

---

Examensarbete för Teknologie Kandidatexamen  
med huvudområde textiltknologi  
2015-06-02  
Rapportnr 2015.2.12

---

# Modifiering av fiber-PET

Genom omförestningsreaktioner

Linnea Cederholm, Nina Zaremand



TEXTILHÖGSKOLAN  
HÖGSKOLAN I BORÅS







## SAMMANFATTNING

Fiberproduktionen i världen ökar i takt med att jordens befolkning blir fler, vilket innebär ökad förbrukning av icke-förnyelsebara resurser. Samhällen påverkas även negativt, då avfallshanteringen blir en allt större belastning. Fibertypen som dominerar, och förväntas fortsätta göra det i framtiden, är polyester. Att faktiskt återvinna polyesterfiber är ovanligt. Företaget Teijin har dock utvecklat en metod för kemisk återvinning, från fiber till fiber. Detta sker genom depolymerisation ner till ursprungsmonomererna. Dessa används igen vid framställning av ny PET. Metoden kostsam samtidigt som alternativen mellan denna och energiåtervinning är få.

Syftet med detta examensarbete har varit att undersöka potentialen i en alternativ återvinningsmetod. Förhoppningen är att i framtiden kunna utveckla ett mer tids- och kostnadseffektivt alternativ i jämförelse med den kemiska återvinningen. Metoden bygger på modifiering av PET genom omförstringsreaktioner under smältbearbetning. Genom att inkorporera segment från alifatiska polyestrar, är önskan att få ett nytt material med lägre smälttemperatur än ursprungsmaterialet. Detta kan vara eftertraktat för flera olika applikationer.

Två olika fraktioner av PET, jungfrulig och kasserade polyesterfibrer, har smältbearbetats med PCL, PES eller PTS - vid viktförhållandena PET/alifatisk polyester (mass%) 70/30, 85/15 och 92,5/7,5. Reaktionerna har skett i närvaro av katalysatorn  $Ti(O Bu)_4$ . De nya materialen analyserades genom DSC och TGA, för att undersöka  $T_m$ , samt eventuell viktminskning vid förhöjda temperaturer. Alla prover visade på en lägre smältpunkt i förhållande till ursprungspolyestern. Detta tros bero på omförestring, men en sänkning av molekylvikt har inte kunnat uteslutas.

Detta arbete har visat på att omförestring mellan PET och annan polyester leder till sänkning av  $T_m$ . Det har kunnat konstateras att detta är en potentiell återvinningsmetod, som bör undersökas vidare.

Detta projekt är initierat av Anders Persson, Univeristetslektor vid institutionen Textilhögskolan på Högskolan i Borås.



## ABSTRACT

The fiber production in the world is increasing as the world population will be more. This may increase the consumption of non-renewable resources. Communities are also affected negatively when waste becomes an increasingly large load. The fiber type that dominates and is expected to continue that path in the future is polyester.

To actually recycle the polyester fibers are unusual. Teijin is a chemical company that has developed a method for chemical recycling of polyester fiber. This is achieved by depolymerization of the polymers down to the origin monomers. These are used again in the production of new PET. The method is expensive while alternatives between this and the landfills are few.

The purpose of this study was to investigate the potential of a new method for recycling fiber material. The hope is to in the future to develop a more time and cost efficient alternative to the chemical recycle process. This thesis is based on modifying PET by transesterification reactions during a melting process.

The wish is to get a new material with a lower melting temperature than the original one by incorporating segments from aliphatic polyesters in to PET. This may be desirable for various applications.

For this project two forms of PET have been used. One is an unprocessed virgin PET and the second one is a post consumer PET. The two different fractions have been melted with PCL, PES or PTS at three different weight ratios of PET / aliphatic polyester (wt%) 70/30, 85/15 and 92.5 / 7.5. Reactions have occurred in the presence of the catalyst  $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ .

The new materials were analyzed through DSC analysis and TGA, in order to investigate  $T_m$  and possible weight losses at elevated temperatures. All samples showed a lower melting point relative to the origin polyester. This is thought to be due to transesterification reaction, though a reduction in the molecular weight can not be ruled out.

This work has shown that the transesterification between PET and other polyester leads to a lowering of  $T_m$ . Based on the results from this project it has been found that transesterification might have good prospects as a recycling method that should be further investigated.





## SAMMANFATTNING - POPULÄRVERION

Polyester är ett samlingsnamn för flera olika material, med liknande kemisk uppbyggnad. Den polyestertyp vi kommer mest i kontakt med i vår vardag är PET. Alla kan nog relatera till PET i form av plastflaskor. Men PET är även det material som många av oss bär i form av kläder varje dag, som inom textil ofta bara benämns som polyester.

I takt med att jordens befolkning ökar som aldrig förr, syns samma trend i textiltillverkningen. Detta innebär ökad förbrukning av icke-förnyelsebara resurser, men orsakar även påfrestningar för länders avfallshantering. Polyester är det material som ökar i tillverkning och spås fortsätta i samma mönster. Men återvinningsmöjligheterna för textil polyester som erhåller god kvalitet är få. Syftet med detta examensarbete är att undersöka potentialen i en metod som genom en kemisk reaktion kallad omförestring, ska sammanfoga textil PET med ytterligare en polyester. Detta för att erhålla ett material med en smälttemperatur lägre än PET.

PET smältbearbetades ihop med tre andra polyestrar med lägre smälttemperatur. Två PET-former undersöktes - en ren, utan tillsatser i form av färg eller dylikt samt polyester från kasserade textilier. De nya materialens smälttemperatur analyserades, vilket visade på en sänkning i förhållande till ursprungspolyestern. Materialens sönderfall vid höga temperaturer har också analyserats.

Detta arbete har visat på att omförestring mellan PET och annan polyester är en potentiell återvinningsmetod som bör undersökas vidare.



## FÖRORD

Med ena gruppmedlemmens brinnande intresse för polymerteknik valdes ett projektämne inom just det området. De båda författarna har arbetat tillsammans genom hela projektet.

Projektidén kommer från Anders Persson, Univeristetslektor på institutionen Textilhögskolan i Borås. Det är ett internt projekt där samtliga experiment och analyser har gjorts i polymerlabbet på högskolan i Borås.

Stort tack till Anders Persson för handledning, och vars engagemang inom ämnet gjorde detta projekt möjligt. Tack till Haike Hilke för vägledning genom polymerlabbet och för att hon tålmodigt har presenterat maskinerna och bidragit med sin kunskap. Tack till Albany International som har bistått med material för experimenten.

LINNEA CEDERHOLM

NINA ZAREMAND



## FÖRKORTNINGAR

<b>ATR</b>	Attenuated Total Reflectance
<b>BHET</b>	bis(2-hydroxietyl)tereftalat
<b>CHDA</b>	1,4-cyklohexandikarboxylsyra
<b>CHDM</b>	1,4-cyklohexandimetanol
<b>CL</b>	kaprolakton
<b>COOH-grupp</b>	karboxylsyragrupp
<b>DMT</b>	dimetyltereftalat
<b>DMTA</b>	Dynamic Mechanical Thermal Analysis
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry
<b>EG</b>	etylenglykol
<b>FTIR</b>	Fourier Transform Infrared
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance
<b>OH-grupp</b>	hydroxylgrupp
<b>PBS</b>	polybutensuccinat
<b>PBT</b>	polybutentereftalat
<b>PCL</b>	polykaprolakton
<b>PDO</b>	1,3-propandiol
<b>PEN</b>	polyetennaftalat
<b>PES</b>	polyetensuccinat
<b>PET</b>	polyetentereftalat
<b>PHT</b>	poly-1,6-hexametylentereftalat
<b>PLA</b>	polylaktid
<b>PTS</b>	polytrimetylsuccinat
<b>PTT</b>	polytetylentereftalat
<b>SEC</b>	Size Exclusion Chromatography
<b>T<sub>g</sub></b>	glasomvandlingstemperatur
<b>TGA</b>	termogravimetrisk analys
<b>T<sub>m</sub></b>	smälttemperatur
<b>TPA</b>	tereftalsyra



# INNEHÅLLSFÖRTECKNING

Sammanfattning .....	i
Abstract .....	iii
Sammanfattning - populärversion .....	v
Förord .....	vii
Förkortningar .....	ix
Innehållsförteckning .....	xi
Förteckning över tabeller och figurer .....	xiii
1. Introduktion .....	1
1.1. Problembeskrivning.....	1
1.2. Varför lägre $T_m$ ? .....	2
1.3. Litteraturgenomgång .....	2
1.3.1. <i>Tre fastransitioner</i> .....	2
1.3.2. <i>Sampolymerer</i> .....	3
1.3.3. <i>Omförestring</i> .....	5
1.3.4. <i>Modifiering av PET</i> .....	7
1.4. Val av polyestrar .....	11
1.4.1. <i>Polykaprolakton, PCL</i> .....	12
1.4.2. <i>Polyetensuccinat, PES</i> .....	12
1.4.3. <i>Polytrimetylsuccinat, PTS</i> .....	13
1.5. Hydrolytiskt och termiskt sönderfall.....	13
1.6. Karaktärisering .....	14
1.7. Forskningsfråga .....	15
1.8. Avgränsningar .....	15
2. Material och metoder .....	15
2.1. Litteraturstudie .....	16
2.2. Material .....	16
2.3. Förberedande processer.....	17
2.4. Framtagning av bearbetningskonstanter.....	18

2.5. Experiment - Omföresting .....	18
2.6. Karaktärisering .....	20
2.7. Statistiskt t-test.....	21
3. Resultat.....	21
3.1.Förberedande av material .....	21
3.2. Framtagning av bearbetningskonstanter.....	21
3.3. Omföresting.....	22
3.4. Analys med DSC .....	22
3.4.1. <i>T<sub>m</sub> första cykeln</i> .....	23
3.4.2. <i>T<sub>m</sub>-förändring mellan DSC-cykler</i> .....	26
3.4.3. <i>Övriga observationer</i> .....	28
3.5. TGA .....	28
3.6. DMTA .....	30
4. Diskussion.....	30
4.1. Felkällor.....	31
5. Slutsatser .....	32
6. Förslag till fortsatt arbete .....	32
7. Bibliografi .....	34



# FÖRTECKNING ÖVER TABELLER OCH FIGURER

Tabell 1. Sökord	s. 16
Tabell 2. Experiment omförestring, PET-granulat	s. 19
Tabell 3. Experiment omförestring, PET-fiber	s. 19
Tabell 4. Metodbeskrivning DSC	s. 20
Tabell 5. Metodbeskrivning TGA	s. 20
Tabell 6. Smälttemperatur utgångsmaterial	s. 22
Tabell 7. Sammanställning DSC-analys	s. 23
Tabell 8. Ingen signifikant skillnad	s. 24
Tabell 9. Ingen signifikant skillnad	s. 24
Tabell 10. Ingen signifikant skillnad	s. 26
Figur 1. Sampolymerer	s. 4
Figur 2. Sampolymerisation (a)	s. 4
Figur 3. Sampolymerisation (b)	s. 5
Figur 4. Sampolymerisation (c)	s. 5
Figur 5. Omförestring	s. 6
Figur 6. Polyetentereftalat (PET)	s. 8
Figur 7. Polyetennaftalat (PEN)	s. 8
Figur 8. Poly-1,4-cyklohexandimetylentereftalat	s. 8
Figur 9. Polybutentereftalat (PBT)	s. 9
Figur 10. Polytrimetylentereftalat (PTT)	s. 10
Figur 11. Polykaprolakton (PCL)	s. 10
Figur 12. Polylaktid (PLA)	s. 11
Figur 13. Polyetensuccinat (PES)	s. 13
Figur 14. Polytrimetylentereftalat (PTS)	s. 13
Figur 15. Tre fraktioner PET	s. 17
Figur 16. Micro 15cc Twin Screw Compounder	s. 18
Figur 17. Nollhypotes och mothypotes	s. 21
Figur 18. Diagram över smältpunkt, PET-granulat	s. 25
Figur 19. Diagram över smältpunkt, PET-fiber	s. 25
Figur 20. Diagram över smälttemperaturförändringen, PET-granulat	s. 27
Figur 21. Diagram över smälttemperaturförändringen, PET-fiber	s. 27
Figur 22. DSC-kurva vid smältning	s. 28
Figur 23. TGA <sub>1</sub>	s. 29
Figur 24. TGA <sub>2</sub>	s. 29



# 1. INTRODUKTION

Med detta examensarbete har potentialen för en alternativ återvinningsmetod av fiberbaserad polyetylentereftalat (PET) undersökts. Metoden bygger på en kemisk process kallad omförestring, som ska ske under smältbearbetning. Målet är att modifiera polyestern och få ett nytt material med lägre smälttemperatur än den ursprungliga. Vidare presenteras ämnets bakgrund för att tydliggöra projektets angelägenhet samt valet av metod.

## 1.1. PROBLEMBESKRIVNING

Världen över råder det ett växande problem med textilt avfall. Varje år konsumeras det 350 000 ton textilier bara i Norden. När textilierna sedan har tjänat sitt syfte återanvänds<sup>1</sup> eller återvinns<sup>2</sup> endast 120 000 ton, resterande bränns upp eller läggs på deponi. (Palm, Kiørboe & Elander 2015). Tillväxten av textilt avfall kommer av ett ökat behov av textilprodukter, som i sin tur beror på en tillväxt av världens befolkning (UNFPA 2014). Detta resulterar i ökad produktion av fibrer. Enligt data som presenterades vid en konferens i Asien (Yang Qin & Techno ObriChem 2014) låg produktionen av textilfiber, år 2013, på 85,5 miljoner ton, varav 55,5 miljoner ton av syntetiska fibrer. Polyesterfibrer spås, i framtiden, fortsätta som den dominerande fibertypen på marknaderna. Vidare tros polyesterproduktionen öka med 6 % per år för filament och 4-5% per år för stapelfibrer. Ökningen sägs vara den dubbla i förhållande med andra fibrers produktion fram till år 2025. Med ökad fiberproduktion blir följden en ökad mängd fiberavfall. Redan idag diskuteras problematiken som uppstår hos flera av landets kommuner när budgetar belastas vid ökad mängd avfall (Ekvall Tomas, PalmDavid, Söderholm & Tekie Haben 2013).

Idag återvinns PET från flaskor samtidigt som kasserad polyesterfiber går i brännugnen (Avfall Sverige 2013). Men det finns undantag. Teijin är ett företag som sysslar med kemisk återvinning av textilier (TEIJIN u.å.-b). På deras hemsida har en grov illustration av processförloppet beskrivits (TEIJIN u.å.-a). Ur den förstås det att materialet depolymeriseras ner till dimetyltereftalat (DMT). Denna typ av kemisk återvinning ses som den enda återvinningsmetoden som i dagsläget genererar en fiber med samma kvalitet som den ursprungliga (Achilias & Karayannidis 2004). För trots att den är energikrävande kan det göras stora besparingar av energi och koldioxidutsläpp.

Det finns alltså ett stort glapp i hanteringen av kasserad polyesterfiber. Antingen eldas textilierna upp, återanvänds med lägre kvalitet eller depolymeriseras. Glappet mellan förbränning och depolymerisation behöver fyllas. Om återvinningen av fiberbaserad PET ska öka måste enklare och snabbare återvinningsmetoder tas fram, för att på så vis kunna göra avfall till en resurs.

---

<sup>1</sup> Återanvändning: Förnyelse av förbrukad produkt med fokus på produktens egenskaper.

<sup>2</sup> Återvinning: Förnyelse av förbrukad produkt med fokus på materialets egenskaper.

## 1.2. VARFÖR LÄGRE $T_m$ ?

Vid formpressning av non-woven behövs en viss andel fibrer som smälter vid en lägre temperatur än huvudmaterialet. När den lågsmältande fibern värms upp kommer denna att skapa den bindande matrisen i kompositen. Samtidigt hålls den högsmältande fibern intakt och ger den textila känslan åt materialet. Hayes (1992) förklarar i inledningen till sitt patent att den lågsmältande andelen kan utgöras av en hel enskild fiber, eller av en bikomponentfiber, exempelvis core-sheat, där endast ena komponenten är lågsmältande. Båda varianterna har sina för- och nackdelar. Det Hayes (1992) patent rör är en bikomponentfiber där det lågsmältande materialet har ett  $T_m$  på minst 30 °C lägre än den andra komponenten.

Detta är ett exempel på där en lågsmältande polyester kan komma till användning. Att kunna välja en fiber från återvunnet material för detta ändamål borde vara eftertraktat. Som kommande litteraturgenomgång kommer förklara är sänkning av  $T_m$  en förväntad konsekvens av att inkorporera nya segment i PET:s polymerkedja.

## 1.3. LITTERATURGENOMGÅNG

Inledningsvis har kurslitteraturen (Albertsson, Edlund & Odelius 2012f) studerats för att klargöra en del begrepp och sammanfatta mekanismerna bakom fastransitionerna glasomvandling, kristallisation och smältning. Därefter studerades vetenskaplig litteratur för djupare förståelse.

### 1.3.1. TRE FASTRANSITIONER

Albertsson, Edlund och Odelius (2012a) beskriver hur amorfa polymerer eller amorfa delar hos en polymer består av oordnade kedjor. Vid nedkylning fastnar kedjorna i den oordnade kedjestrukturen som råder. Denna fas benämns som amorft glas och erhåller egenskaper som gör att materialet blir sprött, genomskinligt och hårt i dessa delar. När amorft glas sedan värms upp kommer en fastransition att ske. Materialet övergår då från den tidigare fasta glasformen till en mjukare och mer följsam form. Övergången kallas för glastransition, och glastransitionstemperaturen,  $T_g$ , är den temperaturen för vilket detta fenomen inträffar. En polymers  $T_g$  beror på flera saker, bland annat huvudkedjans struktur och förekomsten av sidogrupper. Stela segment, som aromatiska ringar, ger vanligtvis ett högt  $T_g$ . Effekten av dessa blir dock mindre ju längre ifrån varandra de sitter. Metylengrupper ( $-\text{CH}_2-$ ) och heteroamoer (exempelvis syre) är exempel på sådant som gör huvudkedjan mjukare. (Albertsson, Edlund & Odelius 2012a). Hur olika styva och mjuka segment kan påverka  $T_g$  för PET kommer diskuteras vidare i avsnitt 1.2.5.

I kristallina polymerer är kedjorna väl orienterade och tätt packade i en strukturerad ordning. Polymerer kan dock aldrig kristallisera till 100 %. De kallas därför för delkristallina, och innehåller alltså alltid en viss andel amorfa delar. När en delkristallin polymer utsätts för uppvärmning kommer kristallerna att smälta inom ramen för det aktuella temperaturintervall polymeren har. Smälttemperaturen,  $T_m$ , är den temperatur där den sista och största kristallen smälter. Det är således de

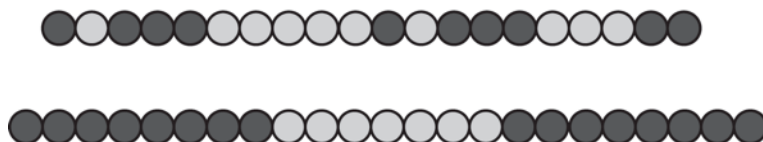
kristallina delarna hos polymeren som är avgörande för att smältningen ska ske, vilket i sin tur möjliggör smältbearbetning som smältspinning av fibrer. (Albertsson, Edlund & Odelius 2012b)

Smälttemperaturen för ett material påverkas av kristalliternas tjocklek där tjocka kristaller kräver mer energi för att smälta än tunna (Kint & Muñoz-Guerra 2003). Men  $T_m$  beror även på kristalliternas längd, där de längre är mer stabila och på så vis ger en högre smältpunkt (Flory 1955). Albertsson, Edlund och Odelius (2012b) förklarar att hur enkelt polymerkedjorna har för att kristallisera beror på deras struktur och konformation, men även tid och temperatur spelar roll. Vid långsam nedkylning får kedjorna mer tid att inordna sig i kristallstrukturen som därmed blir tjockare. Om nedkylningen sker snabbare blir istället kristallerna tunnare. Vid chockkylning kan en kristalliserbar polymer till och med bli helt amorf. Även molekylvikten spelar roll för ett materials kristallisation och  $T_m$  (Albertsson, Edlund & Odelius 2012b). Långa kedjor kristalliserar tidigare än korta, och bildar tjocka kristaller med högre smältpunkt.

### 1.3.2. *SAMPOLYMERER*

Albertsson, Edlund och Odelius (2012c) definierar sampolymerer som den grupp av polymerer vars kedja innehåller flera olika repeterande enheter. De är alltså uppbyggda av minst två olika monomerer. Sampolymerer kan delas upp i flera undergrupper beroende på de repeterande enheternas position i förhållande till varandra utmed kedjan. I Figur 1. illustreras skillnaderna mellan statistiska (slumpvisa) sampolymerer och blocksampolymerer. I den sistnämnda är de olika repeterande enheterna ordnade i tydliga segment. Sådana polymerer uppvisar flera skilda  $T_g$ , som kan härledas ur de olika monomertypernas homopolymerer. Så är inte fallet för statistiska sampolymerer. Dessa har endast ett  $T_g$ , som ligger någonstans mellan monomertypernas homopolymerer, beroende på molförhållandet mellan dessa. De flesta statistiska sampolymerer är dock för oregelbundna för att kunna kristallisera, vilket leder till att de ofta är helt amorfa. Om däremot den ena monomeren förekommer i stort överskott är sannolikheten för kristallisation större. Polymeren får längre sekvenser av en monomer och därmed en konfiguration som är gynnsammare för kristallisationen. (Albertsson, Edlund & Odelius 2012c)

I slumpvisa sampolymerer är det vanligtvis bara den ena monomertypen som kan kristallisera (Kint & Muñoz-Guerra 2003). Inkorporering av andra segment i en homopolymerskedja leder alltså till att både kristalliternas längd och tjocklek minskar. Detta gör i sin tur att smälttemperaturen sjunker (Flory 1955).



**Figur 1.** Två olika typer av sampolymerer, ovanifrån och ner: statistisk sampolymer och blocksampolymer.

Som Albertsson, Edlund och Odélius (2012c) förklarar kan sampolymerer framställas på flera vis där olika tekniker används för olika monomerer, samt för att uppnå olika strukturella egenskaper. Statistiska sampolymerer framställs ofta genom samma mekanismer som homopolymerer, exempelvis stegvis polymerisation. Där emot utgår blocksampolymerer ofta från homopolymerer med reaktiva ändgrupper som sedan reagerar med varandra. Vidare påstår författarna att vid sådana reaktioner avspjälkas vanligtvis ett lågmolekylärt ämne. Detta måste avlägsnas från reaktionsblandningen för att driva jämviktsreaktionen åt önskat håll. (Albertsson, Edlund & Odélius 2012c)

Koning, Van Duin, Pagnoulle och Jerome (1998) har studerat olika strategier för att förena polymera blandningar. Om minst två av prepolymererna är kondensationspolymerer, exempelvis polyestrar, polyamider och polykarbonater, kan en rad olika reaktioner uppstå när dessa smältblandas. Reaktionerna sker där ett utbyte uppstår vid de funktionella grupperna, ett exempel på en sådan reaktion är omförestring. (Koning et al. 1998)

I litteraturen finns flera exempel på modifiering av PET genom inkorporering av en eller flera andra repeterande enheter i polymerkedjan där olika tekniker har använts:

- (a) Sampolymerisation där, förutom EG och DMT/TPA, som utgör PET-segmenten ● i sampolymeren, ytterligare en monomertyp ○ används vid polymerisationen. Monomererna bildar polymerer genom kondensationsreaktioner där ett lågmolekylärt ämne ● avspaltas. (Sánchez-Arrieta, De Ilarduya, Alla & Muñoz-Guerra 2005, Wei, Wang, Chen & Gu 2006, Chen, Yang, Hou, Chen, Dong & Liao 2007). Figur 2.



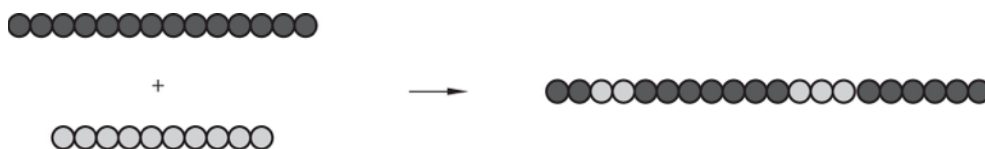
**Figur 2.** (a) Sampolymerisation där monomerer reagerar genom kondensationsreaktioner och bildar en polymer. Ett lågmolekylärt ämne, exempelvis vatten, avspaltas.

- (b) Omförestring mellan polymer/oligomer och hydroxylfunktionell monomer, där en alkohol ● avspaltas (Kulkarni, Avadhani & Sivaram 2004). Figur 3.



**Figur 3.** (b) Omförestring mellan polymer och monomerer. Sampolymer bildas under avspaltning av lågmolekylärt ämne.

(c) Omförestring mellan polymerer/oligomerer i lösning (Kim, Lim, Kim & Seo 2004, Tan, Chen, Zhou, Li, Chen & He 2010) eller i smälta (Kint, Alla, Deloret, Campos & Muñoz-Guerra 2003, Malek, Mejjatti, Harit, Riahi, Khiari & Bouabdallah 2014). Figur 4.



**Figur 4.** (c) Omförestring mellan polymerer. Bildning av sampolymer.

I detta examensarbete kommer metod (c) för omförestring mellan två olika polyestrar, under smältbearbetning, undersökas. (a) ansågs inte intressant, eftersom PET först skulle behöva depolymeriseras. Metod (b) valdes bort, eftersom denna metod resulterar i bildande av en lågmolekylär biprodukt (Kulkarni, Avadhani & Sivaram 2004). I avsnitt 1.2.4. nedan kommer omförestringsreaktionen och dess mekanismer förklaras mer utförligt.

### 1.3.3. OMFÖRESTRING

Otera (1993) definierar omförestring som en kemisk process där en ester omvandlas till en annan genom att den alkylgrupp (R') som binder till syret byts ut mot en annan (R''). Detta kan ske mellan ester-alkohol (se Figur 5.), men likaså mellan ester-karboxylsyra och ester-estergrupper. Omförestring är en jämviktsreaktion och sker med enkelhet när två komponenter blandas. Reaktionen kan dock förskjutas åt önskat håll genom att den ena produkten avlägsnas från reaktionsblandningen. Omförestringsreaktioner har sedan länge spelat en viktig roll inom forskning så väl som för industrin. Reaktionen kan även utgöra ett steg i polymerisationen av PET. (Otera 1993)



*Figur 5. Omförestningsreaktion mellan ester och alkohol där esters alkylgrupp R' byts ut mot alkoholens R''.*

Som Koning et al. (1998) förklarade kan omförestningsreaktioner även ske spontant när två polyestrar smältblandas, och på så vis ge upphov till blockssmpolymerer. Att det är en jämviktsreaktion innebär, i vanliga fall, att ett lågmolekylärt ämne spjälkas av, vilket måste destilleras bort för att driva reaktionen åt önskat håll. Som exempelvis vid fallet för syntetisering av PET då etylenglykol (EG) och dimetylen-tereftalat (DMT) reagerar och bildar bis-2-hydroxietyltereftalat (BHET). När två högmolekylära ämnen reagerar med varandra är det annorlunda. Utbytet av segment sker då mellan polymerkedjorna utan att generera någon lågmolekylär biprodukt. Om inte reaktionen stoppas fortsätter denna fram tills att polymerblandningen är homogen, dock med avtagande intensitet. Således kan omförestningsgraden bli så hög att sampolymeren, istället för block-, blir av statisk karaktär, vid exempelvis lång reaktionstid eller närvaro av katalysatorer. Risken blir att den mycket oregelbundna polymeren får svårt att kristallisera eller till och med blir helt amorf. Risken för att sampolymeren ska bli amorf är mindre för blandningar där en komponent dominerar och högst vid ekvimolära förhållanden (Kint & Muñoz-Guerra 2003). För att få en kristallin sampolymer med slumpvis karaktär och därmed endast ett  $T_g$  bör alltså molförhållandet 50/50 undvikas. Då syftet med detta examensarbete är att undersöka potentialen för en alternativ återvinningsmetod av PET är ekvimolära förhållanden ändå inte av intresse. Att tillsätta så lite av den andra polyestern som möjligt, men samtidigt nå en sänkning av smälttemperaturen, är istället i fokus.

I litteraturen har omförestningsreaktioner observerats som en önskad bireaktion vid syntetisering av blocksampolymerer, som stör den regelbundna strukturen (Ma, Zhang, Huang & Luo 1998, Saint-Loup, Jeanmaire, Robin & Boutevin 2003). Det har samtidigt utnyttjats medvetet som en teknik för att inkorporera nya segment i polymerkedjan (Kint et al. 2003, Kim et al. 2004, Tan et al. 2010, Geyer, Röhner, Lorenz & Kandelbauer 2014).

Omförestning har visats ske mellan polyestrar i både smälta (Kint et al. 2003) och lösning (Acar, Durmuş & Özgümüş 2007). I detta examensarbete kommer reaktionerna ske i smälta för att undvika tillsatts av lösningsmedel och på så vis få en enklare process.

Det finns en rad olika katalysatorer för omförestning med diverse för- och nackdelar. I litteraturen har bland annat titanium tetrabutyloxid ( $Ti(OBu)_4$ ) varit vanligt förekommande för att katalysera omförestningsreaktioner (Sánchez-Arrieta et al. 2005, Malek et al. 2014). Titanbaserade katalysatorer har bland annat som fördel att de är effektiva samt har god löslighet (Siling & Laricheva 1996). I en artikel från 2011 (Jacquel, Freyermouth, Fenouillot, Rousseau, Pascault, Fuertes & Saint-



Loup) har bland annat titan-, zink- och antimonbaserade katalysatorer jämförts vid framställning av polybutensucinat.  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  var den mest effektiva. Hur mycket av katalysatorn som används har dock varierat stort (Sánchez-Arrieta et al. 2005, Malek et al. 2014).

### 1.3.4. MODIFIERING AV PET

Polyester är ett samlingsnamn för polymerer med esterbindningar i huvudkedjan. Hur de organiska segmenten där emellan ser ut kan variera mycket beroende på vilken kombination av bifunktionella monomerer som har använts. Esterbindningar kan nämligen skapas genom reaktion mellan bland annat: (Albertsson, Edlund & Odelius 2012e)

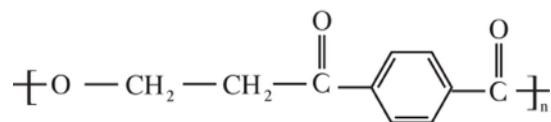
- karboxylsya och hydroxylgrupp
- ester och hydroxylgrupp

De flesta polyestrar har följaktligen sitt ursprung ur två olika monomerer, där båda kan varieras för att ge polymerer olika struktur och därmed olika egenskaper. Det finns dock vissa polyestrar som kan framställas genom ringöppningspolymerisation av cykliska estrar, exempelvis PLA och PCL, och byggs då upp av endast en monomertyp (Albertsson, Edlund & Odelius 2012e).

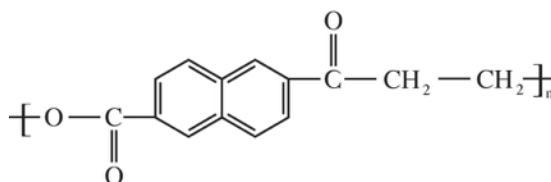
Artiklar har därmed studerats med främsta syftet att undersöka hur olika segments kemiska struktur påverka  $T_g$  för PET och dess möjlighet att kristallisera. På så vis ska polyestrar väljas ut som är lämpade för omförestning av PET med syfte att sänka dess smälttemperatur. Texten nedan är uppdelad efter fyra olika typer av segment - aromatiska, cykloalifatisaka, linjära alifatiska samt förgrenade alifatiska. Kurslitteraturen säger att segment som aromatiska är styva och  $T_g$  höjande (Albertsson, Edlund & Odelius 2012a), och bör därmed inte vara aktuella för detta examensarbete. Dessa har, trots det, studerats för att öka förståelsen kring hur polymerkedjans struktur påverkar dess egenskaper.

#### AROMATISKA SEGMENT

Tereftalat är ett aromatiskt kolväte, vilket innebär att det är ringformat med minst en dubbelbindning ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) i ringen. Detta är ett typiskt stelt segment, som verkar  $T_g$  höjande. I PET hålls de aromatiska segmenten skilda av de mer rörliga EG-segmenten, Figur 6. I polyetennaftalat (PEN) sitter istället tereftalatenheterorna i par, Figur 7, vilket gör att  $T_g$  är betydligt högre för PEN än för PET. När Jun, Chae, Park och Im (1999) lät de båda polymererna omförestra under smältbearbetning, framgick det dock att både PET och PEN verkade  $T_m$  sänkande på varandra. Detta gällde block- så väl som för statistiska sampolymerer. Förklarar författarna detta med att endast den ena typen av segment (PET eller PEN) lyckas kristallisera. Sänkningen av  $T_m$  beror på längden hos de kristalliserade segmenten, i enlighet med öklaras med Florys teori (1955). Detta innebär också att sampolymerer där PET eller PEN motsvarande mindre än ca 80 mol% inte kunde kristallisera.



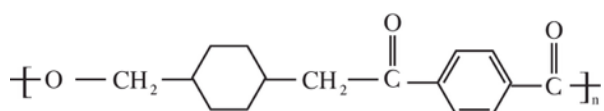
**Figur 6.** Den repeterande enheten för polyetentereftalat (PET).



**Figur 7.** Den repeterande enheten för polyetennaftalat (PEN).

#### CYKLOALIFATISKA SEGMENT

Cyklohexan är ett alifatiskt kolväte, och skiljer sig från teraftalat eftersom det i ringen saknas dubbelbindningar mellan kolatomerna. Kulkarni, Avadhani och Sivaram (2004) har omförestat postkonsumet-PET från flaskor med högre dioler, däribland 1,4-cyklohexandimetanol (CHDM). PET kunde därav omvandlas till respektive diols poly-X-teraftalat, exempelvis poly-1,4-cyklohexandimetentereftalat, Figur 8. Då reaktionsblandningen innehöll ett stort överskott av diolen byttes alla EG-segmenten ut till CHDM-segment, vilket visades ge en polymer med något högre  $T_m$  än ursprungspolymeren PET.



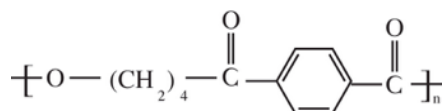
**Figur 8.** Den repeterade enheten för poly-1,4-cyklohexandimetylentereftalat.

I en artikel från 2005 (Sánchez-Arrieta et al.) beskrivs istället hur sampolymerer av PET, innehållande olika andel 1,4-cyklohexandikarboxylat, syntetiserades. Detta skedde genom en tvåstegs-polykondensation mellan DMT, EG och 1,4-cyklohexandikarboxylsyra (CHDA). Resultatet blev sampolyestrar där andelen cykloalifatiska segment styrdes genom reaktionsförhållandet mellan DMT och CHDA monomererna.  $T_m$  sjönk från 252°C till 218°C när andelen CHDA höjdes från 0 till 10 mol%. Som följd sänktes även kristallisationsgraden, och polyestrar med mer än 10 mol% cykloalifatiska enheter kunde inte kristallisera från smälta. Egenskaperna hos homopolyestern poly-1,4-cyklohexandimetentereftalat avviker helt från de hos sampolyestern polyetentereftalat-1,4-cyklohexandikarboxylat. Innehåller polymerkedjan både EG-segment och cykloalifatiska enheter (mer än 10 mol%) blir den för oregelbunden för att kristallisera, vilket innebär att sampolymeren är amorf.

Trots att cyklohexansegmenten saknar dubbelbindningar mellan kolatomerna, vilket gör dessa mjukare än tereftalat, ses de som stela segment jämfört med EG-segmenten i PET. Cyklohexan kan därför användas som sammonomer för att göra PET helt amorf (Chen, Karger-Kocsis & Wu 2004).

#### LINJÄRA ALIFATISKA SEGMENT

Samma författare (Kulkarni, Avadhani & Sivaram 2004) som genom omförestning omvandlade PET till poly-1,4-cyklohexandimetentereftalat, har använt samma metod för att framställa polybutentereftalat (PBT), Figur 9, och poly-1,6-hexametylentereftalat (PHT). Detta gjordes med hjälp av 1,4-butandiol respektive 1,6-hexandiol. Deras PBT, framställd på detta vis, hade en smälttemperatur jämförbar med den för jungfru PBT, 223 °C, vilket är lägre än för PET. När diolen blev högre sjönk  $T_m$  ytterligare, till 137 °C. Detta verkar stämma överens med teorin att ju större avståndet mellan de styva aromatiska segmenten blir desto mindre blir effekten av dem (se avsnitt 1.2.1.).

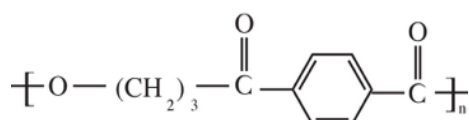


Figur 9. Repeterande enhet för polybutentereftalat (PBT).

1,4-butandiol kan även bilda en polyester ihop med bärnstenssyra, så kallad polybutensuccinat (PBS). Det är en alifatisk polyester, som alltså har en dimetylen-grupp  $-(CH_2)_2-$  där den aromatiska ringen sitter i PBT. Skillnaden i  $T_m$  blir dramatisk, över 100 °C lägre. Att PBS är alifatisk gör den även mer hydrolytiskt labil, och kan därför depolymeriseras i närvaro av vatten (Albertsson, Edlund & Odellius 2012e). PBS är med andra ord biologiskt nedbrytbar, men har tyvärr dåliga termiska och mekaniska egenskaper, därför lät Kint et al. (2003) smältblanda denna polymer med PET. Genom omförestningsreaktioner skapa en sampolymer, för att se hur den hydrolytiska stabiliteten samt mekaniska och termiska egenskaper förändrades med molförhållandet mellan PET och PBS. Resultatet gav att  $T_m$  sjönk till 194 °C då molförhållandet var 70:30, samt att  $T_g$ ,  $T_m$  och kristalliniteten berodde på hur länge polymererna fick blandas i smälta. Sampolymerer med molförhållandet 50:50 kunde dock inte kristallisera, oberoende blandningstid.

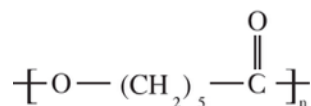
En annan alifatisk och biologiskt nedbrytbar polyester som har sampolymeriserats med PET är polyetensuccinat (PES) (Kondratowicz & Ukielski 2009). Det finns även exempel på syntetisering av sampolystrar mellan alla tre - PET, PBS och PES - (Deng, Wang, Wang, Yang, Zhou & Ding 2004). Sampolystrar mellan PES och PET verkar ha något enklare för att kristallisera än de mellan PBS och PET. Samtidigt ser PBS ut att sänka  $T_m$  för PET något mer än PES. Reaktionsförhållandena i dessa tre artiklar är dock inte samma, och resultaten är därmed inte direkt jämförbara. Någon vetenskaplig jämförelse har därav inte genomförts.

Metylensegmenten i PET, PES, PBT och PBS härstammar ur eylenglykol eller 1,4.butandiol, som består av två respektive fyra kolatomer. Motsvarande diol med tre kolatomer är 1,3-propandiol (PDO), även kallad trimetylenglykol. När denna får bilda en polymer tillsammans med TPA/DMT, blir resultatet en polyestern, polytrimetylentereftalat (PTT), Figur 10, vars  $T_g$  och  $T_m$  ligger någonstans mellan de för PET och PBT (Liu, Xu, Zheng & Liu 2010). Det finns även flera exempel på hur PDO har låtit reagera med EG och TPA (Wei et al. 2006) respektive DMT (Chen et al. 2007) och bilda sampolymeren polyeten-trimetylen-tereftalat, med olika andel PDO i reaktionsblandningen. I båda artiklarna rapporteras det att för sampolystrar där PET-segment dominerar sjunker  $T_g$  så väl som  $T_m$  när andelen PDO ökar. Dock sjunker även kristalliniteten, och Chen et al. (2007) rapporterar att endast sampolymerer med 14,4 mol% PDO eller mindre, eller 57,7 mol% eller mer, kunde kristallisera.



**Figur 10.** Repeterande enhet för polytrimetylentereftalat (PTT).

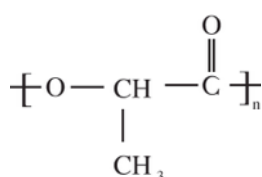
Kaprolakton (CL) är en cyklisk ester, som genom ringöppningspolymerisation kan syntetiseras till en alifatisk polyester - polykaprolakton (PCL). Det finns flera exempel i litteraturen på hur denna monomer eller dess oligomer har används för att skapa en sampolymer med PET, exempelvis genom sampolymerisation av monomerer (Ma et al. 1998, Malek et al. 2014). Ma et al. (1998) utgick från monomerna DMT, EG och CL med mål att syntetisera en segmenterad sampolymer. Det observerades dock att omförestring mellan EG och CL segmenten var oundvikligt. Detta ledde till att EG- och CL-blocken kortades ner, i och med att sampolymeren fick en något mer slumpvis karaktär. Saint-Loup et al. (2003) använde PET- och PCL-oligomerer med OH-grupper respektive COOH-grupper i vardera ände. Dessa kunde sedan syntetiseras till blocksampolymerer genom en esterreaktion under smälta, där även vatten avspjälkades. Oavsett om utgångspunkten är monomerer eller oligomerer blir dock resultatet att flexibla alifatiska segment integreras i polymerkedjan (se Figur 11. för den kemiska strukturen hos PCL). Med ökad andel CL-segment ökar konformationsrörligheten hos sampolymeren, vilket samtidigt gör att  $T_g$  sjunker. Dock sjunker även kristallinitetsgraden. Detta har observerats av de tidigare nämnda forskargrupperna (Ma et al. 1998, Saint-Loup et al. 2003) (Malek et al. 2014).



**Figur 11.** Repeterande enhet för polykaprolakton (PCL).

### FÖRGRENADE ALIFATISKA SEGMENT

Polylaktid (PLA) är ett exempel på en annan polyester som syntetiseras genom ringöppningspolymerisation. Metylensegmentet i denna polyester är inte linjär, som hos PCL, utan har en förgrening och är betydligt kortare (se Figur 12). PLA är precis som de tidigare nämnda alifatiska polyestrarna PES, PBS och PCL biologiskt nedbrytbar. Att den dessutom framställs genom monomerer från förnyelsebara källor har gjort att den fått stor uppmärksamhet på marknaden (Albertsson, Edlund & Odellius 2012e). Acar, Durmuş och Özgümüş (2007) undersökte kristallisationskinetiken och morfologin hos PET modifierad med PLA genom omförestring i lösning. Sänkningen av  $T_m$  som uppstod visades vara väldigt liten. Det är dock anmärkningsvärt att till och sampolymerer med viktförhållandet 50:50 lyckades kristallisera. Samtidigt upptäcktes att kristallisationshastigheten för dessa var högre än för ren PET.



**Figur 12.** Repeterande enhet för polylaktid (PLA).

Att kristallisationshastigheten verkar öka när förgrenade segment inkorporeras i polymerkedjan är något som Bier, Binsack, Vernaleken och Rempel (1977) uppmärksammade när de använde 2-metyl-2,4-pentandiol som sammonomer vid syntetisering av PET (för djupare diskussion kring vad detta fenomen kan bero på rekommenderas deras artikel *Einfluß verzweigter Codiole auf das Kristallisationsverhalten von aromatischen Polyestern*). När Lewis och Spruiell (2006) undersökte sampolyestrar med 2-metyl-1,3-propandiol var förväntningen ett liknande resultat, istället blev det motsatsen. Kristallisationshastigheten sjönk nämligen med ökad andel sammonomer. Även  $T_m$  sjönk med ökad andel 2-metyl-1,3-propandiol.

## 1.4. VAL AV POLYESTRAR

Redan vid studie av kurslitteraturen togs metylengrupper ( $-\text{CH}_2-$ ) upp som exempel  $T_g$ -sänkande segment (Albertsson, Edlund & Odellius 2012a). Detta har kunnat styrkas av den mer djupgående litteraturundersökningen som presenterades i föregående avsnitt (1.2.5). Enligt Albertsson, Edlund och Odellius (2012a) aggerar även heteroatomer, som syre, extra mjukgörande för polymerkedjan.

Hur korta förgreningar påverkar  $T_g$  har inte kunnat fastslås. Men tidigare experiment har visat att dessa kan ge upphov till en mer komplicerad kristallisationskinetik. Med tanke på de resurser som finns att tillgå, framförallt i form av tid, och författarnas förkunskaper valdes därför endast linjära alifatiska polyestrar ut - polykaprolakton (PCL), polyetensuccinat (PES) och polytrimetensuccinat (PTS).

### 1.4.1. POLYKAPROLAKTON, PCL

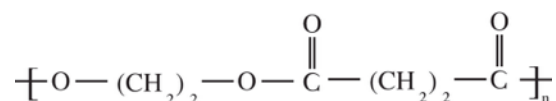
Det finns flera exempel i litteraturen på hur PCL eller CL-monomerer har använts för att modifiera PET, där omförestringsreaktioner har registrerats och analyserats (Ma et al. 1998, Tang, Murthy, Mares, McDonnell & Curran 1999, Saint-Loup et al. 2003, Saint-Loup & Robin 2005, Malek et al. 2014). Att PET modifieras med PCL enbart genom omförestring mellan de båda polymererna har inte hittats.

Kaprolakton är en cyklisk ester som genom ringöppningspolymerisation kan syntetiseras till en polymer. För den process använder industrin idag perättiksyra, som är ett frätande och miljöfarligt ämne (Schmidt, Scherkus, Muschiol, Menyes, Winkler, Hummel, Gröger, Liese, Herz & Bornscheuer 2015). Denna kemikalie utgör alltså en risk för både naturen och människorna som arbetar med den. Det finns ett stort behov av att finna nya katalysatorer med tillräckligt hög produktivitet för att konkurrera ut de traditionella miljöfarliga. Detta är ett problem som många tror kan lösas med hjälp av enzymkatalysation (Leisch, Morley & Lau 2011, Balke, Kadow, Mallin, Saß & Bornscheuer 2012, Sattler, Fuchs, Mutti, Grischek, Engel, Pfeffer, Woodley & Kroutil 2014), men än så länge har ingen teknik varit tillräckligt effektiv för att kunna ersätta perättiksyran på industriell skala. Men forskningen fortsätter framåt, och i en artikel från i år, 2015, beskriver författarna (Schmidt et al. 2015) hur de har lyckats effektivisera en biokatalyserad process för produktion av kaprolakton och dess oligomerer.

### 1.4.2. POLYETENSUCCINAT, PES

Polyetensuccinat, Figur 13, syntetiseras ur två komponenter, etylenglykol och bärnstenssyra. Båda två har sitt traditionella ursprung i råolja, vilket är en icke-förnyelsebar källa. Under de senaste åren har dock olika metoder för att framställa bärnstenssyra biologiskt, genom fermenteringsprocesser av biomassa eller matavfall, uppmärksammats (Song & Lee 2006, Kurzrock & Weuster-Botz 2010, Cheng, Zhao, Zeng, Wu, Xu, Liu & Zhang 2012, Sun, Li, Qi, Gao & Lin 2014, Pinazo, Domine, Parvulescu & Petru 2015). Precis som de enzymkatalyserade processerna för kaprolakton, ligger problemen med dessa tekniker i produktiviteten. Det sker dock en ständig utveckling. 2013 fanns det tio industriella anläggningar runt om i världen där biologiskt framställd bärnstenssyra producerades, i varierande skala (Cok, Tsiropoulos, Roes & Patel 2014).

Polyetensuccinat eller bärnstenssyra har använts i några fall för modifiering av PET, framför allt för att förändra polyesterns nedbrytbarhet (Deng et al. 2004, Kondratowicz & Ukielski 2009). Men PES har även visats vara  $T_g$  och  $T_m$  sänkande. Det finns även litteratur på att PBS har använts (Kint et al. 2003, Kondratowicz & Ukielski 2009), som syntetiseras ur 1,4-butandiol istället för etylenglykol. Några uppgifter om att polytrimetensuccinat ska ha använts vid omförestringsreaktioner av PET har dock inte hittats.

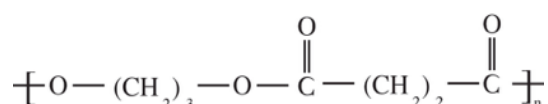


*Figur 13. Repeterande enhet för polyetensuccinat (PES).*

### 1.4.3. POLYTRIMETYLENSUCCINAT, PTS

Vid framställning av PTS, Figur 14, har bärnstenssyra och 1,3-propandiol (PDO) använts. PDO har länge setts som en specialkemikalie med problematisk framställningsprocess. Enligt författarna till 1,3-propanediol and its copolymers: Research, development and industrialization (Liu et al. 2010) är PDO en kemikalie på uppsving. Tekniken har gått framåt och olika fermenteringsprocesser för framställning av diolen utvecklas. 2003 lanserade DuPont Sorona®, en fiber av polytrimetylen-tereftalat (PTT), där PDO-monomererna som används vid framställning härstammar från majs (Kurian 2005). Intresset för PTT, som ett mer miljövänligt alternativ till PET, har därmed ökat. Hur mycket energiförbrukning och utsläpp av växthusgaser kan sänkas med genom dessa biologiska processer har olika livscykelanalyser gett olika värden på. Som ett exempel visade en studie av Urban och Bakshi (2009) på en nära 50 % minskning av växthusgasutsläpp och över 50 % minskning i konsumtion av fossilt bränsle.

Polytrimetylen-succinat är alltså en polyester vars båda ursprungsmonomerer kan framställas ur biomassa. Trots att dessa processer ännu inte är industrialiserade är det av stort intresse att undersöka vad omförestring mellan PET och PTS skulle kunna leda till.



*Figur 14. Repeterande enhet för polytrimetylen-tereftalat (PTS).*

## 1.5. HYDROLYTISKT OCH TERMISKT SÖNDERFALL

Alla polyestrar är mer eller mindre hydrolytiskt labila. Detta beror på att esterreaktionen är en jämviktsreaktion, som vid närvaro av vatten går baklänges och på så vis bryter esterbindningarna i polymerkedjan. För PET är hydrolys emellertid inte något stort problem, då de aromatiska segmenten i kedjan gör den så pass hydrofob. Alifatiska polyestrar, som helt saknar aromatiska segment, blir betydligt mer hydrolytiskt labila. Detta är orsaken till att dessa ses som biologiskt nedbrytbara. (Albertsson, Edlund & Odelius 2012e). För att minimera risken för hydrolys vid smältbearbetning bör alla polyestrar först torkas, inklusive PET. Detta görs vanligtvis under vakuum (Deng et al. 2004, Fu & Gu 2013, Malek et al. 2014).

Även utan närvaro av vatten kan sönderfall vid smältbearbetningen vara ett problem. Litteraturen beskriver hur polyestrarna PCL, PES, PBS och PTT:s termiska sönderfall har undersökts (Wang, Li & Yan 2000, Persenaire, Alexandre, Degée & Dubois 2001, Chrissafis, Paraskevopoulos & Bikiaris 2005). Alla fyra polyestrar har visat sig börja sönderfalla vid temperaturer strax över 200 °C och uppåt. För PES, PBS och PTT verkar förloppet te sig lika. Först sker en sänkning av molekylvikten genom nedbrytning vid polymerkedjornas ändar. Därefter tar nedbrytning av hela kedjan vid och små fragment bryts ned till flyktiga ämnen (Wang, Li & Yan 2000, Chrissafis, Paraskevopoulos & Bikiaris 2005). Chrissafis et al. gjorde jämförelser i sin studie mellan PES och PBS, och kom fram till att polymerer med ett högre antal metylengrupper visade strörrer tendens till sönderfall. PCL betedde sig något annorlunda, eftersom denna inledningsvis klyvdes slumpvis längs med hela polymerkedjan. I nästa steg började kaprolaktonmonomerer bildas genom depolymerisation (Persenaire et al. 2001). Eventuell termisk nedbrytning av de alifatiska polyestrarna under smältbearbetningen är således något som bör tas hänsyn till.

## 1.6. KARAKTÄRISERING

*Differential Scanning Calorimetry* (DSC) är bland de vanligaste instrumenten för analysering av kristallisation och smälta. Instrumentet har förekommit i samtlig litteratur som behandlar omförestring mellan polymerer. I artiklar har både DSC och *Dynamic Mechanical Thermal Analysis* (DMTA) påstått vara vanlig för att studera  $T_g$  (Saint-Loup et al. 2003, Saint-Loup & Robin 2005, Kondratowicz & Ukielski 2009). För  $T_g$ -bestämning hos delkristallina kan dock DMTA vara att föredra, då signalerna från glasomvandlingen kan vara för svaga för att utläsas.

*Termogravimetrisk analys* (TGA) används för att registrera den procentuella viktnedgången hos polymerer under höga temperaturer. Ofta används metoden för sammansättningsanalys för att påvisa och kvantifiera tillsatser i polymera material (Albertsson, Edlund & Odellius 2012d). I en artikel från 2007 (Acar, Durmuş & Özgümüş) utnyttjades även TGA för att karaktärisera sampolymerers struktur. Genom att studera om polymeren sönderföll i ett eller två skilda steg, avgjordes ifall den var av block- eller slumpvis karaktär.

I litteraturen används för det mesta *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) för att studera polymerer på atomnivå och påvisa omförestring samt kvantifiera omförestringsgraden (Ma et al. 1998, Saint-Loup et al. 2003, Ubach, De Ilarduya, Quintana, Alla, Rudé & Muñoz-Guerra 2010, Malek et al. 2014). Men även *Fourier Transform Infrared* (FTIR) har använts för att påvisa omförestring (Ubach et al. 2010).

Molekylvikten är avgörande för många av polymerens egenskaper. För molekylviktsbestämning används ofta *Size Exclusion Chromatography* (SEC) (Albertsson, Edlund & Odellius 2012d).

Samtliga instrument är naturligtvis självklara för arbetet, men det som finns att tillgå på polymerlabbet på Högskolan i Borås är det som används i genomförandet.



## 1.7. FORSKNINGSPRÅGA

Forskningsfrågan som detta examensarbete ska försöka besvara lyder:

- Är det möjligt att sänka  $T_m$  för PET genom omförestningsreaktioner under smältbearbetning?

Med syftet att undersöka potentialen i en alternativ återvinningsmetod för fiberbaserad PET.

## 1.8. AVGRÄNSNINGAR

I detta arbete kommer omförestning av två olika PET-fraktioner med de valda alifatiska polyestrarna (PCL, PES och PTS) studeras. De båda PET-fraktionerna kommer genom uppsatsen betecknas PET-granulat och PET-fiber. PET-fiber kommer från en vävd TAD-vira, som använts inom pappers tillverkning (se avsnitt 2.2.). PET-garnulat är ren PET, köpt från *Scientific Polymer Products Inc.*, och kommer användas som referensmaterial att jämföra PET-fiber mot. PET-fiber representerar inte allt textilt konsumentavfall av PET, utan kan bara ses som ett exempel på det.

Detta projekt har avgränsat sig till att undersöka hur  $T_m$  förändras utifrån tre valda variabler - PET-fraktion (två nivåer), alifatisk polyester (tre nivåer) och viktförhållandet mellan dessa (tre nivåer, 70/30, 85/25 och 92,5/7,5).

Samma katalysator,  $Ti(OBu)_4$ , kommer vara närvarande vid alla försöken. Inte heller mängden katalysator kommer varieras. Det beslöts att 1 mass% av katalysatorn skulle användas. Detta är troligtvis mer än nödvändigt, men ansågs mindre allvarligt än risken att tillsätta för lite. Inga uppgifter på att en större mängd av katalysatorn skulle kunna påverka omförestningen negativt har hittats.

Andra konstanter som valts är bearbetningstemperaturen (265 °C), bearbetningstiden (10 minuter) och rotationshastigheten för skruvarna i compoundern. Se avsnitt 2.4. och 3.2.

## 2. MATERIAL OCH METODER

Beskrivningen av material och metoder är uppdelad i fyra delar:

- Litteraturstudie
- Material och förberedelse
- Syntetisering av sampolymerer
- Karakterisering av sampolymerer

Samtliga material och materiel som använts vid utförande av det förberedande och experimentella arbetet presenteras mer detaljerat i Appendix I. respektive II.

## 2.1. LITTERATURSTUDIE

För att säkerställa projektets angelägenhet samt utveckling av metod görs en omfattande litteraturstudie. Resultatet är presenterat i avsnitt 1.1. - 1.6.

De sökmotorer som i huvudsak används är Google Scholar och Högskolan i Borås Summon, samt Scopus. I Tabell 1. nedan presenteras de sökord som används, i olika kombinationer tillsammans med booleska operatörer som AND, OR, och NOT. Referenser och Google Scholars funktion "cited by" utnyttjas för att granska artiklarnas trovärdighet, men även för att hitta mer information inom samma område. För sökningar i Summon används avgränsningarna "vetenskapliga publikationer" och "peer-review publikationer". Om påståenden från olika artiklar strider mot varandra, undersöks ämnet ytterligare för att finna artiklar med god reliabilitet och validitet, för kunna ta ståndpunkt. De artiklar som inte är peer-review, eller information från företag och enklare hemsidor väljs ut med omsorg och med stöd från andra källor. Kurslitteratur används för att för att klargöra en del begrepp och sammanfatta mekanismerna bakom fastransitionerna glasomvandling, kristallisation och smältning. Dessa uppgifter jämförs sedan mot vad vetenskaplig litteratur säger.

**Tabell 1.** Sökord som har använts i olika kombinationer tillsammans med booleska operatörer som AND, OR och NOT.

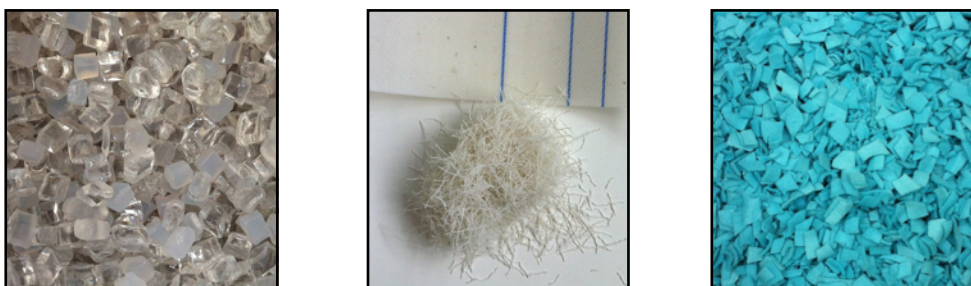
PET	recycling
poly(ethylene terephthalate)	diol
chemical recycling	1,4-butanediol
copolyester	depolymerization
transesterification	succinic acid
bio production	fermentation
2,2-dimethyl-1,3-propanediol	copolymer
caprolactone production process	production process
low melting polyester	bicomponent fibre

## 2.2. MATERIAL

Polymererna PET, PTS, PES och PCL inhandlas från Scientific Polymer Products Inc som granulat. Katalysatorn  $Ti(O Bu)_4$ , i flytandeform, inhandlas från företaget Sigma Aldrich. Samtliga material används i dess befintliga form.

En vävd torkviran (100 % PET), så kallad TAD-vira (Through Air Drying), har skänkts från Albany International. Materialet från denna utgör fraktionen PET-fiber. Enligt företaget används en torkvira av denna typ i 50 dagar innan den kasse-

ras. Under denna tid har materialet utsatts för påfrestningar i form av vatten, värme samt mekanisk belastning. För mer information kring hur TAD-viror används i papperstillverkning hänvisas till Aron Tyséns licentiatavhandling (2014). Materialet innehåller även en värmestabilisator av urea. Fraktion PET-fleece utgörs av en ljusblå fleecfilt (100% PET), införskaffad på Rusta. I figur 15. visas bilder på de tre PET-fraktionerna.



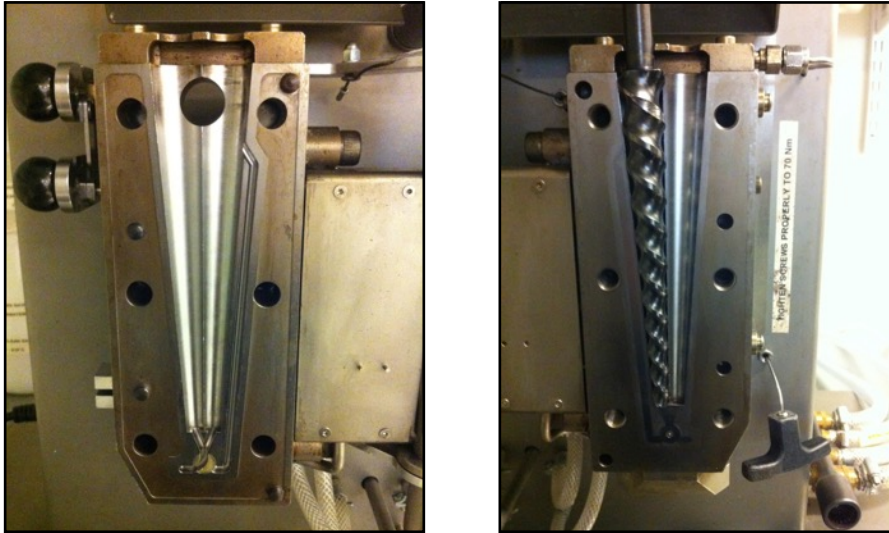
**Figur 15.** Tre fraktioner PET. Från höger till vänster: PET-granulat, PET-fiber och PET-fleece.

### 2.3. FÖRBEREDANDE PROCESSER

För att underlätta vid inmatning i compoundern, mals torkviran först ner till korta fibrer i en kvarn, *SM 100 Retch GmbH*. Fibrerna smältas ned till en sträng, som klipps i korta bitar. Detta görs i *Micro 15cc Twin screw Compounder*, Figur 16. Passagen till compoundern förblir öppen under denna process för att hålla bearbetningstiden för materialen nere. Hastigheten på skruvrotationen ställs in till 50 RPM för att ge materialet möjlighet att smälta. Temperaturen ställs in till 265 °C, med avseende på fibrernas smälttemperatur.

Filtarna klipps först ner till ca 1x1 cm stora bitar, se i Figur 15. Nersmältningen görs i enkel-skruvsextruder från *Eurodrive AB*. Den värms upp till cirka 270 °C. Därefter förs polyetengranulat (PE), från polymerlabbet, in i maskinen för rengöring. PET-fleece trycks sedan, genom en tratten, in i extrudern.

Allt polymert material torkas före smältbearbetning. Vakuumpugnen, *Vacucell 22, 55, 111 MMM Medcenter Einrichtungen GmbH*, med undantag för torkningen av PET-fleece och PET-fiber. Där används ett exikatorkärl, kopplat till en vakuumpump inuti en ugn på Textilhögskolan, för att kunna torka mer material på en gång. Temperaturerna på ugnarna varierar beroende på vilket material som ska torkas och vad dess  $T_m$  ligger på. Värden redovisas i Appendix III.



**Figur 16.** Micro 15cc Twin Screw Compounder. Bilderna visar maskinen i öppet läge. De båda sidorna sluts samman före det att maskinen startas och materialet matas in genom en tratt.

## 2.4. FRAMTAGNING AV BEARBETNINGSKONSTANTER

PET (100 %) matas in i compundern. Temperaturer testas i spannet 220-270°C, för att fastställa så låg bearbetningstemperatur som möjligt. Resultatet presenteras i avsnitt 3.2.

Därefter matas PET (70 mass%) och PCL (30 mass%) in vid bestämd temperatur för att fastställa bearbetningstiden. Skruvarnas arbete (N) studeras. Tiden klockas fram till det att den kraft compundern indikerar är på en konstant nivå. Resultatet presenteras i avsnitt 3.2.

## 2.5. EXPERIMENT - OMFÖRESTRING

Polymert material, som genomgått de förberedande processerna beskrivna i avsnitt 2.2., vägs upp enligt värden i Tabell 2. och 3. nedan. Vågen som används anger tre decimaler. Då vissa granulat är ganska stora försvåras uppvägningen. En avvikelse på +/- 0,010 g accepteras. Materialet blandas för hand tillsammans med 1 mass% av katalysatorn, innan de matas in i *Micro 15cc Twin screw Compounder, DSM research Netherlands*. Där smältblandas polymererna i 10 minuter under 265 °C, i ädelgasatmosfär med argon, Ar<sub>2</sub>. Inmatningen av material tar 2 minuter. Tiden, 10 minuter, inleds när sista biten material har matats in. Rotationshastigheten på skruvarna ställs in till 100 rpm. Materialet matas ut i strängar, och placeras i ett slutet kärl för att undvika fukt.

Efter varje försök rengörs maskinen med rengöringsmedel, *Lusinclean G410* från polymerlabbet, sedan sker en nerkyllning följt av borstning av maskin med tillbehör.

*Tabell 2. Körningar med PET-granulat, experiment omförestning.*

<b>Prov #</b>	<b>PET (%)</b>	<b>PET (g)</b>	<b>PCL (%)</b>	<b>PCL (g)</b>	<b>PES (%)</b>	<b>PES (g)</b>	<b>PTS (%)</b>	<b>PTS (g)</b>
1	70	10,50	30	4,50				
2	85	12,75	15	2,25				
3	92,5	13,88	7,5	1,13				
4	70	10,50			30,00	4,50		
5	85	12,75			15,00	2,25		
6	92,5	13,88			7,50	1,13		
7	70	10,50					30	4,50
8	85	12,75					15	2,25
9	92,5	13,88					7,5	1,13

*Tabell 3. Körningar med PET-fiber, experiment omförestning.*

<b>Prov #</b>	<b>PET (%)</b>	<b>PET (g)</b>	<b>PCL (%)</b>	<b>PCL (g)</b>	<b>PES (%)</b>	<b>PES (g)</b>	<b>PTS (%)</b>	<b>PTS (g)</b>
10	70	10,50	30	4,50				
11	85	12,75	15	2,25				
12	92,5	13,88	7,5	1,13				
13	70	10,50			30	4,50		
14	85	12,75			15	2,25		
15	92,5	13,88			7,5	1,13		
16	70	10,50					30	4,50
17	85	12,75					15	2,25
18	92,5	13,88					7,5	1,13
19	100	15,00						

## 2.6. KARAKTÄRISERING

Diffrentiell Svepkalorimeter (DSC), Q1000 TA Instrument, utnyttjas för att studera de polymera materialens  $T_m$  före och efter omförestring. Processen sker under angivna förhållanden för tid, hastighet, temperatur och antal cykler, som presenteras i Tabell 4. nedan. Processen sker i närvaro av kvävgas.

Tabell 4. Metodbeskrivning för DSC-analys.

Steg #	DSC	Cykel #
1	<i>Equilibrate at 20 °C</i>	1
2	<i>Ramp to 270 °C, 10 °C/min</i>	1
3	<i>Isothermal 1 min</i>	1
4	<i>Ramp to 20 °C, 10 °C/min</i>	2
5	<i>Isothermal 1 min</i>	2
6	<i>Ramp to 270 °C, 10 °C/min</i>	3

Genom termogravimetrisk analys (TGA) studeras eventuell viktförändring hos de polymera materialen vid höga temperaturer. Testförhållandena ställs på två olika vis, presenterade i Tabell 5. Analysinstrumentet som används är TGA Q500, TA Instruments. Processen sker i närvaro av kvävgas.

Tabell 5. Metodbeskrivning för de två typerna TGA-analys.

Steg #	TGA <sub>1</sub>	TGA <sub>2</sub>
1	<i>Jump to 265 °C</i>	<i>Ramp to 200 °C, 20 °C/min</i>
2	<i>Isothermal 15 min</i>	<i>Ramp to 300 °C, 5 °C/min</i>

Samtliga polymerblandningar 70/30 av PET-granulat inklusive ren PET undersöks i Dynamisk-mekanisk analys (DMA), Q800 TA Instrument, med syfte att studera  $T_g$ . Inför DMA smältpressas respektive material i rektangulära former (ca 10x60x-1,0mm) i en värmepress, 20 Tonne manual bench press Rondol technology Ltd. Iställningarna för instrumentet är 5 °C/minut från 30 °C till 150 °C, frekvensen 1 Hz och amplituden 20.00  $\mu\text{m}$ .

## 2.7. STATISTISKT T-TEST

Signifikansen för resultaten från DSC-körningarna testas genom ett statistiskt t-test. För att på styrka eventuell skillnad på smälttemperatur mellan olika prover. En nollhypotes ( $H_0$ ) och dess mothypotes ( $H_1$ ) ställs upp, där  $\mu_x$  står för smälttemperaturmedelvärdet för prov x. och  $\mu_y$  för smälttemperaturmedelvärdet för prov y (se Figur 17.).

$$\begin{aligned}H_0: \mu_x &= \mu_y \\H_1: \mu_x &\neq \mu_y\end{aligned}$$

*Figur 17. Visar nollhypotesen och dess mothypotes.*

Datan antas komma från oberoende normalfördelade populationer med okända väntevärden. Variansen är okänd, och kan inte antas vara lika för all data. Ett statistiskt  $t_0$  räknas ut enligt Montgomerys *Statistical Quality Control: a modern introduction* (2013). Signifikansnivån väljs till 95 %,  $\alpha=0,05$ . Om absolutvärdet för  $t_0$  är större än det för  $t_{\alpha/2, fg}$ , där  $fg$  är antalet frihetsgrader, kan nollhypotesen förkastas, vilket innebär att  $T_m$  för de båda proverna kan antas vara olika. Om  $H_0$  inte förkastas, finns det inte tillräckligt med bevis för att med vald signifikansnivå påstå att smälttemperaturerna skiljer sig åt.

## 3. RESULTAT

Följande kommer projektets kvalitativa och kvantitativa resultat presenteras. De kvantitativa resultaten från DSC-analys har även analyserats statistiskt, se avsnitt 3.4.1 och 3.4.2.

### 3.1. FÖRBEREDANDE AV MATERIAL

En DSC-analys av materialet från PET-fleece visade att materialet smälte vid samma temperatur som PET-granulat. Vid enkelskruvsextrudern avbröts dock arbetet med denna PET-fraktion, då det tydligt visades att materialet var för luftigt för att hanteras av de maskinerna som Högskolan i Borås har att tillgå. Skruven i extrudern lyckades inte få tag på och mata in de bitar av PET-fleece som lades i tratten. Endast med hjälp av PE-granulat lyckades lite PET-fleece matas in och igenom extrudern. Detta avsnitt, 3. *Resultat*, kommer därför fortsättningsvis endast behandla två olika PET-fraktioner - granulat och fiber.

Fibrern kunde med framgång matas in i compoundern och smältas ner till strängar före omförestring.

### 3.2. FRAMTAGNING AV BEARBETNINGSKONSTANTER

Försöken att bearbeta PET-granulat vid en temperatur precis på eller strax under den smälttemperatur (252 °C) som angivits av tillverkarna (*Scientific Polymer Products*

*Inc.*) misslyckades. Temperaturen vid compounderns mynning är nämnlingen omkring 20 °C lägre än den vid skruvarna. Vid för låga temperaturer visade det sig därför att materialet fastnade i mynningen och bildade en propp. Då materialet vid skruvarna ställdes in till 260-270 °C försvann detta problem. Bearbetningstemperaturen valdes till 265 °C för att minska risken för liknade komplikationer under omförestringsexperimenten.

När blandningen av PET-granulat70PCL30 bearbetades i compoundern vid 265 °C kunde en tydlig sänkning av skruvarnas arbete under de första 5 minutrarna avläsas. Kraften sjönk ytterligare mellan 5-10 minuter. Från 10-25 minuter höll sig kraften oförändrad. Tiden för omförestringsreaktionerna valdes till 10 minuter.

### 3.3. OMFÖRESTING

Båda PET-fraktionerna, granulat och fibrer, fick reagera med polyestrarna PCL, PES respektive PTS under smältbearbetning i 10 minuter, vid mass%-förhållandena 70/30, 85/15 och 92,5/7,5 i närvaro av 1 mass% Ti(BuO)<sub>4</sub>. Detta resulterade i 18 körningar (se Tabell 2 och 3.). Materialen från dessa analyserades genom DSC (se avsnitt 3.4.).

Vid körningarna av prov 14, 15 och 18 fastnade materialet i mynningen på väg ut. Temperaturen vid skruvarna höjdes till 280-300 °C för att få temperaturen vid mynningen att bli tillräckligt hög och på så sätt få ut materialet. Men anledning av denna komplikation gjordes en körning, 19, med PET-fiber, utan annan polyestrer, men i närvaro av 1 mass% Ti(BuO)<sub>4</sub>. Även här behövde temperaturen vid skruvarna höjas för att få ut materialet.

### 3.4. ANALYS MED DSC

Tre upprepade DSC-analyser gjordes på samtliga prover 1-19. Alla resultat är sammanställda i Tabell 7. och presenteras som medelvärde med +/- standardavvikelsen. Smälttemperaturen för ursprungspolymererna presenteras i tabell 6. Smälttemperaturen för PET-fiber bestämdes genom tre DSC-körningar, med standardavvikelsen +/- 0,5. Övriga homopolymerers  $T_m$  är angivna av tillverkaren *Scientific Polymer Inc.* DSC-tester utfördes även på dessa, för att säkerställa att de angivna temperaturerna stämde.

**Tabell 6.** Visar smälttemperaturerna för utgångsmaterialen.

	PET-granulat	PET-fiber	PCL	PES	PTS
$T_m$ (°C)	252	252	60	108	47



**Tabell 7.** Sammanställning av data från DSC presenterade som medelvärde +/- standardavvikelsen.

\* står för att datan är signifikant olik den för homopolymerna. För förklaring av provnummer se Tabell 2 och 3.

Prov #	Första cykeln						Andra cykeln		Tredje cykeln	
	T <sub>g</sub> (°C)	ΔH <sub>g</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
1					242,4* +/- 0,9	30,8 +/- 2,3	179,4 +/- 1,0	24,0 +/- 6,7	218,3 +/- 1,3	20,1 +/- 2,4
2					247,4* +/- 0,6	42,4 +/- 1,6	199,2 +/- 1,7	36,1 +/- 1,8	234,9 +/- 0,9	28,8 +/- 1,9
3					251,0 +/- 0,6	12,2 +/- 1,0	211,7 +/- 0,7	11,8 +/- 0,7	243,2 +/- 0,6	9,5 +/- 0,1
4			87,6 +/- 0,4	7,2 +/- 3,8	190,0* +/- 1,1	12,7 +/- 10,2	116,3 +/- 0,9	8,0 +/- 4,4	171,8 +/- 0,8	10,2 +/- 7,7
5					231,5* +/- 1,0	10,8 +/- 1,1	173,8 +/- 1,5	10,6 +/- 0,7	214,3 +/- 1,3	8,5 +/- 0,4
6					241,9* +/- 0,3	11,4 +/- 0,7	195,6 +/- 0,4	14,2 +/- 4,6	231,7 +/- 0,4	9,3 +/- 0,5
7			89,6 +/- 0,5	16,8 +/- 0,5	167,7* +/- 0,6	17,9 +/- 2,1				
8					230,3* +/- 0,3	32,8 +/- 5,1	161,7 +/- 0,4	25,1 +/- 0,5	211,9 +/- 0,6	25,0 +/- 0,3
9					238,7* +/- 0,4	38,8 +/- 0,9	184,3 +/- 1,6	37,5 +/- 1,0	231,0 +/- 0,8	30,4 +/- 1,2
10					204,9* +/- 0,3	16,6 +/- 0,3	143,8 +/- 0,4	13,6 +/- 0,4	182,7 +/- 0,6	9,6 +/- 1,4
11					220,9* +/- 0,2	24,4 +/- 0,2	176,4 +/- 0,7	24,1 +/- 1,7	210,7 +/- 0,3	18,9 +/- 0,7
12					241,7* +/- 0,4	35,3 +/- 0,2	203,9 +/- 0,3	30,7 +/- 1,9	234,4 +/- 0,1	27,6 +/- 1,3
13					179,7* +/- 0,2	20,6 +/- 22,4	148,1 +/- 0,9	10,5 +/- 0,3	180,6 +/- 0,2	10,8 +/- 0,7
14	50,3 +/- 0,9	4,0 +/- 0,7	97,2 +/- 0,8	9,3 +/- 5,1	217,8* +/- 0,6	30,4 +/- 1,1	176,4 +/- 0,5	26,1 +/- 1,0	212,3 +/- 0,3	21,6 +/- 0,4
15					241,6* +/- 0,2	38,2 +/- 1,5	201,3 +/- 0,1	37,2 +/- 1,5	234,5 +/- 0,3	33,0 +/- 1,5
16			86,0 +/- 0,4	9,6 +/- 0,6	168,6* +/- 0,3	19,7 +/- 3,2				
17	51,8 +/- 0,4	2,9 +/- 0,2	96,4 +/- 2,2	2,6 +/- 2,2	215,4* +/- 0,3	26,5 +/- 1,9	162,4 +/- 0,6	17,5 +/- 2,1	200,3 +/- 0,3	18,7 +/- 0,9
18	60,4 +/- 0,2	2,0 +/- 0,4	112,5 +/- 0,2	17,3 +/- 5,4	231,5* +/- 0,3	35,5 +/- 3,2	182,8 +/- 0,4	31,3 +/- 2,2	221,9 +/- 0,3	27,2 +/- 1,3
19					255,3 +/- 0,1	44,0 +/- 1,1	218,9 +/- 0,4	41,5 +/- 2,9	250,1 +/- 0,2	41,7 +/- 0,7

### 3.4.1. $T_m$ FÖRSTA CYKELN

Alla resultat för  $T_m$  vid första smältningen har jämförts mot varandra och mot  $T_m$  för ursprungspolymererna, genom statistiskt t-test enligt metod beskriven i avsnitt 2.6. Detta visade på statistisk skillnad i smältpunkt för alla prover ur samma PET-fraktion.  $T_m$  för prov 3, PET-granulat92,5PCL7,5, kan dock inte påstås vara skiljt från den för homopolymeren PET-granulat. Sänkningen av smältpunkt illustreras i Figur 18. och 19.

Statistiskt t-test visade även att vilken polyester PET omförestrades med generellt var signifikant för smälttemperaturen. Vid vissa fall kunde dock inte noll-hypotesen förkastas, alltså saknades tillräckliga bevis för att påstå att smälttemperaturen skiljde sig åt (se Tabell 8.).

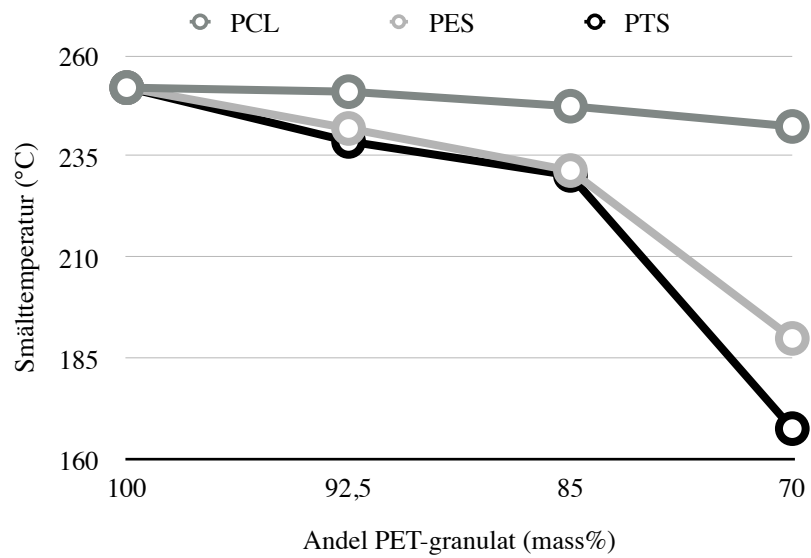
**Tabell 8.** Visar de fall där någon signifikant skillnad mellan smälttemperaturen efter omförestring inte kan bevisas. Statistiskt t-test är gjort med de alifatiska polyesterna PCL, PES och PTS som variabel. Exempelvis finns det ingen signifikant skillnad mellan smälttemperaturen för PET-granulat85PES15 och PET-granulat85PTS15.

PET-fraktion	Alifatisk polyester <sub>1</sub>	Alifatisk polyester <sub>2</sub>	Förhållande (mass %) PET-fraktion / Alifatisk polyester
PET-granulat	PES	PTS	85 / 15
PET-granulat	PES	PTS	92,5 / 7,5
PET-fiber	PCL	PES	92,5 / 7,5

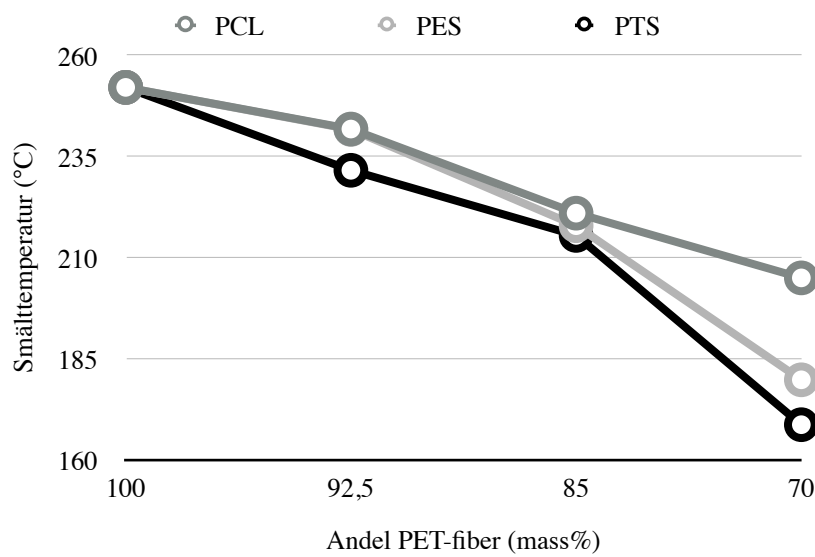
Trots att de båda fraktionerna, PET-granulat och PET-fiber, hade samma ursprung  $T_m$ , påverkade de materialets smältpunkt efter omförestring. Smälttemperaturen för PET-fiber sänktes generellt mer än den för PET-granulat, förutom i två fall (se Tabell 9. nedan). Anmärkningsvärt är dock att när PET-fiber fick smältbearbetas tillsammans med katalysator, utan tillsats av alifatisk polyester, visar DSC att materialet har högre  $T_m$  (255,3 +/- 0,1 °C) än oberarbetad PET-fiber (252,0 +/- 0,5 °C).

**Tabell 9.** Visar de fall där någon signifikant skillnad mellan smälttemperaturen efter omförestring inte kan bevisas. Statistiskt t-test är gjort med PET-fraktionerna granulat och fiber som variabel. Exempelvis finns det ingen signifikant skillnad mellan smälttemperaturen för PET-granulat70PTS30 och PET-fiber70PTS30.

PET-fraktion <sub>1</sub>	PET-fraktion <sub>2</sub>	Alifatisk polyester	Förhållande (mass %) PET-fraktion / Alifatisk polyester
PET-granulat	PET-fiber	PTS	70 / 30
PET-granulat	PET-fiber	PES	92,5 / 7,5



**Figur 18.** Fraktion PET-granulat. Diagrammet visar smältpunkten för de omförestade materialen av PET och PCL, PES respektive PTS, som funktion av viktandel PET. Värden registrerade från DSC första uppvärmningen.



**Figur 19.** Fraktion PET-fiber. Diagrammet visar smältpunkten för de omförestade materialen av PET och PCL, PES respektive PTS, som funktion av viktandel PET. Värden registrerade från DSC första uppvärmningen.

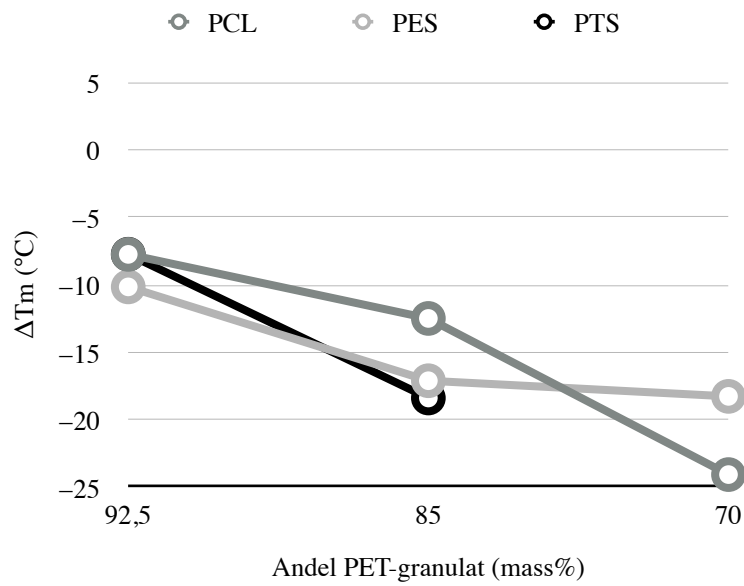
### 3.4.2. $T_m$ -FÖRÄNDRING MELLAN DSC-CYKLER

Alla omföresttrade material visade en signifikant förändring i smälttemperatur mellan första och andra uppvärmningen (illustrerat i Figur 20. och 21.), där  $T_m$  sjunker ytterligare under DSC-körningen. Statistisk t-test visade att förhållandet mellan PET-fraktion och alifatisk polyester påverkade  $T_m$ -förändringen (med två undantag presenterade i tabell 10. nedan). När andelen PET sjunker ökar nämligen skillnaden ytterligare. För de material med PET-granulat är  $T_m$ -förändringen generellt större jämfört med motsvarande PET-fiber-material. Något mönster i hur  $T_m$ -förändringen beror på den alifatiska polyestern framgår inte.

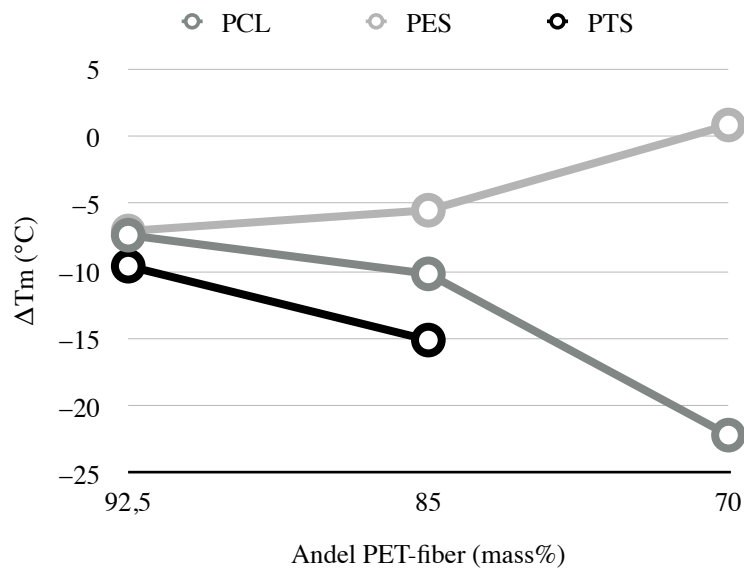
**Tabell 10.** Visar de fall där någon signifikant skillnad i smälttemperaturförändringen från första till andra uppvärmningen i DSC inte kan bevisas. Statistiskt t-test är gjort med förhållandet mellan PET-fraktion och alifatisk polyester som variabel. Exempelvis finns det ingen signifikant skillnad mellan smälttemperaturförändringen för PET-granulat70PES30 och PET-granulat85PES15.

PET-fraktion	Alifatisk polyester	Förhållande <sub>1</sub> (mass %) PET-fraktion / Alifatisk polyester	Förhållande <sub>2</sub> (mass %) PET-fraktion / Alifatisk polyester
PET-granulat	PES	70 / 30	85 / 15
PET-granulat	PES	85 / 15	92,5 / 7,5

Materialen som skapats genom omförestring mellan PET-fiber och PES uppvisar dock ett beteende som skiljer sig från övriga. Vid 92,5 mass% PET sjunker  $T_m$  med 7 °C från första till andra uppvärmningen. När andelen PET sjunker minskar även temperatursänkningen, och för material med 70 mass% PET har smältpunkten istället höjts något.



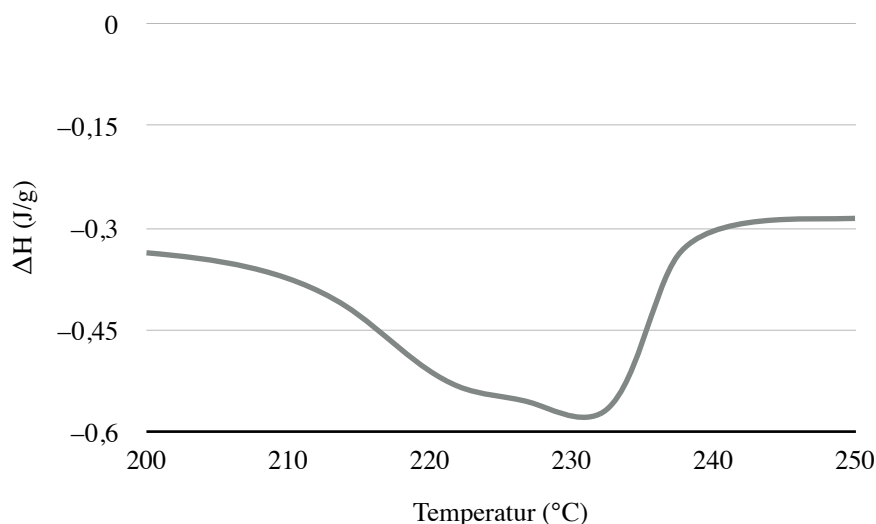
**Figur 20.** Fraktion PET-granulat. Diagrammet visar smälttemperaturförändringen mellan första och andra uppvärmningen i DSC, som funktion av viktandel PET.



**Figur 21.** Fraktion PET-fiber. Diagrammet visar smälttemperaturförändringen mellan första och andra uppvärmningen i DSC, som funktion av viktandel PET.

### 3.4.3. ÖVRIGA OBSERVATIONER

För alla prover med viss andel PES eller PTS prov 4-9 och 13-18 visade DSC-kurvan ett mycket brett smältområde. Detta blev dock mindre tydligt i takt med att andelen PET ökar. För PET92,5PTS7,5 (båda PET-fraktioner) fanns en antydning till två dalar. Exempel på en sådan kurva visas i figur 22.



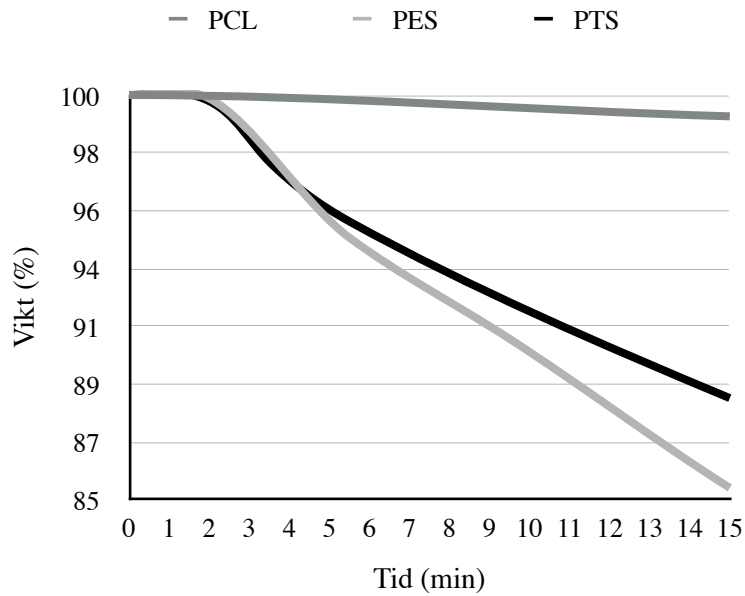
**Figur 22.** Prov 9, PET-granulat92,5PTS7,5. DSC-kurvan vid smältning.

Grafterna från DSC visar tydliga smältpikar, men signalerna från  $T_g$  är i flesta fall för svaga för att kunna avläsas. Kurvorna för prov 14, 17 och 18 visar dock en relativt tydlig markering av  $T_g$ , vilket finns redovisat i tabell 7.

Ur tabell 7. är det möjligt att utläsa vissa skillnader i provernas kristallisationsbeteende. Vanligtvis kristalliserar materialen i andra cykeln, under kylning. Vissa prover kristalliserar även i första cykeln, under uppvärmning. Dessa har alltså inte lyckats kristallisera eller inte kristallisera fullt under nedkylningen vid utmatning ur compoundern. Prov 7 och 16 kunde inte kristallisera i andra cykeln, och visade därmed inte heller på någon smältning i tredje cykeln.

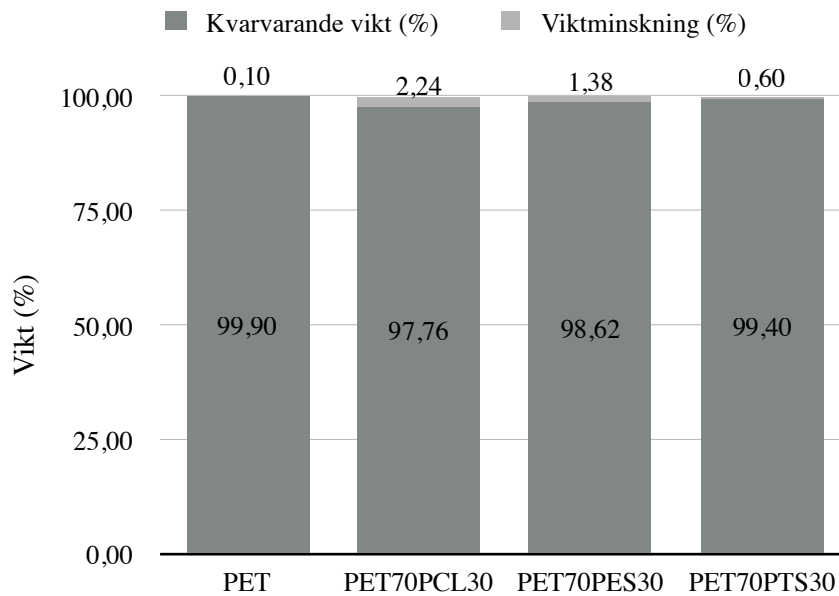
### 3.5. TGA

Analysen TGA<sub>1</sub> - 15 minuter vid 265 °C - visade att samtliga tre alifatiska polyestrar - PES, PTS och PCL - sönderföll (se Figur 23.). För PES och PTS var sönderfallet klart störst. Utifrån denna analys fås en bild av vad som kan hända med respektive polyester under smältbearbetningen



**Figur 23.** Visar homopolyestrarnas sönderfall vid TGA<sub>1</sub>: 15 min vid 265°C. Viktminskning PCL: 0,79 %, PES: 14,57 %, PTS: 11,24 %.

TGA<sub>2</sub> - upp till 200 °C, 20 °C/min, därefter 5 °C/min upp till 300 °C - visade att de omförestrade materialen av PET-granulat och respektive alifatisk polyester med viktförhållandet 70/30 fortsatte att sönderfalla något. Detta illustreras i Figur 24.



**Figur 24.** Visar viktminskning efter TGA<sub>2</sub>: upp till 200 °C, 20 °C/min, därefter 5 °C/min upp till 300 °C. För PET-granulat/alifatisk polyester med viktförhållandet 70/30 (mass %).

### 3.6. DMTA

Graferna från respektive prov skilde sig helt från hur grafer för DMTA annars brukar se ut, och någon glastransition framgick inte. PET/PES bröts av tidigt under analysen, medan resterande två behöll formen efter analysen. Några resultat från denna analys kan därför inte presenteras.

## 4. DISKUSSION

DSC-analys av proverna visade på en tydlig förändring i termiska egenskaper, där alla de omförestrede materialen uppvisade en lägre smältpunkt jämfört med dess ursprungs-PET (undantag av PET-granulat70PCL30). Det finns två tänkbara förklaringar till sänkning av  $T_m$ :

- (i) Omförestring, som leder till inkorporering av segment från den alifatiska polymeren. Detta stör kristallstrukturen för PET, vilket medför en sänkning av  $T_m$  och dess kristallinitet.
- (ii) Depolymerisation, där sänkning av molekylvikten är orsaken till att smälttemperaturen sjunker.

Med de utförda analyserna har det dock inte kunnat fastställas om (i) eller (ii) är orsaken till den observerade  $T_m$ -sänkningen. Det är sedan tidigare känt att omförestring sker mellan två polyestrar när dessa smältblandas. Att omförestningsgraden vid utförda experiment skulle vara lika med noll är därför inte troligt. Att DSC-analys av de omförestrede materialen inte visar på någon separat smältning av de alifatiska polyestrarna, är en indikation på att omförestring faktiskt har skett. Resultaten från TGA påvisade dock termisk nedbrytning av de alifatiska polyestrarna och de omförestrede materialen. Det går därför inte att utesluta att en del av  $T_m$ -sänkningen beror på nedbrytning.

Resultaten av TGA<sub>1</sub> gav en indikation på vad som kan ha skett vid smältbearbetning, mer än omförestring. Efter 15 minuter i 265 °C hade samtliga alifatiska polyestrar minskat i vikt. Enligt tidigare beskriven litteratur visar PBS större tendens till sönderfall jämfört med PES, vilket tillskrevs det större antalet metylengrupper. Ur denna slutsats borde ett rimligt antagande vara att PTS sönderfaller mer än PES. Varken TGA<sub>1</sub> eller TGA<sub>2</sub> tyder på detta. PTS börjar tappa vikt något tidigare än PES, men efter 15 minuter (TGA<sub>1</sub>) är det PES som har sönderfallit mest. Det bör dock tilläggas att TGA-testerna endast utfördes en gång per prov, så någon statistisk signifikant för dessa värden har inte kunnat säkerställas. Dessa gjordes istället med syfte att indikera eventuell viktminskning vid högre temperaturer.

TGA<sub>2</sub> visade på en viktminskning även för de omförestrede materialen. Detta skulle kunna vara en förklaring till varför smälttemperaturen skiljde sig så mycket mellan första och tredje DCS-cykeln.

Fortsatt sönderfall av materialet vid uppvärmning kan även vara en förklaring till varför DMTA-testerna inte gav önskat resultat, och att den ena provkroppen bröts av under analysen. Det bör dock tilläggas att flytande kväve inte fanns till-



gängligt vid dessa tester. Det var alltså inte möjligt att gå ner till tillräckligt låga temperaturer för att studera de alifatiska polyestrarnas  $T_g$ . Att undersöka om de omförestrede materialen har enkelt eller dubbelt  $T_g$  vore högst intressant för att styrka att omförestring faktiskt har skett och till vilken grad.

Det var inte möjligt att utläsa någon glasomvandling från DSC-kurvorna, dock med tre undantag - PET-fiber85PES15, PET-fiber85PTS15 och PET-fiber92,5PTS7,5). Dessa påvisade ett  $T_g$  mellan 50-60°C, vilket är lägre än vad PET vanligtvis har (74 °C). Under analysen var temperaturen som lägst 20 °C. Det går därför inte att avgöra om detta är det enda  $T_g$  för materialen.

DSC för de omförestrede materialen med PES och PTS, med både PET-granulat och PET-fiber, visade på ovanligt breda smältdalar. Detta tyder på att de båda polymererna är delvis separerade i två faser med vars en smältpunkt. Dessa  $T_m$  ligger nära varandra, och är trots allt skilda från de båda homopolymerernas.

Vid tre omförestringar med PET-fiber (PET-fiber85PES15, PET-fiber92,5PES7,5, PET-fiber92,5PTS7,5) var temperaturen nere vid compounderns mynning tvungen att höjas kraftigt för att kunna mata ut materialet. Det spekulerades i att smälttemperaturen hade höjts och inte sänkts för dessa material. DSC visade dock på en signifikant sänkning av  $T_m$  för alla prover jämfört med PET-fiber. Något avvikande mönster i  $T_m$ -skillnaden mellan dessa och deras motsvarigheter med PET-granulat kunde inte heller observeras. Provet med endast PET-fiber hade å andra sidan fått något högre smältpunkt än obearbetad PET-fiber. Hur tillsatser i kasserade polyestert fibrer, så som värmestabilisatorn, färg och dylikt, påverkar processen är något som bör undersökas.

Det analysinstrument, som i litteraturen verkar vanligast för att påvisa omförestring och få ett värde på omförestningsgraden är NMR. Det hade därför varit av stort intresse att utföra ett sådant test för att på atomnivå kunna studera materialens struktur. Även en analys av molekylvikten före och efter smältbearbetning hade varit relevant för att, för att avgöra vad  $T_m$ -sänkningen beror på.

#### 4.1. FELKÄLLOR

DSC-analyserna upprepades tre gånger per prov, där material togs från olika delar av provmaterialen. Fler repeterade försök hade höjt validiteten för resultaten. I de utförda statistiska t-testerna tas det dock hänsyn till stickprovsstorlek, vilket gör att resultaten från dessa ändå ses som trovärdiga.

Omförestringsexperimenten genomfördes dock endast en gång per prov. Compoundern rengjordes noga mellan varje körning, för att minimera risken för förorening. Att upprepa dessa försök hade ändå varit önskvärt för att höja validiteten.  $T_m$  för proverna verkar dock följa ett mönster, som inget prov tydligt avviker ifrån.

Som nämnt tidigare gjordes TGA-analyserna endast en gång per prov.

Alla material torkades före smältbearbetning. Där emellan förvarades de i lådor med lock av polypropen, extra förslutna med silvertejp. Dessa öppnades dock varje gång material skulle tas ut. Det vore mer optimalt att förvara allt material i täta skåp med kristaller som absorberar fukten.

Smälttemperaturen för proverna med PET-fiber har jämförts mot  $T_m$  för fraktionen i fiberform. Vad som kan ha skett i första nedsättningen vid förberedande av material har inte studerats.

## 5. SLUTSATSER

Smältbearbetning av PET tillsammans alifatisk polyester - PCL, PES eller PTS - leder till en sänkning av smälttemperaturen. Om detta beror på omförestring och bildande av sampolymerer, eller sänkning av molekylvikt har de utförda analyserna inte kunnat fastslå. Att DSC-analyserna inte visar på någon enskild smältning av de alifatiska polyesterna indikerar dock på att omförestring har skett. NMR är det analysinstrument som vanligtvis används för att påvisa omförestring. Detta görs genom att studera materialen på atomnivå, vilket hade varit av stort intresse. Även en analys av molekylvikten före och efter smältbearbetningen vore relevant.

Närvaro av tillsatser, exempelvis värmestabilisator, påverkar reaktionsföloppet.  $T_m$ -sänkningen av PET-fiber är generellt större jämfört med motsvarande prov för PET-granulat. Fler undersökningar kring hur tillsatser, som färgämnen och dylikt, påverkar processen behövs göras. Resultatet visar dessutom på problematiken kring att ha rätt utrustning när luftigt material, så som textila fibrer, ska smältbearbetas. Det går dock att dra slutsatsen att denna teknik är applicerbar på textila fibrer av PET.

## 6. FÖRSLAG TILL FORTSATT ARBETE

Att bevisa på omförstringsreaktioner mellan de båda polyesterna är av stor vikt, och då även kvantifiering av omförstringsgraden. Detta kan göras med NMR, eventuellt FTIR. Preliminära analyser med ATIR-FTIR påbörjades. Resultaten dock för svårtolkade för författarna. Dessutom saknades lämpliga provkroppar, och testerna avslutades. Även molekylviktsbestämning och en analys före och efter smältbearbetning bör göras. Detta för att på så vis avgöra om delar av  $T_m$ -sänkningen kan bero på en sänkning av molekylvikten.

I detta examensarbete utfördes experiment med tre olika variabler - PET-fraktion, alifatisk polyester och viktförhållandet mellan dessa - på två, tre respektive tre nivåer. Att undersöka hur andra faktorer påverkar resultatet, så som bearbetningstid och bearbetningstemperatur, är nödvändigt för att skapa större förståelse för händelseförloppet och kunna utveckla en optimerad process.

Även katalysatorn var en konstant i detta examensarbete som vidare bör studeras. I experimenten användes troligtvis mer av den än nödvändigt, eftersom detta ansågs

mindre allvarligt än risken att tillsätta för lite. Det är dock av stort intresse att minimera mängden katalysator och studera vad det ger för konsekvenser. Kanske fungerar processen helt utan? Även andra typer av katalysatorer är något som skulle kunna undersökas.

PET smältbearbetades endast tillsammans tre polyestrar - PCL, PES och PTS. I vidare forskning bör alternativ till dessa hållas öppet.

Flera typer av textilt avfall bör undersökas för att få en helhets bild kring hur känslig processen är för okända tillsatser.

Om det genom omförestring under smältbearbetning ska vara möjligt att återvinna fiberbaserad PET till nya modifierade fibrer, kräver det att materialet uppfyller vissa egenskaper. För att undersöka möjligheterna för att spinna fibrer bör parametrar som smältviskositet, molekylvikt, böjstyvhet och draghållfasthet testas.

För att studera miljöpåverkan bör livscykelanalyser på en framtida utvecklad process göras, och jämföras mot liknande för jungfruliga fibrer.

## 7. BIBLIOGRAFI

- Acar, I., Durmuş, A. & Özgüümüş, S. (2007). Nonisothermal crystallization kinetics and morphology of poly (ethylene terephthalate) modified with poly (lactic acid). *Journal of applied polymer science*, 106(6), ss. 4180-4191.
- Achilias, D. S. & Karayannidis, G. P. (2004). The Chemical Recycling of PET in the Framework of Sustainable Development. *Water, Air and Soil Pollution: Focus*, 4(4-5), ss. 385-396. DOI: 10.1023/B:WAFO.0000044812.47185.0f
- Albertsson, A.-C., Edlund, U. & Odelius, K. (2012a). 4. Amorfa polymerer och glastransitionen. I *Polymerteknologi: makromolekylär design*. Stockholm: KTH, ss. 45-58.
- Albertsson, A.-C., Edlund, U. & Odelius, K. (2012b). 5. Delkristallina polymerer. I *Polymerteknologi: makromolekylär design*. Stockholm: KTH, ss. 59-75.
- Albertsson, A.-C., Edlund, U. & Odelius, K. (2012c). 11. Sampolymerisation. I *Polymerteknologi: makromolekylär design*. Stockholm: KTH, ss. 173-187.
- Albertsson, A.-C., Edlund, U. & Odelius, K. (2012d). 14. Karaktärisering och analys av polymerer. I *Polymerteknologi: makromolekylär design*. Stockholm: KTH, ss. 215-237.
- Albertsson, A.-C., Edlund, U. & Odelius, K. (2012e). 15. Kommersiella polymerer. I *Polymerteknologi: makromolekylär design*. Stockholm: KTH, ss. 239-288.
- Albertsson, A.-C., Edlund, U. & Odelius, K. (2012f). *Polymerteknologi: makromolekylär design*. Stockholm: KTH.
- Balke, K., Kadow, M., Mallin, H., Saß, S. & Bornscheuer, U. T. (2012). Discovery, application and protein engineering of Baeyer–Villiger monooxygenases for organic synthesis. *Organic & biomolecular chemistry*, 10(31), ss. 6249-6265.
- Bier, P., Binsack, R., Vernaleken, H. & Rempel, D. (1977). Einfluß verzweigter codiole auf das kristallisationsverhalten von aromatischen polyestern. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 65(1), ss. 1-21. DOI: 10.1002/apmc.1977.050650101
- Chen, H., Karger-Kocsis, J. & Wu, J. (2004). Effects of molecular structure on the essential work of fracture of amorphous copolyesters at various deformation rates. *Polymer*, 45(18), ss. 6375-6382.
- Chen, X., Yang, K., Hou, G., Chen, Y., Dong, Y. & Liao, Z. (2007). Crystallization behavior and crystal structure of poly(ethylene-co-trimethylene terephthalate)s. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(5), ss. 3069-3076. DOI: 10.1002/app.24993
- Cheng, K.-K., Zhao, X.-B., Zeng, J., Wu, R.-C., Xu, Y.-Z., Liu, D.-H. & Zhang, J.-A. (2012). Downstream processing of biotechnological produced succinic acid. *Applied microbiology and biotechnology*, 95(4), ss. 841-850.

- Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K. & Bikiaris, D. (2005). Thermal degradation mechanism of poly (ethylene succinate) and poly (butylene succinate): comparative study. *Thermochimica acta*, 435(2), ss. 142-150.
- Cok, B., Tsiropoulos, I., Roes, A. L. & Patel, M. K. (2014). Succinic acid production derived from carbohydrates: An energy and greenhouse gas assessment of a platform chemical toward a bio-based economy. *Biofuels, Bio-products and Biorefining*, 8(1), ss. 16-29.
- Deng, L.-M., Wang, Y.-Z., Wang, X.-L., Yang, K.-K., Zhou, Q. & Ding, S.-D. (2004). A new biodegradable copolyester poly(butylene succinate-co-ethylene succinate-co-ethylene terephthalate). *Acta Materialia*, 52(20), ss. 5871-5878. DOI: 10.1016/j.actamat.2004.09.002
- Ekvall Tomas, PalmDavid, Söderholm, P. & Tekie Haben (2013). Samhällsekonomisk analys, textil, styrmedel, åtgärder. AB, IVL Svenska Miljöinstitutet.
- Flory, P. J. (1955). Theory of crystallization in copolymers. *Transactions of the Faraday Society*, 51, s. 848. DOI: 10.1039/tf9555100848
- Fu, C. & Gu, L. (2013). Structures and properties of easily dyeable copolyesters and their fibers respectively modified by three kinds of diols. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(6), ss. 3964-3973. DOI: 10.1002/app.38633
- Geyer, B., Röhner, S., Lorenz, G. & Kandelbauer, A. (2014). Synthesis of ethylene terephthalate and ethylene naphthalate (PET-PEN) block-co-polyesters with defined surface qualities by tailoring segment composition. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(17).
- Hayes, D. J. (1992). Melt-bondable fibers for use in nonwoven web. Google Patents.
- Jacquel, N., Freyermouth, F., Fenouillot, F., Rousseau, A., Pascault, J. P., Fuertes, P. & Saint-Loup, R. (2011). Synthesis and properties of poly (butylene succinate): Efficiency of different transesterification catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 49(24), ss. 5301-5312.
- Jun, H. W., Chae, S. H., Park, S. S., Myung, H. S. & Im, S. S. (1999). Relationship between sequence distribution and transesterification of PEN/PET random/block copolyesters. *Polymer*, 40(6), ss. 1473-1480.
- Kim, S. W., Lim, J. C., Kim, D. J. & Seo, K. H. (2004). Synthesis and characteristics of biodegradable copolyesters from the transesterification of poly (butylene adipate-co-succinate) and poly (ethylene terephthalate). *Journal of applied polymer science*, 92(5), ss. 3266-3274.
- Kint, D. P. R., Alla, A., Deloret, E., Campos, J. L. & Muñoz-Guerra, S. (2003). Synthesis, characterization, and properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(1,4-butylene succinate) block copolymers. *Polymer*, 44(5), ss. 1321-1330. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00938-2
- Kint, D. P. R. & Muñoz-Guerra, S. (2003). Modification of the thermal properties and crystallization behaviour of poly (ethylene terephthalate) by copolymerization. *Polymer international*, 52(3), ss. 321-336.

- Kondratowicz, F. Ł. & Ukielski, R. (2009). Synthesis and hydrolytic degradation of poly(ethylene succinate) and poly(ethylene terephthalate) copolymers. *Polymer Degradation and Stability*, 94(3), ss. 375-382. DOI: 10.1016/j.poly-mdegradstab.2008.12.001
- Koning, C., Van Duin, M., Pagnouille, C. & Jerome, R. (1998). Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 23(4), ss. 707-757.
- Kulkarni, N. G., Avadhani, C. & Sivaram, S. (2004). Efficient method for recycling poly(ethylene terephthalate) to poly(butylene terephthalate) using transesterification reaction. *Journal of applied polymer science*, 91(6), ss. 3720-3729.
- Kurian, J. V. (2005). A new polymer platform for the future—Sorona® from corn derived 1, 3-propanediol. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(2), ss. 159-167.
- Kurzrock, T. & Weuster-Botz, D. (2010). Recovery of succinic acid from fermentation broth. *Biotechnology letters*, 32(3), ss. 331-339.
- Leisch, H., Morley, K. & Lau, P. C. (2011). Baeyer-Villiger monooxygenases: more than just green chemistry. *Chemical reviews*, 111(7), ss. 4165-4222.
- Lewis, C. L. & Spruiell, J. E. (2006). Crystallization of 2-methyl-1,3-propanediol substituted poly(ethylene terephthalate). I. Thermal behavior and isothermal crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(4), ss. 2592-2603. DOI: 10.1002/app.22786
- Liu, H., Xu, Y., Zheng, Z. & Liu, D. (2010). 1,3-Propanediol and its copolymers: research, development and industrialization. *Biotechnology journal*, 5(11), s. 1137.
- Ma, D., Zhang, G., Huang, Z. & Luo, X. (1998). Synthesis and chain structure of ethylene terephthalate-ε-caprolactone copolyesters. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 36(16), ss. 2961-2969.
- Malek, F., Mejjatti, A. E., Harit, T., Riahi, A., Khiari, R. & Bouabdallah, I. (2014). Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters. *eXPRESS Polymer Letters*, 8, ss. 544-553. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.58
- Montgomery, D. C. (2013). 4.4 Statistical Interference of Two Samples. I *Statistical quality control: a modern introduction*. Hoboken, N.J: Wiley, ss. 133-146.
- Otera, J. (1993). Transesterification. *Chemical reviews*, 93(4), ss. 1449-1470. DOI: 10.1021/cr00020a004
- Palm, D., Kiørboe, N. & Elander, M. (2015). Nordic textile reuse and recycling: Increased collection, sorting, reuse and recycling of used textiles in the Nordic region Summary and recommendations.

- Persenaire, O., Alexandre, M., Degée, P. & Dubois, P. (2001). Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly ( $\epsilon$ -caprolactone). *Biomacromolecules*, 2(1), ss. 288-294.
- Pinazo, J. M., Domine, M. E., Parvulescu, V. & Petru, F. (2015). Sustainability metrics for succinic acid production: A comparison between biomass-based and petrochemical routes. *Catalysis Today*, 239, ss. 17-24.
- Saint-Loup, R., Jeanmaire, T., Robin, J.-J. & Boutevin, B. (2003). Synthesis of (polyethylene terephthalate/poly $\epsilon$ -caprolactone) copolyesters. *Polymer*, 44(12), ss. 3437-3449. DOI: 10.1016/S0032-3861(03)00257-X
- Saint-Loup, R. & Robin, J.-J. (2005). Synthesis of Poly[(ethylene terephthalate)-co-( $\epsilon$ -caprolactone)]-Poly(propylene oxide) Block Copolyester by Direct Polyesterification of Reactive Oligomers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(12), ss. 1190-1198. DOI: 10.1002/macp.200500079
- Sánchez-Arrieta, N., De Ilarduya, A. M., Alla, A. & Muñoz-Guerra, S. (2005). Poly (ethylene terephthalate) copolymers containing 1, 4-cyclohexane dicarboxylate units. *European polymer journal*, 41(7), ss. 1493-1501.
- Sattler, J. H., Fuchs, M., Mutti, F. G., Grischek, B., Engel, P., Pfeffer, J., Woodley, J. M. & Kroutil, W. (2014). Introducing an In Situ Capping Strategy in Systems Biocatalysis To Access 6-Aminohexanoic acid. *Angewandte Chemie*, 126(51), ss. 14377-14381.
- Schmidt, S., Scherkus, C., Muschiol, J., Menyes, U., Winkler, T., Hummel, W., Gröger, H., Liese, A., Herz, H. G. & Bornscheuer, U. T. (2015). An Enzyme Cascade Synthesis of  $\epsilon$ -Caprolactone and its Oligomers. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(9), ss. 2784-2787. DOI: 10.1002/anie.201410633
- Siling, M. I. i. & Laricheva, T. N. (1996). Titanium compounds as catalysts for esterification and transesterification. *Russian chemical reviews*, 65(3), ss. 279-286.
- Song, H. & Lee, S. Y. (2006). Production of succinic acid by bacterial fermentation. *Enzyme and Microbial Technology*, 39(3), ss. 352-361.
- Sun, Z., Li, M., Qi, Q., Gao, C. & Lin, C. S. K. (2014). Mixed Food Waste as Renewable Feedstock in Succinic Acid Fermentation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 174(5), ss. 1822-1833. DOI: 10.1007/s12010-014-1169-7
- Tan, L., Chen, Y., Zhou, W., Li, F., Chen, L. & He, X. (2010). Preparation and biodegradation of copolyesters based on poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene glycol)/oligo (lactic acid) by transesterification. *Polymer Engineering & Science*, 50(1), ss. 76-83.
- Tang, W., Murthy, N. S., Mares, F., McDonnell, M. E. & Curran, S. A. (1999). Poly (ethylene terephthalate)-poly (caprolactone) block copolymer. I. synthesis, reactive extrusion, and fiber morphology. *Journal of applied polymer science*, 74(7), ss. 1858-1867.

- TEIJIN (u.å.-a). Chemical recycling process charts. [http://www.teijin.com/products/advanced\\_fibers/poly/specifics/ecopet-plus.html](http://www.teijin.com/products/advanced_fibers/poly/specifics/ecopet-plus.html) [2015 05-17]
- TEIJIN (u.å.-b). The meaning of “recycling” is changing. [http://www.teijin.com/products/advanced\\_fibers/poly/specifics/eco-circle.html](http://www.teijin.com/products/advanced_fibers/poly/specifics/eco-circle.html) [2015 05-17]
- Tysén, A. (2014). Through air drying: The influence of formation and pulp type on non-uniform drying and air flow.
- Ubach, J., De Ilarduya, A. M., Quintana, R., Alla, A., Rudé, E. & Muñoz-Guerra, S. (2010). Poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate) copolyesters obtained from ethylene terephthalate and isophthalate oligomers. *Journal of applied polymer science*, 115(3), ss. 1823-1830.
- UNFPA (2014). Population and sustainable development in the Post-2015 agenda. <http://www.unfpa.org/publications/population-and-sustainable-development-post-2015-agenda#sthash.RrSygcv6.dpuf> [2014 05-19]
- Urban, R. A. & Bakshi, B. R. (2009). 1, 3-Propanediol from fossils versus biomass: a life cycle evaluation of emissions and ecological resources. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(17), ss. 8068-8082.
- Wang, X.-S., Li, X.-G. & Yan, D. (2000). Thermal decomposition kinetics of poly (trimethylene terephthalate). *Polymer degradation and stability*, 69(3), ss. 361-372.
- Wei, G., Wang, L., Chen, G. & Gu, L. (2006). Synthesis and characterization of poly(ethylene-co-trimethylene terephthalate)s. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), ss. 1511-1521. DOI: 10.1002/app.23503
- Yang Qin, M. & Techno ObriChem (2014). Synthetic Fibres Raw Materials Committee Meeting at APIC 2014 Pattaya. [http://www.apic2014.com/download/SF%204%20-APIC2014\\_Global%20Fibers%20Overview.pdf](http://www.apic2014.com/download/SF%204%20-APIC2014_Global%20Fibers%20Overview.pdf) [2015 05-19]



# APPENDIX

## I. MATERIAL

Material	Fas	CAS Nummer	Inhandlat från	Användningsområde
Polyetylen(teref-talat) (PET)	Fast - granulat	25038-59-9	Scientific Poly-mer Products Inc	PET-fraktion (PETgranulat)
Polytrimetylen succinat (PTS)	Fast - granulat	28158-21-6	Scientific Poly-mer Products Inc	Reaktant för om-förestringreaktion
Polyeten succinat (PES)	Fast - granulat	25569-53-3	Scientific Poly-mer Products Inc	Reaktant för omförestringreaktion
Polykaprolakton (PCL)	Fast - granulat	24980-41-4	Scientific Poly-mer Products Inc	Poyester för om-förestringreaktion
Titanium tetrabu-tyloxid (Ti(O Bu) <sub>4</sub> )	Lösning	5593-70-4	Sigma Aldrich	Katalysator för om-förestringreaktion
Acetone, Nalge-ne®	Lösning	67-64-1	Redan befintlig i polymerlabbet	Rengöring och tork-ning av compunder
Polyeten (PE)	Fast – granulat	9003-07-0	Redan befintlig i polymerlabbet	Rengöringsmedel för Enkel-skruvsextruder
Lusin® Clean G 410	Fast – granulat	Patent	Redan befintlig i polymerlabbet	Rengöringsmedel för compunder. Klarar av temperatur 250°C-410°C
Argongas (Ar <sub>2</sub> )	Gas		Redan befintlig i polymerlabbet	Inertgas för compun-tern som förhindrar syret från att reagera och vända på reak-tionsriktningen
Kvävegass (N <sub>2</sub> )	Gas		Redan befintlig i polymerlabbet	Inertgas för DSC och TGA
Pläd Flisan, fleec-filt blå	Fiber – stickad vara		Från Rusta Borås	Bearbetad PET-frak-tion med färgämnen (PETfleece)
TAD, vävd Torkvira för pap-perstorkning	Fiber – vävd vara + urea som värmestabilisa-tor		Givet från Alban-dy International	PostkonsumentPET (PETfiber)

## II. MATERIEL

Materiel	Tillverkare	Inhandlat från	Användningsområde
<i>Micro 15cc Twin screw Compounder</i>	<i>DSM research Netherlands</i>	Redan befintlig i polymerlabbet	Omförestring av polyestrarna
DSC Q1000	TA Instrument	Redan befintlig i polymerlabbet	Analysering av $T_m$ och kristalisationsmönster
TGA Q500	TA instruments	Redan befintlig i polymerlabbet	Analysering av viktförändring vid smälta
<i>Vacucell 22, 55, 111 MMM</i>	<i>Medcenter Einrichtungen GmbH</i>	Redan befintlig i polymerlabbet	Torkning av material
Ugn		Redan befintlig på Textilhögskolan	Konstruerad till att bli en vakuumugn för att torka material
Enkel-skruvsextruder	<i>Eurodrive A, Jönköping Sweden</i>	Redan befintlig i polymerlabbet	Försök till nersmältning av PETfleece
Kvarn, <i>SM 100</i>	<i>Retch GmbH</i>	Redan befintlig i polymerlabbet	Nermalning av väven till korta fiber
Plastkoppar (100% PS)		Redan befintlig i polymerlabbet	Kemikalieblandning inför inmatning i compounder
1 ml Graduated Pasteur Pipette (engångspipetter)		Redan befintlig i polymerlabbet	Mäta upp katalysatorn, $(Ti(OBu)_4)$
Plastlåda med lock, (14l) (100% PP)	SmartStore™	Rusta, Borås	Förvaring av nermalad väv, granulatenburkar, övrigt material och vissa prover
Silvertjep	Bruksbo	Rusta. Borås	Försluta lådor och granulatenburkar med torkat polymert material i och förhindra lufttillförsel och fukt.
Rullband	Brabender GmbH & Co Germany	Redan befintlig i polymerlabbet	Rulla ut materialet som matas ut från compoundern.
Våg	PSL KERN	Redan befintlig i polymerlabbet	Väga material
Vakuumpump		Redan befintlig på Textilhögskolan	Konstruerad till att bli en vakuumugn för att torka material

### III. TORKNING

Material	Temperatur (°C)	Torktid (h)
PET-granulat	100	24
PET-fiber	100	24
PES	40	24
PCL	40	24
PTS	25	24
Prov 1-19	25	24

## IV. DSC-RESULTAT

### PETgranulat : PCL

Prov	Polymerer	mass%	Första cykeln		Andra cykeln		Tredje cykeln	
			T <sub>m</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>1</sup>	T <sub>c</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>c</sub> <sup>1</sup>	T <sub>m</sub> <sup>2</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>2</sup>
1	PET : PCL	70 : 30	241,46	32,76	180,27	30,56	218,67	22,15
			243,2	31,31	179,59	24,35	219,36	20,62
			242,58	28,32	178,21	17,2	216,93	17,4
2	PET : PCL	85 : 15	246,78	44,06	199,8	38,18	234,64	30,06
			248,07	40,98	200,52	34,83	235,87	29,48
			247,42	42,19	197,2	35,19	234,23	26,97
3	PET : PCL	92.5 : 7.5	251,64	11,37	211,81	12,23	243,49	9,58
			250,59	13,34	212,27	12,11	243,64	9,625
			250,7	11,89	210,95	10,97	242,52	9,385

### PETgranulat : PES

Pro v	Polymerer	mass %	Första cykeln				Andra cykeln		Tredje cykeln	
			T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>	T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>
4	PET : PES	70 : 30	87,57	11,52	189,26	24,3	115,66	12,66	171,21	18,93
			88,07	4,102	189,63	5,3	116,05	4,009	172,73	4,28
			87,25	6,101	191,24	8,51	117,3	7,454	171,32	7,429
5	PET : PES	85 : 15	—	—	232,59	9,517	173,83	9,81	214,21	8,103
			—	—	230,77	11,27	175,36	11,08	215,73	8,659
			—	—	231,06	11,64	172,27	10,97	213,08	8,799
6	PET : PES	92.5 : 7.5	—	—	242,09	11,77	195,97	11,69	231,92	9,613
			—	—	241,54	11,89	195,26	11,41	231,28	9,484
			—	—	241,94	10,67	195,63	19,53	231,87	8,732

PETgranulat : PTS

Prov	Polymerer	mass %	Första cykeln				Andra cykeln		Tredje cykeln	
			T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>m</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>1</sup>	T <sub>c</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>c</sub> <sup>1</sup>	T <sub>m</sub> <sup>2</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>2</sup>
7	PET : PTS	70 : 30	89,03	17,02	167,1	18,97	—	—	—	—
			89,94	16,3	168,35	19,35	—	—	—	—
			89,69	17,18	167,71	15,5	—	—	—	—
8	PET : PTS	85 : 15	—	—	230,45	36,78	161,76	25,48	211,95	25,34
			—	—	230,56	34,55	161,99	25,39	212,53	24,92
			—	—	229,96	27,11	161,26	24,57	211,26	24,74
9	PET : PTS	92.5 : 7.5	—	—	238,32	39,72	182,73	37,34	230,6	30,34
			—	—	239,19	38,01	185,96	38,57	231,87	31,7
			—	—	238,7	38,63	184,17	36,54	230,48	29,27

PETfiber : PCL

Prov	Polymerer	mass %	Första cykeln		Andra cykeln		Tredje cykeln	
			T <sub>m</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>1</sup>	T <sub>c</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>c</sub> <sup>1</sup>	T <sub>m</sub> <sup>2</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>2</sup>
10	PET : PCL	70 : 30	204,53	16,06	143,48	13,5	182,07	8,004
			204,96	17,48	143,66	14,08	183,12	10,27
			205,2	16,27	144,25	13,31	182,98	10,46
11	PET : PCL	85 : 15	220,91	24,7	176,9	23,37	210,8	18,82
			220,7	24,27	176,73	25,99	210,94	19,69
			221,06	24,31	175,65	22,82	210,31	18,24
12	PET : PCL	92.5 : 7.5	241,64	35,56	204,03	29,89	234,39	28,05
			242,23	35,24	204,2	32,89	234,5	28,52
			241,35	35,08	203,57	29,36	234,3	26,15

PETfiber : PES

Pr ov	Pol ymer er	m ass %	Första cykeln						Andra cykeln		Tredje cykeln	
			T <sub>g</sub>	ΔH <sub>g</sub>	T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>	T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>m</sub>	ΔH <sub>m</sub>
13	PE T : PE S	70 : 30	—	—	—	—	180,3	26,1	149,09	10,23	180,53	10,07
			—	—	—	—	179,56	18,18	147,89	10,57	180,76	11,32
			—	—	—	—	179,36	17,64	147,29	10,77	180,41	11,08
14	PE T : PE S	85 : 15	50,58	4,637	97,75	11,08	217,08	31,32	175,82	27,21	212,05	22,08
			49,28	3,332	96,35	3,539	218,26	29,17	176,5	25,63	212,21	21,33
			51,04	4,142	97,6	13,37	218,08	30,6	176,74	25,36	212,7	21,34
15	PE T : PE S	92.5 : 7.5			—	—	241,51	36,49	201,25	36,56	234,76	31,41
					—	—	241,34	38,8	201,39	36,13	234,24	33,38
					—	—	241,83	39,36	201,21	38,97	234,59	34,24

PETfiber : PTS

Pr ov	Poly mer er	mas s%	Första cykeln						Andra cykeln		Tredje cykeln	
			T <sub>g</sub>	ΔH <sub>g</sub>	T <sub>c</sub>	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>m</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>1</sup>	T <sub>c</sub> <sup>1</sup>	ΔH <sub>c</sub> <sup>1</sup>	T <sub>m</sub> <sup>2</sup>	ΔH <sub>m</sub> <sup>2</sup>
7	PET : PTS	70 : 30	—	—	86,23	10,3	168,38	17,33	—	—	—	—
			—	—	86,3	9,279	168,96	18,32	—	—	—	—
			—	—	85,56	9,302	168,54	23,36	—	—	—	—
8	PET : PTS	85 : 15	51,32	2,806	93,91	0,9189	215,48	24,31	161,88	19,8	200,12	19,17
			52,08	3,167	97,37	3,117	215,12	27,81	162,29	15,66	200,08	19,31
			52,05	2,772	97,97	3,872	215,67	27,41	162,99	17,12	200,7	17,62
9	PET : PTS	92.5 : 7.5	60,5	2,228	112,77	22,53	231,15	38,39	183,23	32,17	221,46	28,19
			60,58	2,277	112,31	17,66	231,58	36,01	182,34	32,94	222,04	27,64
			60,24	1,568	112,4	11,73	231,74	32,06	182,69	28,78	222,05	25,77

## PETfiber

			<i>Första cykeln</i>		<i>Andra cykeln</i>		<i>Tredje cykeln</i>	
<b>Prov</b>	<b>Polymerer</b>	<b>mass%</b>	<b>T<sub>m</sub><sup>1</sup></b>	<b>ΔH<sub>m</sub><sup>1</sup></b>	<b>T<sub>c</sub><sup>1</sup></b>	<b>ΔH<sub>c</sub><sup>1</sup></b>	<b>T<sub>m</sub><sup>2</sup></b>	<b>ΔH<sub>m</sub><sup>2</sup></b>
<b>-</b>	PETfiber	100	251,89	47,42	201,73	36	245,41	39,09
			252,48	48,18	182,24	34,58	252,18	35,98
			251,58	50,05	202,13	35,07	245,07	36,34
<b>19</b>	PETfiber_comp	100	255,3	44,32	218,47	44,71	249,9	42,19
			255,26	42,69	219,1	39,08	250,19	40,89
			255,38	44,87	219,2	40,57	250,27	41,95