

การสลายตัวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยเอทานอล

วัลลภ เกรียงไกรภุชญา

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

อัญชลีพร วาริสวัสดิ์ หล่อทองคำ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสลายตัวของพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate, PET) ด้วยเอทานอล โดยแบ่งการศึกษาเป็น 2 กรณี กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำ PET ใส่ใน autoclave เต็มเอทานอลและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 220° C เป็นเวลา 4 6 และ 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไปหาค่าร้อยละด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์ สำหรับกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ โคบอลต์อะซิเตต ซิงค์อะซิเตต และแอสแตนนัสคลอไรด์ จะทำการทดลองเช่นเดียวกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า การสลายตัวของ PET เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ร้อยละของ Diethylene terephthalate (DET) ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์มากกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 30% โดยน้ำหนัก โดยมีโคบอลต์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด รองลงมาคือ ซิงค์อะซิเตต และแอสแตนนัสคลอไรด์ ตามลำดับ และจะได้ปริมาณ DET มากขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

Degradation of Polyethylene terephthalate by Ethanol

Wanlop Krangekrikissada

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Anchaleeporn W.Lothonkum

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

This work studied the degradation of polyethylene terephthalate by ethanol with and without catalysts. The degradation without catalyst, PET was introduced into an autoclave with ethanol and heated at the temperature of 220°C for 4, 6 and 8 hours. After heating it was cooled down to room temperature, and the product was taken to check percentage yield by the Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer. In case of using the catalysts, cobalt acetate, zinc acetate and stannous chloride were used. The results showed that the degradation with the catalysts obtained percentage yield of product, diethylene terephthalate (DET), higher than without catalyst about 30% by weight. It was found that cobalt acetate was the best catalyst for this purpose than zinc acetate and stannous chloride, respectively. The DET yield increased with an increase in the reaction time.

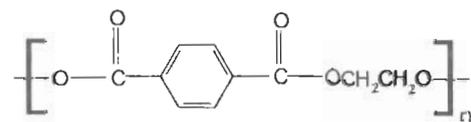
บทนำ

พอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (polyethylene terephthalate, PET) เป็นพลาสติกที่ใช้ประโยชน์มากในรูปแบบต่างๆ เช่น ขวดบรรจุน้ำ แผ่นฟิล์ม แอพนทิกเสียง พลาสติกเคลือบผิว เป็นต้น ทำให้มีขยะพลาสติก PET เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เพื่อลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและเพื่อใช้ประโยชน์ทรัพยากรธรรมชาติอย่าง สูงสุดจึงควรนำ PET กลับมาใช้ใหม่ หรือแปรรูป โดยวิธีการที่เหมาะสม

การแปรรูปขยะพลาสติก PET โดยการสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอล จะได้ผลิตภัณฑ์คือ ไดเอทิลีนเทเรฟทาเลต (diethylene terephthalate: DET) และเอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) ซึ่งอาจนำ DET ที่ได้ไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตสารที่เพิ่มความยืดหยุ่นให้แก่พอลิเมอร์ (plasticizer) การแปรรูปขยะพลาสติกโดยวิธีนี้จึงเป็นแนวทางหนึ่งที่จะช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมได้

ทฤษฎีและหลักการ

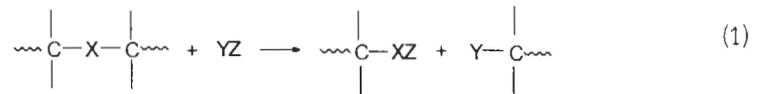
PET เป็นพอลิเมอร์ประเภทพอลิเอสเทอร์แบบควบแน่น (condensation polyester)[1] มีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 สูตรโครงสร้างของ PET

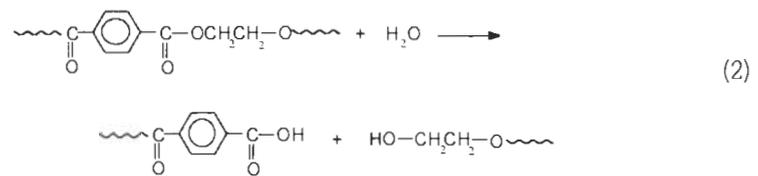
PET เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไดเมทิลเทเรฟทาเลต (dimethyl terephthalate, DMT) หรือกรดเทเรฟทาลิก (terephthalic acid, TPA) กับเอทิลีนไกลคอล การนำ PET กลับมาใช้ใหม่อาจทำได้โดยวิธีทางกายภาพ โดยใช้ความร้อนหรือโดยวิธีทางเคมี

การนำกลับมาใช้ใหม่โดยวิธีทางเคมีเป็นการนำกลับมาใช้ใหม่โดยอาศัยปฏิกิริยาซอลโวไลติก (solvolytic reaction) คือ การทำปฏิกิริยาเคมีระหว่าง PET กับสารเคมี เพื่อให้เกิดการสลายพันธะ (degradation) ของสายโซ่พอลิเมอร์ให้กลายเป็นโอลิโกเมอร์หรือมอนอเมอร์ กลไกการแตกพันธะพิจารณาดังสมการที่ (1) เมื่อพอลิเมอร์ทำปฏิกิริยากับสารเคมี (YZ) เช่น น้ำ แอลกอฮอล์ กรด หรืออัลคาไลน์ สายโซ่ของพอลิเมอร์จะสลายที่พันธะ C-X เมื่อ X คือ เฮเทอโรอะตอม (O, N, P, S, Si) [2-3]

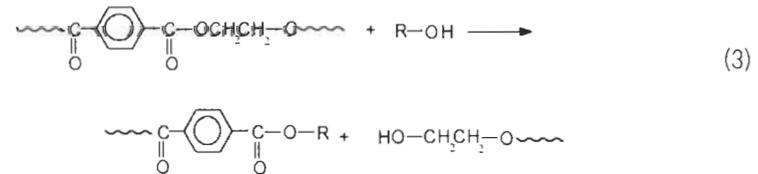


เนื่องจาก PET เป็นพอลิเมอร์แบบควบแน่น จึงทำให้แตกพันธะได้ง่ายโดยวิธีการทางเคมี พิจารณากลไกการเกิดปฏิกิริยาของ PET ซึ่งแบ่งเป็น 4 กลุ่ม ดังสมการที่ (2) (3) (4) และ (5) ตามลำดับ

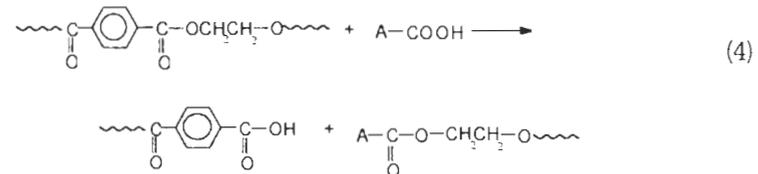
hydrolysis



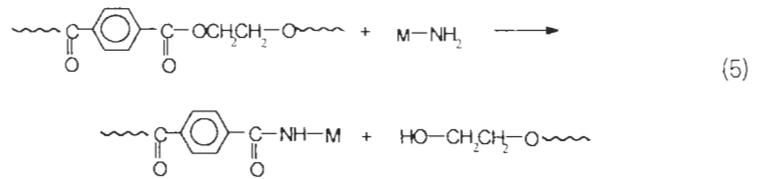
alcoholysis



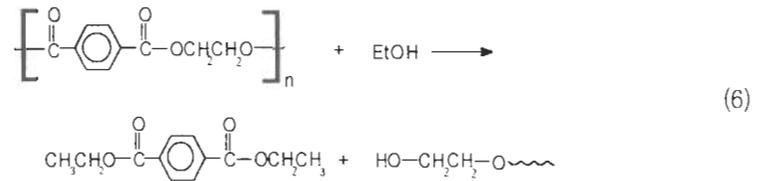
acidolysis



aminolysis



การสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอล จะได้ ไดเอทิลีนเทเรฟทาเลตและเอทิลีนไกลคอล ดังสมการที่ (6) ซึ่ง DET ที่ได้จะนำไปใช้ในการผลิตสารที่เพิ่มความยืดหยุ่นให้แก่พอลิเมอร์ได้[4]



วิธีการทดลอง

การสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ซึ่ง PET 0.5 กรัม ใส่ใน autoclave แล้วเติมเอทานอลลงไป 25 มิลลิลิตร ให้ความร้อนแก่ autoclave ที่อุณหภูมิ 220° C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปหาค่าร้อยละด้วยเทคนิค NMR ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนเวลาการให้ความร้อนเป็น 6 และ 8 ชั่วโมง

การสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ โคบอลต์อะซิเตต ซิงค์อะซิเตต และแอสแตนนัสคลอไรด์ ใช้ PET 0.5 กรัมต่อตัวเร่งปฏิกิริยา 0.05 กรัม ทำการทดลองทำนองเดียวกับกรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการทดลอง

การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของเม็ดพลาสติก PET และผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์

หมู่ฟังก์ชันของเม็ด PET และผลิตภัณฑ์กรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2 3 และ 4 ตามลำดับ ในกรณีของผลิตภัณฑ์แสดงที่เวลา 8 ชั่วโมง เพราะให้ค่าผลิตภัณฑ์สูงสุด จากรูปที่ 2 พบว่า อินฟราเรดสเปกตรัมของเม็ด PET จะปรากฏพีกที่มีสัญญาณอยู่ในย่าน $3,700-3,600\text{ cm}^{-1}$ มีลักษณะเป็นพีกที่แหลม ซึ่งเป็นพีกแสดงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ($-OH$) ของ PET[5] และเมื่อพิจารณาอินฟราเรดสเปกตรัมของผลิตภัณฑ์ในกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 3 และ 4) จะปรากฏพีกที่มีสัญญาณอยู่ในย่าน $3,700-3,600\text{ cm}^{-1}$ มีลักษณะเป็นพีกที่กว้าง ซึ่งเป็นพีกแสดงหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิล ($-OH$) ของเอทิลีนไกลคอล[5] เอทิลีนไกลคอลเป็นมอนอเมอร์ชนิดหนึ่งที่เกิดจากการสลายตัวของ PET จากความแตกต่างนี้แสดงว่า PET เกิดการสลายตัว

การวิเคราะห์ด้วยเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรมิเตอร์

รูปที่ 5 6 7 และ 8 แสดง NMR สเปกตรัมของ DET ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสลายตัวของ PET กรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากการอินทิเกรตพื้นที่ใต้พีกของ NMR สเปกตรัม สามารถคำนวณค่าร้อยละของ DET ได้ ดังตารางที่ 1

วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

การสลายตัวของ PET ด้วยเอทานอลที่อุณหภูมิ 220°C พบว่า จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นไขที่อุณหภูมิห้อง ทั้งกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และจะสังเกตได้ว่าทั้งกรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้แก่ โคออลด์อะซิเตต ซิงค์อะซิเตต และแอสทอนัสคลอไรด์ ที่เวลา 4 6 และ 8 ชั่วโมง จะได้ปริมาณ DET มากขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ปริมาณ DET สูงกว่ากรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 30% โดยน้ำหนัก

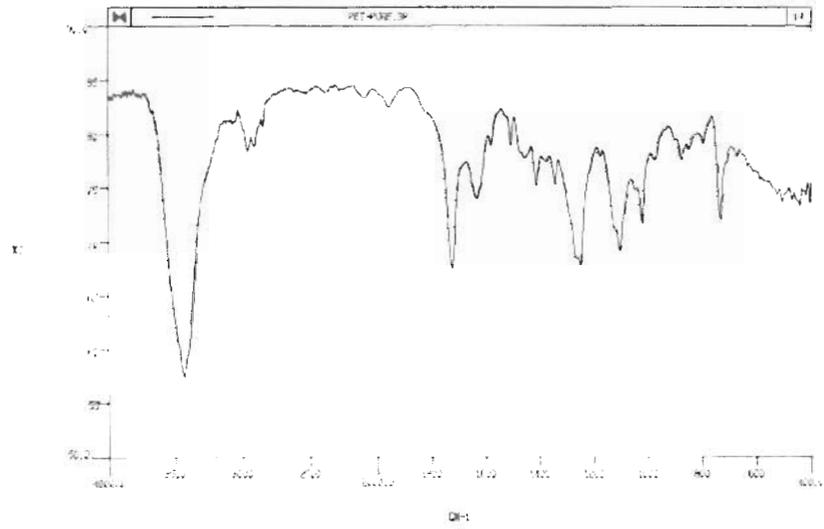
การทดลองนี้สามารถเป็นแนวทางหนึ่งในการนำ PET กลับมาใช้ใหม่ ควรจะต้องมีการศึกษาต่อไปโดยเพิ่มปริมาณ PET ที่นำมากลับมาใช้ใหม่ เพื่อให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงขึ้น และหาวิธีการใช้ประโยชน์จากผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

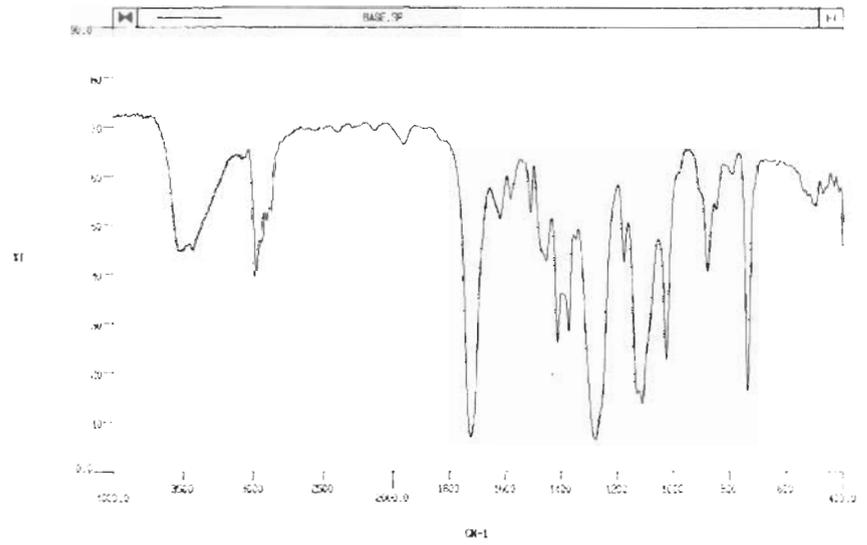
ผู้วิจัยขอขอบคุณ ผศ.ดร.ตะวัน สุขน้อย ดร.อรวรรณ ชัยลภากุล และ รศ.แมน อมรสิทธิ์ สำหรับคำแนะนำในเรื่องการวิเคราะห์ข้อมูล คุณมัทธนา น้อยเสถียร และคุณมัทธนา มุลศิริ ที่ช่วยเหลือในการทดลอง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง คุณวรรณวิมล สุขจินดาเสถียร ที่เป็นกำลังใจให้ผู้เขียนเสมอมา

เอกสารอ้างอิง

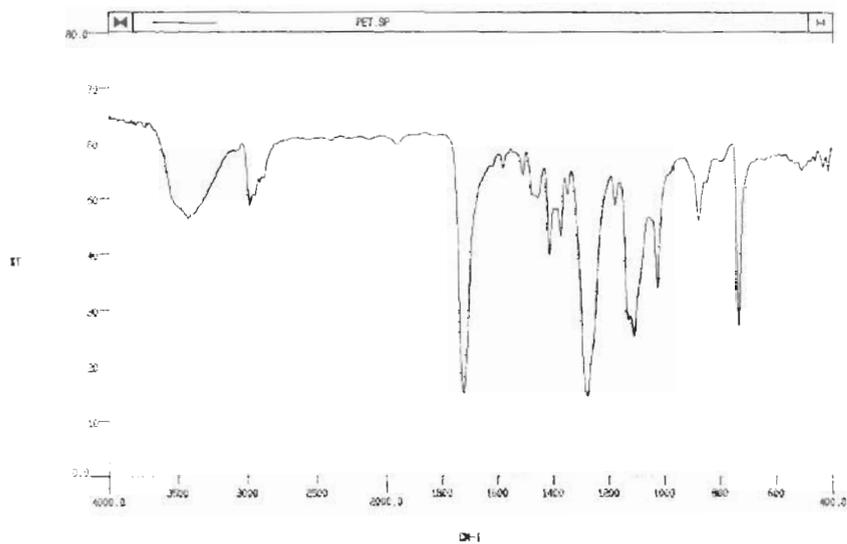
- [1] J. Scheirs, **Polymer Recycling**, Science Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, pp.134-162, 1998.
- [2] S.J. Chiu and W.H. Cheng, "**Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethylene terephthalate)**" Polymer Degradation and Stability, Vol.63, pp.407-412, 1999.
- [3] สุพันธ์ ชัยนกุล, **เคมีพอลิเมอร์**, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒประสานมิตร, หน้า 111-113.
- [4] D. Parzun and T. Spychaj, "**Chemical Recycling of Polyethylene terephthalate**" Ind. Eng. Chem. Res, Vol.36, pp.1373-1383, 1997.
- [5] แมน อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม, **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**, พิมพ์ครั้งที่ 1, กรุงเทพฯ, ห้างหุ้นส่วนจำกัดโรงพิมพ์ชวนพิมพ์, 2534, หน้า 108-305.



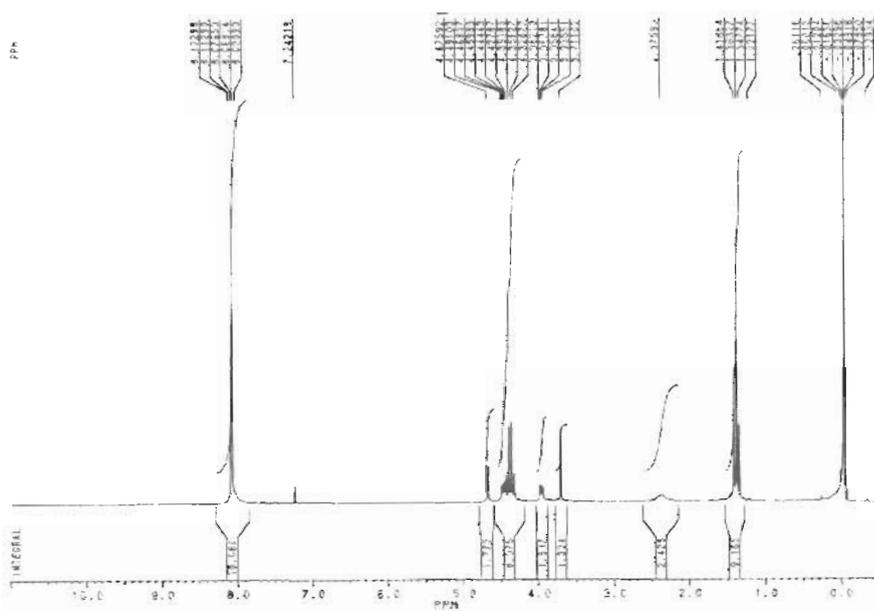
รูปที่ 2 แสดงโครมาโตแกรมของเม็ด PET



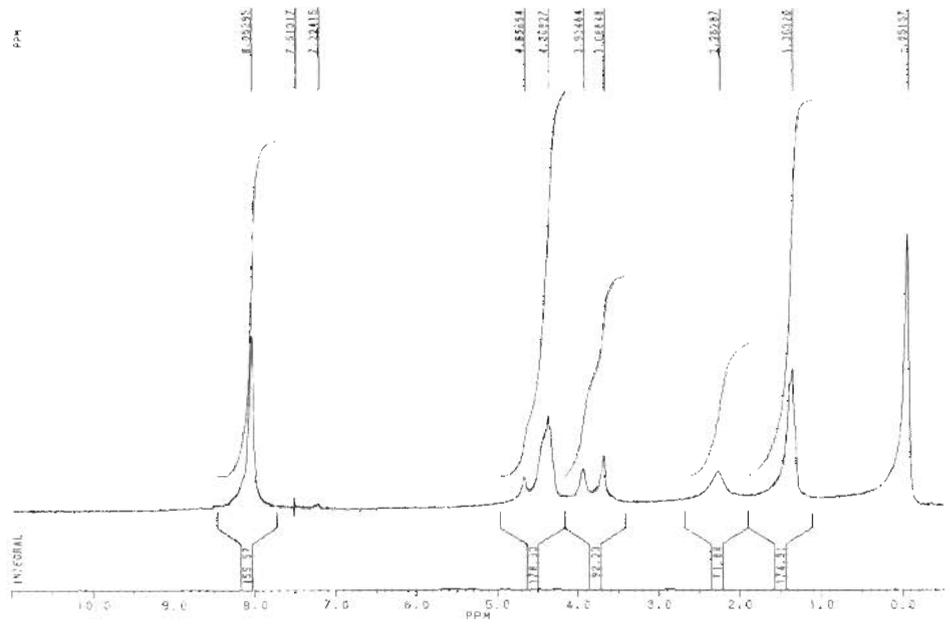
รูปที่ 3 แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมง



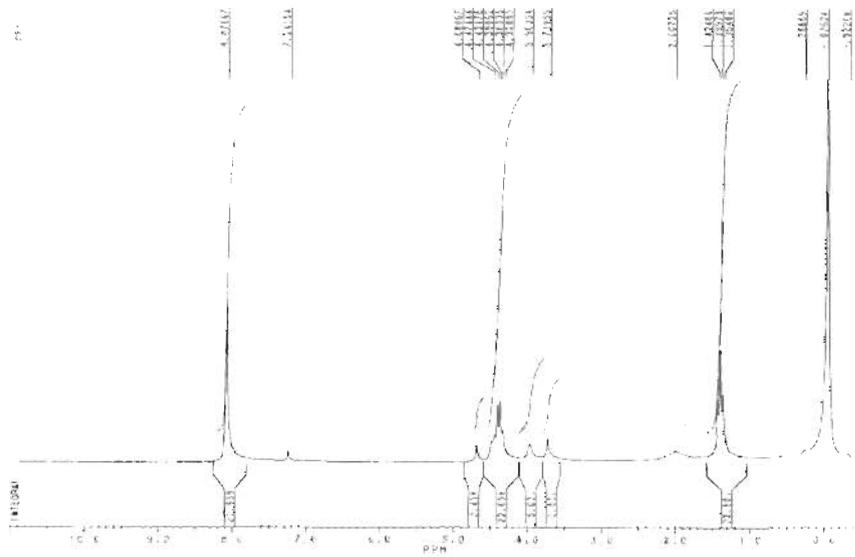
รูปที่ 4 แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์กรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมง



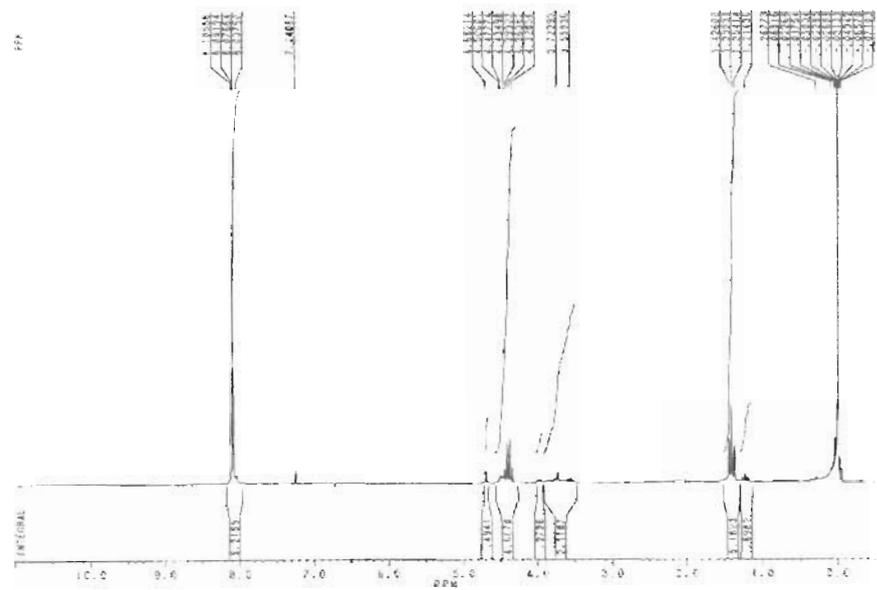
รูปที่ 5 แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์กรณีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 6 แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์กรณที่ใช้โคบอลต์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 7 แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์กรณที่ใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมง



รูปที่ 8 แสดงโครมาโตแกรมของผลิตภัณฑ์กรณีที่ใช้สแตนนิสคลอไรด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลา 8 ชั่วโมง

ตารางที่ 1

ร้อยละของ DET จากการสลายตัวของ PET กรณีที่ไม่ใช้และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ

สารตัวอย่าง	ร้อยละโดยน้ำหนักของ DET		
	4 ชั่วโมง	6 ชั่วโมง	8 ชั่วโมง
PET	51.34	54.67	56.59
PET+Co(OAc) ₂	69.76	72.37	74.69
PET+Zn(OAc) ₂	64.54	68.29	71.72
PET+SnCl ₂	60.41	63.86	66.24