

# สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาเบื้องต้นการไฟโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและ  
การสลายตัวด้วยเอทานอลของ PET



นางสาวมณฑนา น้อยเสงี่ยม  
นางสาวมณฑนา มุลศิริ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2542

เลขที่.....  
เลขทะเบียน 36755  
วัน, เดือน, ปี 28 ต.ค. 2543

เอกสารนี้เป็นเอกสารของสถาบันฯ ใช้สำหรับการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งขอสงวนสิทธิ์ในการเปลี่ยนแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Preliminary Studies on Catalytic Pyrolysis and  
Degradation with Ethanol of PET



A Report Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
For the Degree of Bachelor of Chemical Engineering  
Faculty of Engineering  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

1999

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การศึกษาเบื้องต้นการโฟโวลไตซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและ  
การสลายตัวด้วยเอทานอลของ PET

โดย นางสาวมณฑนา น้อยเสงี่ยม  
นางสาวมณฑนา มูลศิริ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ<sup>1</sup>

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. สุพล โชติวรรณ<sup>2</sup>

ผศ. ดร. ตะวัน สุขน้อย<sup>3</sup>

1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2. ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
3. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

( ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ )

.....กรรมการ

( ผศ. ดร. ไพศาล นาคพิพัฒน์ )

.....กรรมการ

( อ. สันติ วัฒนานูสรณ์ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เรื่อง การศึกษาเบื้องต้นการไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและ  
การสลายตัวด้วยเอทานอลของ PET

โดย นางสาวมณฑนา น้อยเสงี่ยม

นางสาวมณฑนา มูลศิริ

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ<sup>1</sup>

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ดร. สุพล ไชติวรรณ<sup>2</sup>

ผศ. ดร. ตะวัน สุขน้อย<sup>3</sup>

1. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2. ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า - พระนครเหนือ
3. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปริญญาโท  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเบื้องต้นการไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการสลายตัวด้วยเอทานอลของโพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต [Poly(ethylene terephthalate), PET] การไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทำในเครื่องปฏิกรณ์ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน อัตราการให้ความร้อนคือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายเท่ากับ 450 องศาเซลเซียส และคงไว้ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ และซิงค์ออกไซด์ อัตราส่วนโดยมวลระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับ PET ที่ใช้เท่ากับ 1:10 พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสประกอบด้วยกากที่เหลือในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งมีปริมาณมากและไม่มีผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว

สำหรับการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล ได้ทำการศึกษาในกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ ซิงค์อะซีเตต สแตนเลสคลอไรด์ และโคบอลต์อะซีเตต อัตราส่วนโดยมวลระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยากับ PET ที่ใช้เท่ากับ 1:10 เม็ด PET จะทำปฏิกิริยากับเอทานอลที่มากเกินไปใน Autoclave อุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวเท่ากับ 220 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นเวลา 5 และ 15 ชั่วโมง พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นสารกึ่งของแข็ง ผลิตภัณฑ์ส่วนนี้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณโดยการวิเคราะห์หมู่สุดท้ายของสายโซ่พอลิเมอร์ด้วยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ และวิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยใช้เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ และเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ จากการวิเคราะห์พบว่าผลิตภัณฑ์ทั้งจากกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีไดเอทิลเทเลฟทาเลต (Diethyl terephthalate, DET) เป็นองค์ประกอบ และในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ปริมาณ DET เพิ่มขึ้นประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โดยโมล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title Preliminary Studies on Catalytic Pyrolysis and  
Degradation with Ethanol of PET

By Miss Mantana Noisangiem  
Miss Mantana Moonsiri

Advisor Asst. Prof. Dr. Anchaleeporn Waritswat Lothongkum<sup>1</sup>

Co-advisor Dr. Supol Chotiwan<sup>2</sup>  
Asst. Prof. Dr. Tawan Sooknoi<sup>3</sup>

1. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.
2. Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok.
3. Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

Report for Bachelor Degree in Chemical Engineering  
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

#### Abstract

This work is a preliminary study on catalytic pyrolysis and degradation with ethanol of poly(ethylene terephthalate), PET. The catalytic pyrolysis of post-consumer PET was carried out in a reactor under nitrogen atmosphere. The heating rate was 10 °C/min to the final temperature of 450 °C and kept heating at this temperature for an hour. The catalysts were copper (II) chloride and zinc oxide. The catalyst-to-PET weight ratio was 1:10. It was found that the pyrolysed products were composed of large amount of solid residues and no liquid product was found.

In case of the degradation by ethanol, PET resins were degraded under non-catalytic and catalytic conditions. The catalysts were zinc acetate, cobalt acetate and stannous chloride. The catalyst-to-PET weight ratio was 1:10. PET resins were added

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

in an autoclave with excess amount of ethanol under  $220^{\circ}\text{C}$  for 5 and 15 hours. The results showed that the products of non-catalytic and catalytic conditions were semi-solid mixtures. These products were analysed by evaluating end groups of polymer chain using back titration. The compositions of the degraded products were examined by FT-IR spectrometer and NMR spectrometer. Peaks of diethyl terephthalate (DET) were found from products of both non-catalytic and catalytic conditions. DET yield of the catalytic condition was found to be 30 mol% higher than that of the non-catalytic.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์และบุคคลหลายฝ่าย ผู้จัดทำขอขอบพระคุณ

ผศ. ดร. ประกอบ กิจไชยา และ อ. บุญชัย โชติวิริยวานิชย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ นักศึกษาปริญญาโท สาขาวิชาปิโตรเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ดร. อรพรรณ ชัยลภากุล ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เจ้าหน้าที่ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และ ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือด้านเครื่องมือวิเคราะห์

รศ. แม้น อมรสิทธิ์ และ ดร. ประวิทย์ สิงห์โตทอง ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร ที่ให้คำปรึกษาด้านการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

เจ้าหน้าที่ทุกท่านของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในโครงการพิเศษนี้

คุณวัลลภ เกรียงไกรกฤษฎา นักศึกษาทดลองเรียน สาขาวิศวกรรมปิโตรเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดการทำโครงการพิเศษนี้

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ดร. สุกุล โชติวรรณ ผศ. ดร. ตะวัน สุขน้อย อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม และ ผศ. ดร. อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ อาจารย์ที่ปรึกษา ที่ให้คำแนะนำและให้ความช่วยเหลือในการทำโครงการพิเศษนี้มาโดยตลอด หากมีสิ่งผิดพลาดประการใดผู้จัดทำขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

นางสาวมณฑนา น้อยเสงี่ยม

นางสาวมณฑนา มูลศิริ

7 พฤษภาคม 2543

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	จ
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ณ
สารบัญ	ญ
สารบัญตาราง	ฐ
สารบัญรูป	ฑ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษ	2
1.3 ขอบเขตของโครงการพิเศษ	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการพิเศษ	3
บทที่ 2 PET และการรีไซเคิล PET	4
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับ PET	4
2.2 ปริมาณขยะพลาสติก	8
2.3 การแก้ไขปัญหาขยะพลาสติกโดยทั่วไป	10
2.4 การรีไซเคิล PET	11
บทที่ 3 การวิเคราะห์หมุ่สุดท้ายของสายโซ่พอลิเมอร์	26
บทที่ 4 การทดลอง	28
4.1 การไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา	28
4.2 การสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล	30
บทที่ 5 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง	33
5.1 การไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา	33
5.2 การสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล	35

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอนะ	45
6.1 การไฟโวลิตซ์ของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา	45
6.2 การสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล	46
เอกสารอ้างอิง	48
ภาคผนวก	50
ภาคผนวก ก ปริมาตรของ HCl ที่ใช้ในการไทเทรต	51
ภาคผนวก ข การคำนวณหาจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา	52
ภาคผนวก ค อินฟราเรดสเปกตรัมของเอทิลีนไกลคอล	54
ภาคผนวก ง Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET)	55
ภาคผนวก จ คุณสมบัติของ PET	58
ภาคผนวก ฉ คุณสมบัติของ DET	64

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ค่า IV ของ PET ที่ใช้ในงานแต่ละชนิด	7
2.2 กำลังการผลิตและความต้องการพลาสติกประเภทต่าง ๆ ในประเทศไทย	8
2.3 ปริมาณการนำเข้าเม็ดพลาสติก PET	9
2.4 ปริมาณขยะพลาสติกที่มีศักยภาพที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ในประเทศไทย แจกแจงเป็นรายภาค	9
2.5 ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการโพลีไลซิส PET ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	13
5.1 ลักษณะของของผสมและไซที่ได้จากการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอล กรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ที่สังเกตได้ ณ อุณหภูมิห้อง	34
5.2 จำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา	35
ก.1 ปริมาตรของ HCl ที่ใช้ในการไทเทรต	51
ข.1 ผลการคำนวณหาจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 สูตรโครงสร้างของ PET	4
2.2 สูตรโครงสร้างของ BHET	5
2.3 กลไกการเกิดผลิตภัณฑ์บางชนิดจากการสลายตัวของ PET	14
2.4 การสลายพันธะของ PET โดยวิธีทางเคมีแบบต่าง ๆ	17
2.5 สูตรโครงสร้างของ UPR	20
2.6 สูตรโครงสร้างของ DOT	25
4.1 ชุดการทดลองไพโรไลซิส	29
5.1 กราฟแสดงจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา ในการไทเทรตหาแวนอีนัม ปริมาณ DET ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล	36
5.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของเม็ด PET	38
5.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 15 ชั่วโมง	39
5.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กรณีใช้ซิงค์อะซีเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 15 ชั่วโมง	40
5.5 H-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 15 ชั่วโมง	41
5.6 H-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กรณีใช้ซิงค์อะซีเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 15 ชั่วโมง	42
5.7 C-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 15 ชั่วโมง	43
5.8 C-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กรณีใช้ซิงค์อะซีเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 15 ชั่วโมง	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและแนวคิดของโครงการพิเศษ

โพลีเอทิลีนเทเรฟทาเลต [Poly(ethylene terephthalate), PET] เป็นพลาสติกที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในรูปแบบต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง เช่น ขวดบรรจุน้ำ แผ่นฟิล์ม แอปปันที่กึ่งแข็ง และพลาสติกเคลือบผิว ทำให้ขยะ PET มีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจึงต้องมีการนำขยะ PET กลับมาใช้ใหม่โดยวิธีการที่เหมาะสม เพื่อช่วยลดปัญหาขยะพลาสติกที่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ปัจจุบันมีการศึกษาการรีไซเคิล PET อย่างกว้างขวาง โดยการนำขยะ PET มาผ่านกระบวนการทางเคมี หรือกระบวนการทางความร้อนเพื่อให้ได้มอนอเมอร์ สารเคมี และเชื้อเพลิงที่เป็นประโยชน์ ซึ่งให้ผลคุ้มค่าทางเศรษฐกิจ [1]

PET เป็นพลาสติกที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอของหน่วยที่ซ้ำกัน (Repeating unit) และมีสารเจือปนอยู่น้อย และเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างโมเลกุลของ PET พบว่ามีองค์ประกอบของไฮโดรคาร์บอนที่เป็นอะโรมาติกอยู่ด้วย เมื่อ PET ถูกไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คาดว่าจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวที่มีความหนืดต่ำ สามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีค่าออกเทนสูงได้จากงานวิจัยของ Y.Sakata และคณะ [2] พบว่าการไพโรไลซิส PET โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 430 องศาเซลเซียส ไม่ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว งานวิจัยของ S.J. Chiu และคณะ [3] ศึกษาการไพโรไลซิส PET ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โลหะคลอไรด์ โลหะออกไซด์ ซีโอไลต์ และโลหะอะซีเทต ที่อุณหภูมิ 400 – 500 องศาเซลเซียส โดยเปรียบเทียบกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิเดียวกัน พบว่ากากที่เหลือจากการสลายตัวของ PET มีปริมาณลดลง โครงการพิเศษนี้ศึกษาการไพโรไลซิสขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะมีแนวโน้มที่จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ในการทดลอง ได้แก่ คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ ซึ่งมีแนวโน้มให้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณสูง [3] และซิงค์ออกไซด์ เพราะมีแนวโน้มให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวอินทรีย์สูง [4] และศึกษาการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล เนื่องจากมีผู้ศึกษาน้อยมาก งานวิจัยส่วนใหญ่จะเน้นการศึกษาการสลายตัวของ

เม็ด PET ด้วยเอทานอล ทั้งในกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้คือ ซิงค์อะซีเตต โคบอลต์อะซีเตต และแมกนีเซียมอะซีเตต

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการพิเศษ

1.2.1 เพื่อศึกษาการไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.2 เพื่อศึกษาการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

## 1.3 ขอบเขตของโครงการพิเศษ

1.3.1 ศึกษาความรู้เบื้องต้นและหลักการไพโรไลซิส PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

1.3.2 เลือกสภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้ว

1.3.3 ทำการไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ และซิงค์ออกไซด์ วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้

1.3.4 เลือกสภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

1.3.5 ทำการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลทั้งกรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ ซิงค์อะซีเตต สแตนนัสคลอไรด์ และโคบอลต์อะซีเตต วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากทั้ง 2 กรณี

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1.4.1 ค้นคว้าและศึกษาข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการรีไซเคิล PET โดยวิธีการไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอล

1.4.2 จัดเตรียมอุปกรณ์ เลือกสภาวะ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

1.4.3 ทำการไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา คือ คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ และซิงค์ออกไซด์ วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด

1.4.4 ทำการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล กรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ซิงค์-

อะซีเทต สแตนนัสคลอไรด์ และโคบอลต์อะซีเทต วิเคราะห์และเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

#### 1.4.5 สรุปผลและเขียนรายงาน

### 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการพิเศษ

1.5.1 มีความเข้าใจเกี่ยวกับการไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา และการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลกรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.5.2 สามารถวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิสของ PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาและจากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ

1.5.3 ผลจากการศึกษาสามารถใช้เป็นข้อมูลในการพิจารณาความเป็นไปได้ในการนำ PET ที่ใช้แล้วมาเปลี่ยนให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์และใช้เป็นแนวทางในการพัฒนางานวิจัยเกี่ยวกับการรีไซเคิล PET ต่อไป

1.5.4 เกิดทักษะในการวางแผนการดำเนินงาน

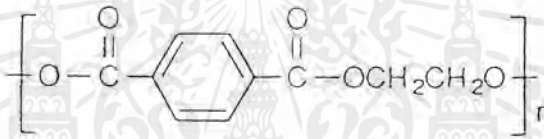
## บทที่ 2

### PET และการรีไซเคิล PET

#### 2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับ PET

##### 2.1.1 การสังเคราะห์ PET [1], [5]

PET เป็นพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเตอร์แบบควบแน่น (Condensation polyester) มีสูตรโครงสร้างดังแสดงในรูปที่ 2.1

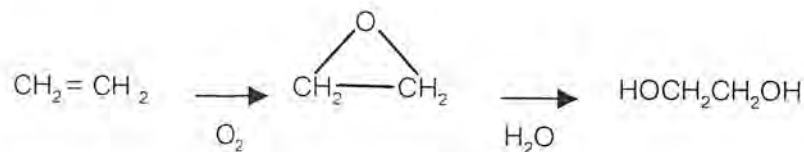


รูปที่ 2.1 สูตรโครงสร้างของ PET

PET เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลต (Dimethyl terephthalate, DMT) หรือ กรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid, TPA) กับเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) การเกิดปฏิกิริยาแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

##### 1) การเตรียมสารตั้งต้น

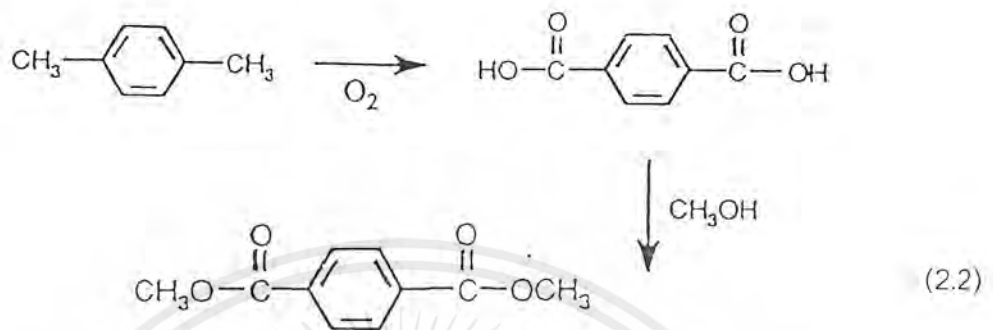
EG เตรียมได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน ซึ่งจะได้เอทิลีนออกไซด์ หลังจากนั้นนำเอทิลีนออกไซด์ไปทำปฏิกิริยาไฮเดรชัน จะได้ EG ดังสมการที่ 2.1



(2.1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ส่วน DMT เตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราไซลีน จะได้กรดเทเรฟทาลิก หลังจากนั้นนำไปทำปฏิกิริยากับเมทานอล จะได้ DMT ดังสมการที่ 2.2

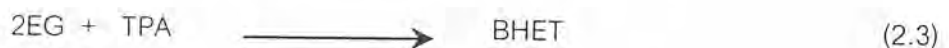


## 2) การเตรียมมอนอเมอร์

มอนอเมอร์ในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่ใช้สำหรับผลิต PET คือ บิส-ไฮดรอกซี-เอทิลเทเรฟทาเลต (Bis-hydroxyethyl terephthalate, BHET) สูตรโครงสร้างของ BHET แสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ระหว่าง TPA กับ EG ดังสมการที่ 2.3 หรือจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอสเทอร์ (Transesterification) ระหว่าง DMT กับ EG ดังสมการที่ 2.4



รูปที่ 2.2 สูตรโครงสร้างของ BHET



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3) การเตรียม PET

PET เกิดจากปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอสเทอร์ของ BHET ดังสมการที่ 2.5



การผลิต PET ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอน Melt-phase polycondensation คือให้ BHET เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิประมาณ 285 องศาเซลเซียส จะได้ PET ที่มีค่าความหนืดอินทรีนสิก (Intrinsic viscosity, IV) ประมาณ 0.6 ซึ่งนำไปใช้ในการผลิตเส้นใย ส่วน PET ที่จะนำไปผลิตภาชนะบรรจุและการใช้งานอื่น ๆ หลังจากผ่านขั้นตอน Melt-phase polycondensation ต้องเข้าสู่ขั้นตอน Solid-state polycondensation ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันโดยใช้อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลว (255 องศาเซลเซียส) แต่สูงกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว (80 องศาเซลเซียส) จะได้ PET ที่มีค่า IV มากกว่า 0.6 [5]

โดยทั่วไป PET เกรดที่ใช้ผลิตขวดดั่งเคราะห์จากไกลคอลหลายชนิดกับไดเอสิด เช่น ลังเคราะห์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างไดเอทิลีนไกลคอล ไโซโคลเฮกเซนไดเมทานอล ไตรเอทิลีนไกลคอล หรือเอทิลีนไกลคอล กับกรดเทเรฟทาเลตหรือกรดไอโซฟทาติก PET เกรดที่ใช้ผลิตขวดมักจะมีกรดไอโซฟทาติกเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งช่วยในการปรับปรุงคุณสมบัติของ PET ด้านความใส ความเหนียว และความง่ายต่อการขึ้นรูป [1]

#### 2.1.2 คุณสมบัติของ PET [1], [6], [7]

PET เป็นพอลิเมอริกที่แข็งและไม่มีสีเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นเส้นตรง มีทั้งแบบที่เป็นโครงร่างผลึก (Crystalline) และอสัณฐาน (Amorphous) โดยปกติการเตรียม PET จะเกิดในลักษณะที่มีโครงร่างผลึกบางส่วน (Partially crystalline) โมเลกุลของ PET ที่มีโครงร่างผลึกนั้นจะมีระดับความเป็นผลึกอย่างมากไม่เกิน 55 เปอร์เซ็นต์ และ PET เกรดที่ใช้ทำขวดจะมีความเป็นผลึกประมาณ 25 เปอร์เซ็นต์ คุณสมบัติเฉพาะตัวของ PET ประเภทที่มีโครงร่างผลึกบางส่วนคือ มีความแกร่งและแข็ง (High strength and stiffness) สามารถรักษารูปร่างได้ดี (Dimensional stability) และมีความทนทานต่อสารเคมีสูง (High chemical resistance) สำหรับ PET ที่เป็นแบบอสัณฐานนั้นจะต้องใช้สภาวะพิเศษในการเตรียม โดยทำให้ PET ที่อุณหภูมิหลอมเหลวเย็นตัวลงอย่างรวดเร็วจนอุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะแก้ว จะได้ PET ที่มี

คุณสมบัติใส โปร่งแสง (Transparency) แข็งเหนียว (Toughness) มีความต้านทานต่อการแตก (Resistance to stress cracking) และรักษารูปทรงดีไม่หดตัว

เนื่องจาก PET มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง และมีหมู่สารที่มีขั้วอยู่ภายในโมเลกุล PET จึงสามารถละลายได้เฉพาะในตัวทำละลายที่สามารถให้โปรตอนได้ เช่น เบนซิลแอลกอฮอล์ อโทคลอโรฟีนอล ไตรฟลูออโรเอซิติกแอซิด ฟีนอล และไนโตรเบนซีน ที่อุณหภูมิห้อง PET มีความต้านทานต่อการดองนินทรีย์ที่เจือจางได้ดี แต่จะละลายในกรดไนตริกหรือกรดซัลฟิวริกเข้มข้น และเบสแก่ เช่น สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นโดยการสลายตัวและเสื่อมคุณภาพ

โดยทั่วไปแล้ว PET มีความหนาแน่นเท่ากับ 1.30-1.40 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร มีค่าอุณหภูมิในการสลายตัว (Decomposition temperature) เท่ากับ 417 องศาเซลเซียส และมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (Average molecular weight) ประมาณ 20,000 ซึ่งน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยนิยมบอกอยู่ในรูปของค่า IV พบว่า PET จะมีคุณสมบัติทางกลที่ดีเมื่อมีค่า IV สูง สำหรับค่า IV ของ PET ที่ใช้ในงานแต่ละชนิดแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ค่า IV ของ PET ที่ใช้ในงานแต่ละชนิด

