# ผลกระทบของวัสดุประสานและสารเชื่อมขวางที่มีต่อความใสและความแข็งแรงชอง โพลิเอสเตอร์เสริมแรงด้วยใยแก้ว



นางลาวศศิธร ชจรวงศ์ไพศาล

วิทยานิพนธ์นี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีโพลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2536

ISBN 974-582-482-8

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# EFFECTS OF SIZING AGENTS AND CROSSLINKING AGENTS ON TRANSPARENCY AND STRENGTH OF GLASS FIBER REINFORCED POLYESTER

Miss Sasithorn Khajornwongpaisarn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Engineering

Polymer Technology Program

Graduate School

Chulalongkorn University

1993

ISBN 974-582-482-8

Copyright of the Graduate School, Chulalongkorn University

Thesis Title	Effects of Sizing Agents and Crosslinking
	Agents on Transparency and Strength of Glass
	Fiber Reinforced Polyester.
Ву	Miss Sasithorn Khajornwongpaisarn
Department	Petro - Polymer (Inter - Program)
Thesis advisor	Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Group Captain Somsak Naviroj, Ph.D.
Accepted b	y the Graduate School, Chulalongkorn University
in Partial Fulfill	ment of the Requirements for the Master's Degree.
	Lavon Vojiallays Dean of Graduate School
	or Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)
Thesis Committee	
	phel 2
	Chairman
(Associa	te Professor Phichai Tovivich, Ph.D.)
	Tanlay Thesis Advisor
(Associa	te Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)
	Amodelle Thesis Co-Advisor
(Group	Captain Somsak Naviroj, Ph.D.)
Duan	ohm Chantanasini Member

(Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)

# พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

ศคิธร ชจรวงศ์ไพศาล : ผลกระทบชองวัสดุประสาน และสารเชื่อมชวางที่มีต่อความใสและ ความแข็งแรงของโพลิเอสเตอร์เสริมแรงด้วยใยแก้ว (EFFECTS OF SIZING AGENTS AND CROSSLINKING AGENTS ON TRANSPARENCY AND STRENGTH OF GLASS FIBER REINFORCED POLYESTER) อาจารย์ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ศุภวรรณ ตันตยานนท์, นาวาอากาศเอก ดร.สมศักดิ์ นะวิโรจน์, 112 หน้า. ISBN 974-582-482-8

การวิจัยนี้ได้ศึกษาวัสดุประสานที่ประกอบด้วยวัสดุที่ก่อให้เกิดฟิล์ม 3 ชนิด คือ ฟูมาริคแอซิด โพลิเอสเตอร์อีมัลชั่น และ มาเลอิกแอนไฮไดรด์ โพลิเอสเตอร์อีมัลชั่น และ วัสดุที่ก่อให้เกิดฟิล์มผสม ระหว่างโพลิเอสเตอร์อีมัลชั่นทั้งสองชนิดกับ โพลิ(ไวนิล อะซิเตด)อีมัลชั่น เพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปร ต่างๆ ได้แก่ ชนิดและปริมาณของวัสดุที่ก่อให้ เกิดฟิลมต่อคุณลักษณะของใยแก้ว ความใส และ ความแข็ง แรงของโพลีเอสเตอร์เสริมแรงด้วยใยแก้วควบคู่ไปกับอิทธิพลของตัวเชื่อมขวาง 2 ชนิด คือ สไตรีน์ และ เมธิลเมธาไครเลตที่ใช้ผสมกับโพลิเอสเตอร์เรซิ่นในการขึ้นรูป ซึ่งในการขึ้นรูปโดยใช้สไตรีนเป็น ตัวเชื่อมขวางพบว่าใยแก้วที่ใช้โพลิเอสเตอร์อีมัลชั่นทั้งสองชนิดเป็นวัสดุที่ก่อให้เกิดฟิล์ม จะให้ชื้นงานที่มี ความสามารถในการผ่านของแสงประมาณ 86% โดยที่ 0.5% ฟูมาริคแอซิด โพลิเอสเตอร์อีมัลชั่น และ 3.5% มาเลอิกแอนไฮไดรด์ โพลิเอสเตอร์อีมัลชั่น จะให้ชิ้นงานที่มีความแข็งแรงเชิงกลสูงที่สุด การขึ้นรูปที่ใช้เมมธิลเมธาไครเลตเป็นตัวเชื่อมขวางพบว่า ใยแก้วที่ใช้โพลิเอลเตอร์อีมัลชั่นทั้งสองชนิด เป็นวัสดุที่ก่อให้เกิดฟิล์ม จะให้ชิ้นงานที่มีความสามารถในการผ่านของแสงประมาณ 87% โดยที่ 5.0% ของโพลิเอสเตอร์อีมัลชั่นทั้งสองชนิดจะให้ชิ้นงานที่มีความแข็งแรงเชิงกลสูงที่สุด ์ โพลิ(ไวนิล อะซิเตด) อีมัลชั่นเข้ากับโพลิเอสเตอร์อีมัลชั่นทั้งสอง พบว่าชิ้นงานที่ได้จะมีความสามารถใน การผ่านของแสงและความแข็งแรงเชิงกลต่ำลง ดังนั้นวัสดุที่ก่อให้เกิดฟิล์มที่เหมาะสมสำหรับการขึ้นรูป ชื้นงานโพลิเอสเตอร์เสริมแรงด้วยใยแก้วในงานวิจัยนี้คือ 5.0% มาเลอิกแอนไฮไดรด์ โพลิเอสเตอร์ อีมัลชั้น โดยใช้เมธิลเมธาไครเลตเป็นตัวเชื่อมขวาง

ภาควิชาส.ร	เลาบารีชาฝีโดรเดม - ผอสีเมอร์
สาขาวิชา	เตลโญโลยเผอริเลอร์
ปีการศึกษา	2535

ลายมือชื่อนิสิต คิดรร ขารระดัโผสาล ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา คิวพเน ตโมตเทมเก ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม # # C105120 : MAJOR POLYMER TECHNOLOGY

\*\*SIZING AGENT/ GLASS FIBER/ REINFORCED PLASTICS/ UNSATURATED POLYESTER

SASITHORN KHAJORNWONGPAISARN: EFFECTS OF SIZING AGENTS AND CROSSLINKING AGENTS ON TRANSPARENCY AND STRENGTH OF GLASS FIBER REINFORCED POLYESTER. THESIS ADVISOR: ASSO. PROF. SUPAWAN TANTAYANON, PH.D., GROUP CAPTAIN SOMSAK NAVIROJ, PH.D. 112 pp. ISBN 974-582-482-8

In this research, sizing agents that composed of three types of film-forming agents : polyester emulsion from fumaric acid and maleic anhydride and the effect of added PVAc emulsion were studied. The effect of types and quatity of film-forming agents on characteristics of glass fibers, transparency and strength of glass fibers reinforecd polyester were investigated combine with the effect of two types of crosslinking agent, styrene and methyl methacrylate (MMA), that mixed with polyester in the fabrication. By using styrene as crosslinking agent and both of the polyester emulsion as film-forming agents, the laminates have 86% light transmission. At 0.5% fumaric acid and 3.5% maleic anhydride polyester emulsion, the laminates have highest strength. By using MMA as crosslinking agent and both of the polyester emulsion as film-forming agents, the laminates have 87% light transmission. At 5.0% of both of the polyester emulsion, the laminates have highest strength, When 5.0% PVAc emulsion was added with both of the polyester emulsion, the light transmission and strength of the laminates were reduced. Therefore, the most suitable film-forming agent for the laminates in this research was 5.0% polyester emulsion from maleic anhydride by using methyl methacrylate as crosslinking agent.

ภาควิชา 💆 🗸 🗸	1013स्त्रीकरावयं - ८०३।201
สาขาวิชา	<i>ตดใจโลยี เออ</i> ∃เลอ3
ปีการศึกษา	2535

ลายมือชื่อนิสิต 🔝	69522200012
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา	ADMIA OTHORENEM
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่ว	Wen and to

#### **ACKNOWLEDGEMENT**

The author wishes to express her sincere gratitude and appreciation to her advisor, Associate Professor Dr. Supawan Tantayanon and to her co-advisor, Group Captain Dr. Somsak Naviroj, for their invaluable guidance, advice, kindness, and encouragement throughout the course of this thesis, and for their kindness and helpfulness in the preparation and corrections throughout the writing up of her thesis.

The author also wishes to thank to Associate Professor Dr. Phichai Tovivich, and Dr. Nuanphun Chantarasiri for serving as chairman and member of this thesis committee, respectively.

All instruments, equipment and chemicals used in this research were made available by the financial support from Graduate School and Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University whose contribution is greatly appreciated. Her sincere thanks are also dued to Dr. Hilderberto Nava, Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Asia Glassfiber Industries Co., Ltd., Fiber Panel Co., Ltd., Technical Department of Thai Airways International Ltd., Hoechst Thai Ltd., Multi-purpose Trading Co., Ltd., Photometric and Thermometric Laboratory of The Industrial Metrology Testing Service Center, Siam Chemical Industry Co., Ltd., and Union Carbide Thailand ltd. for providing the starting materials and the laboratory facilities.

Finally, she would like to thank her parents for their patience, support and encouragement over the many years spent on this study. Consequently, I dedicate this thesis to them.

#### CONTENT

Pag	ge
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGEMENT	vi
LIST OF TABLES	хi
LIST OF FIGURES x:	ii
CHAPTER	
I : INTRODUCTION	
1.1 Reinforced Plastics	1
1.2 Glass Fiber Reinforced Plastics	2
1.3 The Purpose of the Investigation	4
1.4 Literature Reviews	5
1.5 Objectives for this Study	8
II: THEORY	
2.1 Unsaturated Polyester Resins	9
2.2 Other Materials Used in the Unsaturated	
Polyester Resins	11
2.3 Crosslinking Mechanism	14
2.4 Glass Fiber	17
2.4.1 Glass Compositions	17
2.4.2 Glass Fiber Forms	19
2.4.3 Surface Treatments	22
2.4.4 Sizing Agent Compositions	24
2.5 Fabrication Processes	30
2.6 Hand Lay-up	32
2.7 Glass Fiber Reinforced Plastics Engineering	
Features	32
III: APPARATUS AND EXPERIMENT METHODS	
3.1 Apparatus	34
2.2 Chomicals	25

## CONTENT (continued)

		P	age
3.3	Experi	mental Procedures	36
	3.3.1	Synthesis of 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-	
		propoxy)phenyl]propane	36
	3.3.2	Preparation of the Chemicals Used for	
		Testing Acid Number of the Unsaturated	
		Polyester Resins	36
		3.3.2.1 Mixed Solvent	36
		3.3.2.2 Phenolphthalein Indicator	
		Solution	37
		3.3.2.3 0.1 mol/l (0.1 N) Ethyl	
		Alcoholic Potassium Hydroxide	
		Solution	3?
	3.3.3	Synthesis of Self-emulsifiable	
		Unsaturated Polyester Resin by Using	
		Fumaric Acid	37
	3.3.4	Synthesis of Self-emulsifiable	
		Unsaturated Polyester Resin by Using	
		Maleic Anhydride	38
	3.3.5	Testing Acid Number of the Unsaturated	
		Polyester Resins	38
	3.3.6	Characterization of Monomer and Polymers	39
		3.3.6.1 Infrared (IR) Measurement	39
		3.3.6.2 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	
		Measurement	39
		3.3.6.3 Differential Thermal Analysis	
		(DTA)	39
		3.3.6.4 Gas Chromatography (GC)	
		Measurement	39

### CONTENT (continued)

	P	age
	3.3.7 Preparation of an Oil-in-water Type	
	Emulsion of the Unsaturated Polyester	
	Resins as Film-forming Agents	40
	3.3.8 Preparation of Sizing Agents	40
	3.3.9 Determination of Solid Content of	
	Sizing Agents	42
	3.3.10 Determination of Moisture Content and	
	Sizing Agent Content of Glass Fibers	43
	3.3.11 Lamination of the Glass Fibers and the	
	Unsaturated Polyester Resins,	
	ALPOLIT VUP 9026	44
	3.3.12 Transparency Testing of the Laminates	46
	3.3.13 Mechanical Properties Testing of the	
	Laminates	47
IV : RESUL	LTS AND DISCUSSIONS	
4.1	Synthesis of	
	2,2-Bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	49
4.2	Synthesis of Self-emulsifiable Unsaturated	
	Polyester Resins	57
4.3	Freparation of an Oil-in-water Type Emulsion	
	of the Unsaturated Polyester Resins	67
4.4	Preparation of Sizing Agents	70
4.5	Glass Fiber Manufacturing	72
4.6	Lamination of the Glass Fibers and the	
	Unsaturated Polyester Resins, ALPOLIT VUP 9026	76
4.7	Effect of the Sizing Agents on Glass Fiber	
	Characteristics	77
4.8	Effect of the Sizing Agents and the Crosslinking	
	Agents on Transparency of the Laminates	78

### CONTENT (continued)

P	age
4.9 Effect of the Sizing Agents and the Crosslinking	
Agents on Mechanical Properties of the Laminates	84
V : CONCLUSION AND RECOMMENDATION	96
REFERENCES	99
APPENDIX	104
A. Specification of the Unsaturated Polyester	
Resin, ALPOLIT VUP 9026	105
B. Pattern of Consumption of an Unsaturated	
Polyester and Reinforced Unsaturated Polyester	
in Japan from 1985 to 1992	106
C. Pattern of Consumption of an Unsaturated	
Polyester and Reinforced Unsaturated Polyester	
in USA from 1983 to 1992	109
VITA	112

#### LIST OF TABLES

TABL	E	age
2.1	Specifications of styrene and methyl methacrylate	12
2.2	Typical properties of E, S, and D glass	18
2.3	Compositions of E glass	19
2.4	Representative commercial coupling agents	28
3.1	The recipe of sizing agent in the experiment	41
3.2	The recipe of the laminates in the experiment	44
4.1	Solubility of reactant (bisphenol A and propylene oxide)	
	and 2,2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	50
4.2	The assignment for the IR spectrum of bisphenol A	
	and 2,2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	51
4.3	The assignment for the <sup>1</sup> H-NMR spectrum of bisphenol A	54
4.4	The assignment for the H-NMR spectrum of	
	2,2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	55
4.5	The assignment for the IR spectrum of both	
	unsaturated polyester resins	61
4.6	The assignment for the H-NMR spectrum of polyester	
	from fumaric acid	64
4.7	The assignment for the H-NMR spectrum of polyester	
	from maleic anhydride	66
4.8	Specifications of the glass fibers	75
4.9	Effect of percent of triple film-forming agent and dual	
	crosslinking agent on light transmission of the	
	laminates	80
4.10	Effect of percent of triple film-forming agent and	
	dual crosslinking agent on mechanical properties on	
	the laminates	89

### LIST OF FIGURES

FIGUR	E Po	age
1.1	Schematic of glass strands surrounded with resin	3
2.1	The nature of cured polyester resins	16
2.2	Proposed reaction of coupling agent with glass surface	26
2.3	Chemical bonding to polyester resin of glass fiber	
	treated with silane	27
3.1	A setup of equipment for light transmission test	46
3.2	A setup of load and 3 supportings for flexural test	48
4.1	IR (KBr) spectrum of bisphenol A	52
4.2	IR (NaCl) spectrum of	
	2,2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	52
4.3	H NMR (CDCl <sub>3</sub> ) spectrum of bisphenol A	53
4.4	H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) spectrum of	
	2,2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	54
4.5	GC chromatogram of	
	2,2-bis[4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	56
4.6	Differential thermal analysis thermogram of	
	2,2-bisE4-(2-hydroxypropoxy)phenyl]propane	56
4.7	Determination of acid number during preparation of	
	both unsaturated polyester resins	60
4.8	IR (NaCl) spectrum of polyester from fumaric acid	62
4.9	IR (NaCl) spectrum of polyester from maleic anhydride	62
4.10	H-NHR (CDCl <sub>3</sub> ) spectrum of polyester from fumaric acid	63
4.11	H-NHR (CDCl <sub>3</sub> ) spectrum of polyester from	
	maleic anhydride	65
4.12	Differential thermal analysis thermograms of both	
	unsaturated polyester resins	67
4.13	Inversion of an emulsion	69
4.14	The model structure showing the boundary of interface	
	layer between the surface of matrix and the glass fiber	71

### LIST OF FIGURES (continued)

FIGUR	Œ	age
4.15	The glass fiber manufacturing process	73
4.16	Glass fiber forming cake	73
4.17	Magnification of the strand of glass fiber (250X)	74
4.18	Light transmission of the laminates using styrene as	
	crosslinking agent	81
4.19	Light transmission of the laminates using	
	methyl methacrylate as crosslinking agent	82
4.20	The comparison of light transmission of the laminates	
	using dual crosslinking agent (styrene and methyl	
	methacrylate)	83
4.21	Relationship of strength to glass volume and	
	reinforcement arrangement	85
4.22	Model of microcrack tip in the fiber composites	86
4.23	Types of stress-strain curves	87
4.24	Stress-strain curve of the laminates	88
4.25	Flexural strength of the laminates using styrene as	
	crosslinking agent	90
4.26	Flexural modulus of the laminates using styrene as	
	crosslinking agent	91
4.27	Flexural strength of the laminates using	
	methyl methacrylate as crosslinking agent	93
4.28	Flexural modulus of the laminates using	
	methyl methacrylate as crosslinking agent	94