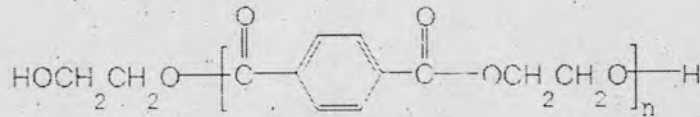


บทที่ 2

วารสารปริทรรศน์

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [1, 5]

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต [Poly(ethylene terephthalate)] หรือที่เรียกกันโดยทั่วไปว่า "เพ็ต" (PET) เป็นพอลิเอสเทอร์แบบเส้นที่อึดตัว มีสูตรโครงสร้างทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เพ็ตจัดว่าเป็นเทอร์โมพลาสติกที่มีความสำคัญในทางอุตสาหกรรมชนิดหนึ่ง แรกเริ่มถูกนำมาผลิตในรูปของเส้นใย ที่เรียกว่า "เส้นใยพอลิเอสเทอร์" โดยบริษัทดูปองต์ (Dupont) ของสหรัฐอเมริกา และบริษัทไอซีไอ (Imperial Chemical Industries Ltd.,ICI) ของสหราชอาณาจักร มีชื่อทางการค้าว่า แดครอน (Dacron[®]) และเทอริลีน (Terylene[®]) ซึ่งผู้ค้นพบเส้นใยชนิดนี้คือ วินฟิลด์และดิกสัน (Whinfield & Dickson) บริษัท The Calico Printers Association Ltd. ของประเทศอังกฤษ โดยพบว่า การนำกรดไดเบสิก (dibasic acid) ที่ประกอบด้วยโครงสร้างแบบแอโรแมติก มาใช้แทนโครงสร้างแบบอะลิฟาติก ทำให้ได้พอลิเอสเทอร์ที่มีจุดหลอมเหลวสูง และละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ยาก จึงเหมาะสำหรับการผลิตเป็นเส้นใยสิ่งทอและฟิล์ม



รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของเพ็ต

การพัฒนาและนำเพ็ตมาใช้ในงานด้านบรรจุภัณฑ์เริ่มขึ้นเมื่อปี ค.ศ. 1970 ในประเทศสหรัฐอเมริกา โดยมีการผลิตขึ้นในรูปของขวดน้ำดื่มและขวดน้ำอัดลมเพื่อทดแทนบรรจุภัณฑ์ที่ทำจากแก้ว ซึ่งมีอัตราการแตกและเสียหายสูง ทั้งนี้บรรจุภัณฑ์จากเพ็ตได้รับการยอมรับอย่างรวดเร็วและมีปริมาณการใช้งานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากเพ็ตมีสมบัติเด่นหลายประการ ดังนี้

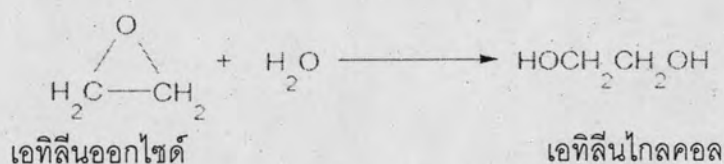
- (1) มีความทนทานต่อแรงกระแทกและการตกกระทบได้ดี จึงไม่แตกง่ายเหมือนแก้ว
- (2) มีความใส เหมาะกับการทำบรรจุภัณฑ์
- (3) น้ำหนักเบา เพียงหนึ่งในสิบของขวดแก้ว ทำให้ประหยัด และ ลดภาระในการขนส่ง
- (4) สามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ภายใต้ความดันสูงได้
- (5) ปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัส และไม่ทำให้รสชาติอาหารเสียไป

จากสมบัติของพืชที่เหนือกว่าวัสดุชนิดอื่นๆ ประกอบกับมีสมบัติเด่นที่เหมาะสมกับการนำมาใช้เป็นบรรจุภัณฑ์สำหรับอาหารต่างๆ เช่น ขวดน้ำมันพืช ขวดน้ำดื่ม และขวดน้ำอัดลม เป็นต้น [6]

2.1.1 วิธีการเตรียมวัตถุดิบ

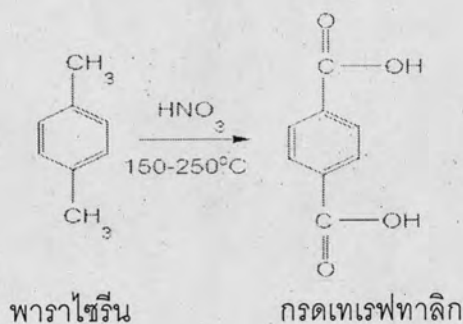
1. เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol)

สังเคราะห์จากปฏิกิริยาไฮเดรชันของเอทิลีนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บรรยากาศ ได้เอทิลีนไกลคอล เป็นของเหลวไม่มีสี จุดเดือด 197 องศาเซลเซียส ดังนี้



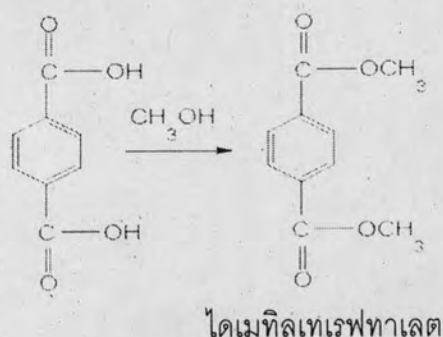
2. กรดเทเรพทาลิก (terephthalic acid)

สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา ออกซิเดชันของพาราไซลิดด้วยกรดไนตริกภายใต้ความดัน ที่อุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส หรือด้วยอากาศที่ความดัน 14 บรรยากาศ อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส มีโลหะโบรไมด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้กรดเทเรพทาลิกดังนี้