การใช้งาน	ค่าความหนืดอินทรีนสิก
แถบบันทึกเสียง	0.60
เส้นใย	0.65
ขวดน้ำอัดลม	0.73-0.80
แก้มยาง	0.85

### 2.1.3 การใช้ประโยชน์ PET [8], [9]

PET เป็นพอลิเมอร์ประเภทเทอร์โมพลาสติก เมื่อได้รับความร้อนสูงพอจะหลอมเหลวและสามารถนำไปขึ้นรูปหรือวัสดุสิ่งของที่มีรูปร่างได้ตามต้องการ ในปี พ.ศ. 2520 มีการนำ PET มาทำเป็นภาชนะบรรจุอาหาร และพบว่าใช้ได้ดีสำหรับทำภาชนะบรรจุเครื่องดื่มที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ อาหารแช่แข็ง และสุรา PET ถูกนำมาใช้ในการผลิตภาชนะบรรจุอาหารได้มากกว่าพลาสติกชนิดอื่น ๆ เนื่องจากมีน้ำหนักเบา ไม่มีกลิ่น แข็งแรง ไม่แตกหักง่าย มีความเหนียว ใส สะอาด ทนความร้อนและความเย็นได้ดี มีอุณหภูมิการใช้งานอยู่ในช่วงกว้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คือ ระหว่าง -40 ถึง 200 องศาเซลเซียส [8] นอกจากนี้ PET ยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่น ๆ เช่น นำไปผลิตเส้นใย แผ่นฟิล์ม แอปปันที่กึ่งแข็ง พลาสติกเคลือบผิว [9] เป็นต้น

## 2.2 ปริมาณขยะพลาสติก [10]

ปัจจุบันปริมาณขยะพลาสติกกำลังเป็นปัญหาทั่วโลกเป็นผลเนื่องมาจากปริมาณการใช้พลาสติกเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว สำหรับในประเทศไทยพิจารณาข้อมูลดังนี้

ตารางที่ 2.2 กำลังการผลิตและความต้องการพลาสติกประเภทต่าง ๆ ในประเทศไทย

หน่วย : เมตริกตัน [10]

	PE	PP	PS	PVC	ABS	รวม
กำลังการผลิต						
2538	780,000	445,000	243,000	490,000	153,000	2,111,000
2537	582,000	360,000	107,500	353,000	110,000	1,512,500
ปริมาณที่ผลิต						
2538	539,000	539,000	203,561	400,000	108,620	1,610,181
2537	342,000	300,000	89,225	320,000	77,700	1,128,925
นำเข้า						
2538	110,527	31,183	59,534	49,531	50,657	301,432
2537	159,572	32,035	62,499	117,146	41,729	412,981
ส่งออก						
2538	140,857	88,147	15,393	61,643	13,073	319,113
2537	25,729	39,183	5,062	19,295	11,348	100,617
ความต้องการ						
2538	508,670	302,036	247,702	387,888	146,2004	1,592,500
2537	475,843	292,852	146,662	417,851	108,081	1,441,289

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 ปริมาณการนำเข้าเม็ดพลาสติก PET [10]

ปี	ปริมาณนำเข้า (เมตริกตัน)	อัตราเพิ่ม (%)	มูลค่า (พันบาท)
2534	3,088.9	-	106,908.9
2535	5,049.1	+63.50	171,844.1
2536	5,457.8	+8.08	179,484.8
2537	8,714.2	+59.68	232,883.3
2538	20,043.7	+128.86	940,989.0
2539	21,707.3	+8.30	642,670.6

จากตารางที่ 2.2 พบว่า พลาสติกประเภทต่าง ๆ (PE, PP, PS, PVC และ ABS) มีปริมาณการผลิตในปี พ.ศ. 2538 1,610,181 ตัน มีปริมาณการนำเข้า 301,432 ตัน ปริมาณการส่งออก 319,113 ตัน ซึ่งสูงกว่าปริมาณในปี พ.ศ. 2537 กรณีของเม็ดพลาสติก PET จากตารางที่ 2.3 พบว่ามีการนำเข้าในปี พ.ศ. 2539 ในปริมาณ 21,707 ตัน ซึ่งเพิ่มขึ้นจากปี พ.ศ. 2538 ร้อยละ 8.30 จะเห็นว่ายังมีความต้องการใช้พลาสติกเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เป็นผลทำให้ปริมาณขยะพลาสติกเพิ่มขึ้นตามไปด้วย พิจารณาตารางที่ 2.4 [10]

ตารางที่ 2.4 ปริมาณขยะพลาสติกที่มีศักยภาพที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ในประเทศไทย  
แจกแจงเป็นรายภาค (ตัน/วัน)

ปี พ.ศ.	กทม.	ปริมณฑล	ภาคกลาง/ ภาคตะวัน ตก	ภาคตะวัน ออก	ภาค เหนือ	ภาคตะวัน ออกเฉียง เหนือ	ภาค ใต้	รวม
2539	1,201	316	304	160	321	375	239	2,916
2544	1,462	440	397	218	457	519	329	3,822
2549	1,715	585	497	285	623	676	438	4,819

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 2.4 คาดว่าปริมาณขยะพลาสติกที่มีศักยภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่ในประเทศไทยในปี พ.ศ. 2544 และ 2549 จะมีปริมาณ 3,822 และ 4,819 ตัน/วัน ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าปริมาณในปี พ.ศ. 2539 ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการรีไซเคิลขยะพลาสติก โดยวิธีการที่เหมาะสม เพื่อช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกและลดต้นทุนทางด้านวัตถุดิบ

## 2.3 การแก้ไขปัญหaxyขยะพลาสติกโดยทั่วไป [10]

การแก้ไขปัญหaxyขยะพลาสติกที่เพิ่มมากขึ้นมีหลายวิธีดังนี้

- 1) การลดปริมาณการใช้พลาสติก (Source reduction)
- 2) การนำกลับมาใช้ให้เกิดประโยชน์ใหม่ (Reuse)
- 3) การนำเข้าสู่กระบวนการใหม่เพื่อนำกลับมาใช้ (Recycle)
- 4) การฝังกลบ (Land-filling)
- 5) การเผาแล้วนำพลังงานที่เกิดขึ้นมาใช้ (Incineration)

สำหรับการรีไซเคิลแบ่งเป็น 3 ประเภทดังนี้ [3], [9], [10]

### 2.3.1 การรีไซเคิลแบบปฐมภูมิ (Primary recycle)

การรีไซเคิลแบบปฐมภูมิเป็นการนำขยะพลาสติกมาหลอมโดยใช้ความร้อน แล้วนำไปขึ้นรูปใหม่ให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติและสมรรถนะใกล้เคียงกับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากพลาสติกใหม่ โดยในกระบวนการผลิตจะใช้วัตถุดิบ คือ ขยะพลาสติก ซึ่งอาจอยู่ในสภาพที่เป็นเนื้อเดียวกันหรือมีลักษณะเป็นชิ้นเล็ก ๆ เช่น เป็นผง เป็นก้อนหรือเป็นเม็ด ให้เหมาะสมที่จะป้อนไปยังเครื่องจักรในกระบวนการผลิต หรืออาจจะมีการผสมกับวัตถุดิบใหม่ (Virgin plastics) สิ่งที่ต้องตระหนักถึงคือ ขยะพลาสติกจะต้องสะอาดปราศจากสิ่งปลอมปนต่าง ๆ เช่น ฝุ่นละออง และ กาว เพราะจะทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์ต่ำลง

### 2.3.2 การรีไซเคิลแบบทุติยภูมิ (Secondary recycle)

การรีไซเคิลแบบทุติยภูมิเป็นการนำขยะพลาสติกมาขึ้นรูปใหม่โดยอาศัยหลักการผสมผสานวัตถุดิบ กล่าวคือ การผสมขยะพลาสติกกับสารเติมแต่ง เช่น ไม้ กระดาษ เป็นต้น หรือการผสมกับพลาสติกใหม่ชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ แล้วนำไปขึ้นรูปโดยกระบวนการขึ้นรูปต่าง ๆ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ เช่น พ้นรองเท้า เบาะจักรยาน เครื่องใช้สอยภายใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บ้าน และของเล่นสำหรับเด็ก พลาสติกที่ได้จากการรีไซเคิลด้วยวิธีนี้ไม่สามารถใช้แทนพลาสติกใหม่ได้ และกระบวนการรีไซเคิลค่อนข้างจะมีความยุ่งยาก นอกจากนี้ยังไม่คุ้มค่าการลงทุน

### 2.3.3 การรีไซเคิลแบบตติยภูมิ (Tertiary recycle)

การรีไซเคิลแบบตติยภูมิเป็นการนำขยะพลาสติกมาผ่านกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการทางความร้อนเพื่อให้ได้มอนอเมอร์ สารเคมี และเชื้อเพลิงที่เป็นประโยชน์ โดยกระบวนการที่เหมาะสม เช่น ไกลโคไลซิส (Glycolysis) เมทาโนไลซิส (Methanolysis) ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และไพโรไลซิส (Pyrolysis)

## 2.4 การรีไซเคิล PET

ถึงแม้ว่าขยะที่เป็น PET โดยเฉพาะขวดและบรรจุภัณฑ์ต่าง ๆ จะไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรง แต่จากปริมาณการใช้ที่เพิ่มมากขึ้น ประกอบกับคุณสมบัติที่ทนทานต่อสภาวะแวดล้อมและย่อยสลายยาก ทำให้ปริมาณของขยะ PET เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและไม่สามารถกำจัดให้หมดไปได้ ดังนั้นจึงมีความพยายามที่จะทำการรีไซเคิลขยะ PET เหล่านี้ด้วยเหตุผลทั้งทางด้านสิ่งแวดล้อมและด้านเศรษฐศาสตร์ [3]

การรีไซเคิลพลาสติก PET แบ่งเป็น 3 วิธี ดังนี้

### 2.4.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ (Physical recycle)

ประกอบด้วยขั้นตอนต่าง ๆ ได้แก่ การเก็บรวบรวม การคัดแยก การบดย่อย และการขึ้นรูปเป็นเม็ดพลาสติก เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิต PET อีกครั้งหนึ่ง ข้อดีของวิธีนี้คือ ประหยัดและใช้เครื่องจักรแบบง่าย ๆ ส่วนข้อเสียคือ PET ที่ได้จากการรีไซเคิลจะมีค่า IV ลดลง ทำให้คุณสมบัติทางกลลดลง เกิดการเปลี่ยนสีของ PET ที่เรียกว่า Yellowing และ PET ที่จะนำมารีไซเคิลมักจะมีสิ่งปลอมปนที่ไม่ต้องการ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ กาว และกระดาษ สิ่งปลอมปนเหล่านี้จะไปเร่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการในกระบวนการขึ้นรูป [1]

TRC (Taiwan Recycling Corporation) มีโรงงานเพื่อการรีไซเคิล ซึ่งตั้งขึ้นโดยการร่วมทุนระหว่างผู้ผลิตเรซิน PET 2 ราย และเริ่มก่อตั้งเมื่อปลายปี 1990 โดยได้รับการแนะนำจากสหรัฐอเมริกา มีกำลังการผลิตปีละ 7,500 ตัน ขวดจะถูกล้างทำความสะอาดหลาย ๆ ครั้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อเอาฉลากข้างขวดและฐานรองขวดออก หลังจากนั้นจึงตัดเป็นชิ้นและล้างทำความสะอาด เพื่อให้ได้เป็นเกล็ด PET และพอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง เกล็ด PET ที่ได้จะมีคุณภาพที่ดี สามารถนำไปทำผลิตภัณฑ์เส้นใยได้ [10]

Clean Japan Center (CJC) ได้มีการจัดตั้งโรงงานผลิตแผ่นบางของ PET ที่ได้จากการรีไซเคิล ในปี 1991 ในกระบวนการผลิตนี้ เศษวัสดุของ PET จะถูกแปรรูปไปเป็นแผ่นบางด้วยเครื่องอัดรีดหลอมเหลว (Melting extruder) และ หัวฉีดรูปตัวที (T Die) และจึงถูกทำให้เป็นแผ่นบางในขั้นตอนต่อมา โรงงานนี้มีกำลังการผลิต 5,000 ตัน/ปี แผ่นบางนี้จะถูกนำไปทำเป็นกล่องของขวดพลาสติกกันกระแทก (Blister pack) กล่องสำหรับใส่ของ เป็นต้น [10]

Dupont นำ PET ที่ได้จากการรีไซเคิลด้วยวิธีนี้ไปผลิตชิ้นส่วนของเฟอร์นิเจอร์ทำคอมพิวเตอร์ ซึ่ง PET ที่ได้จากการรีไซเคิลนี้มีชื่อทางการค้าว่า Rynite™ และ Image Industries (Summerville, GA, USA) ใช้ PET ที่ได้จากการรีไซเคิลด้วยวิธีนี้ประมาณ 60,000 ตันต่อปี เพื่อใช้ในการผลิตพรม [10]

2.4.2 การรีไซเคิลโดยใช้ความร้อน (Thermal recycle) คือ การรีไซเคิล PET โดยการสลายตัวด้วยความร้อน แบ่งเป็น 2 วิธี คือ

2.4.2.1 การทำให้เป็นก๊าซ (Gasification) คือ การสลายตัวในสภาวะที่มีออกซิเจน

2.4.2.2 การไพโรไลซิส (Pyrolysis) คือ การสลายตัวในสภาวะที่ไม่มีออกซิเจน

โดยมีรายงานการศึกษาเกี่ยวกับการไพโรไลซิส ดังนี้

M.Day (1982) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสของเม็ด PET และเม็ด PET ที่ผสมกับสารหน่วงการติดไฟชนิดทริส (Tris) ที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส การทดลองนี้ใช้ Tris-treated asbestos จากการทดลองพบว่า การไพโรไลซิสของ PET ที่ผสมกับสารหน่วงการติดไฟชนิดทริส จะได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วยสารที่ไม่เป็นอะโรมาติกส์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเพิ่มขึ้น และสารพวกที่เป็นอะโรมาติกส์ลดลง [11]

Y.Sakata และคณะ (1996) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสของเม็ดพลาสติกพอลิเอทิลีน (Polyethylene, PE) ผสมกับเม็ดพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride, PVC) และเม็ด PE ผสมกับเม็ด PET โดยศึกษาการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์ควอตซ์ อัตราการให้ความร้อนที่ใช้คือ 3 องศาเซลเซียส/นาที่ อุณหภูมิสูงสุดที่ใช้คือ 430 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 300 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที่ สารหล่อเย็นที่ใช้คือ น้ำที่อุณหภูมิห้อง จากการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

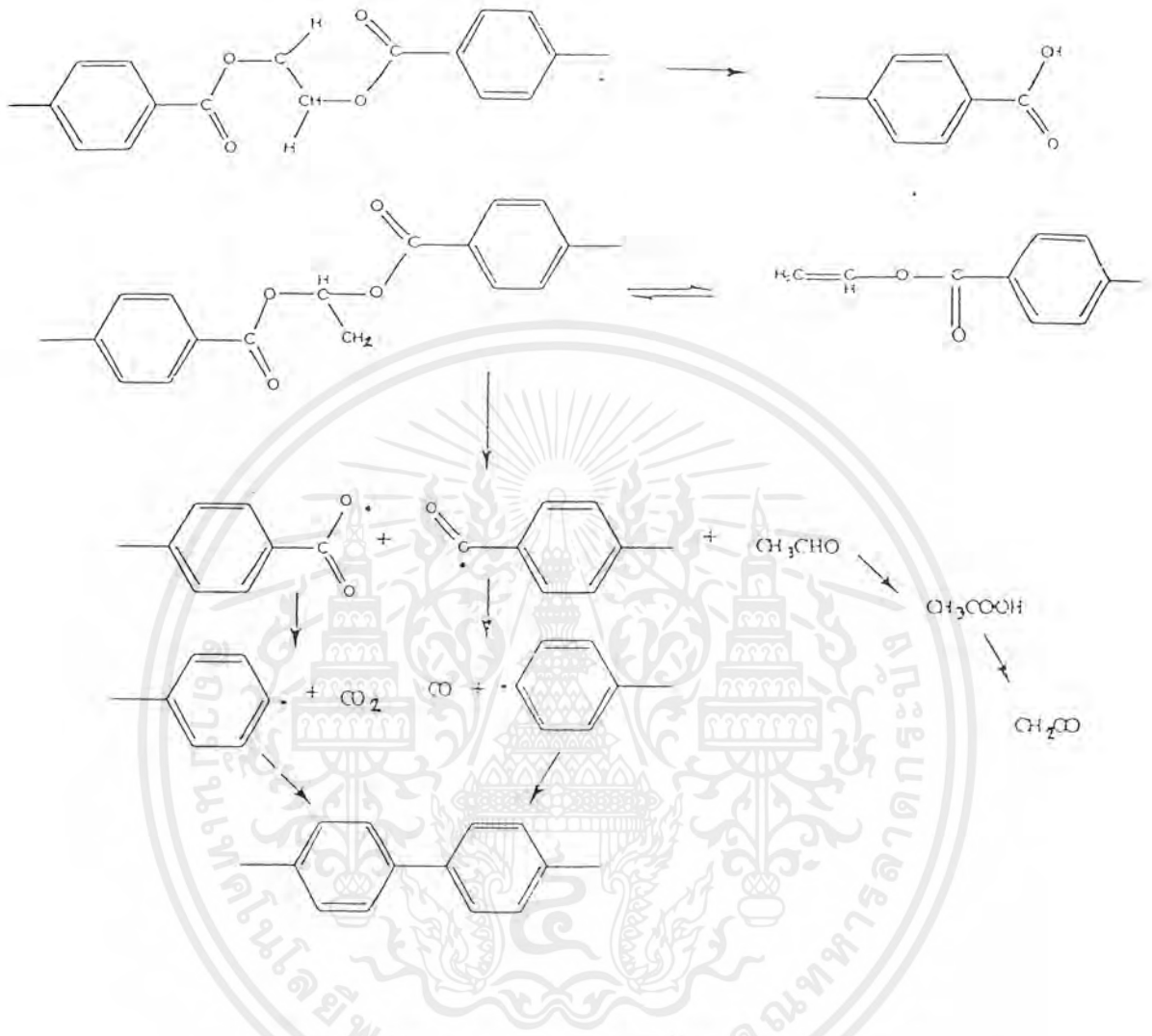
พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส PET ได้แก่ ก๊าซ 33.44 เปอร์เซ็นต์ กากที่เหลือ 66.6 เปอร์เซ็นต์ และไม่ได้ของเหลว นอกจากนี้ยังพบว่ายังมีของแข็งสีเหลืองเกิดขึ้น ซึ่งมีกรดเบนโซอิก และ TPA เป็นองค์ประกอบ ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส PE ผสมกับ PET จะมีของเหลวเกิดขึ้น และพบว่าเมื่อสัดส่วนที่ใช้ในการผสมระหว่าง PET ต่อ PE เพิ่มขึ้นจะได้ของเหลวลดลง และได้ก๊าซเพิ่มขึ้น [2]

McNeil และ Bounekhel (1996) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสของเม็ด PET ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้แสดงดังตารางที่ 2.5 กลไกการเกิดผลิตภัณฑ์บางชนิดแสดงดังรูปที่ 2.3 [12]

ตารางที่ 2.5 ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากการไพโรไลซิส PET ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

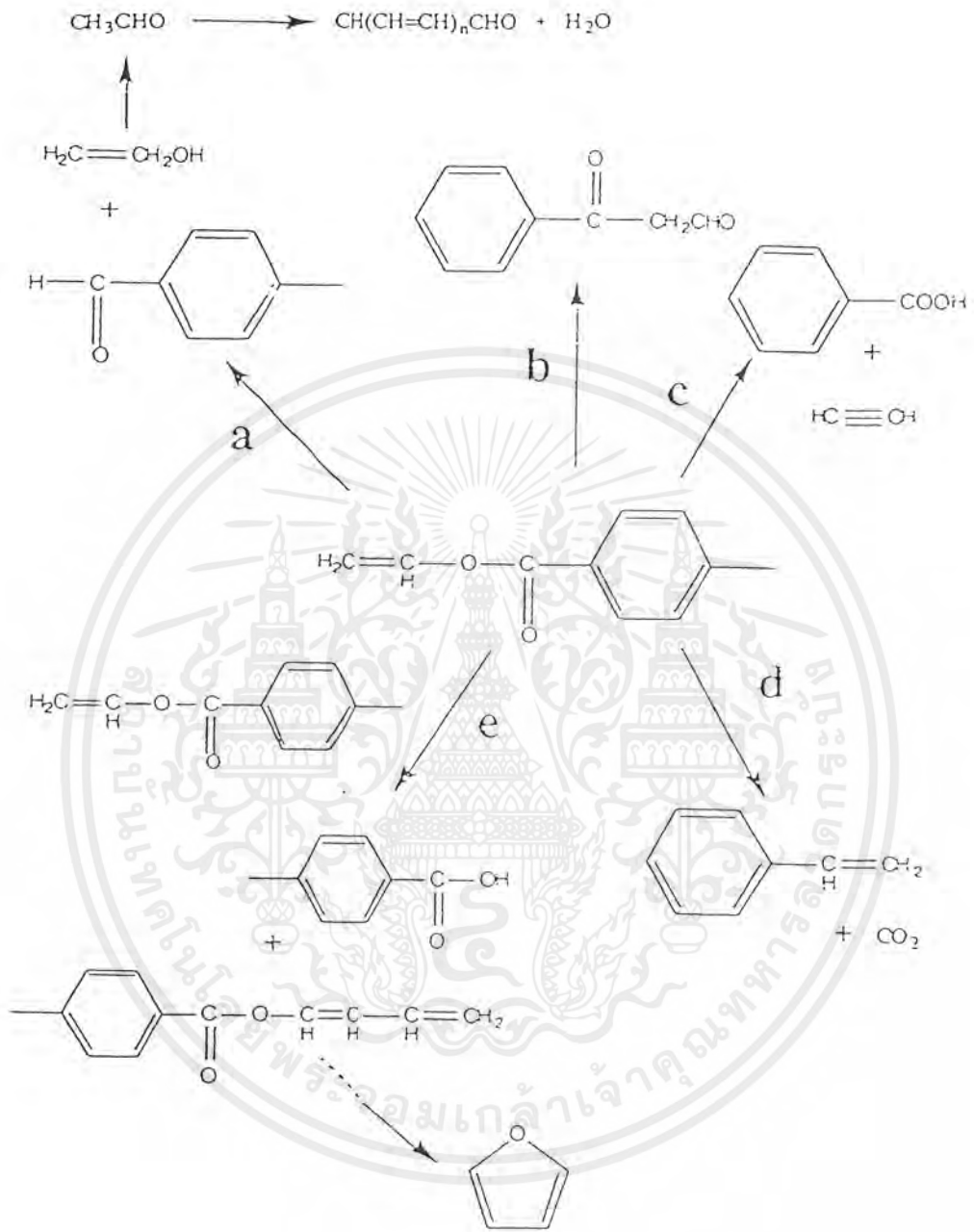
ก๊าซที่ไม่ควบแน่น	ก๊าซควบแน่น	ของเหลวที่ระเหยง่าย	ผลิตภัณฑ์ที่มีวงเบนซีน
CO	CO <sub>2</sub>	1, 4 ไดออกเซน	กรดเบนโซอิก
CH <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	โพลีอิน	กรดเทเรฟทาลดีไฮดิก
	CH <sub>2</sub> CO	เบนซัลดีไฮด์	กรดเทเรฟทาลิก
	CH <sub>2</sub> CHO	ไวนิลเบนโซเอต	ไฮดรอกซีเอทิล - เมทิล -
		ไดไวนิลเทเรฟทาลेट	เทเรฟทาลेट สายโซ่สั้น แอนไฮไดรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดผลิตภัณฑ์บางชนิดจากการสลายตัวของ PET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 (ต่อ) กลไกการเกิดผลิตภัณฑ์บางชนิดจากการสลายตัวของ PET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Elizabeth A. Williams และ Paul T. Williams (1997) ได้ศึกษาการไพโรไลซิสของเม็ดพลาสติก 6 ชนิดคือ พอลิเอทิลีนความหนาแน่นสูง (High density polyethylene, HDPE) พอลิเอทิลีนความหนาแน่นต่ำ (Low density polyethylene, LDPE) พอลิสไตรีน (Polystyrene, PS) PET PVC และพลาสติกที่เกิดจากการผสมของพลาสติกทั้ง 6 ชนิด (Mixed plastics) โดยศึกษาการไพโรไลซิสในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (Fixed bed reactor) อัตราการให้ความร้อนคือ 25 องศาเซลเซียส/นาที ใช้อุณหภูมิสุดท้ายคือ 700 องศาเซลเซียส อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน 200 ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที สารหล่อเย็นที่ใช้คือ น้ำแข็งแห้งและอะซิโตน จากการทดลองผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลซิส PET ได้แก่ ก๊าซ 33.9 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีองค์ประกอบหลักคือ ก๊าซมีเทนและเอทิลีน ซึ่งมีค่า Calorific value สูงเท่ากับ 45 เมกะจูล/กิโลกรัม น้ำมัน 41.3 เปอร์เซ็นต์ มีองค์ประกอบหลักคือ สารประกอบจำพวกอะโรมาติกส์และสารประกอบพวกออกซิเจน และกากที่เหลือ 15.55 เปอร์เซ็นต์ [9]

S.J. Chiu และ W.H. Cheng (1999) ได้ศึกษาปริมาณการสลายตัวของเม็ด PET โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้อุณหภูมิ 400-500 องศาเซลเซียส ประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาคือ โลหะคลอไรด์ โลหะออกไซด์ ซีโอไซด์ และโลหะอะซีเตต พบว่าเมื่อใช้คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา PET จะเกิดการสลายตัวในปริมาณสูงที่สุด เมื่อพิจารณาปริมาณการสลายตัวของ PET ที่เท่ากัน วิธีการสลายตัวกรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุณหภูมิต่ำกว่า ใช้เวลาในการสลายตัวน้อยกว่า และได้กากที่เหลือน้อยกว่าวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

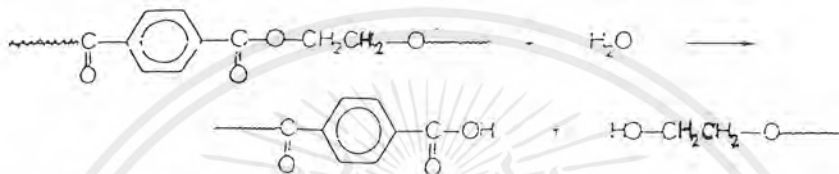
#### 2.4.3 การรีไซเคิลโดยวิธีทางเคมี (Chemical recycle) [1], [13]

การรีไซเคิลโดยวิธีทางเคมี เป็นการรีไซเคิลโดยอาศัยปฏิกิริยาซอลโวไลติก (Solvolytic reaction) คือ การทำปฏิกิริยาเคมีระหว่าง PET กับสารเคมี (Chemical agent หรือ Solvolytic agent) เพื่อให้เกิดการสลายพันธะ (Degradation) ของสายโซ่พอลิเมอร์ให้กลายเป็นโอลิโกเมอร์หรือมอนอเมอร์ กลไกการแตกพันธะพิจารณาตามสมการที่ 2.6 เมื่อพอลิเมอร์ทำปฏิกิริยากับสารเคมี (YZ) เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ กรด และอัลคาไลน์ สายโซ่ของพอลิเมอร์จะสลายที่พันธะ C-X เมื่อ X คือ เฮเทอโรอะตอม (O, N, P, S, Si)

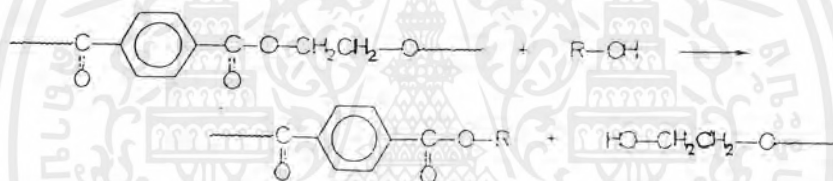


PET เป็นพอลิเมอร์แบบควบแน่น ซึ่งทำให้แตกพันธะได้ง่ายโดยวิธีทางเคมี พิจารณา กลไกการเกิดปฏิกิริยาของ PET ซึ่งแบ่งเป็น 4 กลุ่ม ดังรูปที่ 2.4

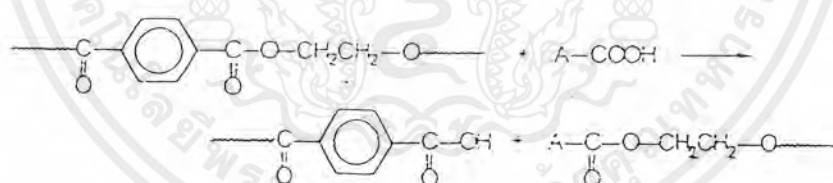
hydrolysis



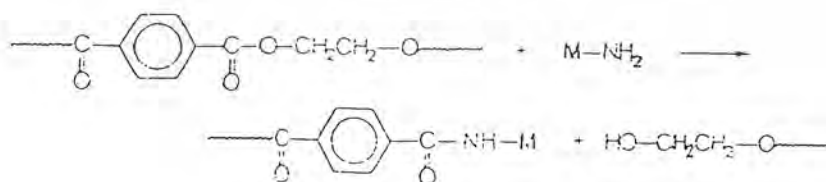
alcoholysis



acidolysis



aminolysis

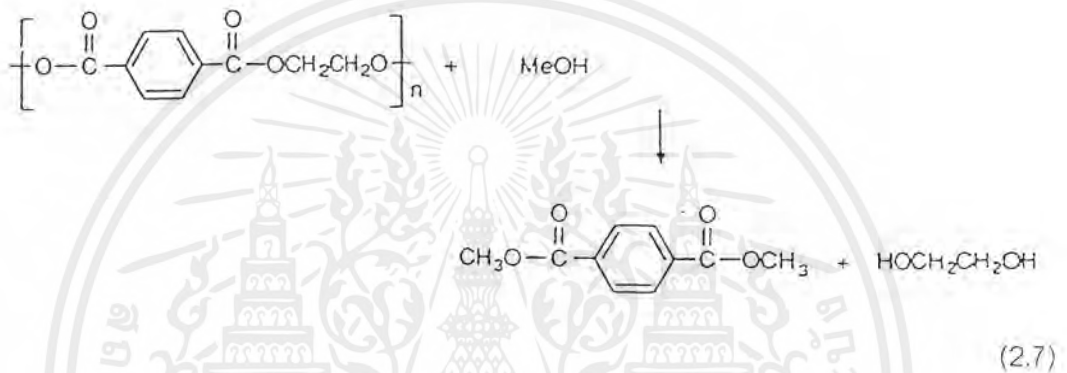


รูปที่ 2.4 การละลายพันธะของ PET โดยวิธีทางเคมีแบบต่าง ๆ

จากการค้นคว้าพบว่า Parzun, D. และ Spychaj, T. ได้รวบรวมงานวิจัยและการพัฒนาที่เกี่ยวข้องกับการรีไซเคิลเม็ด PET โดยวิธีทางเคมี มีดังนี้ [13]

#### 2.4.3.1 วิธีเมทาโนไลซิส (Methanolysis)

วิธีเมทาโนไลซิส เป็นกระบวนการสลายพันธะของ PET ด้วยเมทานอล ภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง ผลิตภัณฑ์หลักของกระบวนการนี้ ได้แก่ DMT และ EG ดังสมการที่ 2.7 ซึ่งนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิต PET



DuPont (1957) ได้เริ่มต้นศึกษากระบวนการเมทาโนไลซิส โดยสภาวะที่ใช้ในกระบวนการนี้คือ อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียสที่ความดันสูง

Lotz et al. (1967), Marathe et al. (1980), Michel (1992) และ Socrate และ Vosa (1995) พบว่าสภาวะที่ใช้ในกระบวนการเมทาโนไลซิสคือ อุณหภูมิประมาณ 180-280 องศาเซลเซียส และความดันเท่ากับ 2-4 เมกะปาสคาล

GB Patent (1957) ได้ระบุว่าสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอสเทอร์ ซึ่งได้แก่ สารประกอบฟอสฟอรัส และสารประกอบอะซีเตตของแคลเซียม แมกนีเซียม โคบอลต์ และสังกะสี โดยสารประกอบอะซีเตตของสังกะสีหรือซิงค์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มากที่สุด

Hoechst (1968) ได้พัฒนาให้มีกระบวนการเมทาโนไลซิสแบบต่อเนื่อง กระบวนการนี้ PET จะถูกหลอมที่อุณหภูมิ 265-285 องศาเซลเซียส เพื่อเปลี่ยนให้อยู่ในสภาวะที่เป็นของเหลวแล้วเก็บไว้ในถังเก็บ ส่วนเมทานอลก่อนที่จะส่งไปทำปฏิกิริยากับ PET ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

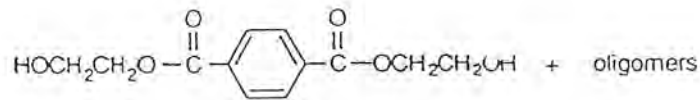
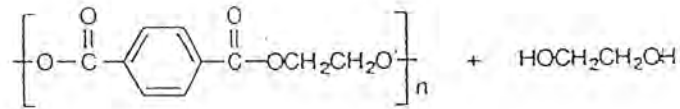
Autoclave จะถูกทำให้ร้อนจนถึงอุณหภูมิ 190-210 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา PET และ เมทานอลจะถูกส่งไปทำปฏิกิริยากันใน Autoclave ตัวแรก สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง PET ต่อเมทานอลเท่ากับ 1:4 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาใน Autoclave เท่ากับ 7-13 นาที ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นใน Autoclave ตัวแรก 70-90 เปอร์เซ็นต์ หลังจากนั้นจะเข้าไปทำปฏิกิริยากันต่อ ใน Autoclave ตัวที่สองซึ่งอุณหภูมิภายใน Autoclave ตัวที่สองจะต่ำกว่าตัวแรก และมีความดันเท่ากับ 0.3 เมกะปาสคาล ของผสมทั้งหมดที่ได้จากปฏิกิริยาจะส่งต่อไปยังถังกวน (Mixer) เพื่อให้เย็นลงโดยของผสมมีอุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นของผสมจะถูกลดความดันและอุณหภูมิลงอีก ขั้นตอนนี้ DMT จะตกตะกอนสามารถแยกออกจากของผสมได้ ขั้นตอนสุดท้าย DMT จะเข้าสู่กระบวนการทำให้บริสุทธิ์

Marathe et al. (1980) ได้เสนออุปกรณ์หลักที่ใช้ในกระบวนการเมทาโนไลซิสแบบกะ (Batch method) ประกอบด้วย Autoclave เครื่องตกผลึก (Crystallizer) เครื่องเหวี่ยง (Centrifuge) ระบบที่ใช้ในการหลอมและระบบกลั่นแยก DMT และได้พัฒนากระบวนการเมทาโนไลซิสเพื่อให้ได้ DMT เพิ่มขึ้นโดยการเปลี่ยนผลิตภัณฑ์พลอยได้ (By-product) คือ เมทิลไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (Methylhydroxyethyl terephthalate, MHET) ให้เป็น DMT จากการทดลองเมื่อกรองของผสมที่ถูกทำให้เย็นลงแล้ว ส่วนที่เป็นของเหลวจะมี MHET ละลายอยู่ เมื่อนำของเหลวนี้ไปทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศนาน 0.5-2 ชั่วโมง สามารถเปลี่ยน MHET ให้เป็น DMT ในขั้นตอนนี้สามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอสเทอร์ เช่น โซเดียมคาร์บอเนต แคลเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ สัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ PET เท่ากับ 1:100 จากการทดลองพบว่าสามารถเปลี่ยน MHET ให้เป็น DMT ได้ถึง 90 เปอร์เซ็นต์

#### 2.4.3.2 วิธีไกลโคไลซิส (Glycolysis)

วิธีไกลโคไลซิส เป็นการสลายพันธะของ PET ด้วยไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล ไดเอทิลีนไกลคอล โพรพิลีนไกลคอลหรือ ไดโพรพิลีนไกลคอล ผลิตภัณฑ์หลักของกระบวนการนี้ได้แก่ BHET และ EG พิจารณาดังสมการที่ 2.8 ผลิตภัณฑ์ของกระบวนการนี้นำไปใช้ในการผลิตเรซินพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (Unsaturated polyester resin, UPR) โฟมพอลิยูรีเทนและโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

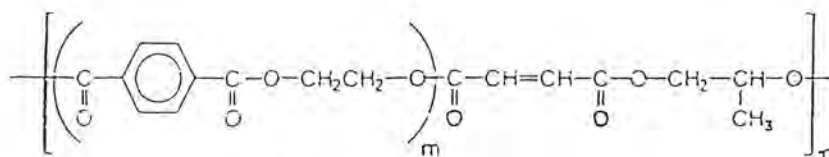


(2.8)

Ostrysz (1969, 1970), Grigsby et al. (1985), Hallmark et al. (1985), Vaidya และ Nadkarhi (1987), Baliga and Wong (1989), Chen et al. (1991), Morita และ Okasaka (1994) พบว่าสภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสคือ อุณหภูมิ 180-250 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 0.5-8 ชั่วโมง และใช้ขิงค์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 0.5 เปอร์เซ็นต์

Chen et al. (1991) พบว่าสภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาไกลโคไลซิสคือ อุณหภูมิ 190-240 องศาเซลเซียส ความดัน 0.1-0.6 เมกะปาสคาล และพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตรงกับค่าความเข้มข้นของ EG ยกกำลังสอง ที่อุณหภูมิ ความดัน และความเข้มข้นของ PET คงที่

Ostrysz et al. (1964) พบว่าสามารถผลิต UPR จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไกลโคไลซิสเพียงบางส่วนของ PET ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการจะถูกนำไปทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์และโพรพิลีนไกลคอล ได้ UPR ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.5 หลังจากการละลายพอลิเอสเตอร์ไม้อิมตัวไนสไตรีนจะได้ UPR นอกจากนี้ยังได้ทดลองหาสภาวะที่ใช้ในกระบวนการไกลโคไลซิสเพียงบางส่วนของ PET เพื่อให้ได้โพลิเมอร์ที่เหมาะสมสามารถนำไปใช้ในการผลิต UPR พบว่าจากการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสม คือ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง PET ต่อ โพรพิลีนไกลคอล เท่ากับ 1 : 0.25-1



รูปที่ 2.5 สูตรโครงสร้างของ UPR

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Pepper (1995) พบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไกลโคไลซิสของ PET มาทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และไดไซโคลเพนทาไดอิน ตามลำดับ พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์นำไปใช้ในการผลิตสารเคลือบผิวและชิ้นส่วนของรถยนต์

Speranza et al. (1984) พบว่าสามารถสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์พอลิออลจากการทำปฏิกิริยาระหว่างผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการไกลโคไลซิสของ PET มาทำปฏิกิริยากับอัลคิลีนออกไซด์ เช่น โพรพิลีนออกไซด์ พอลิเอสเทอร์พอลิออล ที่ได้จากการสังเคราะห์นำไปใช้ในการผลิตโพลียูรีเทนหรือโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต

#### 2.4.3.3 อะมิโนไลซิส (Aminolysis)

Collins et al. (1991) พบว่าสามารถแตกพันธะของ PET ด้วยวิธีอะมิโนไลซิส โดยให้ PET ทำปฏิกิริยากับสารละลายของเอมีน เช่น เมทิลลามีน เอทิลเอมีน และอีเทนเอมีนที่อุณหภูมิ 20-100 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์หลักของกระบวนการนี้ ได้แก่ ไดเอไมด์ของ TPA และ EG

#### 2.4.3.4 แอมโมโนไลซิส (Ammonolysis)

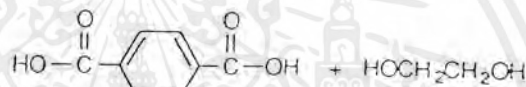
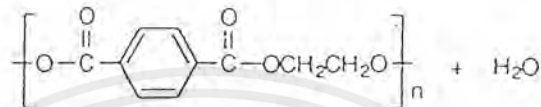
Blackmon et al. (1988) พบว่า สามารถแตกพันธะของ PET ด้วยวิธีแอมโมโนไลซิส โดยให้แอมโมเนียทำปฏิกิริยากับ PET ใน EG ที่อุณหภูมิ 120-180 องศาเซลเซียส ความดัน 2 เมกะปาสคาล และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1-7 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือ เอไมด์ของ TPA สามารถแยกออกจากของผสมที่ได้จากปฏิกิริยาโดยการกรอง หลังจากนั้นเอไมด์ของ TPA จะถูกล้างด้วยน้ำและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้จะได้ เอไมด์ของ TPA มากกว่า 90 เปอร์เซ็นต์ และมีความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ เอไมด์ของ TPA จะถูกเปลี่ยนให้เป็นเทรฟทาเลตเอไซด์ไนทริล ซึ่งสามารถนำไปผลิตพาราไซลีนไดเอมีน หรือ 2,4-บิสอะมิโนเอทิลไซโคลเฮกเซน

Ind, Patent (1985) ระบุว่าวิธีแอมโมโนไลซิสสามารถทำได้ที่ความดันต่ำ โดยให้แอมโมเนียทำปฏิกิริยากับ PET ในเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ใช้ซิงค์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนที่ใช้คือ 0.05 เปอร์เซ็นต์ และให้ PET ทำปฏิกิริยากับ

แอมโมเนียในสัดส่วนโดยน้ำหนักเท่ากับ 1:6 กระบวนการนี้สามารถสังเคราะห์เอไมด์ของ TPA ได้ 87 เปอร์เซ็นต์

#### 2.4.3.5 วิธีไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

วิธีไฮโดรไลซิสจะให้ผลิตภัณฑ์หลักได้แก่ TPA และ EG ดังสมการที่ 2.9



(2.9)

ผลิตภัณฑ์ของกระบวนการนี้นำไปใช้ในการผลิต PET ซึ่งสามารถแบ่งเป็น

3 วิธี ดังนี้

##### 1) วิธีไฮโดรไลซิสด้วยกรด (Acid hydrolysis)

Sharma et al. (1985) พบว่าสามารถสลายพันธะของ PET ด้วยกรดเข้มข้น กรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น กรดฟอสฟอริก กรดไนตริก และกรดซัลฟิวริก ที่มีความเข้มข้นมากกว่า 87 เปอร์เซ็นต์ สภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 85-90 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ และใช้เวลา 5 นาที องค์ประกอบหลักของของผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ TPA EG น้ำมัน และของเหลวหนืด ของผลจะถูกรักษาให้เป็นสารละลายเจือจางโดยการเติมน้ำเย็นแล้วเติมอัลคาไลน์ เพื่อให้ระบบมีค่า pH เท่ากับ 11 สารละลายนี้มีสีดำซึ่งมี TPA ละลายอยู่ในรูปของเกลือโซเดียม ส่วนผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปฏิกิริยา เช่น โซเดียมซัลเฟต โซเดียมไฮดรอกไซด์ และ EG จะไม่ละลายในสารละลาย สามารถแยกออกได้โดยการกรองของเหลวที่ผ่านกระดาษกรองจะถูกทำให้มีสภาพเป็นกรด (Acidification) มีค่า pH เท่ากับ 6-6.5 กรดที่ใช้ในขั้นตอนนี้ เช่น กรดซัลฟิวริก และกรดไฮโดรคลอริก ในขั้นตอนนี้จะได้ตะกอนของ TPA สามารถแยกออกจากของเหลวโดยการกรอง แล้วล้างตะกอนของ TPA ด้วยน้ำ หลังจากนั้นทำให้แห้ง กระบวนการนี้จะได้ TPA มากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Brow และ O'Brien (1976) พบว่าสามารถแยก EG ออกจากของผสมที่อยู่บนกระดาษกรอง โดยใช้สารละลายอินทรีย์ เช่น ไตรคลอโรเอทิลีน

## 2) วิธีไฮโดรไลซิสด้วยอัลคาไลม์ (Alkaline hydrolysis)

Alter (1986) พบว่าสามารถแตกพันธะของ PET ด้วยสายละลายไซโตเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก สภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 210-250 องศาเซลเซียส ความดัน 1.4-2 เมกะปาสคาล และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 3-5 ชั่วโมง

Pitat et al. (1959) ได้ทำการทดลองให้ PET ทำปฏิกิริยากับสารละลายไซโตเนียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 18 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ในอัตราส่วน 1:20 สภาวะที่ใช้คือ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จากการทดลองพบว่าที่สภาวะนี้จะได้ กลีโกลไซโตเนียมของกรดเทรฟทาสิกละลายในสารละลาย สารละลายจะถูกทำให้มีสภาพเป็นกรดเพื่อให้ได้ตะกอนของ TPA หลังจากนั้นจะถูกนำไปกรองเพื่อแยกเอาตะกอน TPA ตะกอนที่ได้จะถูกล้างแล้วทำให้แห้ง

Datye et al. (1954) ได้ทำการทดลองให้ PET ทำปฏิกิริยากับสายละลายแอมโมเนีย สภาวะที่ใช้คือ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าที่สภาวะนี้จะได้ กลีโกลไดแอมโมเนียมของ TPA ละลายในสารละลาย สารละลายจะถูกนำมากรองเพื่อกำจัดสิ่งปลอมปนแล้วถูกทำให้มีสภาพเป็นกรดเพื่อให้ได้ตะกอนของ TPA สารละลายจะถูกนำไปกรองอีกครั้งเพื่อแยกเอาตะกอนของ TPA หลังจากนั้นตะกอน TPA ที่ได้จะถูกล้างแล้วทำให้แห้ง กระบวนการนี้จะได้ TPA ที่มีความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์

Namboori และ Haith (1968) ทดลองเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาระหว่าง PET กับสารละลายดังต่อไปนี้คือ สารละลายไซโตเนียมไฮดรอกไซด์ สารละลายไซโตเนียมเทอร์บิวออกไซด์ในเทอร์บิวทานอล สารละลายเทอร์ไซโตเนียมไฮโซไฟรอกไซด์ในไฮโซไฟรฟิลแอลกอฮอล์ สารละลายไซโตเนียมเมทาออกไซด์ในเมทานอล และสารละลายไซโตเนียมอีทอกไซด์ในเอทานอลพบว่า PET เกิดปฏิกิริยากับสารละลายไซโตเนียมอีทอกไซด์ในเอทานอลได้ดีที่สุด และเกิดปฏิกิริยากับไซโตเนียมไฮดรอกไซด์ได้น้อยที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Yamada et al. (1997) พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่ PET ที่อยู่ในเอทิลีน-ไกลคอลแล้วให้ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 80 นาที หรือที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 15 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ Ethereal solvent เช่น ไดออกเซนเตตระไฮโดรฟูเรนและไดเมทอกซีอีเทน จากปฏิกิริยาจะได้ตะกอนของไดโซเดียมเทรฟทาเลท (Na-2-TPA) ในสารละลายสามารถทำการแยกได้โดยการกรอง และได้ EG แยกออกจากสารละลายได้โดยการกลั่น

### 3) การไฮโดรไลซิสด้วยน้ำ (Neutral hydrolysis)

GB Patent (1960,1984), Mandoki (1986), Rosen (1991), Royall และ Harvie (1993) Campanelli et al. (1994) พบว่าสภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำของ PET คือ อุณหภูมิ 200-300 องศาเซลเซียส ความดัน 1-4 เมกะปาสคาล สัดส่วนโดยน้ำหนักระหว่าง PET กับน้ำเท่ากับ 1:2-1:12

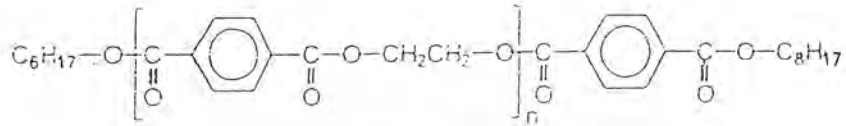
Kozlov et al. (1984) พบว่าสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่ใช้ในปฏิกิริยาการเปลี่ยนเอสเทอร์ เช่น แคลเซียมอะซิเตต แมกนีเซียมอะซิเตต ซิงค์อะซิเตต และแอนติโมนีไตรออกไซด์ ในปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำของ PET

Campanelli et al. (1994) ได้ทำการทดลองการไฮโดรไลซิส PET ด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 250-265 องศาเซลเซียส โดยใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยากรณีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ค่าสูงกว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยากรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20 เปอร์เซ็นต์

นอกจากกระบวนการทั้ง 5 กระบวนการที่ได้กล่าวไปแล้ว ยังมีการทำรีไซเคิล PET เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถนำไปใช้ในการผลิตวัสดุเคลือบผิว (Coating material) และสารเติมแต่ง (Plasticizer) สำหรับผลิตภัณฑ์ที่นำไปใช้ในการผลิตวัสดุเคลือบผิว Sayre et al. (1993) พบว่าสามารถใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PET กับของผสมระหว่างกรดไขมันของไลโนเลอิกกับไตรเมทิลโลอีเทน ที่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส นาน 45 นาที และ Pilati et al. (1996) พบว่าสามารถใช้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PET กับไตรเมทิลอลโพรเพนและเพนทาอีริโทอล ที่อุณหภูมิ 230-240 องศาเซลเซียสนาน 45 นาที ส่วนในการผลิตสารเติมแต่ง Wang et al. (1991) DuPont และ Gupta (1993) Ostrysz et al.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(1995) พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง PET กับ 2-เอทิลฮีซานอลคือ ไดออกทิลเทเรฟทาเลต (Diocyl terephthalate, DOT) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.6 สามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์



รูปที่ 2.6 สูตรโครงสร้างของ DOT



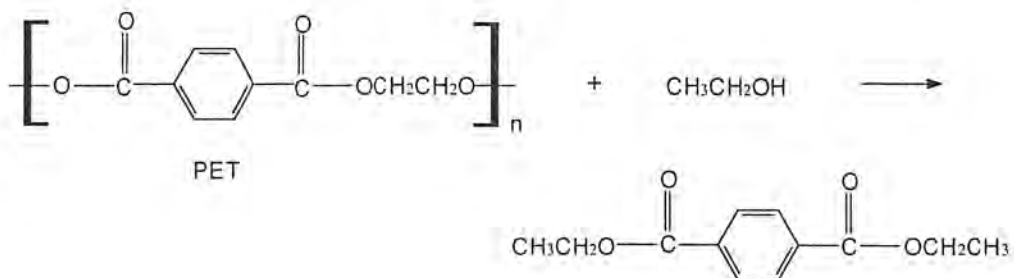
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

#### การวิเคราะห์หมู่สุดท้ายของสายโซ่พอลิเมอร์ (End groups analysis)

การวิเคราะห์จำนวนหมู่สุดท้ายของสายโซ่พอลิเมอร์ [14] ใช้สำหรับหาจำนวนสายโซ่ในพอลิเมอร์ปริมาณหนึ่งที่ทราบน้ำหนักที่แน่นอน เมื่อทราบจำนวนสายโซ่ในพอลิเมอร์จะสามารถคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของพอลิเมอร์ได้ การวิเคราะห์หมู่สุดท้ายทำได้โดยวิธีทางฟิสิกส์ คือ การใช้เทคนิคการวิเคราะห์ เช่น อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared spectroscopy) รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) และนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Nuclear magnetic resonance) หรือทำได้โดยวิธีทางเคมี เช่น ฮาไลจีนเนชัน สaponification และการไทเทรต ถึงแม้ว่าโดยส่วนใหญ่วิธีการวิเคราะห์หมู่สุดท้ายเป็นการหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย แต่ได้มีการประยุกต์ใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันและปฏิกิริยาการสลายตัวของพอลิเมอร์เช่นกัน

การวิเคราะห์หมู่สุดท้ายของไดเอทิลเทเลฟทาเลต (Diethyl terephthalate, DET) ที่ได้จากการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลโดยวิธีการไทเทรตย้อนกลับ (Back titration) ใช้สมมติฐานเมื่อ PET สลายตัวจะได้ DET ดังสมการ 3.1 ในการไทเทรต DET จะเป็นมอนอเมอร์ที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ดังสมการ 3.2 สำหรับการไทเทรตย้อนกลับ DET จะทำปฏิกิริยากับ NaOH ที่มากเกินไป เมื่อสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาจะเหลือ NaOH จากนั้นจะหาปริมาณ NaOH ที่เหลือ โดยการไทเทรตด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) สุดท้ายเมื่อทราบปริมาตร HCl ที่ใช้ในการไทเทรต จะสามารถคำนวณย้อนกลับเพื่อหาปริมาณของ DET วิธีการคำนวณมีดังนี้



(3.1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## บทที่ 4

### การทดลอง

#### 4.1 การไฟโรไลซิสขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

##### 4.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) ชุดการทดลองไฟโรไลซิส ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังรูปที่ 4.1
- 2) เครื่องชั่งไฟฟ้า
- 3) เครื่องก๊าซโครมาโทกราฟี

##### 4.1.2 สารเคมี

- 1) คอปเปอร์ (II) คลอไรด์
- 2) ซิงค์ออกไซด์
- 3) ก๊าซไนโตรเจน
- 4) ขวดน้ำดื่ม PET (ขวดน้ำดื่มตราสิงห์) ที่ผ่านการทำความสะอาด และตัดเป็นชิ้นเล็ก ๆ ขนาดประมาณ 2.0 x 2.0 มิลลิเมตร

##### 4.1.3 การทดลอง

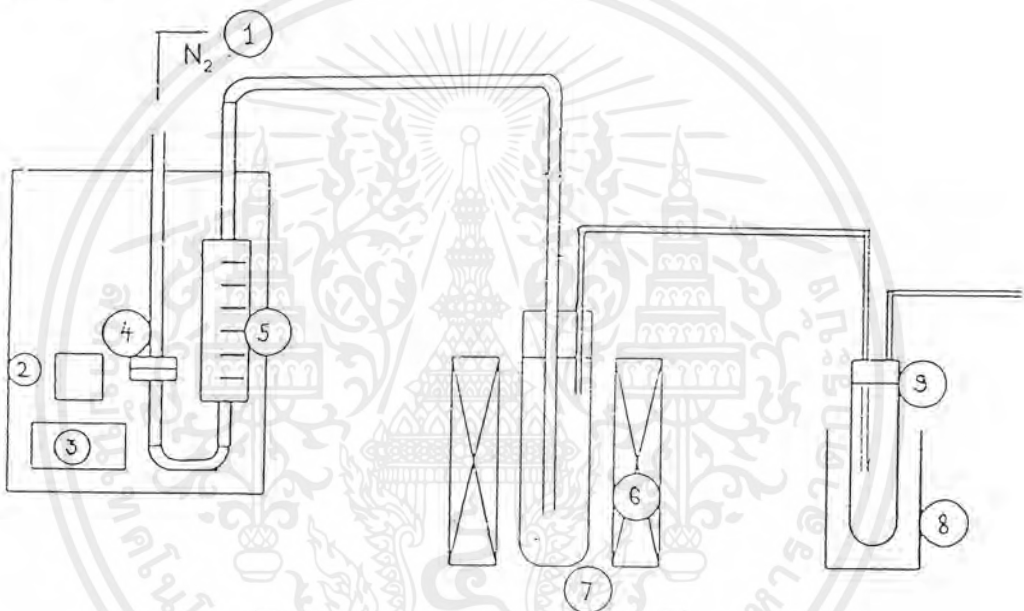
###### 4.1.3.1 การทดลองการไฟโรไลซิสขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา [2], [3], [9]

ทำการไล่อากาศในเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้ก๊าซไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 80 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที ผ่านเครื่องปฏิกรณ์เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นทำการผสม PET 1 กรัม เข้ากับตัวเร่งปฏิกิริยา 0.1 กรัม แล้วใส่ในเครื่องปฏิกรณ์ เริ่มให้ความร้อนแก่

เครื่องปฏิกรณ์ด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที จนถึงอุณหภูมิสูงสุดคือ 450 องศาเซลเซียส คงอุณหภูมินี้ไว้นาน 1 ชั่วโมง ขณะให้ความร้อนผ่านก๊าซไนโตรเจนที่มีอัตราการไหล 200 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่ออนาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวจะถูกส่งผ่านไปยังเครื่องควบแน่นที่ใช้น้ำเย็นเป็นสารหล่อเย็น ส่วนก๊าซที่ไม่ถูกควบแน่นจะปล่อยสู่บรรยากาศ

#### 4.1.3.2 การวิเคราะห์ของเหลวที่เก็บได้จากชุดควบแน่น

ซึ่งน้ำหนักของเหลวที่ได้ จากนั้นทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยใช้เครื่อง ก๊าซโครมาโทกราฟ



- |                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| 1. ก๊าซไนโตรเจน                     | 6. เต้าเผาแบบวงแหวน |
| 2. จอแสดงอุณหภูมิ                   | 7. เครื่องปฏิกรณ์   |
| 3. เครื่องโปรแกรมอุณหภูมิ           | 8. อ่างน้ำแข็ง      |
| 4. วาล์วควบคุมการไหลของก๊าซไนโตรเจน | 9. เครื่องควบแน่น   |
| 5. โรตاميเตอร์                      |                     |

รูปที่ 4.1 ชุดการทดลองไพโรไลซิส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

### 4.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) Autoclave ขนาดความจุ 75 มิลลิลิตร
- 2) ตู้อบ
- 3) เครื่องชั่งไฟฟ้า
- 4) Hot plate with magnetic stirrer
- 5) ปีกเกอร์ขนาด 200 มิลลิลิตร
- 6) ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 7) กระบอกตวงขนาด 100 มิลลิลิตร
- 8) ขวดวัดปริมาตรขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 9) เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FTIR) ของ PERKIN ELMER รุ่น 1760X
- 10) เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (NMR) ของ BRUKER

### 4.2.2 สารเคมี

- 1) เม็ด PET
- 2) เอทานอลเกรดวิเคราะห์
- 3) เมทานอลเกรดวิเคราะห์
- 4) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- 5) กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl)
- 6) โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต ( $\text{HKC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )
- 7) คลอโรฟอร์ม
- 8) ซิงค์อะซิเตต ( $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ )
- 9) สแตนนัสคลอไรด์ ( $\text{SnCl}_2$ )
- 10) โคบอลต์อะซิเตต ( $\text{Co}(\text{OAc})_2$ )
- 11) ฟีนอล์ฟทาลิน

### 4.2.3 วิธีการทดลอง

#### 4.2.3.1 การทดลองการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

สำหรับการทดลองการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล จะใช้สภาวะในทำนองเดียวกับการสลายตัวของ PET ด้วยเมทานอล [13] กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่ง PET 1 กรัม ใส่ใน Autoclave แล้วเติมเอทานอลลงไป 25 มิลลิลิตร ปิด Autoclave ให้ความร้อนแก่ Autoclave ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เปิด Autoclave เพื่อเทของผสมทั้งหมดที่ได้จากปฏิกิริยาลงในขวดรูปชมพู่ ใช้เอทานอลช่วยในการล้าง นำขวดรูปชมพู่ตั้งบน Stirring hot plate เพื่อระเหยเอทานอลออกจากของผสม โดยใช้อุณหภูมิประมาณ 40 องศาเซลเซียส เมื่อเอทานอลระเหยไปจนหมดจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นไข ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนเวลาในการให้ความร้อนเป็น 15 ชั่วโมง สำหรับการทดลองการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ ซิงค์อะซิเตต สแตนนัสคลอไรด์ และโคบอลต์อะซิเตต ในการทดลองใช้เม็ด PET 1 กรัม ต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม จะให้ความร้อนแก่ Autoclave ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง และ 15 ชั่วโมง ขั้นตอนการทดลองเช่นเดียวกันกับกรณีการทดลองการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลกรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงแต่ต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปผสมกับเม็ด PET และเอทานอล ใน Autoclave ด้วย

#### 4.2.3.2 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลโดยวิธีวิเคราะห์หมู่สุดท้าย [14]

##### 1) การเตรียมสารละลาย

เตรียมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.4 โมลต่อลิตร เตรียมโดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลายและเตรียมสารละลาย HCl เข้มข้น 0.4 โมลต่อลิตร โดยเตรียมจากกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น สารละลาย NaOH ที่เตรียมได้นำไปหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานปรูมูมิโทแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร ส่วนสารละลาย HCl นำไปหาความเข้มข้นที่แน่นอนโดยไทเทรตด้วยสารละลาย NaOH ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้ว

## 2) การวิเคราะห์หาปริมาณผลิตภัณฑ์โดยการไทเทรตแบบย้อนกลับ

ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไซจะถูกนำมาละลายด้วยคลอโรฟอร์ม 10 มิลลิลิตร แล้วเติมสารละลาย NaOH เข้มข้น 0.4 โมลต่อลิตร ปริมาณ 100 มิลลิลิตร หลังจากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้องแล้วจึงนำมาไทเทรตกับสารละลาย HCl เข้มข้น 0.4 โมลต่อลิตร โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์ เมื่อไทเทรตถึงจุดยุติบันทึกปริมาตรของสารละลาย HCl ที่ใช้ในการไทเทรตเพื่อนำไปหาค่าปริมาณ DET ตามสูตรต่อไปนี้

$$\% \text{ yield ของ DET} = \frac{\text{น้ำหนักของ DET ที่คำนวณได้จากการไทเทรต}}{\text{(น้ำหนักของ PET ที่ใช้ในการทดลอง)}} \times 100$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์ของ DET} = \frac{\text{จำนวนโมลของ DET ที่คำนวณได้จากการไทเทรต}}{\text{จำนวนโมลของ DET ทางทฤษฎี}} \times 100$$

$$\text{จำนวนโมลของ DET ทางทฤษฎี} = \frac{\text{น้ำหนักของ PET ที่ใช้ในการทดลอง}}{\text{น้ำหนักของหมู่ที่ซ้ำกันในสายโซ่ PET}}$$

### 4.2.3.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์โดยใช้ FTIR และ NMR

## บทที่ 5

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

#### 5.1 การไพโรไลซิสขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการไพโรไลซิสขวด PET ที่ใช้แล้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ และ ซิงค์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะคล้ายคลึงกัน ประกอบด้วย กากของแข็งสีดำ มีความมันวาว ปริมาณสูงมาก เกาะติดอยู่ที่ผิวภายในเครื่องปฏิกรณ์ มีของแข็งสีเหลืองและของเหลวเหนียวสีน้ำตาลเข้ม เกาะติดอยู่ที่ Glass joint ของชุดควบแน่นปริมาณค่อนข้างมาก ส่วนบริเวณพื้นผิวภายในเครื่องควบแน่นมีของเหลวเหนียวสีเหลือง มีกลิ่นเหม็น ปริมาณเพียง 2-4 หยดเกาะอยู่อย่างกระจัดกระจาย

การทดลองนี้สนใจผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง แต่จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ คอปเปอร์ (II) คลอไรด์ และซิงค์ออกไซด์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของแข็งปริมาณมาก และได้ของเหลวที่มีความหนืดสูงในปริมาณน้อยมาก ซึ่งไม่มากพอที่จะนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบได้ ซึ่งจากโครงการพิเศษของคุณดวงกมล ทองคนารักษ์ และคณะ [6] ได้ศึกษาการไพโรไลซิสโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาการไพโรไลซิส PET 5 กรัม โดยใช้ความร้อน 300–700 องศาเซลเซียส พบว่าไม่ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว จึงได้ให้ข้อเสนอแนะว่า ควรศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำให้การไพโรไลซิส PET ให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว แต่อย่างไรก็ตามจากการทดลองนี้ การไพโรไลซิส PET 1 กรัม โดยใช้ความร้อน 450 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดคือ คอปเปอร์ (II)-คลอไรด์ และซิงค์ออกไซด์ ก็ไม่ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวตามที่ต้องการ และเนื่องจากการทดลองไม่ได้ให้ความสนใจผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็ง ดังนั้นจึงไม่นำผลิตภัณฑ์ส่วนนี้ไปวิเคราะห์

## 5.2 การสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

### 5.2.1 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

จากการทดลองพบว่าของผสมที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล กรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดมีลักษณะที่แตกต่างกัน และเมื่อนำของผสมไประเหย เอทานอลจนหมดจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นไขมีสีแตกต่างกัน พิจารณาลักษณะที่สังเกตได้ ดังตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 ลักษณะของของผสมจากการสลายตัวของเม็ด PET ก่อนการระเหย เอทานอลและใช้กรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สังเกตได้ ณ อุณหภูมิห้อง

สารตัวอย่าง	ลักษณะที่สังเกตได้	
	5 ชั่วโมง	15 ชั่วโมง
PET	ของผสมประกอบด้วยเม็ด PET ที่เหลือจากการสลายตัวบางส่วน คราบสีขาวขุ่น และของเหลวสีขาวหนืด ไขมีสีขาวขุ่น	ของผสมมีลักษณะเป็นของเหลวสีขาวขุ่น และหนืด ไขมีสีขาวขุ่นน้อยกว่าที่ 5 ชั่วโมง
PET + Zn(OAc) <sub>2</sub>	ของผสมมีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองใส และหนืด ไขมีสีเหลืองใส	ของผสมมีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองใส มีความหนืดน้อยกว่าที่ 5 ชั่วโมง ไขมีสีเหลืองใส
PET + SnCl <sub>2</sub>	ของผสมมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลขุ่นและหนืด ไขมีสีน้ำตาลขุ่น	ของผสมมีลักษณะเป็นของเหลวสีน้ำตาลขุ่น มีความหนืดน้อยกว่าที่ 5 ชั่วโมง ไขมีสีน้ำตาลขุ่น
PET + Co(OAc) <sub>2</sub>	ของผสมประกอบด้วยเม็ด PET ที่เหลือจากการสลายตัวบางส่วน คราบสีม่วงขุ่น และของเหลวสีม่วง และหนืด ไขมีสีม่วงขุ่น	ของผสมมีลักษณะเป็นของเหลวสีม่วง มีความหนืดน้อยกว่าที่ 5 ชั่วโมง ไขมีสีม่วงขุ่น

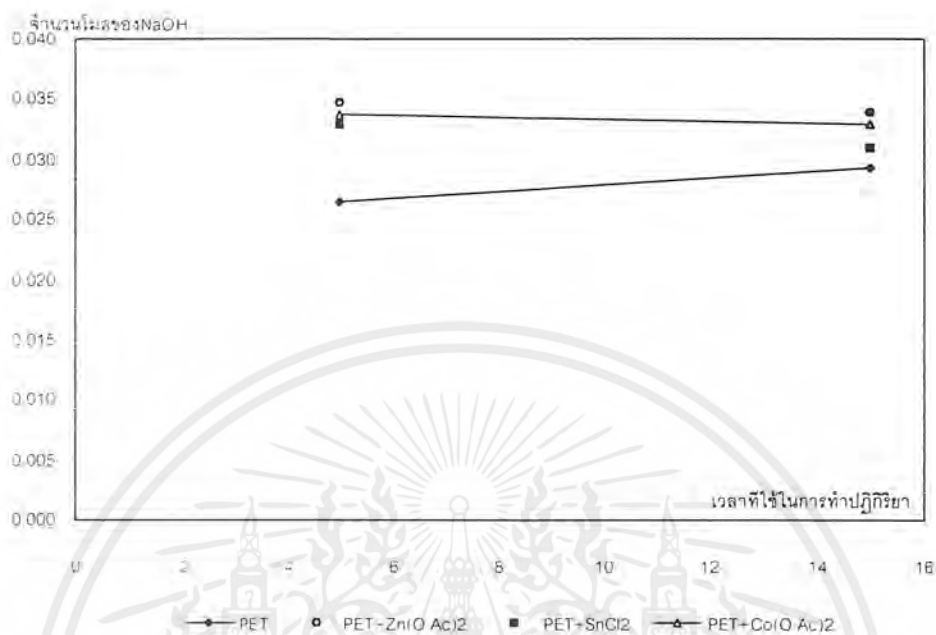
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.2.2 การวิเคราะห์หาปริมาณของผลิตภัณฑ์โดยวิธีการวิเคราะห์หมู่สุดท้าย

จากวิธีการวิเคราะห์หมู่สุดท้ายด้วยการไทเทรตย้อนกลับเมื่อทราบค่าเฉลี่ยของจำนวนโมลของ HCl ที่ใช้ในการไทเทรตจากการทดลองทั้ง 2 ครั้ง ดังแสดงในภาคผนวก ก สามารถหาจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 5.2 และ กราฟรูปที่ 5.1 ตัวอย่างการคำนวณหาจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยาแสดงในภาคผนวก ข เมื่อทราบจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา จะสามารถวิเคราะห์หาแนวโน้มของปริมาณ DET ที่ได้จากการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลคือ เมื่อจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยามีปริมาณมากแสดงว่า มีแนวโน้มที่จะได้ปริมาณ DET มาก จากกราฟรูปที่ 5.1 พบว่าการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลทั้งกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ซิงค์อะซิเตต สแตนนิสคลอไรด์ และโคบอลต์อะซิเตต ที่เวลา 5 และ 15 ชั่วโมง พบว่าปริมาณของ DET ที่ได้มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก และพบว่าที่เวลา 5 ชั่วโมง กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มให้ปริมาณ DET สูงกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โมล

ตารางที่ 5.2 จำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา

สารตัวอย่าง	จำนวนโมลของ NaOH	
	5 ชั่วโมง	15 ชั่วโมง
PET	0.0265	0.0293
PET + Zn(OAc) <sub>2</sub>	0.0348	0.0339
PET + SnCl <sub>2</sub>	0.0330	0.0309
PET + Co(OAc) <sub>2</sub>	0.0338	0.0330



รูปที่ 5.1 กราฟแสดงจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา ในการไทเทรตหาแวนอีนัมปริมาณ DET ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

### 5.2.3 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ด้วย FTIR และ NMR [15]

การทดลองนี้เป็นการศึกษาเบื้องต้นการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล นำเม็ด PET และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลกรณีไม่ใช้และใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วย FTIR โดยเปรียบเทียบพีคที่แสดงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล (-OH) ของเม็ด PET และผลิตภัณฑ์ เพื่อพิจารณาว่าในการทดลองนี้ PET เกิดการสลายตัว และได้นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลกรณีไม่ใช้และใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไปวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วย NMR เพื่อพิจารณาว่าในผลิตภัณฑ์มี DET เป็นองค์ประกอบ ในการวิเคราะห์เลือกวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์กรณีใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเมื่อศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวกับสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล พบว่าซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด [13] และเมื่อพิจารณาตารางที่ 5.2 กรณีใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีแวนอีนัมจะได้ DET สูงกว่ากรณีที่ใช้สแตนเลสคลอไรด์ และ โคบอลต์อะซิเตต พิจารณาผลที่ได้จากการวิเคราะห์ดังนี้

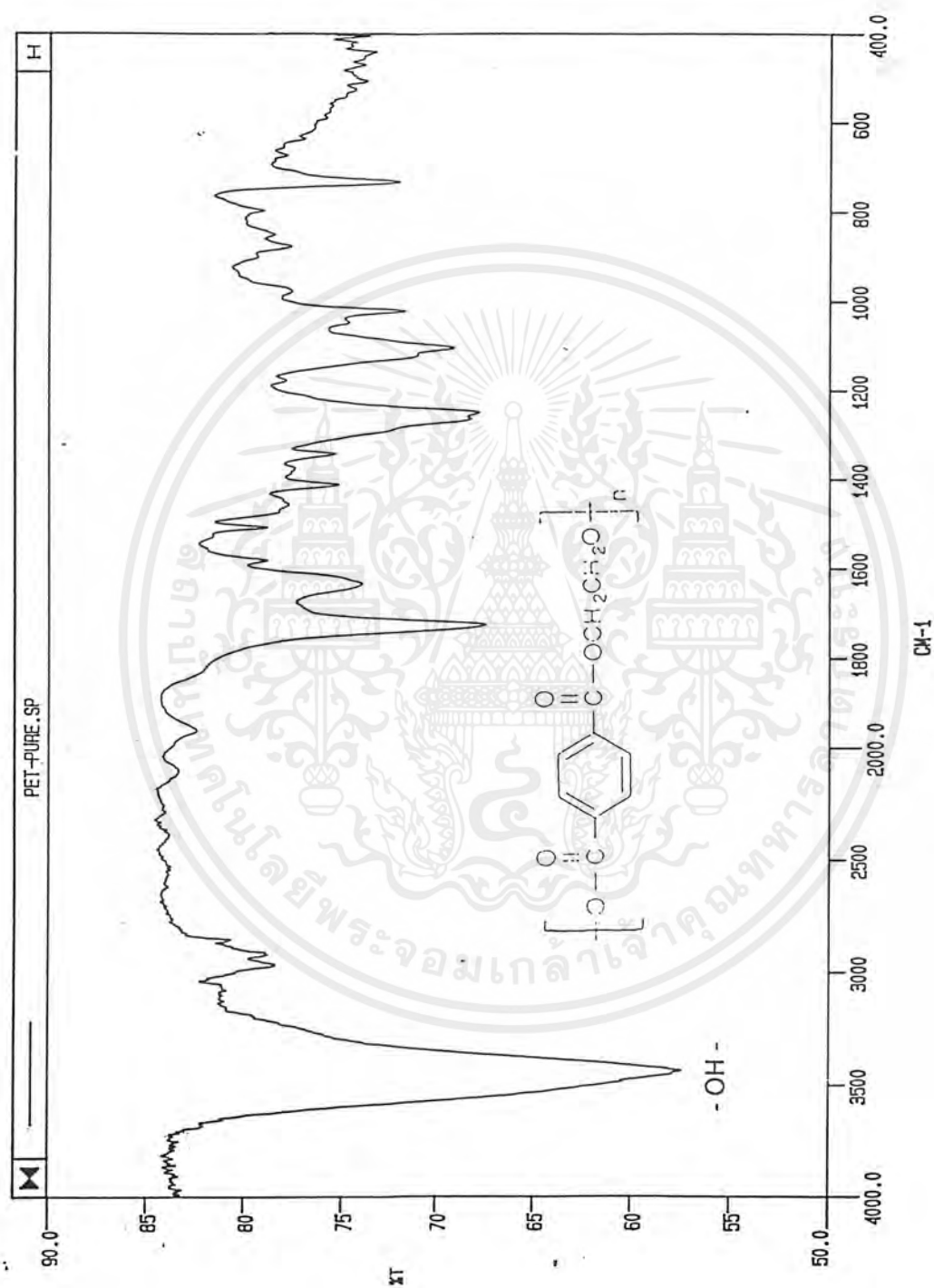
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 5.2.3.1 การวิเคราะห์ด้วย FTIR

ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR เพื่อดูหมู่ฟังก์ชันของเม็ดพลาสติก PET และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลกรณีไม่ใช้และใช้ซิงค์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 5.2, 5.3 และ 5.4 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบอินฟราเรดสเปกตรัมของเม็ด PET กับอินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลกรณีไม่ใช้และใช้ซิงค์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสำหรับอินฟราเรดสเปกตรัมของเม็ด PET จะปรากฏพีกที่มีสัญญาณอยู่ในย่าน  $3700-3600\text{ cm}^{-1}$  มีลักษณะเป็นพีกที่แหลม เป็นพีกแสดงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของ PET แต่เมื่อพิจารณาอินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ทั้งสองกรณีจะปรากฏพีกที่มีสัญญาณอยู่ในย่าน  $3700-3600\text{ cm}^{-1}$  มีลักษณะเป็นพีกที่กว้าง เป็นพีกแสดงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลของเอทิลีนไกลคอลดังแสดงในภาคผนวก ค ซึ่งเอทิลีนไกลคอลเป็นมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวของ PET จากความแตกต่างนี้ทำให้ทราบว่าจากการทดลอง PET เกิดการสลายตัว

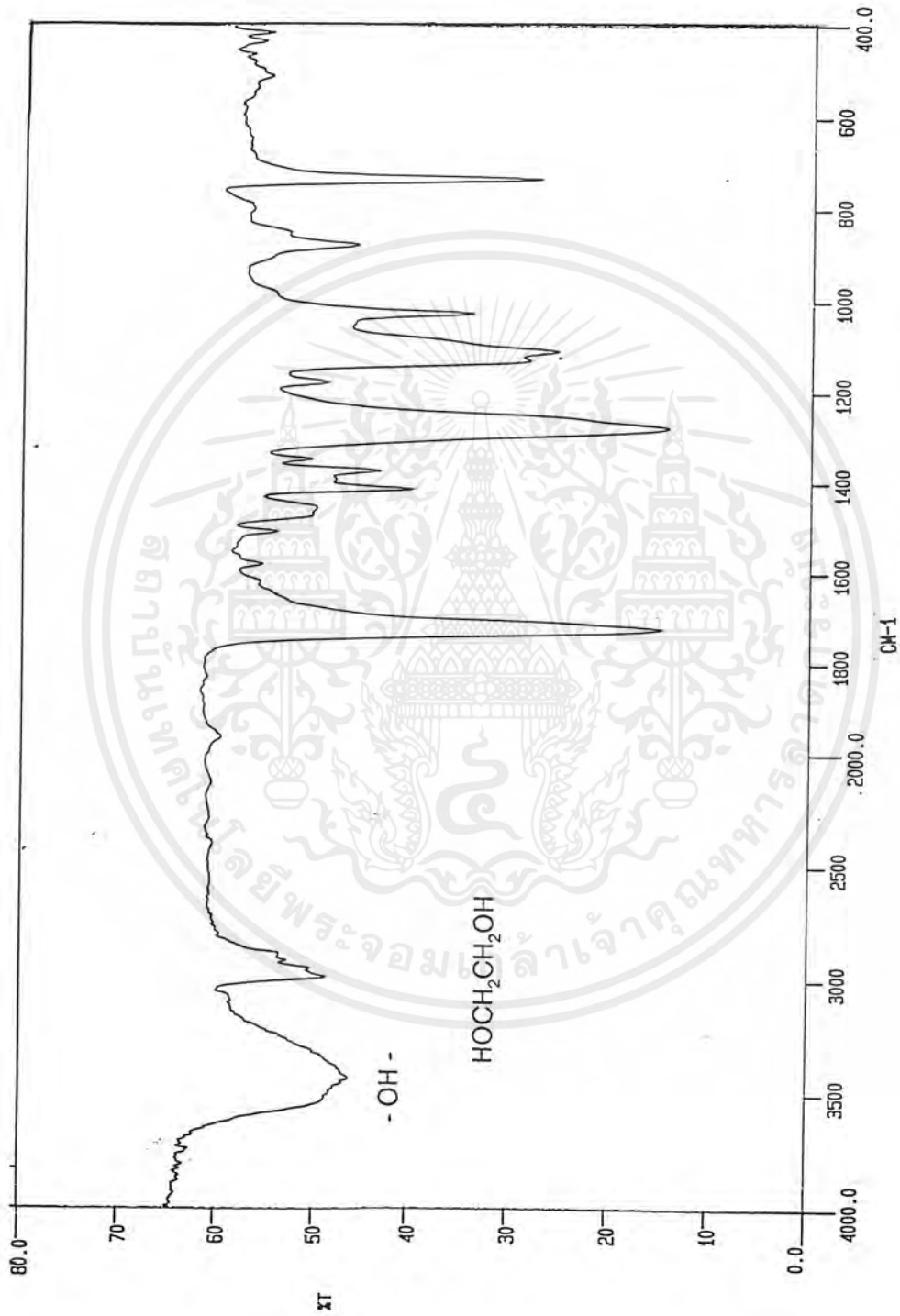
### 5.2.3.2 การวิเคราะห์ด้วย NMR

ผลการวิเคราะห์ด้วย NMR เพื่อดูหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลกรณีไม่ใช้และใช้ซิงค์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พิจารณา H-NMR สเปกตรัม ดังรูปที่ 5.5 และ 5.6 และ C-NMR สเปกตรัม ดังรูปที่ 5.7 และ 5.8 ตามลำดับ พบว่า NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ทั้งสองกรณีต่างปรากฏพีกที่แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันเอทิลอย่างชัดเจน ทำให้ทราบว่ามีความเป็นไปได้ว่าในผลิตภัณฑ์มี DET เป็นองค์ประกอบ



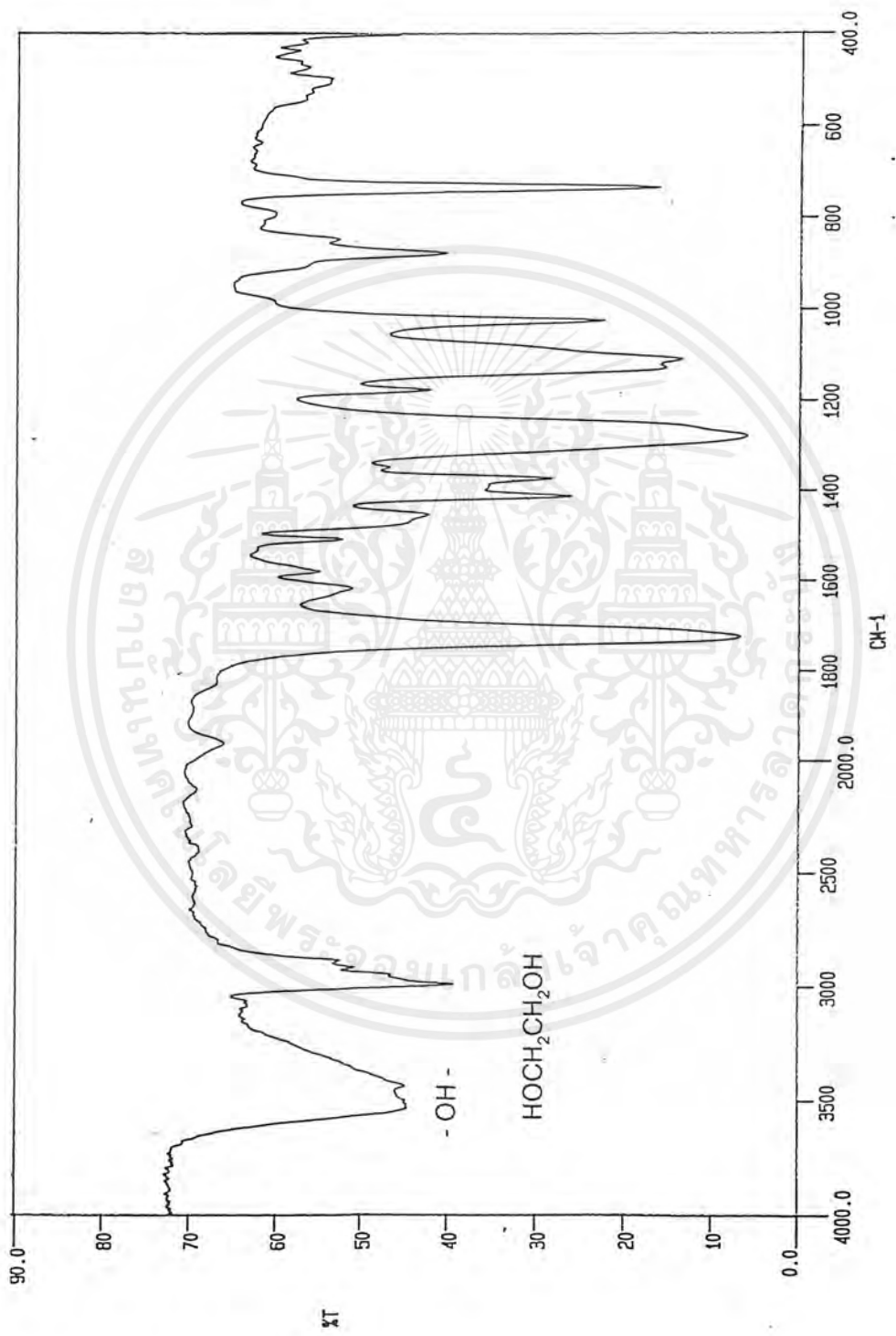
รูปที่ 5.2 อินฟราเรดสเปกตรัมของเม็ด PET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



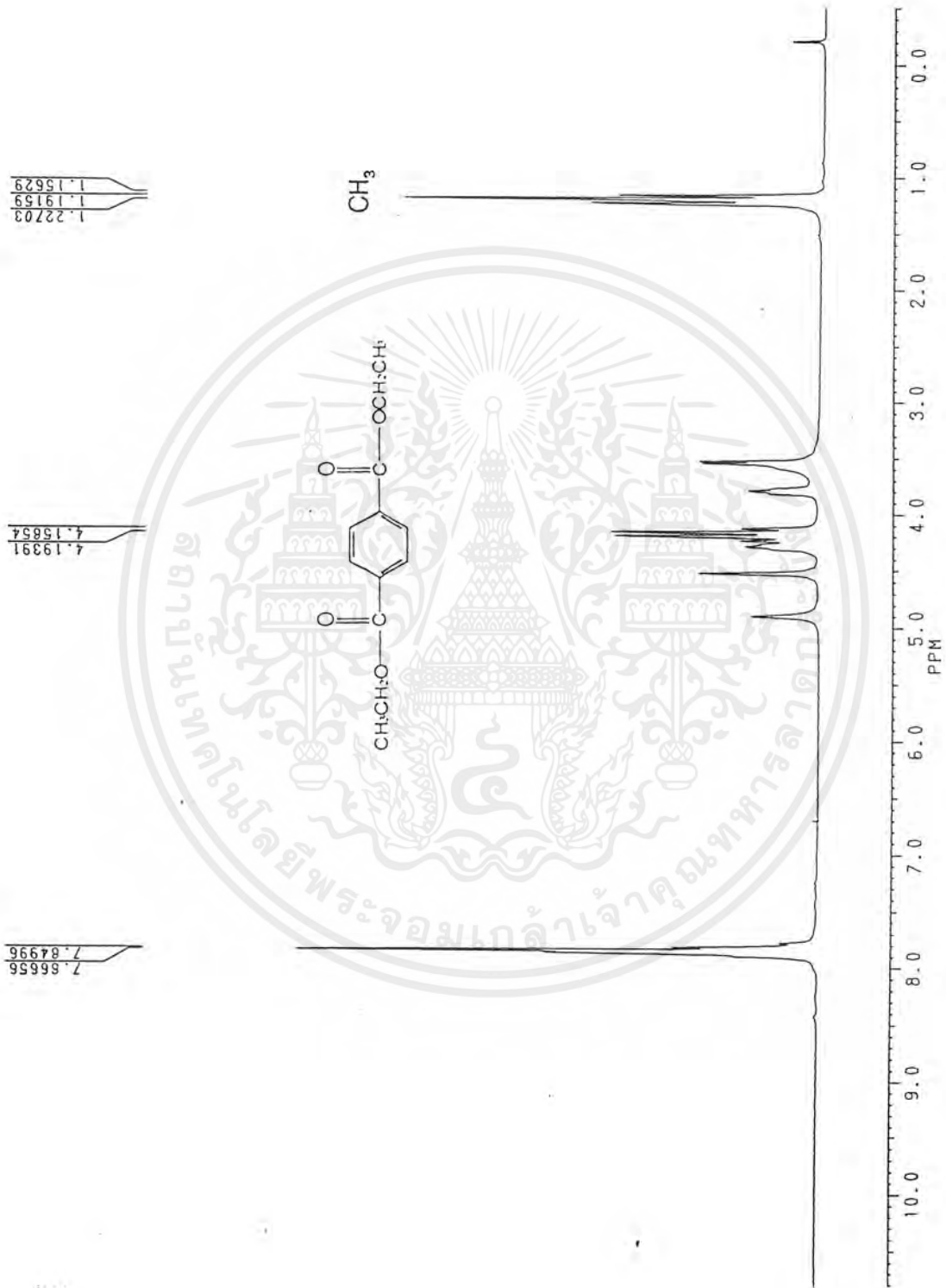
รูปที่ 5.3 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 15 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



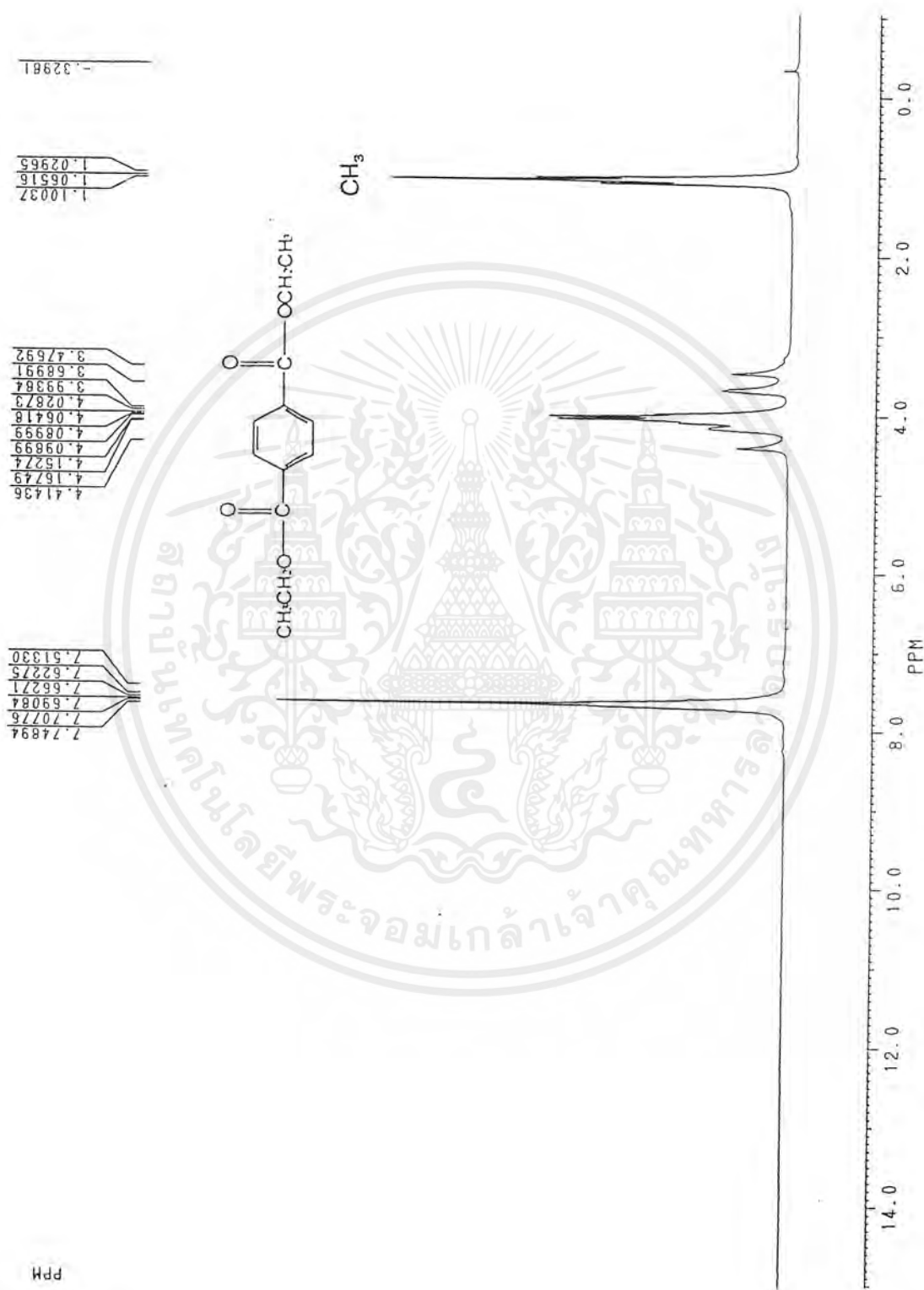
รูปที่ 5.4 อินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่กรณิใช้ซึ่งคือซีเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 15 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



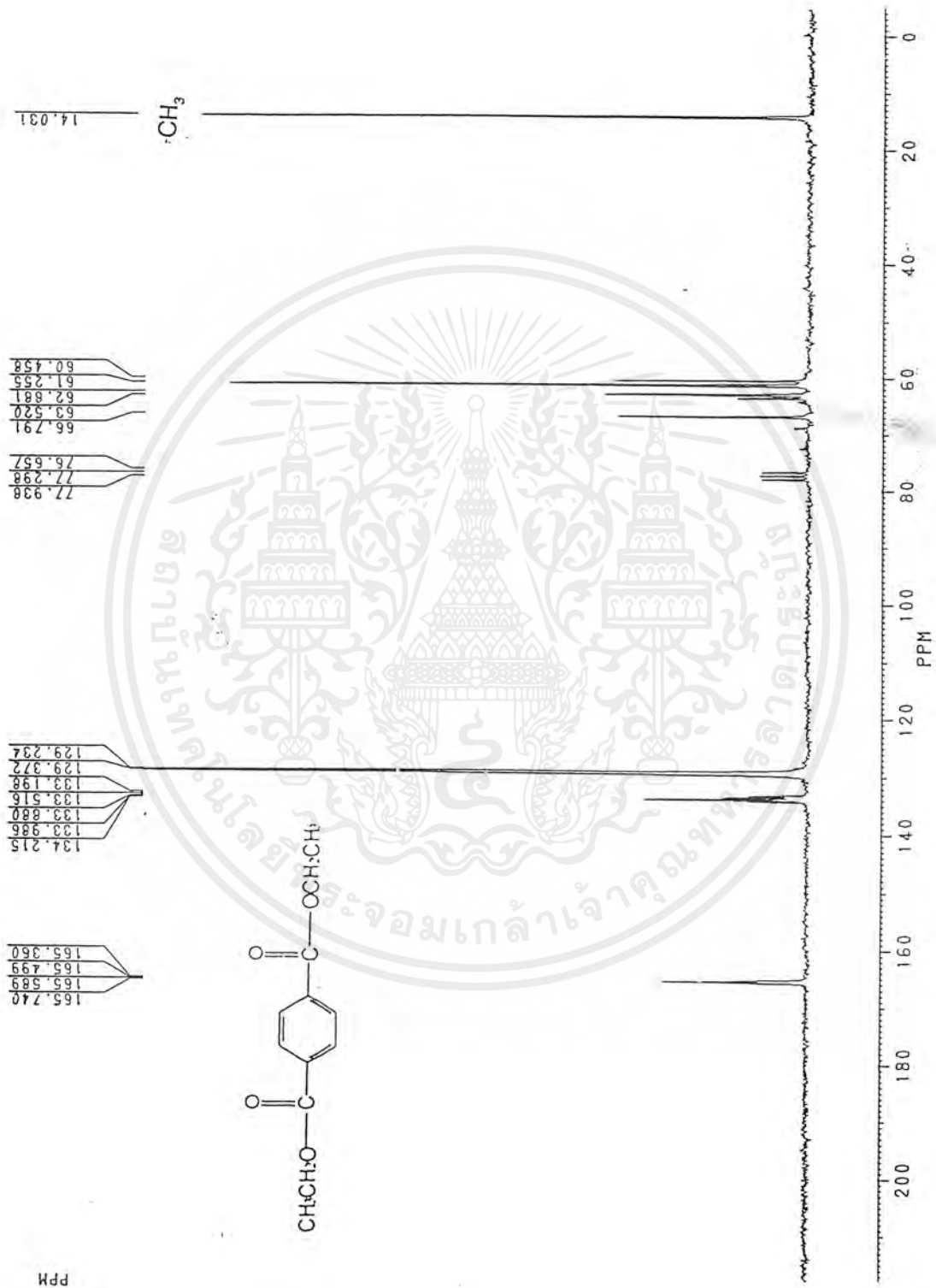
รูปที่ 5.5  $^1\text{H-NMR}$  สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 15 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



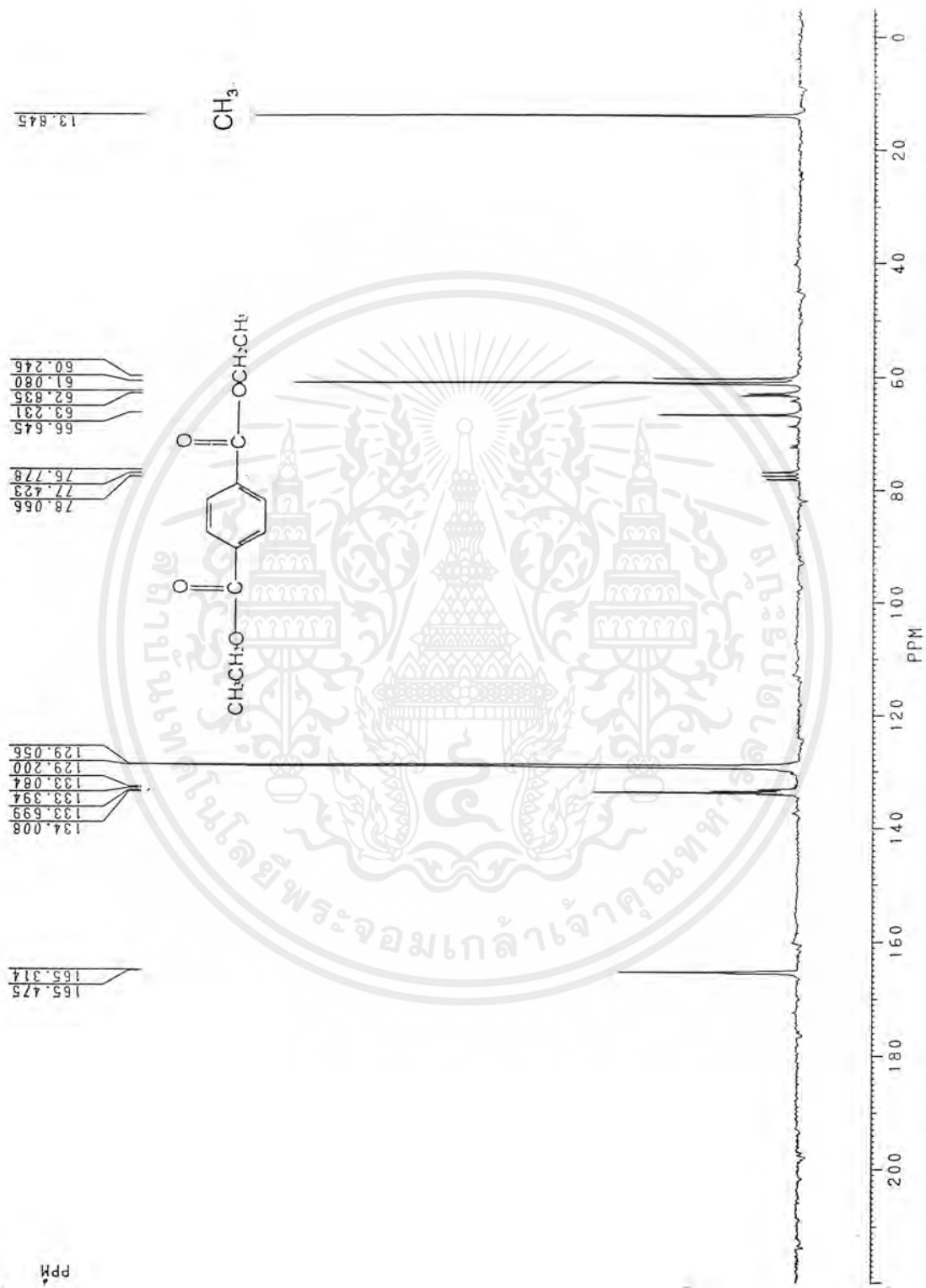
รูปที่ 5.6 <sup>1</sup>H-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งคือที่เตรียมเป็นตัวอย่างปฏิกิริยาที่ 15 ตัวเมียง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.7  $^{13}\text{C}$ -NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ 15 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่กรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 5.8 <sup>13</sup>C-NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์สังเคราะห์ที่ได้ซึ่งคิดจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 15 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 6

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 6.1 การไฟโรไลซิสขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการไฟโรไลซิสขวด PET ที่ใช้แล้วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ คอปเปอร์ (II) คลอไรด์และซิงค์ออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส โดยใช้ชุดไฟโรไลซิสดังรูปที่ 4.1 ผลลัพธ์ที่ได้มีลักษณะคล้ายคลึงกันประกอบด้วย กากของแข็งสีดำ มีความมันวาว ปริมาณมาก และของเหลวที่มีความหนืดสูงมาก ปริมาณน้อยมาก ไม่ได้ของเหลวที่มีความหนืดต่ำตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้

จากการทดลองเกิดการอุดตันภายในท่อแก้วที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากของแข็งที่เกิดขึ้นจากการไฟโรไลซิส ทำให้การทดลองไม่สามารถคงอุณหภูมิได้จนถึง 1 ชั่วโมง การอุดตันทำให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความดันสูงมาก เป็นผลทำให้เครื่องปฏิกรณ์แตกเมื่อทำการทดลองไปเพียงระยะหนึ่ง จึงควรปรับปรุงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองเพื่อให้มีความเหมาะสมกับการไฟโรไลซิสของ PET ดังนี้ การป้องกันการอุดตันทำได้โดยเพิ่มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ และในส่วนของท่อเหล็กที่ต่อระหว่างเครื่องปฏิกรณ์กับชุดควบแน่นเกิดการอุดตัน เนื่องจากผลิตภัณฑ์เกิดการควบแน่นภายในท่อเหล็กก่อนที่จะถึงชุดควบแน่น ท่อเหล็กนี้ควรมีการให้ความร้อนอย่างสม่ำเสมอคือ ควรมีการพันแถบให้ความร้อนตลอดความยาวท่อ และเพิ่มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อเหล็ก

## 6.2 การสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล

การสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอลที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส โดยใช้สัดส่วนระหว่าง PET ต่อเอทานอลเท่ากับ PET 1 กรัมต่อเอทานอล 25 มิลลิลิตร พบว่าจะให้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นไข ที่อุณหภูมิต่ำ ทั้งกรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ด้วย FTIR และ NMR สามารถวิเคราะห์ได้ว่าจากการสลายตัวของเม็ด PET ด้วยเอทานอล มีแนวโน้มจะให้ DET เป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลน่าจะเป็นแนวทางหนึ่งที่ใช้ในการรีไซเคิล PET

ทั้งกรณีไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ซิงค์อะซีเตต สแตนเลสคลอไรด์ และโคบอลต์-อะซีเตต ที่เวลา 5 และ 15 ชั่วโมง จะได้ปริมาณ DET ใกล้เคียงกัน และเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ปริมาณ DET สูงกว่ากรณีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์โมล

การสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลพบว่าที่เวลา 5 และ 15 ชั่วโมง ให้ปริมาณของ DET ไม่แตกต่างกันมาก มีข้อพิจารณาที่เป็นไปได้ 2 กรณีคือ การทดลองนี้ใช้ปริมาณเม็ด PET น้อยมาก จึงอาจทำให้ไม่สามารถพิจารณาความแตกต่างของปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เวลา 5 และ 15 ชั่วโมงได้ หรืออาจจะเป็นไปได้ว่าที่เวลา 5 ชั่วโมง PET เกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์

ในการทดลองนี้การวิเคราะห์หาปริมาณ DET โดยวิธีวิเคราะห์หมู่สุดท้ายด้วยการไทเทรตย้อนกลับ ทำให้ทราบเพียงแนวโน้มของปริมาณ DET ที่เกิดขึ้นว่ามากหรือน้อย แต่ไม่สามารถหาปริมาณ DET ที่แน่นอนได้ เนื่องจากในการไทเทรต คลอโรฟอร์มที่ใช้เป็นตัวทำละลายทำปฏิกิริยากับ NaOH ทำให้ไม่สามารถคำนวณหาปริมาณของ DET ได้ แม้ว่าจะทราบจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยาก็ตาม ดังนั้นควรเปลี่ยนตัวทำละลาย หรือศึกษาและเลือกใช้วิธีการวิเคราะห์แบบอื่น จากการค้นคว้าพบว่าสามารถใช้ไพรีดีนเป็นตัวทำละลาย แต่อย่างไรก็ตามไพรีดีนเป็นสารอันตราย เมื่อนำมาใช้ควรทำการไทเทรตในตู้ควัน และสามารถใช่วิธีการวิเคราะห์หาปริมาณ DET โดยใช้ NMR สำหรับในขั้นตอนการให้ความร้อนเพื่อให้ DET ทำปฏิกิริยากับ NaOH มีข้อเสนอแนะว่าควรเปลี่ยนจากการต้มโดยนำขวดรูปชมพู่ตั้งบน Hot plate มาเป็นการใช้ชุดรีฟลักซ์ และควรทำการทดลองหาเวลาที่ใช้ในการให้ความร้อนเพื่อให้แน่ใจว่า DET ทำปฏิกิริยาเคมีกับ NaOH หมด

ในการวิเคราะห์หากต้องการ เปรียบเทียบ NMR สเปกตรัมของผลิตภัณฑ์กับ NMR สเปกตรัมของเม็ด PET สามารถหา NMR สเปกตรัมของเม็ด PET ได้โดยใช้ NMR ชนิดที่ใช้วิเคราะห์ของแข็ง เนื่องจากเม็ด PET ละลายในตัวทำละลายได้ยากจึงไม่สามารถใช้ NMR ชนิดที่ใช้วิเคราะห์ของเหลวได้

ในขั้นตอนการวิเคราะห์เพื่อพิจารณาว่า PET เกิดการสลายตัว นอกจากใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี ยังสามารถใช้วิธีการวัดค่าความหนืดของเม็ด PET แล้วเปรียบเทียบกับค่าความหนืดของผลิตภัณฑ์ ถ้าความหนืดของผลิตภัณฑ์มีค่าน้อยกว่าความหนืดของเม็ด PET แสดงว่า PET เกิดการสลายตัว การหาความหนืดของ PET ตามมาตรฐาน ASTM D4603 แสดงดังภาคผนวก ง ในขั้นตอนการหาความหนืดจะใช้อุปกรณ์ในการวัดค่าความหนืดคือ Cannon Ubbelohde Type 1B Viscometer และจะต้องละลายเม็ด PET และผลิตภัณฑ์ใน ตัวทำละลาย ตัวทำละลายที่ใช้คือ สารละลายที่ผสมระหว่างฟินอลกับ 1, 1, 2, 2- เตตระคลอโรอีเทน สำหรับการทดลองนี้ไม่มีอุปกรณ์ที่ใช้ในการวัดค่าความหนืดรวมทั้งตัวทำละลายที่ใช้เป็นสารอันตราย ในการทดลองนี้จึงวิเคราะห์โดยอาศัยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี โดยการวิเคราะห์จะพิจารณาพีกที่แสดงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล

การทดลองนี้เป็นการศึกษาเบื้องต้นการสลายตัว PET ด้วยเอทานอล ในขั้นตอนการวิเคราะห์จะวิเคราะห์หาว่าในผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มให้ DET เป็นองค์ประกอบและวิเคราะห์หาปริมาณ DET ในผลิตภัณฑ์ที่เป็นของผสมที่มีลักษณะเป็นไข โดยที่ไม่ได้ทำการแยก DET ออกจากของผสมก่อนนำไปไทเทรต เนื่องจากวิธีการแยก DET มีความยุ่งยาก แต่อย่างไรก็ตามในการศึกษาในขั้นสูง ก่อนจะทำการไทเทรตหาปริมาณของ DET ควรทำการแยก DET ออกจากของผสมเพื่อให้การวิเคราะห์มีความถูกต้องมากขึ้นเพราะการที่ไม่แยก DET ออกจากของผสมอาจมีสารบางตัวในของผสมทำปฏิกิริยากับ NaOH ทำให้ปริมาณของ DET ที่คำนวณได้มีค่าสูงกว่าความเป็นจริง

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Scheirs, J. *Polymer Recycling: Science, Technology and Application*. John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [2] Sakata, Y.; Uddin, M.A.; Koizumi, K. and Murata, K. Thermal degradation of polyethylene mixed with poly(vinyl chloride) and poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 53, 1996, pp. 111-117.
- [3] Chiu, S.J. and Cheng, W.H. Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 63, 1999, pp. 407-412.
- [4] McIntosh, M.J.; Arzoumanidis, G.G. and Brockmeier, F.E. Recovery of Fuels and Chemicals Through Catalytic Pyrolysis of Plastic Wastes. *Environment Progress*, 17, 1998, pp. 19-23.
- [5] Salamone, J.C. *Polymeric Materials Encyclopedia*. 8, CRC Press, USA, 1988.
- [6] ดวงกมล ทองคนารักษ์, ธันรัช ฤทธิ์น้ำ และ วศิณ ชูโชติถาวร. การสลายตัวเพียงบางส่วนด้วยความร้อนของ Poly(ethylene terephthalate): การเปลี่ยนพลาสติกให้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง. โครงการพิเศษ, ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม, คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2537.
- [7] Chang, S.J.; Sheen, Y.C.; Chang, R.S. and Chang, F.C. The thermal degradation of phosphorus containing copolyesters. *Polymer Degradation and Stability*, 54, 1996, pp. 365-371.
- [8] สุพันธ์ ชัยนะกุล. ผศ.ดร. เคมีโพลีเมอร์. ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒประสานมิตร.
- [9] Williams, E.A. and Williams, P.T. The pyrolysis of individual plastics and a plastic mixture in a fixed bed reactor. *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 70, 1997, pp 9-20.
- [10] กรมควบคุมมลพิษ, กระทรวงวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและสิ่งแวดล้อม, แผนการศึกษาแนวทางการลดมลพิษโดยพัฒนาของเสียหรือวัสดุเหลือใช้ นำกลับมาใช้ใหม่ โครงการป้องกันและแก้ปัญหามลพิษจากสารพิษและกากของเสีย, มีนาคม, 2541.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] Day, M.; Parfenov, V. and Wiles, D.M. Combustion and Pyrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate). III. The Effect of Tris(2,3-Dibromopropyl) Phosphate on the Products of Pyrolysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 1982, pp. 575-589.
- [12] Edge, M.; Wiles, R.; Allen, N.S.; McDonald, W.A. and Mortlock, S.V. Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyester-I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 53, 1996, pp. 141-151.
- [13] Parzon, D. and Spychaj, T. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res*, 36, 1997, pp. 1373-1383.
- [14] Collins, E.A.; Bares, J. and Billmeyer, F.W., Jr. *Experiments in Polymer Science*. John Wiley & Sons, NewYork, 1992.
- [15] แม้น อมรดิษฐ์, อมร เพชรธม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, พิมพ์ครั้งที่ 1, กรุงเทพฯ :ห้างหุ้นส่วนจำกัดโรงพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534.
- [16] American Society for Testing and Materials, *Annual Book of ASTM Standards*. Section 8, 1992.
- [17] Brandrub, J. and Immergut, E.H. *Polymer Handbook*. 3<sup>rd</sup> ed., pp. V/101-V/106.
- [18] <http://webbook.nist.gov>.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

## ปริมาณของ HCl ที่ใช้ในการไทเทรต

ตารางที่ ก.1 ปริมาณของ HCl ที่ใช้ในการไทเทรต

สารตัวอย่าง	ปริมาณ HCl (มิลลิลิตร)					
	5 ชั่วโมง			15 ชั่วโมง		
	ครั้งที่1	ครั้งที่2	เฉลี่ย	ครั้งที่1	ครั้งที่2	เฉลี่ย
PET	31.0	34.8	32.9	26.0	25.1	25.6
PET + Zn(OAc) <sub>2</sub>	10.5	14.6	11.1	14.0	13.1	13.6
PET + SnCl <sub>2</sub>	16.2	15.8	16.0	22.4	20.2	21.3
PET + Co(OAc) <sub>2</sub>	14.1	13.5	13.8	17.0	16.3	16.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

## การคำนวณหาค่าจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา

จากการไทเทรตแบบย้อนกลับ เมื่อได้ค่าความเข้มข้นของ HCl ที่ใช้ในปฏิกิริยาสามารถคำนวณหาค่าจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา เพื่อหาแนวโน้มของปริมาณ DET

ตัวอย่างการคำนวณ

พิจารณาการไทเทรตครั้งที่ 1 ที่เวลา 5 ชั่วโมง สารตัวอย่างคือ PET

จากการทดลองจะได้

$$C_1 = \text{ความเข้มข้นของสารละลาย HCl} = 0.38 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$V_1 = \text{ปริมาณของสารละลาย HCl ที่ใช้ในการไทเทรต} = 32.9 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$C_2 = \text{ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH} = 0.39 \text{ โมลต่อลิตร}$$

$$V_2 = \text{ปริมาณของสารละลาย NaOH ที่มากเกินไป} = 100 \text{ มิลลิลิตร}$$

$M_1$  = จำนวนโมลของ HCl ที่ใช้ในการไทเทรต

$$\begin{aligned} M_1 &= C_1 V_1 / 1000 \\ &= (0.38 \times 32.9) / 1000 \\ &= 0.0125 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$M_2$  = จำนวนโมลของ NaOH ที่มากเกินไป

$$\begin{aligned} M_2 &= C_2 V_2 / 1000 \\ &= (0.39 \times 100) / 1000 \\ &= 0.039 \text{ โมล} \end{aligned}$$

$M_3$  = จำนวนโมลของ NaOH ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

$$M_3 = M_1 = 0.0125 \text{ โมล}$$

$M_4$  = จำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา

$$\begin{aligned} M_4 &= M_2 - M_3 = 0.039 - 0.0125 \text{ โมล} \\ &= 0.0265 \text{ โมล} \end{aligned}$$

ผลการคำนวณทั้งหมดของแต่ละสารตัวอย่างแสดงดังตารางที่ ข.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

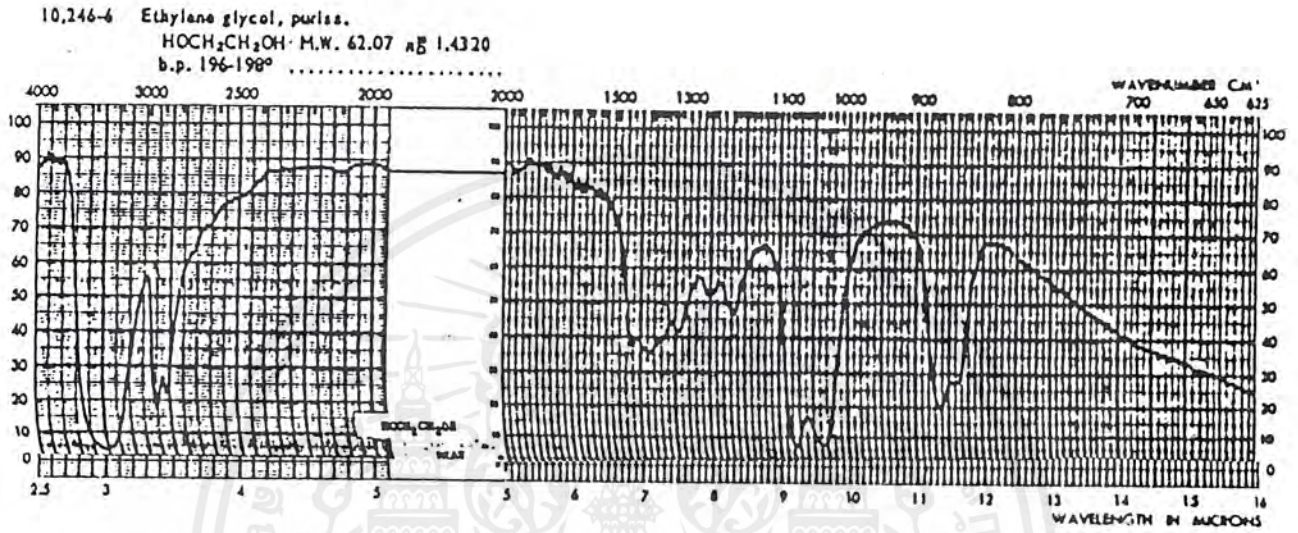
ตารางที่ ข.1 ผลการคำนวณหาจำนวนโมลของ NaOH ที่ทำปฏิกิริยา

สารตัวอย่าง	$V_1$	$M_1$	$M_2$	$V_2$	$M_3$	$M_4$
PET						
5 ชั่วโมง	32.9	0.0125	0.039	100	0.0125	0.0265
15 ชั่วโมง	25.6	0.0097	0.039	100	0.0097	0.0293
PET + $Zn(OAc)_2$						
5 ชั่วโมง	11.1	0.0042	0.039	100	0.0042	0.0348
15 ชั่วโมง	13.6	0.0051	0.039	100	0.0051	0.0339
PET + $SnCl_2$						
5 ชั่วโมง	16.0	0.0060	0.039	100	0.0060	0.0330
15 ชั่วโมง	21.3	0.0081	0.039	100	0.0081	0.0309
PET + $Co(OAc)_2$						
5 ชั่วโมง	13.8	0.0052	0.039	100	0.0052	0.0338
15 ชั่วโมง	16.7	0.0063	0.039	100	0.0063	0.0330

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค [15]

## อินฟราเรดสเปกตรัมของเอทิลีนไกลคอล



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET)<sup>1</sup>

This standard is issued under the fixed designation D 4603; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon ( $\epsilon$ ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

### 1. Scope

1.1 This test method is for the determination of the inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) (PET) soluble at 0.50 % concentration in a 60/40 phenol/1,1,2,3-tetrachloroethane solution. Some highly crystalline forms of PET may not be soluble in this solvent mixture and will require a different procedure.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 *This standard does not purport to address all of the safety problems, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.* Specific hazards statements are given in Section 8.

### 2. Referenced Documents

#### 2.1 ASTM Standards:

D 445 Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)<sup>2</sup>

D 446 Specification for Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers<sup>2</sup>

D 1972 Practice for Generic Marking of Plastic Products<sup>3</sup>

D 4019 Test Method for Moisture in Plastics by Coulometry<sup>4</sup>

E 1 Specification for ASTM Thermometers<sup>5</sup>

E 380 Practice for Use of the International System of Units (SI)<sup>6</sup>

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method<sup>6</sup>

#### 2.2 NIST Standard:

C 602 Testing of Glass Volumetric Apparatus<sup>7</sup>

### 3. Terminology

3.1 Units, symbols, and abbreviations used in this test method are those recommended in Practice E 380.

<sup>2</sup>

<sup>1</sup> This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D-20 on Plastics and is the direct responsibility of Subcommittee D20.70.05 on Analytical Methods.

Current edition approved Nov. 15, 1991. Published January 1992. Originally published as D 4603 – 86.

<sup>2</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 05.01.

<sup>3</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.02.

<sup>4</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 08.03.

<sup>5</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.03.

<sup>6</sup> Annual Book of ASTM Standards, Vol 14.02.

<sup>7</sup> Available from the National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20234.

### 3.2 Descriptions of Terms Specific to This Standard:

3.2.1 *inherent viscosity* (also known as the logarithmic viscosity number)—defined by the equation given in 11.1.

3.2.2 *PET*—as outlined in Practice D 1972, the PET acronym may be used to avoid trademark infringement and to comply with various state or federal laws.

### 4. Summary of Test Method

4.1 The inherent viscosity is determined by measuring the flow time of a solution of known polymer concentration and the flow time of the pure solvent in a capillary viscometer at a fixed temperature. The inherent viscosity value is calculated from the flow time values.

### 5. Significance and Use

5.1 The inherent viscosity is related to the composition and molecular weight of a polyester resin. It must be controlled so that the processability and end properties of the resin remain in a desired range.

### 6. Apparatus

6.1 *Cannon Ubbelohde Type 1B Viscometer*, as described in Specifications and Operating Instructions D 446.

6.2 *Viscometer Holder*.

6.3 *Electric Timer*, readable to 0.1 s, as described in Test Method D 445.

6.4 *Constant Temperature Bath*, control label at 30°C (86°F) ± 0.01°C (0.02°F).

6.5 *Kinematic Viscosity Thermometer ASTM 118* (for use at 30°C), conforming to Specification E 1.

6.6 *Temperature Controllable Magnetic Stirring Hot Plate*.

6.7 *TFE-Fluorocarbon Plastic-Coated Stirring Bars and a Magnetic Bar Retriever*.

6.8 *Volumetric Flasks and Stoppers*, 50-mL capacity, conforming to the standards of accuracy in NIST Circular No. C 602.

6.9 *Analytical Balance*, with readout to 0.0001 g.

6.10 *Borosilicate Funnels*.

6.11 *Stainless Steel Filter Screening*, 325-mesh or finer.


6.12 *Aspirator*.

6.13 *Wiley Mill Grinder*, with 20-mesh stainless steel screen.

6.14 *Drying Oven*, for equipment.

### 7. Reagents and Materials

7.1 *Purity of Reagents*—Reagent grade chemicals shall be used in all tests. Unless otherwise indicated, it is intended that all reagents shall conform to the specifications of the Committee on Analytical Reagents of the American Chem-

 D 4603

averaging. Measure the solvent flow time in the same manner as the flow time of the solution samples.

10.10 During the measurements, record the bath temperature to the nearest 0.01°C (0.02°F). The range in temperature should not exceed 0.01°C.

10.11 When measurements are completed, remove the viscometer from the bath and carefully pour the solution from the viscometer into a safety disposal container.

## 11. Calculation

11.1 Determine the inherent viscosity as follows:

$$\eta_{inh}^{30^\circ\text{C}} = \frac{\ln \eta_r}{C}$$

where:

$\eta_{inh}^{30^\circ\text{C}}$  = inherent viscosity at 30°C (86°F) and at a polymer concentration of 0.5 g/dL (dimensions of inherent viscosity are dL/g),

$\eta_r$  = relative viscosity =  $t/t_o$ ,

$t$  = average solution flow time, s,

$t_o$  = average solvent flow time, s, and

$C$  = polymer solution concentration, g/dL.

11.2 The intrinsic viscosity  $\eta$  can also be calculated from a single measurement of the relative viscosity using the Billmeyer relationship:<sup>10</sup>

$$\eta = 0.25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / C$$

## 12. Report

12.1 Report the following information:

12.1.1 Sample identification and description,

12.1.2 Sample weight,

12.1.3 Percent of inert material,

12.1.4 Sample dissolution time and temperature,

12.1.5 Average solvent flow time,

12.1.6 Average solution flow time,

12.1.7 Average viscometer bath temperature,

12.1.8 Inherent viscosity (three significant places), and

12.1.9 Intrinsic viscosity (optional).

TABLE 1 Inherent Viscosity of PET at 30°C and 0.5 % Polymer Concentration

Material	Mean	$S_r$	$S_R$	$I_r$	$I_R$
2	0.6615	0.005755	0.01233	0.0153	0.0349
1	0.6949	0.007436	0.01369	0.0210	0.0387
3	0.7819	0.006819	0.01118	0.0193	0.0316

## 13. Precision and Bias<sup>11</sup>

13.1 Table 1 is based on a round-robin test conducted in 1984, involving three materials representing different inherent viscosity levels, tested by six laboratories. For each material, all the samples were prepared by one source. Each test result was based on two individual determinations. In each laboratory, two operators obtained one test result on each material each week for three weeks.

13.2 In Table 1, for the materials indicated, and for mean values that are derived from duplicate determinations:

13.2.1  $S_r$  is the within-laboratory standard deviation of the mean, and  $I_r = 2.83 S_r$ . (See 13.2.3 for application of  $I_r$ .)

13.2.2  $S_R$  is the between-laboratory standard deviation of the mean, and  $I_R = 2.83 S_R$ . (See 13.2.4 for application of  $I_R$ .)

13.2.3 *Repeatability*—In comparing two mean values for the same material, obtained by different operators using different equipment on different days in the same laboratory, the means should be judged not equivalent if they differ by more than the  $I_r$  value for that material and condition.

13.2.4 *Reproducibility*—In comparing two mean values for the same material, obtained by different operators using different equipment on different days in different laboratories, the means should be judged not equivalent if they differ by more than the  $I_R$  value for that material and condition.

13.2.5 Any judgment in accordance with 13.2.3 and 13.2.4 will have an approximate 95 % (0.95) probability of being correct.

NOTE 2—Other materials may give somewhat different results.

NOTE 3—For further information on the methodology used in this section, see Practice E 691.

13.3 *Bias*—Since no absolute test method exists for comparison, no bias statement can be presented for this test method.

## 14. Keywords

14.1 inherent viscosity; poly(ethylene terephthalate); PET

<sup>10</sup> *Journal of Polymer Science*, Vol 4, 1949, p. 83.

<sup>11</sup> Supporting data are available from ASTM Headquarters. Request RR D20-1132.

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ical Society where such specifications are available.<sup>8</sup> Other grades may be used, providing it is first ascertained that the reagent is of sufficiently high purity to permit its use without lessening the accuracy of the determination.<sup>9</sup>

7.2 *Phenol/1,1,2,2-tetrachloroethane Solution*, (PET), 60/40 weight % mixture (0.5 % moisture maximum, protected in such a manner as to maintain this maximum level). The PET should be protected against the degradation which can occur during the heating stage in 10.3 through the addition of a hydrogen chloride scavenger to the solvent, such as 0.2 weight % *n*-octyl-bis-(isooethyl mercaptoacetate).<sup>11</sup>

7.3 *Reagent Grade Methylene Chloride and Acetone*, rinsing solvents.

7.4 *Chromic Acid*, cleaning solution.

## 8. Hazards

8.1 The solvent used in this procedure is a mixture of 60 weight % phenol and 40 weight % 1,1,2,2-tetrachloroethane. Both compounds and the mixture are toxic and require care in handling. Reference should be made to the material safety data sheets available from the suppliers of these compounds for dealing with the hazards they present. In addition to using a hood for adequate ventilation in handling these materials, protection against skin contact is essential.

8.2 The material safety data sheets for methylene chloride, acetone, and the chromic acid solution used for cleaning the testing equipment should also be obtained from their suppliers and consulted before use.

## 9. Conditioning

9.1 If the sample of PET contains 0.5 % or more of inert material such as titanium dioxide or glass fiber, determine the amount of inert material accurately by a procedure suitable for the type of inert material present.

9.2 If the sample is suspected of being wet (in excess of the moisture level derived from exposure to ambient humidity conditions), dry the sample in an oven for a suggested minimum of 2 h at  $65^{\circ}\text{C}$  ( $149^{\circ}\text{F}$ )  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  ( $9^{\circ}\text{F}$ ) or until a constant weight of  $\pm 0.1$  % is reached. Moisture picked up from ambient humidity will weigh 0.30 % and can be neglected in this procedure. (See Note 1.)

NOTE 1—Test Method D 4019 or another suitable technical method may be used to determine moisture content.

9.3 If the sample is difficult to dissolve, it may be desirable to grind it to a 20-mesh screen size in a Wiley Mill. Care must be taken not to overheat the sample during the grinding operation. A low temperature can be maintained by grinding in the presence of dry ice or liquid nitrogen. Grind a 15 to 20 g sample, representative of the entire lot being tested. Drying may be necessary after the dry ice grinding step.

## 10. Procedure

10.1 Accurately weigh between 0.2475 and 0.2525 g

(accurate to  $\pm 0.0002$  g) of sample into a clean, dry 50-mL volumetric flask. If the sample contains more than 0.5 % inert material, weigh the amount of sample necessary to give the specified amount of PET.

10.2 Place a TFE-fluorocarbon plastic-coated stirring bar into the flask and add approximately 25 mL of solvent. Prepare one flask without any sample present. Cap the flasks.

10.3 Place the flasks in steel beakers and place on a magnetic hot plate which has been preheated to  $110^{\circ}\text{C}$  ( $230^{\circ}\text{F}$ )  $\pm 10^{\circ}\text{C}$  ( $18^{\circ}\text{F}$ ). Heat the flasks for 15 min while stirring. Remove flasks and inspect for undissolved PET. If a sample does not dissolve completely, extend the stirring time for up to 30 more min while inspecting the sample at 10-min intervals. If the sample fails to dissolve completely at this time, this procedure is not applicable.

10.4 When the samples have completely dissolved, remove the flasks from the hot plate and allow them to cool to approximately room temperature. Remove the stirring bars with a magnetic retriever and wash the bar with fresh solvent, letting the wash solvent fall back into the volumetric flask. Add additional solvent to a level about 1 cm (0.4 in.) below the 50-mL mark. Place the flasks in the constant temperature bath preset at  $30^{\circ}\text{C}$  ( $86^{\circ}\text{F}$ )  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$  ( $0.02^{\circ}\text{F}$ ). Allow the flasks to sit for 10 min to reach the bath temperature. Invert the stoppered flasks to wash down solvent droplets adhering to the flask walls above the polymer solution, and add sufficient solvent to raise the liquid level up to the 50-mL mark.

10.5 Pour the solution into a clean, dry, Cannon-Ubbelohde viscometer by passing it through a funnel and filter screen into the top of the larger viscometer tube. Fill the viscometer to a level between the level lines on the large reservoir bulb at the bottom of the larger tube. Remove the funnel and place the viscometer in the constant temperature bath preset at  $30^{\circ}\text{C}$  ( $86^{\circ}\text{F}$ )  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$  ( $0.02^{\circ}\text{F}$ ). Allow at least 15 min for the temperature of the solution in the viscometer to reach equilibrium.

10.6 Using suction from an aspirator, draw the solution through the capillary to a level above the top calibration mark. Regulate the level by capping the breather tube with one rubber-gloved finger and carefully applying suction to the top of the capillary tube. Use care to prevent splashing or bubble formation. A valve in the aspirator line may be useful to control the suction.

10.7 Let the sample solution or solvent flow back down the capillary tube by removing the suction from the top of the capillary tube and by removing the finger from the top of the breather tube. The first flow is a rinse to wet the capillary bulb and finally equilibrate the sample solution to the bath temperature.

10.8 After the solution has drained out of the capillary, repeat 10.6 and 10.7 and time the period required for the liquid to fall back from the higher calibration mark to lower calibration mark above the capillary. Use the electric timer for this measurement. The bottom of the meniscus of the liquid surface is used for determining the times at which the liquid surface flows past the calibration marks.

10.9 Record the flow time and repeat the measurement three more times. Average these results unless the range in time exceeds 0.2 s, in which case make additional measurements until four within a range of 0.2 s are obtained for

<sup>8</sup> "Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications," Am. Chemical Soc., Washington, DC. For suggestions on the testing of reagents not listed by the American Chemical Society, see "Analar Standards for Laboratory Chemicals", BDH, Ltd., Poole, Dorset, U.K., and the "United States Pharmacopoeia."

<sup>9</sup> Available from M&T Chemicals, Inc., P. O. Box 1104, Rahway, NJ 07065.

## ภาคผนวก จ

## คุณสมบัติของ PET [17]

# Physical Constants of Poly(oxyethylene-oxyterephthaloyl) (Poly(ethylene terephthalate))

E. L. Lawton

Fiber Glass Research Center  
PPG Industries, Inc.  
Pittsburgh, Pennsylvania

E. L. Ringwald

Consultant, Man-made Fibers  
4337 Mill Village Road  
Raleigh, North Carolina

Properties of films are given for Mylar® Type A (DuPont) biaxially oriented and crystalline films. Properties of filaments are given for various products.

Property	Value	Ref.	Property	Value	Ref.
<b>Birefringence of Filaments.</b> (sodium light)*					
		1	<b>Coefficient of Thermal Expansion.</b> (film), (K <sup>-1</sup> )		
			20°C–50°C	1.7 × 10 <sup>-5</sup>	2,3
			Melt	6.55 × 10 <sup>-4</sup>	5
<b>Coefficient of Volume Expansion.</b> (K <sup>-1</sup> )					
					7
			Crystalline, below T <sub>g</sub>	1.7 × 10 <sup>-4</sup>	
			Crystalline, above T <sub>g</sub>	3.94 × 10 <sup>-4</sup>	
<b>Compressibility.</b> (melt) (MPa) × 10 <sup>5</sup>					
				6.99	5
<b>Conductivity for Direct Current.</b>					
(See Fig. 1 overleaf)					
<b>Crystallographic Data.</b> See Unit cell.					
<b>Density.</b> (Mg m <sup>-3</sup> ) = (g cm <sup>-3</sup> )					
			Amorphous, non-oriented	1.335	9
			Partly cryst., non-oriented	1.385	9
			Partly cryst., oriented	1.390	9
			Highly cryst., non-oriented	1.420	10
			Calculated, crystal	1.515	11
				(1.501)	12
<b>Dielectric Strength.</b> (film) (V cm <sup>-1</sup> )					
			23°C, 60 Hz	2.95 × 10 <sup>6</sup>	2,3
			150°C, 60 Hz	2.75 × 10 <sup>6</sup>	
<b>Bursting Strength.</b> (g cm <sup>-2</sup> )					
1 mil film, 23°C,	46 × 10 <sup>2</sup>	2,3			
<b>Brillouin Light Scattering.</b> See Ref. 4					
<b>Coefficient of Friction.</b> (film)					
Kinetic, film to film	0.45	2,3			
film to steel	0.14	6			
<b>Coefficient of Thermal Conductivity.</b> (film) (W m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )					
(Also see Thermal conductivity).					
100°C,	57.5 × 10 <sup>-3</sup>	2,3			

\*Value sensitive to semicrystalline morphology.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

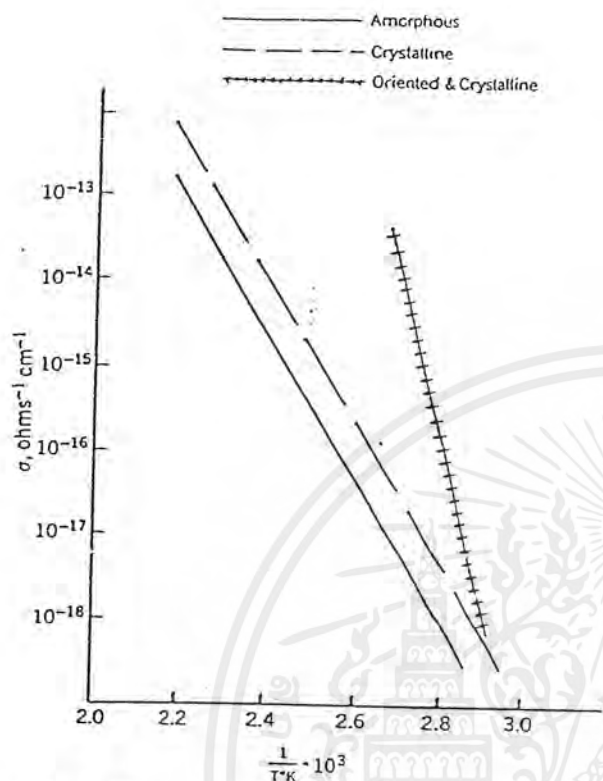


FIGURE 1 Direct current conductivity at various temperatures and degrees of orientation and crystallinity (8)

Property	Value	Ref.
Enthalpy of Fusion (kJ mol <sup>-1</sup> )	2.69	10
Entropy of Fusion (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	48.6	10
Folding Endurance (film) (cycles) 23°C,	300,000	2,3
Glass Transition Temperature* (°C)		
Amorphous	67	7,14
Crystalline	81	14
Crystalline and oriented	125	15

Heat capacity. See Specific heat.		
Heat of Combustion (kJ kg <sup>-1</sup> )	-2.16 × 10 <sup>4</sup>	16
Heat of Sorption (film) (kJ kg <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )		
Carbon dioxide	-3.1 × 10 <sup>4</sup>	17
Methane	-2.3 × 10 <sup>4</sup>	
Hygroscopic Coefficient of Expansion (film) (cm cm <sup>-1</sup> % R.H. <sup>-1</sup> ) 20-92% RH,	1.1 × 10 <sup>-5</sup>	2,3
Impact Strength (film) (J m <sup>-1</sup> ) 23°C,	2.4 × 10 <sup>7</sup>	2,3
Infrared Spectra. See Refs.		18-25

Insulation Resistance (film) (Mohm m/dfs)		
100°C	5300	26,27,28
130°C	400	
150°C	100	

Melting Point (°C)		
Equilibrium	280(310)	11(12)
Commercial PET (metastable crystallites)	250-265	2,3
Effect of diethylene glycol content	See Fig. 2 overleaf	29

Melt Viscosity vs. Intrinsic Viscosity

Melt Viscosity (Pa s) 280°C*	Intrinsic Viscosity in s-tetrachloroethane/phenol (40/60), (ml g <sup>-1</sup> ), 30°C
0.45	10
4.5	20
25.0	30
95.0	40
115.0	50
145.0	60
800.0	70
1180.0	80
2000.0	90

\*Taken from Figure 14 of Ref. 2.

Property	Value	Ref.
Dielectric Constant (film)		2,3
23°C, 60 Hz	3.30	
23°C, 1 kHz	3.25	
23°C, 1 MHz	3.0	
23°C, 1 GHz	2.8	
150°C, 60 Hz	3.7	
Dissipation Factor (film)		2,3
23°C, 60 Hz	0.0025	
23°C, 1 kHz	0.0050	
23°C, 1 MHz	0.016	
23°C, 1 GHz	0.003	
150°C, 60 Hz	0.00040	
Elastic Constants (filaments) (Pa <sup>-1</sup> )		13
Oriented		
S <sub>11</sub> transverse	16 × 10 <sup>-10</sup>	
S <sub>33</sub> longitudinal	0.71 × 10 <sup>-10</sup>	
S <sub>44</sub> torsional	14 × 10 <sup>-10</sup>	
S <sub>12</sub>	-5.8 × 10 <sup>-10</sup>	
S <sub>13</sub>	-0.31 × 10 <sup>-10</sup>	
Unoriented		
S <sub>11</sub> or S <sub>33</sub> extensional	4.4 × 10 <sup>-10</sup>	
S <sub>44</sub> torsional	11 × 10 <sup>-10</sup>	

\*Value sensitive to semicrystalline morphology.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

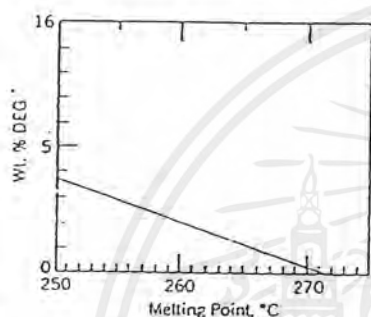
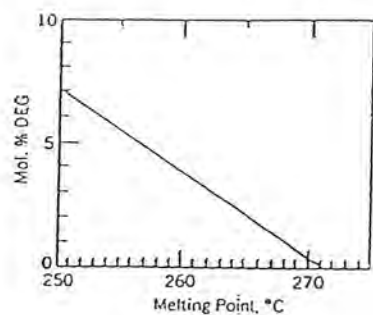


Figure 2 Effect of diethylene glycol (DEG) content on melting point. Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ ) =  $271 - 3(\text{mol}\% \text{ deg})$  (2,29).

Property	Value	Ref.
<i>Oligomers—cyclic</i>		
CYCLIC DIMER		
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	175, 224	33
	229	35
Unit cell (nm)	$a = 0.858$ $b = 1.275$ $c = 0.801$ $\beta = 90.7^{\circ}$	35

CYCLIC TRIMER (B-TYPE CRYSTAL)		
Melting point, ( $^{\circ}\text{C}$ )	319	33
	317–320	36
	321	37
Crystalline transition, ( $^{\circ}\text{C}$ ) (A-type $\rightarrow$ B-type)	199	37
	195	38

CYCLIC TETRAMER*		
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	326	33

CYCLIC PENTAMER		
Melting point ( $^{\circ}\text{C}$ )	256	33

*Oligomers—Isolation.* See Ref. 39.

*Optical Haze.* \*\* (ASTM D1003-61) See Ref. 40

*Permeability.* (film) See corresponding chapter in this handbook.

*Photoacoustic Spectroscopy.* See Ref. 41

*Poisson's Ratio.* (Oriented filament) 13

Extensional 0.44  
Transverse 0.37

*Raman Spectra.* 21,42–46  
Frequency, ( $\text{cm}^{-1}$ )

1730
1618
1096
857
632
278

*Refractive Index.* (film), (Na Light) 2

Amorphous, $25^{\circ}\text{C}$	1.5760
Crystalline and biaxially oriented, $23^{\circ}\text{C}$	1.64

*Refractive Index Increment (specific).* ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )  
(in hexafluoroisopropanol solution) 47

$0.257 \pm 0.004$

*Resistivity.* 2,3

Surface, ( $\text{ohm cm}^{-2}$ )

$23^{\circ}\text{C}$ , 30% R.H.	$2 \times 10^{13}$
$23^{\circ}\text{C}$ , 80% R.H.	$2 \times 10^{11}$

Volume, ( $\text{ohm cm}$ )

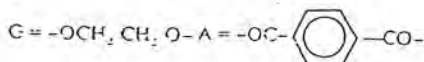
$23^{\circ}\text{C}$	$10^{12}$
$150^{\circ}\text{C}$	$10^{14}$

Property	Value	Ref.
Moisture Absorption. (%) Immersion in water at $25^{\circ}\text{C}$ for 1 w.	0.8	27,28

*Nuclear Magnetic Resonance Spectrum.* See refs. 13,30,31.

#### *Oligomers—acyclic*

Structure	Molecular Weight	Melting Point ( $^{\circ}\text{C}$ )	Ref.
$\text{H}(\text{GA})_1 \text{OH}$	210.2	178	32
$\text{H}(\text{GA})_2 \text{OH}$	402.4	200–205	32
$\text{H}(\text{GA})_3 \text{OH}^*$	594.6	219–223	32
		179–183	33
		186	34
$\text{H}(\text{GA})_1 -\text{G}-\text{H}$	254.2	109–110	32
$\text{H}(\text{GA})_2 -\text{G}-\text{H}$	446.4	173–174	32
$\text{H}(\text{GA})_3 -\text{G}-\text{H}$	638.6	200–205	32
$\text{H}(\text{GA})_4 -\text{G}-\text{H}$	830.8	213–216	32
$\text{H}(\text{GA})_5 -\text{G}-\text{H}$	1023.0	218–220	32
$\text{HO}-\text{A}-(\text{GA})_1 \text{OH}$	358.3	>360	32
$\text{HO}-\text{A}-(\text{GA})_2 \text{OH}$	550.5	280–281	32
$\text{HO}-\text{A}-(\text{GA})_3 \text{OH}$	742.7	268–270	32
$\text{HO}-\text{A}-(\text{GA})_4 \text{OH}$	934.9	252–255	32
$\text{HO}-\text{A}-(\text{GA})_5 \text{OH}$	1127.1	233–236	32



\*\*Value sensitive to semicrystalline morphology.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



SECTION I INTRINSIC VISCOSITY-MOLECULAR WEIGHT RELATIONSHIPS (UNFRACTIONATED)<sup>3</sup>

Solvent	T(°C)	K × 10 <sup>4</sup>	a	Molecular Weight Range × 10 <sup>-3</sup>	Method	Ref.
Trifluoroacetic acid	30	4.33	0.68	26-118	Light scattering	69
Tetrachloroethane/phenol (5:3)	30	2.29	0.73	26-118	Light scattering	69
o-Chlorophenol	25	6.56	0.73	12-25	Osmometry	70
o-Chlorophenol	25	3.0	0.77	13-28	End group	71
Tetrachloroethane/phenol (1:1)	25	2.1	0.82	5-25	End group	72
Tetrachloroethane/phenol (1:1)	20	1.27	0.86	5-21	End group	73
Tetrachloroethane/phenol (1:1)	20	7.55	0.685	3-30	End group	54
Phenol/2,4,6-trichlorophenol (10:7)	29.8	2.10	0.80	1-8	End group	74
o-Chlorophenol	25	6.31	0.658	6-70	Size exclusion chromatography	
Phenol/tetrachloroethane (3:2)	25	7.44	0.548	6-70	Light scattering	75
Hexafluoroisopropanol	25	5.20	0.695	6-70	Light scattering	75
Pentafluorophenol	25	3.85	0.723	6-70	Light scattering	75
Hexafluoroisopropanol/pentafluorophenol (1:1)	25	4.50	0.705	6-70	Light scattering	75
Methylene chloride/hexafluoroisopropanol (7:3)	-	4.03	0.691	-	Size exclusion chromatography	76
o-Chlorophenol/chloroform (1:3)	25	1.49	0.56	9-100	Chromatography	77

 $[\eta] = K \times M^a$ 
TABLE II INTRINSIC VISCOSITY-MOLECULAR WEIGHT RELATIONSHIPS (FRACTIONATED)<sup>4</sup>

Solvent	T(°C)	K × 10 <sup>4</sup>	a	Molecular Weight Range × 10 <sup>-3</sup>	Method	Ref.
o-Chlorophenol	25	1.9	0.81	15-36	End group	78
Dichloroacetic acid	25	67	0.47	15-38	End group	78
Trifluoroacetic acid	25	14	0.64	15-38	End group	78
Phenol/tetrachloroethane (2:3)	25	14	0.64	15-38	End group	78
o-Chlorophenol	25	4.25	0.69	20-100	Sedimentation & diffusion	79
Tetrachloroethane/phenol (1:1)	20	0.9	0.87	5-21	End group	73
Phenol/dichloroethane (2:5)	20	0.92	0.85	8-30	End group	53
o-Chlorophenol/chloroform (1:9)	25	0.584	0.91	4-30	Size exclusion chromatography	80

 $[\eta] = K \times M^a$ 

## REFERENCES

- G. Farrow, J. Bagley, *Textile Res. J.*, **32**, 587 (1962).
- C. J. Heffelfinger, K. L. Knox, "Polyester Films," in "The Science and Technology of Polymer Films", Vol. 11, O. J. Sweeting (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 587.
- J. M. Hawthorne, C. J. Heffelfinger, K. L. Knox, "Polyester Films," in *Encyclopedia of Polymer Science*, Vol. 11, H. F. Mark and N. G. Gaylord (eds.), Interscience, New York, 1969, p. 42.
- D. B. Cavanaugh and C. H. Wang, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1911 (1981).
- H. W. Starkweather Jr., Paul Zoller, G. A. Jones, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **21**, 295 (1983).
- Y. Yamada, K. Tanaka, *Proc. ACS Div. Polym. Mater. Sci. Eng.*, **50**, 462 (1984).
- H. J. Kolb, E. F. Izard, *J. Appl. Phys.*, **20**, 564 (1949).
- L. E. Amborski, *J. Polym. Sci.*, **62**, 331 (1962).
- A. B. Thompson, D. W. Woods, *Nature*, **176**, 78 (1955).
- A. Mehta, U. Gaur, B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **16**, 289 (1978).
- S. Fakirov, E. W. Fisher, G. H. Schmidt, *Makromol. Chem.*, **176**, 2459 (1975).
- Y. Kinoshita, R. Nakamura, Y. Kitano, T. Ashida, *Polymer Preprints*, **20**, 454 (1979).
- I. M. Ward, *J. Macromol. Sci. B*, **1**, 667 (1967).
- O. B. Edgar, R. Hill, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1 (1952).
- D. W. Woods, *Nature*, **174**, 753 (1954).
- R. B. LeBlanc, *J. Am. Assoc. Textile Chem. Color.*, **2**, 123 (1970).
- W. R. Vieth, H. H. Alcalay, A. J. Frabetti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2125 (1964).
- S. Krimm, *Fortschr. Hochpolymer Forsch.*, **2**, 51 (1960).
- J. L. Koenig, M. J. Hannon, *J. Macromol. Sci. B*, **1**, 119 (1967).
- T. R. Manley, D. A. Williams, *J. Polym. Sci. C*, **22**, 1009 (1969).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

21. F. J. Boerio, S. K. Bahl, G. E. McGraw, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1029 (1976).
22. W. Frank, H. Fiedler, W. Strohmeier, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **34**, 75 (1978).
23. F. J. Boerio, J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 1517 (1971).
24. J. L. Koenig, D. Kormos, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy of the Polymeric Amorphous Phase," in *Contemporary Topics in Polymer Science*, Vol. 3, M. Shen (Ed.), Plenum, New York, 1979.
25. W. F. X. Frank, W. Strohmeier, M. L. Hallensleben, *Polymer*, **22**, 615 (1981).
26. DuPont Technical Bulletin No. 1-2-53.
27. DuPont Technical Bulletin No. M-1A.
28. D. D. Lanning, *Prod. Eng.*, July, 1987 (1956).
29. R. Jannssen, H. Ruyschaert, R. Vroom, *Makromol. Chem.*, **77**, 153 (1964).
30. D. L. Vanderhart, G. G. A. Bohm, V. D. Mochel, *Polym. Preprints*, **22**, 261 (1981).
31. S. Nohara, *Chem. High Polym. (Japan)*, **14**, 318 (1957).
32. H. Zahn, G. B. Gleitsmann, *Angew. Chem.*, **75**, 772 (1963).
33. L. H. Peebles Jr., M. W. Huffman, C. T. Ablett, *J. Polym. Sci. A-1*, **7**, 479 (1969).
34. H. Binder. U.S. Pat. 2,855,432.
35. H. Repin, E. Papanikolaou, *J. Polym. Sci. A-1*, **7**, 3426 (1969).
36. F. L. Hamb. L. C. Trent, *J. Polym. Sci. B*, **5**, 1057 (1967).
37. E. Ito, S. Okajima, *J. Polym. Sci. B*, **7**, 583 (1966).
38. G. L. Binns, *Polymer*, **7**, 583 (1966).
39. W. R. Hudgins, K. Theurer, T. Mariani, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symposium*, **34**, 145 (1978).
40. S. A. Jabarin, *Polym. Engineer. Sci.*, **22**, 815 (1982).
41. E. Balizer, H. Talaat, *J. Phys.*, **44**, C6-131 (1983).
42. A. J. Melveger, *J. Polym. Sci. A-2*, **10**, 317 (1972).
43. G. E. McGraw, *Polym. Preprints*, **11**, 1122 (1970).
44. F. J. Beblase, M. L. Mckenlyv, M. Lewin, B. J. Bulkin, *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **23**, 109 (1985).
45. J. Purvis, D. I. Bower, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1461 (1976).
46. J. Derouault, P. J. Hendra, M. E. A. Cudby, G. Fraser, J. Walker, H. A. W. Willis, *Proceeding Third International Conference on Raman Spectroscopy*, Vol. I, J. P. Mathieu (Ed.), Heyden & Sons, 1973, p. 277.
47. S. A. Berkowitz, *J. Liquid Chromatog.*, **6**, 1359 (1983).
48. Y. H. Park, M. S. Rhim, *J. Korean Soc. Textile Eng. Chem.*, **35** (1983).
49. D. R. Gregory, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1479 (1972).
50. W. R. Moore, R. P. Sheldon, *J. Textile Inst.*, **50**, T294 (1959).
51. A. Gordienko, *Faserforsch. Textiltech.*, **4**, 199 (1953).
52. A. A. Geller, A. A. Konkin, V. A. Myagkov, *Khim. Volokna*, **3**, 10 (1960).
53. Ye. V. Kuznetsova, A. O. Vizek, I. M. Shermergorn, S. S. Tyulenev, *Vysokomolekul. Soedin.*, **2**, 205 (1960).
54. M. M. Koepp, H. Wemer, *Makromol. Chem.*, **32**, 79 (1959).
55. E. Turska-Kusmierz, T. Skwarski, *Prace Inst. Wlokiennictwa*, **2**, 49 (1953).
56. W. W. Moseley Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 266 (1960).
57. C. W. Smith, M. Dole, *J. Polym. Sci.*, **20**, 37 (1956).
58. A. Assfalg, *J. Phys. Chem. Solids*, **36**, 1389 (1975).
59. D. Grieg, M. S. Sahota, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **16**, L1051 (1983).
60. A. B. Thompson, *J. Polym. Sci.*, **34**, 741 (1959).
61. Ludewig, *Polyester Fibers. Chemistry and Technology*, Wiley-Interscience, 1964.
62. D. H. Kaelble, *J. Adhesion*, **2**, 66 (1970).
63. S. Wu, *Polymer Preprints*, **11**, 1291 (1970).
64. H. T. Patterson, K. H. Hu, T. H. Grindstaff, *Polym. Preprints*, **11**, 1299 (1970).
65. R. C. Steere, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3338 (1966).
66. R. De P. Daubeny, C. W. Bunn, C. J. Brown, *Proc. Roy. Soc. (London) A*, **226**, 531 (1954).
67. Y. Y. Tomashpol'skii, G. S. Morkova, *Polym. Sci. USSR*, **6**, 316 (1964).
68. B. V. Petukhov, *The Technology of Polyester Fibers*, Macmillan Co., New York, 1963, p. 388.
69. M. L. Wallach, *Makromol. Chem.*, **103**, 19 (1967).
70. J. Marshall, A. Todd, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 67 (1953).
71. I. M. Ward, *Nature*, **180**, 141 (1957).
72. A. Conix, *Makromol. Chem.*, **26**, 226 (1958).
73. W. Griehl, S. Neve, *Faserforsch. Textiltech.*, **5**, 423 (1954).
74. N. G. Gaylord, S. Rosenbaum, *J. Polym. Sci.*, **39**, 545 (1959).
75. S. Berkowitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4353 (1984).
76. J. R. Overton, H. L. Browning, *Org. Coatings Appl. Polym. Sci. Proc.*, **48**, 940 (1983).
77. S. A. Jabarin, D. C. Balduff, *J. Liquid Chromatog.*, **5**, 1825 (1982).
78. W. R. Moore, D. Sanderson, *Polymer*, **9**, 153 (1968).
79. Von G. Meyerhoff, S. Shimotsuma, *Makromol. Chem.*, **135**, 195 (1970).
80. M. Sang, N. Jin, *J. Liquid Chromatog.*, **5**, 1665 (1982).

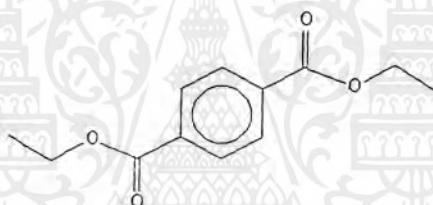
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

คุณสมบัติของ DET [18]

## Diethyl p-phthalate

- **Formula:**  $C_{12}H_{14}O_4$
- **Molecular Weight:** 222.24
- **CAS Registry Number:** 636-09-9
- **Chemical Structure:**



This structure is also available as a 2d Mol file.

- **Other Names:** 1,4-Benzenedicarboxylic acid, diethyl ester; Terephthalic acid, diethyl ester; Diethyl terephthalate; p-Diethyl phthalate; Diethyl ester of 1,4-Benzenedicarboxylic acid

## Condensed phase thermochemistry data

Constant pressure heat capacity of liquid.

$C_{p,liquid}$ (J/mol*K)	Temperature (K)	Reference	Comment
381.	320.	Smith and Dole. 1956	T = 43 to 75°C. Equation only.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Phase change data

Quantity	Value	Units	Method	Reference	Comment
$T_{\text{fus}}$	317.	K	N/A	Buckingham and Donaghy. 1982	

## Reduced pressure boiling point

$T_{\text{boil}}$ (K)	Pressure (bar)	Reference
415.2	0.003	Weast and Grasselli. 1989
415.	0.003	Buckingham and Donaghy. 1982

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้