



โพลียูรีเทนจากขวดเพทที่ใช้แล้ว

โดย

เกริกชัย สุภาบุญจันท์

โครงการวิจัยเลขที่ 48G-CHEM-2539

ทุนงบประมาณแผ่นดิน

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สถาบันวิจัยและพัฒนาคณะวิศวกรรมศาสตร์

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

พฤศจิกายน 2541

668.4239
T7647

โพลียูรีเทนจากขูดเพทที่ใช้แล้ว



โดย

รศ.ดร. เกริกชัย สุกาญจน์จัท

โครงการวิจัยเลขที่ 48G-CHEM-2539

ทุนงบประมาณแผ่นดิน

สถาบันวิทยบริการ
สถาบันวิจัยและพัฒนาคณะวิศวกรรมศาสตร์
คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

พฤศจิกายน 2541

บทคัดย่อ

ได้นำขวดเพทเก่ามาใช้ประโยชน์ใหม่เป็นวัตถุดิบหนึ่งในการผลิตโพลียูรีเทน ในกระบวนการนี้เริ่มด้วยการตีโพลีเมอไรส์ขวดเพทเก่า โดยวิธีไกลโคไลซิสที่สภาวะต่าง ๆ แล้วนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสต่าง ๆ ที่ได้มาทดลองใช้เป็น chain extender เพื่อผลิตโพลียูรีเทน จากการทดสอบคุณสมบัติทางกลศาสตร์พบว่า การใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสแทน ethylene glycol จะให้โพลียูรีเทนที่แข็งแรงกว่า



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABSTRACT

Post-consumer PET bottles were recycled to raw material for producing polyurethane. They were first depolymerised by glycolysis method under various conditions. Thus different glycolysis products were obtained. These glycolysis products were then used as chain extenders in the production of polyurethane. In comparison with ethylene glycol, the glycolysis products yielded polyurethane of superior mechanical strength.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณสภาวิจัยแห่งชาติที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบ
คุณฝ่ายวิจัย คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่อำนวยความสะดวกใน
เรื่องต่างๆ จนสิ้นสุดงานวิจัยนี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
1. บทนำ	
1.1 ปัญหาของขวด PET ที่ใช้แล้ว	1
1.2 วัตถุประสงค์	1
2. การสลาย PET และการผลิตโพลียูรีเทน	2
2.1 PET	2
2.2 การดีโพลีเมอไรส์ PET	4
2.3 ไกลโคลิกซีต	4
2.4 การผลิตโพลียูรีเทน	5
3. การทดลอง	9
3.1 การดีโพลีเมอไรส์ PET	9
3.2 รหัสสำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคลิกซีต	10
3.3 การกำหนดค่าตัวแปร	11
3.4 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ไกลโคลิกซีต	12
3.4.1 การหาค่า hydroxyl value	12
3.4.2 การตรวจสอบ functional group	13
3.4.3 น้ำหนักโมเลกุล	13
3.5 การผลิตโพลียูรีเทน	14
3.6 การทดสอบสมบัติทางกลศาสตร์ของโพลียูรีเทน	15
4. ผลการทดลอง	17
4.1 ผลการดีโพลีเมอไรส์ PET	17
4.1.1 อิทธิพลของเวลา	17
4.1.2 อิทธิพลของอัตราส่วนโมล EG/PET	17
4.1.3 อิทธิพลของอุณหภูมิ	17
4.1.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย	22
4.2 สมบัติของโพลียูรีเทน	23
4.2.1 ความแข็ง	23
4.2.2 ความต้านแรงดึง	23

5. อภิปราย	28
5.1 การเลือกวิธีวิเคราะห์เคิลขวด PET เก่า	28
5.2 ผลการตรวจสอบ functional group	28
5.3 อัตราการดีโพลิเมอไรส์	35
5.4 อิทธิพลของอัตราส่วน EG/PET	40
5.5 อิทธิพลของอุณหภูมิ	40
5.6 สมบัติทางกลศาสตร์ของ PUR	43
6. บทสรุป	47
7. อ้างอิง	



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

1
บทนำ



1.1 ปัญหาของขวด PET ที่ใช้แล้ว

ขวดที่ทำจาก polyethylene terephthalate (PET) ที่เรียกกันสั้น ๆ ว่า ขวด PET เป็นที่นิยมใช้เพื่อบรรจุน้ำดื่ม เครื่องดื่ม น้ำมันพืช ฯลฯ และปริมาณการใช้จะเพิ่มขึ้นอย่างมากในอนาคตจึงมีความจำเป็นต้องมีการนำขวด PET ที่ใช้แล้ว (post consumer PET bottles) มาใช้ประโยชน์ใหม่ (recycle)

การรีไซเคิลพลาสติกประเภท PE, PP และ PS โดยทั่วไปจะนำมาหลอมเพื่อทำเป็นเม็ดพลาสติก (resin) อีกครั้งหนึ่ง (repellet) แล้วจึงนำเม็ดพลาสติกเหล่านี้มาผลิตผลิตภัณฑ์ต่อไป [1] ส่วนการรีไซเคิล PET นั้นเขาจะไม่ทำเป็นเม็ด resin เพราะทำได้ยากกว่า เป็นที่ทราบกันว่าได้มีการรีไซเคิล PET ไปทำพรมในประเทศ ในต่างประเทศการรีไซเคิล PET มักใช้วิธีที่เรียกว่า chemical recycling เป็นกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ซึ่งมักสลายพลาสติกกลับไปเป็นสารตั้งต้น หรือ monomer

1.2 วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การศึกษาทดลองนำขวด PET ที่เลิกใช้แล้ว กลับมาใช้เป็นประโยชน์ใหม่ (รีไซเคิล) โดยนำมาเป็นวัตถุดิบหนึ่งในการผลิตโพลียูรีเทน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การสลาย PET และ การผลิตโพลีเอทรีเทน

2.1 PET

polyethylene terephthalate (PET) เป็นโพลีเมอร์ที่ได้จากการปฏิกิริยาระหว่าง terephthalic acid (TPA) กับ ethylene glycol (EG) ดังนี้



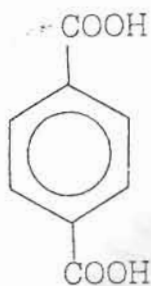
ดูสูตรเคมีได้ในรูปที่ 2.1

เราอาจใช้ dimethyl terephthalate (DMT) แทน TPA ได้ จะเห็นได้ว่าในปฏิกิริยาจะได้ bis (hydroxyethyl) terephthalate (BHET) ก่อนตามสมการ (1) แล้วเกิด polycondensation ของ BHET ได้ PET ตามสมการ (2) ปฏิกิริยาที่ 2 หรือสมการ (2) เป็นปฏิกิริยาแบบย้อนกลับได้ (reversible reaction) ปฏิกิริยาข้างต้นนี้ต้องการ metal acetate เป็นสารเร่งปฏิกิริยาด้วย นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงทางเคมีข้างต้น ไม่เพียงแต่เกิด BHET เท่านั้น ยังเกิด dimer, trimer ฯลฯ ที่เรียกรวมว่า oligomer ได้ด้วย

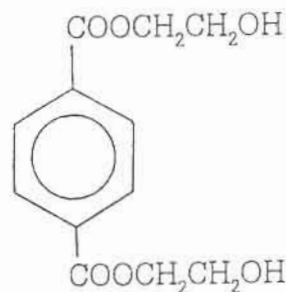
ด้วยสมการ (2) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ในหลักการเราจึงสามารถดีโพลีเมอร์ PET ได้ โดยการเติม EG ให้มากเกินไป ทำให้ปฏิกิริยาเกิดจากขวากลับไปทางซ้ายได้ BHET และ oligomers

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

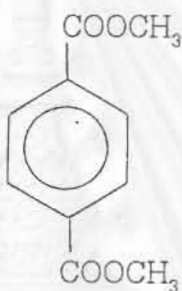
HOCH₂CH₂OH
Ethylene glycol (EG)



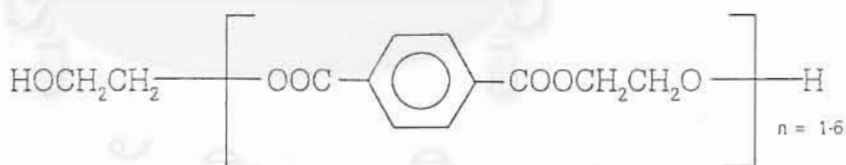
Terephthalate acid (TPA)



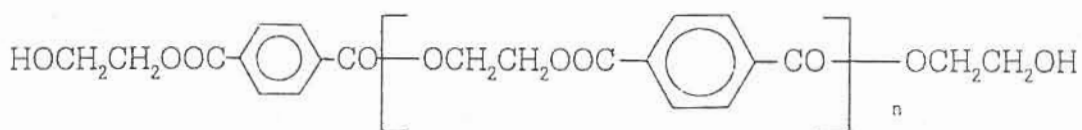
bis(2-hydroxyethyl) terephthalate



Dimethyl terephthalate (DMT)



The general formula of the oligomer of bis(2-hydroxyethyl)



The general formula of PET

รูปที่ 2.1 โครงสร้างของสารเคมีต่าง ๆ ในการผลิต PET

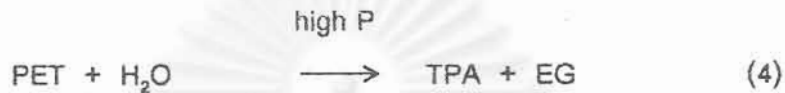
2.2 การตีโพลีเมอร์ PET

การตีโพลีเมอร์ PET เกิดได้หลายกระบวนการด้วยกัน อันได้แก่ glycolysis, hydrolysis และ methanolysis ซึ่งมีปฏิกิริยาเคมีดังนี้

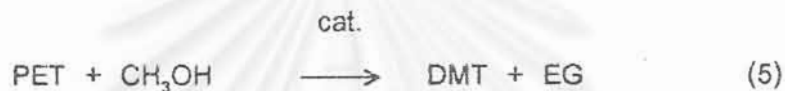
glycolysis :



hydrolysis :



methanolysis :



สำหรับ glycolysis และ methanolysis ได้มีการทำในระดับอุตสาหกรรมแล้ว [2]

2.3 ไกลโคลีสซิส

glycolysis เป็นกระบวนการตีโพลีเมอร์ PET โดยใช้ diol ซึ่งอาจเป็น EG, propylene glycol หรือ di-ethylene glycol จากสมการ (2) ถ้าเราเติม EG ให้มากเกินไป พอลิเมอร์จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปตามสมการ (3)

ปฏิกิริยานี้ต้องใช้ metal acetate เป็น catalyst

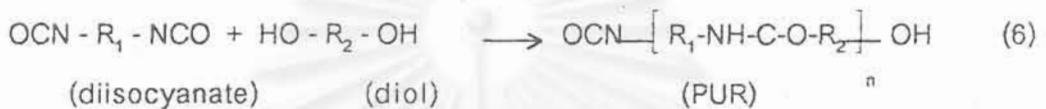
S. Baliga และ W.T. Wong [3] ได้ทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารเร่งปฏิกิริยา สารเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษามี acetate ของ zinc, lead, cobalt และ manganese เขาได้พบว่า zinc acetate เป็น catalyst ที่ดีกว่าเพื่อน ได้พบว่าที่สมดุลเคมี glycolysis product จะมีแต่ BHET และ dimer โดยที่ molar ratio ของ BHET : dimer มีค่าประมาณ 80:20 เมื่อใช้ zinc acetate เป็น catalyst.

Vaidya และ Nadkari [4] ได้ทำการตีโพลีเมอร์ PET ด้วย propylene glycol โดยใช้ zinc acetate เป็น catalyst พบว่า glycolysis product ประกอบด้วย hydroxyl - terminated monomer, dimer และ trimer และ extent of depolymerization ขึ้นกับปริมาณ propylene glycol ที่ใช้

2.4 การผลิตโพลียูรีเทน

โพลียูรีเทน (polyurethane) มีสัญลักษณ์ย่อเป็น PUR เป็นพลาสติกที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเราสามารถปรับคุณสมบัติของ PUR ให้เหมาะสมกับงานได้ สมบัติของ PUR ขึ้นกับโครงสร้างโมเลกุลของมัน ซึ่งขึ้นกับตัวทำปฏิกิริยาหลักในการผลิต PUR

PUR ผลิตได้จากปฏิกิริยาระหว่าง polyol กับ polyisocyanate ซึ่งมักใช้ diisocyanate ดังตัวอย่างปฏิกิริยาต่อไปนี้



ปฏิกิริยาข้างต้นนี้มักต้องอาศัย catalyst ช่วย

นอกจากตัวทำปฏิกิริยาดังกล่าวแล้ว เรามักเพิ่มตัวทำปฏิกิริยาอีกสารหนึ่งเรียกว่า chain extender หรือ cross-linking agent ซึ่งเป็นสารเคมีพวก diol ที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก จึงสามารถช่วยทำให้โครงสร้างของ PUR แข็งแรงขึ้น

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของ polyol เพื่อผลิต PUR

Characteristic	Flexible foams and elastomer	Rigid foams, rigid plastics and stiff coatings
Molecular weight range	1000 to 6500	150 to 1600
Functionality range	2.0 to 3.0	3.0 to 8.0
Hydroxyl value range(mg. OH/g.)	28 to 160	250 to 1000

วัตถุดิบในการผลิต PUR

POLYOL

polyol ได้แก่ กลุ่มสารเคมีซึ่งอาจมีโครงสร้างต่าง ๆ กัน แต่มีหมู่ hydroxyl ตั้งแต่ 2 ขึ้นไปในโมเลกุลของมัน polyol ที่ใช้กันจัดได้เป็นสองประเภทใหญ่ ๆ คือ polyether polyol

และ polyester polyol โดยปกติมักใช้ polyether polyol ในการผลิต PUR แต่ถ้าต้องการ PUR ที่แข็งแรงขึ้นก็อาจเลือกใช้ polyester polyol แทนได้ ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของ polyol ที่เหมาะสม

DIISOCYANATE

diisocyanate ที่ใช้กันมากได้แก่ toluene diisocyanate (TDI) และ diisocyanate - diphenylmethane (MDI) รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างของ diisocyanate ต่าง ๆ เนื่องจาก diisocyanate เป็นสารพิษ เพื่อความปลอดภัยจึงเลือกใช้พวก MDI เนื่องจาก MDI มีความดันไอต่ำ นั่นคือระเหยได้น้อยมากที่อุณหภูมิห้อง

CHAIN EXTENDER

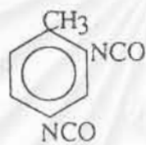
chain extender ที่ใช้กัน ได้แก่ สาร aliphatic และ aromatic dihydroxyl และ aromatic diamine ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่าง chain extender [5]

ตัวเร่งปฏิกิริยา

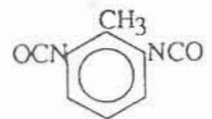
ในการผลิต PUR มักต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตารางที่ 2.3 แสดงรายชื่อสารตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนหนึ่ง [6]

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

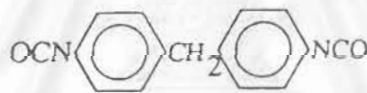




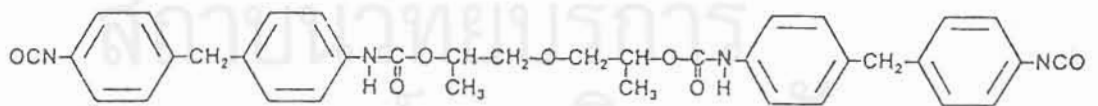
2,4-Tolylene diisocyanate (2,4-TDI)



2,6-Tolylene diisocyanate (2,6-TDI)



Diphenyl methane diisocyanate
(methylene diphenyl 4,4'-diisocyanate) (MDI)



Modified pure MDI

รูปที่ 2.2 โครงสร้างของ diisocyanate ต่าง ๆ

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของ chain extender

Additive	Functionality	Mole weight	OH value (mgKOH/g.)	Weight of diisocyanate (g./100g. of required additive)	
				TDI	MDI
Ethylene glycol	2	62.07	1801	280	401
Diethylene glycol	2	106.12	1057	164	235
Propylene glycol	2	76.11	1474	229	329
Dipropylene glycol	2	134.18	836	130	186
1,4 -Butane diol	2	90.12	1245	193	278
Polypropylene glycol	2	400	280	43.5	62

ตารางที่ 2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิต PUR

Basic catalysts	Metal catalysts
Triethylene diamine	Butyl-tin-IV chloride
Dimethyl benzylamine	Tin-II chloride
Dimethyl aminoethanol	Tin octoate
Piperazine	Tin oleate
Ethylenediamine	Dibutyl-tin-dioctyl maleate
Triethylenetetramine	Tetrabutyl titanate
Ethylmorpholine	Ferric chloride
	Antimony-III chloride
	Cobalt 2-ethylhexoate

การทดลอง

ขั้นตอนการผลิตโพลียูรีเทน (PUR) จาก PET ที่ใช้แล้ว เริ่มต้นด้วยกระบวนการสลาย PET ให้กลับไปเป็นสารเคมีที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็น BHET และส่วนน้อยเป็น oligomer ที่มีขนาดโมเลกุลต่าง ๆ ได้แก่ dimer, trimer ฯลฯ เมื่อได้ผลิตภัณฑ์ดีโพลีเมอไรส์แล้วจึงนำเอาผลิตภัณฑ์นี้ไปใช้ในปฏิกิริยาผลิตโพลียูรีเทนอีกต่อหนึ่ง โดยให้ผลิตภัณฑ์ดีโพลีเมอไรส์ทำหน้าที่เป็น chain extender ดังนั้น ตัวทำปฏิกิริยาจึงประกอบด้วย MDI, polyol และผลิตภัณฑ์ดีโพลีเมอไรส์ ซึ่งต่อไปจะเรียกว่าผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส (glycolysis product) ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 หลักการผลิตโพลียูรีเทนในงานนี้

3.1 การดีโพลีเมอไรส์ PET

3.1.1 อุปกรณ์หลัก

อุปกรณ์หลักประกอบด้วย 3-neck-reaction kettle ที่มี condenser, stirrer และ thermometer ประกอบอยู่ด้านบน ตัว kettle นั่งอยู่บน heating mantle ที่ทำหน้าที่ให้ความร้อน ปฏิกิริยาเกิดที่ความดันคงที่ที่ 1 บรรยากาศ โดยที่ condenser มีหน้าที่ควบแน่นไอที่ระเหยขึ้นให้กลับลงใน kettle

3.1.2 สารเคมี

สารเคมีที่ต้องใช้ ได้แก่

ethelene glycol (EG)

zinc acetate

3.1.3 วิธีการทดลอง

การดีโพลิเมอร์ PET ในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธี glycolysis ด้วย EG โดยมี zinc acetate เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นำขวดน้ำดื่ม PET ที่มีชื่อทางการค้าว่า POLY มาบดให้เป็นเกล็ดขนาดประมาณ 5 มม. x 5 มม. ซึ่งเกล็ด PET นี้ให้ได้ตามปริมาณต้องการใส่ลงใน reaction kettle เติม zinc acetate ตามลงไปประมาณ 0.5 % ของน้ำหนัก PET ที่ใช้แล้ว เติม EG ในปริมาณที่ต้องการ ทำการคนสารและเริ่มอุ่นให้ได้อุณหภูมิตามต้องการคือ 190 °C - 200 °C ปล่องยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปที่อุณหภูมินี้จนได้เวลาที่กำหนดไว้ จึงถ่ายสารละลายออกจาก kettle ปล่องยให้เย็นตัวลง เมื่อได้อุณหภูมิประมาณ 50 °C สารละลายนี้จะกลายเป็นของแข็ง ๆ นี้เรียกว่า ผลิตภัณฑ์ไกลโคลีส (glycolysis product)

เราสามารถสกัดเอา EG ที่เหลือจากปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสได้โดยใช้น้ำกลั่นสกัด ใส่ผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสลงใน flask ที่มีน้ำกลั่น คนเพื่อให้ EG ละลายในน้ำ แล้วเทสารละลายที่มี EG นี้ออกจาก flask จะคงเหลือแต่ของแข็งที่เป็นผง เติมน้ำกลั่นลงใน flask อีกเพื่อสกัด EG ที่ยังค้างอยู่ แล้วแยกสารละลายออก นำผงที่เหลือมาล้างด้วยน้ำกลั่นโดยการกรอง 10 ครั้ง นำผงที่ได้มาเก็บไว้ใน vacuum oven ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำออกจากผง ผลที่ได้มีสีขาวเรียก EG-free glycolysis product

ได้ทำการดีโพลิเมอร์ PET ภายใต้สภาวะต่าง ๆ เพื่อทราบอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ตัวแปรดังกล่าวนี้ได้แก่ เวลาในการดีโพลิเมอร์ อัตราส่วน EG / PET และอุณหภูมิ

ค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ EG-free glycolysis product จะใช้เป็นเครื่องวัดผลการดีโพลิเมอร์ ถ้าค่า hydroxyl value สูง หมายถึง ดีโพลิเมอร์ PET ได้มาก

3.2 รหัสสำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคลีส

เนื่องจากผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสจะมีสมบัติต่างกันขึ้น กับสภาวะของการทดลอง งานวิจัยนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ที่ต่างกันจำนวนมาก จึงมีความจำเป็นต้องกำหนดรหัสสำหรับผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสดังนี้ :

GP (a, b, c) และ EG-free-GP (a, b, c)

- ในที่นี้ GP คือผลิตภัณฑ์โกลโคลิซิส
- a คือ ค่าของ molar ratio ของ EG/PET
 - b คือ ค่าของจำนวนชั่วโมงในการตีโพลีเมอไรส์
 - c คือ ค่าของอุณหภูมิในการตีโพลีเมอไรส์

กรณีที่ได้สกัดเอา EG ของจากผลิตภัณฑ์แล้ว รหัสของผลิตภัณฑ์นี้จะมีค่า EG-free นำหน้ารหัส

3.3 การกำหนดค่าตัวแปร

ในการทดลองได้กำหนดค่าตัวแปรต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

ก) ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการตีโพลีเมอไรส์

ในการทดลองนี้ได้ใช้เวลาในการตีโพลีเมอไรส์รวม 9 ชั่วโมง โดยทำการเก็บตัวอย่าง มาวิเคราะห์ผลทุก ๆ ชั่วโมง ตารางที่ 3.1 แสดงค่าของตัวแปรที่ได้ใช้ในการทดลอง

ข) ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโมล EG/PET

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าของตัวแปรที่ใช้ในการทดลองโดยกำหนดอุณหภูมิคงที่ ที่ 190°C และเวลาการตีโพลีเมอไรส์ 4 ชั่วโมง

ค) ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าของตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง โดยกำหนดให้เวลาของการ ตีโพลีเมอไรส์คงที่ ที่ 4 ชั่วโมง และ อัตราส่วนของโมล EG/PET คงที่ที่ 1.5

ตารางที่ 3.1 ชุดศึกษาอิทธิพลของเวลา

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	อัตราส่วนโมล EG / PET	น้ำหนัก PET (กรัม)	น้ำหนัก zinc acetate (กรัม)	น้ำหนัก ethylene glycol (กรัม)
190	1.5 / 1	48	0.24	14
190	1.5 / 1	48	0.24	23
190	1.5 / 1	48	0.24	37

ตารางที่ 3.2 ชุดศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน EG / PET ที่ 190°C และ เวลาการตีโพลีเมอไรส์ 4 ชั่วโมง

รหัส	อัตราส่วนโมล EG / PET	น้ำหนัก PET (กรัม)	น้ำหนัก zinc acetate (กรัม)	น้ำหนัก ethylene glycol (กรัม)
GP (1.5,4,190)	1.5 / 1	48	0.24	14
GP (2 ,4,190)	2 / 1	48	0.24	19
GP (2.5,4,190)	2.5 / 1	48	0.24	23
GP (3 ,4,190)	3 / 1	48	0.24	28
GP (3.5,4,190)	3.5 / 1	48	0.24	33
GP (4 ,4,190)	4 / 1	48	0.24	37

ตารางที่ 3.3 ชุดศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ

รหัส	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนัก PET (กรัม)	น้ำหนัก zinc acetate (กรัม)	น้ำหนัก ethylene glycol (กรัม)
GP (1.5,4,190)	190	48	0.24	14
GP (1.5,4,210)	210	48	0.24	19
GP (1.5,4,230)	230	48	0.24	23
GP (1.5,4,250)	250	48	0.24	28

3.4 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์โกลโคลิซีส์

3.4.1 การหาค่า hydroxyl value

การหาค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์โกลโคลิซีส์ได้ดำเนินการตามมาตรฐาน ASTM D2849 method A ในการวิเคราะห์นี้ ได้นำตัวอย่างผลิตภัณฑ์มาชั่งให้รู้ค่าที่ละเอียด (ประมาณ 0.5 กรัม) แล้วใส่ลงใน 250 ml. round bottom flask ที่มี acetylating solution บรรจุอยู่ 10 ml. acetylating solution ประกอบด้วย 88% โดยปริมาตรของ pyridine และ 12% aceticanhydride นำ flask นี้ ซึ่งมี vertical reflux condenser ติดอยู่มาอุ่นใน boiling water

bath เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิลงจนได้อุณหภูมิห้อง จึงเติมน้ำกลั่น นำสารละลายที่ได้นี้ มา titrate ด้วย 0.5 N KOH โดยใช้ phenolphthalein เป็น indicator

สำหรับ blank run ให้ทำการทดลองซ้ำเหมือนข้างต้น แต่ไม่ใส่ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ สำหรับค่า hydroxyl value คำนวณได้จากสูตรต่อไปนี้

$$\text{hydroxyl value} = \frac{(V_{\text{blank}} - V_{\text{sample}}) [\text{KOH}]}{W}$$

โดยที่ V_{blank} คือ ปริมาตร (ml.) ของ 0.5 N KOH ที่ใช้กรณี blank run

V_{sample} คือ ปริมาตร (ml.) ของ 0.5 N KOH ที่ใช้

[KOH] คือ ความเข้มข้นของ สารละลาย KOH หน่วยเป็น Normal (N)

W คือ น้ำหนัก (กรัม) ของตัวอย่างผลิตภัณฑ์

3.4.2 การตรวจสอบ functional group

การตรวจสอบ functional group ของผลิตภัณฑ์โกลโคลิซิสได้อาศัยเครื่อง NICOLET FI-IR Impact 400 spectroscopy

กรณีตรวจสอบ BHET ในผลิตภัณฑ์โกลโคลิซิสนั้น ต้องสกัดเอา BHET ออกจากผลิตภัณฑ์โกลโคลิซิสดังนี้ นำเอาผลิตภัณฑ์โกลโคลิซิสที่ได้สกัดเอา EG ออกแล้วมาเติมน้ำกลั่น แล้วอุ่นจนเดือด BHET จะละลายในน้ำเดือด กรองเอาสารแขวนลอยออกขณะยังร้อนอยู่ เหย่น้ำออกจากสารละลายที่ได้ เพื่อให้ได้สารละลาย BHET เข้มข้น แล้วลดอุณหภูมิลงมาที่ 0°C จะได้ BHET นำมาทดสอบได้

3.4.3 น้ำหนักโมเลกุล

น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์อาจหาได้จากความสัมพันธ์กับค่าความหนืด [7] ตามสูตรของ Mark-Haewink :

$$\eta = K \overline{Mv}^a$$

โดยที่ η คือ intrinsic viscosity (deciliters /gram, dl /g)

\overline{Mv} คือ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของโพลีเมอร์

K และ a เป็นค่าคงที่ขึ้นกับชนิดโพลีเมอร์, ตัวทำละลาย และอุณหภูมิ
อาจหาค่าได้จาก handbook of polymer

ค่า $K = 1.4 \times 10^{-5}$ dl / g และ $a = 0.64$ สำหรับระบบ PET ใน phenol / tetrachloroethane
(40 / 60 by weight) ที่ 25°C

สำหรับค่า intrinsic viscosity หาได้จากการทดลองพร้อมกับอาศัย สูตรของ
Billmeyer ดังนี้

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

โดยที่ C คือ ความเข้มข้นของสารละลายผลิตภัณฑ์ไกลโคลีส (g / dl)

η_r คือ relative viscosity ได้จากการวัดอัตราการไหลใน capillary
viscometer กำหนดโดย ASTM D4603 โดยที่

$$\eta_r = t / t_0$$

ในที่นี้ t คือ เวลาการไหล (วินาที) ของสารละลายที่มีผลิตภัณฑ์ไกลโคลีส

t_0 คือ เวลาการไหล (วินาที) ของตัวทำละลาย

3.5 การผลิตโพลียูรีเทน

ก่อนทำปฏิกิริยา ตัวทำปฏิกิริยาได้แก่ MDI, polyol และ chain extender ได้ถูกอบ
ในเตา vacuum oven ที่ 60°C เพื่อลดปริมาณความชื้น การเตรียมโพลียูรีเทน เริ่มด้วยผสม
chain extender เข้ากับ polyol ถ้าใช้ EG เป็น chain extender ก็ไม่จำเป็นต้องอุ่น polyol เติม
MDI ลงในสารผสมได้เลย สำหรับกรณีใช้ ผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสเป็น chain extender จะต้องอุ่น
polyol จนได้อุณหภูมิ 190°C ก่อนเติมผลิตภัณฑ์ไกลโคลีส แล้วลดอุณหภูมิลงจนได้ 140°C
จึงเติม MDI คนสารละลายให้ผสมกันดีแล้วจึงเทลงในภาชนะเคลือบด้วย silicone ปล่อยให้เกิด
ปฏิกิริยาจนได้โพลียูรีเทนที่เป็นของแข็ง นำโพลียูรีเทนที่ได้ไปอบในเตาอบที่ 80°C เป็นเวลา 24
ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

ในการทดลองนี้ได้ผลิตโพลียูรีเทนที่มีคุณสมบัติต่าง ๆ โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณ
และชนิดของ chain extender แต่อัตราส่วนโมล NCO / OH คงที่มีค่าเท่ากับ 1

ตารางที่ 3.4 สมบัติของ polyester polyol F113

acid number (mg.KOH/g.)	0.5 - 0.8
hydroxyl number (mg.KOH/g.)	54 - 58
viscosity at 60°C	1050 - 1200
color (APHA)	< 100
density at 25°C	1.16
water content (%)	<0.05

ตารางที่ 3.5 สมบัติของ polymeric MDI (Raypol C 900)

physical state at room temperature	liquid
color	brown to dark brown
odor	none to aromatic at room temperature
density at 25°C	1.24
viscosity at 25°C	200 - 500
%free NCO (by weight)	31.5
flash point (°C)	>200

polyol และ MDI ที่ใช้ได้จากบริษัท Thai Polyurethane Industry จำกัด มีคุณสมบัติ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.4 และ 3.5 ตามลำดับ ส่วน chain extender ที่ใช้มี 4 ชนิด ได้แก่ EG, GP(1.5, 4, 190) , GP(4, 8, 190) และ EG-free GP(4, 8, 190)

3.6 การทดสอบสมบัติทางกลศาสตร์ของโพลียูรีเทน

ได้ทดสอบความแข็ง (hardness) ของโพลียูรีเทนที่ผลิตได้ตามวิธีที่กำหนดใน ASTM D2240 ด้วย Durometer instrument test โดยใช้ความหนาของชิ้นทดสอบ (specimen) เป็น 6 mm.

การทดสอบความต้านแรงดึง (tensile properties) ของโพลีเอทิลีนได้ทำตามวิธีที่
กำหนดใน ASTM D638 type IV



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลการทดลอง

4.1 ผลการดีโพลิเมอไรส์ PET

4.1.1 อิทธิพลของเวลา

ตารางที่ 4.1 ถึง 4.3 แสดงค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสที่ได้ออกจากการดีโพลิเมอไรส์ PET ที่อุณหภูมิ 190 °C ค่า hydroxyl value นี้ได้จากการวัดหลังจากสกัดเอเอ EG ออกแล้ว คือเป็นค่าของ EG-free glycolysis product

ตารางที่ 4.4 ให้อัตราการดีโพลิเมอไรส์แสดงด้วยอัตราการเปลี่ยนค่า hydroxyl value ซึ่งได้จากค่า slope ของกราฟจากข้อมูลในตารางที่ 4.1 ถึง 4.3

4.1.2 อิทธิพลของอัตราส่วนโมล EG/PET

ตารางที่ 4.5 แสดงค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีส ทั้งก่อนและหลังการสกัด EG ออก ที่เวลาดีโพลิเมอไรส์ 4 ชั่วโมง

4.1.3 อิทธิพลของอุณหภูมิ

ตารางที่ 4.6 แสดงค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสที่ได้ออกจากการดีโพลิเมอไรส์ PET ที่ EG/PET = 1.5 และ เวลา 4 ชั่วโมง

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.1 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์โพลีเอสเตอร์ที่ EG/PET = 1.5 อุณหภูมิ 190 °C

เวลาดีโพลีเมอไรส์ (ชั่วโมง)	hydroxyl value (mg. of KOH/g.)
0.5	62.50
1	84.41
1.5	113.11
2	135.18
3	179.18
4	217.34
5	233.05
6	251.74
7	260.46
8	271.39
9	281.27

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.2 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์โกลโคลิซิสที่ EG/PET = 2.5 อุณหภูมิ 190 °C

เวลาดีโพลิเมอไรส์ (ชั่วโมง)	hydroxyl value (mg. of KOH/g.)
0.5	96.13
1	118.72
1.5	152.50
2	185.26
3	224.68
4	278.93
5	280.97
6	287.75
7	303.27
8	316.68
9	324.08

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.3 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสที่ EG/PET = 4 อุณหภูมิ 190°C

เวลาดีโพลิเมอไรส์ (ชั่วโมง)	hydroxyl value (mg. of KOH/g.)
0.5	192.31
1	215.60
1.5	248.31
2	282.76
3	303.90
4	331.50
5	346.72
6	351.62
7	355.18
8	356.40
9	355.83

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.4 อัตราการดีโพลิเมอไรส์

EG / PET	1.5	2.5	4
(ชั่วโมง)	hydroxyl value/hr.		
0	125.00	192.26	384.62
0.5	89.38	118.00	150.00
1	60.94	80.96	81.25
1.5	45.00	52.44	54.16
2	39.46	49.82	32.50
3	32.5	47.2	17.33
4	23.21	25.56	12.19
5	18.57	22.72	11.54
6	16.25	17.61	6.67
7	15.00	16.48	3.33
8	10.83	11.36	0
9	10	5.68	0

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.5 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสที่ EG/PET ต่าง ๆ

EG / PET	รหัส	hydroxyl value (mg. of KOH/g.)	
		ก่อนสกัด EG	หลังสกัด EG
1.5	GP (1.5,4,190)	562.73	217.34
2	GP (2 ,4,190)	692.74	236.22
2.5	GP (2.5,4,190)	791.00	278.93
3	GP (3 ,4,190)	858.46	285.21
3.5	GP (3.5,4,190)	954.93	302.87
4	GP (4 ,4,190)	1056.36	331.50

ตารางที่ 4.6 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสที่ EG/PET 1.5, เวลา 4 ชั่วโมง

อุณหภูมิ (°C)	hydroxyl value (mg. of KOH/g.)	
	ก่อนสกัด EG	หลังสกัด EG
190	562.73	217.34
210	566.15	221.14
230	573.64	224.46
250	584.73	227.49

4.1.4 น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าน้ำหนักโมเลกุลของ PET และผลิตภัณฑ์ไกลโคลีส ซึ่งได้จากการคำนวณจากค่า relative viscosity ตามหัวข้อ 3.4.3

ตารางที่ 4.7 น้ำหนักโมเลกุลของผลิตภัณฑ์

ผลิตภัณฑ์	t_0 (sec.)	t (sec.)	η_i	$\eta_{at\ 25\ ^\circ C}$ (dl./g.)	C (g./dl.)	Mv (g./gmole)
PET	129.78	166.97	1.2884	0.5248	0.4996	10511.57
EG-free- GP (1.5,4,190)	129.78	133.75	1.0858	0.1663	0.5002	1744.72
EG-free- GP (4 ,8,190)	129.78	131.32	1.0133	0.0264	0.5036	596.19

4.2 สมบัติของโพลียูรีเทน

4.2.1 ความแข็ง

ตารางที่ 4.8, 4.9, 4.10 และ 4.11 แสดงค่าความแข็งของโพลียูรีเทนที่ใช้ EG, GP(1.5, 4, 190) , GP(4, 8, 190) และ EG-free GP(4, 8, 190) เป็น chain extender ตามลำดับ

4.2.2 ความต้านแรงดึง

ตารางที่ 4.12, 4.13, 4.14 และ 4.15 แสดงค่าสมบัติความต้านแรงดึงของโพลียูรีเทนที่ใช้ EG, GP(1.5, 4, 190), GP(4, 8, 190) และ EG-free GP(4, 8, 190) เป็น chain extender ตามลำดับ

ตารางที่ 4.8 ความแข็งของโพลียูรีเทนที่ใช้ EG เป็น chain extender

อัตราส่วนโมล polyol:MDI:EG	% EG (%โดยน้ำหนัก)	ความแข็ง (Shore A)
1:2:1	2.39	16.56
1:3:2	4.22	28.56
1:4:3	5.68	30.31
1:5:4	6.87	32.37
1:6:5	7.85	33.87

ตารางที่ 4.9 ความแข็งของโพลียูรีเทนที่ใช้ GP(1.5, 4, 190) เป็น chain extender

อัตราส่วนโมล polyol:MDI:GP(1.5,4,190)	% GP(1.5,4,190) (%โดยน้ำหนัก)	ความแข็ง (Shore A)
1:2:1	7.24	32.00
1:3:2	12.36	34.00
1:4:3	16.16	34.13
1:5:4	19.08	35.88
1:6:5	20.83	-

ตารางที่ 4.10 ความแข็งของโพลียูรีเทนที่ใช้ GP(4, 8, 190) เป็น chain extender

อัตราส่วนโมล polyol:MDI:GP(4,8,190)	% GP(4,8,190) (%โดยน้ำหนัก)	ความแข็ง (Shore A)
1:2:1	2.86	22.25
1:3:2	5.04	30.87
1:4:3	6.77	33.06
1:5:4	8.16	34.31
1:6:5	9.32	35.43

ตารางที่ 4.11 ความแข็งของโพลียูรีเทนที่ใช้ EG-free GP (4, 8, 190) เป็น chain extender

อัตราส่วนโมล polyol:MDI:GP(4,8,190)	%EG-free GP(4,8,190) (%โดยน้ำหนัก)	ความแข็ง (Shore A)
1:2:1	8.19	24.69
1:3:2	13.88	30.06
1:4:3	18.05	33.38
1:5:4	21.25	37.88
1:6:5	23.77	38.50

ตารางที่ 4.12 ความต้านแรงดึงของโพลียูรีเทนที่ใช้ EG เป็น chain extender

molar ratio of polyol:MDI:EG	%EG	tensile properties		
		E.modulus (N./mm. ²)	Max. stress at break (N./mm. ²)	% Elongation at break
1:2:1	2.39	1.3094	1.5446	231.2
1:3:2	4.22	1.1747	2.7886	241.8
1:4:3	5.68	2.7575	3.0078	130.7
1:5:4	6.87	8.5372	6.3736	102.2

ตารางที่ 4.13 ความต้านแรงดึงของโพลียูรีเทนที่ใช้ GP(1.5, 4, 190) เป็น chain extender

molar ratio of polyol:MDI: GP(1.5,4,190)	%GP(1.5,4,190)	tensile properties		
		E.modulus (N./mm. ²)	Max. stress at break (N./mm. ²)	% Elongation at break
1:2:1	7.24	1.8190	1.5022	149.4
1:3:2	12.36	1.4603	1.7703	178.6
1:4:3	16.16	4.3430	4.7770	135.2
1:5:4	19.08	18.0700	7.5810	118.0

ตารางที่ 4.14 ความต้านแรงดึงของโพลียูรีเทนที่ใช้ GP(4, 8, 190) เป็น chain extender

molar ratio of polyol:MDI: GP(4,8,190)	%GP(4,8,190)	tensile properties		
		E.modulus (N./mm. ²)	Max. stress at break (N./mm. ²)	% Elongation at break
1:2:1	2.86	3.2116	2.7040	155.8
1:3:2	5.04	2.6520	2.9760	152.8
1:4:3	6.77	4.1440	5.2950	114.0
1:5:4	8.16	14.4500	6.7650	110.4

ตารางที่ 4.15 ความต้านแรงดึงของโพลียูรีเทนที่ใช้ EG-free GP(4, 8, 190) เป็น chain extender

molar ratio of polyol:MDI: GP(4,8,190)	%EG-free GP(4,8,190)	tensile properties		
		E.modulus (N./mm. ²)	Max. stress at break (N./mm. ²)	% Elongation at break
1:2:1	8.19	1.0190	1.5485	217.1
1:3:2	13.88	1.9590	2.6558	207.4
1:4:3	18.05	4.4140	5.9310	183.8
1:5:4	21.25	32.9100	12.7331	152.4

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



5.1 การเลือกวิธีรีไซเคิลขวด PET เก่า

การกำจัดขยะพลาสติกและ/หรือ การนำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ (รีไซเคิล) นั้นสามารถทำได้โดยวิธีใดวิธีหนึ่งดังนี้ (1) ผึ่งกลบ (2) เผาให้ได้พลังงานความร้อนมาใช้ และ (3) เปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือ chemical recycle สำหรับพลาสติก PET เก่า เราสามารถแยกจากพลาสติกชนิดอื่น ๆ ได้ง่าย การใช้ PET เก่าเป็นวัตถุดิบจึงได้วัตถุดิบที่มีสมบัติสม่ำเสมอ การนำกลับมาใช้เป็นประโยชน์ใหม่โดยวิธี chemical recycle จึงเป็นการเหมาะสมที่สุด

การสลาย PET มีหลายวิธี ดังที่ได้บรรยายไว้ในบทที่ 2 การสลาย PET โดยวิธี hydrolysis ต้องการอุปกรณ์ที่ทนความดันสูง เพราะต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงถึง 250 - 280 °C ความดันไอน้ำจึงสูงตาม ดังนั้น ต้นทุนอุปกรณ์จะสูง นอกจากนี้ถ้าใช้กรดซัลฟูริกด้วยแล้ว จะเกิดน้ำเสียของกรดผสม EG ที่ต้องกำจัดอีก ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้วิธีไกลโคไลซิสในการสลาย PET

การสลาย PET เก่า เพื่อนำกลับไปเป็นวัตถุดิบในการผลิต PET ใหม่อีกครั้ง จะได้ PET ที่มีราคาสูงกว่า PET ใหม่ ที่ผลิตจากวัตถุดิบใหม่ [8] ในงานวิจัยนี้ได้มีเป้าหมายที่จะใช้ประโยชน์ขวด PET เก่า ในการผลิต PUR Vaidya และ Nadkarni [9] ได้ศึกษาการนำผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสไปผลิต polyester polyol พบว่า polyol ที่ได้มีความหนืดสูง ถึงแม้จะอยู่ที่อุณหภูมิสูงถึง 140 °C เป็นสาเหตุที่ทำให้การนำไปเตรียม PUR มีความยุ่งยากมาก

ผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีปริมาณมากที่สุดในการปฏิกิริยาไกลโคไลซิสของ PET คือ BHET ซึ่งเป็นโมเลกุลเล็กที่มี 2 hydroxyl group อยู่ตรงหัวท้ายของโมเลกุล จึงมีความเหมาะสมที่จะใช้เป็น chain extender ในการผลิต PUR ข้อได้เปรียบอีกประการหนึ่ง ในการใช้ BHET หรือ ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสเป็น chain extender คือกระบวนการรีไซเคิล PET จะง่ายและต้นทุนต่ำ

5.2 ผลการตรวจสอบ functional group

ผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิสที่ได้จากการตีโพลีเมอไรส์ PET นั้น มีลักษณะเป็นก้อนของแข็งสีขาว หลังจากสกัดเอา EG ออกแล้ว จะได้เป็นผงสีขาว

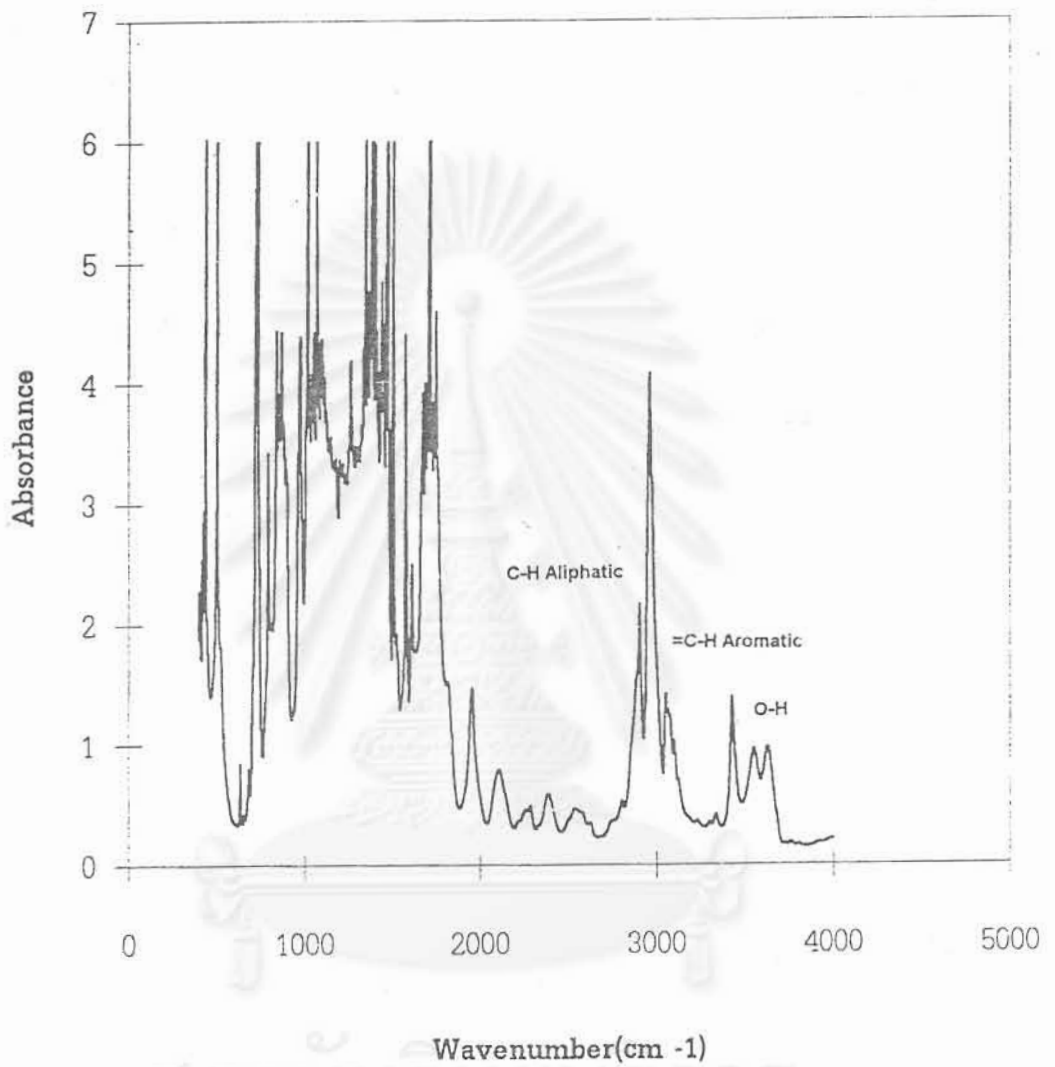
รูปที่ 5.1 แสดงกราฟ infrared spectroscopy ของขวดน้ำ PET จะพบยอด (peak) ของ OH bond ที่ wave number ช่วง $3250 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ยอดของ aliphatic CH bond ที่ช่วง $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ และยอดของ aromatic CH bond ที่ช่วง $3000 - 3110 \text{ cm}^{-1}$

รูปที่ 5.2 แสดงกราฟ infrared spectroscopy ของ BHET ที่ได้จากการดีโพลีเมอไรส์ PET ในโมเลกุลของ BHET มี ester group, aromatic ring และ hydroxyl group สำหรับ ester group มี C - O bond ปรากฏที่ช่วง wave number $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ และ C = O bond ที่ประมาณ 1735 ยอดของกลุ่ม OH อยู่ที่ช่วง $3250 - 3500$ รูปที่ 5.2 นี้ จะเหมือนกับรูปที่ 5.3 ซึ่งเป็นรูป infrared spectroscopy ของ BHET ที่ Chen และพวกได้ศึกษาไว้ [10]

รูปที่ 5.4 และ 5.5 เป็น infrared spectroscopy ของผลิตภัณฑ์ไกลโคไลซิส EG-free GP(1.5, 4, 190) และ EG-free GP(4, 8, 190) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าผลิตภัณฑ์หลังนี้มีกลุ่ม OH มากกว่ามาก

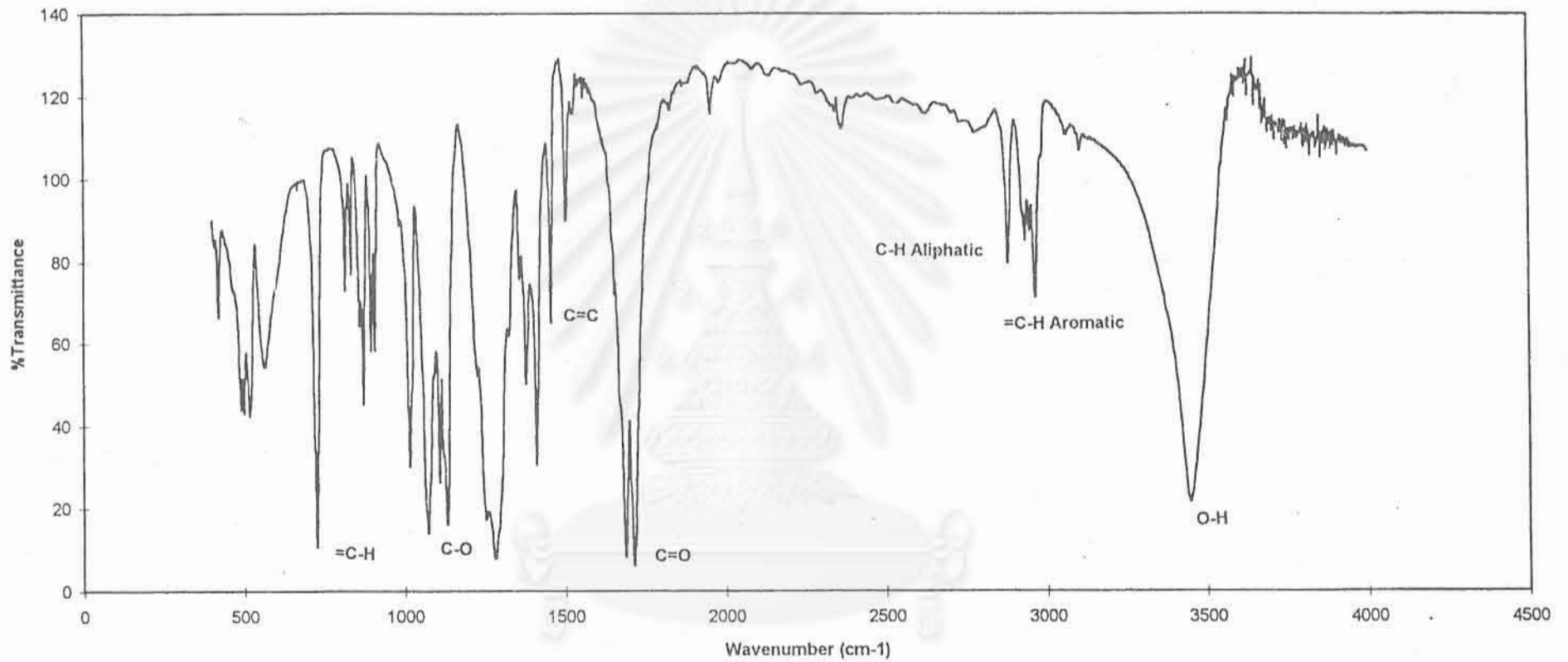


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



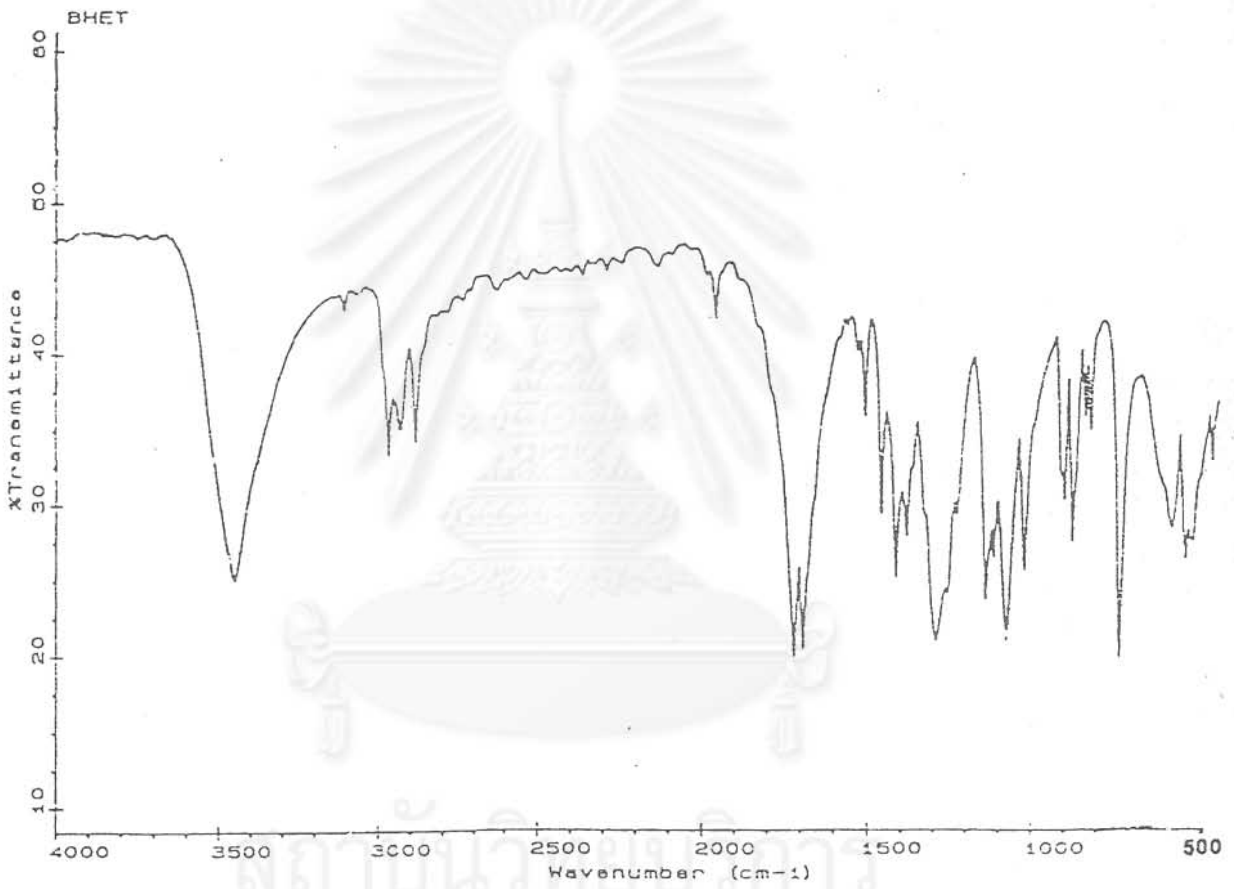
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 5.1 Infrared spectroscopy ของขวดน้ำดื่ม PET

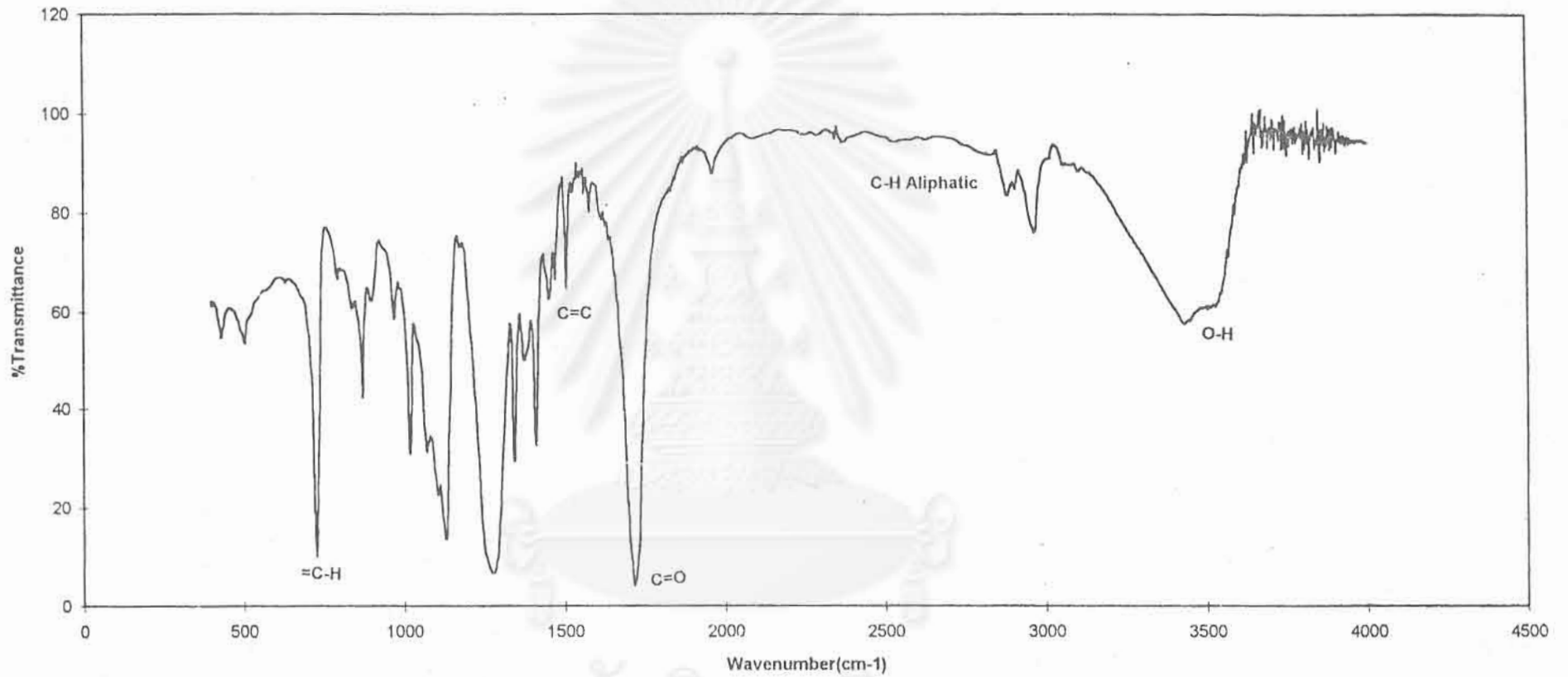


รูปที่ 5.2 Infrared spectroscopy ของ BHET ที่ได้จากขวด

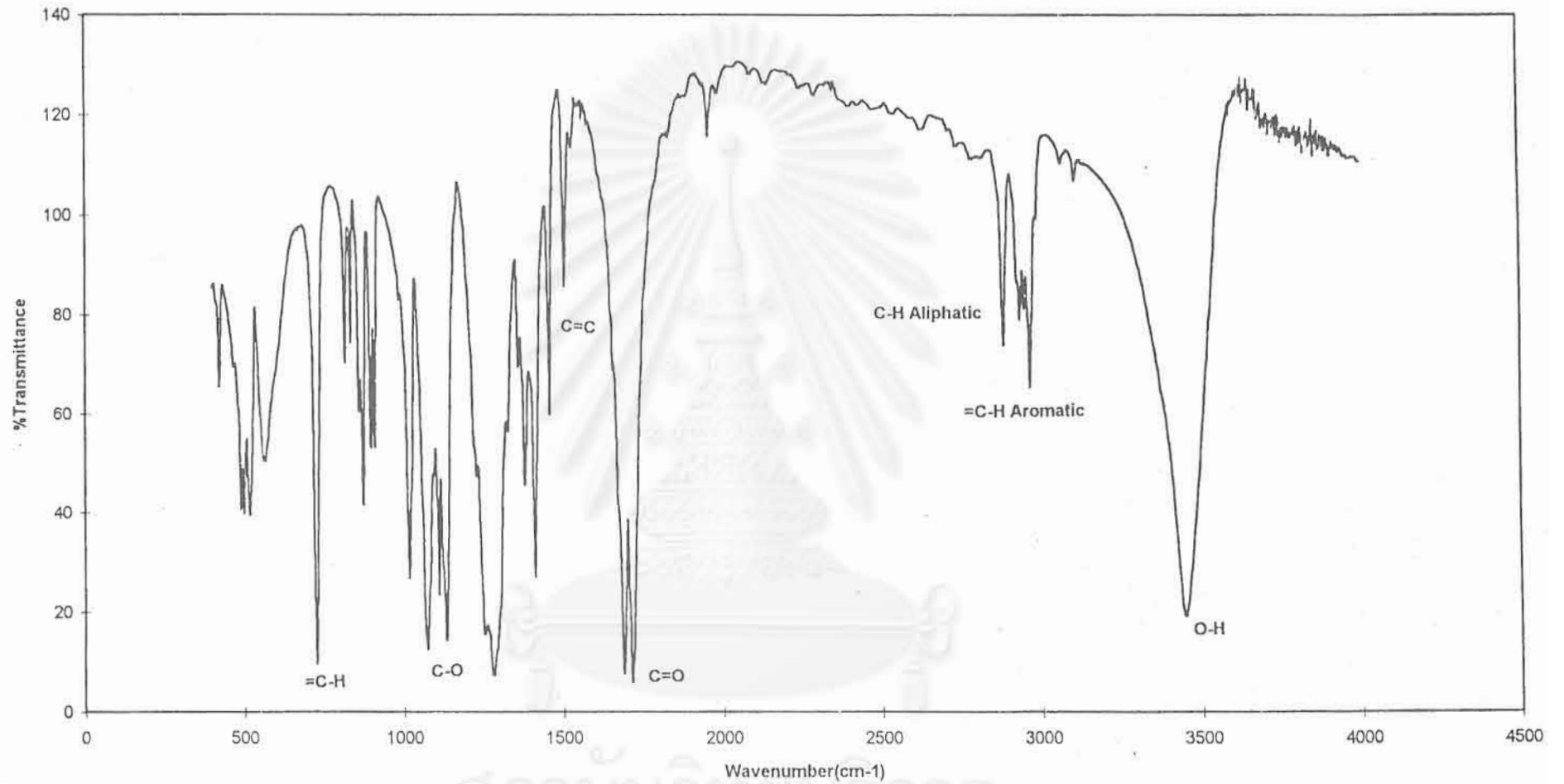
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.3 The infrared spectroscopy ของ BHET (Chen and the others, 1991)



รูปที่ 5.4 Infrared spectroscopy ของ EG-free GP(1.5,4,190)



รูปที่ 5.5 Infrared spectroscopy ของ EG-free GP(4,8,190)

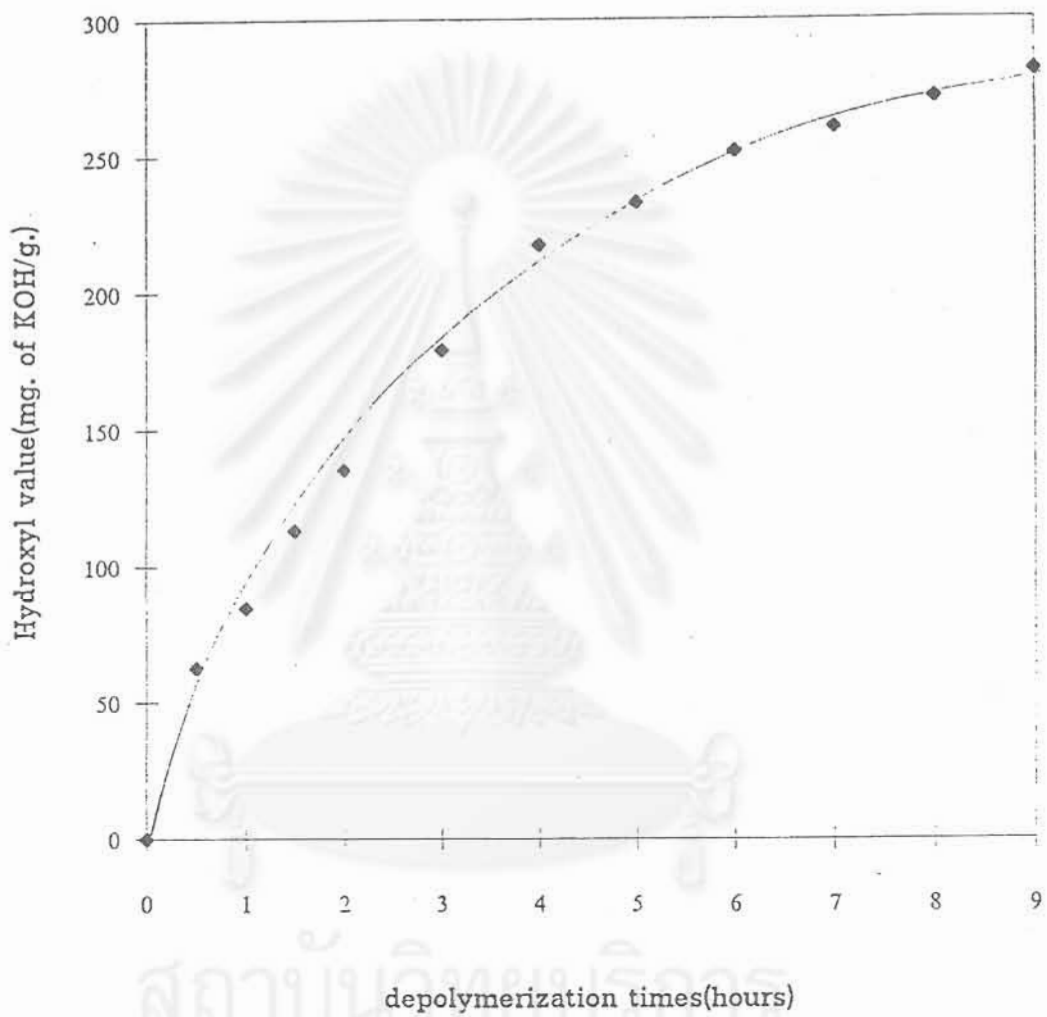
5.3 อัตราการดีโพลิเมอไรส์

เราสามารถติดตามปฏิกิริยาดีโพลิเมอไรส์ได้โดยวิเคราะห์ค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ EG-free ตามเวลา ดังแสดงในรูปที่ 5.6 ถึง 5.8 เมื่อใช้ปริมาณ EG มาก คือ อัตราส่วนโมล EG/PET เป็น 4 ปฏิกิริยาดีโพลิเมอไรส์จะถึงจุดสมมูลที่เวลาประมาณ 8 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 5.8 ซึ่งจะไม่มีการเพิ่มค่า hydroxyl value อีก

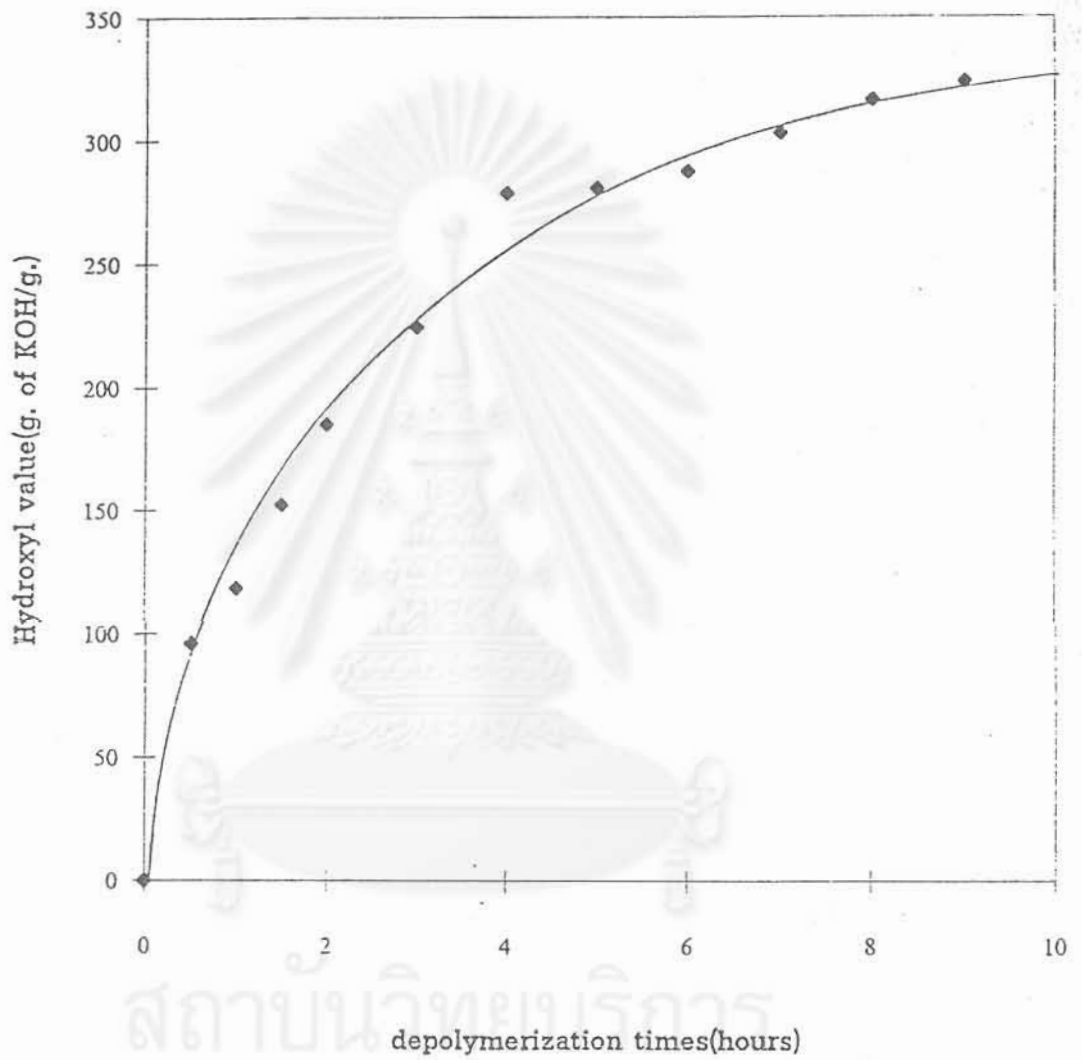
รูปที่ 5.9 แสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาดีโพลิเมอไรส์ จะเห็นได้ว่าในช่วงต้น ๆ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็ว แล้วจะช้าลงตามเวลาจนกระทั่งมีค่าต่ำมากเมื่อเข้าใกล้สถานะสมมูล ที่เวลา 4 ชั่วโมงขึ้นไป ปฏิกิริยาจะช้าและการเปลี่ยนอัตราปฏิกิริยาจะต่ำมาก ดังนั้น การดีโพลิเมอไรส์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง น่าจะเป็นเวลาที่เหมาะสม ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา ถ้าใช้อัตราส่วน EG/PET เป็น 4 จะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วมาก



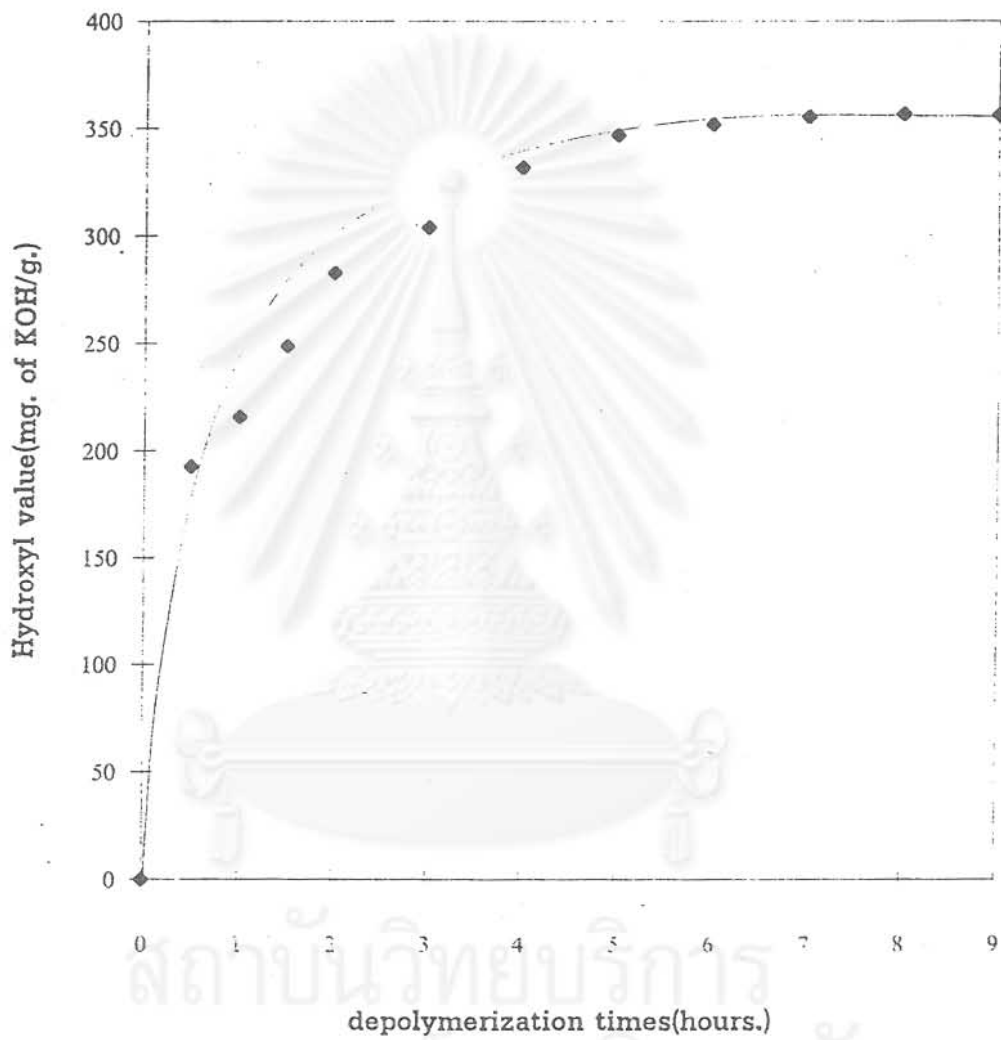
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



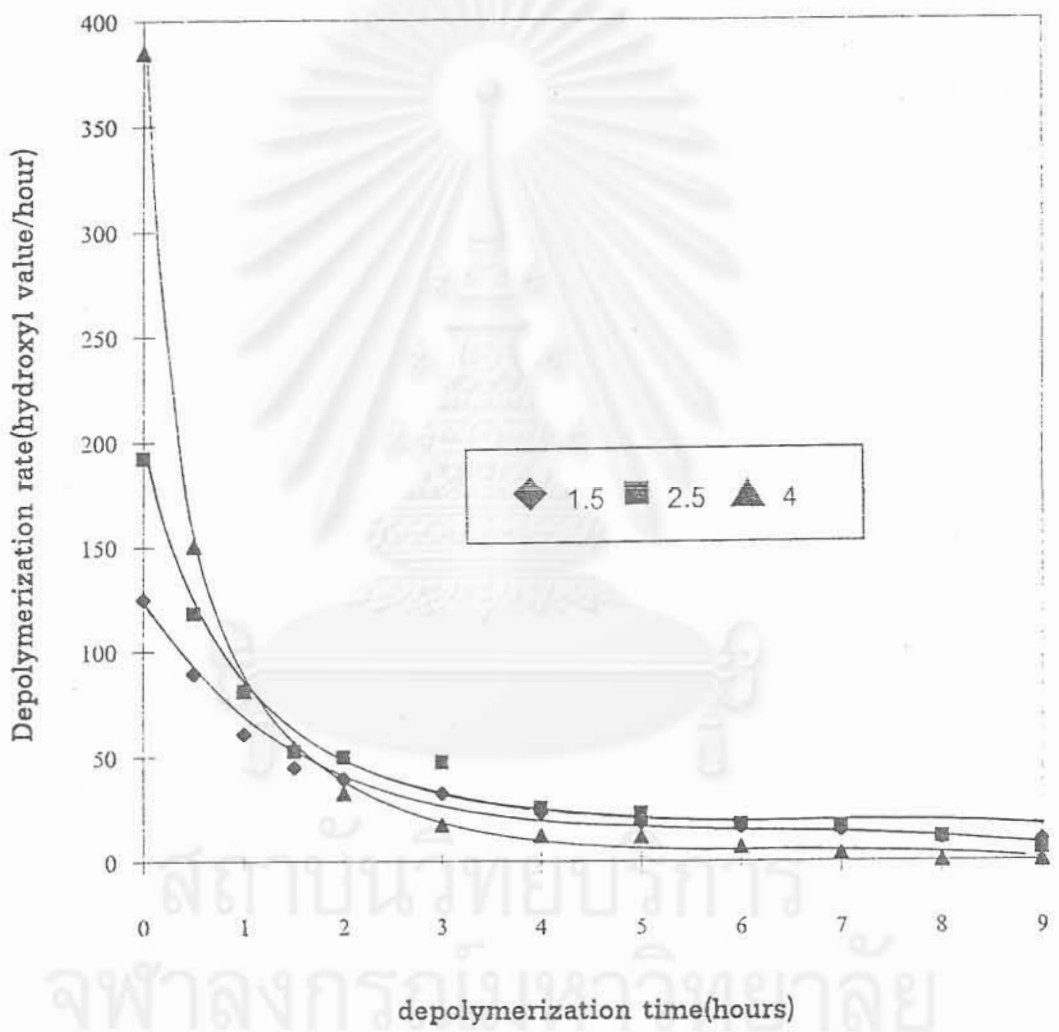
รูปที่ 5.6 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาที่ EG/PET 1.5



รูปที่ 5.7 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาที่ EG/PET 2.5



รูปที่ 5.8 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ตามเวลาที่ EG/PET 4



รูปที่ 5.9 อัตราการดีโพลีเมอไรส์

5.4 อิทธิพลของอัตราส่วน EG/PET

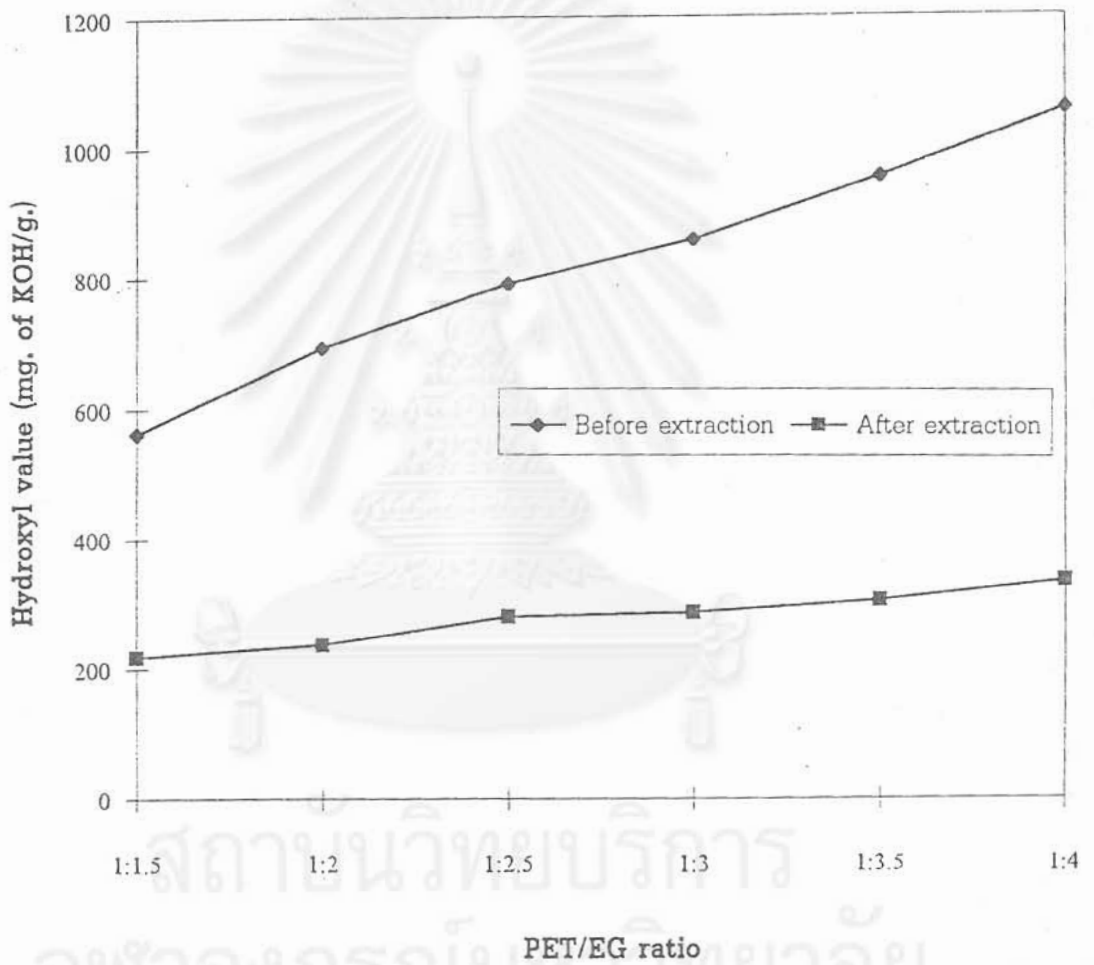
รูปที่ 5.10 แสดงค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสเป็น ฟังก์ชันของอัตราส่วนโมล EG/PET ที่ใช้ตอนเริ่มปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่า ถ้าปริมาณ EG หรืออัตราส่วน EG/PET สูง จะได้ค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์สูง นั่นคือ การดีโพลิเมอไรส์เกิดขึ้นมากกว่า

5.5 อิทธิพลของอุณหภูมิ

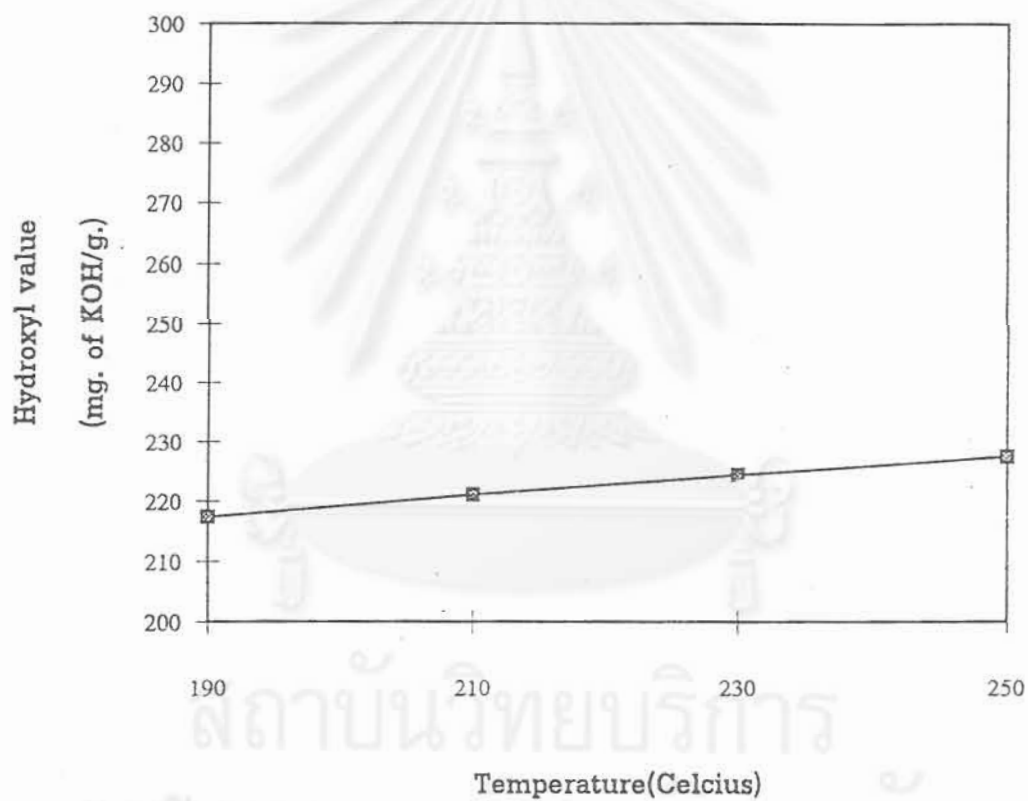
รูปที่ 5.11 แสดงให้เห็นว่า ค่า hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสแปรโดยตรงกับอุณหภูมิของปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิของการทดลอง



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 5.10 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ที่ EG/PET ต่าง ๆ

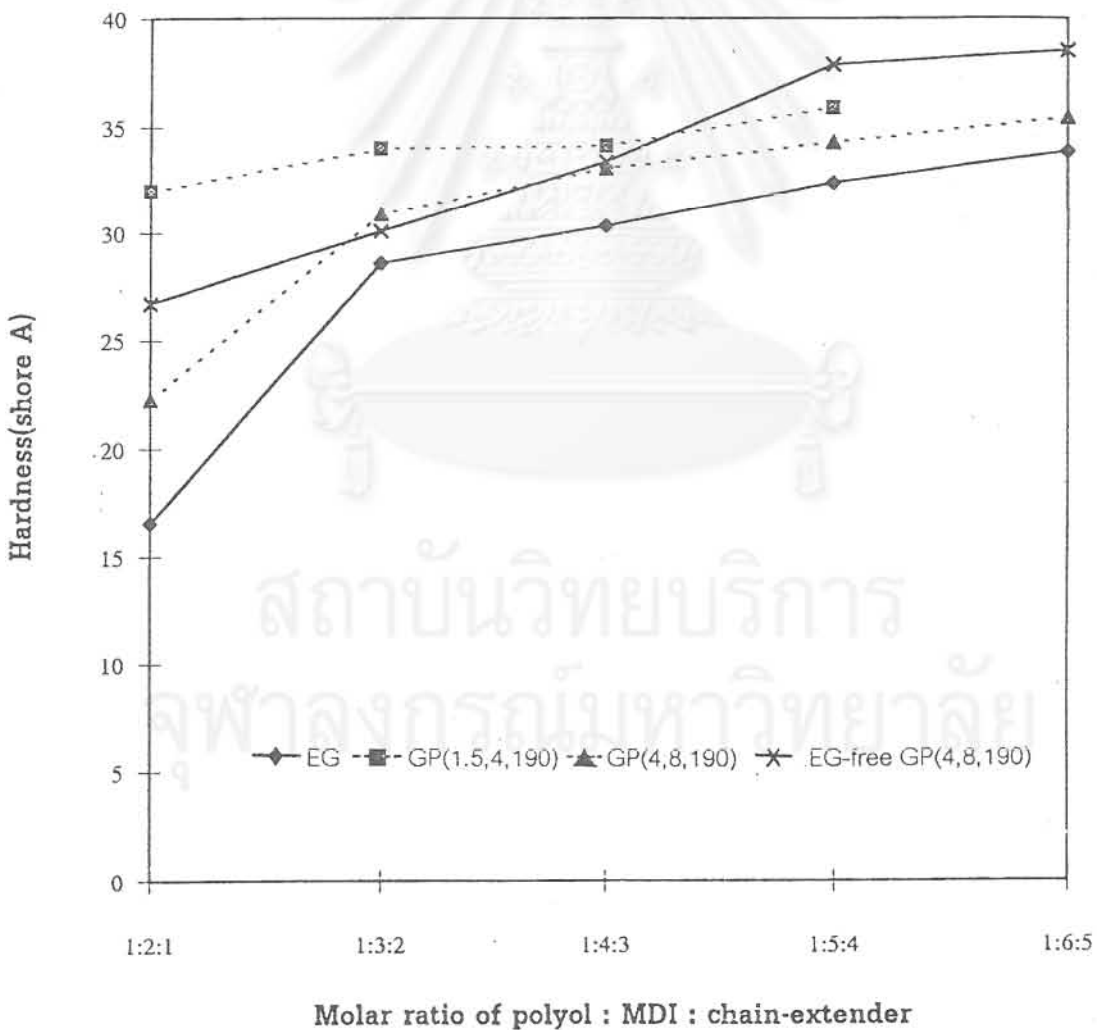


รูปที่ 5.11 hydroxyl value ของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับอุณหภูมิ ที่ EG/PET 1.5 และเวลา 4 ชั่วโมง

5.6 สมบัติทางกลศาสตร์ของ PUR

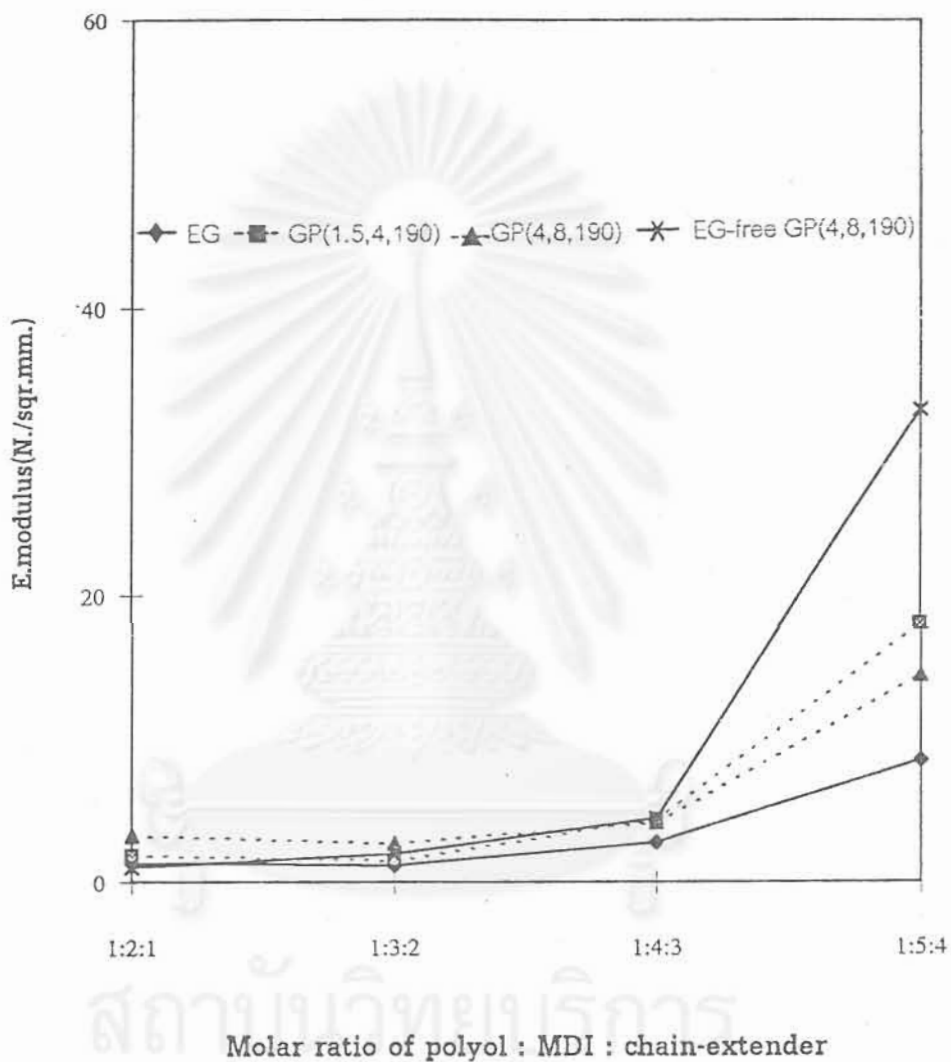
ในงานวิจัยนี้ได้กำหนดชนิด polyol และ MDI ให้คงที่ ดังนั้น สมบัติกลศาสตร์ของ PUR ที่ได้จะแปรตามชนิดและปริมาณของ chain extender ที่ใช้ ดังแสดงในรูปที่ 5.12 ถึง 5.15 จากรูปดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า ถ้าใช้ปริมาณ chain extender มากขึ้น PUR ที่ได้จะมีความแข็งแรงมากขึ้น

กรณีที่ใช้ปริมาณ chain extender มากพอ EG-free GP(4,8,190) จะให้ PUR ที่แข็งแรงที่สุด รองลงมาได้แก่ GP(1.5,4,190) และ GP(4,8,190) PUR จะแข็งแรงน้อยกว่าเพื่อน เมื่อใช้ EG เป็น chain extender สำหรับ EG-free GP(4,8,190) ประกอบด้วย BHET เกือบทั้งหมด ส่วน GP (1.5,4,190) ประกอบด้วย EG, BHET และ oligomer ผสมกันอยู่ GP (4,8,190) ประกอบด้วย EG และ BHET มากและ oligomer น้อย

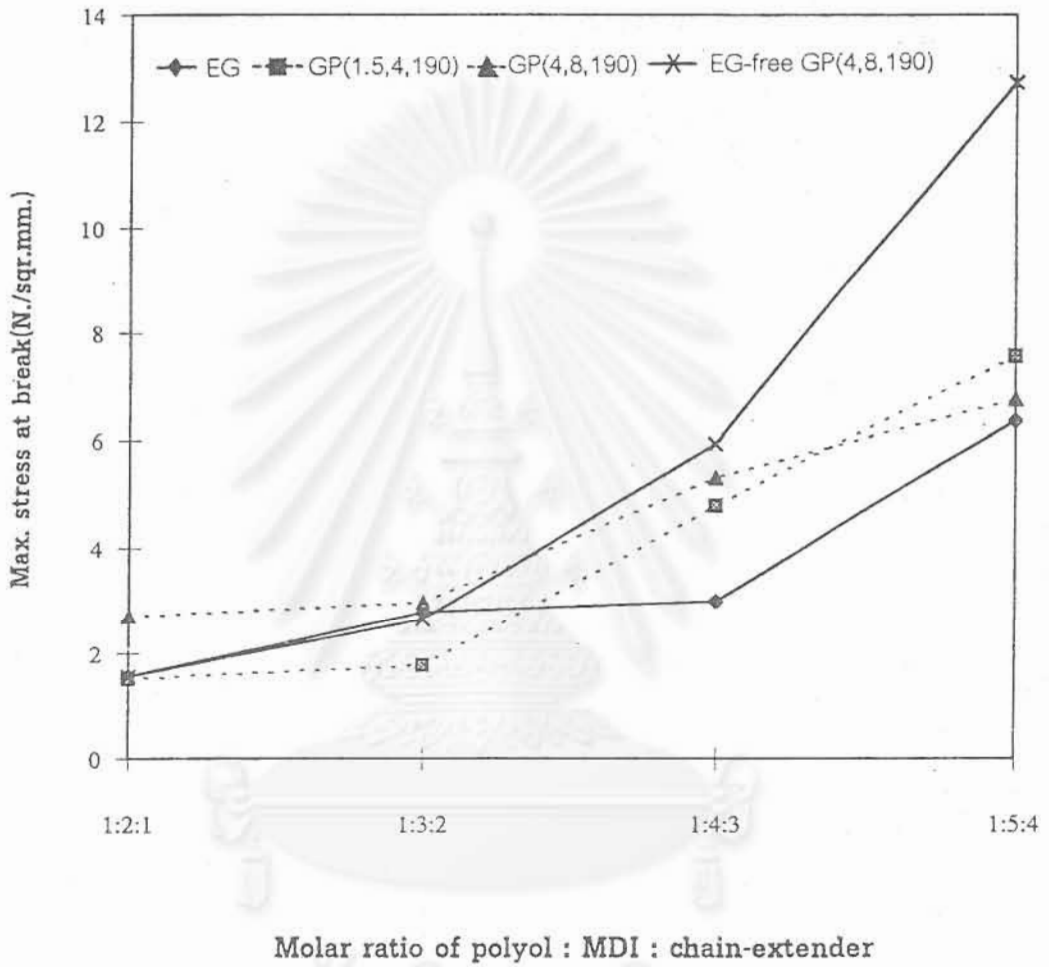


รูปที่ 5.12 ความแข็งแรงของโพลียูรีเทน

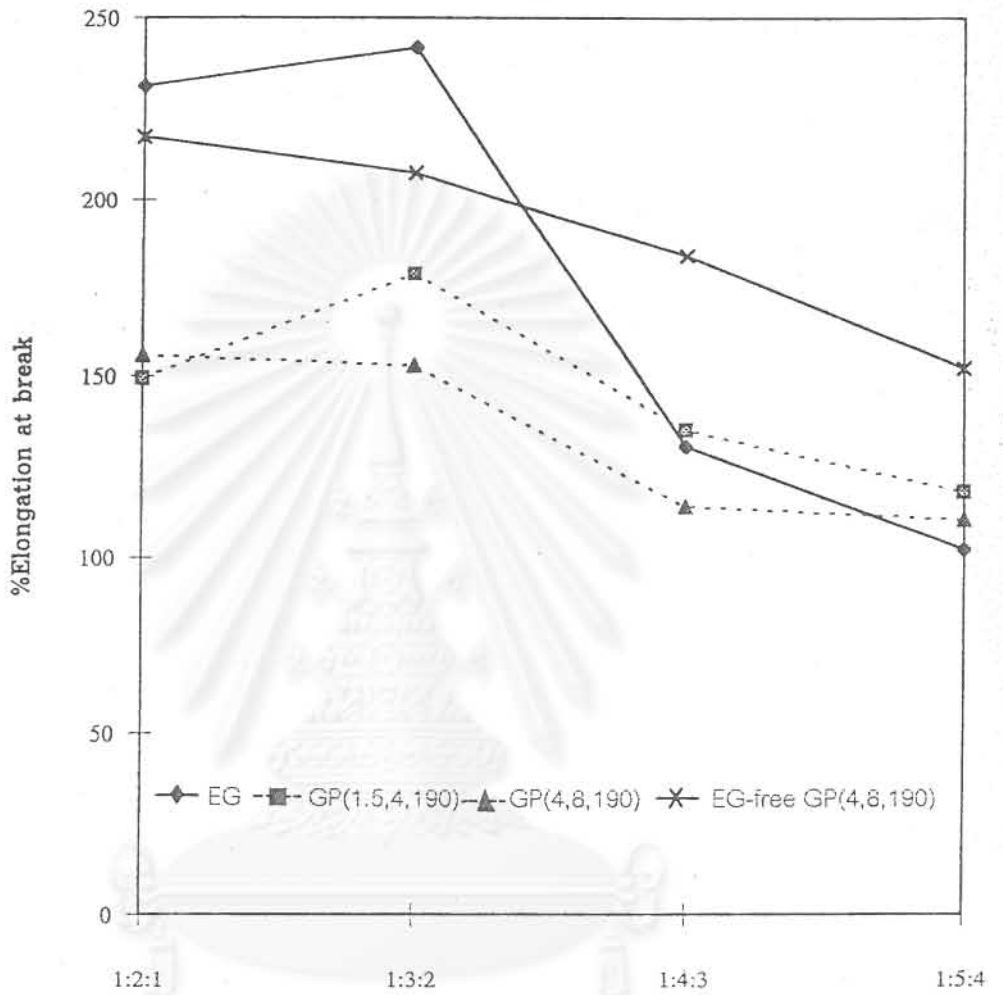
EG มีค่า hydroxyl value สูงสุด คือ 1801 mgKOH/g สำหรับค่าของ BHET = 441.5 ค่าของ dimer = 251.3



รูปที่ 5.13 modulus of elasticity ของ โพลียูรีเทน



รูปที่ 5.14 maximum stress at break ของโพลียูรีเทน



Molar ratio of polyol : MDI : chain-extender

รูปที่ 5.15 % elongation at break ของโพลียูรีเทน

สรุป

สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสที่สจากขวด PET เก่า น่าจะเป็นดังนี้ อัตราส่วนโมล EG/PET 4 อุณหภูมิ 190°C และเวลาเพื่อทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง การใช้ผลิตภัณฑ์ไกลโคลีสแทน EG จะให้ PUR ที่แข็งแรงกว่า ถ้าใช้ EG-free GP(4,8,190) ซึ่งประกอบด้วย BHET เกือบทั้งหมด จะได้ PUR ที่มีคุณสมบัติดีพอสำหรับการใช้ปูฉู่วิ่งในสนามกีฬา ทั้งนี้ต้องเติมผลอิฐประมาณ 10 % โดยน้ำหนัก [11] อิฐจะเพิ่มความแข็ง และช่วยบ่งรังสี UV ใน [11] ได้ใช้ dibutyltin dilaurate เป็น chain extender ถ้าใช้ EG จะได้ PUR ที่มีความแข็งแรงไม่เพียงพอ

ถ้าสามารถใช้ ขวด PET เก่า ผลิต PUR สำหรับปูฉู่วิ่งได้จะเป็นประโยชน์ เพราะในประเทศไทยยังมีความต้องการสนามกีฬามาตรฐานจำนวนมากตามจังหวัดต่าง ๆ ข้อเสียเปรียบในการใช้ BHET คือต้องผลิต PUR ที่อุณหภูมิสูงกว่าเพราะต้องละลาย BHET

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



- [1] เกริกชัย สุกาญจน์จที และคณะ, รายงานการวิจัย "การศึกษาการนำขยะพลาสติกประเภทภาชนะบรรจุกลับมาใช้ใหม่" วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี 2535.
- [2] Bisio, A.L. and M. Xanthos, How to Manage Plastics Waste, Hanser Publishers 1995.
- [3] Baliga, S and W.T. Wong, J. of Polymer Science, Vol. 27, 2071-2082 (1989).
- [4] Vaidya, U.R., and V.M. Nadkarni, Ind. Eng. Chem. RES., 26, 194-198 (1987).
- [5] Woads, G, The ICI Polyurethanes Book, 2 nd ed, New York, John Wiley and Sons Inc., 1990.
- [6] Kircher, K., Chemical Reactions in Plastics Processing, Hanser, New York, 174 (1987)
- [7] Brandrup, J, and E.H. Immerqu, Reference polymer Book, John Wiley & Sons 1989.
- [8] Journal of Applied Polymer Science, Vol. 52, 1994.
- [9] Vaidya, U.R. and V.M. Nadkarni, Polyester Polyols for Polyurethanes from PET, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 35, 775-785 (1988)
- [10] Chen, J.Y., C.F. Ou, Y.C, Hu and C.C. Lin, Depolymerization of Polyethelene terephthalate Resin under Pressure, J. of Appl. Polym, Sci. 42(1991) : 1051 - 1057.
- [11] นางลักษณีย์ มณีรัตนรุ่งเรือง, วัสดุปูพื้นจากโพลีเอทิลีนผสมตัวเติม, วิทยานิพนธ์ สาขา วิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์ บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย พ.ศ. 2537.