จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ทุนวิจัย
กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานผลการวิจัย
เรื่อง

การสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์โดยใช้โมโนเมอร์ที่เตรียมได้จากการย่อยสลายขวดเพทที่ใช้แล้วและเศษโฟมพอลิยูรีเทน

โดย

เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์

จส
วท 15
012153

กุมภาพันธ์ ๒๕๔๓

รายงานผลการวิจัย

กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

เรื่อง

การสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์โดยใช้โมโนเมอร์ที่เตรียมได้จากการย่อยสลายขวดเพทที่ใช้แล้วและเศษโฟมพอลิยูรีเทน

โดย

รองศาสตราจารย์ เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กุมภาพันธ์ 2543

20 เม.ย. 2548

I21603844

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนและช่วยเหลือจากหลายฝ่าย ผู้วิจัยขอขอบคุณฝ่ายวิจัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้จัดสรรเงินทุนวิจัยกองทุนรัชดาภิเษกสมโภช ประจำปีการเงิน 2542 เพื่อใช้ในการดำเนินงานวิจัยนี้

นอกจากนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานต่างๆ ที่ได้ให้ความร่วมมือ และความอนุเคราะห์สารเคมี วัตถุดิบ เครื่องมือสำหรับการวิเคราะห์ และสถานที่ทำงานวิจัย ดังรายนามต่อไปนี้

1. บริษัท แปซิฟิกพลาสติก (ประเทศไทย) จำกัด เอื้อเฟื้อเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

2 . บริษัท สยามมิตซุย พีทีเอ จำกัด เอื้อเฟื้อกรดเทเรฟทาลิก

3. ศูนย์วิจัยเครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุเคราะห์เครื่องทดสอบสำหรับงานวิเคราะห์

4. ศูนย์วิจัยโลหะและวัสดุแห่งชาติ อนุเคราะห์เครื่องทดสอบสำหรับงานวิเคราะห์

5. วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ได้อนุเคราะห์เครื่องทดสอบสำหรับงานวิเคราะห์

6. ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุเคราะห์สถานที่ที่ใช้ในการทดลองและเก็บผลงานตลอดระยะเวลาการทำวิจัย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่ จฬ
อา 15
เลขทะเบียน 012133
วัน, เดือน, ปี 10 มี.ค. 48

ชื่อโครงการวิจัย : การสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์โดยใช้โมโนเมอร์ที่เตรียมได้จากการย่อยสลายขวดเพทที่ใช้แล้วและเศษโฟมพอลิยูรีเทน

ชื่อผู้วิจัย : เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร์

เดือนและปีที่ทำวิจัยเสร็จ : กุมภาพันธ์ 2543

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์พอลิพาราไดฟีนิลเมทิลเทเรฟทาลาไมด์ซึ่งเป็นอะโรมาติกพอลิเอไมด์ชนิดหนึ่ง ด้วยกรดเทเรฟทาลิก และ 4,4′ เมทิลีนไดอะนิลีน โดยที่กรดเทเรฟทาลิกเป็นมอนอเมอร์ซึ่งได้จากการรีไซเคิลทางเคมีของขวดเพทที่ใช้แล้วด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส ส่วน 4,4′ เมทิลีนไดอะนิลีนเป็นมอนอเมอร์ที่ได้จากการย่อยสลายเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการอะมิโนลิซิส ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิกที่เตรียมได้เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค HPLC พบว่ามีค่าสูงสุดประมาณ 92 เปอร์เซ็นต์ และความบริสุทธิ์ของ 4,4′ เมทิลีนไดอะนิลีน ที่เตรียมได้เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค GPC พบว่ามีค่าสูงสุดประมาณ 83 เปอร์เซ็นต์ ในการสังเคราะห์พอลิพาราไดฟีนิลเมทิลเทเรฟทาลาไมด์ พบว่าการใช้แคลเซียมคลอไรด์และลิเทียมคลอไรด์เป็นสารช่วยการละลายร่วมกันทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าการใช้แคลเซียมคลอไรด์หรือลิเทียมคลอไรด์เพียงอย่างเดียว ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลและสมบัติทางความร้อนของพอลิพาราไดฟีนิลเมทิลเทเรฟทาลาไมด์ที่เตรียมจากรีไซเคิลมอนอเมอร์และจากมอนอเมอร์บริสุทธิ์ พบว่าการใช้รีไซเคิลกรดเทเรฟทาลิก และ 4,4′ เมทิลีนไดอะนิลีนบริสุทธิ์ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าการใช้กรดเทเรฟทาลิกบริสุทธิ์ และรีไซเคิล 4,4′ เมทิลีนไดอะนิลีน ซึ่งสมบัติทางความร้อนของพอลิเมอร์ทั้งหมดที่สังเคราะห์ได้ไม่มีความแตกต่างกัน โดยทั้งหมดไม่แสดง T_g ให้ปรากฏ และมี T_m สูงประมาณ 530 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ พอลิเมอร์ทั้งหมดที่เตรียมได้ยังมีเสถียรภาพทางความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 100-500 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกัน

Project Title	:	Synthesis of Aromatic Polyamide from Recycling Monomers of Waste PET Bottle and Scrap Rigid Polyurethane Foam
Name of the Investigator	:	Saowaroj Chuayjuljit
Year	:	2000

Abstract

In this research, poly(*p*-diphenylmethyl terephthalamide) (PMA) which is an aromatic polyamide was synthesized by using terephthalic acid (TA) and 4,4′methylenedianiline (MDA) monomers. The first monomer, TA, was obtained from chemical recycling of PET waste bottles via acid hydrolysis process while the second monomer, MDA, was obtained from the decomposition of rigid polyurethane foams by aminolysis process. The highest purity of resulting recycled TA, measured by HPLC, was about 92%. The highest purity of resulting recycled MDA, examined by GPC, was about 83%. The polymerization of PMA was carried out using calcium chloride ($CaCl_2$) and lithium chloride (LiCl) as solubilizing aids in order to obtain high molecular weight polymers. It was found that by using $CaCl_2$ and LiCl together, the PMA had higher molecular weight than those obtained from using $CaCl_2$ or LiCl alone. In comparison, the PMA obtained from pure monomers had higher molecular weight than those obtained from recycled monomers. The preparation of PMA from mixtures of pristine monomers and recycled monomers was also investigated. The result showed that PMAs obtained from recycled TA and pure MDA had higher molecular weights than those obtained from recycled MDA and pure TA. The thermal properties of all obtained PMA were not significantly different in that T_g was not observed and T_m was about 530°C. In addition, their thermal stability was in the range of 100-450°C.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	I
บทคัดย่อภาษาไทย	II
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
สารบัญ	IV
รายการตารางประกอบ	VI
รายการรูปภาพประกอบ	VII
บทที่ 1 : บทนำ	1
1.1 มูลเหตุจูงใจและความเป็นมา	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 วารสารปริทรรศน์	3
บทที่ 2 : วิธีดำเนินการวิจัย	8
2.1 กลุ่มตัวอย่าง	8
2.2 วิธีทดลอง	8
การเตรียมกรดเทเรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว	8
การเตรียม MDA จากเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	11
การเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากกรดเทเรฟทาลิก และ MDA	12
บทที่ 3 : ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	14
3.1 ผลการเตรียมกรดเทเรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว	14
3.2 ผลการเตรียม MDA จากเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง	19
3.3 ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์	21
บทที่ 4 : สรุปผลการทดลอง	30
บรรณานุกรม	31

ภาคผนวก 34
ภาคผนวก ก 34
ภาคผนวก ข 51
ภาคผนวก ค 60

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการตารางประกอบ

หน้า

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบการรีไซเคิลเพทด้วยปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆ 4

ตารางที่ 3.1 ผลการรีไซเคิลขวดเพทด้วยปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิส 14

ตารางที่ 3.2 การหาเปอร์เซ็นต์ของกรดเทเรฟทาลิกด้วยเครื่อง HPLC 18

ตารางที่ 3.3 ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่ได้ในแต่ละขั้นตอน 19

ตารางที่ 3.4 ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์ 21

ตารางที่ 3.5 ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากรีไซเคิลมอนอเมอร์ 24

ตารางที่ 3.6 การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC เพื่อหาค่า T_g และ T_m 25

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการรูปภาพประกอบ

หน้า

รูปที่ 1.1 แสดงการย่อยสลายเพทด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส 3
รูปที่ 1.2 กลไกการแตกสลายพันธะเอสเตอร์ที่สภาวะแวดล้อมต่างๆ 4
รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาการย่อยสลายเพทด้วยกรดกำมะถัน 5
รูปที่ 1.4 ปฏิกิริยาการย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอัลคาโนลามีน 6
รูปที่ 1.5 ปฏิกิริยาการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์โดยสารควบแน่นที่ประกอบด้วย ไตรฟีนิลฟอสไฟต์, ไพริดีน และลิเทียมคลอไรด์ โดยมี NMP เป็นตัวทำละลาย 7
รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกรดเทเรฟทาลิกกับเวลา 15
รูปที่ 3.2 สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกจากเครื่อง FTIR 15
รูปที่ 3.3 การเปรียบเทียบ ^{1}H-NMR สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลกับกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าและเกรดมาตรฐาน 16
รูปที่ 3.4 การเปรียบเทียบ ^{13}C-NMR สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลกับกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าและเกรดมาตรฐาน 17
รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิก 18
รูปที่ 3.6 FTIR สเปกตรัมของ MDA ที่เตรียมได้ กับ MDA ชนิด practical grade 19
รูปที่ 3.7 ^{1}H-NMR ของสารที่ได้จากการตกผลึกกับ MDA ชนิด practical grade 20
รูปที่ 3.8 ^{13}C-NMR ของสารที่ได้จากการตกผลึกกับ MDA ชนิด practical grade 20
รูปที่ 3.9 FTIR สเปกตรัมของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง 22
รูปที่ 3.10 FTIR สเปกตรัมของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง 22
รูปที่ 3.11 FTIR สเปกตรัมของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง 23
รูปที่ 3.12 สเปกตรัม ^{1}H-NMR ที่ได้จากการศึกษาด้วย solid-NMR ของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ 23
รูปที่ 3.13 FTIR สเปกตรัมของพอลิเอไมด์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์บริสุทธิ์และรีไซเคิลมอนอเมอร์ 24
รูปที่ 3.14 เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC ของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์ทั้งหมดและสังเคราะห์จากกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลกับ MDA บริสุทธิ์ 26

หน้า

รูปที่ 3.15 เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC ของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์ด้วย MDA ที่ได้จากการรีไซเคิลกับกรดเทเรฟทาลิกที่ได้บริสุทธิ์ และที่สังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิล 27

รูปที่ 3.16 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติด้วยเครื่อง TGA 28

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1
บทนำ
(Introduction)

1.1 มูลเหตุจูงใจและความเป็นมา

ปัจจุบันผลิตภัณฑ์พลาสติกได้เข้ามามีบทบาทสำคัญทั้งในชีวิตประจำวันและในอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากการพัฒนาวัสดุพลาสติกได้เจริญรุดหน้าไปมาก ทำให้พลาสติกมีสมบัติเด่นเหนือวัสดุอื่นๆหลายประการ เช่น น้ำหนักเบา ขึ้นรูปง่าย แข็งแรงทนทาน ทนกรด ทนด่าง เป็นฉนวนทั้งความร้อนและไฟฟ้า และทนต่อสภาพดินฟ้าอากาศ เป็นต้น อีกทั้งมีราคาถูก จึงทำให้ได้รับความนิยมในการนำไปใช้เป็นส่วนประกอบของอุปกรณ์เครื่องใช้ต่างๆที่มีความสำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ ผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ถูกนำไปใช้ในชีวิตประจำวันอาจอยู่ในรูปของเครื่องประดับ เครื่องแต่งกาย เครื่องใช้ในครัวเรือนและสำนักงาน งานด้านการก่อสร้าง รวมทั้งบรรจุภัณฑ์ต่างๆอีกมากมาย ส่วนในทางอุตสาหกรรมได้มีการนำพลาสติกไปใช้แทนโลหะและไม้มากขึ้นทั้งในอุตสาหกรรมรถยนต์ เครื่องใช้ไฟฟ้า อุตสาหกรรมการบิน และอุตสาหกรรมห้องเย็น เป็นต้น นอกจากนี้ การใช้ผลิตภัณฑ์พลาสติกยังมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและรวดเร็ว ซึ่งจะเป็นสาเหตุทำให้ปริมาณขยะพลาสติกทวีจำนวนมากขึ้นจนอาจกลายเป็นการสร้างปัญหาให้กับสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะตามเมืองใหญ่ๆที่มีประชากรอาศัยอยู่หนาแน่น ซึ่งในปัจจุบันการหาสถานที่ทิ้งขยะจะทำได้ยากเพราะที่ดินมีราคาแพงและยังก่อให้เกิดปัญหาทางมลภาวะต่างๆต่อสิ่งแวดล้อมในบริเวณใกล้เคียง จึงอาจถูกต่อต้านจากชุมชน ส่วนวิธีทำลายด้วยการเผายังต้องอาศัยการลงทุนสูงในการสร้างเตาเผาขยะที่มีระบบควบคุมมลภาวะที่มีประสิทธิภาพสูง มิฉะนั้นอาจมีการปลดปล่อยสารพิษซึ่งมีอันตรายต่อสุขภาพอีกด้วย ดังนั้น การกำจัดและลดปริมาณขยะพลาสติกอย่างมีประสิทธิภาพและก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุดจึงยังเป็นปัญหาสำคัญที่หลายประเทศรวมทั้งประเทศไทยให้ความสนใจและพร้อมที่จะทำการวิจัยและพัฒนาให้ได้ผลดียิ่งขึ้น

ความจริงแล้วการกำจัดขยะพลาสติกมีได้หลายวิธี ซึ่งอาจแตกต่างกันไปในแต่ละประเทศทั้งนี้ขึ้นกับสภาพสังคม เช่น ความหนาแน่นของประชากร ความสนใจในเรื่องสิ่งแวดล้อมของประชาชน และการรับรู้เรื่องของเทคโนโลยี รวมทั้งสภาพเศรษฐกิจภายในประเทศนั้นๆอีกด้วย

วิธีแก้ปัญหาดังกล่าวที่ดีที่สุดวิธีหนึ่ง ได้แก่ การนำพลาสติกที่ผ่านการใช้งานแล้วหรือเศษพลาสติกที่เหลือจากกระบวนการผลิตไปผ่านการรีไซเคิลด้วยเทคนิคต่างๆเพื่อที่จะได้นำกลับมาใช้ประโยชน์ต่อไป ทั้งนี้ขึ้นกับชนิดของพลาสติกและประเภทของผลิตภัณฑ์ ซึ่งนอกจากจะช่วยลดปริมาณขยะพลาสติกแล้ว ยังเป็นการประหยัดทรัพยากรธรรมชาติได้อีกหนทางหนึ่งด้วย

การนำพลาสติกที่ใช้แล้วกลับมาแปรสภาพใหม่ยังอยู่ในขั้นเริ่มต้นและกำลังเติบโตขึ้นในประเทศไทย ซึ่งปัจจุบันการนำพลาสติกที่ใช้แล้วบางประเภทไปหลอมเหลว แล้วทำให้เป็นเม็ดพลาสติกอีกครั้ง เช่น พลาสติกพอลิเอทิลีน และพอลิโพรพิลีน นอกจากนี้ ยังมีการนำไปใช้ร่วมกับเม็ดพลาสติกใหม่เพื่อใช้ทำผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการคุณภาพสูง ได้แก่ กระถางต้นไม้ ถุงขยะ และภาชนะบรรจุต่างๆในงานก่อสร้าง เป็นต้น นอกจากนี้ ยังมีการนำขวดเพท [PET, poly(ethylene terephthalate)] ที่ใช้แล้วไปแปรสภาพให้กลับมาเป็นวัตถุดิบที่ใช้ทำเส้นใยสำหรับทำพรม ผ้าห่ม และเสื้อกันหนาว เป็นต้น ซึ่งนอกจากวิธีการดังกล่าวแล้ว ยังสามารถรีไซเคิลพลาสติกด้วยกระบวนการทางเคมี (chemical recyclings) เพื่อย่อยสลายหรือเปลี่ยนโครงสร้างในระดับโมเลกุลของพอลิเมอร์ให้มีขนาดเล็กลงแล้วนำไปใช้เป็นมอนอเมอร์หรือสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์สารอื่นต่อไป ซึ่งการรีไซเคิลทางเคมีดังกล่าวสามารถทำได้ทั้งกับเทอร์โมพลาสติก และเทอร์โมเซ็ตพลาสติก เช่น เพท เมลามีน และโฟมพอลิยูรีเทน เป็นต้น และกระบวนการรีไซเคิลทางเคมีที่ใช้กันทั่วไป ได้แก่ ไฮโดรลิซิส (hydrolysis) แอลกอฮอลิซิส (alcoholysis) ไกลโคลิซิส (glycolysis) และอะมิโนลิซิส (aminolysis) เป็นต้น โดยผลิตผลที่ได้จากแต่ละกระบวนการจะแตกต่างกัน จึงทำให้สามารถเลือกกระบวนการที่เหมาะสมกับพลาสติกแต่ละชนิดเพื่อให้ได้สารต่างๆตามต้องการ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาแนวทางและความเป็นไปได้ในการนำผลิตผลที่ได้จากการย่อยสลายขวดเพทและโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง (rigid polyurethane foam) ด้วยกระบวนการทางคมีไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์พอลิพาราไดฟีนิลเมทิลเทเรฟทาลาไมด์ [poly(*p*-diphenylmethyl terephthalamide)] ซึ่งเป็นอะโรมาติกพอลิเอไมด์ (aromatic polyamide) ที่มีโครงสร้างพารา (para structure) เหมือนกับเคฟลาร์ (Kevlar) และมีสมบัติต่างๆเหมาะที่จะใช้เป็นพลาสติกวิศวกรรม (engineering plastics) ได้เช่นเดียวกัน

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษาและทำการย่อยสลายขวดเพทที่ใช้บรรจุน้ำดื่มและน้ำอัดลมด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส (acid hydrosis) พร้อมทั้งหา % yield และตรวจสอบหาค่าความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิก [terephthalic acid (TA)] ที่ได้จากกระบวนการนี้ เพื่อนำไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์

1.2.2 ศึกษาและทำการย่อยสลายเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการอะมิโนลิซิสเพื่อให้ได้ 4,4'-เมทิลีนไดอะนิลีน [4,4'-methylenedianilene (MDA)] ที่จะใช้เป็นมอนอเมอร์อีกชนิดหนึ่งในการสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์

1.2.3 สังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์ด้วยมอนอเมอร์ต่างๆที่เตรียมได้จากการย่อยสลายขวดเพทและเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการทางเคมี

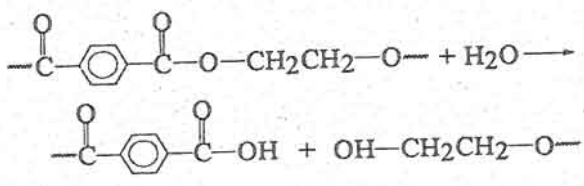
1.2.4 ตรวจสอบสมบัติจำเพาะของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปี (spectroscopy) และเทคนิคทางความร้อน (thermal analysis)

1.3 วารสารปริทรรศน์

การย่อยสลายพลาสติกที่ใช้แล้วด้วยกระบวนการทางเคมีเป็นเทคโนโลยีที่กำลังได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากทำให้ได้มอนอเมอร์หรือสารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กลง ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมเคมีได้ [1-4] แต่เนื่องจากเป็นกระบวนการที่มีต้นทุนค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับต้นทุนในการผลิตสารขึ้นมาใหม่ จึงทำให้มีการนำมอนอเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิลไปใช้ในการผลิตพลาสติกวิศวกรรมที่มีราคาสูง เช่น ไนลอน 6ที (nylon 6T) [5]

การรีไซเคิลทางเคมีด้วยกระบวนการโซลโวลิซิส (solvolysis) เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดเมื่อเทียบกับกระบวนการอื่นๆ เช่น กระบวนการไพโรลิซิส (pyrolysis process) กระบวนการแก๊สซิฟิเคชัน (gasification process) พอลิเมอร์ไฮโดรจีเนชัน (polymer hydrogenation) การสลายตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalytic degradation) และการสลายตัวแบบออกซิเดชัน (oxidative degradation) ซึ่งการรีไซเคิลแบบโซลโวลิซิสนิยมใช้กับพอลิเมอร์แบบควบแน่น (condensation polymer) เช่น พอลิยูรีเทน และเพท เป็นต้น โดยการทำให้พันธะที่หมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์เหล่านี้แตกออกด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส แอลกอฮอลิซิส ไกลโคลิซิส อะมิโนลิซิส (aminolysis) เมทาโนลิซิส (methanolysis) หรืออะซิโดลิซิส (acidolysis) ซึ่งจะเป็นปฏิกิริยาแบบใดนั้นขึ้นกับสารย่อยสลาย (decomposers) ที่นำมาใช้

Paszun (1997)[6] ได้ทำการรีไซเคิลขวดเพทด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส ดังแสดงในรูปที่ 1.1 เป็นวิธีที่ทำให้ได้กรดเทเรฟทาลิกซึ่งสามารถนำกลับไปใช้สังเคราะห์เพทด้วยปฏิกิริยาแบบควบแน่นได้อีก และเมื่อเปรียบเทียบกับการรีไซเคิลแบบอื่นๆ เช่น เมทาโนลิซิส ไกลโคลิซิส หรือกระบวนการอื่นๆ ตามตารางที่ 1.1 จะพบว่าเป็นกระบวนการที่ดีกว่ามาก และยังได้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมอย่างกว้างขวาง

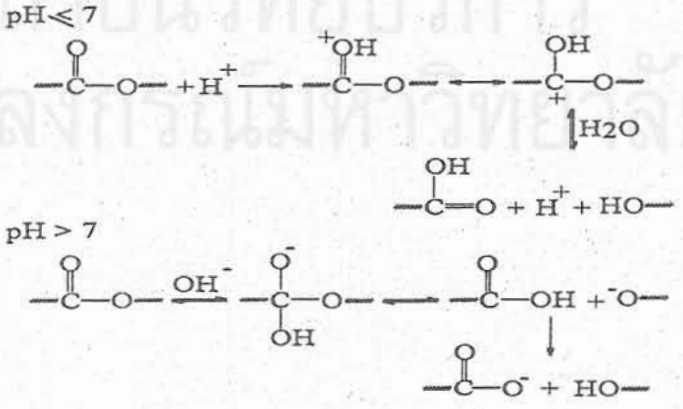


รูปที่ 1.1 แสดงการย่อยสลายเพทด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส [6]

ตารางที่ 1.1 *เปรียบเทียบการรีไซเคิลเพทด้วยปฏิกิริยาเคมีแบบต่างๆ* [9]

Aspect of evaluation	Chemical recycling method			
	Methanolysis	Glycolysis	Hydrolysis	Ammonolysis
1. flexibility in utilization a variety of wastes.	low; well-defined industrial wastes	medium	medium	Medium
2. degradation conditions.	aggressive condition	medium condition	aggressive condition	low condition
3. safety condition	high requirement	conventional condition	high requirement	Medium/high requirement
4. corrosive/toxic media	toxic methanol	during evaluation	strong acid/alkaline	Ammonia
5. economic aspects	large-scale installation	small/medium installation	during evaluation	During evaluation
6. product versatility	low; DMT and EG	high; oligomeric mixture	low; TPA and EG	low; TPA, diamide, EG

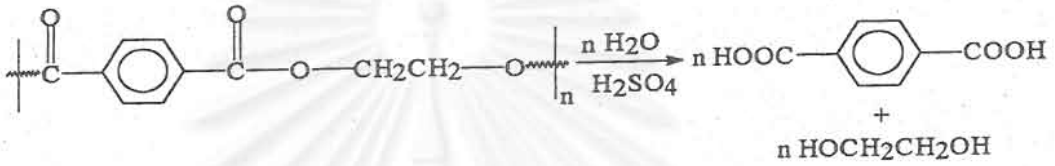
การรีไซเคิลขวดเพทด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสสามารถจำแนกตามสภาวะแวดล้อมได้ 3 แบบ คือ สภาวะแวดล้อมที่เป็นกรด (acid hydrolysis) สภาวะแวดล้อมที่เป็นอัลคาไลน์ (alkaline hydrolysis) และสภาวะแวดล้อมที่เป็นกลาง (neutral hydrolysis) โดยแสดงกลไกการย่อยสลายที่สภาวะต่างๆ ดังกล่าวไว้ในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 กลไกการแตกสลายพันธะเอสเตอร์ที่สภาวะแวดล้อมต่างๆ

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

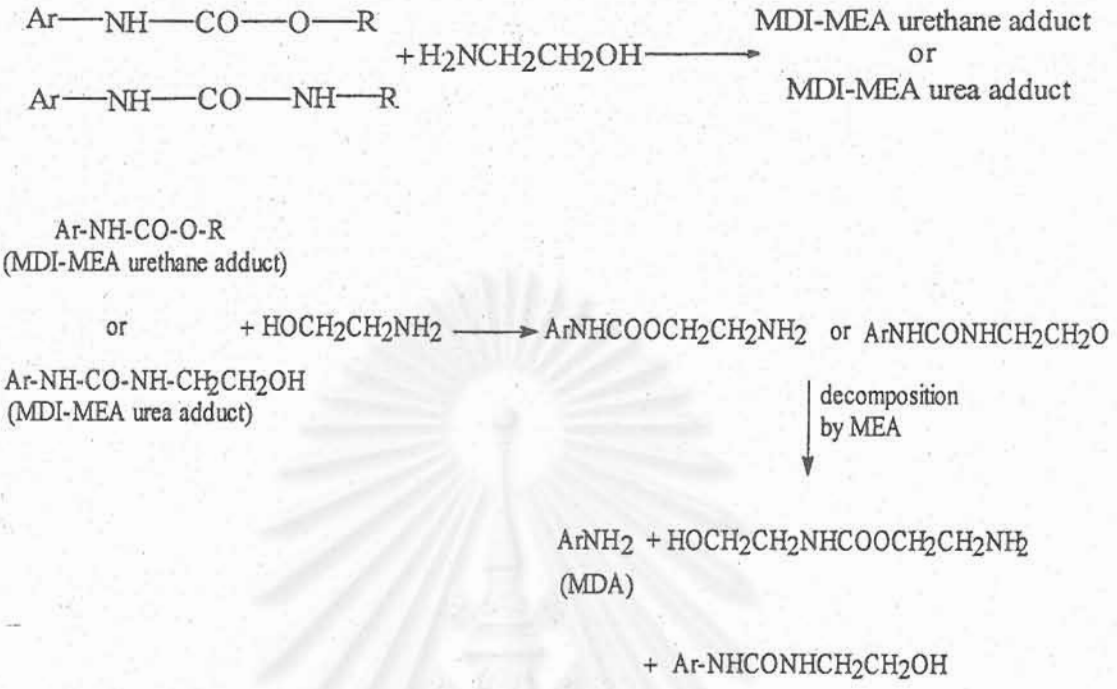
Pusztaszeri (1982)[7] ได้เตรียมกรดเทเรฟทาลิกที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ จากการรีไซเคิลขวดเพทด้วยกรดกำมะถันที่มีความเข้มข้นมากกว่า 14.5 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิห้อง และความดันบรรยากาศ แต่กระบวนการนี้จะมีข้อเสียที่สำคัญ คือ เอทิลีนไกลคอลที่เกิดขึ้นจะถูกทำลายด้วยสารละลายกรดเข้มข้นดังกล่าว ต่อมา Yoshioka (1994)[8] ได้ทำการย่อยสลายขวดเพทด้วยกรดกำมะถันความเข้มข้น 10 โมล/ลิตร ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งเป็นภาวะที่ทำให้เกิดการย่อยสลายอย่างสมบูรณ์ และเมื่อนำผลที่ได้ไปตกตะกอนจะได้กรดเทเรฟทาลิกแยกออกมา โดยปฏิกิริยาการย่อยสลายเพทจะเป็นไปตามสมการในรูปที่ 1.3



รูปที่ 1.3 ปฏิกิริยาการย่อยสลายเพทด้วยกรดกำมะถัน

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้กรดกำมะถันเข้มข้น 10 โมล/ลิตร เพราะเป็นความเข้มข้นสูงสุดที่ไม่ทำให้เอทิลีนไกลคอลที่ได้สลายตัว และสามารถทำให้เพทสลายตัวได้อย่างสมบูรณ์ จากนั้นจึงนำไปหาความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิค high-performance liquid chromatrography (HPLC)[9-12] โดยนำผลที่ได้เปรียบทียบกับ calibration curve ของกรดเทเรฟทาลิกที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99.999 เปอร์เซ็นต์

จุดประสงค์ของการรีไซเคิลโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการทางเคมีในระยะแรกส่วนใหญ่ต้องการที่จะได้สารพอลิออล (polyols) เพื่อนำกลับไปใช้ผลิตโฟม จึงทำให้มีการคิดค้นวิธีรีไซเคิลทางเคมีแบบต่างๆเป็นจำนวนมาก[13-17] ซึ่งต่อมาได้มีการนำผลผลิตจากการย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนไปใช้เป็นสารบ่ม (curing agent) สำหรับอีพอกซีเรซิน โดยเริ่มจาก Kanaya (1994)[18] ได้ใช้สารประกอบอัลคาโนลามีน (alkanolamine) เช่น มอนอเอทาโนลามีน (monoethanolamine, MEA) เป็นสารย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง และผลที่ได้คือ 4,4′-methylenedianilene(MDA) ดังปฏิกิริยาการย่อยสลายในรูปที่ 1.4



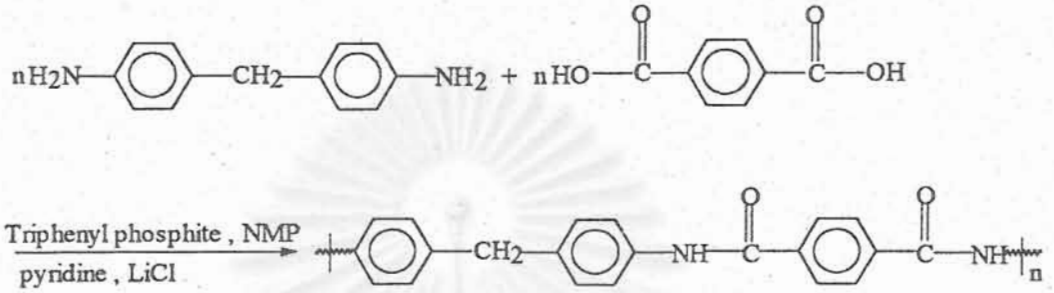
รูปที่ 1.4 ปฏิกิริยาการย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนด้วยสารประกอบอัลคาโนลามีน

ในเวลาต่อมา Xue (1994) [19] ได้นำ MDA ที่ได้ไปใช้บ่มอีพอกซีเรซิน โดยไม่จำเป็นต้องทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งจะให้ผลเช่นเดียวกับการใช้สารบ่มในทางการค้า นอกจากนี้ Xue (1995) [20] ยังได้ทดลองใช้สารประกอบเอมีน เช่น ไดเอทิลีนไตรเอมีน (diethylenetriamine, DETA) เป็นสารย่อยสลาย โดยใช้อัตราส่วนของโฟมต่อสารย่อยสลายเท่ากับ 2 ต่อ 1 ที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 70 นาที ซึ่งจะให้ MDA ออกมาเป็นจำนวนมาก และสามารถใช้บ่มอีพอกซีเรซินได้เป็นอย่างดี

นอกจากนี้ Van der Waal (1997) [21] ได้แสดงให้เห็นว่าการรีไซเคิลโฟมด้วยสารย่อยสลาย 2 ชนิด หรือการย่อยสลายแบบ 2 ขั้นตอน จะทำให้สารที่ต้องการซึ่งเกิดได้ไม่มากในขั้นตอนแรก สามารถเกิดได้มากขึ้น หรือมีการย่อยสลายโฟมเพิ่มขึ้นเมื่อเข้าสู่ขั้นตอนที่ 2 ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทดลองใช้ DETA เป็นสารย่อยสลายที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้ความหนืดของสารที่ได้จากการีไซเคิลมีค่าลดลง และสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ ยังได้ทำการสกัดแยกผลผลิตที่ได้ด้วยน้ำและไซโคลเฮกเซน แล้วนำไประเหยเอาไซโคลเฮกเซนบางส่วนออกก่อนที่จะนำไปตั้งทิ้งไว้ให้ผลึก MDA ตกตะกอนออกมา เพื่อนำไปใช้เป็นมอนอเมอร์ต่อไป

Higashi (1980)[22] ทดลองเตรียมพอลิเอไมด์ด้วยปฏิกิริยาควบแน่น ที่ใช้ไตรฟีนิลฟอสไฟต์ (triphenyl phosphite) และลิเทียมคลอไรด์ (lithium chloride) ซึ่งเกิดจากแนวความคิดของ Yamazaki (1974) [23] เกี่ยวกับปฏิกิริยาของ *N*-phosphonium salts ในไพริดีน (pyridine) โดยการใช้

ไตรฟีนิลฟอสไฟต์ละลายในไพริดีน และจากการค้นคว้าของ Yamazaki (1979)[24] เกี่ยวกับการใช้อัลคิลไตรฟีนอกซีฟอสโฟเนียมเฮไลด์ (alkyl-triphenoxy-phosphonium halides) เป็นสารควบแน่น (condensing agents). โดยมีลิเทียมคลอไรด์ ทำให้สามารถเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงด้วยการใช้ *N*-methylpyrrolidone (NMP) เป็นตัวทำละลาย ดังปฏิกิริยาในรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 ปฏิกิริยาการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์โดยใช้สารควบแน่นที่ประกอบด้วย ไตรฟีนิลฟอสไฟต์, ไพริดีน และลิเทียมคลอไรด์ โดยมี NMP เป็นตัวทำละลาย [22]

ต่อมา Higashi (1981)[25] ได้ศึกษาภาวะริเริ่ม (initiation condition) เมื่อใช้ไพริดีนเป็นสารควบแน่นร่วมกับไตรฟีนิลฟอสไฟต์ ซึ่งพบว่าน้ำหนักโมเลกุลของอะโรมาติกพอลิเอไมด์จะมากที่สุดเมื่อใช้ไพริดีนและ NMP ในอัตราส่วน 1 : 4 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ในช่วงภาวะเริ่มต้น แล้วจึงเติม NMP ลงไปอีก 1 ส่วน ในภายหลัง

นอกจากนี้ ยังได้ศึกษาผลของอัตราริเริ่ม (initiation rate) และอัตราการขยายขนาดโมเลกุล (propagation rate) เพิ่มขึ้นด้วย[26] ซึ่ง Higashi (1982)[27] ได้เตรียมพอลิพาราฟีนิลีนเทเรฟทาลาไมด์ [poly(p-phenylene terephthalamide)] ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยทำให้เกิดปฏิกิริยาในระบบที่มี NMP เป็นตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ซึ่งในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาและทดลองใช้ระบบสารช่วยการละลาย (aid solubilizing) คือ การใช้ลิเทียมคลอไรด์ และแคลเซียมคลอไรด์ หรือระบบผสมของสารทั้งสองชนิด ซึ่งมีผลทำให้ได้พอลิพาราไดฟีนิลเมทิลเทเรฟทาลาไมด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุด แล้วนำภาวะดังกล่าวนี้มาใช้ในการสังเคราะห์พอลิพาราไดฟีนิลเมทิลเทเรฟทาลาไมด์ด้วยมอนอเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิลทางเคมีต่อไป

บทที่ 2
วิธีดำเนินการวิจัย
(Experimental)

2.1 กลุ่มตัวอย่าง (samples)

กลุ่มตัวอย่างได้จาก

2.1.1 ขวดเพทที่ใช้แล้ว (ทั้งขวดน้ำดื่มและขวดน้ำอัดลม)

2.1.2 เศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งที่เหลือจากการทำกระติกน้ำของบริษัทแปซิฟิกพลาสติก (ประเทศไทย) จำกัด

2.1.3 กรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าจากบริษัทสยาม มิตซุย พีทีเอ จำกัด และกรดเทเรฟทาลิกเกรดวิเคราะห์หรือเกรดมาตรฐานจากบริษัท FLUKA

2.1.4 MDA จากบริษัท FLUKA

2.1.5 แคลเซียมคลอไรด์แอนไฮดรัสจากบริษัท FLUKA

2.1.6 ลิเทียมคลอไรด์จากบริษัท FLUKA

2.1.7 ไพริดีน จากบริษัท FLUKA

2.1.8 N,N′-methylpyrrolidone (NMP) จากบริษัท FLUKA

2.1.9 เมทานอลเกรดทางการค้า

2.2 วิธีทดลอง (procedure)

การทดลองแบ่งเป็น 3 ขั้นตอน คือ

2.2.1 การเตรียมกรดเทเรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว

2.2.2 การเตรียม MDA จากเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

2.2.3 การเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากกรดเทเรฟทาลิก และ MDA

การเตรียมกรดเทเรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว มีขั้นตอนดังนี้

1. นำขวดเพทที่ปราศจากฝาและฉลากมาล้างทำความสะอาด แล้วอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

2. นำขวดเพทที่อบแห้งแล้วมาบดด้วยเครื่องบดหยาบ และทำการคัดขนาดด้วยตะแกรงให้มีขนาดประมาณ 2.5 x 2.5 มิลลิเมตร

3. นำเศษขวดเพทที่บดแล้วมาทำ solution treatment ด้วย *o*-chlorophenol (OCP) และ nitrobenzene (NB) เพื่อเปลี่ยนให้เป็นเพทเรซิน (PET resin) ก่อนนำไปย่อยสลายด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส แต่เนื่องจาก OCP มีการฟุ้งกระจาย และเป็นอันตรายต่อระบบหายใจมาก จึงได้ยกเลิกการทดลองในส่วนของ OCP ส่วนการทำ solution treatment ด้วย NB มีขั้นตอนดังนี้

3.1 ใส่เศษเพท 45 กรัม และ NB 300 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลม 4 คอ ขนาด 500 มิลลิลิตร

3.2 ให้ความร้อนกับของผสมจนถึงอุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที พร้อมทั้งกวนจนได้เป็นสารละลาย

3.3 นำสารละลายที่ได้มาตกตะกอนด้วยเมทานอลเพื่อแยกเพทเรซินออกมา

3.4 กรองตะกอนของเพทเรซิน พร้อมทั้งล้างด้วยเมทานอล และน้ำร้อนเพื่อกำจัด NB ที่ตกค้างอยู่

3.5 อบเพทเรซินที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

หลังการทำ solution treatment ด้วย NB พบว่าเกิดปัญหากับสิ่งแวดล้อม อีกทั้งไม่สามารถกำจัด NB จากเพทเรซินได้หมด จึงได้ยกเลิกการทดลองในส่วนนี้เช่นกัน

4. นำเศษขวดเพทที่ไม่ได้ทำ solution treatment มาผ่านการย่อยสลายด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

4.1 ใส่เพท 1.6 กรัม และกรดกำมะถันความเข้มข้น 10 M ปริมาณ 240 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลม 1 คอ (สำหรับใส่เทอร์โมมิเตอร์) ขนาด 500 มิลลิลิตร พร้อมแท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar) จากนั้นนำไปต่อกับเครื่องควบแน่นเพื่อทำให้เป็นระบบของการรีฟลักซ์ (reflux) แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3, 4, 5, 6 และ 7 ชั่วโมง

4.2 หลังจากปฏิกิริยาดำเนินไปตามกำหนดเวลา ให้นำขวดแก้วก้นกลมไปแช่ในน้ำแข็งเพื่อให้สารผสมเย็นตัวอย่างรวดเร็ว จากนั้นนำสารผสมไปเจือจางด้วยน้ำกลั่นเพื่อให้ตะกอนของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากปฏิกิริยาแยกตัวออกจากกรดกำมะถัน

4.3 กรองตะกอนของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้ แล้วละลายในสารละลายแอมโมเนียความความเข้มข้น 5 M ปริมาณ 500 มิลลิลิตร เพื่อแยกตะกอนของเพทที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกมา และกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จะถูกเปลี่ยนเป็นเกลือฟทาเลตละลายอยู่ในสารละลายแอมโมเนีย

4.4 กรองตะกอนของเพทออกไป แล้วนำสารละลายเกลือฟทาเลตที่ได้มาทำการ acidified ด้วยกรดกำมะถันเข้มข้นปริมาณ 80 มิลลิลิตร อีกครั้ง จะได้ตะกอนสีขาวขุ่นของกรดเทเรฟทาลิกออกมา ทั้งนี้เพราะกรดเทเรฟทาลิกไม่ละลายในตัวทำละลายที่เป็นกรด แต่จะละลายในตัวทำละลายที่เป็นเบส

4.5 กรองตะกอนของกรดเทเรฟทาลิก แล้วล้างด้วยน้ำกลั่นอีก 2-3 ครั้ง ก่อนนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปเก็บในเดสซิเคเตอร์ และเมื่อสารเย็นตัวจึงนำไปชั่งน้ำหนัก

4.6 นำน้ำหนักของสารที่สกัดได้มาคำนวณหา % yield จากสมการที่ 2.1

$$\% \text{ yield} = \frac{\text{น้ำหนักสารที่สกัดได้ (g)}}{\text{น้ำหนักเพทก่อนการย่อยสลาย (g)}} \times 100 \qquad (2.1)$$

4.7 นำ กรดเทเรฟทาลิกที่ได้ไปตรวจหาหมู่ฟังก์ชัน และโครงสร้างทางเคมีด้วยเครื่อง FTIR แบบ high resolution เทียบกับกรดเทเรฟทาลิกทางการค้าที่ได้จากจากโรงงาน และกรดเทเรฟทาลิกเกรดวิเคราะห์

4.8 นำกรดเทเรฟทาลิกที่ได้ไปตรวจหาการจัดเรียงไฮโดรเจนอะตอม และคาร์บอนอะตอมด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR ตามลำดับ โดยใช้เครื่อง NMR ขนาด 500 เมกกะเฮิร์ซ ที่ทำงานแบบ single pulse และใช้ D_6-DMSO เป็นตัวทำละลาย โดยเทียบกับกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าและเกรดวิเคราะห์

4.9 นำกรดเทเรฟทาลิกที่ได้ไปหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ ด้วยเครื่อง HPLC ที่ใช้คอลัมน์แบบ Lichrocart-c18 ขนาด 250 x 4 มิลลิเมตร โดยมี 80/20 acetonitrile/น้ำ เป็น mobile phase และใช้ UV-detector ที่ความยาวคลื่น 250 นาโนเมตร และฉีดด้วยอัตรา 0.5 มิลลิลิตร/นาที นำค่าพื้นที่ใต้พีกที่ได้จากเครื่อง HPLC มาคำนวณหาปริมาณของกรดเทเรฟทาลิกที่มีอยู่จริง โดยนำไปแทนค่าในสมการที่ 2.2 ซึ่งได้จาก calibration curve ของกรดเทเรฟทาลิกมาตรฐานที่มีความเข้มข้นต่างกัน 5 ความเข้มข้น (0.02, 0.05, 0.1, 0.15 และ 0.2 % w/v) (ที่มาของสมการแสดงไว้ในภาคผนวก ก)

$$\text{ความเข้มข้น (\% w/v)} = [(3 \times 10^{-7} \times \text{พื้นที่ใต้พีก}) - 0.0005] \qquad (2.2)$$

แล้วนำความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์จากสมการที่ 2.3

$$\text{เปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์} = \frac{\text{ความเข้มข้นที่คำนวณได้}}{\text{ความเข้มข้นที่เตรียมขึ้น}} \times 100 \qquad (2.3)$$

<u>การเตรียม MDA จากเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง</u>

การเตรียม MDA จากเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการอะมิโนลิซิสมีขั้นตอนดังนี้

1. นำ DETA จำนวน 50 กรัม ใส่ในขวดแก้วสี่คอขนาด 500 มิลลิลิตร ที่มีเครื่องควบแน่น เทอร์โมมิเตอร์ และท่อนำแก๊สไนโตรเจนต่ออยู่ แล้วให้ความร้อนจนมีอุณหภูมิคงที่ 140 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งกวนตลอดเวลาด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก

2. เมื่ออุณหภูมิคงที่ จึงใส่เศษโฟมที่ถูกบดละเอียดหนัก 100 กรัม ลงไปจนหมด โดยจะเริ่มจับเวลาตั้งแต่เริ่มใส่เศษโฟมเป็นต้นไป นาน 70 นาที

2. นำสารละลายที่ได้จากข้อ 2 มาทำการแยก MDA ด้วยเทคนิคการสกัดแยกสาร (extraction technique) ซึ่งตัวทำละลายที่ใช้ ได้แก่ ไซโคลเฮกเซน และน้ำ โดย MDA ละลายอยู่ในชั้นไซโคลเฮกเซนที่อยู่ทางตอนบน ส่วนชั้นน้ำทางตอนล่างจะมี DETA ละลายรวมอยู่กับสารอื่นๆ

3. นำชั้นไซโคลเฮกเซนมาทำการระเหยเอาไซโคลเฮกเซนออกให้มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ก่อนนำไปตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการตกผลึกเป็นเวลาประมาณ 2-4 วัน

4. ทำซ้ำขั้นตอนที่ 1-4 แต่ในขั้นตอนที่ 2 ภายหลังใส่เศษโฟมลงไปแล้วให้เติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไป 30 กรัม

5. นำของแข็งที่เตรียมได้มาวิเคราะห์หาเปอร์เซ็นต์ MDA ด้วยเครื่อง GPC โดยใช้คอลัมน์แบบ PL gel 5 μm 100 A และใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นทั้งตัวทำละลายและเป็น mobile phase ฉีดด้วยอัตรา 1 มิลลิลิตรต่อนาที ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และใช้พอลิสไตรีนมาตรฐานในการทำ calibration แล้วนำค่าพื้นที่ใต้พีกมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ MDA ด้วยสมการ 2.4 ซึ่งได้จาก calibration curve ของ MDA ชนิด AR grade ที่มีความเข้มข้นต่างกัน 5 ความเข้มข้น ((0.009, 0.0208, 0.0315, 0.0437 และ 0.0549 % w/v) (ที่มาของสมการแสดงไว้ในภาคผนวก ข)

$$\text{ความเข้มข้น (\% w/v)} = (\text{พื้นที่ใต้พีก} + 135528) \times 10^{-8} \qquad (2.4)$$

แล้วนำความเข้มข้นที่ได้มาคำนวณหา % MDA จากสมการที่ 2.5

$$\%\ \text{MDA ที่มีอยู่} = \frac{\text{ความเข้มข้นที่คำนวณได้}}{\text{ความเข้มข้นที่เตรียมขึ้น}} \times 100 \qquad (2.5)$$

6. นำผลผลิตของการรีไซเคิลที่ได้ภายหลังการสกัดแยกแล้วมาวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FTIR เทียบกับ MDA ที่เป็น practical grade

7. นำผลผลิตของการรีไซเคิลที่ได้หลังจากสกัดแยกแล้วมาวิเคราะห์การจัดเรียงไฮโดรเจนอะตอม และคาร์บอนอะตอมด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR โดยใช้เครื่อง NMR ขนาดความถี่ 500 เมกกะเฮิร์ซ ที่ทำงานแบบ single pulse และมี D_6-chloroform เป็นตัวทำละลาย แล้วนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับ MDA ชนิด practical grade

<u>การเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากกรดเทเรฟทาลิก และ MDA</u>

การเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากกรดเทเรฟทาลิก และ MDA มีขั้นตอนดังนี้

1. ละลายแคลเซียมคลอไรด์หนัก 3.75 กรัม และลิเทียมคลอไรด์หนัก 1.25 กรัม ในสารละลายผสมระหว่าง NMP 125 มิลลิลิตร และไพริดีน 25 มิลลิลิตร

2. นำสารละลายที่ได้มาผสมกับกรดเทเรฟทาลิก 4.15 กรัม MDA 4.95 กรัม และไตรฟีนิลฟอสไฟต์ 18 มิลลิลิตร แล้วกวนของผสมที่ได้ด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2-4 ชั่วโมง

3. เทสารที่ได้ลงในเมทานอลปริมาณมากเกินพอ พร้อมทั้งกวนเพื่อให้พอลิเมอร์ตกตะกอนออกมาจนหมด แล้วนำสารที่ตกตะกอนมากรองแยก ล้างด้วยน้ำอุ่นกับเมทานอลปริมาณมากเกินพอ และอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้น นำไปทิ้งไว้ให้เย็นในเดซิเคเตอร์ก่อนที่จะนำไปชั่ง

4. ทำซ้ำข้อ 1-3 แต่ใช้แคลเซียมคลอไรด์อย่างเดียวหนัก 5 กรัม

5. ทำซ้ำข้อ 1-3 แต่ใช้ลิเทียมคลอไรด์อย่างเดียวหนัก 5 กรัม

6. นำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาตรวจหาหมู่ฟังก์ชันเอไมด์ด้วยเครื่อง FTIR เพื่อยืนยันการเกิดปฏิกิริยาของมอนอเมอร์ทั้งสอง

7. นำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้มาเปรียบเทียบน้ำหนักโมเลกุลโดยการหาความหนืดด้วย brookfield viscometer (ละลายพอลิเมอร์หนัก 0.5 กรัม ในกรดกำมะถันความเข้มข้น 98% จำนวน 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็นจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้องก่อนนำไปหาความหนืด)

8. นำพอลิเมอร์ที่มีความหนืดสูงสุดมาตรวจสอบโครงสร้างของโมเลกุลด้วยเครื่อง ADVANCES 300 MHz Digital NMR Spectrometer รุ่น DPX-300 ของ Bruker Switzerland ซึ่งสามารถใช้บอกลักษณะการจัดเรียงคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของพอลิเมอร์ได้

9. นำภาวะที่ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสุดมาใช้เตรียมพอลิเมอร์จากมอนอเมอร์ 3 ระบบ ดังนี้

9.1 ใช้กรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิล และ MDA บริสุทธิ์

9.2 ใช้กรดเทเรฟทาลิกบริสุทธิ์ และ MDA ที่ได้จากการรีไซเคิล

9.3 ใช้กรดเทเรฟทาลิก และ MDA ที่ได้จากการรีไซเคิล

10. นำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากข้อ 9 มาตรวจหาหมู่ฟังก์ชันเอไมด์ด้วยเครื่อง FTIR และวัดความหนืดด้วยเครื่อง brookfield viscometer

11. นำพอลิเมอร์ที่เตรียมได้จากข้อ 9 มาศึกษาสมบัติทางความร้อน ด้วยเครื่อง DSC รุ่น DSC7 และ TGA รุ่น TGA7 ของ PERKIN ELMER โดยใช้อัตราการให้ความร้อนเท่ากัน คือ 20 องศาเซลเซียส/นาที เพื่อทำการหาอุณหภูมิกล๊าสทรานซิชัน (glass transition temperature, T_g) จุดหลอมเหลว (melting point, T_m) และศึกษาการสลายตัวเนื่องจากความร้อน (thermal degradation) ของพอลิเมอร์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3
ผลการทดลองและวิจารณ์
(Result and Discussion)

3.1 ผลการเตรียมกรดเทเรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้ว

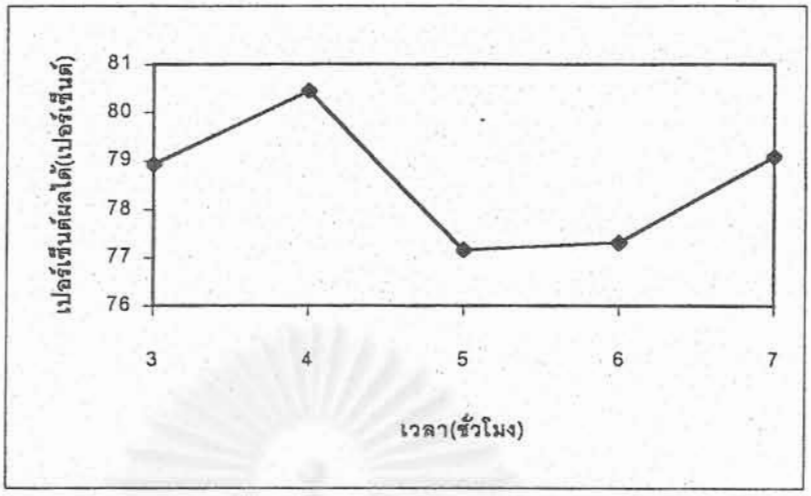
ผลการเตรียมกรดเทเรฟทาลิกจากขวดเพทที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาไฮโดรลิซิส มีดังนี้

3.1.1 ในขั้นตอนของการนำเศษขวดเพทมาทำ solution treatment ด้วย OCP (*o*-chlorophenol) เพื่อเปลี่ยนเป็นเพทเรซิน พบว่า OCP มีการฟุ้งกระจาย และมีกลิ่นรุนแรงมาก ซึ่งอาจเป็นอันตรายต่อระบบการหายใจ จึงได้ยกเลิกการทดลองในส่วนนี้ และเมื่อทำการทดลองโดยใช้ไนโตรเบนซีน (NB) แทนการใช้ OCP พบว่าเพทเรซินที่ได้มีลักษณะเป็นของแข็ง สีเขียวปนเหลือง และมีกลุ่นฉุนของไนโตรเบนซีน นั่นแสดงว่ายังมีไนโตรเบนซีนตกค้างอยู่ในเพทเรซิน ซึ่งอาจทำให้เกิดปัญหาในขั้นตอนต่อไปได้ อีกทั้งเป็นอันตรายต่อผู้ปฏิบัติงาน เพราะไนโตรเบนซีนเป็นสารเคมีที่มีอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม จึงทำให้ผู้วิจัยไม่นำเพทเรซินที่ได้จากการทำ solution treatment ไปใช้ในการทดลองขั้นต่อไป และสาเหตุที่ไม่สามารถสกัดแยกไนโตรเบนซีนออกจากเพทเรซินได้หมดนั้น เนื่องจากไนโตรเบนซีนสามารถละลายเพทเรซินที่อุณหภูมิสูงได้ดี ดังนั้น เมื่อลดอุณหภูมิลงมาที่อุณหภูมิห้องแล้วทำการสกัดแยกจะกักขังตัวทำละลายไว้ภายใน อีกทั้งยังเป็นการยากที่จะสกัดแยกด้วยเทคนิคทั่วไป เพราะเพทเรซินจะเกิดการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูง อีกทั้งยังละลายในสารละลายทั่วไปไม่ดี และสารละลายที่สามารถละลายเพทเรซินได้มักอยู่ในกลุ่มที่มีความเป็นพิษสูง

3.1.2 ผลการรีไซเคิลขวดเพทที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิส โดยใช้กรดกำมะถันเข้มข้น 10 M ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 และรูปที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 *ผลการรีไซเคิลขวดเพทด้วยปฏิกิริยาแอซิดไฮโดรลิซิส*

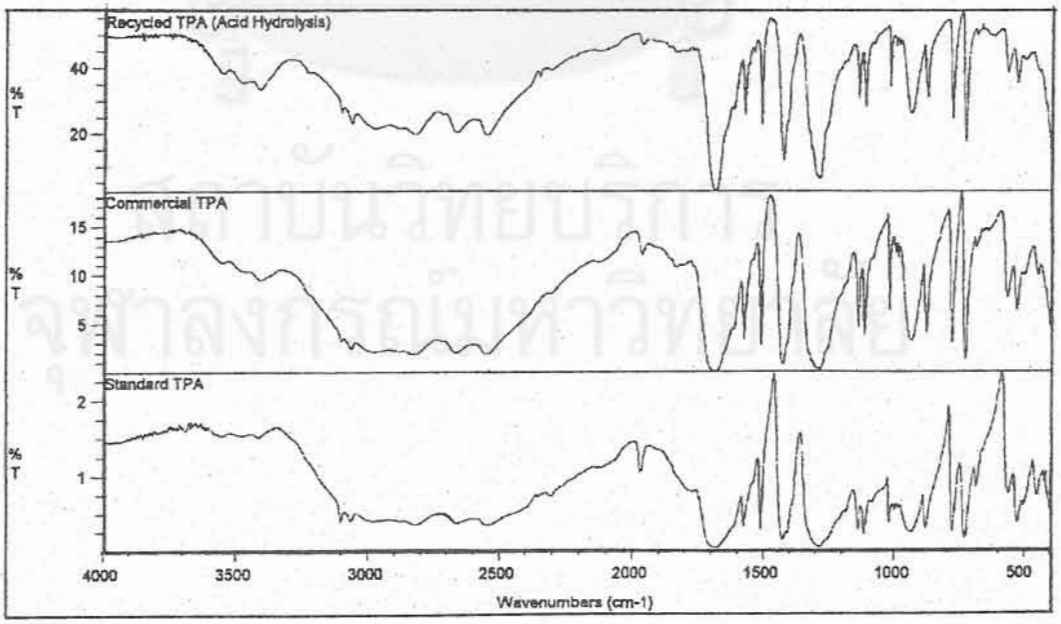
เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลได้
3	2.41	78.94
4	2.45	80.45
5	2.35	77.16
6	2.36	77.30
7	2.41	79.10



รูปที่ 3.1 *ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลได้ของกรดเทเรฟทาลิกกับเวลา*

จากผลการทดลองพบว่าเวลาที่ใช้ในการย่อยสลาย 4 ชั่วโมง จะให้เปอร์เซ็นผลได้สูงที่สุด ซึ่งน้ำหนักของสารที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน โดยต่างกันไม่เกิน 0.01-0.1 กรัม และค่าเปอร์เซ็นต์ผลได้ต่างกันไม่เกิน 3 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้น จึงต้องใช้ค่าเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์มาช่วยพิจารณาถึงภาวะการย่อยสลายที่เหมาะสมที่สุด

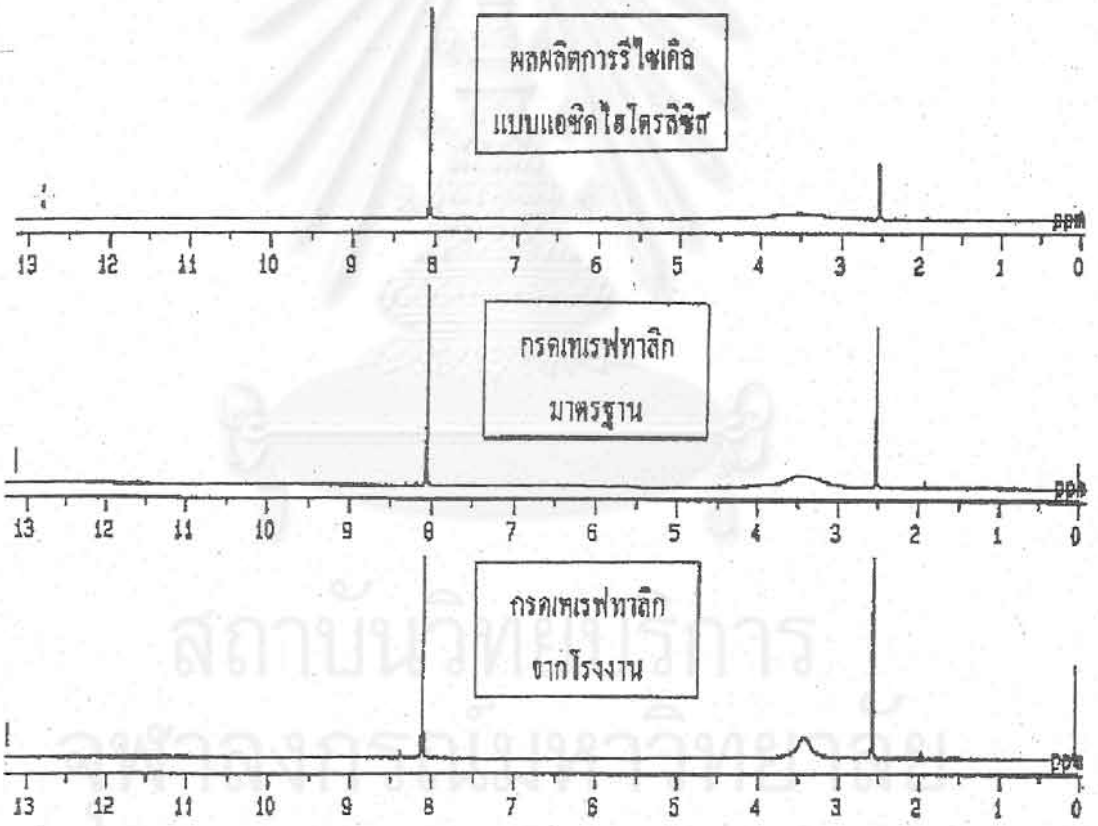
3.1.3 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของสารที่เตรียมได้เปรียบเทียบกับหมู่ฟังก์ชันของกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้า และเกรดมาตรฐานด้วยเครื่อง FTIR แสดงไว้ในรูปที่ 3.2



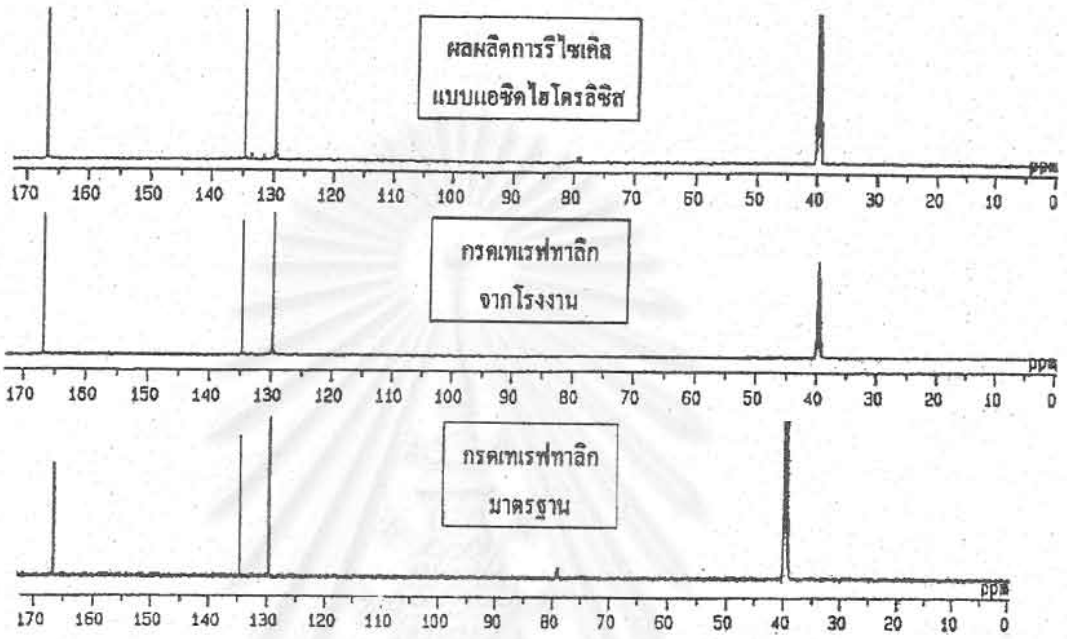
รูปที่ 3.2 *สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกจากเครื่อง FTIR*

จากผลการตรวจหาหมู่ฟังก์ชันของสารที่เตรียมได้เทียบกับกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าและเกรดมาตรฐาน พบว่ามีหมู่ฟังก์ชันเหมือนกัน เนื่องจากสเปกตรัมที่ได้จากเครื่อง FTIR มีความคล้ายกันจนแทบจะเป็นสารชนิดเดียวกัน จึงพอจะสรุปในขั้นต้นได้ว่าสารที่ได้จากการรีไซเคิลนี้น่าจะเป็นกรดเทเรฟทาลิก

3.1.4 ผลการศึกษาโครงสร้างของสารที่เตรียมได้จากการรีไซเคิลขวดเพทเทียบกับกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าและเกรดมาตรฐานด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR เพื่อเปรียบเทียบรูปแบบการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนและคาร์บอนทั้งหมดในโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 3.3 และ 3.4



รูปที่ 3.3 *การเปรียบเทียบ ^{1}H-NMR สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลกับกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าและเกรดมาตรฐาน*



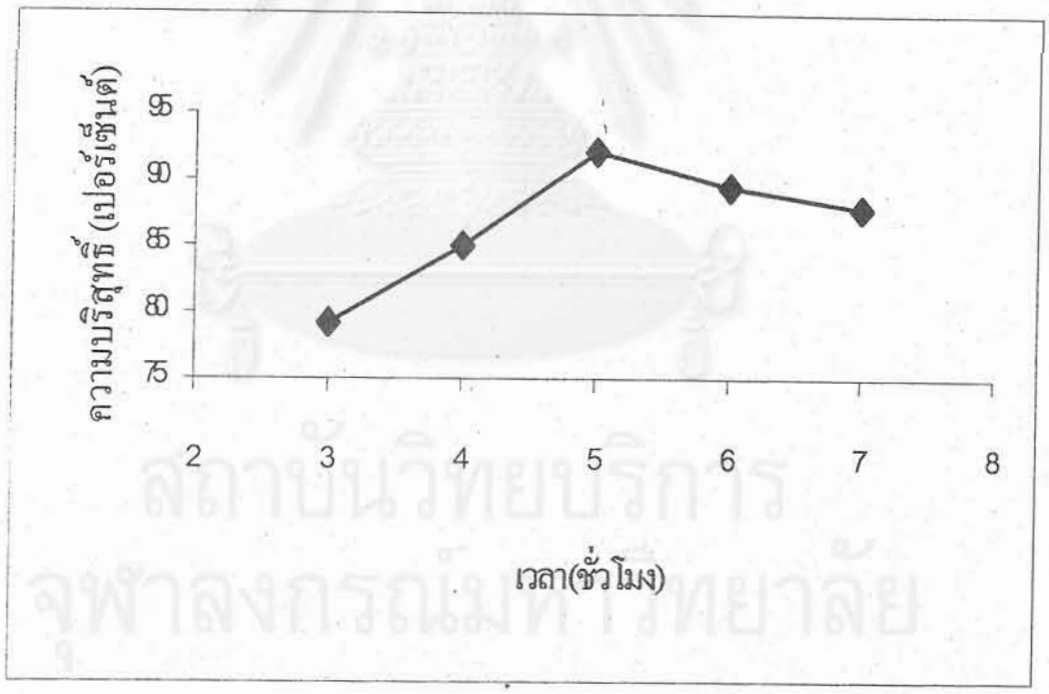
รูปที่ 3.4 *การเปรียบเทียบ ^{13}C-NMR สเปกตรัมของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลกับกรดเทเรฟทาลิกเกรดทางการค้าและเกรดมาตรฐาน*

จากการศึกษาและเปรียบเทียบรูปแบบการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนและคาร์บอนทั้งหมดในโมเลกุลของสารด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR พบว่ามีรูปแบบการจัดเรียงตัวที่เหมือนกันและไม่ปรากฏว่ามีสารอื่นปะปนอยู่ด้วย ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าสารที่เตรียมได้จากการรีไซเคิลขวดเพทด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิสเป็นกรดเทเรฟทาลิกจริง

3.1.4 ผลการหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิกที่เตรียมได้จากการรีไซเคิลขวดเพทที่ใช้แล้วด้วยเครื่อง HPLC แสดงในตารางที่ 3.2 และรูปที่ 3.5

ตารางที่ 3.2 *การหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิกด้วยเครื่อง HPLC*

เวลา (ชั่วโมง)	ความบริสุทธิ์เฉลี่ย (เปอร์เซ็นต์)
3	79.18
4	84.99
5	92.17
6	89.45
7	87.89
TPA เกรดทางการค้า	95.24



รูปที่ 3.5 *ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิก*

จากผลการหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์พบว่าการย่อยสลายขวดเพทเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้กรดเทเรฟทาลิกที่มีความบริสุทธิ์สูงที่สุด (92.17%) แต่ยังมีความบริสุทธิ์น้อยกว่ากรดเทเรฟทาลิกที่ใช้ในทางการค้า (95.24%)

3.2 ผลการเตรียม MDA จากเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

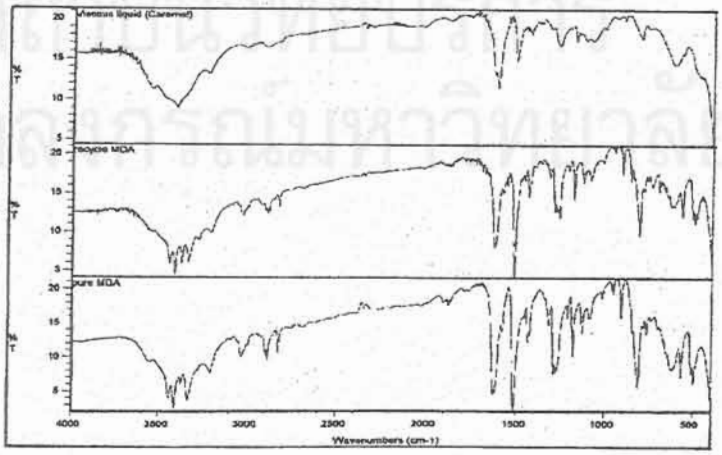
ผลการเตรียม MDA จากเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการอะมิโนลิซิส มีดังนี้

3.2.1 ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่ได้ในการทดลองแต่ละขั้นตอน แสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 *ลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่ได้ในแต่ละขั้นตอน*

สารตัวอย่าง	ลักษณะทางกายภาพ
สารที่ได้ภายหลังการย่อยสลายเศษโฟม	ของเหลวหนืด สีน้ำตาลดำ และมีเศษโฟมที่ย่อยสลายไม่หมดปะปนอยู่
สารที่ได้หลังการสกัดแยกด้วยไซโคลเฮกเซน	ของเหลวข้น มีสีค่อนข้างเหลือง และไม่มีเศษโฟมเหลืออยู่
สารที่ได้หลังการระเหยไซโคลเฮกเซนบางส่วนออกไป	ของเหลวหนืดคล้ายคาราเมล มีสีน้ำตาลเข้ม
MDA ที่ได้หลังการตั้งทิ้งไว้ให้ตกผลึก	ของแข็งสีเหลืองอ่อนปนอยู่กับของเหลวหนืดเหนียว และอนุภาคของแข็งสีขาว

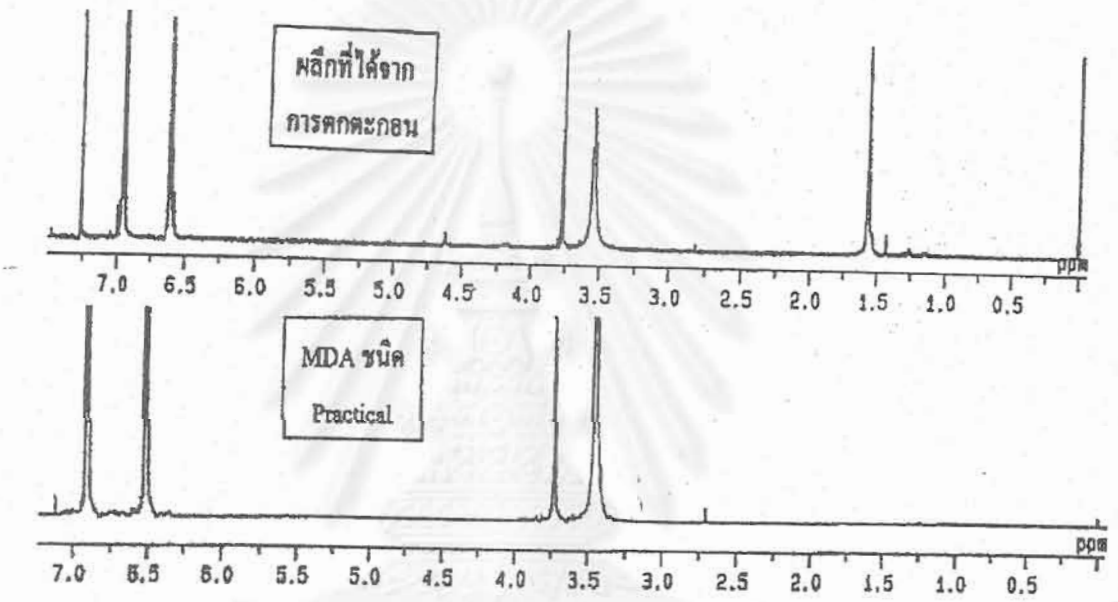
3.2.2 ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันของ MDA ที่ได้จากการตกผลึก เปรียบเทียบกับ MDA ชนิด practical grade ด้วยเครื่อง FTIR แสดงไว้ในรูที่ 3.6



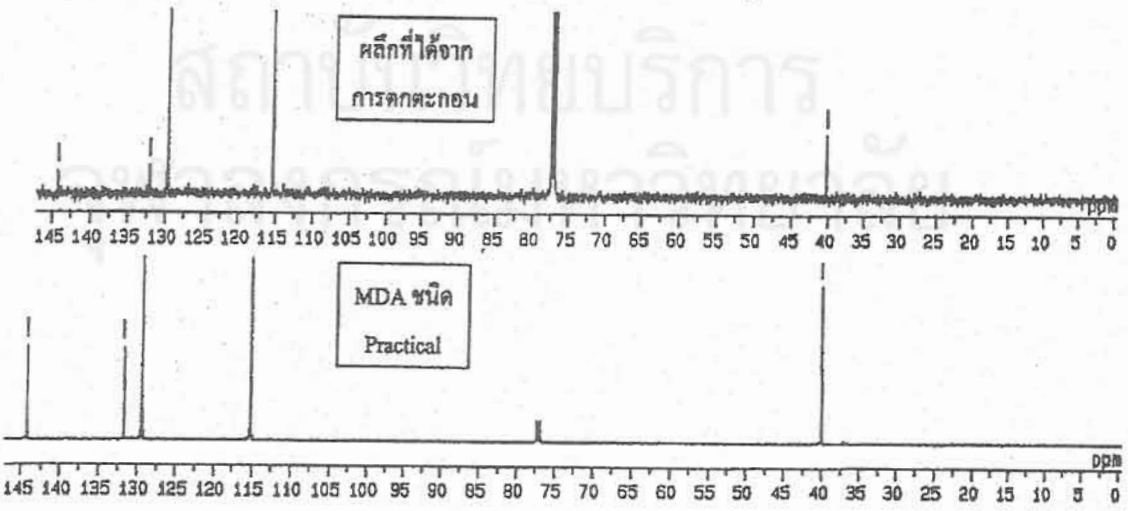
รูปที่ 3.6 *FTIR สเปกตรัมของ MDA ที่เตรียมได้ กับ MDA ชนิด practical grade*

จากผลการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันของสารที่ได้จากการตกผลึกเทียบกับ MDA ชนิด practical grade ด้วยเครื่อง FTIR แสดงให้เห็นว่าสารที่ได้น่าจะมี MDA ปะปนอยู่

3.2.3 ผลการศึกษาโครงสร้างของสารที่ได้จากการรีไซเคิลเทียบกับ MDA ชนิด practical grade ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR เพื่อเปรียบเทียบรูปแบบการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนอะตอม และคาร์บอนทั้งหมดในโมเลกุล แสดงในรูปที่ 3.7 และ 3.8



รูปที่ 3.7 ^{1}H-NMR ของสารที่ได้จากการตกผลึก กับ MDA practical grade



รูปที่ 3.8 ^{13}C-NMR ของสารที่ได้จากการตกผลึก กับ MDA practical grade

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากผลการศึกษารูปแบบการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนและคาร์บอนในโมเลกุล ด้วยเทคนิค ^{1}H-NMR และ ^{13}C-NMR ของสารที่ได้จากการตกผลึกเทียบกับ MDA ชนิด practical grade พบว่ามีพีกที่แสดงให้เห็นว่าสารที่ได้เป็น MDA จริง

3.2.4 ผลการหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของ MDA ที่ได้จากการตกผลึก ด้วยเทคนิค GPC พบว่าสามารถสกัดแยก MDA ออกจากผลผลิตของการรีไซเคิลได้อย่างมีประสิทธิภาพ จนมีความบริสุทธิ์ 83.25 เปอร์เซ็นต์

3.3 ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์

ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากกรดเทเรฟทาลิก และ MDA มีดังนี้

3.3.1 ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากกรดเทเรฟทาลิก และ MDA บริสุทธิ์ โดยใช้สารช่วยการละลาย และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน แสดงไว้ในตารางที่ 3.4

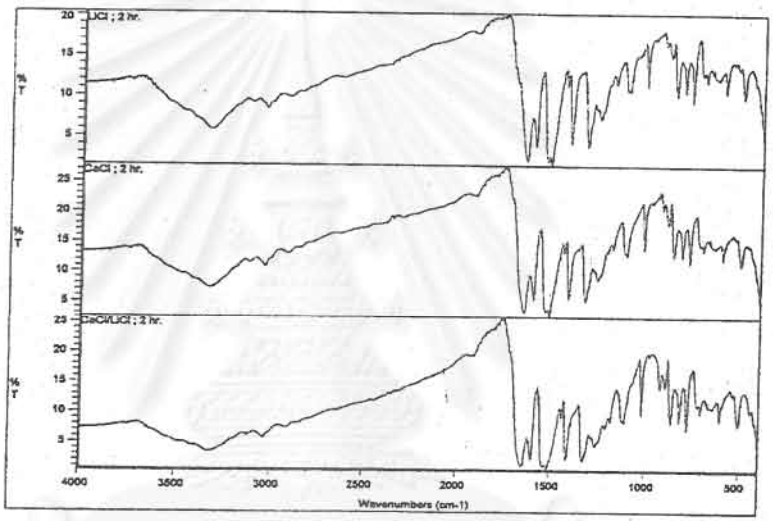
ตารางที่ 3.4 *ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์*

สารช่วยการละลาย	เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%)	ความหนืดเฉลี่ย (cps)
$CaCl_2 + LiCl$	2	8.39	92.19	5.2
	3	8.48	93.23	5.3
	4	8.95	98.72	ไม่ละลาย
$CaCl_2$	2	8.49	93.35	1.9
	3	8.54	93.87	2.1
	4	8.73	95.95	2.2
LiCl	2	7.48	82.19	-
	3	7.51	82.51	-
	4	6.14	67.46	-

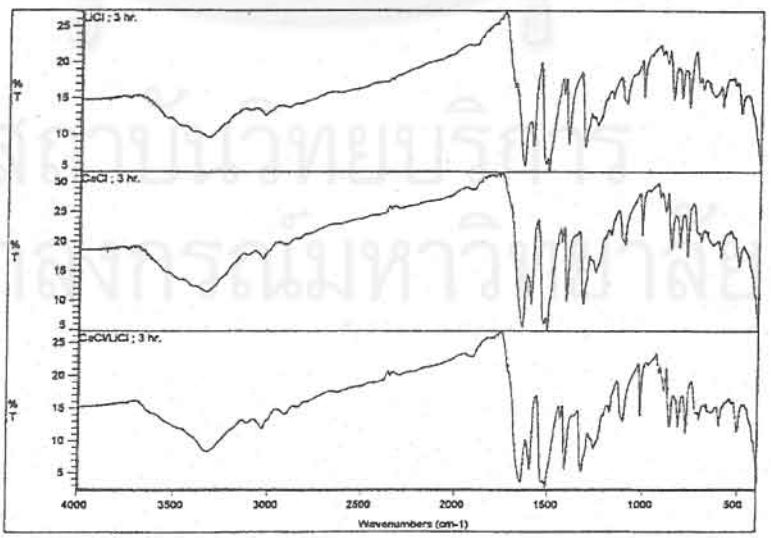
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์โดยใช้สารช่วยการละลายแคลเซียมคลอไรด์ผสมลิเทียมคลอไรด์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำให้ได้อะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง โดยสังเกตได้จากการที่พอลิเมอร์ไม่ละลายในสารละลายที่ใช้หาความหนืด ซึ่งการที่พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเป็นผลจากการใช้โลหะคลอไรด์ 2 ชนิด ทำให้พอลิเมอร์

สามารถละลายในตัวทำละลายที่ใช้ในการสังเคราะห์มากขึ้น ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจึงเกิดได้เพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้พอลิเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และการละลายในตัวทำละลายเป็นไปได้ยากขึ้น ส่วนการใช้ลิเทียมคลอไรด์เพียงลำพังจะทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จึงพบว่าเมื่อนำสารที่ได้ไปอบให้แห้งจะเกิดการไหม้เกรียม และการใช้แคลเซียมคลอไรด์เพียงอย่างเดียวจะได้สารละลายที่มีความหนืดต่ำกว่าการใช้โลหะคลอไรด์ 2 ชนิด รวมกัน

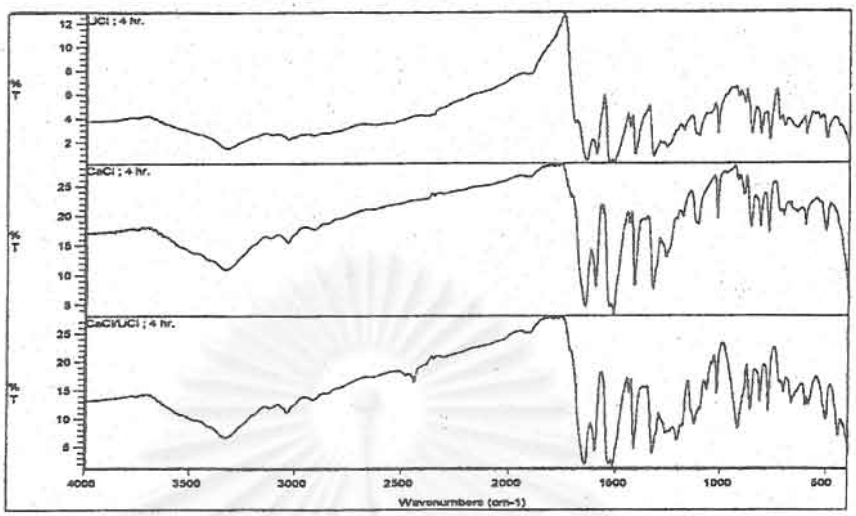
3.3.2 ผลการหาหมู่ฟังก์ชันของพอลิเมอร์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์บริสุทธิ์ ด้วยเครื่อง FTIR แสดงในรูปที่ 3.9, 3.10 และ 3.11



รูปที่ 3.9 *FTIR สเปกตรัมของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง*



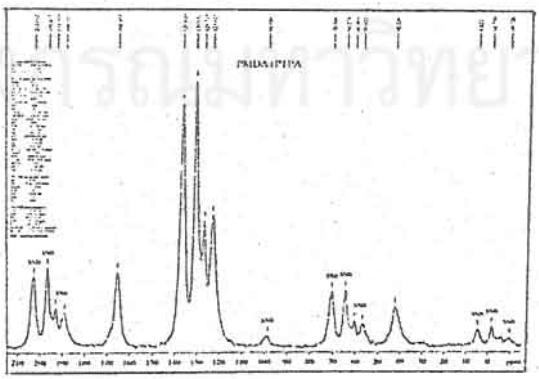
รูปที่ 3.10 *FTIR สเปกตรัมของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง*



รูปที่ 3.11 *FTIR สเปกตรัมของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง*

จากผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่อง FTIR แสดงให้เห็นว่ามีการสร้างพันธะเอไมด์เกิดขึ้น โดยสังเกตจากพีกคู่ที่ตำแหน่ง 1,650 cm^{-1} และ 1,540 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงพันธะเอไมด์ และพีกที่ตำแหน่งประมาณ 3,300 cm^{-1} ซึ่งแสดงถึงหมู่เอมีนแบบปฐมภูมิ (primary amine) ในพันธะเอไมด์ จึงเป็นการยืนยันได้ว่าสามารถใช้ภาวะเหล่านี้ในการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์ชนิดนี้ได้

3.3.3 ผลการศึกษาโครงสร้างจากการตรวจสอบการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนที่อยู่ในโมเลกุลของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่เตรียมจากการใช้สารช่วยการละลายแคลเซียมคลอไรด์ผสมลิเทียมคลอไรด์ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วย solid-NMR แสดงไว้ในรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 *สเปกตรัม ^{1}H-NMR ที่ได้จากการศึกษาด้วย solid-NMR ของอะโรมาติกพอลิเอไมด์*

ผลการตรวจสอบการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนในโมเลกุลของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ ทำให้สามารถเขียน repeating unit ของพอลิเมอร์ได้ดังนี้ :

$$—[\,CONH—C_6H_6—CONH—C_6H_6—CH_2—C_6H_6]—_n$$

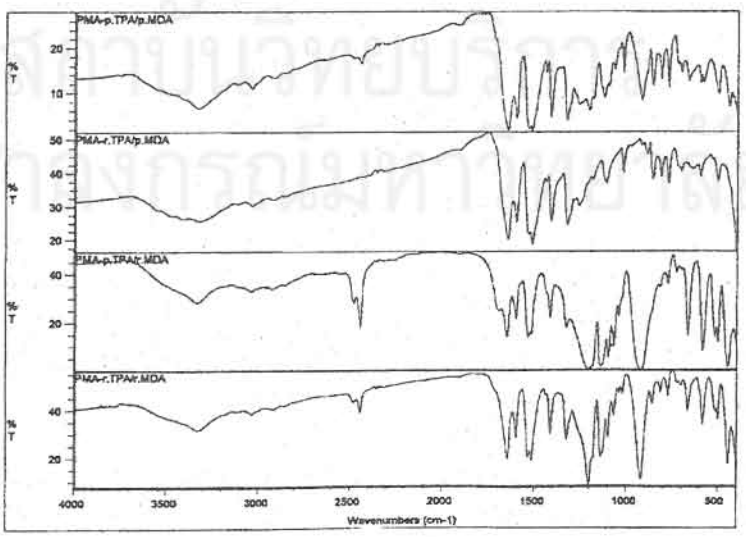
3.3.4 ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากรีไซเคิลมอนอเมอร์ แสดงไว้ในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 *ผลการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากรีไซเคิลมอนอเมอร์*

มอนอเมอร์	น้ำหนัก (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลได้	ความหนืด (cps)
รีไซเคิล TA + MDA บริสุทธิ์	8.92	98.6	5.5
TA บริสุทธิ์ + รีไซเคิล MDA	8.90	98.1	5.1
รีไซเคิล TA + รีไซเคิล MDA	8.89	97.8	4.6

จากผลการทดลองพบว่าสามารถเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์จากรีไซเคิลมอนอเมอร์ได้ แต่ถ้าใช้กรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลทำปฏิกิริยากับรีไซเคิล MDA พอลิเมอร์ที่ได้จะมีความหนืดต่ำกว่า หรือมีน้ำหนักโมเลกุลที่ต่ำกว่า นอกจากนี้ เมื่อได้พยายามนำสารละลายพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบด้วยเครื่อง GPC พบว่าไม่สามารถกระทำได้ เนื่องจากคอลัมน์ที่ใช้ในการทดสอบสำหรับเครื่อง GPC ไม่สามารถรองรับระบบสารละลายดังกล่าวได้

3.3.5 ผลการหาหมู่ฟังก์ชันของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่เตรียมได้จากรีไซเคิลมอนอเมอร์ด้วยเครื่อง FTIR แสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 *FTIR สเปกตรัมของพอลิเอไมด์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์บริสุทธิ์และรีไซเคิลมอนอเมอร์*

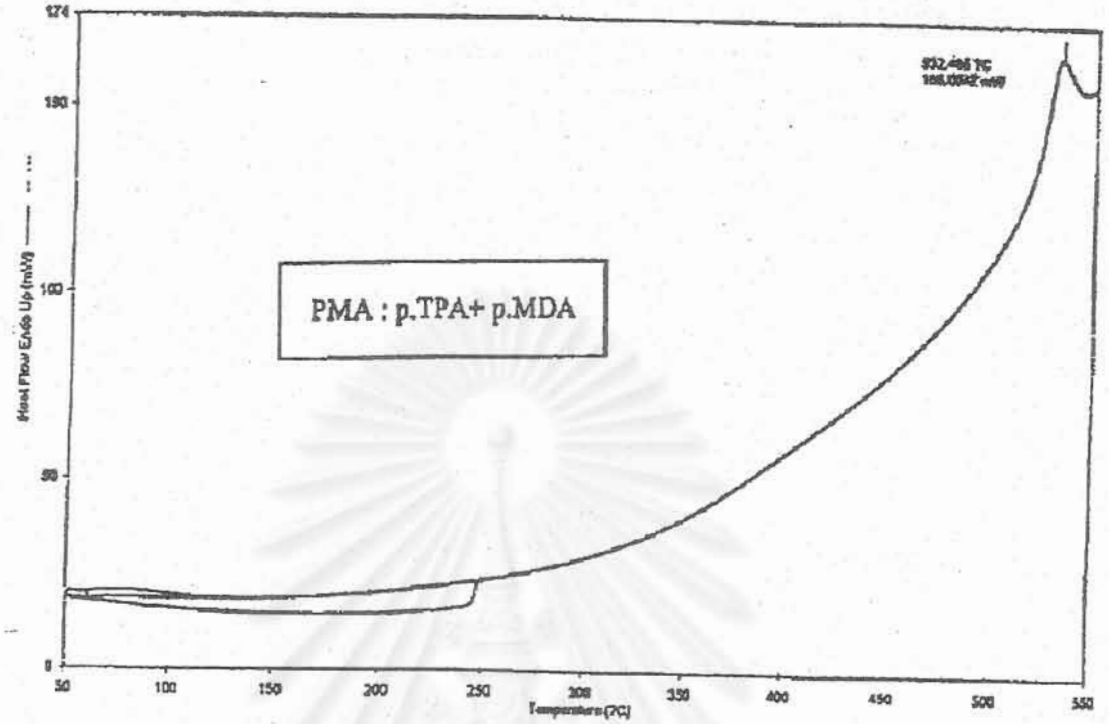
ผลการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันแสดงให้เห็นว่ามีพันธะเอไมด์เกิดขึ้นจากการใช้มอนอเมอร์ทุกระบบ จึงสรุปได้ว่าสามารถใช้รีไซเคิลมอนอเมอร์ในการเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์ แต่พอลิเมอร์ที่ได้มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าที่ใช้มอนอเมอร์บริสุทธิ์

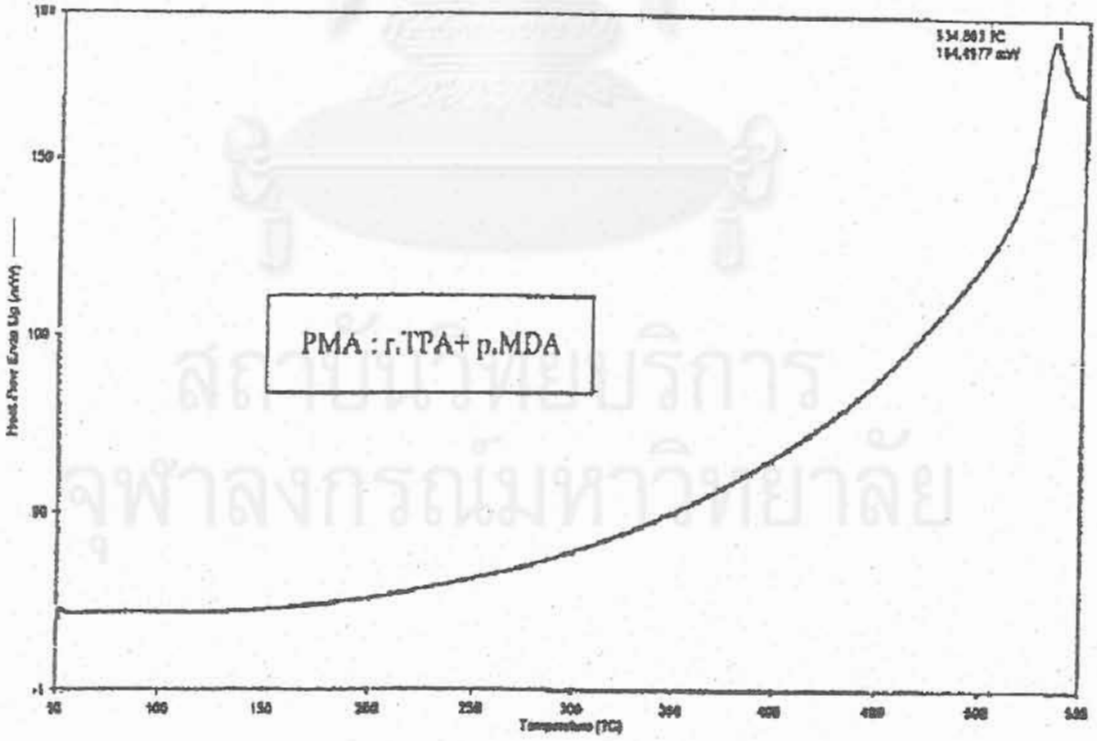
3.3.6 ผลการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC เพื่อหาค่า T_g และ T_m ของพอลิเอไมด์ที่ได้จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์และรีไซเคิลมอนอเมอร์ แสดงไว้ในตารางที่ 3.6 และรูปที่ 3.14-3.15

ตารางที่ 3.6 *การศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC เพื่อหาค่า T_g และ T_m*

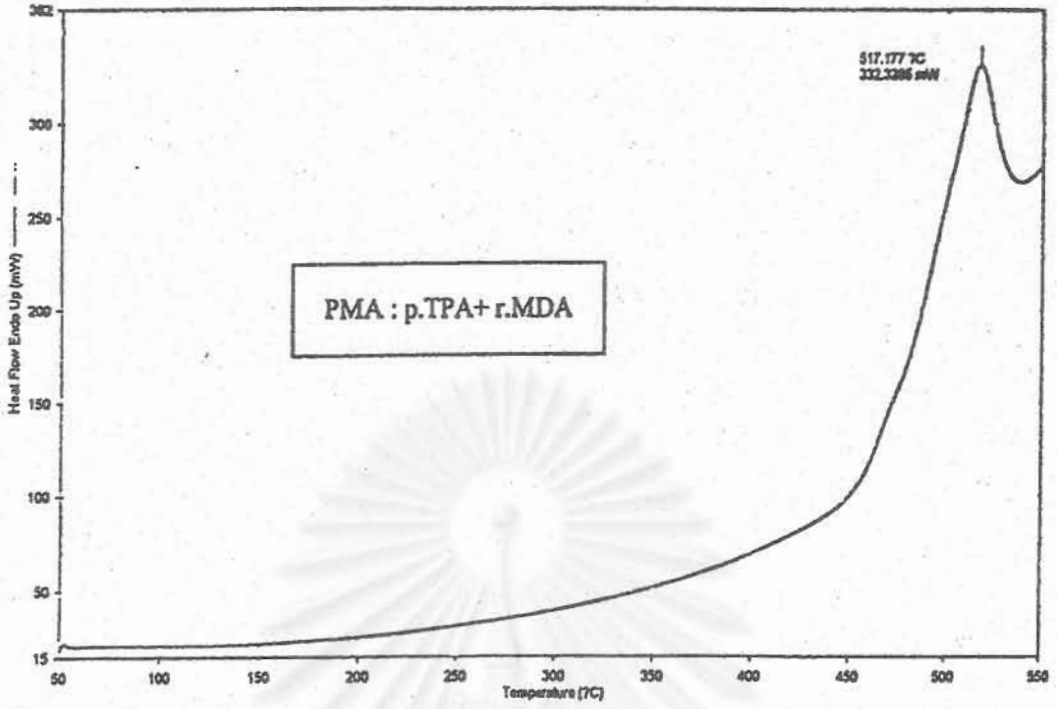
มอนอเมอร์	T_g (°C)	T_m (°C)
TA บริสุทธิ์ + MDA บริสุทธิ์	-	534
รีไซเคิล TA + MDA บริสุทธิ์	-	535
TA บริสุทธิ์ + รีไซเคิล MDA	-	534
รีไซเคิล TA + รีไซเคิล MDA	-	518

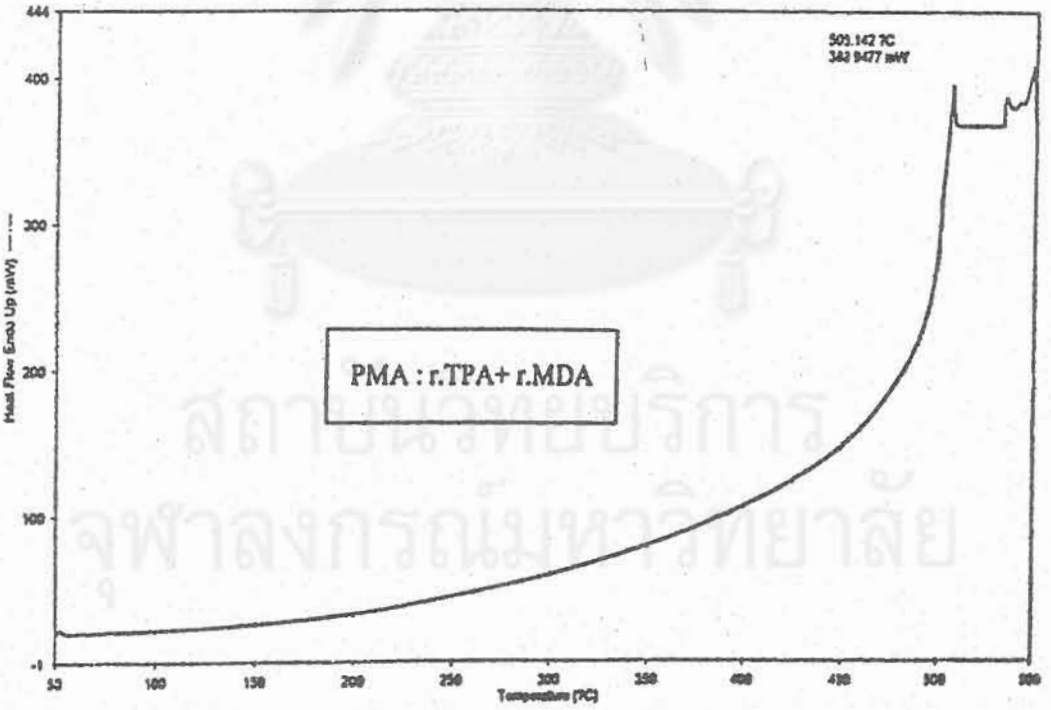
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





รูปที่ 3.14 *เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC ของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์ทั้งหมดและสังเคราะห์จากกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลกับ MDA บริสุทธิ์*

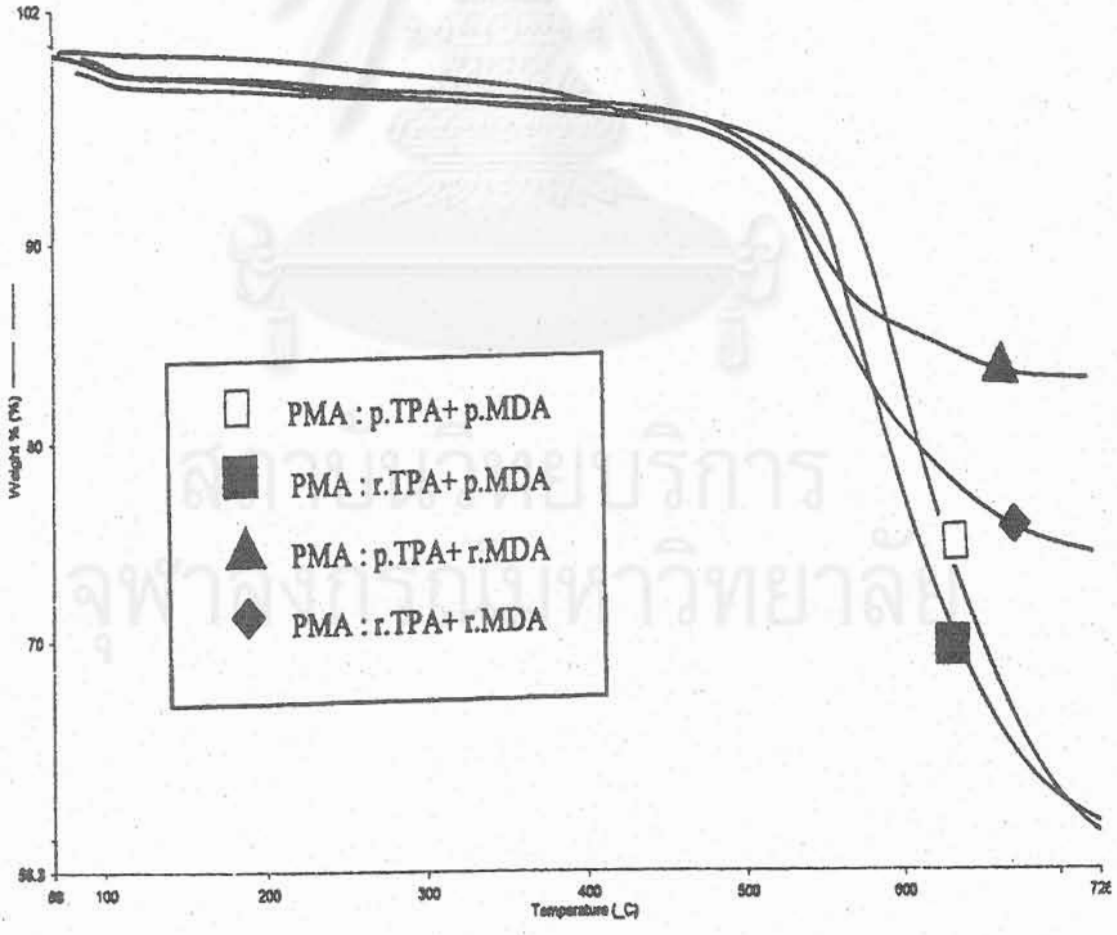




รูปที่ 3.15 เทอร์โมแกรมจากเครื่อง DSC ของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์ด้วย MDA ที่ได้จากการรีไซเคิลกับกรดเทเรฟทาลิกบริสุทธิ์ และที่สังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิล

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่เตรียมได้ พบว่ามีสมบัติใกล้เคียงกัน คือ ไม่มีค่า T_g และมีค่า T_m มากกว่า 500 องศาเซลเซียส แต่ในระบบที่ใช้มอนอเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิลทั้งสองชนิดจะมีค่า T_m ต่ำกว่า เพราะมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าทุกระบบ โดยสังเกตได้จากผลการตรวจสอบค่าความหนืดของพอลิเมอร์ ส่วน T_g ที่ไม่สามารถสังเกตเห็นได้นั้นเป็นผลจากการที่พอลิเมอร์มีความเป็นผลึกสูงมาก แต่มีข้อสังเกต คือ ก่อนที่พอลิเมอร์จะแสดงค่า T_m ปรากฏว่ามีการสลายตัวควบคู่ไปด้วย ซึ่งเป็นการบอกให้รู้ว่าพอลิเมอร์นี้ไม่สามารถขึ้นรูปด้วยกระบวนการหลอมเหลวได้ ต้องขึ้นรูปเมื่อเป็นสารละลายเท่านั้น

3.3.7 ผลการศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติของพอลิเอไมด์ที่เตรียมได้จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์และรีไซเคิลมอนอเมอร์ด้วยเครื่อง TGA แสดงในรูปที่ 3.16



รูปที่ 3.16 การศึกษาการสลายตัวด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศปกติด้วยเครื่อง TGA

ผลที่ได้จากเครื่อง TGA แสดงให้เห็นว่าพอลิเอไมด์ที่เตรียมจากมอนอเมอร์บริสุทธิ์ทั้งสองชนิด มีการสลายตัวประมาณ 5 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส และการสลายตัวเพิ่มเป็น 30 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส ส่วนพอลิเอไมด์ที่เตรียมจาก MDA บริสุทธิ์ และกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลมีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส ประมาณ 15 เปอร์เซ็นต์ และเพิ่มเป็น 40 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส สำหรับพอลิเอไมด์ที่เตรียมจากรีไซเคิล MDA และกรดเทเรฟทาลิกบริสุทธิ์มีการสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 200-500 องศาเซลเซียส ประมาณ 35 เปอร์เซ็นต์ และเพิ่มเป็น 55 เปอร์เซ็นต์ ในช่วงอุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียส และพอลิเอไมด์ที่เตรียมจากรีไซเคิลมอนอเมอร์ทั้งสองชนิด มีการสลายตัวอย่างต่อเนื่องตั้งแต่ 200-700 องศาเซลเซียส ประมาณ 45 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งผลที่ได้ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ามีการสลายตัวเกิดขึ้นก่อนที่พอลิเมอร์จะหลอมเหลว

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

(Conclusions)

4.1 ไม่สามารถใช้ไนโตรเบนซีนทำ solution treatment กับเศษขวดเพทได้ เนื่องจากไม่สามารถแยกไนโตรเบนซีนออกจากเพทเรซินได้หมด ซึ่งจะทำให้เกิดอันตรายกับผู้ปฏิบัติงาน

4.2 สามารถนำขวดเพทที่ใช้แล้วมารีไซเคิลทางเคมีด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส เพื่อให้ได้กรดเทเรฟทาลิกออกมาใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยสามารถเตรียมกรดเทเรฟทาลิกที่มีความบริสุทธิ์สูง 92 เปอร์เซ็นต์

4.3 ผลได้ของกรดเทเรฟทาลิกเทียบกับขวดเพทเริ่มต้น มีค่าประมาณ 77-80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่น่าพอใจ และค่อนข้างสูงมาก

4.4 สามารถย่อยสลายโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการอะมิโนลิซิส และนำไปแยก MDA ได้ด้วยเทคนิคการสกัดแยก โดยใช้ระบบของน้ำและไซโคลเฮกเซนในการสกัด

4.5 MDA ที่ได้จากการรีไซเคิลทางเคมี และถูกสกัดด้วยน้ำกับไซโคลเฮกเซน ซึ่งภายหลังการตกผลึกพบว่ามีความบริสุทธิ์สูงประมาณ 83 เปอร์เซ็นต์

4.6 การสังเคราะห์อะโรมาติกพอลิเอไมด์จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์ด้วยการใช้ของผสมระหว่างแคลเซียมคลอไรด์และลิเทียมคลอไรด์เป็นสารช่วยการละลาย เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าการใช้แคลเซียมคลอไรด์หรือลิเทียมคลอไรด์อย่างใดอย่างหนึ่ง

4.7 การเตรียมอะโรมาติกพอลิเอไมด์ด้วยการใช้ลิเทียมคลอไรด์เป็นสารช่วยการละลาย ทำให้ได้สารที่มีลักษณะไหม้เกรียม

4.8 อะโรมาติกพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์จากรีไซเคิลมอนอเมอร์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าที่ใช้มอนอเมอร์บริสุทธิ์

4.9 การใช้รีไซเคิลมอนอเมอร์ร่วมกับมอนอเมอร์บริสุทธิ์ช่วยให้อะโรมาติกพอลิเอไมด์มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น โดยการใช้กรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลกับ MDA บริสุทธิ์ ทำให้ได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าการใช้กรดเทเรฟทาลิกบริสุทธิ์ กับรีไซเคิล MDA

4.10 สมบัติทางความร้อนของอะโรมาติกพอลิเอไมด์ทั้งหมดที่สังเคราะห์จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์หรือรีไซเคิลมอนอเมอร์ จะเป็นไปในทำนองเดียวกัน โดยพอลิเมอร์ทุกตัวไม่แสดงค่า T_g ให้ปรากฏ และมี T_m ประมาณ 530 องศาเซลเซียส และมีเสถียรภาพทางความร้อนอยู่ในช่วง 100-500 องศาเซลเซียส เหมือนกันหมด

บรรณานุกรม

(References)

1. K. Udipi and A.M. Zolotor, "Polymers and the environment - The next decade", Journal of Polymer Science : Polymer Symposium, 75(1993), 109.
2. K. Kadar and F. Zubonyai, "Main directions and technologies for the re-utilisation of plastic wastes", International Polymer Science and Technology, 75(1993), 4.
3. Z. Zhibo et. al., "Thermal and chemical recycle of waste polymers", Catalysis Today, 29(1996), 303.
4 F. Sasse and G. Emig, "Chemical recycling of polymer materials", Chemical Engineering & Technology, 21(1998), 777.
5. S. Nakano and T. Kato, "A new process for producing polyamide from polyester", Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry, 37(1999), 1413.
6. D. Paszun and T. Spychaj, "Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)", Industrial & Engineering Chemical Research , 36(1997) , 1373.
7. S.F. Pusztaszeri, "Method for recovery of terephthalic acid from polyester scrap", US Patent 4355175, October 19, 1982.
8. T. Yoshioka et. al., "Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150^{0}C for a chemical recycling", Journal of Applied Polymer Science, 52(1994) , 1353.
9. M.J. Collins and S.H. Zeronian, "The molecular weight distribution and oligomers of sodium hydroxide hydrolyzed poly(ethylene terephthalate)", Journal of Applied Polymer Science, 45(1992), 797.
10. A.L. Cimecioglu et. al., "Properties of oligomers present in poly(ethylene terephthalate)", Journal of Applied Polymer Science, 32(1986), 4719.
11. S. Shiono, "Separation and identification of poly(ethylene terephthalate) oligomers by Gel Permeation Chromatography", Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, 17(1979) , 4123.

12. M.J. Collins et. al., "The use of aqueous alkaline hydrolysis to reveal the fine structure of poly(ethylene terephthalate) fibers", Journal of Applied Polymer Science, **42**(1991), 2149.

13. K. Kadar and F. Zubonyai, "Hungarian experience and practical limitation of the re-use of polyurethane waste", International Polymer Science and Technology, **21**(1994), 18.

14. M. Modesti and F. Simioni, "Chemical recycling of Reinforced Polyurethanes from the Automotive Industry", Polymer Engineering and Science, **36**(1996), 2173.

15. K.K. You et. al., "Chemical recycling of polyurethane and applications for the recycles", Journal of Cellular Plastics, **34**(1998), 261.

16. "Polyol recovery from rigid polyurethane waste, Cellular Polymers, **2**(1983), 281.

17. K.C. Frisch, "Progress in recycling of polyurethanes", Polymery, **43**(1998), 579.

18. K. Kanaya and S. Takahashi, "Decomposition of polyurethane foams by alkanolamines", Journal of Applied Polymer Science, **51**(1994), 675.

19. S. Xue et. al., "Chemically reclaimed products of waste rigid polyurethane foams : Epoxy materials prepared from the chemically reclaimed of waste rigid polyurethane foams", Cellular Polymers, **13**(1994), 125.

20. S. Xue et. al., "Preparation of epoxy hardeners from waste rigid polyurethane foam and their application", Journal of Applied Polymer Science, **56**(1995), 127.

21. H.R. Van Der Waal, "New chemical recycling process for polyurethanes", Journal of Reinforced Plastics and Polymer Science, **51**(1994), 87.

22. F. Higashi et. al., "Synthesis of polyamide by a new direct polycondensation reaction using triphenyl phosphite and lithium chloride", Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, **18**(1980), 1711.

23. N. Yamazaki and F. Higashi , "Studies on reactions of the n-phosphonium salts of pyridines-VII", Tetrahedron, **30**(1974), 1323.

24. N. Yamazaki et. al., "Alkyl-triphenoxy-phosphonium halides as condensating agents", Synthesis, **1979**, 355.

25. F. Higashi et. al., "Effect of initiation conditions on the direct polycondensation reaction using triphenyl phosphite and pyridine", Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, **19**(1981), 2745.

26. F. Higashi and Y. Tagushi, "Effects of the rates of initiation and propagation on a direct polycondensation reaction with triphenyl phosphite and pyridine", Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, **19**(1981), 3345.

27. F. Higashi et. al., "High-molecular-weight poly(*p*-phenyleneterephthalamide) by the direct polycondensation reaction with triphenyl phosphite", Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition, **20**(1982), 2081.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การเตรียมกรดเทเรฟทาลิกจากการย่อยสลายขวดเพทด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส

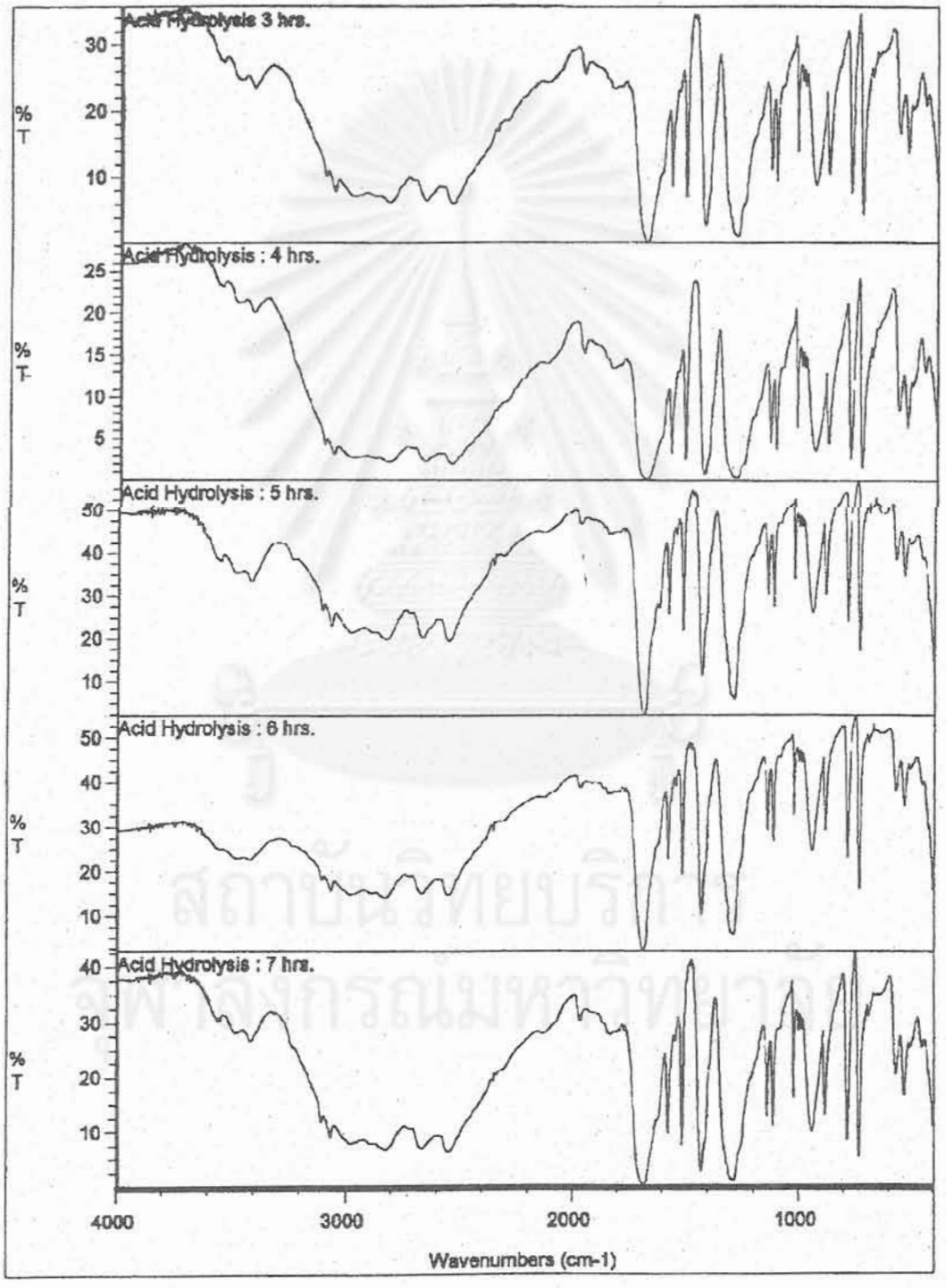
1. ผลการทำ solution treatment ขวดเพทด้วยไนโตรเบนซีนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

ความเข้มข้น (% w/v)	น้ำหนัก (กรัม)					น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)
	1	2	3	4	5	
5	0.36	0.41	0.32	0.39	0.44	0.39
10	0.645	0.64	0.72	0.65	0.68	0.67
15	0.96	0.95	0.97	0.96	0.96	0.96
20	1.31	1.34	1.31	1.31	1.29	1.31

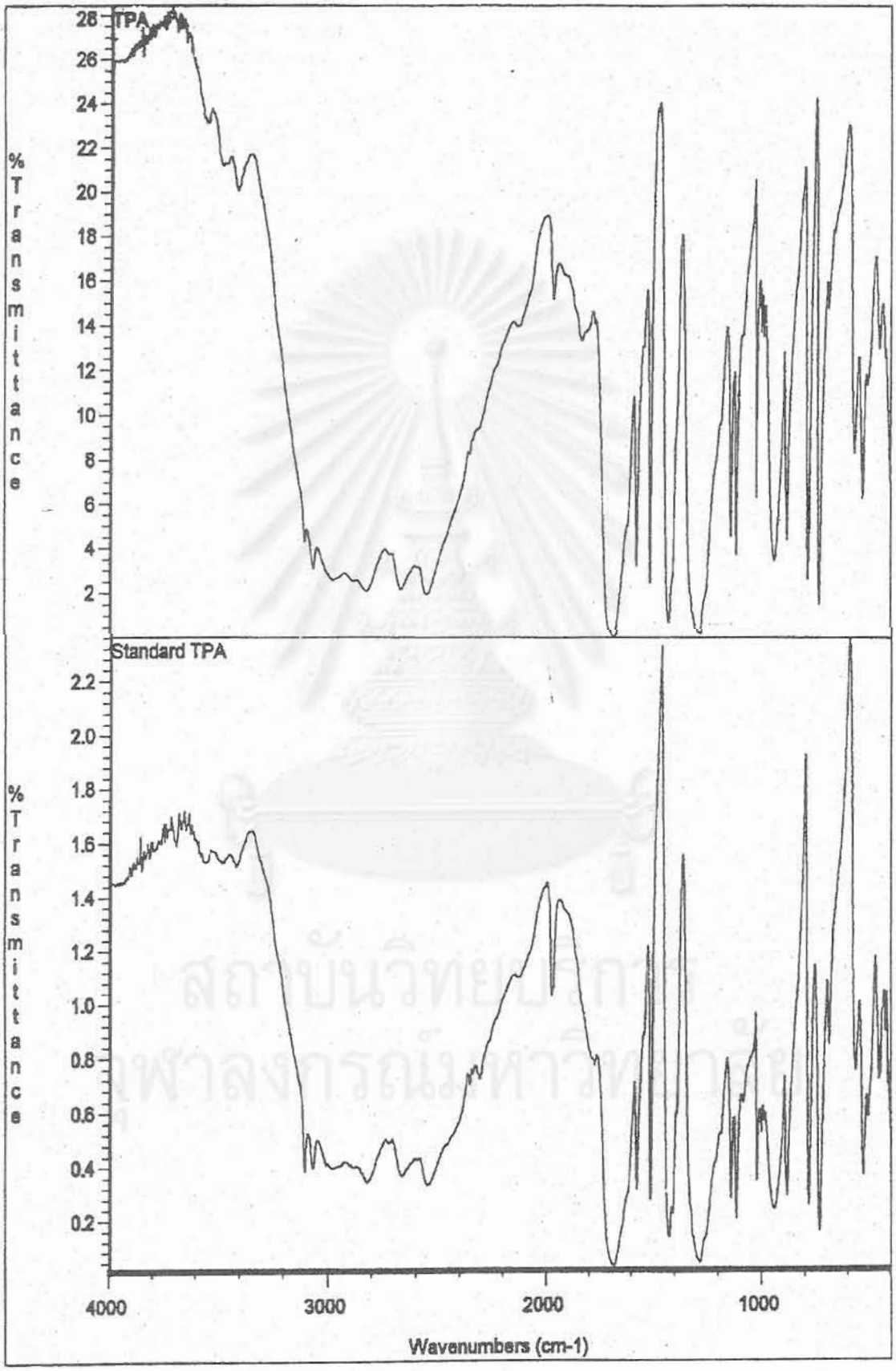
2. ผลการย่อยสลายขวดเพทโดยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิสด้วยกรดกำมะถันความเข้มข้น 10 M ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

เวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนัก (กรัม)					น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)
	1	2	3	4	5	
7	2.43	2.44	2.34	2.47	2.37	2.41
6	2.40	2.33	2.27	2.40	2.38	2.36
5	2.35	2.37	2.35	2.32	2.38	2.35
4	2.44	2.44	2.38	2.53	2.47	2.45
3	2.38	2.43	2.44	2.44	2.34	2.41

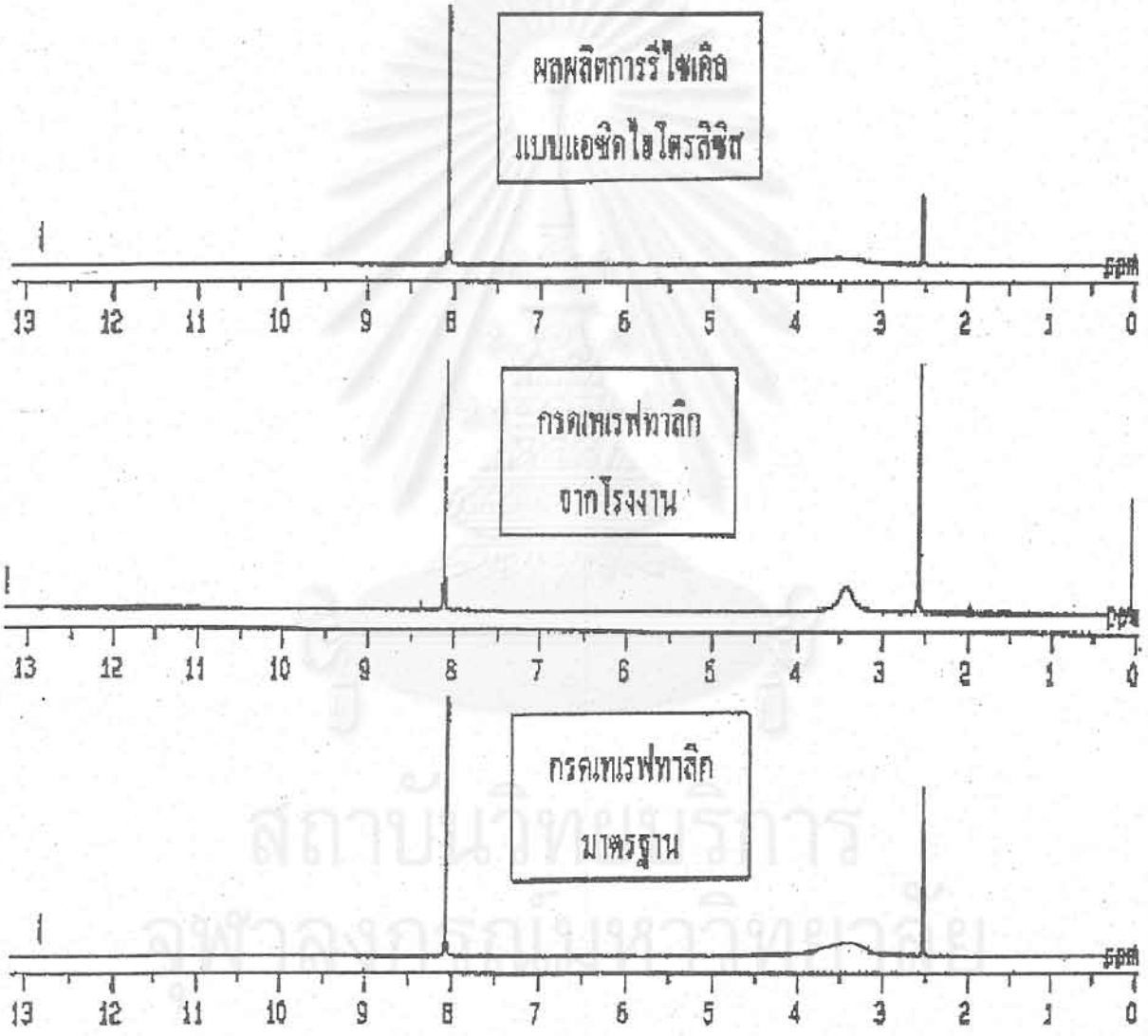
3. FTIR สเปกตรัมแสดงหมู่ฟังก์ชันของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพทด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิสเทียบกับของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากโรงงานและกรดเทเรฟทาลิกเกรดมาตรฐาน



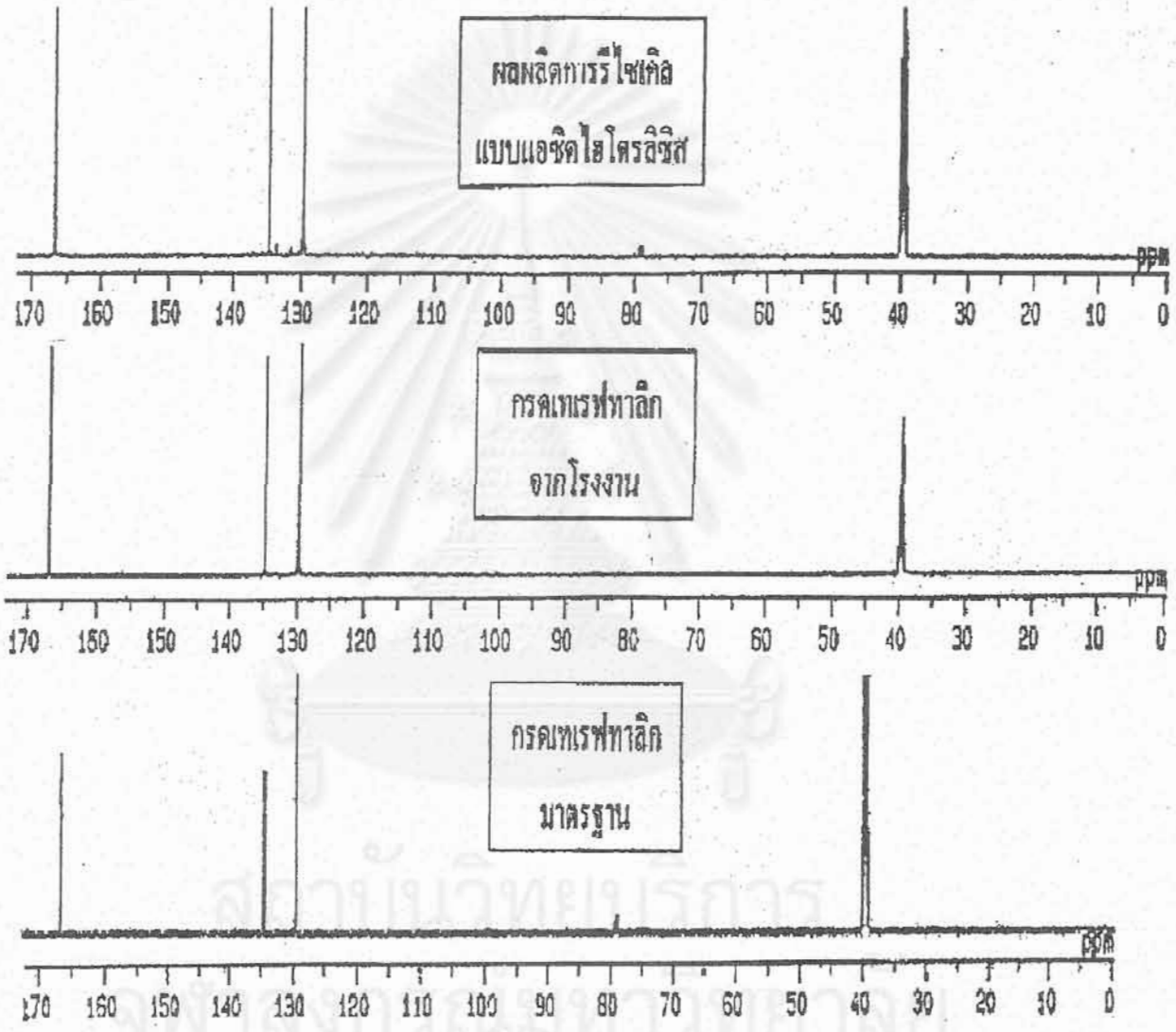
I21603844


TPA
%Transmittance
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
Standard TPA
%Transmittance
2.2
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
4000
3000
2000
1000
Wavenumbers (cm-1)

4. ^{1}H-NMR สเปกตรัมแสดงการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนในกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพท เทียบกับกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากโรงงาน และกรดเทเรฟทาลิกเกรดมาตรฐาน



5. ^{13}C-NMR สเปกตรัมแสดงการจัดเรียงอะตอมของคาร์บอนในกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพท เทียบกับกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากโรงงานและกรดเทเรฟทาลิกเกรดมาตรฐาน

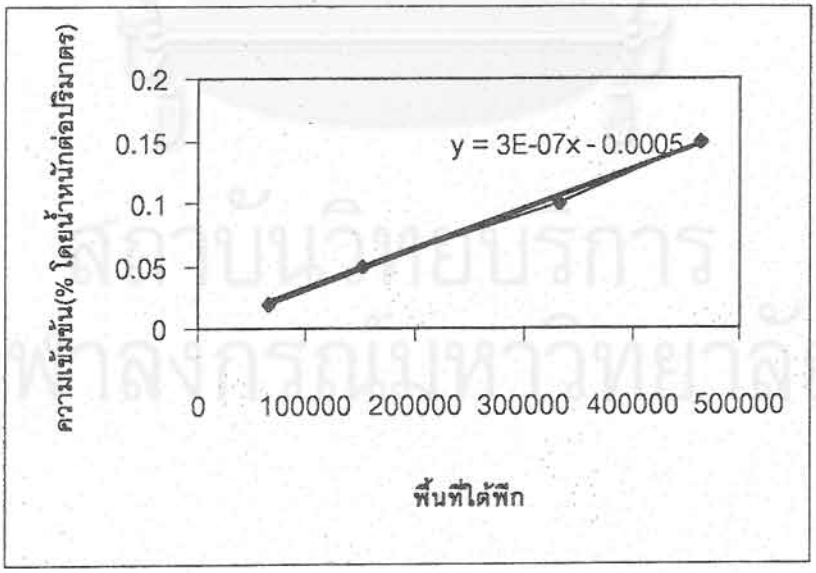


6. การเตรียมกราฟและสมการมาตรฐานของกรดเทเรฟทาลิกเกรดมาตรฐาน เพื่อใช้หาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพท โดยมีขั้นตอนในการทำดังนี้

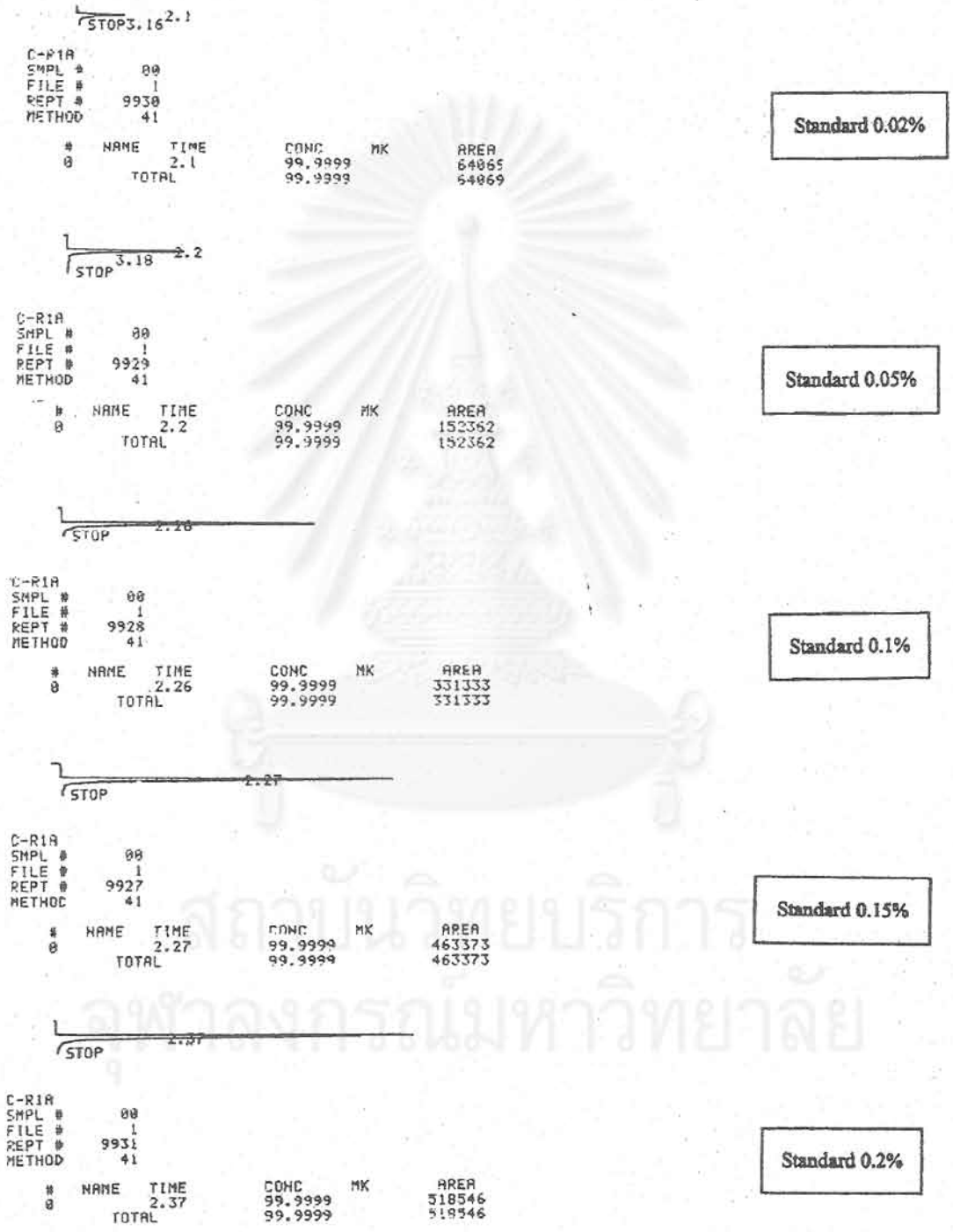
6.1 นำกรดเทเรฟทาลิกเกรดมาตรฐานละลายในเตเตระไฮโดรฟูแรนชนิด HPLC grade โดยให้มีความเข้มข้นต่างกัน 5 ความเข้มข้น คือ 0.02, 0.05, 0.1, 0.15 และ 0.2 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

6.2 นำสารละลายที่ได้ฉีดเข้าไปในเครื่อง HPLC แล้วนำค่าพื้นที่ใต้พีกที่ได้จากเครื่องมาสร้างกราฟและสมการมาตรฐาน

ความเข้มข้น (% w/v)	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้พีก
0.02	2.10	64069
0.05	2.20	152362
0.1	2.26	331333
0.15	2.27	463373
0.2	2.37	518546



7. โครมาโทรแกรมของกรดเทเรฟทาลิกเกรดมาตรฐานที่ได้จากเครื่อง HPLC ซึ่งใช้ในการเตรียมกราฟและสมการมาตรฐาน



STOP 3.16 2.1

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9930
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.1	99.9999		64865
	TOTAL		99.9999		64869

Standard 0.02%

STOP 3.18 2.2

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9929
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.2	99.9999		152362
	TOTAL		99.9999		152362

Standard 0.05%

STOP 2.26

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9928
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.26	99.9999		331333
	TOTAL		99.9999		331333

Standard 0.1%

STOP 2.27

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9927
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.27	99.9999		463373
	TOTAL		99.9999		463373

Standard 0.15%

STOP 2.37

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9931
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.37	99.9999		518546
	TOTAL		99.9999		518546

Standard 0.2%

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

8. ผลการหาพื้นที่ใต้กราฟของกรดเทรเรฟทาลิกที่ได้จากโรงงาน และกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพทด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส โดยใช้ระยะเวลาในการย่อยสลายต่างกัน คือ 3, 4, 5, 6, และ 7 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง HPLC

ชนิดของสาร	ความเข้มข้น (% w/v)	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้พีก
TA – 1	0.074	2.38	263633
TA – 2	0.063	2.37	255725
TA – 3	0.036	2.38	108900
TA – 4	0.049	2.36	166669
TA – 5	0.045	2.37	125501
Recycle TA – 3 – 1	0.105	2.43	301444
Recycle TA – 3 – 2	0.108	2.42	326241
Recycle TA – 3 – 3	0.111	2.41	331377
Recycle TA – 3 – 4	0.103	2.43	259266
Recycle TA – 3 – 5	0.107	2.43	354610
Recycle TA – 4 – 1	0.111	2.36	318709
Recycle TA – 4 – 2	0.120	2.41	306341
Recycle TA – 4 – 3	0.107	2.44	281684
Recycle TA – 4 – 4	0.152	2.42	413669
Recycle TA – 4 – 5	0.111	2.41	276259
Recycle TA – 5 – 1	0.112	2.41	339837
Recycle TA – 5 – 2	0.121	2.40	376341
Recycle TA – 5 – 3	0.142	2.41	446186
Recycle TA – 5 – 4	0.148	2.46	708548
Recycle TA – 5 – 5	0.137	2.39	418600

(ต่อ)

ชนิดของสาร	ความเข้มข้น (% w/v)	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้พีก
Recycle TA – 6 – 1	0.109	2.39	350668
Recycle TA – 6 – 2	0.108	2.40	332482
Recycle TA – 6 – 3	0.115	2.39	307892
Recycle TA – 6 – 4	0.120	2.39	361492
Recycle TA – 6 – 5	0.115	2.38	431535
Recycle TA – 7 – 1	0.142	2.41	421614
Recycle TA – 7 – 2	0.118	2.53	298823
Recycle TA – 7 – 3	0.128	2.41	347485
Recycle TA – 7 – 4	0.167	2.38	511011
Recycle TA – 7 – 5	0.103	2.41	311649

9. ผลการคำนวณหาปริมาณกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิส โดยแทนค่าพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากเครื่อง HPLC ในสมการมาตรฐาน แล้วคำนวณปริมาณกรดเทเรฟทาลิกที่มีอยู่จริง

ชนิดของสาร	ความเข้มข้น (% w/v)	ความเข้มข้นจากการคำนวณ (% w/v)
TA – 1	0.1660	0.123771
TA – 2	0.1660	0.137606
TA – 3	0.1660	0.124392
TA – 4	0.1660	0.133842
TA – 5	0.1660	0.137255
Recycle TA – 3 – 1	0.105	0.089933
Recycle TA – 3 – 2	0.108	0.097372
Recycle TA – 3 – 3	0.111	0.098913

(ต่อ)

ชนิดของสาร	ความเข้มข้น (% w/v)	ความเข้มข้นจากการคำนวณ (% w/v)
Recycle TA – 3 – 4	0.103	0.07728
Recycle TA – 3 – 5	0.107	0.105883
Recycle TA – 4 – 1	0.111	0.095113
Recycle TA – 4 – 2	0.120	0.091402
Recycle TA – 4 – 3	0.107	0.084005
Recycle TA – 4 – 4	0.152	0.123601
Recycle TA – 4 – 5	0.111	0.082378
Recycle TA – 5 – 1	0.112	0.101451
Recycle TA – 5 – 2	0.121	0.112402
Recycle TA – 5 – 3	0.142	0.133356
Recycle TA – 5 – 4	0.148	0.212064
Recycle TA – 5 – 5	0.137	0.12508
Recycle TA – 6 – 1	0.109	0.1047
Recycle TA – 6 – 2	0.108	0.099245
Recycle TA – 6 – 3	0.115	0.091868
Recycle TA – 6 – 4	0.120	0.107948
Recycle TA – 6 – 5	0.115	0.128961
Recycle TA – 7 – 1	0.142	0.125984
Recycle TA – 7 – 2	0.118	0.089147
Recycle TA – 7 – 3	0.128	0.103746
Recycle TA – 7 – 4	0.167	0.152803
Recycle TA – 7 – 5	0.103	0.092995

10. โครมาโทรแกรมของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากโรงงาน และกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพทด้วยกระบวนการแอซิดไฮโดรลิซิสจากเครื่อง HPLC ซึ่งใช้ในการศึกษาหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 10414
METHOD 41

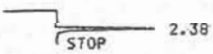
#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.38	99.9999		263633
	TOTAL		99.9999		263633

TA-1

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 10415
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.37	99.9999		255725
	TOTAL		99.9999		255725

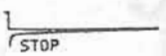
TA-2



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 10416
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.38	99.9999		108908
	TOTAL		99.9999		108908

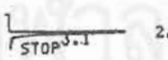
TA-3



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 10417
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.36	99.9999		166669
	TOTAL		99.9999		166669

TA-4



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 8
REPT # 10418
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.37	99.9999		125501
	TOTAL		99.9999		125501

TA-5

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 02
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.43	99.0545		301444
0		5.06	0.9454		2877
	TOTAL		100		304321

Recycle TA-3-1

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9703
METHOD 41

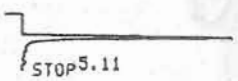
#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.42	99.9999		326241
	TOTAL		99.9999		326241

Recycle TA-3-2

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9704
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	99.9999		331377
	TOTAL		99.9999		331377

Recycle TA-3-3



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9705
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.43	99.0387		259266
0		5.11	0.9612		2516
	TOTAL		99.9999		261782

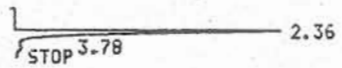
Recycle TA-3-4

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9706
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.43	99.9999		354610
	TOTAL		99.9999		354610

Recycle TA-3-5

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9697
METHOD 41

Recycle TA-4-1

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.36	98.4738		318789
0		3.78	1.5261	T	4939
	TOTAL		100		323648

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9698
METHOD 41

Recycle TA-4-2

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	99.049		306341
0		3.66	0.9509	T	2941
	TOTAL		100		309282

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9699
METHOD 41

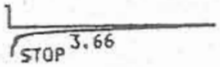
Recycle TA-4-3

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.44	99.9999		281684
	TOTAL		99.9999		281684

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9700
METHOD 41

Recycle TA-4-4

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.42	99.9999		413669
	TOTAL		99.9999		413669



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9701
METHOD 41

Recycle TA-4-5

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	99.3135		276259
0		3.66	0.6864	T	1909
	TOTAL		100		278168

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9692
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	99.3152		339837
0		3.78	0.6847	T	2342
	TOTAL		100		342180

Recycle TA-5-1

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9693
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		0.28	0.4177		1578
0		2.4	99.5822		376341
	TOTAL		99.9999		377920

Recycle TA-5-2

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9694
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	99.9999		446186
	TOTAL		99.9999		446186

Recycle TA-5-3

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9695
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.46	99.5884		708548
0		3.76	0.4115	T	2928
	TOTAL		99.9999		711476

Recycle TA-5-4

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9696
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.39	99.9999		418600
	TOTAL		99.9999		418600

Recycle TA-5-5

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9687
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.39	99.3675		350668
0		3.77	0.6323	T	2231
	TOTAL		99.9999		352899

Recycle TA-6-1

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9688
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.4	99.9999		332482
	TOTAL		99.9999		332482

Recycle TA-6-2

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9689
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.39	98.8479		307892
0		3.76	1.152	T	3588
	TOTAL		99.9999		311481

Recycle TA-6-3

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9690
ME 0 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.39	99.9999		361492
	TOTAL		99.9999		361492

Recycle TA-6-4

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9691
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		0.53	0.4886		2127
0		2.38	99.1041		431535
0		3.73	0.4071	T	1772
	TOTAL		99.9999		435435

Recycle TA-6-5

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9686
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	99.9999		421614
	TOTAL		99.9999		421614

Recycle TA-7-1

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9682
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.53	99.2272		298823
0		3.9	0.7727	T	2327
	TOTAL		100		301151

Recycle TA-7-2

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9683
METHOD 41

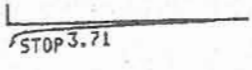
#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	98.9468		347485
0		3.8	1.0531	T	3698
	TOTAL		99.9999		351184

Recycle TA-7-3

C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9684
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.38	99.9999		511011
	TOTAL		99.9999		511011

Recycle TA-7-4



C-R1A
SMPL # 00
FILE # 1
REPT # 9685
METHOD 41

#	NAME	TIME	CONC	MK	AREA
0		2.41	99.35		311649
0		3.71	0.6499	T	2038
	TOTAL		99.9999		313687

Recycle TA-7-5

11. ผลการคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากการรีไซเคิลขวดเพท โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่างกัน เทียบกับกรดเทเรฟทาลิกที่ได้จากโรงงาน

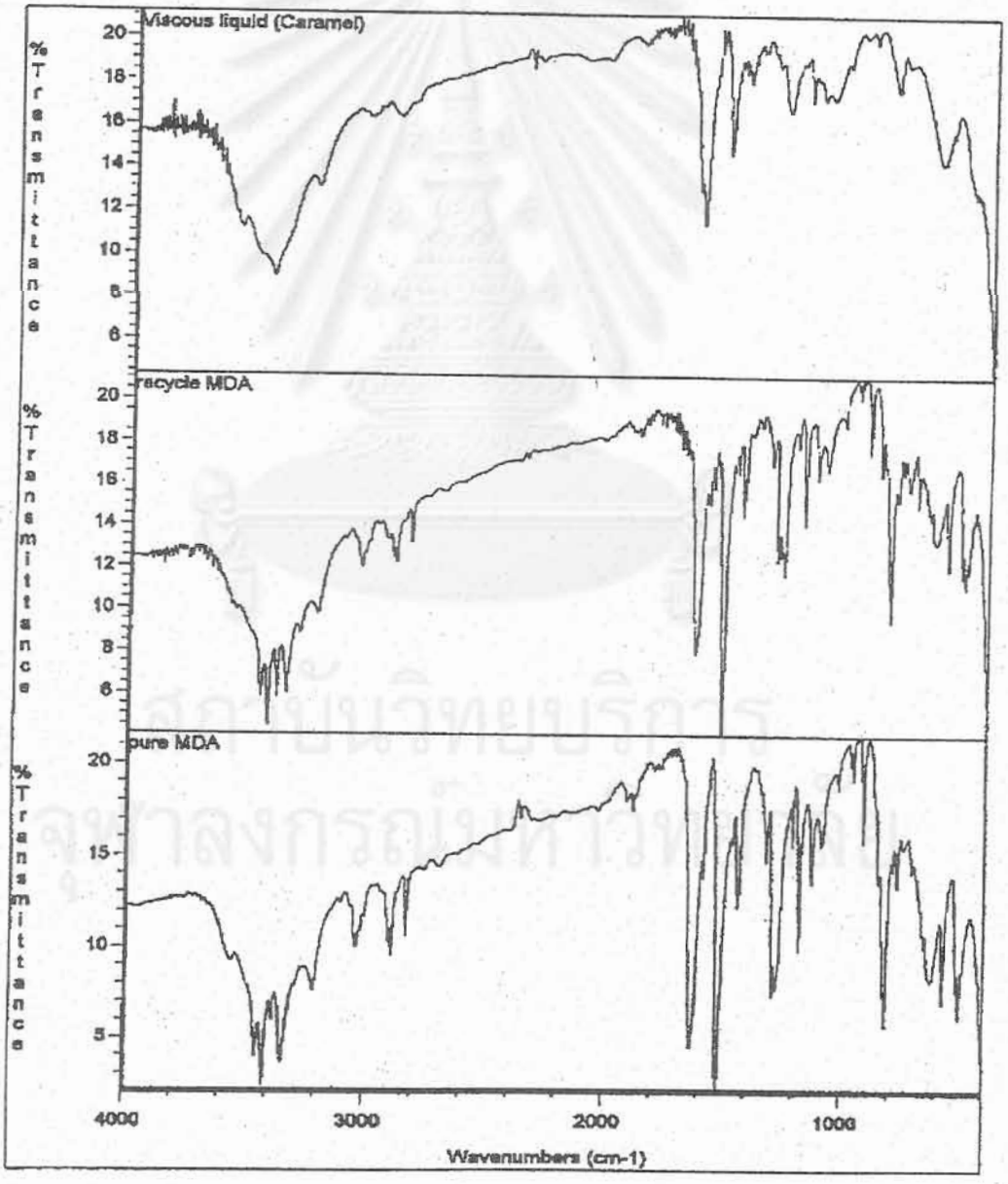
เวลา (ชั่วโมง)	ความบริสุทธิ์ (%)					ค่าเฉลี่ย
	1	2	3	4	5	
3	85.69	76.17	78.51	81.32	74.21	79.18
4	85.65	90.16	89.11	75.03	98.96	84.99
5	90.58	92.55	93.22	93.28	91.30	92.17
6	96.05	91.89	79.89	89.96	89.45	89.45
7	88.72	75.55	81.05	91.50	90.29	87.89
TA จากโรงงาน	96.24	96.98	92.11	97.28	93.56	95.24

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

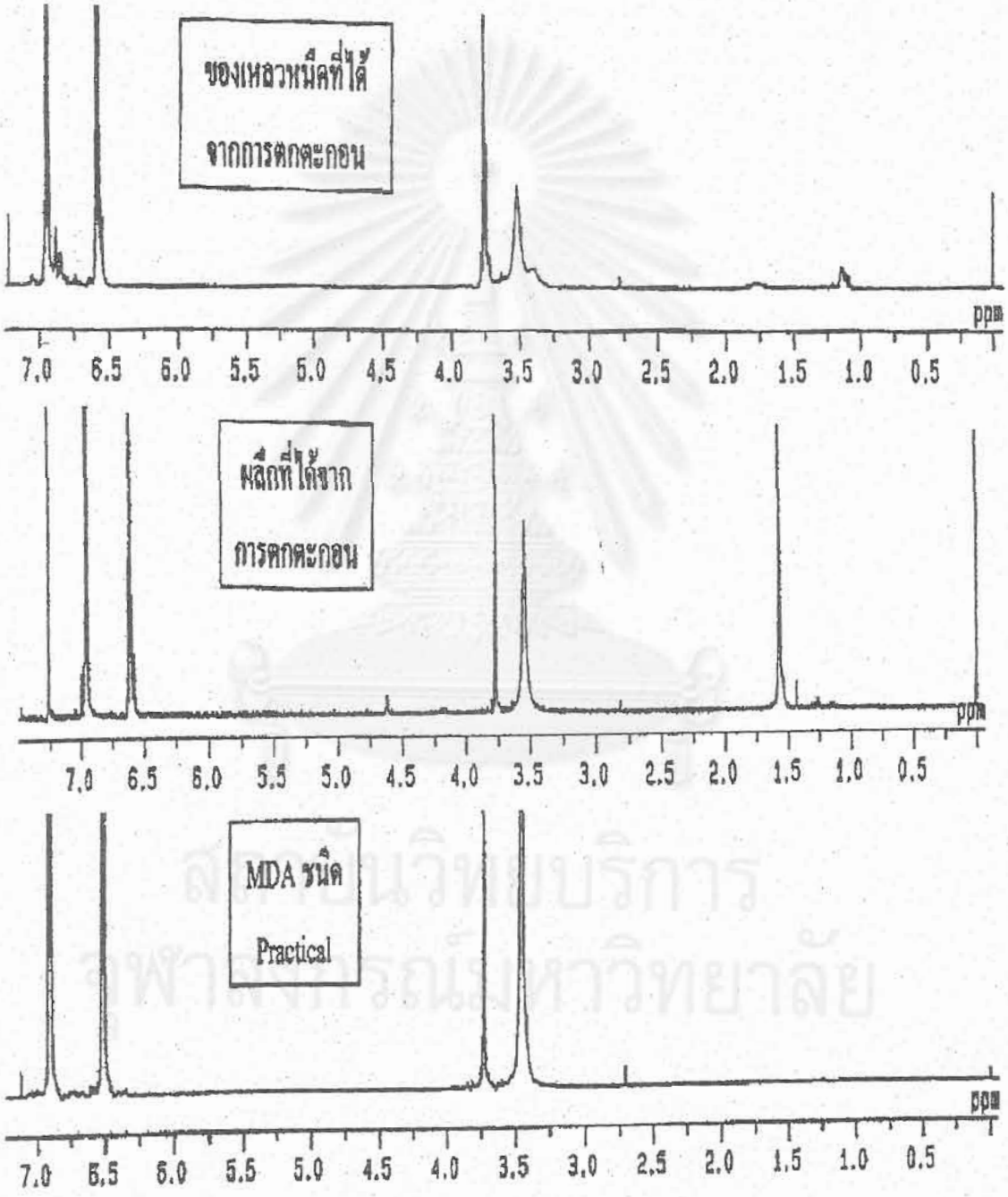
ภาคผนวก ข

การเตรียม MDA จากการย่อยสลายเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง

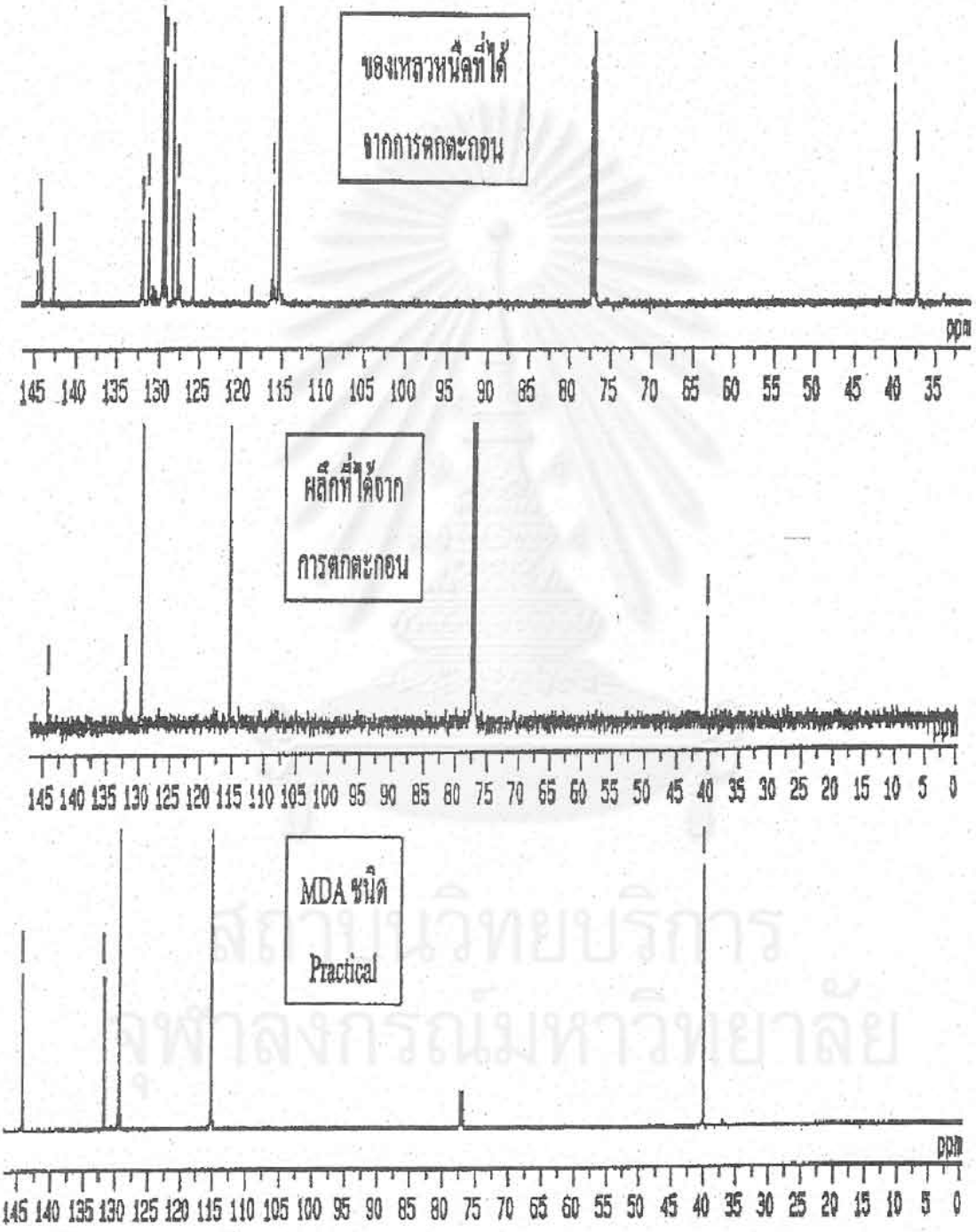
1. FTIR สเปกตรัมแสดงหมู่ฟังก์ชันของ MDA ที่ได้จากการย่อยสลายเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งเปรียบเทียบกับ MDA ชนิด practical grade



2. ^{1}H-NMR สเปกตรัมแสดงการจัดเรียงอะตอมของไฮโดรเจนในโมเลกุลของ MDA ที่ได้จากการ รีไซเคิลเทียบกับ MDA ชนิด practical grade



3. ^{13}C-NMR สเปกตรัมแสดงการจัดเรียงคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลของ MDA ที่ได้จากการรีไซเคิลเทียบกับ MDA บริสุทธิ์

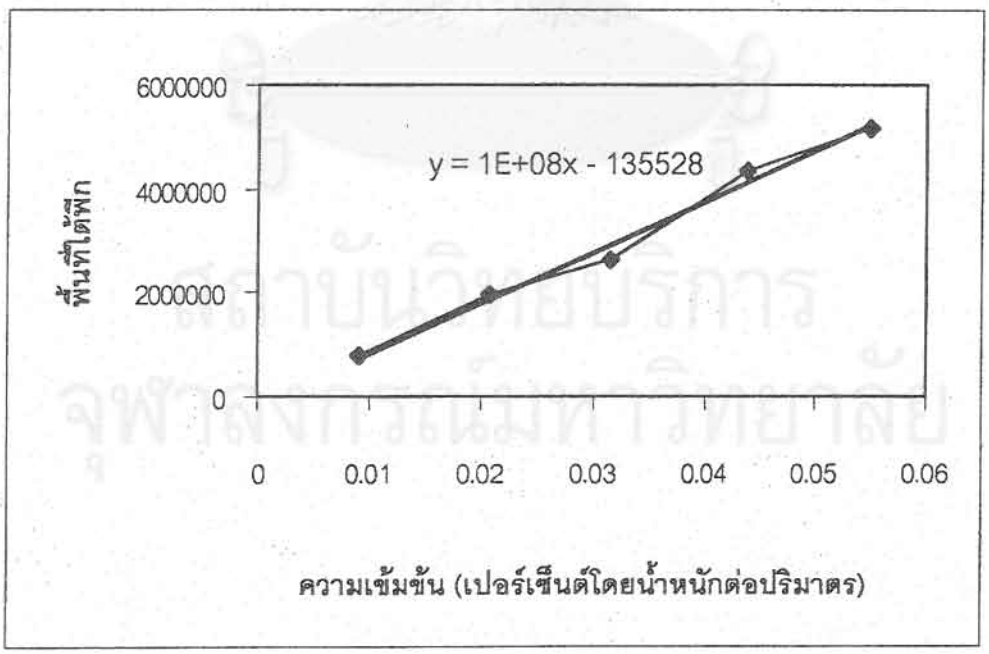


4. การเตรียมกราฟและสมการมาตรฐานของ MDA บริสุทธิ์เพื่อใช้หาเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของ MDA ที่ได้จากการย่อยสลายเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็ง โดยมีขั้นตอนในการทำดังนี้

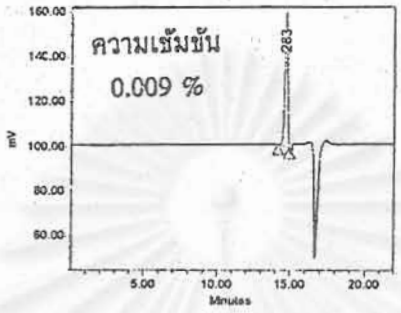
4.1 นำ MDA บริสุทธิ์ ละลายในเตเตระไฮโดรฟูแรน ชนิด HPLC grade โดยมีความเข้มข้นต่างกัน 5 ความเข้มข้น คือ 0.009, 0.0208, 0.0315, 0.0437 และ 0.0549 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

4.2 นำสารละลายที่ได้ฉีดเข้าไปในเครื่อง GPC แล้วนำค่าพื้นที่ใต้พีกที่ได้จากเครื่องมาสร้างกราฟและสมการมาตรฐาน

ความเข้มข้น (% w/v)	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้พีก
0.009	14.703	800981
0.0208	14.713	1948507
0.0315	14.710	2628245
0.0437	14.712	4337251
0.0549	14.713	5183947

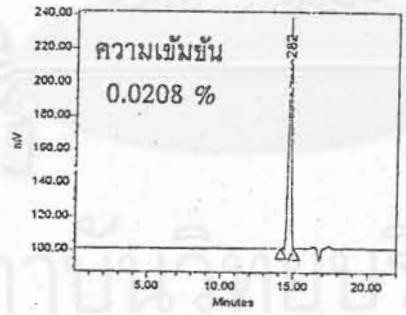


5. โครมาโทรแกรมของ MDA บริสุทธิ์ที่ใช้ในการเตรียมกราฟและสมการมาตรฐาน



Peak Results

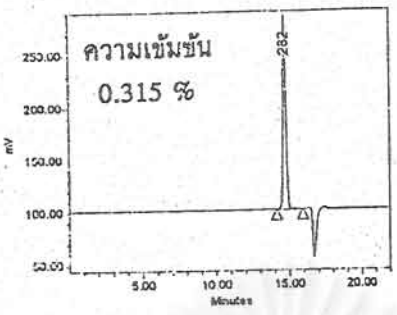
	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	14.701	800981	56819		



Peak Results

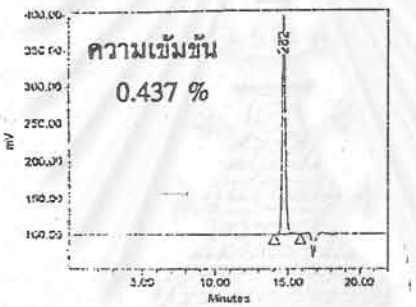
	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak3	14.713	1948507	133572		

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



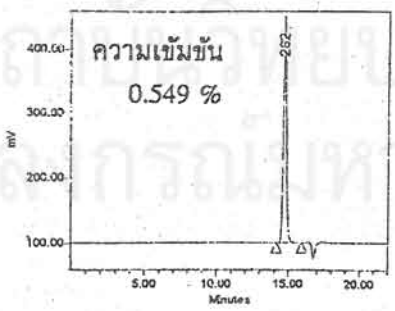
Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	14.710	2628145	177758		



Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	14.712	4337251	286853		



Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	14.713	5183947	340338		

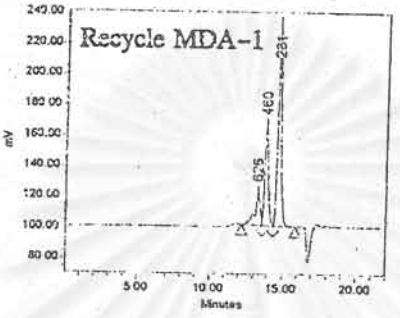
6. ผลการหาพื้นที่ใต้กราฟของ MDA ที่ได้จากการรีไซเคิลเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยเครื่อง GPC

ชนิดของสาร	ความเข้มข้น (% w/v)	Retention time (นาที)	พื้นที่ใต้พีก
Recycle MDA – 1	0.03	14.715	2165887
Recycle MDA – 2	0.02	14.722	1637276
Recycle MDA – 3	0.03	14.719	2227783
Recycle MDA – 4	0.02	14.719	1630749
Recycle MDA – 5	0.03	14.723	2370854

7. ผลการคำนวณหาปริมาณของ MDA ที่มีอยู่จริงในรีไซเคิล MDA

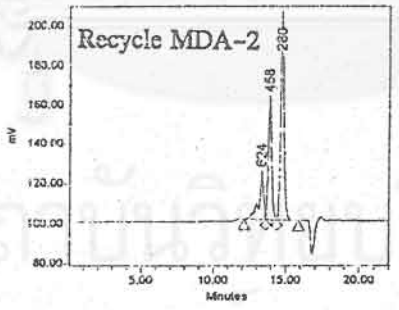
ชนิดของสาร	ความเข้มข้น (% w/v)	ปริมาณที่คำนวณได้ (กรัม/ผลผลิตการรีไซเคิล)	ปริมาณโดยเฉลี่ย (กรัม)
Recycle MDA –1	0.03	76.71	83.25
Recycle MDA –2	0.02	88.91	
Recycle MDA –3	0.03	78.78	
Recycle MDA –4	0.02	88.32	
Recycle MDA –5	0.03	83.55	

8. โครมาโทรแกรมของ MDA ที่ได้จากการรีไซเคิลเศษโฟมพอลิยูรีเทนชนิดแข็งด้วยกระบวนการทางเคมี โดยใช้เครื่อง GPC



Peak Results

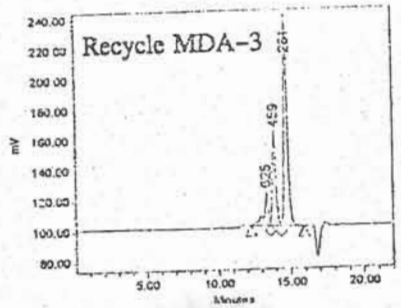
	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	13.358	532408	21326		
2	Peak2	13.883	1090216	65041		
3	Peak3	14.715	2165587	131510		



Peak Results

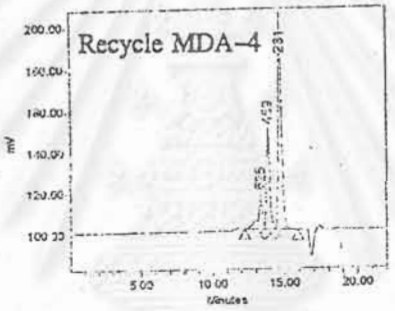
	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	13.365	521331	20728		
2	Peak2	13.886	970413	59165		
3	Peak3	14.722	1637276	102163		

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



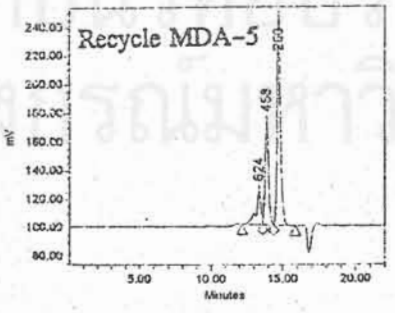
Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	13.362	428724	17250		
2	Peak2	13.887	966287	57690		
3	Peak3	14.719	2227761	135295		



Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	13.382	330648	13695		
2	Peak2	13.887	762570	45835		
3	Peak3	14.719	1830749	100781		



Peak Results

	Name	RT	Area	Height	Amount	Units
1	Peak1	13.387	564901	23016		
2	Peak2	13.890	1182694	71229		
3	Peak3	14.723	2370354	144072		

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

การเตรียม PMA จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์และรีไซเคิลมอนอเมอร์

1. ผลการเตรียม PMA ที่ใช้แคลเซียมคลอไรด์ผสมกับลิเทียมคลอไรด์เป็นสารช่วยการละลาย

ระยะเวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนัก (กรัม)			น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%)
	1	2	3		
2	8.35	8.31	8.51	8.39	92.19
3	8.36	8.56	8.53	8.48	93.23
4	8.53	8.36	8.73	8.54	95.94

2. ผลการเตรียม PMA ที่ใช้แคลเซียมคลอไรด์เป็นสารช่วยการละลาย

ระยะเวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนัก (กรัม)			น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%)
	1	2	3		
2	8.54	8.42	8.52	8.49	93.35
3	8.51	8.57	8.56	8.54	93.87
4	8.54	9.29	8.36	8.73	95.95

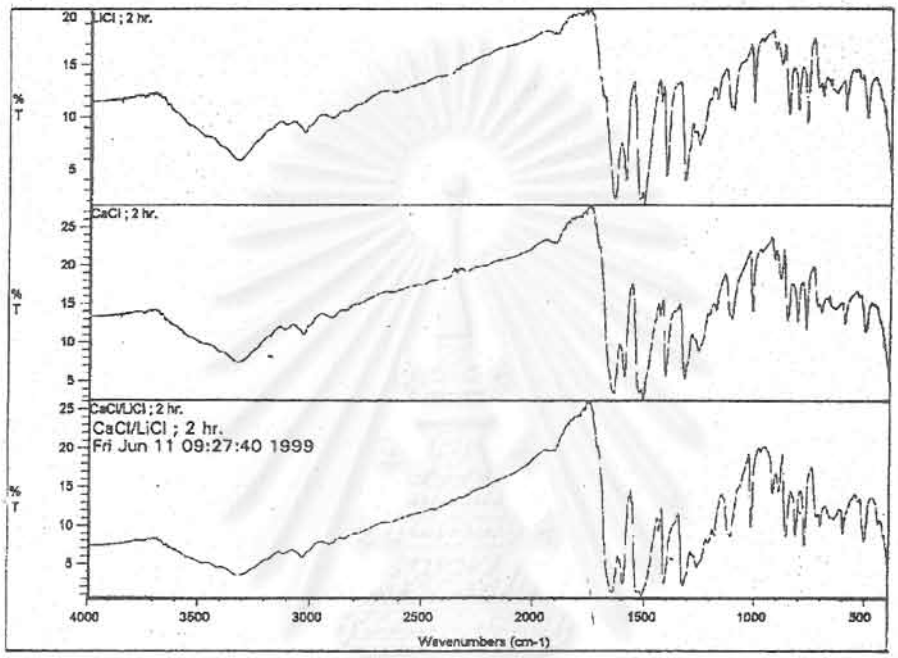
3. ผลการเตรียม PMA ที่ใช้ลิเทียมคลอไรด์เป็นสารช่วยการละลาย

ระยะเวลา (ชั่วโมง)	น้ำหนัก (กรัม)			น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%)
	1	2	3		
2	7.48	-	-	7.48	82.19
3	7.51	-	-	7.51	82.51
4	6.14	-	-	6.14	67.46

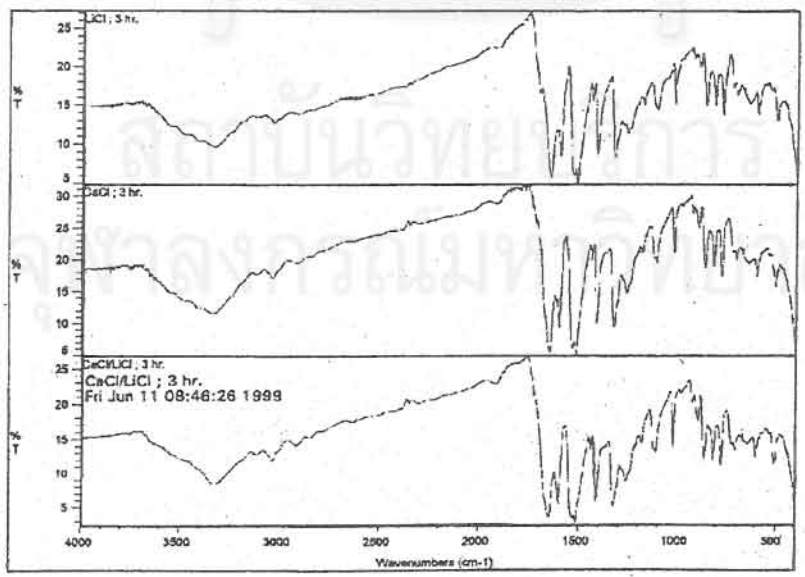
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4. FTIR สเปกตรัมของ PMA ที่สังเคราะห์ได้จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์โดยใช้สารช่วยการละลายและเวลาต่างๆ กัน

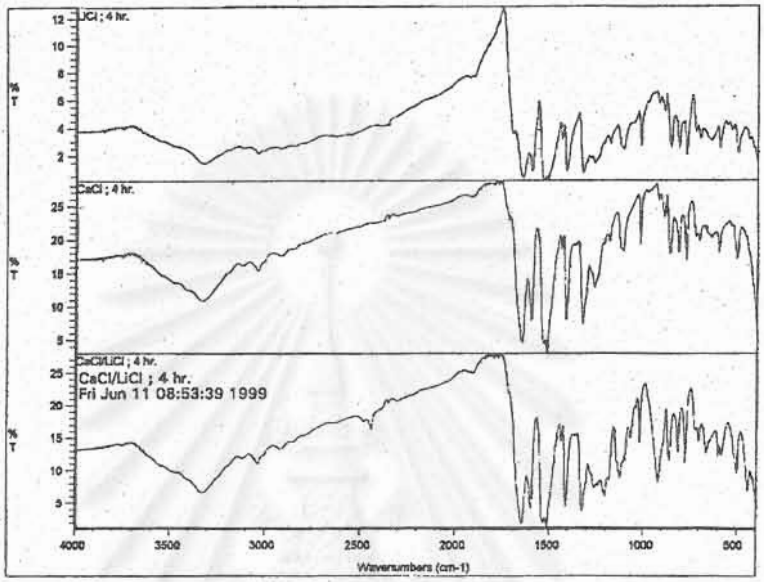
- 2 ชั่วโมง



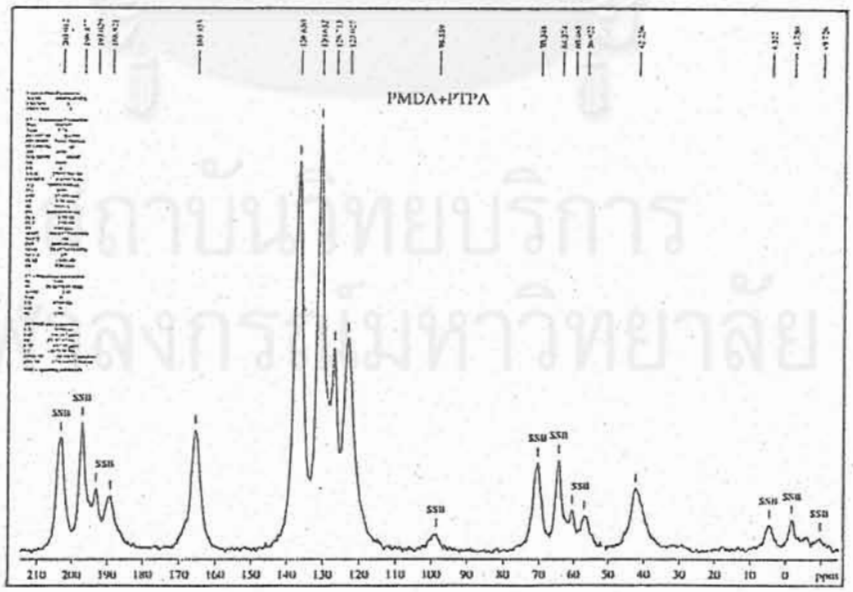
- 3 ชั่วโมง



-4 ชั่วโมง



5. ^{1}H-NMR สเปกตรัมของ PMA ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยการใช้สารช่วยการละลายลิเทียมคลอไรด์ผสมกับแคลเซียมคลอไรด์



6. ผลการตรวจสอบความหนืดของ PMA ที่สังเคราะห์ได้ โดยการใช้สารช่วยการละลายผสมและการใช้แคลเซียมคลอไรด์เพียงอย่างเดียว

สารช่วยการละลาย	เวลา (ชั่วโมง)	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ความหนืดเฉลี่ย (cps)
$CaCl_2$+ LiCl	2	5.2	5.3	5.1	5.2
	3	5.3	5.4	5.2	5.3
	4	-	-	-	ไม่ละลาย
$CaCl_2$	2	1.9	2.0	1.9	1.9
	3	2.0	2.1	2.1	2.1
	4	2.1	2.2	2.2	2.2

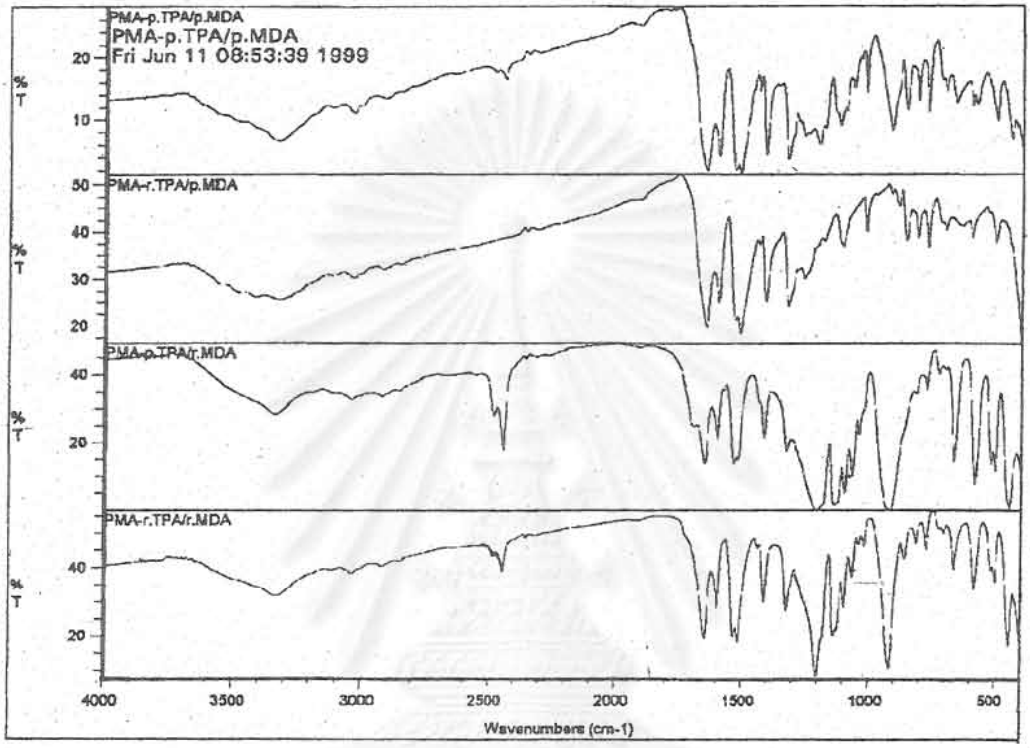
7. ผลการศึกษาหา % yield ของการสังเคราะห์ PMA ด้วยรีไซเคิลมอนอเมอร์

มอนอเมอร์	น้ำหนัก (กรัม) 1	2	3	น้ำหนักเฉลี่ย (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลได้ (%)
รีไซเคิล TA+ MDAบริสุทธิ์	9.03	9.09	9.08	9.06	99.61
TA บริสุทธิ์ + MDA รีไซเคิล	9.04	8.93	9.04	9.00	99.89
รีไซเคิล MDA + รีไซเคิล TA	8.86	8.83	9.02	8.90	97.84

8. ผลการหาความหนืดของ PMA ที่สังเคราะห์ได้ด้วยการใช้รีไซเคิลมอนอเมอร์

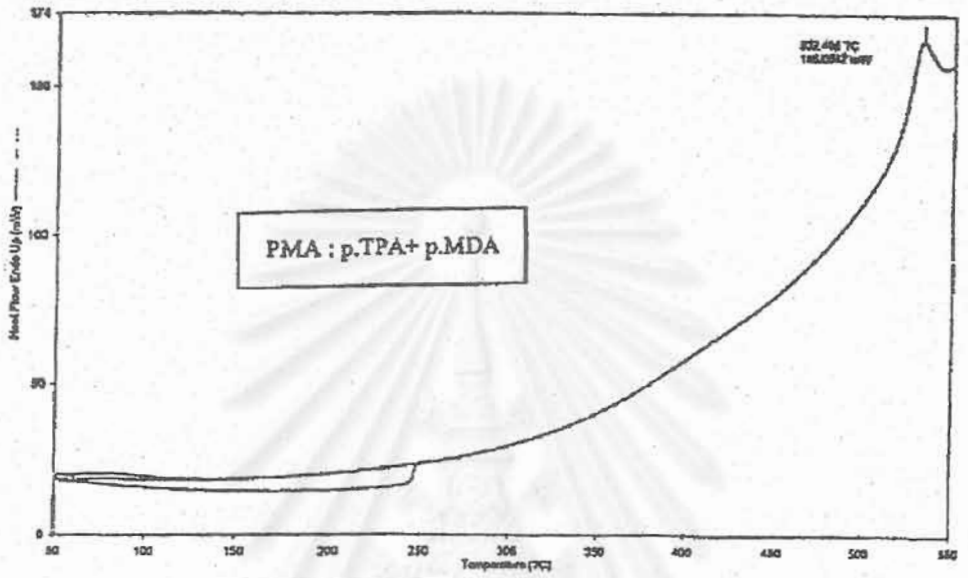
มอนอเมอร์	ความหนืด (cps) 1	2	3	ความหนืดเฉลี่ย (cps)
รีไซเคิล TA + MD บริสุทธิ์	5.7	5.5	5.4	5.5
TA บริสุทธิ์ + รีไซเคิล MDA	5.2	5.1	4.9	5.1
รีไซเคิล TA + รีไซเคิล MDA	4.7	4.6	4.6	4.6

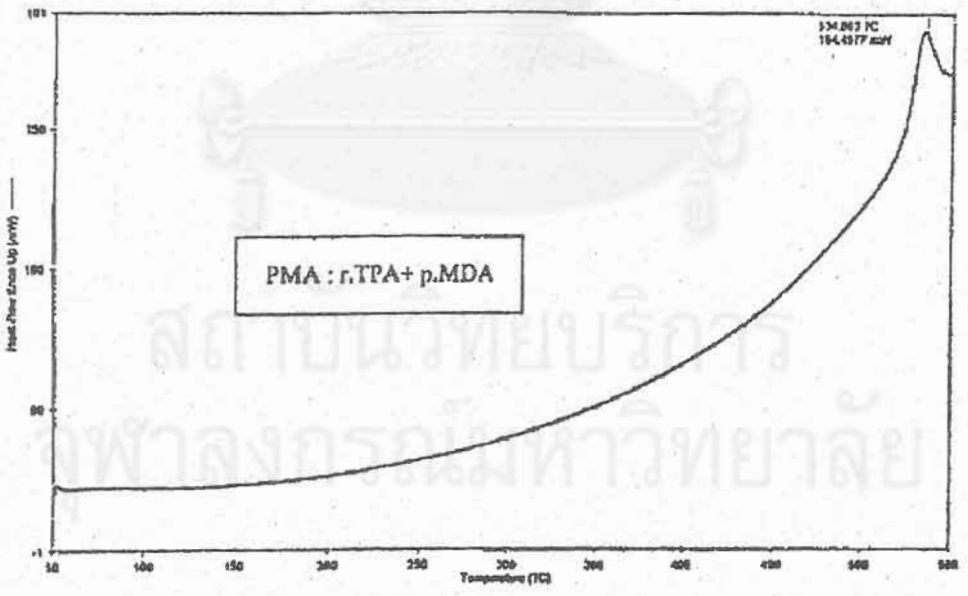
9. FTIR สเปกตรัมของ PMA ที่สังเคราะห์ได้จากมอนอเมอร์บริสุทธิ์เทียบกับการใช้รีไซเคิลมอนอเมอร์

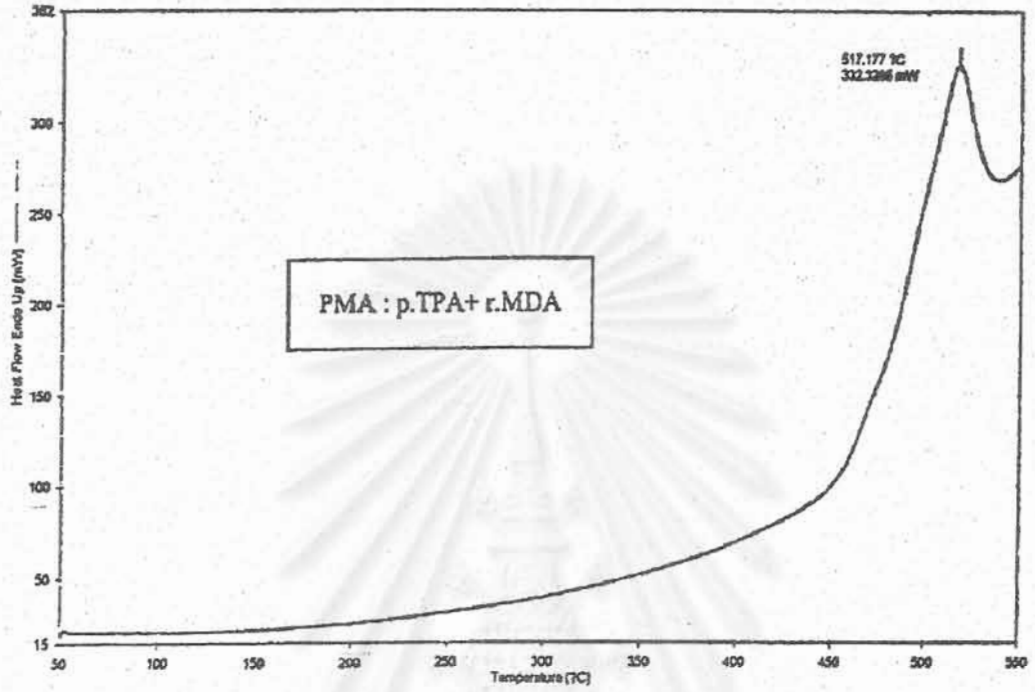


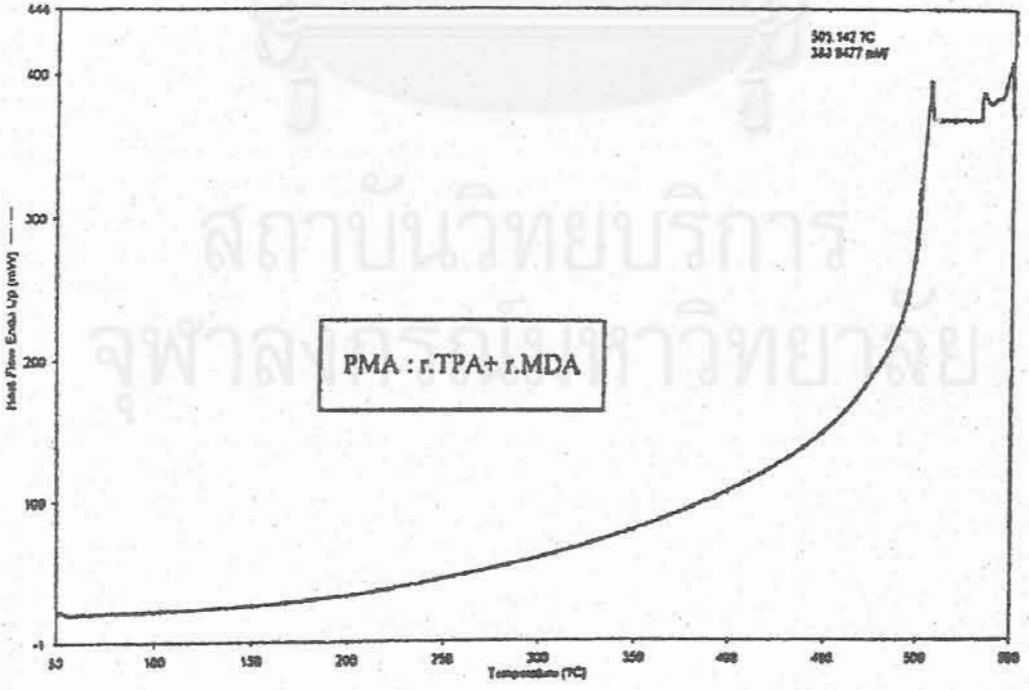
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

10. เทอร์โมแกรมจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง DSC ของ PMA ที่สังเคราะห์ด้วยรีไซเคิลมอนอเมอร์และมอนอเมอร์บริสุทธิ์

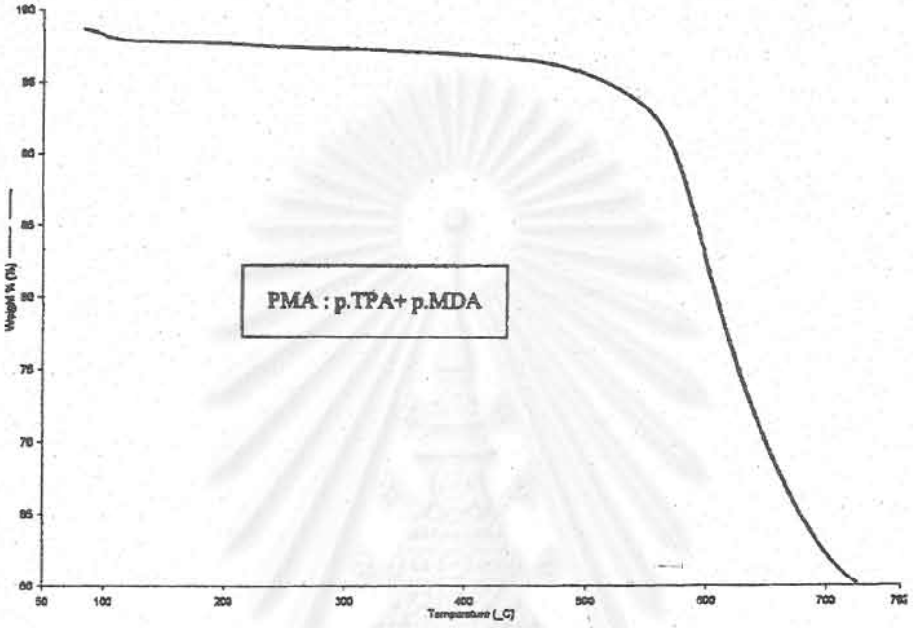


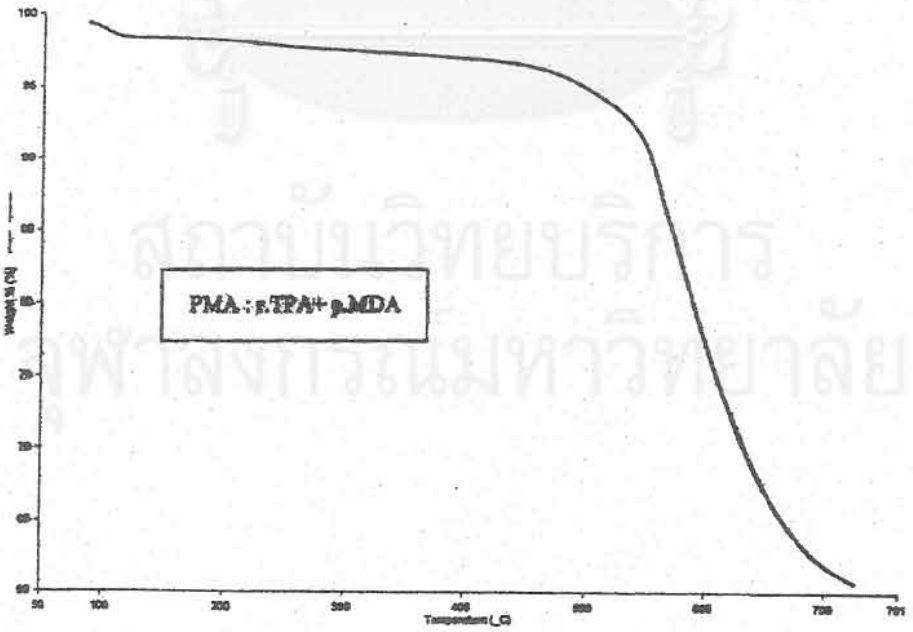


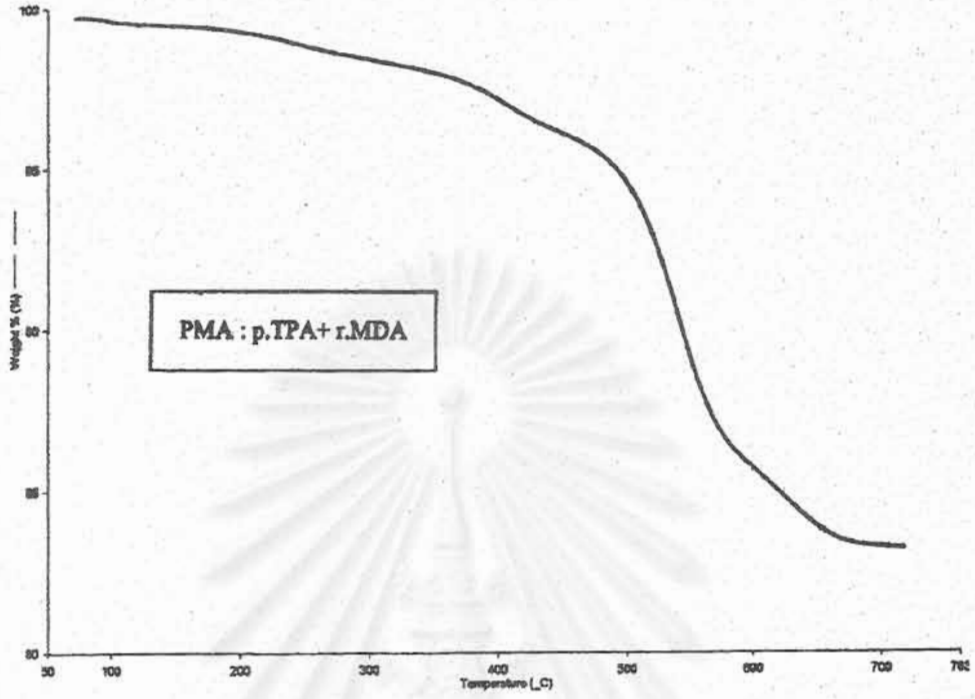

517.177 °C
PMA : p.TPA+ r.MDA
Temperature (°C)

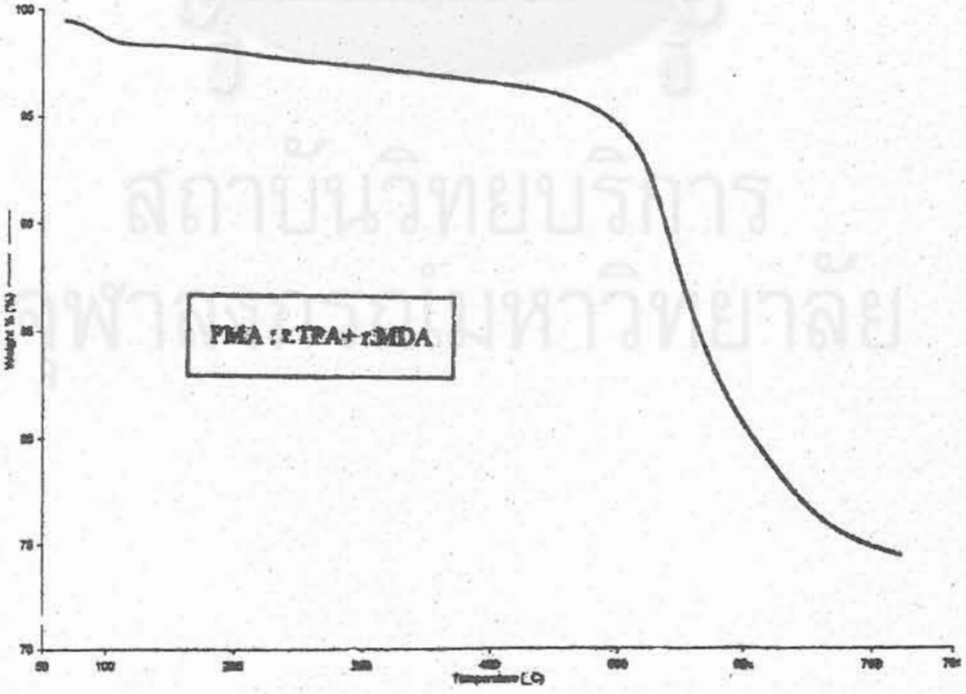

PMA : r.TPA+ r.MDA
Temperature (°C)

11. เทอร์โมแกรมจากการศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของ PMA ที่สังเคราะห์ด้วยมอนอเมอร์ที่ได้จากการรีไซเคิลและมอนอเมอร์บริสุทธิ์






PMA : p.TPA+ r.MDA
Temperature (_C)


PMA : r.TPA+ r.MDA