สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจากขวด PET ที่ใช้แล้วเป็นสารเติมแต่งใน PVC

UTILIZATION OF GLYCOLYZED PRODUCT FORM POST-CONSUMER POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BOTTLES AS ADDITIVE FOR PVC

T117294

กนกนันท์ พฤกษพนาสรรค์

รองรัตน์ ธรฤทธิ์

วันวิสา มายาตร

ก 124
2553

เลขหมู่
เลขทะเบียน 117294
วัน,เดือน,ปี 20 ก.ค. 2554

b. 12337675
i.

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

UTILIZATION OF GLYCOLYZED PRODUCT FORM POST-CONSUMER POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BOTTLES AS ADDITIVE FOR PVC

KANOKNAN PRUEKPANASAN

RONGRAT TORARIT

WANWISA MAYART

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT

OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE

IN DEPARTMENT OF CHEMISTRY

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2010

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ การนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้วเป็นสารเติมแต่งสำหรับพีวีซี

Utilization of Glycolyzed Product form Post-Consumer Poly(ethylene terephthalate) Bottles as Additive for PVC

ชื่อนักศึกษา นางสาวกนกนันท์ พฤกษพนาสรรค์ 50050286

นางสาวรองรัตน์ ธรฤทธิ์ 50050364

นางสาววันวิสา มายาตร 50050376

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2553

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์	
ผศ.ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์	
ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ การนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้วเป็นสารเติมแต่งสำหรับพีวีซี

ชื่อนักศึกษา นางสาวกนกนันท์ พฤกษพนาสรรค์
นางสาวรองรัตน์ ธรฤทธิ์
นางสาววันวิสา มายาตร

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา 2553
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการนำผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของขวด PET ที่ใช้แล้วมาใช้เป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูปแผ่น PVC โดย PET ถูกทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอลและไดเอทิลีนไกลคอล โดยใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแปรที่ทำการศึกษาได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต เวลาในการทำปฏิกิริยา และชนิดของไกลคอล ผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสถูกวิเคราะห์เลขไฮดรอกซิล น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และโครงสร้าง จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณไกลคอลและเวลาของปฏิกิริยา น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสลดลง เมื่อใช้ไกลคอลต่างชนิดกันพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยามีค่ามากกว่าที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา

การขึ้นรูปแผ่น PVC ทำโดยผสมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยใกล้เคียงกับ DOP และสารเติมแต่งอื่นๆกับ PVC เรซิน โดยเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสและ DOP ในสัดส่วนที่ต่างกันในแต่ละสูตร แล้วทำการผสมด้วยเครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง จากนั้นนำไปขึ้นรูปด้วยเครื่องหล่อพิมพ์แบบอัด ทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ของแผ่น PVC ได้แก่สมบัติเชิงกล เสถียรภาพทางความร้อน อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และตรวจสอบลักษณะพื้นผิว จากการทดลองพบว่า PVC ที่เติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส จะมีสมบัติด้านความแข็งและค่ามอดุลัสเพิ่มขึ้น แต่ค่าการดึงยืด ณ จุดขาดลดลง เมื่อเทียบกับ PVC ที่เติม DOP เพียงอย่างเดียว ดังนั้นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจึงเหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งใน PVC เพื่อช่วยลดปริมาณการใช้ DOP ให้น้อยลง

คำสำคัญ : พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ไกลโคไลซิส พีวีซี สารเติมแต่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title Utilization of Glycolyzed Product form Post-Consumer Poly(ethylene terephthalate) Bottles as Additive for PVC

Students Miss Kanoknan Pruekpanasan
Miss Rongrat Torarit
Miss Wanwisa Mayart

Degree Bachelor of Science

Program Industrial Chemistry

Academic Year 2010

Advisor Dr. Amnat Permsubscul

ABSTRACT

This research have been studied the utilization of glycolyzed product from post-consumer PET bottles as the additive for PVC. The glycolysis of PET with ethylene glycol (EG) and diethylene glycol (DEG) catalyzed by zinc acetate can lead to the production of glycolyzed product. The ratio by mole of the glycol and polyethylene terephthalate, time of polymerization, and type of glycol were investigated. The products from glycolysis reaction were analyzed in hydroxyl value, average molecular weight and structure. From the results, the increasing of weight ratio of glycol and reaction time, the average molecular weight of glycolyzed product was decreased. Using different types of glycol found that the molecular weight of glycolyzed products which from using of ethylene glycol reaction led to higher value than using diethylene glycol.

The PVC compounding was made different formulation by mixing glycolyzed products which has the molecular weight closely to DOP in two roll mill. The sheets were then prepared in compression moulding machine. The influence of the amount of glolysis products on the properties such as mechanical properties, thermal stability, glass transition temperature (T_g) and surface characteristic of PVC compounded sheet were investigated. These test showed that the PVC sheet prepared form the adding of glycolyzed product have increase the hardness but elongation at break value was decrease when compared with PVC that was added only DOP. The result of this investigation revealed that the glycolyzed product can be used as plastic additive in PVC for reducing the usage of DOP.

Keywords : Poly(ethylene terephthalate), Glycolysis, PVC, Additive.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย ผู้จัดทำได้รับความอนุเคราะห์ จึงใคร่ขอขอบพระคุณทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือ

ขอบพระคุณ ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล อาจารย์ผู้ควบคุมโครงงานพิเศษนี้ ที่คอยให้คำแนะนำ คำปรึกษา ข้อเสนอแนะ และการดูแลเอาใจใส่ ตลอดจนให้ความช่วยเหลือในการดำเนินโครงงานพิเศษนี้มาโดยตลอด

ขอบพระคุณ รศ.ดร.ภัทธาวุธ มนต์วิเศษ และรศ.ดร.อิทธิพล แจ้งชัด ที่เสียสละเวลาในการให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะต่างๆ

ขอบพระคุณ ผศ.ดร.ชลลดา ฤตวิรุฬห์ และ รศ.ดร.มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์ ที่ร่วมเป็นคณะกรรมการในการตรวจสอบ ให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ มาโดยตลอด

ขอบพระคุณบริษัท วีนิไทย จำกัด (มหาชน) ที่อนุเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์เรซิน ซึ่งทำให้โครงงานพิเศษฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการเคมี เคมีพอลิเมอร์ เจ้าหน้าที่ธุรการ และเจ้าหน้าที่อื่นๆในสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในเรื่องการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ สารเคมีที่ใช้ และการดำเนินการอื่นๆในการทำโครงงานพิเศษฉบับนี้

ขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่ น้อง และเพื่อนๆที่เป็นกำลังใจและช่วยสนับสนุนในการทำโครงงานพิเศษฉบับนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กนกนันท์ พฤกษพนาสรรค์
รองรัตน์ ธรฤทธิ์
วันวิสา มายาตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ (ภาษาไทย)	I
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญตาราง	V
สารบัญรูป	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงงานพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงานพิเศษ	2
1.3 ขอบเขตโครงงานพิเศษ	3
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต	4
2.1.1 วัตถุดิบในการผลิตพอลิเอทิลีนทาเรฟทาเลต	4
2.1.2 พอลิเมอไรเซชัน	6
2.1.3 สมบัติ และการนำไปใช้ประโยชน์	8
2.2 ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วยตัวทำละลาย	11
2.3 ปัญหาและอุปสรรคในการนำ PET มาใช้ใหม่	21
2.4 ปัญหาเนื่องจากการปนเปื้อน	22
2.5 พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride, PVC)	26
2.5.1 กระบวนการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์	27
2.5.2 โครงสร้าง สมบัติและการใช้งานของพอลิไวนิลคลอไรด์	29
2.5.3 สารเติมแต่งที่ใช้ในพอลิไวนอลคลอไรด์ (Additives)	31
2.5.3.1 สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticiser)	31
2.5.3.2 สารคงสภาพ (Stabilizers)	35
2.5.3.3 สารหล่อลื่น (Lubricants)	38
2.5.3.4 สารเพิ่มเนื้อ (Fillers)	39
2.5.3.5 สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer)	40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.5.3.6 สารสี (Colorants) 41

2.5.3.7 สารหน่วงการติดไฟ (Flame Retardants) 42

2.5.3.8 สารให้ฟอง (Blowing agents or Foaming agents) 42

2.5.3.9 สารก่อพันธะเชื่อมโยง (Curing agents or Crosslinking agents) 43

2.5.3.10 สารช่วยให้สลายตัวโดยแสง (Photodegradants) 44

2.6 งานวิจัยที่ผ่านมา 44

บทที่ 3 การวิจัยและการดำเนินงาน 47

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์ 47

3.2 วิธีการทดลอง 49

บทที่ 4 ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง 57

4.1 การสังเคราะห์สารเติมแต่งจาก PET ด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส 57

4.1.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิส PET ด้วยไกลคอลต่างชนิด 57

4.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไกลคอลต่อ PET และ
ผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน 59

4.1.3 การบ่งชี้ความเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส 63

4.1.4 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสด้วยเครื่อง DSC 67

4.2 การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส
เป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูป PVC 69

4.2.1 สมบัติเชิงกลของ PVC compound sheet ที่เติมด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส 71

4.2.2 เสถียรภาพทางความร้อนของ PVC compound sheet
ที่เติมด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส 76

4.2.3 ลักษณะพื้นผิวของ PVC compound sheet ด้วยเทคนิค
Scanning Electron Microscopy (SEM) 79

บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ 80

5.1 สรุปผลการทดลอง 80

5.2 ข้อเสนอแนะ 82

เอกสารอ้างอิง 83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
ภาคผนวก	86
ภาคผนวก ก	86
ภาคผนวก ข	91
ภาคผนวก ค	95
ภาคผนวก ง	98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางความร้อนของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต	9
2.2 สมบัติเชิงกลของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต	10
2.3 ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์มพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ของน้ำและอากาศ	10
2.4 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการเมทาโนไลซิส	14
2.5 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการไกลโคลิซิส	18
2.6 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการไฮโดรไลซิส	20
2.7 ไอออนโลหะที่ปนเปื้อนในรีไซเคิล PET	25
2.8 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์โดยวิธีการแบบแขวนลอย	29
2.9 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติเด่นและด้อยของพอลิไวนิลคลอไรด์	31
2.10 สารคงสภาพต่างๆที่จัดอยู่ในกลุ่มสารประกอบของตะกั่วในรูปของเกลือและSoaps	36
2.11 สารคงสภาพกลุ่มสารประกอบโลหะอื่นๆที่ไม่ใช่โลหะตะกั่วในรูปของเกลือ และ Soaps	37
3.1 สภาวะและปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET	50
3.2 แสดงสูตรการผสม PVC compounded sheet	53
4.1 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลเอทิลีนไกลคอลต่อ PET (EG:PET) ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ที่เวลาของปฏิกิริยา 4 และ 6 ชั่วโมง	59
4.2 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของไดเอทิลีนไกลคอลต่อ PET (DEG:PET) ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ที่เวลาของปฏิกิริยา 4 และ 6 ชั่วโมง	61
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนหน่วยซ้ำของ BHET กับค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย	64
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างช่วงความถี่ในการดูดกลืนแสง และหมู่ฟังก์ชัน ของผลิตภัณฑ์ ไกลโคไลซิส	66
4.5 อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล	68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.6 แสดงอัตราส่วนการผสมของ PVC compound sheet	70
4.7 แสดงผลค่าการดึงยืด ณ จุดขาด (elongation at break) มอดูลัส (modulus) ความแข็งแรงดึง (tensile strength) และค่าความแข็ง (hardness) ในสูตรต่างๆ ของ PVC compound sheet	72
4.8 ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนในการสลายตัวของ PVC compound sheet	77
4.9 แสดงผลการทดสอบหาอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของ PVC compound sheet	78
ก.1 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG:PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ ก่อนสกัดไกลคอลอิสระ	88
ก.2 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG:PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ หลังสกัดไกลคอลอิสระ	89
ก.3 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (DEG/PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ ก่อนสกัดไกลคอลอิสระ	89
ก.4 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (DEG/PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ หลังสกัดไกลคอลอิสระ	90

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แผนภาพแสดงกระบวนการผลิตพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตในอุตสาหกรรม	8
2.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์	30
2.3 Dehydrochlorination ของพอลิไวนิลคลอไรด์	30
2.4 โครงสร้างของ PVC ทั้งในกรณีที่ใส่และไม่ใส่พลาสติไซเซอร์ตามทฤษฎี Free-Volume	32
3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไซเซชัน	55
3.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปพีวีซี	56
4.1 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา	57
4.2 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา	58
4.3 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา	58
4.4 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา	58
4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่อ hydroxyl value โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง	60
4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลไลซิสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง	60
4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไดเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่อ hydroxyl value โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง	61
4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไดเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลไลซิสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 สเปกตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา	65
4.10 สเปกตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา	65
4.11 สเปกตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของ BHET บริสุทธิ์	67
4.12 สูตรโครงสร้างของ BHET	67
4.13 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่ออุณหภูมิหลอมเหลวผลึกของผลิตภัณฑ์ไกลไลซิสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง	68
4.14 PVC compound sheet ที่ใช้ DOP และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่ง	71
4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่าการดึงยืด ณ จุดขาด (elongation at break) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง	73
4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่ามอดูลัส (modulus) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง	73
4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่าความแข็งแรงดึง (maximum stress) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง	74
4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่าความแข็ง (hardness) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง	74
4.19 โครงสร้างของ DOP	75
4.20 โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (Dimer ของ BHET)	76
4.21 กราฟแสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของ PVC compound sheet	78
4.22 ลักษณะพื้นผิวของ PVC compound sheet ที่เติมด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสและ DOP ในปริมาณต่างกัน	80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

ข-1 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส
ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล
ในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 2:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 ชั่วโมง 91

ข-2 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส
ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล
ในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 2:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง 92

ข-3 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส
ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล
ในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 3:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 ชั่วโมง 92

ข-4 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส
ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล
ในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 3:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง 93

ข-5 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส
ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล
ในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 4:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 ชั่วโมง 93

ข-6 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส
ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล
ในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 4:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง 94

ค-1 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet
ที่ใช้ DOP เป็นสารเติมแต่งเพียงอย่างเดียว 95

ค-2 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet
ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน
ด้วยเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr 96

ค-3 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet
ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน
ด้วยเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 30:0 phr 96

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่ หน้า

ค-4 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ด้วยไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น10:20 phr 97

ค-5 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ด้วยไดเอทิลีนไกลคอล ในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 30:0 phr 97

ง-1 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารเติมแต่งเพียงอย่างเดียว 98

ง-2 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ด้วยเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อDOPเป็น 10:20 phr 99

ง-3 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ด้วยเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อDOPเป็น 30:0 phr 99

ง-4 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ด้วยไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr 100

ง-5 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชัน ด้วยไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 30:0 phr 100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของโครงงานพิเศษ

ในปัจจุบันพลาสติกจัดเป็นวัสดุที่เข้ามามีบทบาทในการดำรงชีวิตประจำวันของมนุษย์เป็นอย่างมาก และมีแนวโน้มการใช้งานที่เพิ่มมากขึ้นเพราะสามารถใช้ทดแทนทรัพยากรธรรมชาติชนิดอื่นๆได้เป็นอย่างดี เช่น ไม้และเหล็ก เนื่องจากมีสมบัติบางประการที่เหนือกว่า เช่น มีราคาถูก น้ำหนักเบา ขึ้นรูปง่าย สีสันสวยงาม และสามารถดัดแปลงให้มีรูปทรงต่างๆได้ง่าย นอกจากนี้ยังสามารถผลิตให้มีสมบัติต่างๆ ตามที่ต้องการได้จากการเลือกชนิดของวัตถุดิบ ปฏิกิริยาเคมี กระบวนการผลิตและกระบวนการขึ้นรูป อีกทั้งยังสามารถปรุงแต่งสมบัติได้ง่ายโดยการเติมสารเติมแต่ง (Additives) ชนิดต่างๆ เช่น สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizer) สารปรับปรุงคุณภาพ (Modifier) สารตัวเติม (Filler) สารคงสภาพ (Stabilizer) สารยับยั้งปฏิกิริยา (Inhibitor) สารหล่อลื่น (Lubricant) และผงสี (Pigment) เป็นต้น จึงส่งผลให้ขอบข่ายการใช้งานของพลาสติกเป็นไปอย่างกว้างขวาง สามารถนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆได้หลากหลาย

ด้วยเทคโนโลยีการผลิตที่ก้าวหน้า และทันสมัย รวมถึงสมบัติที่โดดเด่นหลายด้าน ทำให้ปริมาณการใช้งานพลาสติกเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ แม้ว่าจะมีข้อดีหลายประการแต่พลาสติกก็จัดเป็นวัสดุที่ย่อยสลายด้วยกระบวนการตามธรรมชาติได้ยาก ต้องใช้ระยะเวลานานในการย่อยสลาย ส่งผลให้เกิดขยะพลาสติกในปริมาณมาก ซึ่งถือเป็นปัญหาที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรง ดังนั้นการนำพลาสติกกลับมาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิลจึงเป็นทางเลือกที่ดีทางเลือกหนึ่งเพราะสามารถนำขยะพลาสติกกลับมาหลอมขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่หรือการย่อยสลายด้วยกระบวนการทางเคมีเพื่อที่จะทำให้ได้สารตั้งต้นกลับคืนมา

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [Poly(ethylene terephthalate)] หรือที่รู้จักกันทั่วไปว่า “PET” เป็นพลาสติกที่เข้ามามีบทบาทในชีวิตประจำวันเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น ความทนทานต่อการกัดกร่อนในบรรยากาศธรรมชาติ มีความใส น้ำหนักเบา ขึ้นรูปง่าย แข็งแรง ทนทาน ไม่เปราะ และยังสามารถป้องกันการแพร่ผ่านของแก๊สต่างๆได้ดี จึงทำให้ PET เป็นที่นิยมในอุตสาหกรรมหลายด้าน โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมด้านบรรจุภัณฑ์ ซึ่งปริมาณการใช้ขวด PET เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ก่อให้เกิดปัญหาขยะจากขวด PET เป็นจำนวนมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การแก้ไขปัญหาดังกล่าวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน คือการนำขยะจากขวด PET กลับมาใช้ใหม่ หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า "รีไซเคิล" ซึ่งในการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้หลายทาง วิธีการหนึ่งคือการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตไปเป็นวัสดุตั้งต้นในกระบวนการผลิต โดยเก็บรวบรวมพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว นำมาบดและหลอมผ่านเครื่องอัดรีดเพื่อแปรสภาพเป็นเม็ดพลาสติก จากนั้นจึงนำไปขึ้นรูปในกระบวนการผลิต แต่พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ได้จากการนำกลับมาใช้ใหม่จะมีคุณสมบัติไม่ดีเท่าเดิม หรืออีกวิธีหนึ่งเป็นการรีไซเคิลขวด PET ด้วยกระบวนการทางเคมี ซึ่งได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้นในปัจจุบัน เพราะสามารถนำสารที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์สารเคมีอื่นๆต่อไป โดยวิธีที่นิยม คือ การนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาใช้ใหม่โดยปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันด้วยไกลคอล (Glycol) ซึ่งเรียกว่าไกลโคไลซิส (Glycolysis) ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นมอนอเมอร์และโอลิโกเมอร์ ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นพอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว รวมถึงพอลิยูริเทน และ สารเติมแต่งสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ ด้วยเหตุนี้ การวิจัยค้นคว้าหากระบวนการรีไซเคิลที่เหมาะสม รวมทั้งการหาแนวทางที่จะนำสารที่เตรียมได้ไปใช้ให้เกิดประโยชน์เพื่อเพิ่มคุณค่าของสารเหล่านี้ เป็นสิ่งที่ต้องทำการวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

สำหรับงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาแนวทางและความเป็นไปได้ในการนำขวด PET ที่ใช้แล้วมาผ่านการย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส เพื่อให้ได้สารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง แล้วนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้นี้ไปใช้เป็นสารปรับสภาพพลาสติกสำหรับพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ หรือพีวีซี จากนั้นวิเคราะห์ และเปรียบเทียบสมบัติของพีวีซีที่เตรียมได้กับพีวีซีมาตรฐาน เพื่อเป็นทางเลือกใหม่สำหรับการนำ PET กลับมาใช้ใหม่และลดปริมาณการใช้ DOP ซึ่งเป็นสารปรับสภาพพลาสติกที่ใช้ในอุตสาหกรรมซึ่งมีราคาแพง และต้องนำเข้าจากต่างประเทศ

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงานพิเศษ

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจากขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้วกับไกลคอล โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของไกลคอลต่อ PET, ชนิดของไกลคอล และเวลาในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิส

2. เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET ไปใช้เป็นสารปรับสภาพพลาสติกในการขึ้นรูปพอลิไวนิลคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลและเสถียรภาพต่างๆของพอลิไวนิลคลอไรด์เมื่อเติมสารเติมแต่งที่ได้จากผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

1.3 ขอบเขตโครงงานพิเศษ

1. เตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน (Depolymerization) ของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตโดยใช้ขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้วด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส โดยใช้ไกลคอลที่ต่างกัน 2 ชนิด คือ เอธิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) และไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol, DEG) ซึ่งในการทดลองจะใช้อัตราส่วนโดยโมลของ Glycol ต่อ PET เป็น 2:1, 3:1 และ 4:1 เวลาของปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็น 4 และ 6 ชั่วโมง โดยมีซิงค์อะซิเตทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. พิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสที่เตรียมได้จากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต โดยตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) วิเคราะห์อุณหภูมิหลอมเหลวผลึกด้วยเครื่อง Differential Scanning Calorimetry (DSC) และหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน ($\bar{M}n$) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจากค่าไฮดรอกซิล (Hydroxyl value)

3. ขึ้นรูปพอลิไวนิลคลอไรด์โดยใช้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิส PET เป็นสารเติมแต่งในปริมาณ 10 และ 30 phr ด้วยเครื่องบดแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) และศึกษาสมบัติต่างๆของพอลิไวนิลคลอไรด์ เช่น สมบัติเชิงกล เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) และสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นต้น

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต และสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมสารเติมแต่งจาก PET ได้

2. สามารถขึ้นรูปพอลิไวนิลคลอไรด์โดยใช้สารเติมแต่งที่ได้จากปฏิกริยาไกลโคไลซิส PET ช่วยในการปรับปรุงสมบัติได้ นอกจากนี้ยังช่วยลดปัญหาขยะพลาสติกที่เกิดจากขวด PET และลดปริมาณการใช้ DOP ซึ่งเป็นสารเสริมสภาพพลาสติกที่ใช้ในอุตสาหกรรมซึ่งมีราคาแพง และต้องนำเข้าจากต่างประเทศ

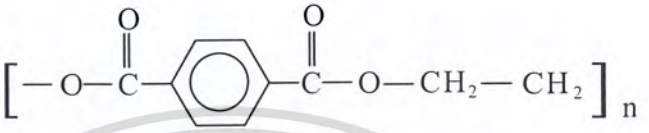
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎี

2.1 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [1]

สูตรโครงสร้าง



ในปี 1929 Corrothers of E.I. du Punt de Nemours and Co (USA) ได้ทำการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน ซึ่งพอลิเอสเทอร์ที่ได้จะเป็น อะลิฟาติกสายโซ่ตรงอิ่มตัว ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำและละลายได้ง่ายในตัวทำละลายอินทรีย์ เกิดไฮโดรไลซิสได้ง่าย ไม่มีคุณสมบัติของเส้นใย

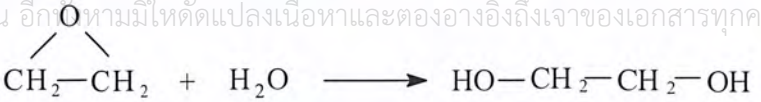
ต่อมาในปี 1941 Whinfield และ Dicktion แห่งบริษัท The calico Printers Association Ltd ประเทศอังกฤษทำการสังเคราะห์อะโรเมติกพอลิเอสเทอร์คือ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นเส้นใย และฟิล์มที่ดี ดังนั้นต่อมาจึงใช้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเส้นใย และเมื่อปี ค.ศ. 1970 ในประเทศสหรัฐอเมริกาได้เริ่มมีการนำPETมาใช้ในงานด้านบรรจุภัณฑ์ โดยเริ่มแรกมีการผลิตออกมาในรูปของขวดน้ำดื่มและขวดน้ำอัดลม เพื่อทดแทนบรรจุภัณฑ์ที่ทำจากพวกแก้วและอะลูมิเนียม ซึ่งบรรจุภัณฑ์จากPETได้รับการยอมรับอย่างรวดเร็วและมีปริมาณการใช้งานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากPETมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น การป้องกันการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงได้ มีความทนทานต่อแรงกระแทกได้ดี น้ำหนักเบา นอกจากนี้ยังปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัสและไม่ทำให้รสชาติอาหารเสียไป

2.1.1 วัตถุดิบในการผลิตพอลิเอทิลีนทาเรฟทาเลต

(ก) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol)

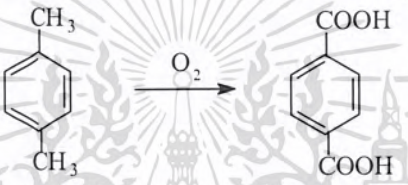
เอธิลีนไกลคอลเตรียมได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ของเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide) โดยเอทิลีนไกลคอลเป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 197 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



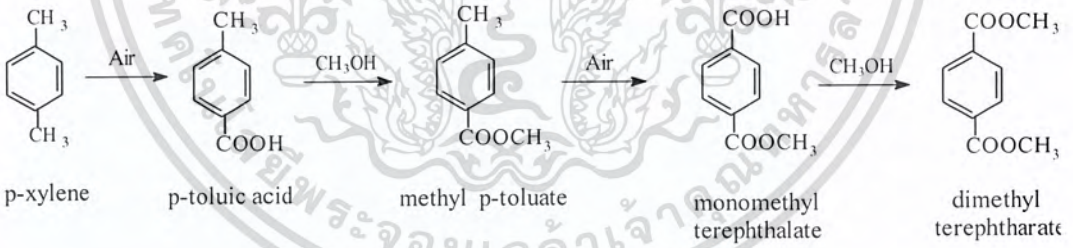
(ข) กรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic Acid)

กรดเทเรฟทาลิกเตรียมจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของพาราไซลีน (*p*-xylene) ในสภาวะของเหลวโดยใช้อากาศผ่านเข้าไปในสารละลายพาราไซลีน ในกรดอะซิติก (Acetic acid) ที่อุณหภูมิ 200 °C ความดัน 2 MPa ในระบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยเกลือโคบอลต์ หรือเกลือแมงกานีส และไอออนของโบรไมด์ (Bromide ions) กรดเทเรฟทาลิกที่ได้จะมีสิ่งเจือปนอยู่เล็กน้อย (ส่วนใหญ่เป็น *p*-caboxybenxaldehyde) ซึ่งสามารถกำจัดออกได้ กรดที่ได้จะละลายน้ำที่อุณหภูมิ 250 °C และที่ความดัน 5 MPa (50 atm) จากนั้นทำปฏิกิริยาต่อกับไฮโดรเจน ซึ่งจะเปลี่ยนอัลดีไฮด์เป็น *p*-toluic acid ตกผลึกออกมา



(ค) ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (Dimethyl Terephthalate)

ในหลายๆ กระบวนการได้เตรียมไดเมทิลเทเรฟทาเลต จากพาราไซลีนซึ่งมีขั้นตอนดังนี้



ปฏิกิริยาออกซิเดชันของพาราไซลีน ทำในสภาวะของเหลวที่ 170 °C ที่ความดัน 15 MPa (15 atm) ในระบบที่มี cobalt acetate หรือ naphthenate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

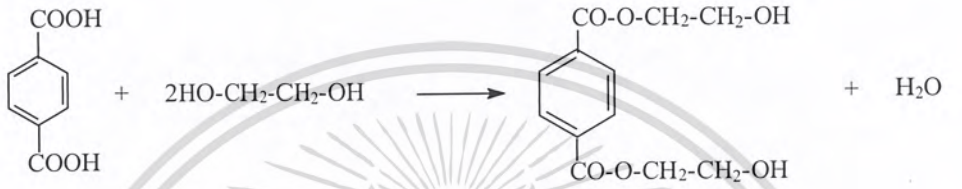
ไดเมทิลเทเรฟทาเลตอาจจะผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) ของกรดเทเรฟทาลิคที่อุณหภูมิ 150 °C โดยไดเมทิลเทเรฟทาเลตที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็ง และมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 142 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

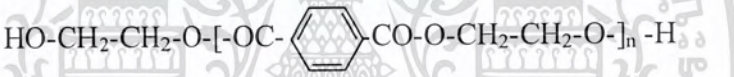
2.1.2 พอลิเมอร์ไรเซชัน

จากที่กล่าวมาพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตอาจเตรียมได้จากกรดเทเรฟทาลิค หรือไดเมทิล-เทเรฟทาเลตโดยปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน แยกเป็น 2 ขั้นตอนคือ

ขั้นแรก สำหรับกระบวนการที่ใช้กรดทาเรฟทาลิคเป็นสารตั้งต้น (acid-based process) จะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) ระหว่างกรดเทเรฟทาลิคกับเอธิลีนไกลคอลมากเกินพอ จะได้ bis(2-hydroxyethyl terephthalate) หรือเรียกโดยย่อว่า BHET

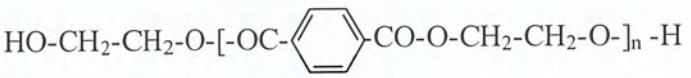


จากนั้น bis(2-hydroxyethyl terephthalate) ที่ได้จะเกิดเป็น hexamer ซึ่งมีสูตรทั่วไปดังนี้



กรดเทเรฟทาลิคจะถูกทำปฏิกิริยากับเอธิลีนไกลคอลที่มากเกินพอ (1:1.5 molar) ที่อุณหภูมิ 250 °C และที่ความดัน 0.4 MPa และน้ำจะถูกแยกออกไปอย่างต่อเนื่องในระหว่างปฏิกิริยา

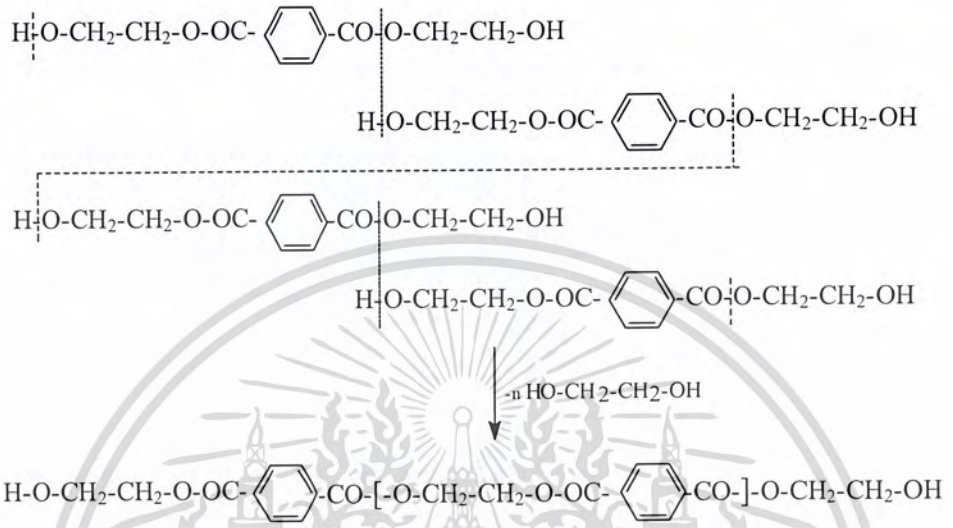
ในกระบวนการที่ใช้ไดเมทิลเทเรฟทาเลต เป็นสารตั้งต้น (ester-based Process) จะเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ได้ผลิตภัณฑ์เป็น bis(2-hydroxyethyl terephthalate) ดังนี้



ไดเมทิลเทเรฟทาเลตจะถูกผสมกับเอธิลีนไกลคอลที่มากเกินพอ (1:2.2 molar) และภายใต้ความดันบรรยากาศ ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (ส่วนมากใช้ manganese acetate) เอทานอลจะถูกแยกออกจากปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนที่ 2 เป็นการทำปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันโดยเกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ระหว่าง bis(2-hydroxyethyl terephthalate) ซึ่งเป็นทั้งเอสเทอร์ และแอลกอฮอล์ จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต

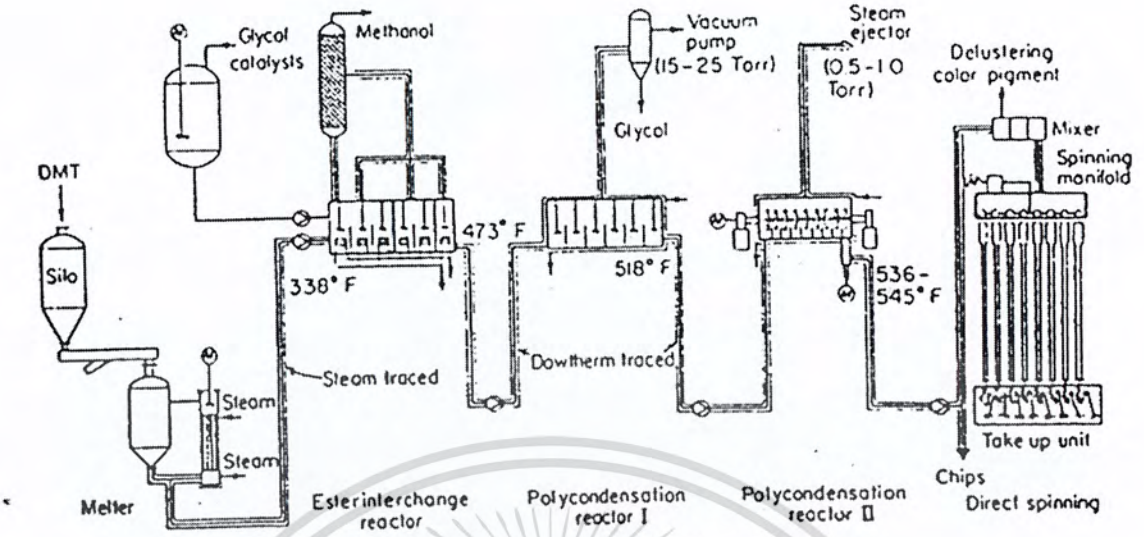


ภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยาเอธิลีนไกลคอลจะถูกแยกออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง ซึ่งจะเป็นการเพิ่มน้ำหนักโมเลกุลของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต

bis(2-hydroxyethyl terephthalate) จะถูกทำให้ร้อนที่อุณหภูมิ 290 °C ในระบบมีตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น antimony trioxide เมื่อความดันต่ำประมาณ 0.1 MPa (1 mmHg) เอธิลีนไกลคอลจะถูกกลั่นออกจากปฏิกิริยา การพอลิเมอร์ไรเซชัน จะดำเนินต่อไปจนกระทั่งน้ำหนักโมเลกุลถึงระดับที่ต้องการ (20,000 สำหรับเส้นใย และฟิล์ม 30,000 สำหรับ moulding material)

เมื่อเปรียบเทียบกับ ester-based process แล้ว acid-based process จะลดค่าใช้จ่ายในการใช้และการนำเมทานอลมาใช้ใหม่ และยังให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าด้วย แต่ในทางตรงกันข้าม ester-based process นั้นเป็นกระบวนการที่ง่ายในการทำมากกว่า ในรูปที่ 2.1 แสดงถึงกระบวนการผลิตพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตในอุตสาหกรรม

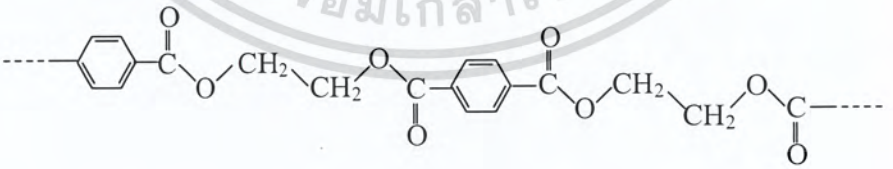
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงกระบวนการผลิตพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตในอุตสาหกรรม [2]

2.1.3 สมบัติ และการนำไปใช้ประโยชน์ [3]

พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตเป็นพอลิเมอร์ที่มีลักษณะแข็งแกร่ง ไม่มีสี ประกอบด้วยส่วนบริเวณที่เป็นผลึก และอสัณฐาน ซึ่งจะมีส่วนใดมากกว่านั้นขึ้นอยู่กับวิธีการที่ใช้เตรียม พอลิเอธิลีน-เทเรฟทาเลต โมเลกุลมีรูปร่างแบบ rectilinear คือระนาบของวงแหวนเบนซีนจะขนานกัน ส่วนหมู่ –COO- จะอยู่คนละระนาบกับวงแหวนเบนซีน 12 องศา และเอธิลีนไกลคอลจะอยู่ห่างจากระนาบวงแหวนเบนซีน 20 องศา Ward [3] ได้แสดงรูปแบบของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตที่เป็นผลึก โดยหมู่ $–OCH_2-CH_2O-$ จะจัดเรียงตัวแบบ *trans*-configuration



สมบัติทางกายภาพ

โดยทั่วไปพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตมีความถ่วงจำเพาะ 1.38 และเป็นพอลิเมอร์ที่มีส่วนที่เป็นผลึกอยู่มาก แต่ถ้าให้ความเย็นอย่างรวดเร็วแก่พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต ที่หลอมเหลวจะทำให้เป็นอสัณฐานทั้งหมด และยังโปร่งแสงอีกด้วย โดยจะมีความถ่วงจำเพาะ 1.33 ถ้าพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์จะมีความถ่วงจำเพาะ 1.455

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตมีลักษณะโปร่งใส มีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ประมาณ 80 °C เป็นสารที่ไม่ชอบน้ำ (non-hydrophilic) โดยเมื่อนำไปจุ่มในน้ำที่ 25 °C เป็นเวลา 1 สัปดาห์ พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตจะดูดน้ำได้น้อยกว่า 0.5% ของปริมาณน้ำทั้งหมดโดยที่คุณสมบัติเชิงกลยังคงเหมือนเดิม

สมบัติทางความร้อน

จุดหลอมเหลวของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตจะอยู่ที่ 255 °C Zero Strength ของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตจะอยู่ที่ 248 °C (Zero Strength หมายถึงอุณหภูมิที่พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตสามารถต้านทานต่อแรง 1.4 kg/cm^{2}เป็นเวลา 5 วินาทีได้) โดยแสดงสมบัติทางความร้อนอื่นๆไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางความร้อนของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต

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

สมบัติเชิงกล

พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตที่อยู่ในรูปฟิล์ม เส้นใย หรือชิ้นงาน จะมีความแข็งแรงสูง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 แสดงถึงคุณสมบัติเชิงกลของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต คุณสมบัติเชิงกลของฟิล์ม พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตจะเปลี่ยนเล็กน้อยที่อุณหภูมิระหว่าง -20 ถึง +80 °C แต่มองไม่เห็นการเกิดการแข็งเปราะที่อุณหภูมิ -60 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 สมบัติเชิงกลของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต [3]

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

ความสามารถในการซึมผ่าน

ฟิล์มพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตมีความสามารถทนต่อการซึมผ่านของไอน้ำ และไอของตัวทำละลายอินทรีย์ ในตารางที่ 2.3 แสดงถึงความสามารถทนต่อการซึมผ่านของสารต่างๆ ของฟิล์มพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต

ฟิล์มพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตยังทนต่อการซึมผ่านของก๊าซด้วย เช่น ออกซิเจน และไนโตรเจน โดยฟิล์มพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตที่มีความหนา 0.5 mm ที่ 100 % ความชื้นสัมพัทธ์ จะให้ออกซิเจนผ่านได้ 5.7 $g/(m^2)(hr)$ และยอมให้ไนโตรเจนซึมผ่านได้ 5.2 $g/(m^2)(hr)$

ตารางที่ 2.3 ความสามารถในการซึมผ่านฟิล์มพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต (หนา 1 mm) ของน้ำ และอากาศ

สารละลาย	ความสามารถในการซึมผ่าน ($g/100m^2.hr$)
น้ำ	160
เอทิลแอลกอฮอล์	0
เอทิลอะซิเตต	4
คาร์บอนเตตระคลอไรด์	7
เฮกเซน	6
เบนซีน	18
อะซีโตน	82
กรดอะซิติก	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความต้านทานต่อสารเคมี [3]

เกี่ยวกับสมบัติสารละลาย ถ้ามีความเป็นผลึกมากจะละลายเฉพาะในตัวทำละลายที่ในโปรตอนที่อุณหภูมิห้อง เช่น กรดอะซิติกที่ถูกแทนที่ด้วยคลอรีน หรือ ฟลูออรีน ฟีนอล และกรดไฮโดรฟลูออริกที่ปราศจากน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะละลายในตัวทำละลายบางชนิด เช่น อะโรเมติกคีโตน ไดบิวทิลฟทาเลต และไดเมทิลซัลโฟน เป็นต้น ถ้ามีความเป็นอสัณฐานจะละลายได้ในคลอโรฟอร์ม พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตมีความต้านทานต่อน้ำ และกรดอินทรีย์เจือจางได้ดี แต่จะย่อยสลายได้ด้วยกรดไนตริก และกรดซัลฟูริกเข้มข้น นอกจากนี้ยังว่องไวกับด่างอีกด้วย เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์

ความต้านทานของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตต่อการเสียสภาพจากแสง (Photochemical Degradation) อยู่ในเกณฑ์ดี บางครั้งการเสียสภาพจากความร้อน (Thermal Degradation) จะเกิดขึ้นเมื่อพอลิเมอร์ถูกให้ความร้อนเหนือจุดหลอมเหลว

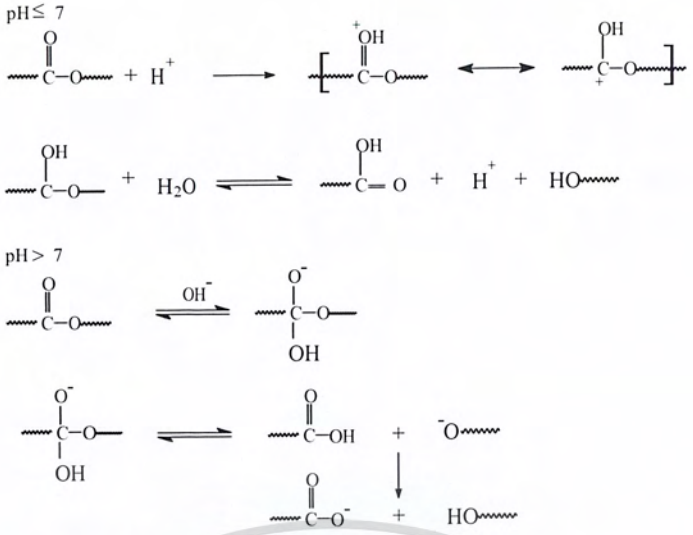
2.2 ทฤษฎีพื้นฐานของการแตกสลายพันธะเอสเทอร์ด้วยตัวทำละลาย (Solvolysis) [4]

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

เมื่อ YZ คือ Solvolytic agent เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ กรด หรือด่าง

กลไกของการแตกพันธะในตัวกลางที่เป็นกรด และเป็นกลาง จะต่างจากกลไกของการแตกพันธะในตัวกลางที่เป็นด่าง โดยที่แผนภาพข้างล่างนี้เป็นกลไกของการแตกพันธะเอสเทอร์ด้วยน้ำ (Hydrolytic Cleavage)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

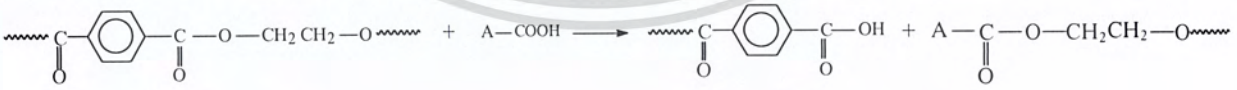


พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตสามารถแตกสลายด้วยทางเคมีได้ง่ายมาก จากกลไกเราสามารถแบ่งการแตกสลายเป็น 4 กลุ่ม ดังนี้

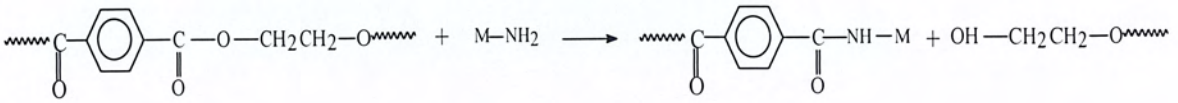
Hydrolysis:

Alcoholysis:

Acidolysis:



Aminolysis



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

<u>การนำกลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีทางเคมี</u> (Chemical Recycling Methods)

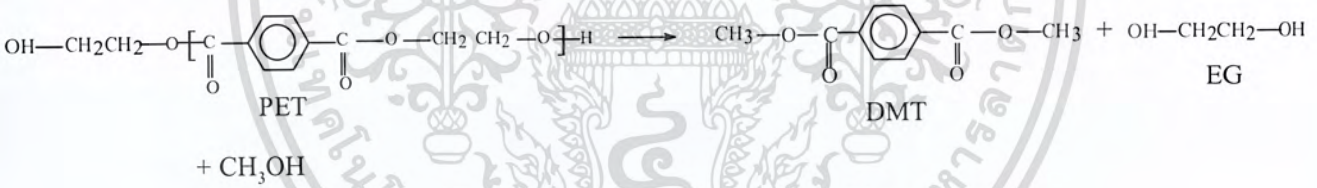
กระบวนการของการนำพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาใช้ใหม่ทางเคมี แบ่งออกได้เป็น

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

Methanolysis และ Glycolysis จะถูกใช้ในระดับทางการค้า โดยเมื่อเร็วๆนี้ ได้มีการสนใจเพิ่มขึ้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นโอลิโกเมอร์ จากพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว สำหรับอุตสาหกรรมเคมี

1.เมทาโนไลซิส (Methanolysis)

กระบวนการนี้ประกอบด้วยการแตกสลายพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต ด้วยเมทานอลที่อุณหภูมิสูงๆ และภายใต้ความดันสูง ผลิตภัณฑ์หลักของ PET ที่ถูก Methanolysis คือ ไดเมทิล-เทเรฟทาเลต (Dimethyl Terephthalate, ชื่อย่อ DMT) และ เอธิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, ชื่อย่อ EG) ซึ่งเป็นวัตถุดิบของการผลิตพอลิเมอร์นี้



วิธีการสำหรับการทำให้เกิด Methanolysis คือ ใช้ความดัน 2-4 MPa และอุณหภูมิ 180-280 °C เมื่อการแตกสลายพอลิเมอร์เกิดขึ้นนั้นจะมีการปล่อยเอธิลีนไกลคอล ปฏิกิริยานี้ถูกเร่งด้วย Transesterification Catalyst เช่น ซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate) แมกนีเซียมอะซิเตต (Magnesium acetate) โคบอลต์อะซิเตต (Cobalt acetate) และ เลดไดออกไซด์ (Lead dioxide) แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมที่สุดคือซิงค์อะซิเตต DMT ที่ได้จะถูกทำให้ตกตะกอนจากสารผสมหลังจากทำปฏิกิริยาด้วยการ cooling และจากนั้นนำไป Centrifuge และจะได้ผลึก DMT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอธิลีนไกลคอลที่ได้จากการดีพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต เราสามารถจะนำกลับมาใช้ได้โดยการกลั่นและนำกลับเข้าสู่กระบวนการ อย่างไรก็ตามจะมีส่วนที่เหลือจากการกลั่นไกลคอลซึ่งประกอบด้วย 80 wt% ของบิสไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis(hydroxyethyl)terephthalate], 5 wt% ของเอธิลีนไกลคอล,ไดไกลคอล (Diglycols) และเอธิลีนพอลิไกลคอล (Ethylene Polyglycol) รวมถึงอนุพันธ์ของ TPA และ EG ส่วนที่เหลือจากการกลั่น EG จะคล้ายน้ำมัน และเป็นอันตรายอย่างมากกับสิ่งแวดล้อม

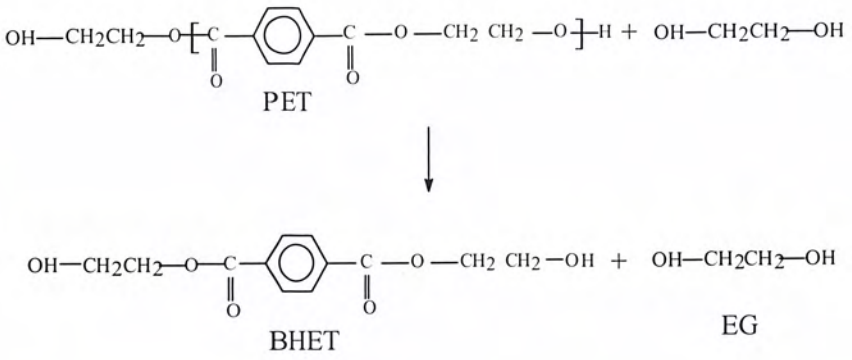
ตารางที่ 2.4 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการเมทาโนไลซิส [5]

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ง่ายต่อการทำให้ DMT บริสุทธิ์ ซึ่งในการทำเมทาโนไลซิส สามารถใช้กับ PET ที่มีคุณภาพต่ำกว่าที่ต้องใช้ในไกลโคลิซิสได้ 2. DMT ที่เกิดจากขวดน้ำดื่ม คล้าย DMT ที่เกิดจากการสังเคราะห์ใหม่ 3. เอทิลีนไกลคอล และเมทานอลง่ายต่อการนำกลับมาใช้ 4. เมทาโนไลซิส สามารถเปลี่ยน PET ขวดโซดา เป็น DMT และ ED เพื่อนำไปผลิต PET ใส	1. เมทาโนไลซิส แพงกว่า ไกลโคไลซิส 2. ผลิตผลของปฏิกิริยา เมทาโนไลซิส จาก Post-consumer PET เป็นของผสมของไกลคอล แอลกอฮอล์ และ Phthalate derivative การแยกและทำให้บริสุทธิ์ ทำให้กระบวนการนี้มีค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้น 3. แม้ว่า เมทาโนไลซิส ทนต่อการปนเปื้อนได้ดี แต่น้ำที่อยู่จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นพิษ และเกิด Azeotrope ทำให้การแยกผลผลิตออกจากกันยาก 4. ผลิตผลหลักของเมทาโนไลซิส คือ DMT แต่การสังเคราะห์ PET แบบใหม่ใช้ TDA ดังนั้นการเปลี่ยน DMT $\longrightarrow$ TDA เป็นการเพิ่มค่าใช้จ่าย

2.ไกลโคไลซิส (Glycolysis)

วิธีที่สองสำหรับการนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาใช้ใหม่คือ วิธีไกลโคไลซีส ซึ่งวิธีนี้จะใช้กันอย่างกว้างขวางในระดับอุตสาหกรรม ผลของการไกลโคไลซีสด้วยเอธิลีนไกลคอลจะได้บิสไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต (BHET) ซึ่งจะคล้ายกับ DMT คือเป็นสารตั้งต้นของการสังเคราะห์พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



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

2.1 เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) [28]

Synonyms: 1-2- Ethanediol, 1-2-Dihydroxyethane

การผลิต: เกิดจากการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทิลีน เพื่อให้ได้เอทิลีนออกไซด์ และทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสต่อได้เอทิลีนไกลคอล ดังสมการ

เอทิลีนไกลคอลถูกนำมาใช้มากที่สุดในตระกูลไกลคอลทั้งหมด

ลักษณะทางกายภาพ: ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีพิษ รสชาติหวาน ละลายได้ในน้ำ แอลกอฮอล์ อัลดีไฮด์ และสารประกอบเคมีอินทรีย์ แต่ไม่ละลายในยาง เซลลูโลสอะซิเตต หรือน้ำมันปิโตเลียมหนัก

สูตรโมเลกุล	$C_2H_6O_2$
จุดเดือด	197.3 °C, 470 K, 387 °F
จุดวาบไฟ	111°C (231.8°F) (closed cup)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จุดหลอมเหลว -12.9 °C, 260 K, 9 °F

น้ำหนักโมเลกุล 62.07 g mol^{-1}

ความหนาแน่น 1.1132 g/cm^3

ความหนืด 1.61×10^{-2} N*s / m^2

การนำไปใช้งาน: - ผลิต Polyethylene Terephthalate (PET) จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง เอทิลลีนไกลคอล กับ Polyterephthalic acid

- สารยึดติดและสารเคลือบ เช่น อะคริเลท และเมทาอะคริเลท เรซิน

- ผลิต อัลคิด เรซิน ในอุตสาหกรรมสีและงานเคลือบ

- สารป้องกันการแข็งตัวและสารระบายความร้อน

2.2 ไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol, DEG) [28]

Synonyms: 2,2' oxydiethanol, 2,2.' Dihydroxy Diethyl ether, Bis (2-hydroxyethyl) ether, 3-oxa - 1,5 – pentanediol

การผลิต: การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอทิลีนออกไซด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์หลักที่ได้คือโมโนเอทิลีนไกลคอล แต่ไดเอทิลีนไกลคอลเป็นผลิตผลพลอยได้ โครงสร้างประกอบด้วยเอทิลีนไกลคอลสองโมเลกุลสร้างพันธะอีเทอร์ต่อกัน

ลักษณะทางกายภาพ: ของเหลวไม่มีสี มีจุดเดือดสูง ไม่มีกลิ่น มีพิษ มีรสค่อนข้างหวาน สามารถละลายได้ใน น้ำ แอลกอฮอล์ อีเทอร์ อะซิโตน แต่ไม่ละลายในเบนซีน และคาร์บอนเตตระคลอไรด์

สูตรโมเลกุล $C_4H_{10}O_3$

จุดเดือด 244–245 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

จุดหลอมเหลว	-10.45 °C
น้ำหนักโมเลกุล	106.12 g/mol
ความหนาแน่น	1.118 g/mL
ความหนืด , cSt, 40°C (104°F)	14

การนำไปใช้งาน: - พอลิเอสเทอร์เรซิน ไม่อิ่มตัว

- พอลิออล ใช้ในการผลิตโฟมพอลิยูรีเทน
- พลาสติไซเซอร์ คือ DEG dibenzoate ใช้ใน PVC และกาว PVA
- ตัวทำละลายเพื่อสกัดสารประกอบอะโรมาติก จากน้ำมันดิบ
- อุตสาหกรรมสี เพื่อผลิต อัลคิดเรซิน
- สารทำความเย็นในน้ำยาระบายความร้อน
- สารดูดซับความชื้นในเส้นใย

กระบวนการนี้สามารถกระทำได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง (180-250 °C) ในระหว่างช่วงเวลา 0.5-8 ชั่วโมง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 wt% (ส่วนมากใช้ซิงค์อะซิเตต) เทียบกับปริมาณพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้

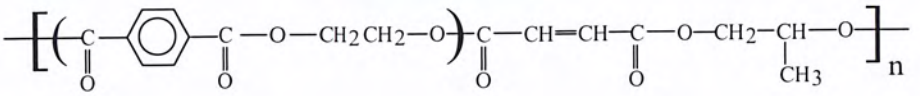
ได้มีการสนใจศึกษาไกลโคไลซีสด้วยเอทิลีนไกลคอล โดยในระบบนี้ได้ศึกษาถึงตัวแปรของปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ (190-240 °C), ความดัน (0.1-0.6 MPa) และอัตราส่วนของ PET/EG ต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะแปรผันโดยตรงกับ กำลังสองของความเข้มข้น EG ที่อุณหภูมิ, ความดัน และความเข้มข้น PET คงที่

PET ที่ถูกไกลโคไลซีสแล้วจะถูกนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเรซินพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัวโฟมพอลิยูรีเทน และโฟมพอลิไอโซไซยานูเรต (polyisocyanurate foams)

วิธีการแรกในการผลิตเรซินพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว (URP) ทำได้โดยใช้ผลิตภัณฑ์ของการไกลโคไลซิส PET เพียงบางส่วน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไกลโคไลซิส PET บางส่วนจะถูกทำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
117294

ปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และโพรพิลีนไกลคอล ซึ่งจะได้พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างดังนี้



การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์พอลิออล (poly(ester polyols)) ที่มีส่วนของพอลิเทเรฟทาเลต เราสามารถทำได้โดยการใช้ผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต กับ adipic acid ซึ่งพอลิเอสเทอร์พอลิออลที่ได้จะทำปฏิกิริยาจะทำกับไดฟีนิลมีเทนไดไอโซไซยาเนต (toluene-2,4-diisocyanate, ชื่อย่อ TDI) ได้เป็นพอลิยูรีเทนที่มีคุณสมบัติต่างๆ

PET ที่ใช้แล้วเป็นวัตถุดิบที่ดีเยี่ยมสำหรับผลิตพอลิเอสเทอร์ชนิดใหม่ โดยใช้กระบวนการ Transesterification ซึ่งได้จาก oligomer ที่มีสูตรเป็น

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

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

ตารางที่ 2.5 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการไกลโคลิซิส [5]

ข้อดี	ข้อเสีย
1. กระบวนการนี้ทำได้ง่ายและ BHET ที่เกิดขึ้นสามารถผสมกับ BHET ใหม่ได้	1. เนื่องจากไกลโคลิซิสเป็นการสลายตัวพอลิเมอร์เพียงบางส่วนจะไม่ขจัดสีหรือสีย้อมตรงข้ามกับเมทาโนลิซิสจะเปลี่ยน PET เป็นDMT ซึ่งสามารถขจัดสีและสีย้อมนำไปสังเคราะห์ PET ใสต่อไป 2. ไกลโคลิซิส ไม่เหมาะกับโคพอลิเมอร์ระดับต่ำ 3. ไกลโคลิซิสต่างจากวิธีทางเคมีอื่นกล่าวคือไม่เกิดสารเคมี แต่เกิดสาร BHET ซึ่งแยกที่จะแยกออกจากระบบ 4. เหมาะกับ PET ที่ต้องแน่ใจว่ามีที่มาที่รู้แน่นอนและมีคุณภาพสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

การนำพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตกลับมาใช้ใหม่ด้วยวิธีการนี้จะได้ TPA และเอธิลีนไกลคอล เป็นผลิตภัณฑ์ กระบวนการไฮโดรไลซิสแบ่งออกเป็น 3 กระบวนการขึ้นอยู่กับสภาวะที่ใช้ ดังนี้

<u>การไฮโดรไลซิสโดยกรด</u> (Acid Hydrolysis)

กรดที่ใช้ในกระบวนการนี้ คือ กรดซัลฟูริกเข้มข้น (อย่างน้อย 87 %wt) ปฏิกิริยาดำเนินไปที่ความดันบรรยากาศ โดยพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตจะถูกผสมกับกรดซัลฟูริกเข้มข้นอย่างน้อย 87 %wt ที่อุณหภูมิ 85-90 °C, 60-93 °C หรืออุณหภูมิห้อง พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตจะย่อยสลายเป็น TPA และ EG นอกจากใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น 87 %wt แล้วเรายังสามารถใช้สารละลายกรดซัลฟูริกเจือจาง (น้อยกว่า 67 %wt)ได้ โดยเวลาของปฏิกิริยา 1-6 ชั่วโมง อุณหภูมิสูงกว่า 150 °C และความดันสูง หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ TPA เป็นผลิตภัณฑ์

<u>การไฮโดรไลซิสในสภาวะด่าง</u> (Alkaline Hydrolysis)

กระบวนการการไฮโดรไลซิสในสภาวะด่างนี้สามารถทำได้หลายวิธี ดังต่อไปนี้

- พอลิเอธิลีนเทเรฟทาเรตจะถูกผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4-20 %wt ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมิ 210-250 °C ภายใต้ความดัน 1.4-2.0 MPa เวลา 3-5 ชั่วโมง

- สารละลายด่างที่ใช้คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 18 %wt โดยพอลิเอธิลีน-เทเรฟทาเลตจะถูกผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1:20 ปฏิกิริยาดำเนินไปที่ 100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาคือ TPA และ EG

- ใช้สารละลายแอมโมเนีย ปฏิกิริยาจะดำเนินไปที่ 200 °C โดยจะเกิด TPA diammonium salt ซึ่งเมื่อทำให้เป็นกรดด้วยกรดซัลฟูริกแล้วจะได้ TPA ที่มีความบริสุทธิ์สูง (99 %wt) เป็นผลิตภัณฑ์

<u>การไฮโดรไลซิสในสภาวะที่เป็นกลาง</u> (Neutral Hydrolysis)

การไฮโดรไลซิสในสภาวะเป็นกลาง พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำหรือไอน้ำ โดยกระบวนการนี้จะดำเนินไปที่ความดัน 1-4 MPa อุณหภูมิ 200-300 °C อัตราส่วนของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตต่อน้ำเป็น 1:2 ถึง 1:12

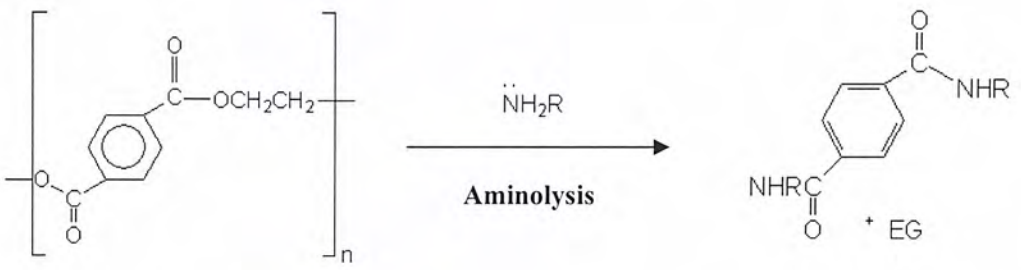
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.6 ข้อดีและข้อเสียของกระบวนการไฮโดรไลซิส [5]

ข้อดี	ข้อเสีย
1. สามารถใช้กับ PET ที่ปนเปื้อนถึง 40% ได้	1. การคุ้มทุนขึ้นกับขนาด ความบริสุทธิ์ และตลาดของผลผลิต 2. ยากที่จะทำให้TPA บริสุทธิ์ เพราะการละลายต่ำและความดันไอต่ำเพื่อให้ได้ TPA ที่บริสุทธิ์พอจะนำไปสังเคราะห์ PET ได้ต้องตกผลึกหลายๆครั้งซึ่งทำให้ค่าใช้จ่ายในระบบเพิ่มขึ้น 3. TPA ต้องออกแบบให้ผสม EG เป็น premix และควบคุมความหนืดให้ถูกต้อง ก่อนส่งเข้าโรงผลิตพอลิเอสเทอร์ 4. การใช้ NaOH ในการไฮโดรไลซิสจำเป็นต้องใช้กรดแร่ เช่น H_2SO_4 ทำให้ผลผลิตเป็นกลางเพื่อให้ได้ TPA ออกมาขั้นนี้จะได้ Na_2SO_4 ออกมามากและเสี่ยงต่อการที่พอลิเมอร์ปนเปื้อนด้วยไอออนโลหะ 5. กรดที่ใช้ทำเป็นกลางสามารถละลายกระดาษและสีบางชนิด ทำให้ได้สารต่างๆซึ่งยากที่จะแยกออกจาก PET 6. เปรียบเทียบกับวิธีไกลโคลิซิส เมทาโนลิซิส วิธีไฮโดรลิซิสเป็นวิธีที่ช้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.อะมิโนไลซิส (Aminolysis)



เมื่อนำพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตมาทำปฏิกิริยาอะมิโนไลซิสจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น diamide ของ TPA และ EG โดยกระบวนการหลักของการอะมิโนไลซิสพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตคือ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่อยู่ในรูปของเส้นใยหรือผงจะถูกทำปฏิกิริยากับสารละลายเอมีนปฐมภูมิ (primary amine) ซึ่งส่วนมากนิยมใช้ methylamine , ethylamine และ ethanolamine ในช่วงอุณหภูมิ 20-100 °C

2.3 ปัญหาและอุปสรรคในการนำ PET มาใช้ใหม่ [5]

1. เมื่อรีไซเคิล PET ได้แล้ว PET เหล่านี้จะถูกนำไปใช้ผลิตผลิตภัณฑ์แบบเดิมไม่ได้ ต้องไปใช้ทำอุปกรณ์อื่นๆ จึงต้องแข่งขันกับพลาสติกตัวอื่นๆที่มีราคาต่ำกว่า
2. กาวที่ติดฉลากซึ่งเป็นพวกกรดหรือเอสเทอร์ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้รีไซเคิล PET มีสีและความใสลดลง
3. PETที่มีความชื้นอยู่แม้เพียงเล็กน้อยจะสลายตัวในระหว่างกระบวนการขึ้นรูปใหม่
4. ราคาในการเก็บ PETค่อนข้างสูง เพราะขวด PET มีความหนาแน่นต่ำและต้องเข้มงวดในการแยก PET ออกจากพลาสติกอื่นๆ
5. ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวด้วยความร้อนและออกซิเดชันทำให้ PET มีสีเหลืองและสมบัติเชิงกลลดลง
6. PET ต้องการกระบวนการพิเศษในการดูแลและทำให้แห้งก่อนขึ้นรูป จึงไม่สามารถใช้แม่พิมพ์และเครื่องอัดรีดที่ใช้กับพอลิโอเลฟินได้

เพื่อที่จะสามารถนำรีไซเคิล PETไปใช้ในงานมูลค่าสูง จึงควรดำเนินการดังต่อไปนี้

1. ผง PET ต้องมีการแยกสีต่างๆออกจากกัน
2. สิ่งปนเปื้อนใน PET เช่น PVC กระดาษ กาว ฝุ่นต้องมีน้อยที่สุด
3. ความหนืดหรือน้ำหนักโมเลกุลควรรักษาให้ใกล้เคียงกับ PET ตอนเริ่มแรกก่อนรีไซเคิล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

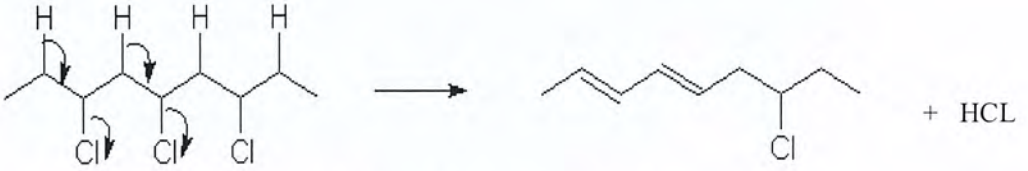
4. คุณภาพของ PET ในแต่ละครั้งของการรีไซเคิลควรคงที่

2.4 ปัญหาเนื่องจากการปนเปื้อน

2.4.1 กรดและสาเหตุการเกิดกรด สารปนเปื้อน เช่น PVC, PVDC, กาว, EVA ถ้ามีใน PET เมื่อนำรีไซเคิล PET มาหลอมขึ้นรูป สารเหล่านี้จะสลายตัวให้กรดซึ่งนำไปสู่การไฮโดรไลซิสพันธะเอสเทอร์ใน PET พลาสติก PVC สลายตัวให้กรดเกลือ พบว่าแม้ว่าจะมี PVC ปนอยู่เพียง 2000 ppm ซึ่งน้อยมากจะทำให้ความหนืดของ PET ลดลงมาก กาว Ethylene vinyl acetate (EVA) ที่ด้านในของฝาขวดสลายตัวให้กรดน้ำส้ม (CH_3COOH) และกาวจากฉลากขวดเป็นพวกกรดคาร์บอกซิลิก เช่น abietic acid ($C_{19}H_{29}COOH$)

Deacetylation of ethylene vinyl acetate

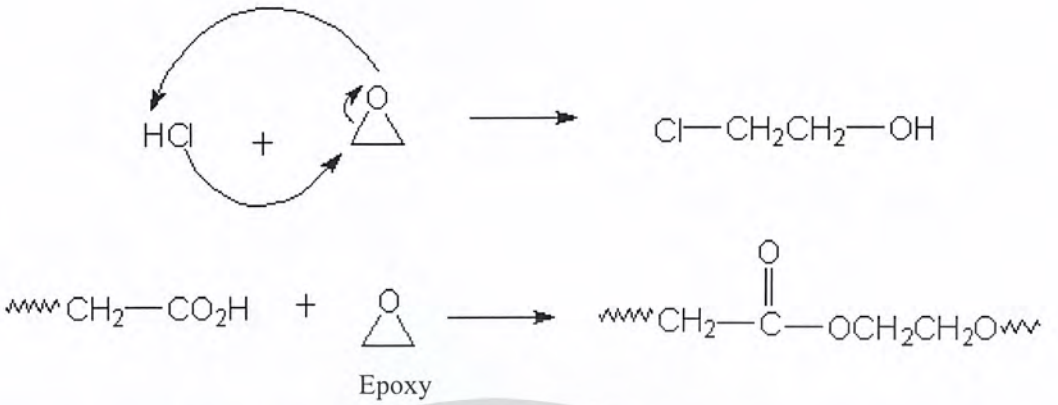
PVC เป็นปัญหาปนเปื้อนอยู่ใน PET และแยกออกจาก PET ยาก เพราะความหนาแน่นของ PET และ PVC ใกล้เคียงกัน เมื่อขวด PET นำมาบดเป็นผงและขึ้นรูปใหม่ PVC ที่ปนเปื้อนอยู่แม้เพียงเล็กน้อยจะสลายตัวที่อุณหภูมิการขึ้นรูปของ PET ทำให้เกิดสีหรือจุดดำอันเนื่องจากขี้เถ้าของ PVC ปริมาณ PVC ที่มีอยู่ใน PET สามารถคำนวณหาได้จากการเผา PET ½ kg ที่ 180°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วเก็บอนุภาคสีดำที่เกิดขึ้นชั่งหาน้ำหนัก วิธีการใหม่ที่ป้องกันการสลายตัวของ PET ที่มี PVC ปนเปื้อนหรือสารก่อให้เกิดกรดตัวอื่นๆ คือ ผสมPET กับ acrylic copolymer และ epoxy หมู่ epoxy จะทำปฏิกิริยากับกรดเกลือที่เกิดจากการสลายตัวของ PVC ทำให้เป็นกลางจึงป้องกันการสลายตัวและยังสามารถทำปฏิกิริยากับกรดคาร์บอกซิลิกของ PET ได้ด้วย



Dehydrochlorination of PVC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาที่กรดเกลือทำกับ epoxy และ PET แสดงได้ดังนี้



2.4.2 ความชื้นที่ปนเปื้อน PET ต้องมีต่ำกว่า 0.02% เพื่อหลีกเลี่ยงการลดลงของน้ำหนักโมเลกุลเนื่องจากการไฮโดรไลซิส มีการทดลองแสดงให้เห็นว่ารีไซเคิล PET แห้งจะรักษาน้ำหนักโมเลกุลไว้ได้แม้ว่าระยะเวลาในการหลอมจะนานขึ้น ดังนั้นก่อนนำ PET ใช้แล้วมาขึ้นรูปใหม่ต้องอบให้แห้งสนิทก่อน อุณหภูมิในการทำ PET ให้แห้งมีผลต่อลักษณะของ PET ที่จะนำมาหลอม เช่น อบแห้งที่อุณหภูมต่ำกว่าอุณหภูมิในการสลายตัวของ PVC (120 °C ,4 ชั่วโมง) ผลคือได้ PET ใส ไม่มีจุดดำ แต่เมื่อนำมาหลอมอีกครั้งสมบัติการไหลของ PET จะไม่ดีเนื่องจากกรดเกลือที่เกิดขึ้นเป็นตัวเร่งปฏิกิราไฮโดรไลซิส ถ้าอบ PET ที่อุณหภูมิสูง (230 °C , 4 ชั่วโมง) กรดเกลือที่สลายตัวจะระเหยออกมาทำให้การไหลของ PET เมื่อหลอมเหลวในเครื่องอัดรีดมีความเสถียร สมบัติของพลาสติกดีขึ้น อย่างไรก็ตามของเหลวที่อัดรีดออกมาจะมีสีดำ ในทางพาณิชย์อบ PET ที่อุณหภูมิ 150 °C พร้อมทั้งมีลมเป่า เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

2.4.3 ปนเปื้อนจากฉลากหรือป้ายฉลากโฆษณา สามารถแตกออกเป็นชิ้นเล็กๆระหว่างการล้างและขจัดออก ส่วนของกระดาษสามารถให้เส้นใยเซลลูโลสซึ่งยากที่จะกำจัดจากพอลิเมอร์ ฉลากสมัยใหม่เป็นพวกพอลิเอทิลีนชนิดยืดเป็นฟิล์มแผ่นบาง (PE stretch) ซึ่งจะหดตัวเมื่อได้รับความร้อนและไม่ต้องใช้กาวช่วย ดังนั้นในการแยกออกจากกระบวนการรีไซเคิลสามารถแยกออกจาก PET โดยวิธีการลอย (flotation) อย่างไรก็ตามการพิมพ์เครื่องหมายการค้าด้วยสีหมึกพิมพ์ซึ่งมีน้ำหนักอาจทำให้ความหนาแน่นของฟิล์มบางเปลี่ยนทำให้การแยกลำบากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.4 ปนเปื้อนจากฉลากที่มีกาว กาวที่ละลายน้ำได้ เช่น dextrin, starch และกาวเคซีน ช่วยให้การหมุนเวียน PET กลับมาใช้อีกครั้งง่ายขึ้น แต่ไม่นิยมนำมาใช้เพราะการยึดติดของกาวแบบนี้กับพลาสติกไม่ดี มีกาว 3 ประเภทที่ใช้สำหรับฉลากกระดาษที่ไม่ได้รับการปรับปรุง ได้แก่

ก. กาวสังเคราะห์ใช้น้ำเป็นตัวกลางและเกิดปืนอิมัลชัน เช่น พอลิไวนิลอะซิเตต หรือโคพอลิเมอร์ของเอทิลีนไวนิลอะซิเตตผสมกับ dibutyl phthalate กาวชนิดนี้เมื่อถูกน้ำจะละลายได้บ้าง ดังนั้นระหว่างกระบวนการรีไซเคิล PET จะหลุดจากภาชนะ บางส่วนของกาวจะติดบนภาชนะและปนอยู่ในพลาสติก

ข. กาวที่หลอมเมื่อได้รับความร้อนส่วนมากทำจาก EVA กาวชนิดนี้ไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ แต่เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำจึงทำให้อ่อนนิ่มระหว่างกระบวนการเชิงกล เช่น การเฉือน จึงทำให้ฉลากลอกออกได้ง่าย ปัญหาคือส่วนของกาวจะยึดติดบนผิวภาชนะ

ค. กาวละลายในสารละลายด่าง ไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำแต่ในสารละลาย 2 wt% NaOH จะหลุดลอกจาก PET อย่างสิ้นเชิง กาวประเภทนี้มีราคาแพงกว่ากาวทั่วๆไป 20-30% ดังนั้น จึงไม่ค่อยเป็นที่นิยมใช้เช่นกัน

2.4.5 หมึก หมึกพิมพ์บนฉลากอาจทำให้เศษ PET มีสี ถ้าหมึกพิมพ์ละลายน้ำและติดบนพอลิเมอร์

2.4.6 สีปนเปื้อน สีอาจปนเปื้อนใน PET ได้ เนื่องจากสีย้อม เศษชิ้นส่วนของ PET ที่มาจากขวดใสอาจปนเปื้อนเศษชิ้นส่วนของ Green PET ได้ วิธีที่สมบูนณ์ที่สุดในการแยกคือ ใช้แยกด้วยคน แต่มีค่าใช้จ่ายสูง แม้ว่าการหลอมในเครื่องอัดรีด จะทำให้ PET และเม็ดสีเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน แต่ถ้ามี Green PET ปนอยู่ 1000 ppm จะสามารถทำให้สีของ clear PET เปลี่ยนแปลงได้

2.4.7 สิ่งปนเปื้อนอนุภาคเล็กๆ การขัดถูหรือการบดโดยเครื่องมือกล อาจเกิดอนุภาคเล็กๆฝังอยู่ในพลาสติกยากที่จะกำจัดออก เมื่อสิ่งปนเปื้อนนี้ผ่านเข้าไปในกระบวนการขึ้นรูปพลาสติกใหม่จะทำให้เกิดความเค้น ซึ่งส่งผลต่อผลิตภัณฑ์และกระบวนการผลิต อนุภาคเล็กๆเหล่านี้สามารถขจัดออกจากพอลิเมอร์ได้โดยการกรองขณะหลอมเหลว

2.4.8 ปฏิกิริยาระหว่างโลหะที่หลงเหลืออยู่ ด้วยเหตุนี้กระบวนการผลิต PET มีหลายวิธี การนำ PET มาใช้อีกจะทำให้รีไซเคิล PET มีตัวเร่งปฏิกิริยาหลงเหลืออยู่หลายชนิดรวมทั้งสารตัวเติม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในตาราง 2.7 แสดง Trace metal ที่พบใน PET และระดับของสารไอออนโลหะ เช่น Sb, Co, Mg มาจาก trans-esterification และ polycondensation ซึ่งทำให้ PET รีไซเคิลมีองค์ประกอบทางเคมีไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ส่งผลต่อลักษณะการไหลของพอลิเมอร์

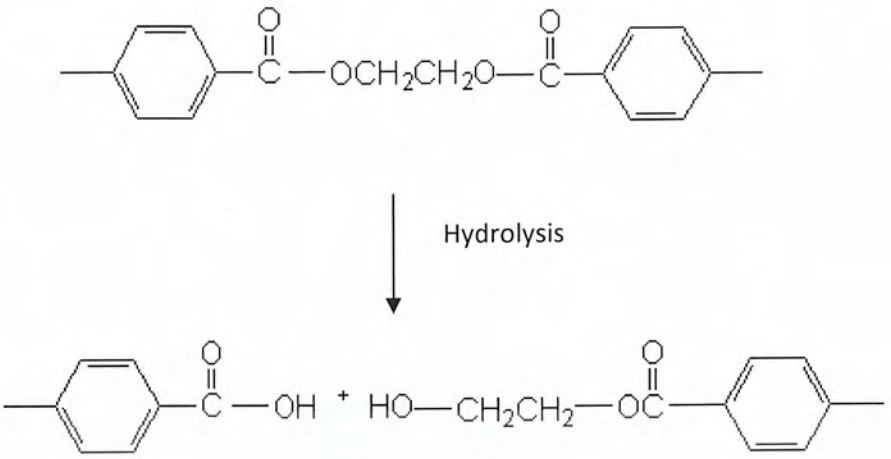
ตารางที่ 2.7 ไอออนโลหะที่ปนเปื้อนในรีไซเคิล PET

โลหะ	ความเข้มข้น (ppm)	สาเหตุ
Sb	220-240	Polycondensation catalyst
Co	50-100	Polycondensation catalyst
Mn	20-60	Transferesterification catalyst
Ti	0-80	Polycondensation catalyst
Fe	0-6	Introduce during washing
Na, Mg, Si	Trace amount	Food additive

2.4.9 สารปนเปื้อนจากสิ่งภายนอก ขวด PET ในการใช้ทั่วๆไปจะไม่ใช้เก็บยาฆ่าแมลง เชื้อเพลิง ผงซักฟอก สารเหล่านี้จะทำให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ ถ้ามีการปนเปื้อนแม้เล็กน้อยสามารถตรวจสอบว่ามีสารปนเปื้อนเหล่านี้โดยเทคนิค Gas chromatography ที่ควบกับ Mass spectrometry PETที่มียาฆ่าแมลง DDT อยู่ 300 ppm จะมีปนเปื้อนในรีไซเคิล 3 ppm สารเคมีที่ปนเปื้อนเหล่านี้ทำให้เกิดสีและกลิ่น ไม่เหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้ในงานที่ต้องการเกรดสูงๆ

2.4.10 Acetaldehyde เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากการสลายตัวของ PET เกิดจากการ Tautomerism ของ vinyl alcohol ซึ่งเกิดจากการรวมกันระหว่าง Vinyl ester และ Hydroxy end groups กรดเหล่านี้ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งเมื่อนำ PET มาหลอม สมการการเกิด Acetaldehyde ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ซึ่งจะเกิดคู่กันไปกับปฏิกิริยาข้างล่างต่อไปนี้ ซึ่งทำให้เกิด Acetaldehyde การปนเปื้อนของ Acetaldehyde มีความสำคัญมากต่อการประยุกต์ใช้รีไซเคิล PET สัมผัสอาหารเพราะส่งผลต่อรสชาติของอาหาร แต่อย่างไรก็ตาม Acetaldehyde สามารถระเหยง่ายจึงถูกสกัดออดโดยสุญญากาศหรือระหว่างการทำให้แห้ง

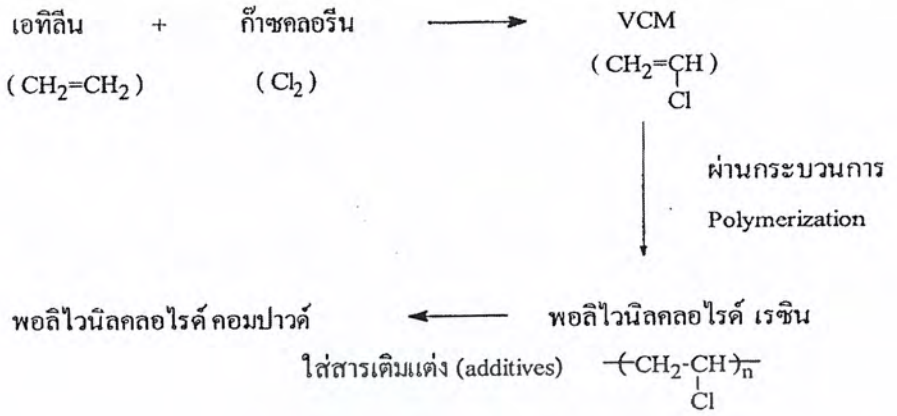
รีไซเคิล PET มีความยืด (Ductile) มากกว่า PET ที่ผลิตขึ้นใหม่ (Virgin PET) เนื่องจากปริมาณความเป็นผลึกต่างกันเพราะ PET ที่ผลิตขึ้นใหม่เป็นโฮโมพอลิเมอร์ ส่วนรีไซเคิล PET เป็นโคพอลิเมอร์ จึงมีความเป็นผลึกน้อยกว่า

2.5 พอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride, PVC)

พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพอลิเมอร์จัดอยู่ในประเภทเทอร์โมพลาสติกชนิดหนึ่งที่มีประโยชน์มากมาย และนิยมนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งด้านอุตสาหกรรม สถาปัตยกรรม การก่อสร้าง และด้านอื่นๆ

พอลิไวนิลคลอไรด์จะได้มาจากการสังเคราะห์โดยใช้สารตั้งต้น คือ VCM (vinyl chloride monomer) ซึ่งเป็นก๊าซที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างก๊าซอะเซทิลีน (ได้จากถ่านหิน) หรือก๊าซเอทิลีน (ได้จาการก๊าซธรรมชาติและน้ำมัน ซึ่งจะมีความปลอดภัยกว่าก๊าซอะเซทิลีน) กับก๊าซคลอรีน (ซึ่งได้มาจากเกลือสินเธาว์) โดยมีแผนภูมิการสังเคราะห์สรุปได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



โดยทั่วไปพอลิไวนิลคลอไรด์จะแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ พอลิไวนิลคลอไรด์ผงหรือเรียกว่า PVC Powder (ไม่มีสารเติมแต่ง) และพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เป็นเม็ดหรือเรียกว่า "พีวีซีคอมปาวด์" (PVC Compound) ซึ่งได้มีการใส่สารเติมแต่ง (Additives) เพื่อปรับปรุงสมบัติให้เหมาะสมกับการใช้งาน เช่น สารปรับปรุงแรงกระแทก (Toughening Agent) สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticizer) สารคงสภาพ (Stabilizer) สารเสริม (Filler) สารช่วยเพิ่มความคงทนต่อความร้อน (Heat Stabilizer) สารหล่อลื่น (Lubricant) สี (pigment) และสารเติมแต่งอื่นๆกลุ่มของสารเหล่านี้จะถูกผสมเข้ากับผงพอลิไวนิลคลอไรด์ในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน

2.5.1 กระบวนการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ [6]

กระบวนการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์มีความสำคัญต่อโครงสร้างน้ำหนักโมเลกุลขนาดของอนุภาคที่จะเกิดขึ้น ซึ่งจะมีผลต่อสมบัติด้านต่างๆของผลิตภัณฑ์ กระบวนการผลิตพอลิไวนิล-คลอไรด์ที่พบโดยทั่วไปมี 3 แบบ คือ

- <u>กระบวนการผลิตแบบบัลค์ (Bulk Polymerization)</u> เป็นการเตรียมพอลิไวนิลคลอไรด์โดยไม่ใช้ตัวทำละลาย ซึ่งเป็นวิธีการที่ค่อนข้างมีปัญหา เพราะมีความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาการเตรียมเม็ดพลาสติกสูง เนื่องจากพอลิเมอร์ไรเซชั่นของไวนิลโมโนเมอร์ส่วนใหญ่จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (Exothermic Reaction) ทำให้มีปัญหามากต่อการควบคุมความร้อนที่เกิดขึ้น โดยเฉพาะในทางอุตสาหกรรมเมื่อโมโนเมอร์ครั้งละปริมาณมากๆ ซึ่งทำให้การระบายความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาได้ไม่ทัน และทำให้ไม่สามารถควบคุมการจับตัวของอนุภาคเพื่อให้เม็ดพลาสติกที่ได้มีขนาดสม่ำเสมอ จนกระทั่งต่อมาได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตที่สามารถควบคุมการกระจายของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคได้โดยแบ่งปฏิกิริยาเป็นสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือการเกิดเม็ด (Grain) ในของเหลวซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณของโมโนเมอร์ (Conversion) 7 ถึง 12 เปอร์เซนต์ ส่วนขั้นตอนที่สองคือการเพิ่มขนาดของเม็ด โดยการนำพอลิเมอร์ที่ได้จากขั้นตอนแรกผสมกับไวนิลคลอไรด์โมโนเมอร์ในถังนึ่งอัดไอ (Autoclave) จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาถึงค่า conversion ประมาณ 70 ถึง 80 เปอร์เซนต์ ปฏิกิริยาทั้งสองขั้นตอนจะทำโดยอาศัยตัวกวน(Agitator)

ตัวเริ่มต้นที่นิยมใช้ในกระบวนการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์ (ในขั้นตอนแรก) คือ เอซิลเปอร์ออกไซด์ (Acyl peroxide) หรือเปอร์ออกซิไดซ์คาร์บอเนต (Peroxydi carbonate) โดยจะทำการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 40 ถึง 70° C และที่ความดัน 5 ถึง 12 บาร์ สายโซ่พอลิเมอร์จะเกิดการรวมตัว (Aggregation) กลายเป็นโดเมนเล็กๆมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 A° ซึ่งโดเมนเล็กๆ นี้จะจับตัวเป็นก้อนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.1 ถึง 0.2 μm และจะมีขนาดใหญ่ขึ้นจนถึงประมาณ 2 ถึง 10 μm ซึ่งขนาดและการกระจายตัวขนาดของเกรน (Grain) จะมีผลต่อสมบัติของพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ และมีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์ในขั้นตอนต่อไปด้วย จึงต้องทำการควบคุมอุณหภูมิในขั้นตอนแรกนี้ไม่ต่ำกว่า 62° C เพื่อไม่ให้อนุภาคในขั้นตอนแรกจับตัวเป็นก้อนโตเกินไป อันจะมีผลทำให้อนุภาของพอลิไวนิลคลอไรด์มีความพรุน (Porosity) มาก หลังจากได้เม็ดในขั้นตอนแรกแล้ว ผลิตภัณฑ์จะถูกถ่ายไปยังปฏิกรณ์ตัวที่สองพร้อมกับเติม โมโนเมอร์เพิ่มลงไป เม็ดเหล่านี้จะมีความแข็งแรงขึ้นเนื่องจากการรวมตัวของอนุภาคช่วงแรกที่ถูกหลอม (Fusion) และมีขนาดใหญ่ขึ้นพร้อมกับมีการอุดรอยพรุนระหว่างอนุภาค ทั้งนี้ต้องขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้และปริมาณของโมโนเมอร์ที่ใช้ไป (Conversion) ด้วย

- <u>กระบวนการผลิตแบบแขวนลอย (Suspension Polymerization)</u> หมายถึง กระบวนการสังเคราะห์ที่มีโมโนเมอร์แขวนลอยหรือกระจาย (Dispersed Phase) ในรูปของหยด (Droplet) โดยมีน้ำเป็นตัวกลาง(Medium) ส่วนตัวเริ่มต้นที่ใช้จะละลายอยู่ในหยดโมโนเมอร์ที่กระจายตัวอยู่ (มีขนาดเล็กประมาณ 0.1 ถึง 1 มิลลิเมตร) ด้วยเหตุนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันได้เร็วกว่าโดยไม่ทำให้โมโนเมอร์เดือด และยังสามารถถ่ายเทความร้อนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไปยังตัวกลางได้ตลอดเวลา กระบวนการผลิตโดยวิธีนี้จึงสามารถขจัดปัญหาการกระจายความร้อนที่เกิดขึ้นได้ และหยดโมโนเมอร์แต่ละหยดจะไม่เกาะติดกัน เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดำเนินผ่านไป หยดโมโนเมอร์จะเปลี่ยนไปเป็นของแข็งเหนียว (Sticky solid) ที่ประกอบด้วยพอลิเมอร์และมอนอเมอร์รวมกัน ในระหว่างทำปฏิกิริยาจะมีการกวน (Mechanical agitation) อัตราความเร็วในการกวน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ที่ประมาณ 400 รอบต่อนาที) และเติมสารแขวนลอย (Suspending agent) ลงไป เพื่อช่วยในการควบคุมการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของเม็ดพอลิเมอร์ที่เตรียมได้ดี สำหรับสารตั้งต้นและปริมาณสารที่ใช้ในการผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ด้วย วิธีจะแสดงได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.8 สารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิไวนิลคลอไรด์โดยวิธีการแบบแขวนลอย

Aqueous Phase : น้ำ	18 ส่วน
พอลิไวนิลแอลกอฮอล์(80-85%)	0.05 ส่วน
โซเดียมไอโซบิวทิลแนฟทาลีนซัลโฟเนต	0.03 ส่วน
Oil phase : ไวนิลคลอไรด์	100 ส่วน
ลอโรอิลเปอร์ออกไซด์ (8 ชั่วโมงที่ 50° C)	0.5 ส่วน

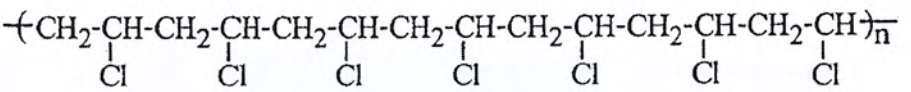
พอลิเมอร์ที่ได้โดยวิธีนี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยประมาณ 30,000 ถึง 80,000 กรัมต่อโมล และจะมีขนาดอนุภาคเล็กเหมาะแก่การนำไปใช้งานทั่วไป (ในปัจจุบันโรงงานผลิตพอลิไวนิลคลอไรด์ส่วนมากจะใช้การลิตด้วยวิธีการ)

- <u>กระบวนการผลิตแบบอิมัลชัน (Emulsion Polymerization)</u> คือ การเกิดพอลิเมอไรเซชันโดยใช้น้ำเป็นตัวกลาง (Medium) หยดโมโนเมอร์จะกระจายอยู่ในน้ำ (Aqueous phase) โดยมีสารช่วยเกิดอิมัลชัน (Emulsifying agent) หรือสาร ไวผิว (Surfactant) เช่น โซเดียมสเทอเรต-(Sodium stearate) เพื่อทำให้เกิดอิมัลชันที่เสถียรขึ้น ขั้นแรกของปฏิกิริยาจะใช้ตัวเริ่มต้นที่ละลายน้ำได้เพื่อให้พอลิเมอไรเซชันเกิดในน้ำที่เป็นตัวกลาง พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะอยู่ในรูปของลาเทกซ์ (Latex) โดยมีสารช่วยเกิดอิมัลชันล้อมรอบ อนุภาคพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นจะมีขนาดเล็ก (เมื่อทำให้โมโนเมอร์เป็นอิมัลชันในน้ำ ขนาดของหยดโมโนเมอร์จะประมาณ 0.5 ถึง 1.0 μm) วิธีการนี้มีข้อดีคือมีความหนืดต่ำ และง่ายต่อการควบคุมความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา โมโนเมอร์ที่เตรียมโดยอิมัลชันกระบวนการผลิตแบบนี้เหมาะสำหรับงานเคลือบผิว (Coating) เช่น ทำหนังเทียม [7]

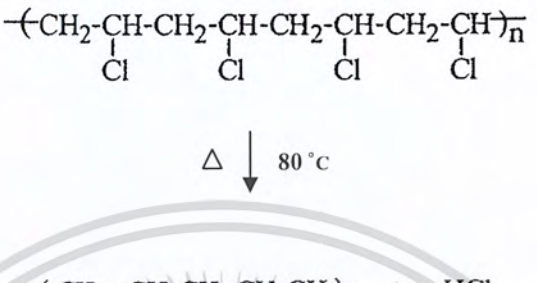
2.5.2 โครงสร้าง สมบัติและการใช้งานของพอลิไวนิลคลอไรด์

รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างของพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งส่วนใหญ่จะมีการเรียงตัวแบบ Atactic โดยมีบางส่วนเรียงตัวแบบ Syndiotactic ดังนั้น โครงสร้างส่วนใหญ่ของพอลิไวนิลคลอไรด์จึงเป็นอสัณฐาน โดยมีโครงสร้างแบบผลึกเล็กน้อย ประมาณ 11 เปอร์เซนต์ [8,9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 ลักษณะโครงสร้างทางเคมีของพอลิไวนิลคลอไรด์



รูปที่ 2.3 Dehydrochlorination ของพอลิไวนิลคลอไรด์

ข้อเสียของพอลิไวนิลคลอไรด์โดยทั่วๆไป คือ ไม่สามารถทนต่อความร้อนได้สูง ซึ่งจะเกิดการเสื่อมสภาพโดยการเกิดปฏิกิริยาการขจัดไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ออกจากโมเลกุล (Dehydrochlorination) ดังแสดงให้เห็นในสมการที่ 2.1 ผลที่เกิดขึ้นจะทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์เปลี่ยนสีเป็นสีเหลือง และเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลและสีดำในที่สุด ซึ่งจะทำให้สมบัติทางเชิงกลเปลี่ยนแปลง เช่น มีความแข็งแรงลดลง ส่วนทางตรงกันข้ามถ้าใช้อุณหภูมิที่ต่ำเกินไป พอลิไวนิล-คลอไรด์จะผ่านกระบวนการผลิตได้ยาก โดยทั่วไปอนุภาคของพอลิไวนิลคลอไรด์จะเริ่มเกิดการหลอม (Fusion) เป็นเนื้อเดียวที่อุณหภูมิ ประมาณ 165 °C ขึ้นไป [10] ซึ่งผลของการเกิด Fusion จะทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์มีความแข็งแรงมากขึ้น

ส่วนข้อดีของพอลิไวนิลคลอไรด์ คือ จะมีความแข็งและทนทานต่อสภาวะอากาศและสารเคมีได้บางชนิด เช่น จารบี น้ำมัน และมีสมบัติไม่ลามไฟโดยเมื่อเผาจะมีควันสีขาวเกิดขึ้นแต่ดับได้เองเพราะมีส่วนผสมของธาตุคลอรีน นอกจากนี้พอลิไวนิลคลอไรด์ยังมีน้ำหนักเบา (เมื่อเทียบกับวัสดุประเภทโลหะ) ทำให้สะดวกต่อการขนส่งวัสดุ และสามารถดัดแปลงสมบัติให้กว้างขึ้นโดยการใช้สารเติมแต่งเติมเข้าไปตามความเหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.9 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติเด่นและด้อยของพอลิไวนิลคลอไรด์

สมบัติเด่น	สมบัติด้อย
1.ไม่ติดไฟ 2.มีความคงรูปที่ดี 3.ราคาถูก 4.ทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ 5.มีสภาพดัดโค้งที่กว้าง ขึ้นกับพลาสติไซเซอร์ที่ใช้ 6.ขึ้นรูปด้วยวิธีทางเทอร์โมพลาสติกทั่วไป	1.ทำปฏิกิริยากับตัวทำละลาย 2.มีความจุความร้อนจำกัด 3.สลายตัวด้วยความร้อนให้แก๊สไฮโดรเจนคลอไรด์ 4.มีความหนาแน่นกว่าพอลิเมอร์อื่น

2.5.3 สารเติมแต่งที่ใช้ในพอลิไวนิลคลอไรด์

พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพลาสติกที่มีการใช้สารเติมแต่งมากตัวหนึ่ง เนื่องจากพอลิไวนิล-คลอไรด์ผงหรือ PVC Powder ที่ได้จากกระบวนการผลิตยังมีสมบัติไม่ดีพอในการใช้งานด้านต่างๆ เช่น การทนต่อความร้อนได้ต่ำและมีความแข็งสูง โดยมีค่า T_g (Glass Transition Temperature) อยู่ประมาณ 80 ถึง 84 °C สารเติมแต่งที่สำคัญที่นิยมใช้กับพอลิไวนิลคลอไรด์เพื่อปรับปรุงสมบัติได้แก่

2.5.3.1 <u>สารเสริมสภาพพลาสติก (Plasticiser)</u> [11]

พลาสติไซเซอร์จะเพิ่มความอ่อนตัว ความสามารถในการหักงอได้ (Flexibility) และความสามารถในการยืดออก (Extensibility or stretch ability) ของพอลิเมอร์โดยการทำให้อุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) ลดลงต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง นอกจากนี้พลาสติไซเซอร์ยังช่วยเพิ่มความสามารถในการไหลแบบพลาสติก (Plastic flow) และลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว (Polymer melt viscosity) ทำให้กระบวนการขึ้นรูปทำได้ง่ายขึ้น

พลาสติไซเซชัน คือ กระบวนการที่ทำให้พอลิเมอร์เกิดการไหลแบบพลาสติก ซึ่งอาจทำได้โดยการให้ความร้อนหรือการใส่พลาสติไซเซอร์ โดยพลาสติไซเซอร์จะไปลดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ทำให้พอลิเมอร์เคลื่อนที่ได้มากขึ้น เป็นผลให้พอลิเมอร์อ่อนตัวและเปลี่ยนแปลงรูปร่างได้ง่ายขึ้นทฤษฎีการทำงานของพลาสติไซเซอร์ (Theories of plasticizer action) มีทฤษฎีอยู่หลายทฤษฎีที่อธิบายกลไกการทำงานของพลาสติไซเซอร์ภายนอกดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. Lubricity Theory

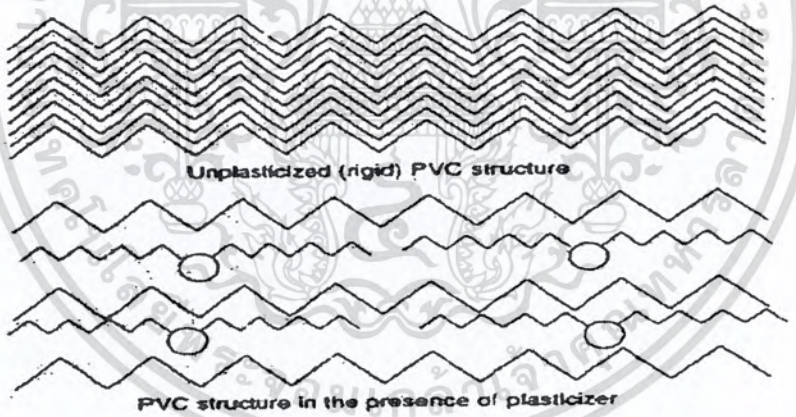
ทฤษฎีนี้อธิบายการทำงานของพลาสติไซเซอร์ว่าทำหน้าที่เหมือนสารหล่อลื่น(Lubricant) โดยไปลดแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้สายโซ่พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่เลื่อนไถลผ่านไปมาซึ่งกันและกันได้

2. Gel Theory

ทฤษฎีนี้อธิบายได้ว่า พลาสติไซเซอร์จะทำลายแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยการแยกส่วนที่มีขั้วของพอลิเมอร์ให้อยู่ห่างกัน ดังนั้นพลาสติไซเซอร์จะต้องประกอบด้วยทั้งส่วนที่มีขั้วและไม่มีขั้ว โดยพลาสติไซเซอร์ส่วนที่มีขั้วจะเข้ายึดกับไดโพลหรือบริเวณที่มีขั้วของพอลิเมอร์ในขณะที่พลาสติไซเซอร์ส่วนที่ไม่มีขั้วจะกำบัง (shield) บริเวณไดโพลของพอลิเมอร์ออกจากกัน

3. Free-Volume Theory

ทฤษฎีนี้อธิบายได้โดยพลาสติไซเซอร์จะเพิ่มที่ว่างหรือปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่พอลิเมอร์ ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.2 [12]



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ PVC ทั้งในกรณีที่ใส่และไม่ใส่พลาสติไซเซอร์ตามทฤษฎี Free-Volume

สารเสริมสภาพพลาสติกที่ใช้อยู่มีหลายชนิด [7] สามารถที่จะแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ สารเสริมพลาสติกหลัก (Primary plasticiser) และสารเสริมพลาสติกรอง (Secondary plasticisers) กลุ่มแรกเป็นกลุ่มหลักที่มีความสามารถเข้ากับพอลิไวนิลคลอไรด์ได้ดี (Compatible) เช่น กลุ่มของ Phthalate และ Phosphates ส่วนกลุ่มที่สอง เช่น Chlorinated Paraffin เป็นกลุ่มรองที่จะใช้ช่วยเสริมสารเสริมพลาสติกหลัก และจะใส่เพื่อให้ราคาถูกลง โดยต้องผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จะเห็นได้ว่าสารเสริมสภาพพลาสติกสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์มีอยู่หลายชนิด ในการจะเลือกใช้สารเสริมพลาสติกชนิดใด ควรต้องคำนึงถึงสมบัติในด้านอื่นๆของสารชนิดนั้นด้วย เช่น

- ความสามารถในการละลายหรือผสมเข้ากันได้ของสารเสริมพลาสติกกับพอลิเมอร์
- ความสามารถในการติดไฟต่ำ อุณหภูมิการใช้งาน และความสามารถในการนำไปใช้สัมผัสอาหาร

นอกจากนี้ สารเสริมสภาพพลาสติกยังสามารถที่จะแบ่งได้เป็น 5 กลุ่ม ใหญ่ๆ ตามเกณฑ์ของภาคอุตสาหกรรม [13] ดังนี้

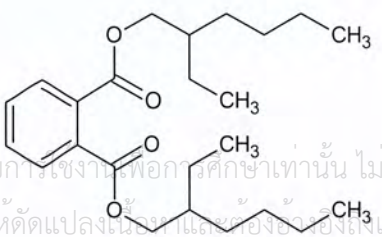
1.กลุ่มสารประกอบ Phthalate เช่น Di-alphanol phthalate (DAP), Dibuyl phthalate (DBP), Dicapryl phthalate (DCP, Dioctyl phthalate (DOP), Diisooctyl phthalate (DIOP) ซึ่งเมื่อเติมเข้าไปแล้วยังจะช่วยทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์มรการทนต่อความร้อนได้ดีขึ้นด้วย

2.กลุ่มประกอบ Phosphates ซึ่งเป็นกลุ่มที่นิยมใช้มาก เช่น Tritolyl phosphate (TTP) Trixylenyl phosphate (TXP), Trialkyl phosphate (TAP) และ Trioctyl phosphate (TOP)

3.กลุ่มของ Polyesters ที่มาจากกรดต่างๆรวมทั้งกรด Diarboxylic กรด Adipic กรด Azelatic กรด Sebatic ตัวอย่างเช่น Polypropylene sebacate (PPS) และ Polypropylene adipate (PPA)

4.กลุ่มทั่วไป (Miscellaneous) เช่น Epoxidised oils, Chlorinated paraffins , Glycol ester และ Tartrates ซึ่งสารเหล่านี้จะเป็นพิษและช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์ทนต่อความร้อนได้ดี

สำหรับสารเติมแต่งที่นำมาใช้เป็นพลาสติไซเซอร์ภายนอกมีหลายประเภท โดยชนิดที่มีการผลิตมากที่สุด คือฟทาเลตเอสเทอร์ (phthalate ester) และสารที่มีการนำมาใช้กันมากที่สุด คือ ได-2-เอทิลเฮกซิลฟทาเลต (di-2-ethylhexyl phthalate, DEHP) หรือที่มักเรียกกันว่า ไดออกทิล-ฟทาเลต (dioctyl phthalate, DOP) [14] มีโครงสร้างทางเคมีดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อพ้องอื่นๆ: bis (2-ethylhexyl) phthalate (BEHP) , DEHP

ชื่อทางการค้า: Platinol DOP, Octoil, Silicol 150, Bisoflex 81, and Eviplast 80

การผลิต: เตรียมจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างพทาลิกแอนไฮไดร์กับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

คุณสมบัติทางกายภาพและเคมี: ไม่มีสี มีกลิ่นเฉพาะตัว เป็นของเหลวน้ำมัน สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ แต่ไม่ละลายในเซลลูโลสอะซิเตต

น้ำหนักโมเลกุล	390.5 g/mol
สูตรโมเลกุล	$C_{24}H_{38}O_4$
จุดเดือด	370 °C
จุดเยือกแข็ง	-50 ถึง -55 °C
จุดวาบไฟ	210 °C
ความถ่วงจำเพาะ	0.986
ความหนืด (mPa.sec)	78
ความสามารถในการละลายน้ำที่ 25C (กรัม/100มล.)	0.0001

การใช้งาน : ใช้เป็นพลาสติไซเซอร์มากที่สุด เป็นสารที่เติมลงไปผสมกับเรซินเพื่อทำให้พลาสติกนิ่ม เป็นการเพิ่มคุณสมบัติในทางอ่อนตัว เพิ่มความเหนียว เพิ่มความทนทานต่อความร้อน เพิ่มความต้านทานการสึกหรอ และทำให้สามารถเติมฟิลเลอร์ได้ในปริมาณที่มากขึ้น

ข้อดีของพลาสติไซเซอร์ภายนอก คือ สามารถทำให้พอลิเมอร์มีความอ่อนตัวน้อยหรือมากตามความต้องการในการใช้งานได้โดยการปรับชนิด และปริมาณของพลาสติไซเซอร์ที่ใส่ลงไปได้ อย่างไรก็ตาม พลาสติไซเซอร์ภายนอกก็มีจุดอ่อน คือพลาสติไซเซอร์ที่ใช้อาจถูกสกัดออกจากพอลิเมอร์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากพลาสติไซเซชันเป็นกระบวนการที่ลดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ดังนั้นกรรมวิธีโคพอลิเมอร์ไรเซชันจึงจัดเป็นพลาสติไซเซชันอีกวิธีหนึ่ง เนื่องจากกรรมวิธีดังกล่าวทำให้สมมาตรโมเลกุลเสียไป แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจึงลดลง ตัวอย่างเช่น การนำไวนิลคลอไรด์กับไวนิลแอซิเตต(ปริมาณเล็กน้อย) มาทำปฏิกิริยาโคพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยกัน ผลที่ได้คือมีไวนิลแอซิเตตโมเลกุลเข้าไปแทรกอยู่ในโซ่ของพอลิไวนิลคลอไรด์ (เกิดพันธะโคเวเลนต์) ทำให้สมมาตรของพอลิไวนิลคลอไรด์เสียไป ส่งผลให้พอลิไวนิลคลอไรด์มีความอ่อนตัวเพิ่มขึ้น และเนื่องจากโครงสร้างของไวนิลแอซิเตตได้กลายเป็นส่วนหนึ่งของโซ่พอลิเมอร์ ไวนิลแอซิเตตจึงจัดเป็น พลาสติไซเซอร์ภายใน (internal plasticizer) ซึ่งจะไม่ระเหย ละลาย และเรียกกระบวนการพลาสติไซเซชันแบบนี้ว่า พลาสติไซเซชันภายใน (internal plasticization) ซึ่งจะได้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนที่แข็ง และอ่อนอยู่รวมกัน และไม่สามารถแยกออกจากกันได้โดยการสกัด ซึ่งจัดเป็นข้อดีของกระบวนการพลาสติไซเซชันภายใน อย่างไรก็ตามกระบวนการแบบนี้ก็มีข้อจำกัดในการนำไปใช้ กล่าวคือ การทำเป็นโคพอลิเมอร์จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความอ่อนตัวจำกัด นอกจากนี้ สมบัติเชิงกลของพอลิเมอร์ที่ถูกพลาสติไซเซชันภายในจะแปรตามอุณหภูมิมาก และสภาพทางรูปร่างมักเสียไปที่อุณหภูมิสูง

2.5.3.2 สารคงสภาพ (Stabilizers) [9]

พอลิไวนิลคลอไรด์เป็นพอลิเมอร์ที่เสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่อถูกความร้อน จึงจำเป็นต้องมีการเติมสารคงสภาพ(Stabilizers) ผสมลงไป ซึ่งสารคงสภาพเป็นสารประกอบที่ป้องกันการเสื่อมสภาพใต้อิทธิพลของความร้อน รังสีและแรงเฉือนที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิต สารประกอบที่ใช้ในการทำหน้าที่เป็นสารคงสภาพ จะแบ่งเป็น 5 กลุ่มใหญ่ๆ ได้ดังนี้

1.สารประกอบของตะกั่วในรูปของเกลือ และ Soaps

ตัวอย่าง เช่น Lead carbonate ซึ่งเป็นสารประกอบที่นิยมใช้ผสมในพอลิไวนิลคลอไรด์คอมปาวด์ เนื่องจากมีข้อดี คือ ราคาถูกและหาได้ง่าย มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดีและทนต่ออุณหภูมิได้สูง แต่มีข้อเสียคือ มีความเป็นพิษ (เนื่องจากมีส่วนประกอบของโลหะหนัก) จึงไม่เหมาะสำหรับใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่สัมผัสเกี่ยวกับอาหารโดยตรง ตัวอย่างและข้อดีและข้อเสียของสารคงสภาพกลุ่มนี้ แสดงดังตารางที่ 2.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.10 สารคงสภาพต่างๆที่จัดอยู่ในกลุ่มสารประกอบของตะกั่วในรูปของเกลือและ Soaps

ชื่อสารเติมแต่ง	ข้อดี/ข้อเสีย	การใช้งาน
Lead carbonate	มีราคาถูกและหาง่าย/มีความเป็นพิษ	ใช้ทั่วไปกับงานภายนอก
Lead sulphate	ทนอุณหภูมิได้สูงและฉนวนไฟฟ้าดี	ฉนวนหุ้มสายไฟ
Dibasic lead phosphate	ทนต่ออุณหภูมิได้สูง/มีความขุ่น	ใช้งานภายนอกอาคาร
Lead silicate	ทนความร้อนได้ดีและโปร่งใส	แผ่นฟิล์มและหนังเทียม
Lead salicylate	ทำให้ผิวมีความแข็งทนต่อการขีดข่วน	แผ่นพื้นกระเบื้อง
Lead stearate	ทนอุณหภูมิและความเร็วรอบได้สูง	แม่พิมพ์ที่อุณหภูมิสูง
Lead maleate	ทนต่อรังสีอุลตราไวโอเล็ตและมีความใส	ใช้งานภายนอกอาคาร
Lead phthalate	ทนความร้อนและรังสีอุลตราไวโอเล็ต	ใช้งานภายนอกอาคาร

2. กลุ่มสารประกอบโลหะอื่นๆ (ที่ไม่ใช่โลหะตะกั่ว) ในรูปของเกลือ และ Soaps

สารคงสภาพกลุ่มนี้บางชนิดสามารถใช้กับผลิตภัณฑ์ที่สัมผัสกับอาหารได้ ตัวอย่างและข้อดีและข้อเสีย การใช้งานของสารคงสภาพกลุ่มนี้ แสดงตามตารางที่ 2.11

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.11 สารคงสภาพกลุ่มสารประกอบโลหะอื่นๆที่ไม่ใช่โลหะตะกั่วในรูปของเกลือ และ Soaps

ชื่อสารเติมแต่ง	ข้อดี/ข้อเสีย	การใช้งาน
Calcium stearate	ทนความร้อนได้ดี ใส และไม่มีสารพิษ	ผลิตภัณฑ์บรรจุอาหาร
Cadmium laurate	ทนความร้อนได้ดี/มีสารพิษ (โลหะหนัก)	งานแผ่นพิมพ์
Cadmium stearate	เป็นสารหล่อลื่นที่ดีและมีความใส	งานแผ่นพิมพ์
Barium salts หรือ soaps	ทนความร้อนและความเร็วรอบสูงได้ดี	งานแผ่นพิมพ์
Zinc stearate	มีราคาถูก	งานภายนอก
Lithium stearate	ทนอุณหภูมิได้ดีและไม่มีสารพิษ	ผลิตภัณฑ์บรรจุอาหาร
Strontium soaps	เพิ่มสมบัติด้านการหล่อลื่น	งานพิมพ์

3. กลุ่มสารประกอบอินทรีย์ของดีบุก (Organic Tin Compound)

ตัวอย่าง เช่น กรดไขมันของ Dibutyl tin หรือ Dioctyl tin สารประกอบกลุ่มนี้จะมีราคาแพงแต่บางตัวใช้ในงานที่สัมผัสกับอาหารได้ เช่น ผลิตภัณฑ์ประเภทขวดบรรจุน้ำดื่ม ฟิล์ม บรรจุอาหารได้ แต่ข้อเสีย คือจะทำให้พอลิเมอร์ติดกับผิวหน้าของเครื่องจักรในระหว่างการผลิตจึงจำเป็นต้องมีการหล่อลื่นที่ดี ซึ่ง Dibutyl tin จะทนต่อความร้อนและแสงได้ดี และช่วยทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์ มีความนิ่ม (ดังนั้นจึงช่วยทำให้มีการใช้สารประเภทหล่อลื่นน้อยลง) ส่วน Octyl tin เป็นสารประกอบที่ไม่ก่อให้เกิดสารพิษ และทนอุณหภูมิในกระบวนการผลิตได้สูง ซึ่งจะทำให้ลักษณะผิวมีความเรียบใส นิยมใช้ในงานประเภทขวดบรรจุน้ำและแผ่นพลาสติกห่อหุ้มอาหาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. กลุ่มสารประกอบทั่วไป (Miscellaneous Compounds)

สารคงสภาพกลุ่มนี้ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบ Epoxy และ Ester คล้ายกับพวก Plasticisers และนิยมใช่คู่กันกับ Plasticisers เพื่อเป็นตัวเสริมให้มีสมบัติเด่นมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีสารประกอบพวก Phosphite เช่น Alkyl phosphites , Aryl phosphites และกลุ่มของ Ultraviolet absorbers ซึ่งเป็นสารประกอบที่ป้องกันการเสื่อมสภาพของพอลิไวนิลคลอไรด์จากรังสีอุลตราไวโอเล็ตเอาไว้ เช่น Benzophenone derivative และ Benztriazole derivaties เป็นต้น

5. กลุ่มสารประกอบรวม (Synergistic Mixtures)

สารประกอบรวมกลุ่มนี้มีความสำคัญมาก ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของสารคงสภาพเพิ่มเป็นทวีคูณเมื่อใช้ร่วมกัน ตัวอย่างเช่น การใช้ Barium soaps ร่วมกับ Cadmium soaps หรือ Barium ร่วมกับ Zinc stearates ซึ่งจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติทนต่อรังสีอุลตราไวโอเล็ตและการเสื่อมสภาพทางความร้อนได้ดี หรือในกรณีใช้สารประกอบ Barium ร่วมกับสารประกอบ Zinc จะทำให้ปลอดภัยจากธาตุก่ามะถัน ส่วนการใช้สารประกอบ Barium ร่วมกับสารประกอบ Cadmium และ Zinc จะให้สมบัติด้านการทนต่อความร้อนได้เป็นระยะเวลานาน หรือ การใช้สารประกอบ Cadmium ร่วมกับสารประกอบ Zinc จะทำให้ได้สารคงสภาพที่ไม่เป็นพิษ

กล่าวโดยสรุป จะเห็นได้ว่ามีสารคงสภาพจำนวนมากสำหรับการเลือกใช้งาน ซึ่งในการเลือกใช้คงต้องคำนึงถึง สมบัติในการใช้งานด้านอื่นๆประกอบ เช่น ความเป็นพิษ ความโปร่งใส การทนต่อความร้อนและรังสีอุลตราไวโอเล็ต ความเป็นฉนวนไฟฟ้าและราคา เป็นต้น

2.5.3.3 <u>สารหล่อลื่น (Lubricants)</u>

สารหล่อลื่นที่ใช้ในการผสมกับพอลิไวนิลคลอไรด์มีหน้าที่ช่วยให้เกิดการเลื่อนตัว (Slip) ระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์ที่หลอมเหลวด้วยกันเองและกับผนังของเครื่องจักร และจะช่วยป้องกันการเกาะติดของสิ่งสกปรกที่เกิดเนื่องจากการเสื่อมสภาพของพอลิไวนิลคลอไรด์ และจะมีส่วนช่วยให้ผิวหน้าของชิ้นงานมีความเรียบด้วย แต่สารหล่อลื่นมักจะมีข้อเสียคือ ทำให้ชิ้นงานประเภทขวดน้ำหรืองานประเภทฟิล์มมีความใสลดลงด้วย [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารหล่อลื่นยังสามารถแบ่งเป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ [9] ดังนี้

- สารหล่อลื่นภายนอก (External lubricants) ซึ่งจะทำหน้าที่ลดแรงเสียดทานระหว่างผิวหน้าสัมผัสของม็ดพอลิเมอร์กับผิวหน้าสัมผัสของเครื่องจักรในกระบวนการผลิต หรือที่บริเวณผิวหน้าแม่พิมพ์ขึ้นรูป ตัวอย่างของสารกลุ่มนี้ ได้แก่ Parafin wax และSilicone wax

- สารหล่อลื่นภายใน (Internal lubricants) จะช่วยทำให้สารเติมแต่งชนิดต่างๆมีการรวมตัวเข้ากันได้ดียิ่งขึ้น ช่วยลดแรงเสียดทานระหว่างอนุภาคหรือโมเลกุลในกระบวนการผลิต และ จะช่วยลดความหนืดที่เกิดจากการไหล (melt viscosity) เสมือนสารหล่อลื่นเป็นตัวคั่นอยู่ระหว่างกลางของพอลิเมอร์ด้วย และที่สำคัญ คือ สารหล่อลื่นยังช่วยทำให้พอลิไวนิลคลอไรด์สามารถทนต่อความร้อนได้สูงขึ้นอีกด้วย สารหล่อลื่นในกลุ่มดังกล่าวที่ใช้โดยทั่วไป ได้แก่ Barium stearate

Calcium stearate Aluminum stearate รวมทั้งน้ำมันและขี้ผึ้ง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารหล่อลื่นที่เป็นสารประกอบเอสเทอร์ของโลหะแคลเซียมจะมีส่วนช่วยลดความร้อนที่เกิดขึ้นในกระบวนการอัดรีด [16] ซึ่งโดยทั่วไปสารหล่อลื่นประเภทภายในจะให้ความใสที่ดีกว่าสารหล่อลื่นประเภทภายนอก

2.5.3.4 <u>สารเพิ่มเนื้อ (Fillers)</u>

ใช้มากในพอลิไวนิลคลอไรด์คอมปาวด์ เหตุผลหลักที่ใช้คือ ลดปริมาณเรซินและต้นทุนของการผลิตเพื่อให้มีราคาถูกลง ส่วนผลพลอยได้อื่นๆคือเป็นการช่วยเพิ่มสมบัติทางด้าน Flex-Cracking และ Scuff resistance แต่ก็มีข้อเสีย คือ เมื่อเพิ่มปริมาณสารเพิ่มเนื้อมากเกินไปจะทำให้ความสามารถในการยืดตัว (Elongation) และสมบัติด้านการเป็นฉนวนไฟฟ้าของพอลิไวนิลคลอไรด์ลดลง ตัวอย่างของสารเพิ่มเนื้อที่สำคัญได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต($CaCO_3$),Ground whitings, Precipitated chalks, Activated chalks, Clays, Calcine clays, Ground silica, Calcium silicates, Carbon black, Wood flour และ Asbestor

สารตัวเติมในอุตสาหกรรมพลาสติกจัดเป็นประเภทต่างๆ ได้หลายเกรด แต่ละเกรดมีความแตกต่างกันในเรื่องต่างๆ ต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.ขนาดของอนุภาค และการกระจายอนุภาคที่มีขนาดเล็กทำให้มีสมบัติทนแรงดึง ค่ามอดูลัส และความแข็งแกร่งสูง อนุภาคมีขนาดใหญ่ทำให้สารประกอบมีความแข็งแรงน้อยกว่าก่อนการผสมสารตัวเติม

2.รูปร่างของอนุภาค และความพรุน อนุภาคที่มีผิวเรียบยากที่จะยึดติดกับพอลิเมอร์ในขณะที่อนุภาคที่มีรูพรุนจะดูดซับสารตัวเติมชนิดอื่นที่ผสมอยู่ในพอลิเมอร์ไว้ ทำให้สารตัวเติมเหล่านั้นมีประสิทธิภาพ ลดลง

3.ธรรมชาติทางเคมีพื้นผิวของสารตัวเติมเป็นสิ่งที่สำคัญมาก สารตัวเติมชนิดแร่ (mineral filler) มักมีหมู่มีขั้ว เช่น หมู่ –OH ทำให้ดึงดูดกับน้ำได้ดี แต่รวมกับพอลิเมอร์ยากจึงต้องนำมาปรับพื้นผิวเสียก่อน

2.5.3.5 <u>สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (Heat stabilizer)</u>

พอลิเมอร์ที่มีคลอรีนอะตอมเป็นส่วนหนึ่งของโมเลกุล เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์(PVC), พอลิไวนิลลิดีนคลอไรด์(Poly(vinylidene chloride) และโคพอลิเมอร์ของไวนิลคลอไรด์เมื่อได้รับความร้อนหรือแสงอุลตราไวโอเลต มีแนวโน้มที่จะสูญเสีย HCl จากโมเลกุลพอลิเมอร์ได้ พอลิเมอร์ไฮโดรคาร์บอนอื่นๆที่โครงสร้างมีคาร์บอนองศา 3 (Tertiary carbon) เช่น พอลิโพรพิลีนและพอลิสไตรีน ก็สามารถสลายลงได้โดยความร้อนและแสงยูวี ทั้งนี้เป็นเพราะแสงในช่วงคลื่นของยูวีมีพลังงาน 71-95 กิโลคาลอรีต่อโมล ซึ่งพลังงานนี้เพียงพอต่อการสลายพันธะ C-C,C-Cl และ C-H พอลิไวนิลคลอไรด์สลายลงโดยสูญเสีย HCl ปฏิกิริยาเป็นแบบลูกโซ่และสามารถเกิดAutocatalysis การสูญเสีย HCl จากโซ่พอลิเมอร์เป็นการสลายลงแบบถอดซิป (Unzipper reaction) พอลิเมอร์หลังสูญเสีย HCl เกิดหมู่เอทิลีน(-C=C-) เป็นจำนวนมากและอยู่แบบคอนจูเกตกัน ซึ่งหมู่เหล่านี้สามารถดูดแสงในช่วงคลื่นของแสงมองเห็นได้ พอลิไวนิลคลอไรด์หลังสูญเสีย HCl จึงมีสีเปลี่ยนแปลงและเปลี่ยนไปเรื่อยๆจากสีเหลืองเป็นสีน้ำตาลและเปลี่ยนเป็นสีดำในที่สุด

การเติมสารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนเป็นการช่วยป้องกันการสลายตัวด้วยความร้อนขณะพอลิเมอร์ขึ้นรูป หรือใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่น ตะกั่วสเตียเรต ไดฟินิลไทโอยูเรีย ใช้ในการขึ้นรูปพลาสติกพีวีซีเนื่องจากการสลายตัวของพีวีซีจะทำให้เกิดสีในพอลิเมอร์ สารคงตัวต่อความร้อนจะป้องกันการสลายตัวโดยทำปฏิกิริยากับ HCl และทำให้ allylic chloride site ที่เกิดขึ้นไม่ว่องไว ตัวอย่างสารที่ทำหน้าที่นี้ได้แก่ cadmium, barium, calcium, zinc carboxylates, dialkyltin carboxylates, tin mercaptides, organophosphates และ epoxidized soybean oil.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3.6 สารสี (Colorants)

สารเติมแต่งที่ผสมในพลาสติกที่ให้มีสี ความทึบแสง ความโปร่งแสง ความมันวาว สารสีที่ผสมนี้จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์พลาสติกมีความน่าใช้มากขึ้น โดยจัดประเภทของสารให้สีที่ผสมในพลาสติกได้ 4 ชนิด

1.สีย้อม (Dyes) ผสมลงในพลาสติกทำให้พลาสติกมีความโปร่งใส เป็นสารอินทรีย์ที่มีโครงสร้างซับซ้อนแต่ละลายในพลาสติก ทำให้วัสดุเกิดสีได้ด้วยการเกิดพันธะเคมีกับโมเลกุลของวัสดุพอลิเมอร์ ใช้กับพอลิเมอร์ที่มีอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วสูงๆ เช่น พอลิสไตรีน พอลิเมทิลเมทาคริเลต และพีวีซีที่ไม่ผสมพลาสติไซเซอร์ สีย้อมให้สีที่มีความใสดีเลิศแต่ไม่ทนต่อความร้อน และแสงโดยทั่วไปมีโครงสร้างของ anthraquinone และ azo เป็นพื้นฐาน

2.สีผงอินทรีย์ (Organic Pigments) คำว่า ผงสี หมายความว่าไม่ละลายในตัวทำละลายหรือเรซินเพียงแต่กระจายตัวอยู่ในเนื้อของเรซิน มีขนาด 0.01-1 μm เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลมากจึงทำให้เกิดปัญหาสีตกหรือหลุดออกจากผลิตภัณฑ์ขณะใช้งาน สีผงอินทรีย์ให้สีทึบแสงแต่สดใส มีโครงสร้างหลายแบบทั้งที่เป็น azo , nonazo , polycyclic และ heterocyclic

3.สีผงอนินทรีย์ (Inorganic Pigment) คือสารเคมีที่มีโครงสร้างง่ายๆ เช่น คาร์บอนแบล็ก (สีดำ) เหล็กออกไซด์ (สีแดง) โคบอลท์ และซัลเฟอร์ออกไซด์ (สีน้ำเงิน) แคดเมียมซัลไฟด์ (สีเหลือง) และตะกั่วซัลเฟตหรือติตาเนียมไดออกไซด์ (สีขาว) โลหะออกไซด์ และซัลไฟด์เหล่านี้สามารถกระจายตัวในเนื้อเรซินได้ง่าย สีที่ได้ไม่สดใสมากนักแต่เพราะมีโครงสร้างทางอนินทรีย์จึงทนความร้อน และแสงแดดได้ดี สีประเภทนี้มักใช้ปริมาณมากเพื่อผลิตพลาสติกทึบแสง

4.สีผงชนิดพิเศษ (Special-Effect Pigment) มีทั้งเป็นสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์จัดเป็นสีที่มีความทนทานต่อความร้อน และแสงจึงมักใช้กับงานตกแต่งภายนอก ตัวอย่างเช่น ผงละเอียดของแก้วสีต่างๆ ผงโลหะ เช่น อะลูมิเนียม ทองเหลือง ทองแดงหรือทอง อาจผสมลงในสีเพื่อให้เกิดการสะท้อน และดึงดูดความสนใจ นอกจากนี้ยังมีมุกทั้งที่ได้จากการสังเคราะห์ และจากธรรมชาติก็สามารถนำมาผสมในสีได้ วัสดุเหล่านี้เมื่อได้รับพลังงาน บางส่วนของพลังงานจะถูกปล่อยออกมาในรูปของแสง เรียกว่าเกิดการเรืองแสง (Luminescence)

โดยเทคนิคการทำให้พอลิเมอร์ติดสีมี 4 วิธี ได้แก่ การทาสี (Painting) หรือเคลือบพื้นผิว (Surface coating) การย้อมสี (Surface dyeing) การผสมสีลงในพอลิเมอร์ (Mass coloration) การใส่หมู่ที่ก่อให้เกิดสี (Chromophoric group) เข้าไปในโมเลกุลของพอลิเมอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3.7 สารหน่วงการติดไฟ (Flame Retardants)

สารหน่วงการติดไฟ คือสารเติมแต่งที่เติมลงในผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้ในงานก่อสร้าง เฟอร์นิเจอร์ โดยมีวัตถุประสงค์ 2 ข้อ คือ ลดการติดไฟ และลดควัน สารหน่วงการติดไฟทำหน้าที่โดยผ่านกลไกอย่างใดอย่างหนึ่งใน 4 แบบ ต่อไปนี้

1.มีโครงสร้างทางเคมีที่ขัดขวางการแผ่ขยายของไฟ

2.เกิดการเผาไหม้ให้ก๊าซซึ่งไม่ติดไฟเป็นการลดหรือเจือจางปริมาณออกซิเจนในอากาศ

3.อาจเข้าทำปฏิกิริยาโดยสลายตัวหรืออาศัยความร้อนในการเปลี่ยนสถานะนั่นคือ ดูดความร้อนจากระบบเพื่อลดอุณหภูมิในการติดไฟของสาร

4.ทำหน้าที่คลุมหรือเคลือบวัสดุเพื่อไม่ให้ออกซิเจนเข้าถึง เช่น สารประกอบฟอสฟอรัส กระบวนการติดไฟของพลาสติกแบ่งออกเป็น 6 ขั้นตอนดังนี้ เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน การเปลี่ยนแปลงทางเคมี การสลายตัวการเสื่อมสภาพของพอลิเมอร์ จุดติดไฟ การเผาไหม้ และการแพร่ของเปลวไฟ สารเคมีที่ลดการจุดติด และอัตราการแพร่ของไฟในพลาสติกเรียกว่า สารหน่วงการติดไฟ นิยมใช้พร้อมๆ กันหลายชนิดเพื่อเสริมฤทธิ์กัน ประสิทธิภาพของสารหน่วงการติดไฟจะทำหน้าที่ในขั้นตอนการเผาไหม้โดยกลไกดังนี้

สารหน่วงการติดไฟจะรบกวนอนุมูลอิสระโดยลดความว่องไวของอนุมูล $HO^{\cdot}$, $O^{\cdot}$ และ H_2O ด้วยการจับอนุมูลอิสระไว้หรือสารเหล่านี้บางชนิดเมื่อได้รับความร้อนจะเกิดเป็นก๊าซที่ไม่ติดไฟ เช่น NH_3, N_2, SO_2 และ HX ทำให้ออกซิเจนเจือจาง สารเหล่านี้อาจเข้าทำปฏิกิริยาสลายตัวหรือเปลี่ยนสถานะดูดซับพลังงานความร้อน และทำให้อุณหภูมิต่ำกว่าจุดติดไฟ บางประเภทสามารถสร้างสารที่มีความต้านทานการติดไฟเคลือบบนผิววัสดุได้ ทำให้ออกซิเจนแพร่เข้าไปถึงพอลิเมอร์น้อยลง ซึ่งเท่ากับเป็นการลดอัตราการเกิดสารระเหยอันเนื่องจากพอลิเมอร์ถูกเผา

2.5.3.8 สารให้ฟอง (Blowing agents or Foaming agents)

สารชนิดนี้บางครั้งเรียกว่า สารทำให้เกิดโฟม เพราะใช้ในอุตสาหกรรมผลิตโฟมพลาสติก เป็นสารเติมแต่งที่ช่วยให้พอลิเมอร์มีโครงสร้างเป็นรูหรือโพรงเล็กๆ (Cellular polymer) โดยการเติมก๊าซในพลาสติกทำให้เกิดรูหรือช่องว่างในพลาสติกซึ่งภายในช่องว่างบรรจุก๊าซอยู่ โฟมพลาสติกจะมีความหนาแน่น การนำความร้อน และไฟฟ้าลดลงกว่าพลาสติกที่ไม่ใช่โฟม พลาสติกที่มีรูพรุนนิยมใช้เป็นวัสดุกันกระแทก ฉนวนกันความร้อน สารให้ฟองแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ทางกายภาพ และทางเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.สารให้ฟองแบบกายภาพจะเกิดการเปลี่ยนวัฏภาคเพื่อทำให้เกิดเซลล์ สารประเภทนี้ได้แก่ ของเหลวจุดเดือดต่ำจะเปลี่ยนสถานะเป็นก๊าซหรือไอ โดยความร้อนจากภายนอกหรือปฏิกิริยาคายความร้อนจากกระบวนการผลิตหรือทั้งสองอย่างหรือเป็นก๊าซที่ละลายในพอลิเมอร์เมตริกซ์ภายใต้ความดันสูง ไนโตรเจนเป็นสารให้ฟองที่นิยมใช้มากที่สุด ตามด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ และของเหลวจุดเดือดต่ำ เช่น เพนเทน ไอโซเพนเทน และอัลเคนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงส่วนมากใช้กับพอลิสไตรีน และเมทิลีนคลาไรด์ใช้กับพอลิไวนิลคลอไรด์ และพอลิยูริเทน

2.สารให้ฟองที่เป็นเคมีอาจสลายตัวด้วยความร้อนให้ก๊าซ หรือทำปฏิกิริยาเคมีกับหมู่ว่องไวในพอลิเมอร์เพื่อเกิดก๊าซ ผลิตภัณฑ์โฟมที่ได้เกิดจากการที่พอลิเมอร์เมตริกมีความหนืดจับฟองก๊าซที่เกิดขึ้นไว้ในขณะที่ถูกทำให้เย็น สารให้ฟองประเภทนี้ควรก่อให้เกิดก๊าซที่อุณหภูมิในช่วงแคบ และชัดเจน สามารถให้ผลเหมือนเดิมเมื่อทำซ้ำ และควบคุมได้ ก๊าซที่เกิดขึ้นต้องไม่กัดกร่อนเครื่องมือในกระบวนการและอุณหภูมิการสลายตัวควรเหมาะกับพอลิเมอร์

2.5.3.9 <u>สารก่อพันธะเชื่อมโยง (Curing agents or Crosslinking agents)</u>

กลุ่มของสารเคมีที่ช่วยให้เกิดพันธะโครงร่างตาข่าย (Cross linking) เกิดสะพานเชื่อมโยงระหว่างสองโมเลกุลพอลิเมอร์ เพื่อผลิตพลาสติกเทอร์โมเซตหรือยางวัลคาไนซ์ สายโซ่พอลิเมอร์ก่อนเกิดพันธะโครงร่างตาข่ายส่วนมากเป็นพอลิเมอร์เชิงเส้นที่มีหมู่ว่องไวสำหรับเกิดพันธะโครงร่างตาข่าย สารเชื่อมโยงทำให้พลาสติกไม่ละลายและไม่หลอม โดยการเชื่อมโยงพอลิเมอร์เข้าด้วยกันเกิดโครงสร้าง 3 มิติ

สารเชื่อมโยงแบ่งออกเป็น 5 กลุ่มได้แก่

กลุ่มที่ 1 สารเคมีที่ก่อให้เกิดสะพานเชื่อมโยงพันธะคู่ในยางธรรมชาติหรือไดอีน

กลุ่มที่ 2 สารเคมีที่ริเริ่มให้เกิดอนุมูลอิสระขึ้นที่พันธะคู่ในพอลิเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว

กลุ่มที่ 3 พันธะเชื่อมโยงโครงร่างตาข่าย เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

กลุ่มที่ 4 สารเคมีที่ทำหน้าที่กระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโดยตัวเองไม่เข้าไปอยู่ในผลิตภัณฑ์สุดท้าย

กลุ่มที่ 5 Reversible crosslinking agents พันธะเชื่อมโยงที่เกิดขึ้นจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3.10 สารช่วยให้สลายตัวโดยแสง (Photodegradants)

พลาสติกนำมาใช้ในงานบรรจุภัณฑ์มากซึ่งก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม ถ้าพอลิเมอร์สามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพจะสามารถผสมกับดินได้อย่างง่ายหลังถูกทิ้ง แต่ในความเป็นจริง 80% ของบรรจุภัณฑ์ คือพอลิโอเลฟิน ซึ่งไม่ย่อยสลายทางชีวภาพ เพราะไม่ชอบน้ำ และมีมวลโมเลกุลสูง แต่ถ้าหากลดมวลโมเลกุลลงเหลือ 500 ก็อาจจะช่วยทำให้พอลิเมอร์เสื่อมสภาพได้เร็วขึ้น การเติมสารไวแสง เช่นสารประกอบเชิงซ้อนของเหล็กไดไทโอคาร์บาเมตช่วยให้พอลิเมอร์เสื่อมสภาพได้เร็วขึ้น สารเติมแต่งชนิดนี้ช่วยพอลิเมอร์เสถียรระหว่างกระบวนการขึ้นรูป และเสื่อมสภาพเมื่อได้รับแสง UV การผสมแป้งลงไป 15% และน้ำมันที่ก่อให้เกิดออกซิเดชันได้เองลงใน LDPE จะช่วยให้พอลิเมอร์สลายตัวทางชีวภาพได้ แผ่นฟิล์มเซลลูโลสย่อยสลายทางชีวภาพได้เพราะชอบน้ำ การเสื่อมสภาพโดยแสงต้องได้รับการควบคุมอย่างระมัดระวัง บรรจุภัณฑ์ที่เก็บในบ้านจะเสื่อมสภาพช้า การเปลี่ยนแปลงสีของสีที่ผสมในพอลิเมอร์ใช้เตือนว่าการเสื่อมสภาพโดยแสงได้เกิดขึ้นแล้ว พอลิเมอร์ที่มีการผสมสารเสื่อมสภาพไวแสงจะแพงกว่าพอลิเมอร์ทั่วไป 5-15% และมีแนวโน้มจะผลิตมากขึ้นในอนาคตเพราะเป็นการลดปัญหาขยะพลาสติกตกค้างในสิ่งแวดล้อม

2.6 งานวิจัยที่ผ่านมา

สิทธิกร รักษ์ใจ และคณะ [17] ศึกษาการนำขวด PET ที่ใช้แล้วมาสังเคราะห์สารเติมแต่งด้วยปฏิกิริยาแบบหนึ่งขั้นตอน และสองขั้นตอน โดยปฏิกิริยาแบบหนึ่งขั้นตอน จะนำ PET มาทำปฏิกิริยาอะมิโนไลซีสด้วยไฮดราซีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเทเรฟทาโลไฮดราไซด์ (TPHD) สำหรับปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนจะนำ PET มาทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยเอธิลีนไกลคอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็น บิส (2-ไฮดรอกซี)เอธิลเทเรฟทาเลต (BHET) จากนั้นนำ BHET ทำปฏิกิริยาอะมิโนไลซิสกับไฮดราซีน ได้ผลิตภัณฑ์เป็น TPHD เช่นกัน จากผลการทดลองพบว่า TPHD จากปฏิกิริยาแบบหนึ่งขั้นตอนเหมาะสมที่จะนำมาทำเป็นสารเติมแต่งสำหรับการขึ้นรูป PVC จากนั้นทำการศึกษาสมบัติต่างๆ ดังนี้ ความแข็งแรงดึง ค่ามอดูลัส ความแข็งแรงดึงยืด ณ จุดขาด ความแข็ง เสถียรภาพทางความร้อน อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว และตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของแผ่น PVC เมื่อเปรียบเทียบกับแผ่น PVC ที่ไม่เติม TPHD พบว่าแผ่น PVC ที่เติม TPHD มีอุณหภูมิการสลายตัวสูงขึ้น อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วต่ำลง แต่คุณสมบัติเชิงกลมีค่าไม่แตกต่างจากแผ่น PVC ที่ไม่เติม TPHD ดังนั้น TPHD จึงเหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นสารตัวเติมที่ช่วยเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อนแก่แผ่น PVC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

R. Lo´pez-Fonseca และคณะ [18] ศึกษาปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (Glycolysis) ของ PET ซึ่งทำมาจากขวดน้ำดื่มใช้แล้ว โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ได้แก่ zinc acetate, sodium carbonate, sodium bicarbonate, sodium sulphate and potassium sulphate ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ bis(2-hydroxyethyl terephthatate, BHET) แล้วนำไปทดสอบสมบัติ ต่างๆ ได้แก่ จุดหลอมเหลว, IR, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) และ Differential Scanning Calorimeter (DSC) พบว่าเมื่อใช้ sodium carbonate และ zinc acetate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปอร์เซ็นต์ของ BHET ที่ได้จะมีค่าใกล้เคียงกัน และมีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งชนิดอื่น

R. K. Soni และคณะ [19] ศึกษาปฏิกิริยาอะมิโนไลซิส (Aminolysis) ของขวดพอลิเอธิลีน-เทเรฟทาเลต ที่ใช้แล้วกับ Hydrazine monohydrate ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการทดสอบทางเคมี และเทคนิคสเปกโตสโคปี ได้แก่ IR , UV-Visible Spectroscopy, NMR และ Differential Scanning Calorimeter (DSC) พบว่าสมบัติที่ได้สอดคล้องกับ Terephthalic dihydrazide (TPD) จากนั้นนำไปเป็นพลาสติไซเซอร์ทุติยภูมิในพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinylchloride;PVC) แล้วนำไปทดสอบความแข็งกด (Hardness), ความแข็งแรงดึง (Tensile strength), ความแข็งแรงดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) และเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) เมื่อเทียบกับ PVC ในอุตสาหกรรม พบว่ามีสมบัติใกล้เคียงกัน

S. H. MANSOUR และคณะ [20] ได้ศึกษาการรีไซเคิลพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว โดยกระบวนการไกลโคไลซิส (Glycolysis) โดยใช้แอลกอฮอล์ที่ทำปฏิกิริยาต่างชนิดกัน ได้แก่ ไตรเอทิลีนไกลคอล (triethylene glycol, TEG) และ 1,4 บิวเทนไดออล (1,4-butanediol) ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะนำไปเติมใน PVC โดยใช้ปริมาณที่แตกต่างกัน นำไปทดสอบความแข็งแรงดึง (tensile strength) ความแข็งแรงดึงยืด ณ จุดขาด (elongation at break) ความแข็งแรงกระแทก (impact strength) อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) และความเป็นฉนวนไฟฟ้า พบว่าเมื่อใช้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้มากขึ้น ทำให้ความแข็งแรงดึง (tensile strength) ลดลงแต่มีความแข็งแรงดึงยืด ณ จุดขาด (elongation at break) มากขึ้น ความแข็งแรงกระแทก (impact strength) สูงสุดที่อุณหภูมิ -30 °C อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ลดลง และมีความเป็นฉนวนไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

T. Terasak และคณะ [21] ศึกษาการสังเคราะห์พลาสติไซเซอร์จากกรดเทเรฟทาลิก (Terephthalic acid) ที่เตรียมได้จากการรีไซเคิลขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้วด้วยกระบวนการทางเคมี โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นสารเร่งปฏิกิริยาในเอธิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำ ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อนำกรดเทเรฟทาลิกที่ได้มาทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification)โดยตรงกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล (2-ethyl-1-hexanol) ที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ไดออกทิลเทเรฟทาเลต (dioctyl terephthalate;DOTP) ซึ่งเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน การศึกษาความเป็นไปได้ในการนำ DOTP ไปใช้เป็นพลาสติไซเซอร์สำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ โดยพิจารณาสมบัติเชิงกลของชิ้นงานซึ่งเตรียมจากพอลิไวนิลคลอไรด์ที่เติม DOTP และ DOP ซึ่งเป็นพลาสติไซเซอร์ทางการค้า ทั้งที่ใส่และไม่ใส่สารหน่วงไฟ (แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Antimony trioxide)) พบว่าชิ้นงานที่เตรียมจากพีวีซีซึ่งเติม DOTP และ DOP ค่าความทนแรงดึงใกล้เคียงกัน แต่ชิ้นงานที่เติม DOTP มีมอดุลัส(Modulus) สูงกว่า นอกจากนี้ความสามารถในการติดไฟของชิ้นงานทั้งสองประเภทไม่แตกต่างกัน แสดงว่า DOTP ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปใช้เป็นพลาสติไซเซอร์สำหรับพีวีซีเช่นเดียวกับ DOP

S.R. Shukla และคณะ [22] ศึกษาปฏิกิริยาอะมิโนไลซิส (Aminolysis) ของพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตจากเส้นใย และขวด ซึ่งมีเอทานอลามีน (Ethanolamine) ที่มากเกินพอเป็นตัวทำละลายและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกันได้แก่ glacial acetic acid, sodium acetate และ potassium sulphate ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ bis(2-hydroxy ethylene)terephthalamide (BHETA) แล้วนำไปทดสอบสมบัติ ต่างๆ ได้แก่ จุดหลอมเหลว, IR, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) และ Differential Scanning Calorimeter (DSC) พบว่า เมื่อใช้ sodium acetate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปอร์เซ็นต์ของ BHETA จะสูงที่สุดเมื่อใช้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตจากเส้นใย

R.A.B. Dayand และคณะ [23] ศึกษาปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (Glycolysis) ของ PET ซึ่งทำมาจากขวดน้ำดื่มใช้แล้ว โดยวิเคราะห์คุณสมบัติและพิสูจน์เอกลักษณ์ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ด้วยเทคนิค DSC, FT-IR, การวิเคราะห์ค่า hydroxyl และ acid value จากผลการวิเคราะห์พบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ประกอบด้วย bis(2-hydroxyethyl terephthalate, BHET) และไดเมอร์ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสไปทำปฏิกิริยากับ maleic anhydride และเชื่อมโยงด้วย styrene เพื่อผลิตพอลิเอสเทอร์เรซิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การวิจัยและการดำเนินงาน

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 สารเคมี

1. ขวดน้ำดื่ม PET ยี่ห้อคริสตัลนำมาทำการตัดขนาดประมาณ 1×1 เซนติเมตร
2. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol, EG) เกรดวิเคราะห์ บริษั Carlo Erba
3. ไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol, DEG) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Carlo Erba
4. ซิงค์อะซิเตต (Zinc acetate) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fisher Scienctific
5. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab Scan
6. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (Potassium Hydrogen Phthalate) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
7. ฟทาลิคแอนไฮไดรด์ (Phthalic anhydride) เกรดวิเคราะห์ บริษัท FLUKA
8. ไพริดีน (Pyridine) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Etalmar
9. ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalene) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab System
10. เอทานอล (Ethanol) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Lab Scan
11. พอลิไวนิลคลอไรด์เรซิน (Polyvinyl chloride resin) เกรดการค้า
12. แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate) เกรดการค้า
13. ไดออกทิลพทาเลต (dioctyl phthalate , DOP) เกรดการค้า
14. สารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizer , Ca-Zn) เกรดการค้า
15. น้ำมันพืชอิพอกซิไดซ์ (epoxidized vegetable oils, EPO) เกรดการค้า

3.1.2 อุปกรณ์

1. ขวดก้นกลมสามคอ (Three necks round bottom flask) ขนาด 500 มิลลิลิตร
2. เตาหลุม (Heating Mental)
3. เครื่องควบแน่นแบบรีฟลักส์ (Reflux Condenser)
4. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer) 300 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. เครื่องปั่นกวนเชิงกล (Mechanical Stirrer)

6. ขวดวัดปริมาตร (Volume metric flask) ขนาด 100, 250, 1000 มิลลิลิตร

7. บีกเกอร์ ขนาด 50, 250, 500 มิลลิลิตร

8. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร

9. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร

10. ปิเปต ขนาด 10 และ 25 mL

11. เครื่องปั่นกวนแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)

12. หลอดหยด (Dropper)

13. เครื่องกรองแบบลดความดัน

14. เครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง (two roll mill)

15. เครื่องขึ้นรูปแบบอัด (compression molding)

16. เครื่องวัดความแข็งชนิด Shore A (Durometer Shore A)

17. เครื่องทดสอบวัสดุอเนกประสงค์ (Universal testing machine)

18. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ยี่ห้อ LEO รุ่น 450VP

19. เครื่องตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงมวลเมื่อสารได้รับความร้อน (Thermogravimetric Analyzer, TGA) ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris TGA

20. เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX

21. เครื่องดิฟเฟอร์เรนเชียล สแกนนิง แคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ของบริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris Diamond DSC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 วิธีการทดลอง

<u>ตอนที่ 1</u> การสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET และการวิเคราะห์ค่า Hydroxyl number

1.1 <u>ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET</u>

1. นำขวดน้ำดื่มที่ใช้แล้วมาล้างให้สะอาด อบให้แห้งแล้วนำมาตัดให้ได้ขนาด 1×1 เซนติเมตร

2. ชั่ง PET ที่ตัดแล้ว 60 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลมสามคอขนาด 500 มิลลิลิตร

3. ชั่งไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล glycol ต่อ PET ที่แตกต่างกันดังตารางที่ 3.1 เติมลงในขวดก้นกลมสามคอ จากนั้นเติมซิงค์อะซิเทต 0.5% โดยน้ำหนักของ PET

4. จัดชุดอุปกรณ์โดยต่อเทอร์โมมิเตอร์ เครื่องควบแน่นแบบรีฟลักซ์ และชุดปั่นกวนเชิงกลเข้ากับขวดก้นกลมสามคอ ซึ่งให้ความร้อนด้วยเตาหลุม (Heating Mental)

5. ทำการดีพอลิเมอไรเซชันเป็นเวลา 4 และ 6 ชั่วโมง ในแต่ละอัตราส่วนโดยโมล glycol ต่อ PET (ตารางที่ 3.1) ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส

6. เมื่อครบเวลาของปฏิกิริยาแล้วทำการแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งนำมาทำการสกัดแยกไกลคอลอิสระ (Free glycol) โดยสกัดด้วยน้ำและนำไปกรอง เก็บส่วนที่กรองได้นำไปอบ จากนั้นนำไปหาค่า Hydroxyl value หลังสกัดแยกไกลคอลอิสระ ตามวิธีการทดสอบ ASTM D2849-69 วิธี C (Hydroxyl Number by Reflux Phthalation) ส่วนที่ 2 เก็บไว้สำหรับใช้เป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูปพีวีซี ซึ่งจะนำไปหาค่า Hydroxyl value และอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

7. นำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สกัดแยกไกลคอลอิสระแล้วไปตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)

8. ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่หาค่า Hydroxyl value แล้วจะนำมาคำนวณหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย โดยจะเลือกผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยใกล้เคียงกับ DOP (น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 390.56) ไปใช้ในการขึ้นรูป PVC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 สภาวะและปริมาณสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET

run	ชนิดไกลคอล	อัตราส่วนโดยโมล glycol:PET	น้ำหนัก PET (g)	น้ำหนักไกลคอล (g)	เวลาของปฏิกิริยา (hr)
1	EG	2:1	60	39	4
2		2:1	60	39	6
3		3:1	60	58	4
4		3:1	60	58	6
5		4:1	60	78	4
6		4:1	60	78	6
7	DEG	2:1	60	66	4
8		2:1	60	66	6
9		3:1	60	99	4
10		3:1	60	99	6
11		4:1	60	132	4
12		4:1	60	132	6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 การวิเคราะห์ Hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ตามมาตรฐาน ASTM D2849-69 วิธี C (Hydroxyl Number by Reflux Phthalation)

1.2.1 การเตรียมสารเคมี

1. สารละลายโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 0.5 N

ชั่ง KHP 10 กรัม นำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ถึง 2 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์แล้วจึงนำออกมาชั่งให้ได้น้ำหนัก 5.1058 กรัม ละลายในน้ำกลั่นแล้วใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาดขนาด 50 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

2. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน

ชั่งฟีนอล์ฟทาลีนมา 0.5 กรัม ละลายในเอทานอล ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตรและปรับปริมาตรด้วยเอทานอล

3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1.0 N

ชั่ง NaOH มา 80 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น ใส่ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 2000 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น

4. *Phthalic anhydride-pyridine reagent*

ทำการเตรียมโดยชั่ง phthalic anhydride 157.1 กรัม ผสมกับ pyridine 1000 มิลลิลิตร กวนสารละลายให้เข้ากัน

1.2.2 วิธีวิเคราะห์

1. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET ประมาณ 1 กรัม ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร แล้วเติม phthalic anhydride-pyridine 25 มิลลิลิตร เขย่าให้สารตัวอย่างละลาย

2. ทำการรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 115 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3. เมื่อครบเวลารีฟลักซ์แล้ว ทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง พร้อมทั้งล้าง condenser ด้วย pyridine 50 มิลลิลิตร

4. นำสารที่ได้จากการรีฟลักซ์เทลงในขวดรูปชมพู่ เติม phenolpthaline 0.5 มิลลิลิตร จากนั้นไทเทรตกับ 1.0 N ของ NaOH จนได้จุดยุติเป็นสีชมพู (NaOH ต้องเทียบมาตรฐานสารละลายกับ KHP แล้ว)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ทำแบลงค์ (Blank) เช่นเดียวกับตัวอย่าง

6. คำนวณหาค่า hydroxyl value ตามสมการที่ 3.1 โดยมีหน่วยเป็นมิลลิกรัมของ KOH ต่อกรัม (mgKOH/g)

$$\text{Hydroxyl Value} = \frac{(B - A) \times N \times 56.1}{W} \tag{3.1}$$

โดย

A = ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรตกับตัวอย่าง (cm^3)

B = ปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้ในการไทเทรตกับ blank (cm^3)

N = ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH (N)

W = ปริมาณตัวอย่างที่ใช้ (g)

7. คำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยตามจำนวน (Number molecular weight, $\overline{M}n$) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสตามสมการที่ 3.2 โดยมีหน่วยเป็นกรัมต่อโมล [ภาคผนวก ก]

$$\overline{M}n = \frac{112200}{\text{OH value}} \tag{3.2}$$

<u>ตอนที่ 2</u> การเตรียมแผ่นพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC compounded sheet)

1.ทำการผสมสูตร PVC (compounding) โดยการเลือกผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยใกล้เคียงกับ DOP (น้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 390.56) ซึ่งเป็นสารปรับสภาพพลาสติกที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นสารเติมแต่ง ด้วยเครื่องผสมแบบ 2 ลูกกลิ้ง (two roll mill) ทำการผสมสารเติมแต่งอื่นๆ เช่น Plasticizer, Stabilizer, Filler, Processing aids ลงใน PVC resin ผสมโดยใช้สูตรการผสมที่แตกต่างกันดังตารางที่ 3.2 และอุณหภูมิในการขึ้นรูปที่ 160-170 °C

2.นำ PVC compounded ไปขึ้นรูปด้วยเครื่อง compression molding โดยใช้อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 5 นาที และเวลาในการหล่อเย็น 5 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.2 แสดงสูตรการผสม PVC compounded sheet

สูตรที่	ชนิดของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจาก PET	PVC (phr)	DOP (phr)	ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (phr)	$CaCO_3$ (phr)	Ca-Zn (phr)	EPO (phr)
1	-	100	30	0	30	2	3
2	Gly/EG	100	20	10	30	2	3
3		100	0	30	30	2	3
4	Gly/DEG	100	20	10	30	2	3
5		100	0	30	30	2	3

หมายเหตุ Gly/EG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ Ethylene glygol ทำปฏิกิริยากับ PET

Gly/DEG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ Diethylene glygol ทำปฏิกิริยากับ PET

3.นำ PVC compounded sheet มาทำการทดสอบสมบัติต่างๆ คือ

- ความแข็งแรงดึง (Tensile strength) ค่ามอดุลัส (Modulus) และเปอร์เซนต์การดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) ด้วยเครื่อง Universal testing machine (UTM) ตามมาตรฐาน ASTM D4434 และ D4434M โดยใช้

Cross-head speed	100 mm/min
Gauge length	30 mm
Load cell	5 kN

- ความแข็งกดด้วยเครื่องวัดความแข็งชนิด Shore A (Durometer Shore A) ตามมาตรฐาน ASTM D2240

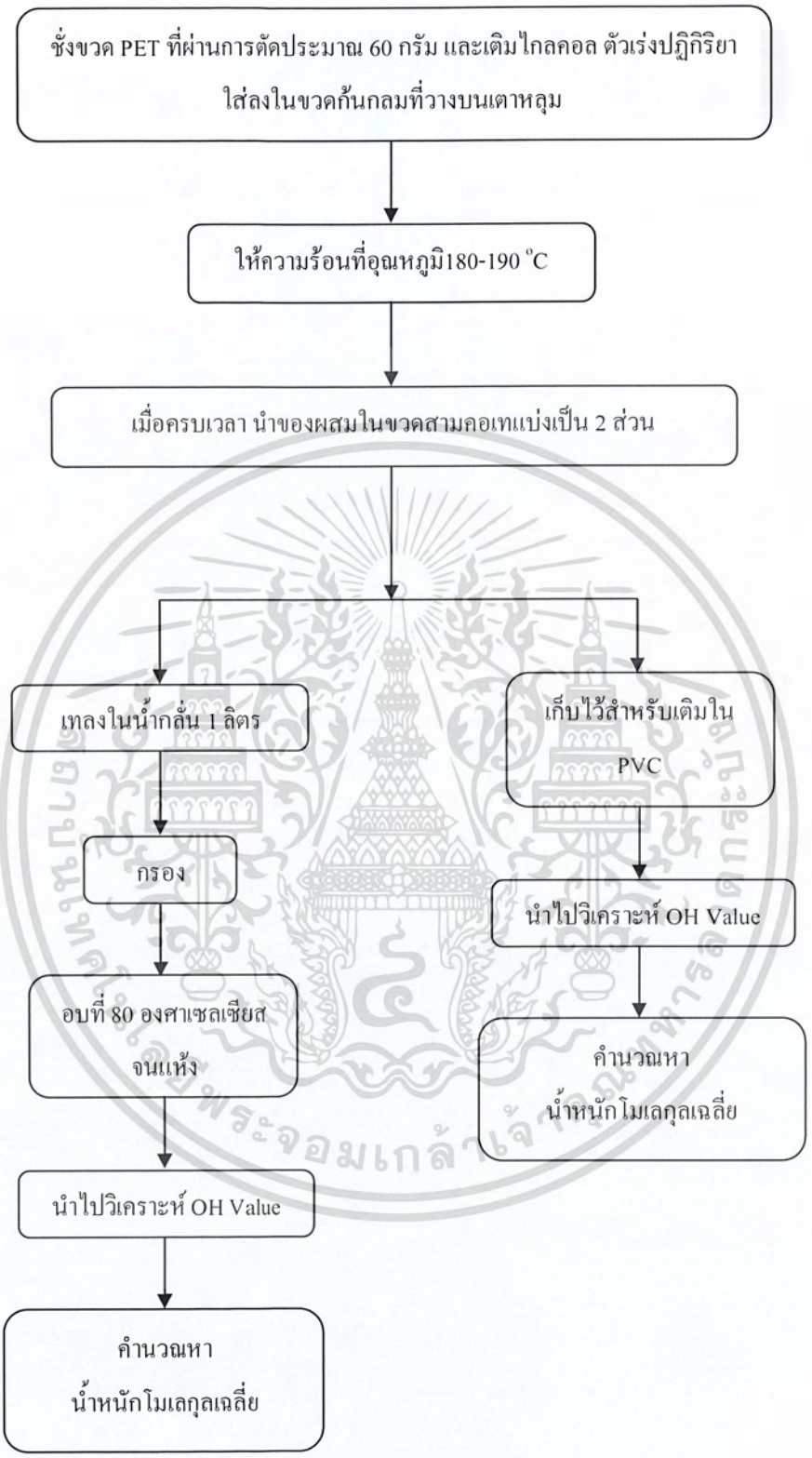
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) ด้วยเทคนิค Thermo Gravimetric Analysis (TGA)

- อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC)

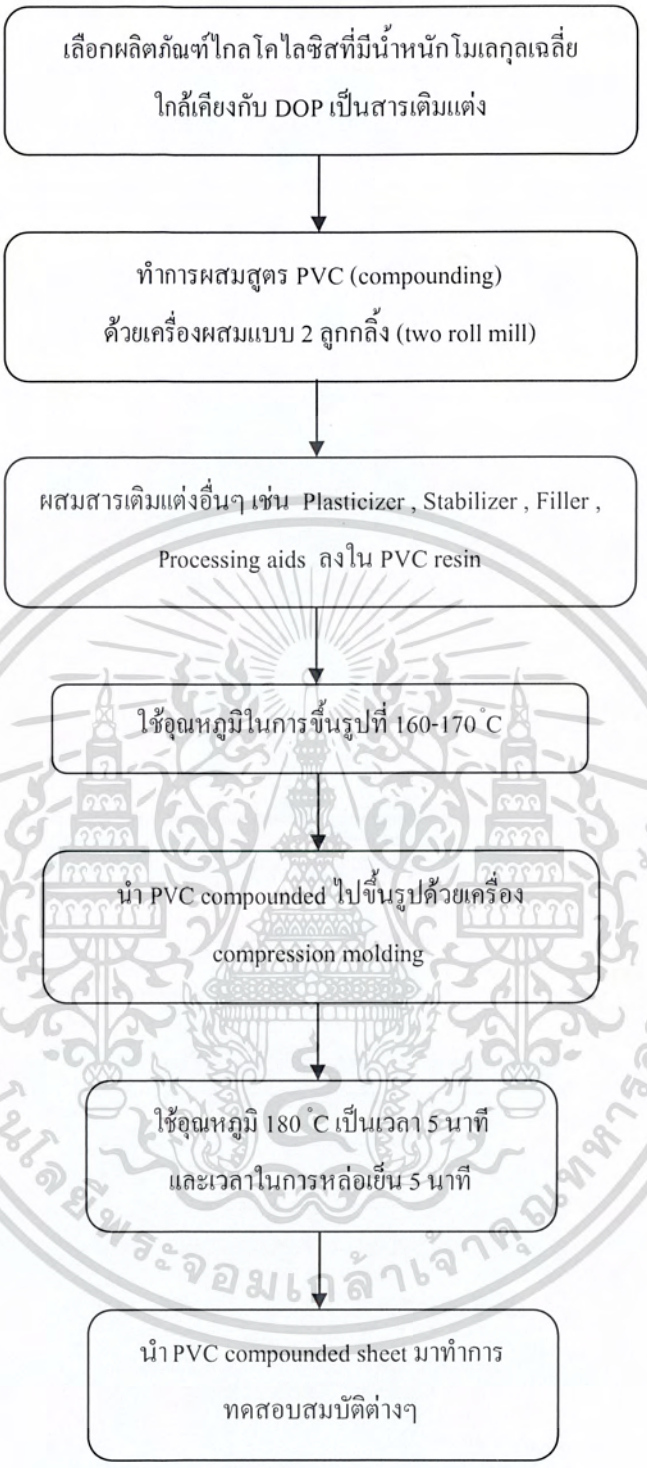
- ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของ PVC compounded sheet ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไซเซชัน (Depolymerization) ของ PET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงขั้นตอนการขึ้นรูปพีวีซี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลอง และวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์สารเติมแต่งจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (poly(ethylene terephthalate) ; PET) ที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยทำการศึกษาผลของเวลา ชนิดของไกลคอล และอัตราส่วนไกลคอลต่อ PET ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ เพื่อหาผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นสารเติมแต่ง ด้วยการวิเคราะห์เอกลักษณ์ และโครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ จากนั้นสารเติมแต่งที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาที่เหมาะสม จะถูกนำไปใช้เป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูปพอลิไวนิลคลอไรด์ (Polyvinyl chloride ; PVC) ด้วยสูตรต่างๆ พร้อมทั้งศึกษาสมบัติเชิงกลของ PVC ที่ขึ้นรูปได้

