

ศึกษาวิธีการนำ TPA จาก Slurry เหลือทิ้งกลับมาใช้ใหม่



กฤษณะ แพทย์जेเกร็ง  
อรรถสิทธิ์ ภาวนันท์  
อลงกรณ์ ทองทวีวัฒน์

เลขที่.....  
เลขทะเบียน 43898  
วัน, เดือน, ปี 17 ต.ค. 2545

b.....  
i.....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2544

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

15241920

Study of Method for recovery TPA from slurry waste



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

2001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

ศึกษาการนำ TPA จาก Slurry เหลือทิ้งกลับมาใช้ใหม่

โดย

นาย กฤษณะ

แพทย์จะเกร็ง

นาย อรรถสิทธิ์

ภวนันท์

นาย อลงกรณ์

ทองทวีวัฒน์

ภาควิชา

เคมี

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร. มาลินี

ชัยศุภกิจสินธ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อนุมัติให้นำโครงการพิเศษฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต



(ผศ.ดร.สมศักดิ์ วรมงคลชัย)

หัวหน้าภาค

คณะกรรมการโครงการพิเศษ



(ดร.จุฑารัตน์ ปรัชญาวารากร)

ประธานกรรมการ



(อ.ยุพา ตันทวี)

กรรมการ



(ผศ.ดร.มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์)

กรรมการ

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	ศึกษาการนำ TPA จาก Slurry เหลือทิ้งกลับมาใช้ใหม่
นักศึกษา	นาย กฤษณะ แพทย์จะเกร็ง นาย อรรถสิทธิ์ ภูวนันท์ นาย อลงกรณ์ ทองทวีวัฒน์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.มาลินี ชัยสุภกิจสินธุ์
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2544

### บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ ไดเมทิลเทอเรฟทาเลต(DMT) จากของเสีย ซึ่งได้จากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์ องค์ประกอบส่วนใหญ่ในของเสียคือ Terephthalic acid (TPA) แยก TPA ออกจาก Ethylene glycol (EG) ด้วยวิธีการกรอง และล้างด้วย acetone แล้วนำตะกอน TPA ที่ได้มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล โดยใช้กรดไฮโดรคลอริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็น DMT ทำการตรวจสอบหาโครงสร้างทางเคมีของ TPA ที่ได้จากการกรอง และ DMT โดยอาศัยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared spectroscopy) และตรวจหาจุดหลอมเหลว ในการศึกษาพบว่าใน Slurry TPA 1 ลิตร มีของแข็งเฉลี่ย 321.24 กรัม เมื่อทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้ DMT หนัก 170.88 กรัม (ประมาณ 50 % ของน้ำหนักของแข็ง) ดังนั้น จึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำ Slurry TPA กลับมาใช้เป็นสารตั้งต้นเตรียม พอลิเอทิลีนเทอเรฟทาเลต(PET)

<b>Special Project Title</b>	Study of Method for recovery TPA form slurry waste
<b>Name</b>	Mr.Gritsana Phatjakrang Mr.Uttasit Pavanant Mr.Alongkorn Thongtaweewattana
<b>Special Project Advisor</b>	Asst.Prof.Dr.Malinee Chaisupakitsin
<b>Department</b>	Chemistry
<b>Academic</b>	2001

### Abstract

This project study on preparation dimethyl terephthalate(DMT), from waste of polyester fabric factory which is in slurry form. The main component in slurry waste in TPA. Terephthalic acid was separate from ethylene glycol by filtration, washed with acetone several times, and dried. DMT was prepared from esterification reaction of TPA, methanol and HCl. Chemical structure of TPA and DMT was identified by using infrared spectroscopy and melting point of products were investigated. It was found that 1 liter of slurry TPA average solid content 321.24 g. which converted into DMT 170.88 g. ( about 50% from crude solid content ). Therefore, it is reasonable for recovery TPA and used as starting material for PET preparation.

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย คณะผู้จัดทำโครงการพิเศษได้รับความอนุเคราะห์ จึงขอขอบพระคุณทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.มาลินี ชัยสุภกิจสินธุ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและแนะนำ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในการดำเนินโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ยุพา ต้นทวี , ดร.จุฑารัตน์ ปรัชญาวรรการ และอาจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้คำปรึกษาในระหว่างการดำเนินโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่วิทยาศาสตร์ , เจ้าหน้าที่ฝ่ายวิชาการ และเจ้าหน้าที่ฝ่ายธุรการ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ ที่ให้ความร่วมมือ และอำนวยความสะดวกในการดำเนินโครงการพิเศษนี้ให้สำเร็จลุล่วงด้วยดี

นอกเหนือจากบุคคลที่ได้กล่าวมาแล้ว ยังมีบุคคลอีกหลายท่านที่ให้ความอนุเคราะห์ และให้กำลังใจตลอดโครงการพิเศษนี้ ทางผู้จัดทำใคร่ขอขอบคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

กฤษณะ แพทย์จะเกร็ง  
อรรถสิทธิ์ ภาวนันท์  
อลงกรณ์ ทองทวีวัฒนะ

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนในการวิจัยและการดำเนินงาน	2
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต	4
2.2 เอสเทอร์ (ester)	12
2.3 อินฟราเรดสเปกโทรสโคปี (Infrared Spectroscopy)	16
บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน	22
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ในการวิจัย	22
3.2 วิธีทดลอง	23
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	24
ตอนที่ 1 การหาสัดส่วนของ Teraphthalic acid (TPA) และ Ethylene glycol (EG) จาก Slurry TPA	24
ตอนที่ 2 การแยก Teraphthalic acid (TPA) ออกจาก Ethylene glycol (EG)	25

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตอนที่ 3 การเตรียม Dimethyl terephthalate (DMT) จากปฏิกิริยา  
 Esterification ด้วย เมทิลแอลกอฮอล์ 33

ตอนที่ 4 การหาจุดหลอมเหลว 38

สรุปผลการทดลอง 39

วิจารณ์ผลการทดลอง 40

ข้อเสนอแนะ 40

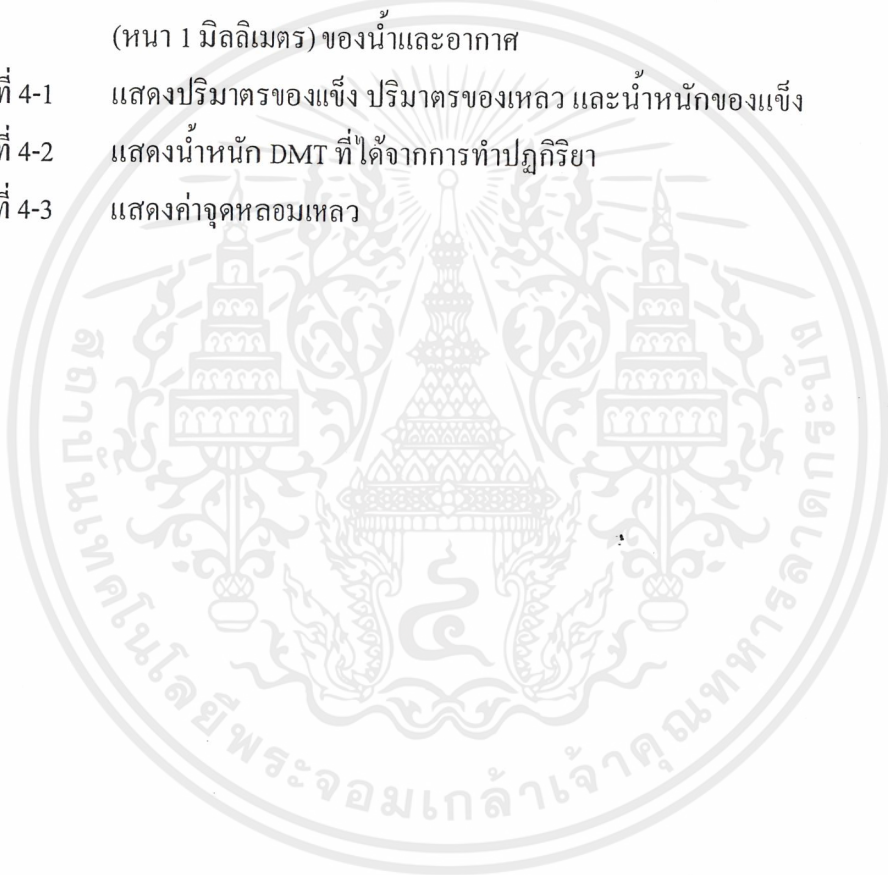
บรรณานุกรม 41

ภาคผนวก



## สารบัญตาราง

	หน้า	
ตารางที่ 2-1	คุณสมบัติทาความร้อนของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต	9
ตารางที่ 2-2	คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต	10
ตารางที่ 2-3	ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (หนา 1 มิลลิเมตร) ของน้ำและอากาศ	11
ตารางที่ 4-1	แสดงปริมาตรของแข็ง ปริมาตรของเหลว และน้ำหนักของแข็ง	24
ตารางที่ 4-2	แสดงน้ำหนัก DMT ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา	33
ตารางที่ 4-3	แสดงค่าจุดหลอมเหลว	38



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

	หน้า	
รูปที่ 2.1	แผนภาพแสดงการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในอุตสาหกรรม	8
รูปที่ 2.2	แผนภาพ ของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ชนิดลำแสงคู่	18
รูปที่ 4.1	แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ยังไม่ผ่านการล้างด้วย acetone และอบแห้ง	26
รูปที่ 4.2	แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 3 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง	27
รูปที่ 4.3	แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 5 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง	28
รูปที่ 4.4	แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 7 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง	29
รูปที่ 4.5	แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 10 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง	30
รูปที่ 4.6	แสดง spectrum ของ DMT	35
รูปที่ 4.7	แสดง spectrum ของ DMT ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH 5 % และอบแห้ง	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงการพิเศษ

ในปัจจุบันพอลิเมอร์เป็นวัสดุที่นำมาใช้อย่างแพร่หลาย ตัวอย่างเช่น พอลิเอทิลีน (polyethylene) พอลิโพรพิลีน (polypropylene) พอลิสไตรีน (polystyrene) และพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Poly(ethylene terephthalate), PET) ซึ่งเป็นวัสดุพอลิเมอร์อีกชนิด ที่นำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม เพราะเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีสมบัติที่ดี ได้แก่ ความแข็งแรงสูง มีความเหนียวและใสรวมทั้งมีความสามารถในการต้านทานการซึมผ่านของแก๊ส คาร์บอนไดออกไซด์ ออกซิเจนและไอน้ำ ด้วยคุณสมบัติที่กล่าวมานี้ทำให้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตถูกนำมาใช้ผลิตเป็นเส้นใยในอุตสาหกรรมผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์

การผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์ จะผลิตมาจากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ซึ่งสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (Polymerisation reaction) ของกรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid : TPA) กับเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol : EG) ซึ่งในกระบวนการผลิตจะนำสารทั้งสอง มารวมกันเติมสารเร่งปฏิกิริยาแต่ก่อนที่สารจะเข้าสู่ถึงปฏิกิริยาจะต้องผ่านการกรองโดยใช้แผ่นกรอง เพื่อให้ได้สารที่สะอาดเข้าสู่ถึงปฏิกิริยา ดังนั้นสารตั้งต้นที่สกปรกจะถูกกรองค้างไว้ที่แผ่นกรองเมื่อมีปริมาณมากขึ้นจะต้องมีการล้างแผ่นกรองจึงทำให้มี TPA, EG และสารเร่งปฏิกิริยาที่สกปรกเป็นจำนวนมากอยู่ในรูปของ Slurry TPA ซึ่งในส่วนนี้จะทำให้สูญเสียค่าใช้จ่าย และเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์

เนื่องจากของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเส้นใยพอลิเอสเตอร์ในส่วนที่เป็น Slurry TPA มีส่วนผสมของ TPA และ EG อยู่จึงสามารถที่จะนำกลับมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเป็นเส้นใยพอลิเอสเตอร์ได้ แต่จะต้องมีความสะอาดและบริสุทธิ์เสียก่อน เพื่อที่จะทำให้ได้เส้นใยที่มีคุณภาพที่ดี โดยการเปลี่ยนรูปให้เป็นไดเมทิลเทอเรฟทาเลต (Dimethyl terephthalate: DMT) โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน (esterification) ของ TPA จาก Slurry TPA กับ เมทานอล (Methanol) จากนั้นจะใช้ DMT มาทำปฏิกิริยากับ EG จะได้เป็น PET ซึ่งนำมาใช้ในการผลิตเป็นเส้นใยพอลิเอสเตอร์ได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อนำของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเส้นใยโพลีเอสเตอร์ในรูปของ Slurry TPA กลับมาใช้ใหม่ในรูปของ Dimethyl terephthalate

## 1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. หาปริมาณของแข็ง ( solid content ) ใน Slurry TPA ต่อปริมาณ
2. ทำการแยก Crude TPA ออกจาก EG และทำการหาน้ำหนักของ Crude TPA ที่ได้
3. นำ Terephthalic acid ที่ได้มาทำปฏิกิริยา esterification กับ methanol
4. คำนวณหา % Dimethyl terephthalate
5. วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของ DMT ที่ได้โดยอาศัยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

## 1.4 ขั้นตอนในการวิจัย

1. สืบค้นข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบการทดลอง จัดหาวัสดุอุปกรณ์และสารเคมี
3. ดำเนินการทดลอง โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 4 ตอน
  - ตอนที่ 1 หาปริมาณ TPA และ EG จาก Slurry TPA ( solid content )
    1. นำ Slurry TPA มาใส่กระบอกตวงขนาด 250 ml.
    2. ตั้งทิ้งเอาไว้ จนตกตะกอน และแยกชั้น
    3. บันทึกค่าปริมาณของตะกอน และส่วนที่เป็นของเหลวที่ได้
  - ตอนที่ 2 ทำการแยก TPA ออกจาก EG
  - ตอนที่ 3 เตรียม DMT จากปฏิกิริยา esterification
  - ตอนที่ 4 การหาจุดหลอมเหลว
4. สรุปผลและรายงานผล

### 1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.ทราบถึงสัดส่วนของ TPA และ EG ใน Slurry TPA
- 2.สามารถแยก TPA ออกจาก Slurry TPA ได้
- 3.ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์ DMT จากปฏิกิริยา esterification ของ TPA จาก Slurry TPA ด้วย methanol
- 4.ช่วยลดปริมาณของเสียและค่าใช้จ่ายเพื่อซื้อวัตถุดิบตั้งต้นของโรงงานอุตสาหกรรม การผลิตเส้นใยพอลิเมอร์



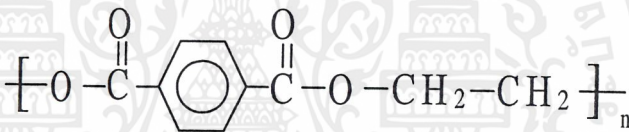
## บทที่ 2

### ทฤษฎี

บทนี้จะอธิบายถึงทฤษฎีที่เป็นพื้นฐานในการทดลองนี้ โดยจะใช้ข้อมูลเกี่ยวกับพอลิเอทิลีน เทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate) ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วย ตัวทำละลาย (Solvolysis) พอลิเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว (unsaturation polyester) และงานวิจัยที่ผ่านมา จะแสดงไว้ในหัวข้อที่ 2.1, 2.2, 2.3 และ 2.4 ต่อไป

#### 2.1 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [6]

สูตรโครงสร้าง



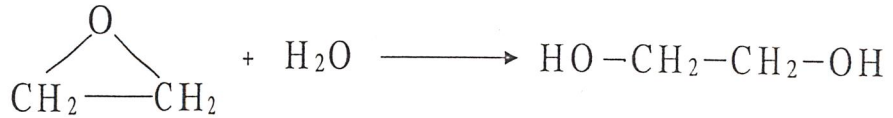
โดยในปี 1929 Corrothers of E.I. du Pont de Nemours and Co (USA) ได้ทำการสังเคราะห์ พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน ซึ่งพอลิเอสเทอร์ที่ได้จะเป็นอะลิฟาติกสายโซ่ ตรงอิ่มตัว ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำและละลายได้ง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์ เกิดไฮโดรไลซิสได้ง่าย ไม่มีคุณสมบัติของเส้นใย ต่อมาในปี 1941 Whinfield และ Dickson แห่งบริษัท The Calico Printers Association Ltd ของประเทศอังกฤษทำการสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอสเทอร์ซึ่งก็คือ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเส้นใยและฟิล์มที่ดี ดังนั้นต่อมาจึงใช้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเส้นใย

##### 2.1.1 วัตถุดิบในการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

- เอทิลีน ไกลคอล (ethylene glycol)

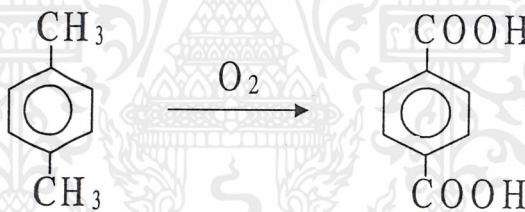
เอทิลีน ไกลคอลเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ของเอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide)

เอทิลีนไกลคอลเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 197 องศาเซลเซียส



- กรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid)

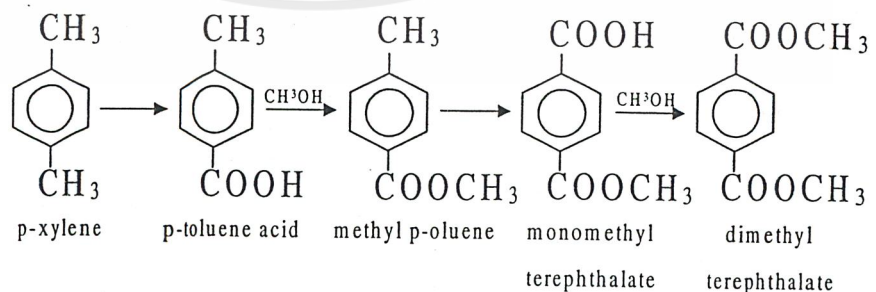
กรดเทเรฟทาลิกเตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของพาราไซลีน (p-xylene) ในสถานะของเหลวโดยใช้อากาศผ่านเข้าไปในสารละลายของพาราไซลีนในกรดอะซิติก (Acetic acid) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ 2 MPa ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วย Cobalt และ Manganese Salt และ Bromide ions กรดเทเรฟทาลิกที่ได้จะมีสิ่งเจือปนอยู่เพียงเล็กน้อย (ส่วนใหญ่เป็น P-Carboxybenzaldehyde) ซึ่งสามารถกำจัดออกได้ กรดที่ได้จะละลายน้ำที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และ 5 MPa (50 atm) จากนั้นทำปฏิกิริยากับไฮโครเจน ซึ่งจะเปลี่ยนอัลดีไฮด์เป็น P-toluic acid ตกผลึกออกมา



- ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate)

ในหลายๆกระบวนการ ได้เตรียม ไดเมทิลเทเรฟทาเลต จากพาราไซลีนซึ่งมีขั้นตอน

ดังนี้



ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราไซลีน ทำในสถานะของเหลวที่ 170 องศาเซลเซียส

และ 15 MPa (15 atm) ในระบบที่มี Cobalt Acetate หรือ Naphthenate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

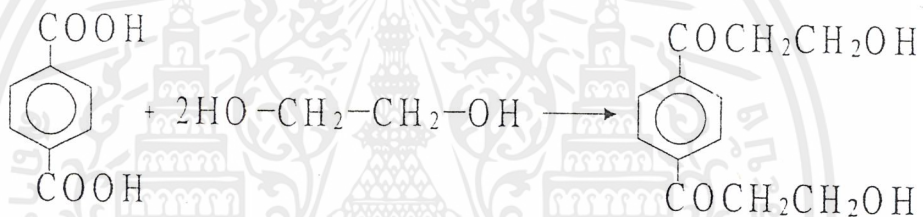
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดเมทิลเทเรฟทาเลตอาจจะผลิตได้จากการทำเอสเทอร์ฟิเคชัน(Esterification) ของกรดเทเรฟทาลิก ที่ 150 องศาเซลเซียส โดยไดเมทิลเทเรฟทาเลตที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็ง จุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 142 องศาเซลเซียส

### 2.1.2 พอลิเอไมโรเซชัน

จากที่กล่าวมาพอลิเอไมโรเซชันเทเรฟทาเลตอาจเตรียมได้จากกรดเทเรฟทาลิก หรือไดเมทิลเทเรฟทาเลต โดยปฏิกิริยาพอลิเอไมโรเซชันแยกเป็น 2 ขั้นตอนคือ

ขั้นแรก สำหรับกระบวนการที่ใช้กรดเทเรฟทาลิกเป็นสารตั้งต้น (acid-based process) จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่างกรดเทเรฟทาลิก กับ เอทิลีนไกลคอล ที่มากเกินไปจะได้ bis (2-hydroxyethyl terephthalate)

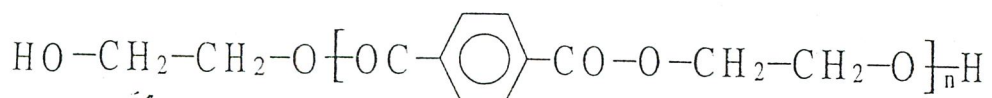


จากนั้น bis(2-hydroxyethyl)terephthalate ที่ได้จะเกิดเป็น hexamer ซึ่งมีสูตรทั่วไปข้างล่าง



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

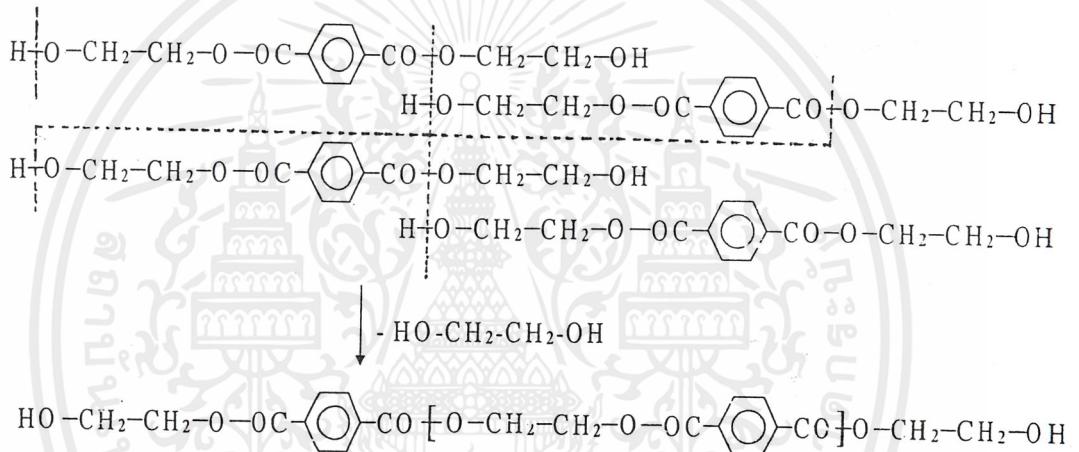
ในกระบวนการที่ใช้ไดเมทิลเทเรฟทาเลตเป็นสารตั้งต้น (ester-based process) จะเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น bis (2-hydroxyethyl) terephthalate ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดเมทิลเทเรฟทาเลตจะถูกผสมกับเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป (1:2.2 โมลาร์) และภายใต้ความดันบรรยากาศ ในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนมากใช้ manganese acetate) เมทานอลจะถูกแยกออกจากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่าง bis(2-hydroxyethyl)terephthalate ซึ่งเป็นทั้งเอสเทอร์และแอลกอฮอล์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

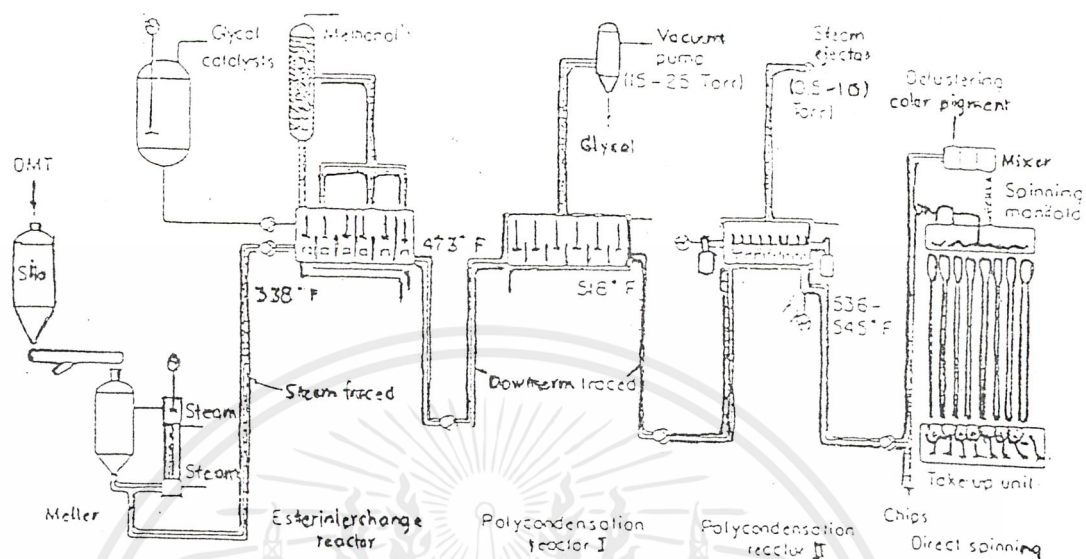


ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาเอทิลีนไกลคอลจะถูกแยกออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะเป็นการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

Bis (2-hydroxyethyl)terephthalate จะถูกให้ความร้อนที่ 290 องศาเซลเซียสในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา 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

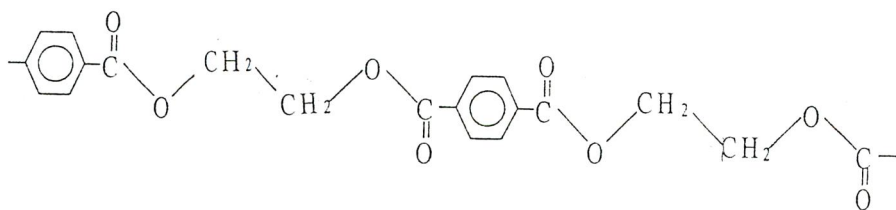
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงกระบวนการผลิตพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตในอุตสาหกรรม [ 5 ]

### 2.1.3. สมบัติและการนำไปใช้ประโยชน์ [ 8 ]

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็งแรง ไม่มีสีประกอบด้วยส่วนบริเวณที่เป็นผลึก และอสัณฐานซึ่งจะมีส่วนไหนมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้เตรียมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โมเลกุลมีรูปร่างแบบ rectilinear คือระยะนาบของวงแหวนเบนซีนจะขนานกัน ส่วนหมู่  $-COO-$  จะอยู่คนละระยะนาบกับวงแหวน เบนซีน 12 องศา และเอทิลีน ไกลคอลจะอยู่ห่างจากระนาบวงแหวนเบนซีน 20 องศา Ward ได้แสดงรูปแบบของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่เป็นผลึกโดยหมู่  $-OCH_2-CH_2O-$  จะจัดเรียงตัวแบบ trans-configuration



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### คุณสมบัติทางกายภาพ

โดยทั่วไปพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตมีความถ่วงจำเพาะ 1.38 และเป็นพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่เป็นผลึกอยู่มากแต่ถ้าให้ความเย็นอย่างรวดเร็วแก่พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่หลอมเหลว จะทำให้เกิดความเป็นอสัณฐานทั้งหมดและยังโปร่งใสด้วย โดยจะมีความถ่วงจำเพาะ 1.33 ถ้าพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ จะมีความถ่วงจำเพาะ 1.455

พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตมีลักษณะโปร่งใส มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว ( $T_g$ ) ประมาณ 80 องศาเซลเซียส พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตเป็นสารไม่ชอบน้ำ (non-hydrophilic) โดยเมื่อนำไปจุ่มในน้ำที่ 25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 สัปดาห์ พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตจะดูดน้ำได้น้อยกว่า 0.5 % ของปริมาณน้ำทั้งหมด โดยที่คุณสมบัติเชิงกลยังคงเหมือนเดิม

### คุณสมบัติทางความร้อน

จุดหลอมเหลวของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตอยู่ที่ 255 องศาเซลเซียส Zero strength ของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตอยู่ที่ 248 องศาเซลเซียส (Zero strength หมายถึง อุณหภูมิที่ฟิล์มของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตสามารถต้านทานต่อแรง  $1.4 \text{ kg / cm}^2$  เป็นเวลา 5 วินาทีได้) โดยแสดงคุณสมบัติทางความร้อนอย่างอื่นไว้ในตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 คุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต

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
ความสามารถนำความร้อน, cal / cm.sec.degree	$3.63 \times 10^{-4}$
Zero strength, องศาเซลเซียส	248

### คุณสมบัติเชิงกล

พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตที่อยู่ในรูปของฟิล์ม, เส้นใย หรือชิ้นงาน จะมีความแข็งแรงสูง ดังแสดงในตารางที่ 2-2 แสดงถึงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตคุณสมบัติเชิงกลของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตจะเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยที่อุณหภูมิระหว่าง -20 ถึง +80 องศาเซลเซียส แต่มองไม่เห็นการเกิดการแข็งเปราะที่ -60 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2-2 คุณสมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต

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

### ความสามารถในการซึมผ่าน

ฟิล์มพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตมีความสามารถทนต่อการซึมผ่านของไอน้ำ และไอของตัวทำละลายอินทรีย์ ในตารางที่ 2-3 แสดงถึงความสามารถทนต่อการซึมผ่านของสารต่าง ๆ ของฟิล์มพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต

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

ตารางที่ 2-3 ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์มพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลต (หนา 1 มิลลิเมตร) ของน้ำ และอากาศ [8]

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

**ความต้านทานต่อสารเคมี [7,8]**

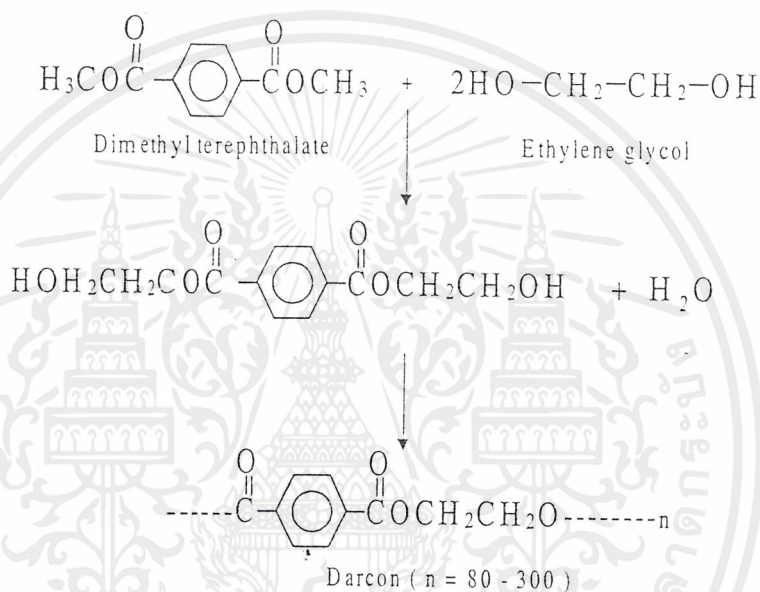
เกี่ยวกับสมบัติการละลาย ถ้ามีความเป็นผลึกมากจะละลายเฉพาะในตัวทำละลายที่ในโปรตอนที่มีอุณหภูมิห้อง เช่น กรดอะซิติกที่ถูกแทนที่ด้วยคลอรีน หรือฟลูออรีน ฟีนอลและกรดไฮโดรฟลูออริกที่ปราศจากน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะละลายในตัวทำละลายบางชนิด เช่น อะโรมาติกอีโตน ไดบิวทิลฟทาเลต และไดเมทิลซัลโฟน เป็นต้น ถ้ามีความเป็นอสัณฐานจะละลายได้ในคลอโรฟอร์ม พอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตมีความต้านทานต่อน้ำและกรดอินทรีย์เจือจางได้ดี แต่จะย่อยสลายได้ด้วยกรดไนตริก และกรดซัลฟูริกเข้มข้น นอกจากนี้ยังว่องไวกับด่างอีกด้วย เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์

ความต้านทานของพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตต่อการเสียหายจากแสง (Photochemical degradation) อยู่ในเกณฑ์ดี บางครั้งการเสียหายจากความร้อน (Thermal degradation) จะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์ถูกความร้อนเหนือจุดหลอมเหลว

## 2.2 เอสเทอร์(Ester) [1]

ในกระบวนการสังเคราะห์เอสเทอร์ต่างๆ ปฏิกริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกและโคอะโซมีเทนเท่านั้นที่ให้ผลผลิตสูงถึงร้อยละ 100 (เรียกว่า quantitative yield) จึงไม่จำเป็นต้องนำเอสเทอร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์ไปผ่านขั้นตอนของการทำสารให้บริสุทธิ์

เส้นใยสังเคราะห์ที่ชื่อว่า ดาครอน (dacron) เป็นพอลิเอสเทอร์ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยารานสเอสเทอร์พีเคชันของไดเมทิลเทเรฟทาเลต(dimethyl terephthalate) กับเอทิลีนไกลคอล(ethylene glycol)



มอนอเมอร์มีหมู่ฟังก์ชัน 2 หมู่ เช่น ไดเมทิลเทเรฟทาเลต และเอทิลีนไกลคอล พอลิเมอร์ได้จะมีลักษณะเป็นเส้น (linear polymer) จึงเหมาะที่จะนำมาทำเป็นเส้นใยในการทอผ้า

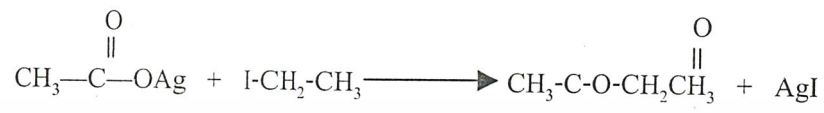
### วิธีเตรียมเอสเทอร์[1,2]

1. จากปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชัน โดยมีกรดเป็นตัวเร่ง วิธีนี้ต้องรีฟลักซ์ (reflux) และกลั่นเอสเทอร์ที่ได้ ออก หากไม่ได้ทำการกลั่นจะทำให้ได้ยิลด์ต่ำ เพราะว่ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับ และมีการเกิดสมดุล ถึงแม้ว่าจะพยายามกลั่นเอสเทอร์อยู่เรื่อยๆ ก็ยังคงไม่ได้ยิลด์ 100%



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. จากปฏิกิริยาระหว่างเกลือโลหะหนักของกรดอินทรีย์ กับอัลคิลเฮไลด์ การที่ใช้เกลือของโลหะหนัก เช่น เงิน ทองคำ ทองแดง ก็เพื่อต้องการให้เกิดตะกอนหนัก ซึ่งกรองออกได้ง่าย แต่ถ้าเป็นเกลือของโลหะโซเดียม หรือโพตัสเซียม จะไม่ตกตะกอน จึงแยกออกได้ยาก



3. จากปฏิกิริยาระหว่างกรดคลอไรด์กับแอลกอฮอล์ หรือ อัลคอกไซด์



4. จากปฏิกิริยาของแอซิดแอนไฮไดรต์ กับ แอลกอฮอล์ การเตรียมวิธีนี้มีข้อเสียตรงที่ถ้าได้กรดกับเอสเทอร์ที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน จะแยกออกจากกันได้ยาก



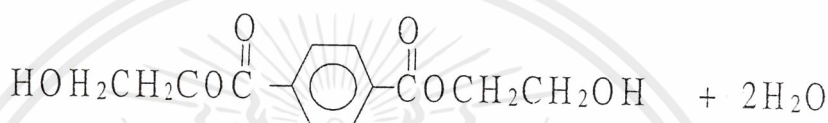
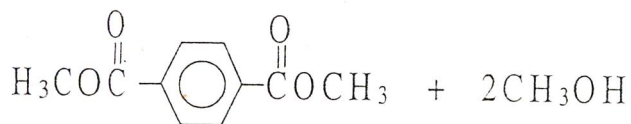
5. จากปฏิกิริยาเตรียมเอทิลอะซิเตต โดยเฉพาะเรียกว่า ปฏิกิริยาทิสเซนโก

ปฏิกิริยาของเอสเทอร์

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (acid hydrolysis)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกกับแอลกอฮอล์ เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ เมื่อจะทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกควรใช้แอลกอฮอล์ให้มากเกินไป แต่ถ้าต้องการให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์กลับไปเป็นกรดคาร์บอก

ซัลฟิดโดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา) ควรใช้น้ำให้มากเกินไป เพราะปริมาณน้ำที่มากเกินไปจะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางด้านของกรดคาร์บอกซิกมากขึ้น



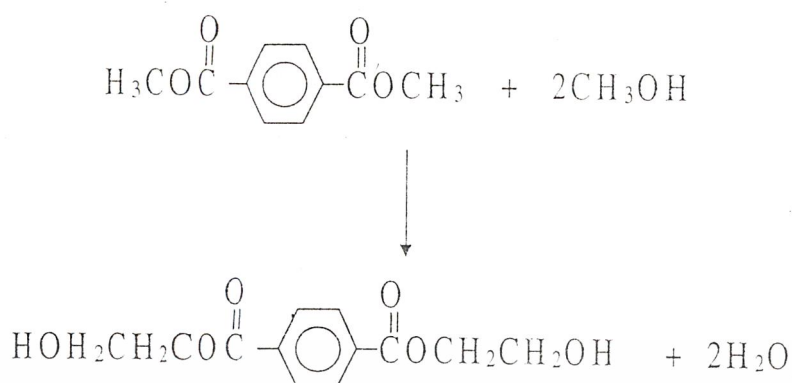
## 2. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (alkaline hydrolysis)

เนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์ในเบส หรือ ปฏิกิริยาซาฟอนิฟิเคชัน (saponification) เป็นปฏิกิริยาที่ไม่ผันกลับ ผลผลิตที่ได้จึงสูงกว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาก ทั้งนี้เพราะการที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเบส ผลผลิตของปฏิกิริยาจึงกลายเป็นเกลือคาร์บอกซิเลต และถ้าต้องการให้ผลผลิตกลับเป็นกรดคาร์บอกซิก จะต้องทำให้สารละลายไปทำให้เป็นกรดเสียก่อน



## 3. ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification)

เมื่อเอาเอสเทอร์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสารละลายกรดหรือเบสก็ตาม ส่วนของเอสเทอร์ที่มาจากแอลกอฮอล์จะเกิดการแลกเปลี่ยนกัน ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนี้จะเกิดขึ้นเหมือนกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในกรดหรือในเบส และเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ จึงมักต้องใช้แอลกอฮอล์ให้มากเกินไป



#### 4. ปฏิกริยากับแอมโมเนีย (ammonolysis)

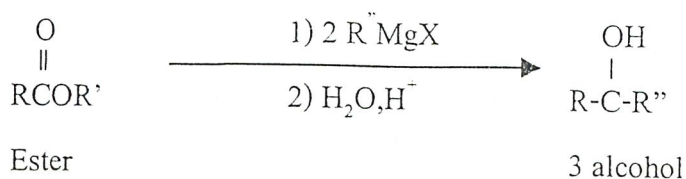
คือปฏิกริยาระหว่างเอสเทอร์กับก๊าซแอมโมเนีย เมื่อเอสเทอร์ทำปฏิกริยากับแอมโมเนียจะได้เอไมด์ ถ้าเปรียบเทียบปฏิกริยาระหว่างแอซิดคลอไรด์หรือแอนไฮไดรด์กับแอมโมเนีย พบว่าเอสเทอร์จะทำปฏิกริยาได้ช้ากว่านี้กลายเป็นข้อดีของเอสเทอร์ไป เพราะปฏิกริยาระหว่างแอซิดคลอไรด์หรือแอนไฮไดรด์กับแอมโมเนียบางครั้งรุนแรงมากจนอาจเกิดอันตรายได้

#### 5. ปฏิกริยารีดักชัน

การรีดิวซ์เอสเทอร์อาจทำได้โดยให้ทำปฏิกริยากับไฮโดรเจน โดยมีตัวเร่งปฏิกริยา (catalytic hydrogenation) ซึ่งอาจเรียกว่าปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิสของเอสเทอร์ (hydrogenolysis of ester) หรืออาจให้ทำปฏิกริยากับลิเทียมอลูมิเนียม - ไฮไดรด์ก็ได้

#### 6. ปฏิกริยากับกรีนยาร์ดรีเอเจนต์

ปฏิกริยาระหว่างเอสเทอร์กับกรีนยาร์ดรีเอเจนต์เป็นเทคนิคที่ดีที่สุดในการเตรียมแอลกอฮอล์คีตยภูมิที่หมู่ R เหมือนกัน 2 หมู่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตามหลักวิชาทฤษฎีควอนตัม การสั่นแบบยืดและงอของแต่ละพันธะนี้ จะมีความถี่ที่มีค่าเฉพาะเรียกว่า quantized frequency เมื่อโมเลกุลได้รับรังสี IR ที่มีความถี่ตรงกับการสั่นของพันธะใด ๆ ก็จะถูกกระตุ้นรังสีที่มีความถี่นั้นและการสั่นดังกล่าวก็จะมี amplitude มากที่สุดปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้เรียกว่า resonance ในขณะนั้นโมเลกุลจะมีพลังงานมากกว่าปกติ เรียกว่าอยู่ในสถานะเร้า เมื่อโมเลกุลกลับสู่สภาวะปกติจะปลดปล่อยพลังงานที่รับไว้นั้นออกมาในรูปความร้อน เนื่องจาก IR สเปกโตรสโคปี เกี่ยวข้องกับการวัดรังสี IR ที่ถูกดูดกลืนโดยโมเลกุลของสารจึงเป็น สเปกโตรสโคปีประเภทดูดกลืน (absorption spectroscopy)

ผลที่ได้จากการฉายรังสี IR ต่อโมเลกุลของสารและวัดรังสีที่ผ่านออกมาจะปรากฏในรูปของสเปกตรัม ซึ่งเป็นการบันทึก transmittance ที่เลขคลื่นต่างๆ คำจำกัดความของ transmittance คือ อัตราส่วนระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวอย่าง (I) ต่อความเข้มของรังสีที่ตกกระทบสารตัวอย่างนั้น ๆ ( $I_0$ )

$$T = I/I_0$$

T จะมีค่าเป็น 0 หากรังสีทั้งหมดถูกดูดกลืนและจะมีค่าเป็น 1 หากไม่มีการดูดกลืนรังสีเลย transmittance มีความสัมพันธ์กับ Absorbance (A) ดังนี้

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \log_{10}(1/T)$$

ค่าของ A จะเป็นอนันต์ (Infinity) ในกรณีที่รังสีทั้งหมดถูกดูดกลืน และจะเท่ากับ 0 หากไม่มีการดูดกลืนรังสีเลย แต่ตามปกติ A จะมีค่าระหว่าง 0-2 Absorbance (A) และ Absorptivity (a) ของสารใดๆ จะมีความสัมพันธ์ต่อกัน และต่อความหนาของเซลล์ และความเข้มข้นของสารนั้น ดังต่อไปนี้

$$A = abc$$

หากความเข้มข้น c มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร Absorptivity ที่เกี่ยวข้องจะเป็น molar absorptivity ของสารนั้นคือ

$$A = bc$$

สมบัติที่ทำให้ IR สเปกโตรสโคปี เป็นประโยชน์ต่อการศึกษาสารเคมีเป็นอย่างยิ่งก็คือ ตำแหน่งและลักษณะของแบนด์การดูดกลืนรังสีที่ปรากฏในสเปกตรัมเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละหมู่ฟังก์ชัน ถ้าหากว่าสเปกตรัมของสารใดไม่มีการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันใด โมเลกุลของสารนั้นก็จะมีหมู่ฟังก์ชันดังกล่าวอย่างแน่นอน อย่างไรก็ตาม การสั่นของอะตอมในหมู่ฟังก์ชันใดที่ไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ภายในโมเลกุลจะไม่ดูดกลืนรังสีอินฟราเรด นอกจากนี้หมู่ฟังก์ชันบางหมู่อาจให้แบนด์ที่มีความถี่ต่ำคล้ายคลึงกันเป็นต้น

$$F = kr$$

เมื่อ F เป็นแรง

k เป็นค่าคงตัวของแรง

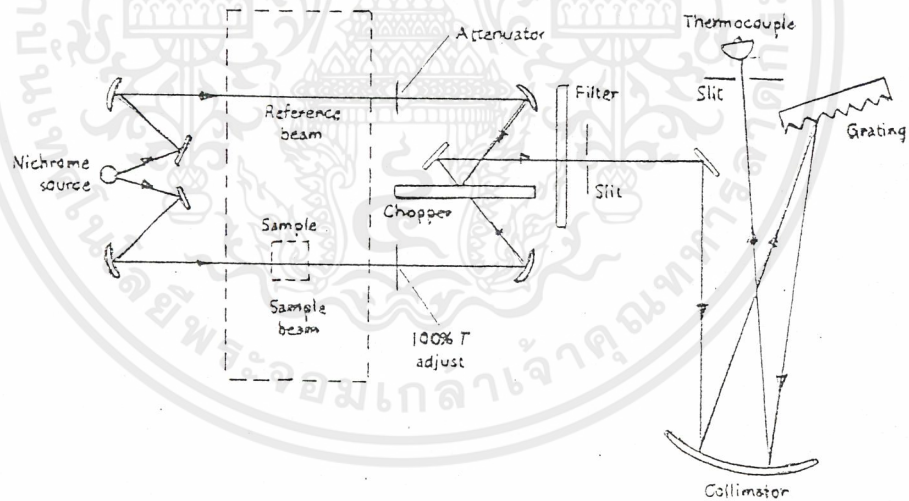
r เป็นระยะทางจากตำแหน่งที่อยู่หนึ่ง

2. IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

ส่วนประกอบที่สำคัญของ IR สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ คือ

1. แหล่งกำเนิดรังสี IR
2. โมโนโครเมเตอร์
3. ชุดอุปกรณ์ที่ใช้วัดและบันทึกรังสี

เครื่องมือที่ใช้ในปัจจุบันนี้เป็นชนิดที่ใช้ลำรังสีคู่ แหล่งกำเนิดรังสีเป็นท่อนเซรามิคขนาดเล็กที่ใช้ไฟฟ้าเผาให้ร้อนถึง 1500 องศาเซลเซียส



รังสี IR จากแหล่งกำเนิดรังสีนี้จะถูกแยกออกและโฟกัสเป็นลำรังสี 2 ลำด้วยกระจก M1 และ M2 ลำรังสี 1 จะผ่านเซลล์ที่บรรจุสารอ้างอิง และอีกลำหนึ่งจะผ่านเซลล์ที่บรรจุสารตัวอย่างซึ่งทำด้วยโลหะเฮไลด์ ในกรณีที่สารตัวอย่างอยู่ในรูปสารละลาย สารอ้างอิงก็จะเป็นตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมสารละลายนั้นต่อจากนั้น ลำรังสีทั้งสองก็จะผ่านอุปกรณ์ตัดลำรังสี ซึ่งเป็นกระจก 2 เลี้ยวและหมุนได้ด้วยควมถี่ค่าหนึ่ง อุปกรณ์ตัวลำรังสีนี้จะให้ลำรังสีผ่านสารตัวอย่างและลำรังสีที่ผ่านสารอ้างอิงสลับกับผ่านไปยังโมโนโครเมเตอร์และอุปกรณ์ตรวจวัดรังสี โดยเส้นทางเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่ควรนำเอกสารนี้ไปใช้เพื่อวัตถุประสงค์อื่นใดโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยโซเดียมคลอไรด์ มีมุมยอด  $55-75^\circ$  เมื่อลำรังสีผ่านปริซึมก็จะตกกระทบกระจกทางด้านหลังปริซึมแล้วผ่านทะลุปริซึมกลับมาอีกครั้ง ความยาวคลื่นของรังสีที่ผ่านปริซึมกลับออกมานี้จะเปลี่ยนไปที่ละน้อย โดยให้กระจกนั้นหมุนไปช้า ๆ ในเครื่องมือที่ละเอียดขึ้นจะมีแผ่นกรองแสงเพื่อขจัดรังสีที่มีความยาวคลื่นอื่นๆที่ไม่ต้องการ

### 3. การใช้ประโยชน์ IR สเปกโตรสโคปี

จากข้อ 1. เราสามารถคำนวณหาช่วงความถี่ของการยึดพันธะชนิดต่างๆ ได้คือ

C-C, C-O, C-N	800 - 1300 $\text{cm}^{-1}$
C=C, C=O, C=N, N=O	1500 - 1900 $\text{cm}^{-1}$
$\text{C}\equiv\text{C}, \text{C}\equiv\text{N}$	2000 - 2300 $\text{cm}^{-1}$
C-H, O-H, N-H	2700 - 3800 $\text{cm}^{-1}$

จะเห็นได้ว่า สำหรับพันธะต่างชนิดกันระหว่าง 2 อะตอมใดๆ ความถี่ของการยึดพันธะชนิดสามจะมีค่ามากที่สุด ส่วนของพันธะคู่และพันธะเดี่ยวจะน้อยลงตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องจากค่าคงตัวของแรง (k) ในสมการดังกล่าวมีค่าน้อยลงตามลำดับนี้ด้วย นอกจากนี้ ความถี่ของการยึดพันธะ C-H จะสูงกว่าของพันธะ C-C เนื่องจากไฮโดรเจนอะตอมมีมวลน้อยกว่าคาร์บอนอะตอม สิ่งที่น่าสังเกตอีกประการหนึ่งก็คือ เนื่องจากการสั่นของพันธะแบบยืดใช้พลังงานมากกว่าการสั่นแบบงอ แบนด์ของการสั่นอย่างแรกจึงปรากฏที่เลขคลื่นสูงกว่า

ย่าน  $910 - 1430 \text{ cm}^{-1}$  มีการดูดกลืนรังสีเป็นจำนวนมากที่เกิดขึ้นจากการสั่นแบบงอรวมทั้งการสั่นแบบยืดของพันธะ C-C, C-O และ C-N เนื่องจากโมเลกุลมีการสั่นแบบงอมากกว่าแบบยืด ย่านนี้จึงมีแบนด์การดูดกลืนรังสีเป็นจำนวนมาก และบางแบนด์จะมีเพียง แบนด์ขนาดเล็กที่ซ้อนทับกับแบนด์ขนาดใหญ่ ถึงแม้ว่าโมเลกุลที่คล้ายคลึงกันอาจจะทำให้สเปกตรัมที่คล้ายกันในย่าน  $1400-4000 \text{ cm}^{-1}$  แต่ก็จะมีข้อแตกต่างที่เห็นได้ในย่าน  $910-1430 \text{ cm}^{-1}$  ด้วยเหตุนี้จึงมักเรียกย่านหลังนี้ว่า ย่านรอยนิ้วมือ (fingerprint region)

ก่อนที่จะทำการแปลความหมายสเปกตรัมใดๆ เป็นการสมควรที่จะพิจารณาถึงสิ่งต่าง ๆ ดังต่อไปนี้เสียก่อนคือ

1. สเปกตรัมนั้นต้องมีแบนด์ที่แยกออกจากกันดีพอสมควร และมีความเข้มสูงพอสมควร
2. สารตัวอย่างควรจะบริสุทธิ์มากพอสมควร
3. เครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะต้องบันทึกแบนด์ต่างๆ ที่ความถี่หรือความยาวคลื่นที่ถูกต้อง การตั้งตำแหน่งที่ถูกต้องของแบนด์อาจทำได้โดยใช้มาตรฐานที่เชื่อถือได้ เช่น फिल्मโพลิสไตรีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ผู้บันทึกสเปกตรัมจะต้องระบุวิธีที่ใช้สารตัวอย่างเพื่อวัดสเปกตรัม หากเตรียมสารละลายก็ต้องระบุชนิดของตัวทำละลาย ความเข้มข้น และความหนาของเซลล์ด้วย

#### 4. ไฮโดรคาร์บอน

สารประกอบประเภทนี้จะให้แบนด์การดูดกลืนรังสีที่เกิดขึ้นจากการสั่นของพันธะ C-H และ C-C ซึ่งจะปรากฏในสเปกตรัมของสารอินทรีย์อื่นๆ ด้วยเช่นกันเนื่องจากมีอะตอมทั้งสองชนิดนี้ในโมเลกุลสารอินทรีย์เกือบทั้งหมด

- การยืดคาร์บอน-คาร์บอน จะให้แบนด์ที่ประมาณ  $1500$  และ  $1600\text{cm}^{-1}$  สำหรับพันธะอะโรมาติก  $1650\text{cm}^{-1}$  สำหรับพันธะคู่และที่  $2100\text{cm}^{-1}$  สำหรับพันธะ 3 อัลคีนและอัลไคน์ที่มีหมู่อื่นมาเกาะอยู่ด้วยอย่างมีสมมาตร จะไม่ให้แบนด์นี้เพราะการสั่นนี้มีไม่ทำให้ไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลเปลี่ยนแปลง แบนด์ที่ได้จากการสั่นสะเทือนของพันธะ C-H จึงมีประโยชน์มากกว่า
- การยืดคาร์บอน-ไฮโดรเจน เกิดขึ้นทางด้านที่มีจำนวนคลื่นสูงของสเปกตรัมและตำแหน่งของการดูดกลืนขึ้นอยู่กับ Hybridization ของคาร์บอนที่มีไฮโดรเจนอยู่ด้วย กล่าวคือ  $2800-3000\text{cm}^{-1}$  สำหรับ Tetrahedral C,  $3000-3100\text{cm}^{-1}$  สำหรับ Trigonal C และที่  $3300\text{cm}^{-1}$  สำหรับ Digonal C
- การงอคาร์บอน-ไฮโดรเจนเกิดขึ้นทางด้านที่มีเลขคลื่นต่ำของสเปกตรัมมีอยู่ด้วยกันหลายชนิด และบางชนิดเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างโมเลกุลด้วย หมู่เมทิล และเมทิลีนดูดกลืนที่ประมาณ  $1440-1470\text{cm}^{-1}$  หมู่เมทิลยังมีอีกแบนด์หนึ่งซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของหมู่นี้คือ  $1375\text{cm}^{-1}$

#### 5. กรดคาร์บอกซิลิก

หมู่คาร์บอกซิลประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอนิลดังนั้นสเปกตรัมของกรดคาร์บอกซิลิกจึงมีการดูดกลืนรังสีของทั้งสองหมู่นี้ซึ่งจะปรากฏอย่างชัดเจนมาก สำหรับกรดที่มีพันธะไฮโดรเจนยึดสองโมเลกุลเข้าไว้ด้วยกันการยืด O-H จะให้แบนด์ที่กว้างและมีความเข้มสูงในย่าน  $2500-3500\text{cm}^{-1}$  แบนด์นี้จะให้ตำแหน่งไปจากแบนด์ประเภทเดียวกันของแอลกอฮอล์และฟีนอล กล่าวคือ

การยืด O-H ความเข้มสูง กว้าง

RCOOH และ enols  $2500-3500\text{cm}^{-1}$

ROH และ ArOH  $3200-3600\text{cm}^{-1}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้กรดคาร์บอกซิลิกยังให้แบนด์คาร์บอนิลด้วยที่ตำแหน่งต่อไปนี้

การยืด C=O ความเข้มสูง

RCOOH 1700-1725  $\text{cm}^{-1}$

ArCOOH 1680-1700  $\text{cm}^{-1}$

แบนด์อื่น ๆ ที่มีประโยชน์คือแบนด์การยืด C-O ที่ประมาณ 1250  $\text{cm}^{-1}$

## 6. เอสเทอร์

สูตรทั่วไปของเอสเทอร์คือ RCOOR สารประกอบนี้จึงให้แบนด์คาร์บอนิลที่มีความเข้มสูงที่ประมาณ 1700  $\text{cm}^{-1}$  ดังนี้

การยืด C=O ความเข้มสูง

RCOOR 1740  $\text{cm}^{-1}$

ArCOOR 1715-1730  $\text{cm}^{-1}$

RCOOAr 1770  $\text{cm}^{-1}$

สเปกตรัมของเอสเทอร์ต่างจากกรดคาร์บอกซิลิก คือไม่มีแบนด์ไฮดรอกซิล

## บทที่ 3

### การวิจัยและการดำเนินการทดลอง

#### 3.1 สารเคมีและอุปกรณ์การวิจัย

##### 3.1.1 สารเคมี

1. methanol
2. acetone
3. hydrochloric acid
4. Slurry TPA จาก บริษัท ทุนเทกซ์ (ประเทศไทย) จำกัด
5. Sodium Hydroxide

##### 3.1.2 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมแบบ 3 คอ ขนาด  $1000 \text{ cm}^3$
2. เตาหลุม (Heating Mantle)
3. เครื่องควบแน่นแบบรีฟลักซ์ (Reflux Condenser)
4. เทอร์โมมิเตอร์ 100 และ 300 องศาเซลเซียส
5. เครื่องกวนเชิงกล (Mechanical Stirrer)
6. ชุดกรองแบบลดความดัน
7. ขวดก้นกลมขนาด  $250 \text{ cm}^3$
8. ขวดวัดปริมาตรขนาด 100, 250,  $1000 \text{ cm}^3$
9. บีกเกอร์ขนาด 100, 250, 500,  $1000 \text{ cm}^3$
10. แท่นให้ความร้อน (Hot Plate)
11. เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR)

### 3.2 วิธีทดลอง

#### ตอนที่ 1 การหาคัดส่วนของ Ethylene glycol (EG) และ Terephthalic acid (TPA จาก Slurry TPA )

1. นำ Slurry TPA ใส่ในกระบอกตวงขนาด 250 ml จำนวน 5 กระบอก
2. ตั้งทิ้งไว้ 7 วัน รอให้ส่วนของแข็งตกตะกอนและแยกชั้น
3. ทำการวัดปริมาตร หาคัดส่วนของ Terephthalic acid และ Ethylene glycol โดยปริมาตร และ นำค่าที่ได้ทั้งหมดมาเฉลี่ย

#### ตอนที่ 2 การแยก Terephthalic acid ออกจาก Ethylene glycol

1. นำ Slurry TPA (จากตอนที่ 1 )มาทำการกรอง ด้วยเครื่องกรองสูญญากาศ
2. ทำการอบสารที่กรองได้ให้แห้ง ในตู้อบสารเคมี
3. นำสารที่ผ่านการอบ มาทำการวิเคราะห์โครงสร้าง โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี
4. ทำการล้างส่วนที่เหลือด้วย acetone 50 ml ในขณะที่ทำการกรองด้วยเครื่องกรองสูญญากาศ
5. ทำการทดลองซ้ำในข้อ 3 และ 4 จนกระทั่งไม่พบแบนด์ของ Ethylene glycol และบันทึกจำนวนครั้งที่ทำการล้าง

#### ตอนที่ 3 การเตรียม Dimethyl terephthalate (DMT) จากปฏิกิริยา Esterification ด้วย เมทิลแอลกอฮอล์

1. นำสารที่ได้จากตอนที่ 2 มาทำการผสมกับเมทิลแอลกอฮอล์ ที่มากเกินไป
2. เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก และให้ความร้อนที่  $95^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. นำสารละลายที่ได้มาทำการกรองด้วยเครื่องกรองสูญญากาศ และทำการล้างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5% แล้วทำการล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งสภาพความเป็นเบสหมดไป (ทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส) จากนั้นจึงนำไปอบแห้ง
4. ทำการวิเคราะห์สารที่ได้ด้วยเครื่อง IR

#### ตอนที่ 4 การหาจุดหลอมเหลว

1. นำ TPA (ก่อนและหลังทำการล้างด้วย acetone) และ DMT มาทำการอบแห้ง
2. ทำการหาจุดหลอมเหลวด้วยเครื่องหาจุดหลอมเหลว

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์

ตอนที่ 1 การหาสัดส่วนของ Terephthalic acid(TPA) และ Ethylene glycol(EG) จาก Slurry TPA

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาตรของแข็ง ปริมาตรของเหลว และ น้ำหนักของแข็ง

ครั้งที่	ปริมาตรของแข็ง(ml)	ปริมาตรของเหลว(ml)	น้ำหนักของแข็ง*(g)
1	190	60	80.64
2	192	58	80.00
3	192	58	79.83
4	194	56	81.05
5	192	58	80.04
$\bar{X}$	192	58	80.31

\*น้ำหนักของแข็งได้จากการกรองแล้วอบแห้ง

#### การคำนวณ

##### 1) การคำนวณปริมาตรของแข็งใน Slurry TPA

$$\begin{array}{l} \text{ปริมาตร Slurry TPA} \quad 250 \text{ ml} \quad \text{มีปริมาณของแข็ง} \quad 192 \text{ ml} \\ \text{ปริมาตร Slurry TPA} \quad 1000 \text{ ml} \quad \text{มีปริมาณของแข็ง} \quad \frac{192 \times 1000}{250} = 768 \text{ ml} \end{array}$$

แสดงว่าใน Slurry TPA 1 ลิตร มีปริมาณของแข็ง 768 ml

##### 2) การคำนวณน้ำหนักของแข็งใน Slurry TPA

$$\begin{array}{l} \text{ปริมาตร Slurry TPA} \quad 250 \text{ ml} \quad \text{มีของแข็งหนัก} \quad 80.31 \text{ g} \\ \text{ปริมาตร Slurry TPA} \quad 1000 \text{ ml} \quad \text{มีของแข็งหนัก} \quad \frac{80.31 \times 1000}{250} = 321.24 \text{ g} \end{array}$$

แสดงว่าใน Slurry TPA 1 ลิตร มีของแข็งหนัก 321.24 g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

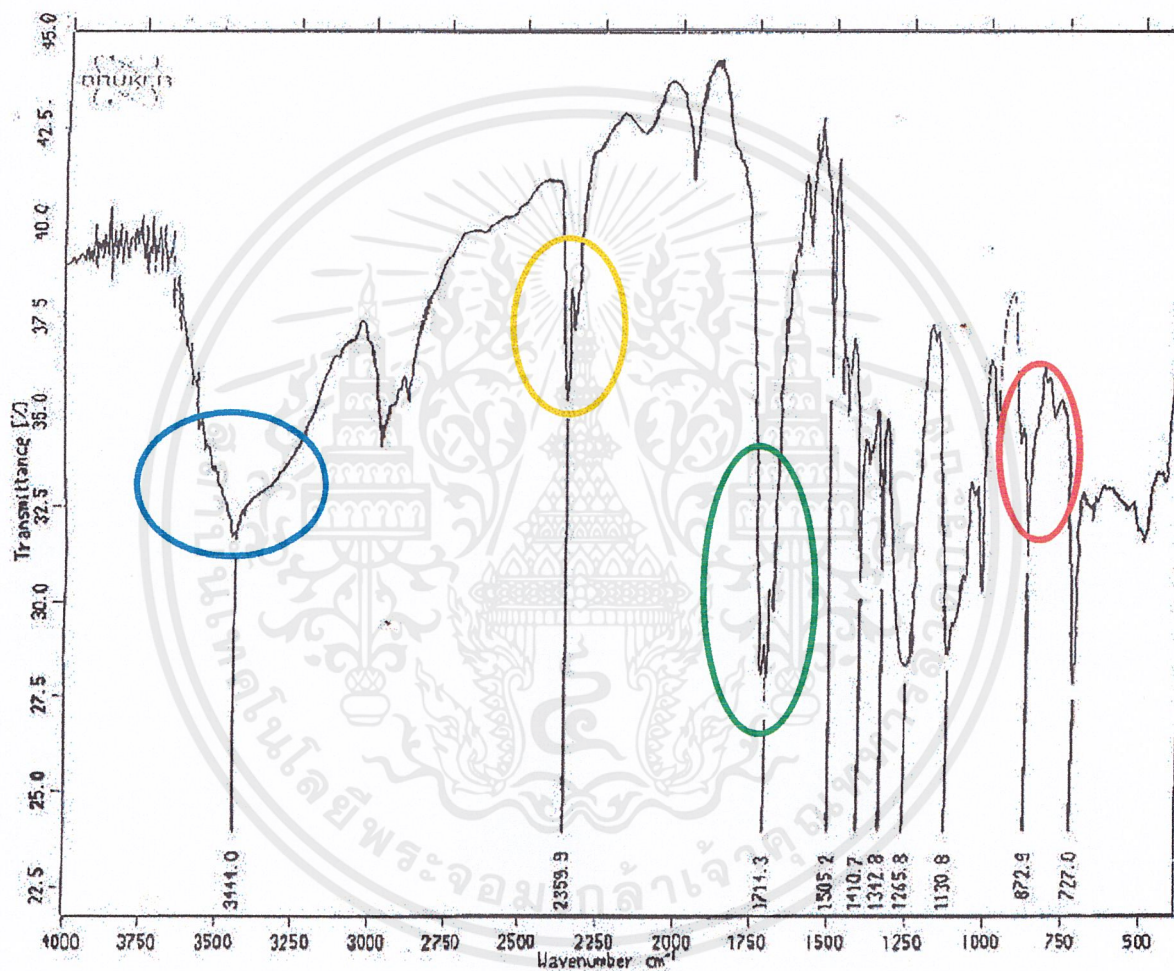
ตอนที่ 2 การแยก Terephthalic acid ออกจาก Ethylene glycol โดยการล้างด้วย acetone ครั้งละ 10 ml

ภาพสเปกตรัม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

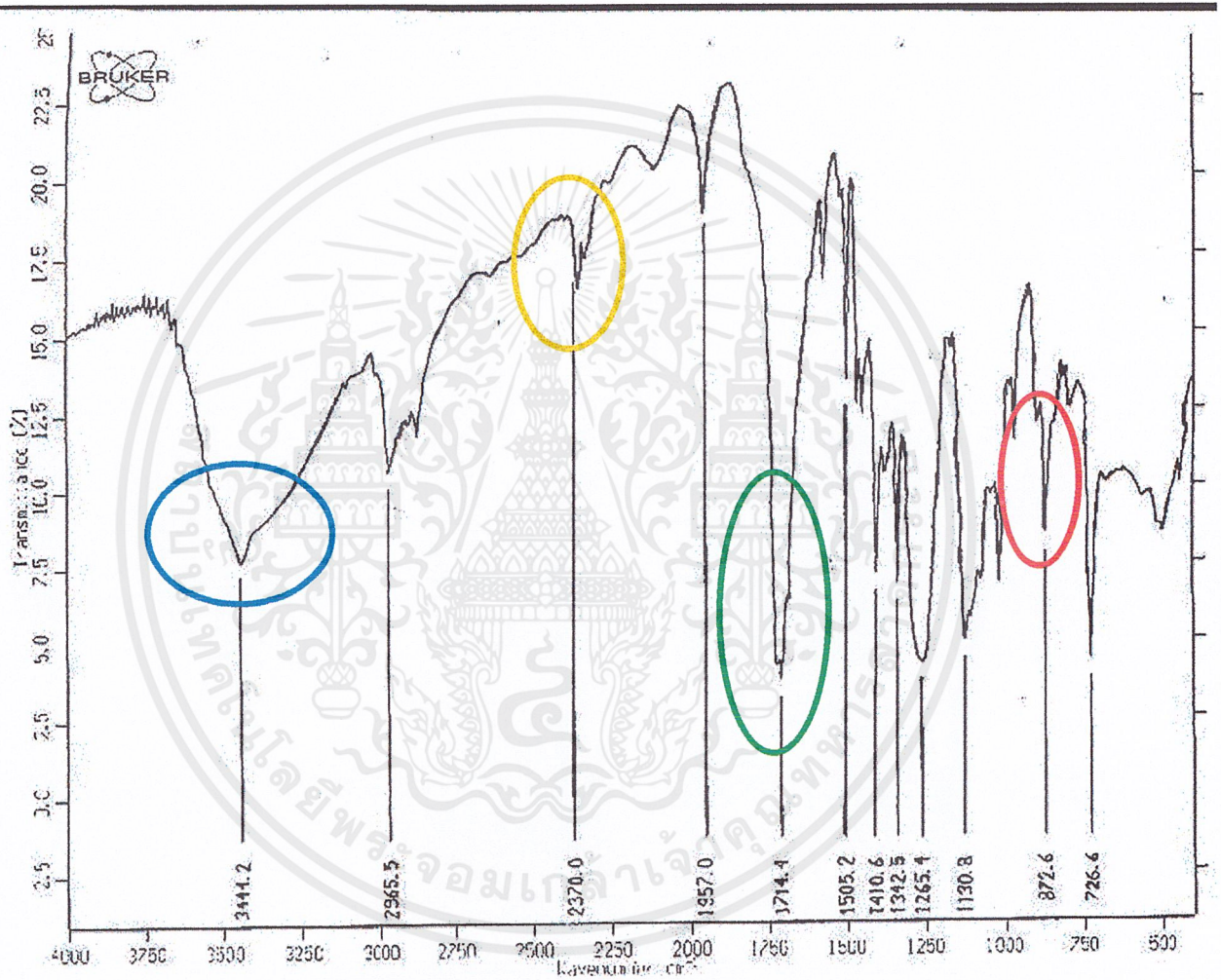
รูปที่ 4.1 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ยังไม่ผ่านการล้างด้วย Acetone และอบแห้ง



รูปที่ 4.1 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ยังไม่ผ่านการล้างด้วย acetone และอบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

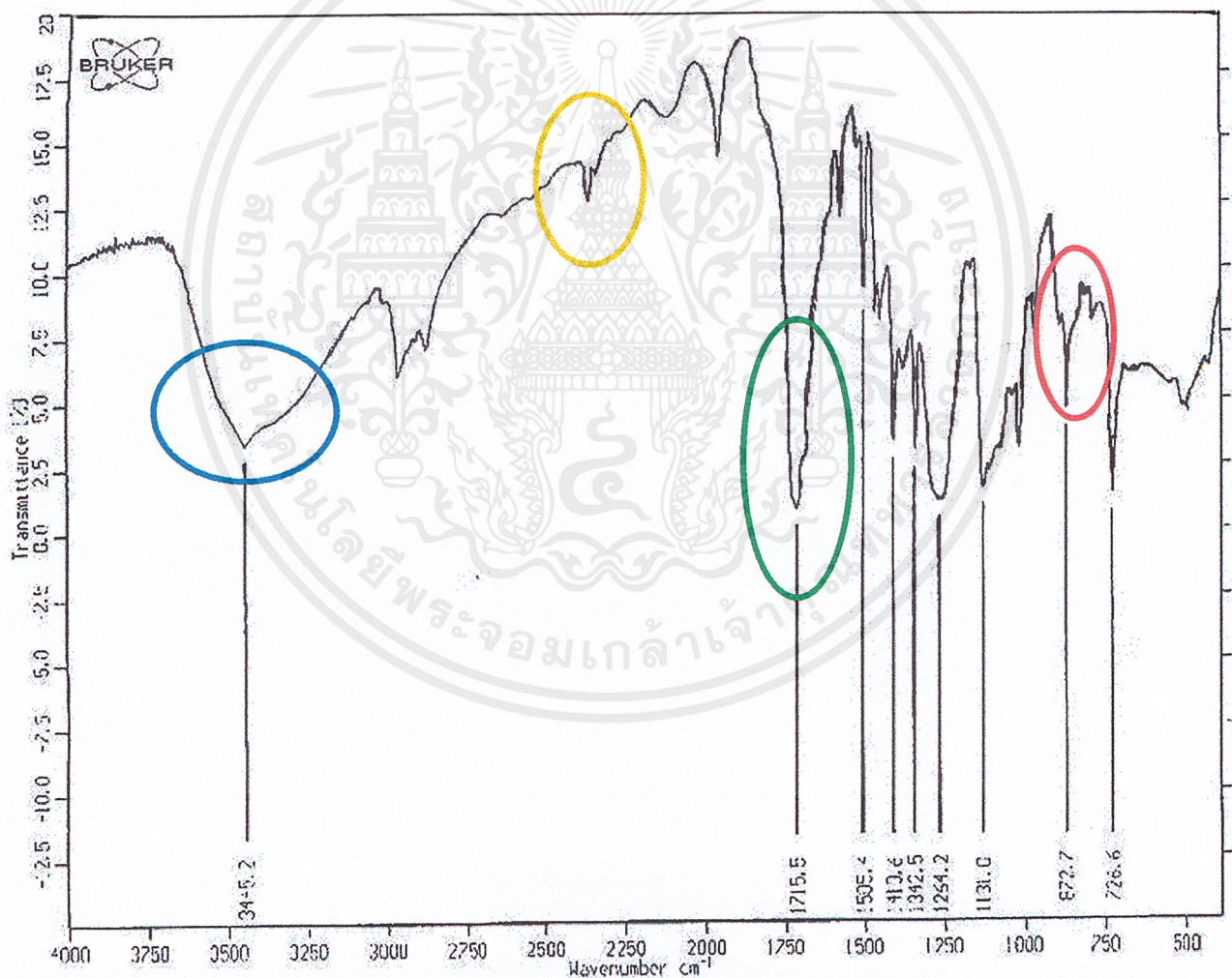
รูปที่ 4.2 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 3 ครั้งครั้งละ 10 ml และอบแห้ง



รูปที่ 4.2 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 3 ครั้งครั้งละ 10 ml และอบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

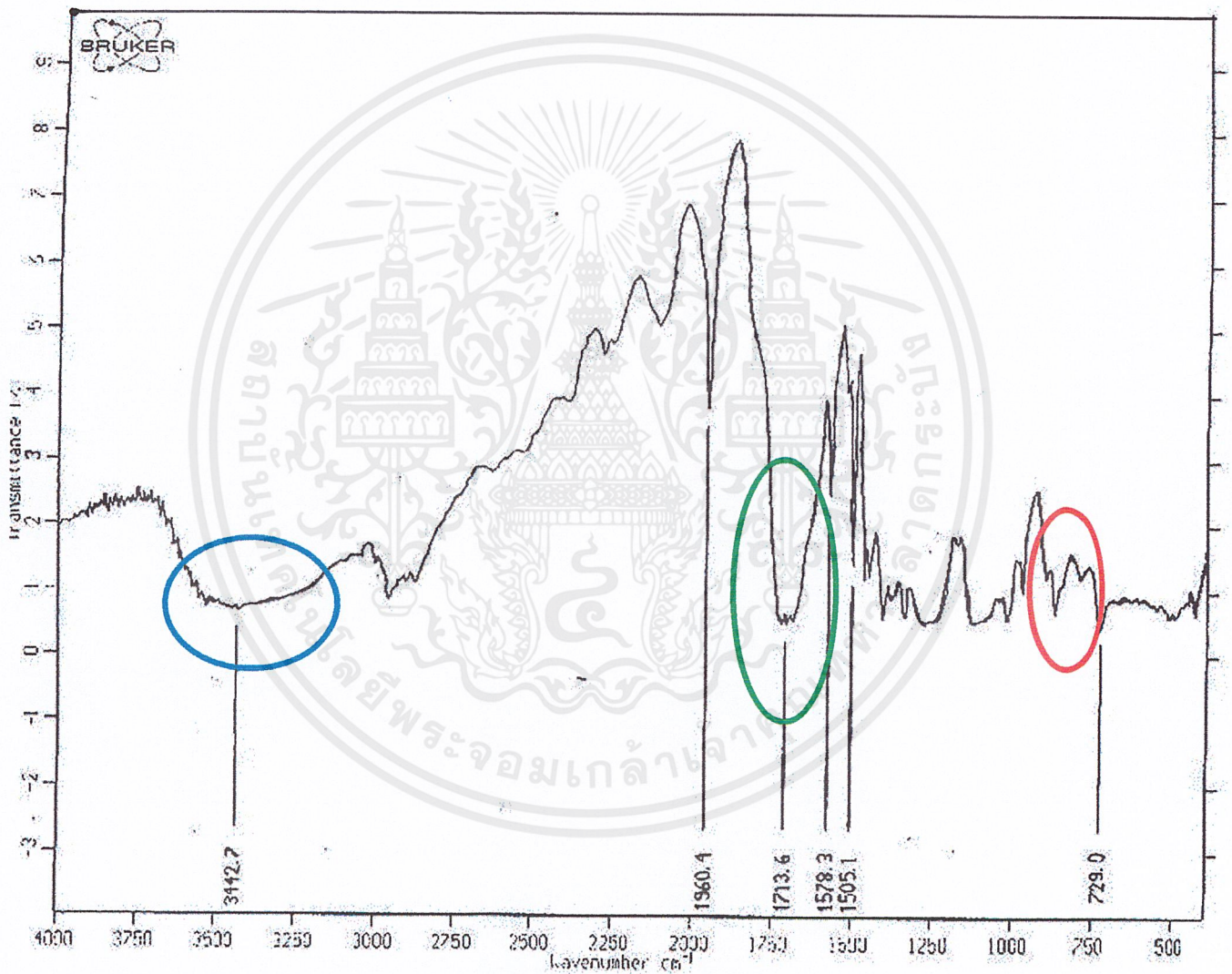
รูปที่ 4.3 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 5 ครั้ง ครึ่งละ 10 ml และอบแห้ง



รูปที่ 4.3 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 5 ครั้ง ครึ่งละ 10 ml และอบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

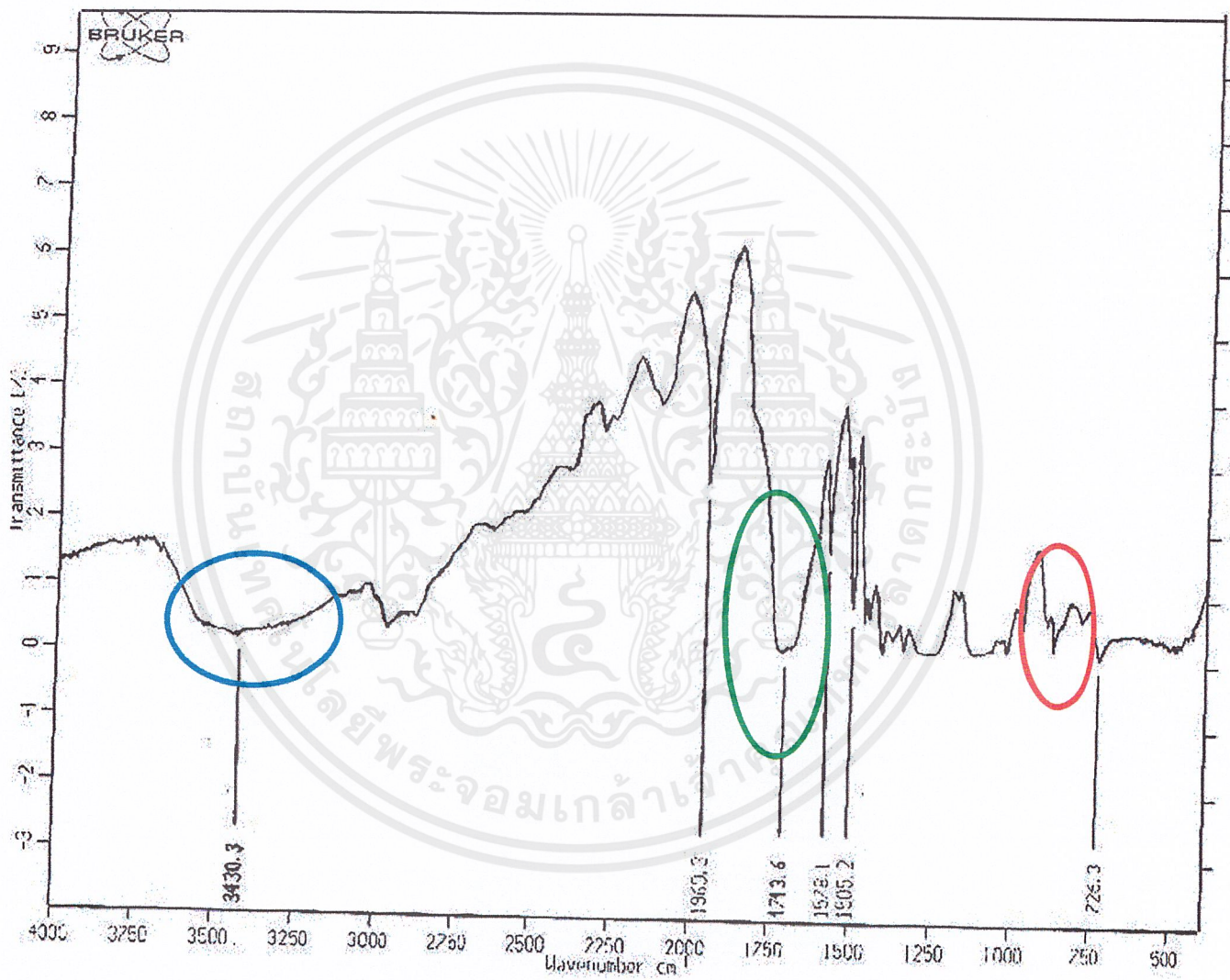
รูปที่ 4.4 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 7 ครั้งครั้งละ 10 ml และอบแห้ง



รูปที่ 4.4 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 7 ครั้งครั้งละ 10 ml และอบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.5 แสดง Spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 10 ครั้งครั้งละ 10 ml และอบแห้ง



รูปที่ 4.5แสดงSpectrum ของ CrudeTPAที่ผ่านการล้างด้วยacetone 10ครั้งครั้งละ10 ml และอบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ยังไม่ผ่านการล้างด้วย acetone และอบแห้ง

วงกลมสีน้ำเงิน	แสดงแบนด์ของ OH stretching	มีค่า wave number 3444 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีเหลือง	แสดงแบนด์ของ สิ่งเจือปน(impurity)	มีค่า wave number 2359 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{O}$ 	
วงกลมสีเขียว	แสดงแบนด์ของ -C- (หมู่ carbonyl)	มีค่า wave number 1714 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีแดง	แสดงแบนด์ของ paradisub	มีค่า wave number 872 $\text{cm}^{-1}$

จากรูปที่ 4.2 แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 3 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง

วงกลมสีน้ำเงิน	แสดงแบนด์ของ OH stretching	มีค่า wave number 3444 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีเหลือง	แสดงแบนด์ของ สิ่งเจือปน(impurity)	มีค่า wave number 2370 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{O}$ 	
วงกลมสีเขียว	แสดงแบนด์ของ -C- (หมู่ carbonyl)	มีค่า wave number 1714 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีแดง	แสดงแบนด์ของ paradisub	มีค่า wave number 872 $\text{cm}^{-1}$

จากรูปที่ 4.3 แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 5 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง

วงกลมสีน้ำเงิน	แสดงแบนด์ของ OH stretching	มีค่า wave number 3445 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีเหลือง	แสดงแบนด์ของ สิ่งเจือปน(impurity)	มีค่า wave number 2370 $\text{cm}^{-1}$
	$\text{O}$ 	
วงกลมสีเขียว	แสดงแบนด์ของ -C- (หมู่ carbonyl)	มีค่า wave number 1715 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีแดง	แสดงแบนด์ของ paradisub	มีค่า wave number 872 $\text{cm}^{-1}$

จากรูปที่ 4.4 แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 7 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง

วงกลมสีน้ำเงิน แสดงแบนด์ของ OH stretching มีค่า wave number  $3442\text{ cm}^{-1}$

วงกลมสีเขียว แสดงแบนด์ของ  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$  (หมู่ carbonyl) มีค่า wave number  $1913\text{ cm}^{-1}$

วงกลมสีแดง แสดงแบนด์ของ paradisub มีค่า wave number  $872\text{ cm}^{-1}$

จากรูปที่ 4.5 แสดง spectrum ของ Crude TPA ที่ผ่านการล้างด้วย acetone 10 ครั้ง ครั้งละ 10 ml และอบแห้ง

วงกลมสีน้ำเงิน แสดงแบนด์ของ OH stretching มีค่า wave number  $3430\text{ cm}^{-1}$

วงกลมสีเขียว แสดงแบนด์ของ  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C-} \end{array}$  (หมู่ carbonyl) มีค่า wave number  $1713\text{ cm}^{-1}$

วงกลมสีแดง แสดงแบนด์ของ paradisub มีค่า wave number  $872\text{ cm}^{-1}$

จากรูปที่ 4.1-4.5 แสดงให้เห็นว่า แบนด์ของ OH stretching และ impurity ค่อยๆ ลดลง เมื่อทำการล้างมากขึ้น จนกระทั่งเมื่อทำการล้างด้วย acetone เป็นจำนวน 10 ครั้ง พบว่า spectrum ที่ได้มีลักษณะใกล้เคียงกับการล้างด้วย acetone เป็นจำนวน 7 ครั้ง ดังนั้นจึงเลือกการล้าง Crude TPA ด้วย acetone เป็นจำนวน 7 ครั้ง มาใช้ในการศึกษา

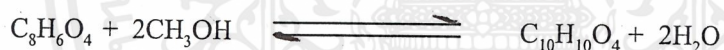
ตอนที่ 3 การเตรียม Dimethyl terephthalate(DMT) จากปฏิกิริยา Esterification ด้วย เมทิลแอลกอฮอล์

ตารางที่ 4.2 แสดงน้ำหนัก DMT ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา

ครั้งที่	น้ำหนัก Crude TPA*(g)	น้ำหนัก DMT(g)	% yield
1	10.03	4.43	37.79
2	10.01	5.08	43.32
3	10.03	5.95	50.76
4	10	5.18	51.29
5	10.01	6.00	44.31
เฉลี่ย	10.02	5.33	45.50

\*น้ำหนัก Crude TPA ที่ได้จากการล้างด้วย acetone 7 ครั้ง และผ่านการอบแห้ง

การคำนวณ % yield  
จากสมการ



$$\frac{\text{น้ำหนัก TPA (g)}}{\text{มวล โมเลกุล TPA}} = \frac{\text{น้ำหนัก DMT (g)}}{\text{มวล โมเลกุล DMT}}$$

$$\frac{10.03}{166} = \frac{X}{194}$$

น้ำหนัก DMT ตามทฤษฎี(X) = 11.72 g

แสดงตัวอย่างการคำนวณ % yield ของ DMT จากข้อมูลในตารางที่ 3.2 ครั้งที่ 1

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{น้ำหนักที่ได้จากการทดลอง} \times 100}{\text{น้ำหนักตามทฤษฎี}}$$

$$\% \text{ yield} = \frac{4.43}{11.72} \times 100$$

$$\% \text{ yield} = 37.79 \%$$

DMT ที่สังเคราะห์ได้ นำมาตรวจวิเคราะห์ด้วย IR ได้ผลดังรูปที่ 4.6และเมื่อล้างด้วย NaOH 5 % ล้างน้ำ และอบแห้ง นำมาวิเคราะห์อีกครั้งได้ผลดังรูปที่ 4.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จาก IR spectrum รูปที่ 4.7 เทียบกับ IR spectrum ของ TPA รูปที่ 4.4 พบว่า ที่ตำแหน่ง  $3445\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak ของ -OHหายไปอย่างชัดเจน และที่ตำแหน่ง  $1108\text{ cm}^{-1}$  และ  $1020\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นของ  $-\text{OCH}_3$  ปรากฏชัดเจนขึ้น แสดงว่ามี DMT เกิดขึ้นจริง

- การคำนวณ หา DMT ที่ได้จาก Slurry TPA 1 ลิตร ตามทฤษฎี

$$\frac{\text{น้ำหนัก TPA (g)}}{\text{มวล โมเลกุล TPA}} = \frac{\text{น้ำหนัก DMT (g)}}{\text{มวล โมเลกุล DMT}}$$

ข้อมูลจากการทดลอง ตอนที่ 1หาน้ำหนักเฉลี่ยของของแข็งในSlurry TPA 1 ลิตร ได้ 321.24 g

$$\frac{321.24}{166} = \frac{X}{194}$$

$$X = \frac{321.24 * 194}{166}$$

น้ำหนัก DMT ตามทฤษฎี(X) = 375.43 g.

- การคำนวณ หา DMT ที่ได้จาก Slurry TPA 1 ลิตร จากการทดลอง

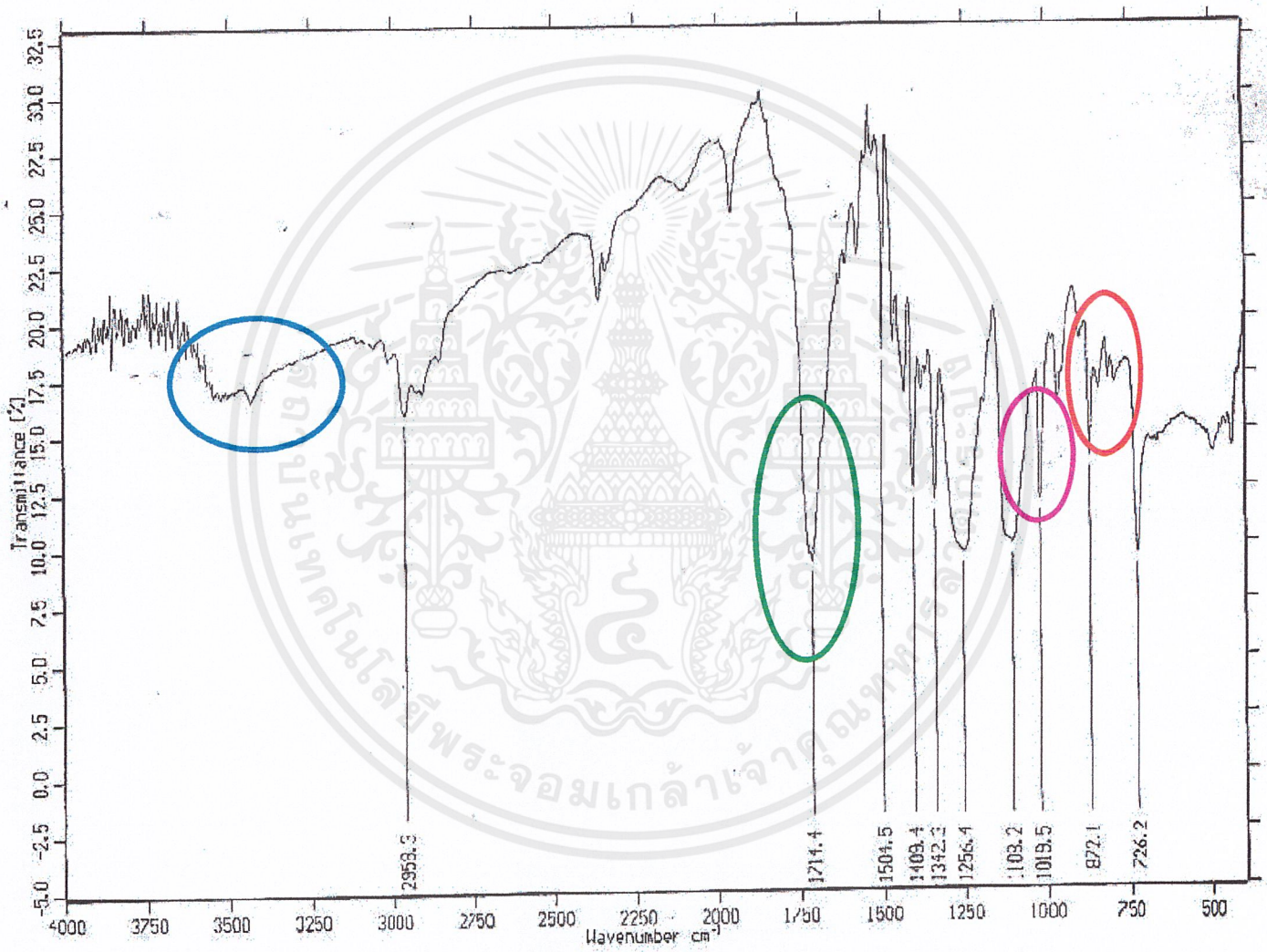
ข้อมูลจากการทดลองตอนที่ 3 น้ำหนักเฉลี่ยของCrude TPA 10.02 g.และน้ำหนัก DMTเฉลี่ย 5.33g.

น้ำหนักเฉลี่ยของ Crude TPA 10.02 g. ทำปฏิกิริยาได้น้ำหนัก DMT เฉลี่ย 5.33 g.

น้ำหนักเฉลี่ยของ Crude TPA 321.24 g. ทำปฏิกิริยาได้น้ำหนัก DMT เฉลี่ย

$$\frac{321.24 * 5.33}{10.02} = 170.88\text{ g.}$$

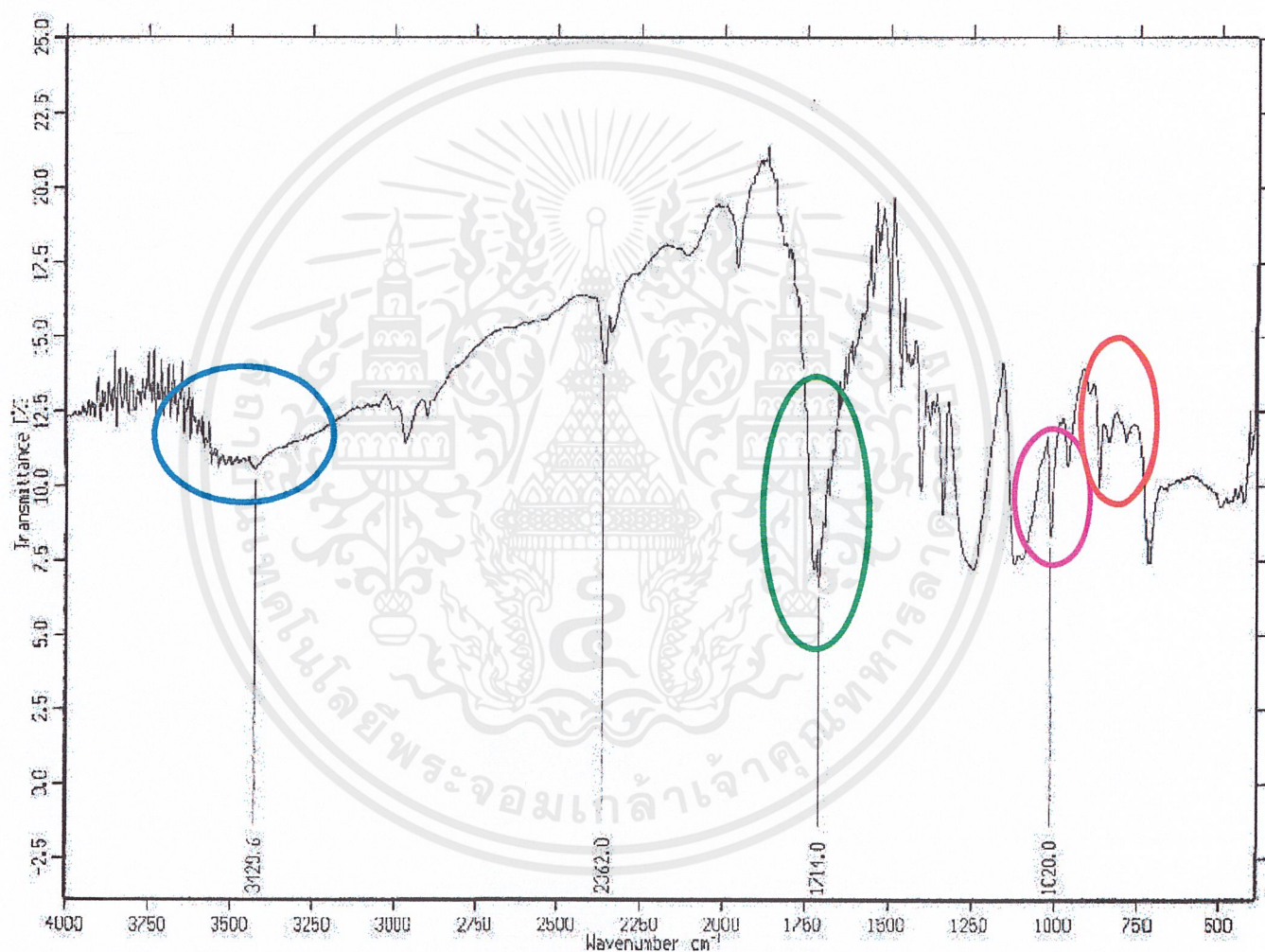
รูปที่ 4.6 แสดง Spectrum ของ DMT



รูปที่ 4.6 แสดง Spectrum ของ DMT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.7 แสดง Spectrum ของ DMT ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH 5% และอบแห้ง



รูปที่ 4.7 แสดง Spectrum ของ DMT ที่ผ่านการล้างด้วย NaOH 5% และ อบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.6 แสดง spectrum ของ DMT ที่ ได้จากปฏิกิริยา Esterification ระหว่าง Crude TPA ที่ผ่านการล้าง 7 ครั้ง กับ Methanol

วงกลมสีน้ำเงิน	แสดงแบนด์ของ OH stretching	มีค่า wave number	3429 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีเขียว	แสดงแบนด์ของ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{-C-} \end{array}$ (หมู่ carbonyl)	มีค่า wave number	1714 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีชมพู	แสดงแบนด์ของ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{-C- OCH}_3 \end{array}$ แสดงความเป็นEster	มีค่า wave number	1019 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีแดง	แสดงแบนด์ของ paradisub	มีค่า wave number	872 $\text{cm}^{-1}$

จากรูปที่ 4.7 แสดง spectrum ของ DMT ที่ ผ่านการล้างด้วย NaOH 5 % และอบแห้ง

วงกลมสีน้ำเงิน	แสดงแบนด์ของ OH stretching	มีค่า wave number	3429 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีเขียว	แสดงแบนด์ของ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{-C-} \end{array}$ (หมู่ carbonyl)	มีค่า wave number	1714 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีชมพู	แสดงแบนด์ของ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{-C- OCH}_3 \end{array}$ แสดงความเป็นEster	มีค่า wave number	1020 $\text{cm}^{-1}$
วงกลมสีแดง	แสดงแบนด์ของ paradisub	มีค่า wave number	872 $\text{cm}^{-1}$

เมื่อทำการเปรียบเทียบ รูปที่4.6 และ รูปที่4.7 พบว่าแบนด์ของ OH stretching ลด

ลงอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้ยังสามารถเห็นแบนด์ของ  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{-C-OCH}_3 \end{array}$  ที่ 1020  $\text{cm}^{-1}$  ได้อย่างชัดเจน ซึ่งคาดว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก ปฏิกิริยา Esterification ระหว่าง TPA กับ Methanol เป็น DMT

เมื่อทำการเปรียบเทียบรูปที่ 4.6 และ 4.7 พบว่า แบนด์ส่วนใหญ่มีลักษณะใกล้เคียงกัน ดังนั้นการล้าง DMT ที่ได้จาก ปฏิกิริยา Esterification ด้วย NaOH 5 % จึงไม่มีความจำเป็น เนื่องจากไม่สามารถทำให้ DMT ที่ได้แตกต่างจากเดิม สังเกตได้จาก แบนด์ต่างๆ ที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค Infrared Spectrophotometry

#### ตอนที่ 4 การหาจุดหลอมเหลว

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าจุดหลอมเหลว

สาร	จุดหลอมเหลว(°C)					
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ครั้งที่ 5	$\bar{X}$
Crude TPA (ก่อนล้าง)	221.5	223.3	226.2	220.5	224.4	223.18
Crude TPA (หลังล้าง)	225.8	228.3	226.2	225.0	227.5	226.56
DMT	176.3	182.5	175.3	179.3	174.8	177.64

การล้างตะกอน TPA ด้วย acetone เพื่อกำจัด Ethylene glycol และ สารปรับแต่งต่าง ๆ ที่มีขั้วออกจากของเสียนั้น เมื่ออบแห้ง นำมาหาจุดหลอมเหลว 5 ครั้ง ได้ค่าเฉลี่ย 223.18°C เมื่อเปรียบเทียบกับจุดหลอมเหลวของ TPA ที่บริสุทธิ์ซึ่งมีค่าจุดหลอมเหลวมากกว่า 300°C แสดงว่าตะกอน TPA ที่ได้ยังมีสารปนเปื้อนอยู่

เมื่อนำ TPA ดังกล่าวมาทำปฏิกิริยา Esterification ด้วย Methanol โดยมีกรด HCl เป็นตัวเร่ง ได้ตะกอนขาว นำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Infraed spectrophotometer ได้รูปที่ 4.6 และนำมาล้างด้วย NaOH 5 % เพื่อกำจัด TPA ออก อบแห้ง วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Infraed spectrophotometer ได้รูปที่ 4.7 และนำมาหาจุดหลอมเหลวเฉลี่ยได้ 177.64 °C ซึ่งสูงกว่าจุดหลอมเหลวของ DMT ตามทฤษฎี แสดงว่ายังมีสารปนเปื้อนอยู่

## สรุปผลการทดลอง

1. จากการทดลองทำการหาสัดส่วนของ Terephthalic acid (TPA) และ Ethylene glycol (EG) และทำการหาน้ำหนักส่วนที่เป็นของแข็ง โดยการนำ Slurry TPA มาใส่กระบอกตวงขนาด 250 ml แล้วทิ้งให้ตกตะกอน พบว่า มีปริมาตรของแข็งเฉลี่ยสูง 192 ml มีปริมาตรส่วนที่เป็นของเหลวเฉลี่ย 58 ml และมีน้ำหนักส่วนที่เป็นของแข็งเฉลี่ย 80.31 g ดังนั้น ถ้าเริ่มจาก Slurry TPA 1 ลิตร จะมีปริมาตรของแข็งเฉลี่ยสูง 768 ml และมีน้ำหนักส่วนที่เป็นของแข็งเฉลี่ย 321.24 g
2. เมื่อทำการแยกส่วนที่เป็นของแข็งออกจากส่วนที่เป็นของเหลว โดยการกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ และล้างด้วย acetone ครั้งละ 10 ml เป็นจำนวน 3,5,7 และ 10 ครั้ง พบว่า เมื่อจำนวนครั้งของการล้างมากขึ้น จะทำให้ความสะอาดของของแข็งเพิ่มขึ้น โดยดูได้จาก peak ที่  $2370\text{ cm}^{-1}$  และ peak ที่  $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Infrared Spectrophotometry จนกระทั่งเมื่อล้างเป็นจำนวน 7 และ 10 ครั้ง พบว่า spectrum ที่ได้มีลักษณะคล้ายกันมาก ดังนั้นในการทดลองนี้จึงเลือกจำนวนการล้าง 7 ครั้ง มาใช้ศึกษา
3. จากการวิเคราะห์ DMT ที่สังเคราะห์จากปฏิกิริยา Esterification โดยอาศัยเทคนิค Infrared Spectrophotometry พบว่า มี peak  $1020\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak ของ  $\text{C-OCH}_3$  และมี peak  $3440\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็น peak ของ OH ลดลงอย่างเห็นได้ชัดแสดงว่าเกิดปฏิกิริยา Esterification
4. เมื่อทำปฏิกิริยา Esterification ระหว่างของแข็งที่ได้จาก Slurry TPA กับ Methanol พบว่า จะได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็น DMT โดยมี % yield เฉลี่ยเป็น 45.50 % และเมื่อคิดเทียบใน Slurry TPA 1 ลิตร พบว่า จะได้เป็น DMT น้หนัก 170.88 g
5. ใน Slurry TPA 1 L มีของแข็งเฉลี่ย 321.24 g เมื่อทำปฏิกิริยา Esterification ได้ DMT น้หนัก 170.88 g. ซึ่งคิดเป็นประมาณ 50% ของน้ำหนักของของแข็งที่ได้จากทฤษฎี เพราะฉะนั้น มีความเป็นไปได้ที่จะนำ Slurry TPA กลับมาใช้ใหม่

## วิจารณ์ผลการทดลอง

1. เมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมี โดยอาศัยเทคนิค Infrared Spectrophotometry พบว่า spectrum ที่ได้แต่ละครั้งมีความเข้มไม่เท่ากัน เนื่องจาก ความหนาของแผ่นตัวอย่างที่ใช้และ ปริมาณของสารที่ใช้ ในการวิเคราะห์ไม่เท่ากัน ทำให้การผ่านของรังสี Infrared ต่างกันไปด้วย แต่อย่างไรก็ตาม ตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชันที่พบก็สามารถบอกหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญได้
2. เนื่องจากการล้าง Crude TPA ด้วย acetone นั้นไม่สามารถล้างสิ่งเจือปนออกได้หมด ทำให้ DMT ที่ได้มี % yield ต่ำและมีความบริสุทธิ์น้อย
3. เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา Esterification อาจไม่เพียงพอ ทำให้ TPA ทำปฏิกิริยา กับ Methanol ได้ไม่สมบูรณ์ จึงส่งผลให้ % yield ที่ได้มีค่าน้อยและจุดหลอมเหลวที่ได้จากการ ทดลองคลาดเคลื่อนจากจุดหลอมเหลวจริง

## ข้อเสนอแนะ

1. ควรหาตัวทำละลายชนิดอื่น มาล้างตะกอน TPA
2. ควรศึกษาระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา Esterification เพื่อให้ได้ DMT มากที่สุด

## บรรณานุกรม

- 1.เกษร พะลิ่ง, เคมีอินทรีย์เบื้องต้น, พิมพ์ครั้งที่3, โรงพิมพ์ไทยวัฒนาพานิช : กรุงเทพฯ , 2532 ,339-347
- 2.โกศลย์ คูสำราญ และคณะ, การประยุกต์สเปกโตรสโคปีในเคมีอินทรีย์, พิมพ์ครั้งที่1, หจก.นำอักษรการพิมพ์ : กรุงเทพฯ , 2526, 54-99
- 3.ปรีชา พหลเทพ, โพลีเมอร์, พิมพ์ครั้งที่3, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง : กรุงเทพฯ, 2531
- 4.รศ.ประดิษฐ์ มีสุข, เคมีอินทรีย์เบื้องต้น (ฉบับปรับปรุงใหม่), พิมพ์ครั้งที่5, โอเดียนส โดร์ : กรุงเทพฯ , 2537, 233-238
- 5.อุดม กัทผล และคณะ, อินทรีย์เคมี1, พิมพ์ครั้งที่5, สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย : กรุงเทพฯ, 2537, 215-316
- 6.Korshak, V.V.,and Vinogradora,S.V. Polyester .1<sup>st</sup> ed., Pergamon Press, New York, 1965
- 7.Saunder, K.J.Organic, Polymer Chemistry, 2<sup>nd</sup> ed, Chapman and Hall, New York, 1988

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก

### คุณสมบัติทางกายภาพ

#### Terephthalic acid (TPA)



MW : 166.14

Appearance : white powder

Melting point : sublimes

Boiling point : sublimes

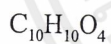
Vapour density

Density : 1.51 g/cm<sup>3</sup>

Water solubility : insoluble

Solubility : Carbon tetrachloride (slightly)

#### Dimethyl terephthalate (DMT)



Appearance : white powder

Melting point : 141 °C

Boiling point : 228 °C

Water solubility : Slight

Soluble : H<sub>2</sub>O, Ethanol, Ethyl ether, Chloroform

#### Ethylene glycol(EG)



Melting point : -13 °C

Boiling point : 197.3 °C

Soluble : H<sub>2</sub>O, Ethanol, Ethyl ether, Acetone

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์ โดยวิธีอินฟราเรดสเปกโทรโฟโตเมตรี

### หลักการ

รังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นยาวกว่าคลื่นแสงวิสิเบิล รังสีอินฟราเรดนี้ แบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ อินฟราเรดย่านใกล้(near IR) แลบการดูดกลืนแสงของโมเลกุลในย่านนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโอเวอร์โทน ซึ่งจะเริ่มตั้งแต่  $0.8-2.5 \mu\text{m}$  ( $12500-4000 \text{ cm}^{-1}$ ) อินฟราเรดย่านกลาง(middle IR) อยู่ระหว่าง  $2.2-5.0 \mu\text{m}$  ( $4000-200 \text{ cm}^{-1}$ ) ใช้ศึกษาคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ ในช่วงนี้จะแบ่งเป็นช่วงกลุ่มความถี่ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชัน และช่วงพิมพิลาชนิวมีอี่ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุลอินฟราเรดย่านไกล(far IR) อยู่ระหว่าง  $50-100 \mu\text{m}$  ( $100-10 \text{ cm}^{-1}$ ) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการหมุนของโมเลกุล เนื่องจากพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการทรานซิชั่นมีระดับพลังงานค่อนข้างต่ำ

เมื่อพิจารณาโมเลกุลของสารโดยทั่วไปจะประกอบด้วยอะตอมที่ยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมี เมื่อโมเลกุลได้รับรังสีอินฟราเรดที่มีความถี่ตรงกับการวิ่งของโมเลกุลแล้ว ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ โมเลกุลนั้นก็สามารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้ เราเรียกว่า IR active แต่ถ้าการสั่นนั้นไม่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ก็จะไม่เกิดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเราเรียกว่า IR inactive

การสั่นของโมเลกุลแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ การยืด(stretching) และการงอ(bending หรือ deformation) โมเลกุลที่มีอะตอมที่เหมือนกัน เช่น  $\text{N}_2$  จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ขณะสั่น โมเลกุลที่ประกอบด้วย n อะตอม มีโครงสร้างเป็นเส้นตรงจะมีรูปแบบของการสั่นเท่ากับ  $3N-5$  แบบ ส่วนโมเลกุลที่ไม่เป็นเส้นตรงจะมีรูปแบบของการสั่นเท่ากับ  $3N-6$  แบบ

พิจารณาการสั่นแบบยี่กระหว่างอะตอม 2 อะตอมที่ยึดกันด้วยพันธะเคมี ถ้าสมมติว่ามวลของอะตอมทั้งสองต่อกันเข้าด้วยสปริงแล้วมีการแกว่งกวัดแบบฮาร์โมนิกอย่างง่าย (simple harmonic oscillation) เราสามารถคำนวณค่าความถี่ของการสั่นได้จาก

$$\nu = \frac{1}{2\pi} (k/u)^{1/2} \quad (1)$$

เมื่อ

- $\nu$  = ความถี่ของการสั่น(Hz)
- $k$  = ค่าคงที่ของแรง(force constant)
- $u$  = reduced mass(kg)

ค่า  $u = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$

เมื่อ

$m_1 m_2$  = มวลของแต่ละอะตอม

ค่าคงที่ของแรงของพันธะสามจะมากกว่าพันธะสองและมากกว่าพันธะเดี่ยว ดังนั้นเราสามารถคำนวณค่าความถี่ของการยี่กระหว่างอะตอมคู่หนึ่งๆได้ปกติแล้วนิยมใช้หน่วย  $\text{cm}^{-1}$  แทนค่าความถี่ ดังนี้

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} (k/u)^{1/2} \quad (3)$$

เมื่อ  $C$  = ความเร็วของแสง

การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันจากสเปกตรัมดูดกลืนแสง สามารถเปรียบเทียบกับข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 1

ในตารางที่ 1 การสั่นของหมู่ฟังก์ชันจะมีลักษณะเฉพาะของโมเลกุล และเป็นประโยชน์ในการทำนายวาสารนั้นเป็นสารประเภทใด และมีหมู่ฟังก์ชันอะไร รวมถึงโครงสร้างของสารนั้นได้ถ้ามีข้อมูลการศึกษาด้วยวิธีอื่นๆเช่น นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโคปี นอกจากนี้ยังมีประโยชน์ในการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของสารได้อีกด้วย

## 2. การวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัม

ในการวิเคราะห์อินฟราเรดสเปกตรัมของสารควรทำดังนี้

- ก. ดูว่ามีแถบการดูดกลืนรังสีของหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้หรือไม่ คือ หมู่  $C=O$ ,  $O-H$ ,  $N-H$ ,  $C-O$ ,  $C=C$ ,  $C-N$  และ  $NO_2$
- ข. ไม่ต้องพยายามวิเคราะห์แถบการดูดกลืนรังสีของหมู่  $C-H$  ในช่วง  $3000\text{ cm}^{-1}$  เพราะสารทุกตัวจะมีแถบเหล่านี้
- ค. ไม่ต้องคำนึงถึงรายละเอียดโครงสร้างต่างๆ ที่มาต่อกับหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญ

ในการตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันที่สำคัญควรทำดังนี้

1. ตรวจสอบว่ามีหมู่  $C=O$  อยู่หรือไม่  
หมู่  $C=O$  จะให้แถบการดูดกลืนในช่วง  $1820 - 1660\text{ cm}^{-1}$  เป็นแถบที่เข้มมาก และกว้างปานกลาง
2. ถ้าแถบของหมู่  $C=O$  ควรตรวจสอบสิ่งต่อไปนี้ (ถ้าไม่มีให้ไปข้อที่ 3)
  - ถ้าเป็นกรดคาร์บอกซิลิก ดูว่ามีแถบ  $O-H$  ด้วยหรือไม่ ซึ่งจะเป็นแถบที่กว้างมากในช่วง  $3400 - 2400\text{ cm}^{-1}$ 
    - เอไมด์ (Amides) มี  $NH$  หรือไม่ ให้หาแถบการดูดกลืนที่กว้างปานกลาง ช่วง  $3500\text{ cm}^{-1}$  (บางครั้งจะเป็นแถบคู่แต่ละแถบจะมีส่วนเท่าๆ กัน)
    - เอสเทอร์ (Esters) มี  $C-O$  อยู่ด้วยหรือไม่ หาแถบที่เข้มที่ช่วงความถี่ระหว่าง  $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$
    - อัลดีไฮด์ (Aldehydes) จะเห็นแถบของ อัลดีไฮด์หรือไม่ คือจะเห็นแถบเล็กๆ 2 แถบที่ความถี่ประมาณ  $2850$  และ  $2750\text{ cm}^{-1}$
    - แอนไฮไดรด์ (Anhydrides) จะเห็นแถบของ  $C=O$  2 แถบที่ประมาณ  $1810$  และ  $1760\text{ cm}^{-1}$
    - คีโตน (Ketone) เมื่อไม่พบแถบต่างๆข้างบน

3. ถ้าไม่มีแถบของหมู่ C=O

อาจเป็น อัลกอฮอล์

ให้หาแถบของ OH ซึ่งเป็นแถบกว้างๆ

เช่น  $3600-3000\text{ cm}^{-1}$

หรือพวกฟีนอล

ตรวจสอบอีกทีโดยมองหาแถบของ C-O

ช่วง  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$

เอมีน(Amines)

มองหาแถบของ NH

ซึ่งจะเป็นแถบที่กว้างขนาดปรกกลาง(1-2 แถบ) ช่วงประมาณ  $3500\text{ cm}^{-1}$

หาแถบ C-N (และไม่มีแถบ OH)ช่วง

$1300-1000\text{ cm}^{-1}$

4. พันธะคู่ และ/ หรือวงอะโรมาติก(aromatic ring)

- พันธะคู่ C=C จะเป็นแถบเล็กๆที่  $1650\text{ cm}^{-1}$

- ถ้าเป็นแถบที่มีขนาดความเข้มปานกลางถึงเข้มมาก ในช่วง  $1650-1450\text{ cm}^{-1}$  มักจะเป็น C=C ของพวกวงแหวนอะโรมาติก

- ตรวจสอบอีกที โดยดูที่บริเวณของ C-H

- ถ้าเป็น C-H ของพวกอะโรมาติก และไวนิล(-C=C-H)จะมีแถบด้านซ้ายมือของ  $3000\text{ cm}^{-1}$  ถ้าเป็นพวกอะลิฟาติกจะเกิดทางด้านขวามือของ  $3000\text{ cm}^{-1}$

5. พันธะสาม

- แถบของ  $\text{C} \equiv \text{N}$  จะเป็นแถบขนาดปานกลางและแหลม ช่วง  $2250\text{ cm}^{-1}$

- แถบของ  $\text{C} \equiv \text{C}$  จะเป็นแถบขนาดเล็กและแหลม แถว  $2150\text{ cm}^{-1}$

แล้วตรวจสอบแถบคู่คลื่นของหมู่  $\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$  ที่  $3300\text{ cm}^{-1}$

6. หมู่ไนโตร (Nitro group)

- จะเห็นแถบที่มีความเข้มสูง 2 แถบ ที่  $1600-1500\text{ cm}^{-1}$  และ  $1390-1300\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเกิดจากการยึดแบบมีสมมาตรและการยึดแบบด้านสมมาตร

## 2. ตัวอย่างของเหลว

ใส่ตัวอย่างในเซลล์ที่มีความหนาตามต้องการ หากต้องใช้ตัวทำละลายต้องเลือกให้เหมาะสม เพื่อป้องกันการระเหยของเซลล์ โดยทั่วไปมักใช้ตัวทำละลายที่ไม่มีขี้

## 3. ตัวอย่างแก๊ส

เซลล์ที่ใช้บรรจุตัวอย่างแก๊สจะมีก๊อกเปิด-ปิดได้ ความหนาของเซลล์มีขนาดตั้งแต่ 10 cm จนถึงขนาดยาวหลายเมตร หน้าต่างของเซลล์มักทำด้วยไซเดียมคลอไรด์หรือโพแทสเซียมคลอไรด์

### การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่าง

สารเคมี

1. สารตัวอย่าง
2. โพแทสเซียมโบรไมด์

อุปกรณ์

1. ซ้อมตั้งสารลดแทนเลข 1 อัน
2. กระดาษหิวชู
3. ปากกาบันทึกสเปกตรัม
4. โกร่งบดสาร 1 ชุด

### การทดลอง

เตรียมสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ แล้วบันทึกสเปกตรัมใน mode %T จนกระทั่งถึงเลขคลื่นประมาณ  $910 \text{ cm}^{-1}$  แล้วหยุดบันทึก นำตัวอย่างออก แล้วนำแผ่นฟิล์มพอลิสไตรีนมาตรฐานใส่แทน บันทึกสเปกตรัมต่อไปจนปรากฏที่เลขคลื่น  $9010 \text{ cm}^{-1}$  หยุดบันทึก นำแผ่นฟิล์มพอลิสไตรีนมาตรฐานออกแล้วบันทึกสเปกตรัมของตัวอย่างต่อไปให้เสร็จ

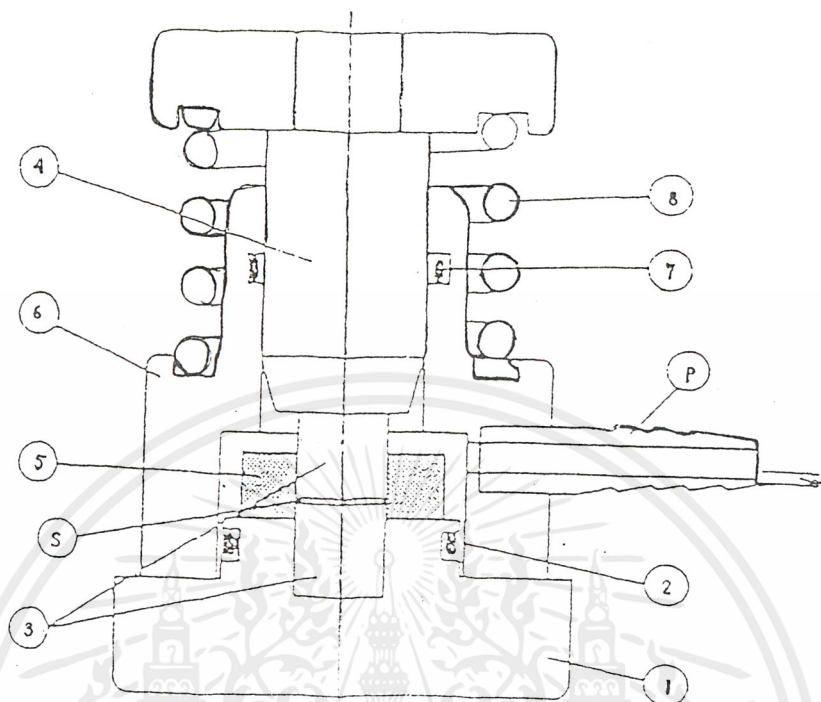
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการใช้เครื่อง Jasco IR -810

1. เสียบปลั๊กเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์
2. ไล่กระดาษลงในเครื่อง
3. ใส่ปากกาในตำแหน่งที่จับปากกา
4. เปิดสวิทช์ POWER ตัวเลขที่ WAVE NUMBER จะขึ้นที่ 338.8 ลักครู และเปลี่ยนเป็น 4000.00  $\text{cm}^{-1}$  ใต้ FUNCTION และ TIME จะไม่ปรากฏตัวเลขใดๆ แต่ที่หน้าจอด STOP จะปรากฏไฟแดงขึ้น
5. MODE ไฟแดงจะขึ้นที่ %T ถ้าต้องการวัด ABS ให้กด MODE 1 ครั้ง ไฟจะเลื่อนไปปรากฏที่ ABS ถ้ากด 2 ครั้ง ไฟจะเลื่อนไปที่ SB แต่ปกติแล้วจะวัด MODE ที่ %T
6. SLIT ไฟแดงจะขึ้นที่ M (ตามโปรแกรมที่ตั้งไว้)
7. SCAN SPEED ไฟแดงจะขึ้นที่ 2 (ตามโปรแกรมที่ตั้งไว้) ถ้าต้องการปรับความเร็ววัด SCAN SPEED เปลี่ยนตำแหน่ง
8. GRATING CHANGE จะไม่ปรากฏไฟแดง
9. ปรับตำแหน่งของกระดาษดังนี้
  - 9.1 กด CHART ONLY จะปรากฏไฟแดง
  - 9.2 กด >> หรือ << เพื่อให้กระดาษเคลื่อนที่ไปยังทิศทางที่ลูกศรชี้
  - 9.3 กด CHART ONLY อีกครั้งเพื่อลบคำสั่งในข้อ 9.1
10. ปรับตำแหน่ง 100% ด้วยวิธีต่อไปนี้  
ต้องแน่ใจว่าบริเวณที่ใส่สารตัวอย่างไม่มีอะไรใส่อยู่ กด %TADJ ปุ่ม MEANS จะมีไฟแดงขึ้น
11. การใช้ GOTO  
เมื่อต้องการเลขคลื่นให้อยู่ในตำแหน่งที่เราต้องการอย่างรวดเร็วให้กดปุ่มต่างๆ ตามลำดับต่อไปนี้ GOTO ตัวเลข ENTER (เลขคลื่นให้อยู่ในช่วง 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) ถ้า กด MONOCHRO ONLY ก่อนที่จะตั้งเลขคลื่นจะเป็นการระบุว่าเท่านั้น MONOCHRO ONLY เท่านั้นจะมีการเปลี่ยนแปลงกระดาษจะอยู่กับที่
12. ใส่ตัวอย่างในช่องใส่ตัวอย่าง

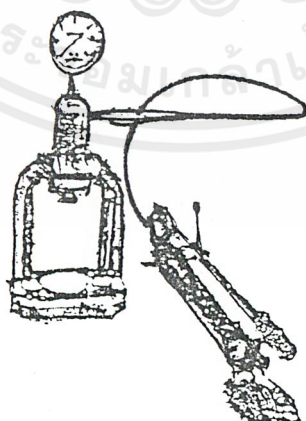
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13. เริ่มทำการเดินเครื่อง เครื่องจะทำการบันทึกลงบนกระดาษโดยอัตโนมัติ กด STOP เมื่อเสร็จสิ้นการวัด และทำการวัดตัวอย่างต่อไป



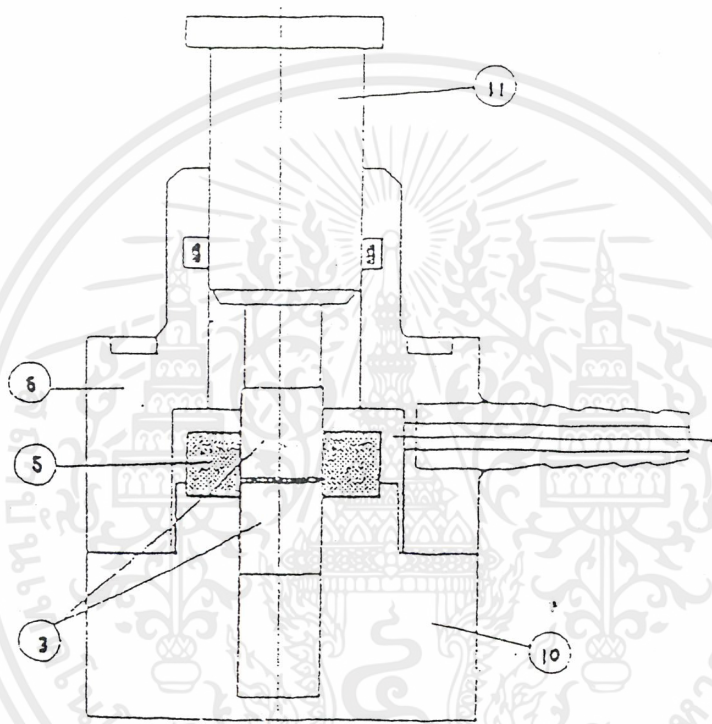
1. Base (202-35247)      4. Plunger (204-21049)      7. O-ring (036-11025)      P. Gas Outlet  
 2. O-ring (036-11033)      5. Tablet Frame (202-35250)      8. Spring (202-35252)      S. Sample  
 3. Samplebase (202-35248)      6. Tablet Frame (202-35251)

รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบของแม่พิมพ์สำหรับอัดเม็ด KBr



รูปที่ 2 แสดงเครื่องอัดเม็ด KBr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

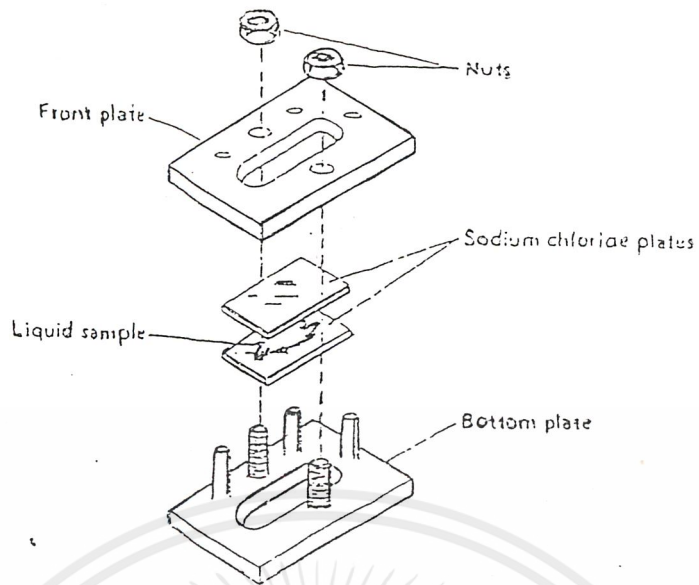


10. Punching Base (202-35255)

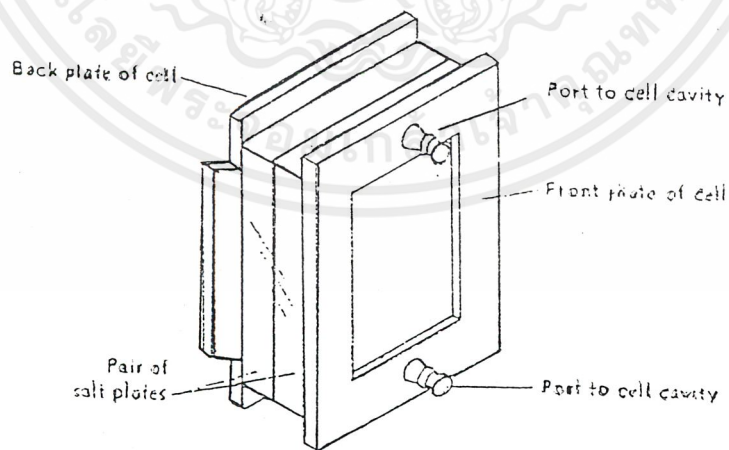
11. Punching Rod (202-35256)

รูปที่ 3 แสดงส่วนประกอบของเครื่องมือสำหรับถดเม็ด KBr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4 แสดงตัวยึดเซลล์โพแทสเซียมโบรไมด์ที่ใช้ในการบันทึก IR spectrum



รูปที่ 5 แสดงเซลล์ที่ใช้บรรจุสารตัวอย่างในสภาพสารละลาย เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้