3. ไดเมทิลเทเรพทาเลต (dimethyl terephthalate)

นำกรดเทเรพทาลิกไปทำปฏิกิริยากับเมทานอล จะได้ไดเมทิลเทเรพทาเลตซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว มีจุดเดือด 142 องศาเซลเซียส ดังนี้

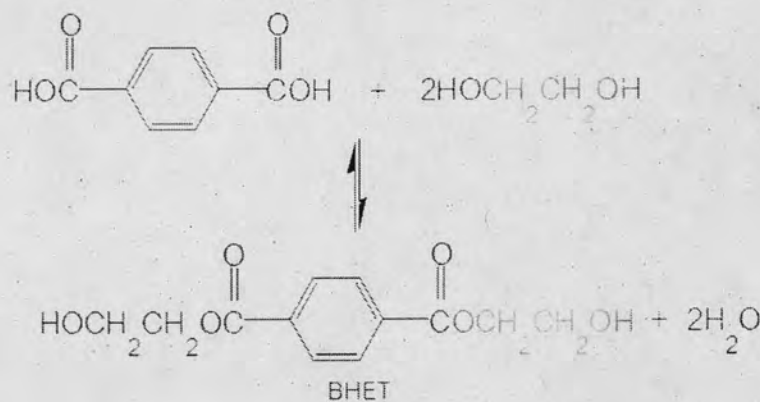


2.1.2 การสังเคราะห์พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต

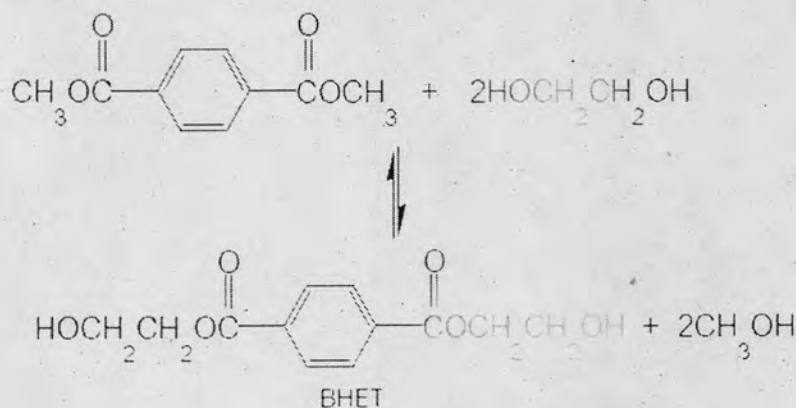
การสังเคราะห์พีที ทำได้โดยอาศัยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรง (direct esterification) ระหว่างกรดเทเรฟทาลิก (terephthalic acid; TPA) กับเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol; EG) หรืออาจใช้ปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate; DMT) กับเอทิลีนไกลคอล

ปฏิกิริยาการสังเคราะห์พีที ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 : กระบวนการในขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization) [1] ซึ่งเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนไกลคอล (EG) กับกรดเทเรฟทาลิก (TPA) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยานี้ คือ บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis-(2-hydroxyethyl terephthalate); BHET] และมีน้ำเป็นผลพลอยได้ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้

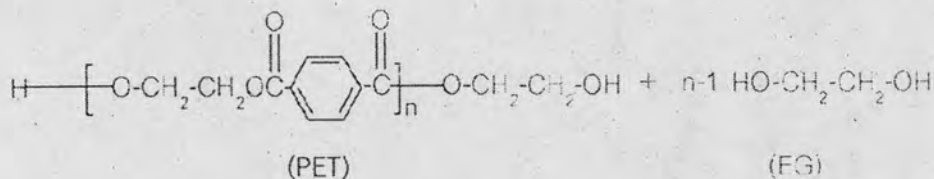
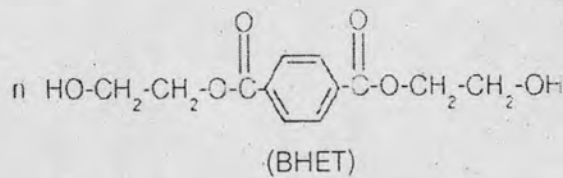
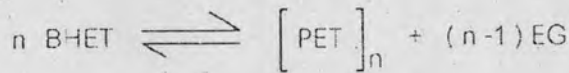


แต่ในกรณีที่ใช้ไดเมทิลเทเรฟทาเลตเป็นสารตั้งต้น ผลพลอยได้คือเมทานอล ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



น้ำหรือเมทานอล ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดออกไป เพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด

ขั้นตอนที่ 2 : กระบวนการในขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบหลอมเหลว (melt polymerization) ทำได้โดยให้ความร้อนกับ BHET จากขั้นตอนที่ 1 ที่อุณหภูมิ 270-285 องศาเซลเซียส ให้ความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาในขั้นนี้ คือ เฟ็ดที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงและได้เอทิลีนไกลคอลดั่งปฏิกิริยาต่อไปนี้



แต่เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบย้อนกลับได้ จึงต้องกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากระบบอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง เพื่อนำไปใช้งานต่อไป

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์เฟ็ด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผสม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ เช่น สารประกอบแอสีเตตของแมกนีเซียม สังกะสี แคลเซียม โคบอลต์ หรือแมงกานีส ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน เช่น แอนติโมนีออกไซด์ สารประกอบดีบุก หรือไททาเนียม เป็นต้น [7]

2.1.3 สมบัติและการนำไปใช้งาน [5]

เฟ็ดมีอุณหภูมิหลอมเหลว (melt temperature; T_m) อยู่ที่ 250-265 องศาเซลเซียส และมีอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (glass transition temperature; T_g) อยู่ที่ประมาณ 80 องศาเซลเซียส มีความเป็นฉนวนได้ดีที่อุณหภูมิห้อง สมบัติการละลายของเฟ็ด หากมีความเป็นผลึกสูงสามารถละลายได้เฉพาะในตัวทำละลายที่ให้โปรตอนที่อุณหภูมิห้อง เช่น กรดแอสिटิกที่ถูกแทนที่ด้วยคลอรีนหรือฟลูออรีน ฟีนอล และกรดไฮโดรฟลูออริกที่ปราศจากน้ำ แต่ถ้าอุณหภูมิสูงสามารถ

ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด เช่น แอโรแมติกคีโตน ไดบิวทิลฟทาเลต และไดบิวทิลซัลโฟน เป็นต้น ถ้ามีความเป็นอสัณฐาน สามารถละลายได้ในคลอโรฟอร์ม สามารถย่อยสลายได้ด้วยกรดดินประสิว และกรดกำมะถันเข้มข้น ว่องไวกับด่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้เพียยังมีความต้านทานแสงที่ดี

ในด้านการใช้งาน นิยมนำไปใช้งานในหลายอุตสาหกรรม ได้แก่

1. อุตสาหกรรมพลาสติก เช่น ของเด็กเล่น ชิ้นส่วนเครื่องใช้ไฟฟ้า ชิ้นส่วนรถยนต์
2. อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เช่น ขวดน้ำดื่ม ขวดน้ำอัดลม ขวดใส่ยาและสารเคมี
3. อุตสาหกรรมฟิล์ม เช่น ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เทปบันทึกเสียง
4. อุตสาหกรรมเส้นใยสิ่งทอ เช่น ผ้าพอลิเอสเตอร์ ผ้าพอลิเอสเตอร์ผสมฝ้าย (T/C)

2.2 การรีไซเคิล [8, 9]

การรีไซเคิลพลาสติกตามความหมายของ ASTM D5033-90 จะเป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิตหรือที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อทำผลิตภัณฑ์พลาสติกอีกครั้ง ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 4 ประเภท ดังนี้

1. การรีไซเคิลระดับที่ 1 (primary recycling) เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิตมาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เดิมหรือใกล้เคียง

2. การรีไซเคิลระดับที่ 2 (secondary recycling) เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการผลิตให้เป็นผลิตภัณฑ์แบบอื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่าพลาสติกชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก

3. การรีไซเคิลระดับที่ 3 (tertiary recycling) เป็นการนำขยะพลาสติกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป โดยมุ่งเน้นขยะพลาสติกจากแหล่งชุมชนหรือขยะพลาสติกที่ผ่านการคัดแยก ซึ่งกระบวนการที่ใช้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น กระบวนการไพโรลิซิส (pyrolysis) ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis) เป็นต้น

4. การรีไซเคิลระดับที่ 4 (quaternary recycling) เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

การรีไซเคิลเพียสามารถทำได้ทั้งแบบทางกายภาพและทางเคมี ซึ่งการรีไซเคิลทางกายภาพจะไม่มีกระบวนการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของพอลิเมอร์ แต่จำเป็นต้องแยกประเภทและทำความสะอาด ก่อนที่จะนำกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่ สำหรับการรีไซเคิลทางเคมีจัดเป็นเทคโนโลยีที่ได้รับการพัฒนาขึ้นเพื่อเปลี่ยนพอลิเมอร์น้ำหนักโมเลกุลสูงให้กลายเป็นสารเคมีที่มี

น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีชนิดต่างๆ รวมทั้งพอลิเมอร์หลากหลายประเภทได้อีกด้วย การรีไซเคิลทางเคมีเป็นกระบวนการที่ไม่จำเป็นต้องคัดแยกพลาสติกเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี มีความเฉพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยากับพลาสติกแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน ซึ่งผลผลิตที่ได้สามารถนำไปกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกสารโมเลกุลเล็กชนิดต่างๆ ออกจากกัน [8, 9]

2.2.1 การรีไซเคิลทางกายภาพ

การรีไซเคิลทางกายภาพ เป็นการรีไซเคิลโดยใช้กระบวนการทางกายภาพ กล่าวคือ เป็นการนำขยะพลาสติก ทั้งที่เป็นขยะจากกระบวนการผลิตและจากการบริโภคมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่อีกครั้ง โดยการนำไปบดผสมกับวัตถุดิบบริสุทธิ์หรือไม่ก็ได้ แล้วนำไปผ่านกระบวนการผลิตเพื่อผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดเดิมหรือเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่อีกครั้ง ซึ่งถือเป็นการรีไซเคิลระดับที่หนึ่งและระดับที่สองตามที่จำแนกไว้ใน ASTM D5033-90 ทั้งนี้พอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของขยะพลาสติกจะไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี การรีไซเคิลทางกายภาพสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี วิธีการแรกเรียกว่ากระบวนการรีเคลมเมชัน (reclamation process) นั้น ต้องการแยกขยะพลาสติกตามชนิดของพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบแล้ว นำไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์หรือเป็นเม็ดพลาสติกรีไซเคิล เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตอื่นๆ ต่อไป อีกวิธีหนึ่งเป็นการนำขยะพลาสติกซึ่งอยู่ในสภาพที่เป็นขยะผสมไปผ่านกระบวนการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ออกมาเลย เรียกวิธีการนี้ว่า กระบวนการจัดการขยะพลาสติกแบบคอมมิงเกิลด์ (Commingled Plastic Waste Processing) การรีไซเคิลทางกายภาพของพีดนิยมใช้การรีไซเคิลแบบรีเคลมเมชันมากกว่า เนื่องจากการรีไซเคิลแบบรีเคลมเมชันจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลากหลายมากกว่าและมีสิ่งเจือปนน้อยกว่า ซึ่งข้อเสียของการรีไซเคิลทางกายภาพทั้งสองวิธี คือ สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำรีไซเคิลทางกายภาพมักมีสมบัติที่ด้อยกว่าผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากเม็ดพลาสติกบริสุทธิ์ เช่น ในด้านความแข็งแรง เนื่องจากพอลิเมอร์ที่เป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์รีไซเคิลนั้นผ่านกระบวนการผลิตและกระบวนการรีไซเคิลมาแล้ว จึงอาจเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนและ/หรือการสลายตัวเชิงกลจากกระบวนการทั้งสองได้ ทำให้น้ำหนักโมเลกุลของพอลิเมอร์ลดลง ส่งผลให้ความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์ลดลงด้วย ซึ่งสมบัติเหล่านี้สามารถปรับปรุงได้ด้วยการเติมสารเติมแต่งที่เหมาะสมลงไป เช่น เติมสารตัวเติมชนิดเสริมแรง (reinforcing fillers) เป็นต้น

ในการรีไซเคิลพีดด้วยกระบวนการทางกายภาพนั้นสามารถทำได้หลากหลายวิธี เช่น

กิตติภูมิ กลัปดี และธีรศักดิ์ สรรพศิริ [10] นำพีดรีไซเคิล (recycled PET) มาผสมกับพอลิเอทิลีนชนิดความหนาแน่นสูง (HDPE) ด้วยเทคนิคการบดผสมแบบใหม่เทคนิคนี้ได้ใช้วิธีการ

บดเม็ดพลาสติกให้มีขนาด 0.11-1.19 มิลลิเมตร แทนการผสมโดยการใช้อัดรีด (extruder) มาเป็นการผสมโดยใช้เครื่องฟัลเวอร์ไรเซอร์ (pulverizer) โดยอัตราการใช้ในการผสม HDPE : recycle PET ที่ใช้ในการวิจัยคือ 10:90 20:80 30:70 40:60 50:50 โดยขึ้นทดสอบเตรียมได้จากการนำพลาสติกที่บดแล้วมาขึ้นรูปด้วยการฉีดและการอัดเข้าแม่แบบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ความทนแรงกระแทก ความทนแรงดึง และการยืดตัว ณ จุดขาดของพลาสติกผสมมีค่ามากขึ้น เมื่อเทียบกับพีอีรีไซเคิล อีกทั้งยังพบว่าดัชนีการไหล มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณของ HDPE โดยที่อัตราส่วน 20:80 มีสมบัติเชิงกลดีที่สุด

P. Alessandro และ P. Amabile [11] นำพีอีรีไซเคิลกับไฟเบอร์กลาสชนิดสั้นเพื่อใช้เป็นตัวเสริม นำมาผสมกันโดยใช้เครื่องซิงเกิลสกรู (single screw extruder) ด้วยอัตราส่วน 15 และ 30 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ผสมกันที่ช่วงอุณหภูมิ 100-130 องศาเซลเซียส จากนั้นนำมาฉีดเข้าแม่แบบเพื่อเตรียมขึ้นทดสอบ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า สมบัติทางกายภาพ เช่น ความทนแรงดึงยึด (Tensile strength) เทนไซมอดูลัส มีค่าสูงขึ้นและมีค่าสูงมากขึ้นเมื่อเติมไฟเบอร์กลาสมากขึ้น

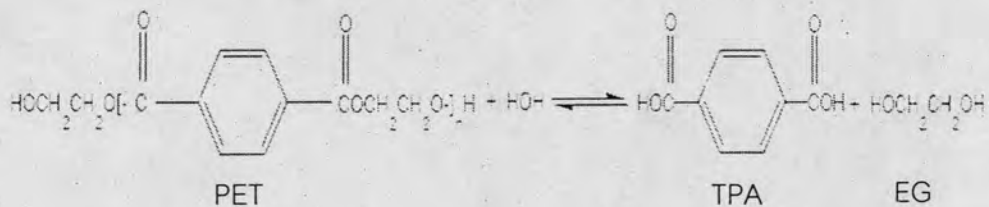
S. Palovan และ P. Sergio [12] นำเส้นใยพีอีรีไซเคิลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.13-0.17 มิลลิเมตร และมีความยาวเฉลี่ย 5 มิลลิเมตร มาใช้เป็นสารเสริมแรงในพอลิพลอพิลีน ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องอัดรีด (extruder) โดยใช้อัตราส่วนของเส้นใยพีอีรีไซเคิลในการผสมเป็น 3 5 และ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากนั้นนำมาฉีดเข้าแม่แบบเพื่อเตรียมขึ้นทดสอบ พบว่าเมื่อผสมเส้นใยรีไซเคิลพีอี Tensile strength เพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุด เมื่อใช้อัตราส่วนเส้นใยพีอี 5 เปอร์เซ็นต์ ความทนแรงกระแทกเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดเมื่อเติมเส้นใยพีอี รีไซเคิล 7 เปอร์เซ็นต์ ค่าการดึงยึดที่จุดขาด (elongation at break) ลดลง และ ค่าดัชนีการไหล (melt flow index) มีค่าลดลงมากขึ้นเมื่อเติมเส้นใยพีอีรีไซเคิลมากขึ้น และเมื่อตรวจสอบการเกาะติดพบว่าการผสมกันจะไม่เกิดแรงเกาะระหว่างโมเลกุล

2.2.2 การรีไซเคิลทางเคมี

ในการรีไซเคิลพีอีด้วยกระบวนการทางเคมีนั้นเป็นการรีไซเคิลระดับที่ 3 ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง เป็นการรีไซเคิลโดยการย่อยสลายพีอีด้วยกระบวนการทางเคมี เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ ที่สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารชนิดอื่น เช่น พีอีที่มีความบริสุทธิ์เหมือนพีอีที่สังเคราะห์ใหม่ หรือพอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไป ซึ่งการย่อยสลายพีอีสามารถทำได้หลายวิธีต่างๆ กันไปตามชนิดของสารย่อยสลาย ดังนี้

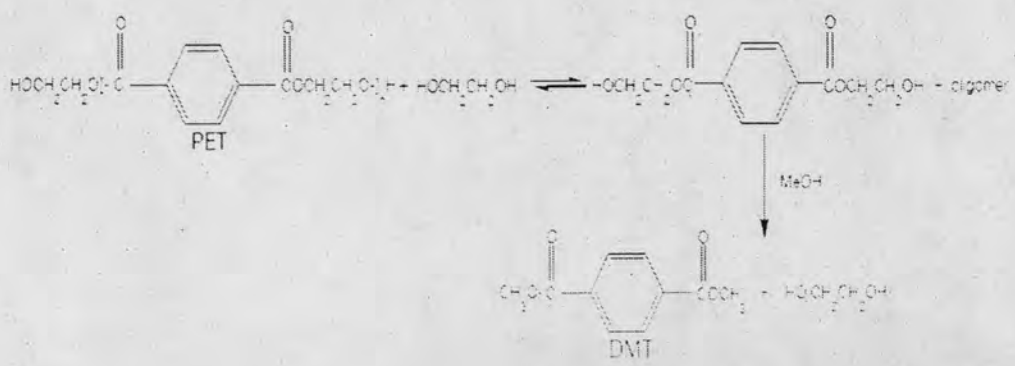
1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis)

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่ใช้น้ำเป็นสารย่อยสลาย โดยใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาบางชนิด หรือให้เกิดปฏิกิริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ใช้อุณหภูมิและความดันสูง) ซึ่งถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า ปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรไลซิส (acid hydrolysis) หรือใช้สารอัลคาไลม์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกว่า ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ไฮโดรไลซิส (alkaline hydrolysis) ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ กรดเทเรพทาติกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดเทเรพทาติกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์ด้วยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับมาใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมีข้อเสียหลายประการ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกิริยา การแยกผลผลิตที่ได้จาก เอทิลีนไกลคอล นอกจากนี้ การไฮโดรไลซิสเพ็ดต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่นานมาก ซึ่งปฏิกิริยาไฮดรอกซิลของเป็นดังต่อไปนี้



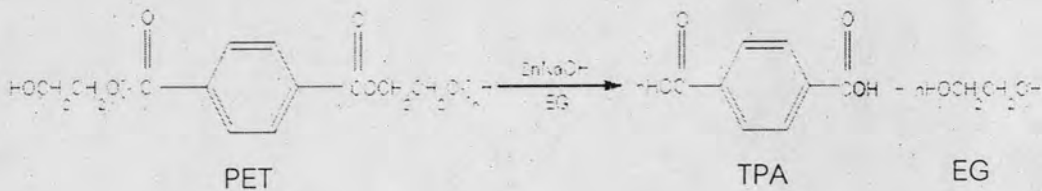
2. ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis)

การย่อยสลายเพ็ดด้วยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส เป็นการนำแอลกอฮอล์บางชนิดมาใช้เป็นสารย่อยสลายภายใต้ความร้อนและความดัน ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลเป็นสารย่อยสลายจึงมักเรียกกระบวนการนี้ว่า เมทาโนลิซิส (methanolysis) และผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ ไดเมทิลเทเรพทาเลตและเอทิลีนไกลคอล แต่เอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาสามารถละลายน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ยาก ทำให้มีปัญหาเกี่ยวกับการบำบัดน้ำเสีย ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิสสามารถแสดงได้ดังนี้



3. ปฏิกิริยาอัลคาไลเดคอมโพสิชัน (alkali decomposition)

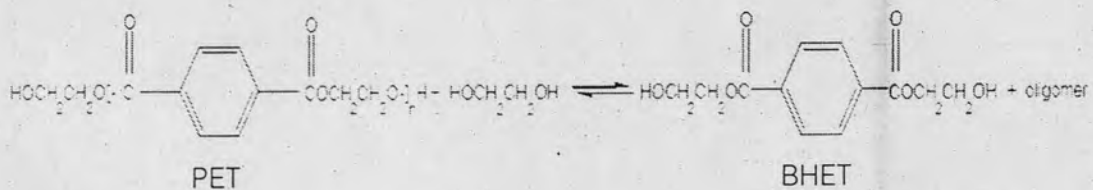
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง ข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ กรดเทรฟทาลิก และเอทิลีนไกลคอล ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



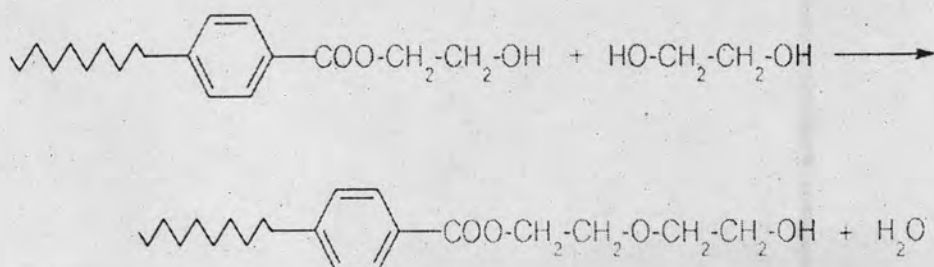
4. ปฏิกิริยาไกลโคลิซิส (glycolysis)

สำหรับไกลโคลิซิสเป็นการย่อยสลายพีอีทีโดยใช้ไกลคอลที่มากเกินไปจนเป็นสารย่อยสลาย ตัวอย่างของไกลคอลที่ใช้ เช่น เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol; EG) โพรพิลีนไกลคอล (propylene glycol; PG) และไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol; DEG) และใช้เกลือของโลหะ เช่น ซิงก์แอสีเตต เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้อุณหภูมิการย่อยสลายที่ 180-200 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้ คือ บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทรฟทาเลต [bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate; BHET] และโพลิโกลีเมอร์ (2-10 mers)

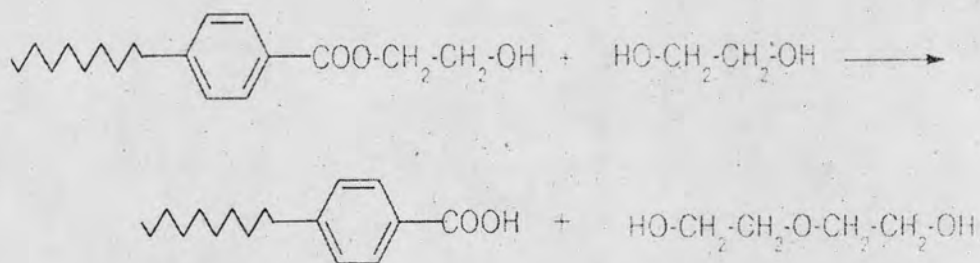
ปฏิกิริยาไกลโคลิซิสของพีอีที เป็นดังต่อไปนี้



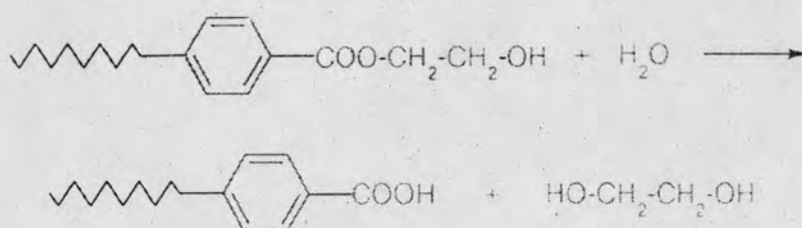
นอกจากนี้ อาจมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น ได้แก่ ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (etherification) ทำให้ได้น้ำดังนี้



หรือ ไดโอดีลีนไกลคอล (DEG) และสารที่ปลายโมเลกุลเป็นหมู่คาร์บอกซิล ดังนี้



ปฏิกิริยาข้างเคียงที่สำคัญอีกปฏิกิริยาหนึ่ง คือ ไฮโดรลิซิส ดังสมการ



โดยทั่วไปสารที่มีหมู่คาร์บอกซิลที่ปลายโมเลกุลจะทำปฏิกิริยากับไกลคอลที่มากเกินไปในเวลาต่อมาได้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ [13]

ที่ผ่านมาได้มีงานวิจัยในการรีไซเคิลพืดด้วยกระบวนการทางเคมีบ้างมากมาย ที่สำคัญ เช่น

S.R. Shukla และ M.R. Mathur [14] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชันของเส้นใยพอลิเอสเตอร์ 2 ชนิด คือ PET และ PBT (polybutylene terephthalate) กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยพบว่าเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของ PET จะมากกว่าของ PBT

F. Ligorati [15] ได้ย่อยสลายพืดที่มีขนาด 4 ถึง 35 เมช ด้วยเมทานอล ที่อุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 1 ถึง 150 บรรยากาศ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้ คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล

J.R. Campanelli และ คณะ [16] ได้ศึกษาอัตราการหลอมเหลวของพืดกับเอทิลีนไกลคอลโดยใช้น้ำมากเกินไปที่อุณหภูมิ 250 265 280 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ขึ้นกับอุณหภูมิ ความเข้มข้นของเอทิลีนไกลคอล และหมู่เอสเทอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์

G. Xi และ คณะ [17] ได้ศึกษาการเกิดดีพอลิเมอร์ไรเซชันของเพ็ดเพื่อให้ได้บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรฟทาเลต [bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate; BHET] โดยการย่อยสลายเพ็ดด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิสที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ด ตั้งแต่ 0.5 ถึง 6 ใช้ซิงก์แอซีเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักต่าง ๆ กัน ตั้งแต่ 0-1.5 เปอร์เซ็นต์ และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 1-5 ชั่วโมง ซึ่งจากการทดลองพบว่า เมื่ออัตราส่วนโดยน้ำหนักของเอทิลีนไกลคอลต่อเพ็ดที่ใช้มีค่าสูงขึ้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานมากขึ้น ทำให้ได้มอนอเมอร์ออกมาในปริมาณมากขึ้น

M. Ghaemy และ K. Mossaddegh [18] ได้ย่อยสลายเพ็ดด้วยเอทิลีนไกลคอล ที่อัตราส่วนต่างกัน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิดได้แก่ ซิงก์แอซีเทต เลดแอซีเทต โคบอลต์แอซีเทต และ แมงกานีสแอซีเทต เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดังแต่ 1 จนถึง 10 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 198 องศาเซลเซียส ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมล ระหว่างเพ็ดต่อเอทิลีนไกลคอลมีค่าสูงขึ้น ปริมาณ BHET มีค่ามากขึ้นและคงที่ที่อัตราส่วนโดยโมล ประมาณ 1/8.5 เวลาที่ได้ปริมาณมากที่สุดคือ 8 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์ โดยที่ตัวเร่งที่ดีที่สุดคือ ซิงก์แอซีเทต โดยที่ภาวะที่กล่าวมานี้ได้ปริมาณ BHET ปริมาณ 75 เปอร์เซ็นต์

N.E. Ikladios และ คณะ [19] ได้ศึกษาการดีพอลิเมอร์ไรเซชันของเพ็ด โดยใช้ปฏิกิริยาไกลโคไลซิสด้วยโพรพิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างเพ็ดต่อโพรพิลีนไกลคอลต่าง ๆ กัน ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และใช้ซิงก์แอซีเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลผลิตไกลโคไลซ์ไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแมสสเปกโตรเมทรี (Mass Spectrometry; MS) อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy; IR) และเจลเพอเมชันโครมาโทกราฟี (Gel Permeation Chromatography; GPC) พบว่าผลผลิตไกลโคไลซ์ที่ได้ประกอบด้วยไดเมอร์ และไตรเมอร์ของ BHET เป็นส่วนใหญ่ และไม่พบมอนอเมอร์อยู่ โดยอัตราส่วนระหว่างไดเมอร์กับไตรเมอร์สูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยน้ำหนักของโพรพิลีนไกลคอลเป็น 40-60 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งทำให้เกิดการดีพอลิเมอร์ไรเซชันขึ้นมาก

J.W. Chen และ คณะ [20] ได้ย่อยสลายเพ็ดด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินพอ และใช้ซิงก์แอซีเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลามากกว่า 8 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้จากการย่อยสลายส่วนใหญ่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ ไดเมอร์ และไตรเมอร์

S. Baliga และ W.T. Wong [21] ได้ย่อยสลายขวดน้ำดื่มที่ทำจากพีตด้วยวิธีไกลโคไลซิส โดยใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไป ณ อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพวกโลหะแอสเทต 4 ชนิด คือ เลดแอสเทต โคบอลต์แอสเทต แมงกานีสแอสเทต และซิงก์แอสเทต เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลที่ได้จากปฏิกิริยาสวนใหญ่ประกอบด้วย BHET (มากกว่า 75 เปอร์เซ็นต์) และ ไดเมอร์ จากการศึกษาไม่พบโพลิโกลิเมอร์ขนาดใหญ่ของพีตอยู่เลย นอกจากนี้ยังพบว่า ซิงก์แอสเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด และ พบว่าผงสีซีเขียวที่ผสมอยู่ในขวดพีตไม่มีผลต่อปฏิกิริยาการย่อยสลายด้วยวิธีไกลโคไลซิส

C.Y. Kao และ คณะ [22] ได้ศึกษาเกี่ยวกับผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาการย่อยสลายพีตด้วยวิธีไกลโคไลซิส ซึ่งใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นสารย่อยสลาย โดยศึกษาจากการทดสอบด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry; DSC) และได้เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 5 ชนิด คือ โคบอลต์แอสเทต คูปริก-แอสเทต แมงกานีสแอสเทต โซเดียมแอสเทต และซิงก์แอสเทต พบว่าซิงก์แอสเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด เพราะสามารถทำให้สายโซ่พอลิเมอร์ขาดออกจากกัน และยังทำให้ได้โพลิโกลิเมอร์ที่มีขนาดเล็ก ช่วยให้อัตราการเกิดดีพอลิเมอร์เชนเกิดขึ้นได้รวดเร็วยิ่งขึ้น

U.R. Vaidya และ V.M. Narkarni [23] ได้ศึกษาการย่อยสลายพีตด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยใช้โพรพิลีนไกลคอลในอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างพีตต่อโพรพิลีนไกลคอล เท่ากับ 37.5:62.5 50:50 และ 62.5:37.5 โดยใช้ซิงก์แอสเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ผลผลิตไกลโคไลซ์ที่ได้ส่วนใหญ่ประกอบด้วยไดเมอร์หรือไตรเมอร์ และโพลิโกลิเมอร์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่ที่ปลายโมเลกุล ซึ่งประสิทธิภาพของการย่อยสลายเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณโพรพิลีนไกลคอลที่ใช้สูงขึ้น และได้ทำการทดลองต่อมา โดยใช้เอทิลีนไกลคอลแทนโพรพิลีนไกลคอล พบว่า เมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินไป (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพีตต่อเอทิลีนไกลคอลเท่ากับ 37.5:62.5) ทำให้ได้ผลผลิตไกลโคไลซ์ที่ประกอบด้วย BHET เป็นส่วนใหญ่

สำหรับผลที่ได้จากการย่อยสลายพีตด้วยปฏิกิริยาเหล่านี้ สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นๆ ได้ดังตัวอย่างต่อไปนี้

Pimpan. และ คณะ [24] นำขวดพีตที่ใช้แล้ว ทั้งขวดน้ำดื่มและน้ำอัดลมมาย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยใช้ไกลคอลที่มากเกินไป ได้แก่ เอทิลีนไกลคอล (EG) โพรพิลีนไกลคอล (PG) และไดเอทิลีนไกลคอล (DEG) ในภาวะที่มีซิงก์แอสเทตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับมาเลอิกแอนไฮไดรด์ และนำไปผสมกับสไตรีนมอนอเมอร์

ตามลำดับ เพื่อเตรียมเป็นพอลิเอสเตอร์เรซินไม่อิ่มตัว หรือ ยูพีอีเรซิน (unsaturated polyester (UPE) resin) ซึ่งสามารถทำให้แข็งตัวที่อุณหภูมิห้องด้วยการเติมเมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ (methyl ethyl ketone peroxide, MEKPO) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวริเริ่ม และโคบอลต์ออกโทเอต (cobalt octoate) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ชนิดของไกลคอลที่ใช้ในการย่อยสลายขวดพีอีมีผลต่อคุณลักษณะและสมบัติยูพีอีเรซินที่ได้

Thavornsetawat และ คณะ [25] นำขวดพีอีที่ใช้แล้วมารีไซเคิลด้วยกระบวนการทางเคมี โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเร่งปฏิกิริยาในเอทิลีนไกลคอลที่ปราศจากน้ำ ณ อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการรีไซเคิล คือ กรดเทเรพทาติกที่มีความบริสุทธิ์ 92 เปอร์เซ็นต์ เมื่อนำกรดเทเรพทาติกที่ได้มาทำปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรงกับ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้ไดออกทิลเทเรพทาเลต หรือดีไอพีที (dioctyl terephthalate, DOTP) ซึ่งเป็นของเหลวใส สีเหลืองอ่อน มีความถ่วงจำเพาะ 0.936 ดัชนีหักเห 1.472 และค่าของกรด 0.0044 มิลลิกรัมของโพแตสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม ซึ่งพบว่าดีไอพีทีที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปใช้เป็นพลาสติกไซเคอร์สำหรับพีวีซีได้เช่นเดียวกับ ไดออกทิลฟทาเลต หรือดีไอพี (dioctyl phthalate, DOP)

Saravari และ คณะ [26] ได้นำขวดพีอีที่ใช้แล้ว มาย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยใช้ โพรพิลีนไกลคอล (PG) เป็นสารย่อยสลาย ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของพีอีต่อ PG เป็น 37.5:62.5 ในภาวะที่มีซิงก์แอซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตไกลโคไลซ์ที่ได้นำมาทำปฏิกิริยากับ น้ำมันถั่วเหลืองและโทลูอินไดไอโซไซยาเนต (toluene diisocyanate, TDI) เพื่อสังเคราะห์เป็น น้ำมันยูรีเทน (urethane oil) น้ำมันยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของเหลวความหนืดต่ำ มีสีเหลือง ซึ่งฟิล์มจากน้ำมันยูรีเทนที่สังเคราะห์ได้เหล่านี้มีความยืดหยุ่นและความทนทานต่อการขีดข่วนที่ต่ำกว่าฟิล์มจากน้ำมันยูรีเทนทางการค้า

อีกแนวทางคือการนำขวดพีอีที่ใช้แล้วมาย่อยสลายด้วยปฏิกิริยาไกลโคไลซิส โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นสารย่อยสลาย ในภาวะที่มีซิงก์แอซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะได้ผลผลิตไกลโคไลซ์ที่มีส่วนประกอบของ BHET และ โอลิโกเมอร์ ซึ่งสามารถนำกลับมาผลิตเป็นพีอีบรรจุขวดได้อีกครั้ง

Tomita [27] ทำพอลิคอนเดนเซชัน BHET ด้วยการปั่นด้วยรอบ (60,120 รอบต่อนาที) และ ใช้ซิงก์แอซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในอัตราส่วน 0.0001 โมล/โมล BHET ทำในระบบเปิดและระบบบรรยากาศไนโตรเจน ณ อุณหภูมิ 283 องศาเซลเซียส พบว่าการทำปฏิกิริยาในบรรยากาศ

ไนโตรเจนด้วยรอบการปั่น 120 รอบต่อนาที พอลิเมอร์ที่ได้จะมีความหนืดมากกว่าและมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าการปั่น 60 รอบ/นาที และ การทำปฏิกิริยาในระบบเปิดและในบรรยากาศไนโตรเจนไม่ส่งผลต่อความหนืดของพอลิเมอร์ที่ได้

Shah และ คณะ [28] ศึกษาการพอลิเมอไรเซชันของ BHET โดยใช้เวลาพอลิเมอไรเซชัน 60 นาที ณ อุณหภูมิ 283 ± 1 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไนโตรเจน ภายใต้การลดความดัน ใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 0.0002 โมล/โมล BHET รวมทั้งทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ คือ โพแทสเซียมไทเทเนียมออกซาลेट (KTiOx) ไดบิวทิลินทินออกไซด์ ($\text{SnO}(\text{But})_2$) แอนติโมนีไตรออกไซด์ (Sb_2O_3) แมงกานีสแอสีเทต โซเดียมแอสีเทต เลดแอสีเทต โดยพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงพอลิเมอไรเซชันนั้นเรียงลำดับได้ คือ $\text{Ti} > \text{Sn} > \text{Sb} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb}$ รวมทั้งได้ศึกษาถึงผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 0.00005-0.00025 โมล/โมล BHET พบว่ามีปริมาณที่เหมาะสมที่สุดของตัวเร่งแต่ละชนิด คือ $\text{Ti} = 0.00015$ $\text{Sn} = 0.0002$ และ $\text{Sb} = 0.00024$ โมล/โมล BHET นอกจากนี้เมื่อใช้ KTiOx และ Sb_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิพบว่า ความหนืดของระบบมีค่าเพิ่มขึ้นแบบเส้นตรงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น