

การสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากขวดพีอีทีที่ใช้แล้ว



นายอำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-637-209-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

[17613103

**SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYESTERS FROM
POST-CONSUMER PET BOTTLES**



Mr. Amnat Permsubscul

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering
Department of Chemical Engineering**

Graduate School

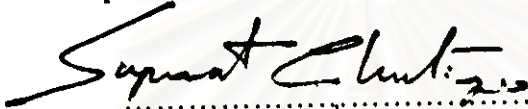
Chulalongkorn University

Academic year 1997

ISBN 974-637-209-2

Thesis Title Synthesis of Unsaturated Polyesters from Post-Consumer
 PET Bottles
By Mr. Amnat Permsubscul
Department Chemical Engineering
Advisor Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.


Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

 Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis Committee

 Chairman
(Professor Wiwut Tanthapanichakoon, Ph.D.)

 Advisor
(Associate Professor Kroekchai Sukanjanajtee, Ph.D.)

 Member
(Supakanok Thongyai, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล : การสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากขวดพลาสติคที่ใช้แล้ว
(SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYESTERS FROM POST-CONSUMER PET
BOTTLES) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.เกริกชัย สุกาญจน์จทิ, 130 หน้า. ISBN 974-637-209-2.

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการสังเคราะห์โพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจากขวดพลาสติคที่ใช้แล้ว พลาสติคโพลีเอทิลีนด้วยกระบวนการไกลโคไลซิสด้วยเอทิลีนไกลคอลผสมกับโพรพิลีนไกลคอล (โกลคอลผสม) ที่มากเกินพอ ที่อุณหภูมิ 190-200 องศาเซลเซียส โดยใช้ซิงค์อะซิเตตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลผลิตจากการไกลโคไลซิสจะทำปฏิกิริยากับมาเลอิกเอซิดเพื่อสังเคราะห์เป็นโพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาเวลาของการดีโพลีเมอไรซ์และสัดส่วนจำนวนโมลระหว่างโกลคอลผสมและพลาสติค ที่มีผลกระทบต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิสและโพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว จากการศึกษาพบว่าแรงกดดันและค่าความแข็งของโพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวจะเพิ่มขึ้นกับเวลาของการดีโพลีเมอไรซ์ ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณโมโนเมอร์ในผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิส และการเชื่อมโยงระหว่างสายโซ่โพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว ส่วนแรงกดดันจะเพิ่มขึ้นตามสัดส่วนจำนวนโมลระหว่างโกลคอลผสมและพลาสติค ส่วนค่าความแข็งจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สัดส่วนจำนวนโมลระหว่างโกลคอลผสมและพลาสติคที่ต่ำๆ หลังจากนั้นค่าความแข็งจะสูงขึ้น เมื่อใช้สัดส่วนจำนวนโมลระหว่างโกลคอลผสมและพลาสติคที่สูงๆ ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณโมโนเมอร์ในผลิตภัณฑ์จากการไกลโคไลซิส การเชื่อมโยง และปริมาณโกลคอลที่เหลืออยู่

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2540

ลายมือชื่อนิสิต ยานพ เดิมทรัพย์สกุล
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา [ลายมือ]
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

C716901 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) / UNSATURATED POLYESTERS / RECYCLING /
DEPOLYMERIZATION

AMNAT PERMSUBSCUL : SYNTHESIS OF UNSATURATED POLYESTERS FROM POST-
CONSUMER PET BOTTLES.

THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. KROEKCHAI SUKANJANAJTEE, Ph.D.

130 pp. ISBN 974-637-209-2.

Unsaturated polyesters synthesized from post-consumer PET bottles was studied in this work. PET was depolymerized by glycolysis in excess mixture of ethylene glycol and propylene glycol at 190-200 °C in the presence of zinc acetate as catalyst. Glycolyzed product was reacted with maleic acid to form unsaturated polyester. Study was done on the following factors which have effects on the properties of glycolyzed product and unsaturated polyesters, that is depolymerization time and molar ratio of mixture of ethylene glycol and propylene glycol and PET ((EG+PG)/PET). It was found that impact strength and hardness of unsaturated polyester increased with depolymerization time, these effect come from the increasing amount of monomers in glycolyzed product and cross-linking between chains. At low molar ratio of (EG+PG)/PET, hardness increased, and then decreased at high molar ratio of (EG+PG)/PET. The amount of monomers in glycolyzed product, cross-linking between chains and remained glycol, all enhance the hardness.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา..... วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา..... วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา..... 2540

ลายมือชื่อนิสิต..... อิศรา เดิมทัญญกุล

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to express his deepest gratitude to Associate Professor Dr. Kroekchai Sukanjanajtee, his advisor, for his continuous guidance, enormous number of invaluable discussion, helpful suggestions and warm encouragement. He wishes to give his gratitude to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichkoon who serves as the chairman of the thesis committee. In addition, he is also grateful to Dr. Supakanok Thongyai for serving as warm members whose comments are especially helpful.

Sincere thanks are made to Department of Industrial Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology North Bangkok and Department of Material Science, Chulalongkorn University for their overwhelming help as kind instrument supporters.

Special thanks to the members of Thermodynamics Simulations Laboratory, Biochemical Engineering Laboratory, Powder Technology Laboratory and his friends for their valuable suggestion and encouragement.

Finally, the author would like to express his highest gratitude to his parents for their inspiration and encouragement during his research.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT IN THAI	IV
ABSTRACT IN ENGLISH	V
ACKNOWLEDGEMENT	VI
LIST OF TABLES	IX
LIST OF FIGURES.....	XI
CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
1.1 The statement of the problem	2
1.2 The objectives of the thesis.....	2
1.3 The scope of the thesis	2
2. THEORY.....	4
2.1 Poly(ethylene terephthalate)	4
2.2.1 Raw material.....	4
2.2.2 Preparation	6
2.2.3 Properties	10
2.2 Unsaturated polyesters	17
2.2.1 Definitions	17
2.2.2 Development.....	17
2.2.3 Raw material.....	18
2.2.4 Preparation.....	32
2.2.5 Properties of cured unsaturated polyester	34
3. LITERATURE REVIEW	39
4. EXPERIMENTS	43
4.1 Chemicals.....	43
4.2 Apparatus.....	44

CONTENTS (continues)

	PAGE
4.3 Experimental procedures	44
4.3.1 Depolymerization of PET	44
4.3.2 Preparation of unsaturated polyesters.....	50
4.3.3 Determination of mechanical properties	54
5. RESULTS AND DISCUSSION	59
5.1 Depolymerization of PET	59
5.1.1 Product from depolymerization.....	59
5.1.2 Effect of depolymerization time	60
5.1.3 Effect of molar ratio of PET/(EG+PG)	75
5.1.4 Identification of glycolyzed product.....	86
5.2 Synthesis of unsaturated polyester	90
5.2.1 Unsaturated polyester.....	90
5.2.2 Mechanical properties of unsaturated polyester.....	92
6. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS.....	103
6.1 Conclusions.....	103
6.1.1 Conclusions of depolymerization of PET.....	103
6.1.2 Conclusions of sunthesis of unsaturated polyester.....	104
6.1 Recommendations	104
REFERENCES.....	105
APPENDIX.....	107
A Determination of molecular weight of PET.....	107
B Experimental data of synthesis unsaturated polyester	110
VITA.....	130

LIST OF TABLES

	PAGE
Table 2-1	The general properties of poly(ethylene terephthalate)..... 12
Table 2-2	The thermal properties of poly(ethylene terephthalate) 13
Table 2-3	Mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) 13
Table 2-4	Comparative mechanical properties of films (25 °C,35% relative humidity)..... 14
Table 2-5	Permeability of a poly(ethylene terephthalate) film (thickness 1 mil) for vapours of solvents 15
Table 2-6	Stability to the action of chemical and other reagents..... 16
Table 2-7	Physical properties of cured unsaturated polyester resins 35
Table 2-8	Electrical properties of cured unsaturated polyester resins 36
Table 2-9	General chemical resistance of polyester resins on a comparative basis..... 38
Table 4-1	Molar ratio of (EG+PG)/PET and depolymerization time of PET 47
Table 4-2	Weights of PET, EG, PG and catalyst used in the reactions at various time 48
Table 4-3	Weight of glycolyzed product and maleic acid were used for synthesized unsaturated polyester..... 52
Table 4-4	Specifications of durometers 57
Table 5-1	Hydroxyl value, %free glycol and number average molecular weight of glycolyzed product at different depolymerization time at a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4..... 62
Table 5-2	Depolymerization rate of glycolyzed product at various depolymerization times 67
Table 5-3	Mole percent of BHET and dimer in glycolyzed product 72

LIST OF TABLES (continued)

	PAGE
Table 5-4 Hydroxyl value, %free glycol and number average molecular weight of glycolyzed product at different molar ratio of (EG+PG)/PET at a fixed depolymerization time 1, 2 ,4 ,6 and 8 hrs	76
Table 5-5 Initial rate of depolymerization at a various molar ratio of (EG+PG)/PET	81
Table 5-6 Absorption frequencies of functional groups and chemical bonds on glycolyzed product.....	88
Table 5-7 Results of impact strength and hardness of unsaturated polyesters synthesized from glycolyzed product are effected by depolymerization time	93
Table 5-8 Results of impact strength and hardness of unsaturated polyesters synthesized from glycolyzed product are effected by molar ratio of (EG+PG)/PET	99

LIST OF FIGURES

	PAGE
Figure 2-1 Schmetic representation of industrial process for synthesis of poly(ethylene terephthalate)	9
Figure 2-2 Chemical structure of diols.....	20
Figure 2-3 Chemical structure of unsaturated acid.....	22
Figure 2-4 Chemical structure of modifying acid and anhydrides.....	24
Figure 2-5 Chemical structure of cross-linking monomer.....	25
Figure 2-6 Chemical structure of peroxides used as initiator for unsaturated polyester	27
Figure 2-7 The principle components of commercial cyclohexanone peroxide	28
Figure 2-8 The main component of commercial MEKP	28
Figure 4-1 Flow diagram of depolymerization of PET.....	49
Figure 4-2 Flow diagram of synthesizing unsaturated polyester	53
Figure 4-3 The Izod test specimen shape and dimension.....	55
Figure 4-4 The Izod impact machine	56
Figure 4-5 Round- and quadrant-style durometers.....	58
Figure 4-6 Durometers mounted in operating stands	58
Figure 5-1 Glycolyzed product before removal of free glycol	59
Figure 5-2 Glycolyzed product after removal of free glycol	60
Figure 5-3 Effect of depolymerization time on hydroxyl value of glycolyzed product before removal of free glycol with a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4.....	63
Figure 5-4 Effect of depolymerization time on hydroxyl value of glycolyzed product after removal of free glycol with a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4	64

LIST OF FIGURES (continues)

	PAGE
Figure 5-5 Effect of depolymerization time on percent free glycol of glycolyzed product with a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4.....	65
Figure 5-6 Effect of depolymerization time on number average molecular weight of glycolyzed product with a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4.....	66
Figure 5-7 Hydroxyl value vs. depolymerization time for determined depolymerization rate.....	68
Figure 5-8 Depolymerization rate of glycolyzed product at various depolymerization times by fixed molar ratio of (EG+PG)/PET at 1, 2, 3 and 4.....	69
Figure 5-9 Effect of depolymerization time on mole percent of BHET in glycolyzed product with a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4.....	73
Figure 5-10 Effect of depolymerization time on mole percent of DIMER in glycolyzed product with a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4.....	74
Figure 5-11 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on hydroxyl value of glycolyzed product before removal of free glycol with a fixed depolymerization time of 1, 2, 4, 6 and 8 hrs.....	77
Figure 5-12 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on hydroxyl value of glycolyzed product after removal of free glycol with a fixed depolymerization time of 1, 2, 4, 6 and 8 hrs.....	78
Figure 5-13 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on percent free glycol of glycolyzed product with a fixed depolymerization time of 1, 2, 4, 6 and 8 hrs.....	79

LIST OF FIGURES (continues)

	PAGE
Figure 5-14 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on number average molecular weight of glycolyzed product with a fixed depolymerization times of 1, 2, 4, 6 and 8 hrs	80
Figure 5-15 Initial rate of PET depolymerization under different molar ratio of (EG+PG)/PET	82
Figure 5-16 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on mole percent of BHET in glycolyzed product with a fixed depolymerization time of 2, 4, 6 and 8 hrs	84
Figure 5-17 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on mole percent of DIMER in glycolyzed product with a fixed depolymerization time of 2, 4, 6 and 8 hrs	85
Figure 5-18 Chemical structure of BHET	86
Figure 5-19 Infrared spectroscopy of glycolyzed product after removal of free glycol	87
Figure 5-20 Infrared spectroscopy of glycolyzed product	89
Figure 5-21 Unsaturated polyester liquid synthesized from PET bottles	91
Figure 5-22 Casted unsaturated polyester synthesized from PET bottles	92
Figure 5-23 Effect of depolymerization time on impact strength of unsaturated polyesters with a fixed (EG+PG)/PET molar ratio of 1, 2, 3 and 4	94
Figure 5-24 Mechanism of reaction between glycolyzed product and maleic acid	95
Figure 5-25 Effect of depolymerization time on hardness of unsaturated polyesters with a fixed molar ratio of (EG+PG)/PET 1, 2, 3 and 4	97

LIST OF FIGURES (continues)

	PAGE
<p>Figure 5-26 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on impact strength of unsaturated polyester with a fixed depolymerization time of 1, 2, 4, 6 and 8 hrs.....</p>	100
<p>Figure 5-27 Effect of molar ratio of (EG+PG)/PET on hardness of unsaturated polyester with a fixed depolymerization time of 1, 2, 4, 6 and 8 hrs.....</p>	101



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย