

การเพิ่มแรงยึดติดระหว่างภูมิภาคที่เหนียวนำโดยปฏิกิริยาคู่ควบของเอส-โทรอะซีน
ในผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งโพลีเอสเตอร์



นายคงศักดิ์ ดอกบัว

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์โพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2537

ISBN 974-583-642-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ON ENHANCEMENT OF INTERFACIAL
ADHESION INDUCED BY COUPLING REACTION OF
S-TRIAZINE IN POLYESTER COMPOSITE



Mr. KONGSAK DOKBUA

คณาจารย์วิทยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
PROGRAM OF POLYMER SCIENCE
GRADUATE SCHOOL
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1994

ISBN 974-583-642-7

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title On Enhancement of Interfacial Adhesion Induced by
Coupling Reaction of S-triazine in Polyester composite


By Mr.Kongsak Dokbua

Department Polymer Science


Thesis Advisor Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.

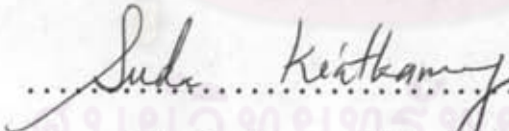
Thesis Co-advisor Group Captain Somsak Naviroj, Ph.D.


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


.....Dean of Graduate School
(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)


Thesis committee


.....Chairman
(Associate Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Associate Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Group Captain Somsak Naviroj, Ph.D.)


.....Member
(Associate Professor Sophon Roengsamran, Ph.D.)


.....Member
(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

คงศักดิ์ ดอกบัว : การเพิ่มแรงยึดติดระหว่างวัสดุที่เหนียวนำด้วยปฏิกิริยาเชื่อมของ
เอส-ไตรอะซีน ในผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งโพลีเอสเตอร์ (On Enhancement of Interfacial Adhesion
Induced by Coupling Reaction of S-triazine in Polyester Composite) อ.ที่ปรึกษา :
รศ. ดร.สุดา เกียรติกำจรวงศ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : น.อ. ดร.สมศักดิ์ นวโรจน์, 178 หน้า, ISBN
974-583-642-7

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการ และทดสอบการเพิ่มแรงยึดติดระหว่างเส้นใยมะพร้าวกับโพลีเอสเตอร์
ชนิดไม่อิ่มตัว; ซึ่งส่งผลให้สมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งสูงขึ้นจากเดิม การทดลองประกอบด้วยการศึกษาอิทธิ
พลของปริมาณลิกนินในเส้นใยมะพร้าวต่อกำลังการต้านทานการดึงของเส้นใย, การสังเคราะห์สารคู่ต่อคือ 2-ไดอัลลิล
อะมิโน-4,6-ไดคลอโร-เอส-ไตรอะซีน, การกราฟต์ผิวหน้าของเส้นใยมะพร้าวด้วยสารคู่ต่อที่สังเคราะห์ได้, การขึ้นรูป
ผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งโพลีเอสเตอร์ของเส้นใย มะพร้าวกับโพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว, การพิสูจน์ความเป็นไปได้ของ
การเกิดขึ้นของแรงยึดติดระหว่างวัสดุโดยใช้วิธีทางอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี, ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส,
และสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี และอิทธิพลของแรงยึดติดระหว่างวัสดุต่อสมบัติเชิงกลของผลิตภัณฑ์ประกอบ
แต่ง

จากผลการวิจัยพบว่าเส้นใยมะพร้าวที่เหลือปริมาณลิกนินแบบคลาส์ประมาณ 6.09 จะให้กำลัง
การต้านทานการดึงสูงที่สุด สารคู่ต่อสามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2,4,6-ไตรคลอโร-เอส-ไตรอะซีน
และไดอัลลิลอะมิโนโดยวิธีของเทอร์สตัน แรงยึดติดระหว่างเส้นใยมะพร้าวกับเมทริกซ์ของโพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว
อาจเหนียวน่าให้เกิดขึ้นได้โดยการทำให้ปฏิกิริยาเชื่อมของเส้นใยมะพร้าวที่ทำกราฟต์ของ 2-ไดอัลลิลอะมิโน-4,6-
ไดคลอโร-เอส-ไตรอะซีนมาแล้วกับโพลีเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวโดยใช้การขึ้นรูปแบบอัดที่ความดัน 2000 ปอนด์ต่อ
ตารางนิ้ว และ ที่อุณหภูมิ 50°C. ทั้งนี้ได้ทำการพิสูจน์การปรากฏของแรงยึดติดระหว่างวัสดุโดยใช้วิธีทางอินฟราเรด
สเปกโทรสโกปี (การปรากฏของพีคที่ 1567, 1640 ซม.⁻¹ และการหายไปของพีคที่ 1640 ซม.⁻¹), ดิฟเฟอเรนเชียล
เทอร์มอลอะนาไลซิส (อุณหภูมิหลอมเหลวระหว่างวัสดุที่ 170 และ 187°C.), และสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโกปี
(เส้นใยเล็ก ๆ ที่เชื่อมระหว่าง 2 วัสดุ และปรากฏการณ์ของการขาดของเส้นใยที่ตำแหน่งเดียวกัน) จึงมีความเป็นไปได้
ได้สูงที่จะสรุปว่ามีแรงยึดติดระหว่างวัสดุอยู่จริง ผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งโพลีเอสเตอร์ที่ผ่านการทำให้ปฏิกิริยาเชื่อมมา
แล้วจะให้ค่าสมบัติเชิงกลที่สูงกว่าผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งที่ไม่ได้ผ่านการทำให้ปฏิกิริยาเชื่อม หรือผ่านการทำให้ปฏิกิริยาเชื่อม
ที่ใช้ความเข้มข้นของสารคู่ต่อน้อยกว่าอย่างมีนัยสำคัญถึงความยาวของเส้นใยที่ใช้ในการวิจัยนี้ (ประมาณตั้งแต่ 1
ซม. ถึง 15 ซม.) ไม่มีผลต่อสมบัติเชิงกลของสารประกอบแต่งและปริมาณของเส้นใยมะพร้าวที่มีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 20
ถึง 30 ต่อปริมาณของโพลีเอสเตอร์ให้ค่าสมบัติเชิงกลสูงที่สุด (สูงกว่าชนิดที่ไม่ใส่เส้นใยประมาณร้อยละ 50 ของค่า
กำลังการต้านทานต่อแรงและประมาณร้อยละ 15 ของค่าโมดูลัส) ยกเว้นแต่ค่าต้านทานแรงกระแทกซึ่งแปรผันตามกับ
ปริมาณของเส้นใย

ภาควิชา..... ศึกษานวัตกรรมเทคโนโลยีชีวภาพ- โพลีเมอร์
สาขาวิชา..... วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
ปีการศึกษา..... ๒๕๓๖

ลายมือชื่อนิสิต.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

C385089 : MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD: INTERFACIAL ADHESION/COIR FIBER/REINFORCEMENT/UNSATURATED POLYESTER /COUPLING AGENT/S-TRIAZINE

KONGSAK DOKBUA : ON ENHANCEMENT OF INTERFACIAL ADHESION INDUCED BY COUPLING REACTION OF S-TRIAZINE IN POLYESTER COMPOSITE.

THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, Ph.D.,
THESIS CO-ADVISOR : GRP. CAPT. SOMSAK NAVIROJ, Ph.D., 178pp.

ISBN 974-583-642-7

The objectives of this research work are the investigation and verification of enhancement of interfacial adhesion between coir fiber and unsaturated polyester, the adhesion of which results in better mechanical properties. The present research comprises the investigation of the effect of lignin content in the coir fiber on its tensile strength; the synthesis of the coupling agent (2-diallylamino-4,6-dichloro-s-triazine); grafting onto coir fiber surface with the synthesized coupling agent; processing of polyester composites with the coir fiber and unsaturated polyester; verification of possibility existence of the interfacial adhesion by FT-IR spectroscopy; differential thermal analysis and scanning electron microscopy technique; and the effect of interfacial adhesion on its mechanical properties.

The results indicated that the highest tensile strength of the coir fiber was obtained at Klason lignin content on the coir fiber of about 6.09. The coupling agent was synthesized with 2,4,6-trichloro-s-triazine and diallylamine by Thurston's method. Interfacial adhesion between the coir fiber and the matrix of unsaturated polyester may have been obtained by introducing the coupling reaction of the coir fiber surface with the coupling agent. The unsaturated polyester composites were made by using a compression molding technique with a pressure of 2000 psi and at 50°C. The possibility of the existence of interfacial adhesion was proved by FT-IR spectroscopy (the appearance of peaks at 1567, 1640 cm⁻¹, and disappearance of peak at 1640 cm⁻¹), differential thermal analysis (melting transition temperatures of interface region at 170 and 187°C), scanning electron microscopy (micro fibrils linked between interface and the evidence of in-situ fiber fracture). The interfacial adhesion may probably occur. The presence of the coupling agent in polyester composites gave better mechanical properties than the neat ones or those with less coupling agent. Additionally, the length of the coir fiber used in this research (about 1 to 15 cm) did not affect the mechanical properties; and fiber loading of about 20 to 30% gave the highest mechanical properties (higher than the neat ones of about 50% in strength and 15% in modulus) except that the impact resistance which changed accordingly with the amount of fiber loading.

ภาควิชา เคมีสาขาวิชาโพลิเมอร์-โพลิเมอร์
สาขาวิชา วิทยาศาสตร์โพลิเมอร์
ปีการศึกษา 2536

ลายมือชื่อนิสิต Kongsak Dokbua
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา Suda Kiatkamjornwong
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Somsak Naviroj



ACKNOWLEDGMENTS

At first, I wish to express my sincere gratitude to my advisor Associate Prof. Dr.Suda Kiatkamjornwong for her guidance, advice and kindness throughout the course of this research; to my co-advisor Group Captain Dr.Somsak Naviroj for his helpful discussion and suggestion for the thesis.

Many thanks are due to the Graduate School and the Asia Glass Fiber Industry Co., Ltd. for their financial support for the research work. I am very grateful for my family, especially to my mother who gave me at all time her great love, understandings, and encouragements throughout the long years of work.

I would like to thank the following organizations for the provision of experimental facilities: Department of Chemistry, the Petroleum and Petrochemical College, and Department of Science Services.

Finally, I wish to thank the thesis committee for their comments. Thanks also go to everyone who has kindly contributed suggestions and given me moral support in the writing up of the thesis work.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT.....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
ABBREVIATION.....	xiii
CHAPTER I. INTRODUCTION.....	1
1.1 The Interest and Progress of the Polymer Composite Materials.....	1
1.2 The Potential Use of Natural Fiber as a Resource for Reinforcement in Polymer Composites.....	2
1.3 Objectives of the Research Work.....	2
1.4 Scopes of the Research Work.....	2
CHAPTER II. THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	4
2.1 Composite Materials.....	4
2.1.1 Properties.....	4
2.1.2 Classification and Characteristics of Composite Materials.....	6
2.1.3 Filled Porous Systems.....	6
2.1.4 Particle- and Fiber-Reinforced Plastics.....	9
2.1.5 Matrix and Interface Behavior.....	23
2.2 Literature Review of Natural Fiber as the Reinforcement in Polymer Composites.....	29
CHAPTER III. EXPERIMENTAL.....	32
3.1 Materials.....	32
3.2 Apparatus and Instruments.....	32
3.3 Methods.....	33
3.3.1 Extraction of the Coir Fiber.....	33
3.3.2 Delignification of the Coir Fiber.....	33
3.3.3 Determination of the Residual Lignin Content of the Coir Fiber.....	34

CONTENTS (continued)

	PAGE
3.3.4 Correlation of Tensile Properties and Residual Lignin Content of the Coir Fiber.....	35
3.3.5 Synthesis of 2-Diallylamino-4,6-dichloro-s-triazine, the Coupling Agent.....	35
3.3.6 The Coupling Reaction of Coupling Agent with the Coir Fiber.....	36
3.3.7 Copolymerization of the Coupling Agent and Styrene Monomer.....	36
3.3.8 Graft Copolymerization of Styrene Monomer onto Coir Powder Treated with the Coupling Agent.....	36
3.3.9 Treatment of the Coupling Agent on the Coir Fiber Surface.....	37
3.3.10 Preparation of The Composites.....	37
3.3.11 Differential Thermal Analysis of the Composites.....	38
3.3.12 Scanning Electron Microscopy of the Composites.....	38
3.3.13 Measurement of the Mechanical Properties.....	39
CHAPTER IV.....	43
4.1 The Coir Fiber(<i>Cocos nucifera</i> Linn.).....	43
4.2 Kappa Number and Lignin Content of the Coir Fiber.....	43
4.3 Relationship of Lignin Content and Tensile Strength of the Coir Fiber.....	45
4.4 2-Diallylamino-4,6-dichloro-s-triazine, the Coupling Agent.....	46
4.5 Proof of the Occurrence of Interfacial Adhesion between the Coir Fiber Surface and Unsaturated Polyester.....	50
4.5.1 The Coupling Reaction of the Coupling Agent onto the Coir Fiber Surface.....	52
4.5.2 Copolymerization of the Coupling Agent and Styrene.....	54
4.5.3 Graft Copolymerization of Styrene Monomer to the Coir Powder Surface Treated with the Coupling Agent.....	55
4.6 Differential Thermal Analysis (DTA) of the Coir Fiber-UP Composites.....	58

CONTENTS (continued)

	PAGE
4.7 Scanning Electron Microscopy (SEM) of the Coir Fiber-UP Composites.....	58
4.8 Mechanical Properties of the Composites.....	66
4.8.1 Tensile Properties.....	66
4.8.2 Compressive Properties.....	67
4.8.3 Flexural Properties.....	73
4.8.4 Impact Resistance.....	73
4.8.5 The Effect of the Coir Fiber Amount in the Composites.....	76
V. CONCLUSION.....	85
REFERENCES.....	87
APPENDIXES.....	92
APPENDIX A Raw Data of Mechanical Properties.....	93
APPENDIX B Determination of Kappa Number of Pulp Method.....	173
VITA.....	178


 ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Properties of Oriented Polymeric Chain Structures and Related Engineering Materials.....	18
2.2 Factors Contribution to the Work of Fracture.....	24
3.1 Chemicals.....	32
3.2 Time to Treat the Coir Fiber.....	33
3.3 Conditions of the Composite Sheets.....	38
4.1 Relationship of Klason Lignin Content and Time to Treatment.....	44
4.2 Relationship of Klason Lignin Content (%) and Tensile Properties.....	45
4.3 Assignments of the IR Spectrum of Diallyl Amine.....	47
4.4 Assignments of the IR Spectrum of Cyanuric Chloride.....	48
4.5 Assignments of the FT-IR Spectrum of the Coupling Agent.....	49
4.6 Assignments of the FT-IR Spectrum of the Coir Powder.....	51
4.7 Assignments of the FT-IR Spectrum of the Coir Powder Treated with the Coupling Agent.....	53
4.8 Assignments of the FT-IR Spectrum of the Coupling Agent-Styrene Copolymer.....	55
4.9 Assignments of the FT-IR Spectrum of Graft Copolymer of Styrene onto Coir Powder Treated with the Coupling Agent.....	57
4.10 Effect of the Coupling Agent on Tensile Properties of 20% Coir Fiber-UP Composites at Various Fiber Lengths.....	68
4.11 Effect of the Coupling Agent on Compressive Properties of 20% Coir Fiber-UP Composites at Various Fiber Lengths.....	71
4.12 Effect of the Coupling Agent on Flexural Properties of 20% Coir Fiber-UP Composites at Various Fiber Lengths.....	74
4.13 Effect of the Coupling Agent on Impact Properties of 20% Coir Fiber-UP Composites at Various Fiber Lengths.....	77
4.14 Effect of the Amount of Coir Fiber in the Composite on Mechanical Properties.....	80

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The parallel (a) and series (b) model,.....	10
2.2 Effect of filler content on glass-fiber-PPO composite tensile strength.....	17
2.3 Effect of glass-polymer interface on advancing crack,.....	24
2.4 Scheme showing filler particle embedded in a matrix resin.....	25
2.5 Scheme showing storage modulus G' and Dissipation factor $\tan \delta$ as a function of temperature for two case of filler matrix system.....	27
2.6 Effect of water (2.83 wt%) on damping in glass bead-epoxy systems ($V_f=0.3$).....	27
2.7 Effect of "active" silica filler.....	28
3.1 Dimension of tensile test specimen.....	39
3.2 Dimension of compressive test specimen.....	41
3.3 Dimension of flexural test specimen.....	42
3.4 Dimension of Izod impact test type specimen.....	42
4.1 Typical microstructure of the coir fiber	43
4.2 Relationship of Klason lignin content and tensile properties.....	46
4.3 IR spectrum of diallyl amine.....	47
4.4 IR spectrum of cyanuric chloride.....	48
4.5 FT-IR spectrum (Diffuse reflectance technique) of the coupling agent.....	49
4.6 Diffuse vs. specular component in the diffuse reflectance spectroscopy.....	50
4.7 FT-IR (diffuse reflectance technique) spectrum of the surface of treated coir powder.....	51
4.8 The simplified molecular structure of the coir powder treated with the coupling agent.....	52
4.9 FT-IR (differential diffuse reflectance technique) spectrum of the coir powder treated with the coupling agent subtracted from the spectrum of the untreated coir powder.....	53
4.10 The copolymerization reaction of styrene monomer and the coupling agent.....	54
4.11 FT-IR spectrum of 2-diallyl-4,6-dichloro-s-triazine-styrene copolymer.....	54

LIST OF FIGURES (continued)

FIGURE	PAGE
4.12 The simplified molecular structure of styrene monomer grafted onto the coir powder surface treated with the coupling agent.....	56
4.13 Diffuse reflectance technique of FT-IR of the graft copolymer of styrene onto the coir powder treated with the coupling agent.....	56
4.14 Possible structures of the coupling reaction between coir fiber surface and 2-diallylamino-4,6-dichloro-s-triazine.....	57
4.15 Differential Thermal Analysis Thermographs.....	
4.16 Scanning Electron Microscopy(SEM) of the impact fracture surface of untreated fiber-UP composite.....	59
4.17 Effect of the coupling agent and coir fiber length on tensile properties.....	69
4.18 Interfacial bond induced by the coupling reaction.....	70
4.19 Effect of the coupling agent and coir fiber length on compressive properties.....	72
4.20 Effect of the coupling agent and coir fiber length on Flexural properties.....	75
4.21 Effect of the coupling agent and coir fiber length on Impact strength.....	78
4.22 Effect of the coir fiber amount on tensile properties.....	81
4.23 Effect of the coir fiber amount on compressive properties.....	82
4.24 Effect of the coir fiber amount on Flexural properties.....	83
4.25 Effect of the coir fiber amount on Impact strength.....	84

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ABBREVIATIONS

a _T	shift factor
A	amplitudes of successive oscillation
cm	centimetre
°C	degree celcius
d	diameter
D',D''	tensile storage and loss compliances
DR	dose rate
DTA	differential thermal analysis
E	modulus
f	force
g	gram
G	shear modulus
I	initiator
in	inch
IR FT-IR	infrared Fourier transform infrared
K	rate constant
K _c	critical stress intensity factor
K _E	Einstein coefficient
ksi	kilogram force per square inch
l	length
lb	pound
mL	millilitre
mm	millimetre
MPa	megapascal
ppm	part per million
psi	pound square inch
q	heat
R _p	rate of polymerization
S	strength
S'	stress concentration factor
S.D.	standard deviation
SEM	scanning electron microscopy
T _g	glass transition temperature

ABBREVIATIONS

T_m	melting transition temperature
UP	unsaturated polyester
v	volume fraction
α	coefficient of friction
γ	surface fracture energy
ϵ	elongation
η	viscosity
τ	shear strength
σ	ultimate tensile strength
ν	Poisson ratio
ϕ	maximum packing fraction

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย