สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การรีไซเคิลของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตโดยเทคนิคดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

T040077

นางสาวชลาธร จันทร์ทัด

นายธีระวัฒน์ เฉลิมสุขศรี

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2543

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 40077
วัน, เดือน, ปี 24 ก.ค. 2544
.b.....
.i.....

เอกสารนี้สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Recycle of Polyethylene terephthalate by Cyclodepolymerisation and Ring-opening Polymerisation Techniques

Miss Chalatorn Chanthad

Mr. Teerawat Chalermsuksri

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 Institute of Technology Ladkrabang

2000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การรีไซเคิลของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตโดยเทคนิคดีพอลิเมอ-ไรเซชันแบบปิดวงและเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง
โดย	นางสาวชลาธร จันทร์ทัด
	นายธีระวัฒน์ เฉลิมสุขศรี
ภาควิชา	เคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ
	ผศ.ดร. ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

_____ หัวหน้าภาควิชาเคมี

(ผศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

คณะกรรมการสอบโครงงาน

_____ ประธานกรรมการ

(ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย)

_____ กรรมการ

(ดร.พัชนี เจริญยิ่ง)

_____ กรรมการ

(ดร. ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ)

_____ กรรมการ

(ผศ.ดร.ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์)

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การรีไซเคิลของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตโดยเทคนิคดีพอลิเมอ-ไรเซชันแบบปิดวงและเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง
นักศึกษา	นางสาวชลาธร จันทร์ทัด
	นายธีระวัฒน์ เฉลิมสุขศรี
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2543
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ
	ผศ.ดร. ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์

บทคัดย่อ

โครงงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเทคนิคการรีไซเคิลพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET) ด้วยการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclodepolymerisation) และการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง (Ring-opening Polymerisation) โครงงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการดีพอลิเมอ-ไรซ์แบบปิดวง โดยการทำปฏิกิริยาของ PET กับตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ ภายใต้สภาวะสารละลายเจือจางสูง ทำการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม หาระยะเวลาและอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีโครงสร้างทางเคมีเป็นสายโซ่วงแหวนที่มีมวลโมเลกุลเล็กลง (cyclic oligo(ethylene terephthalate)s) เป็นผลิตภัณฑ์หลักซึ่งสามารถวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโตรกราฟี (GPC) แมสสเปค-โตรเมตรี (MS) ดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมตรี (DSC) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรด-สเปคโตรสโครปี (FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคโตรสโครปี (NMR) จากการทดลองพบว่าตัวทำละลายที่เหมาะสมคือ ออโธ-ไดคลอโรเบนซีน และสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 2 วัน โดยใช้อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักของพอลิเมอร์(g)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(ml) ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 76 % และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆสามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น cyclic oligo (ethylene terephthalate)s ขั้นตอนที่สองเป็นการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยให้ความร้อนในเตาเผาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ 250 °C ในสภาวะความเข้มข้นสูง โดยมีไดบิวทิลทินออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการหาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกนำไปตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิค NMR, DSC และ FTIR จากการทดลองพบว่าเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 60 นาที ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 84 % และจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคข้างต้นพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Special Project Title	Recycle of Polyethylene terephthalate by Cyclodepolymerisation and Ring-opening Polymerisation Techniques
Student	Miss Chalatorn Chanthad
	Mr. Teerawat Chalermsuksri
Department	Chemistry
Academic Year	2000
Special Project Advisor	Dr. Pathavuth Monvisade
	Assist.Prof.Dr. Theerawat Mongkolaussavarat

Abstract

This project was dealed 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 Infared 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.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย ทางผู้จัดทำโครงงานพิเศษจึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ดร. ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ และ ผศ.ดร. ธีรวัฒน์ มงคลอัศวรัตน์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในการดำเนินงานโครงงานพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร. ตะวัน สุขน้อย ดร. พัชนี เจริญยิ่ง และอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้คำปรึกษาในระหว่างการดำเนินโครงงานพิเศษ

ขอขอบพระคุณ คุณสุภัทร บานเย็น คุณกัญญา มงคลโภชน์ และเจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ช่วยอำนวยความสะดวกและช่วยเหลือในการทำโครงงานพิเศษ

ขอขอบพระคุณ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือวิเคราะห์

อนึ่งยังมีบุคคลอีกหลายท่านนอกเหนือจากที่กล่าวมาแล้ว ผู้จัดทำโครงงานพิเศษขอกราบขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ชลาธร จันทร์ทัด
ธีระวัฒน์ เฉลิมสุขศรี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญตาราง	ซ
อธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ	ฌ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของโครงงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงงานวิจัย	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	4
2.1 พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต	4
2.2 ปฏิกิริยาการปิดวง	6
2.3 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง	7
2.4 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูง	8
2.5 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม	8
2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง	9
2.7 การตรวจวิเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยเทคนิคต่างๆ	10
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	10
บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน	16
3.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน	16
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หน้า

3.3 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง 18
3.4 วิธีการทดลอง 20
3.4.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง 20
3.4.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 22
บทที่ 4 ผลการทดลอง 23
4.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง 23
4.1.1 การหาตัวทำละลายที่เหมาะสม 23
4.1.2 การหาเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม 23
4.1.3 การหาอัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสม 25
4.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 31
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง 34
5.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง 34
5.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง 34
5.3 ข้อเสนอแนะ 36
เอกสารอ้างอิง 37
ภาคผนวก ก อินฟราเรดสเปคตรา 38
ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคตรา 52
ภาคผนวก ค แมสสเปคตรา 63
ภาคผนวก ง โครมาโตรแกรมจากเครื่อง GPC 72
ภาคผนวก จ เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC 91
ภาคผนวก ฉ ข้อมูลเกี่ยวกับสารตั้งและผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้อง 98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต 4

รูปที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต 5

รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่ 6

(i) intramolecular cyclisation

(ii) intermolecular cyclisation

รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลสองชนิด 6

(i) intermolecular condensation

(ii) intramolecular cyclisation

(iii) วงขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้น

รูปที่ 2.5 แสดงปฏิกิริยาการเกิดวง 7

(a) cyclisation of ω-bromoalkanoate ions

(b) cyclisation of diacid chloride and diamine

รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดสารประกอบประเภทวง (cyclics) ด้วย 7

วิธีการ cyclodepolymerisation

รูปที่ 2.7 การเกิดวงของ cyclic oligomer aryl carbonates โดย 9

ใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม

รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยไอออนลบ 9

รูปที่ 2.9 สมดุลของการเกิด cyclics และ พอลิเมอร์ในสภาวะความเข้มข้นสูง 10

และสภาวะสารละลายเจือจางสูง

รูปที่ 2.10 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC 11

(A) พอลิเมอร์เริ่มต้น

(B) cyclic oligoundecanoates ที่ได้จากการ cyclodepolymerisation

รูปที่ 2.11 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC 12

(A) linear oligoundecanoates

(B) cyclic oligoundecanoates

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หน้า

รูปที่ 2.12 แสดงสเปคตรัมของตัวอย่างที่โดปด้วย KBr 13

(a) cyclic oligoundecanoates

(b) linear oligoundecanoates

(c) ภาพขยายของสเปคตรัมที่แสดงในรูป (b)

รูปที่ 2.13 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC 15

(a) poly(hexylidene isophalate)

(b) cyclic oligo(hexylidene isophalate) จาก cyclodepolymerisation

รูปที่ 2.14 แสดง MALDI-TOF mass spectrum ของ cyclic oligo(hexylidene isophalate)s 15

รูปที่ 4.1 แสดงตำแหน่งของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลีน ที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซี 28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของตัวทำละลายต่างๆที่ใช้ละลาย PET 23

ตารางที่ 4.2 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน 24

ตารางที่ 4.3 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP โดยใช้อัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาต่างกัน 25

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยเทคนิค GPC ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน 26

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยเทคนิค GPC ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักพอลิ-เมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) 1:20, 1:40 และ 1:60 27

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิในการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน 27

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิในการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) 1:20, 1:40 และ 1:60 28

ตารางที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิค MS ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 29

ตารางที่ 4.9 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน 31

ตารางที่ 4.10 แสดงผลการทดสอบการละลายของ PET, ตัวเร่งปฏิกิริยา, ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP และ ROP ในตัวทำละลายต่างๆ 33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ

br	broad
CDP	Cyclodepolymerisation
CSA	5-chlorosalicylic acid
DSC	Differrential Scanning Calorimeter
$\overline{DP}$	องศาของการพ อลิเมอไรซ์
FTIR	Fourier Transform infrared Spectrometry
GPC	Gel Permeation Chromatography
HDPE	High density polyethylene
MALDI-TOF	Matrix-assisted Laser Desorption Ionisation-Time of flight
MHz	เมกกะเฮริตซ์
min.	นาที
ml.	มิลลิลิตร
MS	Mass Spectrometry
M_w	น้ำหนักโมเลกุล
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
PET	Polyethylene terephthalate
ppm	ส่วนในล้านส่วน
ROP	Ring-openning polymerisation
s	sharp (FTIR), singlet (NMR)
THF	Tetrahydrofuran
T_m	อุณหภูมิของการหลอมเหลว
T_g	อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว
μL	ไมโครลิตร
δ	chemical shift
ν	เลขคลื่น
^oC	องศาเซลเซียส
%	เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงงานวิจัย

ในอดีตวัสดุส่วนใหญ่ที่นำมาใช้ทำจากไม้ โลหะ แก้ว กระดาษ ในตอนต้นศตวรรษที่ 20 ได้ค้นพบวัสดุใหม่ขึ้นมานั่นคือ พอลิเมอร์ หรือที่รู้จักกันในนาม "แมคโครโมเลกุล" และได้มีการพัฒนานำมาใช้แทนวัสดุดังกล่าว เพราะพอลิเมอร์มีน้ำหนักเบา สามารถปรับปรุงคุณสมบัติตามต้องการได้ ขึ้นรูปได้ง่าย และสามารถผสมสีเข้าไปได้ไม่ยุ่งยาก โดยในการขึ้นรูปและการผลิตใช้พลังงานน้อย โดยใช้เป็นพอลิเมอร์บริสุทธิ์ พอลิเมอร์ผสม พอลิเมอร์อัลลอยด์ และพอลิเมอร์คอม-โพสิต

วัสดุและบรรจุภัณฑ์จำนวนมากจะมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้นที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ เช่น กระดาษหนังสือพิมพ์ กระป๋องเหล็ก กระป๋องดีบุก ขวดแก้ว ขวด PET ขวด HDPE สำหรับอะลูมิเนียม และ PET มีการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นจำนวนมาก ส่วนขวด HDPE พึ่งจะเริ่มนำกลับมาใช้ใหม่ไม่นานนัก โดยการนำกลับมาใช้ใหม่นี้เป็นการประหยัดทรัพยากรและช่วยเหลือในทางเศรษฐกิจ

พลาสติกที่นำกลับมาใช้ใหม่โดยทั่วไปจะมีสมบัติที่ด้อยลงและก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ทำให้มีการคิดค้นวิธีการนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่ในหลายรูปแบบเพื่อเป็นการลดปัญหาทางสิ่งแวดล้อม ซึ่งในปัจจุบันมีเทคโนโลยีจำนวนมากที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงพลาสติกที่นำกลับมาใช้ใหม่เพื่อช่วยให้พลาสติกมีคุณสมบัติที่ดีขึ้นก่อนนำกลับมาใช้

พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate) เป็นเทอร์โมพลาสติกชนิดหนึ่งซึ่งสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากน้ำมันปิโตรเลียมซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป ผลิตภัณฑ์จาก PET ส่วนใหญ่จะใช้ใน อุตสาหกรรมบรรจุหีบห่อ โดยเฉพาะอย่างยิ่งนำมาทำขวดบรรจุน้ำที่เรียกว่าขวดน้ำดื่มชนิดใสหรือขวด PET ในปัจจุบันปริมาณการบริโภคขวดน้ำดื่มชนิดใสมีมากขึ้นทุกวัน ทำให้ปริมาณขยะที่เกิดจากขวด PET เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ก่อให้เกิดปัญหาทางสิ่งแวด-ล้อมเพราะขวด PET เป็นวัสดุที่ย่อยสลายได้ยาก จึงมีความสนใจที่จะนำขวด PET กลับมาใช้ใหม่โดยการปรับปรุงคุณสมบัติต่างๆให้ดีขึ้นก่อนการนำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อเป็นแนวทางหนึ่งในการลดปัญหาขยะพลาสติก เป็นการลดปริมาณการใช้น้ำมันปิโตรเลียม และเป็นการหมุนเวียนนำทรัพยากรทางปิโตรเคมีกลับมาใช้ให้คุ้มค่า จากการศึกษาพบว่าการนำพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตกลับมาใช้ใหม่ความยาวสายโซ่พอลิเมอร์จะสั้นลง จึงทำให้คุณสมบัติต่างๆด้อยลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น โครงงาน พิเศษนี้จึงเป็นการศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต โดยการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงแล้วทำการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง เพื่อให้ได้พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต ที่มีสมบัติดีขึ้นหรือใกล้เคียงกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต ก่อนการนำกลับมาใช้ใหม่

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงและการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

1.2.2 เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงและพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

1.2.3 เพื่อปรับปรุงสมบัติของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ใช้แล้วให้ดีขึ้นก่อนการนำกลับมาใช้ใหม่

1.3 ขอบเขตของโครงงานวิจัย

โครงงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงเทคนิคการ ดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงและการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต โดยการหาตัวทำละลายที่เหมาะสม หาระยะเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา หาอัตราส่วนระหว่างตัวทำละลายต่อพอลิเมอร์ที่เหมาะสม โดยข้อมูลจากการทดลองจะเป็นความรู้ที่สำคัญเพื่อปรับปรุงการนำพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากโครงงานวิจัย

1.4.1 ทราบถึงสภาวะและกระบวนการที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

1.4.2 ทำให้พอลิเมอร์ที่ได้มีสมบัติใกล้เคียงหรือดีกว่าเดิม

1.4.3 สามารถนำวิธีการรีไซเคิลนี้ไปประยุกต์ใช้กับพอลิเมอร์ชนิดอื่นได้

1.4.4 ทราบถึงความเป็นไปได้ในการปรับปรุงพอลิเมอร์ที่ใช้แล้วเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่โดยวิธีการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวงและการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1.5.1 ค้นคว้าและศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 วางแผนการดำเนินการทดลอง

1.5.3 ทำการทดลองด้วยปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน

1.5.4 ทำการทดลองด้วยปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน

1.5.5 ตรวจวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องมือทางเคมีต่างๆ

1.5.6 วิเคราะห์ผลจากการศึกษาทดลองและสรุปผลการทดลอง

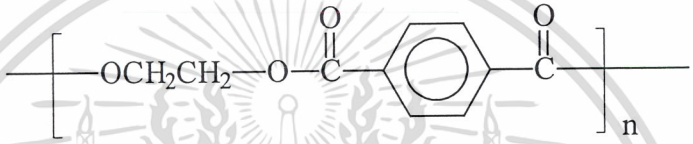
1.5.7 เขียนรายงานและเสนอผลงานวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

2.1 พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET)

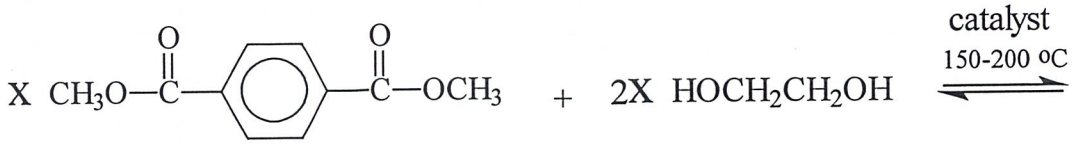
พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตหรือ PET จัดเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นตรงอิ่มตัวที่สำคัญ และเป็นพอลิเอสเทอร์ที่ผลิตมากที่สุดในเชิงการค้า ซึ่งโครงสร้างของ PET เป็นดังรูปที่ 2.1



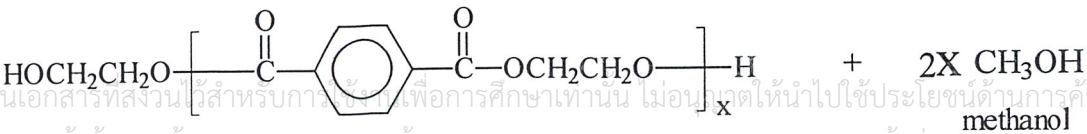
รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต

พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตสามารถเตรียมได้จากกระบวนการพอลิเมอไรซ์ ดังรูปที่ 2.2 ขั้นตอนแรกของกระบวนการพอลิเมอไรซ์ PET นี้ทำโดยการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ระหว่าง ไดเมทิลเทเรพทาเลต (dimethyl terephthalate) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ที่อุณหภูมิ 200 °C เกิดโอลิโกเมอร์ (n = 1 ถึง 4) โดยมีการกลั่นเอาเมทานอลออกระหว่างการทำปฏิกิริยา ในขั้นตอนที่สองปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นที่อุณหภูมิ 260 °C - 300 °C โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา สารประกอบโอลิโกเมอร์จากขั้นตอนแรกจะทำปฏิกิริยาเกิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น โดยมีการขจัดเอทิลีนไกลคอลออกระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

ขั้นที่ 1



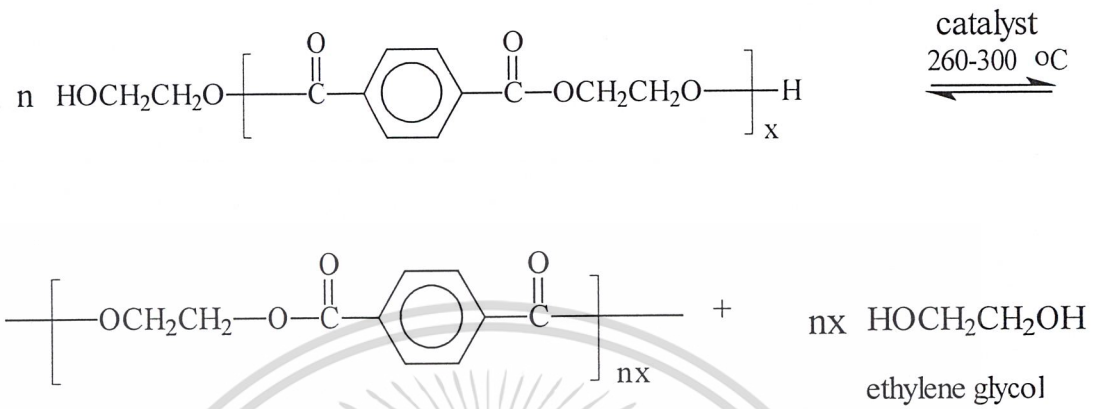
dimethyl terephthalate ethylene glycol



methanol

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่สอง



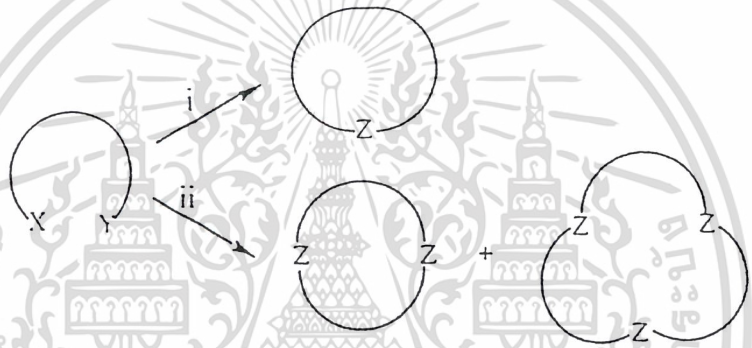
รูปที่ 2.2 แสดงการสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต

PET เป็นพอลิเมอร์ที่มีความแข็งแรงสูงและไม่มีสี มีอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ประมาณ 250 °C - 260 °C มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (Glass transition temperature,T_g) 75 °C มีความหนาแน่นประมาณ 1380 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร มีสมบัติป้องกันมิให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านที่อุณหภูมิห้องโดย PET ส่วนมากใช้อยู่ในรูปของพอลิเมอร์ที่มีความเป็นผลึกสูงและมีหมู่ที่มีสภาพขั้ว (หมู่คาร์บอนิล) พอลิเมอร์นี้จึงสามารถละลายได้ในตัวทำละลายที่สามารถให้โปรตอนได้ (Proton donor) ได้แก่ สารละลายที่ประกอบด้วยคลอไรด์ สารละลายที่ประกอบด้วยกรดแอซิติกและฟลูออไรด์ ฟีนอลและพวกไฮโดรฟลูออริก โดยจะสามารถละลายได้ดีที่อุณหภูมิสูงขึ้นหากเป็นสารอินทรีย์ เช่น แอนนิซอล (Anisole) อะโรมาติกคีโตน (Aromatic ketone) ไดบิวทิลพทาเลต (Dibutyl phthalate) และไดเมทิลซัลโฟน (Dimethyl sulfone) นอกจากนี้ PET ยังมีความสามารถในการต้านทานน้ำและสารที่มีความเป็นกรดน้อยได้เป็นอย่างดี แต่สามารถเสียสภาพในกรดไนตริกและกรดซัลฟิวริกเข้มข้น และจะว่องไวต่อตัวกระทำที่เป็นเบสแก่ เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และเมื่อให้อุณหภูมิกับพอลิเมอร์เกินจุดหลอมเหลวของ PET จะทำให้ PET เกิดการเสียสภาพได้คาร์บอนไดออกไซด์ อะซิทาลดีไฮด์ และกรดเทเรพทาลิก ซึ่งถือว่าเป็นองค์ประกอบที่สำคัญใน PET

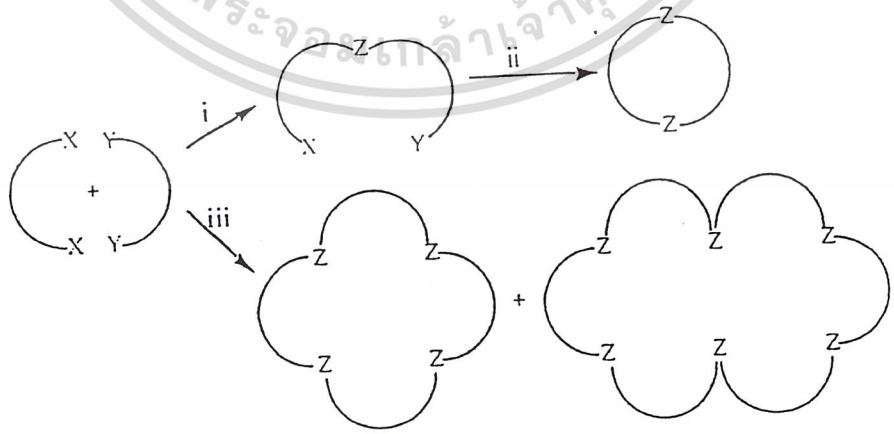
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ปฏิกิริยาการปิดวง (Cyclisation)

ประเภทของปฏิกิริยาการปิดวง และรูปแบบของสารตั้งต้นจะมีผลต่อรูปแบบผลิตภัณฑ์ของวงที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.3 และรูปที่ 2.4 ผลิตภัณฑ์อาจจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่เกิดสารประกอบเป็นวงจากปฏิกิริยา intramolecular cyclisation หรืออาจจะเกิดสารประกอบประเภทวงจากปฏิกิริยา intermolecular cyclisation (รูปที่ 2.5) หรืออาจเกิดจากโมเลกุลต่างชนิดกันทำปฏิกิริยา intermolecular condensation แล้วตามด้วยปฏิกิริยา intramolecular cyclisation ทำให้เกิดการปิดวง หรือเกิดปฏิกิริยาแบบ intermolecular cyclisation ให้สารประกอบประเภทวงที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ขึ้น (รูปที่ 2.4)



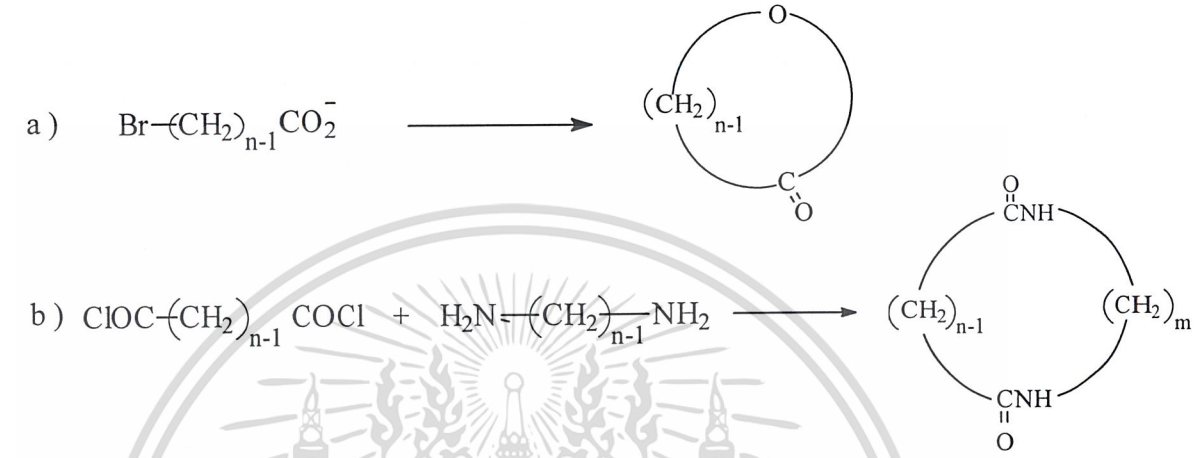
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลชนิดเดียวกันซึ่งมีหมู่ฟังก์ชันสองหมู่
(i) intramolecular cyclisation (ii) intermolecular cyclisation



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการปิดวงของโมเลกุลสองชนิด (i) intermolecular cyclisation
(ii) intramolecular cyclisation (iii) วงขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

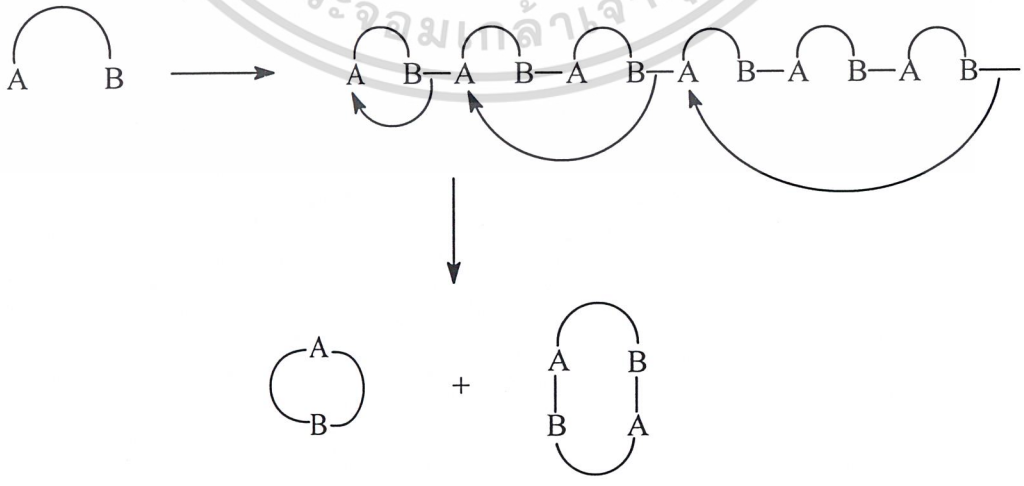
ตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดสารประเภทวงจากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบชนิดเดียวกัน เช่น การทำปฏิกิริยาปิดวงของ ω-bromoalkanoate ions (รูปที่ 2.5a) และตัวอย่างของปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบประเภทวงจากการทำปฏิกิริยาของสารประกอบสองชนิด เช่น ปฏิกิริยาระหว่าง diacid chloride กับ diamine (รูปที่ 2.5b)



รูปที่ 2.5 a) Cyclisation of ω-bromoalkanoate ions; b) Cyclisation of diacid chloride and diamine

2.3 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง (Cyclodepolymerisation ; CDP)

ปฏิกิริยาการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง เป็นเทคนิคหนึ่งในหลายๆ เทคนิคที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภทวง (cyclics) หลักการของเทคนิคนี้คือการทำปฏิกิริยาภายในโมเลกุล (intramolecular reaction) ของพอลิเมอร์สายโซ่ตรงเกิดเป็นสารประกอบประเภทวง (cyclics) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการเกิดสารประกอบประเภทวง (cyclics) ด้วยวิธีการ cyclodepolymerisation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากวิธีนี้จะเป็น cyclic monomer, cyclic dimer, cyclic trimer และ cyclic ที่มวลโมเลกุลสูงขึ้น อย่างไรก็ตามอาจจะมีสารประกอบโอลิโกเมอร์เชิงเส้นเกิดขึ้นได้บ้าง ดังนั้นถ้าต้องการให้เปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์เป็น cyclics สูง ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควรจะเป็นปฏิกิริยาที่เกิดภายในโมเลกุล (intramolecular reaction)

จากสภาวะที่ต้องการข้างต้น แนวความคิดของเทคนิคสภาวะสารละลายเจือจางสูง (high dilution) จึงถูกพัฒนาขึ้น ซึ่งจะกล่าวถึงพอสังเขปในหัวข้อถัดไป

2.4 วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูง (High Dilution Method)

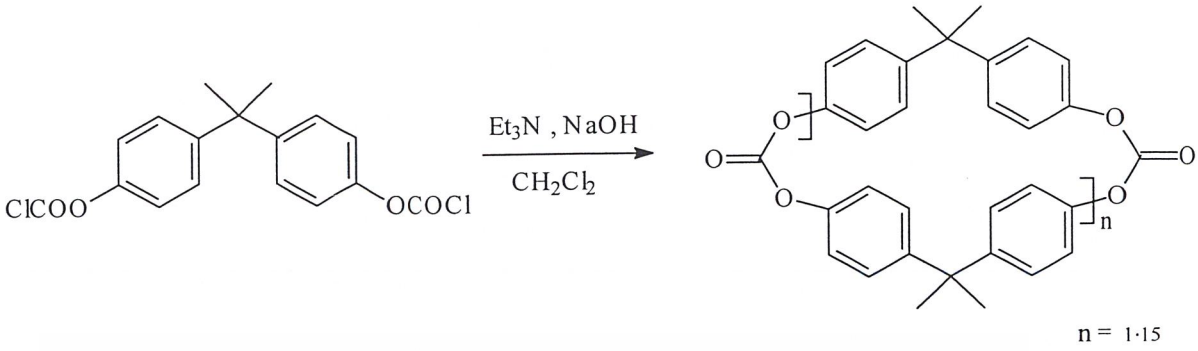
วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงสำหรับการเกิดวงอาศัยหลักการว่าเมื่อความเข้มข้นของสายโซ่โมเลกุลในตัวทำละลายต่ำ หมู่ปลายที่ว่องไวของสายโซ่โมเลกุลจะเกิดปฏิกิริยาแบบ intramolecular มากกว่าแบบ intermolecular condensation เนื่องจากในสภาวะสารละลายเจือจางสูงสายโซ่โมเลกุลแต่ละสายโซ่มีโอกาสที่จะอยู่ห่างกันได้มากจนโอกาสที่สายโซ่โมเลกุลจะทำปฏิกิริยาข้ามโมเลกุลกันมีน้อย ดังนั้นโอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยาภายในโมเลกุลเดียวกันให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบประเภทวงจึงมีสูง

2.5 สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม (Pseudo-high Dilution)

การสังเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยวิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงจะให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์น้อย ถ้าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีความเสถียรภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาโดยวิธีการรีฟลักซ์ วิธีสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม (pseudo-high dilution) สามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อให้ได้ปริมาณของสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น โดยทั่วไปสารตั้งต้นจะถูกเติมลงไปในปฏิกิริยาทีละน้อยเป็นระยะเวลานานระหว่างการดำเนินไปของปฏิกิริยา ทั้งนี้เพื่อป้องกันการรวมตัวกันของสารที่มีหมู่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา พารามิเตอร์ที่สำคัญของวิธีการนี้คืออัตราการเติม (V_f) ซึ่งจะถูกปรับให้มีค่าเหมาะสมเพื่อควบคุมปฏิกิริยาให้เกิดปฏิกิริยาแบบปิดวงมากกว่าปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน วิธีการนี้รู้จักในชื่อว่า Ziegler high-dilution technique[1,2]

การสังเคราะห์ oligomer cyclic carbonates เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยาที่ทำในสภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม ซึ่งสังเคราะห์โดยกลุ่มวิจัยของ Brunell [3,4,5,6,7] เช่นการเกิด cyclic oligomer aryl carbonates ทำโดยการเติมสารละลาย bisphenol A-bischloroformate ช้าๆลงในสารละลายผสมของ CH_2Cl_2 ,triethylamine และNaOH (รูปที่ 2.7) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีโครงสร้างเป็นวงอยู่ในช่วงระหว่าง cyclic dimer ถึง cyclic dodecamer

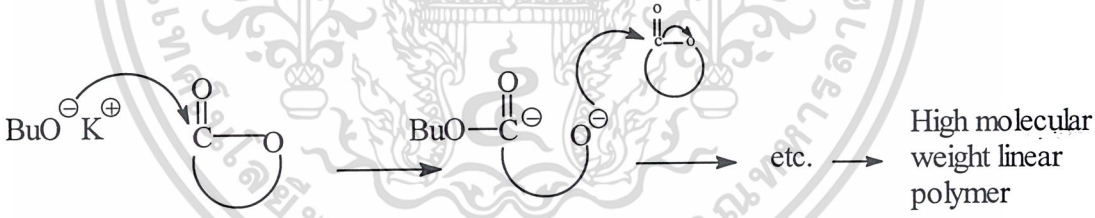
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 การเกิดวงของ cyclic oligomer aryl carbonates โดยใช้สภาวะสารละลายเจือจางสูงเทียม

2.6 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง (Ring -opening Polymerisation ; ROP)

cyclic ester สามารถเกิดการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงผ่านไอออนบวกหรือไอออนลบ ที่มีตัวริเริ่มปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.8 ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาเปิดวงขึ้นกับความเครียดของ วงมอนอเมอร์ซึ่งวิธีการนี้จะได้พอลิเมอร์ที่มีองศาการพอลิเมอไรซ์ที่สูง แต่เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ทำให้เกิดปัญหาในการควบคุมเมื่อขยายขนาดของระบบ



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงด้วยไอออนลบ

cyclic monomer ที่มีขนาดวงปานกลาง เช่น ε-caprolactone มีแนวโน้มที่จะไม่ให้องศาการพอลิเมอไรซ์ที่สูง เนื่องจากมีความเครียดภายในวงน้อย และวงขนาดใหญ่จะไม่มีผลของความเครียดภายในวง ดังนั้นจึงต้องทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงในสภาวะความเข้มข้นสูงโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเพื่อให้ระบบเกิดพอลิเมอร์ที่มีองศาการพอลิเมอไรซ์สูง ซึ่งสมดุลของปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงและพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงแสดงในรูปที่ 2.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

high-concentration

cyclics ⇌ polymer

high dilution

รูปที่ 2.9 สมดุลของการเกิด cyclics และพอลิเมอร์ในสภาวะความเข้มข้นสูง และสภาวะสารละลายเจือจางสูง

2.7 การตรวจวิเคราะห์สารประกอบประเภทวงด้วยเทคนิคต่าง ๆ

NMR-สามารถวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันปลายของ oligomers ที่มีองศาการพอลิเมอไรซ์ (DP) ต่ำ ซึ่งในกรณีของ cyclics จะไม่มีหมู่ฟังก์ชันปลาย

MS-สามารถแยกความแตกต่างของมวลโมเลกุลระหว่างวง และสายโซ่ตรง เนื่องจากสายโซ่ตรงมีหมู่ฟังก์ชันปลาย มวลโมเลกุลของสายโซ่ตรงจึงสูงกว่ามวลโมเลกุลของวง

IR-วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันปลายของ oligomers ได้ ซึ่งในกรณีของ cyclics จะไม่พบหมู่ฟังก์ชันปลาย

GPC-สามารถติดตามการเปลี่ยนแปลงพอลิเมอร์ไปเป็น cyclics จากพีกของ retention time

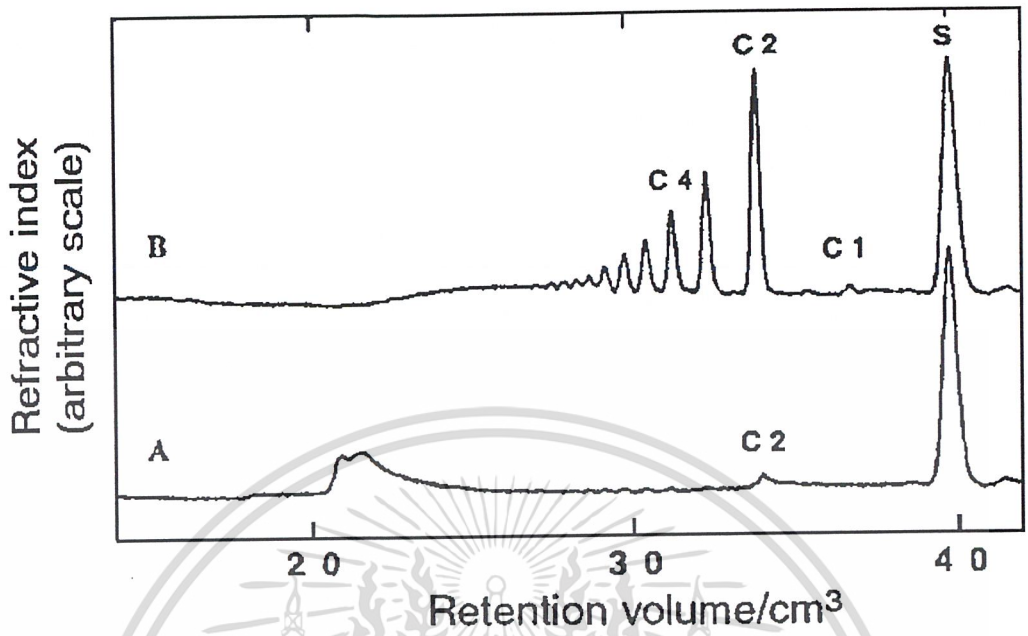
DSC-วิเคราะห์หาอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) โดยเปรียบเทียบระหว่างพอลิเมอร์ก่อนและหลังการรีไซเคิล

การละลาย-สามารถบอกถึงความเปลี่ยนแปลงที่เกิดจากการทำปฏิกิริยา เปลี่ยนจาก PET กลายเป็น cyclics และ จาก cyclics กลับเป็น PET

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ Clare L. Ruddick และ กลุ่มวิจัย[8] ได้ทำการ cyclodepolymerisation polyundecanoate โดยเตรียม polyundecanoate โดยปั่นกวนสารละลาย 11-bromoundecanoic acid กับ tetra-n-butylammonium hydroxide ที่ 100 °C เป็นเวลา 36 ชั่วโมง จะได้ polyundecanoate ที่มี M_n = 23200 และ M_w = 41600 จากนั้นทำ cyclodepolymerisation พอลิเมอร์ที่ได้โดยการรีฟลักซ์ ใช้ chlorobenzene เป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 2% w/v และใช้ dibutoxydibutyltin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วน 2 mol% รีฟลักซ์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ 90% วิเคราะห์และติดตามปฏิกิริยาโดยใช้ GPC ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 2.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



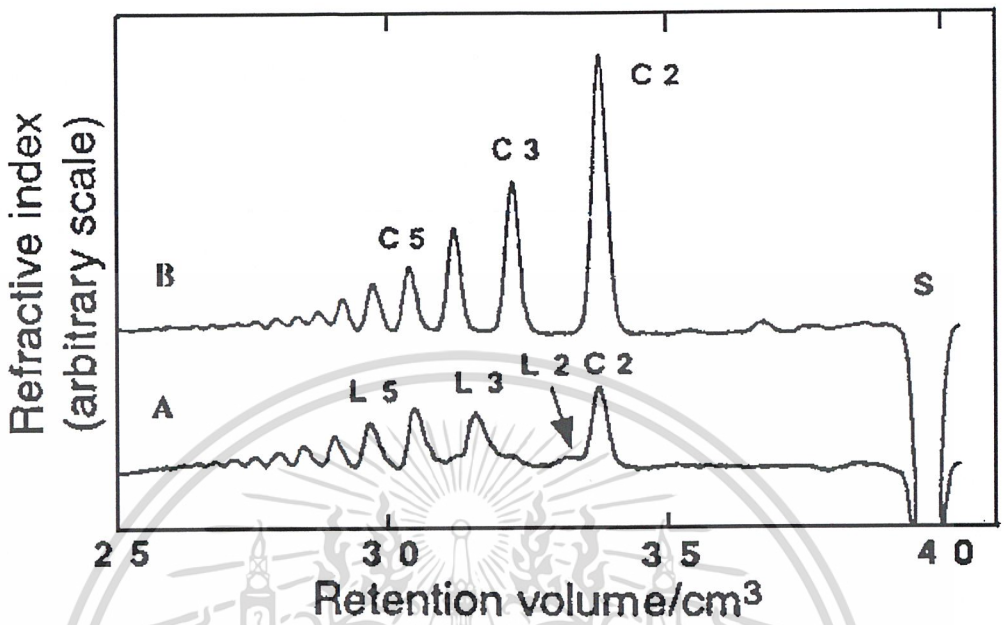
รูปที่ 2.10 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC (A) พอลิเมอร์เริ่มต้น (B) cyclic oligoundecanoates ที่ได้จากการ cyclodepolymerisation

การวิเคราะห์ cyclic oligoundecanoates ทำโดยเปรียบเทียบกับ linear oligoundecanoates โดยละลายพอลิเมอร์ด้วยคลอโรฟอร์มที่อุณหภูมิ 61 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำไปวิเคราะห์ด้วย ^{1}H-NMR linear oligomers ให้สเปคตรัม $-CH_2CH_2-$ ที่ δ 4.07 ppm และ $BrCH_2-$ ที่ δ 3.39 ppm ส่วน cyclic oligomers ให้สเปคตรัมที่มีความเข้มสูงที่ δ 4.07 ppm และให้สเปคตรัมที่มีความเข้มต่ำที่ δ 3.39 ppm

สเปคตรัม FT-IR ของ linear oligomers แสดง ester carbonyl ที่ 1727 cm^{-1} และไหล่พีกที่แสดงหมู่ปลายที่เป็นกรดที่ 1708 cm^{-1} ส่วน cyclic oligomers จะให้พีก ester ที่แหลมที่ 1729 cm^{-1} เพียงพีกเดียว

การวิเคราะห์ด้วย GPC จะสามารถแยกความแตกต่างของ linear และ cyclic oligomers จากความแตกต่างของ retention volume

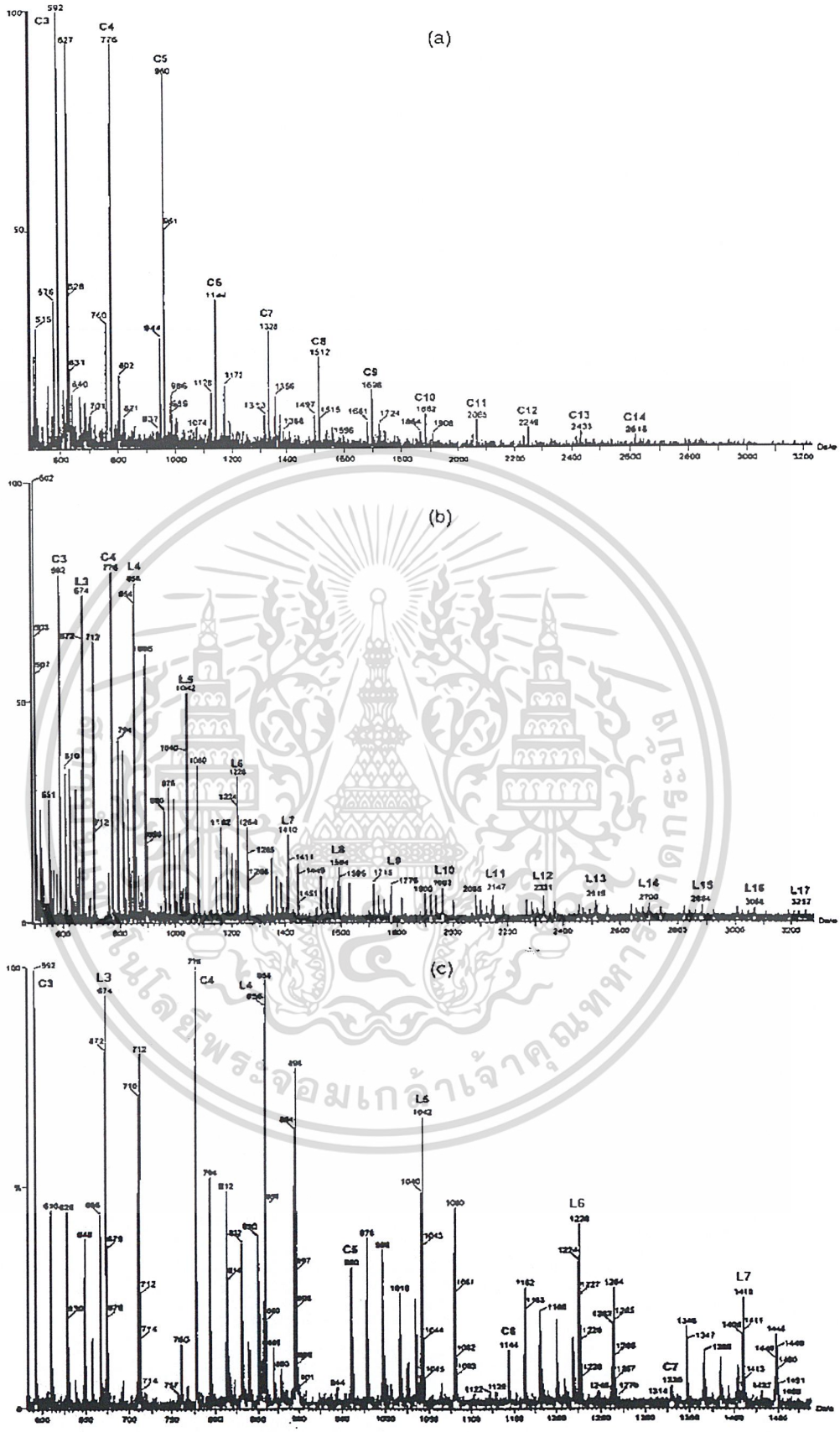
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC (A) linear oligoundecanoates (B) cyclic oligoundecanoates

MALDI-TOF ของ cyclic (โดปด้วย K^+ ในรูปของ KBr) ยืนยันให้เห็นว่ามี cyclic trimer ถึง cyclic 14-mer ดังนี้คือ 592 (cyclic trimer), 776 (cyclic tetramer), 960 (cyclic pentamer), 1144 (cyclic hexamer), 1328 (cyclic heptamer), 1512 (cyclic octamer), 1696 (cyclic nanomer), 1882 (cyclic decamer), 2065 (cyclic 11-mer), 2249 (cyclic 12-mer), 2433 (cyclic 13-mer), 2618 (cyclic 14-mer) ดังรูปที่ 2.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



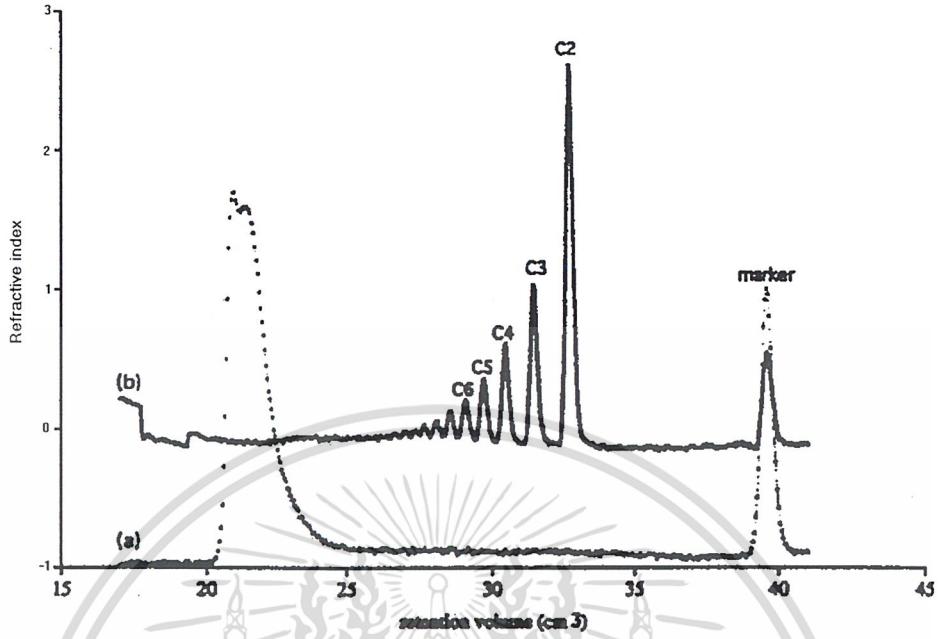
รูปที่ 2.12 แสดงสเปคตรัมของตัวอย่างที่โดปด้วย KBr (a) cyclic oligoundecanoates (b) linear oligoundecanoates และ (c) ภาพขยายของสเปคตรัมที่แสดงในรูป (b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

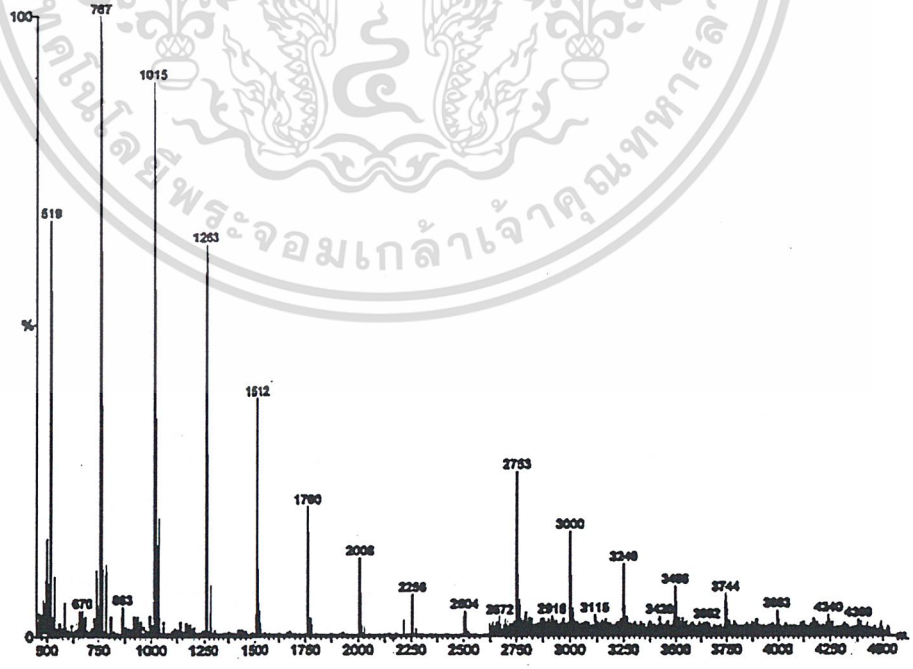
แต่ละ cyclic จะให้พีก $[M+K]^+$ ที่มีความเข้มสูง และ $[M+Na]^+$ ที่ความเข้มน้อยกว่า ยกตัวอย่างเช่น cyclic hexamer ปรากฏพีกที่ 1144 และ 1128 ส่วนพีกของ linear oligomers ที่มีหมู่ Br และ CO_2 เป็นหมู่ปลาย ปรากฏพีก trimer ถึง 17-mer (ดังรูปที่ 2.12b) พีก $[M+K]^+$ ที่ปรากฏเป็น doublets เพราะ bromine มี isotopes 79 และ 81

งานวิจัยของ A.J. Hall และ กลุ่มวิจัย[9] ทำการสังเคราะห์ cyclic oligo(hexylene isophalate)s โดยการรีฟลักซ์ poly(hexylene isophalate) 2.5 กรัม ใน 1,2-dichlorobenzene 125 cm^3 ใช้ dibutyltin oxide 75 มิลลิกรัม (3%mol) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รีฟลักซ์เป็นเวลา 10 วัน จะได้ผลึกสีขาว นำผลึกที่ได้มาทำการวิเคราะห์ด้วย GPC (รูปที่ 2.13), FTIR, NMR และ MS (รูปที่ 2.14) ได้ผลดังนี้ : FTIR ν_{max} 2936, 1723, 1309, 1237, 1142, 1096, 1074 และ 727 cm^{-1} ; NMR δ ($CDCl_3$) 1.54-1.65 (broad m, 4H), 1.84 (broad m, 4H), 4.34-4.41 (broad m, 4H), 7.57 (broad m, 1H), 8.25 (broad m, 2H) และ 8.70-8.74 (broad m, 1H) ppm ; MS (MALDI-TOF) 519 (cyclic dimer), 767 (cyclic trimer), 1015 (cyclic tetramer), 1263 (cyclic pentamer), 1512(cyclic hexamer), 1760 (cyclic heptamer), 2008 (cyclic octamer), 2256 (cyclic nanomer), 2504 (cyclic decamer), 2753 (cyclic 11-mer), 3000 (cyclic 12-mer), 3249 (cyclic 13-mer), 3496 (cyclic 14-mer), 3744 (cyclic 15-mer), 3993 (cyclic 16-mer), 4240 (cyclic 17-mer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 แสดงการวิเคราะห์ด้วย GPC (a) poly (hexylidene isophalate)
(b) cyclic oligo(hexylidene isophalate)s จากการ cyclodepolymerisation



รูปที่ 2.14 MALDI-TOF mass spectrum ของ cyclic oligo(hexylidene isophalate)s

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน

ตอนที่ 1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

1. การหาตัวทำละลายที่เหมาะสม
   - การทดสอบการละลายของตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene, 1-methynaphthalene, xylene และ toluene
   - การเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสม
2. การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม
   - การหาระยะเวลาที่ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลโดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1, 2, 3 และ 4 วันที่ต่างกัน
3. การหาอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์(g)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(ml)ที่เหมาะสม
   - การเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์(g)ต่อปริมาตรตัวทำละลาย(ml)ในอัตราส่วน 1:20, 1:40 และ 1:60
4. ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโตรกราฟี (GPC) เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมตรี (DSC) เทคนิคแมสสเปคโตรเมตรี (MS) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปคโตรสโครปี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคโตรสโครปี (NMR) และหาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์

ตอนที่ 2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

- การทำปฏิกิริยาการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวงเป็นระยะเวลา 10, 30, 45 และ 60 นาที
- ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมตรี (DSC) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปคโตรสโครปี (FTIR) เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคโตรสโครปี (NMR) และหาจุดหลอมเหลวของ ผลิตภัณฑ์
- การทดสอบสมบัติการละลายของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง และตัวเร่งปฏิกิริยา
- เปรียบเทียบสมบัติทางเคมีของพอลิเมอร์ที่ได้กับพอลิเมอร์ก่อนทำการรีไซเคิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1.	ขวดพลาสติกพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (PET)	ยี่ห้อน้ำทิพย์ของบริษัทไทยน้ำทิพย์
2.	ออโธ-ไดคลอโรเบนซีน (*o*-dichlorobenzene)	เกรดวิเคราะห์ (CARLO ERBA)
3.	เมทิลแนฟทาลีน (1-methylnaphthalene)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
4.	โทลูอีน (toluene)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
5.	ไซลีน (xylene)	เกรดวิเคราะห์ (FLUKA)
6.	คลอโรฟอร์ม (chloroform)	เกรดวิเคราะห์ (LAB-SCAN)
7.	อะซิโตน (acetone)	เกรดการค้า (ZEN-POINT)
8.	เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)	เกรด HPLC (LAB-SCAN)
9.	ไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF)	เกรดวิเคราะห์ (LAB-SCAN)
10.	ไดออกเซน (dioxane)	เกรดวิเคราะห์ (Fisher Scientific)
11.	เอทิลอะซิเตด (ethyl acetate)	เกรดวิเคราะห์ (UNIVAR)
12.	ไดบิวทิลทินออกไซด์ (dibuthyltin oxide)	(FLUKA)
13.	น้ำมันพาราฟิน (paraffin oil)	(CARLO ERBA)
14.	ก๊าซไนโตรเจน	
15.	สารมาตรฐานพอลิสไตรีน	(TOSOH)
	A-300	$M_w = 4.56 \times 10^2$
	A-2500	$M_w = 2.63 \times 10^3$
	F-1	$M_w = 9.1 \times 10^3$
	F-4	$M_w = 3.79 \times 10^4$
	F-20	$M_w = 1.9 \times 10^5$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

40077

3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องเจลเพอมิเอชันโครมาโตกราฟี (Gel Permeation Chromatography)

รุ่น Water 150-C ของบริษัท MILLIPORE, คอลัมน์เป็น Water Styragel™ (HT3) ขนาด 7.8x300 mm ของบริษัท MILLIPORE วิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลในช่วง 500-30,000 , ใช้พอลิสไตรีนเป็นสารมาตรฐาน ของบริษัท TOSOH

- สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

สารละลาย	: เตตระไฮโดรฟูแรน (THF)
อุณหภูมิ column	: 45 °C
อุณหภูมิ injector	: 45 °C
อุณหภูมิ solvent/pump	: 35 °C
อัตราการไหล	: 0.3 ml./min.
ปริมาณในการฉีด	: 250 µL
เวลาในการวิเคราะห์	: 1 ชั่วโมง
Detector	: Reflective index

2. เครื่องดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter)

รุ่น DSC7 ของบริษัท Perkin

- สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์

ช่วงอุณหภูมิในการวิเคราะห์	: 60 °C - 340 °C
อัตราการให้ความร้อน	: 20 °C/min.
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน	: 20 ml./min.
ปริมาณสารตัวอย่าง	: ~5 mg

3. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer)

รุ่น IFS28 ของบริษัท Bruker, เตรียมตัวอย่างโดยวิธีอัดด้วยโพแตสเซียมโบรไมด์ (KBr disk)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เครื่องแมสสเปคโตรมิเตอร์ (Mass Spectrometer)

   Linear MALDI-TOF ของบริษัท Bruker ใช้เมตริกเป็น CSA/$CHCl_3$ และใส่โซเดียมในสารตัวอย่าง, ความคาดเคลื่อนของเครื่อง ±2

5. เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer)

   รุ่น Advanced 300 Ultra Shield ของบริษัท Bruker, เป็นเครื่อง ^{1}H-NMR ความถี่ 300 MHz, Chemical shifts อยู่ในหน่วย ppm, ใช้เตตระเมทิลไซเรน (TMS) เป็นมาตรฐาน

6. เครื่องหาจุดหลอมเหลว	GALLENKAMP	(SANYO)
7. เครื่องระเหยตัวทำละลาย (rotary evaporater)	Rotavapor R-114	(BUCHI)
8. เครื่องชั่งอย่างละเอียด	205 A	(PRESISA)
9. เครื่องกรองลดความดัน	B-169	(BUCHI)
10. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น	M 21/1	(FRAMO)
11. ตู้อบลดความดัน (vacuum oven)	MODEL 273800	(HOTPACK)
12. เตาเผาแบบท่อ (tube furnace)		(CARBOLITE)
13. แท่งแม่เหล็ก		
14. กระดาษกรองเบอร์ 42		
15. ขวดก้นกลม		
16. คอนเดนเซอร์		
17. บีกเกอร์		
18. เทอร์โมมิเตอร์		
19. ขาตั้งพร้อมที่จับ		
20. แท่งแก้วคน		
21. ช้อนตักสาร		
22. กระบอกตวง		
23. กรวย		
24. กระจกนาฬิกา		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 วิธีการทดลอง

<u>ตอนที่1</u> 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-Methylnapthalene Xylene และ Toluene ตามลำดับ

1.5 ใส่แท่งแม่เหล็กปั่นกวนและให้ความร้อนด้วยเตาให้ความร้อนแบบแผ่น เป็นเวลา 5 ชั่วโมง (ทำในตู้ดูดควัน)

1.6 สังเกตและเปรียบเทียบการละลายของตัวทำละลายแต่ละตัว และหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

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 เทลงในขวดก้นกลมที่เตรียมไว้และใส่เศษกระเบื้อง 2-3 ชิ้น

2.4 ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้อ่างน้ำมันพาราฟิน

2.5 ทิ้งไว้ให้เย็นจนมีอุณหภูมิประมาณ 75 °C ทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน

2.6 นำส่วนที่ได้จากการกรองไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 วัน ชั่งน้ำหนักและหา % yield ของผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

2.7 นำส่วนที่เหลือจากการกรองในข้อ 2.6 ไปแยกตัวทำละลายออกโดยระเหยตัวทำ-ละลายออกด้วยเครื่อง Rotary evaporator

2.8 นำผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากข้อ 2.7 ไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 วัน

2.9 ชั่งน้ำหนักและหา % yield ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 2.8 ด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโตรกราฟี (GPC) เทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมตรี (DSC) เทคนิคแมสสเปคโตรเมตรี (MS) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปคโตรสโครปี (FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคโตรสโครปี (NMR)

2.11 หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว

2.12 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 2.1 - 2.11 โดยเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 2 วัน 3 วัน และ 4 วันตามลำดับ

2.13 เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้ และวิเคราะห์หาระยะเวลาที่เหมาะสม

3. การหาอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสม

3.1 ชั่งขวด PET ที่ตัดแล้ว 1.0 กรัม ใส่ในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร

3.2 ตวงตัวทำละลายที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลอง 20 มิลลิลิตร (1:20 กรัมของพอลิเมอร์/มิลลิลิตรของตัวทำละลาย)

3.3 ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาไดบิวทิลทินออกไซด์ 0.0390 กรัม (3 % mol ของพอลิเมอร์ต่อ repeating unit) ผสมกับตัวทำละลายในข้อ 3.2 เทลงในขวดก้นกลมที่เตรียมไว้ และใส่ เศษกระเบื้อง 2-3 ชิ้น

3.4 ทำการรีฟลักซ์โดยใช้ระยะเวลาที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองข้างต้น โดยใช้อ่างน้ำมันพาราฟิน

3.5 ทิ้งไว้ให้เย็นจนมีอุณหภูมิประมาณ 75 °C ทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน

3.6 นำส่วนที่ได้จากการกรองไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 วัน ชั่งน้ำหนักและหา % yeild ของผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

3.7 นำส่วนที่เหลือจากการกรองในข้อ 3.6 ไปแยกตัวทำละลายออกโดยระเหยตัวทำละลายออกด้วยเครื่อง Rotary evaporator

3.8 นำผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากข้อ 3.7 ไปอบในตู้อบลดความดันที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 3 วัน

3.9 ชั่งน้ำหนักและหา % yield ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้

3.10 ตรวจสอบสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากข้อ 3.8 ด้วยเทคนิคเจลเพอมิเอชันโครมาโตรกราฟี (GPC) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปคโตรสโครปี (FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคโตรสโครปี (NMR)

3.11 หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.12 ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ 3.1-3.11 โดยเปลี่ยนปริมาณตัวทำละลายเป็น 40 มิลลิลิตร และ 60 มิลลิลิตรตามลำดับ (1:40 และ 1:60 กรัมของพอลิเมอร์/มิลลิลิตรของตัวทำละลาย)

3.13 เปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้ และวิเคราะห์หาอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์กับตัวทำละลายที่เหมาะสม

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. ทำให้หลอดทดลองที่ใส่ของผสมอยู่ในสภาวะสุญญากาศโดยใช้ vacumn pump
6. เติมก๊าซไนโตรเจนในหลอดทดลองที่เป็นสุญญากาศแล้วหลอมปิดหลอดทดลองเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน
7. นำเข้าเตาเผา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250 °C เป็นเวลา 10 นาที
8. ทำการทดลองซ้ำโดยการเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 30 นาที 45 นาที และ 60 นาที ตามลำดับ
9. ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง กำจัดสารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาออก โดยล้างผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยคลอโรฟอร์มและทำการกรองด้วยเครื่องกรองลดความดัน
10. ชั่งน้ำหนักและหา % yeild ของผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้
11. ตรวจสอบผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอร์เรนเชียลสแกนนิงแคลอริเมตรี (DSC) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟาเรดสเปคโตรสโครปี (FTIR) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคโตรสโครปี (NMR)
12. หาจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว
13. ทดสอบสมบัติการละลายของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง และตัวเร่งปฏิกิริยา
14. เปรียบเทียบสมบัติกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต ก่อนทำการรีไซเคิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

4.1.1 การหาตัวทำละลายที่เหมาะสม

จากการทดลองหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการละลาย PET แสดงผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของตัวทำละลาย xylene Toluene 1-methylnapthalene *o*-dichlorobenzene ที่ใช้ละลาย PET

ตัวทำละลาย	ผลที่สังเกตได้
Xylene	ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
Toluene	ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง
1-Methylnapthalene	PET เกิดการบวมตัว
o-dichlorobenzene	PET เกิดการบวมตัว

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

4.1.2 การหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

จากการทดลองหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการรีฟลักซ์ PET ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene ใช้อัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene ด้วยอัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา CDP ต่างกัน

เวลา (วัน)	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้
1	58
2	75
3	77
4	75

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

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 1 วัน: FTIR (KBr) ν_{max} 2963 (C-H,s), 1725 (C=O,s), 1264 และ 1091 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 2) ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.5 (βH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.6 (4H, s, CH_2), 8.0 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 14) ; 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) (ภาคผนวก ค รูปที่ 24) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1110 (ภาคผนวก ง รูปที่ 44)

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 2 วัน: FTIR (KBr) ν_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O,s), 1264 และ 1090 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 3) ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.5 (βH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.7 (4H, s, CH_2), 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 15) ; 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) (ภาคผนวก ค รูปที่ 26) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1090 (ภาคผนวก ง รูปที่ 45) ; DSC T_m = 319.7 °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 50)

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 3 วัน: FTIR (KBr) ν_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O,s), 1256 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 4) ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.5 (βH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.7 (4H, s, CH_2), 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 16) ; 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) (ภาคผนวก ค รูปที่ 28) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 920 (ภาคผนวก ง รูปที่ 46)

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP 4 วัน: FTIR (KBr) ν_{max} 2962 (C-H,s), 1721 (C=O,s), 1264 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 5) ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.5 (βH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.7 (4H, s, CH_2), 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 17) ; 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) (ภาคผนวก ค รูปที่ 30) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1160 (ภาคผนวก ง รูปที่ 47)

4.1.3 การหาอัตราส่วนระหว่างพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลายที่เหมาะสม

จากการทดลองหาเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 2 วัน โดยเปลี่ยนอัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ได้ผลดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ในตัวทำละลาย *o*-dichlorobenzene โดยใช้อัตราส่วนในการทำปฏิกิริยาต่างกัน

อัตราส่วนพอลิเมอร์ต่อตัวทำละลาย	เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้
1 : 20	46
1 : 40	76
1 : 60	81

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) ต่อ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) เพราะสิ้นเปลืองตัวทำละลายน้อยกว่า นำผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้มาตรวจสอบด้วย เทคนิค FTIR, NMR และ GPC ได้ผลดังนี้

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:20 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) ν_{max} 2962 (C-H,s), 1721(C=O, s), 1256 และ 1090 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 6) ;NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.5 (βH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.7 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 18) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1120 (ภาคผนวก ง รูปที่ 48)

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:40 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) ν_{max} 2962 (C-H,s), 1721(C=O, s), 1264 และ 1090 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 3) ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.5 (βH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.7 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 15) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1090 (ภาคผนวก ง รูปที่ 45)

- cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยอัตราส่วน 1:60 โดยน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) : FTIR (KBr) ν_{max} 2962 (C-H,s), 1721(C=O, s), 1256 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 7) ; NMR ($CDCl_3$) δ 3.9 (αH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.5 (βH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.7 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 19) ; GPC (THF) M_w เฉลี่ย 1010 (ภาคผนวก ง รูปที่ 49)

สัญญาณหลักที่ได้จากเทคนิคต่าง ๆ แสดงดังนี้

ก. น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยจาก GPC

ตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยเทคนิค GPC ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน

ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP (วัน)	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย
1	1109
2	1091
3	916
4	1155

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยเทคนิค GPC ของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) 1:20, 1:40 และ 1:60

ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP (g/ml)	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย
1:20	1124
1:40	1091
1:60	1009

ข. อุณหภูมิในการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP ด้วยเครื่องหาอุณหภูมิหลอมเหลว

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิในการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1, 2, 3 และ 4 วัน

ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP (วัน)	อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)
1	278-289
2	286-300
3	287-296
4	282-294

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิในการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) 1:20, 1:40 และ 1:60

ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP (g/ml)	อุณหภูมิหลอมเหลว ($^{\circ}C$)
1:20	280-292
1:40	286-300
1:60	284-295

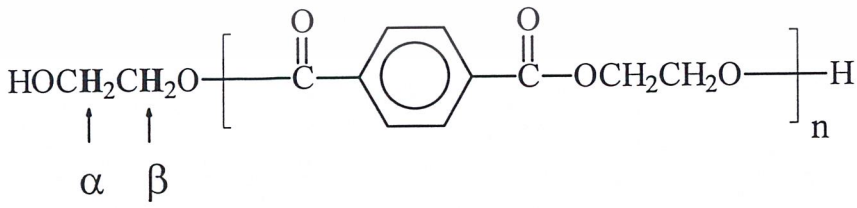
ค. อุณหภูมิในการหลอมเหลวจาก DSC

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

ง. สัญญาณจากอินฟราเรดสเปคตรัม

- 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

จ. สัญญาณจากนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนสเปคตรัม



รูปที่ 4.1 แสดงตำแหน่งของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- δ 3.9 ppm เป็น chemical shift ของแอลฟาโปรตอนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซี
- δ 4.5 ppm เป็น chemical shift ของเบต้าโปรตอนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซี
- δ 4.7 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ methylene group
- δ 8.1 ppm เป็น chemical shift ของโปรตอนที่ aromatic

ฉ. สัญญาณจากแมสสเปคตรัม

ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์น้ำหนักโมเลกุลโดยเทคนิค 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 เนื่องจากในสภาวะสารละลายเจือจางสูงเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นปฏิกิริยาจะเข้าใกล้สมดุลในการเกิดเป็น 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

ผลจากการทดลองหาจุดหลอมเหลว พบว่าจุดหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP มีอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ในช่วงเดียวกัน ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นสารชนิดเดียวกันนั่นคือ cyclic oligomers และเมื่อนำผลิตภัณฑ์มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่ามีอุณหภูมิที่จุดสุงสุดของพีกดูดกลืนความร้อนที่ 319.7 °C จึงสามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นสารประเภท cyclic trimer เนื่องจากมีอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ในช่วง 317 °C - 320 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิหลอมเหลวของ cyclic trimer[15] และมีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงกว่า PET ทั้งนี้เพราะโมเลกุลขนาดเล็กมีความเป็นผลึกมากกว่า และมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยวจึงทำให้มีอุณหภูมิหลอมเหลวสูงกว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ต่างกัน จะไม่พบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี (O-H) ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันปลายของ linear oligomers ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสเปคตรัมของ bis (2-hydroxy ethyl) terephthalate (ภาคผนวก ก รูปที่ 12) ซึ่งเป็น linear oligomers จะพบสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่ 3200-3500 cm^{-1} และผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีน้อยมาก จึงสามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่เป็นสารประกอบประเภทวง และมี linear oligomers เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย

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

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆดังกล่าว สามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นสารประกอบประเภทวงที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่ได้จะเป็น cyclic trimer

4.2 การพอลิเมอไรซ์แบบเปิดวง

นำผลิตภัณฑ์ cyclics ที่ได้มาทำปฏิกิริยา ROP โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 10, 30, 45 และ 60 นาที ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา ROP ต่างกัน

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ROP มากขึ้น เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ PET ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เนื่องจากขอบเขตของโครงงานวิจัยนี้ทำการศึกษาหาเวลาในการทำปฏิกิริยา 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 °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 51) ; FTIR (KBr) ν_{max} 3200-3500 (O-H,br), 2969 (C-H,s), 1716(C=O, s), 1260 และ 1097 (C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 8)

- PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 30 นาที : DSC T_m = 254 °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 52) ; FTIR (KBr) ν_{max} 2962 (C-H,s), 1717(C=O, s), 1259 และ 1097(C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 9)

- PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 45 นาที : DSC T_m = 253 °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 53) ; FTIR (KBr) ν_{max} 2963 (C-H,s), 1716(C=O, s), 1256 และ 1097(C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 10)

- PET ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 60 นาที : DSC T_m = 252, 278 °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 54) ; FTIR (KBr) ν_{max} 2969 (C-H,s), 1717(C=O, s), 1259 และ 1097(C-O,s) cm^{-1} (ภาคผนวก ก รูปที่ 11) ; NMR ($CF_3COOD+CDCl_3$) δ 4.15 (αH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.75 (βH, s, -$(CH_2)_2$OH), 4.8 (4H, s, CH_2) และ 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 20)

- PET ก่อนทำปฏิกิริยา CDP : DSC Tm = 258, 271 °C (ภาคผนวก จ รูปที่ 55) ; FTIR (KBr) νmax 2962 (C-H,s), 1721(C=O, s), 1256 และ 1097(C-O,s) cm^{-1}(ภาคผนวก ก รูปที่ 13) ; NMR (CF3COOD+CDCl3) δ 4.15 (αH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.75 (βH, s,-$(CH_2)_2$OH), 4.8 (4H, s, CH2) 8.1 (4H, s, aromatic) ppm (ภาคผนวก ข รูปที่ 21)

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 10, 30, 45 และ 60 นาที เกิดเป็น PET จริง เนื่องจากมีอุณหภูมิในการหลอมเหลวอยู่ในช่วงเดียวกับ PET ก่อนทำปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 10 นาที จะปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซี (O-H) ขึ้นที่ประมาณ 3200-3500 cm^{-1} จากผลการทดลองที่ได้สันนิษฐานได้ว่าในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 10 นาที ปฏิกิริยาการพอลิมอไรซ์ที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ ทำให้เกิดเป็นพอลิเมอร์สายโซ่ตรงที่มีน้ำหนักโมเลกุลไม่สูงมาก (linear oligomers) จึงปรากฏสัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีที่เป็นหมู่ฟังก์ชันที่ปลายของสายโซ่ขึ้น เมื่อทำการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาก็จะทำให้สัญญาณของหมู่ไฮดรอกซีลดน้อยลง จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

NMR โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา 60 นาที มาวิเคราะห์ พบว่ามีสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจนและเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีน้อยมาก และเมื่อเปรียบเทียบสเปคตรัมของ PET ก่อนทำปฏิกิริยากับสเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่นำมาวิเคราะห์ พบว่ามีลักษณะใกล้เคียงกัน จึงสันนิษฐานได้ว่าในการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 60 นาที จะเกิดการพอลิเมอไรซ์ได้ PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

ผลการทดสอบสมบัติการละลาย

จากการทดสอบสมบัติการละลายของ PET ก่อนทำปฏิกิริยา, ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP, ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP, และ ตัวเร่งปฏิกิริยา (ไดบิวทิวทิน-ออกไซด์) ในตัวทำละลายต่างๆ แสดงผลดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 แสดงผลการทดสอบการละลายของ PET, ตัวเร่งปฏิกิริยา, ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำ ปฏิกิริยา CDP และ ROP ในตัวทำละลายต่างๆ

ตัวทำละลาย	PETก่อนทำปฏิกิริยา	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาCDP	ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP	ตัวเร่งปฏิกิริยา
Chlorofrom	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

จากผลการทดลองที่ได้ PET ก่อนทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ไม่ละลายในตัวทำละลายใดเลย ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ละลายในตัวทำละลาย คลอโรฟอร์ม ไดออกเซน และ เตตระไฮโดรฟูแรน ซึ่งเป็นการยืนยันว่าในปฏิกิริยา ROP เกิดการพอลิเมอไรซ์เปลี่ยนจาก cyclics เป็น PET ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 การดีพอลิเมอไรซ์แบบปิดวง

จากผลการทดสอบหาตัวทำละลายที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวงของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต ตัวทำละลายที่เหมาะสม คือ *o*-dichlorobenzene โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 2 วัน เนื่องจากเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ที่เกิดขึ้นจะเริ่มมีค่าคงที่ตั้งแต่ 2 ถึง 4 วัน และ อัตราส่วนน้ำหนักพอลิเมอร์ (กรัม) ต่อปริมาตรตัวทำละลาย (มิลลิลิตร) ที่เหมาะสม คือ 1 ต่อ 40 โดยสภาวะที่เหมาะสมนี้จะให้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ cyclics ถึง 76 เปอร์เซ็นต์ และจากการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GPC ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 920-1160 ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่า 10,000 ขึ้นไป โดยเมื่อเพิ่มเวลาและปริมาตรตัวทำละลายน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มที่จะลดลงไปทาง cyclics oligomers ที่มีขนาดวงเล็กลง ผลจากเครื่องหาจุดหลอมเหลววิเคราะห์หาค่า T_m ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีอุณหภูมิหลอมเหลวอยู่ในช่วง 278 °C - 300 °C ซึ่งสูงกว่าอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลต (250 °C - 265 °C) นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถละลายในคลอโรฟอร์ม ไดออกเซน และเตตระไฮโดรฟูแรน ขณะที่พอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตไม่สามารถละลายในตัวทำละลายดังกล่าวได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ไม่พบสเปกตรัมที่แสดงถึงหมู่ไฮดรอกซีซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันปลายของ linear oligomers จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค NMR พบสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีมีน้อยมาก จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MS สามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ประกอบด้วย cyclic trimer, cyclic tetramer, cyclic pentamer และ cyclic oligomers ตัวอื่นๆที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จากผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงสามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันแบบปิดวง เป็น cyclic oligo(ethylene terephthalate)s

5.2 การพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง

จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง เวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาในขอบเขตของโครงงานวิจัยนี้คือ 60 นาที ซึ่งทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ที่น่าพอใจคือ 84 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC พบว่าอุณหภูมิการหลอมเหลวของผลิตภัณฑ์ที่เกิดอยู่ในช่วงอุณหภูมิหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตและไม่สามารถละลายในคลอโรฟอร์ม ไดออกเซน และเตตระไฮโดรฟูแรนเช่นเดียวกันกับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตก่อนการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นสิ่งที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR พบว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจะทำให้หมู่ฟังก์ชันที่ปลายสายโซ่ลดลง และจากเทคนิค NMR พบว่าสัญญาณของแอลฟาไฮโดรเจน และเบต้าไฮโดรเจนของหมู่เมทิลลีนที่ต่อกับหมู่ไฮดรอกซีมีน้อยมาก จึงสันนิษฐานได้ว่าในขอบเขตของโครงงานวิจัยนี้เวลา 60 นาที เป็นเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวงและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.3 ข้อเสนอแนะ

ในการศึกษาโครงงานวิจัยนี้ต่อไปเรื่องที่น่าสนใจในการศึกษาคือ

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 จึงมีสีคล้ำ
3. ควรมีการปั่นกวนในขณะการทำปฏิริยา ROP เพื่อให้พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีองศาการพอลิเมอไรซ์ที่สูง และมีการกระจายของน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน
4. ศึกษาวิธีการวิเคราะห์หาน้ำหนักโมเลกุลที่แน่นอนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอรไรเซชันแบบเปิดวง เพื่อให้ทราบถึงองศาการพอลิเมอไรซ์ที่เกิดขึ้น
5. ศึกษาสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ โดยนำพอลิเมอร์ที่ได้มาขึ้นรูปและทดสอบสมบัติเชิงกลต่างๆแล้วนำมาเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์เดิมก่อนทำการรีไซเคิล เพื่อเป็นแนวทางในการแก้ไขปรับปรุงสมบัติของพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเปิดวง ให้มีสมบัติดีขึ้นหรือดีกว่าพอลิเมอร์ก่อนทำการรีไซเคิลและมีสมบัติที่ดีเหมาะกับการใช้งานด้านต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

1. Rossa,L.;Vogtle,F.; In *topic in current chemistry* , 113,1,**1983**
2. Galli,C.;Mandolini,L.; *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.*,251,**1982**
3. Brunelle,D.J.;Evans,T.L.;Boden,E.P.; *Indian Journal Of Technology,* 31,234-246,**1993**
4. Brunelle,D.J.;Shannon,T.G.; *Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*,42/43,155-166,**1991**
5. Brunelle,D.J.;Shannon,T.G.; *Macromolecules* ,24,3035-3049,**1991**
6. Brunelle,D.J.;Boden,E.P.;Shannon,T.G.; *J.Am.Chem.Soc.*,112,2399-2402,**1990**
7. Brunelle,D.J.;Boden,E.P.; *Makromol.Chem.,Macromol.Symp.*,54/55,397-412,**1992**
8. Hall,A.J.;Hodge,P.;McGrail,C.S.;*Polymer.*,41,1239-1249,**2000**
9. Ruddick,C.L.;Hodge,P.;Peng,P.P.;*J.Mater.Chem.*,9,2399-2405,**1999**
10. Repin,H.;Papanikolau,E.;*J.Polym.Sci.A-1.*,7,3426,**1969**
11. Peeble,L.H.;Huffman,M.W.;Abiett,C.T.;*J.Polymer.Sci.A-1.*,7,479,**1969**
12. Hamb,F.L.;Trent,L.C.;*J.Polym.Sci.B.*,5,1057,**1967**
13. Ito,E.;Okajima,S.;*J.Polym.Sci.B.*,7,583,**1966**
14. Chen,j.Y.;Hu,C.Y.;Ou,C.F.;Lin,C.C.;*J.Appl.Polym.Sci.*,42,1501-1507,**1991**
15. Brandrup,J.;Immergut,E.H.;Grulke,E.A.; in *Polymer Handbook*, 4th ed., 374-379, John Wiley, New York, **1999**
16. ผศ.ดร.มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์, "เคมีพอลิเมอร์" , พิมพ์ครั้งที่ 4, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, **2542**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก อินฟราเรดสเปคตรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพที่ 1 แสดงผลของสเปกตรัมของสาร KBr

รูปที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR) ของสารประกอบ CDP ในรูปของ 1 วัน

รูปที่ 3 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนของแข็งด้วยเทคนิค CDP ในรูปแบบ 2 มิติ

รูปที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR) ของสารตัวอย่างที่ 3 ชนิด

รูปที่ 5 แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (FT-IR) ของยูโรเทนที่ผ่านการดัดแปรด้วย CDP ที่ pH 4 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

รูปที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไคโตซานกับ CDP โดยใช้อัตราส่วน 1:20

รูปที่ 7 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบ CDP โดยใช้เทคนิค FT-IR ที่อัตราส่วน 1:60

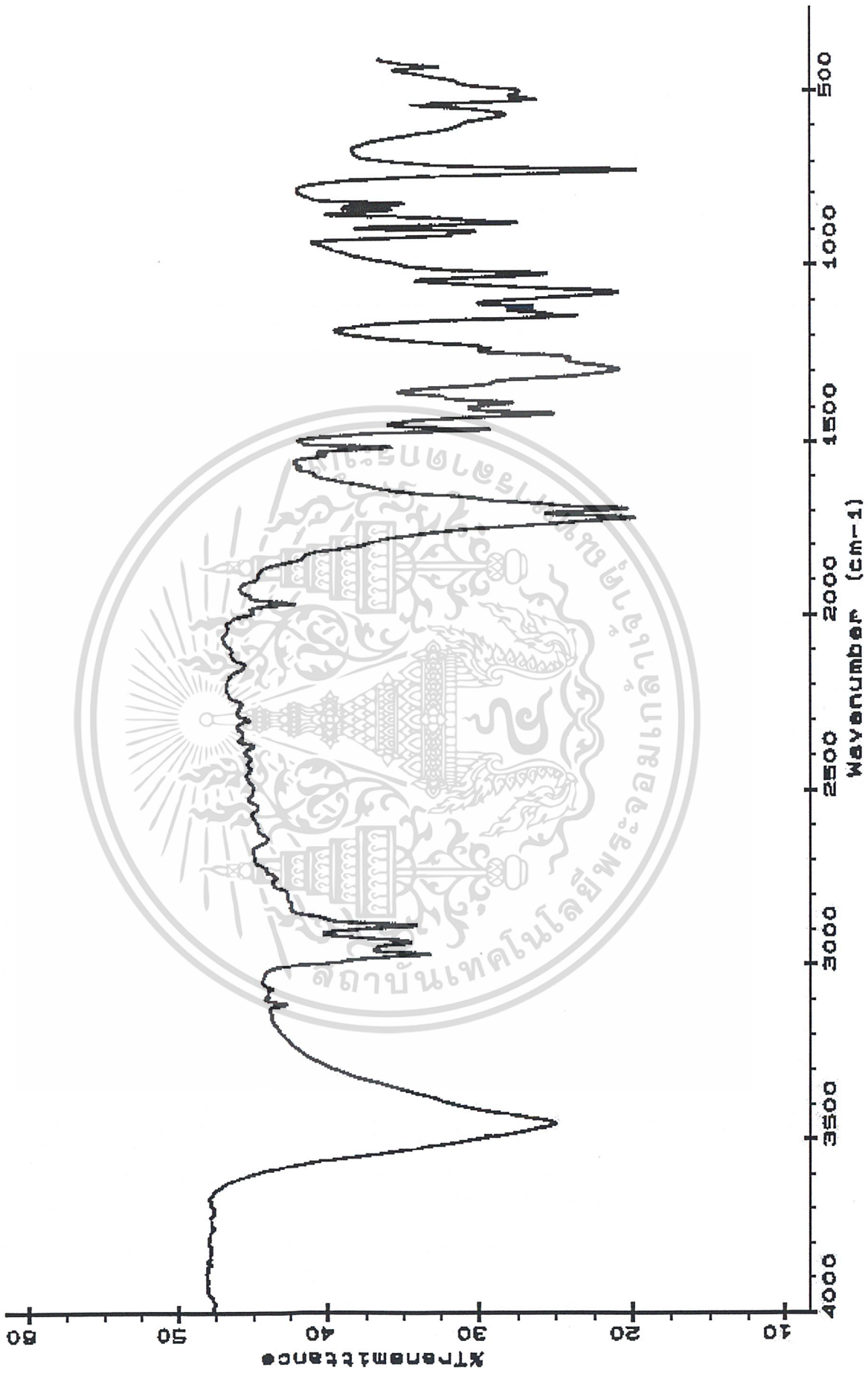
รูปที่ 8 แสดงผลวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิแลคไทด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ใช้เวลา 10 นาที

รูปที่ 9 แสดงผลการวิเคราะห์โครงสร้างของพอลิแลคไทด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่ใช้เวลา 30 นาที

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

รูปที่ 10 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ของสารสกัดหยาบจากเมล็ดมะขามป้อม ที่ 45 นาที

รูปที่ 11 แสดงผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR ของพอลิแลคไทด์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่เวลา 60 นาที



สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

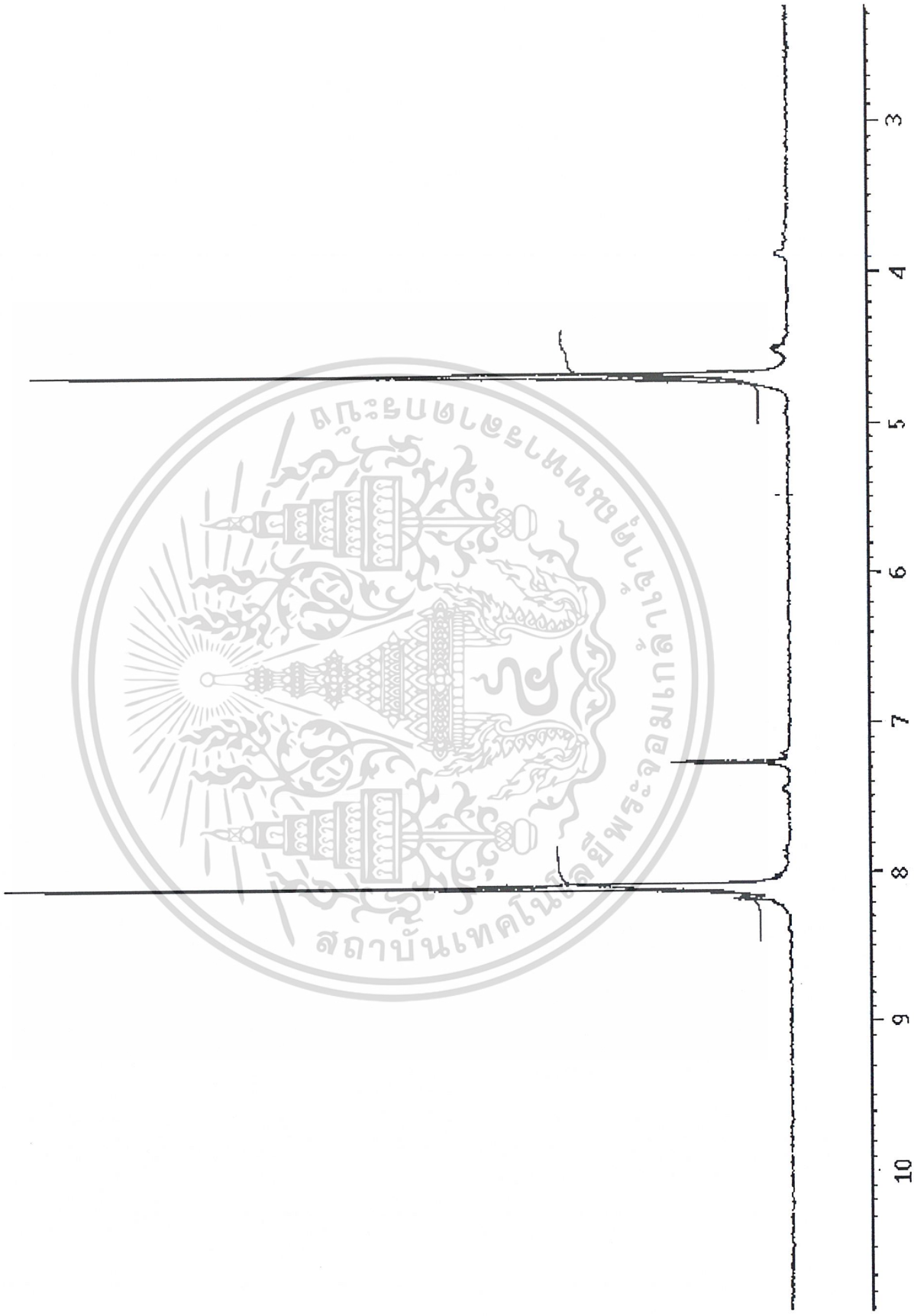
รูปที่ 12 แสดงอินฟราเรดสเปคตรัมของ bis(2-hydroxyethyl)terephthalate (BHET)[14]

รูปที่ 13 แสดงผลการวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบที่แยกได้จากเชื้อราเอนโดไฟท์ด้วยเครื่องฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

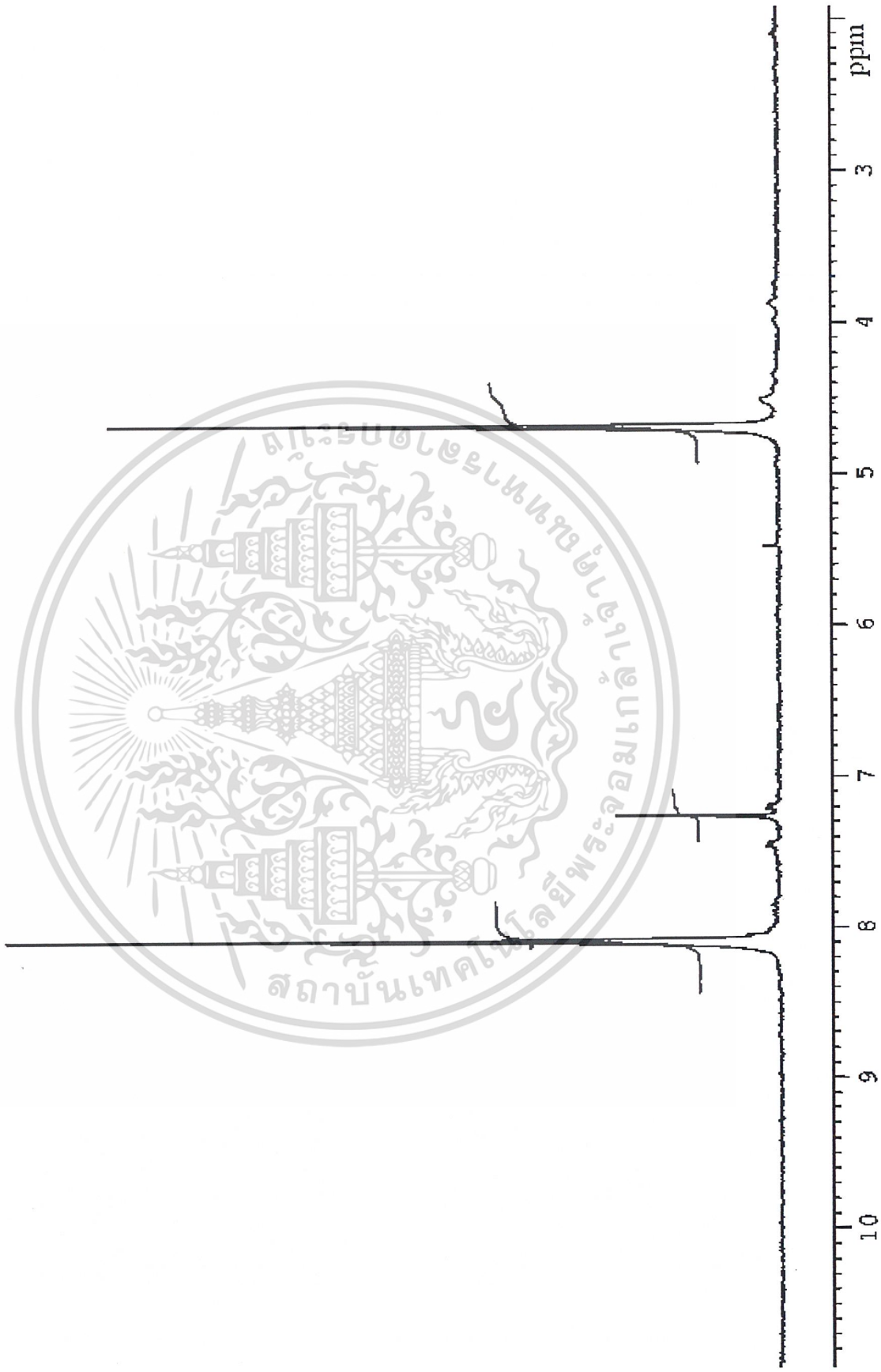
ภาคผนวก ข นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปคตรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



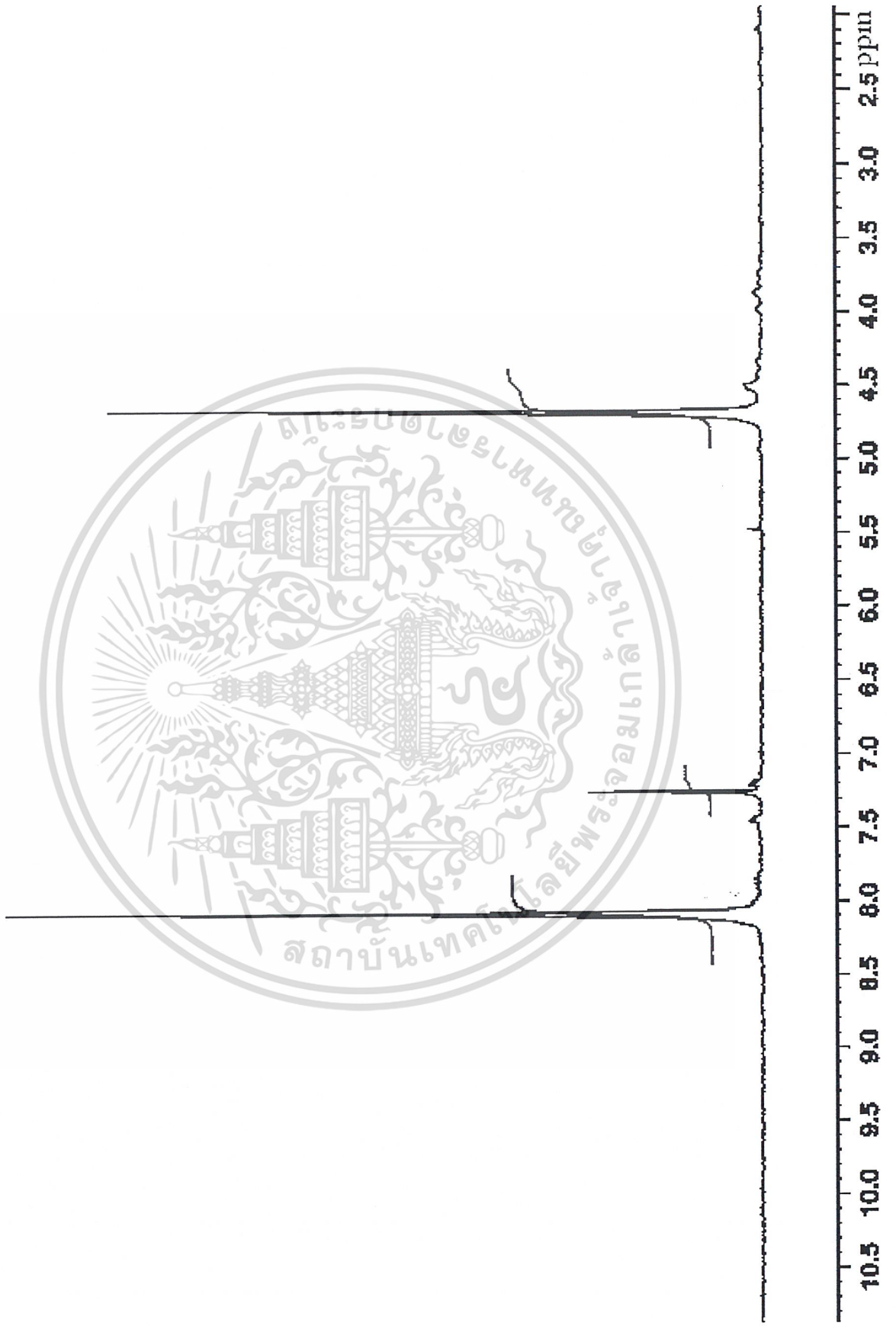
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 14 แสดง NMR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 1 วัน ใน $CDCl_3$



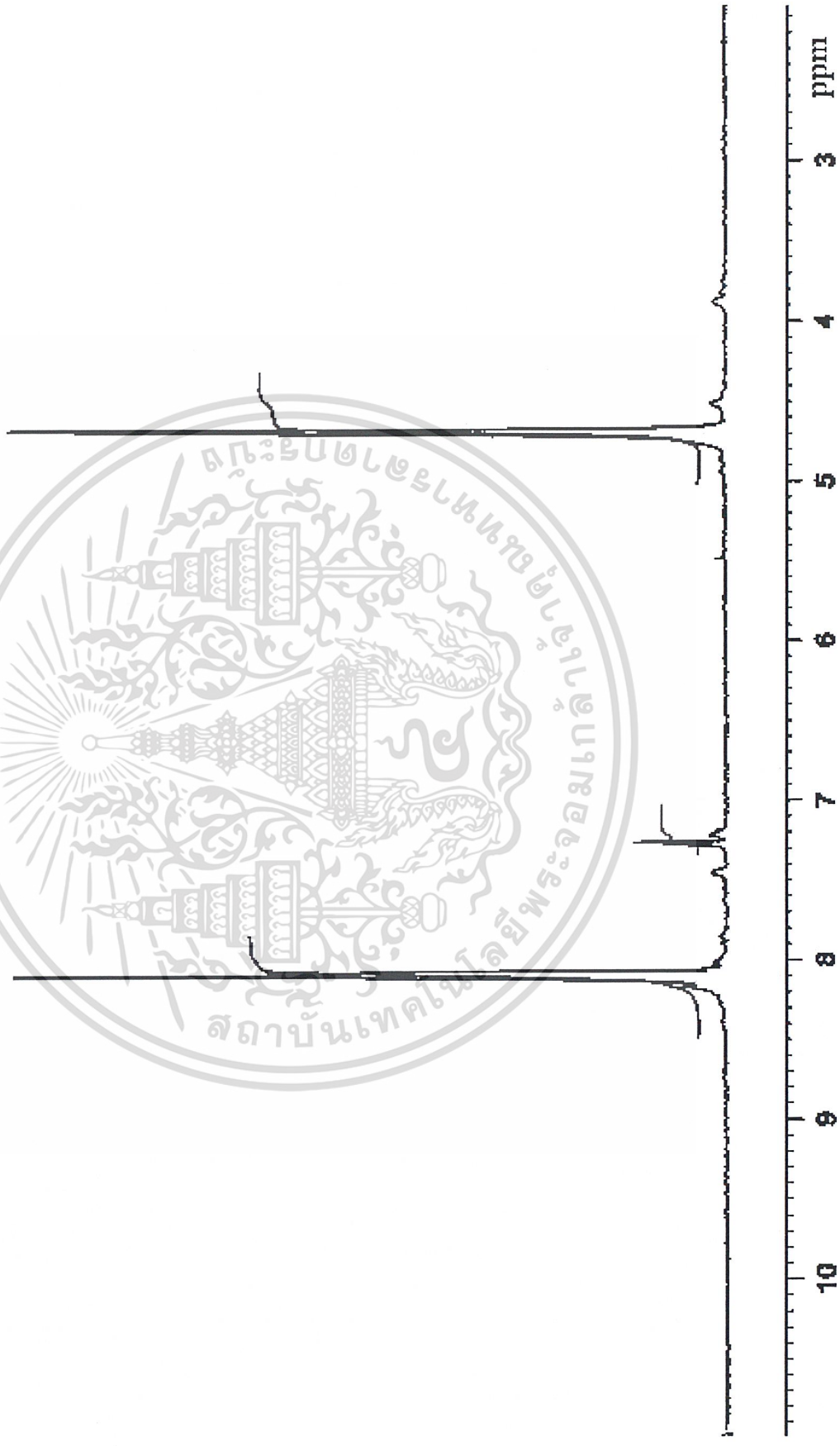
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 15 แสดง NMR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 2 วัน ใน $CDCl_3$



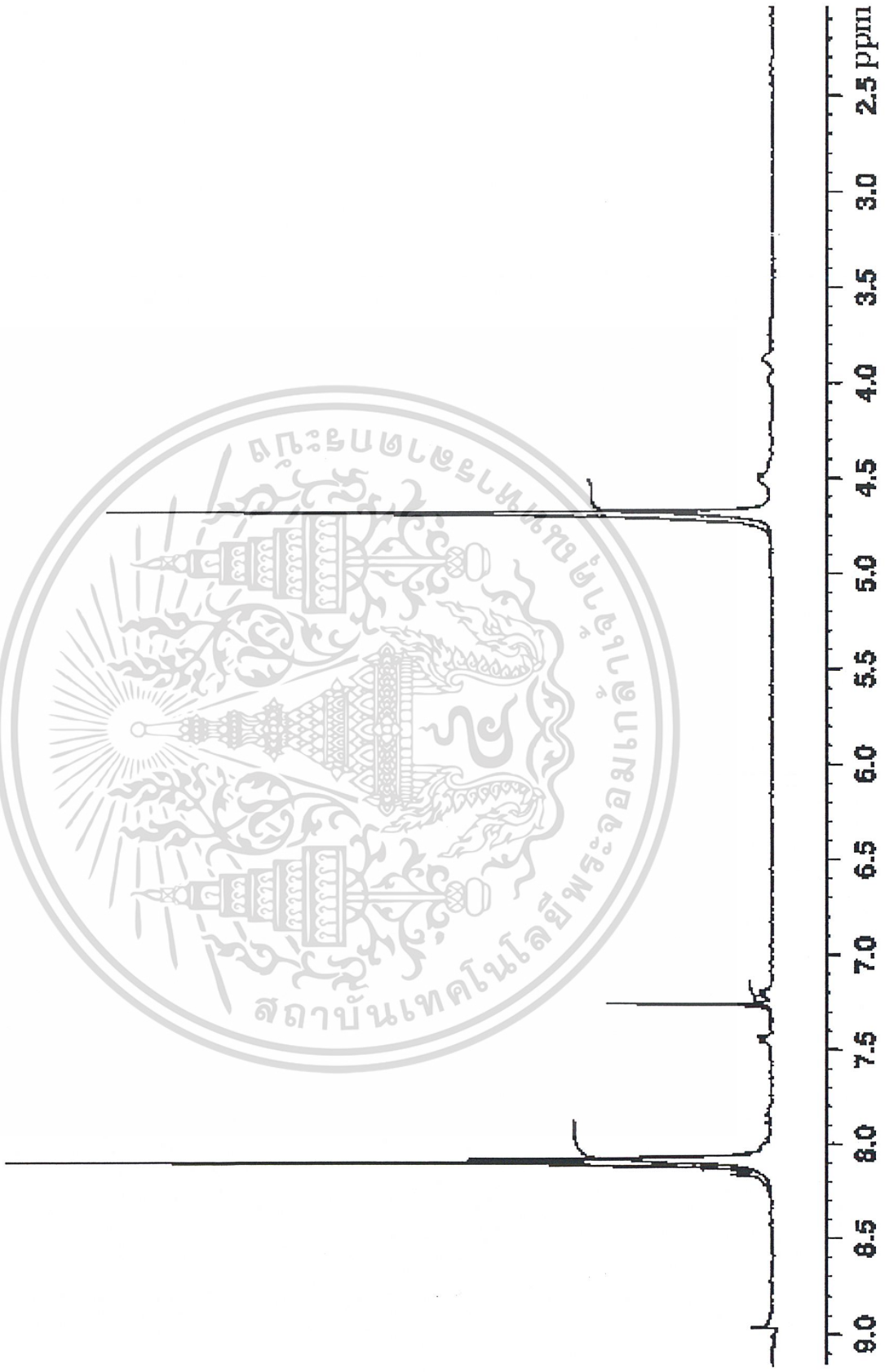
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

<u>รูปที่ 16</u> แสดง NMR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 3 วัน ใน $CDCl_3$



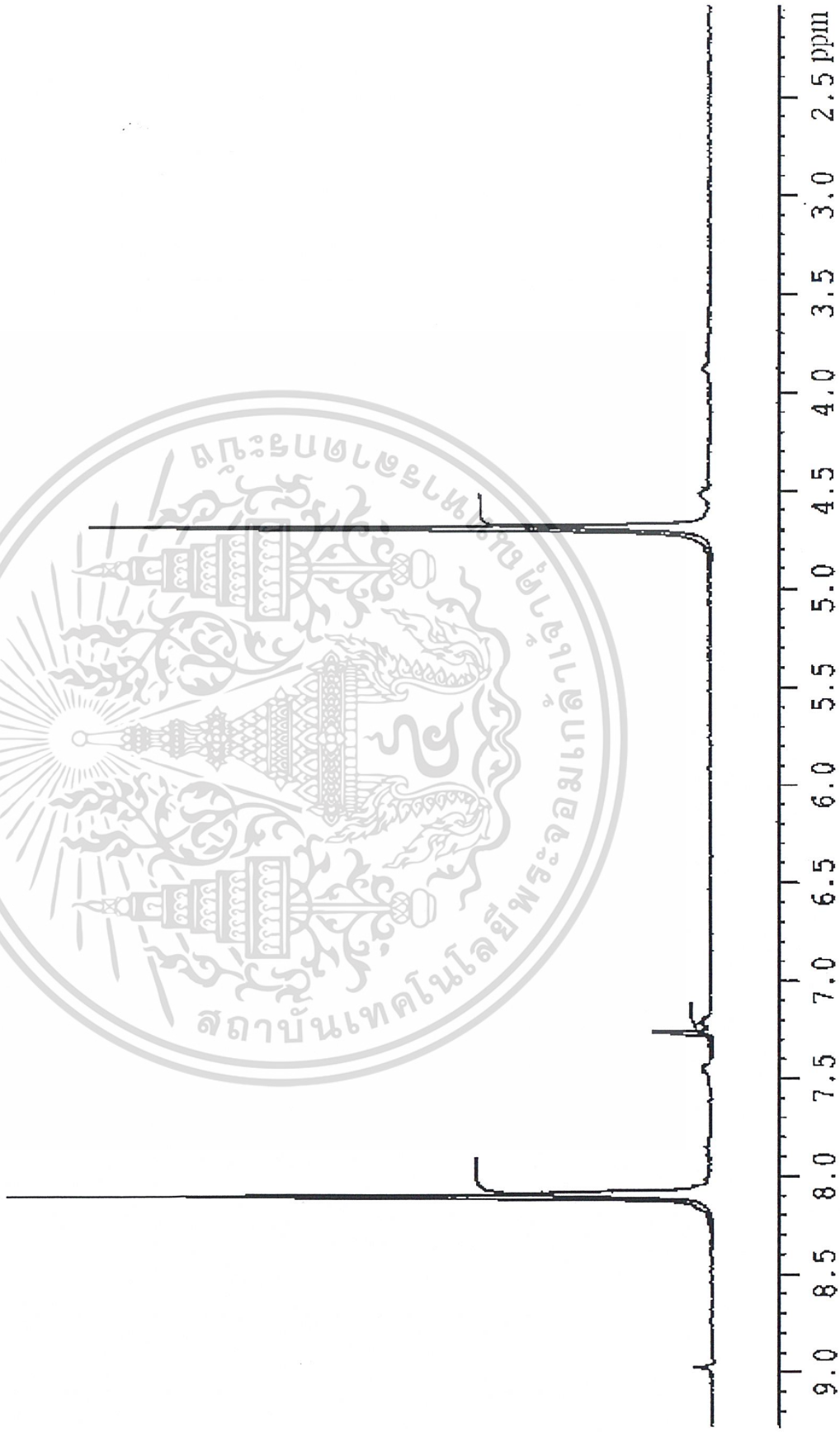
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 17 แสดง NMR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 4 วันใน $CDCl_3$



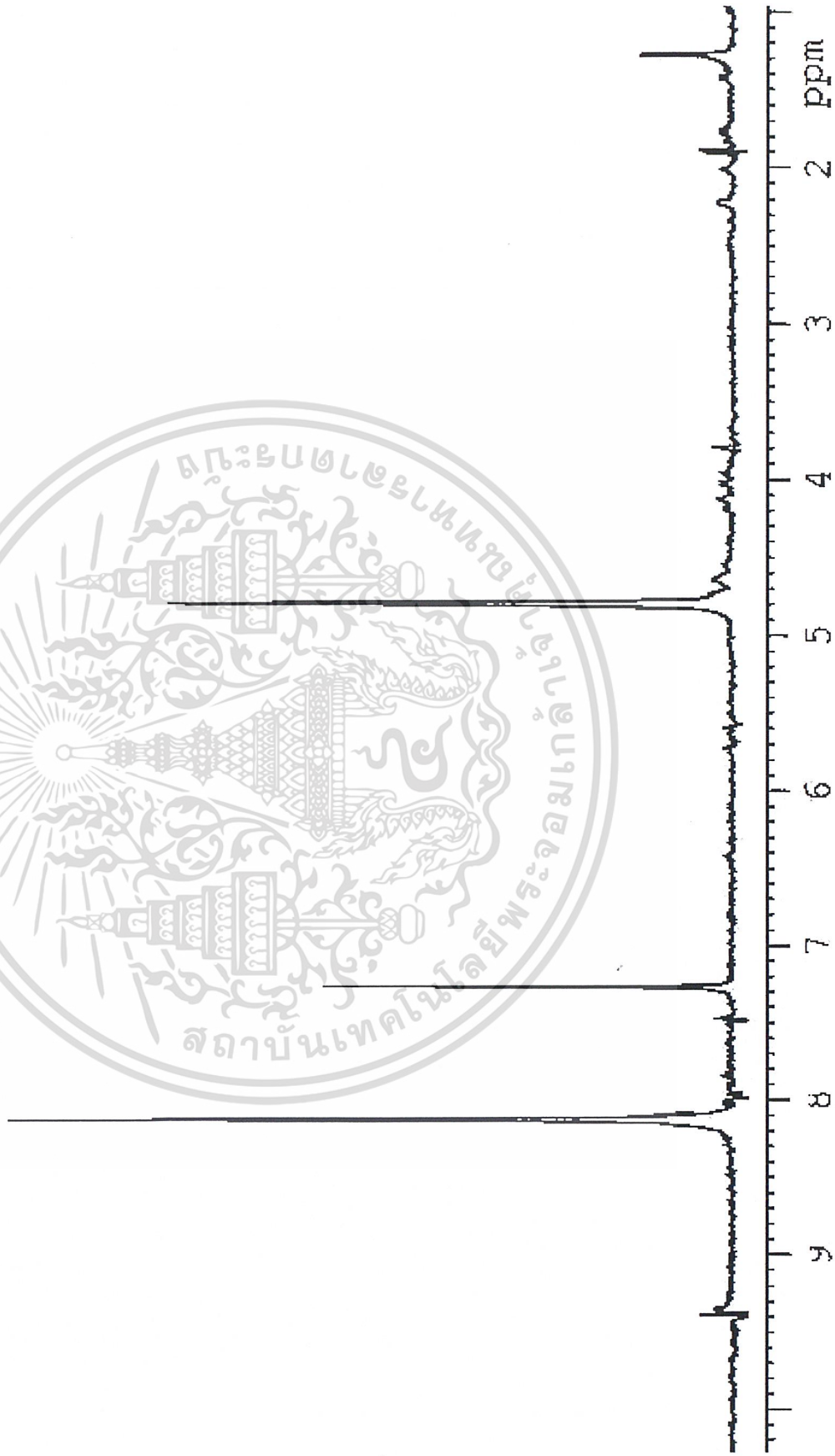
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 18 แสดง NMR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วน 1:20 ใน $CDCl_3$



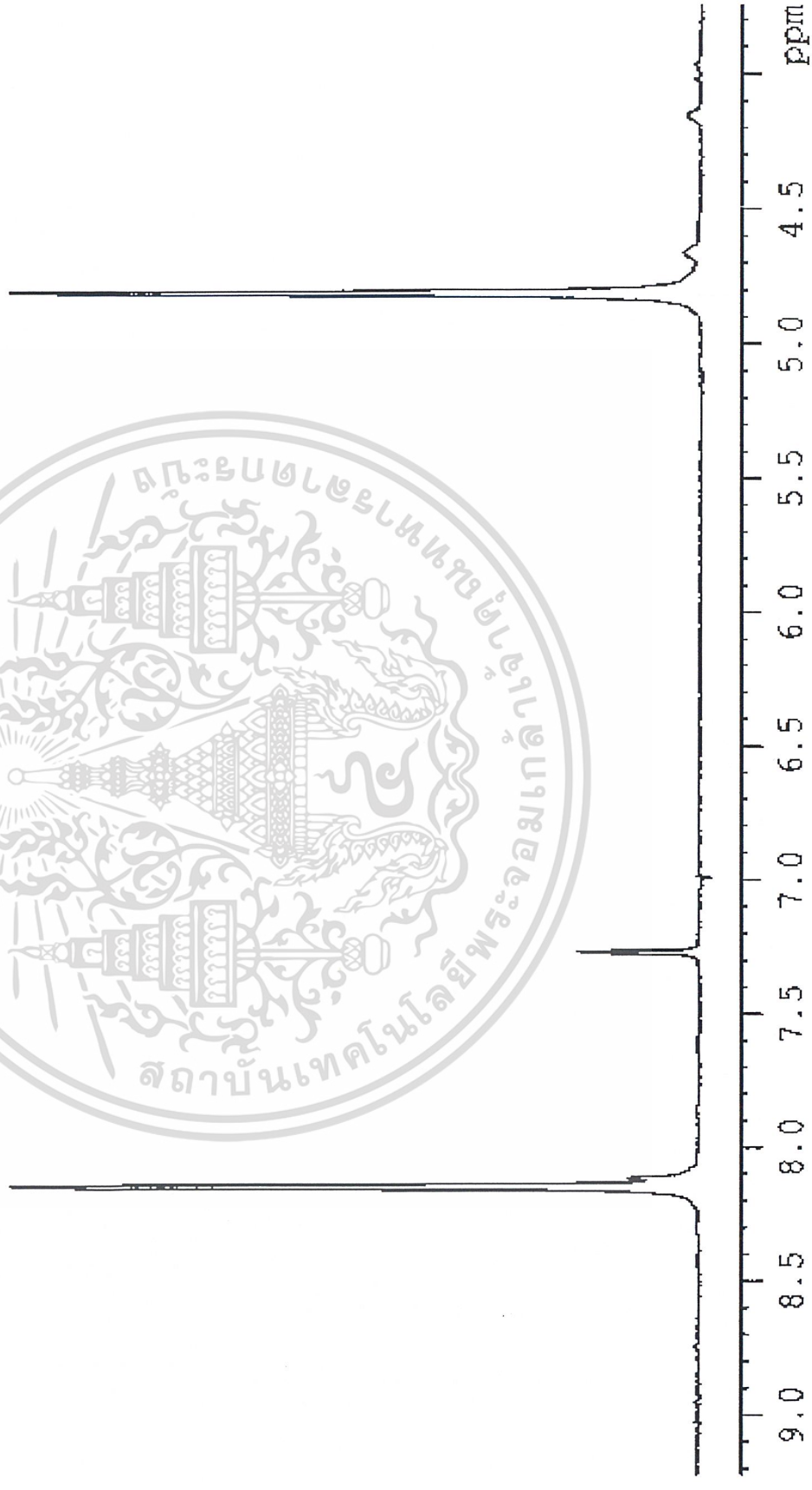
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 19 แสดง NMR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วน 1:60 ใน $CDCl_3$



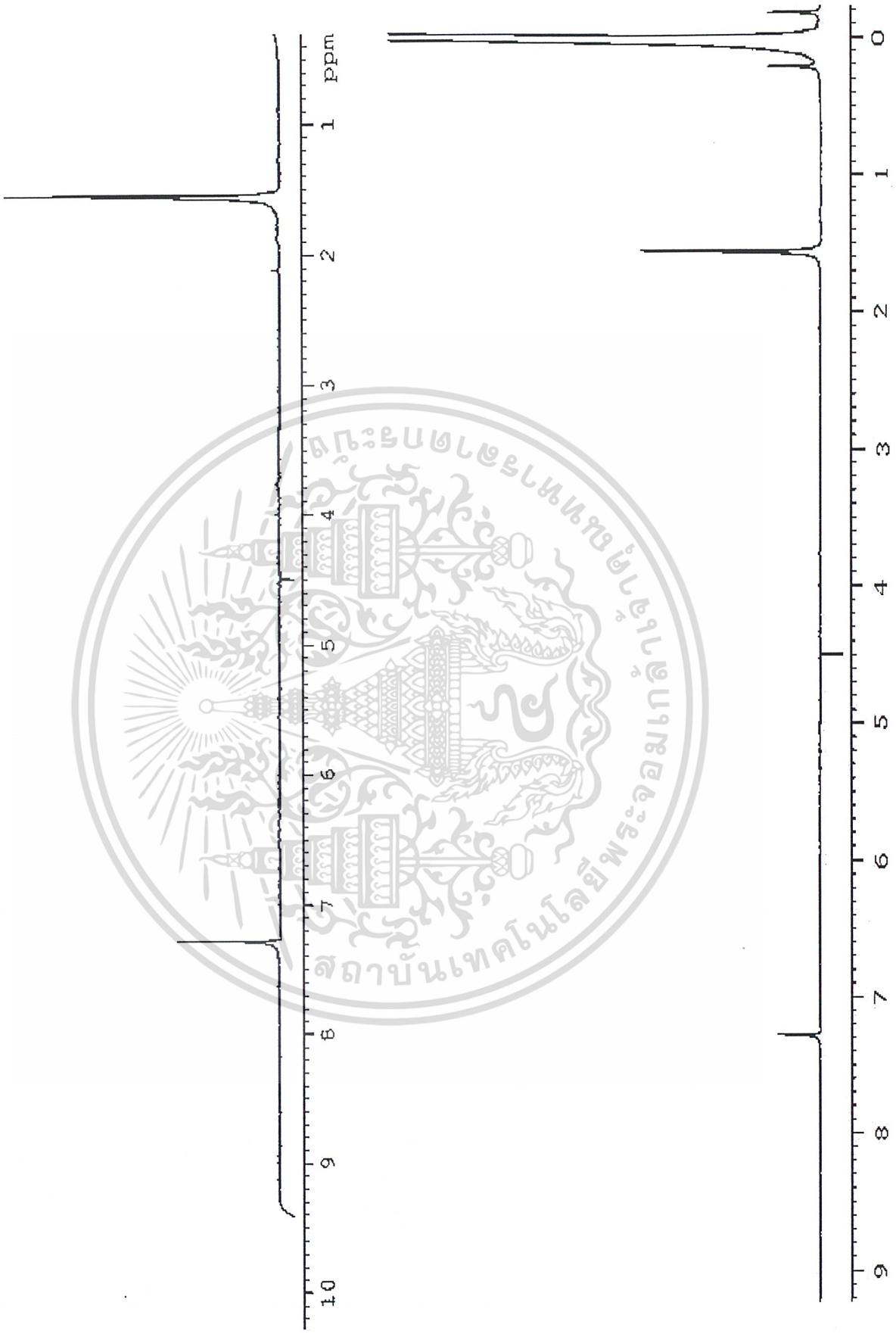
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

<u>รูปที่ 20</u> แสดง NMR สเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 60 นาที ใน $CF_3COOD+CDCl_3$

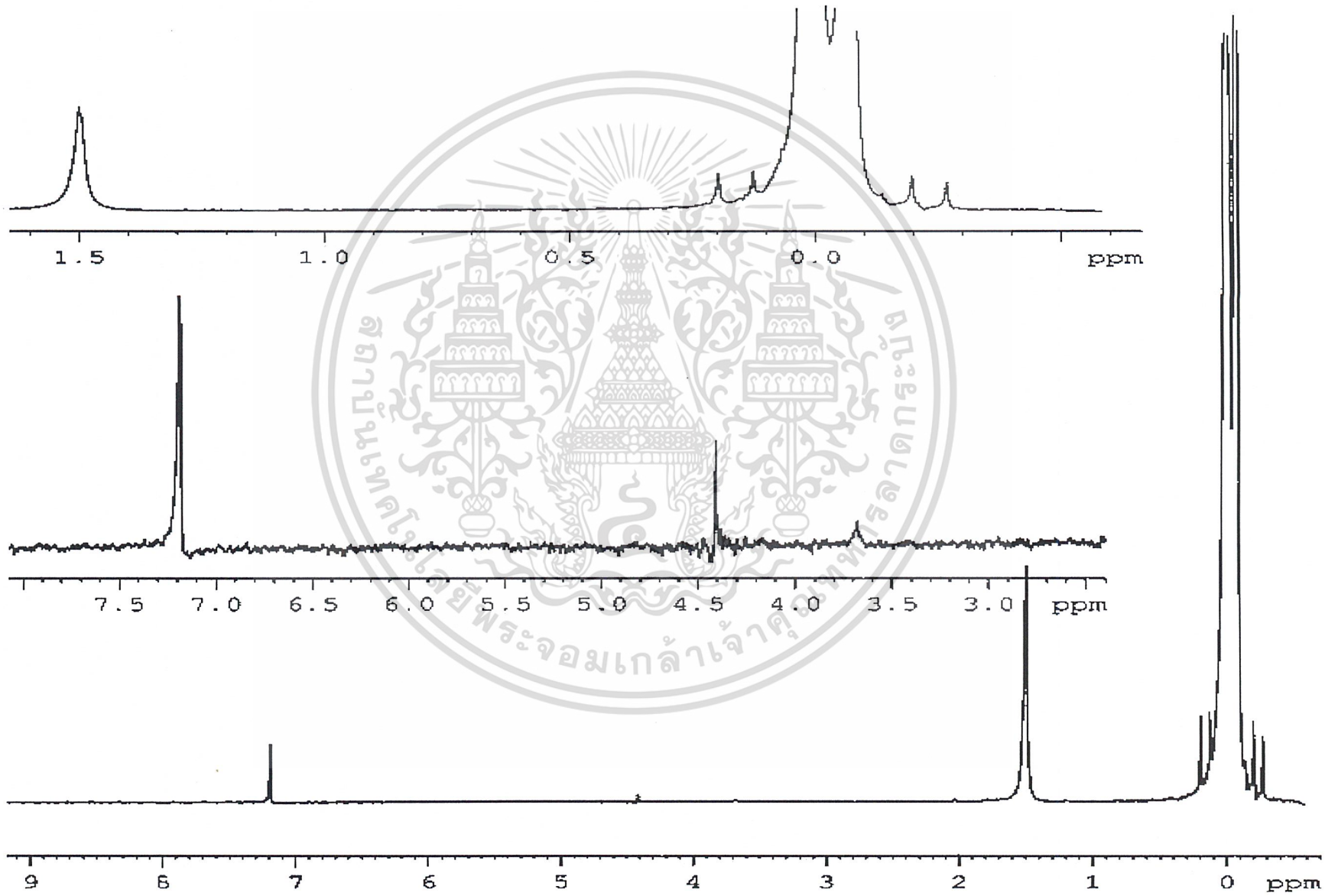


สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 21 แสดง NMR สเปคตรัมของพอลิเอทิลีนเทเรพทาเรตก่อนทำปฏิกิริยาใน $CF_3COOD+CDCl_3$



รูปที่ 22 แสดง NMR สเปคตรัมของ $CDCl_3$

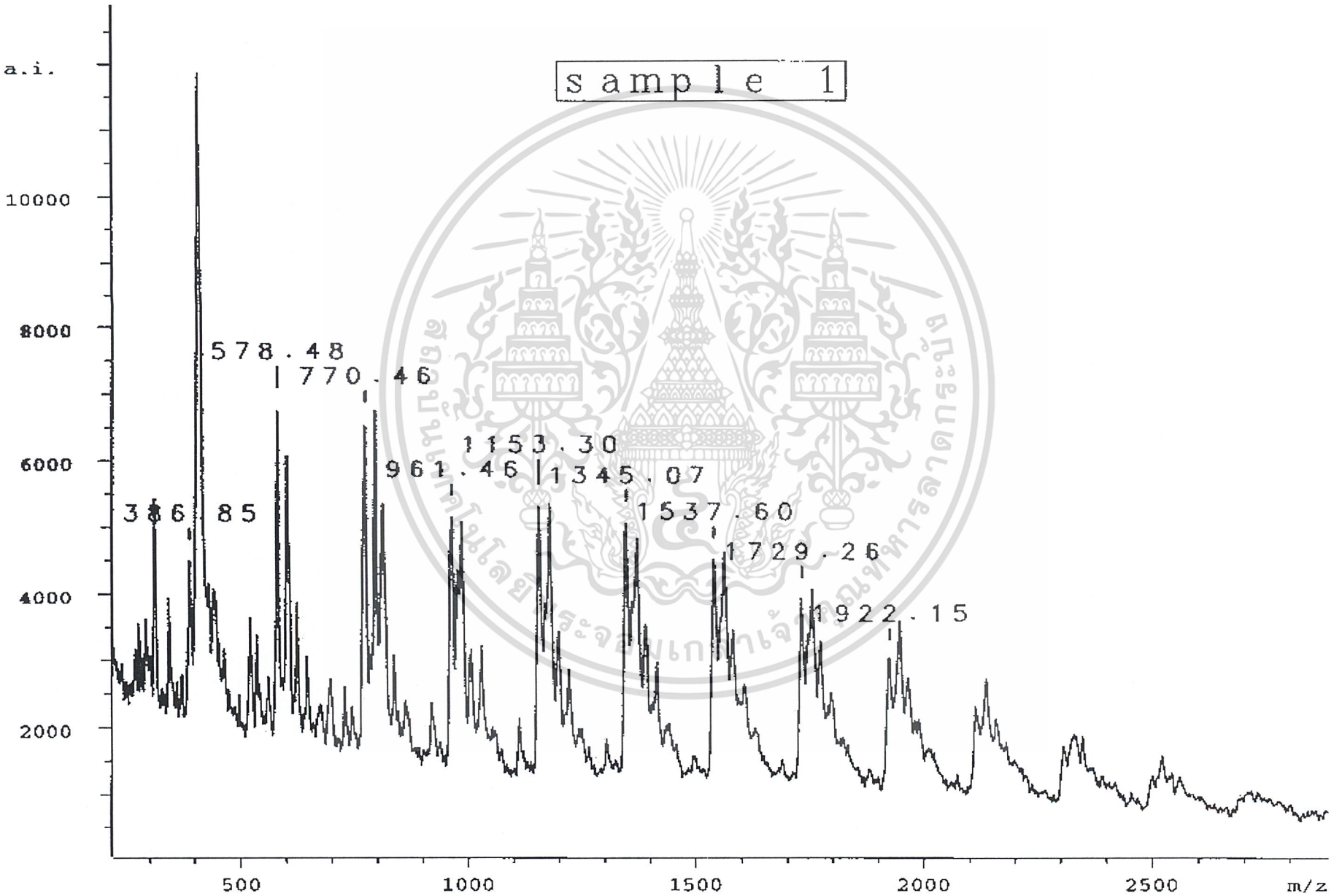


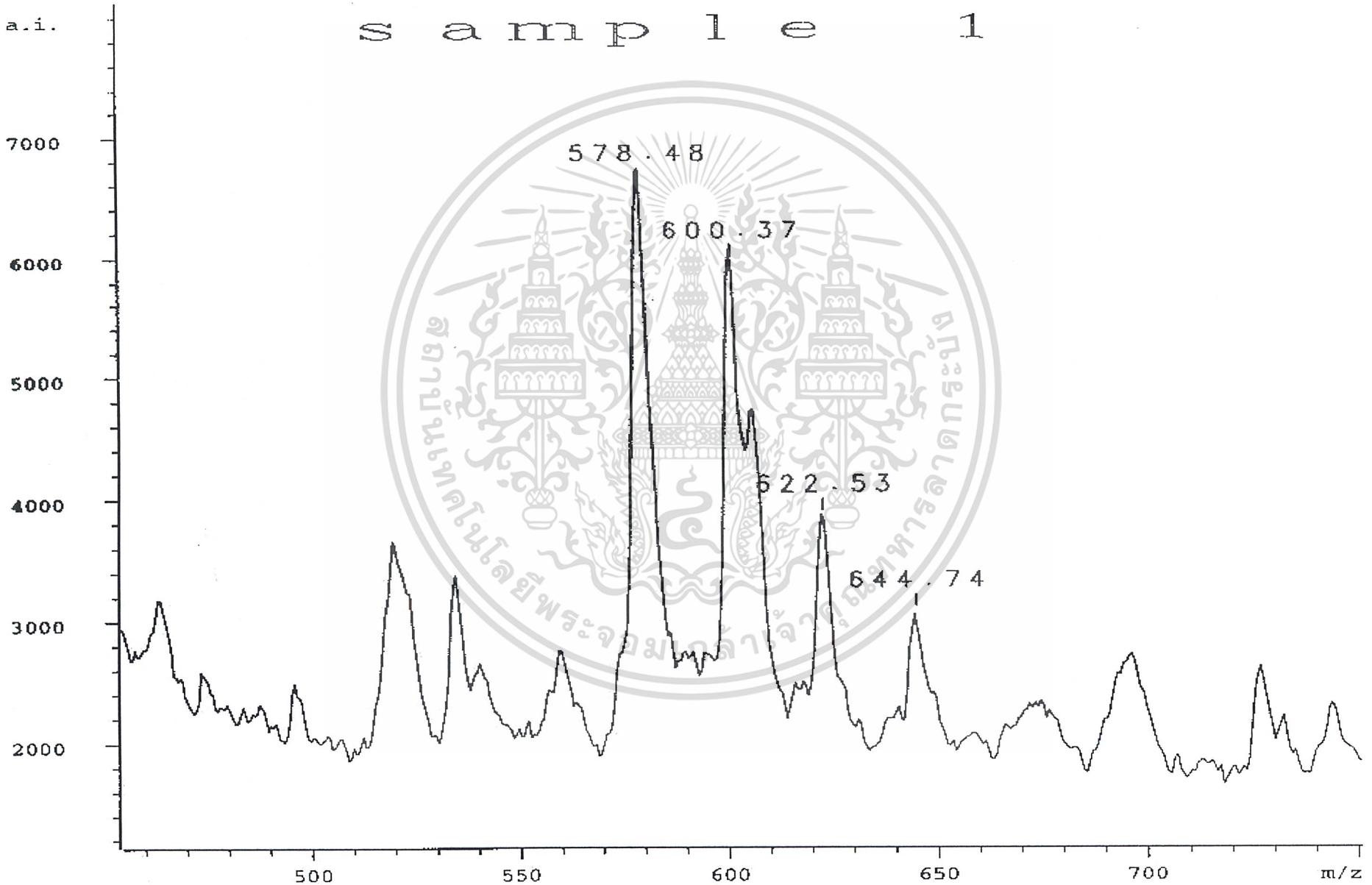
รูปที่ 23 แสดง NMR สเปคตรัมของ grease

ภาคผนวก ค แมสสเปคตรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

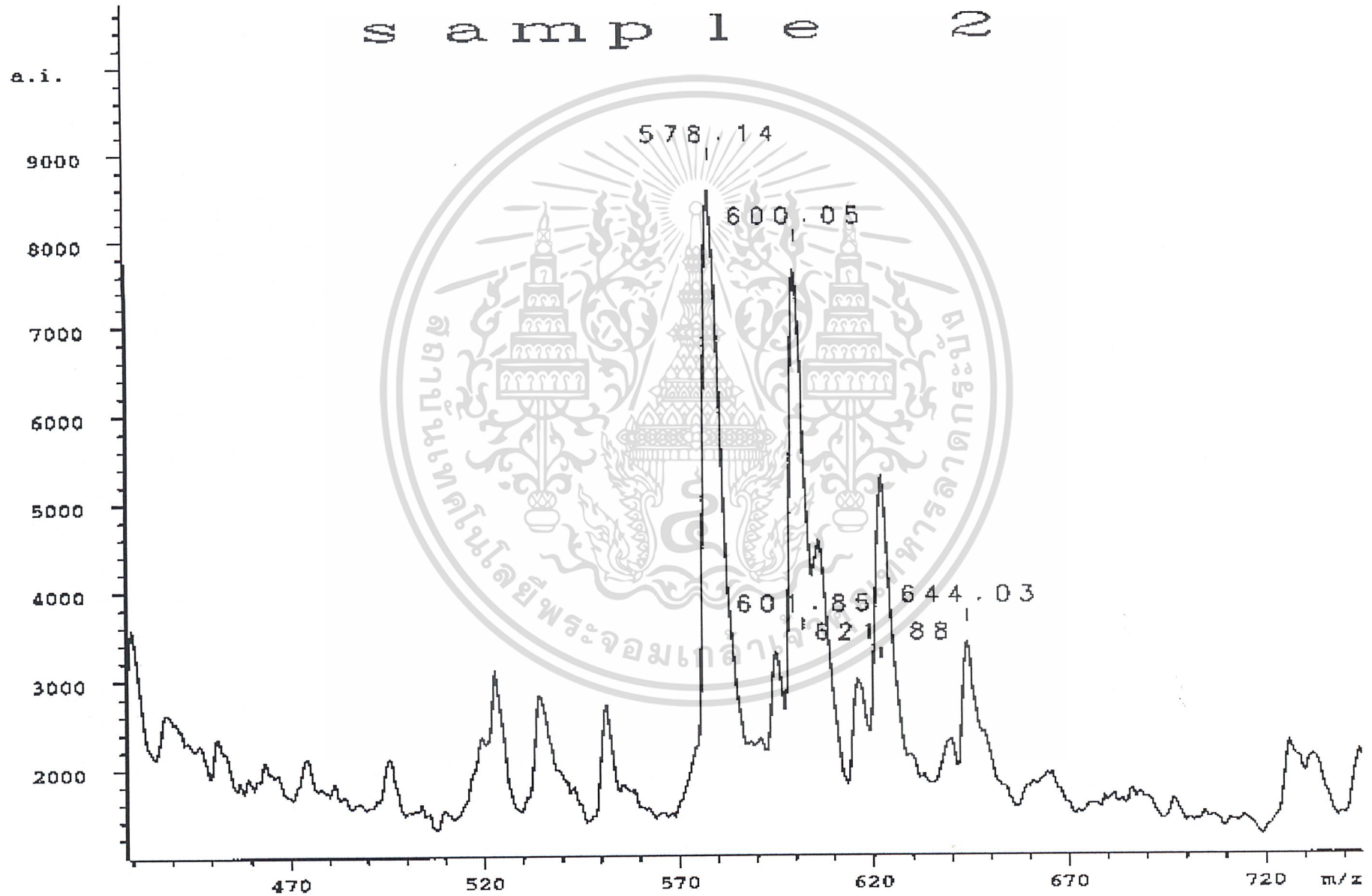
ภาพที่ 24 แสดงผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MALDI-TOF MS ของสารสกัดหยาบจากเชื้อแอคติโนมัยซีทที่แยกได้จากดินตัวอย่างที่ 1



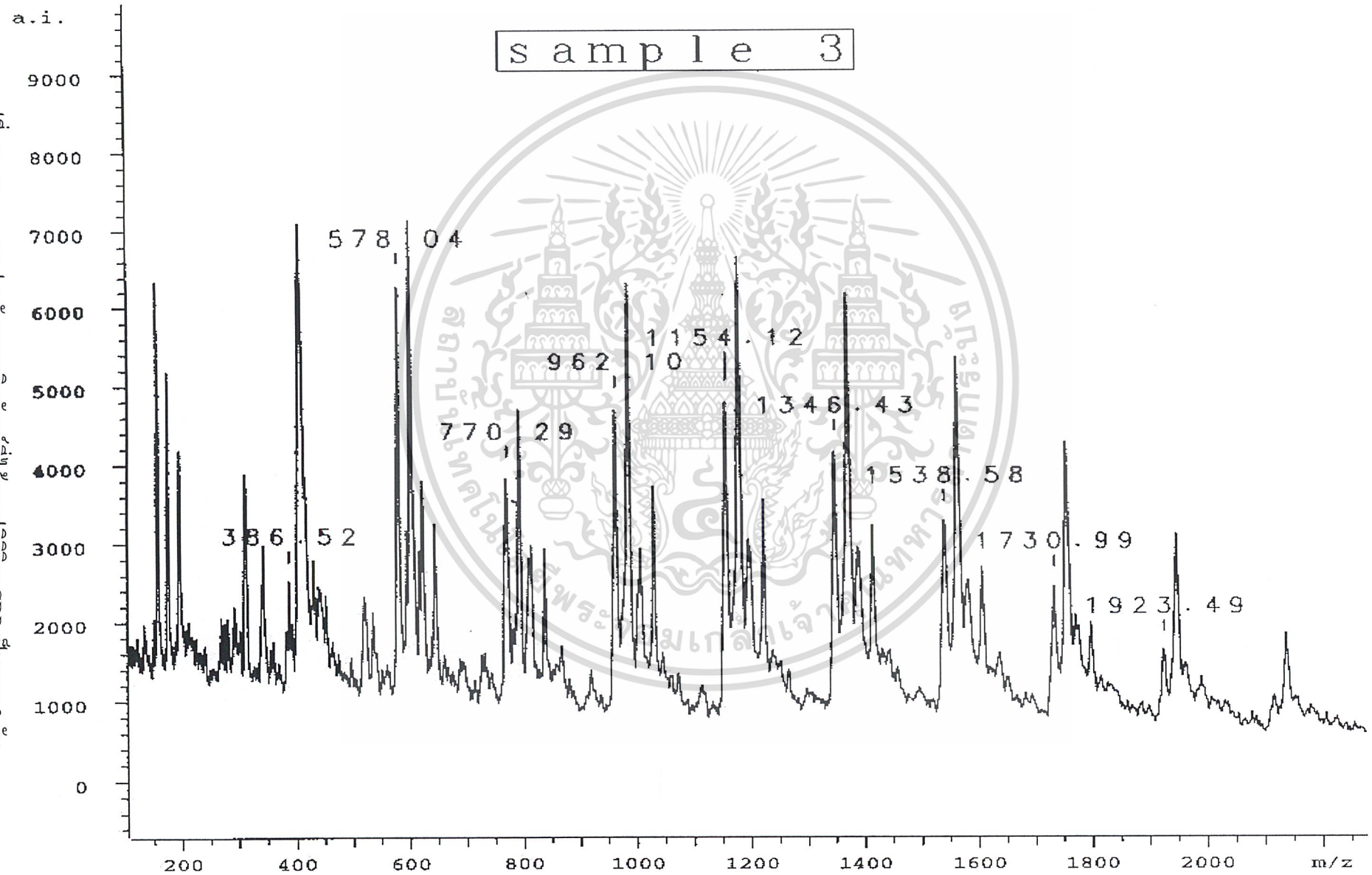


รูปที่ 25 ภาพแสดงของสเปกตรัมในรูปที่ 24

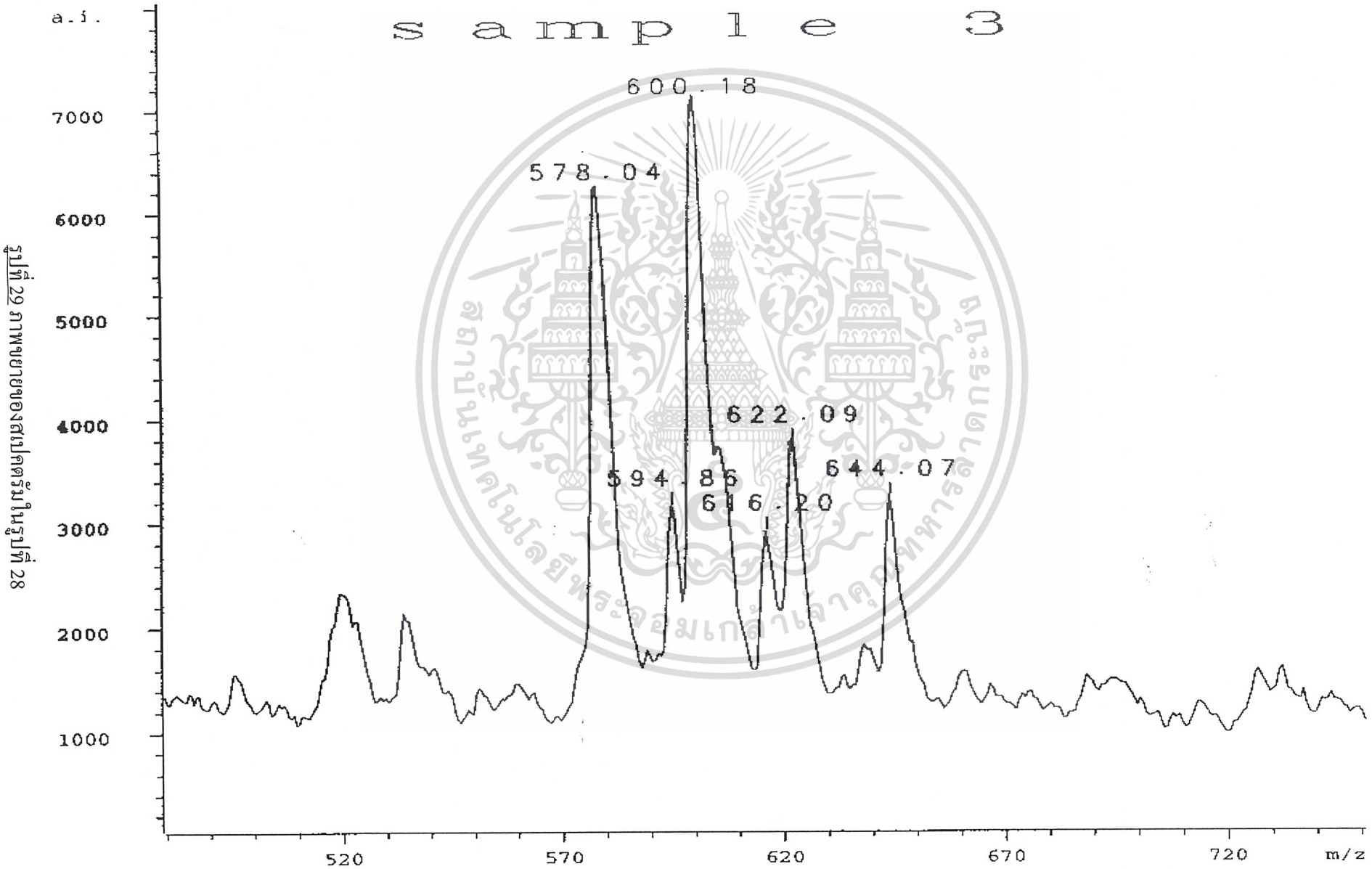
รูปที่ 26 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค MALDI-TOF MS ของสารประกอบ CDP ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ 2 ชม.



รูปที่ 27 การแตกตัวของสารในรูปที่ 26

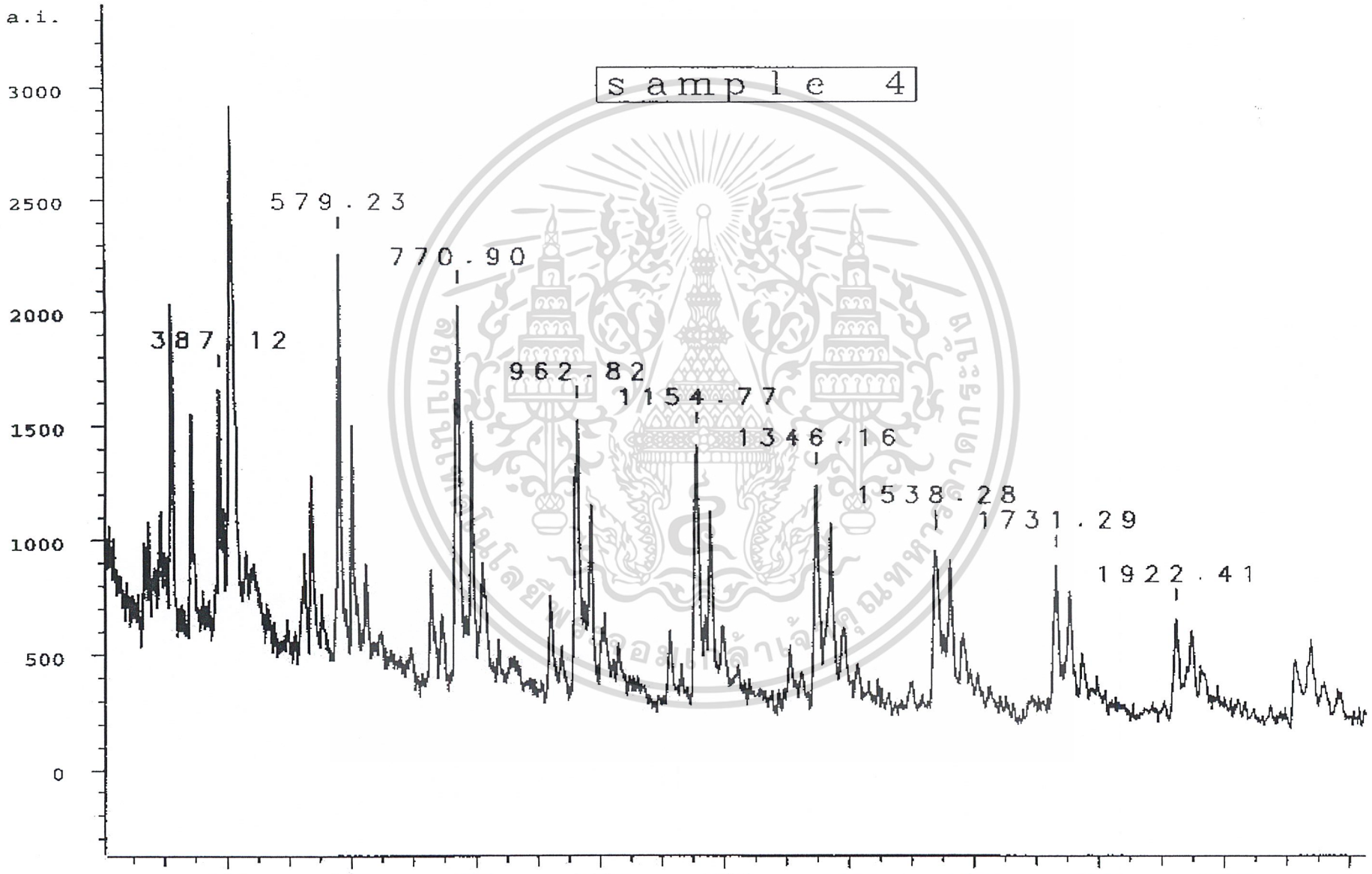


รูปที่ 28 แสดงแมสสเปคตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ที่เวลา 3 วัน

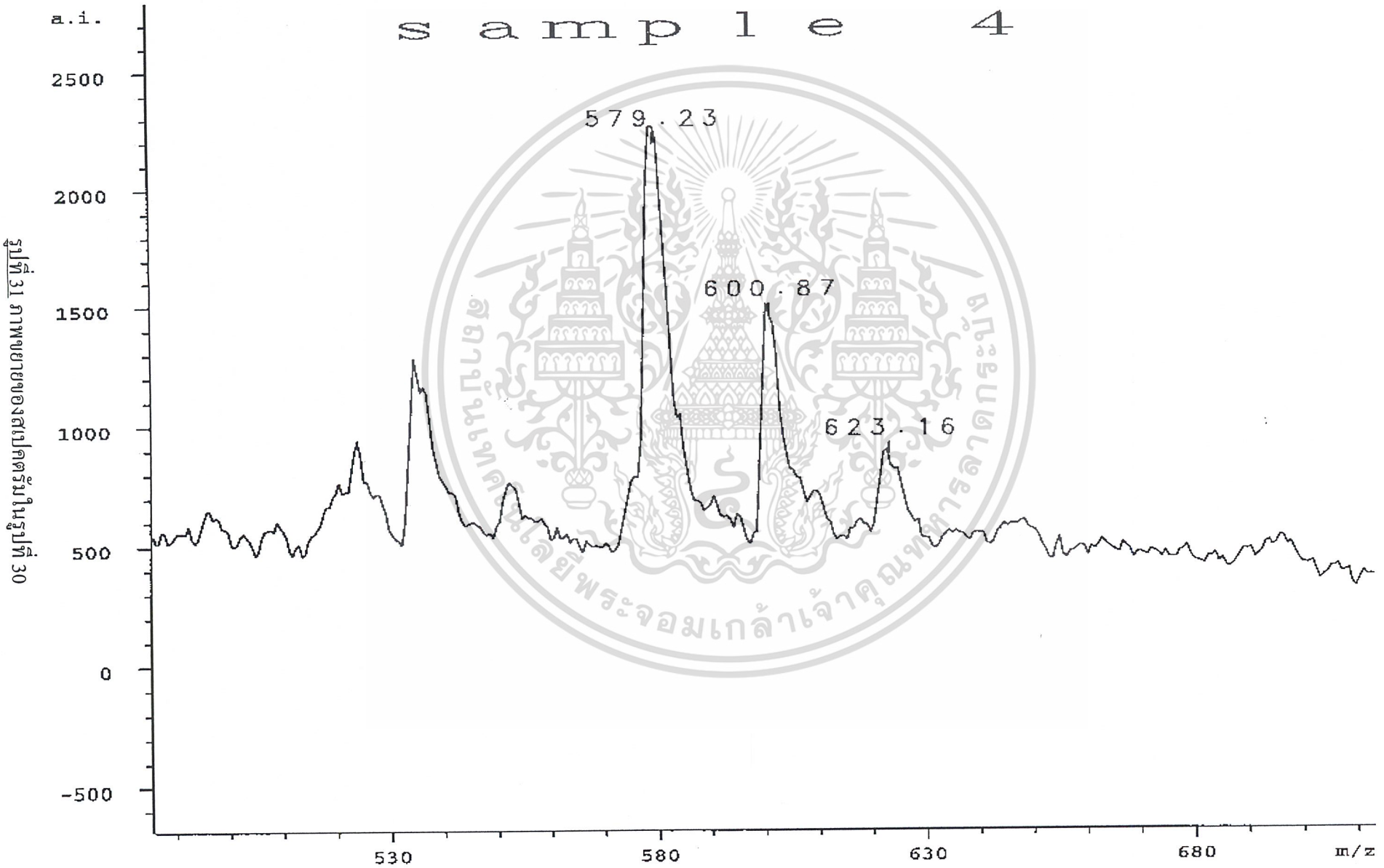


รูปที่ 28 ภาพแสดงสเปกตรัมมวลของสารสกัดหยาบจากเชื้อรา

รูปที่ 29 ภาพแสดงสเปกตรัมมวลของสารสกัดหยาบจากเชื้อรา



รูปที่ 30 แสดงแมสสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ที่เวลา 4 ชั่วโมง



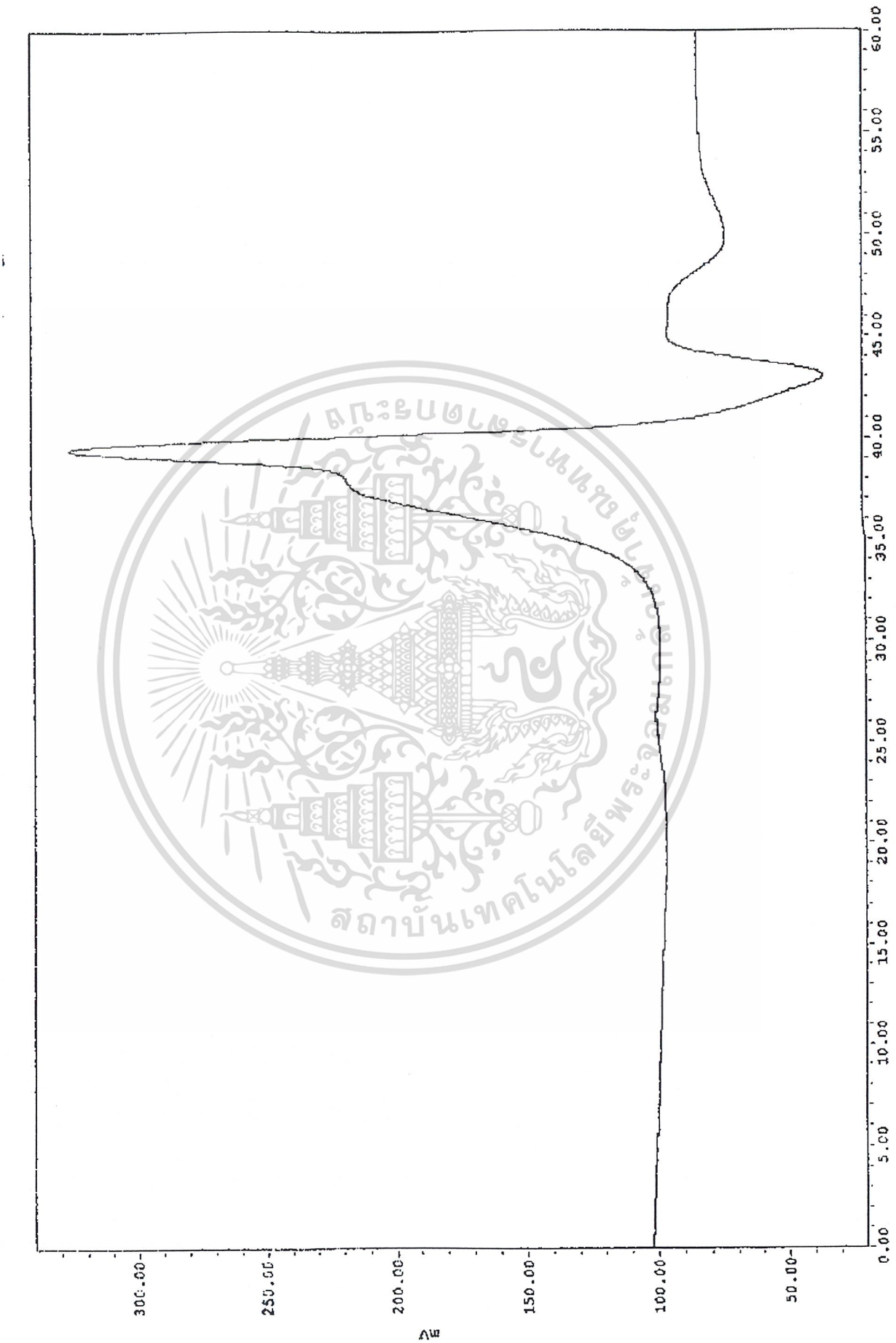
รูปที่ 31 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่ 30

ภาคผนวก ง โครมาโตรแกรมจากเครื่อง GPC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 32 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐาน CDP ในเวลา 1 ชั่วโมง

รูปที่ 33 แสดงโครมาโทแกรมของผู้ป่วยโรคตับแข็งที่ได้รับยา CDP ในเวลา 2 ชั่วโมง



สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

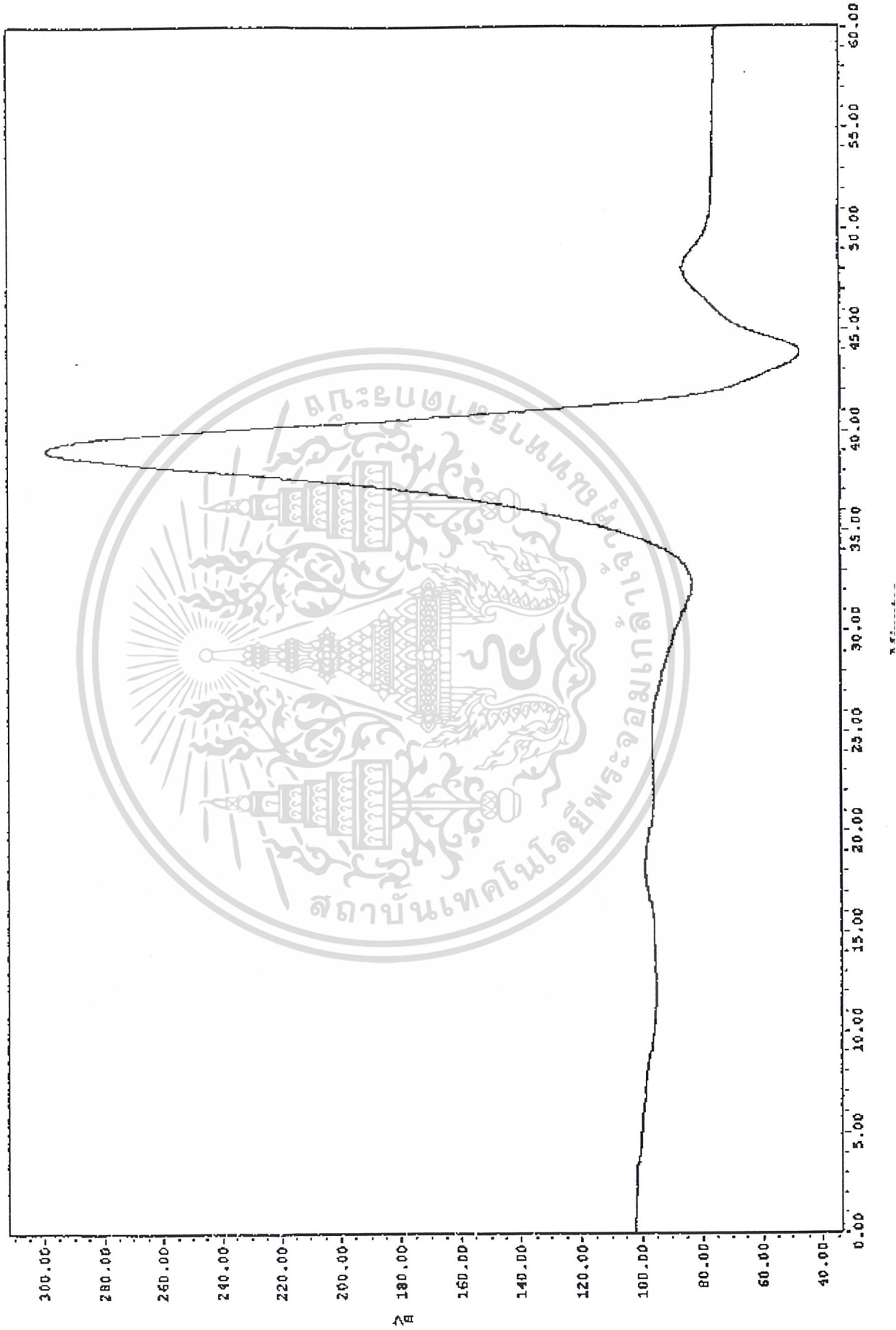
รูปที่ 34 แสดงโครมาโตรแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา CDP เป็นเวลา 3 วัน

รูปที่ 35 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐานผสมที่ผ่านการแยกด้วยเทคนิค CDP ที่เวลา 4 ชั่วโมง

รูปที่ 36 แสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐานผสมในสูตรตำรับยาน้ำแขวนตะกอน CDP ใส่ขวดสีชา ที่เวลา 1:20 น.

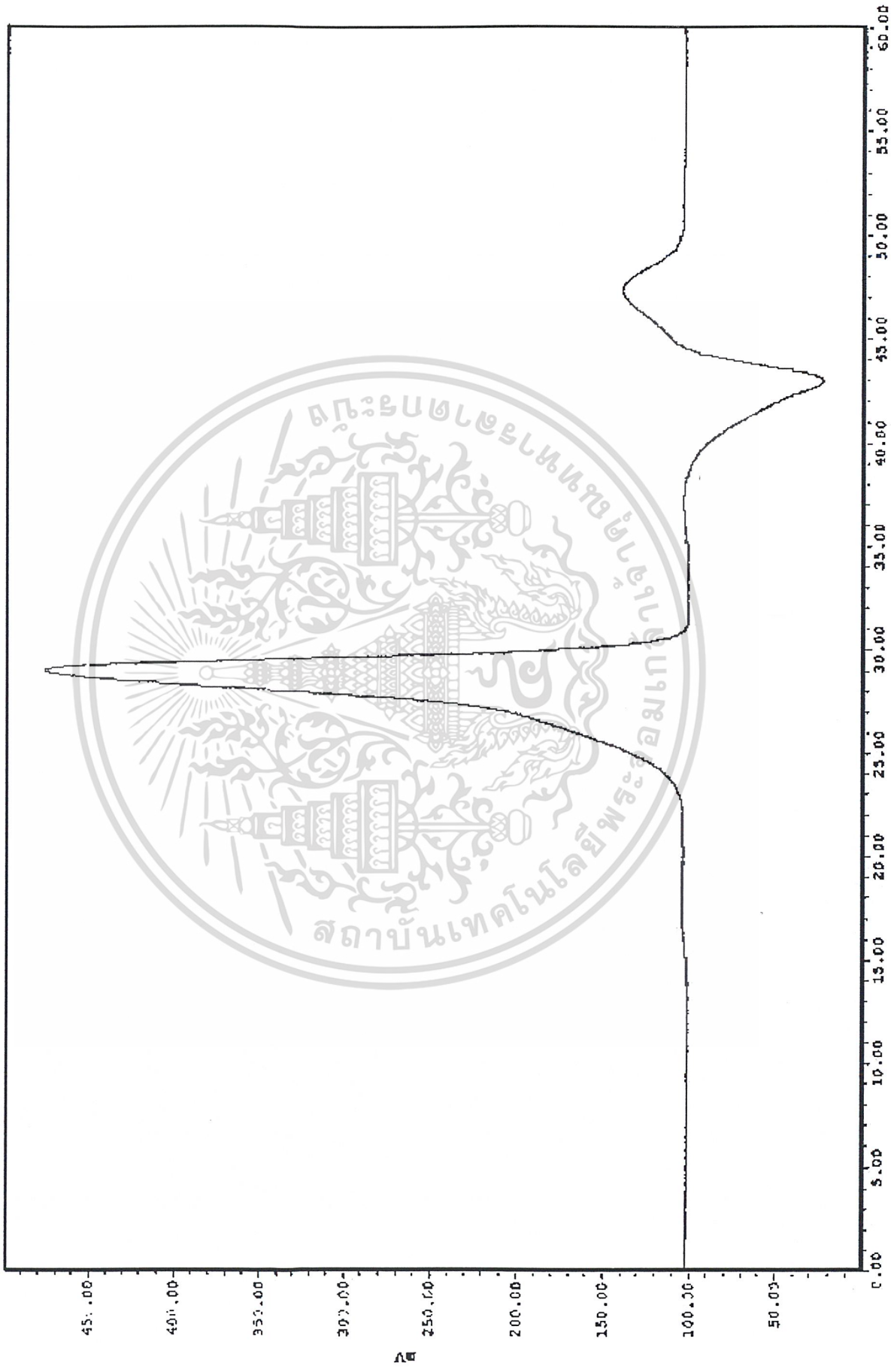
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 37 แสดงโครมาโทแกรมของสารละลายผสมยาต้านไวรัสกลุ่มที่ยับยั้งเอนไซม์ CDP โดยใช้อัตราส่วน 1:60

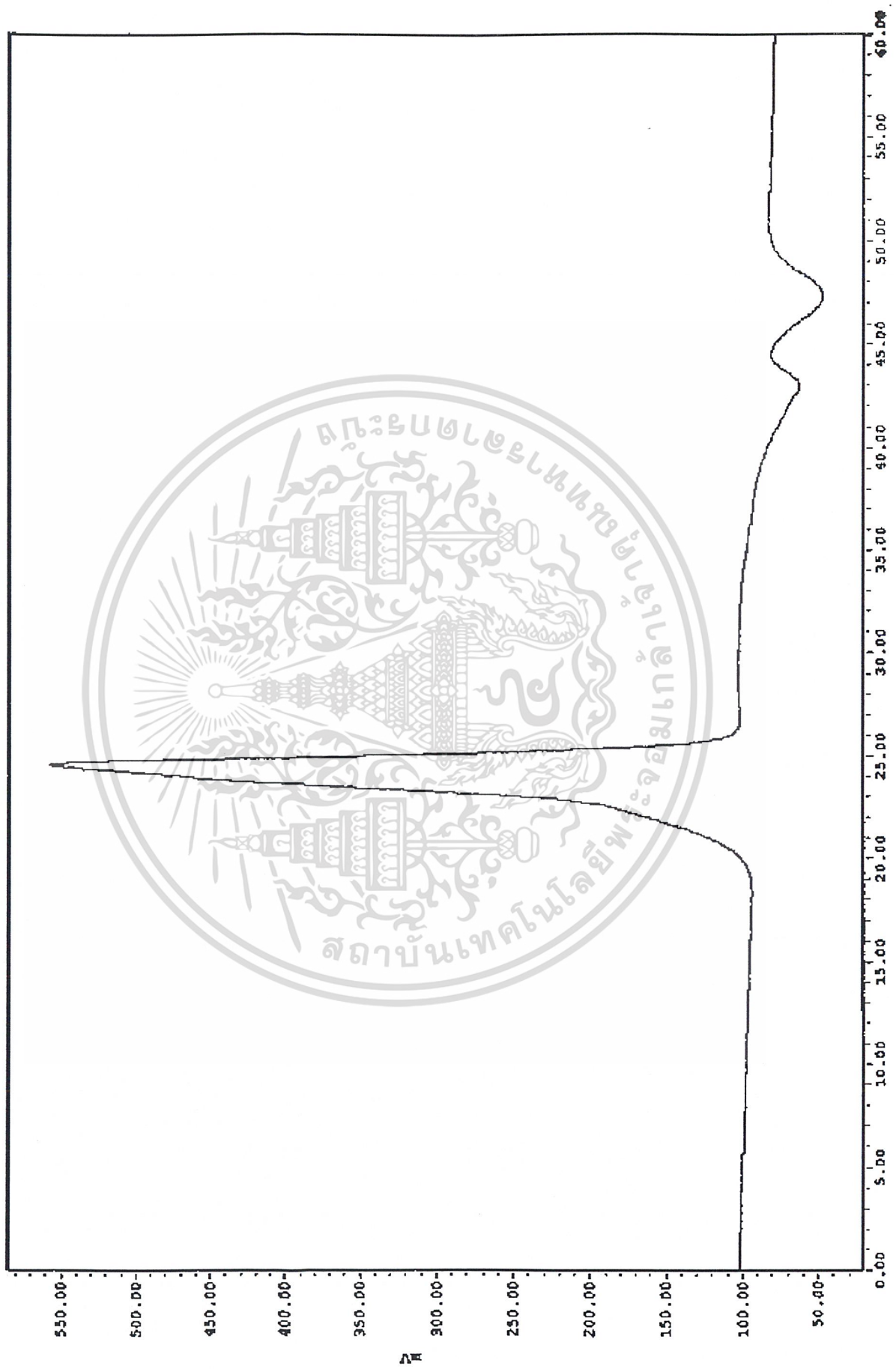


<u>รูปที่ 38</u> แสดงโครมาโตรแกรมของ standard polystylene (A-300) น้ำหนักโมเลกุล = 456

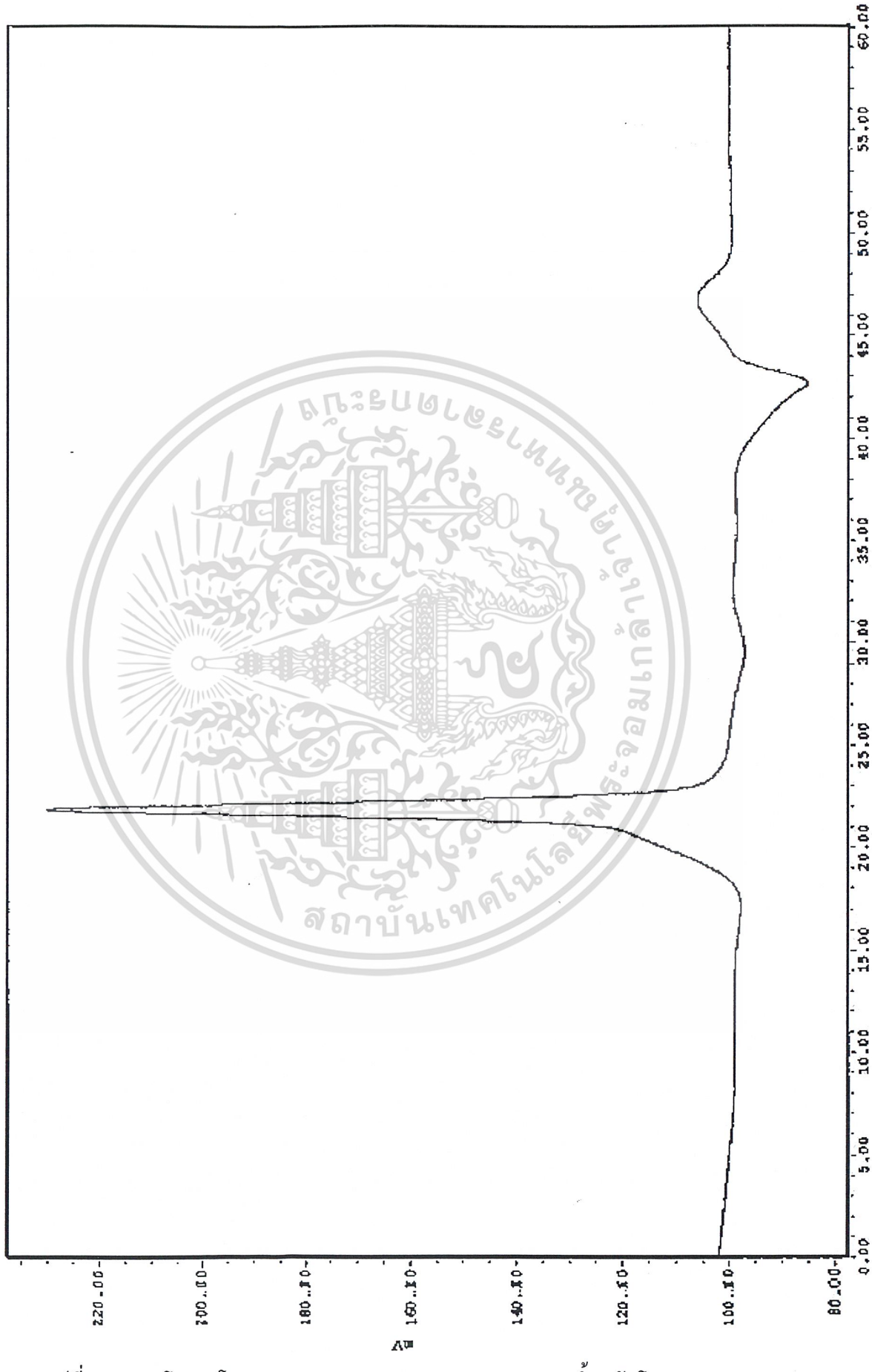
รูปที่ 39 แสดงโครมาโทแกรมของ standard polystylene (A-2500) น้ำหนักโมเลกุล = 2630



รูปที่ 40 แสดงโครมาโตรแกรมของ standard polystylene (F-1) น้ำหนักโมเลกุล = 9100

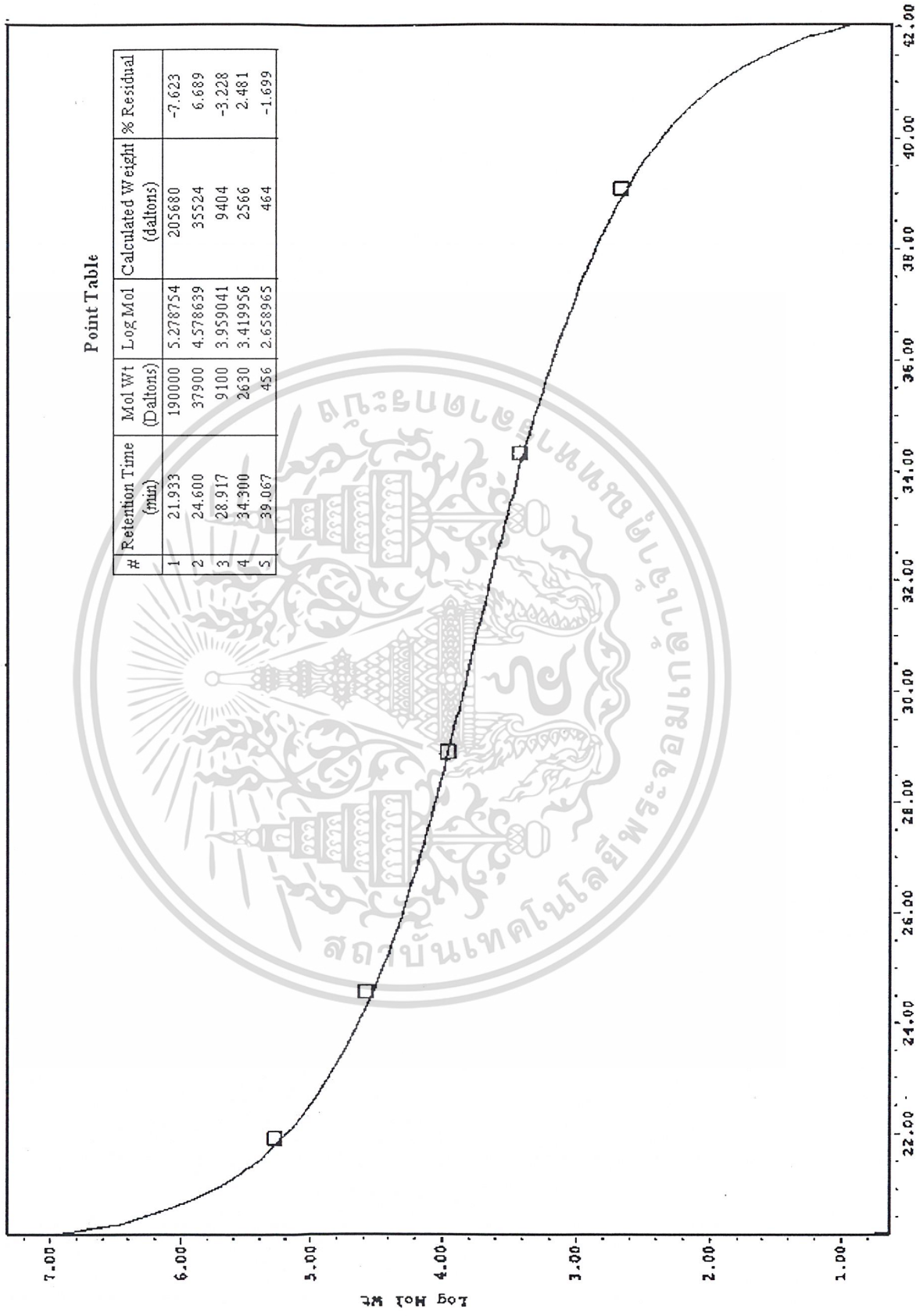


<u>รูปที่ 41</u> แสดงโครมาโตรแกรมของ standard polystylene (F-4) น้ำหนักโมเลกุล = 37900



สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รูปที่ 42 แสดงโครมาโตรแกรมของ standard polystylene (F-20) น้ำหนักโมเลกุล = 190000



<u>รูปที่ 43</u> กราฟมาตรฐานของ standard polystylene A-300, A-2500, F-1, F-4 และ F-2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง log น้ำหนักโมเลกุล กับ เวลา

รูปที่ 44 กราฟแสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาของ CDP กับ 1,3-ไดไอโซโพรพิลเบนซีน

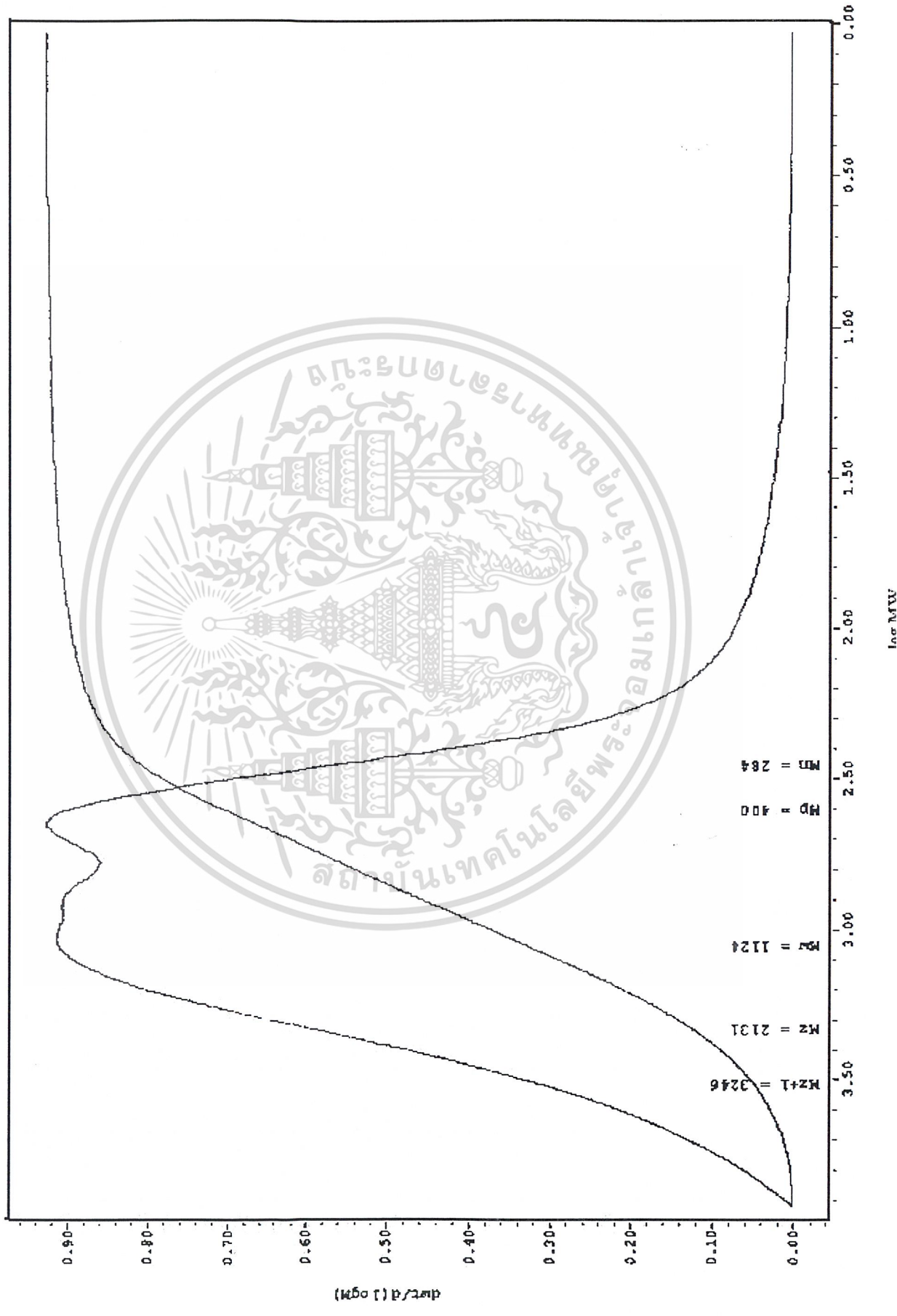
รูปที่ 45 กราฟแสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ CDP กับสารละลาย 2 ส่วน

polydispersity	Retention Time (min)
2.328326	38.967

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 46 กราฟแสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP กับไคโตซาน 3 ชั่วโมง

รูปที่ 47 กราฟแสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ CDP กับไดเอทิล 4 ไวนิล



รูปที่ 48 กราฟแสดงน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา CDP โดยใช้อัตราส่วน1:20

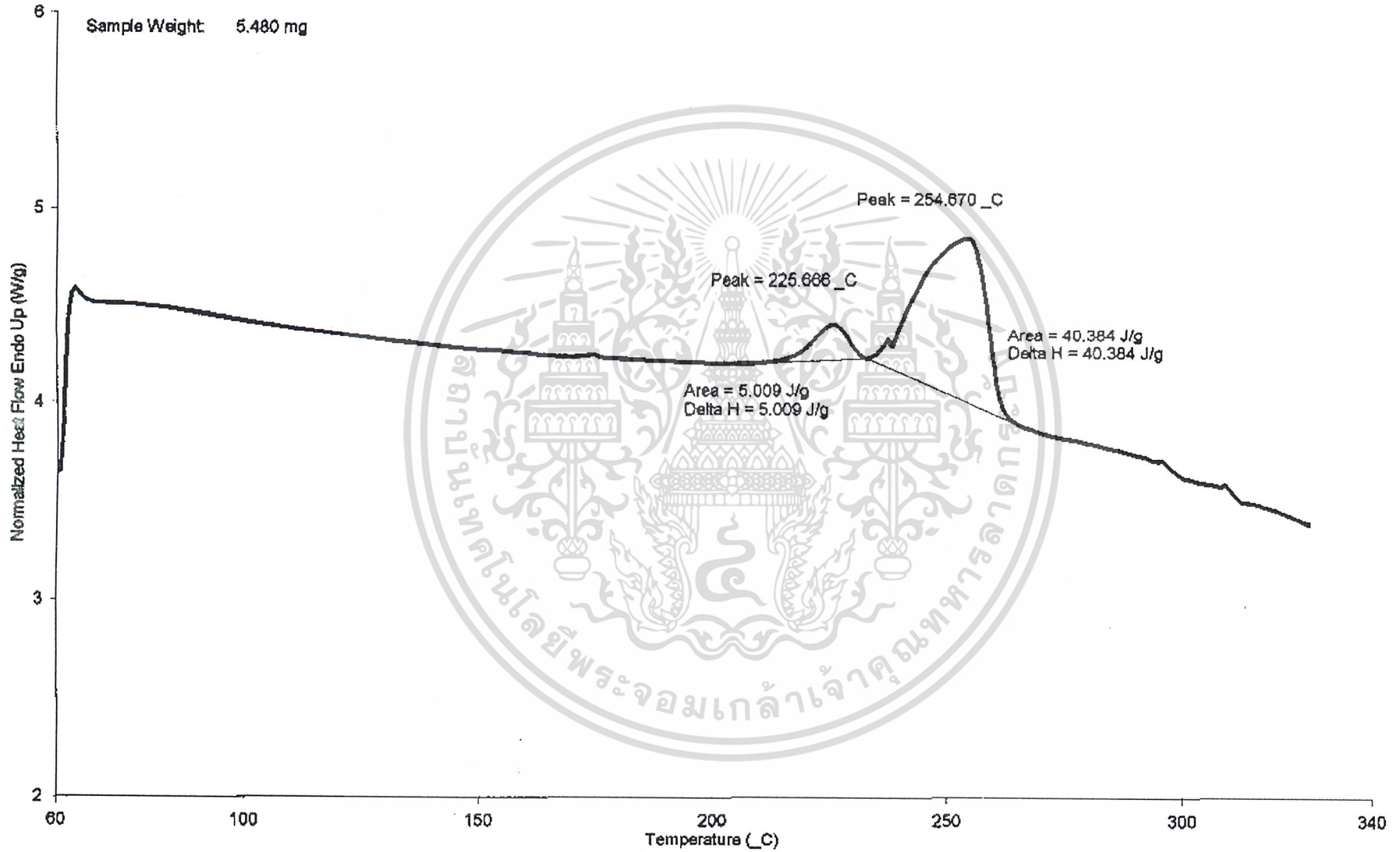
รูปที่ 49 กราฟแสดงน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของ CDP โดยใช้อัตราส่วน 1:60

ภาคผนวก จ เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC

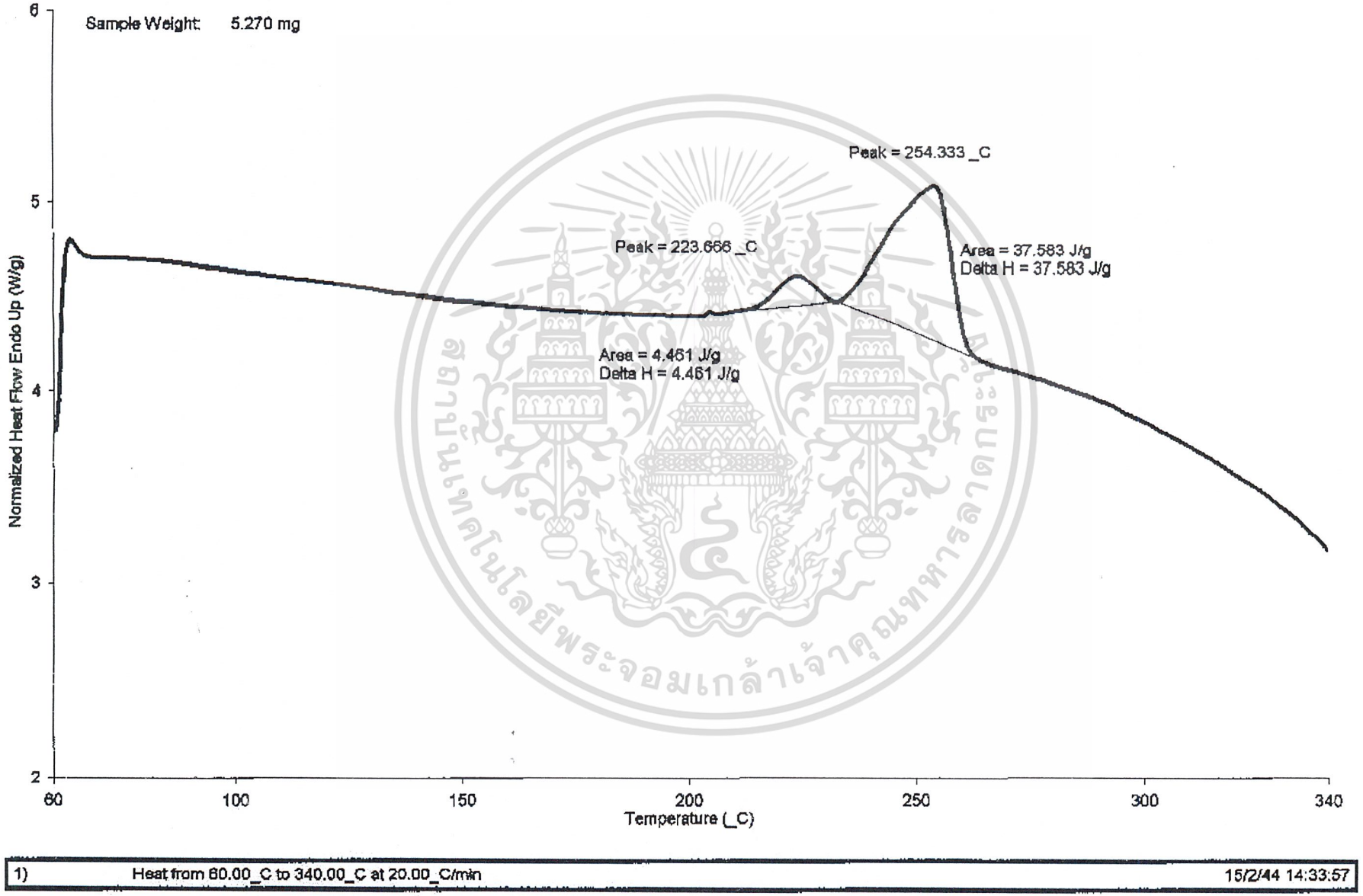
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพที่ 50 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพอลิเมอร์ผสมที่ได้จากปฏิกิริยา CDP ที่อัตราส่วน 2 ต่อ 1

รูปที่ 51 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลกไทด์จากปฏิกิริยา ROP ที่เวลา 10 นาที

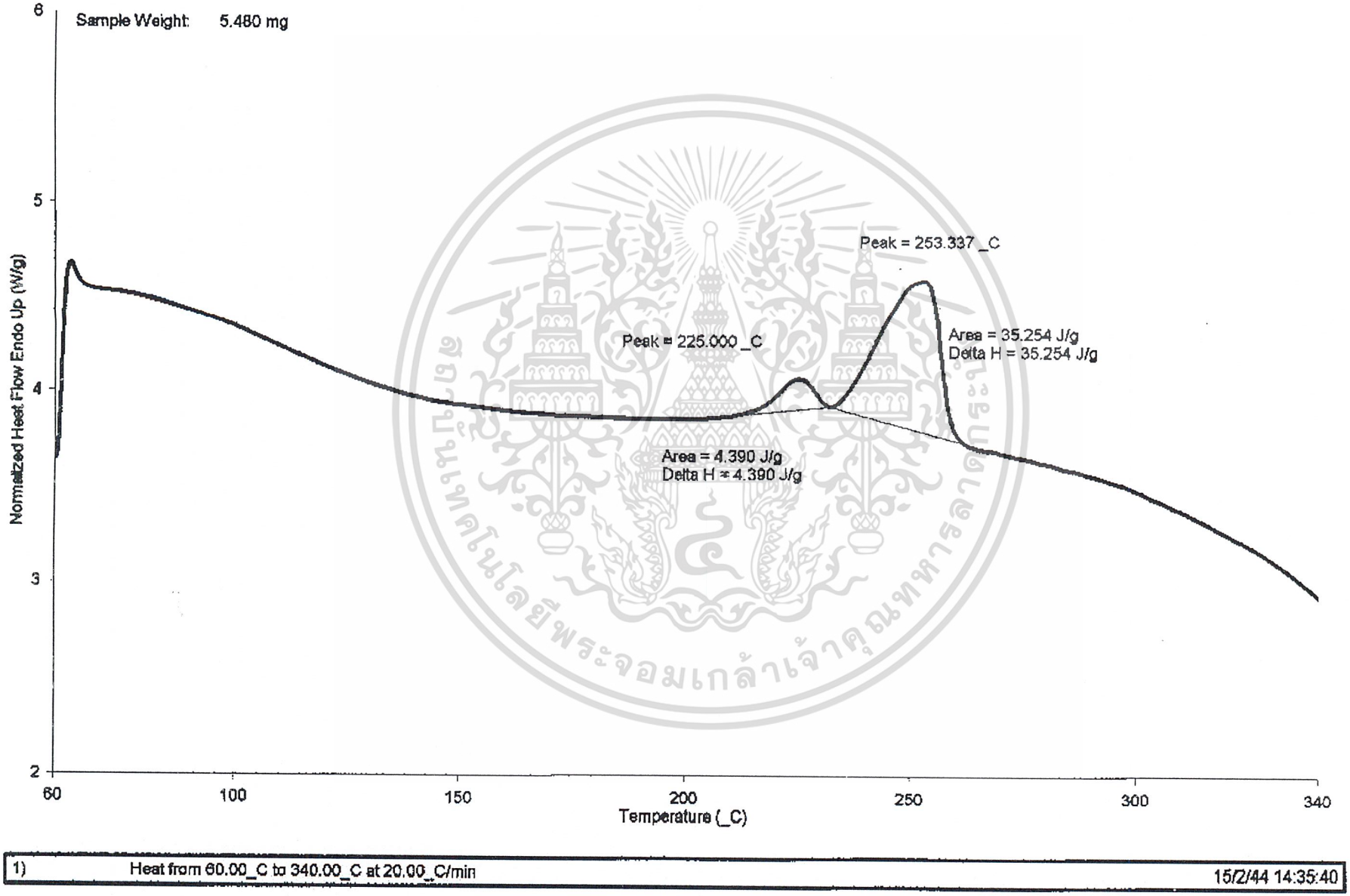


ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 52 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแลคไทด์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ในเวลา 30 นาที

รูปที่ 53 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพอลิเมอไรเซชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ROP เป็นเวลา 45 นาที



รูปที่ 54 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของพอลิแล็กไทด์ที่ได้จากปฏิกิริยา ROP ที่เวลา 60 นาที

ภาพที่ 55 แสดง DSC เทอร์โมแกรมของผลึกเดี่ยวของสารประกอบเชิงซ้อนโคบอลต์(II)

ภาคผนวก ฉ ข้อมูลเกี่ยวกับสารตั้งและผลิตภัณฑ์ที่เกี่ยวข้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลตัวทำละลาย น้ำหนักโมเลกุลและจุดหลอมเหลวของสารต่างๆ[15]

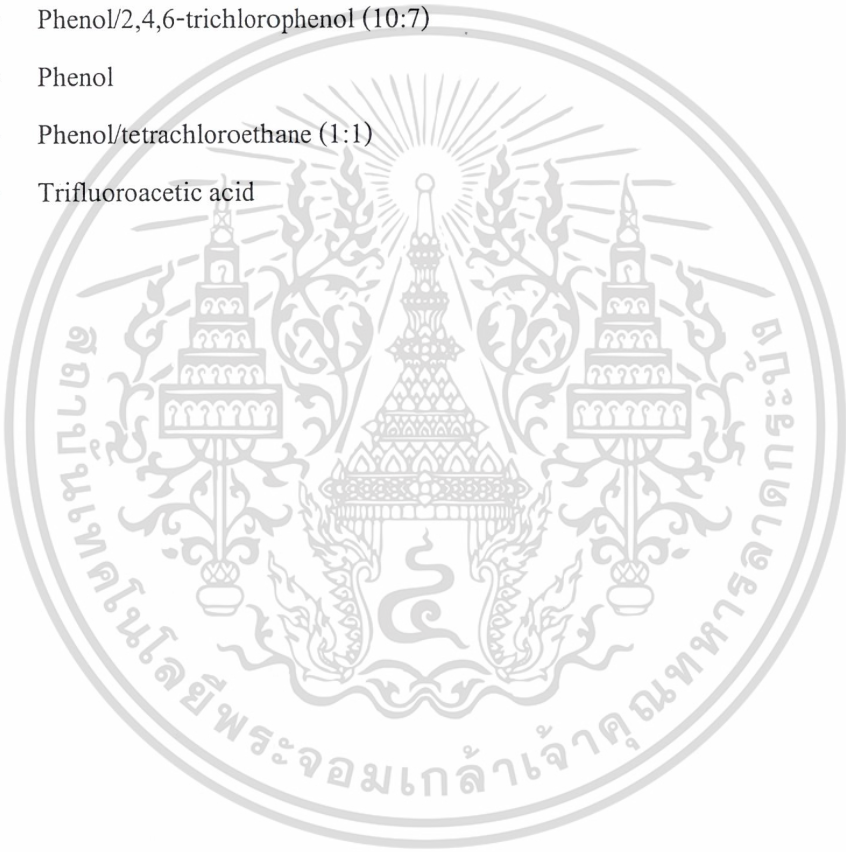
สารประเภทวง	น้ำหนักโมเลกุล	อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)
Cyclic dimer	384	224, 229
Cyclic trimer	576	319, 317-320, 321
Cyclic tetramer	768	326
Cyclic pentamer	960	256

สารประกอบเชิงเส้นตรง	น้ำหนักโมเลกุล	อุณหภูมิหลอมเหลว (°C)	ตัวทำละลายที่สามารถละลายได้
PET	192	250-265	Trifluoroacetic acid
H-$(GA)_1$-OH	210.2	200-205	Tetrachloroethane/Phenol a) 5:1, b) 2:3, c) 1:1
H-$(GA)_2$-OH	402.4	219-223	*O*-Chlorophenol
H-$(GA)_3$-OH	594.6	109-110	Phenol/2,4,6-trichlorophenol (10:7)
H-$(GA)_1$-G-H	254.2	109-174	Hexafluoroisopropanol
H-$(GA)_2$-G-H	446.4	173-174	Pentafluorophenol
H-$(GA)_3$-G-H	638.6	200-205	Hexafuloroisopropanol/Pentafluorophenol (1:1)
H-$(GA)_4$-G-H	830.8	213-216	Methylene chloride/Hexafluoro isopropanol (7:3)
HOA-$(GA)_1$-OH	358.3	>360	*O*-Chlorophenol/Chloroform a) 1:3, b) 1:9
HOA-$(GA)_2$-OH	550.5	280-281	Dichloroacetic acid
HOA-$(GA)_3$-OH	742.7	268-270	Dichloroacetic acid
HOA-$(GA)_4$-OH	934.9	252-255	Phenol/Tetrachloroethane a) 2:3, b) 1:1
HOA-$(GA)_5$-OH	1127.1	233-236	Phenol/dichloroethane (2:3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวทำละลายที่สามารถละลาย PET ได้[15]

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้