การพัฒนาผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งทดแทนไม้ที่ทนการติดไฟจากพอลิเบนซอกซาซีนอัลลอยด์

นางสาว ณัชชา กำแพงเสรี

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-5978-9

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEVELOPMENT OF FIRE RESISTANT WOOD-SUBSTITUTED COMPOSITES FROM POLYBENZOXAZINE ALLOYS

Miss Natcha Kampangsaeree

ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-5978-9

Thesis Title	DEVELOPMENT OF FIRE RESISTANT WOOD-SUBSTITUTED COMPOSITES FROM POLYBENZOXAZINE ALLOYS
By	Miss Natcha Kampangsaeree
Field of Study	Chemical Engineering
Thesis Advisor	Assistant Professor Sarawut Rimdusit, Ph.D.
Thesis Co-advisor	Nitinat Suppakarn, Ph.D.

Accepted by the Faculty of Engineering, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

..... Dean of the Faculty of Engineering

(Professor Direk Lavansiri, Ph.D.)

THESIS COMMITTEE

..... Chairman

(Professor Wiwut Tanthapanichkoon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Assistant Professor Sarawut Rimdusit, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Nitinat Suppakarn, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Siriporn Damrongsakkul, Ph.D.)

..... Member

(Bunjerd Jongsomjit, Ph.D.)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

นางสาวณัชชา กำแพงเสรี : การพัฒนาผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งทดแทนไม้ที่ทนการติดไฟจากพอลิเบนซอกซาซีนอัลลอยด์ (DEVELOPMENT OF FIRE RESISTANT WOOD-SUBSTITUTED COMPOSITES FROM POLYBENZOXAZINE ALLOYS) อาจารย์ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ศราวุธ ริมดุสิต, อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม : ดร. นิธินาถ ศุภกาญจน์, 81 หน้า. ISBN 974-17-5978-9

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งทดแทนไม้ที่ทนการติดไฟจากเมตริกซ์ที่เป็นพอลิเมอร์อัลลอยด์ระหว่างเบนซอกซาซีนเรซินและฟีนอลิกโนโวแลคเรซินและสารเติมประเภทผงไม้ยางพารา พอลิเบนซอกซาซีน (BA-a) เป็นพอลิเมอร์ในตระกูลฟีนอลิกมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น สังเคราะห์ได้ง่าย ไม่มีผลพลอยได้จากการบ่ม ค่าความหนืดก่อนการขึ้นรูปต่ำ ค่าการขยายตัวทางความร้อนใกล้ศูนย์ ค่าการดูดซึมน้ำต่ำและมีเสถียรภาพทางความร้อนสูง ในขณะที่ฟีนอลิกโนโวแลคเรซิน (P) มีคุณสมบัติที่น่าสนใจบางประการ เช่น สามารถยึดติดไม้ได้ดี ทนไฟได้ดี ไม่ปล่อยสารพิษเมื่อถูกเผาไหม้และราคาถูก วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาอัตราส่วนผสมของอัลลอยด์ระหว่างเบนซอกซาซีนและฟีนอลิกโนโวแลคเรซิน (BP) ที่เหมาะสมที่มีต่อความสามารถในการทนไฟ สมบัติทางความร้อน สมบัติทางกลและทางกายภาพที่สำคัญในการทำเป็นผลิตภัณฑ์ทดแทนไม้ โดยกำหนดปริมาณผงไม้ที่ใช้เติมเท่ากับ 50 และ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จากผลการทดลองพบว่าฟีนอลิกโนโวแลคเรซินสามารถลดอุณหภูมิปฏิกิริยาการเชื่อมโยงของเบนซอกซาซีนเรซินโดยสามารถสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ณ จุดสูงสุดของปฏิกิริยาการบ่มใน DSC thermogram ค่าดัชนีออกซิเจนของระบบที่มีการเติมผงไม้เท่ากับ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 22.7 ในระบบ BA-a เป็น 24.0 ในระบบ BP55 ค่าอัตราการเผาไหม้ลดลงจาก 18.5 มิลลิเมตรต่อนาที ในระบบ BA-a เหลือประมาณ 15 มิลลิเมตรต่อนาทีในระบบ BP55 โดยมีผงไม้ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและสามารถดับไฟได้เองในระบบ BP82 เมื่อปริมาณผงไม้เป็น 50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามค่าดัชนีออกซิเจนลดลงและค่าอัตราการเผาไหม้เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณผงไม้เพิ่มขึ้น (ผงไม้มีค่าดัชนีออกซิเจนและค่าอัตราการเผาไหม้เท่ากับ 21 และ 42.8 มิลลิเมตรต่อนาที) อุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนที่การสูญเสียมวลเท่ากับ 5 เปอร์เซ็นต์ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 271 องศาเซลเซียส ในระบบ BA-a เป็น 277 องศาเซลเซียส ในระบบ BP82 และเพิ่มขึ้นจนถึง 279 องศาเซลเซียส ในระบบ BP55 โดยมีผงไม้เท่ากับ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยที่อุณหภูมิการสลายตัวนี้จะมีค่าลดเมื่อปริมาณผงไม้เพิ่มขึ้น (ค่าอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนของไม้ยางพาราเท่ากับ 265 องศาเซลเซียสซึ่งต่ำกว่าเรซินทั้งสองที่ใช้) ส่วนค่าความเป็นเถ้า (ที่ 850 องศาเซลเซียส) ในบรรยากาศไนโตรเจนซึ่งวิเคราะห์โดยเครื่อง TGA เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 32.4 เปอร์เซ็นต์ในระบบ BA-a เป็น 35.5 เปอร์เซ็นต์ในระบบ BP82 และเพิ่มขึ้นจนถึง 36 เปอร์เซ็นต์ในระบบ BP55 โดยมีผงไม้ 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและลดลงเมื่อปริมาณผงไม้เพิ่มขึ้น (ค่าความเป็นเถ้าของไม้ยางพาราเท่ากับ 14.43 เปอร์เซ็นต์) ทั้งนี้สมบัติต่างๆ เหล่านี้จะแสดงลักษณะเด่นที่ดีในระบบ BP82 ดังนั้นอัตราส่วนผสมของพอลิเมอร์อัลลอยด์ (BP) ที่เหมาะสมคือ BP82 สำหรับค่ามอดูลัสความดัดโค้งในระบบ BP82 เมื่อผงไม้เป็น 70 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักพบว่ามีค่าประมาณ 6.38 จิกะปาสคาล ผลิตภัณฑ์ประกอบแต่งทดแทนไม้ในระบบ BP82 ที่มีผงไม้ 70 เปอร์เซ็นต์จึงเป็นระบบที่เหมาะสมที่ทำให้ผลิตภัณฑ์มีการทนไฟและสามารถใช้เป็นวัสดุก่อสร้างได้

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....

ปีการศึกษา.....2547.....

ลายมือชื่อนิสิต.....ณัชชา กำแพงเสรี.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

#4570302621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEY WORD: POLYBENZOXAZINE / WOOD COMPOSITE / FIRE RESISTANT

NATCHA KAMPANGSAEREE : DEVELOPMENT OF FIRE RESISTANT WOOD-SUBSTITUTED COMPOSITES FROM POLYBENZOXAZINE ALLOYS. THESIS ADVISOR : ASSISTANT PROFESSOR SARAWUT RIMDUSIT, Ph.D., THESIS CO-ADVISOR : NITINAT SUPPAKARN, Ph.D., 81 pp. ISBN 974-17-5978-9.

This research aims to develop a fire resistant wood-substituted composite from matrices based on polymer alloys between benzoxazine resin and phenolic novolac resin and to use *hevea brasiliensis* woodflour as a filler. Polybenzoxazine (BA-a), polymer based on phenolic resin, possesses some outstanding properties such as its ease of synthesis, no by-products released from the curing process, low A-stage viscosity, near-zero shrinkage, low water absorption, and high thermal stability. Whereas the benefits of phenolic novolac resin are high compatibility with wood, outstanding fire resistance, no toxic by-product from burning, and its low cost. The objectives of this work are to investigate the effects of the benzoxazine/phenolic novolac alloy (BP) composition on fire resistant, thermal, significant mechanical and physical properties for making the wood-substituted composites. The experimental results reveal that phenolic novolac resin can substantially reduce the curing temperature of the neat benzoxazine resin as seen from the shift of the curing peak maximum temperature in the DSC thermogram. The value of a limiting oxygen index (LOI) at 70% by weight of woodflour is raised from 22.7 in BA-a to about 24.0 in BP55. The rate of burning reduce from 18.5 mm/min in the BA-a to about 15 mm/min in the BP55 with 70% by weight of woodflour. Moreover, the wood composite is self-extinguishable in the BP82 with 50% by weight of woodflour. However the LOI decreased while the rate of burning increased with increasing wood content (LOI and the rate of burning of woodflour are 21 and 42.8 mm/min respectively). The degradation temperature (at 5% weight loss) rapid increase from 271°C in the BA-a to 277°C in the BP82 and also up to 279°C in the BP55 with 70% by weight of woodflour. Moreover, the degradation temperature decreases with increasing of woodflour (the degradation temperature of *hevea brasilliensis* woodflour is 265°C which less than both of used resins). The char yield (at 850°C) in nitrogen atmosphere, by analysis from TGA, rapid up from 32.4% in the BA-a to 35.5% in the BP82 and raise to 36% in the BP55 at the 70% by weight of woodflour and decrease with increasing woodflour content (the char yield of *hevea brasilliensis* woodflour is 14.43%). The optimum composition of polymer alloys is BP82 since it shows excellent characteristics over the alloys prepared from other benzoxazine/phenolic novolac ratio. For the flexural modulus of system in the BP82 at 70% by weight of woodflour is about 6.38 GPa. The wood composites in the BP82 at the woodflour content of 70% by weight rendered a wood-substituted composite systems of suitable fire-resistant characteristics for potential as a construction material.

Department.....Chemical Engineering... Student's signature.....Natcha kampangsaeree.....

Field of study....Chemical Engineering..... Advisor's signature.....

Academic year .....2004..... Co-advisor's signature.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The present research receives partial financial support from Industry University Joint Research Project of Center of Excellence in Particle Technology.

The author would like to express sincere gratitude to my advisor and co-advisor, Assistant Professor Dr. Sarawut Rimdusit and Dr. Nitinat Supakarn. With their vision, intelligence, guidance, and kindness throughout the course of this research. I wish to thank the thesis committee for their comments.

Furthermore, thanks are due to the Thai Polycarbonate Co., Ltd. (TPCC), and Yoo-nyuan Industrial Co., Ltd, Thailand for their raw materials support. Many thanks are extended to all organization that had generously supported testing facilities. They are Mettler-Toledo (Thailand) Limited for the kind support in the use of thermogravimetric analysis from Mr. Wut Tachakaseambundit, Sales Engineering Laboratory Division of the company, Department of Science, Chulalongkorn University for the use of Limiting Oxygen Index analyzer, and Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University for the use of a scanning electron microscope in this study.

Additionally, thanks to everyone who has contributed suggestion and great help in writing up of this thesis work. Thanks to all my friends and everyone in the particle technology and material processing, and the polymer engineering laboratory, Chulalongkorn University, for their discussion and friendly encouragement.

Finally, I would like to extend my appreciation to my parents who give their unfailing love, understanding, and generous encouragement during my studies.

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TABLE OF CONTENTS

PAGE

ABSTRACT (THAI)..... iv

ABSTRACT (ENGLISH).....v

ACKNOWLEDGEMENTS.....vi

TABLE OF CONTENTS.....vii

LIST OF FIGURES.....x

LIST OF TABLES.....xii

CHAPTER

I INTRODUCTION.....1

1.1 General Introduction.....1

1.2 The Purposes of the Present Study.....4

II THEORY.....5

2.1 Wood Composite.....5

2.2 Fire Resistant Wood Composites.....6

2.3 Thermosetting Resins.....13

2.4 Benzoxazine Resin.....13

2.5 Phenolic Resin.....14

2.6 Wood.....16

III LITERATURE REVIEWS.....20

IV EXPERIMENT.....24

4.1 Materials.....24

4.2 Benzoxazine Resin Preparation.....24

4.3 Phenolic Novolac Resin Preparation.....25

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TABLE OF CONTENTS (Cont.)

PAGE

4.4 Benzoxazine/Phenolic Novolac Binary Mixture Preparation (BP Resins).....26
4.5 Woodflour Preparation 26
4.6 Processing Method of Wood Composites.....27
4.7 Processing Window Determination.....28
4.8 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....28
4.9 Density Measurement.....28
4.10 Limiting Oxygen Index Determination.....29
4.11 Rate of Burning Evaluation.....29
4.12 Heat of Combustion Determination.....30
4.13 Thermogravimetric Analysis.....30
4.14 Dynamic Mechanical Analysis.....30
4.15 Flexural Property Measurement.....31
4.16 Water Absorption.....32
4.17 Interfacial Bonding Examination 32

V RESULTS AND DISCUSSION.....33
5.1 Characterization of Polybenzoxazine Alloys.....33
5.2 Process of Molding Compounds of Polybenzoxazine Alloys.....36
5.3 Properties of Polybenzoxazine Alloys.....37
5.4 Properties of Woodflour-filled BP Alloys.....40

VI CONCLUSIONS.....69

REFERENCES.....71

APPENDICES.....73
Appendix A Benzoxazine/Phenolic Novolac Alloy Characterization 73

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TABLE OF CONTENTS (Cont.)

PAGE

Appendix B Flammability Characterization of Woodflour-filled Benzoxazine/Phenolic Novolac Alloys.....76

Appendix C Thermal Characterization of Woodflour-filled Benzoxazine/Phenolic Novolac Alloys.....78

Appendix D Mechanical Characterization of Woodflour-filled Benzoxazine/Phenolic Novolac Alloys.....79

Appendix E Physical Characterization of Woodflour-filled Benzoxazine/Phenolic Novolac Alloys 80

VITA.....81

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

2.1 Schematic representation of thermal degradation of polymers 10
2.2 Synthesis of benzoxazine resin.....14
2.3 Synthesis and molecular structure of phenolic novolac resin 15
2.4 Basic wood elements from largest to smallest.....16
2.5 Molecular structure of cellulose.....17
2.6 Molecular structure of lignin.....18
2.7 Molecular structure of hemicellulose.....19
4.1 Preparation of bifunctional benzoxazine resin (BA-a)..... 25
4.2 Preparation of phenolic novolac resin.....26
4.3 The wood composite process.....27
5.1 DSC thermograms of BP binary mixtures.....45
5.2 Relationship between curing enthalpy and phenolic novolac mass fraction in the binary mixtures.....46
5.3 Extraction of BP Alloys in chloroform/methanol (70/30)..... 47
5.4 Processing window of BP binary mixtures at heating rate of 2°C/min.....48
5.5 DSC thermograms of woodflour-filled BP91 at three different woodflour content...49
5.6 Effect of curing time on woodflour-filled BP91 at 50% by weight of woodflour content at isothermal curing temperature of 160°C.....50
5.7 Heat of combustion of BP alloys.....52
5.8 TGA thermograms of BP alloys.....53
5.9 Degradation temperature of BP alloys.....54
5.10 DSC thermograms showing glass-transition temperature of BP alloys.....55
5.11 Limiting oxygen index (LOI) of woodflour-filled BP alloys at three filler contents...57
5.12 Rate of burning of woodflour-filled BP alloys at two different filler contents.....58

LIST OF FIGURES (Continued)

FIGURE **PAGE**

5.13 Heat of combustion of woodflour-filled BP82.....59
5.14 (a) TGA experiment of woodflour-filled BP alloys at 50% by weight of woodflour content.....60
5.14 (b) TGA experiment of woodflour-filled BP alloys at 70% by weight of woodflour content.....61
5.15 Char yield of woodflour-filled BP alloys.....62
5.16 Degradation temperature of woodflour-filled BP alloys.....63
5.17 Flexural modulus of woodflour-filled BP alloys.....64
5.18 Flexural strength of woodflour-filled BP alloys.....65
5.19 Storage modulus of woodflour-filled BP alloys as a function of temperature at 70% by weight of woodflour content.....66
5.20 Loss modulus of woodflour-filled BPalloys as a function of temperature at 70% by weight of woodflour content.....67
5.21 SEM micrograph of the fracture surface.....68

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

2.1 Ambient temperature limiting oxygen index (LOI) values for some important materials.....7
2.2 Glass transition temperature and melting temperature of some polymers.....9
2.3 Decomposition temperature and char yield of some polymeric materials.....11
5.1 Limiting oxygen index (LOI) of BP alloys compared with typical matrices for wood composites.....51
5.2 The flexural modulus and strength of BP alloys.....56

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย