

การสังเคราะห์พลาสติกไซเซออร์ชนิดหน่วงการติดไฟสำหรับพีวีซีจากกรดเทรฟทาลิก
ที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพทด้วยกระบวนการทางเคมี



นายธีระศักดิ์ ถาวรเศรษฐ์วัฒน์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

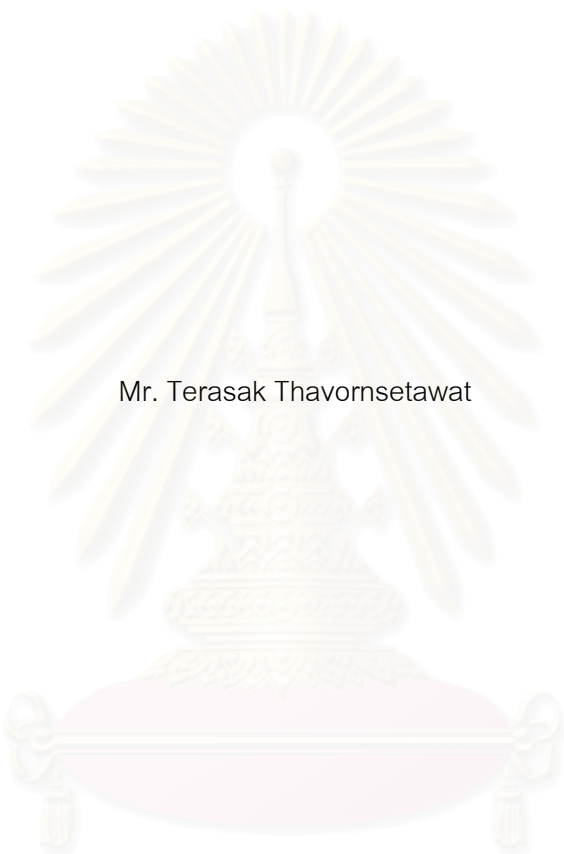
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-13-0521-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF FLAME RETARDANT PLASTICIZER FOR PVC FROM TEREPHTHALIC ACID
BASED ON CHEMICAL RECYCLING OF WASTE PET BOTTLES



Mr. Terasak Thavornsetawat

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Material Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-13-0521-4

นายธีระศักดิ์ ถาวรเศรษฐ์วัฒน์ : การสังเคราะห์พลาสติกไซเซออร์ชนิดหน่วงการติดไฟสำหรับพีวีซีจากกรดเทเรพทาติกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดพลาสติกด้วยกระบวนการทางเคมี. (SYNTHESIS OF FLAME RETARDANT PLASTICIZER FOR PVC FROM TEREPHTHALIC ACID BASED ON CHEMICAL RECYCLING OF WASTE PET BOTTLES) อ. ที่ปรึกษา : รศ. เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์, 79 หน้า. ISBN 974-13-0521-4.

งานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองสังเคราะห์พลาสติกไซเซออร์ชนิดหน่วงการติดไฟสำหรับพีวีซีจากกรดเทเรพทาติกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดพลาสติกด้วยกระบวนการทางเคมี จากการย่อยสลายพลาสติกด้วยกระบวนการอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิสโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเอทิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำ ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้กรดเทเรพทาติกที่มีความบริสุทธิ์ 92 เปอร์เซ็นต์

จากการทดลองพบว่าภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม di(2-ethylhexyl)terephthalate หรือ DOTP พลาสติกไซเซออร์ ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงจากกรดเทเรพทาติก และ 2-ethyl-1-hexanol คือ ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดย DOTP ที่ได้เป็นของเหลวใสสีเหลืองอ่อน มีความถ่วงจำเพาะ 0.9364 ดัชนีหักเหแสง 1.472 และค่าของกรด 0.0044 mgKOH/g เมื่อนำ DOTP ไปผ่านกระบวนการโบริมเนชันด้วยกรดไฮโดรโบรมิกในไดเมทิลซัลฟอกไซด์ที่อุณหภูมิห้องพบว่าไม่ประสบความสำเร็จ ทั้งนี้เนื่องจากผลของสเตียริกอินทรานส์ในโครงสร้างของ DOTP ดังนั้น จึงศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้ DOTP เป็นพลาสติกไซเซออร์ร่วมกับสารหน่วงไฟทางการค้า (แอนติโมนีไตรออกไซด์) เพื่อปรับปรุงสมบัติด้านการติดไฟของพีวีซี โดยได้ทดสอบสมบัติเชิงกลและการติดไฟของแผ่นพีวีซีที่ใช้ DOTP เปรียบเทียบกับพลาสติกไซเซออร์ทางการค้า (DOP)

ผลการทดลองพบว่าความทนแรงดึงของพีวีซีที่ใช้ DOTP และ DOP เป็นพลาสติกไซเซออร์มีค่าใกล้เคียงกัน แต่พีวีซีที่ใช้ DOTP จะมีมอดุลัสสูงกว่า อย่างไรก็ตาม พีวีซีที่ใช้ DOP เป็นพลาสติกไซเซออร์จะให้สมบัติด้านความอ่อนตัวและผิวสัมผัสที่ดีกว่าเล็กน้อย นอกจากนี้ ความสามารถในการติดไฟของพีวีซีที่ใช้พลาสติกไซเซออร์ทั้งสองชนิดยังมีค่าใกล้เคียงกัน จากผลการทดลองแสดงให้เห็นได้ว่าสามารถใช้ DOTP เป็นพลาสติกไซเซออร์สำหรับพีวีซีได้เช่นเดียวกับ DOP

ภาควิชาวัสดุศาสตร์

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์ ฯ

ปีการศึกษา 2543

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

4172312923 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY

KEY WORD: plasticizer / Di(2-ethylhexyl)terephthalate / recycle PET / PVC / terephthalic acid / LOI

TERASAK THAVORNSETAWAT : SYNTHESIS OF FLAME RETARDANT PLASTICIZER

FOR PVC FROM TEREPHTHALIC ACID BASED ON CHEMICAL RECYCLING OF

WASTE PET BOTTLES.THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SAOWAROJ CHUAYJULJIT.,

PP. 79 ISBN 974-13-0521-4.

The objective of this research was to synthesize the flame retardant plasticizer for PVC from terephthalic acid (TPA) based on chemical recycling of waste PET bottles. It was found that TPA obtained from alkaline hydrolysis of PET using NaOH as a catalyst in non-aqueous ethylene glycol at 180°C for 1 hr. had the purity of 92%.

The appropriate conditions for preparing di(2-ethylhexyl)terephthalate or DOTP plasticizer from TPA and 2-ethyl-1-hexanol with direct esterification were at 160°C for 6 hrs. DOTP. The obtained DOTP was clear and slightly yellowish with specific gravity of 0.9364, refractive index of 1.472, and acid value of 0.0044 mgKOH/g. The bromination of DOTP with dimethylsulfoxide and 47% HBr at room temperature was not successful due to steric hindrance effect. Therefore the possibility of using DOTP as a plasticizer combining with commercial flame retardant (antimony trioxide) to improve flammability of PVC was study instead. The mechanical properties and flammability property of PVC specimens using DOTP and commercial plasticizer, DOP were investigated.

The result showed that the tensile strength of DOTP-plasticized PVC and that of DOP-plasticized PVC were comparable but DOTP-plasticized PVC had higher elastic modulus than DOP-plasticized PVC. However, the latter was softer and had better texture. In addition, the flammability of DOTP-plasticized PVC and that of DOP-plasticized PVC were comparable. The previous results suggest that DOTP can be used as a plasticizer for PVC as DOP does.

Department Material science

Student's signature.....

Field of study Applied polymer science

Advisor's signature.....

Academic year 2000

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงตามวัตถุประสงค์ที่ตั้งไว้ได้อย่างสมบูรณ์นั้นเป็นเพราะได้รับการสนับสนุนและคำแนะนำทางด้านวิชาการ ความเอื้อเฟื้อทางด้านสถานที่ เครื่องมือและวัสดุสำหรับการทำวิทยานิพนธ์ อีกทั้งยังได้รับความช่วยเหลือและการแนะแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์จากผู้ทรงคุณวุฒิในด้านต่างๆเป็นอย่างดี ข้าพเจ้าจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลต่างๆ และหน่วยงานที่เกี่ยวข้องซึ่งมีรายนามดังนี้

รศ. เสาวรจณี ช่วยจุลจิตร อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ. ไพพรรณ สันติสุข รศ. อรุษา สรวารี และ อ. ดร. วิมลวรรณ พิมพ์พันธ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ที่ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย การแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นและแนะแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ รวมถึงการจัดทำวิทยานิพนธ์ฉบับสมบูรณ์และสนับสนุนผู้ดำเนินงานวิจัย

คุณ กัญจนา บุญยืนวิทย์ คุณ อภิชา วัชรนโกศล และเจ้าหน้าที่แผนกคั้นคว่ำและวิจัยผลิตภัณฑ์ บริษัท ไทยนามพลาสติกส์ จำกัด (มหาชน) ที่ให้การสนับสนุนวัสดุในการทำวิจัย และให้ความอนุเคราะห์อุปกรณ์ชิ้นรูปชิ้นงาน รวมทั้งให้คำปรึกษาทางด้านวิชาการ ผศ. ดร. อมรเพชรสม และ ผศ.ดร. วรินทร์ ชวศิริ อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทดสอบ limiting oxygen index test และ ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำทางด้านวิชาการเกี่ยวกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน นางสาว แสงโสม ศิริประภากิจ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการทดสอบด้วยเครื่อง NMR และคุณ สุวิชา กิตติกุลพันธ์ ที่ให้ความอนุเคราะห์วัสดุที่ใช้ในการรีไซเคิลขวดเพท

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาเคมี ภาควิชาธรณีวิทยา วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี และศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่ให้คำแนะนำและความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องวิเคราะห์ ชิ้นรูปและทดสอบ รวมถึงบริษัท ไทยนามพลาสติกส์ จำกัด (มหาชน) และ บริษัท ทุนเท็กซ์ จำกัด(มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์วัสดุ และ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสนับสนุน

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้การสนับสนุนและให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ตลอดมาจนสามารถสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี รวมถึง พี่ๆ เพื่อนๆ น้องๆ และเจ้าหน้าที่ชาววัสดุศาสตร์ทุกท่านที่คอยให้คำแนะนำ ปรึกษา ช่วยเหลือและเป็นกำลังใจ อีกทั้งครูอาจารย์ทุกท่านที่ช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาการให้แก่ผู้ดำเนินการวิจัยจนสามารถทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้เป็นผลสำเร็จดังที่มุ่งหวัง

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ(ภาษาไทย).....	ง
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ).....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
 บทที่	
1. บทนำ.....	1
2. วารสารปริทรรศน์.....	3
2.1 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต.....	3
2.2 การรีไซเคิลด้วยกระบวนการทางเคมี.....	5
2.3 ปัญหาจากการรีไซเคิลเพทด้วยกระบวนการทางเคมี.....	9
2.4 พลาสติกไฮเซออร์.....	10
2.5 ทฤษฎีและอิทธิพลของพลาสติกไฮเซออร์.....	11
2.6 พอลิไวนิลคลอไรด์.....	12
2.7 สารหน่วงไฟ.....	14
2.8 สารหน่วงไฟสำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์.....	16
3. วิธีการทดลอง.....	18
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี.....	18
3.2 แนวทางการทดลอง.....	18
3.3 วิธีการสังเคราะห์ การวิเคราะห์ และการทดสอบ.....	19

4. ผลการทดลองและวิจารณ์.....	30
4.1 ผลการเตรียมกรดเทรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว.....	30
4.2 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของกรดเทรฟทาลิก.....	31
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของกรดเทรฟทาลิก.....	32
4.4 ผลการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของกรดเทรฟทาลิก.....	33
4.5 ผลการเตรียม DOTP จากกรดเทรฟทาลิกที่เตรียมได้.....	33
4.6 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ DOTP	34
4.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของ DOTP	35
4.8 ผลการเตรียม Brominated DOTP	38
4.9 ผลการทดสอบสมบัติเฉพาะของพลาสติกไซเซออร์ ที่เตรียมได้.....	41
4.10 ผลการทดสอบสมบัติในการใช้งานของพลาสติกไซเซออร์ ที่เตรียมมาได้.....	42
5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	44
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	44
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	45
6. รายการอ้างอิง.....	46
7. ภาคผนวก.....	49
ภาคผนวก ก.....	50
ภาคผนวก ข.....	65
ภาคผนวก ค.....	72
ภาคผนวก ง.....	76

8. ประวัติผู้วิจัย..... 79



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 4.1 ผลที่ได้จากการย่อยสลายเพทด้วยปฏิกิริยาอัลคาไลน์ ไฮโดรไลซิส.....	30
ตารางที่ 4.2 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทเรพทาติก.....	32
ตารางที่ 4.3 ผลการหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรพทาติก ที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง HPLC.....	33
ตารางที่ 4.4 ผลการเตรียม DOTP	34
ตารางที่ 4.5 ผลที่ได้จากการเตรียม DOTP ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	34
ตารางที่ 4.6 FT-IR ¹ H-NMR และ ¹³ C-NMR สเปกตรัมของ DOTP.....	37
ตารางที่ 4.7 สมบัติเฉพาะของ DOTP ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับ DOP ในทางการค้า.....	41
ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลของแผ่นพีวีซีที่ใส่พลาสติกไซเซออร์และใส่สารหน่วงไฟ.....	42
ตารางที่ 4.9 ค่า Limiting Oxygen Index ของแผ่นพีวีซีใส่พลาสติกไซเซออร์ และสารหน่วงไฟ.....	43

สงวนลิขสิทธิ์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 มอนอเมอร์และโพลิโกเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิลพหุด้วยกระบวนการทางเคมี.....	5
รูปที่ 3.1 ขนาดชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบความทนทานต่อแรงดึง.....	27
รูปที่ 3.2 เครื่อง Universal Testing Machine ที่ใช้ในการทดสอบ ความทนต่อแรงดึง.....	28
รูปที่ 3.3 ขนาดชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ	29
รูปที่ 3.4 Chimney และ Burners ของเครื่องทดสอบ Limiting Oxygen Index Tester.....	29
รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลเทียบกับ ของกรดเทรฟทาลิกเกรดวิเคราะห์/เกรดทางการค้า.....	31
รูปที่ 4.2 X-Ray diffractogram ของกรดเทรฟทาลิกที่เตรียมได้.....	32
รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของ 2-ethyl-1-hexanol กรดเทรฟทาลิก DOP เกรดทางการค้า และ DOTP ที่เตรียมได้.....	35
รูปที่ 4.4 เปรียบเทียบ $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ DOTP ที่เตรียมได้กับ สเปกตรัมของ DOTP ในหนังสือมาตรฐาน.....	36
รูปที่ 4.5 $^{13}\text{C-NMR}$ สเปกตรัมของ DOTP ที่เตรียมได้.....	36
รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของสารละลายที่เตรียมได้จากการทำ Bromination.....	38
รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบ $^1\text{H-NMR}$ ของสารที่เตรียมได้จากการทำ Bromination กับ $^1\text{H-NMR}$ ของ DOTP.....	39

รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของสารที่เตรียมได้จากการทำ Bromination กับ ^{13}C -NMR ของ DOTP.....	40
รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบความสามารถในการห่วงโซ่ของพีวีซีที่ใช้พลาสติกไซเซอร์.....	43



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

อุตสาหกรรมพลาสติกในประเทศไทยได้เจริญเติบโตอย่างรวดเร็วและต่อเนื่องตั้งแต่ปี ค.ศ. 1970 โดยปัจจัยสำคัญที่ส่งเสริมการขยายตัวของอุตสาหกรรมพลาสติก ได้แก่ นโยบายสนับสนุนการลงทุนของรัฐบาล การพัฒนาเศรษฐกิจในประเทศที่ทำให้มีการบริโภคผลิตภัณฑ์พลาสติกปริมาณเพิ่มมากขึ้น การพัฒนาอุตสาหกรรมปิโตรเคมีในประเทศซึ่งมีบทบาทสำคัญต่อการเติบโตของอุตสาหกรรมพลาสติก รวมทั้งการพัฒนาอุตสาหกรรมเครื่องจักรและแม่แบบที่ช่วยให้การใช้งานของพลาสติกหลากหลายมากขึ้น และสิ่งที่ตามมาพร้อมกับการขยายตัวของอุตสาหกรรมพลาสติก คือ ของเสียที่เกิดจากการใช้งานและการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์พลาสติก ซึ่งจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากพลาสติกเป็นวัสดุที่ไม่สามารถย่อยสลายด้วยกระบวนการทางธรรมชาติได้ในระยะเวลาอันสั้น ดังนั้น การกำจัดของเสียหรือขยะของพลาสติกจึงเป็นปัญหาสำคัญของเมืองใหญ่ๆ ที่มีประชากรอาศัยอยู่หนาแน่น ซึ่งการหาสถานที่ทิ้งขยะทำได้ยาก เพราะที่ดินมีราคาแพง และยังก่อให้เกิดปัญหามลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม ในบริเวณใกล้เคียง จึงอาจถูกต่อต้านจากชุมชน ส่วนวิธีทำลายด้วยการเผาต้องลงทุนสูงในการสร้างเตาเผาขยะที่มีระบบควบคุมมลภาวะ มิฉะนั้นอาจมีการปลดปล่อยสารพิษที่มีอันตรายต่อสุขภาพของประชาชนที่อยู่บริเวณใกล้เคียง ดังนั้น การกำจัดขยะเหล่านี้โดยมีประสิทธิภาพและก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดจึงเป็นที่สนใจของหลายๆประเทศ ซึ่งการรีไซเคิลเป็นทางเลือกที่ดีทางด้านเศรษฐศาสตร์ เพราะสามารถนำขยะพลาสติกกลับมาหลอมขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ใหม่หรือโดยการย่อยสลายด้วยกระบวนการทางเคมีเพื่อที่จะทำให้ได้สารตั้งต้นกลับคืนมา

พอลิเอทิลีนเทฟทาเลต หรือ “PET” เป็นพลาสติกชนิดหนึ่งที่ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายในด้านบรรจุภัณฑ์ โดยเฉพาะการผลิตเป็นขวดน้ำดื่มและน้ำอัดลม ซึ่งปริมาณการบริโภคขวด PET ในประเทศไทยนับวันมีแต่จะเพิ่มมากขึ้น ซึ่งปัจจุบันการรีไซเคิลขวด PET ทำโดยนำไปหลอมเพื่อแปรสภาพเป็นเม็ดพลาสติกที่ใช้ทำเส้นใย พรม ผ้าห่ม และเสื้อกันหนาว เป็นต้น ส่วนการรีไซเคิลขวด PET ด้วยกระบวนการทางเคมีเพื่อย่อยสลายหรือเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลของ PET ให้มีขนาดเล็กถึงกำลังได้รับความสนใจเพิ่มมากขึ้น เพราะสามารถนำสารที่ได้ไปใช้เป็นวัตถุดิบหรือสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์สารเคมีอื่นๆ ต่อไป

ปฏิบัติการการสังเคราะห์พหุจากกรดเทรฟทาลิกและเอทิลีนไกลคอลเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้หากควบคุมภาวะต่างๆให้เหมาะสม ได้แก่ สารเคมีที่ใช้ อุณหภูมิ และความดัน ทำให้สามารถทำลายพันธะเคมีในโมเลกุลของพหุเพื่อให้ได้มอนอเมอร์ตั้งต้นกลับมา ซึ่งสามารถนำไปใช้สังเคราะห์สารอื่นๆต่อไปได้ จะเห็นได้ว่าประโยชน์ที่ได้รับจากการรีไซเคิลด้วยกระบวนการทางเคมีนอกเหนือจากการลดปริมาณขยะขวดพหุแล้ว ยังลดปริมาณการใช้ทรัพยากรธรรมชาติ อีกด้วย ทั้งนี้เพราะกรดเทรฟทาลิกและเอทิลีนไกลคอลเป็นสารเคมีที่ผลิตได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่มีอยู่ในธรรมชาติ ซึ่งปัจจุบันการใช้สารเคมีดังกล่าวนี้วันจะขยายตัวเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่แหล่งทรัพยากรปิโตรเคมีในธรรมชาติกำลังค่อยๆลดปริมาณลง จนได้มีการประเมินว่าปริมาณปิโตรเลียมสำรองที่มีอยู่ และปริมาณที่สำรวจพบในปัจจุบันจะสามารถใช้ต่อไปได้ไม่เกิน 50-100 ปี หากยังมีอัตราการบริโภคผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมสูงเหมือนเช่นในขณะนี้ โดยปราศจากการรีไซเคิลหรือนำกลับมาใช้ใหม่ ดังนั้น การรีไซเคิลจึงเป็นแนวทางที่สำคัญแนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าว ด้วยเหตุนี้ การวิจัยค้นคว้าหากระบวนการรีไซเคิลที่เหมาะสม รวมทั้งการหาแนวทางที่จะนำสารที่เตรียมได้ไปใช้ให้เกิดประโยชน์เพื่อเพิ่มคุณค่าของสารเหล่านี้ เป็นสิ่งที่ต้องทำการวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเป็นการทดลองนำกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดพหุด้วยกระบวนการทางเคมีไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พลาเลตพลาสติกไซเซออร์สำหรับพลาสติกพอลิไวนิลคลอไรด์ หรือพีวีซี เพื่อทำพีวีซียืดหยุ่น (flexible PVC) นอกจากนี้ ยังได้ทดลองใช้พลาสติกไซเซออร์ที่สังเคราะห์ได้ ร่วมกับสารหน่วงไฟที่ใช้ในทางการค้าอีกด้วย เพื่อเป็นแนวทางการนำไปสู่การใช้งานในทางอุตสาหกรรมต่อไป

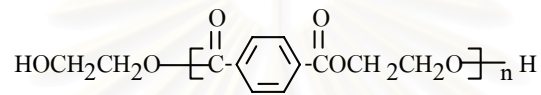
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [Poly(ethylene terephthalate), PET]

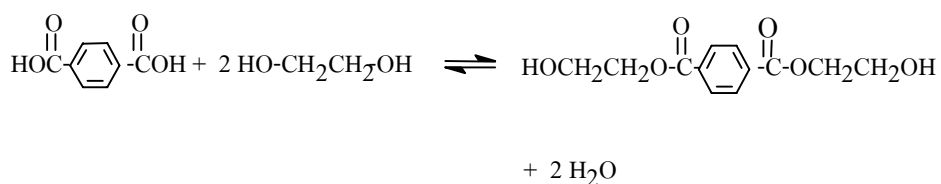
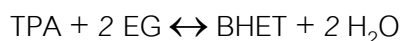
พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือเพท ถูกค้นพบครั้งแรกโดย Whinfield และ Dickson เมื่อปี ค.ศ. 1941 เพทจัดเป็นเทอร์โมพลาสติกพอลิเอสเทอร์ชนิดอิมิตัวที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในอุตสาหกรรมเส้นใยสังเคราะห์ ฟิล์ม และบรรจุภัณฑ์ โดยมีสูตรโครงสร้าง ดังนี้ :



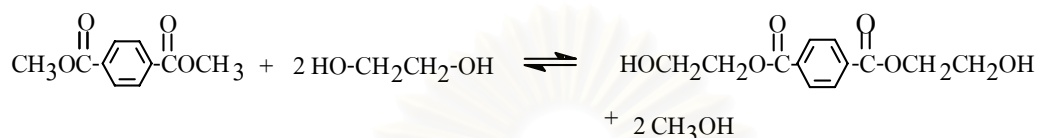
เพทเป็นพอลิเอสเทอร์ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยาควนแน่นระหว่างไดแอซิด (di-acid) และไดออล (diol) ส่วนใหญ่เตรียมจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) ระหว่างกรดเทเรฟทาลิก (terephthalic acid, TPA) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, EG) หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate, DMT) และเอทิลีนไกลคอล ซึ่งไม่ว่าจะใช้ปฏิกิริยาแบบใดการสังเคราะห์เพทจะแบ่งเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้ :

ขั้นแรก

กรดเทเรฟทาลิกจะทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินพอ (1 : 1.5 โมลาร์) ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 0.4 MPa (4 atm) สารที่ได้จากปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้เป็น ไดเอสเทอร์ ซึ่งได้แก่ บิสทูไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis(2-hydroxyethyl terephthalate)] หรือ BHET โดยมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้ :



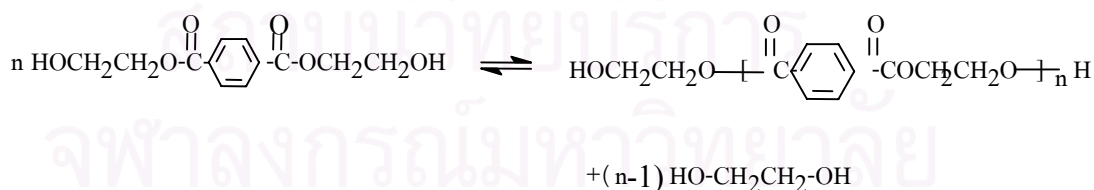
หรือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลตทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินพอ (1 : 2 โมลาร์) ที่อุณหภูมิ 150-210 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยมีเมทานอลเป็นผลพลอยได้ ดังสมการต่อไปนี้ :



น้ำหรือเมทานอลที่เป็นผลพลอยได้ของปฏิกิริยาจะต้องถูกกำจัดออกไปเพื่อป้องกันปฏิกิริยาย้อนกลับ และสารที่ได้ส่วนใหญ่เป็น BHET

ขั้นที่สอง

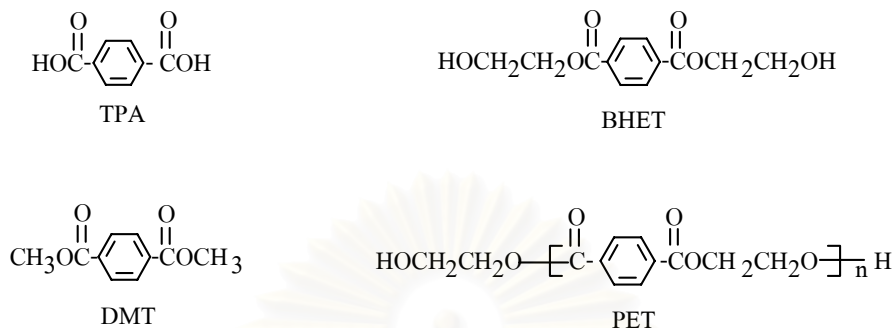
ไม่ว่าสารตั้งต้นจะเป็นกรดเทเรฟทาลิก หรือไดเมทิลฟทาเลต ปฏิกิริยาในขั้นตอนนี้จะไม่แตกต่างกัน โดยการเพิ่มอุณหภูมิจากขั้นแรกไปจนถึง 270-280 องศาเซลเซียส ภายใต้สุญญากาศ ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนได้พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยเอทิลีนไกลคอลที่เกิดขึ้นจะถูกกำจัดออกไปด้วยระบบสุญญากาศ (66-133 Pa หรือ 0.5-1 torr) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นตอนนี้เป็นดังนี้ :



ขั้นแรกของปฏิกิริยาเป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) และขั้นที่ 2 เป็นการพอลิเมอไรเซชันแบบหลอมเหลว (melt polymerization) เพราะอุณหภูมิของขั้นตอนนี้สูงกว่าจุดหลอมเหลวของพอลิเมอร์

2.2 การรีไซเคิลเพทด้วยกระบวนการทางเคมี

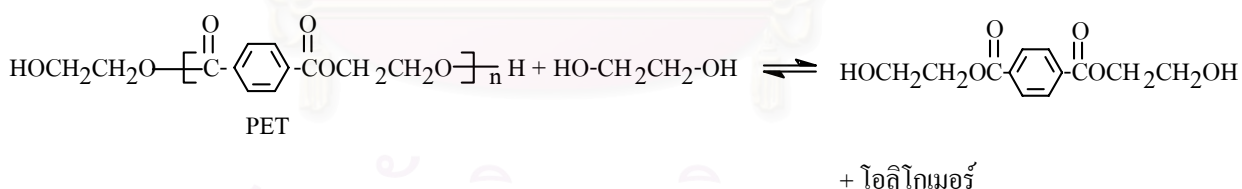
การรีไซเคิลเพทจะได้มอนอเมอร์หรือโพลิโเมอร์ต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 มอนอเมอร์และโพลิโเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิลเพทด้วยกระบวนการทางเคมี

2.2.1. ปฏิกิริยาไกลโคไลซิส (glycolysis reaction)

การย่อยสลายขวดเพทด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสเป็นการนำไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และโพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลาย ที่อุณหภูมิ 180-200 องศาเซลเซียส ผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ BHET และโพลิโเมอร์ (2-10 mers) ดังสมการต่อไปนี้ :



Vaidya และ Nadkarni (1) ได้ทำการย่อยสลายเพทด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส โดยใช้โพรพิลีนไกลคอลอัตราส่วนต่างๆกัน (62.5%, 50% และ 32.5% โดยน้ำหนัก) และใช้ซิงก์อะซีเตต 0.5% โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน เพื่อนำไปใช้สังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิมิตัวต่อไป ซึ่งผลที่ได้จากการย่อยสลายส่วนใหญ่ประกอบด้วย มอนอเมอร์, ไดเมอร์ และ ไตรเมอร์ โดยประสิทธิภาพของการย่อยสลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโพรพิลีนไกลคอลที่ใช้เพิ่มขึ้น และ เมื่อใช้

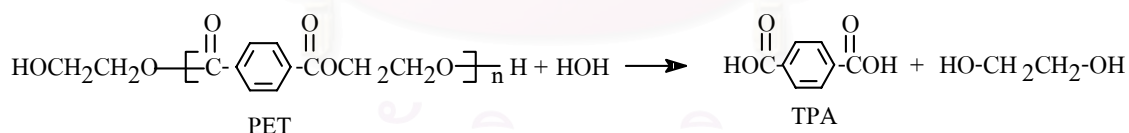
Erlenbach (5) ได้ทดลองใช้ไอของเมทานอลที่มีความร้อนสูงในการย่อยสลายเพท โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมภายใต้ความดันบรรยากาศ

Ligorati (6) ได้ทำการย่อยสลายเพทที่มีขนาด 4 ถึง 35 เมช ด้วยเมทานอล ที่อุณหภูมิ 100- 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 1 ถึง 150 บรรยากาศ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผลที่ได้ คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลต และเอทิลีนไกลคอล

Naujokas (7) ได้ทดลองละลายโพลิโกเมอร์ของเพทในมอนอเมอร์ และผ่านเข้าไปในสารละลายเมทานอลให้ได้เอทิลีนไกลคอลและไดเมทิลเทเรฟทาเลตกลับมา

2.2.3. ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis reaction)

ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสจะใช้น้ำเป็นสารย่อยสลาย โดยใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิดหรือให้เกิดปฏิกิริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ใช้อุณหภูมิและความดันสูง) ซึ่งถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า “ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิส” (acid hydrolysis) หรือถ้าใช้สารอัลคาไลน์ที่มีฤทธิ์เป็นเบส จะเรียกว่า “ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิส” (alkaline hydrolysis) ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ กรดเทเรฟทาลิกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดเทเรฟทาลิกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์ด้วยการตกผลึกจากตัวทำละลาย ซึ่งมีความบริสุทธิ์เทียบได้กับกรดเทเรฟทาลิกในทางการค้า การย่อยสลายจะเป็นไปตามสมการต่อไปนี้ :



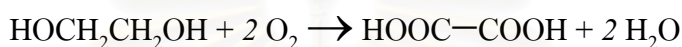
Campanelli, Kamal และ Cooper (8) ได้ทำการไฮโดรไลซ์เพทที่หลอมเหลว โดยใช้น้ำมากเกินไป ที่อุณหภูมิ 250, 265 และ 280 องศาเซลเซียส

ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง Anon (9) พบว่าสามารถใช้วิธีนี้กับเพทที่มีสารปนเปื้อนสูงกว่า 40% โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น

เอทิลีนไกลคอลและกลีเซอรีนที่มีเสถียรภาพทางความร้อน คือ โซเดียมเทรฟทาเลต จากนั้นให้ความร้อนกับของผสมจนถึง 340 องศาเซลเซียส เพื่อระเหยกลิ่นเอทิลีนไกลคอลกลับมา และทำการแยกกรดเทรฟทาลิกออกมาทำให้บริสุทธิ์

Yoshioka ,Sato และ Okuwaki (10) ศึกษาการเปลี่ยนเพทที่ใช้แล้วเป็นกรดเทรฟทาลิกและเอทิลีนไกลคอล โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ซึ่งการเติมออกซิเจนสามารถเปลี่ยนเอทิลีนไกลคอลเป็นกรดออกซาลิกและคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการต่อไปนี้ :



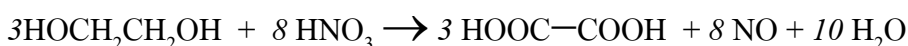
ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรไลซิส

กระบวนการไฮโดรไลซิสโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีการรายงานไว้ในสิทธิบัตรตั้งแต่ปี ค.ศ. 1796 โดย Brown (11)

Pusztasari (12) รายงานในสิทธิบัตรถึงการใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้นมากกว่า 14.5 โมลาร์ในการไฮโดรไลซ์เพท ทำให้ได้กรดเทรฟทาลิกออกมา แต่กระบวนการนี้ต้องลงทุนสูงเนื่องจากต้องใช้กรดซัลฟูริกปริมาณมาก และมีปัญหาในการกำจัดกรดซัลฟูริกออกจากเอทิลีนไกลคอลที่ได้

Yoshioka, Sato และ Okuwaki (13) ได้ปรับปรุงการไฮโดรไลซ์โดยใช้กรดซัลฟูริกเข้มข้น 7 โมลาร์ ซึ่งผลที่ได้เป็นกรดเทรฟทาลิก และเอทิลีนไกลคอลเช่นกัน หลังจากนั้นทำการแยกกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากเพทที่ไม่ทำปฏิกิริยาโดยละลายในแอมโมเนียเข้มข้น 5 โมลาร์

Yoshioka (14) ได้ใช้กรดไนตริกความเข้มข้น 7-13 โมลาร์ ในการย่อยสลายเพทที่อุณหภูมิ 70-100 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 72 ชั่วโมง ผลที่ได้คือกรดเทรฟทาลิก และ เอทิลีนไกลคอล ซึ่งเอทิลีนไกลคอลบางส่วนจะถูกกระตุ้น และบางส่วนถูกออกซิไดส์ไปเป็นกรดออกซาลิก ดังสมการต่อไปนี้ :



2.3 ปัญหาของการรีไซเคิลเพทด้วยกระบวนการทางเคมี

กระบวนการไกลโคลิซิสโดยใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีปัญหา ดังนี้ :

1. เพทไม่ละลายในน้ำทำให้ปฏิกิริยาที่ผิวหน้าของเพทที่สัมผัสน้ำเกิดได้ช้า
2. เอทิลีนไกลคอลซึ่งได้จากการย่อยสลายจะแยกออกจากสารละลายที่มีน้ำได้ยาก ทำให้มีปัญหาการบำบัดน้ำทิ้ง
3. ถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดการกัดกร่อนที่ผิวของโลหะหรืออุปกรณ์ได้

การแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยการใช้ภาวะที่เจาะจง อาจใช้ความร้อน ความดัน หรืออุปกรณ์พิเศษ ทำให้แก้ปัญหาเรื่องตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่จะสิ้นเปลืองต้นทุน พลังงาน และยังเป็นอันตรายด้วย

กระบวนการแอลกอฮอล์ิซิสเป็นกระบวนการที่น่าสนใจ เพราะจะสามารถทำให้ได้ ไดมethyl เทเรฟทาเลต และบิสฟุไฮดรอกซีเอทิล เทเรฟทาเลต ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ตั้งต้น แต่จะมีปัญหา ดังนี้ :

1. ปัญหาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. สภาวะในการเกิดปฏิกิริยาก่อนข้างรุนแรง
3. การทำแอลกอฮอล์ิซิสยังมีโพลิโกลิเมอร์เหลืออยู่
4. การแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกจากกันทำได้ยาก

โดยสรุปปัจจัยที่มีผลต่อการรีไซเคิลทางเคมี คือ

1. อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับปฏิกิริยาที่ผิวของเพท
2. อุณหภูมิ และความดัน จะเป็นตัวกำหนดความปลอดภัย และต้นทุนของการย่อยสลาย
3. การแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้ และการทำให้บริสุทธิ์
4. ความยากง่ายของกระบวนการ และราคาสารเคมีที่ใช้

2.4 พลาสติไซเซอร์

พลาสติไซเซอร์เป็นสารเติมแต่งที่ใส่เข้าไปในพลาสติกเรซิน หรืออิลาสโตเมอร์ เพื่อช่วยปรับปรุงสมบัติด้านการขึ้นรูป (processability) ความอ่อนตัว (flexibility) และการยืดตัว (stretchability) โดยพลาสติไซเซอร์สามารถลดความหนืดของพอลิเมอร์หลอมเหลว อุณหภูมิกลาสทรานสิชัน หรืออิลาสติกมอดูลัสของผลิตภัณฑ์โดยไม่เปลี่ยนแปลงลักษณะพื้นฐานทางเคมีของวัสดุ

พลาสติไซเซอร์จะละลายในพอลิเมอร์โดยไม่เกิดพันธะทางเคมีต่อกันเพียงแต่เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้โมเลกุลของพอลิเมอร์อยู่ห่างกัน พลาสติไซเซอร์ถูกนำมาใช้ในพอลิเมอร์หลายชนิด ซึ่งประมาณ 80-90% ของพลาสติไซเซอร์จะใช้กับพอลิไวนิลคลอไรด์ หรือพีวีซี โดยปกติพอลิไวนิลคลอไรด์จะแข็ง เปราะ และแตกง่าย ยากต่อการขึ้นรูป ซึ่งต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 160 องศาเซลเซียส การใส่พลาสติไซเซอร์เพียงเล็กน้อยทำให้สามารถขึ้นรูปได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 160 องศาเซลเซียส และสามารถทำพีวีซียืดหยุ่น (flexible PVC) ที่ใช้ทำฉนวนหุ้มสายไฟ ทำหนังเทียมหุ้มเบาะเก้าอี้ ทำกระเป๋า กระเป๋าเป้ ยางปูพื้น ฟิล์ม กระดาษปิดผนัง และสายยาง เป็นต้น พลาสติไซเซอร์ในทางการค้าที่นิยมใช้กับพีวีซี ได้แก่ ดีโอพี หรือ ไดออกทิลฟทาเลต (DOP, dioctyl phthalate)

พลาสติไซเซอร์ปฐมภูมิ (primary plasticizer) สามารถเกิดเป็นเจลกับพอลิเมอร์ได้ในช่วงอุณหภูมิของการขึ้นรูปอย่างรวดเร็วเป็นที่น่าพอใจ และสามารถใช้ประเภทเดียวโดยไม่หลุดออกจากพอลิเมอร์ที่ถูกพลาสติไซส์ ส่วนพลาสติไซเซอร์ทุติยภูมิ (secondary plasticizer) มีความสามารถในการเกิดเป็นเจลต่ำกว่า และสามารถเข้าเป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์ได้จำกัด ดังนั้น จึงจำเป็นต้องใช้ร่วมกับพลาสติไซเซอร์ปฐมภูมิ ส่วนเอกซ์เทนเดอร์ (extender) ซึ่งใช้ประโยชน์ได้น้อยกว่าจะเกิดเป็นเจลกับพีวีซีได้ไม่ดี โดยมีแนวโน้มที่จะหลุดออกจากพอลิเมอร์ได้ง่ายถ้าใช้อย่างเดียว จึงมีการใช้งานในปริมาณจำกัด และมักใช้เป็นตัวทำละลายร่วมสำหรับพลาสติไซเซอร์ปฐมภูมิ

Sanford, Segel และ Barton (15) พบว่าพลาสติไซเซอร์ซึ่งใช้ในเรซินที่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ จะต้องมีส่วนประกอบที่สำคัญอย่างน้อยที่สุด คือ ไดเอสเทอร์ของกรดเทเรพทาติก หรือไดเอสเทอร์ของกรดไตรเมลิติก จึงจะทำให้มีประสิทธิภาพในการเป็นพลาสติไซเซอร์ที่ดี มีการระเหยต่ำ มีสมบัติที่อุณหภูมิต่ำดี และมีความต้านทานต่อการสกัดด้วยเฮกเซน

2.5 ทฤษฎีและอิทธิพลของพลาสติกไซเซอร์

2.5.1 ทฤษฎีการหล่อลื่น (Lubrication Theory)

พลาสติกไซเซอร์จะทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่น โดยโมเลกุลของพลาสติกไซเซอร์จะแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์โดยไม่เกิดพันธะกับพอลิเมอร์ ทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดต่ำลง จะมีผลทำให้ T_g ของพอลิเมอร์ต่ำลง ดังนั้น พอลิเมอร์ที่แข็งเกร็งคล้ายแก้วจะเปลี่ยนสภาพเป็นยืดหยุ่นและอ่อนนุ่ม ถ้า T_g ของพอลิเมอร์นั้นถูกทำให้ลดต่ำกว่าอุณหภูมิของการใช้งาน นอกจากนี้ ยังช่วยในกระบวนการขึ้นรูปผลิตภัณฑ์พอลิเมอร์ โดยจะไปลดความเหนียวของพอลิเมอร์หลอมเหลว

2.5.2 ทฤษฎีการละลาย (Solvation Theory)

โดยทั่วไปพลาสติกไซเซอร์เป็นของเหลวที่มีจุดเดือดสูงสามารถเข้ารวมตัวเป็นเนื้อเดียวกับพอลิเมอร์ได้ดี และติดแน่นอยู่ในเนื้อพอลิเมอร์โดยไม่สูญหายไปได้ง่าย นอกจากนี้พลาสติกไซเซอร์ไม่ควรมีแรงดึงดูดกับพอลิเมอร์มากเกินไป เพราะจะทำให้โมเลกุลของพลาสติกไซเซอร์ติดแน่นกับโมเลกุลของพอลิเมอร์ และจะกลับทำให้สายโซ่โมเลกุลเคลื่อนไหวได้ยากขึ้น ผลเช่นนี้ เรียกว่า “แอนติ-พลาสติกไซเซชัน” (anti-plasticization) ดังนั้น โมเลกุลของพลาสติกไซเซอร์ควรเคลื่อนที่ได้ในพอลิเมอร์เมทริกซ์ แต่ไม่ควรเคลื่อนมารวมกันที่ผิวหน้าของพอลิเมอร์

พลาสติกไซเซอร์ที่ใช้ในทางการค้าเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีความเป็นขั้วต่ำและมี T_g ตั้งแต่ -50 ถึง -150 องศาเซลเซียส และมีจุดเดือดมากกว่า 300 องศาเซลเซียส การมีจุดเดือดสูงเพื่อป้องกันการระเหยของพลาสติกไซเซอร์ในระหว่างการใช้งาน เอสเทอร์ที่มีความเป็นขั้วต่ำจะเป็นพลาสติกไซเซอร์ที่ดี เพราะเข้ารวมตัวกับพอลิเมอร์ได้ทั้งที่ชนิดโพลาร์และนอนโพลาร์ ซึ่งเอสเทอร์ที่ใช้ส่วนใหญ่มาจากกรดเทรฟทาลิก

พลาสติกไซเซอร์ทุกชนิดที่ใช้กับพีวีซี จะมีพารามิเตอร์การละลาย (solubility parameter) ใกล้เคียงกับพีวีซี แต่จะมีพฤติกรรมในการพลาสติกไซซ์แตกต่างกัน ทั้งนี้เพราะมีแรงดึงดูดระหว่างพอลิเมอร์กับพลาสติกไซเซอร์ที่ต่างกัน เช่น สารประกอบฟอสเฟตจะมีแรงดึงดูดกับพอลิเมอร์สูง จึงเกิดเป็นเจลกับพีวีซีอย่างรวดเร็วและยากที่จะสกัดออกด้วยตัวทำละลายต่างๆ

ส่วนสารประกอบอะดิเพตจะมีแรงดึงดูดกับพีวีซีต่ำสุดซึ่งจะให้ผลในทางตรงกันข้าม ในขณะที่สารประกอบฟทาเลตจะมีแรงดึงดูดปานกลางจะใช้ได้ดีที่สุด สมบัติต่างๆ ของพอลิเมอร์ จะเปลี่ยนแปลงไปตามชนิดและปริมาณของพลาสติกไซเซออร์ที่ใช้

2.5.3 ทฤษฎีความมีขั้ว (Polarity Theory)

จากทฤษฎีความมีขั้ว แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของพลาสติกไซเซออร์ ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ และระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์กับพลาสติกไซเซออร์จะต้องสมดุลกันเป็นอย่างดี เพื่อให้เจลที่ได้มีเสถียรภาพสูง ดังนั้น พลาสติกไซเซออร์จะต้องประกอบด้วยหมู่มีขั้วและไม่มีขั้วที่สอดคล้องกับความมีขั้วของพอลิเมอร์ โดยสภาพมีขั้วหรือความเป็นโพลาร์ของพลาสติกไซเซออร์จะขึ้นกับหมู่ที่ประกอบด้วยออกซิเจน ฟอสฟอรัส และซัลเฟอร์

2.6 พอลิไวนิลคลอไรด์ [poly(vinyl chloride)]

พอลิไวนิลคลอไรด์ หรือพีวีซี เป็นเทอร์โมพลาสติก ที่มีความเป็นผลึก 5-10% และสามารถผลิตพีวีซีที่มีความเป็นผลึก 35-40% ได้ที่อุณหภูมิต่ำมากๆ (< -25 องศาเซลเซียส) ถึงแม้ว่าจะเป็น การปรับปรุงสมบัติ แต่ไม่เป็นที่ต้องการ เพราะเพิ่มค่าใช้จ่ายในการผลิต ยากต่อการขึ้นรูป และผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเปราะ

พีวีซี เป็นผลิตภัณฑ์ได้จากแก๊สธรรมชาติและเกลือ โดยให้แก๊สเอทิลีนทำปฏิกิริยากับเกลือโซเดียมคลอไรด์ได้เป็นเอทิลีนไดคลอไรด์ แล้วเปลี่ยนต่อไปเป็นไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ (vinyl chloride monomer, VCM) และนำ VCM ที่ได้ไปผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชัน จะได้ผงพีวีซีที่บริสุทธิ์

พีวีซีที่ใช้ทำผลิตภัณฑ์ต่างๆ เช่น ท่อ ขวด ฉนวนหุ้มสายไฟ และหนังเทียม ไม่ได้ผลิตจากผงพีวีซีเพียงอย่างเดียว แต่จะต้องใส่สารเติมแต่งอีกหลายชนิดเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติตามต้องการ เช่น พลาสติกไซเซออร์ สารเพิ่มเสถียรภาพทางความร้อน (heat stabilizers) ฟิลเลอร์ (fillers) และผงสี (pigments) เป็นต้น ซึ่งต้องผสมสารเหล่านี้ให้เป็นเนื้อเดียวกับพีวีซีก่อนดำเนินการผลิตขั้นต่อไป ซึ่งปริมาณสารเหล่านี้จะต้องอยู่ภายใต้มาตรฐานการควบคุมของผู้เชี่ยวชาญทางฝ่ายวิจัยและพัฒนา ตลอดจนตรวจสอบโดยแผนกควบคุมคุณภาพ เพื่อให้เกิดความมั่นใจว่าผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากพีวีซีมีความปลอดภัยต่อผู้บริโภคมากที่สุด

พีวีซีที่ยังไม่ได้มีการใส่สารเติมแต่งใดๆ จะมีสมบัติ ดังนี้ :

- ไส แข็ง เปราะ ไม่มีสี และแตกง่าย
- มีความหนาแน่นประมาณ 1.4 กรัม/ลบ.ซม.
- มี $T_g = 87$ องศาเซลเซียส และ $T_m = 212$ องศาเซลเซียส
- เมื่อติดไฟจะสามารถดับไฟได้เอง
- สลายตัวได้ง่ายเมื่อได้รับความร้อนและแสงแดด จึงจำเป็นต้องใส่สารเพิ่มเสถียรภาพ (stabilizers)

สมบัติอันหลากหลายของพีวีซี เกิดจากกระบวนการผลิตที่แตกต่างกัน ทำให้มีการใช้งานแตกต่างกันด้วย ซึ่งพีวีซีส่วนใหญ่ทั้งในสหรัฐอเมริกา ยุโรป และประเทศไทย จะผลิตด้วยกระบวนการแบบแขวนลอย (suspension polymerization) และพีวีซีที่ได้มีขนาดเล็กเหมาะกับการนำไปใช้งานทั่วไป (general purpose) ซึ่งในขั้นตอนเริ่มต้นปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะประกอบด้วยน้ำ ไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ สารริเริ่ม (initiator) ที่ละลายในไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์ และสารช่วยการกระจายตัว (dispersing agent) หรือการกวน จะทำให้มอนอเมอร์กระจายเป็นหยดเล็กๆ และช่วยป้องกันการรวมตัวของมอนอเมอร์ ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะเกิดภายในหยดมอนอเมอร์ จนกลายเป็นอนุภาคของพอลิเมอร์ โดยแต่ละหยดจะเป็นอิสระต่อกันตลอดปฏิกิริยา แต่อาจมีการจับกันเป็นก้อนของอนุภาคพอลิเมอร์ได้ และเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา จะได้เป็น slurry ที่มีอนุภาคของพอลิเมอร์แขวนลอยอยู่ในน้ำ (ซึ่งจะตกตะกอนอย่างรวดเร็วถ้าไม่มีการกวน) ผงพีวีซีที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 40-150 μm

การแยกน้ำและพอลิเมอร์มี 2 ขั้นตอน คือ

1. การหมุนเหวี่ยง (centrifuge) จะแยกน้ำออกจาก slurry โดยอาศัยแรงหมุนเหวี่ยง จะได้พีวีซีเปียก (wet PVC) ที่เรียกว่า "cake"
2. การทำให้แห้ง (drying) เป็นการระเหยน้ำออกจาก cake จนได้ผงพีวีซีแห้ง

พีวีซีชนิดที่ใช้ในงานเคลือบ (coating) เช่น การทำหนังเทียม จะถูกผลิตโดยกระบวนการอิมัลชันพอลิเมอไรเซชัน (emulsion polymerization) โดยแบ่งเป็นขั้นตอนออกเป็น

1. การพอลิเมอไรเซชัน สารตั้งต้น ได้แก่ น้ำ, ไวนิลคลอไรด์มอนอเมอร์, สารริเริ่ม (initiator) ที่ละลายในน้ำ และอิมัลซิฟายเออร์ ซึ่งเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ลาเท็กซ์

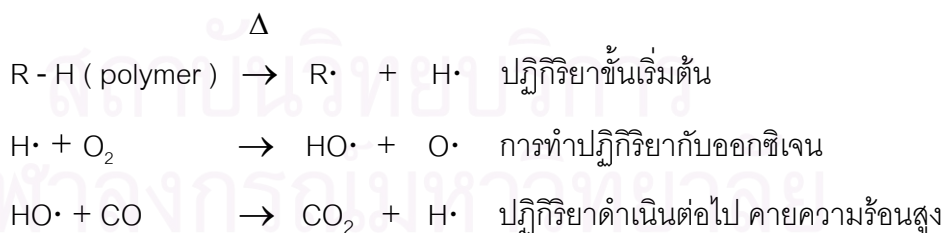
ซึ่งประกอบด้วยอนุภาคเล็กๆของพอลิเมอร์อยู่ในรูปของคอลลอยด์กระจายอยู่ในน้ำ เรียกว่า “primary particle” ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.05-1.5 μm

2. การทำให้แห้ง เป็นกระบวนการที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างและสมบัติของพรีซีซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ spray dryer พ่นลาเท็กซ์ออกมาเป็นหยดเล็กๆ (ภายในมี primary particle อยู่มากมาย) หยดเล็กๆเหล่านี้จะสัมผัสกับลมร้อนทำให้น้ำระเหยออกไป กลายเป็นลักษณะทรงกลมกลวง ที่เรียกว่า “secondary particle” หรือ “cenosphere” ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 15-150 μm

3. การบด โดย secondary particle อาจถูกนำไปบด ในกรณีที่จะทำเป็น plastisol เพื่อให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 5-25 μm

2.7 สารหน่วงไฟ (flame retardant)

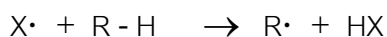
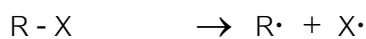
พอลิเมอร์สามารถติดไฟและลุกไหม้ได้อย่างรวดเร็ว การเผาไหม้พอลิเมอร์ เช่น พอลิเอทิลีน และพอลิสไตรีนจะให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) น้ำ ชี๊แก๊ส และสารไฮโดรคาร์บอนน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ถ้าเป็นพอลิเอไมด์ เช่น ไนลอน และขนสัตว์ การเผาไหม้จะให้เกิดไฮโดรเจนไซยาไนด์ (HCN) ซึ่งมีพิษร้ายแรง สำหรับพอลิเมอร์ที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบจะให้เกิดไฮโดรเจนคลอไรด์ (HCl) ซึ่งแก๊ส CO HCN และ HCl ล้วนเป็นพิษต่อร่างกายทั้งสิ้น และสามารถแพร่กระจายได้รวดเร็วในอากาศ กระบวนการที่เกิดในระหว่างการเผาไหม้มีดังนี้ :



H \cdot และ $\cdot\text{OH}$ ที่เกิดขึ้นไม่เสถียรและว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปได้ ถ้าสามารถกำจัด H \cdot และ $\cdot\text{OH}$ ได้ ปฏิกิริยาจะสิ้นสุดลง

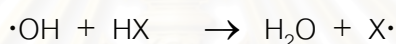
สารเติมแต่งที่ใช้ในการหน่วงไฟส่วนมากประกอบด้วยธาตุหมู่ที่ 3 5 และ 7 ในตารางธาตุ ได้แก่ B, Al, N, P, Sb, Cl และ Br ที่ใช้แพร่หลายในปัจจุบันเป็นสารประกอบฮาโลเจน เพราะเมื่อ

สารประกอบฮาโลเจนแตกสลายจะเกิดไฮโดรเจนเฮไลด์ที่ยับยั้งการเกิดอนุมูลอิสระในปฏิกิริยาการเผาไหม้ ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้ :



(polymer)

ไฮโดรเจนเฮไลด์ที่เกิดขึ้นจะไปจับกับ $H \cdot$ และ $HO \cdot$ ดังนี้



อนุมูลของฮาโลเจนที่เกิดขึ้นจะค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาถูกใช้ในเปลวไฟ เป็นผลให้ปฏิกิริยาการลุกไหม้สิ้นสุดลง

ปฏิกิริยาที่เป็นประโยชน์ในการสังเคราะห์สารประกอบฮาโลเจนของพวกวงแหวนเบนซีน ได้แก่ปฏิกิริยาฮาโลจิเนชัน (16)

Kovacic, Wu และ Stewart (17) ได้ศึกษาปฏิกิริยาของเฟอริกคลอไรด์กับอัลคิลเบนซีนซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นคลอโรอัลคิลเบนซีน ปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการต่อไปนี้ :



กลไกของการสังเคราะห์อะโรมาติกฮาโลจิเนชันโดยการใช้กรดไฮโปคลอรัสได้ถูกศึกษาโดย Branch และ Brynmor (18) เขาพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแทนที่ด้วยหมู่ฮาโลเจนจะลดลงเป็นลำดับจาก $F > Br > Cl$

Chip และ Grossert (19) ได้ทดลองใช้ไททานเนียม (IV) คลอไรด์ กับสารออกซิไดซ์ เช่น กรดเปอร์ออกซีไตรฟลูออโรอะซิติกซึ่งใช้ได้กับการโบรมิเนชันและไอโอดิเนชันมากกว่าคลอรีเนชัน

Knobloch และ Jame (20) ได้ทำการเตรียม 2,5-dibromoterephthalic acid โดยใช้กรดคลอโรซัลโฟนิก หรือกรดฟลูออโรซัลโฟนิก ซึ่งมีซัลเฟอร์ไตรออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง ผลผลิตที่ได้เป็นของผสมระหว่าง 2,5-dibromoterephthalic acid, bromoterephthalic acid, tribromoterephthalic acid และ tetrabromoterephthalic acid

Hussni และ Muathen (21) ได้ทำการคลอริเนชันสารประกอบเบนซีนโดยใช้ SnCl_4 และ $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ เขาพบว่าได้ผลผลิตในปริมาณสูงภายใต้ภาวะที่ไม่รุนแรง

Srivastava และ Bhaduri (22) ได้ทำการโบรมิเนชันโดยใช้ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ และกรดไฮโดรโบรมิก ซึ่งวิธีนี้ให้ผลผลิตที่ดีกับ 2-bromobenzaldehyde และ 2-bromonitrobenzene

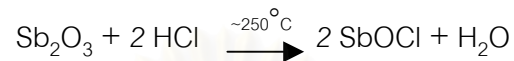
Osamura, Terada, Kobayashi, Okazaki และ Ishiyama (23) ได้ศึกษากลไกของการคลอริเนชันที่ใช้อะลูมิเนียมคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเขาพบว่าขั้นตอนที่กำหนดอัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงที่นำไปสู่การเกิดสารเชิงซ้อนของอ็อกซอนระหว่าง $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}^+$ และ AlCl_4^-

2.8 การใส่สารหน่วงไฟกับพอลิไวนิลคลอไรด์

โดยทั่วไปพอลิไวนิลคลอไรด์สามารถหน่วงการติดไฟได้ด้วยตัวเองเนื่องจากมีคลอรีนในปริมาณสูง คือ ประมาณ 57% ดังนั้น เมื่อเกิดการติดไฟจะสลายตัวให้ไฮโดรเจนคลอไรด์ที่หน่วงการติดไฟได้ แต่เมื่อผสมกับพลาสติกไซเซออร์ที่เป็นไดเอสเทอร์ และสารดัดแปร (modifiers) อื่นๆ ส่วนประกอบเหล่านี้จะทำให้ไฟสามารถดำเนินต่อไปได้ ในกรณีเช่นนี้ จึงต้องมีการใส่สารหน่วงไฟ เข้าไปในพอลิไวนิลคลอไรด์ชนิดอ่อนตัว ซึ่งการติดไฟจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อได้เติมสารหน่วงไฟ

สารประกอบพวกแอนติโมนีเป็นสารหน่วงไฟที่ใช้กันมากในพอลิไวนิลคลอไรด์ เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการลดการติดไฟได้ดีแม้จะใช้ในปริมาณต่ำ (ปกติใช้ถึง 7 phr) และราคาไม่แพง สารที่นิยมใช้มากที่สุด คือ แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) ซึ่งจากการศึกษาพบว่าสารนี้ไม่มีสมบัติช่วยดับไฟ แต่ถ้าเปลี่ยนเป็นแอนติโมนีออกไซด์คลอไรด์ (SbOCl) จะมีสมบัติหน่วงการติดไฟได้ดี จึงต้องมีการเติมสารฮาโลเจน (เช่น Cl) เข้าไปด้วย หรือใช้กับพอลิเมอร์ที่มีฮาโลเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น พอลิไวนิลคลอไรด์ ทำให้เกิดภาวะช่วยเสริมการหน่วงไฟ ซึ่งภาวะเสริมการ

ห่วงโซ่ไฟระหว่างแอนติโมนีไตรออกไซด์และฮาโลเจน (antimony trioxide-halogen synergism) ที่สำคัญจะเกิดในเฟสที่เป็นแก๊ส และเมื่อเกิดการเผาไหม้แก๊สแอนติโมนีออกไซด์คลอไรด์ซึ่งเป็นแก๊สหนักจะปกคลุมไปทั่วพื้นผิวของพลาสติก ป้องกันไม่ให้ออกซิเจนจากอากาศเข้าไปถึงพื้นผิวของพลาสติก ไฟจึงไม่ลุกไหม้ต่อไป และดับได้เองในที่สุด ซึ่งปฏิกิริยาการเกิด SbOCl เป็นดังสมการต่อไปนี้ :



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

- 3.1.1 ขวดพอลิเอทิลีนเทรฟทาเลตชนิดใสที่ใช้แล้ว (ทั้งขวดน้ำดื่มและน้ำอัดลม)
- 3.1.2 กรดเทรฟทาลิก (TPA) จากบริษัท ทูนเท็กซ์ จำกัด
- 3.1.3 กรดเทรฟทาลิก (TPA) เกรดมาตรฐาน ของ FLUKA
- 3.1.4 โซเดียมไฮดรอกไซด์ ของ FLUKA
- 3.1.5 เอทิลีนไกลคอล จากบริษัท ทูนเท็กซ์ จำกัด
- 3.1.6 กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น
- 3.1.7 Di(2-ethylhexyl)phthalate หรือ DOP จากบริษัท ไทยนามพลาสติกส์ จำกัด
- 3.1.8 2-ethyl-1-hexanol
- 3.1.9 เบนซีน
- 3.1.10 กรดซัลฟูริกเข้มข้น
- 3.1.11 suspension PVC resin SG-610 K value 61
- 3.1.12 Ba-Ca-Zn liquid stabilizer
- 3.1.13 Epoxidized soyabean oil
- 3.1.14 กรดสเตียริก
- 3.1.15 แคลเซียมคาร์บอเนต
- 3.1.16 แอนติโมนิไตรออกไซด์

3.2 ขอบเขตการทดลอง

- 3.2.1 การเตรียมกรดเทรฟทาลิกจากขวดพลาที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาอัลคาไลไนส์ไฮโดรลิซิส
- 3.2.2 การเตรียมพลาสติกไฮเซออร์ di(2-ethylhexyl)terephthalate จากกรดเทรฟทาลิกได้จากการรีไซเคิลขวดพลาที่ใช้แล้ว
- 3.2.3 การเตรียม Brominated di(2-ethylhexyl)terephthalate ด้วยปฏิกิริยา bromination
- 3.2.4 การทดสอบสมบัติเฉพาะและการใช้งานของพลาสติกไฮเซออร์ที่เตรียมได้

3.3 วิธีการสังเคราะห์ การวิเคราะห์ และการทดสอบ

3.3.1 การเตรียมกรดเทรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาอัลคาไลไฮโดรลิซิส

3.3.1.1 ขั้นตอนการเตรียมกรดเทรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้วเป็นดังนี้ :

1. ทำความสะอาดขวดเพทด้วยน้ำสะอาด หลังจากนั้น ทำให้แห้งโดยการอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง นำไปบดหรือตัดให้เป็นชิ้นขนาดเล็ก
2. ชั่งน้ำหนักเพทที่บดแล้ว 38.4 กรัม โซเดียมไฮดรอกไซด์ 16.8 กรัม และเอทิลีนไกลคอล 200 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดแก้วก้นกลม 4 คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร ที่ต่ออยู่กับเครื่องกวนเทอร์โมมิเตอร์ อุปกรณ์ควบแน่น และท่อ นำแก๊สไนโตรเจน
3. ดำเนินปฏิกิริยาการย่อยสลายเพทภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยให้ความร้อนและกวนสารตลอดเวลา โดยควบคุมอัตราการเพิ่มขึ้นอุณหภูมิให้คงที่จนถึงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 45 นาที และให้คงอุณหภูมินี้ไว้เป็นเวลา 15 นาที เทสารละลายเกลือโซเดียมเทรฟทาลेटที่ได้ลงในบีกเกอร์ที่บรรจุน้ำกลั่น 1000 มิลลิลิตร โดยให้บีกเกอร์แช่อยู่ในน้ำเย็น พร้อมทั้งกวนสารละลายที่ได้ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน
4. กรองสารละลายที่ได้ เพื่อแยกเพทที่ไม่ได้ถูกย่อยสลายออกจากสารละลาย นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักโดยละเอียด
5. นำสารละลายที่กรองได้จากข้อ 4 มาทำให้เป็นกรดโดยเติมกรดซัลฟูริกเข้มข้นลงไป 70 มิลลิลิตร จะได้ตะกอนสีขาวของกรดเทรฟทาลิก กรองและทำความสะอาดตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่น 3-4 ครั้ง นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และชั่งน้ำหนักตะกอนที่ได้โดยละเอียด
6. นำสารละลายที่เหลือจากข้อ 5 ไประเหยที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จนของเหลวระเหยหมดจะมีตะกอนของโซเดียมคลอไรด์เหลืออยู่ นำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ชั่งน้ำหนักตะกอนที่ได้

คำนวณหาค่า % yield จากสมการ

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{กรดเทเรพทาติกที่ได้ (กรัม)}}{\text{ปริมาณเพทตั้งต้น (กรัม)}} \times 100 \quad (3.1)$$

3.3.1.2 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของกรดเทเรพทาติกที่ได้ด้วย FT-IR spectrophotometer แบบ high resolution โดยเทียบสเปกตรัมที่ได้กับสเปกตรัมของกรดเทเรพทาติกเกรดมาตรฐานและเกรดทางการค้า

3.3.1.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของกรดเทเรพทาติกที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer แหล่งกำเนิดแสงที่ใช้เป็น Cu K- α ใช้ range = 4×10^3 โดย $\theta = 2$ องศา/นาที

3.3.1.4 การตรวจหาความบริสุทธิ์ของกรดเทเรพทาติกที่ได้ด้วยเครื่อง HPLC ที่ใช้คอลัมน์แบบ Lichrocart-c 18 ขนาด 250×4 มิลลิเมตร โดยมี 80/20 acetonitrile/น้ำ เป็น mobile phase และใช้ UV-detector ที่มีความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร ฉีดด้วยอัตรา 0.5 มิลลิเมตร/นาที นำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากเครื่อง HPLC มาคำนวณหาปริมาณกรดที่มีอยู่จริง โดยนำไปแทนค่าในสมการที่ 3.2 ซึ่งได้จาก calibration curve ของกรดเทเรพทาติกมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างกัน 6 ความเข้มข้น (0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.07% w/v) (ที่มาของสมการแสดงไว้ในภาคผนวก ก.4) แล้วนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาคำนวณหาความบริสุทธิ์จากสมการ 3.3

$$\text{พื้นที่ใต้กราฟ} = 29863(\text{ความเข้มข้น}) + 411235 \quad (3.2)$$

$$\text{เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์} = \frac{\text{พื้นที่ใต้กราฟจากการคำนวณ} \times 100}{\text{พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากสารละลายมาตรฐาน}} \quad (3.3)$$

3.3.2 การสังเคราะห์ di(2-ethylhexyl)terephthalate จากกรดเทเรพทาติกที่เตรียมได้จากการรีไซเคิลขวดเพทที่ใช้แล้ว

3.3.2.1 การสังเคราะห์ di(2-ethylhexyl)terephthalate โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรง (direct esterification) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ :

1. ชั่งน้ำหนักกรดเทรฟทาติกจากการย่อยสลายขวดเพทในขั้นตอนที่ 3.3.1.1 30 กรัม 2-ethyl-1-hexanol 53.65 มิลลิลิตร กรดซัลฟูริก 1 มิลลิลิตร และเบนซีน 200 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดก้นกลม 4 คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร ซึ่งต่ออยู่กับเครื่องกวน เทอร์โมมิเตอร์ อุปกรณ์ควบคุมแรงดัน และท่อ นำแก๊สไนโตรเจน

2. ดำเนินปฏิกิริยาภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจน โดยทำให้ความร้อนและกวนสารตลอดเวลา โดยควบคุมอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิให้คงที่จนถึงอุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 45 นาที และให้คงอุณหภูมินี้ไว้เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จนไม่มีน้ำซึ่งเป็นผลพลอยได้ออกมาอีก กรองของผสมที่ได้เพื่อแยกกรดเทรฟทาติกที่เหลือจากปฏิกิริยาออกไปทำให้แห้ง แล้วชั่งน้ำหนักโดยละเอียด

3. เทของเหลวที่ได้จากข้อ 2 ในน้ำกลั่น 250 มิลลิลิตร ซึ่งอยู่ในกรวยแยก เขย่าแล้วตั้งทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที เปิดวาล์วเพื่อทิ้งสารละลายชั้นล่างที่เป็นน้ำออกไป ทำซ้ำ 3 ครั้ง

4. นำสารละลายชั้นบนที่ได้จากในข้อ 3 ไปกลั่นภายใต้ความดัน 500 มิลลิเมตรปรอท ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เพื่อแยก 2-ethyl-1-hexanol ออก นำสารละลายที่ได้ไปหาปริมาณ

3.3.2.2 การคำนวณเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นโดยสมการที่

3.4

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{ปริมาณน้ำที่ได้} \times 100}{\text{ปริมาณน้ำที่ควรได้จากการคำนวณ}} \quad (3.4)$$

3.3.2.3 การตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ di(2-ethylhexyl)terephthalate ด้วยเครื่อง FTIR spectrophotometer แบบ high resolution โดยเทียบสเปกตรัมที่ได้กับสเปกตรัมของ di(2-ethylhexyl)phthalate ที่ได้จากเอกสารอ้างอิง (23,24)

3.3.2.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง $^1\text{H-NMR}$ spectrometer ที่มีขนาดความถี่ 500 เมกกะเฮิรตซ์ ที่ทำงานแบบ single pulse และมี d_6 -acetone เป็นตัวทำละลาย เปรียบเทียบสเปกตรัมที่ได้กับเอกสารอ้างอิง (25)

3.3.2.5 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง ^{13}C -NMR spectrometer ที่มี CDCl_3 เป็นตัวทำละลาย เปรียบเทียบสเปกตรัมที่ได้กับเอกสารอ้างอิง (25)

3.3.3 การเตรียม brominated di(2-ethylhexyl)terephthalate ด้วยปฏิกิริยา bromination

3.3.3.1 ขั้นตอนในการเตรียมเป็นดังนี้ :

1. ให้นำ di(2-ethylhexyl)terephthalate ที่เตรียมได้จากข้อ 3.3.2.1 ปริมาณ 91 มิลลิลิตร (0.23 โมล) และ dimethylsulfoxide 16.41 มิลลิลิตร (0.25 โมล) ใส่ลงในขวด 4 คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร ซึ่งต่ออยู่กับเครื่องกวน เทอร์โมมิเตอร์ อุปกรณ์ควบคุม และท่อ นำแก๊สไนโตรเจน
2. เติม 47% HBr จำนวน 13.59 มิลลิลิตร (0.25 โมล) ลงในสารละลายในข้อ 1 และกวนต่อไปที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. ทำให้สารละลายเป็นกลาง โดยการเติม 10% โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ลงไป ทดสอบความเป็นกลางด้วยกระดาษลิตมัส
4. เทสารละลายในข้อ 3 ลงในกรวยแยก แล้วสกัดด้วยเอทิลอะซีเตต จะพบว่าสารละลายแยกออกเป็น 3 ชั้น นำสารละลายแต่ละชั้นไปวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR spectrophotometer

3.3.3.2 การวิเคราะห์หาธาตุฮาโลเจนโดยนำลวดทองแดงเผาไฟจนกระทั่งร้อนเป็นสีแดง จากนั้นจุ่มลงในสารละลายที่ได้นำไปเผาไฟสังเกตสีของเปลวไฟที่เกิดขึ้น

3.3.3.3 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^1H -NMR spectrometer ที่มีขนาดความถี่ 500 เมกะเฮิรตซ์ที่ทำงานแบบ single pulse และมี d_6 -acetone เป็นตัวทำละลายเปรียบเทียบกับ ^1H -NMR สเปกตรัมของ di(2-ethylhexyl)terephthalate

3.3.3.4 การวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ^{13}C -NMR spectrometer ที่มี CDCl_3 เป็นตัวทำละลายเปรียบเทียบกับ ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ di(2-ethylhexyl)terephthalate

3.3.4 การทดสอบสมบัติเฉพาะและการใช้งานของพลาสติกไฮเซอรที่เตรียมได้

3.3.4.1 การทดสอบสมบัติเฉพาะของพลาสติกไฮเซอร [di(2-ethylhexyl)terephthalate] ที่เตรียมได้ ตาม ASTM D 1045-95 ดังนี้ :

ความถ่วงจำเพาะ ด้วยเครื่อง pycnometer

วิธีทำ

1. ชั่งน้ำหนัก pycnometer ที่มีน้ำอยู่ที่อุณหภูมิ 23 ± 1 องศาเซลเซียส
2. เติมน้ำตัวอย่างที่ถูกทำให้เย็นมาที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ลงไปใน pycnometer ใส่เทอร์โมมิเตอร์ หรือหลอดแคพิลลารีลงไป ระวังอย่าให้เกิดฟองอากาศ ตั้ง pycnometer ในอ่างน้ำร้อน รักษาอุณหภูมิที่ 23 ± 1 องศาเซลเซียส เป็นเวลาอย่างน้อย 30 นาที ทำความสะอาดด้านนอกของ pycnometer แล้วชั่งน้ำหนัก

$$\text{ความถ่วงจำเพาะที่ } 23/23 \text{ องศาเซลเซียส} = A / B$$

เมื่อ A = น้ำหนักสารตัวอย่างที่ใช้

B = ความจุน้ำของ pycnometer มีหน่วยเป็นกรัม

ดัชนีหักเห โดยใช้เครื่อง Refractometer

วิธีทำ

1. วาง Refractometer ช่างหน้าแหล่งกำเนิดของแสงที่ตำแหน่งเหมาะสม ปรับให้มีอุณหภูมิประมาณ 23 องศาเซลเซียส ทำความสะอาดที่ใส่ตัวอย่างด้วยอะซิโตน
2. หยดสารตัวอย่างลงบนแผ่นกระจกแล้วปรับเลนส์ตาจนเส้นแบ่งระหว่างขาวและดำในเลนส์ตาอยู่ที่จุดกึ่งกลาง

3. อ่านค่าดัชนีหักเหของแสง (refractive index) จากเส้นบอกระดับในเลนส์ตาทางด้านซ้าย

ค่าของกรด (Acid Value)

วิธีทำ

1. ชั่งสารตัวอย่าง 25 กรัม ละลายใน denatured alcohol จำนวน 25 มิลลิลิตร (ถ้าละลายไม่หมดให้ละลายในอะซีโตน 25 มิลลิลิตร ก่อน จากนั้นให้ความร้อนเล็กน้อยแล้วค่อยเติม แอลกอฮอล์ 25 มิลลิลิตร ลงไป)
2. หยดบรอมไทมอลบลูลงไป 2-3 หยด แล้วนำไปไทเทรต ด้วย 0.01N NaOH หรือ KOH
3. ไทเทรตสารละลาย blank ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ใช้ 50 มิลลิลิตร ในการละลายสารตัวอย่าง

$$\text{ค่าความเป็นกรด} = [(A-B)N \times 56.1] / C$$

เมื่อ

A = ปริมาตร NaOH หรือ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตร NaOH หรือ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต blank (มิลลิลิตร)

N = นอร์มัลลิตีของ NaOH หรือ KOH

C = น้ำหนักสารตัวอย่างที่ใช้ (กรัม)

ปริมาณเอสเทอร์ (Ester content)

วิธีทำ

1. ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่าง 2 กรัม เติม KOH 50 มิลลิลิตร ลงไป ความแน่นจนกระทั่งเกิด saponification สมบูรณ์

2. ทำให้เย็น แล้วหยดบรอมโทมอลบลูลงไป ไทเทรตด้วย 0.1 N HCl
3. ไทเทรตด้วย 0.1 KOH

$$\text{Ester content} = [(D-E)N \times 56.1] / G-F$$

เมื่อ

D = HCl ที่ใช้ในการไทเทรต blank (มิลลิลิตร)

E = HCl ที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

F = ค่าของกรดของสารตัวอย่าง

N = นอร์มัลลิตีของ HCl

G = น้ำหนักของสารตัวอย่าง

3.3.4.2 การทดสอบสมบัติในการใช้งานของพลาสติกไซเซออร์

การทดสอบสมบัติในการใช้งานของพลาสติกไซเซออร์ ต้องเตรียมชิ้นตัวอย่างโดยผสมส่วนต่างๆ กับพีวีซีเรซิน โดยใช้น้ำหนักของส่วนผสมต่างๆ เทียบกับน้ำหนักเรซิน 100 ส่วน และทำการผสมที่อุณหภูมิห้อง ตามสูตรต่อไปนี้ :

สูตรที่ใช้ในการเตรียมพลาสติกไซส์พีวีซีนีดห่วงไฟใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่อเรซิน 100 ส่วน (ที่มาจากบริษัท ไทยนามพลาสติกส์ จำกัด(มหาชน))

PVC-K 61	100
Plasticizer	25
Co-stabilizer	2
Stabilizer	1
Lubricant	0.2
Filler	10
Fire retardant	5.53

ขั้นตอนการเตรียมชิ้นตัวอย่างมีดังนี้ :

1. ละลายสารหล่อลื่นและพลาสติกไซเซอรในบีกเกอร์ โดยให้ความร้อนและกวนอย่างช้าๆ จากนั้นทำให้เย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง และคนให้เข้ากัน
2. เติมของแข็งทั้งหมด (ยกเว้นสารหล่อลื่น) ลงในถ้วยผสม
3. กวนช้าๆ เป็นเวลา 1 นาที
4. ค่อยๆ เติมพลาสติกไซเซอรที่ผสมสารหล่อลื่นแล้วจากข้อ 1 ลงไปในถ้วยผสม และกวนอย่างช้าๆ
5. กวนต่อไป 1 นาที หลังจากเติมพลาสติกไซเซอรจากข้อ 1 ลงไปแล้ว
6. ตักสารขึ้นมาบางส่วนแล้วนำไปดูดซับพลาสติกไซเซอรที่เหลือในบีกเกอร์ แล้วใส่กลับไปในถ้วยผสมดังเดิม
7. กวนด้วยความเร็วปานกลางจนรวมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมด (ปกติใช้เวลา 3-5 นาที)
8. ทำการอัดรีดด้วยเครื่อง two-roll mill โดยใส่เรซินที่ผสมแล้วบนลูกกลิ้งเป็นเวลา 1-2 นาที เพื่อให้ความร้อนก่อนเล็กน้อย จากนั้นจึงค่อยเริ่มหมุนลูกกลิ้ง ใช้มีดตัดพลาสติก แล้วนำกลับเข้าลูกกลิ้งอีกครั้งเป็นการทำให้เข้ากันดีขึ้น ทำซ้ำกันแบบนี้เป็นเวลาประมาณ 5 นาที จนฟิล์มที่ได้มีความสม่ำเสมอ ปรับความกว้างของลูกกลิ้งให้ฟิล์มที่ได้มีความหนา 2 มิลลิเมตร

การหาค่าความทนแรงดึง (JIS K 6301)

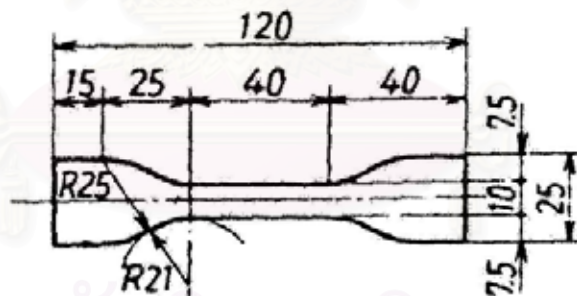
ชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบดังแสดงในรูปที่ 3.1 ซึ่งตัดตามแนวเครื่องจักร (machine direction) และตามแนวขวางเครื่องจักร (transverse direction) ทำเครื่องหมายบนชิ้นงานเป็นระยะยาว 40 มิลลิเมตร ยึดชิ้นงานกับเครื่อง tension tester ดังแสดงในรูปที่ 3.2 แล้วทำการดึงด้วยอัตราเร็ว 200 มิลลิเมตร/นาที โดยให้ระยะห่างระหว่างหัวจับชิ้นงานเท่ากับ 90 มิลลิเมตร

$$\text{ค่า tensile strength} = F / A$$

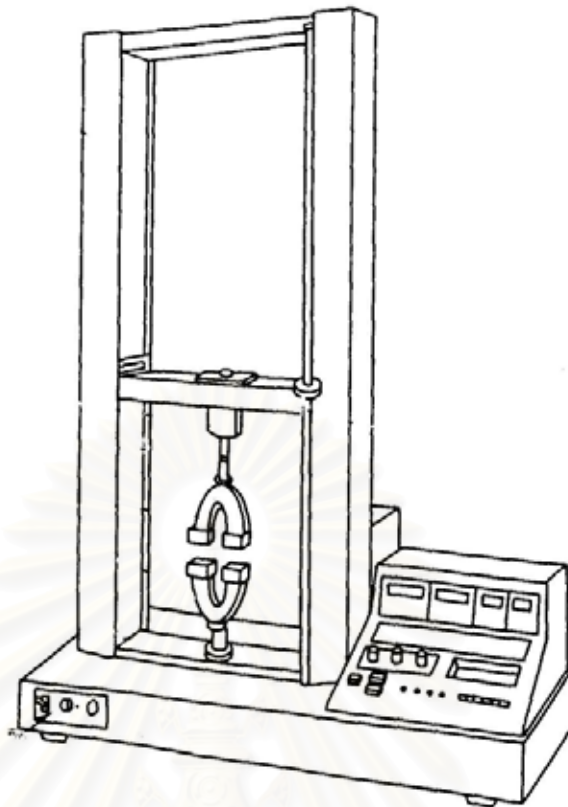
เมื่อ $F =$ แรงสูงสุดที่ใช้ (N)
 $A =$ พื้นที่ภาคตัดขวางของชิ้นงาน (mm^2)

$$\text{ค่า elastic modulus} = \text{stress} / \text{strain}$$

เมื่อ $\text{stress} =$ แรงที่กระทำบนชิ้นงานต่อพื้นที่ (N/m^2)
 $\text{strain} =$ ขนาดความยาวของชิ้นงานที่เปลี่ยนแปลงต่อขนาดชิ้นงานเดิม



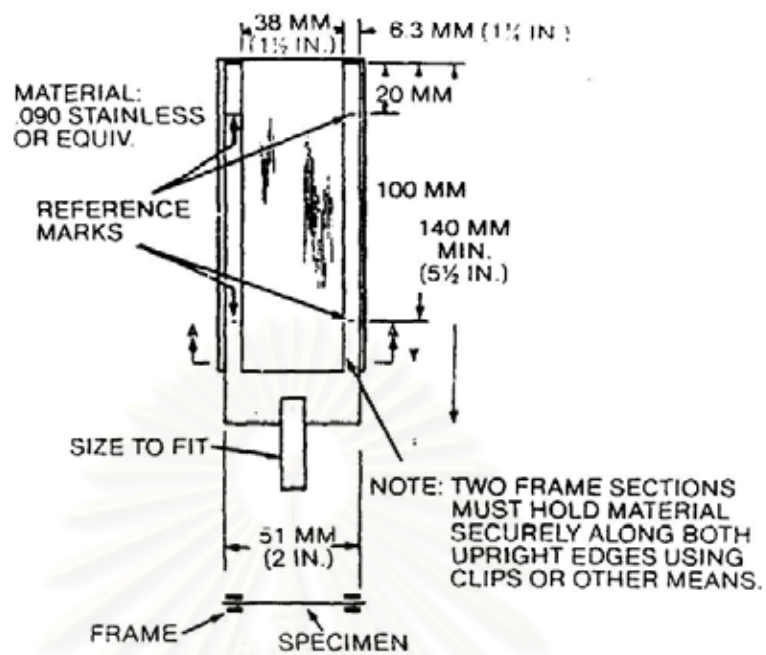
รูปที่ 3.1 ขนาดชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบความทนแรงดึง



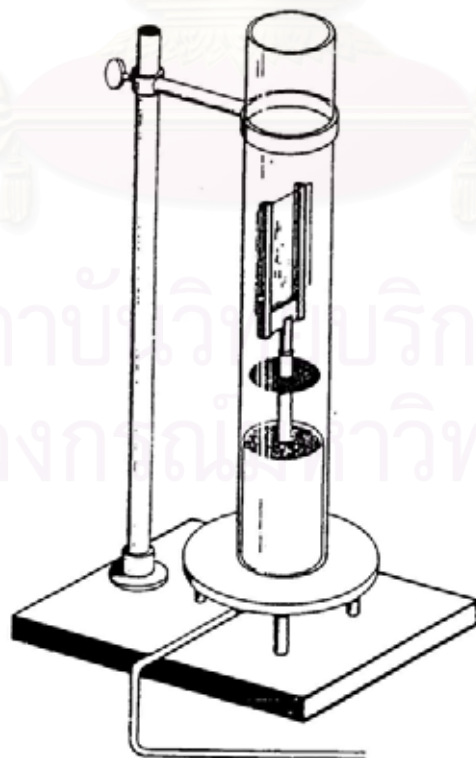
รูปที่ 3.2 เครื่อง Universal Testing Machine ที่ใช้วัดความทนแรงดึง

การทดสอบความสามารถในการหน่วงไฟ

โดยการหาค่า Limiting Oxygen Index(LOI) ตาม ASTM D 2803-91 ซึ่งเป็นค่าความเข้มข้นของออกซิเจนต่ำสุด (เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ในแก๊สผสมระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนที่ทำให้เกิดการเผาไหม้ โดยใช้ชิ้นงานดังแสดงในรูปที่ 3.3 ชิ้นงานเป็นรูปสี่เหลี่ยมผืนผ้ากว้าง 51 มิลลิเมตรยาว 140 มิลลิเมตร ซึ่งวางอยู่ในฝาครอบตามรูปที่ 3.4 และให้อัตราการไหลของแก๊สผสมระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจนเท่ากับ 5 ลิตร/นาที เริ่มปรับอัตราการไหลของออกซิเจนที่ 25 เปอร์เซ็นต์ จับเวลาในการให้เปลวไฟ 5 วินาที แล้วปล่อยให้เปลวไฟบนชิ้นงานติดนาน 30 วินาที ถัดมาก่อน 30 วินาที ให้เพิ่มออกซิเจนไปที่ละน้อยจนติดเป็นเวลา 30 วินาที



รูปที่ 3.3 ขนาดชิ้นงานที่ใช้ในการทดสอบ



รูปที่ 3.4 chimney และ burners ของเครื่องทดสอบ Limiting Oxygen Index Tester

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ผลการเตรียมกรดเทรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว

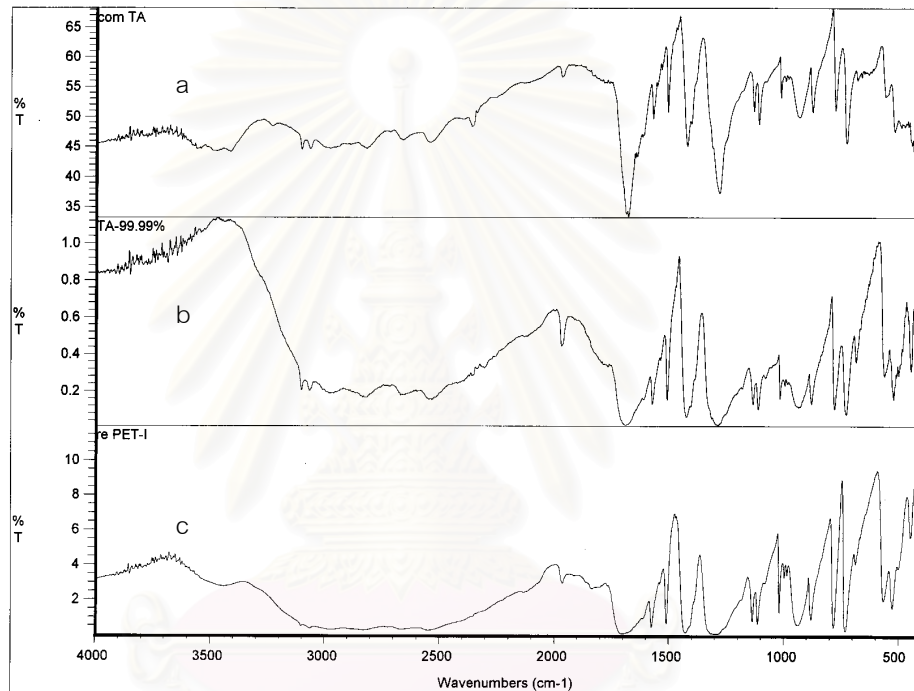
การย่อยสลายขวดเพทด้วยปฏิกิริยาอัลคาไลไนไฮโดรลิซิสในเอทิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำ โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทำให้ได้กรดเทรฟทาลิกที่เป็นของแข็ง สีขาว ในปริมาณเฉลี่ย 85.79 เปอร์เซ็นต์โดยจากการทดลอง 7 ครั้งพบว่าให้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกัน ดังแสดงใน ตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ผลที่ได้จากการย่อยสลายขวดเพทด้วยปฏิกิริยาอัลคาไลไนไฮโดรลิซิส

ครั้งที่	น้ำหนักเพทก่อนปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักเพทที่ทำปฏิกิริยา (%)	ภาวะของปฏิกิริยา		กรดเทรฟทาลิกที่ได้ (%)
			อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	
1	38.47	99.53	180	60	89.37
2	38.42	97.03	180	60	82.92
3	38.47	95.78	180	60	86.63
4	38.42	96.22	180	60	89.66
5	38.46	97.20	180	60	86.74
6	38.46	93.63	180	60	82.29
7	38.44	92.91	180	60	82.98
ค่าเฉลี่ย					85.79
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน					3.10

4.2 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของกรดเทเรพทาติก

เมื่อนำกรดเทเรพทาติกที่เตรียมได้ และกรดเทเรพทาติกเกรดวิเคราะห์/เกรดทางการค้า ไปตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FT-IR spectrophotometer จะได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.1 (รายละเอียดแสดงไว้ในภาคผนวก ก.2) ซึ่งแสดงฟังก์ชันที่สำคัญของกรดเทเรพทาติกที่ตำแหน่งเดียวกัน ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ทำให้พอจะสันนิษฐานได้ว่าสารที่เตรียมได้อาจเป็นกรดเทเรพทาติก



รูปที่ 4.1 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทเรพทาติกที่ได้จากการรีไซเคิลเทียบกับ

ของกรดเทเรพทาติกเกรดวิเคราะห์/เกรดทางการค้า

a : สเปกตรัมของกรดเทเรพทาติกเกรดทางการค้า

b : สเปกตรัมของกรดเทเรพทาติกเกรดวิเคราะห์

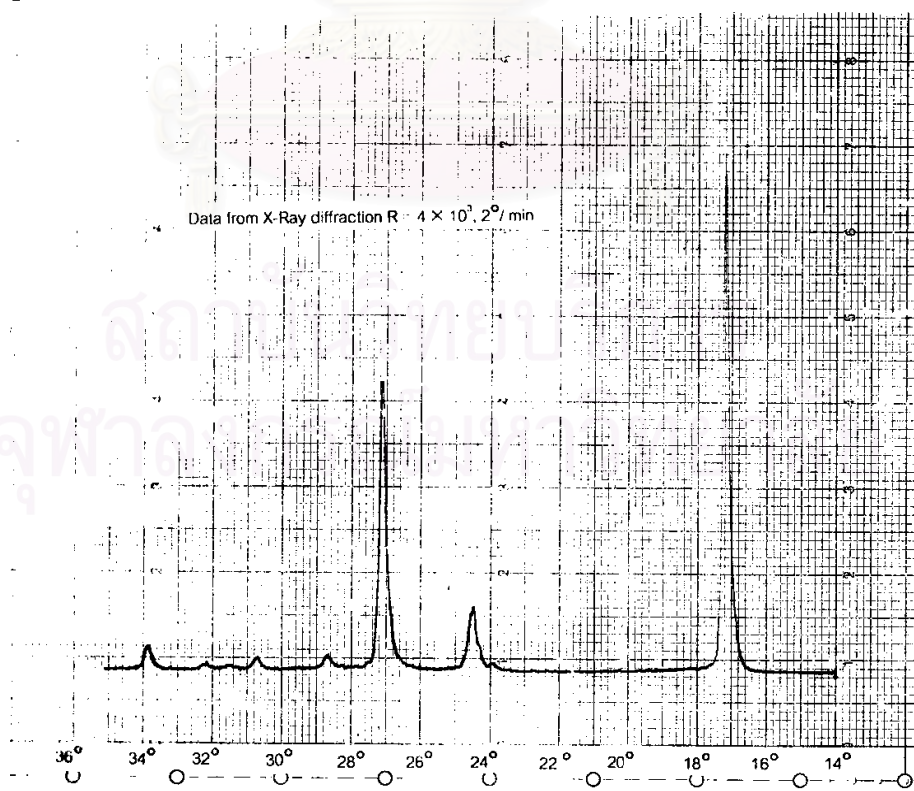
c : สเปกตรัมของกรดเทเรพทาติกที่ได้จากการรีไซเคิล

ตารางที่ 4. 2 FT-IR สเปกตรัมของกรดเทรฟทาลิก

ผลิตภัณฑ์	Wavenumber(cm^{-1})
กรดเทรฟทาลิก	1300 : C-O
	1420,1510 : C=C ของAr.
	1590 : C=O ของAr.
	1720 : C=O
	3500 : O-H

4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของกรดเทรฟทาลิก

ผลการวิเคราะห์กรดเทรฟทาลิกที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง X-ray diffractometer แสดงในรูปที่ 4.2 (รายละเอียดแสดงไว้ในภาคผนวก ก.3) ซึ่งจาก X-ray diffractogram พบว่าค่ามุมการกระเจิงแสง (scattering light) จากการวัดมีค่าตรงกับมุมของการกระเจิงแสง (scattering light)



รูปที่ 4.2 X-Ray diffractogram ของกรดเทรฟทาลิกที่เตรียมได้

ของกรดเทรฟทาลิกตามหนังสือมาตรฐาน(27) คือ 17.3, 25.2, 27.9, 29.7, 31.8, และ 35.1 องศา จึงยืนยันได้ว่าสารที่เตรียมได้เป็นกรดเทรฟทาลิก

4.4 ผลการตรวจหาความบริสุทธิ์ของกรดเทรฟทาลิก

การตรวจหาความบริสุทธิ์ของกรดเทรฟทาลิกที่เตรียมสามารถทำได้โดยใช้เทคนิค HPLC โดยนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้มาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ (รายละเอียดแสดงไว้ในภาคผนวก ก.4) ซึ่งผลที่ได้แสดงในตารางที่ 4.3 โดยกรดเทรฟทาลิกที่เตรียมได้จะมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงเป็นที่น่าพอใจ

ตารางที่ 4.3 ผลการหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทรฟทาลิกที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง HPLC

ครั้งที่	ความเข้มข้น (% w/v) x 10 ⁻²	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้กราฟ	เปอร์เซ็นต์ ความบริสุทธิ์
Re-PET I	2.88	2.51	386315	93.74
Re-PET II	2.99	2.50	394077	95.62
Re-PET III	3.65	2.51	376224	91.24
Re-PET IV	2.31	2.83	374557	90.93
Re-PET V	2.75	2.83	368190	89.35
Re-PET VI	2.91	2.86	396978	96.33
Re-PET VII	2.05	2.86	376764	91.48
Com-TA	2.13	2.90	378259	91.84

4.5 ผลการเตรียม DOTP จากกรดเทรฟทาลิกที่เตรียมได้

ผลการเตรียม DOTP ภายใต้ภาวะต่าง ๆ กัน แสดงในตารางที่ 4.4 (รายละเอียดแสดงในภาคผนวก ข.1) จากการติดตามปฏิกิริยาในทุกๆ ชั่วโมงโดยดูจากปริมาณน้ำซึ่งเป็น by product ของปฏิกิริยาพบว่าเมื่อพิจารณาจากลักษณะทางกายภาพ การดำเนินไปของปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียม DOTP คือที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงดังนั้นจึงได้เลือกใช้ภาวะนี้เป็นหลักในการในการเตรียม DOTP

ตารางที่ 4.4 ผลการเตรียม DOTP

อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)	การดำเนินไปของปฏิกิริยา (%)	ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้น (กรัม)	สี
140	8	39	2.4	เหลืองใส
160	6	70	4.2	เหลืองใส
180	6	70	4.2	ดำ
200	4	39	2.4	ดำ

* คำนวณจากปริมาณน้ำที่ควรได้และที่เกิดขึ้นจริงในปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.5 ผลที่ได้จากการเตรียม DOTP ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

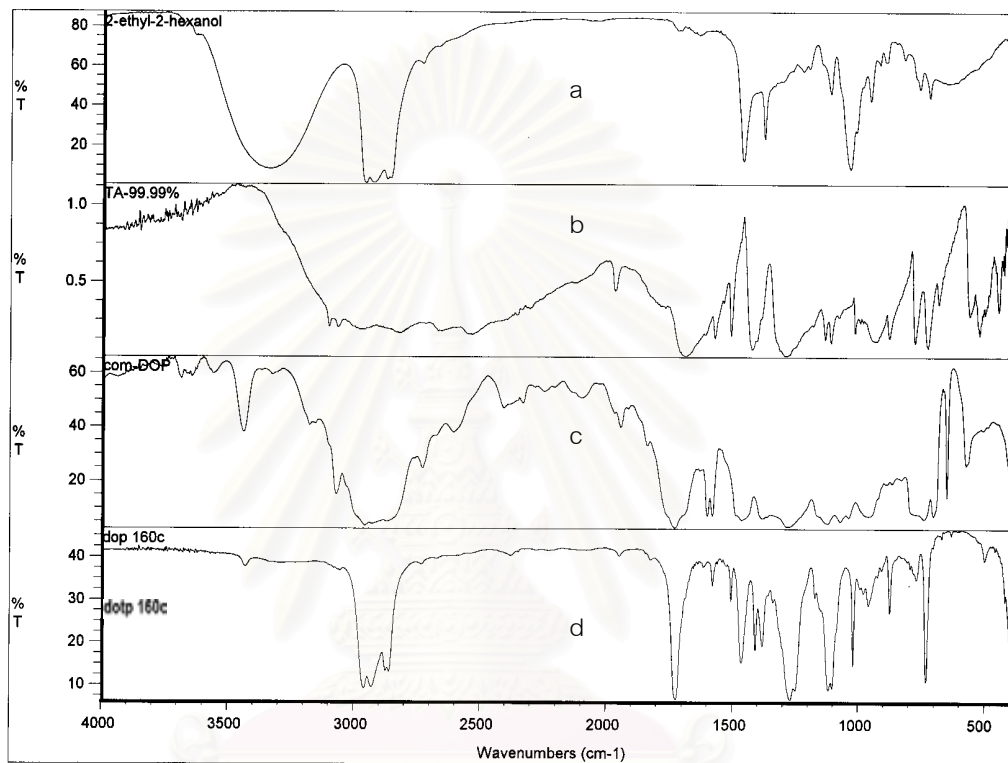
ครั้งที่	กรดเทเรฟทาลิก (กรัม)	2-ethyl-1-hexanol (กรัม)	น้ำที่เกิดขึ้น (กรัม)	di(2-ethylhexyl) terephthalate (กรัม)
1	30.07	54	4.2	31.03
2	30.32	54	4.2	31.03
3	30.04	55	4.1	31.03
4	30.20	54	4.2	31.03
5	30.23	53	4.2	31.03

จากตารางที่ 4.5 พบว่าการเตรียม DOTP ที่ทำการทดลอง 5 ครั้งให้ผลเหมือนกันปฏิกิริยาดำเนินไป 70 เปอร์เซ็นต์ได้ DOTP 31.03 กรัม

4.6 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ DOTP

ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ DOTP ที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง FTIR spectrophotometer เป็นดังสเปกตรัมล่างของรูปที่ 4.3 (รายละเอียดแสดงไว้ในภาคผนวกข.2) ซึ่งสเปกตรัมที่ได้มีลักษณะแตกต่างจากของกรดเทเรฟทาลิก และ 2-ethyl-1-hexanol และมี พีค ที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของเอสเทอร์บริเวณ $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 นอกจากนี้ เมื่อสังเกตดูจะเห็น

ว่าพีคที่ $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสดงถึงหมู่ไฮดรอกซิลดังสเปกตรัมรูปบนของรูปที่ 4.3 ซึ่งเป็นของ 2-ethyl-1-hexanol ซึ่งเป็นสารตั้งต้นมีปริมาณลดลง ในขณะที่พีคที่แสดงถึง หมู่ -COO- ที่ $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ มีปริมาณเพิ่มขึ้น ดังนั้น ในขั้นนี้สันนิษฐานว่าน่าจะมีหมู่เอสเทอร์เกิดขึ้น



รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบ FT-IR สเปกตรัมของ 2-ethyl-1-hexanol กรดเทเรพทาลิก

DOP เกรดทางการค้าและ DOTP ที่เตรียมได้

a : 2-ethyl-1-hexanol

b : กรดเทเรพทาลิก

c : DOP

d : DOTP

4.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของ DOTP

การวิเคราะห์โครงสร้างของ DOTP จากการทำ $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าสารที่เตรียมได้เป็น DOTP โดยมีสเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.4-4.5 และรายละเอียดของพีคที่สำคัญในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ของ DOTP

ผลิตภัณฑ์	wavenumber (cm^{-1})	δ ($^1\text{H-NMR}$, ppm)	δ ($^{13}\text{C-NMR}$, ppm)
DOTP	2970 : CH_3	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv$)	7.4 : a 10.4 : f 19.7 : b
	1170 : C-O-	1.3 ($\equiv\text{C-CH}_2\text{-C}\equiv$)	20.4 : c 25.3 : g
	1720 : C=O	1.5 ($\equiv\text{C-CH-C-C}\equiv$)	26.9 : d 35.3 : e
	1590 : C=O ของ Ar.	$\begin{array}{c} \\ \text{C}\equiv \end{array}$	64.1 : h 125.8 : k
	1420, 1510 : C=C ของ Ar.	4.2 ($\equiv\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)	130.6 : j 162.3 : i
		8.1 (CH ของ Ar.)	

a,b,c... : มาจากรูปที่ 4.5

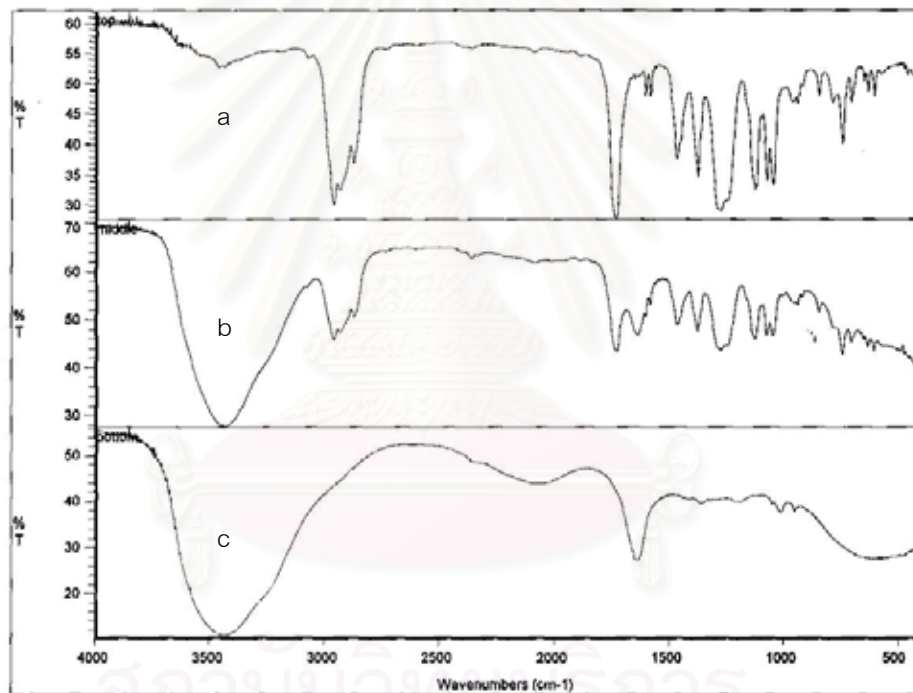
จากรูปที่ 4.4 และ 4.5 จะได้ว่า δ ที่ 2 ppm ใน $^1\text{H NMR}$ สเปกตรัมเป็นของตัวทำละลายที่ใช้คือ acetone- d_6 และ δ ที่ 77 ใน $^{13}\text{C NMR}$ สเปกตรัมเป็นของตัวทำละลายที่ใช้คือ CH_2DCI ตามลำดับ

พีกที่ปรากฏที่ $\delta = 3.6$ และ 3.2 ppm ในรูปที่ 4.4 รูปด้านล่างจะมาจาก 2-ethyl-1-hexanol ที่เหลือจากปฏิกิริยาโดย chemical shift ของ $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ เกิดที่ $\delta = 3.60$ ppm และ chemical shift ของ $\text{R-CH}_2\text{-OH}$ เกิดที่ $\delta = 3.20$ ppm

เมื่อนำพีก $^1\text{H-NMR}$ และ $^{13}\text{C-NMR}$ ของ DOTP ที่ได้มาเทียบกับพีกของ DOTP ในรูปบนของรูปที่ 4.4 ซึ่งได้มาจากหนังสือมาตรฐาน (26) พบว่ามีลักษณะเหมือนกัน แต่ตำแหน่งต่างกัน เนื่องจากการ calibrate เครื่องทดสอบ จึงสรุปว่าสารที่ได้ คือ di(2-ethylhexyl)terephthalate

4.8 ผลการเตรียม brominated DOTP

สารละลายที่เตรียมได้ในขั้นตอนนี้จะแยกออกเป็น 3 ชั้น ซึ่งเมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR spectrometer จะได้สเปกตรัมดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยสเปกตรัมของสารละลายชั้นล่างมีพีกกว้างที่บริเวณ $3,500\text{ cm}^{-1}$ และไม่มีพีกที่แสดงหมู่ฟังก์ชันของเอสเทอร์ที่ $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ ดังนั้นสารละลายชั้นล่างไม่น่าจะเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้ สารละลายชั้นกลางซึ่งมีปริมาณน้อยมีลักษณะสเปกตรัมผสมระหว่างสเปกตรัมของสารละลายชั้นล่างและชั้นบน และพบว่าสารละลายชั้นบนมีพีกสำคัญที่แสดงความเป็นเอสเทอร์ที่ $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ และมีสเปกตรัมคล้ายกับของ DOTP จึงคาดว่าสารละลายชั้นบนน่าจะเป็น Brominated DOTP ที่สังเคราะห์ได้

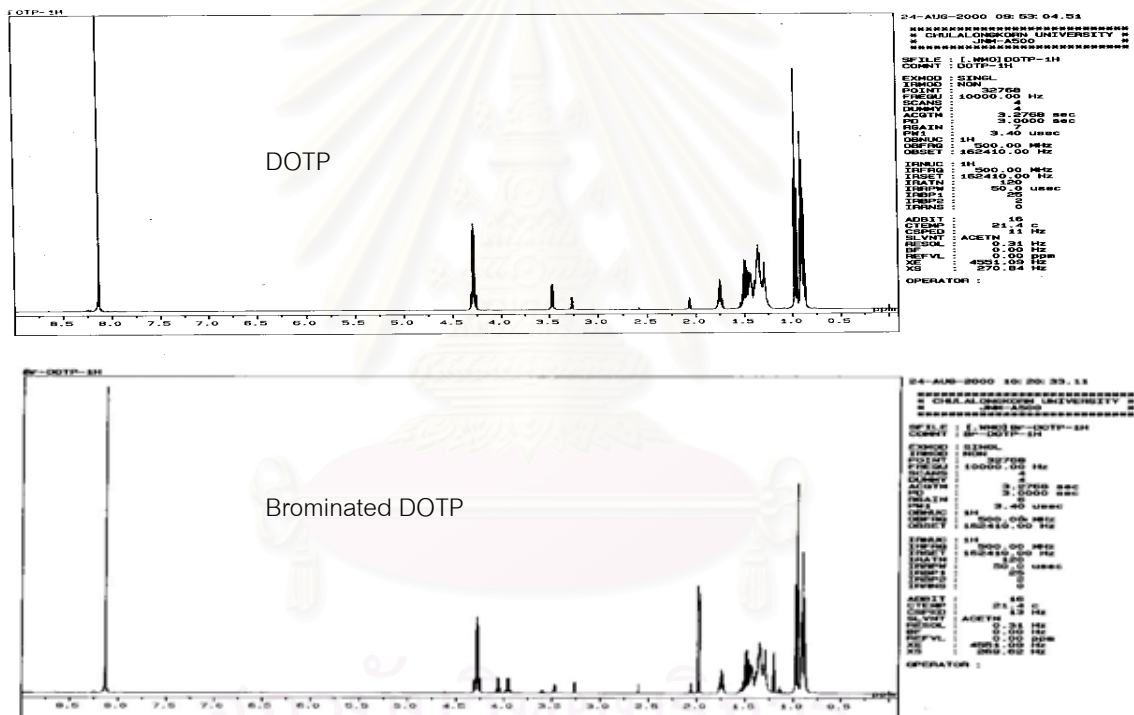


รูปที่ 4.6 FT-IR สเปกตรัมของสารละลายที่เตรียมได้จากการทำ bromination

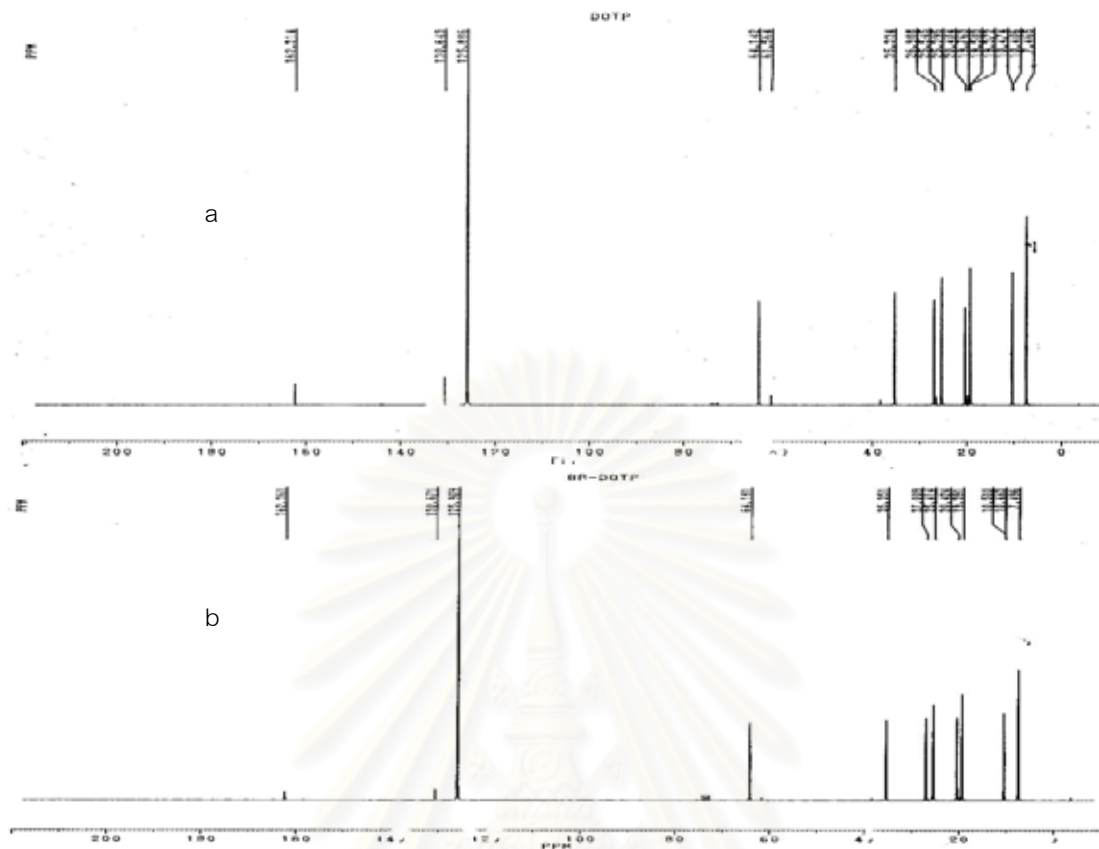
- a : สารละลายชั้นบน
- b : สารละลายชั้นกลาง
- c : สารละลายชั้นล่าง

เมื่อนำสารละลายในชั้นบนไปทดสอบโดยการเผาพบว่าเปลวไฟที่ได้จากการเผาหลอดของแดงมีสีเขียวจึงสันนิษฐานได้ว่าในสารละลายมีธาตุฮาโลเจนอยู่ด้วย

และจาก $^1\text{H-NMR}$ ในรูปที่ 4.7 พบว่ามีลักษณะพีกเหมือนกับ $^1\text{H-NMR}$ ของ DOTP ซึ่งเป็นสารตั้งต้นและจาก $^{13}\text{C-NMR}$ ในรูปที่ 4.8 โดยตำแหน่งพีกที่สนใจคือที่ 125-130 ppm ซึ่งเป็นตำแหน่งคาร์บอนในวงแหวนเบนซีนซึ่งถ้าเกิดการแทนที่ด้วยโบรมีนจะต้องเกิดการเปลี่ยนแปลงพีกจากพีกของ DOTP ที่เป็นสารตั้งต้น แต่ในการทดลองพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งหรือเกิดกายแยกของพีก ดังนั้น จึงสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาโบรมิเนชัน ไม่เกิดขึ้น



รูปที่ 4.7 เปรียบเทียบ $^1\text{H-NMR}$ ของสารที่เตรียมได้จากการทำ bromination กับ $^1\text{H-NMR}$ ของ DOTP



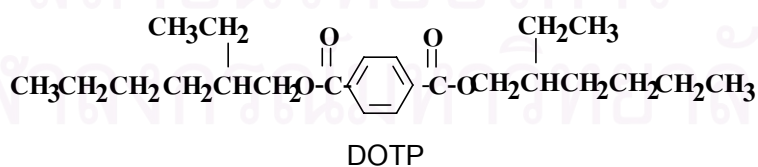
รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบ ^{13}C -NMR ของสารที่เตรียมได้จากการทำ bromination กับ

^{13}C -NMR ของ DOTP

a : DOTP

b : brominated DOTP

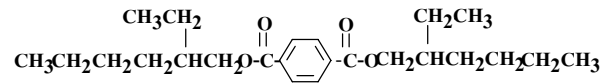
จากการเปรียบเทียบปฏิกิริยากับเอกสารอ้างอิง (22) พบว่าหมู่แทนที่ของพลาสติกไซเซอรัที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่กว่ามาก



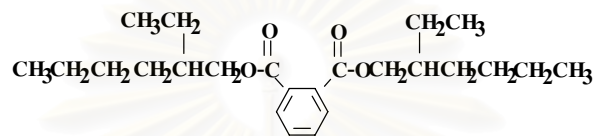
ดังนั้น จึงสันนิษฐานว่าการที่ไม่เกิดปฏิกิริยาน่าจะมาจากมีหมู่ขนาดใหญ่ของหมู่อะลิฟาติกอยู่บนวงแหวนของเบนซีนซึ่งขัดขวาง (steric hindrance) การเข้าไปแทนที่ของโบรมีน

4.9 ผลการทดสอบสมบัติเฉพาะและการใช้งานของพลาสติกไซเซออร์ที่เตรียมได้

เนื่องจากโครงสร้างของ DOTP ที่เตรียมได้ใกล้เคียงกับ DOP ซึ่งเป็นพลาสติกไซเซออร์ของพีวีซีในทางการค้าดังนี้



DOTP



DOP

จึงทดลองเปรียบเทียบกันโดยพบว่าผลการทดสอบสมบัติเฉพาะของ DOTP ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับ DOP ที่ใช้ในทางการค้า แสดงไว้ในตารางที่ 4.7 (รายละเอียดดังภาคผนวก ค) ซึ่ง DOTP ที่เตรียมได้จะมีความถ่วงจำเพาะ และดัชนีหักเหของแสง ค่าของกรดใกล้เคียงกับ DOP การที่มีสมบัติเหล่านี้ใกล้เคียงกันเพราะมีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากัน และมีโครงสร้างใกล้เคียงกันต่างกันเพียงตำแหน่งแทนที่ในวงเบนซีนเท่านั้น

ตารางที่ 4.7 สมบัติเฉพาะตัวของ DOTP ที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับ DOP ในทางการค้า

ความถ่วงจำเพาะ (20/20°C)	DOP	DOTP
	0.988	0.936
ดัชนีหักเหของแสง	1.485	1.472
ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)	0.01>	0.0044
สัดส่วนของเอสเทอร์ (mg KOH/g)	-	94.75

4.10 ผลการทดสอบสมบัติในการใช้งานของพลาสติกไซเซออร์ที่เตรียมได้

ผลการทดสอบความทนแรงดึง (Tensile strength)

ความทนแรงดึงของชิ้นทดสอบที่ขึ้นรูปในแนวเดียวกับเครื่องขึ้นรูป (MD) มีค่าสูงกว่าแนวตรงข้ามกับเครื่องขึ้นรูป (TD) เนื่องจากชิ้นงานที่ขึ้นรูปในแนวเดียวกับเครื่องขึ้นรูปจะมีการจัดเรียงโมเลกุลของพอลิเมอร์ตามแรงที่ใช้ในการขึ้นรูปมากกว่า และความทนแรงดึงของชิ้นงานพีวีซีที่ใช้พลาสติกไซเซออร์ที่สังเคราะห์ได้ (DOTP) มีค่าใกล้เคียงพีวีซีที่ใช้พลาสติกไซเซออร์ที่ใช้ในทางการค้า (DOP) จนอาจกล่าวได้ว่ามีค่าเท่ากัน แต่ชิ้นงานที่ใช้ DOTP จะมีอัตราตึงสูงกว่า DOP ดังแสดงในตารางที่ 4.8 เนื่องจาก DOTP มีโครงสร้างที่มีความแข็งแกร่งสูงกว่ันเอง

ตารางที่ 4.8 สมบัติเชิงกลของแผ่นพีวีซีที่ใส่พลาสติกไซส์และสารหน่วงไฟ

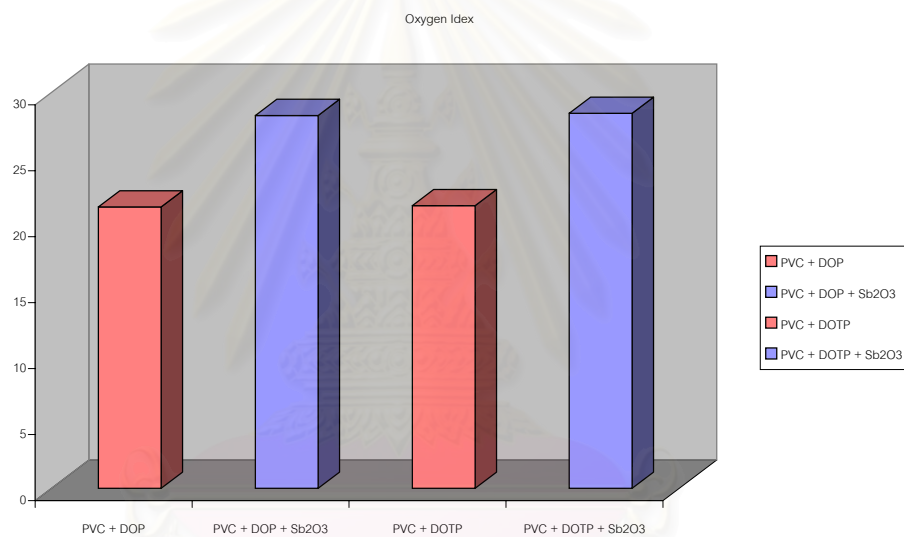
Plasticizer	Machine Direction	Tensile strength (MPa)	Elastic modulus (MPa)
DOP	MD	340.9	3918.14
	TD	275.9	3792.71
DOTP	MD	334.6	5797.14
	TD	256.9	4063.29

ผลการทดสอบหา Limiting Oxygen Index

ความสามารถในการหน่วงไฟสามารถบอกได้จากปริมาณแก๊สออกซิเจนที่ต้องใช้ในการลุกไหม้ของเปลวไฟในแก๊สผสมระหว่างออกซิเจนและไนโตรเจน พีวีซีที่ถูกพลาสติกไซส์ด้วย DOTP ที่เตรียมได้จะมีความสามารถในการหน่วงไฟมากกว่า DOP ในทางการค้าเล็กน้อย ทั้งที่ใช้สารหน่วงไฟ(Sb_2O_3) และไม่ใช้สารหน่วงไฟ ดังแสดงในตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่า Limiting Oxygen Index ของแผ่นพีวีซีใส่พลาสติกไฮเซอรและสารหน่วงไฟ

ส่วนผสม	Limiting Oxygen Index
PVC + DOP	21.33
PVC + DOP + Sb_2O_3	28.25
PVC + DOTP	21.42
PVC + DOTP + Sb_2O_3	28.42



รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบความสามารถในการหน่วงไฟของพีวีซีที่ใช้พลาสติกไฮเซอร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การย่อยสลายขดพืดที่ใช้แล้วด้วยกระบวนการแอลคาไลน์ไฮโดรลิซิสด้วยเอทีเอ็น-ไกลคอล โดยการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้กรดเทเรฟทาสิกเป็นของแข็งสีขาวในปริมาณ 85 เปอร์เซ็นต์ และมีความบริสุทธิ์ 92 เปอร์เซ็นต์

5.1.2 ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม di(2-ethylhexyl)terephthalate หรือ DOTP จากกรดเทเรฟทาสิก ที่ได้จากการรีไซเคิลขดพืด กับ 2-ethyl-1-hexanol ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรง ที่มีกรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 160 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยจะได้ DOTP ปริมาณ 70 เปอร์เซ็นต์ โดย DOTP ที่เตรียมได้เป็นสารละลายสีเหลืองใส มีความหนาแน่น 0.9364 กรัม/ลบ.ซม. ดัชนีหักเหของแสงเท่ากับ 1.472 โดยมีความเป็นกรด 0.0044 mg KOH/g และสัดส่วนของเอสเทอร์ 94.75 mg KOH/g

5.1.3 สมบัติเชิงกลของพีวีซีที่พลาสติกไซส์ด้วย DOTP มีค่าไม่ต่างจากการพลาสติกไซส์ด้วย DOP โดยจะมีค่าความทนแรงดึงเกือบเท่ากัน แต่มีค่าอิลาสติก มอดุลัสสูงกว่าเล็กน้อย แต่จะมีความอ่อนตัวและผิวสัมผัสดีน้อยกว่า

5.1.4 สมบัติการหน่วงไฟของพีวีซีที่พลาสติกไซส์ด้วย DOTP และ DOP มีค่าใกล้เคียงกัน เมื่อดูจากค่า Limiting Oxygen Index โดยพีวีซีที่ถูกพลาสติกไซส์ด้วย DOTP มีความสามารถในการหน่วงไฟสูงกว่าเล็กน้อย และการใช้สารหน่วงไฟแอนติโมนิไตรออกไซด์ทำให้ความสามารถในการหน่วงไฟเพิ่มขึ้นโดยให้ผลเหมือนกันทั้งพีวีซีที่ถูกพลาสติกไซส์ด้วย DOTP และ DOP

5.1.5 จากผลการทดสอบความทนแรงดึงและความสามารถในการติดไฟทำให้สามารถใช้ DOTP เป็นพลาสติกไซเซอร์สำหรับพีวีซีได้เช่นเดียวกับ DOP

5.2 ข้อเสนอแนะ

จากการวิจัยพบว่าควรมีการศึกษาและทำการปรับปรุงงานวิจัยเพิ่มเติมต่อไปดังนี้

5.2.1 การย่อยสลายขวดพลาสติกด้วยกระบวนการแอลคาไลน์ไฮโดรลิซิสในเอทิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำ และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกระบวนการที่ค่อนข้างสะดวก และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมได้ ซึ่งอาจใช้ในการรีไซเคิลพลาสติกแบบอื่น เช่น พลาสติก หรือเส้นใย โดยเฉพาะในกระบวนการ mercerization ผ้า จะมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เหลือเป็นจำนวนมากซึ่งน่าจะสามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการรีไซเคิลได้ และสามารถลดต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียให้เป็นกลางก่อนทิ้งได้ด้วย

5.2.2 ในการรีไซเคิลพืชนอกจากได้กรดเทเรฟทาลิกแล้วยังได้เอทิลีนไกลคอลออกมาด้วย ซึ่งสามารถทำให้บริสุทธิ์ได้ด้วยวิธีการกลั่นและสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์สารอื่นๆต่อไปได้

5.2.3 ในการทดลองทำ brominated DOTP ไม่ประสบผลสำเร็จ หากต้องการทำงานวิจัยในแนวทางเดียวกันเพื่อลดการติดไฟของพีวีซีที่ใช้ DOTP พลาสติกไซเซออร์ แนะนำให้ใช้ 2-ethyl-1-hexanol ที่มีหมู่ฮาโลเจนในโครงสร้างอยู่แล้วมาทำปฏิกิริยากับกรดเทเรฟทาลิกแทน ซึ่งอาจต้องทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาต่อไป

รายการอ้างอิง

1. Vaidya , U.R.and Nadkarni , V.M. Unsaturated Polyester Resins from Poly(ethylene terephthalate) Waste: 1.Synthesis and Characterization. Industrial & Engineering Chemical Research 26(1987):194-198
2. Vaidya ,U.R. and Nadkarni,V.M. Unsaturated Polyesters from PET Waste: Kinetics of Polycondensation. Journal of Applied Polymer Science 34(1987): 235-245.
3. Baliga,S. and Wong,T.W. Depolymerization of Poly(ethylene terephthalate) Recycle from Post-Consumer Soft-Drink Bottles. Journal of Polymer Science: Past A :Polymer Chemistry 27(1989):2071-2082.
4. Oku,A.; Hu,L.C.; and Yamada,E.Akali Decomposition of Poly(ethylene terephthalate) with Sodium Hydroxide in Non-aqueous Ethylene Glycol: A Study on Recycling of Terephthalic Acid and Ethylene Glycol. Journal of Applied Polymer Science 63 (1997):5995-6015.
5. Erlenbach,E.H.; Laudenbach,E.S.; and Obernburg,R.L. Ester from Poly(ethylene terephthalate). U.S.Patent 3037050(1962).
6. Ligorati,F.;Aglietti,G.;and Nova.V.E. Method of depolymerizing Poly(ethylene terephthalate). U.S.Patent 3776945(1973).
7. Naujokas,A.A. and Ryan,K.M. Recovery Process for Ethylene Glycol and Dimethylterephthalate. U.S.Patent 5,051,528(1991).
8. Campanelli,J.R.;Kamal,M.R.;and Cooper,D.G. A Kinetic Study of the Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate) at High Temperature. Journal of Applied Polymer Science 48(1993):443-451
9. Anon,I.E. Plastic Rubber Weekly (1995): 3.
10. Yoshioka,T.; Sato,T.; and Okuwa,A. Hydrolysis of PET Waste by Sulfuric Acid at 150°C for a Chemical Recycling. Journal of Applied Polymer Science 52 (1994):1353-1355.
11. Brown,Jr.; George,E.; O'Brien; and Richard,C. Method for Recovering Terephthalic Acid and Ethylene Glycol from Polyester Materials . U.S.Patent 3952053.(1976).

12. Pusztaszeri, S.F. Method for Recovery of Terephthalic Acid from Polyester Scrap. U.S. Patent 4355175 (1982)
13. Yoshioka, T.; Sato, T.; and Okuwaki, A. Journal of Applied Polymer Science 52(1994):1353
14. Yoshioka, T.; Okayaama, N.; and Okuwaki, A. Chemical Recycling of Post Consumer PET Powder by Hydrolysis and Simultaneous Oxidation in Nitric Acid. The International Symposium East Asia Resources Recycling Technic (1995):21-24.
15. Siegel, S.A. Monomeric Plasticizers for Halogen-containing Resins. U.S. Patent 4620026 (1986).
16. Wade, L.G.Jr. Organic Chemistry. United States of America: Prentice Hall International, Inc. 1995. 753-757.
17. Kovacic, P.; Wu, C.; and Stewart, R.W. Reaction of Ferric Chloride with Alkylbenzenes. 82(1960):1917-1923
18. Branch, S.J. and Jones, B. Kinetics and Mechanism of Aromatic Halogenation by Hypohalous Acids. Part II. Directive Effects of Substituents in the Bromination of Aromatic Ether by Hypobromous Acids. Journal of Organic Chemistry 20 (1955):2921-2926
19. Chip, G.K. and Grossert, J.S. Aromatic Halogenation with Titanium(IV) Chloride in Presence of Peroxyacetic Acid. Canadian Journal of Chemistry 50(1972):1233-1240.
20. Knobloch, J.O. Preparation of 2,5-dibromoterephthalic Acid. U.S. Patent 3894079 (1972).
21. Muathen, H.A. Mild chlorination of aromatic compounds with tin(IV) chloride and lead tetraacetate. Tetrahedron 52(1996):8863-8866
22. Srivastava, S.K.; Chauhan, P.M.S.; and Bhaduri, A.P. Novel Site-specific One-step Bromination of Substituted Benzenes. Chemistry Communication (1996):2679-2680.
23. Osamura, Y.; Terada, K.; Kobayashi, Y.; Okazaki, R.; and Ishiyama, Y. A Molecular Orbital Study of The Mechanism of Chlorination Reaction of Benzene Catalyzed by Lewis Acid. Journal of Molecular Structure (Theomochem) 461-462 (1999):399-416.

24. Pouchert,C.J. The Aldrich Library of FT-IR Spectra. 2 nd ed.1997.
25. Silverstein; Bassler; and Morrill. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 5 th ed.1991.
26. Pouchert.C.J. and Behnke,J. Aldrich Library of ^{13}C and ^1H NMR Spectra. Vols 2.1997.
27. Hanawalt,J.D. Organic and Organometallic Phase(Search Manual, Alphabetical and Formulae Indexs). U.S.A.;JCPDS International Centre for Diffraction Data (1980):649
28. Hanawalt,J.D. Inorganic and Phase (Alphabetical Index).U.S.A.;JCPDS International Centre for Diffraction Data(1980):783



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

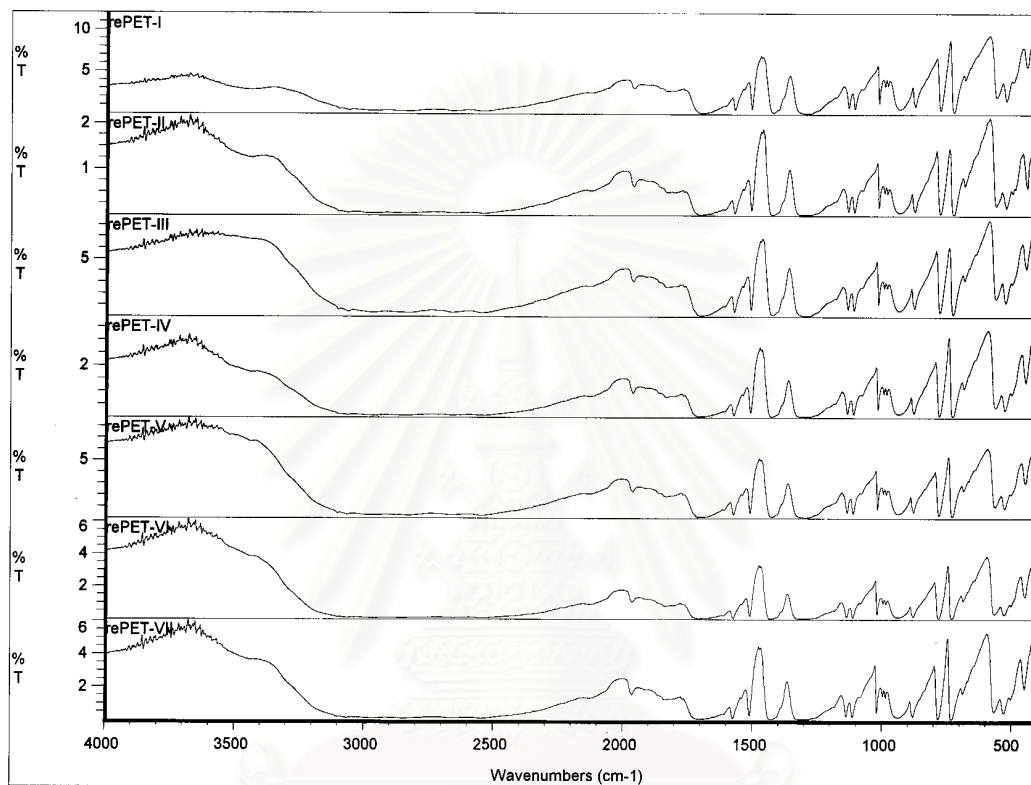
ก.การเตรียมกรดเทรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว

ก.1 การย่อยสลายเพทด้วยไฮเดียมไฮดรอกไซด์ในเอทิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ตารางที่ ก.1 สารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ที่มาจากการย่อยสลายเพทด้วยกระบวนการทางเคมี

ครั้งที่	น้ำหนักเพท ก่อนปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนัก NaOH ที่ใช้ (กรัม)	น้ำหนักเพท หลังปฏิกิริยา (กรัม)	น้ำหนักกรด เทรฟทาลิกที่ เกิดขึ้น(กรัม)	NaCl ที่เกิด ขึ้น (กรัม)
1	38.4711	16.8691	0.1800	34.3835	21.4986
2	38.4159	16.7998	1.1410	31.8534	10.0817
3	38.4720	16.8470	1.6221	33.3265	18.0604
4	38.4163	16.8486	1.4536	34.4432	22.5451
5	38.4572	16.7989	1.0768	33.3569	25.8103
6	38.4584	16.8003	2.4513	31.9018	24.3668
7	38.4431	16.8210	2.7267	31.9018	23.3372
	ค่าเฉลี่ย		1.5490	33.0239	21.9616
	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน		0.5518	1.1514	2.4213

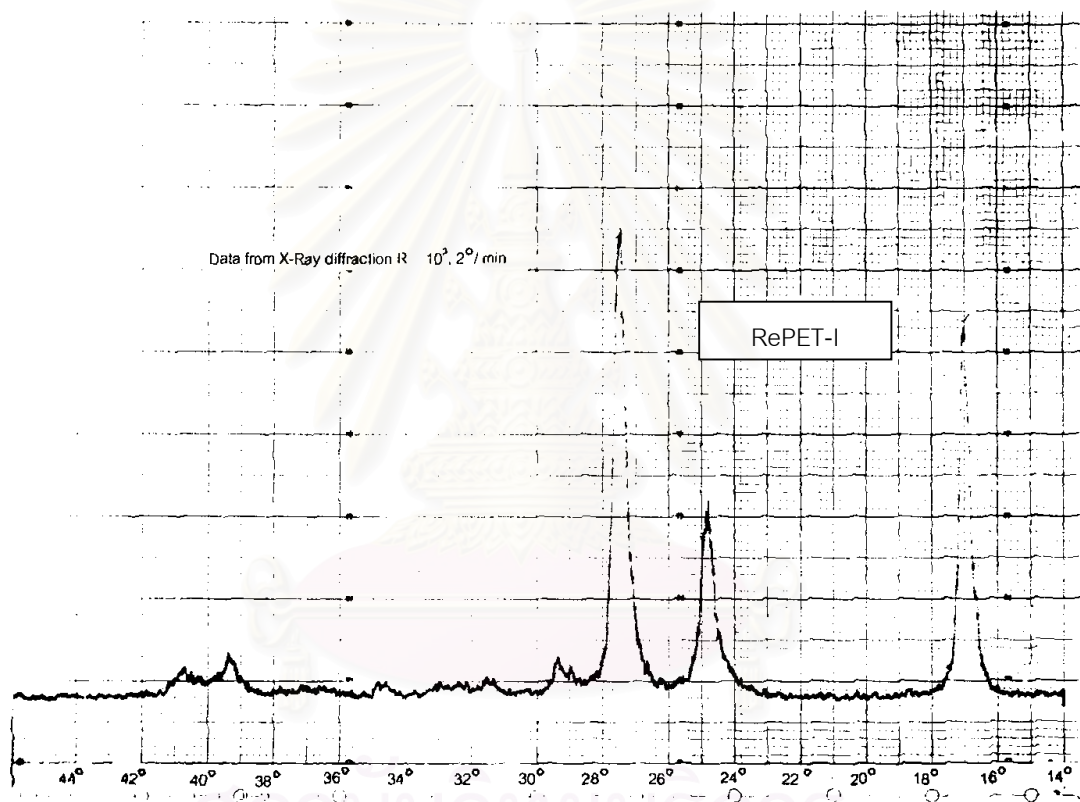
ก.2 FTIR สเปกตรัมแสดงหมู่ฟังก์ชันของผลผลิตที่ได้จากการรีไซเคิลเพทด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์
ในเอทิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำ



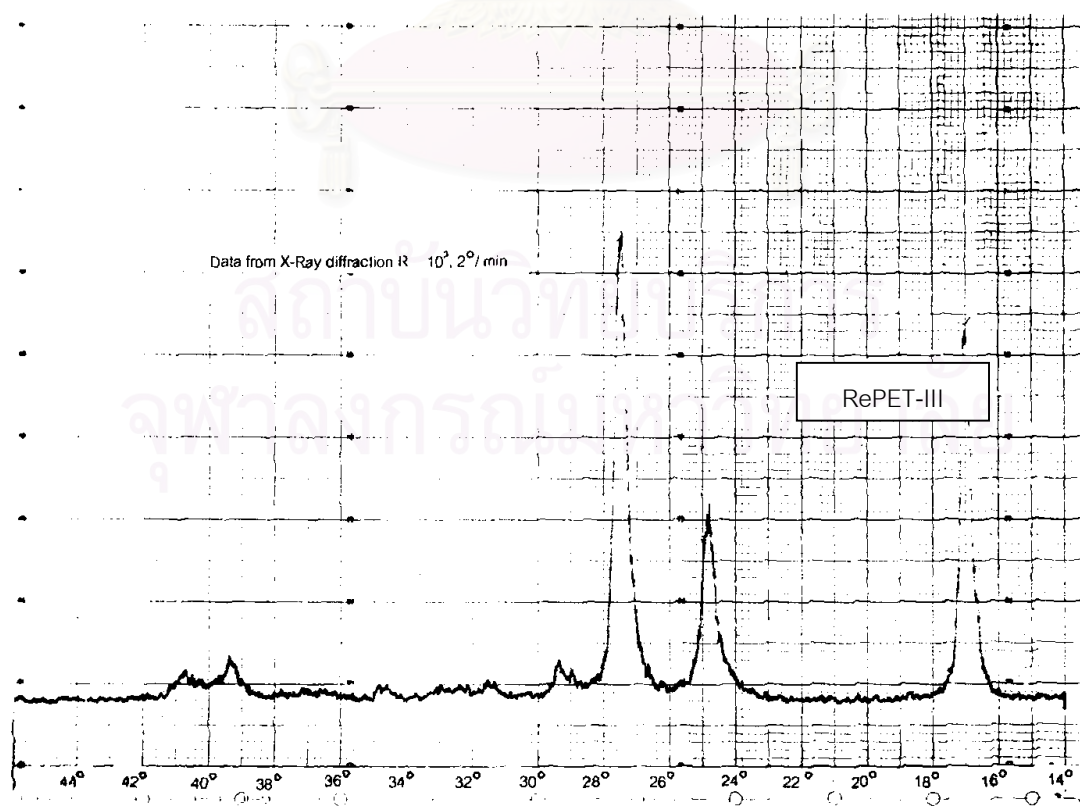
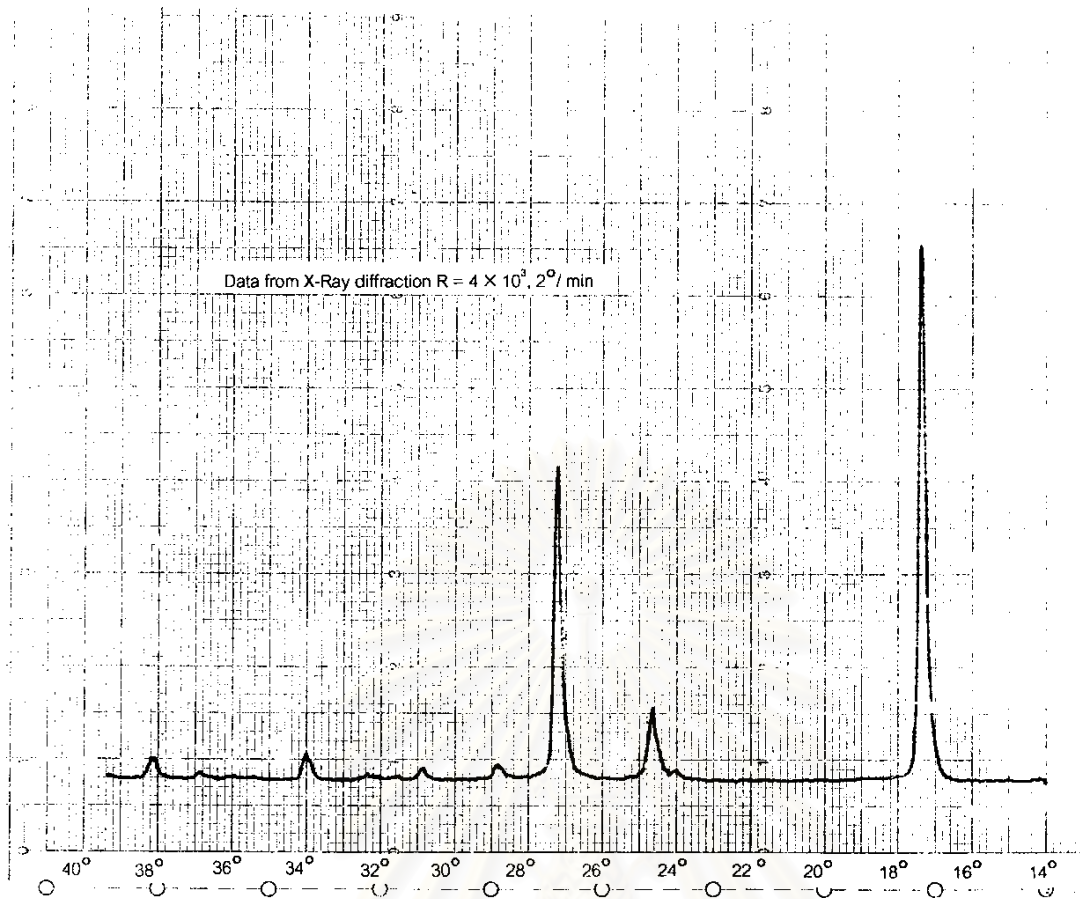
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

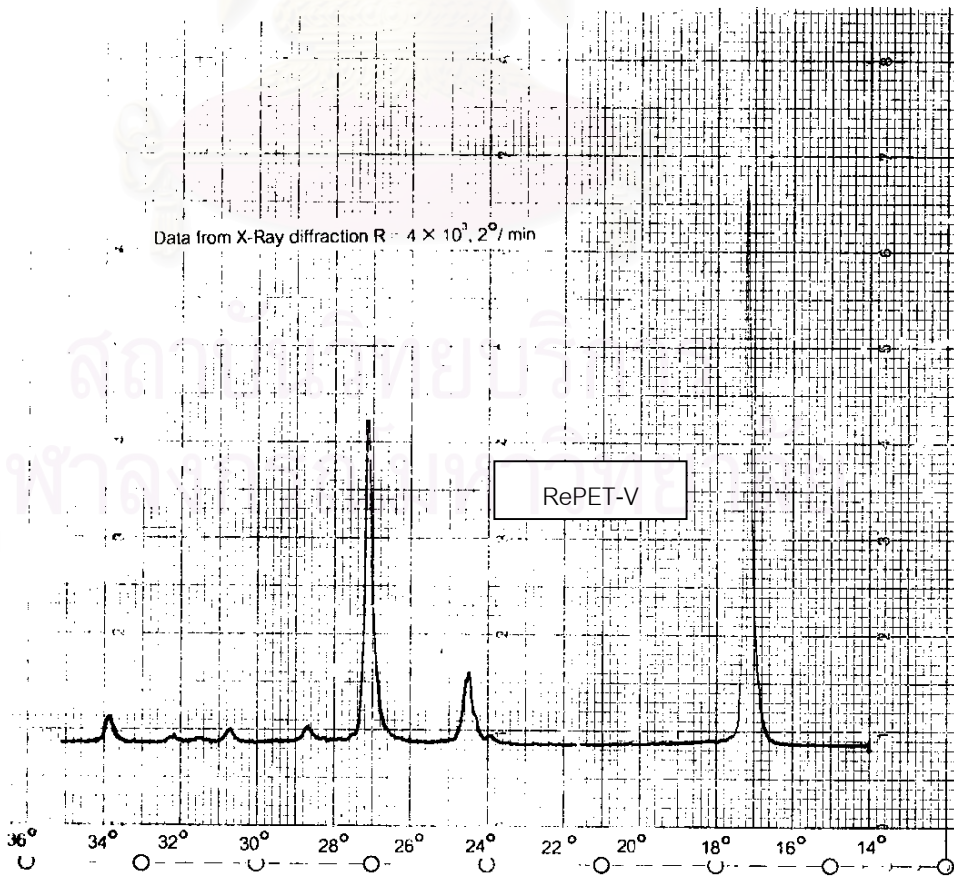
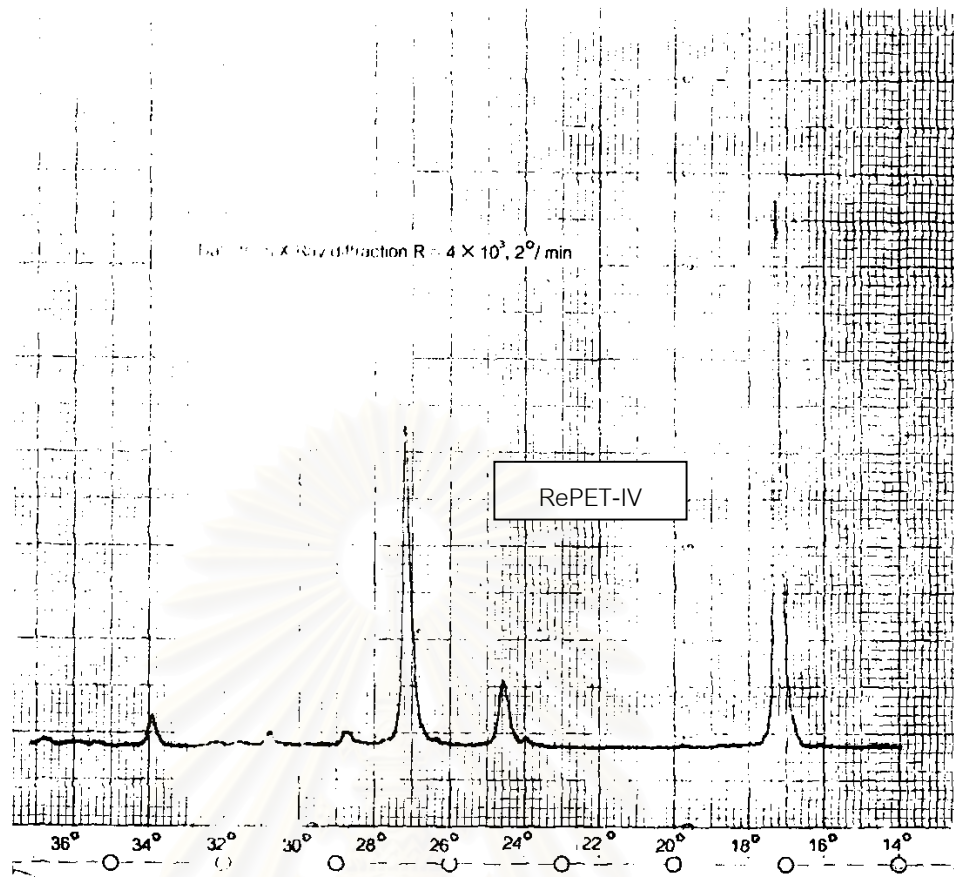
ก.3 X-Ray diffractogram ของผลผลิตและผลพลอยได้จากการรีไซเคิล

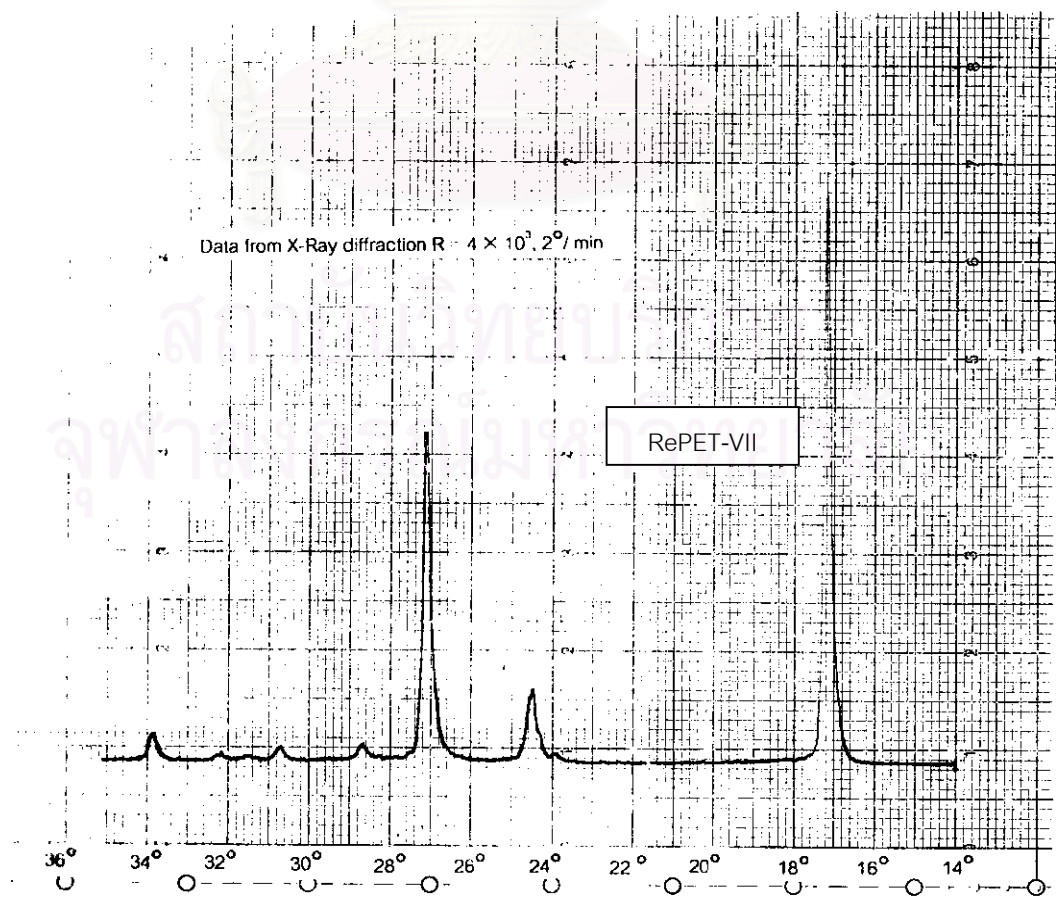
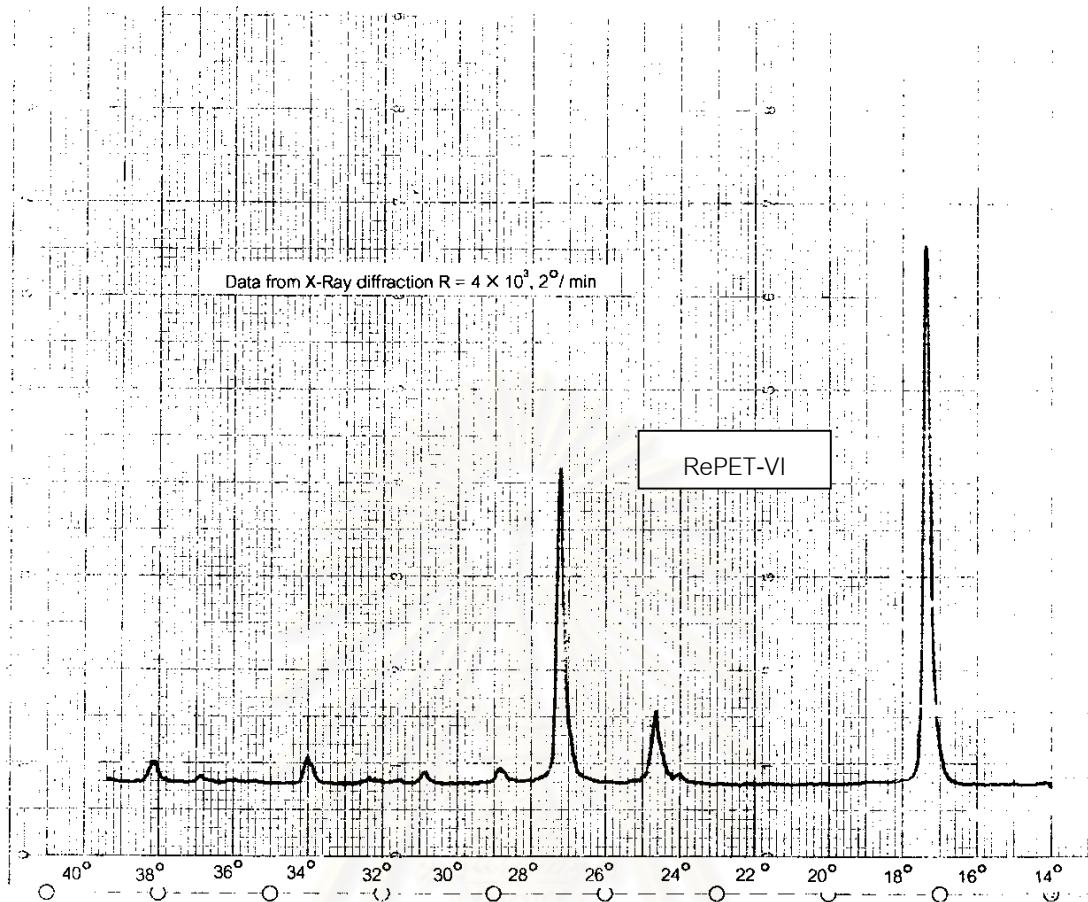
ก. 3.1 X-Ray diffractogram ของกรดเทเรฟทาลิกจากการรีไซเคิลที่วัดด้วยเครื่อง X-Ray diffractometer ใช้ range = 4×10^3 โดย $\theta = 2$ องศา/นาที



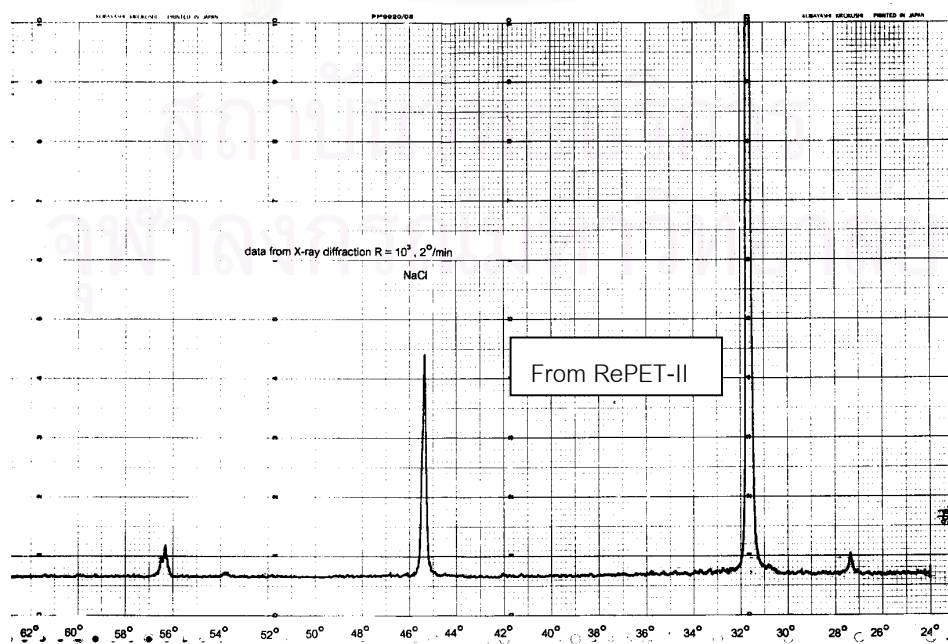
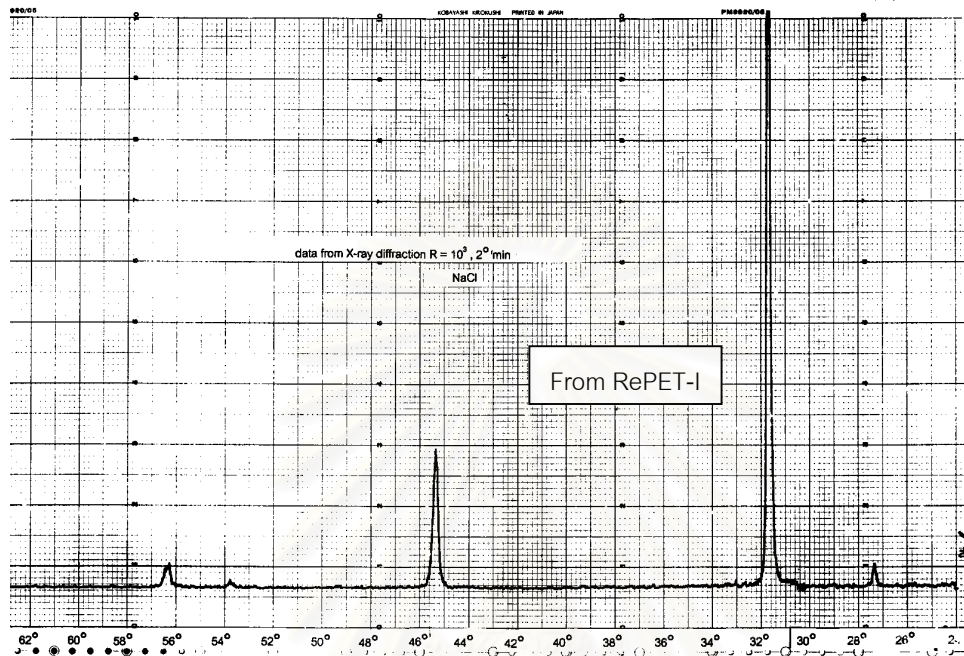
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

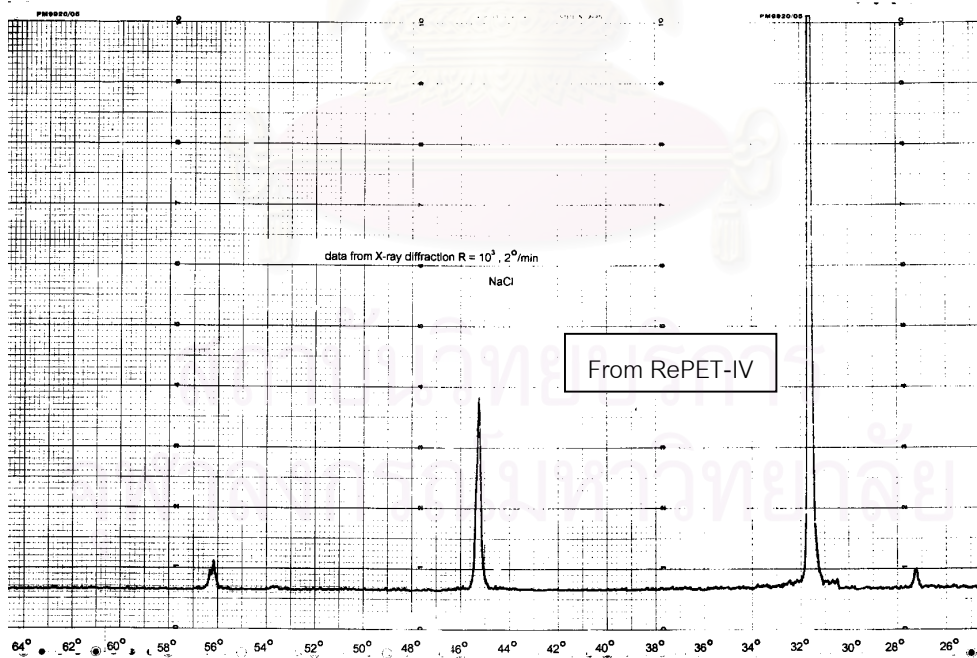
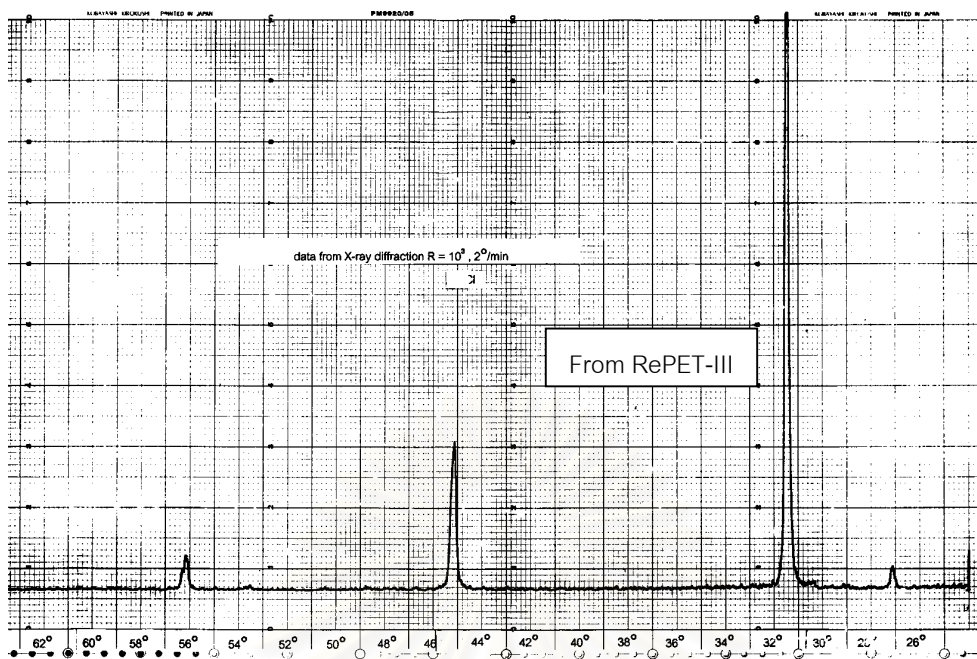


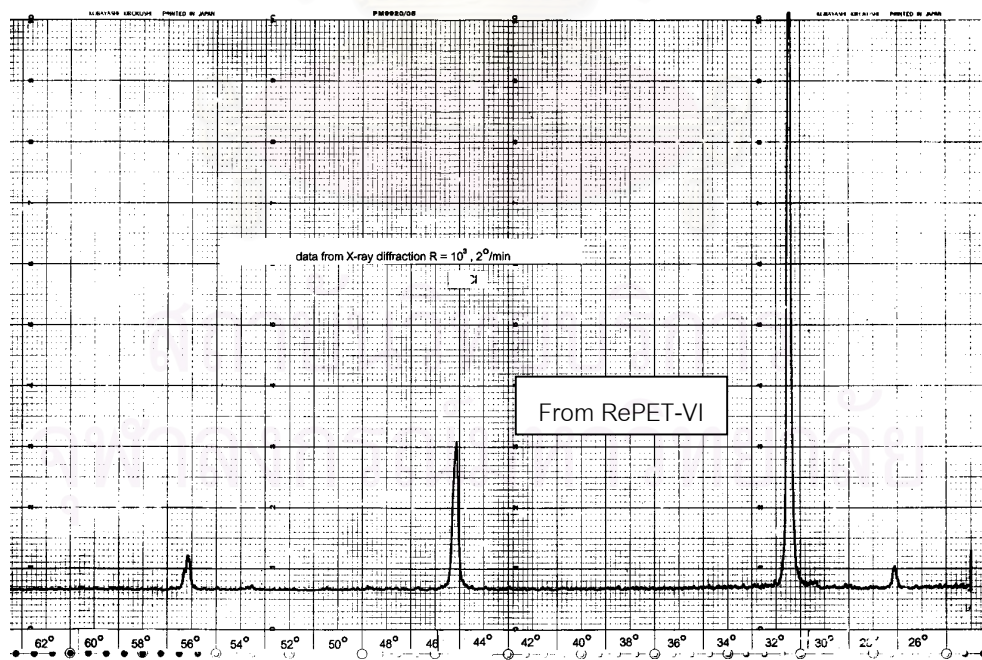
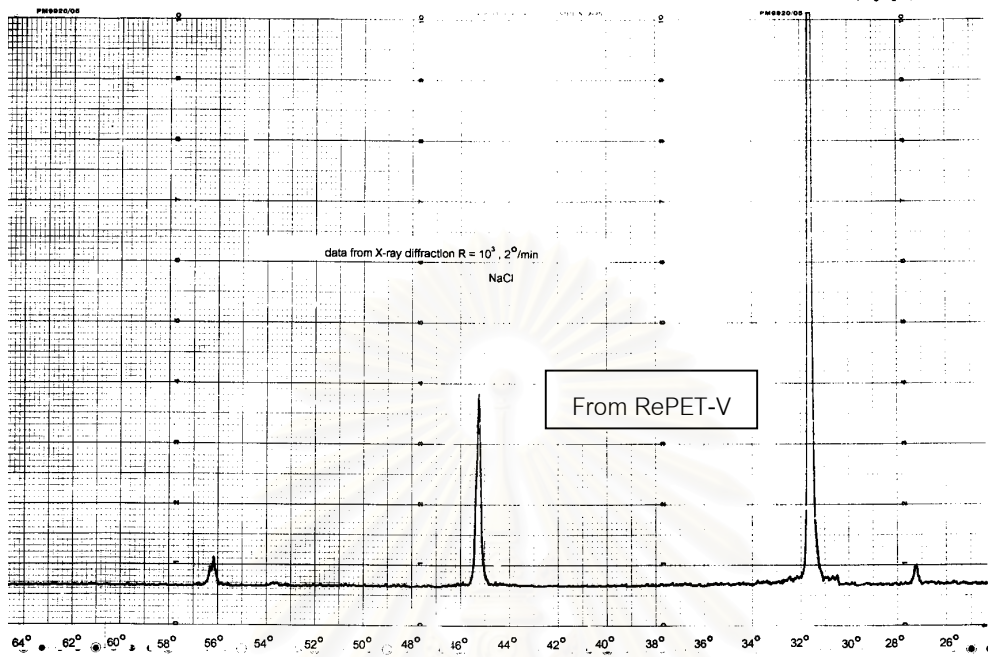


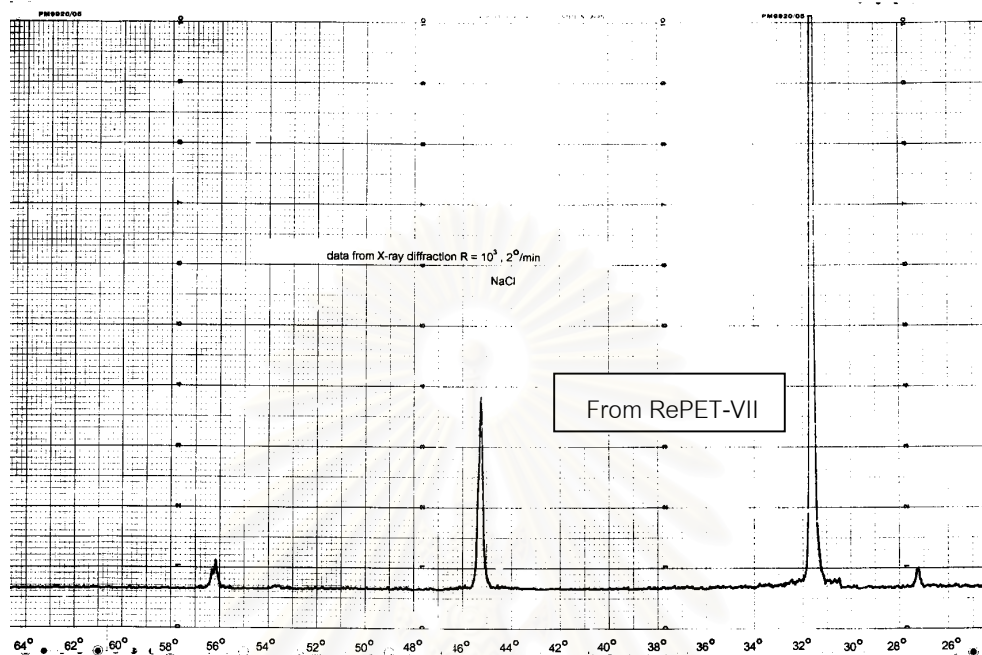


ก.3.2 X-Ray diffractogram ของโซเดียมคลอไรด์ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการรีไซเคิลที่วัดด้วยเครื่อง X-Ray diffractometer ใช้ range = 10^3 โดย $\theta = 2$ องศา/นาที







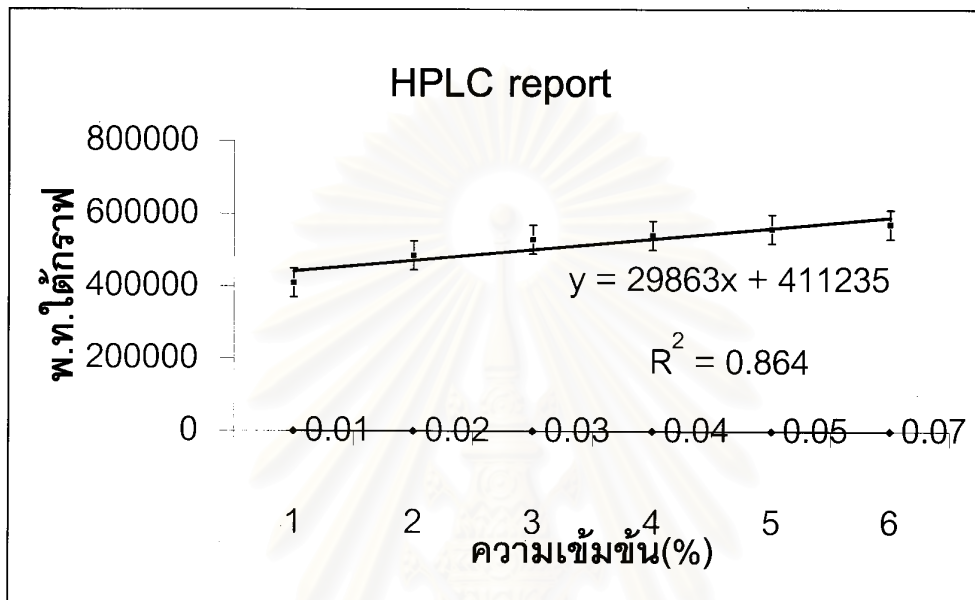


ก.4 การเตรียมกราฟและสมการมาตรฐานจากกรดเทรฟทาลิกเกรดมาตรฐานเพื่อใช้หาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากการย่อยสลายเพททางเคมี โดยมีขั้นตอนในการทำดังนี้

ก.4.1 นำกรดเทรฟทาลิกมาตรฐานละลายในเตตระไฮโดรฟูแรนชนิด HPLC grade โดยให้ความเข้มข้นต่างกัน 6 ความเข้มข้นคือ 0.01 0.02 0.03 0.04 0.05 และ 0.07 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

ความเข้มข้น (%w/v)	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้กราฟ
0.01	2.87	409301
0.02	2.88	484949
0.03	2.89	528973
0.04	2.87	540901
0.05	2.88	558704
0.07	2.91	571704

ก.4.2 นำสารละลายที่ได้ฉีดเข้าเครื่อง HPLC แล้วนำค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากเครื่องมาสร้างกราฟและสมการมาตรฐาน



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ก.4.3 โค้รมาโทแกรมของกรดเทรฟทาลิกมาตรฐานที่ได้จากเครื่อง HPLC ซึ่งใช้ในการเตรียมกราฟและสมการมาตรฐาน

START 05.06.10.47.

 STOP 2.87

C-R1A standard 0.01%
 SMPL # 00
 FILE # 8
 REPT # 141
 METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.87	99.9999		409301
		TOTAL	99.9999		409301

START 05.06.10.57.

 STOP 5.72

C-R1A standard 0.02%
 SMPL # 00
 FILE # 8
 REPT # 144
 METHOD 41


#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		0.55	0.9339		4529
0		2.88	97.9656		475083
0		5.72	1.1004		5336
		TOTAL	99.9999		484949

START 05.06.10.52.

 STOP 0.89

C-R1A standard 0.03%
 SMPL # 00
 FILE # 8
 REPT # 143
 METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		0.89	0.9351		4946
0		2.89	99.0649		524026
		TOTAL	100		528973

START 05.06.10.40.

 STOP 0.98

C-R1A standard 0.04%
 SMPL # 00
 FILE # 8
 REPT # 142
 METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.87	99.9999		540901
		TOTAL	99.9999		540901

STAR: 05.06.11.04.

2.88
 STOP 5.68

standard 0.05%

C-RUN
 SMPLE # 00
 FILE # 8
 REPT # 145
 METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
1		2.88	99.0175		553215
2		5.68	0.9824		5488
	TOTAL		100		558704

STAR: 05.06.11.32.

0.54
 STOP 2.91

standard 0.07%

C-RUN
 SMPLE # 00
 FILE # 8
 REPT # 150
 METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
1		0.54	0.9442		5398
2		2.91	99.0557		566306
	TOTAL		100		571704

ก.4.4 ค่าพื้นที่ใต้กราฟของกรดเทเรพทาติกจากการรีไซเคิลและจากโรงงานเมื่อวัดด้วยเทคนิค HPLC

ครั้งที่	ความเข้มข้น (%w/v)	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้กราฟ
Re-PET I	0.0288	2.51	386315
Re-PET II	0.0299	2.50	394077
Re-PET III	0.0365	2.51	376224
Re-PET IV	0.0231	2.83	372557
Re-PET V	0.0275	2.83	368190
Re-PET VI	0.0291	2.86	396978
Re-PET VII	0.0205	2.86	376764
Com- TA	0.0213	2.90	378259

ก.4.5 โคโรมาโทแกรมของกรดเทรฟทาลิกจากโรงงานและกรดเทรฟทาลิกที่ได้จากการ
รีไซเคิลโดยเครื่อง HPLC

START 10.03.11.23.

STOP

RePET-I

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 11322
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.51	99.9999		386315
	TOTAL		99.9999		386315

START 10.03.11.42.

STOP

RePET-II

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 11325
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.5	99.9999		394077
	TOTAL		99.9999		394077

START 10.03.11.35.

STOP

RePET-III

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 11324
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.51	99.9999		376224
	TOTAL		99.9999		376224

START 05.06.11.12.

STOP 3.63

RePET-IV

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 4
REPT 496
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.83	99.9999		374557
	TOTAL		99.9999		374557

START 05.06.11.17.

ATTEN 0.41
ATTEN 5

STOP 3.65 2.03

RePET-V

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 147
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		0.41	0.9152		3370
0		2.83	99.0847		364820
	TOTAL		99.9999		368190

START 05.06.11.22.

STOP 0.6 2.86

RePET-VI

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 148
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		0.6	1.0287		4083
0		2.86	98.9712		392894
	TOTAL		99.9999		396978

START 05.06.11.27.

STOP 0.97 2.86

RePET-VII

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 149
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.86	99.9999		376764
	TOTAL		99.9999		376764

START 00.00.00.00.

DATE 2107
TIME 930

STOP 3.99 2.9

COM-TA

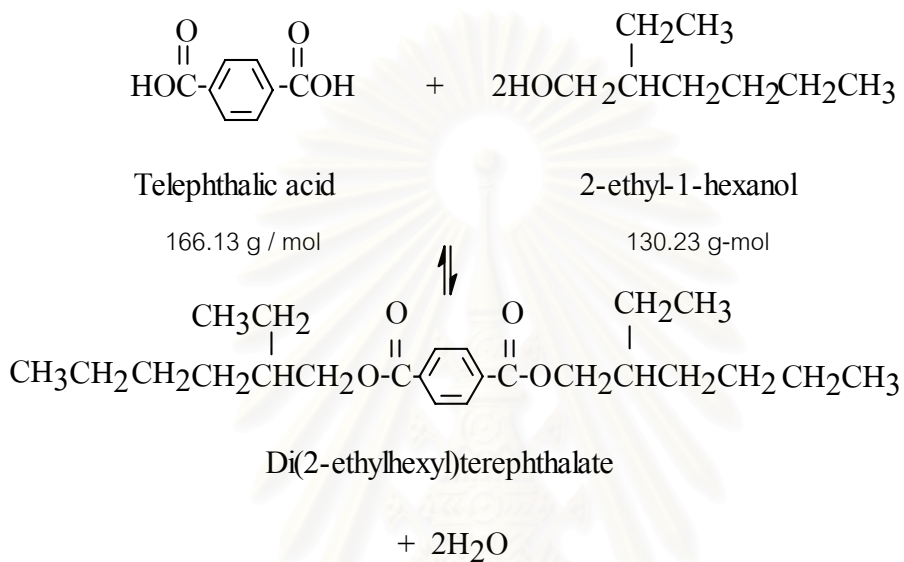
C-R1A
SMPL # 00
FILE # 4
REPT # 490
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.9	99.9999		378259
	TOTAL		99.9999		378259

ภาคผนวก ข

ข. การสังเคราะห์ Di(2-ethylhexyl)terephthalate จากกรดเทเรพทาติกที่ได้จากการรีไซเคิล

ข.1 คำนวณปริมาณสารตั้งต้น ผลผลิตและผลพลอยได้ใน การสังเคราะห์ Di(2-ethylhexyl)terephthalate



สมการที่เกี่ยวข้อง

$$\text{จำนวนโมล} = \frac{\text{น้ำหนักสาร}}{\text{น้ำหนักโมเลกุล}} \dots\dots\dots 1$$

$$\text{ความหนาแน่น} = \frac{\text{มวล}}{\text{ปริมาตร}} \dots\dots\dots 2$$

- จากสมการที่ 1 เมื่อใช้กรดเทเรพทาติก 30 กรัม จะมีจำนวนโมล = $30/166.13 = 0.1806$ mole และ ถ้าใช้ 2-ethyl-1-hexanol 0.3431 mole (หรือ 1.9 equivalent ต่อกรดเทเรพทาติก) จะหนัก = $0.3431 \times 130.23 = 44.68$ กรัม

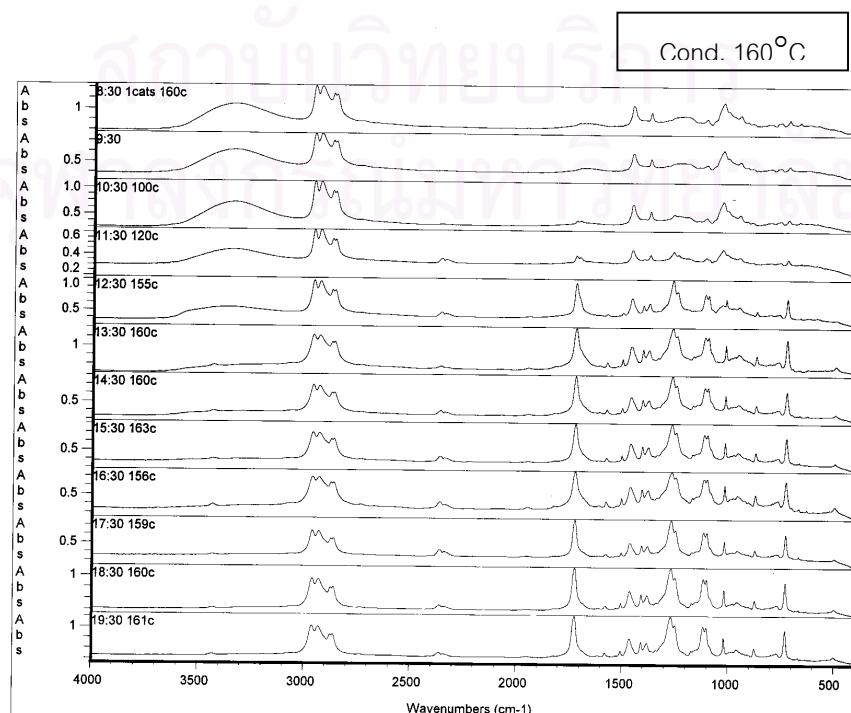
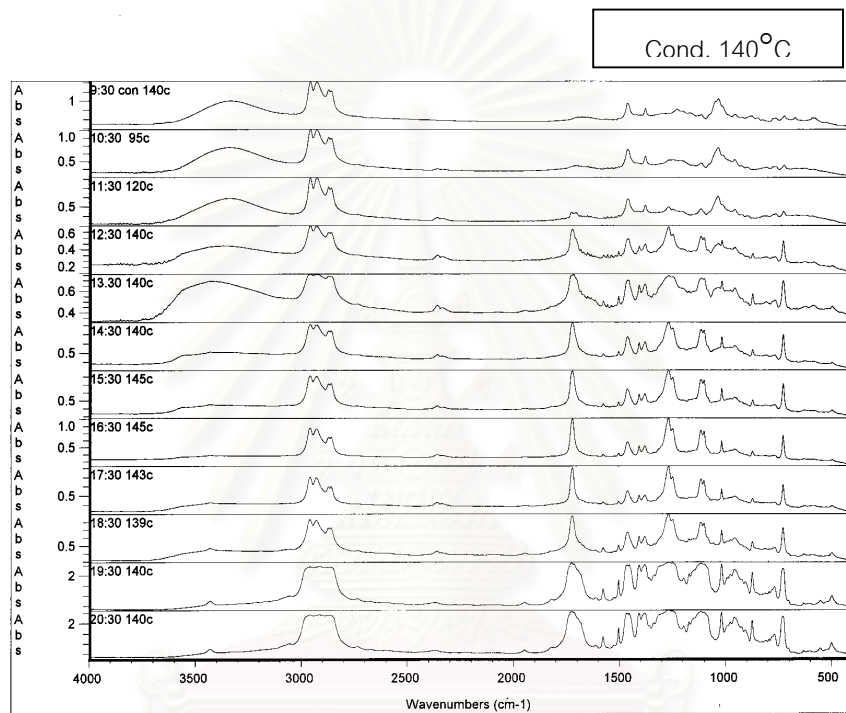
- 2-ethyl-1-hexanol ที่ใช้มีความหนาแน่น 0.833 g/cm^3 และจากสมการที่ 2 ดังนั้น 2-ethyl-1-hexanol 0.3431 mole มีปริมาตร = $44.68/0.833 = 53.6460$ มล.

เนื่องจากปริมาณกรดเทเรพทาติกที่ใช้มากกว่า 2-ethyl-1-hexanol ที่ใช้เมื่อเทียบโดยสมมูล ดังนั้นเมื่อเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ จะได้จำนวนโมลของน้ำที่ใช้เท่ากับจำนวนโมลของ 2-ethyl-1-hexanol ตั้งต้น หรือเท่ากับ 0.3431 โมล

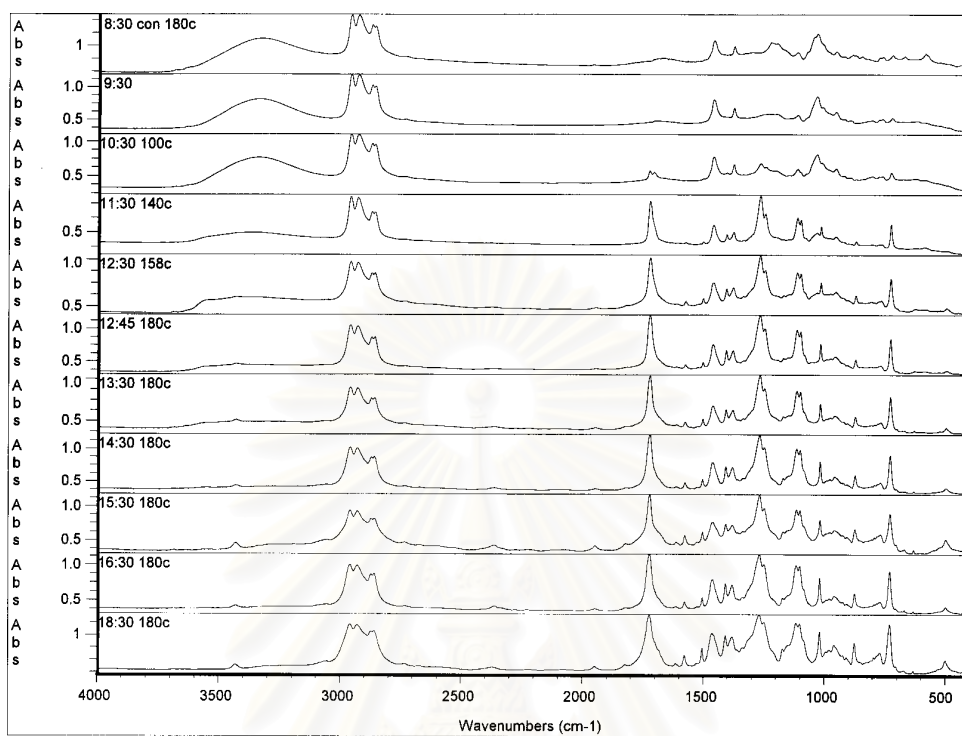
- จากสมการ 2 สามารถคำนวณปริมาตรน้ำที่ควรได้เมื่อเกิดปฏิกิริยา 100 %
= $18 \times 0.3431 = 6.175$ มล.

ข.2 การสังเคราะห์ Di(2-ethylhexyl)terephthalate จากกรดเทเรพทาสิกที่ได้จากการรีไซเคิล

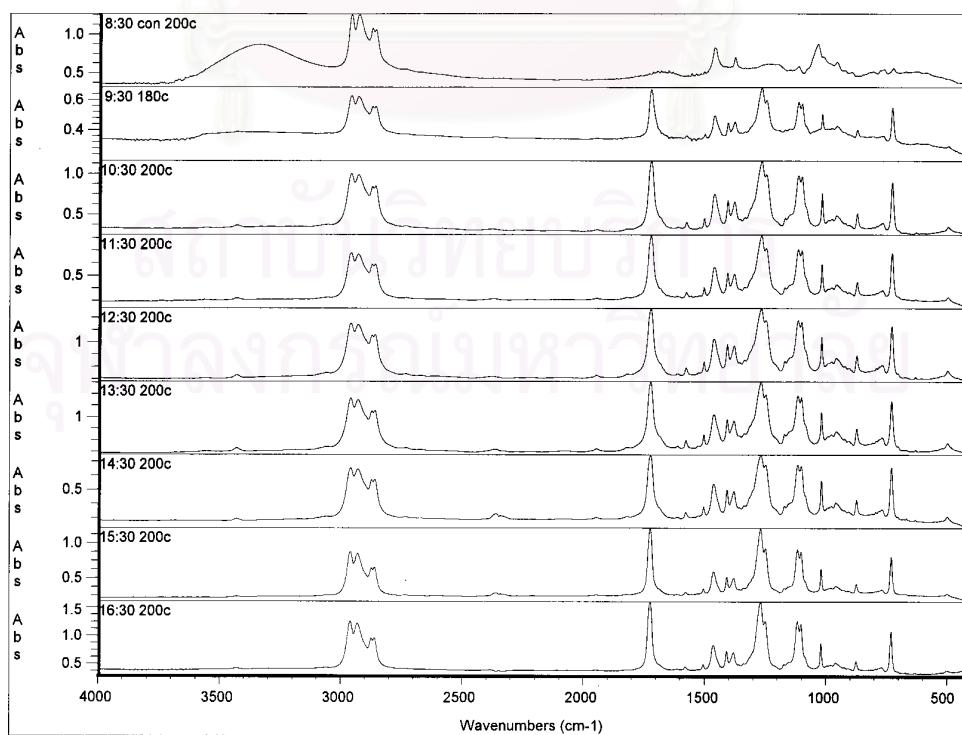
ข.2.1 FTIR สเปกตรัมแสดงหมู่ฟังก์ชันของผลผลิตที่ได้ที่อุณหภูมิ 140,160,180 และ 200 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ



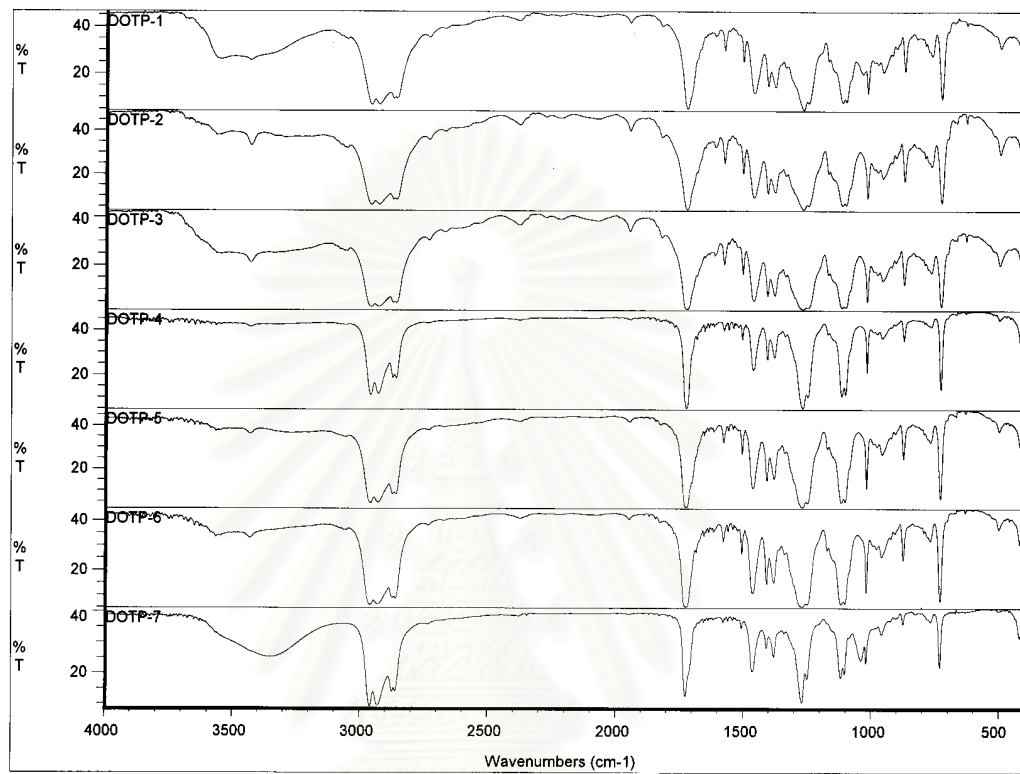
Cond. 180°C



Cond. 200°C

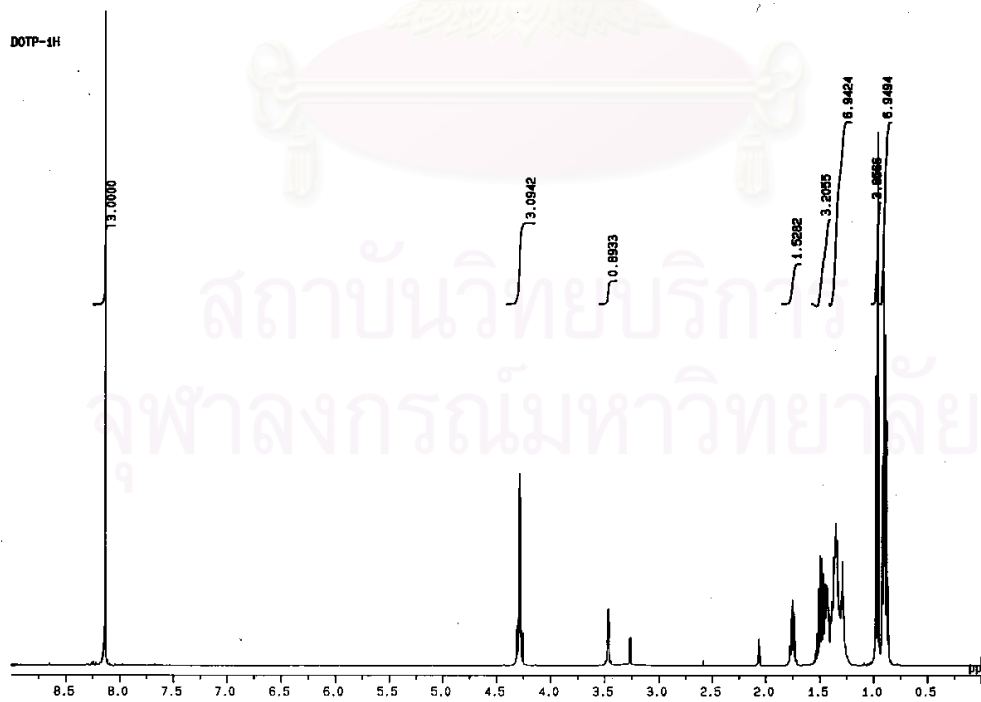
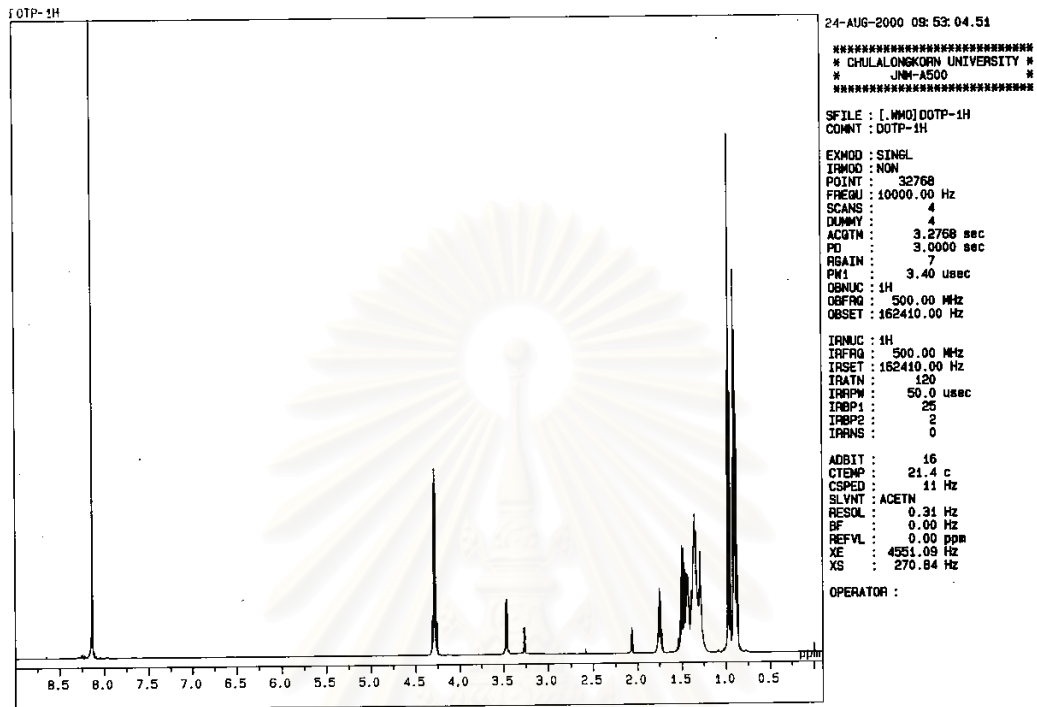


ข.2.2 FT-IR สเปกตรัมของ Di(2-ethylhexyl)terephthalate ที่สังเคราะห์ได้

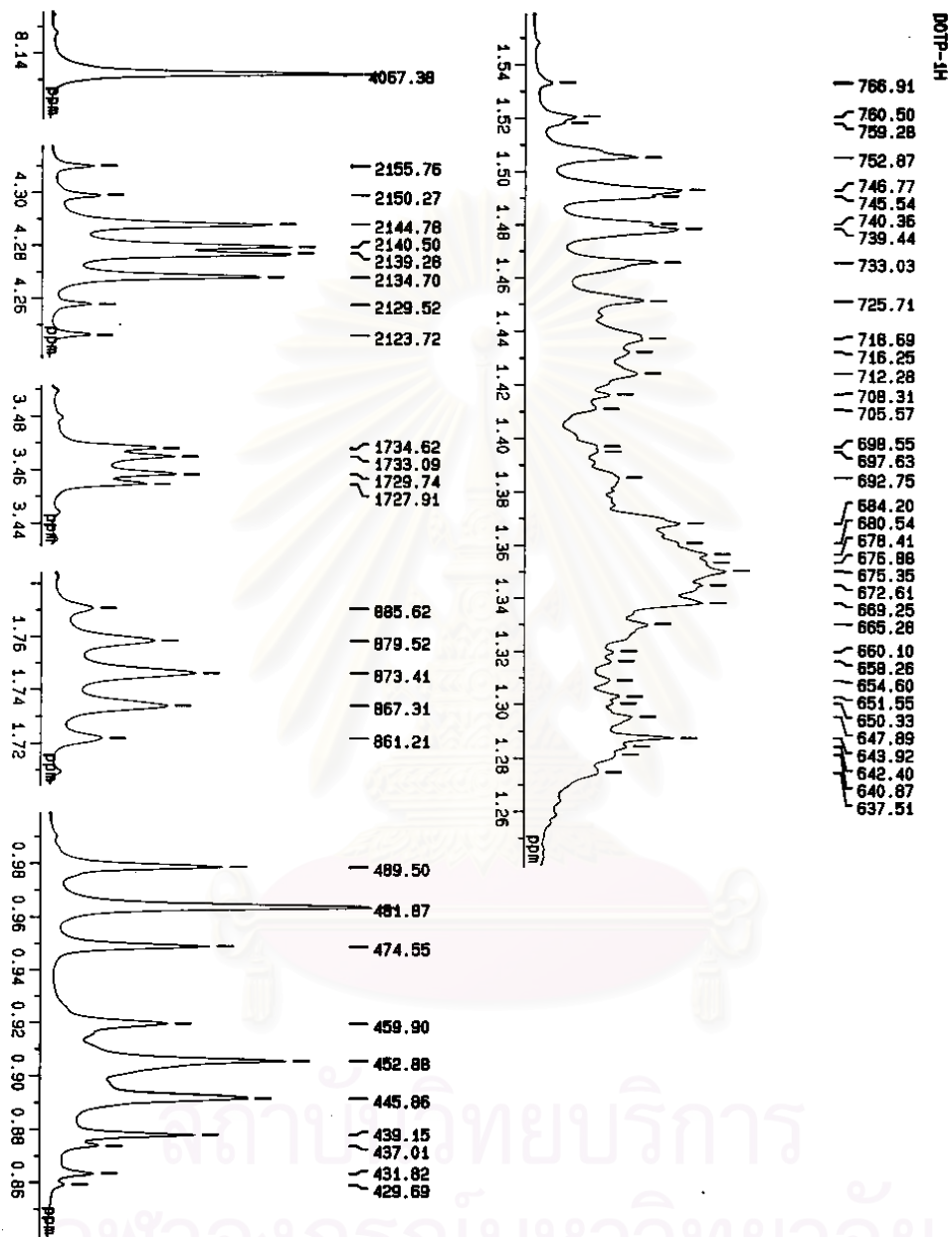


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

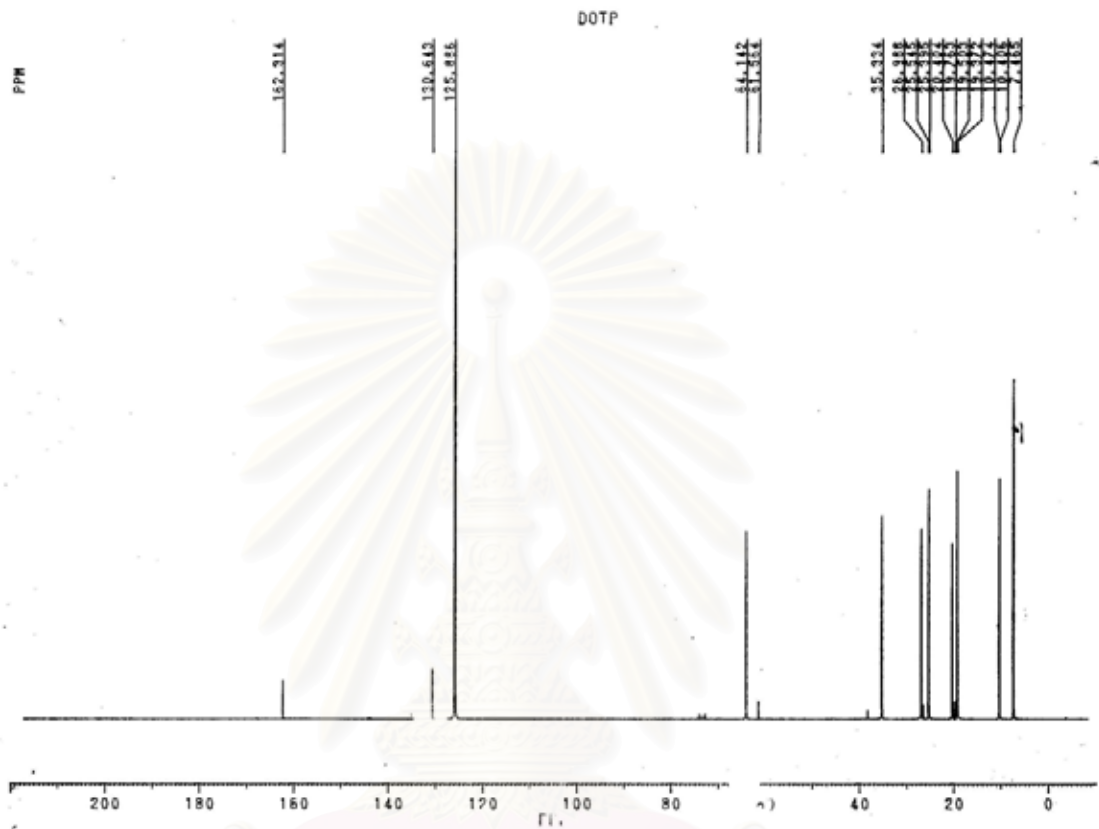
ข.2.3 $^1\text{H-NMR}$ สเปกตรัมของ Di(2-ethylhexyl)terephthalate ที่สังเคราะห์ได้



การแยกออกของพิกเนื่องจากถูกล้อมด้วยโปรตรอนต่างภาวะกัน



ข.2.4 ^{13}C -NMR สเปกตรัมของ Di(2-ethylhexyl)terephthalate ที่สังเคราะห์ได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

ค. การทดสอบสมบัติเฉพาะตัวและสมบัติในการใช้งานของพลาสติกไซเซออร์ที่เตรียมได้

ค.1 การทดสอบสมบัติเฉพาะตัวของ Di(2-ethylhexyl)terephthalate ที่สังเคราะห์ได้

ค.1.1 ความถ่วงจำเพาะที่หาด้วยเครื่อง pycnometer

น้ำหนัก pycnometer + น้ำ(B)	น้ำหนัก pycnometer + DOTP(A)	A/B
9.963	9.305	0.9340
	9.330	0.9365
	9.352	0.9387
ค่าเฉลี่ย	9.329	0.9364

ความถ่วงจำเพาะที่ 23/23 องศาเซลเซียส = A / B

เมื่อ A= น้ำหนักตัวอย่างที่ใช้

B= ความจุน้ำของ pycnometer ในหน่วยกรัม

ค.1.2 ดัชนีหักเหที่วัดจากเครื่อง Refractometer

พลาสติกไซเซออร์	Refractive index
DOTP	1.4770
	1.4710
	1.4685
ค่าเฉลี่ย	1.4722
ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน	0.0044

ค.1.3 ค่าความเป็นกรด

ค่าของกรด

ไตเตรด	น้ำหนักสาร (g)	ปริมาตรของ ไทเทรต (ml)	ปริมาตรหลัง ไทเทรต (ml)	ปริมาตรที่ใช้ ไทเทรต (ml)
ครั้งที่ 1	25.0101	5.90	7.10	1.20
ครั้งที่ 2	2.53210	7.10	8.30	1.20
BLANK	-	13.70	14.00	1.00

$$\text{Acid No.} = [(A - B) N \times 56.1] / C$$

- เมื่อ
- A = ปริมาตรของ NaOH หรือ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต
 - B = ปริมาตรของ NaOH หรือ KOH ที่ใช้ในการไทเทรต Blank
 - N = ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH หรือ KOH หน่วยเป็นนอร์มัล
 - C = น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้

ค.1.4 ค่า Ester content

ค่า Ester content

ตัวอย่างที่	น้ำหนักสาร (g)	ปริมาตรของไทเทรต (ml)	ปริมาตรหลัง ไทเทรต (ml)	ปริมาตรที่ใช้ ไทเทรต (ml)
1	2.1300	6.0	28.6	22.6
2	2.0284	13.4	35.9	22.5
BLANK	-	2.5	61.0	58.5

$$\text{Ester content} = [(D - E) N \times 56.1] / G - F$$

- เมื่อ
- D = HCl ที่ใช้ในการไทเทรต Blank (ml)

E = HCl ที่ใช้ในการไตเตรดตัวอย่าง (ml)

F = ค่าความเป็นกรดของตัวอย่าง

G = น้ำหนักสารตัวอย่าง

ค.2 การทดสอบสมบัติในการใช้งานของ Di(2-ethylhexyl)terephthalate ที่สังเคราะห์ได้

ค.2.1 ตารางการทดสอบความทนทานต่อแรงดึงของพลาสติกไซซีพีวีซี

พลาสติกไซเซออร์	แนวการขึ้นรูป	แรงดึงสูงสุด(N)	ความทนแรงดึง (N/mm ²)	มอดุลัส (N/mm ²)	
DOP	แนวเดียวกับการขึ้นรูป	70.58	341.6	4319	
		77.93	371.1	4404	
		66.04	330.2	3613	
		78.76	335.2	3764	
		58.00	358.0	4180	
		72.11	290.0	3491	
	แนวตรงข้ามการขึ้นรูป	63.03	360.6	3656	
		57.32	300.2	3892	
		67.64	268.9	3678	
		53.78	294.1	4418	
		61.21	268.9	3492	
		50.64	291.5	3989	
	DOTP	แนวเดียวกับการขึ้นรูป	71.77	254.6	3351
			70.94	358.8	6401
70.46			322.4	5637	
64.68			335.5	6245	
68.65			323.4	5319	
66.35			343.2	5860	
แนวตรงข้ามการขึ้นรูป		49.20	327.5	5353	
		51.27	234.3	3547	
		52.77	256.3	4028	
		54.51	251.3	4029	
		51.89	263.9	4252	
		54.12	259.4	4029	

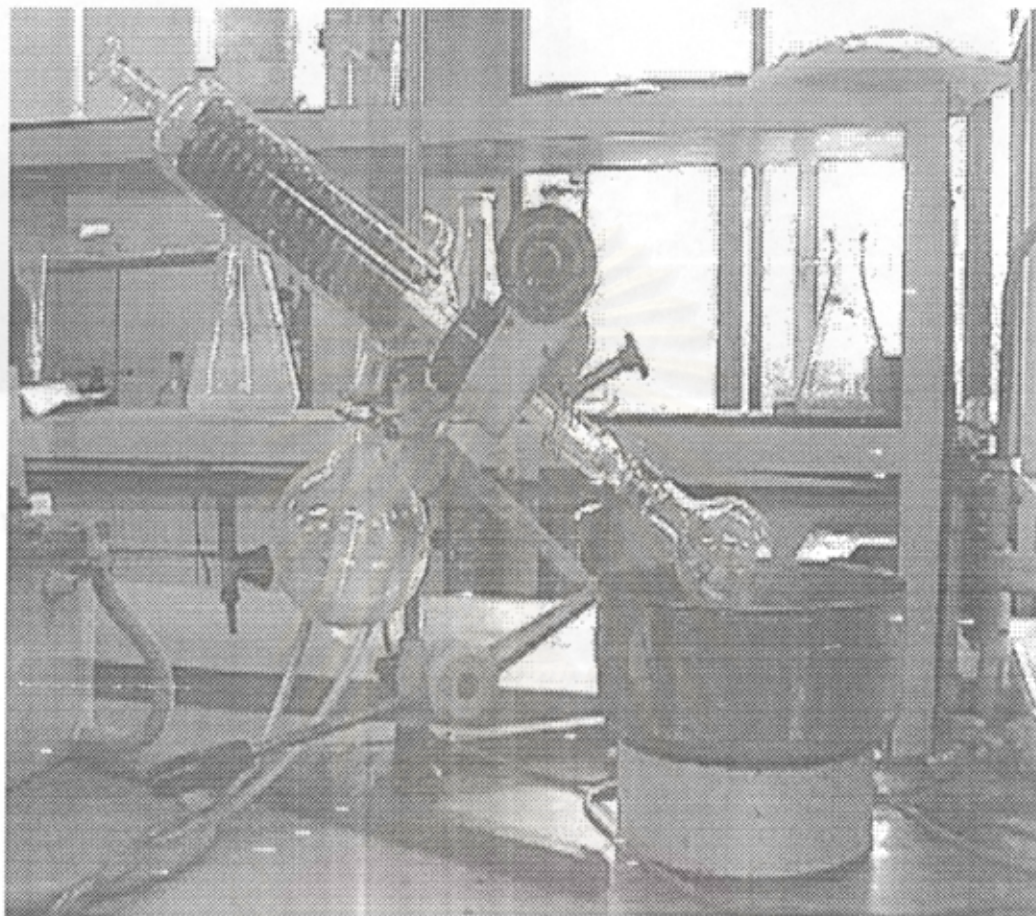
ค.2.2 oxygen index ของพีวีซีที่พลาสติกไซซ์ด้วย Di(2-ethylhexyl)terephthalate และ Di(2-ethylhexyl)phthalate ทั้งที่ใช้สารหน่วงไฟและไม่ใช้สารหน่วงไฟ Sb_2O_3

Oxygen index				
ครั้งที่	PVC + DOP	PVC + DOP + Sb_2O_3	PVC + DTOP	PVC + DTOP + Sb_2O_3
1	21.30	28.30	21.30	28.40
2	21.60	28.20	21.40	28.40
3	21.30	28.40	21.40	28.50
4	21.30	28.40	21.40	28.30
5	21.30	28.30	21.60	28.50
6	21.30	28.20	21.30	28.30
7	21.30	28.30	21.40	28.50
8	21.40	28.30	21.50	28.40
9	21.30	28.10	21.40	28.50
10	21.30	28.00	21.50	28.40
ค่าเฉลี่ย	21.33	28.25	21.42	28.42
ส่วนเบี่ยงเบน มาตรฐาน	0.11	0.13	0.09	0.08

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

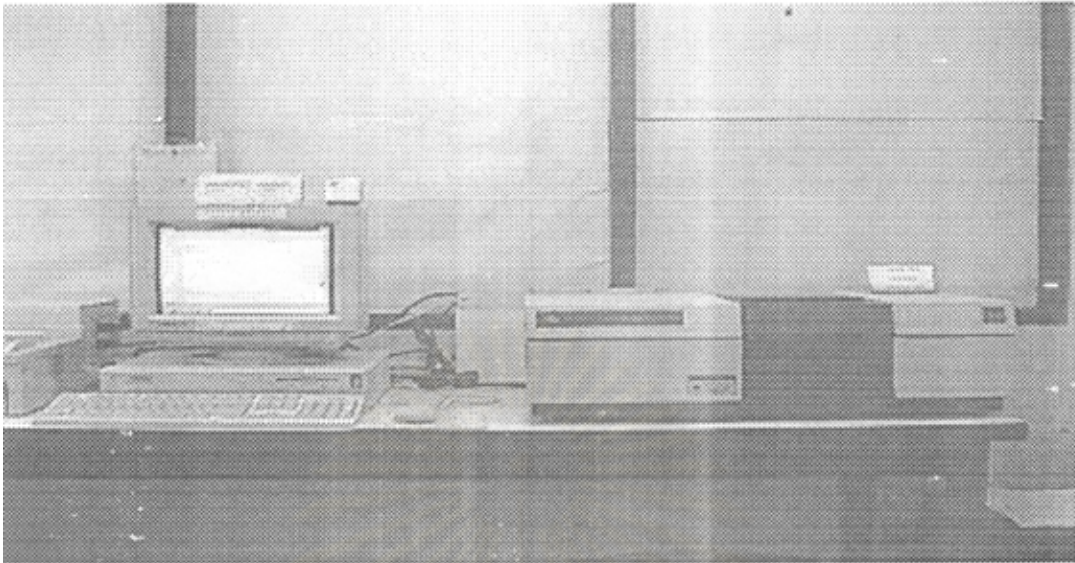
ภาคผนวก ง

อุปกรณ์ในการทำให้สารบริสุทธิ์ โดยการกลั่นและทำให้สูญญากาศ

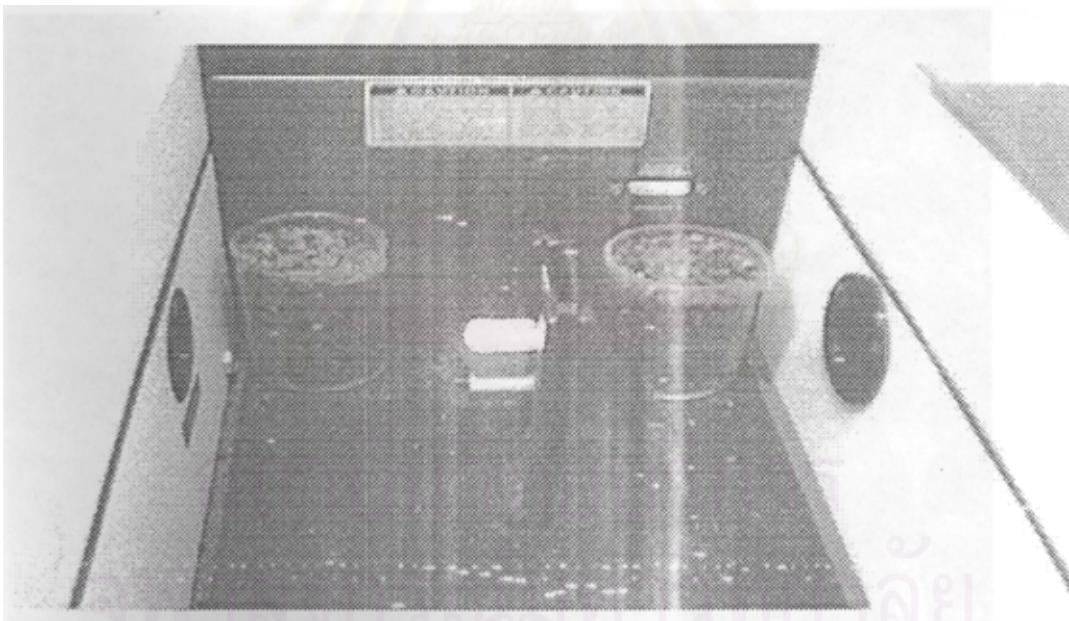


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

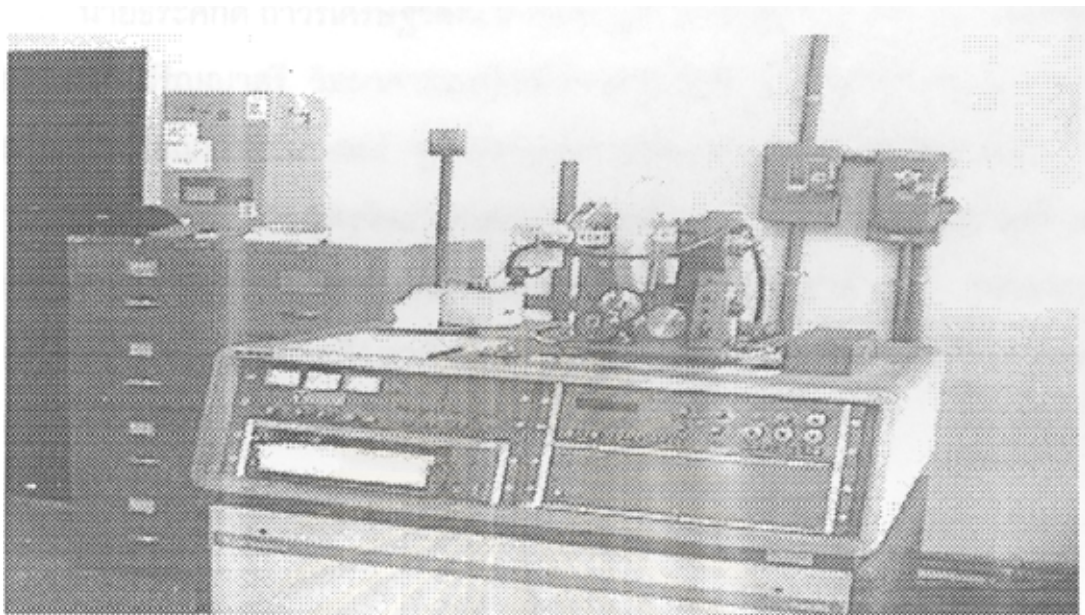
เครื่อง FT-IR Spectrophotometer



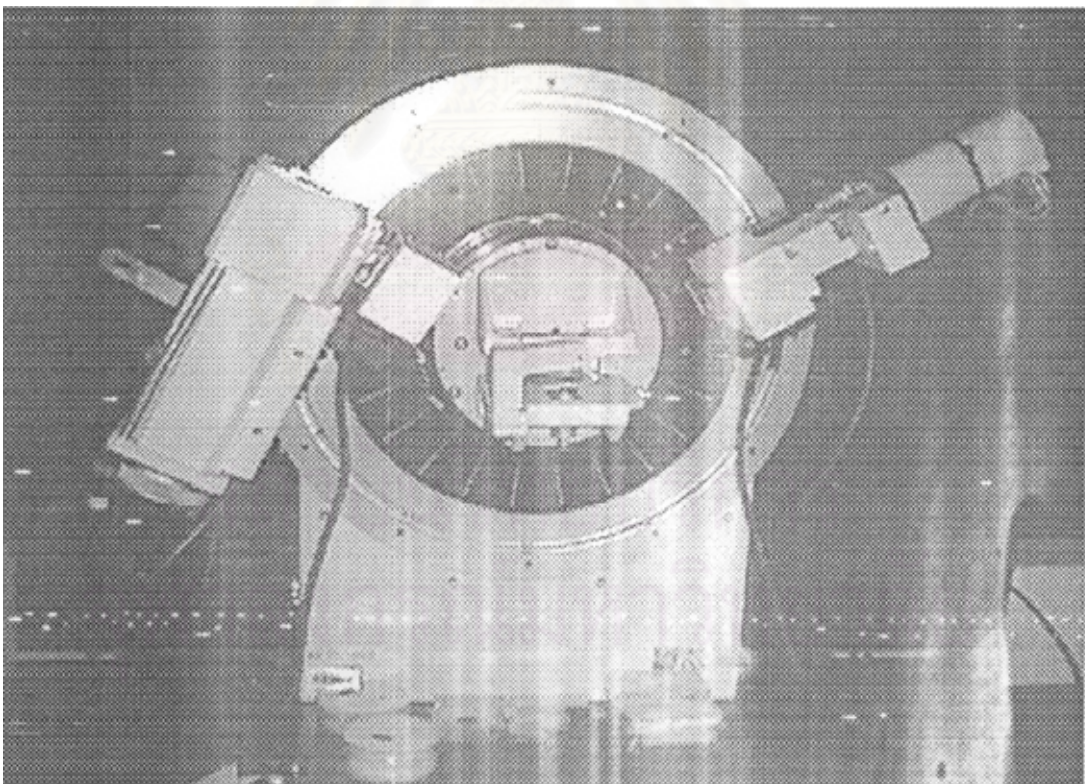
ที่ใช้ในงานทดสอบ



เครื่อง X-Ray Diffractometer



อุปกรณ์กำเนิดแสงและใส่สารตัวอย่าง



ประวัติผู้วิจัย

นายธีระศักดิ์ ถาวรเศรษฐ์วัฒน์ เกิดเมื่อวันที่ 10 กันยายน พ.ศ. 2518 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาพอลิเมอร์และสิ่งทอ จากภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2540 หลังจากนั้นเข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในภาคการศึกษาต้นของปีการศึกษา 2541 และสำเร็จการศึกษาในภาคปลายปีการศึกษา 2543 รวมระยะเวลาในการศึกษา 3 ปี



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย