

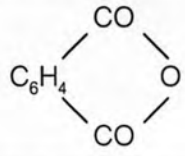
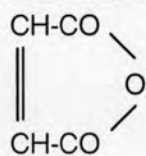
บทที่ 2

วารสารปริทัศน์

2.1 พอลิเอสเทอร์ (Polyester)

พอลิเอสเทอร์ คือ พอลิเมอร์ที่ประกอบด้วยหมู่เอสเทอร์ (-COO-) อยู่ภายในโครงสร้างของโมเลกุลส่วนที่เป็นสายโซ่หลัก สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการควบแน่น (condensation polymerization) ระหว่างพอลิเบสิกแอซิด (polybasic acids) ที่มีหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) อย่างน้อย 2 หมู่ ดังแสดงในตารางที่ 2.1 กับพอลิไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ (polyhydric alcohols) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (OH) อย่างน้อย 2 หมู่ ดังแสดงในตารางที่ 2.2 เช่น ปฏิกิริยาของไกลคอลกับไดคาร์บอกซิลิกแอซิด พอลิเอสเทอร์ที่ได้อาจเป็นได้ทั้งเทอร์โมเซตและเทอร์โมพลาสติก

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างกรดที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเทอร์ [1]

ชื่อ	สูตรโครงสร้าง	หมู่ฟังก์ชัน
Adipic	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	2
Sebacic	$\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	2
Phthalic anhydride	 ortho	2
Isophthalic	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ meta	2
Terephthalic	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ para	2
Benzenetricarboxylic	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$	3
Maleic (anhydride)		2 (as acid)

ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์ [1]

ชื่อ	สูตรโครงสร้าง	หมู่ฟังก์ชัน
Ethylene glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	2
Diethylene glycol	HOCH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH	2
1,2-Propylene glycol	HOCH ₂ CHMeOH	2
Trimethylene glycol	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2
1,4-Butanediol	HOCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2
Neopentyl glycol	HOCH ₂ CMe CH ₂ OH	2
Glycerol	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	3

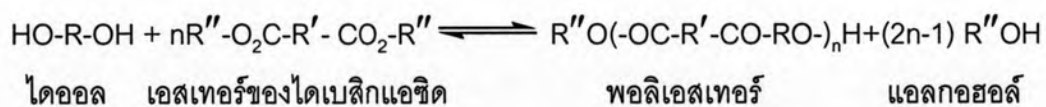
2.1.1 ปฏิกริยาทางเคมีในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์

ปฏิกริยาในการสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์มีดังนี้

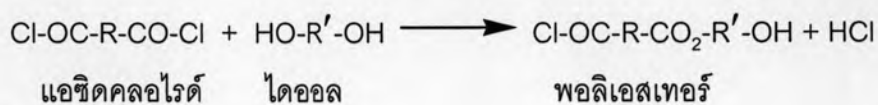
1. ปฏิกริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน (esterification) ดังสมการ



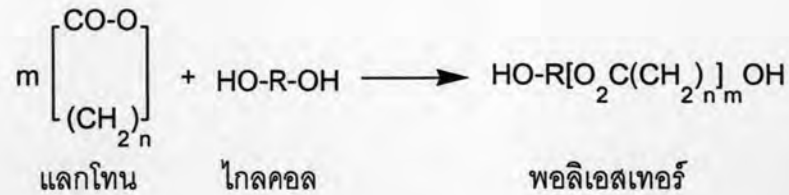
2. ปฏิกริยาแลกเปลี่ยนเอสเตอร์ (ester interchange) ดังสมการ



3. ปฏิกริยาระหว่างแอซิดคลอไรด์ และไกลคอล ดังสมการ



4. ปฏิกิริยาการเปิดแล็กโทน ดังสมการ



ปฏิกิริยาที่ 1 และ 2 เป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ โดยปฏิกิริยาที่ 1 นิยมใช้ในการเตรียมพอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำซึ่งใช้งานที่เกี่ยวกับการผลิตพอลิยูรีเทน ส่วนปฏิกิริยาที่ 2 นิยมใช้ในการเตรียมพอลิเอสเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงโดยเฉพาะเพต ส่วนปฏิกิริยาที่ 3 เกิดได้เร็วมาก แต่ในแง่เศรษฐกิจแล้วถือว่าสิ้นเปลืองเพราะต้องมีการเปลี่ยนกรดให้เป็นแอซิดคลอไรด์ จึงเป็นวิธีที่ไม่นิยม สำหรับปฏิกิริยาที่ 4 เป็นปฏิกิริยาที่ไม่นิยมใช้มากนักเนื่องจากผลิตพอลิเอสเทอร์ได้น้อยชนิด [1]

2.1.2 การแบ่งประเภทของพอลิเอสเทอร์

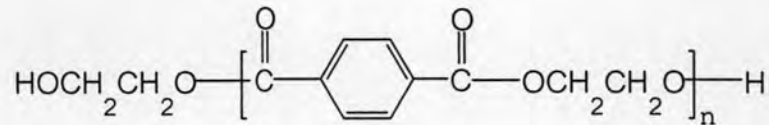
สามารถแบ่งพอลิเอสเทอร์ได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

1. พอลิเอสเทอร์แบบเส้นที่อิมิตัว คือ พอลิเมอร์ที่ไม่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้าง เช่น พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตหรือเพต
2. พอลิเอสเทอร์แบบเส้นที่ไม่อิมิตัว คือ พอลิเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างสามารถเกิดการเชื่อมขวางจนมีโครงสร้างแบบร่างแหได้ เช่น พอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิมิตัว
3. พอลิเอสเทอร์แบบร่างแหหรือแบบเชื่อมขวาง เช่น อัลคิเดเรซิน

2.2 พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene Terephthalate, PET)

เพต คือ พอลิเมอร์ที่จัดอยู่ในประเภทพอลิเอสเทอร์แบบเส้นที่อิมิตัวมีลักษณะเป็นเทอร์โมพลาสติก มีสูตรโครงสร้างทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 2.1 การสังเคราะห์เพตในครั้งแรกอยู่ในรูปของเส้นใยที่เรียกว่า "เส้นใยพอลิเอสเทอร์" โดยวินฟิลด์และดิกสัน (Whinfield & Dickson) แห่งบริษัท The Calico Printers Association Ltd. ของประเทศอังกฤษ เขาพบว่าการนำไดเบสิดแอซิด (dibasic acid) ที่เป็นอะโรมาติกมาใช้แทนอะลิฟาติก จะทำให้พอลิเอสเทอร์ที่ได้มีสมบัติต่างๆ ดีขึ้น เช่น มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้น การละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไปลดลง จึงเหมาะสำหรับงานด้านเส้นใยและฟิล์ม ลิขสิทธิ์นี้ได้ขายให้กับบริษัทดูปองต์ (Dupont) แห่งสหรัฐอเมริกา และบริษัทไอซีไอ (Imperial Chemical Industries Ltd., ICI) แห่งสหราชอาณาจักร

ซึ่งบริษัททั้งสองก็ได้ทำการพัฒนาพอลิเมอร์นี้อย่างจริงจัง จนกระทั่งสามารถผลิตเส้นใยสังเคราะห์ พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตออกวางตลาดในปี ค.ศ.1953 ภายใต้ชื่อเรียกทางการค้าว่า Dacron และ Terylene [2]



รูปที่ 2.1 โครงสร้างของเพต [2]

การพัฒนาเพตเพื่อใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์ เริ่มเมื่อปี ค.ศ.1970 ในประเทศสหรัฐอเมริกา โดยเริ่มจากการที่บริษัทผู้ผลิตน้ำอัดลมผลิตขวดน้ำอัดลม ที่มีทั้งความเหนียว ใส และกันการซึมผ่านของแก๊สได้ดี เพื่อทดแทนบรรจุภัณฑ์ที่ทำจากแก้วและอะลูมิเนียมที่ต้องใช้พลังงานในการผลิตและมีอัตราการแตกสูง ซึ่งบรรจุภัณฑ์จากเพตได้รับการยอมรับอย่างรวดเร็ว และมีปริมาณการใช้งานเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เนื่องจากมีสมบัติเด่น ดังนี้

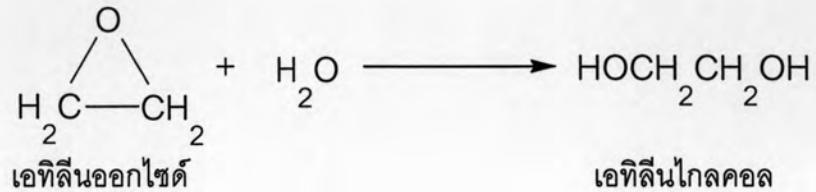
1. มีความทนต่อแรงกระแทกและการตกกระทบดี จึงปลอดภัยในการใช้งาน
2. มีความใส
3. น้ำหนักเบาเพียงหนึ่งในสิบของขวดแก้ว ทำให้ประหยัดค่าขนส่งและลดภาระการเคลื่อนย้าย
4. สามารถป้องกันการซึมผ่านของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีแม้ที่ความดันสูง
5. ปลอดภัยต่ออาหารที่สัมผัสและไม่ทำให้รสชาติอาหารเสียไป

จากสมบัติของเพตที่เหนือกว่าพลาสติกชนิดอื่นๆ ทำให้มีการนำไปใช้งานด้านบรรจุภัณฑ์อย่างกว้างขวาง เช่น ผลิตขวดน้ำมันพืช ขวดน้ำดื่ม ขวดน้ำแร่ บรรจุภัณฑ์อาหาร ยา และสารเคมี เป็นต้น จะเห็นได้ชัดว่าอุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์มีแนวโน้มที่ดีขึ้นมากเมื่อตลาดเพตถูกพัฒนาขึ้น แต่เนื่องจากการใช้งานของเพตเป็นแบบใช้แล้วทิ้ง จึงส่งผลให้ขยะเพตมีปริมาณสูงขึ้นตามปริมาณการใช้งาน ดังนั้น การนำเพตกลับมาใช้ใหม่หรือการรีไซเคิลเพต จึงกำลังเป็นที่ได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากการลดปริมาณขยะพลาสติกและใช้วัตถุดิบอย่างคุ้มค่า

2.2.1 การเตรียมวัตถุดิบ

1. เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, EG)

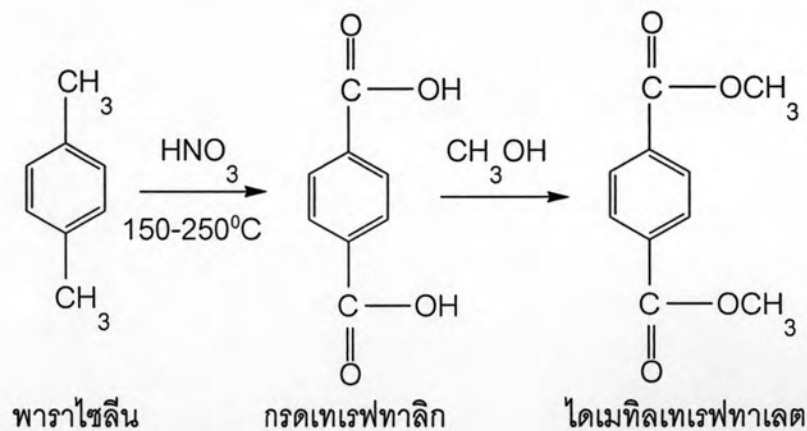
เตรียมได้จากปฏิกิริยาการเติมน้ำให้กับเอทิลีนออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 20 บรรยากาศ ดังสมการ



เอทิลีนไกลคอล เป็นของเหลวใสไม่มีสี จุดเดือด 197 องศาเซลเซียส

2. ไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate, DMT)

เตรียมได้จากพาราไซลีนออกซิไดซ์ด้วยกรดไนตริกภายใต้ความดัน ที่อุณหภูมิ 150-250 องศาเซลเซียส หรืออาจจะออกซิไดซ์ด้วยอากาศที่ความดัน 1 atm อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส มีโลหะโบรมัดเป็นตัวเร่ง ได้กรดเทเรฟทาลิก (terephthalic acid, TPA) นำกรดเทเรฟทาลิกไปทำปฏิกิริยากับเมทานอล จะได้ไดเมทิลเทเรฟทาเลต ดังสมการ

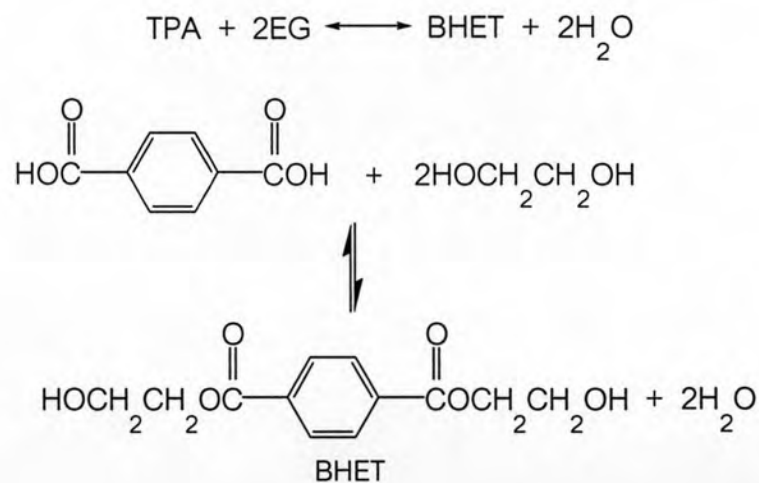


ไดเมทิลเทเรฟทาเลตเป็นของแข็งสีขาว มีจุดเดือด 142 องศาเซลเซียส [3]

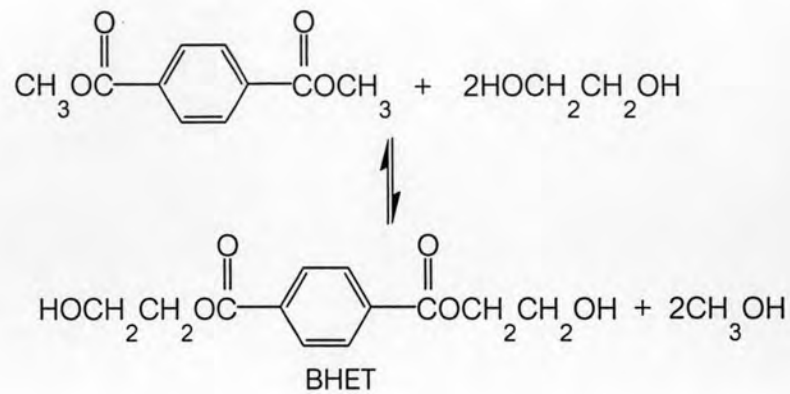
2.2.2 การสังเคราะห์เพต

เพตสังเคราะห์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยตรง (direct esterification) ระหว่างกรดและเอทิลีนไกลคอล หรือจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนเอสเทอร์ (ester interchange) ระหว่างไดเมทิลเทเรพทาเลตและเอทิลีนไกลคอล ซึ่งในทางอุตสาหกรรมนิยมสังเคราะห์จากปฏิกิริยาหลังมากกว่า เนื่องจากไดเมทิลเทเรพทาเลตทำให้บริสุทธิ์ได้ง่ายโดยการกลั่นแบบลดความดันหรือการตกผลึกที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ยังสามารถละลายได้ดีในเอทิลีนไกลคอล ทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันเกิดได้ดีในระยะเริ่มแรกของปฏิกิริยา ในทางตรงข้ามกรดเทเรพทาลิกทำให้บริสุทธิ์ได้ยากและมีความสามารถในการละลายในตัวทำละลายทั่วไปต่ำ ในขั้นตอนการสังเคราะห์เพตจะแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1 เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทิลีนไกลคอลกับกรดเทเรพทาลิกโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150-200 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยานี้คือ บิส-2-ไฮดรอกซีเอทิลเทเรพทาเลต [bis(2-hydroxyethyl)terephthalate, BHET] และมีน้ำเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้

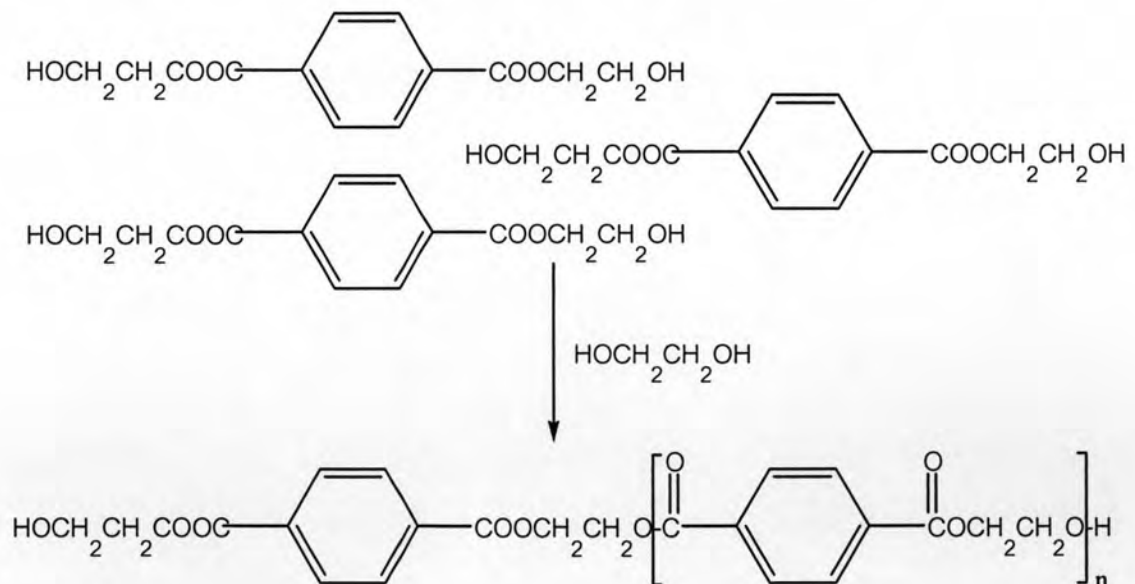


หรือไดเมทิลเทเรพทาเลตทำปฏิกิริยากับเอทิลีนไกลคอล ซึ่งจะได้เมทานอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



น้ำหรือเมทานอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาต้องถูกกำจัดออกไปเพื่อป้องกันการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ และใช้เอทิลีนไกลคอลที่มากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากที่สุด กระบวนการในขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย (solution polymerization)

ขั้นที่ 2 ให้ความร้อนกับของผสมซึ่งได้จากขั้นแรกที่อุณหภูมิ 270-285 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 1 มิลลิเมตรปรอท ผลผลิตจากปฏิกิริยา คือ เพตที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเอทิลีนไกลคอลเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ดังสมการต่อไปนี้



เนื่องจากปฏิกิริยานี้สามารถย้อนกลับได้ จึงต้องกำจัดเอทิลีนไกลคอลออกจากระบบอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งได้พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงเพื่อนำไปใช้งานต่อไป กระบวนการในขั้นตอนนี้เป็นกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแบบหลอมเหลว (melt polymerization) [4]

2.2.3 สมบัติของเพต

1. เป็นพอลิเมอร์แข็งเกร็ง ไม่มีสี
2. มีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลสูงทำให้มีความเป็นผลึกสูง มีจุดหลอมตัว (T_m) 265 องศาเซลเซียส
3. เป็นฉนวนไฟฟ้าที่ดี ฌ อุณหภูมิห้อง
4. ละลายได้เฉพาะในตัวทำละลายที่สามารถให้โปรตอนได้ เช่น จะละลายได้ ฌ อุณหภูมิห้องในคลอริเนตเตด ฟลูออริเนตเตด อะซิติกแอซิด ฟีนอล และกรดไฮโดรฟลูออริก ส่วน ฌ อุณหภูมิสูงจะละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์บางชนิด เช่น แอนนิโซล อะโรมาติกคีโตน ไดบิวทิลเฟธาเลต และไดเมทิลซัลโฟน เป็นต้น
5. มีสมบัติต่อต้านน้ำและกรดอินทรีย์ที่เจือจาง
6. สลายตัวได้ด้วยกรดไนตริกและกรดซัลฟูริก ส่วนเบสแก่พวกสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้พอลิเมอร์เสื่อมสภาพลง

2.2.4 การนำไปใช้งาน

เพตมีการใช้งานในหลายๆ อุตสาหกรรม ได้แก่

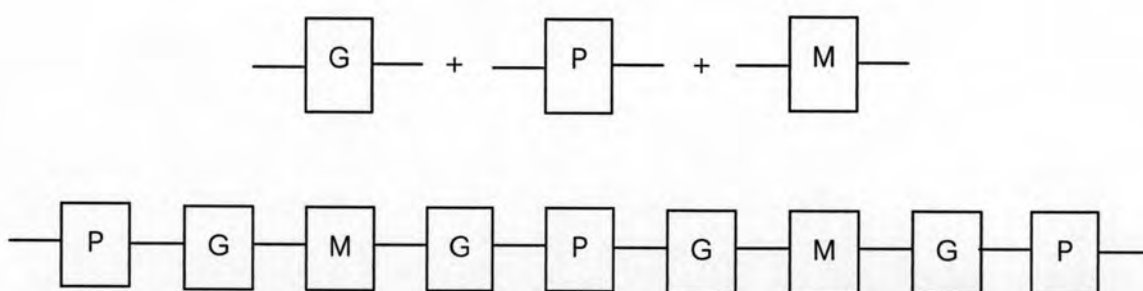
1. อุตสาหกรรมพลาสติก เช่น ของเด็กเล่น ชิ้นส่วนเครื่องใช้ไฟฟ้า ชิ้นส่วนรถยนต์
2. อุตสาหกรรมบรรจุภัณฑ์ เช่น ขวดน้ำดื่ม ขวดน้ำอัดลม ขวดใส่ยาและสารเคมี
3. อุตสาหกรรมฟิล์ม เช่น ฟิล์มบรรจุภัณฑ์ต่างๆ เทปบันทึกเสียง
4. อุตสาหกรรมเส้นใยสิ่งทอ เช่น ผ้าเพต ผ้า T/C

2.3 พอลิเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว (Unsaturated Polyester, UPE)

พอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว จัดเป็นพอลิเอสเทอร์ประเภทเทอร์โมเซตที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล สืบเคราะห์จากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบควบแน่นระหว่างไกลคอลและไดเบสิกแอซิด (สารผสมของกรดอินทรีย์ที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัว) ซึ่งขณะที่เกิดปฏิกิริยาจะได้น้ำเป็นผลพลอยได้ และเมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดลง จะต้องนำผลที่ได้ไปละลายในตัวทำละลายที่ไม่อิ่มตัว เช่น สไตรีนมอนอเมอร์ เพื่อให้อยู่ในสภาพที่เป็นของเหลว โดยมีสารยับยั้งปฏิกิริยาช่วยให้เสถียร

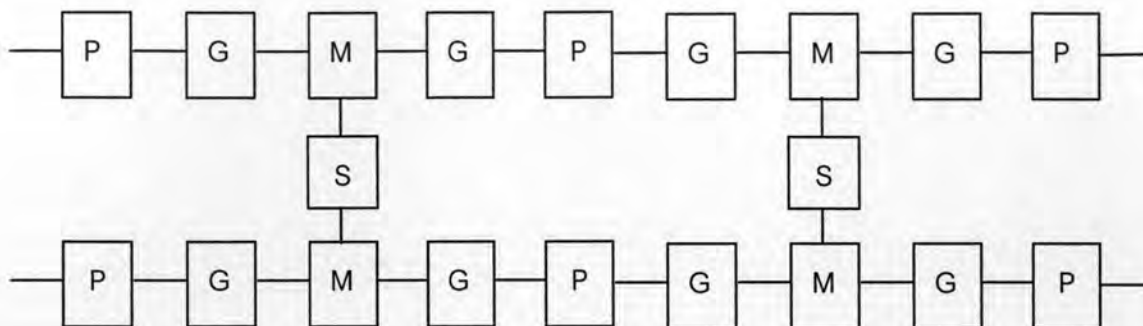
เรซินชนิดนี้มักจะเรียกกันโดยทั่วไปว่า พอลิเอสเทอร์เรซิน หรือยูพีอีเรซิน หรือเรซิน อาจใช้รูปภาพประกอบแทนสัญลักษณ์ทางเคมี ดังแสดงในรูปที่ 2.2

- G แทน ไกลคอล
- P แทน กรดอิ่มตัวประเภทไดเบสิก
- M แทน กรดไม่อิ่มตัวประเภทไดเบสิก
- S แทน มอนอเมอร์



รูปที่ 2.2 แบบจำลองโครงสร้างโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์เรซิน [5]

ส่วนของกรดไม่อิ่มตัวจะเป็นส่วนประกอบสำคัญพื้นฐานในโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ที่จะทำปฏิกิริยากับมอนอเมอร์เมื่อมีตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator หรือ hardener) และตัวเร่งปฏิกิริยา (accelerator หรือ promoter) เกิดเป็นพลาสติกแข็งขึ้น ซึ่งพลาสติกแข็งนี้ประกอบด้วยพอลิเมอร์ที่รวมตัวกันเป็นร่างแหในสามมิติ ซึ่งแทนด้วยสัญลักษณ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แบบจำลองโครงสร้างร่างแหของพอลิเอสเตอร์เรซินภายหลังการแข็งตัว [5]

วัตถุดิบที่ใช้ผลิตพอลิเอสเตอร์เรซินต่างชนิดกันจะทำให้ได้เรซินหรือพลาสติกที่มีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์ต่างกัน [5]

2.3.1 วัตถุดิบในการผลิตพอลิเอสเตอร์เรซิน

2.3.1.1 ไกลคอล (glycol)

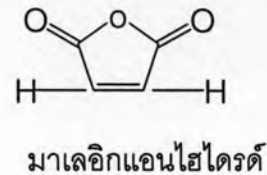
ไกลคอล หมายถึง สารประกอบแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl, -OH) สองหมู่ในโมเลกุล ไกลคอลแต่ละชนิดที่ใช้จะมีผลต่อสมบัติของพอลิเอสเตอร์เรซินต่างกัน เช่น ความเหนียว ความยืดหยุ่น ความคงทนต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และความทนทานต่อสารเคมี เป็นต้น ไกลคอลที่นิยมใช้ ได้แก่

1. โพรพิลีนไกลคอล (propylene glycol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) เป็นสารที่นิยมใช้มากที่สุดเนื่องจากมีราคาถูกและสามารถเข้ากับสไตรีนมอนอเมอร์ที่นำมาเป็นตัวเชื่อมขวางได้ดี
2. ไดเอทิลีนไกลคอล (diethylene glycol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ปรับให้มีความยืดหยุ่นและดูดซึมน้ำได้ดี
3. ไกลคอลอื่นๆ เช่น เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ไดโพรพิลีนไกลคอล (dipropylene glycol, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) เป็นต้น

2.3.1.2 กรดไม่อิ่มตัว (unsaturated acid)

กรดไม่อิ่มตัวจะเป็นตัวควบคุมการทำปฏิกิริยาของพอลิเอสเตอร์เรซิน ซึ่งจะมีผลต่อความแข็ง อัตราเร็วของการแข็งตัวของเรซิน ความร้อนขณะพอลิเอสเตอร์แข็งตัว ความทนต่อสารเคมี และสมบัติทางกายภาพอื่นๆ หากมีส่วนผสมของกรดไม่อิ่มตัวต่ำจะทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลน้อย จึงมีความยืดหยุ่นมาก โมดูลัสต่ำ ว่องไวต่อความร้อนและสารละลายมากขึ้น การแข็งตัวเกิดได้ช้า ซึ่งกรดไม่อิ่มตัวที่นิยมใช้ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ได้แก่

1. มาเลอิกแอนไฮไดรด์ (maleic anhydride) เป็นสารที่นิยมใช้กันมาก เนื่องจากมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาดี และเมื่อเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะให้น้ำออกมาน้อย
2. ฟูมาริกแอซิด (fumaric acid) ทำให้พอลิเมอร์มีความทนทานต่อการกัดกร่อน และได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสีอ่อน

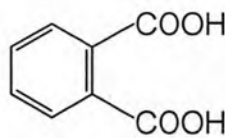


รูปที่ 2.4 โครงสร้างทางเคมีของกรดไม่อิ่มตัว [5]

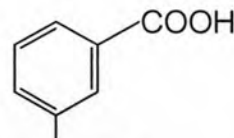
2.3.1.3 กรดอิ่มตัว (saturated acid)

กรดอิ่มตัวที่นิยมใช้ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 ได้แก่

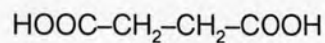
1. ฟธาลิกแอซิด (phthalic acid) ซึ่งอยู่ในรูปฟธาลิกแอนไฮไดรด์ (phthalic anhydride) เนื่องจากหาง่ายกว่าในรูปของกรด ทำหน้าที่เป็นตัวควบคุมความยืดหยุ่น ช่วยในการละลายพอลิเอสเทอร์ในสไตรีนมอนอเมอร์ดีซีน เพิ่มความใส และความทนทานต่อสารเคมี
2. กรดอิ่มตัวอื่นๆ เช่น กรดไอโซฟธาลิก (isophthalic acid) กรดซัคซินิค (succinic acid) กรดอะดิพิก (adipic acid) เป็นต้น



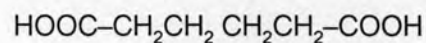
กรดฟธาลิก



กรดไอโซฟธาลิก



กรดซัคซินิค



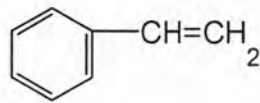
กรดอะดิพิก

รูปที่ 2.5 โครงสร้างทางเคมีของกรดอิ่มตัว [5]

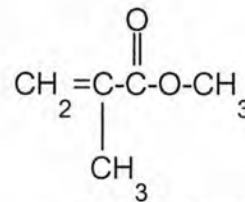
2.3.1.4 มอนอเมอร์ (monomer)

มอนอเมอร์ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายของพอลิเอสเทอร์ที่มีความหนืดสูงในช่วงก่อนการแข็งตัว และเมื่อได้รับความร้อนหรือภายหลังจากเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปแล้วมอนอเมอร์จะถูกใช้เพื่อทำให้เกิดการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของพอลิเอสเทอร์ ทำให้โครงสร้างเป็นแบบร่างแห พอลิเอสเทอร์ก็จะแข็งตัว แม้ว่าพอลิเอสเทอร์สายโซ่ตรงชนิดไม่อิ่มตัวอาจเกิดการเชื่อมขวางกันเองระหว่างสายโซ่ได้แต่จะเกิดอย่างช้าๆ และได้ระดับของการเชื่อมขวางต่ำ ดังนั้นเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีระดับของการเชื่อมขวางสูงและรวดเร็วขึ้น จึงนิยมเติมสารที่มีพันธะคู่ที่ว่องไวต่อปฏิกิริยาลงไป มอนอเมอร์ที่นิยมใช้ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ได้แก่

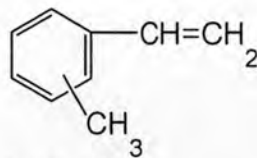
1. สไตรีนมอนอเมอร์ (styrene monomer) เป็นสารที่นิยมใช้มาก เนื่องจากราคาถูก ใช้งานง่าย ความหนืดต่ำ และเป็นตัวทำละลายที่ดีของพอลิเอสเทอร์เรซิน
2. เมทิลเมทาคริเลต (methyl methacrylate) มีสมบัติในการทนสภาพแวดล้อมได้ดี สีคงทน แต่เนื่องจากสมบัติในการแข็งตัวไม่ดีพอ ดังนั้นนิยมใช้มอนอเมอร์ตัวนี้ผสมกับสไตรีนมอนอเมอร์
3. มอนอเมอร์อื่นๆ เช่น ไวนิลโทลูอีน (vinyl toluene) ไดคลอโรสไตรีน (dichlorostyrene) เป็นต้น



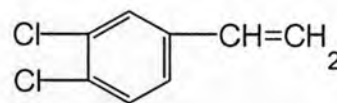
สไตรีนมอนอเมอร์



เมทิลเมทาคริเลต



ไวนิลโทลูอีน

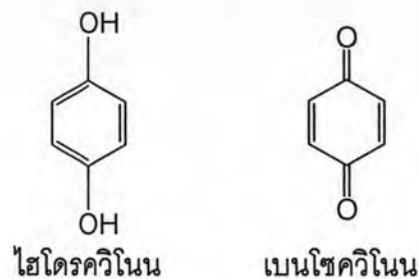


ไดคลอโรสไตรีน

รูปที่ 2.6 โครงสร้างทางเคมีของมอนอเมอร์ [5]

2.3.1.5 สารยับยั้งปฏิกิริยา (inhibitor)

สารละลายของพอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัวมีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูง ซึ่งเมื่อได้รับความร้อน แสง หรือตัวแปรอื่นๆ สามารถทำให้เกิดอนุมูลอิสระ (free radical) และทำให้ได้โครงสร้างที่เป็นเจล (gel) ดังนั้น ต้องใช้สารยับยั้งปฏิกิริยาเพื่อป้องกันไม่ให้พอลิเอสเตอร์เรซินแข็งตัว และจะช่วยยืดอายุของพอลิเอสเตอร์เรซินให้สามารถเก็บไว้ได้นาน ช่วยปรับเวลาการแข็งตัวและลดความร้อนที่เกิดขึ้นขณะพอลิเอสเตอร์เรซินแข็งตัวอีกด้วย ซึ่งสารยับยั้งปฏิกิริยาที่นิยมใช้จะเป็นสารจำพวกควิโนน (quinone) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ได้แก่

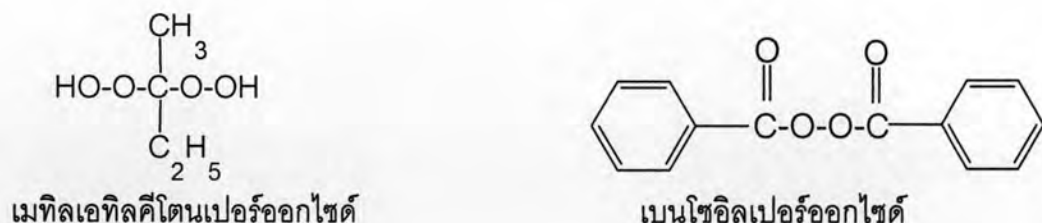


รูปที่ 2.7 โครงสร้างทางเคมีของสารยับยั้งปฏิกิริยา [5]

2.3.1.6 ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา (initiator)

ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา ทำหน้าที่ตรงข้ามกับตัวยับยั้งปฏิกิริยา คือ เป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาทำให้พอลิเอสเตอร์เรซินแข็งตัว ส่วนใหญ่เป็นสารพวกเปอร์ออกไซด์ ซึ่งตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ได้แก่

1. เมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ (methyl ethyl ketone peroxide, MEKPO)
2. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (benzoyl peroxide)



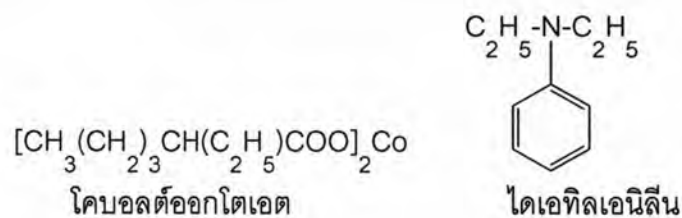
รูปที่ 2.8 โครงสร้างทางเคมีของตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา [5]

2.3.1.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา (accelerator)

เป็นสารที่ช่วยเร่งให้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาทำงานได้ดีที่อุณหภูมิห้อง ส่วนใหญ่เป็นสารพวกเกลือของโลหะหรือสารจำพวกเอมีน ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ได้แก่

1. สารพวกเกลือของโลหะ เช่น โคบอลต์ออกโตเอต (co-octoate) โคบอลต์แนฟทีเนต (co-naphthenate) จะใช้กับตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาจำพวกเมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์ ในกรณีที่ต้องการให้แข็งตัวเร็ว

2. สารพวกเอมีน เช่น ไดเอทิลแอนิลีน (diethyl aniline) ไดเมทิลแอนิลีน (dimethyl aniline) จะใช้กับพวกเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ ในกรณีที่ต้องการให้แข็งตัวเร็ว



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา [5]

2.3.2 การแข็งตัวของพอลิเอสเทอร์เรซิน

การทำให้พอลิเอสเทอร์เรซินซึ่งอยู่ในสภาพเหลวเปลี่ยนสภาพเป็นพลาสติกแข็งมีวิธีการทำได้หลายวิธีดังต่อไปนี้

1. ใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง
2. ใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาและความร้อน
3. ใช้รังสีอัลตราไวโอเล็ตหรือยูวี
4. ใช้รังสีอิเล็กตรอน (electron beam)
5. อื่นๆ เช่น ความร้อน กัมมันตรังสี

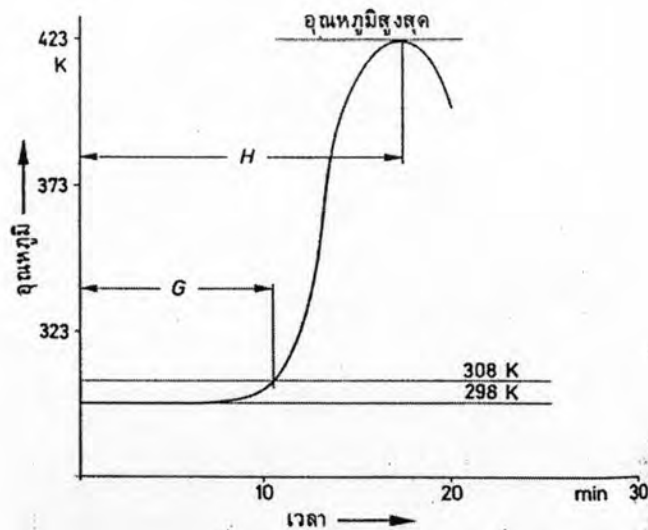
วิธีที่ง่าย สะดวก และนิยมใช้กันมาก คือ การใช้ตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง สำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขณะที่พอลิเอสเทอร์เกิดการแข็งตัว คือ ปฏิกิริยาการเชื่อมขวางระหว่างโมเลกุลของสไตรีนมอนอเมอร์และพันธะที่ไม่อิ่มตัวของพอลิเอสเทอร์ โดยมีตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาคอยกระตุ้นและเร่งให้เกิดปฏิกิริยา สำหรับตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาอย่างเดียว ณ อุณหภูมิห้องจะไม่เกิดปฏิกิริยา ต้องอาศัยความร้อนกระตุ้นการทำงาน โดยทั่วไปการแข็งตัวของพอลิเอสเทอร์จะแบ่งเป็น 2 ช่วง คือ

ช่วงแรก เป็นช่วงที่ได้เติมตัวเริ่มต้นปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยา จนกระทั่งเรซินเริ่มแข็งตัวเป็นก้อน เรียกว่า เวลาการเกิดเจล (gel time)

ช่วงที่ 2 เป็นช่วงหลังจากเรซินเริ่มแข็งตัวเป็นก้อน จนกระทั่งเรซินแข็งตัวเต็มที่ เรียกว่า เวลาการแข็งตัว (cure time)

ปฏิกิริยาการแข็งตัวของพอลิเอสเทอร์นี้ จะเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน (exotheric reaction) ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาภายหลังการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ความแข็งของพอลิเอสเทอร์เรซินจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนถึงอุณหภูมิสูงสุดของปฏิกิริยา ซึ่งเรซินจะแข็งตัวได้ถึง 95 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นเรซินจะแข็งตัวต่อไปเรื่อยๆ และเพื่อป้องกันการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง เนื่องจากแข็งตัวไม่เต็มที่ ในกระบวนการผลิต มักจะนำผลิตภัณฑ์ไปทำ post cure โดยการอบที่อุณหภูมิ 100-200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-6 ชั่วโมง

นอกจากนี้ยังพบว่าขณะพอลิเอสเทอร์แข็งตัวนั้น จะเกิดการหดตัว (shrinkage) โดยปริมาตรประมาณ 6-10 เปอร์เซ็นต์ เรซินที่แข็งมากมีโอกาสหดตัวมาก และถ้าปริมาณสไตรีนมอนอเมอร์ในเรซินมากก็จะเกิดการหดตัวมากเช่นกัน [5]



โดย G คือ เวลาการเกิดเจลของเรซิน
H คือ เวลาการแข็งตัวของเรซิน

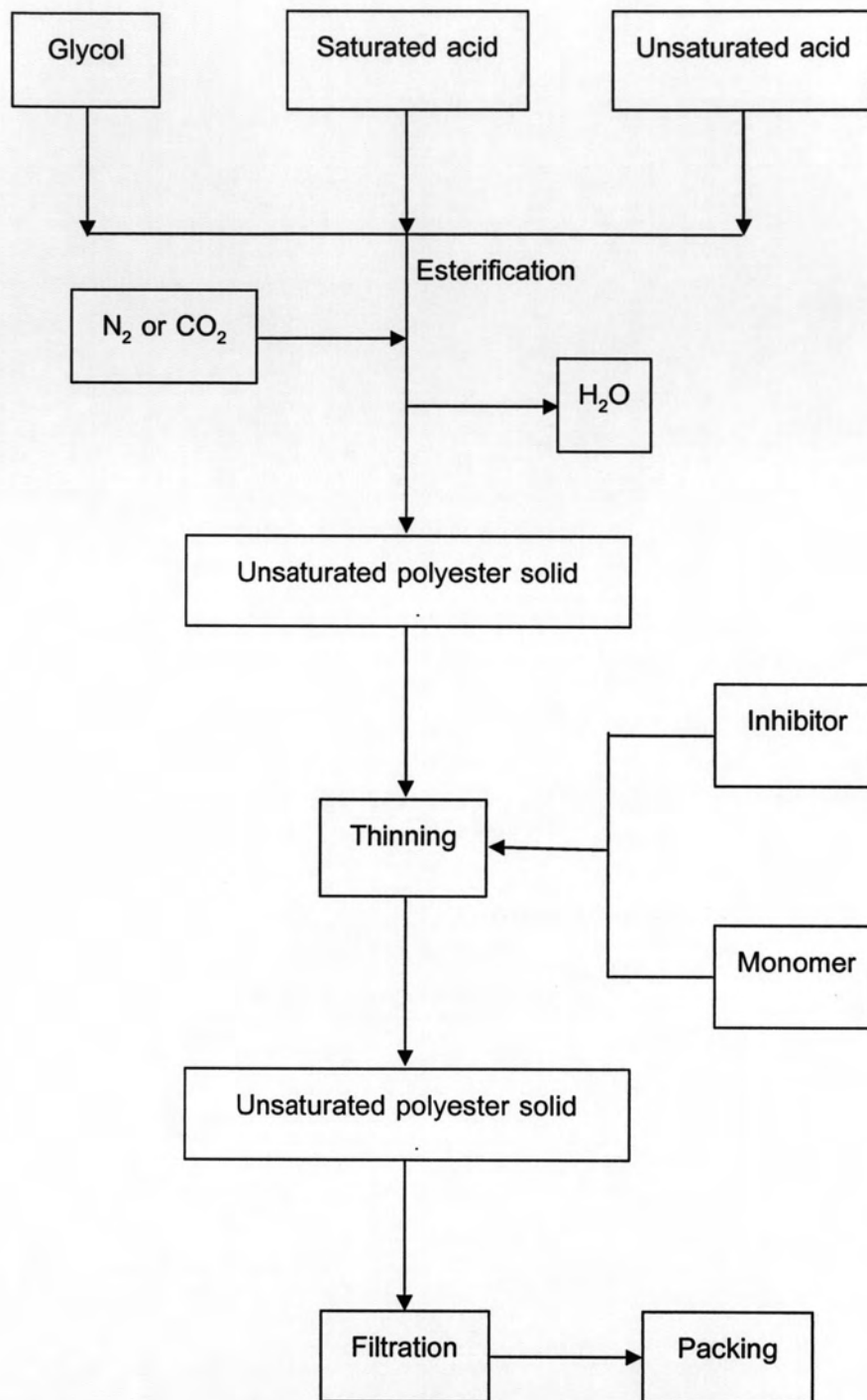
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและเวลาขณะเรซินแข็งตัว [6]

องค์ประกอบที่มีผลต่อการแข็งตัวของพอลิเอสเทอร์เรซิน

1. อุณหภูมิ ถ้าอุณหภูมิสูงเรซินจะแข็งตัวเร็วกว่าอุณหภูมิต่ำ
2. ปริมาณตัวเริ่มต้นปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าปริมาณมากจะแข็งตัวเร็วกว่า
3. ปริมาณเรซิน ถ้ามีปริมาณมากจะแข็งตัวเร็วกว่าปริมาณน้อย
4. ความชื้นหรือน้ำ ถ้าความชื้นสูงการแข็งตัวของเรซินจะช้า โดยปกติปริมาณน้ำที่มีอยู่ในพอลิเอสเทอร์ต้องมีค่าไม่เกิน 0.05 เปอร์เซ็นต์
5. ปริมาณออกซิเจน เนื่องจากออกซิเจนเป็นสารยับยั้งปฏิกิริยา ดังนั้นถ้าปริมาณออกซิเจนสูง เช่น การกวนมากๆ ทำให้ออกซิเจนเข้าสู่เรซินได้มาก การแข็งตัวจะช้าลง

2.3.3 กระบวนการผลิตพอลิเอสเทอร์

วัตถุดิบประเภทกรด ส่วนใหญ่อยู่ในสภาพของแข็ง ส่วนไกลคอลอยู่ในสภาพของเหลว เดิมวัตถุดิบทั้ง 2 ชนิด ลงในถังปฏิกิริยาที่มีอุณหภูมิประมาณ 200-220 องศาเซลเซียส ขณะทำปฏิกิริยาจะมีน้ำเกิดขึ้น ภายในถังจะต้องไม่มีออกซิเจนเพราะจะทำให้พอลิเอสเทอร์ที่ได้สีเข้ม ดังนั้นปฏิกิริยาต้องมีแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน นอกจากนี้จะช่วยไล่ออกซิเจนแล้วยังช่วยพาน้ำออกจากถังอีกด้วย ซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น นอกจากนี้อัตราการกวนและความเร็วของแก๊สเฉื่อยที่ให้เข้าไปก็มีส่วนช่วยให้ปฏิกิริยาเร็วขึ้นได้ เมื่อต้องการหยุดปฏิกิริยาให้เติมตัวยับยั้งปฏิกิริยา พร้อมทั้งลดอุณหภูมิให้ต่ำลงจะได้พอลิเอสเทอร์ที่มีลักษณะแข็งหรือเกือบแข็ง จากนั้นให้ถ่ายสิ่งที่ได้จากปฏิกิริยาลงในถังที่มีสไตรีนมอนอเมอร์อยู่แล้ว เรียกถังนี้ว่า thinning tank การละลายต้องทำที่อุณหภูมิไม่เกิน 60 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันพอลิเอสเทอร์แข็งตัว จากนั้นจะเติมสารเติมแต่ง (additives) ต่างๆ ตามต้องการแล้วบรรจุถังเพื่อจำหน่ายต่อไป กระบวนการผลิตพอลิเอสเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 [7]



รูปที่ 2.11 กระบวนการผลิตพอลิเอสเตอร์ [7]

2.3.4 สมบัติของพอลิเอสเทอร์เรซิน

1. มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี คือ เป็นฉนวนๆ ไฟฟ้าที่ดี
2. มีความทนทานต่อการกัดกร่อน
3. มีความต้านทานต่อตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี ยกเว้นพวกคลอรีเนเตดไฮโดรคาร์บอน เช่น คลอโรฟอร์ม พวกเอสเทอร์ เช่น เอทิลอะซิเตตคีโตน อาจเกิดการกัดกร่อนได้
4. ง่ายต่อการขึ้นรูปด้วยการหล่อ
5. มีความแข็งแต่เปราะ
6. ทนความร้อนได้สูง
7. มีความทนทานต่อแรงกระแทกดี
8. มีความทนทานต่อการขีดถู
9. น้ำหนักเบา

2.3.5 การนำไปใช้งาน

พอลิเอสเทอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัวมีการใช้งานอย่างกว้างขวาง ดังต่อไปนี้

1. ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องมีใยแก้ว ได้แก่
 - การหล่อใส หล่อทึบ หล่อปิดแผงวงจรไฟฟ้า อุปกรณ์ไฟฟ้า
 - การทำหินอ่อนเทียม
 - การทำเรซินคอนกรีต เช่น การทำพื้นโรงงาน
 - การทำกระดุม
 - การเคลือบไม้
 - การเคลือบรูป
 - การทำสีโป้วรถยนต์
 - อื่นๆ
2. ผลิตภัณฑ์ที่มีใยแก้วประกอบ คือ เอฟอาร์พี (fiberglass reinforced plastics) ซึ่งแบ่งตามลักษณะของการใช้งานเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้ดังนี้
 - กลุ่มผลิตภัณฑ์ก่อสร้าง เช่น กระเบื้องลอนมุงหลังคา แผ่นเรียบสำหรับผนัง
 - กลุ่มผลิตภัณฑ์ใช้ในบ้าน เช่น อ่างอาบน้ำ ห้องน้ำสำเร็จรูป ถังบำบัดน้ำเสีย
 - กลุ่มเรือ เช่น เรือต่างๆ
 - กลุ่มยานพาหนะ เช่น อุปกรณ์ในเครื่องบิน อุปกรณ์เกี่ยวกับรถ
 - กลุ่มใช้ในอุตสาหกรรม เช่น ท่อส่งเคมี ครอบนอกเครื่องจักร หอระบายความร้อนสำหรับหล่อเย็น

- กลุ่มถังบรรจุของเหลว เช่น ถังใส่น้ำ ถังบรรจุสารเคมี
- กลุ่มผลิตภัณฑ์เครื่องอุปโภค เช่น อุปกรณ์กีฬา ของเล่น หมวกนิรภัย เครื่องตกแต่ง
- กลุ่มอื่นๆ

2.4 การรีไซเคิลเพต (PET Recycling)

การรีไซเคิลพลาสติกตามความหมายของ ASTM D5033-90 จะเป็นการนำพลาสติกที่ผ่านกระบวนการผลิตหรือที่ผ่านการใช้งานแล้วมาผ่านกระบวนการผลิตเพื่อทำผลิตภัณฑ์พลาสติกอีกครั้ง ซึ่งสามารถแบ่งเป็น 4 ประเภท ดังนี้

1. การรีไซเคิลระดับที่ 1 (primary recycling) เป็นการนำเศษพลาสติกที่เกิดจากกระบวนการผลิตมาผ่านกระบวนการผลิตอีกครั้งเพื่อนำไปใช้ในการทำผลิตภัณฑ์เดิมหรือใกล้เคียง

2. การรีไซเคิลระดับที่ 2 (secondary recycling) เป็นการนำผลิตภัณฑ์พลาสติกที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการผลิตให้เป็นผลิตภัณฑ์แบบอื่นที่แตกต่างจากการใช้งานครั้งแรก ซึ่งมักพบว่าพลาสติกชนิดอื่นปนเปื้อนอยู่เป็นจำนวนมาก

3. การรีไซเคิลระดับที่ 3 (tertiary recycling) เป็นการนำขยะพลาสติกมาใช้ผลิตสารเคมีพื้นฐานทั่วไป โดยมุ่งเน้นขยะพลาสติกจากแหล่งชุมชนหรือขยะพลาสติกที่ผ่านการคัดแยก ซึ่งกระบวนการที่ใช้จะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเคมีต่างๆ เช่น กระบวนการไพโรไลซิส (pyrolysis) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) เป็นต้น

4. การรีไซเคิลระดับที่ 4 (quaternary recycling) เป็นการนำพลังงานที่ได้จากการเผาขยะพลาสติกมาใช้

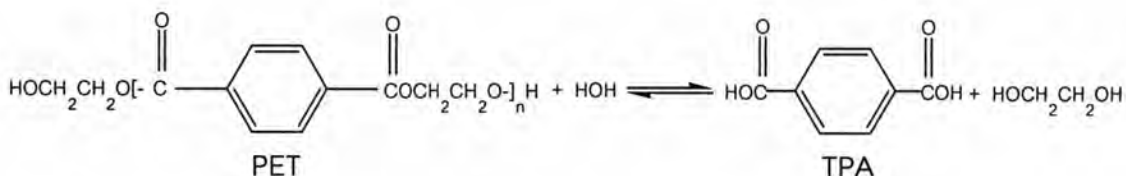
การรีไซเคิลเพตมีทั้งแบบทางกายภาพและทางเคมี ซึ่งการรีไซเคิลทางกายภาพจะไม่มีกรเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมี แต่จำเป็นต้องแยกประเภทและทำความสะอาด ก่อนที่จะนำกลับมาใช้เป็นวัตถุดิบใหม่ สำหรับการรีไซเคิลทางเคมีจัดเป็นเทคโนโลยีที่ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อเปลี่ยนพลาสติกให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตสารเคมีต่างๆ รวมทั้งพอลิเมอร์ได้อีกด้วย การรีไซเคิลทางเคมีเป็นกระบวนการที่ไม่จำเป็นต้องคัดแยกพลาสติก เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีที่ใช้จะเกิดกับพลาสติกแต่ละชนิดอยู่แล้ว ซึ่งผลผลิตที่ได้สามารถนำไปกลั่นลำดับส่วนเพื่อแยกสารโมเลกุลเล็กชนิดต่างๆ ออกจากกัน [8,9]

2.4.1 การรีไซเคิลเพตด้วยกระบวนการทางเคมี

ในการรีไซเคิลเพตด้วยกระบวนการทางเคมีนั้นเป็นการรีไซเคิลระดับที่ 3 ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางและสามารถทำได้หลายวิธีดังนี้

1. ปฏิกริยาไฮโดรลิซิส (hydrolysis)

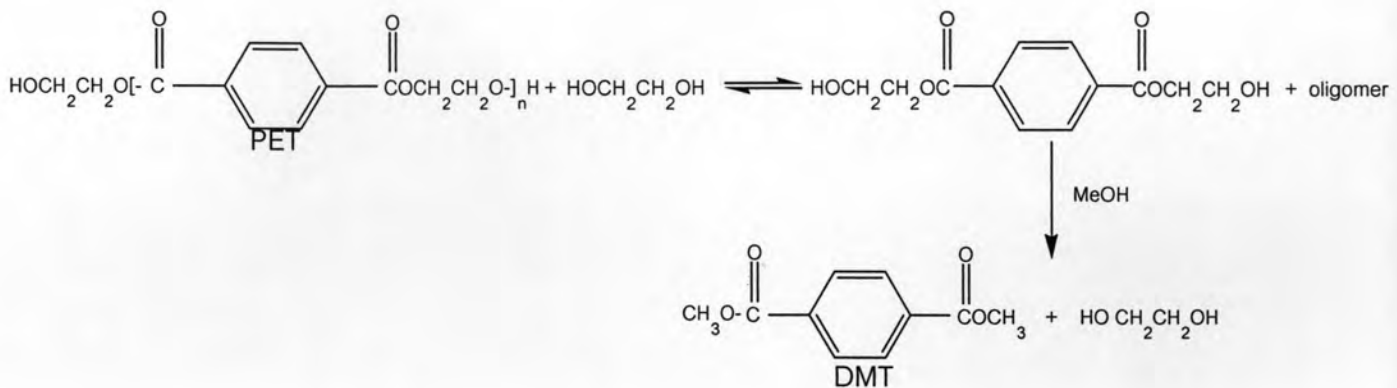
ปฏิกริยาไฮโดรลิซิสจะใช้น้ำเป็นสารย่อยสลายโดยใช้ร่วมกับตัวเร่งปฏิกริยาบางชนิด หรือให้เกิดปฏิกริยาในภาวะที่ค่อนข้างรุนแรง (ใช้อุณหภูมิและความดันสูง) ซึ่งถ้าใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยาจะเรียกว่า ปฏิกริยาแอซิดไฮโดรลิซิส (acid hydrolysis) หรือถ้าใช้สารอัลคาไลน์ที่มีฤทธิ์เป็นเบสจะเรียกว่า ปฏิกริยาอัลคาไลน์ไฮโดรลิซิส (alkaline hydrolysis) ซึ่งผลที่ได้จากปฏิกริยา คือ กรดเทรฟทาสิกและเอทิลีนไกลคอล โดยกรดเทรฟทาสิกที่ได้สามารถทำให้บริสุทธิ์โดยการตกผลึกจากตัวทำละลายและสามารถนำกลับไปใช้เป็นมอนอเมอร์ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดอื่นต่อไปได้ แต่กระบวนการไฮโดรลิซิสมีข้อเสียหลายประการ เช่น ปัญหาเกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกริยา การใช้ภาวะที่รุนแรงในการดำเนินปฏิกริยา การแยกผลผลิตที่ได้จากเอทิลีนไกลคอล นอกจากนี้การไฮโดรลิซิสเพตต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกริยาที่นานมาก ซึ่งปฏิกริยาการย่อยสลายเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



Campanelli, Kamal และ Cooper [10] ได้ศึกษาอัตราการหลอมเหลวของเพตกับเอทิลีนไกลคอล โดยใช้น้ำมากเกินพอ ที่อุณหภูมิ 250 265 280 องศาเซลเซียส พบว่า อัตราการเกิดปฏิกริยาขึ้นกับอุณหภูมิ ความเข้มข้นของเอทิลีนไกลคอล และหมู่เอสเทอร์ในสายโซ่พอลิเมอร์

2. ปฏิกริยาแอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis)

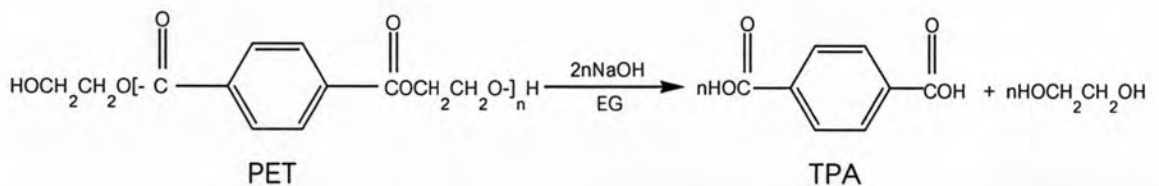
การย่อยสลายขวดเพตด้วยปฏิกริยาแอลกอฮอล์ลิซิส เป็นการนำแอลกอฮอล์บางชนิดมาใช้เป็นสารย่อยสลายภายใต้ความร้อนและความดัน ซึ่งปัจจุบันนิยมใช้เมทานอลเป็นสารย่อยสลาย จึงมักเรียกกระบวนการนี้ว่า เมทานอลิซิส (methanolysis) และผลที่ได้จากปฏิกริยา คือ ไดเมทิลเทรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล แต่เอทิลีนไกลคอลซึ่งเป็นผลผลิตจากกระบวนการสามารถละลายน้ำได้ดีจึงแยกออกได้ยากทำให้มีปัญหากับการบำบัดน้ำเสีย ปฏิกริยาการย่อยสลายจะเป็นไปตามสมการต่อไปนี้



Ligorati [11] ได้ย่อยสลายเพตที่มีขนาด 4 ถึง 35 เมช ด้วยเมทานอล ที่อุณหภูมิ 100-300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดัน 1 ถึง 150 บรรยากาศ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลที่ได้ คือ ไดเมทิลเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล

3. ปฏิกิริยาอัลคาไลน์ดีคอมโพสิชัน (alkali decomposition)

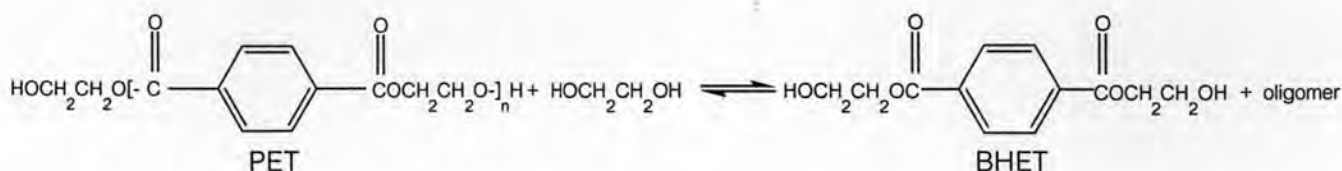
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูง ข้อดีของวิธีนี้ คือ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ง่าย และได้เปอร์เซ็นต์การย่อยสลายสูงในระยะเวลาอันสั้น ดังสมการต่อไปนี้



Shukla และ Mathur [12] ได้ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเส้นใยพอลิเอสเตอร์ 2 ชนิด คือ PET และ PBT (polybutylene terephthalate) โดยพบว่า เปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่หายไปของ PET จะมากกว่าของ PBT

4. ไกลโคลิซิส (glycolysis)

การย่อยสลายขวดพेटด้วยปฏิกิริยาไกลโคลิซิสเป็นการนำไกลคอล เช่น เอทิลีนไกลคอล และโพรพิลีนไกลคอล เป็นต้น มาใช้เป็นสารย่อยสลาย ที่อุณหภูมิประมาณ 180-200 องศาเซลเซียส ผลที่ได้จากปฏิกิริยา คือ BHET และโอลิโกเมอร์ (2-10 mers) ดังสมการต่อไปนี้



Vaidya และ Nadkarni [13] ได้ย่อยสลายพेटด้วยกระบวนการไกลโคลิซิสโดยใช้โพรพิลีนไกลคอลที่อัตราส่วนต่างๆ กัน (62.5, 50, และ 32.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และใช้ซิงก์อะซีเตต 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน เพื่อนำไปใช้สังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัวต่อไป ซึ่งผลที่ได้จากการย่อยสลายส่วนใหญ่ประกอบด้วย มอนอเมอร์ ไดเมอร์ และไตรเมอร์ โดยประสิทธิภาพของการย่อยสลายจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณโพรพิลีนไกลคอลที่ใช้เพิ่มขึ้น และเมื่อใช้เอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินไป (อัตราส่วน 37.5:62.5 โดยน้ำหนัก) จะได้ BHET เป็นส่วนใหญ่เช่นเดียวกัน

Chen และคณะ [14] ได้ย่อยสลายพेटด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินไป และใช้ซิงก์อะซีเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส เป็นเวลามากกว่า 8 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้จากการย่อยสลายส่วนใหญ่ประกอบด้วยมอนอเมอร์ ไดเมอร์ และไตรเมอร์

Baliga และ Wong [15] ทดลองย่อยสลายขวดพेटโดยการไกลโคไลซ์ด้วยเอทิลีนไกลคอลปริมาณมากเกินไป ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ชนิด คือ ซิงก์อะซีเตต เลดอะซีเตต โคบอลต์อะซีเตต และแมงกานีสอะซีเตต เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ผลที่ได้จากการย่อยสลาย ส่วนใหญ่ประกอบด้วย BHET (มากกว่า 75 เปอร์เซ็นต์) และไดเมอร์ จากการตรวจสอบจะไม่พบโอลิโกเมอร์ขนาดใหญ่ของพेटอยู่เลย นอกจากนี้ ยังพบว่าซิงก์อะซีเตตจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในการย่อยสลายสูงสุดเพราะจะให้ BHET ออกมามากที่สุด และพบว่าผงสีเขียวที่มีอยู่ในขวดเครื่องดื่มบางชนิดไม่มีผลใดๆ ต่อปฏิกิริยาไกลโคลิซิส

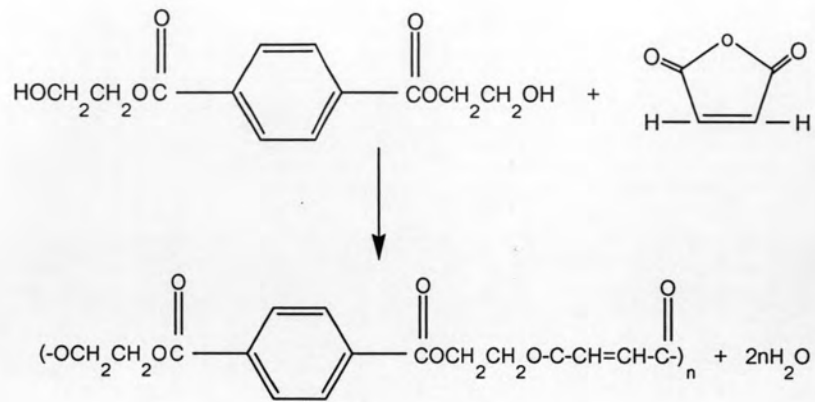
Fujita, Sato และ Murakami [16] ได้นำเศษพอลิเอสเตอร์ต่างๆ ทั้งที่เป็นเส้นใย พิล์ม และพลาสติก (ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นเพต) มาย่อยสลายด้วยวิธีทางเคมีร่วมกันเพื่อให้ได้ BHET ที่มีคุณภาพสูง เพื่อนำไปสังเคราะห์เป็นพอลิเอสเตอร์ใหม่ โดยใช้เอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิ 215-250 องศาเซลเซียส และถ้าหากนำเศษพอลิเอสเตอร์ทั้งหมดใส่เข้าไปพร้อมๆ กัน จะเกิดปัญหาตามมา เนื่องจากเกิดการแข็งตัวของสารไม่สามารถทำการกวนต่อไปได้ เกิดความไม่สม่ำเสมอภายในระบบ ดังนั้น ต้องใช้เวลาในการย่อยสลายและปริมาณเอทิลีนไกลคอลที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ พอลิเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้ยังมีสมบัติทางกายภาพลดลง

สำหรับผลที่ได้จากการย่อยสลายเพตด้วยปฏิกิริยาเหล่านี้ สามารถนำไปใช้เป็นสารตั้งต้น ในการผลิตผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นๆ ได้อีก [17] ตัวอย่างเช่น

1. พอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งได้จากการนำ BHET ไปทำปฏิกิริยากับมาเลอิก แอนไฮไดรด์ แล้วนำไปละลายในสไตรีนมอนอเมอร์
2. ยูรีเทนออยล์ สำหรับใช้ในงานเคลือบผิว ซึ่งได้จากการนำ BHET ที่ได้ไปทำปฏิกิริยากับ น้ำมันถั่วเหลืองและโพลีลีนไดไอโซไซยานเนต
3. พลาสติกไซเซออร์สำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ ซึ่งได้จากการนำกรดเทเรพทาสิกไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เพื่อเตรียมเป็น dioctyl terephthalate (DOTP) ซึ่งสามารถใช้เป็นพลาสติกไซเซออร์สำหรับพอลิไวนิลคลอไรด์ได้เช่นเดียวกับพลาสติกไซเซออร์ทางการค้าซึ่งก็คือ dioctyl phthalate (DOP)

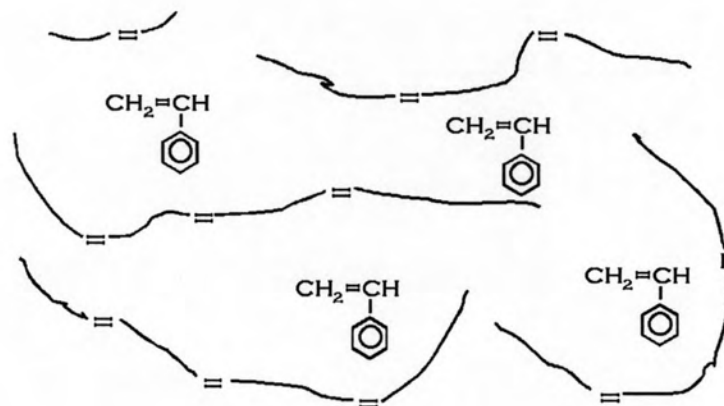
2.4.2 การสังเคราะห์พอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัวจากเพตที่ใช้แล้ว

หลังจากนำเพตที่ใช้แล้วมาทำการย่อยสลายทางเคมี (depolymerization) ด้วยกระบวนการไกลโคไลซิส ให้นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการย่อยสลายหรือไกลโคไลซิโพรดักส์มาทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ที่ไม่อิ่มตัว ได้แก่ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ หรือฟูมาริกแอซิด ด้วยอัตราส่วนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิลและหมู่คาร์บอกซิล เท่ากับ 1.1:1 ดังปฏิกิริยาต่อไปนี้



พอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว

พอลิเอสเตอร์เรซินที่ได้จากปฏิกิริยาสามารถละลายในสไตรีนมอนอเมอร์ โดยที่สไตรีนมอนอเมอร์จะแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของพอลิเอสเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 และถ้าเติมสารพวกเปอร์ออกไซด์ลงไป ก็จะช่วยเร่งให้เกิดการแข็งตัวได้เร็วขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.12 โมเลกุลของสไตรีนมอนอเมอร์ที่แทรกระหว่างโมเลกุลของพอลิเอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว