


การผลิตโพลียูรีเทนโดยใช้ผลิตภัณฑ์ไกลคอลที่ได้จากการดีโพลีเมอไรซ์
โพลีเอทีลีนเทรฟทาเลตที่ใช้แล้ว



นางสาว พัทธา สร้อยสุวรรณ

สถาบันวิทยบริการ
วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

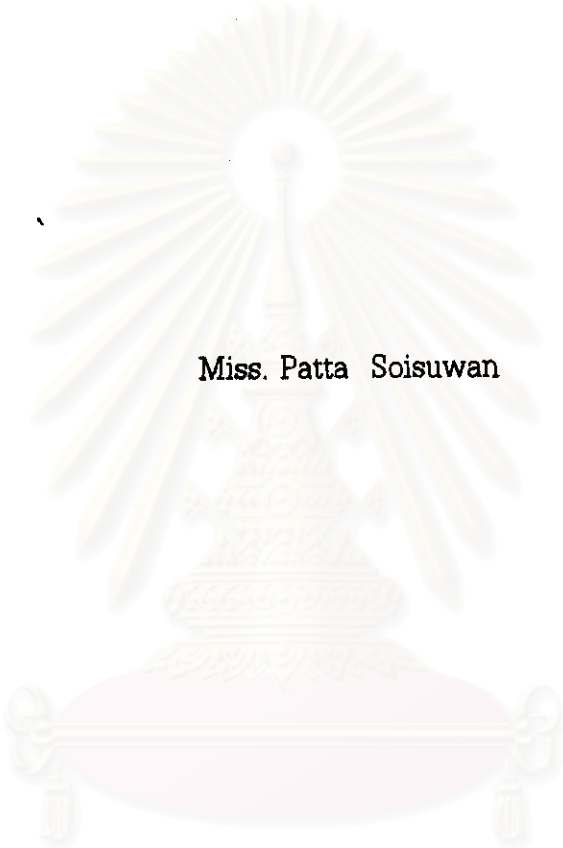
ISBN 974 - 637 - 260 - 2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2 4 ต.ค. 2545

I17544749

PRODUCTION OF POLYURETHANE USING GLYCOLYZED PRODUCTS FROM
DEPOLYMERIZATION OF RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE



Miss. Patta Soisuwan

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of 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 - 260 - 2

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

พัทธา ศรีอ่อนสุวรรณ : การผลิตโพลียูรีเทนโดยใช้ผลิตภัณฑ์ไกลคอลที่ได้จากการดีโพลีเมอไรซ์โพลีเอทีลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้ว (PRODUCTION OF POLYURETHANE USING GLYCOLYZED PRODUCT FROM DEPOLYMERIZATION OF RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE)

อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ. ดร. เกวิกรชัย สุภาบุญงั้งี

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อต้องการนำบรรจุภัณฑ์ประเภทน้ำดื่มที่ทำจากโพลีเอทีลีนเทเรฟทาเลตที่ใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ให้ได้คุณค่าสูงโดยการสลายเพื่อใช้เป็นเซนเอกซ์เทนเดอร์ในการผลิตโพลียูรีเทน โดยนำขวดโพลีเอทีลีนเทเรฟทาเลตมาทำการดีโพลีเมอไรซ์ในเอทีลีนไกลคอลที่มากเกินไป ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีส่วนประกอบของ โอลิโกเมอร์ ไดเมอร์ และ บิสไฮดรอกซิลเอทิลเทเรฟทาเลต ซึ่งมีหมู่ไฮดรอกซิลอยู่บริเวณปลายสายของโมเลกุล ความยาวของโอลิโกเมอร์จะขึ้นอยู่กับเวลาที่ใช้ในการดีโพลีเมอไรซ์ และปริมาณของเอทีลีนไกลคอล การดีโพลีเมอไรซ์ที่ใช้เวลานาน และปริมาณเอทีลีนไกลคอลสูงทำให้เข้าสู่สมดุลได้รวดเร็วและความยาวของโอลิโกเมอร์จะสั้น

ได้ทดลองเปรียบเทียบโพลียูรีเทนที่ใช้เอทีลีนไกลคอลเป็นเซนเอกซ์เทนเดอร์กับที่ได้จากผลิตภัณฑ์ไกลคอลจากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการดีโพลีเมอไรซ์โพลีเอทีลีนเทเรฟทาเลตจะเพิ่มค่าความแข็งแรงและความยืดหยุ่นดีกว่าเอทีลีนไกลคอล

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา 2540

ลายมือชื่อนิสิต พัทธา ศรีอ่อนสุวรรณ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา A. Sukvijit
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

#C817107
KEY WORD:

: MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

POLYURETHANE / DEPOLYMERIZATION/POLYETHYLENE TEREPHTHALATE/
CHAIN-EXTENDER

PATTA SOISUWAN: PRODUCTION OF POLYURETHANE USING GLYCOLYZED
PRODUCTS FROM DEPOLYMERIZATION OF RECYCLED POLYETHYLENE
TEREPHTHALATE. THESIS ADVISOR: ASSO.PROF.KROEKCHAI SUKANJANATEE,
Ph.D. 127 pp. ISBN 974 - 637 - 260 - 2

The aim of this work is to investigate recycling of post-consumer PET bottles into a chain extender for producing polyurethane, such that high benefit may be obtained. PET bottles was depolymerized in excess ethylene glycol. The glycolized product contained BHET, dimers and oligomers. Their terminated-hydroxyl groups would react with MDI to form the urethane linkage. Composition of glycolized products was dependent on depolymerization time and quantity of ethylene glycol used.

It was found that better strength and flexibility of polyurethane were obtained when ethylene glycol was replaced by glycolized products as chain extender.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี
.....วิศวกรรมเคมี
สาขาวิชา.....
.....2540
ปีการศึกษา.....

ลายมือชื่อนิสิต..... พัทธา สวีตสุวรรณ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... H. Sakunpote
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank and express gratitude to her advisor, Associate Professor Dr. Kroekohai Sukanjananjtee, for his supervision, encouraging guidance, advise, discussion and helpful suggestion throughout the course of this Master Degree study. Furthermore, she is also grateful to Professor Dr. Wiwut Tanthapanichchakul, Dr. Supakanok Thongyai and Dr. Siriporn Pavawongsak for serving as chairman and members of thesis committee, respectively, whose comments have been especially helpful.

An indebtedness is also felt for the financial support are due to National Science and Technology Development Agency(NSTDA) Department of Chemical Engineering and Graduate School , Chulalongkorn University, and chemical support from Thai polyurethane Co.,Ltd. At the same time, grateful to Dr. Taratorn Mongkolsri and Mr. Pibool Kerdpokasup for valuable support the chemical apparatus in the Chemical engineering laboratory and Dr. Ranuch Sirichod and Mr. Sampan Soikorm for their supports on mechanical testing instruments at King Mongkut's institute of technology North Bangkok.

Furthermore, many thanks go to her friends, brothers and sisters for helpful suggestions and supports the apparatus in Biochemical Engineering Laboratory, Polymer Engineering Laboratory, Catalyst Research Laboratory, Process dynamics control, PSE, Separation, Powder technology, at Department of Engineering and Polymer Science Laboratory at Faculty of Science and especially thanks go to Pat, Tob, Kaw, Jum, Daranee, Mint, Ju, Ji , Ling, Poo, Jean, Ae, Ton, Naorat, Wilber, Pik and Amnart for helpful suggestion and cheer up her mind to be strengthen in solving the problem.

Finally, she wishes to convey her deep appreciation to her parents and her brother and sister who always mean so much to her mind.

CONSTENTS

	PAGE
ABSTRACT(IN THAI)	i
ABSTRACT(IN ENGLISH)	ii
ACKNOWLEDGMENT	iii
LIST OF TABLES	v
LIST OF FIGURES	viii
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
1.1 INTRODUCTION.....	1
1.2 PURPOSE OF THE PRESENT STUDY.....	3
II THEORY	5
2.1 POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE).....	5
2.2 POLYURETHANE.....	20
III LITERATURE REVIEW	43
IV EXPERIMENT	47
4.1 DEPOLYMERIZATION.....	47
4.2 POLYURETHANE MANUFACTURING.....	61
V RESULT AND DISCUSSION	71
5.1 GLYCOLYZED PRODUCT.....	71
5.2 CHAIN EXTENDER.....	94
5.3 POLYURETHANE WITH CHAIN EXTENDER.....	108
VI CONCLUSION	123
6.1 CONCLUSION.....	123
REFERENCE	125
VITA	127

LIST OF TABLE

TABLE	PAGE
2.1 Comparative mechanical properties of films.....	15
2.2 Comparative electrical characteristics.....	16
2.3 Penetration of water vapor through a film.....	17
2.4 Permeability of films for vapor of organic solvents.....	18
2.5 Permeability of films for vapor of strong-smelling substance.....	18
2.6 Solubility of poly(ethylene terephthalate) in various solvents.....	19
2.7 Polyol for polyurethane manufacture.....	21
2.8 Typical properties of polyester polyols.....	23
2.9 Some commercially available catalyst.....	27
2.10 Chain extender , cross-linking agents and curing agents and their diisocyanate equivalent.....	29
2.11 Some filler and their application in polyurethane.....	30
4.1 Quantity of PET, EG and zinc acetate used in depolymerization at controlled condition I.....	51
4.2 Demonstration of depolymerization times and quantity of PET, EG and zinc acetate used in depolymerization at controlled condition II.....	52
4.3 Demonstration of temperature and quantity of PET, EG and zinc acetate used in depolymerization at controlled condition III.....	53
4.4 The specifications of polyester polyol(F113).....	62
4.5 The specifications of polymeric MDI(Raypol C 900).....	62
4.6 Specification of ethylene glycol.....	64
4.7 Molar ratio and quantity of reactants EG as chain-extender at NCO/OH ratio 1:1.....	67

4.8	Molar ratio and quantity of reactants with GP(1.5,4,190) as chain-extender at NCO/OH ratio 1:1.....	67
4.9	Molar ratio and quantity of reactants with GP(4,8,190) as chain-extender at NCO/OH ratio 1:1.....	68
4.10	Molar ratio and quantity of the polyurethane with GP(4,8,190) without EG as chain-extender at NCO/OH ratio 1:1.....	68
4.11	The dimension of the specimen(ASTM standard D638 type IV).....	69
5.1	Hydroxyl value of glycolyzed products before and after EG extraction at various PET/EG ratio, fixed depolymerization time at 4 hours.....	74
5.2	Hydroxyl value of glycolyzed products after EG extraction at various polymerization times, at PET/EG ratio 1:1.5.....	77
5.3	Hydroxyl value of glycolyzed product after EG extraction extraction at various polymerization times, at PET/EG ratio 1:2.5.....	78
5.4	Hydroxyl value of glycolyzed products after EG extraction at various polymerization times, at PET/EG ratio 1:4.....	79
5.5	The initial rate of depolymerization of PET at the various PET/EG ratio.....	83
5.6	The depolymerization rate at various times and PET/EG ratio 1:1.5,1:2.5 and 1:4.....	85
5.7	Code of glycolyzed product.....	86
5.8	Hydroxyl value of glycolyzed products before and after EG extraction and temperature of depolymerization.....	94
5.9	The relative viscosity , intrinsic viscosity and average molecular weight.....	104
5.10	Code of polyurethane.....	106
5.11	The hardness of polyurethane with EG at the various molar ratio,NCO/OH ratio at 1	108
5.12	The hardness of polyurethane with GP(1.5,4,190) at the various molar ratio,NCO/OH ratio at 1	109
5.13	The hardness of polyurethane with GP(4,8,190) at the various molar ratio,NCO/OH ratio at 1	109

5.14	The hardness of polyurethane with GP(4,8,190) without EG at the various molar ratio,NCO/OH ratio at 1	111
5.15	The tensile properties of polyurethane with EG at various molar ratio.....	112
5.16	The tensile properties of polyurethane with GP(1.5,4,190) at various molar ratio.....	113
5.17	The tensile properties of polyurethane with GP(4,8,190) at various molar ratio..	113
5.18	The tensile properties of polyurethane with GP(4,8,190) without EG at various molar ratio.....	114



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURE

FIGURE		PAGE
1.1	Estimate of overall PET consumption in the world,1990.....	2
1.2	Increasing consumption of PET for..... rigid packaging in Europe (1986-1990).....	2
2.1	The general formula of oligomer of BHET.....	7
2.2	The general formula of PET.....	8
2.4	Depolymerization rate versus temperature.....	11
2.5	Depolymerization rate versus pressure.....	12
2.6	Depolymerization rate versus $[EG]^2$	12
2.7	Illustration of strucure of PET.....	13
2.8	The chart express the manufacture of polyether polyol.....	22
2.9	Modify pure MDI.....	24
2.10	The basic unit in an urethane block copolymer.....	34
2.11	Flexible and rigid segment in polyurethane elastomer.....	35
2.12	Propolymer route for the formation of polyurethane elastomer.....	35
2.13	One-short process for polyurethane elastomer preparation.....	36
2.14	The relationship of the initial molecular weight of polyurethane..... and NCO/OH ratio.....	38
4.1	The scheme of depolymerization of PET.....	54
4.2	Method to produce BHET from GP(4,8,190) without EG.....	59
4.3	Structure of EG.....	64
4.4	The illustration of the shape and the dimension..... of the tensile specimen.....	69
4.5	Durometer , indentor and spring force combination.....	70
5.1	The glycolyzed product before EG extraction.....	72
5.2	The glycolyzed product after EG extraction.....	73
5.3	Hydroxyl value of glycolyzed product before.....	75

	and after EG extraction at various PET/EG ratio.....	
5.4	Hydroxyl value of glycolyzed product after EG extraction.....	76
	versus mole of EG.....	
5.5	Hydroxyl value of glycolyzed product after EG extraction.....	80
	at various depolymerization time, PET/EG ratio 1:1.5.....	
5.6	Hydroxyl value of glycolyzed product after EG extraction.....	81
	at various depolymerization time,PET/EG ratio 1:2.5.....	
5.7	Hydroxyl value of glycolyzed product after EG extraction.....	82
	at various depolymerization time,PET/EG ratio 1:4.....	
5.8	Initial rate of depolymerization of PET.....	84
	and the square of mole of EG.....	
5.9	Hydroxyl value of glycolyzed products after EG extraction.....	89
	and depolymerization rate,at PET/EG ratio 1:1.5.....	
5.10	Hydroxyl value of glycolyzed products after EG extraction.....	90
	and depolymerization rate,at PET/EG ratio 1:2.5.....	
5.11	Hydroxyl value of glycolyzed products after EG extraction.....	91
	and depolymerization rate,at PET/EG ratio 1:4.....	
5.12	The depolymerization rates at the various time.....	92
	at the various PET/EG ratio.....	
5.13	The hydroxyl value of glycolyzed products after EG extraction.....	95
	and temperature.....	
5.14	The structure formula of PET.....	96
5.15	The infrared spectroscopy of PET from soft-drink bottles.....	97
	and identify the functional group.....	
5.16	The infrared spectroscopy of final product based-on.....	98
	PET bottles.....	
5.17	The infrared spectroscopy of BHET.....	99
5.18	The structure formula of BHET.....	100
5.19	The infrared spectroscopy of BHET and.....	101

	identification of functional group.....	
5.20	The infrared spectroscopy of GP(1.5,4,190) and.....	102
	identification of functional group.....	
5.21	The infrared spectroscopy of GP(4,8,190) and.....	103
	identification of functional group.....	
5.22	The average molecular weight and the intrinsic viscosity.....	105
5.23	The hardness of polyurethane with chain-extender.....	110
	at the various molar ratio.....	
5.24	The structure formula of EG and oligomers.....	111
5.25	The tensile properties of polyurethane with GP(1.5,4,190) at.....	116
	various molar ratio.....	
5.26	The tensile properties of polyurethane with GP(4,8,190).....	117
	at various molar ratio.....	
5.27	The tensile properties of polyurethane with GP(4,8,190) without EG.....	118
	at various molar ratio.....	
5.28	The tensile properties of polyurethane with EG at various molar	119
	ratio.....	
5.29	%Elongation of polyurethane with four types of chain-extender.....	120
5.30	Modulus of elasticity of polyurethane with.....	121
	four types of chain-extender.....	
5.31	Maximum stress at break of polyurethane four types of chain-	122
	extender.....	