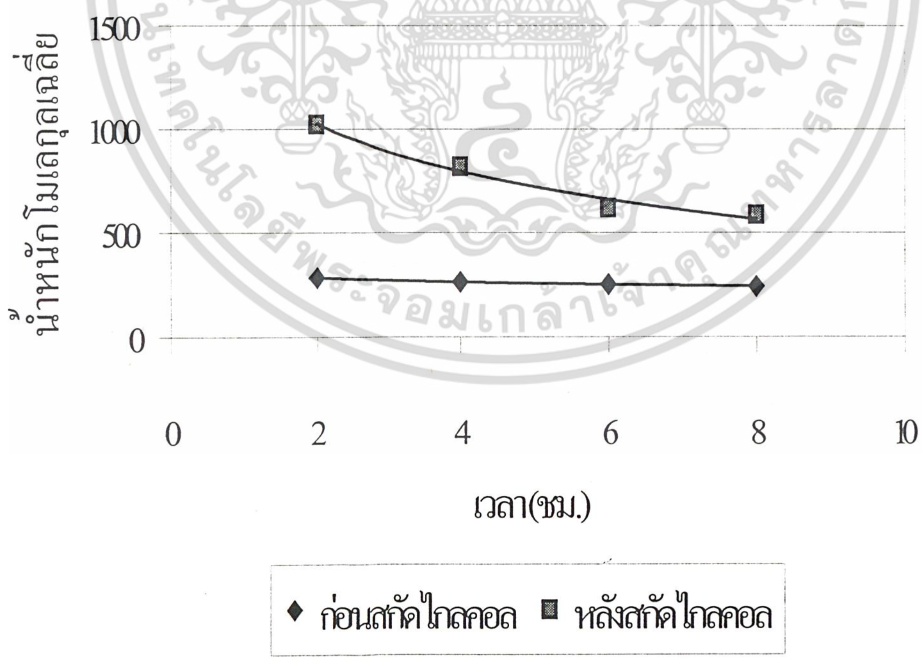
เวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน (ชม.)	Hydroxyl Value (mgKOH/g)		น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย	
	ก่อนสกัดไกลคอล	หลังสกัดไกลคอล	ก่อนสกัดไกลคอล	หลังสกัดไกลคอล
2	397.27	109.6	282.49	1023.72
4	429.46	137.12	261.78	818.26
6	447.34	181.73	250.81	617.4
8	465.48	192.33	241.08	583.37

ตารางที่ 4.4 แสดงผลของของเวลาที่มีต่อค่าเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ

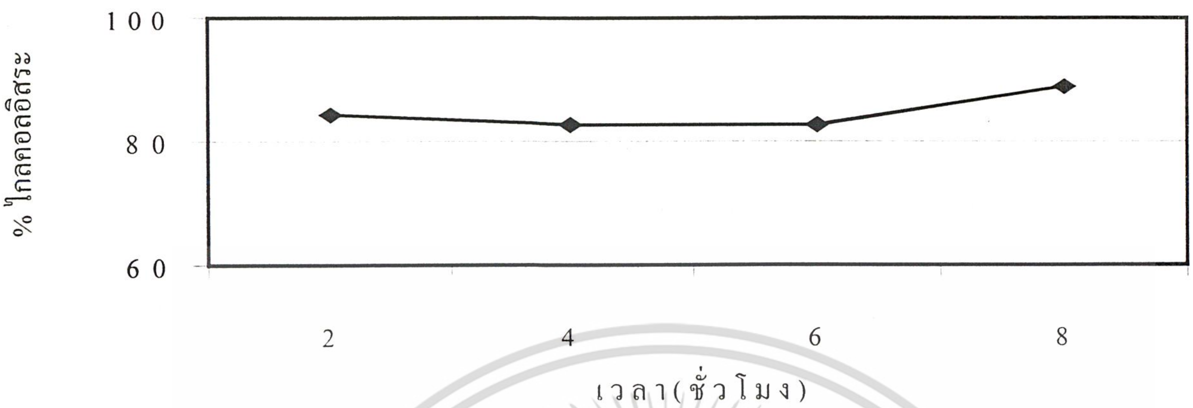
เวลาที่ดีพอลิเมอไรเซชัน (ชั่วโมง)	% ไกลคอลอิสระ
2	84.21
4	82.64
6	82.68
8	88.89



รูปที่ 4.6 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อค่า hydroxyl value โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตคงที่ (65/35 %wt)



รูปที่ 4.7 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส โดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตคงที่ (65/35 %wt)



รูปที่ 4.8 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลต่อพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตคงที่ (65/35 %wt)

ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อค่า hydroxyl value ก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระ น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส และเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ แสดงดังรูปที่ 4.6, 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ

จากผลการทดลอง ตารางที่ 4.3 พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น ค่า hydroxyl value เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของน้ำหนักโมเลกุล ดังแสดงในรูป 4.6 และ 4.7 เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันมากขึ้น ทำให้ไกลคอลมีเวลาในการเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PET ได้นานขึ้น ทำให้สามารถตัดสายโซ่ให้มีขนาดสั้นลง โดยในช่วงเวลาแรกค่า hydroxyl value จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและจะเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น เนื่องจากสายโซ่ของ PET ได้ถูกตัดให้มีขนาดสั้นเพียงพอและปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ เข้าสู่สมดุลแล้ว

จากผลการทดลอง ตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.8 เปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระจะใกล้เคียงกันเนื่องจากอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง ไกลคอล/PET คงที่ที่ 65/35 ทำให้ปริมาณไกลคอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันใกล้เคียงกัน

4.1.4 การบ่งชี้การเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

จากค่า hydroxyl value หลังสกัดไกลคอลอิสระ เราสามารถนำมาคาดเดาลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันว่าประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ ไดเมอร์ หรือโอลิโกเมอร์ ซึ่งมีจำนวนหน่วยซ้ำ (repeat unit) เป็นเท่าไร โดยอ้างอิงจากค่า hydroxyl value ทางทฤษฎี [8] ซึ่งแสดงในตารางที่ 4.5

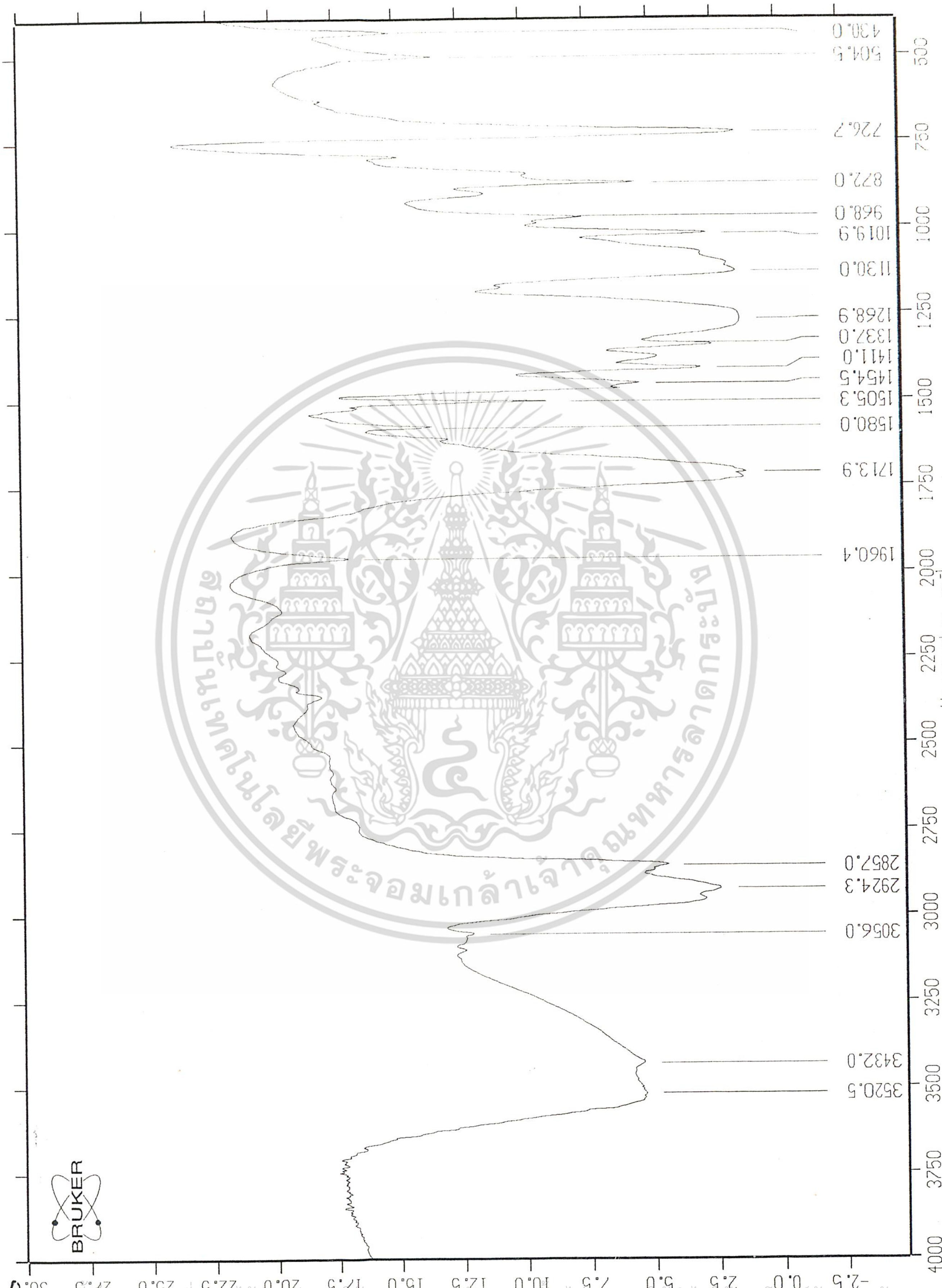
<u>ตารางที่ 4.5</u> แสดงความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนหน่วยซ้ำของ BHET กับค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย[8]

จำนวนหน่วยซ้ำของ BHET (n)	ค่า Hydroxyl value (mgKOH/g)	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย ($\overline{Mn}$)
1	441.6	254
2	251.4	446
3	175.6	638
4	134.9	830
5	109.8	1022

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.1 และ 4.2 ค่า hydroxyl value หลังสกัดแยกไกลคอลอิสระมีค่าอยู่ในช่วง 192.33-66.23 และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 583.37-1023.72 เมื่อเทียบกับตารางที่ 4.5 จะสามารถคาดเดาได้ว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส น่าจะประกอบด้วยโอลิโกเมอร์ ซึ่งมีหน่วยซ้ำของ BHET อยู่ในช่วง 3-5 เป็นส่วนใหญ่ และอาจมีหน่วยซ้ำของ BHET น้อยกว่า 3 หรือมากกว่า 5 ปะปนเล็กน้อย

การบ่งชี้การเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสทำได้โดยใช้ เทคนิค FT-IR Spectroscopy ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย FT-IR นี้ เตรียมโดยเลือกตัวอย่างที่เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนัก ไกลคอลต่อPET คือ 65/35 เวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน 8 ชั่วโมง ซึ่งสกัดไกลคอลอิสระแล้ว นำมาผสมกับ KBr แล้วเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ ได้สเปกตรัมรูปที่ 4.9

รูปที่ 4.9 สเปคตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

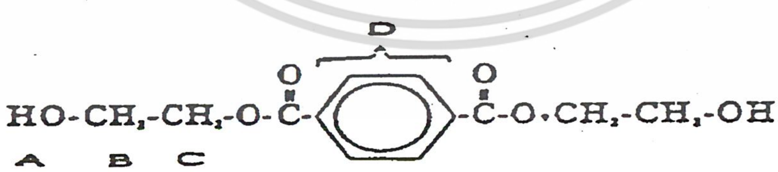


จากสเปคตรัมในรูปที่ 4.9 สามารถสรุปช่วงความถี่ที่ดูดกลืนแสง ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่นำมาวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 4.6

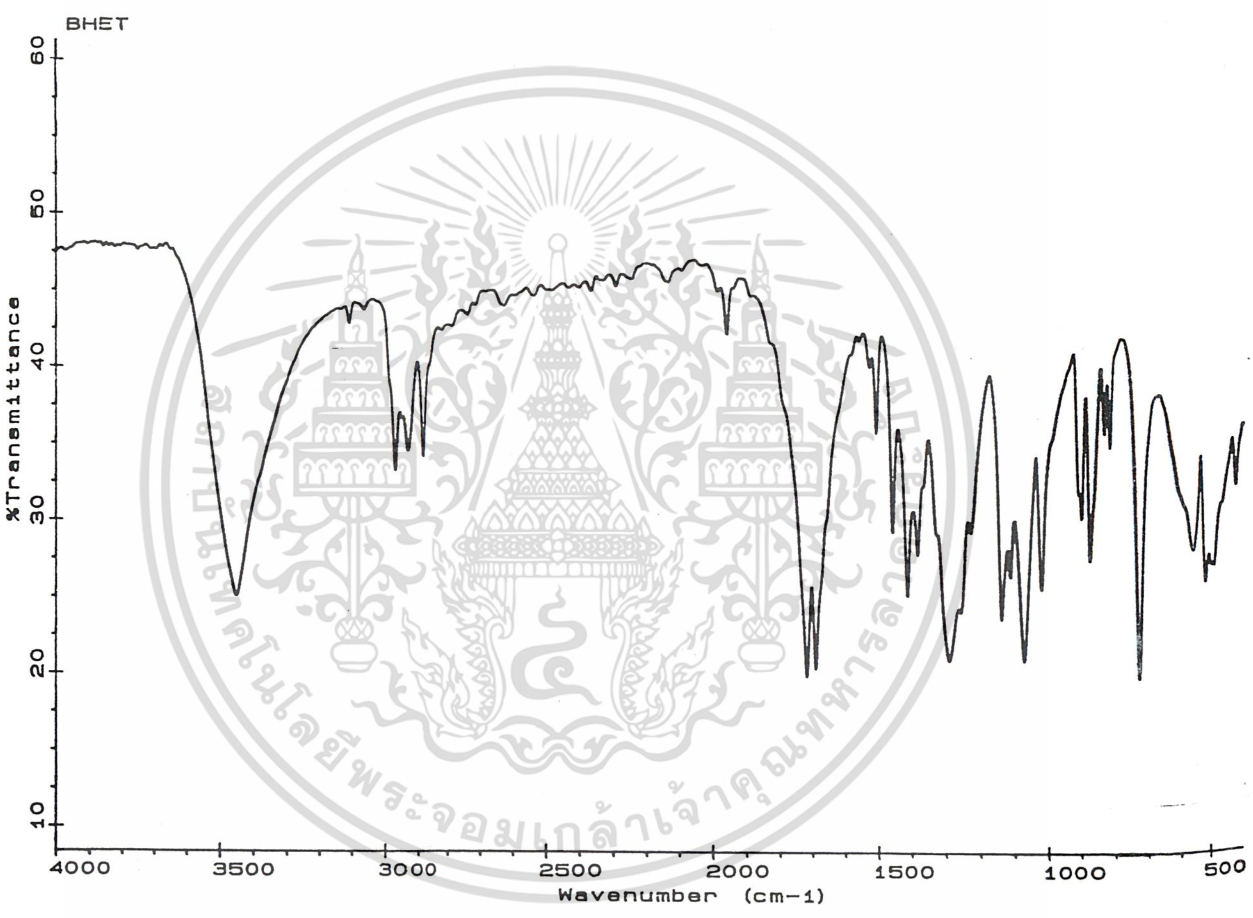
<u>ตารางที่ 4.6</u> แสดงความสัมพันธ์ระหว่างช่วงความถี่ในการดูดกลืนแสง และหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (จากรูปที่ 4.9)

ช่วงความถี่ที่ดูดกลืนแสง	หมู่ฟังชัน	หมายเหตุ	สัญลักษณ์
3520-3432	-O-H	O-H Streching	A
2857-3056	-C-H	C-H Streching	B
1713.9	-C=O	C=O Streching	
1400-1500	Aromatic	จะปรากฏ peek 2-3 peek คู่กัน	D
1130, 1268.9	-C-O	จะมี 2 peek ในช่วง C-O Streching	
726.7, 872.0	-C-C	C-C Streching	C

ทุกหมู่ฟังก์ชันในตารางที่ 4.6 มีช่วงความถี่ในการดูดกลืนแสงตรงกับรูปที่ 4.10 ซึ่งเป็นสเปกตรัมของ BHET บริสุทธิ์ ที่ศึกษาโดย J.Y Chen และคณะ [8] โดยเราไม่สามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส เป็น BHET ไดเมอร์ ไตรเมอร์ หรืออื่นๆ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันของแต่ละตัวมีหมู่เดียวกัน ต่างกันเพียงจำนวนหน่วยซ้ำของสายโซ่ แต่จากสเปคตรัมในรูปที่ 4.9 สามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีหน่วยซ้ำเหมือน BHET สูตรโครงสร้างของ BHET แสดงดังรูปที่ 4.11 [8]



<u>รูปที่ 4.11</u> แสดงสูตรโครงสร้างของ BHET [8]

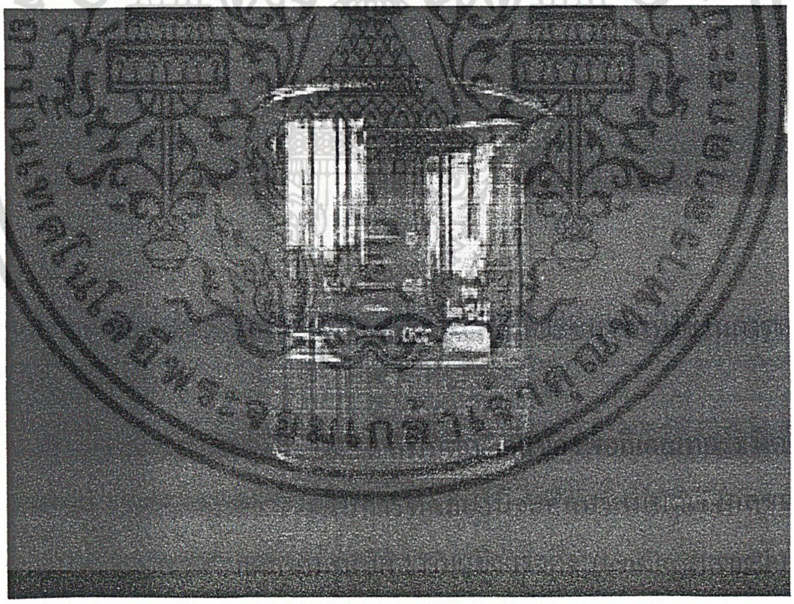


รูปที่ 4.10 สเปคตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของ BHET บริสุทธิ์

4.2 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

4.2.1 พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

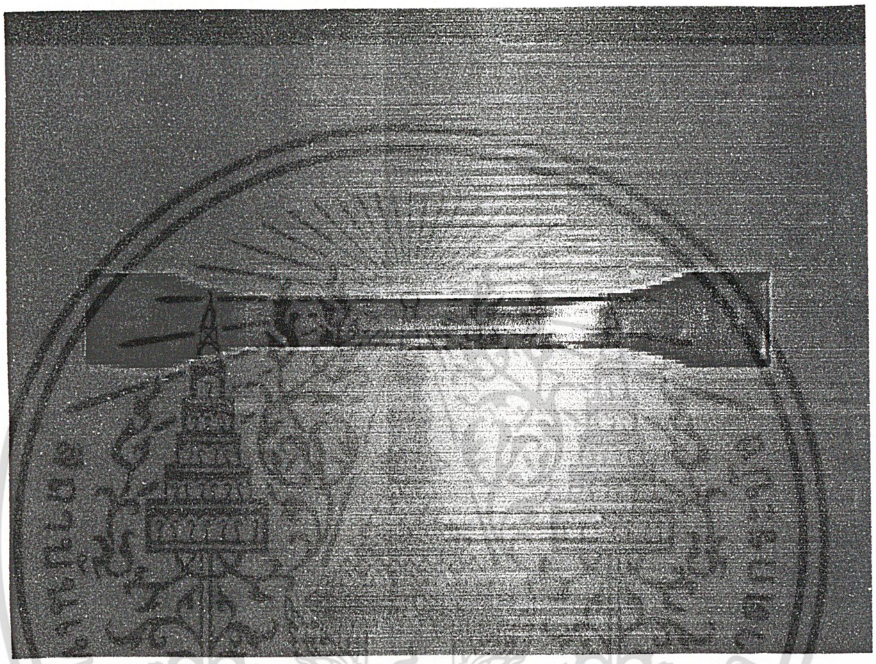
พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวสังเคราะห์ได้โดยใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดแยกไกลคอลอิสระ จากตอนที่ 4.1 เป็นไดออล ทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยานี้ แล้วทำการสุ่มวัดค่า acid value ทุกๆครึ่งชั่วโมงจนกระทั่งค่า acid value ของผลิตภัณฑ์สุดท้ายเท่ากับ 30 ± 5 mgKOH /g เพื่อควบคุมน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์สุดท้ายให้มีค่าใกล้เคียงกัน จากนั้นเติมไฮโดรควิโนน 0.2 %โดยน้ำหนักสุทธิของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว ลงในเรซิน เพื่อเป็นตัวยับยั้งป้องกันการเกิดเจล เมื่ออุณหภูมิลดลงจนถึง 90 ^{o}C ให้เติมสไตรีนมอนอเมอร์ลงไป เนื่องจากถ้าอุณหภูมิน้อยกว่า 90 ^{o}C ความหนืดของเรซินจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้สไตรีนไม่สามารถเข้าไปผสมได้ และถ้าอุณหภูมิมากกว่า 90 ^{o}C มอนอเมอร์ของสไตรีนจะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันกันเองได้เป็นพอลิสไตรีน พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สังเคราะห์ได้มีสีเหลือง มีความหนืดสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สังเคราะห์ได้โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสและมาเลอิคแอนไฮไดรด์

การทดสอบสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สังเคราะห์ได้ ต้องนำไปขึ้นรูปโดยการหล่อแบบก่อน การหล่อแบบทำได้โดยนำพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวไปผสมกับเมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ (MEKP) 1.5% โดยน้ำหนักของเรซิน และโคบอลต์แนฟทีเนต 0.5 % โดยน้ำ

หนักเรซิน เทลงแม่แบบ แล้วนำไปอบเพื่อให้เกิดการบ่มตัว เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยสัดส่วนของตัวเร่ง และอุณหภูมิที่ใช้มีความสำคัญอย่างมากในการหล่อแบบ ถ้าใส่ตัวเร่งมากเกินไปจะทำให้เรซินเกิดการแข็งตัวอย่างรวดเร็ว เกิดรอยแตกที่ผิวของชิ้นงาน หรือถ้าใส่ตัวเร่งน้อยไปจะต้องใช้เวลามากขึ้นในการบ่มตัว ชิ้นงานที่หล่อแบบได้มีลักษณะดังรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ลักษณะชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบความแข็งแรงดึงที่หล่อแบบได้

4.2.2 สมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สังเคราะห์จากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

ในการทดลองนี้จะศึกษาสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว 3 สมบัติ คือ ทดสอบสมบัติความแข็งแรงดึง (tensile strength) ความแข็งแรงกระแทก (impact strength) และความแข็ง (hardness) เพื่อศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นโดยมีการเปลี่ยนแปลงเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน และอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไกลคอลต่อ PET [(EG/PG) / PET] ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

4.2.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG/PG) / PET ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่หล่อขึ้นรูปแล้วจะถูกนำไปทดสอบสมบัติความแข็งแรงดึง โดยเครื่อง Universal tensile tester สภาวะในการทดสอบเป็นดังนี้

ความเร็วในการดึง 100.00 มิลลิเมตร/นาที

Gauge length 8.00 เซนติเมตร

Load cell 30000.00 N

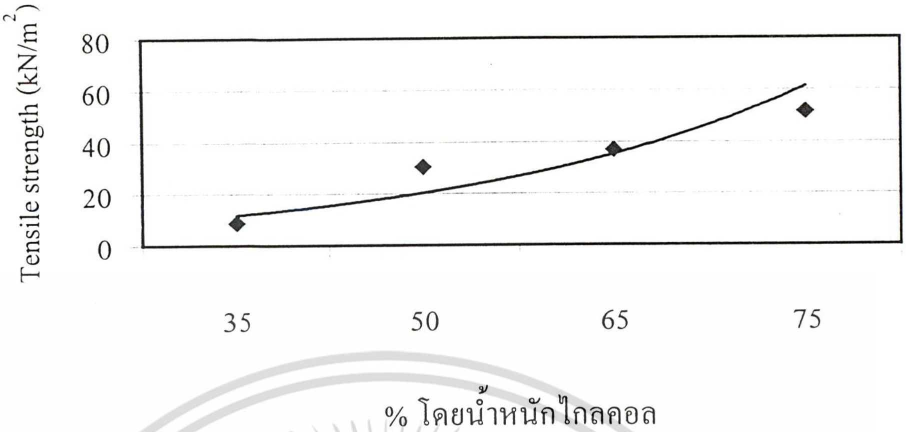
Internal Extensometer

สมบัติความแข็งแรงกระแทกจะถูกทดสอบด้วยเครื่อง Izod impact tester และสมบัติความแข็งจะทดสอบด้วยเครื่อง Durometer แบบ shore D ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG/PG)/PET ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีต่อสมบัติเชิงกลทั้ง 3 สมบัติ แสดงดังตารางที่ 4.7

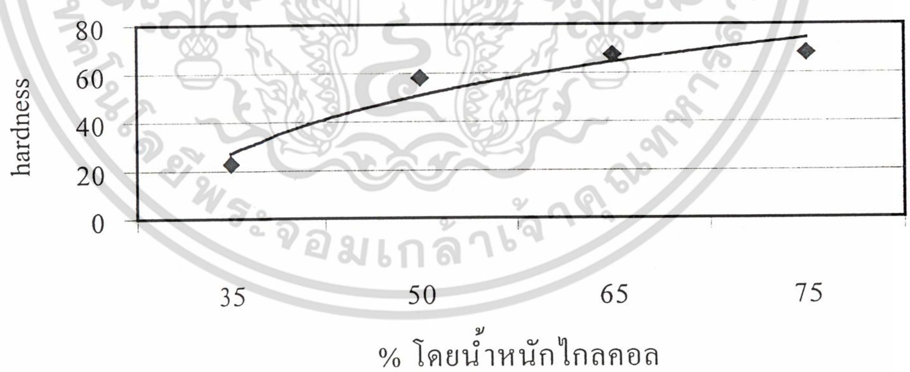
ตารางที่ 4.7 แสดงผลของอัตราส่วน โดยน้ำหนัก (EG/PG)/PET ต่อค่าความแข็งแรงดึง ความแข็ง และความแข็งแรงกระแทก

อัตราส่วน(EG/PG)/PET (% wt/wt)	ความแข็งแรงดึง (kN / m^2)	ความแข็ง	ความแข็งแรงกระแทก (kJ/m^2)
25/75	-	-	-
35/65	8.78	22.83	1.53
50/50	30.52	58	1.06
65/35	36.97	67.33	1.09
75/25	51.62	68.17	0.92

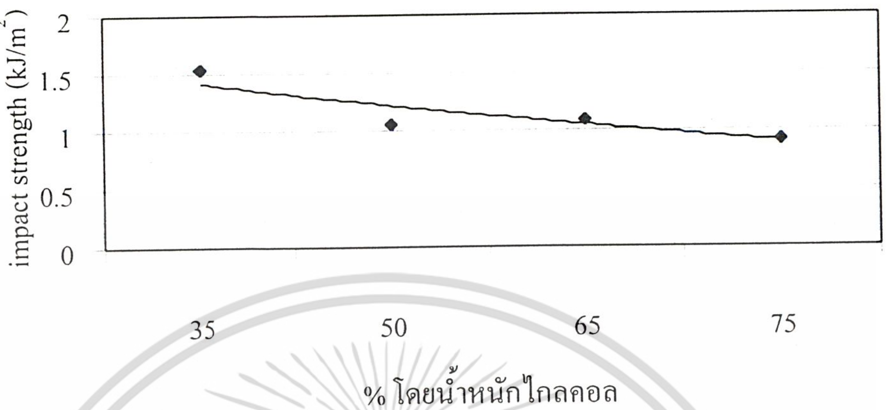
จากผลการทดลองในตารางที่ 4.7 สามารถแสดงความสัมพันธ์ของความแข็งแรงดึง ความแข็ง และความแข็งแรงกระแทก กับอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ (EG+PG)/PET ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสดังรูปที่ 4.14 , 4.15 และ 4.16 ตามลำดับ



รูปที่ 4.14 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีต่อค่าความแข็งแรงดึงของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว



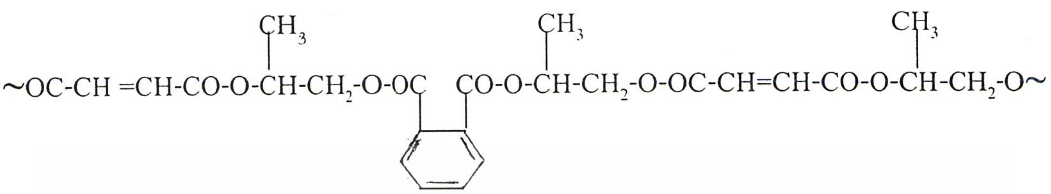
รูปที่ 4.15 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีต่อค่าความแข็งของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว



รูปที่ 4.16 ผลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีต่อค่าความแข็งแรงกระแทกของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

จากรูปที่ 4.14 และ 4.15 จะเห็นได้ว่าค่าความแข็งแรงดึงและความแข็งจะเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้น เนื่องจากปริมาณไกลคอลที่มากขึ้นจะสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ของ PET ได้มาก และได้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีค่า hydroxyl value มากนั่นคือสายโซ่ของ PET จะถูกตัดให้สั้นลง ทำให้มีหมู่ –OH ที่ปลายสายโซ่ของ PET ที่ถูกดีพอลิเมอไรซ์มากด้วยประกอบกับไกลคอลอิสระที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสมีปริมาณมาก ซึ่งแสดงได้จากเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระที่มากขึ้นตามปริมาณอัตราส่วนโดยน้ำหนักของไกลคอลต่อ PET ดังนั้นก็จะมีหมู่ –OH จากไกลคอลอยู่ในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสด้วย เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดไกลคอลมาทำปฏิกิริยาควบแน่นกับมาเลอิคแอนไฮไดรด์ หมู่ –OH ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสและของไกลคอลก็จะสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับมาเลอิคแอนไฮไดรด์ได้ จึงทำให้ลักษณะโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สังเคราะห์ได้มีสายโซ่หลักซึ่งประกอบด้วยส่วนของ ไกลคอล มาเลอิคแอนไฮไดรด์ และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส การที่มีไกลคอลเข้ามาแทรกในโครงสร้างของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว จะทำให้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสทำหน้าที่คล้ายกับเป็นสารดัดแปร(modifying agent) ซึ่งสอดคล้องกับพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวในทางการค้า ซึ่งจะใช้ฟธาลิกแอนไฮไดรด์เป็นสารดัดแปร ซึ่งสารดัดแปรจะมีหมู่อะโรมาติกในโครงสร้างทำให้ลดแอกติวิตีของพันธะคู่ลง ทำ

ให้พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่ถูกเชื่อมโยงแล้วไม่เปราะมากนัก [7] พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่ใช้ฟธาลิกแอนไฮไดรด์เป็นสารดัดแปร แสดงโครงสร้างดังรูปที่ 4.17



<u>รูปที่ 4.17</u> พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่ใช้ฟธาลิกแอนไฮไดรด์เป็นสารดัดแปร [7]

นอกจากเหตุผลที่ได้กล่าวมาแล้ว การที่พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวมีความแข็งแรงดึงและความแข็งมากขึ้นตามปริมาณไกลคอลในสัดส่วน อาจจะเป็นผลจากไกลคอลอิสระที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ อาจจะประพฤติตัวคล้ายกับเป็นพลาสติไซเซอร์ (plasticizer) ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ขึ้นรูปได้มีความนิ่มตัว และไม่เปราะ

จากรูปที่ 4.16 จะเห็นได้ว่าค่าความแข็งแรงกระแทกจะลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้น ทั้งๆที่ในความเป็นจริงความแข็งแรงกระแทกควรจะสูงขึ้น เพราะพอลิเอสเทอร์มีความเปราะลดลงเมื่อดูจากค่าความแข็งแรงดึง ทั้งนี้อาจจะเป็นผลมาจากในพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวซึ่งใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ปริมาณสายโซ่ที่มีหมู่ –OH ที่ปลายสายโซ่จะมีจำนวนมาก เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์จะได้พันธะคู่จำนวนมาก แต่เราใช้ปริมาณสไตรีน ตัวริเริ่ม และตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณคงที่ ดังนั้นอาจมีพันธะคู่บางส่วนที่ไม่ถูกเชื่อมโยงจึงทำให้พอลิเอสเทอร์มีความแข็งแรงกระแทกลดลง ซึ่งเพื่อความถูกต้องมากขึ้นควรจะมีการวิเคราะห์หาปริมาณความไม่อิ่มตัวในพอลิเอสเทอร์ก่อน แล้วนำมาคำนวณหาปริมาณสไตรีน ตัวริเริ่ม และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

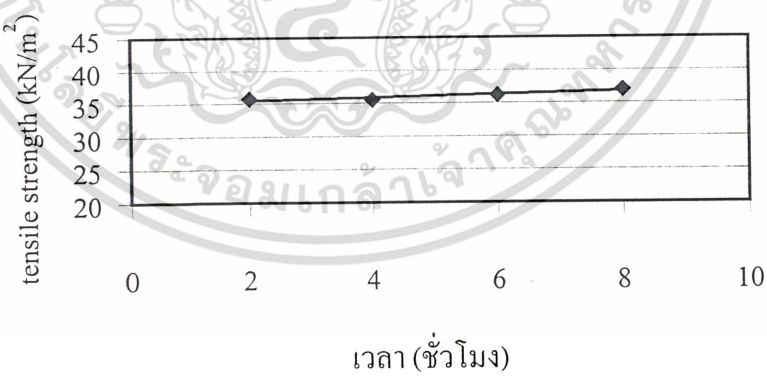
4.2.2.2 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET ที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

สมบัติความแข็งแรงดึง ความแข็ง และความแข็งแรงกระแทก ทดสอบโดยใช้เครื่องมือและสภาวะเช่นเดียวกับตอนที่ 4.2.2.1 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลทั้งสามสมบัติของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว แสดงดังตารางที่ 4.8

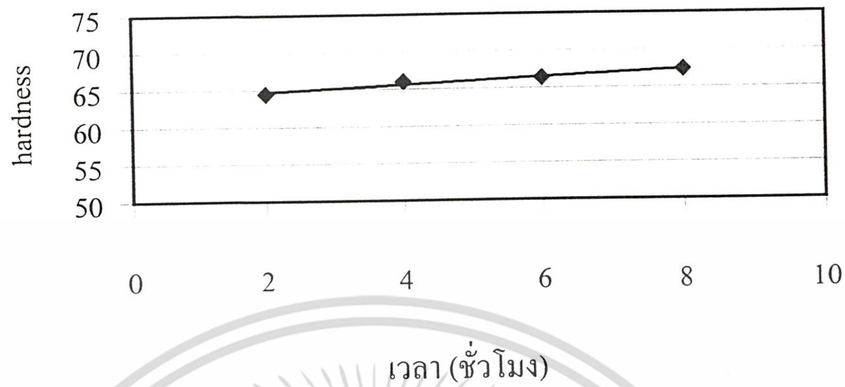
ตารางที่ 4.8 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อค่าความแข็งแรงดึง ความแข็ง และความแข็งแรงกระแทก ของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

เวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน (ชั่วโมง)	ความแข็งแรงดึง (kN / m^2)	ความแข็ง	ความแข็งแรงกระแทก (kJ/m^2)
2	35.72	64.47	1.03
4	35.50	65.97	1.29
6	36.18	66.33	1.50
8	36.97	67.33	1.09

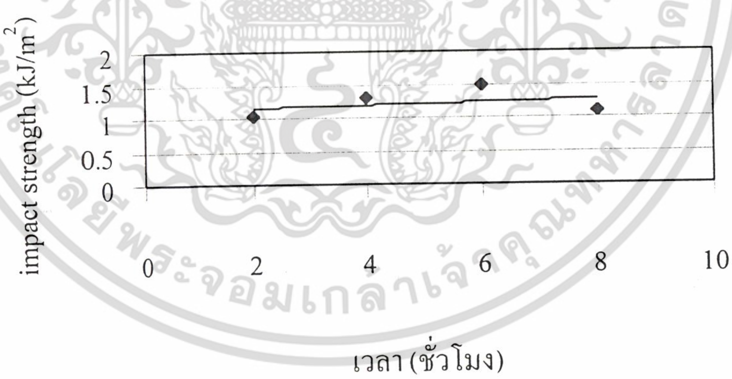
จากผลการทดลองในตารางที่ 4.8 สามารถแสดงความสัมพันธ์ของความแข็งแรงดึง ความแข็ง และความแข็งแรงกระแทก กับเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสดังรูปที่ 4.18 , 4.19 และ 4.20 ตามลำดับ



รูปที่ 4.18 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อค่าความแข็งแรงดึงของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว



รูปที่ 4.19 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อค่าความแข็งของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว



รูปที่ 4.20 ผลของเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันที่มีต่อค่าความแข็งแรงกระแทกของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว

จากรูปที่ 4.18 และ4.19 จะเห็นได้ว่าค่าความแข็งแรงดึงและค่าความแข็งมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระมีค่าใกล้เคียงกัน และน้ำหนักโมเลกุลก็ลดลงไม่มากนัก (เมื่อเปรียบเทียบเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET ที่ 8 ชั่วโมง กับที่ 2 ชั่วโมง) สายโซ่ที่ได้จะสั้นลงไม่มากนัก ทำให้ส่วนที่ไม่อิ่มตัวในพอลิเอสเทอร์ไม่ต่างกันมาก ทำให้การเชื่อมโยงสายโซ่ไม่ต่างกันมาก จึงส่งผลให้ค่าความแข็งแรงดึงและค่าความแข็งมีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET เพิ่มขึ้น

จากรูปที่ 4.20 จะเห็นได้ว่าค่าความแข็งแรงกระแทกจะมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน PET เพิ่มขึ้น เนื่องจากการมีส่วนที่ไม่อิ่มตัวและการเชื่อมโยงสายโซ่ที่ไม่ต่างกันมากนัก จึงทำให้ค่าความแข็งแรงกระแทกมีค่าใกล้เคียงกัน อธิบายโดยใช้เหตุผลเดียวกับค่าความแข็งแรงดึงและความแข็ง

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (PET) สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว โดยนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมาทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันด้วยไกลคอลผสมระหว่างเอทิลีนไกลคอล (EG) และโพรพิลีนไกลคอล (PG) จะได้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งเรียกว่า ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (glycolyzed product) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้มาทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์และเชื่อมโยงด้วยสไตรีน วัตถุประสงค์การทดลองนี้เพื่อศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง ไกลคอลต่อ PET และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันต่างๆกันที่มีต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่สังเคราะห์ได้ ผลการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1 ปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

1. เมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้นโดยเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันคงที่ที่ 8 ชั่วโมงจะมีผลต่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส คือค่า hydroxyl value และ เปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระ (% free glycol) จะเพิ่มขึ้น ขณะที่น้ำหนักโมเลกุลจะลดลง จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า ปริมาณไกลคอลในสัดส่วนมีผลต่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากเมื่อมีปริมาณไกลคอลในสัดส่วนมากขึ้นจะทำให้สามารถตัดสายโซ่ PET ได้มากขึ้น ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดลง แต่น้ำหนักโมเลกุลจะเริ่มคงที่เมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนมากกว่า 65%โดยน้ำหนัก ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างไกลคอลต่อ PET ที่ 65/35 เพื่อเป็นการประหยัดสารเคมีและความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ โดยคาดว่าองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่โอลิโกเมอร์ที่มีจำนวนหน่วยซ้ำของ BHET 3-5 หน่วย

2. เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นโดยอัตราส่วนโดยน้ำหนัก ไกลคอลต่อ PETคงที่ที่ 65/35 จะมีผลต่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส คือ ค่า hydroxyl value เพิ่มขึ้นขณะที่น้ำหนักโมเลกุลจะลดลง เนื่องจากเมื่อมีเวลามากขึ้นไกลคอลสามารถตัดสายโซ่ของ PET ได้มากขึ้น โดยอัตราการเพิ่มขึ้นของค่า hydroxyl value จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกและเริ่มคงที่เมื่อเวลาผ่านไปเนื่องจากปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลแล้ว สำหรับเปอร์เซ็นต์ไกลคอลอิสระจะมีค่าใกล้เคียงกัน

5.1.2 การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวโดยใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารตั้งต้น

1. เมื่อปริมาณไกลคอลในสัดส่วนเพิ่มขึ้น ค่าความแข็งแรงดึง (tensile strength) และค่าความแข็ง (hardness) จะเพิ่มขึ้น ในขณะที่ ค่าความแข็งแรงกระแทก (Impact strength) จะลดลงเล็กน้อย เนื่องจากปริมาณไกลคอลที่ไม่ได้เข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PET ที่เพิ่มขึ้น โดยไกลคอลนี้อาจจะไปเกิดปฏิกิริยากับ มาเลอิคแอนไฮไดรด์ โดยมีผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสทำหน้าที่คล้ายสารดัดแปร (modifying agent) ทำให้พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ไม่เปราะมากนัก

2. เมื่อเวลาในทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันมากขึ้น ค่าความแข็งแรงดึง (tensile strength) และค่าความแข็ง (hardness) จะลดลงไม่มากนัก ในขณะที่ ค่าความแข็งแรงกระแทก (impact strength) จะใกล้เคียงกัน เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลและความยาวของสายโซ่ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใกล้เคียงกันทำให้เมื่อเกิดเป็นพอลิเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัวจะมีพันธะคู่มากขึ้นเพียงเล็กน้อย ทำให้พอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติเชิงกลต่างกันเพียงเล็กน้อย

5.2 <u>ข้อเสนอแนะ</u>

1. ควรศึกษาโดยการเปลี่ยนชนิดของสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันกับ PET เช่น อาจใช้ เมทานอล ทำปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส แล้วนำผลิตภัณฑ์จากการดีพอลิเมอไรเซชันมาสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวเพื่อศึกษาเปรียบเทียบกัน
2. ควรเปลี่ยนชนิดของไดแอซิดที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว เช่น อาจใช้ maleic acid แทน maleic anhydride ในการทำปฏิกิริยากับ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากกระบวนการไกลโคไลซิส
3. ควรนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้ไปผลิตเป็นพอลิเมอร์ชนิดอื่นๆที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจต่อไป เช่น พอลิยูรีเทน เป็นต้น
4. ควรศึกษาและวิเคราะห์องค์ประกอบที่แน่นอนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสโดยใช้เทคนิควิเคราะห์เช่น NMR
5. ควรศึกษาถึงจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ PET และปฏิกิริยาการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

บรรณานุกรม

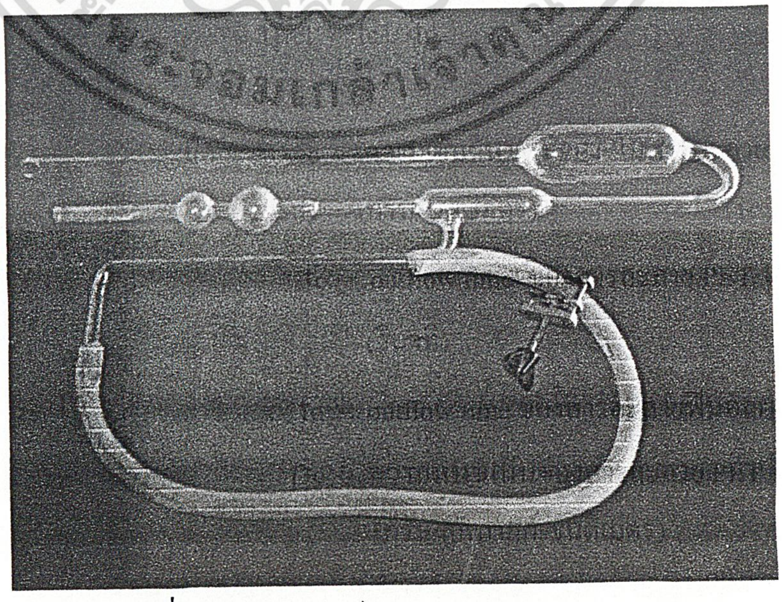
1. Saunders, K.J. Organic ,"Polymer Chemistry"2 nd ed,Chapman and Hall, New York, 1988.
2. Paszun, d., and Spychaj, T., "Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate)" Ind.Eng.Chem.Res. 36(1997) : 1373-1383.
3. Baliga, S., and Wong, W.T., "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate)Recycled From Post-Consumer Soft-Drink Bottles", *J.of Polymer Science : Part A*. 27(1989) : 127-133.
4. Vaidya, O.R., and Nadkarni, V.M., "Unsaturated Polyester from PET Waste : Kinetics of Polycondensation" ,*J.of Applied Polymer Science*. 34(1987) : 235-245.
5. Odian,O. "Principles of Polymerization". 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1981.
6. Korshak, V.V., and Vinogradora, S.V. "Polyesters". 1st ed., Pergamon Press, New York, 1965.
7. ปรีชา พหลเทพ , "โพลีเมอร์" ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง
8. Chen, J.Y., Ou, C.F., Hu, Y.C., and Lin, C.C. "Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Resin Under Pressure" ,*J.of Applied Polymer Science*. 42(1991) : 1501-1507.
9. ชลธิชา นุ่มหอม , "โพลีเมอร์" ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์
10. Vaidya, U.R., and Nadkarni, V.M., "Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste. 1. Synthesis and Characterization" *Ind.Eng.Chem.Res*. 26(1987) : 194-198.
11. American Society for Testing and Material (ASTM) D2849.
12. American Society for Testing and Material (ASTM) D4662.
13. George P.K., Demetris E.K., and Demetris N.B., "Solid-State Polycondensation of Poly (ethylene terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. I.", *J.of Applied Polymer Science*. 50(1993) : 2135-2142.
14. ประยงค์ ดวงดี, "ปฏิบัติการเคมีเชิงฟิสิกส์" ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ภาคผนวก ก

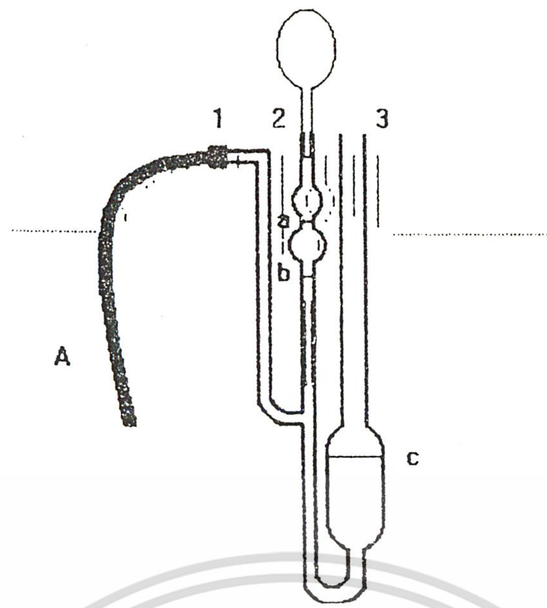
การหาน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโดยการวัดความหนืด

น้ำหนักโมเลกุลของ PET ประมาณค่าโดยการวัดจากความหนืดของสารละลาย [13,14] มีวิธีดังนี้

1. เตรียมสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทนในอัตราส่วน 60/40 โดยน้ำหนัก
2. ทำการวัด outflow time ของสารละลาย โดยปิเปตสารละลายใส่ลงในวิสโคมิเตอร์แบบ Ubbelohae ดังรูปที่ ก.1 ผ่านทางท่อ 3 จนถึงระดับ c ใช้มือซ้ายบีบสายยาง A ไม่ให้อากาศเข้า และใช้ลูกยางปลายแหลมปั๊มที่ท่อ 2 ให้สารละลายไหลขึ้นมาสูงกว่าจุด a เล็กน้อย เอาลูกยางออกปล่อยให้สารละลายไหลลงมาถึงขีด a จึงเริ่มจับเวลา และรอจนกระทั่งสารละลายไหลลงมาถึงขีด b หยุดจับเวลา บันทึกเวลาที่สารละลายไหลจาก a ถึง b เวลาที่ได้คือ outflow time
3. ทำการวัด outflow time ซ้ำ 3 ครั้ง แล้วหาค่าเฉลี่ย
4. หาความหนาแน่นของสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทนโดยใช้ขวดพิกโนมิเตอร์ โดยนำสารละลายมาใส่ขวดพิกโนมิเตอร์แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก แล้วนำน้ำหนักที่ได้ไปลบกับน้ำหนักของขวดพิกโนมิเตอร์เปล่า
5. นำ PET มาละลายในสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทน โดยให้มีความเข้มข้น 0.25 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร แล้วทำการวัดค่า outflow time และหาความหนาแน่นโดยวิธีเดียวกับข้างต้น



รูปที่ ก.1 วิสโคมิเตอร์แบบ Ubbelohae [14]



รูปที่ ก.2 Ubbelohde Viscometer

คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของ PET จากสมการ ดังนี้

$$[\eta] = 2.37 \times 10^{-4} (M_v)^{0.73}$$

$$[\eta] = 7.44 \times 10^{-4} (M_w)^{0.648}$$

$$M_n = 3.29 \times 10^{4} [\eta]^{1.54}$$

โดย $[\eta] = [2(\eta sp - \ln \eta rel)] / c$

$\eta sp = (\rho c tc / \rho o to) - 1$

$\eta rel = tc / to$

เมื่อ c = ความเข้มข้นของ PET ในสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทน (กรัม / เดซิลิตร)

tc = outflow time ของสารละลาย PET ในสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทน (วินาที)

to = outflow time ของสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทน (วินาที)

ρc = ความหนาแน่นของสารละลาย PET ในสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทน (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)

ρo = ความหนาแน่นของสารละลายฟีนอลผสมเตตระคลอโรอีเทน (กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร)

<u>ตารางที่ ก.1</u> ตัวแปรต่างๆและน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยแบบต่างๆของ PET ที่ใช้ในการวิจัยนี้

ตัวแปร	ค่าที่ได้
C	0.2488
Tc	45.58
To	36.71
ρc	30.68
ρo	31.15
ηsp	0.22
ηrel	1.24
$[\eta]$	0.39
M_v	18,691.97
M_w	15,730.62
M_n	7,716.77

ภาคผนวก ข

ตารางแสดงข้อมูลผลการทดลองและการคำนวณ

ข.1 <u>วิธีการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส จากค่า Hydroxyl value</u>

กำหนดให้ น้ำหนักผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส = W กรัม

ปริมาตร NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต = V มิลลิลิตร

เพราะฉะนั้น จำนวนโมลของหมู่ –COOH = $\frac{NV}{1000}$ โมล

ถ้าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นเส้นตรง 1 โมเลกุลมีหมู่ –COOH 2 หมู่

ดังนั้น จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส = $\frac{NV}{2(1000)}$ โมล

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส $\frac{NV}{1000}$ โมล หนัก W กรัม

ถ้าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส 1 โมล หนัก $\frac{2W(1000)}{NV}$ กรัม (ข.1)

เนื่องจาก hydroxyl value (OH Value) = $\frac{V*N*56.1}{W}$ mgKOH/g

หรือ $\frac{NV}{W} = \frac{\text{OH Value}}{56.1}$ (ข.2)

แทนสมการ (ข.2) ใน (ข.1) จะได้

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส 1 โมล หนัก $\frac{2*56.1(1000)}{(\text{OH value})}$ กรัม

ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส($\overline{M}n$) = $\frac{112200}{\text{OH value}}$ กรัม/โมล (ข.3)

<u>ตัวอย่างการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย$\overline{M}n$</u>

จากตาราง ข.1 อัตราส่วน (EG/PG)/PET = 25/75 %wt/wt

มีค่า hydroxyl value เท่ากับ 111.94 mgKOH/g

แทนค่าในสมการ ข.3

จะได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ $\frac{112200}{111.94}$ = 974.66 กรัม/โมล

ข.2 วิธีการคำนวณหาปริมาณมาเลอิคแอนไฮไดรด์

กำหนดให้ น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เป็นสารตั้งต้น = A กรัม

เพราะฉะนั้นจำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เป็นสารตั้งต้น = $\frac{A}{\overline{M}n}$ โมล

จำนวนโมลมาเลอิคแอนไฮไดรด์ : จำนวนโมลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส =1:1.1 โดยโมล

ดังนั้น น้ำหนักมาเลอิคแอนไฮไดรด์ที่ต้องใช้ = $\frac{1}{1.1} * \frac{A}{\overline{M}n} * 98$ กรัม (ข.4)

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณมาเลอิคแอนไฮไดรด์

จากตาราง ข.3 สัดส่วน (EG/PG)/PET = 25/75 %wt/wt

มีค่า hydroxyl value = 111.94 mgKOH/g

มีค่าน้ำหนักโมเลกุล ($\overline{M}n$) = 974.66 กรัม/โมล (คำนวนจากสมการ (ข.3)

แทนค่าในสมการ (ข.4)

น้ำหนักมาเลอิคแอนไฮไดรด์ที่ต้องใช้ = $\frac{1}{1.1} * \frac{250}{974.66} * 98$ = 75.73 กรัม

ตารางที่ ข.1 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG/PG)/PET ต่างๆ ก่อนสกัดไกลคอลอิสระ

อัตราส่วน(EG/PG)/PET (% wt/wt)	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า hydroxyl value (mgKOH /g)	ค่า hydroxyl value (mgKOH /g)
25/75	94.7	[(99-94.7)*0.4790*56.1]/1.032	111.97
35/65	89.3	[(99-89.3)*0.4790*56.1]/1..0204	255.45
50/50	90.1	[(98.5-90.1)*0.4878*56.1]/1.0464	220.90
65/35	74.9	[(98.5-74.9)*0.4878*56.1]/1.6532	392.65
75/25	83.15	[(98.5-83.15)*0.4878*56.1]/1.0712	392.41

<u>**ตารางที่ ข.2**</u> แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl valueของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG/PG)/PET ต่างๆ หลังสกัดไกลคอลอิสระ

อัตราส่วน (EG/PG)/PET (%wt/wt)	ปริมาตรNaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า hydroxyl value (mgKOH /g)	ค่า hydroxyl value (mgKOH /g)
25/75	96.5	[(99-96.5)*0.4790*56.1]/1.0143	66.23
35/65	94.3	[(99-94.3)*0.4790*56.1]/1.0173	124.15
50/50	90.1	[(99-90.1)*0.4790*56.1]/1.1064	128.72
65/35	93.7	[(99-93.7)*0.4790*56.1]/1.0327	145.72
75/25	93.4	[(99-93.4)*0.4790*56.1]/0.7160	131.36

<u>**ตารางที่ ข.3**</u> แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ที่เวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันต่างๆ ก่อนสกัดไกลคอลอิสระ

เวลาดีพอลิเมอไรเซชัน (ชั่วโมง)	NaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า hydroxyl value (mgKOH /g)	ค่า hydroxyl value (mgKOH /g)
2	81.4	[(96.4-81.4)*0.4805*56.1]/1.0178	397.27
4	80.1	[(96.4-80.1)*0.4805*56.1]/1.0231	429.46
6	78.6	[(96.4-78.6)*0.4805*56.1]/1.0726	447.35
8	75.2	[(96.4-75.2)*0.4805*56.1]/1.4188	465.48

<u>**ตารางที่ ข.4**</u> แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เวลาในการดีพอลิเมอไรเซชันต่างๆ หลังสกัดไกลคอลอิสระ

เวลาดีพอลิเมอไรเซชัน (ชั่วโมง)	NaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า hydroxyl Value (mgKOH /g)	ค่า hydroxyl Value (mgKOH /g)
2	92.06	[(96.4-92.06)*0.4805*56.1]/1.0659	109.60
4	88.59	[(96.4-88.59)*0.4805*56.1]/1.5347	137.12
6	89.44	[(96.4-89.44)*0.4805*56.1]/1.0324	181.73
8	87.66	[(96.4-87.66)*0.4805*56.1]/1.2242	192.33

ตารางที่ ข.5 แสดงข้อมูลและการคำนวณ % ไกลคอลอิสระของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง (EG/PG)/PET ต่างๆ

อัตราส่วน(EG/PG)/PET (%wt/wt)	น้ำหนักก่อนสกัด (g)	น้ำหนักหลังสกัด (g)	คำนวณ % ไกลคอลอิสระ	% ไกลคอลอิส
25/75	51.4019	35.2364	[(51.4019-35.2364)/51.4019]*100	31.4492
35/65	50.0745	27.1883	[(50.0745-27.1883)/50.0745]*100	45.7083
50/50	50.1876	15.4171	[(50.1876-15.4171)/50.1876]*100	69.2811
65/35	50.7383	5.6528	[(50.7383-5.6528)/50.7383]*100	88.8589
75/25	50.4743	1.0712	[(50.4743-1.0712)/50.4743]*100	97.8778

ตารางที่ ข.6 แสดงข้อมูลและการคำนวณ % ไกลคอลอิสระของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันต่างๆ

เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนักก่อนสกัด (g)	น้ำหนักหลังสกัด (g)	คำนวณ % ไกลคอลอิสระ	% ไกลคอลอิส
2	51.2092	8.0876	[(51.2092-8.0876)/51.2092]*100	84.2067
4	50.4932	8.7659	[(50.4932-8.7659)/50.4932]*100	82.6394
6	53.4855	9.2657	[(53.4855-9.2657)/53.4855]*100	82.6762
8	50.7383	5.6528	[(50.7383-5.6528)/50.7383]*100	88.8589

<u>ตารางที่ ข.7</u> แสดงปริมาณ Maleic Anhydride, Hydroquinone, และ Styrene ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากสารตั้งต้นที่เป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากอัตราส่วน (EG/PG)/PET ต่างๆกัน

อัตราส่วน(EG/PG)/PET (%wt/wt)	Maleic Anhydride(g)	Hydroquinone(g)	Styrene(g)
25/75	22.85	0.43	75.73
35/65	40.55	0.47	83.22
50/50	43.65	0.60	103.79
65/35	92.38	0.58	102.33
75/25	77.83	0.64	111.60

<u>ตารางที่ ข.8</u> แสดงปริมาณ Maleic Anhydride, Hydroquinone, และ Styrene ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากสารตั้งต้นที่เป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ที่ได้จากเวลาในการดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ต่างๆ

เวลา (ชั่วโมง)	Maleic Anhydride(g)	Hydroquinone(g)	Styrene(g)
2	78.8454	0.6444	112.7695
4	68.0654	0.5518	96.5592
6	71.0411	0.5342	93.4848
8	92.3846	0.5848	102.3346