4.1 การสังเคราะห์สารเติมแต่งจาก PET ด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส

4.1.1 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิส PET ด้วยไกลคอลต่างชนิด

PET จะถูกดีพอลิเมอร์ไรซ์โดยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส ด้วยเอทิลีนไกลคอล และไดเอทิลีนไกลคอลที่มากเกินพอ โดยมีซิงค์อะซิเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 180 – 200 °C ที่ความดันบรรยากาศ พบว่า PET จะละลายในเวลาประมาณครึ่งชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดจะไม่มี PET เหลืออยู่ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสจะเรียกว่า ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (glycolyzed product) โดยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ก่อนการสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นของผสมกึ่งแข็งกึ่งเหลว (Paste) และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้เมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล ดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

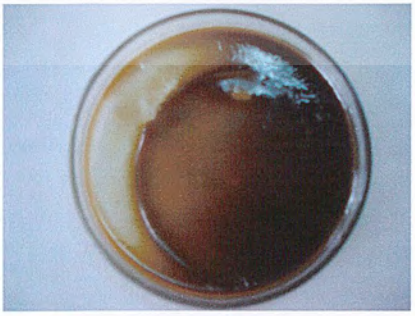
รูปที่ 4.1 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.2 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระ ทำได้โดยนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ไปสกัดไกลคอลอิสระด้วยน้ำแล้วนำไปกรองเพื่อแยกไกลคอลออก โดยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้หลังสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นเม็ดของแข็งสีขาว และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยาจะมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล ดังรูปที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ

รูปที่ 4.3 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.4 ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสหลังสกัดไกลคอลอิสระเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระ จะถูกนำไปวิเคราะห์ค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

4.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไกลคอลต่อ PET (EG:PET และ DEG:PET) และผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน

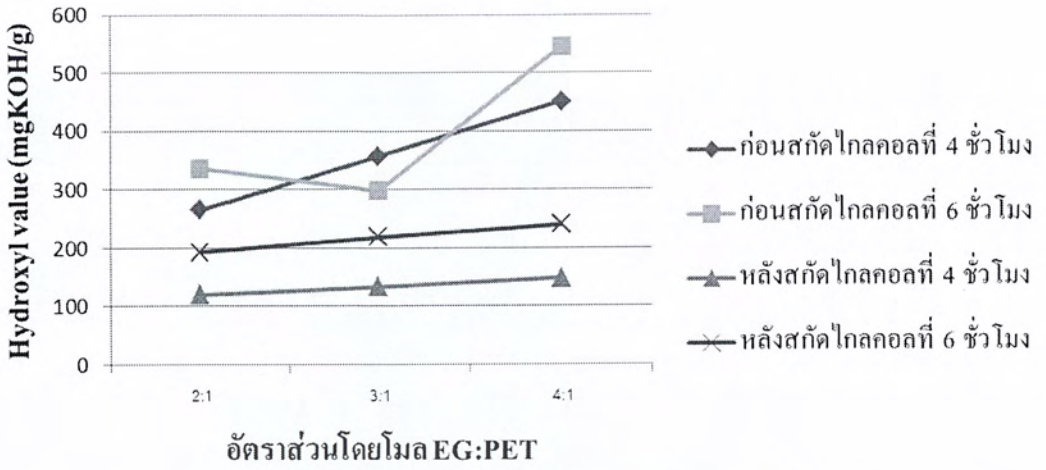
ในหัวข้อนี้จะทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไกลคอลต่อ PET ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส เพื่อหาอัตราส่วนที่ทำให้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลของ DOP เพื่อนำอัตราส่วนนี้ไปใช้เป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูป PVC ต่อไป โดยพิจารณาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันที่ 4 และ 6 ชั่วโมง ทำการวิเคราะห์ค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระ โดยใช้เอทิลีนไกลคอลและไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกริยา ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไกลคอลต่อ PET และเวลา ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระ เมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลและไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 4.5, 4.6, 4.7 และ 4.8 ตามลำดับ

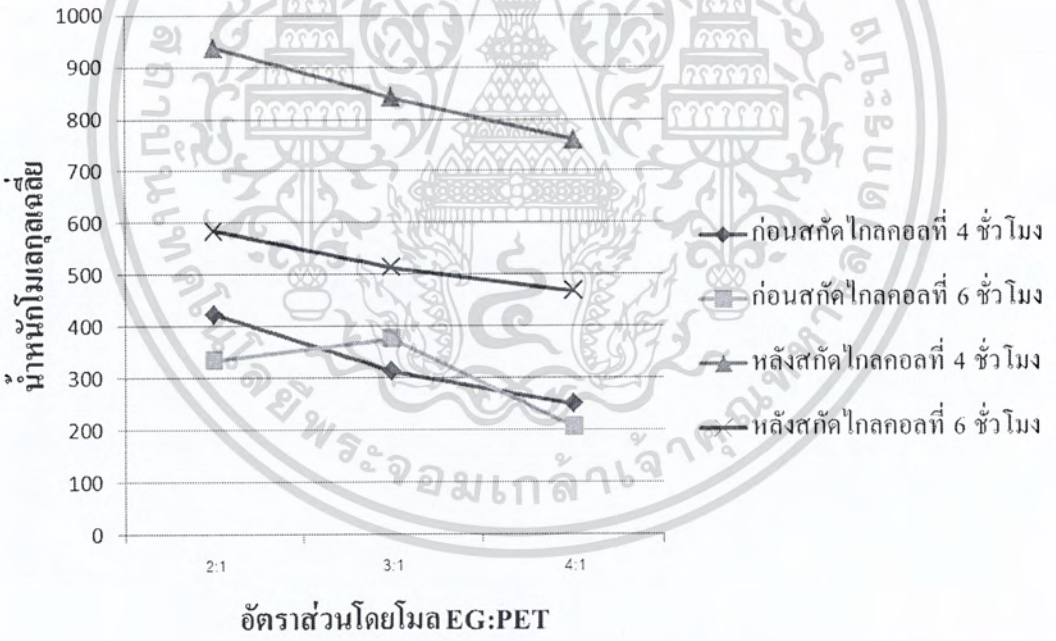
ตารางที่ 4.1 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลเอทิลีนไกลคอลต่อ PET (EG:PET) ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เวลาของปฏิกิริยา 4 และ 6 ชั่วโมง

อัตราส่วนโดยโมล EG:PET	Hydroxyl Value (mgKOH/g)				น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย			
	ก่อนสกัดไกลคอล		หลังสกัดไกลคอล		ก่อนสกัดไกลคอล		หลังสกัดไกลคอล	
	4 hr	6 hr	4 hr	6 hr	4 hr	6 hr	4 hr	6 hr
2:1	265.17	335.55	119.82	192.14	423.12	334.37	936.40	583.95
3:1	357.74	298.22	133.32	218.80	313.43	376.23	842.15	552.83
4:1	449.97	545.04	147.63	239.83	249.35	205.86	760.01	467.83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต ที่มีต่อ hydroxyl value โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง

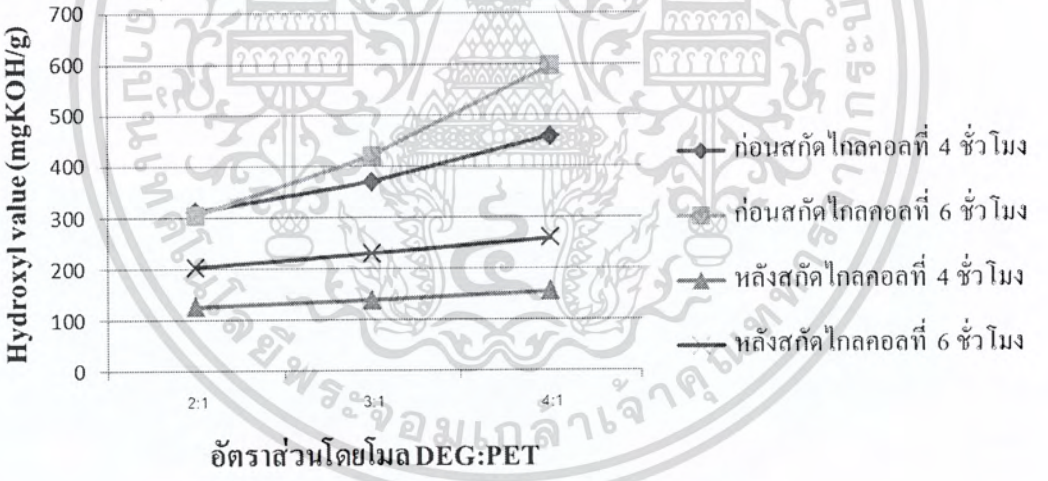


รูปที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลไลซิสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

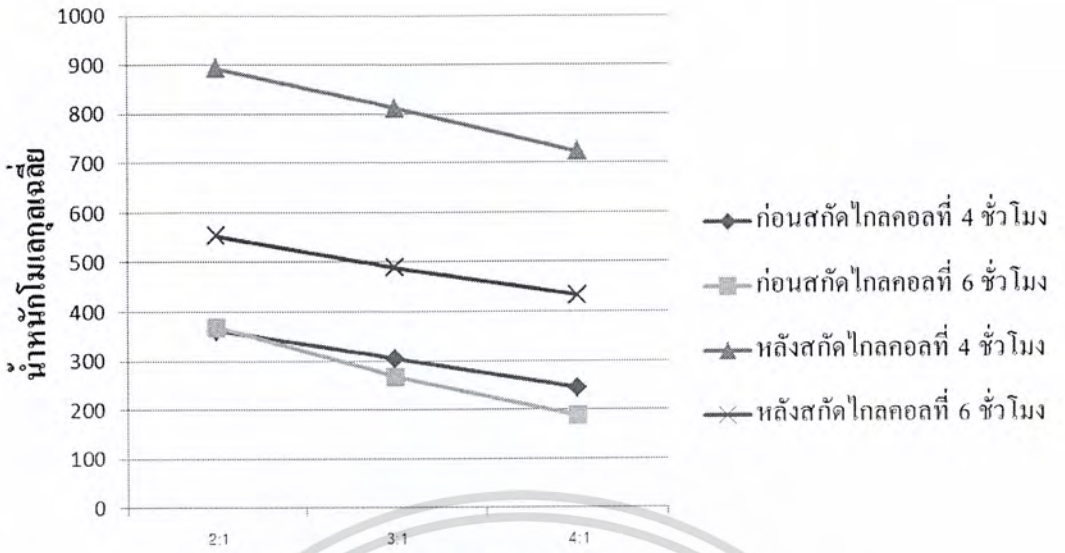
ตารางที่ 4.2 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของไดเอทิลีนไกลคอลต่อ PET (DEG:PET) ที่มีต่อค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เวลาของปฏิกิริยา 4 และ 6 ชั่วโมง

อัตราส่วนโดยโมล DEG:PET	Hydroxyl Value (mgKOH/g)				น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย			
	ก่อนสกัดไกลคอล		หลังสกัดไกลคอล		ก่อนสกัดไกลคอล		หลังสกัดไกลคอล	
	4 hr	6 hr	4 hr	6 hr	4 hr	6 hr	4 hr	6 hr
2:1	310.89	304.93	125.65	203.01	360.89	367.97	892.93	512.66
3:1	369.27	419.96	138.28	229.37	303.84	267.15	811.83	489.20
4:1	458.22	596.34	155.18	259.02	244.87	188.16	723.03	433.17



รูปที่ 4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไดเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่อ hydroxyl value โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไดเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรต ที่มีต่อน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ไกลไลซิสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง

จากการทดลองในตารางที่ 4.1, 4.2 และรูปที่ 4.5 ถึง 4.8 เมื่อพิจารณาให้เวลาคงที่พบว่า ค่า hydroxyl value ทั้งก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีปริมาณไกลคอลในสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น เนื่องจาก ในช่วงแรกมีปริมาณไกลคอลน้อยซึ่งจะไม่เพียงพอในการตัดสายโซ่ PET ให้เป็นสายโซ่สั้นๆ ได้จึงทำให้ค่า hydroxyl value ที่ได้มีค่าต่ำ และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมาก ซึ่งเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของไกลคอลที่มากขึ้นทำให้ไกลคอลสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PET ได้ดีขึ้น ทำให้ได้สายโซ่ที่สั้นลง ส่งผลให้ค่า hydroxyl value ที่ได้เพิ่มขึ้น และมีน้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ลดลง

เมื่อพิจารณาที่อัตราส่วนไกลคอลคงที่พบว่า ค่า hydroxyl value ทั้งก่อนและหลังสกัดไกลคอลอิสระจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันมากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการลดลงของน้ำหนักโมเลกุล เนื่องจากเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันมากขึ้น ทำให้ไกลคอลมีเวลาในการเข้าทำปฏิกิริยากับสายโซ่ PET ได้นานขึ้น ทำให้สามารถตัดสายโซ่ให้มีขนาดที่สั้นลง ซึ่งผลของไกลคอลทั้งสองชนิดนั้นมีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันที่อัตราส่วนโดยโมล 3:1 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันที่อัตราส่วนโดยโมล 2:1 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลที่ได้จะมีค่าใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลของ DOP (น้ำหนักโมเลกุล DOP เท่ากับ 390.56) ที่ใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติก (plasticizer) สำหรับ PVC ในอุตสาหกรรมปัจจุบัน ซึ่งพบว่าจะใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนที่มากกว่าไดเอทิลีนไกลคอล เนื่องจากโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากไดเอทิลีนไกลคอลมีขนาดใหญ่ และมีน้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่าโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล ดังนั้นจึงใช้ไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณที่น้อยเพื่อทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งโครงสร้างที่ได้แสดงดังรูป (A) และ (B)

(A) โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา

(B) โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา

ดังนั้นเราจึงเลือกผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากอัตราส่วนนี้ไปใช้ในการขึ้นรูป PVC ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 <u>การบ่งชี้ความเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส</u>

จากค่า hydroxyl value หลังสกัดไกลคอลอิสระ สามารถนำมาคาดเดาลักษณะของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันว่าประกอบไปด้วยมอนอเมอร์ ไดเมอร์ หรือโอลิโก-เมอร์ซึ่งมีจำนวนหน่วยซ้ำเป็นเท่าไหร่ โดยอ้างอิงจากค่า Hydroxyl Value ทางทฤษฎีซึ่งแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนหน่วยซ้ำของ BHET กับค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย [26]

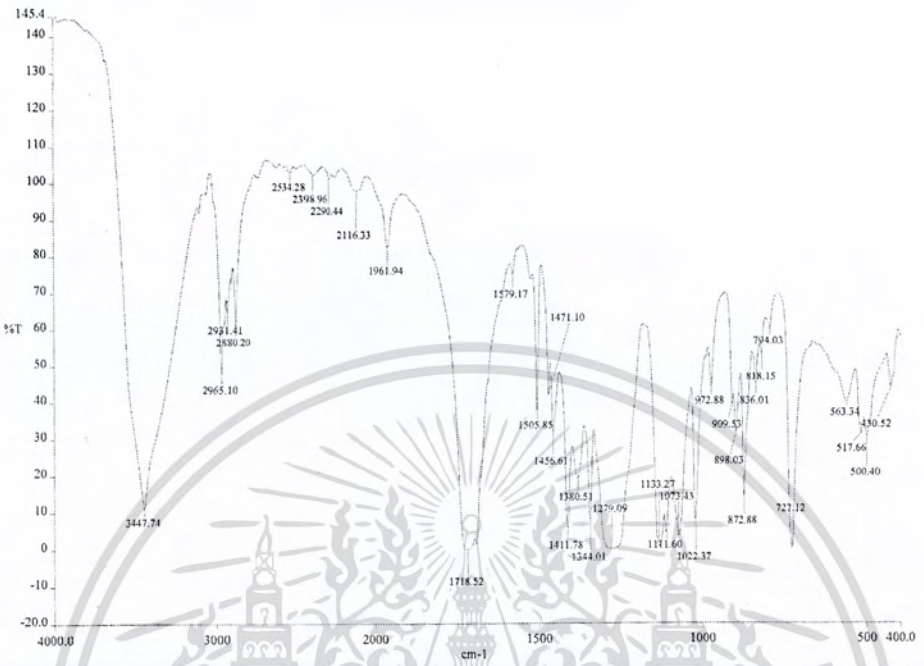
จำนวนหน่วยซ้ำของ BHET (n)	ค่า Hydroxyl Value (mgKOH/g)	น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย (Mn) (g/mol)
1	441.6	254
2	251.4	446
3	175.6	638
4	134.9	830
5	109.8	1022

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.1 และ 4.2 ค่า hydroxyl value หลังสกัดแยกไกลคอลอิสระมีค่าอยู่ในช่วง 119.82 – 259.02 และน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยอยู่ในช่วง 433.17 – 936.40 เมื่อเทียบกับตารางที่ 4.3 จะสามารถคาดเดาได้ว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส น่าจะประกอบด้วยโอลิโกเมอร์ ซึ่งมีหน่วยซ้ำของ BHET อยู่ในช่วง 2-4 เป็นส่วนใหญ่ และมีหน่วยซ้ำที่น้อยกว่า 2 หรือมากกว่า 4 ปะปนเล็กน้อย

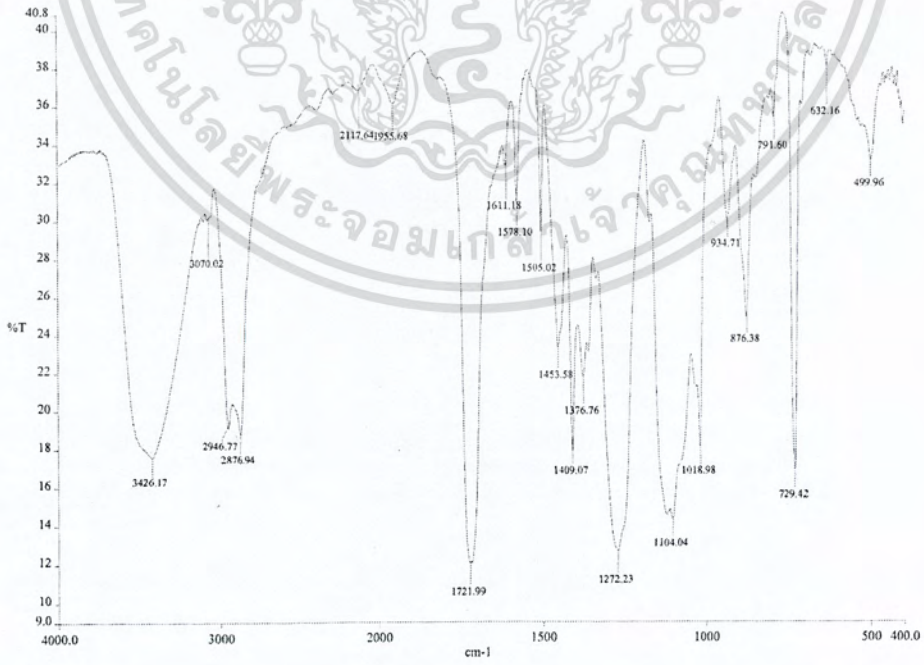
การบ่งชี้การเป็นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสทำได้โดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ด้วย FT-IR นี้ เตรียมโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไกลคอลต่อ PET เป็น 3:1 ที่เวลา 6 ชั่วโมงสำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสกัดไกลคอลอิสระแล้ว นำมาผสมกับ KBr แล้วเตรียมเป็นแผ่นฟิล์มบางๆ และอัตราส่วนโดยโมลไกลคอลต่อ PET เป็น 2:1 ที่เวลา 4 ชั่วโมงสำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ไดเอทิลีน-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไกลคอลในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสกัดไกลคอลอิสระแล้ว นำมาป้ายบนแผ่น KBr ได้สเปกตรัมดังรูปที่ 4.9 และ 4.10 ตามลำดับ



รูปที่ 4.9 สเปกตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.10 สเปกตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเมื่อใช้ไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

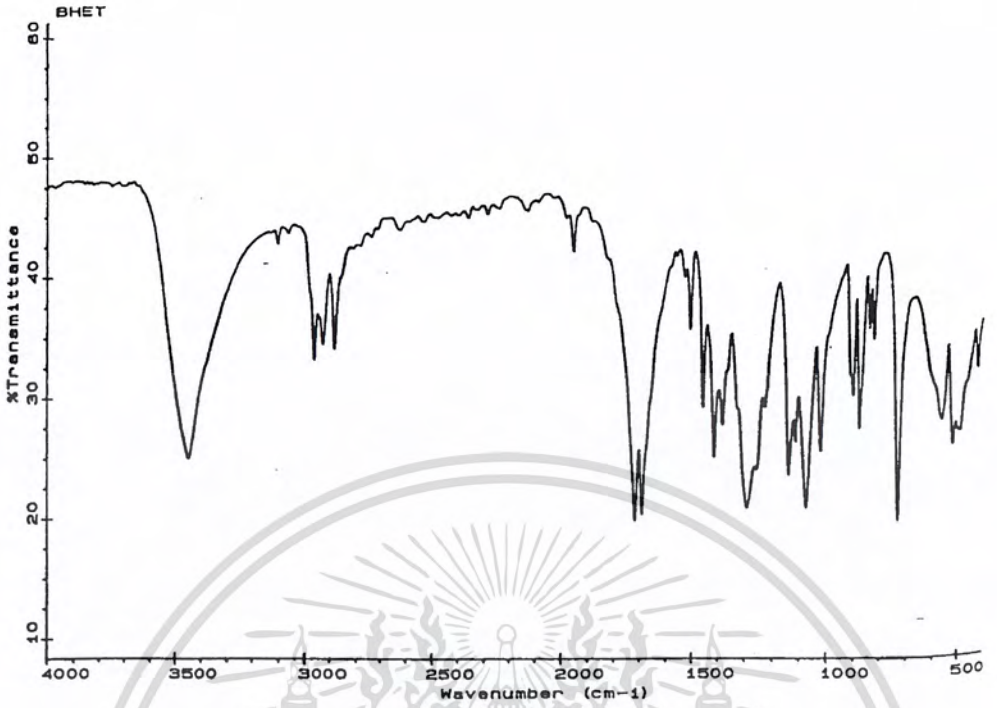
จากสเปกตรัมที่ในรูปที่ 4.9 และ 4.10 สามารถสรุปช่วงความถี่ที่ดูดกลืนแสง ซึ่งสอดคล้องกับหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่นำมาวิเคราะห์ ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างช่วงความถี่ในการดูดกลืนแสง และหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

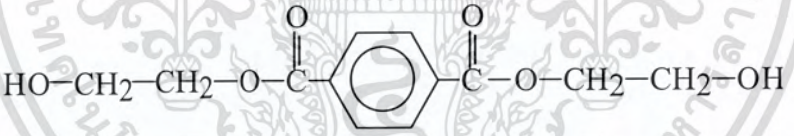
ช่วงความถี่ที่ดูดกลืนแสง (cm^{-1})	หมู่ฟังก์ชัน	หมายเหตุ
3432-3520	-O-H	O-H Streching
2857-3056	-C-H	C-H Streching ของ CH_2,CH_3
1714	-C=O	C=O Streching
1400-1500	Aromatic	C=C streching
1130,1269	-C-O	จะมี 2 พีค ในช่วง C-O Streching
725	-C-H	C-H, position para- in aromatic ring

ทุกหมู่ฟังก์ชันในตารางที่ 4.4 มีช่วงความถี่ในการดูดกลืนแสงตรงกับรูปที่ 4.11 ซึ่งเป็นสเปกตรัมของ BHET บริสุทธิ์ ที่ศึกษาโดย J.Y Chen และคณะ [26] โดยไม่สามารถบอกได้ว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็น BHET ไดเมอร์ ไตรเมอร์ หรืออื่นๆ เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันของแต่ละตัวมีหมู่เดียวกัน ต่างกันเพียงจำนวนหน่วยซ้ำของสายโซ่ แต่จากสเปกตรัมในรูปที่ 4.9 และ 4.10 สามารถยืนยันได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีหน่วยซ้ำเหมือน BHET ซึ่งสูตรโครงสร้างของ BHET แสดงดังรูปที่ 4.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 สเปกตรัม FT-IR แสดงค่าความถี่ในการดูดกลืนแสงของ BHET บริสุทธิ์ [26]



รูปที่ 4.12 สูตรโครงสร้างของ BHET [26]

4.1.4 <u>การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสด้วยเครื่อง DSC</u>

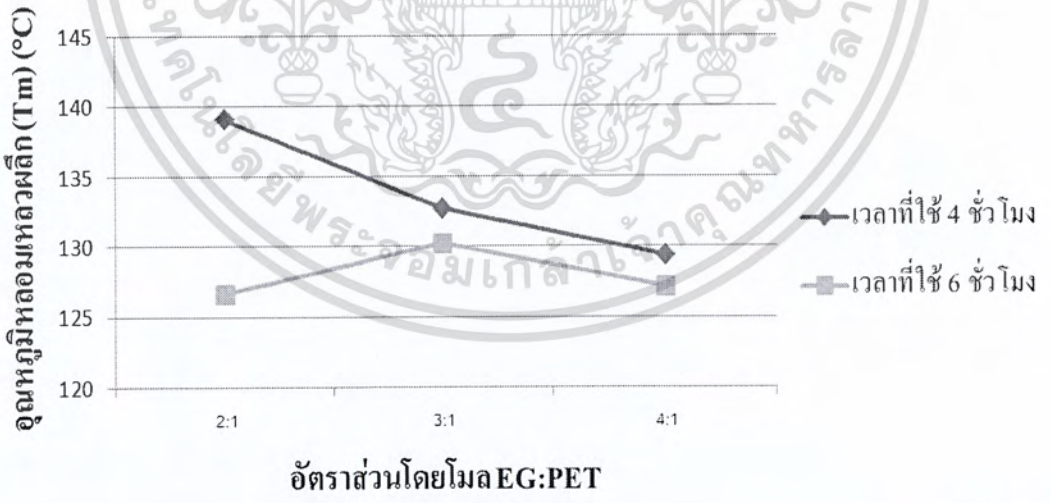
การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ด้วยเครื่อง DSC เป็นการวิเคราะห์หาอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ผลการวิเคราะห์จากเครื่อง DSC สำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันโดยใช้ไดเอทิลีนไกลคอลนั้นไม่สามารถตรวจวัดได้ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสายโซ่ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ถูกตัดให้สั้นจนเกินไปทำให้ไม่สามารถเกิดผลึกได้ ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของผลิตภัณฑ์ไกลโค-ไลซิสที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวเมื่อปล่อยให้เย็นตัวลง โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงจากของเหลวไปเป็นของแข็งอย่างเช่นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอทิลีนไกลคอล ในส่วนอุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกของของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันโดยใช้เอทิลีนไกลคอลแสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 อุณหภูมิการหลอมเหลวผลึกของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล

อัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET	เวลาของปฏิกิริยา (hr)	อุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (°C)
2:1	4	132.21
	6	126.61
3:1	4	132.70
	6	129.36
4:1	4	134.10
	6	127.15



รูปที่ 4.13 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเรตที่มีต่ออุณหภูมิหลอมเหลวผลึกของผลิตภัณฑ์ไกลไลซิสโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 และ 6 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.13 พบว่า อุณหภูมิหลอมเหลวผลึกที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันในแต่ละอัตราส่วนโดยโมลไกลคอลต่อ PET ที่ใช้ นั่นคือ 126 -132 °C ซึ่งถ้าพิจารณาที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาจะพบว่า ที่เวลา 6 ชั่วโมงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึกจะมีค่าน้อยกว่าเวลา 4 ชั่วโมงเล็กน้อย เนื่องมาจากน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสมีค่าต่ำกว่า

จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าสามารถนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ไปขึ้นรูปด้วยเครื่องผสมแบบสองลูกกลิ้ง (Two roll mill) เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในในการขึ้นรูปอยู่ในช่วง 160 -170 °C ซึ่งสามารถทำให้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีลักษณะกึ่งแข็งกึ่งเหลวนี้สามารถหลอมผสมเข้ากับเนื้อ PVC ได้

4.2 การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูป PVC

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันโดยใช้อัตราส่วนของเอทิลีนไกลคอลต่อ PET เป็น 3:1 ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันโดยใช้อัตราส่วนของไดเอทิลีนไกลคอลต่อ PET เป็น 2:1 ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง เหมาะสมไปทำเป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูป PVC ด้วยสูตรต่างๆ พร้อมศึกษาสมบัติเชิงกลของ PVC ที่ขึ้นรูปได้ โดยในแต่ละสูตรของการขึ้นรูปจะทำการเติมสารเติมแต่งชนิดอื่นๆ ได้แก่ DOP (พลาสติไซเซอร์) , $CaCO_3$(สารเติมแต่ง), Ca-Zn (สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน) และ EPO (สารหล่อลื่น) สำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จะเปลี่ยนปริมาณในแต่ละสูตรเป็น 0, 10, และ 30 phr อัตราส่วนของการผสม PVC, ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส และสารเติมแต่งอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

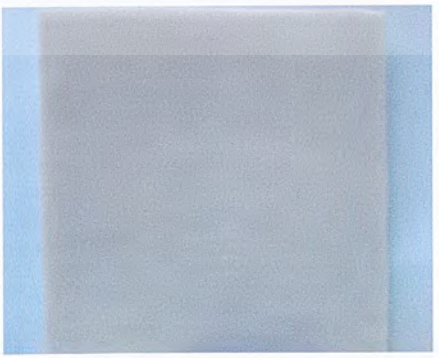
ตารางที่ 4.6 แสดงอัตราส่วนการผสมของ PVC compound sheet

สูตรที่	ชนิดของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจาก PET	PVC (phr)	DOP (phr)	ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (phr)	$CaCO_3$ (phr)	Ca-Zn (phr)	EPO (phr)
1	-	100	30	0	30	2	3
2	Gly/EG	100	20	10	30	2	3
3		100	0	30	30	2	3
4	Gly/DEG	100	20	10	30	2	3
5		100	0	30	30	2	3

หมายเหตุ Gly/EG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET

Gly/DEG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET

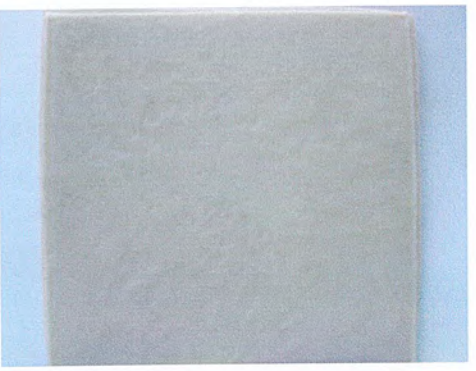
PVC compound sheet ที่ได้หลังจากขึ้นรูปด้วยเครื่อง compression molding เรียบร้อยแล้ว จะมีลักษณะเป็นแผ่น โดย PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารเติมแต่งจะมีพื้นผิวที่เรียบเนียน และมีสีขาวนวลกว่า PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่ง โดย PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันของไดเอทิลีนไกลคอลเป็นสารเติมแต่งจะมีพื้นผิวที่ขรุขระมากที่สุด และมีสีน้ำตาลอ่อนอันเนื่องมาจากสีของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส แสดงดังรูปที่ 4.14



PVC + DOP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PVC + Gly/EG



PVC + Gly/DEG

รูปที่ 4.14 PVC compound sheet ที่ใช้ DOP และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่ง

4.2.1 สมบัติเชิงกลของ PVC compound sheet ที่เติมด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

การทดสอบสมบัติเชิงกลของ PVC compound sheet นี้จะทดสอบด้วยกัน 4 สมบัติ คือ ทดสอบสมบัติค่าการดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) มอดุลัส (Modulus) ความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และความแข็งกด (Hardness) เพื่อศึกษาผลของสารตัวเติมจากผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์จากไกลคอล 2 ชนิด ในปริมาณต่างๆ ที่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของ PVC compound sheet

ทดสอบสมบัติความเครียด ณ จุดขาด (Strain at break) มอดุลัส (modulus) และความแข็งแรงดึง (Tensile strength) โดยเครื่องทดสอบวัสดุอเนกประสงค์ (UTM) ซึ่งสภาวะการทดสอบเป็นดังนี้

Cross-head speed	100 mm/min
Gauge length	30 mm
Load cell	5 kN

ความแข็งกด (Hardness) ทำการทดสอบด้วยเครื่องวัดความแข็งชนิด shore A (Durometer shoreA)

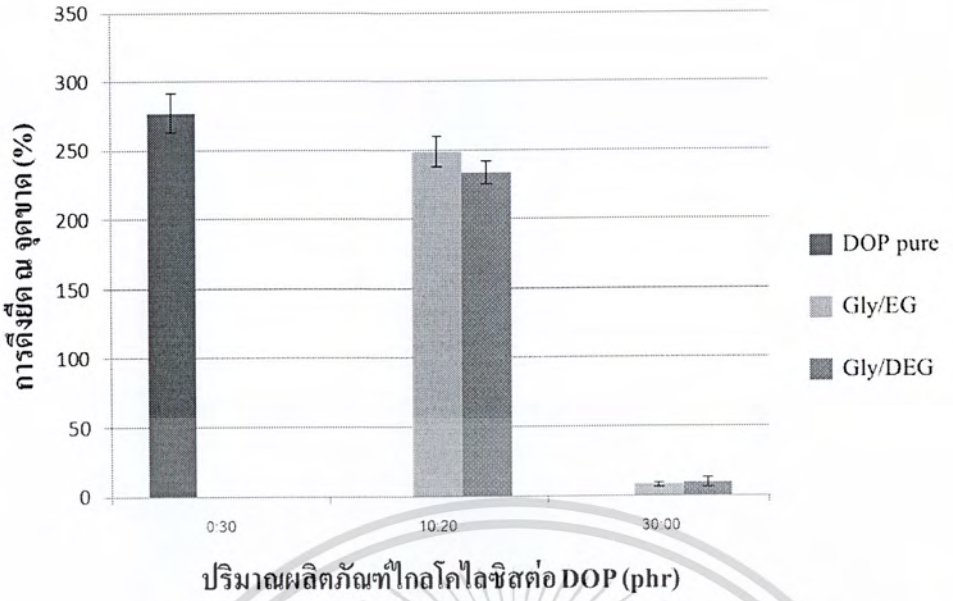
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 แสดงผลค่าการดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) มอดูลัส (Modulus) ความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และค่าความแข็งกด (Hardness) ในสูตรต่างๆ ของ PVC compound sheet

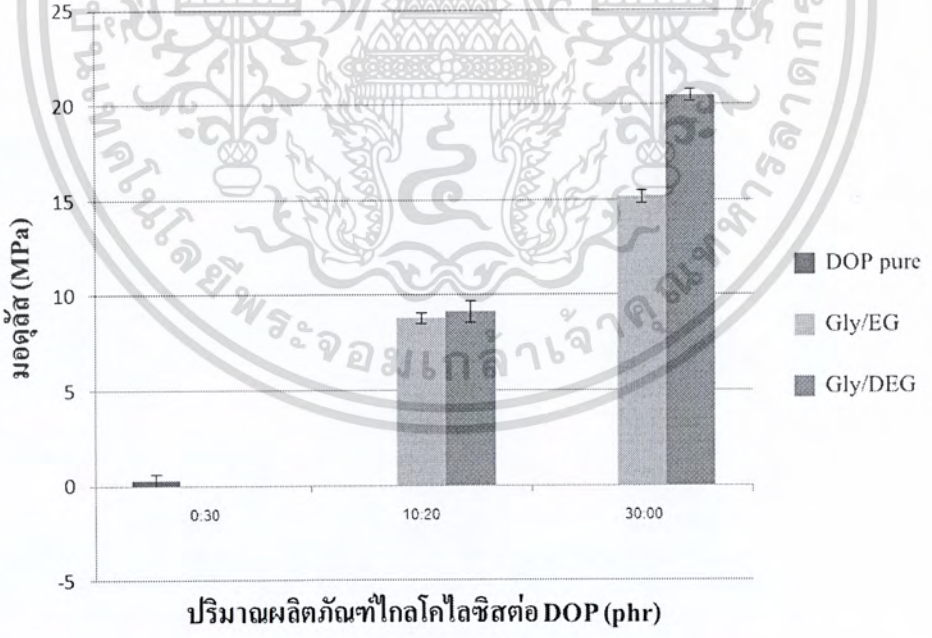
สูตรที่	ชนิดของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจาก PET	ปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP (phr)	การดึงยืด ณ จุดขาด (%)	มอดุลัส (MPa)	ความแข็งแรงดึง (MPa)	ความแข็งกด (Shore A)
1	-	0:30	277.16±14.23	0.2711±0.31	18.93±0.54	95.33±0.71
2	Gly/EG	10:20	249.03±11.21	8.7927±0.27	33.72±0.45	95.57±0.62
3		30:0	7.72±1.67	15.1760±0.33	23.05±0.50	95.70±0.73
4	Gly/DEG	10:20	233.63±8.43	9.1287±0.57	27.49±1.14	96.83±0.11
5		30:0	9.58±3.25	20.4667±0.31	20.27±0.73	97.40±0.51

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.7 สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) มอดุลัส (Modulus) ความแข็งแรงดึง (Tensile strength) และค่าความแข็งกด (Hardness) กับอัตราส่วนการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP ใน PVC compound sheet แสดงดังรูปที่ 4.15 ถึง 4.18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

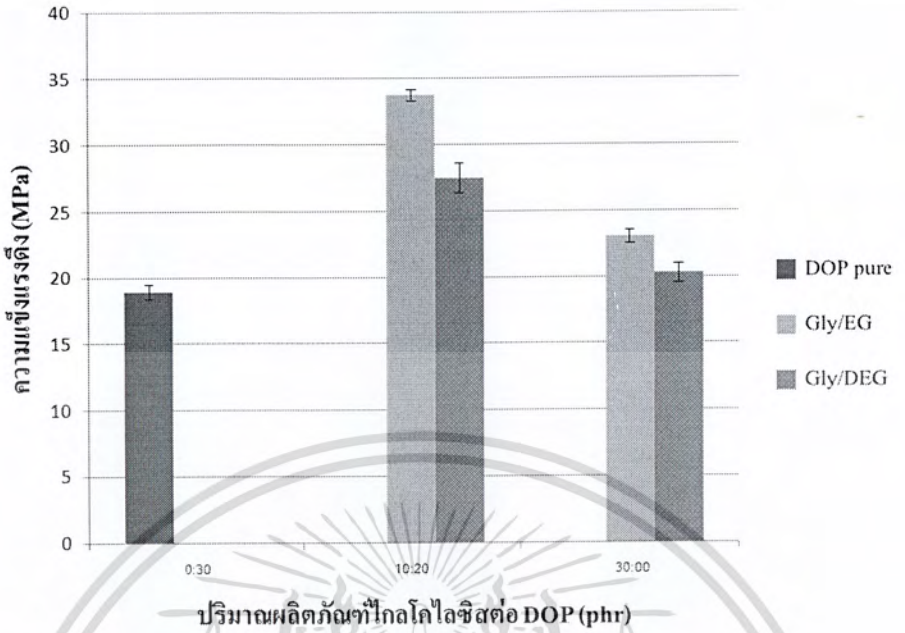


รูปที่ 4.15 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่าการดึงยืด ณ จุดขาด (elongation at break) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง

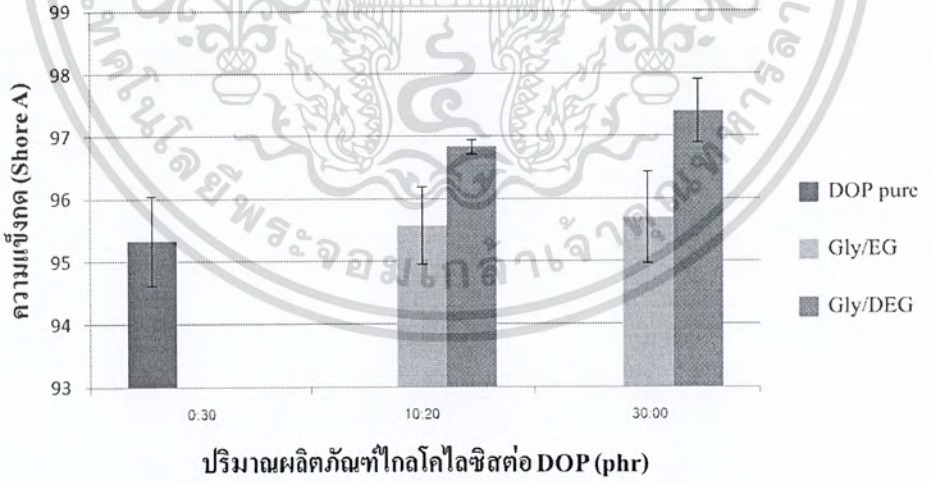


รูปที่ 4.16 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่ามอดุลัส (modulus) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



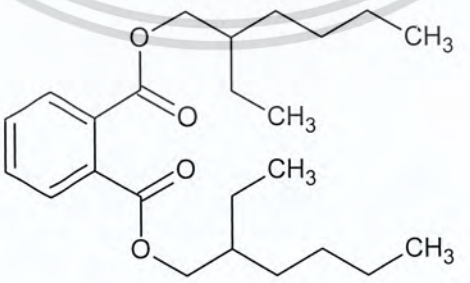
รูปที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่าความแข็งแรงดึง (maximum stress) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง



รูปที่ 4.18 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP กับ ค่าความแข็งกด (hardness) เมื่อใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของไกลคอล 2 ชนิดเป็นสารเติมแต่ง

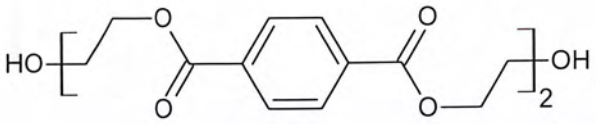
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากกราฟเมื่อเปรียบเทียบ PVC compound sheet ที่ไม่มีการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (เติมเฉพาะ DOP) กับ PVC compound sheet ที่มีการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสในปริมาณ 10 และ 30 phr จะพบว่าค่าการดึงยืด ณ จุดขาดมีแนวโน้มลดลงเมื่อมีการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสทั้ง 2 ชนิด โดยทั้งผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล และไดเอทิลีนไกลคอลจะมีค่าการดึงยืด ณ จุดขาดที่ใกล้เคียงกัน แสดงดังกราฟรูปที่ 4.15 ซึ่งถ้าพิจารณาที่ปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP ที่ 10:20 จะเห็นได้ว่ามีค่าการดึงยืด ณ จุดขาดลดลงกว่าเมื่อใช้ DOP เพียงอย่างเดียวเล็กน้อย แสดงว่าเมื่อมีปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มากขึ้นจะทำให้สามารถดึงยืดได้น้อยลง หรือสมบัติความเป็น elastic ลดลง ซึ่งส่งผลให้ค่ามอดุลัสความแข็งแรงดึง และความแข็งเพิ่มมากขึ้น แสดงดังกราฟรูปที่ 4.16, 4.17 และ 4.18 ตามลำดับ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากโครงสร้างที่แตกต่างกันของสารปรับสภาพพลาสติกที่ใช้ ซึ่งถ้าพิจารณาโครงสร้างของ DOP จะพบว่ามีความเกะกะของหมู่เอทิลหรือโซ่กิ่งที่มากกว่าโครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกล-โคไลซิสที่มีโครงสร้างเป็นเส้นตรง ดังนั้นเมื่อ DOP เข้าไปแทรกตัวระหว่างสายโซ่ PVC จะทำให้ระยะห่างระหว่างสายโซ่มีมากขึ้น เป็นการเพิ่มพื้นที่ว่างหรือปริมาตรอิสระระหว่างสายโซ่พอลิ-เมอร์ ทำให้พอลิเมอร์เกิดการเคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้น มีความยืดหยุ่นที่ดีขึ้น ค่าการดึงยืด ณ จุดขาด จึงมากกว่า PVC ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารปรับสภาพพลาสติก นอกจากนี้โครงสร้างของ DOP ซึ่งมีวง เบนซีนในโครงสร้างน้อยกว่าของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ส่งผลให้ค่ามอดูลัส ความแข็งแรงดึง และความแข็งมีค่าน้อยกว่า PVC ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารปรับสภาพพลาสติก เนื่องจากวงเบนซีนจะทำให้สายโซ่มีความแข็ง เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น โดยโครงสร้างของ DOP และผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสแสดงดังรูปที่ 4.19 และ 4.20 ตามลำดับ



รูปที่ 4.19 โครงสร้างของ DOP

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 โครงสร้างของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (Dimer ของ BHET)

โดยสรุปแล้วสมบัติเชิงกลของ PVC compound sheet เมื่อเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจะมีความเด่นในด้านของความแข็งแรง และมีความยืดหยุ่นที่ดีเมื่อทำการผสมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr ซึ่งค่าการดึงยืด ณ จุดขาดที่ได้จะมีค่าใกล้เคียงกับ PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารปรับสภาพพลาสติก ดังนั้นผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จึงเหมาะที่จะนำมาผสมกับ DOP เพื่อใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกใน PVC และลดปริมาณการใช้ DOP ลง แต่ไม่เหมาะที่จะใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสในการขึ้นรูป PVC เพียงอย่างเดียว

4.2.2 เสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) ของ PVC compound sheet ที่เติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส

PVC compound sheet ที่เติมแต่งด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสในปริมาณต่างๆ จะถูกนำมาวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัว ด้วยเทคนิค Thermal Gravimetric Analysis (TGA) โดยที่อุณหภูมิในการสลายตัวขั้นที่ 1 และขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ในแต่ละสูตร สรุปดังตารางที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อนในการสลายตัวของ PVC compound sheet

สูตรที่	ชนิดของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจาก PET	ปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP (phr)	อุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 (°C)	อุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 2 (°C)
1	-	0:30	270.698	421.426
2	Gly/EG	10:20	274.159	433.871
3		30:0	271.496	424.389
4	Gly/DEG	10:20	273.157	436.667
5		30:0	275.616	435.438

หมายเหตุ Gly/EG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET

Gly/DEG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET

จากการทดลองพบว่า PVC compound sheet มีการสลายตัว 2 ขั้นตอน โดยขั้นที่ 1 จะเกิดปฏิกิริยา Dehydrochlorination โดยมีการขจัดโมเลกุลของก๊าซ HCl และการสลายตัวในขั้นที่ 2 จะเกิดการสลายตัวของสายโซ่หลักของ PVC [27] โดยอุณหภูมิการสลายตัวของ PVC compound sheet ที่เติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส มีค่าใกล้เคียงกันกับ PVC compound sheet ที่เติมเฉพาะ DOP อย่างเดียว แสดงว่าการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารตัวเติมใน PVC ไม่ได้ช่วยปรับปรุงในเรื่องของการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน

ผลการทดสอบหาอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) แสดงดังตารางที่ 4.9

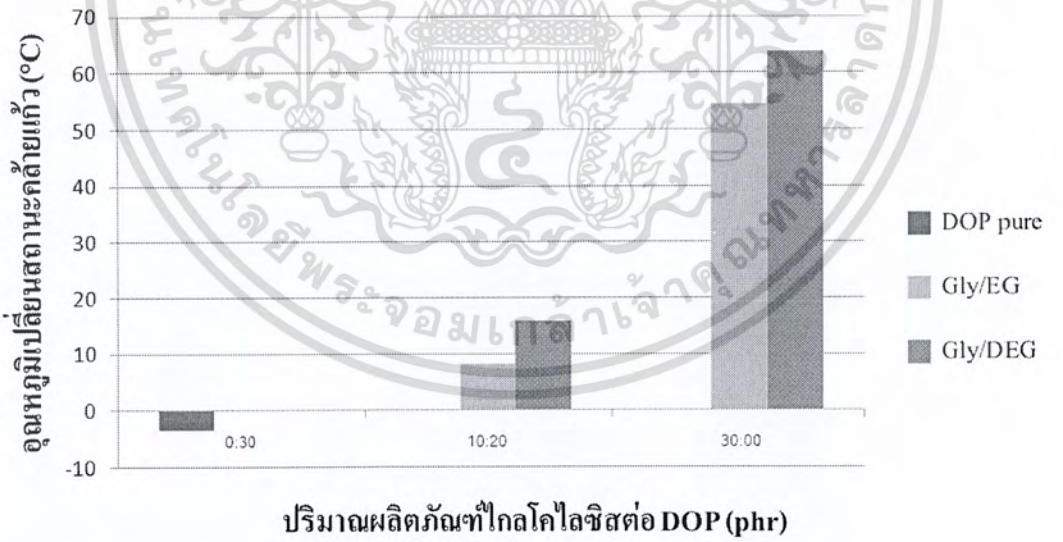
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9 แสดงผลการทดสอบหาอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของ PVC compound sheet

สูตรที่	ชนิดของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสจาก PET	ปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP (phr)	อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ($^{\circ}C$)
1	-	0:30	-3.40
2	Gly/EG	10:20	8.30
3		30:0	54.50
4	Gly/DEG	10:20	15.90
5		30:0	63.70

หมายเหตุ Gly/EG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET

Gly/DEG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET



รูปที่ 4.21 กราฟแสดงอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของ PVC compound sheet

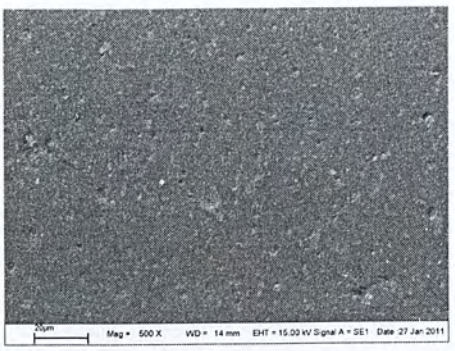
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) พบว่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ที่ได้จะมีค่าต่ำกว่า PVC ที่ไม่มีการเติมสารเสริมสภาพพลาสติก (T_g ของ PVC เท่ากับ 87 °C) โดยเมื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เติมลงใน PVC compound sheet จะทำให้ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกเพียงอย่างเดียว ดังกราฟรูปที่ 4.21 ซึ่งถ้าพิจารณาปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP ที่ 10:20 phr พบว่ามีอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ที่ได้ลดต่ำลงใกล้กับ PVC compound sheet ที่เติม DOP เพียงอย่างเดียว เนื่องจาก DOP กับผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่นำมาผสมกันมีความสามารถในการเข้ากันได้ไม่ดี ดังนั้นเมื่อเติมลงใน PVC จึงส่งผลให้เกิดความยุ่งเหยิงภายในโครงสร้างของ PVC มากขึ้น อุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วที่ได้จึงลดต่ำลง แสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้เหมาะจะนำมาผสมกับ DOP ในปริมาณ 10:20 phr เพื่อใช้เป็นสารเสริมสภาพพลาสติกใน PVC

4.2.3 ลักษณะพื้นผิวของ PVC compound sheet ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

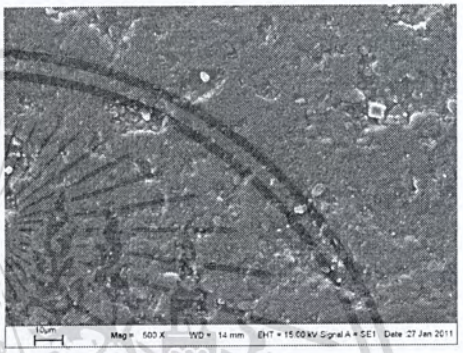
PVC compound sheet ที่เติมแต่งด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสและ DOP ที่อัตราส่วนต่างๆ จะถูกนำมาตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) พบว่าลักษณะพื้นผิวของ PVC compound sheet เมื่อเปรียบเทียบ PVC compound sheet ที่ไม่มีการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส กับ PVC compound sheet ที่มีการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสในปริมาณ 10 และ 30 phr โดยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) จะพบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสทั้ง 2 ชนิด จะส่งผลให้การเข้ากันเป็นเนื้อเดียวลดลง เนื่องจากอาจเกิดการจับเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้นซึ่งอาจส่งผลต่อสมบัติเชิงกลและสมบัติทางความร้อนได้ จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยาเหมาะสมสำหรับการผสมมากกว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยา โดยปริมาณที่เหมาะสมคือ 10 phr ที่มีการเติม DOP ปริมาณ 20 phr ลงไปผสมด้วย แสดงดังรูปที่ 4.22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

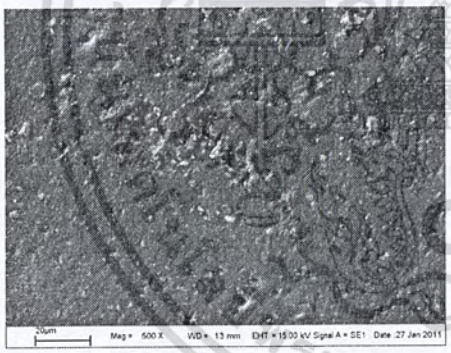


DOP pure

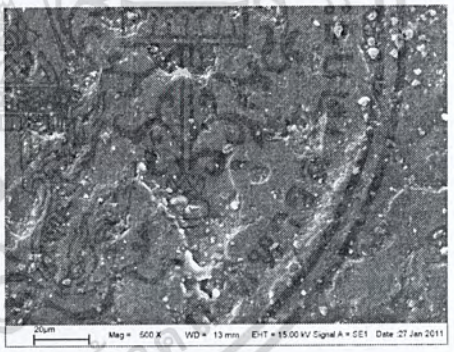
Gly/EG:DOP 10:20



Gly/EG:DOP 30:0



Gly/DEG:DOP 10:20



Gly/DEG:DOP 30:0

รูปที่ 4.22 ลักษณะพื้นผิวของ PVC compound sheet

ที่เติมด้วยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส และ DOP ในปริมาณต่างกัน

<u>หมายเหตุ</u> Gly/EG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้เอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET

Gly/DEG หมายถึง ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลทำปฏิกิริยากับ PET

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์สารเติมแต่งจากขวดพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลต (PET) ที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยทำการศึกษาผลของเวลา ชนิดของไกลคอล และอัตราส่วนไกล-คอลต่อ PET ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ที่มีต่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้ เพื่อหาผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมในการนำไปใช้เป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูปพอลิไวนิลคลอไรด์ (PVC) พร้อมทั้งศึกษาสมบัติเชิงกลของ PVC ที่ขึ้นรูปได้

5.1.1 <u>การสังเคราะห์สารเติมแต่งจาก PET ด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส</u>

1.เมื่อใช้ปริมาณไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมลที่เพิ่มขึ้นโดยเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันที่ 4 และ 6 ชั่วโมงจะมีผลต่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส คือค่า hydroxyl value จะเพิ่มขึ้น ขณะที่น้ำหนักโมเลกุลจะลดลง เนื่องจากมีปริมาณไกลคอลที่มากขึ้นจะสามารถตัดสายโซ่ PET ได้มากขึ้น ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์ที่ได้ลดลง

2.เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันเพิ่มขึ้นโดยอัตราส่วนโดยโมลไกลคอลต่อ PET คงที่ จะมีผลต่อผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส คือค่า hydroxyl value จะเพิ่มขึ้น ขณะที่น้ำหนักโมเลกุลจะลดลง เนื่องจากเมื่อมีเวลามากขึ้นทำให้ไกลคอลสามารถตัดสายโซ่ของ PET ได้มากขึ้น สายโซ่ที่ได้จึงมีขนาดสั้นลง

3.เมื่อใช้ไกลคอลต่างชนิดกันในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันพบว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้มีค่า hydroxyl value และน้ำหนักโมเลกุลที่ใกล้เคียงกัน รวมถึงมีหมู่ฟังก์ชันของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่คล้ายกัน โดยคาดว่าองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่โอลิโกเมอร์ที่มีจำนวนหน่วยซ้ำของ BHET 2-4 หน่วย

4.เมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันที่อัตราส่วนโดยโมลไกลคอลต่อ PET เท่ากับ 3:1 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และไดเอทิลีนไกลคอลในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันที่อัตราส่วนโดยโมลไกลคอลต่อ PET เท่ากับ 2:1 เป็นเวลา 6 ชั่วโมง น้ำหนักโมเลกุลที่ได้จะมีค่าใกล้เคียงกับน้ำหนักโมเลกุลของ DOP ซึ่งเป็นสารปรับสภาพพลาสติกใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุตสาหกรรม โดยพบว่าใช้ปริมาณเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนที่มากกว่าไดเอทิลีนไกลคอลจึงจะได้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่มีน้ำหนักโมเลกุลใกล้เคียงกัน

5.1.2 <u>การใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่งในการขึ้นรูป PVC compound sheet</u>

1.PVC compound sheet ที่มีปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเพิ่มขึ้นทำให้สมบัติการดึงยืด ณ จุดขาด (Elongation at break) มีแนวโน้มลดลง ส่วนค่ามอดุลัส ความแข็งแรงดึงและความแข็งมีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้น โดยปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นสารปรับสภาพพลาสติกเพื่อช่วยลดปริมาณการใช้ DOP ให้น้อยลง

2.จากผลการทดสอบ Thermal Gravimetric Analysis (TGA) พบว่าการเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารตัวเติมใน PVC compound sheet ไม่ได้ช่วยปรับปรุงในเรื่องของการเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน เนื่องจากอุณหภูมิการสลายตัวที่ได้มีค่าใกล้เคียงกันกับ PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารตัวเติม

3.จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimetry (DSC) พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่เติมลงใน PVC compound sheet จะทำให้ค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) มีค่าเพิ่มขึ้นจาก PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารปรับสภาพพลาสติกเพียงอย่างเดียว ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับผลจากสมบัติเชิงกล โดยผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้เหมาะจะนำมาผสมกับ DOP ในปริมาณ 10:20 phr เพื่อใช้เป็นสารปรับสภาพพลาสติกใน PVC

5.2 ข้อเสนอแนะ

1.ควรศึกษาสมบัติด้านอื่นๆของ PVC ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่งเปรียบเทียบกับ PVC ที่ใช้ DOP เป็นสารเติมแต่ง เช่น การทดสอบการโค้งงอ การทดสอบแรงกระแทก ทดสอบการแยกตัวของสารปรับสภาพพลาสติก เป็นต้น

2.ควรศึกษาการเปลี่ยนชนิดของสารที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชันกับ PET เช่น อาจใช้เมทานอลทำปฏิกิริยาเมทาโนไลซิสแล้วนำผลิตภัณฑ์จากการดีพอลิเมอไรเซชันมาใช้เป็นสารเติมแต่งใน PVC เพื่อศึกษาเปรียบเทียบกัน

3.ควรมีการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้ไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจต่อไป เช่น พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว พอลิยูรีเทน เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] K.J.Saunders, Organic polymer chemistry, London: Chapman and Hall. 1973.

[2] J.A.Brydon, Plastics materials. 3rd edition, London: Newnes-Butterworths. 1975.

[3] G.A.Steele, Exploring the world of plastics, Illinois: McKnight Publishing. 1977.

[4] P.Daniel, S.Tadeusz. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate), Ind Eng Chem Res. 36 (1997) 1373 -1383.

[5] มาลินี ชัยศุภกิจสินธ์. 2551. **พลาสติกในสิ่งแวดล้อมและการรีไซเคิลพลาสติก**. กรุงเทพ, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

[6] ชลธิชา นุ่มน้อย. 2538. **พอลิเมอร์**. กรุงเทพ, พรศิวการพิมพ์.

[7] บริษัท ไทยพลาสติกและเคมีภัณฑ์ จำกัด (มหาชน). 2539. **เปิดโลก PVC เล่ม 1**. กรุงเทพ, ศูนย์การพิมพ์อาคเนย์.

[8] J.R.Fried. 1995. Polymer Science and Technology, New Jersey, Prentice-Hall, p. 141.

[9] W.V.Titow and B.J.Lanham. 1971. PVC Technology, 3rd ed., London, Applied Science Publishers, 544 p.

[10] J.A.Covas, M.Gilbert, and D.E. Marshall. 1988. Twin screw extrusion of a rigid PVC compound-effect on fusion and properties, Plastics and Rubber Processing and Application, Vol. 9, No.2, pp. 107-116.

[11] อรอุษา สรวารี, 2546, **สารเติมแต่งพอลิเมอร์ เล่ม 1**, โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, หน้า 1-3, 107, 113, 129-149.

[12] G.Pritchard. 1998. Plastics Additives: An A-Z reference, Chapman & Hall, London, pp. 501.

[13] R.J.Crawford. 1987. Plastics Engineering, 2nded., Oxford, Pergamon press, pp. 11-21.

[14] อรอุษา สรวารี. 2546. **สารเติมแต่งพอลิเมอร์ เล่ม 1**, โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, หน้า 107 -120

[15] J.H.L.Henson and A.Whelan. 1973. Developments in PVC Technology, Vol. 2, London, Applied Science Publishers, pp. 41-44.

[16] W.V.Titow. 1990. PVC Plastics: properties, processing and application, London, Elsevier Science Publishers, p. 59.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[17] สิทธิกร รักษ์ใจ, สินีนาฎ เฟื่องทอง และ อัญญรัตน์ เอี่ยมแสนอุดม. 2552. "การสังเคราะห์สารเติมแต่งสำหรับพีวีซีจากขวดพอลิเอธิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว" โครงงานพิเศษหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

[18] R.López-Fonseca, I.Duque-Ingunza, B.de Rivas, S.Arnaiz, J.I.Gutiérrez-Ortiz. Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts, Journal of Polymer Degradation and Stability. 95 (2010) 1022–1028.

[19] R.K.Soni, K.Dutt, A.Jain, S.Soam and S.Singh. A novel route of synthesis characterization of terephthalic dihydrazide from polyethylene terephthalate waste and it's application in PVC compounding as plasticizer, Journal of Applied Polymer Science. 113 (2009) 1090–1096.

[20] S.H.MANSOUR, S.L.ABD-EL-MESSIEH and N.E. IKLADIOUS. Utilization of Some Oligomers Based on Poly(ethylene terephthalate) Wastes as Modifiers for Polyvinyl Chloride, Journal of Applied Polymer Science. 85 (2002) 2501-2509.

[21] T.Terasak, C.Saowaroj and P.Vimolvan. Synthesis of a plasticizer for PVC from terephthalic acid based on the chemical recycling of postconsumer PET bottles, J Sci Res Chula Univ. 27 (2002) 1-10.

[22] S.R.Shukla and A.M.Harad. Aminolysis of polyethyleneterephthalate waste, Polymer Degradation and Stability. 91 (2006) 1850-1854.

[23] R.A.B. Dayand. A.Ishak and R.Anita. Chemical recycling of PET waste from soft drink bottles to produce a thermosetting polyester resin, Malaysian Journal of Chemistry. 8 (2006) 22-26.

[24] เอกชัย วิมลมาลา. 2543. "การเตรียมและการศึกษาสมบัติของพอลิเมอร์ผสมระหว่างพอลิไวนิลคลอไรด์กับยางอะคริลิค" วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

[25] ปิยะฉัตร ภวนันท์ และ สกุลรัตน์ ชัยสกุล. 2543. "การสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากขวดพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว" โครงงานพิเศษหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[26] J.Y. Chen, C.F. Ou, Y.C. Hu, and C.C. lin, Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) resin under pressure, J. of applied polymer science.42(1991):1501-1507

[27] ชลลดา ฤตวิรุฬห์, การตรวจวัดสมบัติทางความร้อน, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[28] Application of DEG and EG.[Homepage on the Internet].[Cited2011 March 11].Avalilable from. www.huntsman.com

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ตารางแสดงข้อมูลผลการทดลอง และการคำนวณ

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

กำหนดให้ น้ำหนักผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส = W กรัม

ปริมาตร NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต = V มิลลิลิตร

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

ถ้าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นเส้นตรง 1 โมเลกุลมีหมู่ –COOH 2 หมู่

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

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

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

เนื่องจาก hydroxyl value (OH Value) = $\frac{V*N*(1000)}{NV}$ กรัม (ก.2)

หรือ $\frac{NV}{W} = \frac{OH\ Value}{56.1}$

แทนสมการ (ก.2) ใน (ก.1) จะได้

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

ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส ($\overline{Mn}$) = $\frac{112200}{(OH\ value)}$ กรัม/โมล (ก.3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. การคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)1 M โดยใช้ KHP 0.5 M เป็นสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ปริมาตร 10 mL (ความเข้มข้นที่ 1)

ครั้งที่	ปริมาตร
1	5.80
2	5.80
ปริมาตรเฉลี่ย	5.80

mol NaOH = mol KHP

$N_1V_1 = N_2V_2$

$N_1(5.80) = (0.5)(10)$

$N_1 = 0.862$ M

2. การคำนวณหาความเข้มข้นที่แน่นอนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)1 M โดยใช้ KHP 0.5 M เป็นสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ ปริมาตร 10 mL (ความเข้มข้นที่ 2)

ครั้งที่	ปริมาตร
1	5.20
2	5.30
ปริมาตรเฉลี่ย	5.25

mol NaOH = mol KHP

$N_2V_2 = N_3V_3$

$N_2(5.25) = (0.5)(10)$

$N_2 = 0.952$ M

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างการคำนวณหา OH Value

จากสูตร Hydroxyl Value $= \frac{[(B-A) \times N \times 56.1]}{W}$

$= \frac{[(61.375 - 55.875) \times 0.862}{1.0030}$

$= 265.17$ mg KOH/g

ตัวอย่างการคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย $\overline{Mn}$

จากตาราง ก.1 อัตราส่วนโดยโมล (EG/PET) = 2:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยาดีพอลิเมอไรเซชัน 4 ชั่วโมง มีค่า hydroxyl value เท่ากับ 265.17 mgKOH/g

แทนค่าในสมการ ก.3

จะได้น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 112200 / 265.17 = 423.12 กรัม/โมล

ตารางที่ ก.1 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG:PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ ก่อนสกัดไกลคอลอิสระ

อัตราส่วนโดยโมล (EG:PET)	เวลาดีพอลิเมอไรเซชัน (hr)	NaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า OH Value (mgKOH/g)	ค่า OH Value (mgKOH/g)
2:1	4	55.875	[(61.375-55.875)*0.862*56.1]/1.0030	265.17
2:1	6	54.452	[(61.375-54.425)*0.862*56.1]/1.0016	335.55
3:1	4	53.80	[(61.375-53.80)*0.862*56.1]/1.0233	357.97
3:1	6	55.10	[(61.375-55.10)*0.862*56.1]/1.0378	298.22
4:1	4	51.725	[(61.375-51.725)*0.862*56.1]/1.0371	449.97
4:1	6	50.085	[(61.375-50.085)*0.862*56.1]/1.0017	545.04

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.2 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (EG:PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ หลังสกัดไกลคอลอิสระ

อัตราส่วนโดยโมล (EG:PET)	เวลาดีพอลิเมอไรเซชัน (hr)	NaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า OH Value (mgKOH/g)	ค่า OH Value (mgKOH/g)
2:1	4	58.885	[(61.375-58.885)*0.862*56.1]/1.0049	119.82
2:1	6	57.275	[(61.375-57.275)*0.862*56.1]/1.0319	192.14
3:1	4	58.50	[(61.375-58.50)*0.862*56.1]/1.0435	133.23
3:1	6	56.65	[(61.375-56.65)*0.862*56.1]/1.0443	218.80
4:1	4	58.30	[(61.375-58.30)*0.862*56.1]/1.0072	147.63
4:1	6	56.40	[(61.375-56.40)*0.862*56.1]/1.0031	239.83

ตารางที่ ก.3 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (DEG/PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ ก่อนสกัดไกลคอลอิสระ

อัตราส่วนโดยโมล (EG:PET)	เวลาดีพอลิเมอไรเซชัน (hr)	NaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า OH Value (mgKOH/g)	ค่า OH Value (mgKOH/g)
2:1	4	55.495	[(61.40-55.495)*0.952*56.1]/1.0144	310.89
2:1	6	55.550	[(61.40-55.550)*0.952*56.1]/1.0246	304.93
3:1	4	54.40	[(61.40-54.40)*0.952*56.1]/1.0124	369.27
3:1	6	53.55	[(61.40-53.55)*0.952*56.1]/0.9983	419.96
4:1	4	52.20	[(61.40-52.20)*0.952*56.1]/1.0723	458.22
4:1	6	50.185	[(61.40-50.185)*0.952*56.1]/1.0044	596.34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ก.4 แสดงข้อมูลและการคำนวณค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่อัตราส่วนโดยน้ำหนัก (DEG/PET) และเวลาในการดีพอลิเมอไรเซชัน ต่างๆ หลังสกัดไกลคอลอิสระ

อัตราส่วนโดยโมล (EG:PET)	เวลาดีพอลิเมอไรเซชัน (hr)	NaOH ที่ใช้ไทเทรต (ml)	การคำนวณหาค่า OH Value (mgKOH/g)	ค่า OH Value (mgKOH/g)
2:1	4	59.0	[(61.40-59.0)*0.952*56.1]/1.020	125.65
2:1	6	57.345	[(61.40-57.345)*0.952*56.1]/1.0668	203.01
3:1	4	58.750	[(61.40-58.750)*0.952*56.1]/1.0235	138.28
3:1	6	57.0	[(61.40-57.0)*0.952*56.1]/1.0245	229.37
4:1	4	58.375	[(61.40-58.375)*0.952*56.1]/1.0411	155.18
4:1	6	56.535	[(61.40-56.535)*0.952*56.1]/1.0031	259.02

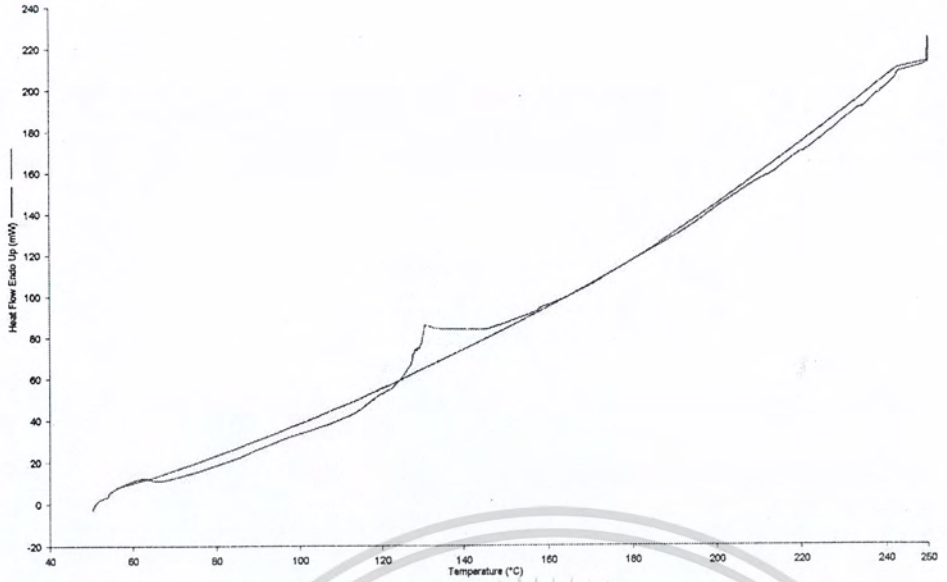
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

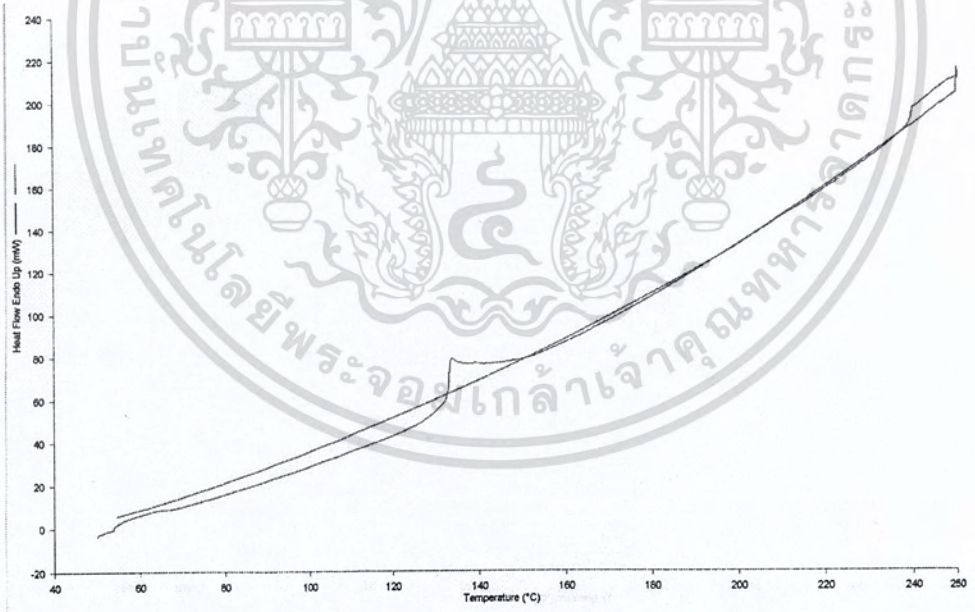
ผลการทดสอบอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล

รูปที่ ข-1 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 2:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

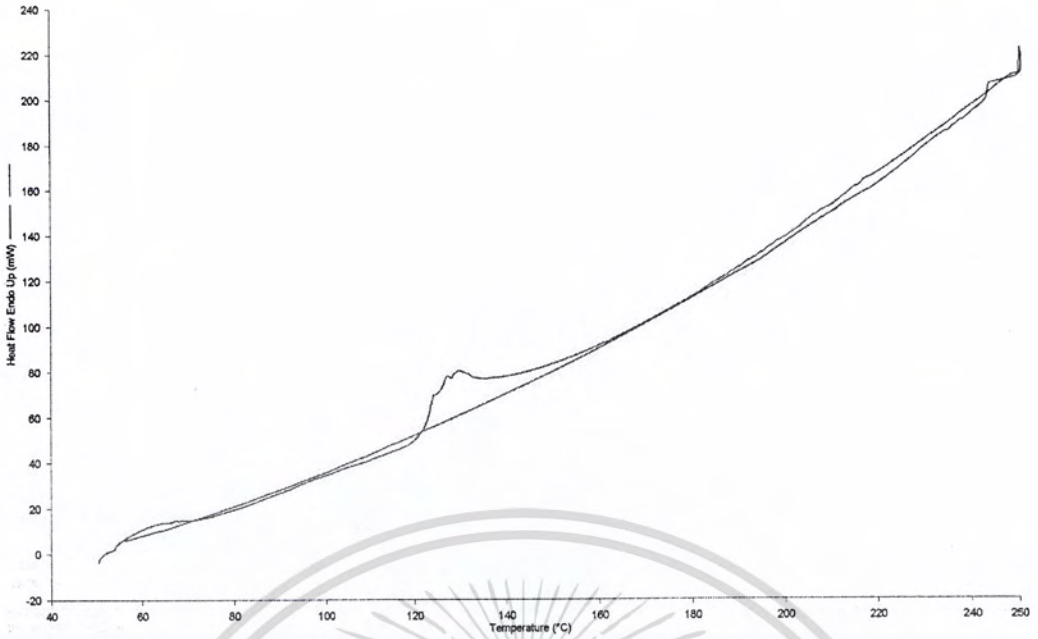


รูปที่ ข-2 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 2:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง

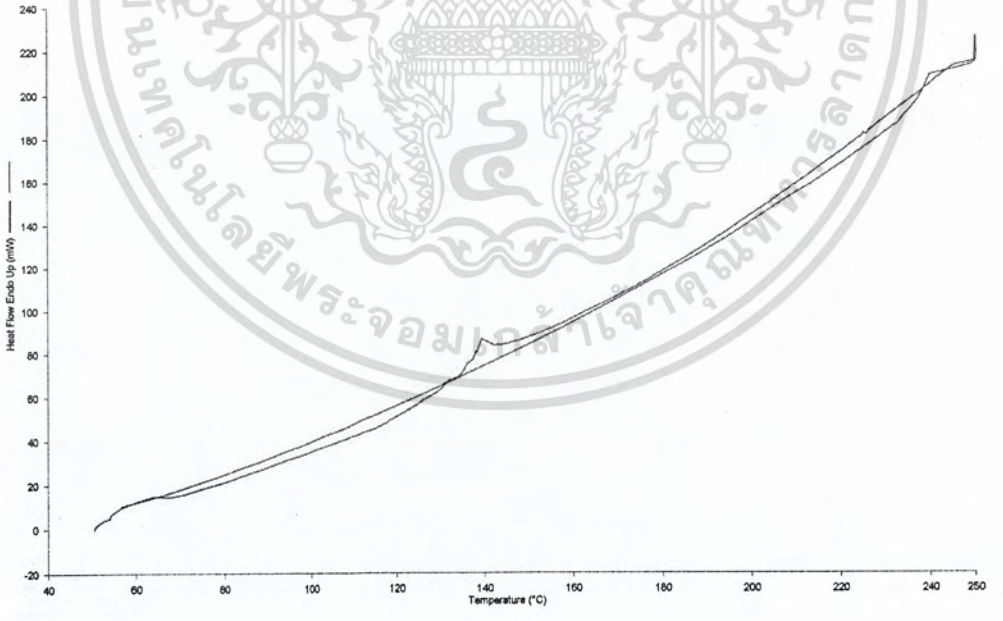


รูปที่ ข-3 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 3:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

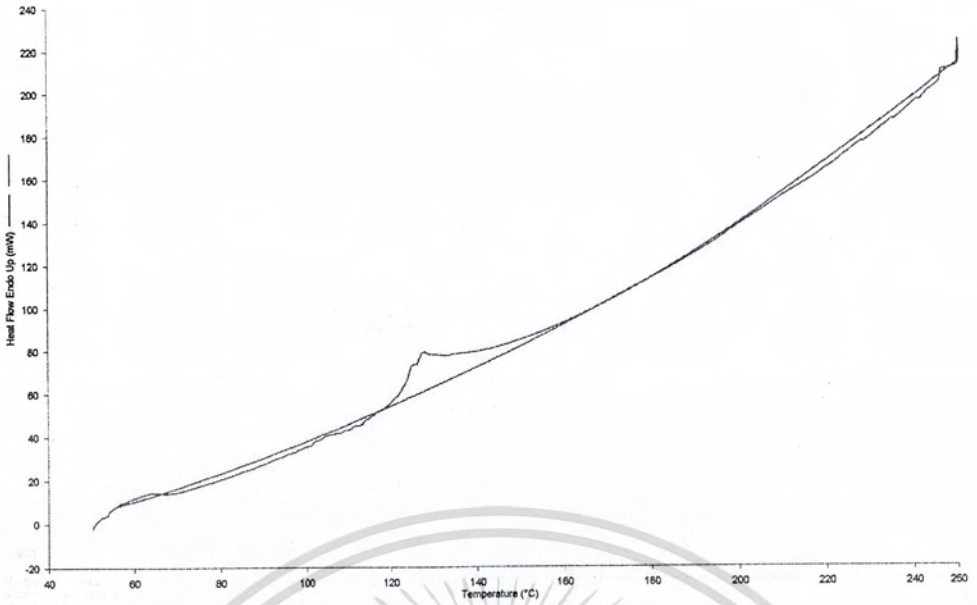


รูปที่ ข-4 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 3:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง



รูปที่ ข-5 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 4:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ข-6 กราฟแสดงอุณหภูมิหลอมเหลวผลึก (T_m) ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยโมล Glycol:PET เป็น 4:1 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 6 ชั่วโมง

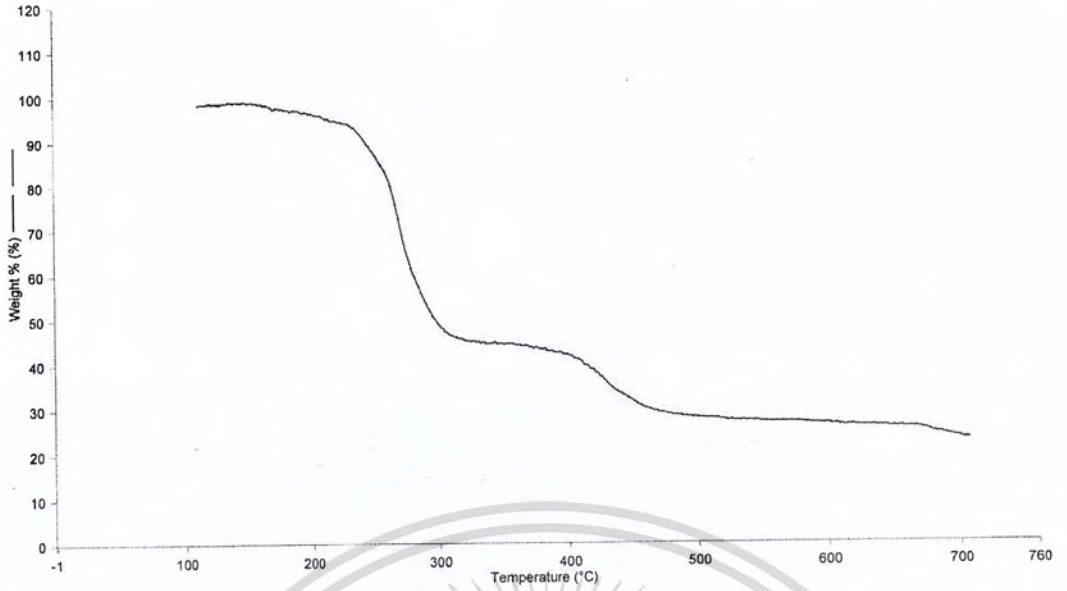
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

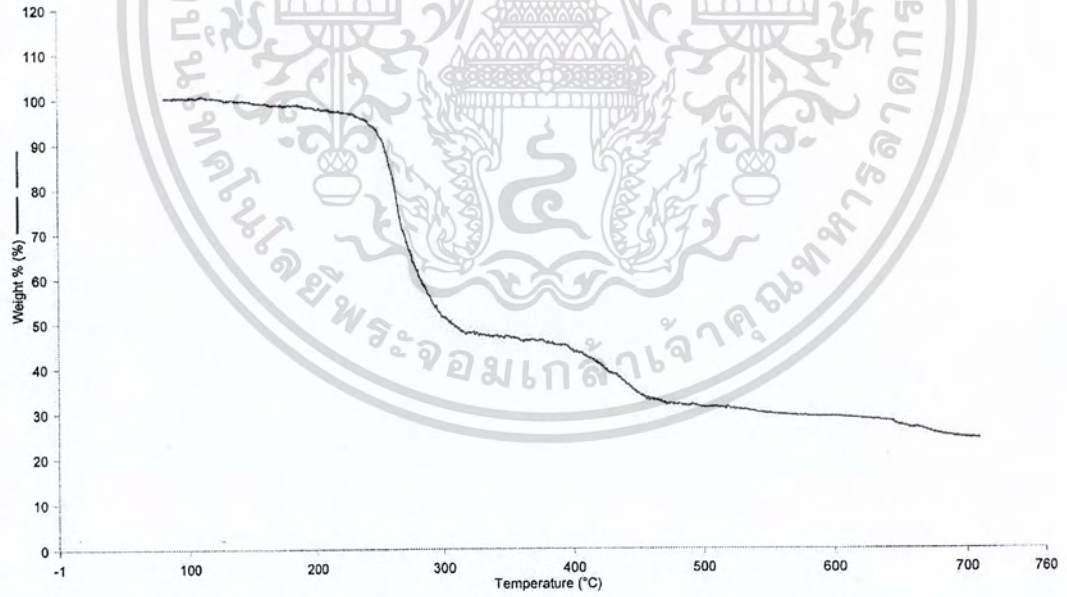
ผลการทดสอบเสถียรภาพทางความร้อน (Thermal stability) ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่ง

รูปที่ ค-1 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารเติมแต่งเพียงอย่างเดียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

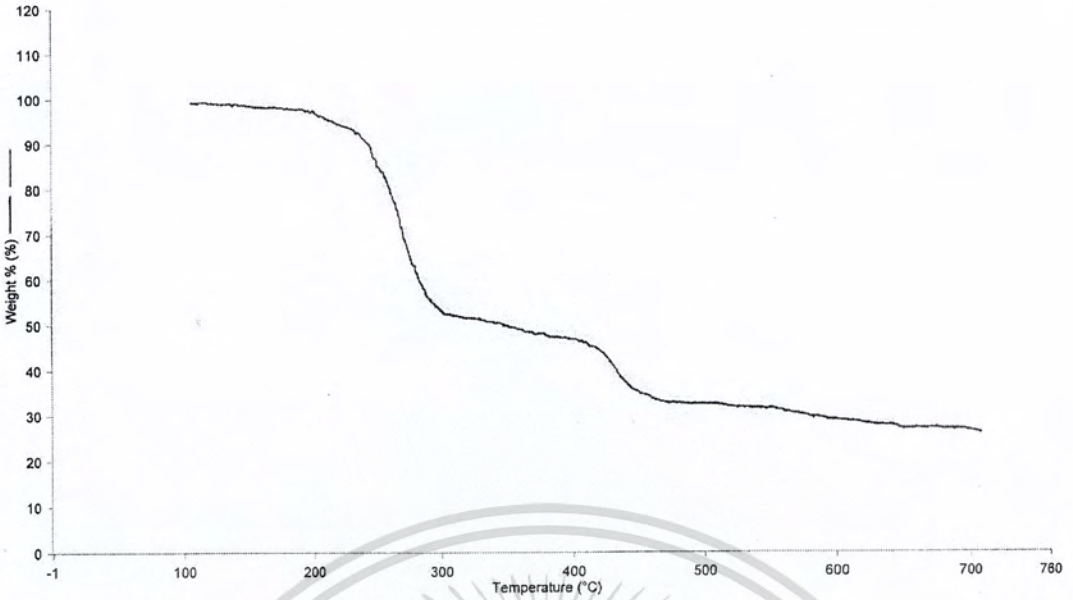


รูปที่ ค-2 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล ในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr

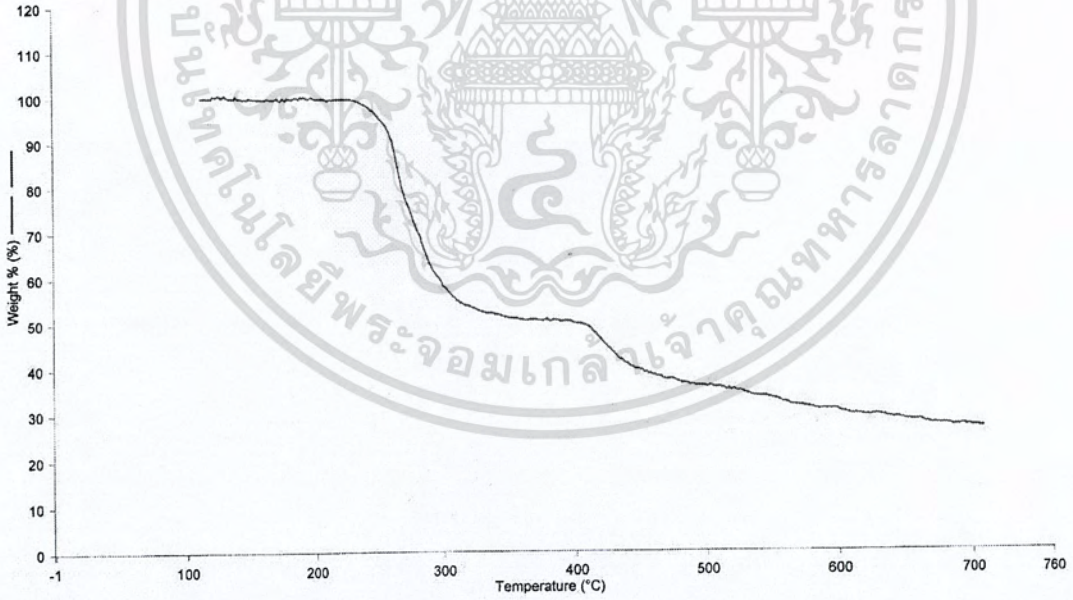


รูปที่ ค-3 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอล ในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 30:0 phr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ค-4 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr

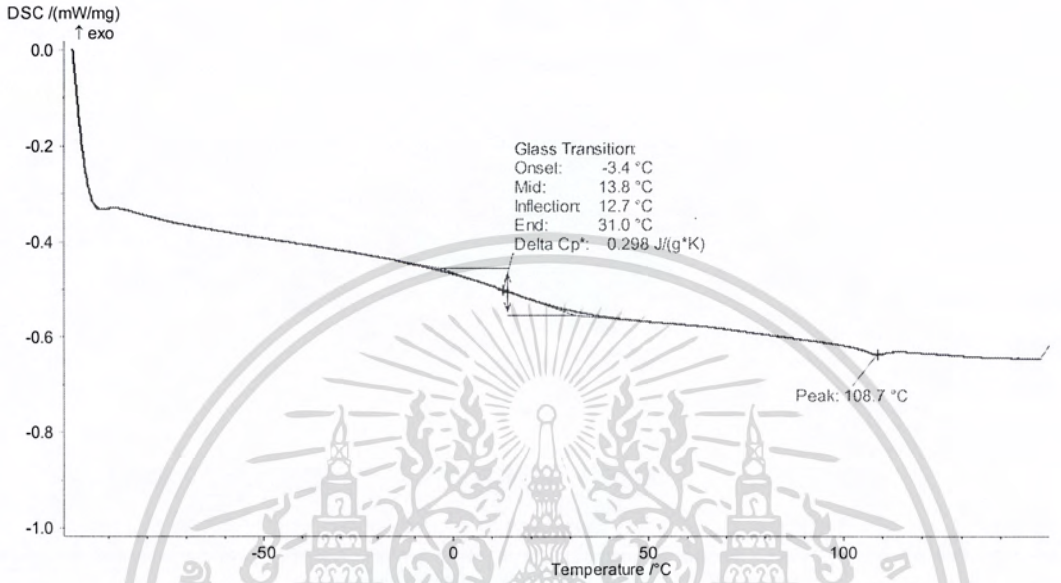


รูปที่ ค-5 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวขั้นที่ 1 และ ขั้นที่ 2 ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 30:0 phr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

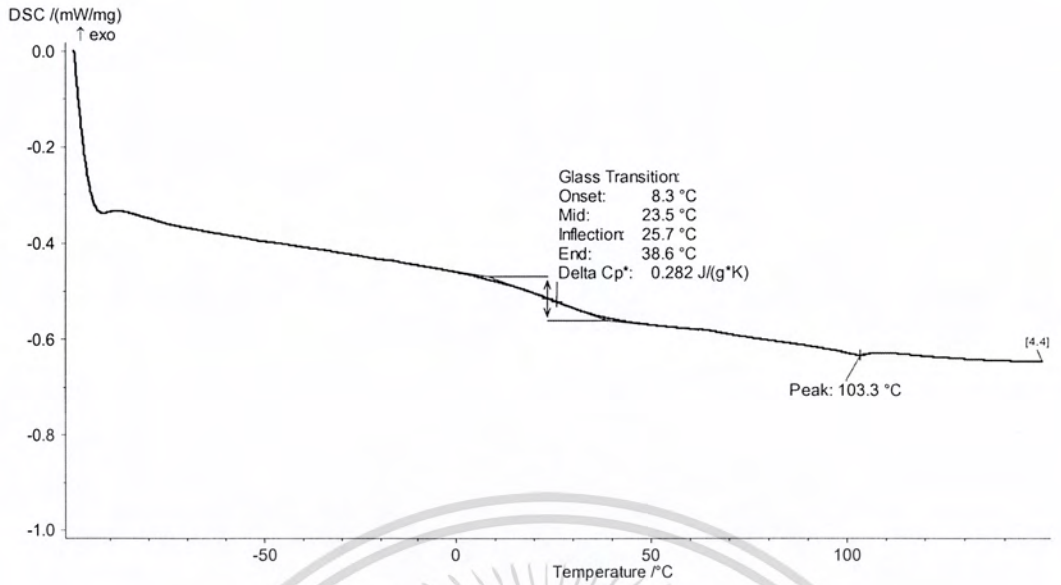
ภาคผนวก ง

ผลการทดสอบอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (T_g) ของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็นสารเติมแต่ง

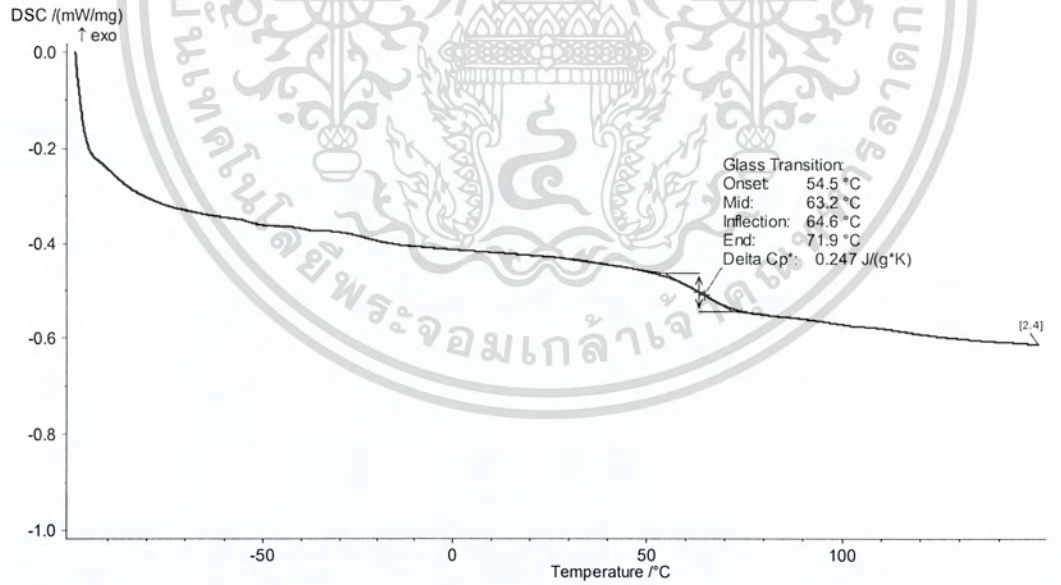


รูปที่ ง-1 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ DOP เป็นสารเติมแต่งเพียงอย่างเดียว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

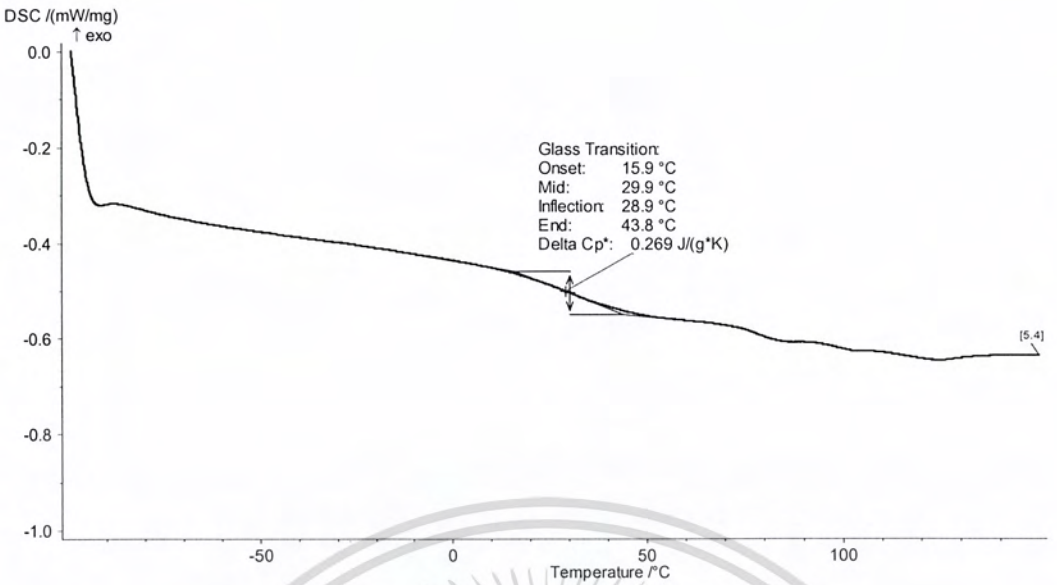


รูปที่ ง-2 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr

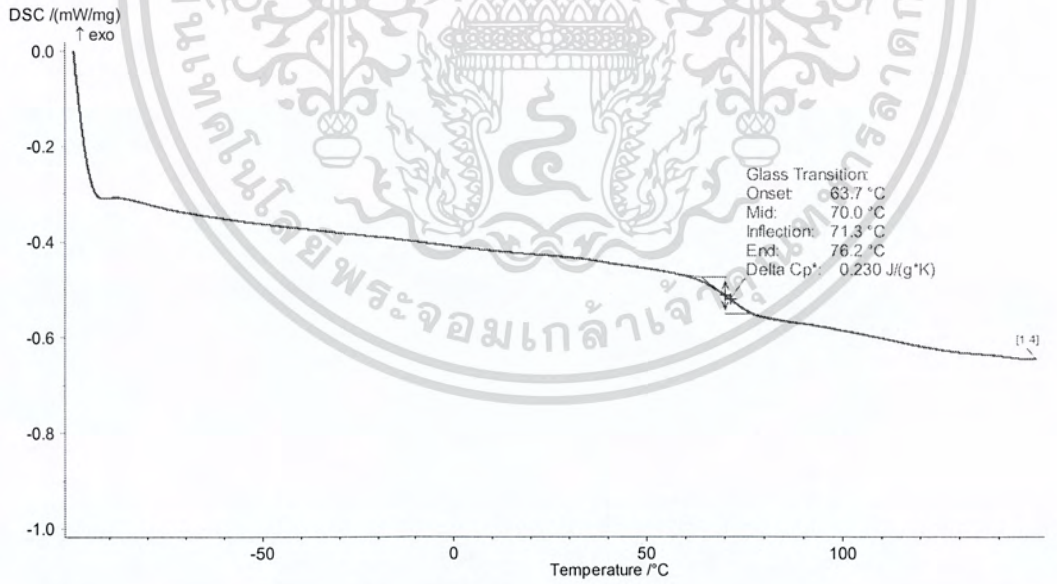


รูปที่ ง-3 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 30:0 phr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ง-4 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 10:20 phr



รูปที่ ง-5 กราฟแสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้วของ PVC compound sheet ที่ใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาดีพอลิเมอร์ไรเซชันด้วยไดเอทิลีนไกลคอลในปริมาณผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่อ DOP เป็น 30:0 phr

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้