

**STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF CONTEMPORARY
COMPOSITES**



Jirawut Junkasem

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2008

512024

Thesis Title: Study on the mechanical properties of contemporary composites
By: Jirawut Junkasem
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pitt Supaphol

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the
Degree of Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet
..... College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

Nantaya Yanumet
.....
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Pitt Supaphol
.....
(Assoc. Prof. Pitt Supaphol)

Ratana Rujiravanit
.....
(Assoc. Prof. Ratana Rujiravanit)

Anuvat Sirivat
.....
(Assoc. Prof. Anuvat Sirivat)

Ittipol Jangchud
.....
(Assoc. Prof. Ittipol Jangchud)

ABSTRACT

4482001063: Polymer Science Program

Jirawut Junkasem: Studies on Mechanical Properties of
Contemporary Composites.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Pitt Supaphol 119 pp.

Keywords: Mechanical properties/ Composites/ Nanocomposite Nanofibers

Composites are materials that their properties are obtained synergistically from their constituents. Due to the wide variety of materials, myriad combinations of materials can be chosen to arrive at composite materials of diverse properties. In this work, composites are classified into three types, depending on the size of reinforcing materials. The first type is macro-composite, in which the size of the reinforcing fillers is greater than 100 micrometers. The second type is micro-composite, in which the size of the reinforcing fillers is in the micrometer to sub-micrometer range. The third type is nano-composite, in which the size of the reinforcing fillers is less than 100 nanometers.

For the macro-composite system investigated in this work, four types of natural fibers from roselle plant (*Hibiscus sabdariffa* L.), i.e., (1) bast fibers (BF; the weight ratio of bast/core fibers = 100/0), (2) core fibers (Core; the weight ratio of bast/core fibers = 0/100), (3) whole-stalk fibers (WS; the weight ratio of bast/core fibers = 40/60), and (4) core-added whole-stalk fibers (WC; the weight ratio of bast/core = 20/80), were used as reinforcing fillers in injection-molded isotactic polypropylene (iPP) composites. Processibility and mechanical properties of the resulting composites were investigated against the types and the mean sizes of the fibers. The results showed that the highest mechanical properties were observed when BF was incorporated. When WS fibers were used, moderate mechanical properties of the resulting composites were realized. The optimal contents of the WS fibers and the maleic anhydride-grafted iPP compatibilizer that resulted in an improvement in some of the mechanical properties of the resulting composites were 40 and 7 wt %, respectively.

For micro-composite system investigated in this work, nylon 4, 6 nanofibers prepared from electrospinning process were used as reinforcing materials in the poly(vinyl alcohol) (PVA) composite films. The nylon 4, 6 as-spun fibers exhibited the average diameter about 116 nm. Successful incorporation of nylon 4, 6 as-spun fibers was verified by scanning electron microscope (SEM). The incorporation of the nylon 4, 6 nanofibers increased the Young's modulus from 54.31 MPa to 145.75 MPa and further increase with increasing the amount of nylon 4,6 nanofibers. Halpin-Tsai model was used to compare with the data from experiment. It was found that Halpin-Tsai model can be applied to predict the composite properties especially Young's modulus.

For the nano-composite system instigated in this work, another type of natural nanofillers prepared from α -chitin flakes from *Penaeus merguensis* shrimp shells (i.e., α -chitin whiskers) were used as reinforcing fillers in electrospun poly(vinyl alcohol) (PVA) nanocomposite nanofibers. The as-prepared chitin whiskers exhibited lengths in the range of 231–969 nm and widths in the range of 12–65 nm, with the average length and width being about 549 and 31 nm, respectively. Successful incorporation of the chitin whiskers within the as-spun PVA/chitin whisker nanocomposite nanofibers was verified by infrared spectroscopic and thermogravimetric methods. The incorporation of chitin whiskers within the as-spun nanocomposite fiber mats increased the Young's modulus by about 4–8 times over that of the neat as-spun PVA fiber mat. The influence of the chitin whiskers on dynamic mechanical properties and crystallization behaviour of the PVA matrix in the composites were further investigated by dynamic mechanical analysis (DMA), wide angle X-ray diffraction (WAXD), and differential scanning calorimeter (DSC). The results shown that chitin whisker incorporate in the amorphous region of the PVA and inhibit the crystallization of PVA by forming the hydrogen bonding with PVA chain leading to the reducing in the percent crystallinity of PVA.

บทคัดย่อ

จิระวุฒิ จันเกษม : การศึกษาคุณสมบัติเชิงกลของสารประกอบชนิดต่าง ๆ (Studies on Mechanical Properties of the Contemporary Composites) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. พิษณุ สุขผล 119 หน้า

วัสดุประกอบเป็นวัสดุที่มีสมบัติพิเศษซึ่งเกิดจากการรวมกันของวัสดุมากกว่า 2 ชนิดขึ้นไป เนื่องจากวัสดุประกอบสามารถเลือกใช้วัสดุใดๆก็ได้ เพื่อเป็นวัสดุหลักและวัสดุเสริมแรง ส่งผลทำให้นักวิจัยสามารถที่จะออกแบบและเลือกองค์ประกอบต่างๆ ได้อย่างอิสระ ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการแบ่งวัสดุประกอบออกเป็น 3 ประเภท ตามขนาดของวัสดุเสริมแรง ประเภทแรกเรียกว่า “แมคโครคอมโพสิต” วัสดุเสริมแรงจะมีขนาดใหญ่กว่า 100 ไมครอน ประเภทที่สองเรียกว่า “ไมโครคอมโพสิต” วัสดุเสริมแรงจะมีขนาดอยู่ในระดับ ไมครอนถึงซับไมครอน และวัสดุประกอบประเภทสุดท้ายเรียกว่า “นาโนคอมโพสิต” ซึ่งวัสดุเสริมแรงจะมีขนาดอยู่ในระดับซับไมครอนถึงนาโนเมตร

สำหรับแมคโครคอมโพสิต งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเส้นใยธรรมชาติ 4 ชนิดที่ได้มาจากต้นกระเจี๊ยบ ประกอบด้วย 1)เส้นใยส่วนเปลือก 2)เส้นใยส่วนแกน 3)เส้นใยจากต้น และ 4)เส้นใยจากต้นที่ทำการเพิ่มเส้นใยแกน เพื่อเป็นตัวเสริมแรงให้กับไอโซเทกติก พอลิโพรพิลีนที่ใช้ในงานขึ้นรูปแบบฉีด ทั้งนี้ได้ทำการศึกษา ผลของปริมาณ ขนาด และประเภทของเส้นใยกระเจี๊ยบ ผลของปริมาณสารเพิ่มความเข้ากันได้ ที่มีต่อคุณสมบัติเชิงกลและความสามารถในการขึ้นรูปชิ้นงานของวัสดุประกอบ จากการศึกษาพบว่าเส้นใยส่วนเปลือกนั้นสามารถเสริมแรงได้ดีที่สุดในขณะที่เส้นใยจากต้นนั้นสามารถเสริมแรงได้ในระดับปานกลาง เนื่องจากการใช้งานเส้นใยจากต้นนั้นง่ายที่สุด เพราะไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการแยกเส้นใย จึงได้ทำการศึกษาเพิ่ม เพื่อหาสัดส่วนที่เหมาะสม พบว่าวัสดุประกอบที่มีเส้นใยจากต้น 40 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าคุณสมบัติเชิงกลที่ดีที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าสัดส่วนของสารเพิ่มความเข้ากันได้ที่ดีที่สุด คือ 7 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ส่วนของมาโครคอมโพสิตนั้น ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เส้นใยไพลอน 4,6 ที่เตรียมด้วยวิธีการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์ ซึ่งมีขนาดเส้นใยเฉลี่ยเป็น 116 นาโนเมตร เพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุเสริมแรงให้กับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ จากการศึกษาพบว่าเส้นใยไพลอน 4,6 นั้นสามารถเพิ่มค่าคุณสมบัติเชิงกลของแผ่นฟิล์มพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ได้ดี นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังแสดงให้เห็นว่าคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุประกอบนั้นสามารถที่จะใช้สมการทางคณิตศาสตร์เพื่อทำการ

ประมาณค่าได้ ทั้งนี้สมการที่เลือกมาใช้ คือ สมการของ ฮาลปิน-ไซ (Halpin-Tsai) ซึ่งเป็นสมการที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในงานวิจัยอื่นๆ รวมถึงในอุตสาหกรรมอีกด้วย

ในส่วนของนาโนคอมโพสิตนั้น เส้นใยธรรมชาติไคติน วิสเกอร์ ซึ่งเตรียมจากเปลือกกุ้ง ได้ถูกนำมาใช้เพื่อเสริมแรงพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ ซึ่งจะเตรียมด้วยเทคนิคการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตย์ จากการศึกษาพบว่าไคติน วิสเกอร์ ที่เตรียมได้นั้นจะมีความยาวอยู่ในช่วง 231-969 นาโนเมตร และความกว้าง 12-65 นาโนเมตร ซึ่งเฉลี่ยแล้วจะมีขนาด 549×31 นาโนเมตร การตรวจสอบด้วยอินฟราเรดและเทคนิคการตรวจสอบด้วยน้ำหนักถูกนำมาใช้ เพื่อทำการยืนยันถึงความสำเร็จในการเตรียมนาโนคอมโพสิต ทั้งนี้พบว่า การเติมไคติน วิสเกอร์ ทำให้คุณสมบัติเชิงกลของวัสดุเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของพฤติกรรมการตกผลึกและคุณสมบัติเชิงกลแบบไดนามิก ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงกลแบบไดนามิก เครื่องฉายรังสีเอ็กซ์แบบมุมกว้าง และเครื่อง ดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมทรี จากการศึกษาพบว่าไคติน วิสเกอร์นั้น มีส่วนในการยับยั้งขั้นตอนการตกผลึกของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ เนื่องจากไคติน วิสเกอร์สามารถที่จะสร้างพันธะไฮโดรเจนกับพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (ซึ่งปกติแล้วพอลิไวนิลแอลกอฮอล์จะอาศัยพันธะไฮโดรเจนนี้ในการตกผลึก) ส่งผลให้ปริมาณของผลึกของพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ในวัสดุประกอบลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; and the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand.

This work was also supported in parts by the Thailand Research Fund (TRF) through the Royal Golden Jubilee PhD Program (2.L.CU/47/H.1).

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	v
Acknowledgements	vii
Table of Contents	viii
List of Tables	xi
List of Figures	xii
Abbreviations	xviii
List of Symbols	xix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II LITERATURE REVIEW	 4
 III EXPERIMENTAL	 12
 IV MECHANICAL PROPERTIES OF INJECTION-MOLDED ISOTACTIC POLYPROPYLENE/ROSELLE FIBER COMPOSITES	 17
4.1 Abstract	17
4.2 Introduction	17
4.3 Experimental	18
4.4 Results and Discussion	21
4.5 Conclusions	26
4.6 Acknowledgements	27
4.7 References	27

CHAPTER		PAGE
V	FABRICATION OF α-CHITIN WHISKER-REINFORCED POLY(VINYL ALCOHOL) NANOCOMPOSITE NANOFIBERS BY ELECTROSPINNING	42
	5.1 Abstract	42
	5.2 Introduction	42
	5.3 Experimental	44
	5.4 Results and Discussion	46
	5.5 Conclusions	51
	5.6 Acknowledgements	52
	5.7 References	52
VI	DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF α-CHITIN WHISKER-REINFORCED POLY(VINYL ALCOHOL) NANOCOMPOSITE NANOFIBERS	66
	6.1 Abstract	66
	6.2 Introduction	66
	6.3 Experimental	68
	6.4 Results and Discussion	71
	6.5 Conclusions	76
	6.6 Acknowledgements	77
	6.7 References	78

CHAPTER	PAGE
VII MECHANICAL PROPERTIES OF NYLON 4,6 NANOFIBERS - REINFORCED POLY(VINYL ALCOHOL)	95
7.1 Abstract	95
7.2 Introduction	95
7.3 Experimental	96
7.4 Results and Discussion	98
7.5 Conclusions	102
7.6 Acknowledgements	102
7.7 References	103
VIII CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	115
CURRICULUM VITAE	118

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER II		
2.1	The summarizes ζ factor for many typical geometries	8
CHAPTER IV		
4.1	The formations of as-prepared composite	28
4.2	Diameter and length of the as-prepared roselle fibers	29
CHAPTER V		
5.1	Composition of PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures	55
CHAPTER VI		
6.1	The composition of the PVA solution, PVA/chitin whiskers mixtures and solid phase	81
6.2	The percent crystallinity and glass transition temperature of composites from DSC	82
CHAPTER VII		
7.1	Surface area and porosity of nylon 4, 6 nanofibers	105
7.2	The composition of nylon 4,6 as-spun fibers from TGA	106
7.3	The Bulk density, weight fraction and volume fraction of nylon 4,6 as-spun fibers	107

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
CHAPTER II	
2.1	Applied force parallel to the fibers axis (parallel slab model) 5
2.2	Applied force perpendicular to the fibers axis (series slab model) 6
2.3	Rule-of-mixtures predictions for longitudinal (E_1) and transverse (E_2) modulus, for glass-polyester composite ($E_f = 73.7$ MPa, $E_m = 4$ GPa). Experimental data was taken from Hull (1996) 7
2.4	The set up of electrospinning process 8
CHAPTER III	
3.1	Chemical structure of the three pigments investigated: (a) quinacridone or 'Pigment Red 122', (b) phthalocyanine or 'Pigment Blue 25', and (c) diarylide or 'Pigment Yellow 83' 17
CHAPTER IV	
4.1	Lengths of as-prepared roselle (core, WS, or WC) fibers: (a) mesh <20, (b) mesh 20–30, (c) mesh 30–50, and (d) mesh >50 30
4.2	SEM images of (a) bast ($\times 100$), (b) core ($\times 100$), (c) bast ($\times 1000$), and (d) core fibers ($\times 1000$) 31
4.3	Derivative TGA spectra of roselle bast, WS, WC, and core fibers 32
4.4	(a) Tensile strength at yield, (b) elongation at yield, and (c) Young's modulus for all the as-prepared roselle fiber-reinforced iPP composite materials at a fixed fiber loading of 30 wt % 33

FIGURE		PAGE
4.5	Izod impact resistance for all the as-prepared roselle fiber-reinforced iPP composite materials at a fixed fiber loading of 30 wt %	34
4.6	SEM images of surfaces of some impact specimensof (a) bast fiber-reinforced HP500N, (b) WS (20 –50) fiber-reinforced HP500N, and (c) Core (20 –30) fiber-reinforced HP500N composites at a fixed fiber loading of 30 wt %	35
4.7	(a) Flexural strength and (b) flexural modulus for all the as-prepared roselle fiber-reinforced iPP composite materials at a fixed fiber loading of 30 wt %	36
4.8	(a) Tensile strength at yield and Young’s modulus and (b) elongation at yield and Izod impact resistance for pure and WS (20–40) fiber-reinforced iPP composites of varying fiber content (ranging from 10 to 50 wt %)	37
4.9	Flexural strength and flexural modulus for pure and WS (20–40) fiber-reinforced iPP composites of varying fiber content (ranging from 10 to 50 wt %)	38
4.10	(a) Tensile strength at yield and Young’s modulus and (b) elongation at yield and Izod impact resistance for uncompatibilized and compatibilized 40 wt % WS (20–40) fiber-reinforced iPP composites of varying MAPP content (ranging from 1 to 10 wt %)	39
4.11	Flexural strength and flexural modulus for uncompatibilized and compatibilized 40 wt % WS (20–40) fiber-reinforced iPP composites of varying MAPP content (ranging from 1 to 10 wt %)	40

FIGURE	PAGE
4.12 SEM images of surfaces of some impact specimens of 40 wt % WS (20–40) fiber-reinforced iPP composites compatibilized with (a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, and (e) 10 wt % MAPP	41

CHAPTER V

5.1 Selected TEM images of chitin whiskers from dilute suspension of chitin whiskers prepared by acid hydrolysis of chitin flakes from shells of <i>Penaeus merguensis</i> shrimps	56
5.2 The distribution of length and width of chitin whiskers from TEM.	57
5.3 Viscosity and conductivity of neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures	58
5.4 Selected SEM images of electrospun fibers from a) neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures containing b) 2.55%, c) 5.11%, d) 7.66%, e) 10.11%, f) 12.76%, g) 15.17%, h) 17.74%, and I) 25.38% of chitin whiskers. The scale bar represents 5 μm . The average fiber diameter of these fiber mats was 175, 185, 210, 216, 213, 216, 218, 216, and 214 nm, respectively	59
5.5 The statistical analysis of diameter of as-spun nanofibers from a) neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures containing b) 2.55%, c) 5.11%, d) 7.66%, e) 10.11%, f) 12.76%, g) 15.17%, h) 17.74%, and I) 25.38% of chitin whiskers. The scale bar represents 5 μm . The average fiber diameter of these fiber mats was 175, 185, 210, 216, 213, 216, 218, 216, and 214 nm, respectively	60

FIGURE	PAGE
5.6 FT-IR spectra of electrospun fiber mats and solution-cast films from a) neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures containing b) 2.55%, c) 5.11%, d) 7.66%, e) 10.11%, f) 12.76%, g) 15.17%, h) 17.74%, and I) 25.38% of chitin whisker	61
5.7 Derivative TGA thermograms of electrospun fiber mats and solution-cast films from a) neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures containing b) 2.55%, c) 5.11%, d) 7.66%, e) 10.11%, f) 12.76%, g) 15.17%, h) 17.74%, and I) 25.38% of chitin whisker as well as j) as-prepared chitin whiskers	62
5.8 Tensile strength, Young's modulus, elongation at break, and thickness of electrospun fiber mats from neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures containing 2.55% to 25.38% of chitin whisker	63
5.9 Tensile strength, Young's modulus, elongation at break, and thickness of solution-cast films from neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures containing 2.55% to 25.38% chitin whisker	64
5.10 Specific tensile strength and specific Young's modulus of electrospun fiber mats and solution-cast films from neat PVA solution and PVA/chitin whiskers mixtures containing 2.55% to 25.38% of chitin whisker	65

CHAPTER VI

6.1 SEM micrograph of the nanocomposite nanofibers of (a) neat PVA, (b) 2.51 wt%, (c) 4.87 wt%, (d) 7.12 wt%, (e) 9.25 wt%, and (f) 11.38 wt% of chitin whisker	83
6.2 Picture Image (2D-WAXD) of all samples from the X-Ray Diffraction	84

FIGURE	PAGE
6.3 WAXD patterns of the nanocomposite films and nanofibers of (a) neat PVA, (b) 2.51 wt%, (c) 4.87 wt%, (d) 7.12 wt%, (e) 9.25 wt%, and (f) 11.38 wt% of chitin	85
6.4 The deconvolution of XRD pattern of neat-PVA film and 11.38 wt.% chitin whiskers film	86
6.5 The relative percent crystallinity of the PVA in films and fibers from the WAXD results	87
6.6 The relationship between storage modulus and temperature of films and fibers	88
6.7 Compare storage modulus (E') between neat-PVA film and electrospun fibers	89
6.8 $\tan \delta$ versus temperature	90
6.9 The relationship between glass transition temperature and amount of added chitin whiskers as determined by the maximum in $\tan \delta$ for both films and electrospun fibers. Lines drawn to guide the eye	91
6.10 The first heating DSC of films and electrospun fibers	92
6.11 Percent Crystallinity of PVA from the first heating scan of DSC	93
6.12 The cooling and second heating scan of both films and electrospun fibers	94
 CHAPTER VII 	
7.1 SEM micrograph of the Nylon 4,6 nanofiber mats	108
7.2 Size distribution of nylon 4,6 nanofibers	109
7.3 SEM images show the fiber formation of nylon 4,6 in the composite films.	110

FIGURE		PAGE
7.4	Derivative TGA curve of nylon 4,6 as-spun fibers, PVA films, and all composites	111
7.5	Tensile properties of the nylon 4,6 composites	112
7.6	The experiment data was fitted by using the Halpin-Tsai model	113
7.7	XRD results of nylon 4,6 as-spun fibers, PVA film, and all composites	114

ABBREVIATIONS

iPP	isotactic polypropylene
MAPP	maleic anhydride-grafted isotactic polypropylene
MFR	melt-flow rate
PVA	poly(vinyl alcohol)
DH	degree of hydrolysis
BF	bast fibers
WS	whole-stalk fibers
WC	core-added whole-stalk fibers
ASTM	american society for testing and materials
SEM	scanning electron microscope
TEM	transmission electron microscope
FT-IR	fourier-transformed infrared spectroscopy
TGA	thermogravimetric analyzer
DMA	dynamic mechanical analysis
WAXD	wide angle x-ray diffraction
DSC	differential scanning calorimeter

LIST OF SYMBOLS

V_f	volume fraction of fiber
V_m	volume fraction of matrix
σ_1	applied stress (parallel direction)
σ_f	stress in fiber
σ_m	stress in matrix
ε_1	strain of composite in the parallel direction
ε_f	strain of fiber
ε_m	strain of matrix
E_1	modulus of composite in the parallel direction
E_f	modulus of fiber
E_m	modulus of matrix
σ_2	applied stress (transverse direction)
ε_2	strain of composite in the transverse direction
E_2	modulus of composite in the transverse direction
ζ	geometry parameter
P_c	property of a composite
P_f	property of a reinforce phase (or fiber)
P_m	property of a matrix
L	length of fiber (or whisker)
D	diameter of fiber (or whisker)
θ	scattering angle
T_g	glass transition temperature
T_m	melting temperature