

ผลของเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว



นางสาว ศศิวิมล ศิริวิโรดม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

หลักสูตรปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-332-220-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

T ๑๑๓๖๓๐๐๒

**EFFECT OF METHYL METHACRYLATE ON THE MECHANICAL
PROPERTIES OF UNSATURATED POLYESTERS**

Miss Sasiwimol Siriwarodom

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Polymer Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic year 1998
ISBN 974-332-220-5**

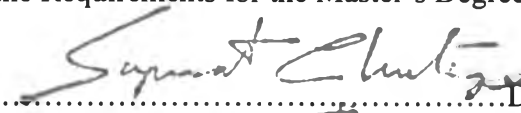
Thesis Title Effect of Methyl Methacrylate on the Mechanical Properties of
 Unsaturated Polyesters

By Miss Sasiwimol Siriwarodom

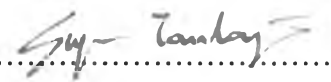
Program Polymer Science


Thesis Advisor Assistant Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.

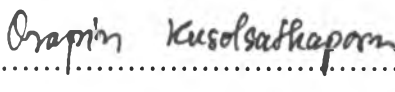
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree


.....Dean of Graduate School
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

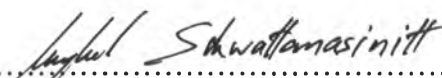
Thesis Committee


.....Chairman
(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)


.....Thesis Advisor
(Assistance Professor Nuanphun Chantarasiri, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Mrs. Orapin Kusolsathaporn)


.....Member
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)


.....Member
(Dr. Mongkol Sukwattanasinit, Ph.D.)

ศศิวิมล ศิริวิโรดม : ผลของเมทิลเมทาคริเลตต่อสมบัติเชิงกลของพอลิเอสเตอร์ชนิด
ไม่อิ่มตัว (EFFECT OF METHYL METHACRYLATE ON THE MECHANICAL
PROPERTIES OF UNSATURATED POLYESTERS) อ.ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. นवलพรรณ
จันทร์ศิริ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : นางอรพิน กุศลสถาพร; 61 หน้า. ISBN 974-332-220-5.

งานวิจัยนี้เป็นการเตรียมออร์โททาลิกและไอโซทาลิกพอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัวที่มีน้ำหนัก
โมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 3,000 และ 10,000 ตามลำดับ จากนั้นได้เตรียมออร์โททาลิกและไอโซทาลิกพอลิ
เอสเตอร์เรซินชนิดไม่อิ่มตัว โดยนำออร์โททาลิกพอลิเอสเตอร์และไอโซทาลิกพอลิเอสเตอร์ที่เตรียมได้
มาละลายในของผสมระหว่างสไตรีนมอนอเมอร์และ เมทิล เมทาคริเลต อัตราส่วนโดยน้ำหนักของ
พอลิเอสเตอร์ชนิดไม่อิ่มตัว : สไตรีนมอนอเมอร์ : เมทิล เมทาคริเลต ที่ใช้คือ 65 : 35 : 0, 65 : 30 : 5,
65 : 25 : 10, 65 : 20 : 15, 65 : 15 : 20, 65 : 10 : 25 และ 65 : 0 : 35 จากการศึกษาสมบัติของพอลิ
เอสเตอร์เรซิน พบว่า การเพิ่มปริมาณเมทิล เมทาคริเลตในพอลิเอสเตอร์เรซิน ทำให้ความหนืดลดลง
เวลาที่ใช้ในการเกิดเจลและเกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวางเพิ่มขึ้น การคายความร้อนจากการเกิดปฏิกิริยา
เชื่อมขวางลดลง

จากนั้นทำการเตรียมเทอร์โมเซตพอลิเอสเตอร์เพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลและสมบัติการทนต่อ
สภาวะแวดล้อม โดยใช้เมทิลเอทิลคีโตนเปอร์ออกไซด์เป็นตัวทำให้เกิดปฏิกิริยาเชื่อมขวาง สมบัติ
เชิงกลของเทอร์โมเซตพอลิเอสเตอร์ที่ศึกษา คือ ความทนแรงดึง ความแข็ง ความทนแรงบิดงอ และ
อุณหภูมิสูงสุดในการทนต่อแรงบิดงอ พบว่าการเพิ่มปริมาณเมทิล เมทาคริเลตในพอลิเอสเตอร์เรซินทำ
ให้สมบัติการทนต่อสภาวะแวดล้อมดีขึ้นแต่สมบัติเชิงกลต่ำลง การเปลี่ยนแปลงปริมาณเมทิลเอทิล
คีโตนเปอร์ออกไซด์มีผลต่อสมบัติเทอร์โมเซตพอลิเอสเตอร์น้อยมาก อัตราส่วนของออร์โททาลิกและ
ไอโซทาลิกพอลิเอสเตอร์เรซิน ที่เหมาะสมต่อการใช้งานในอุตสาหกรรมมากที่สุด คือ 65 : 30 : 5 และ
65 : 15 : 20 ตามลำดับ

ภาควิชา
สาขาวิชา
ปีการศึกษา

ลายมือชื่อนิสิต ศศิวิมล ศิริวิโรดม
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา นवलพรรณ จันทร์ศิริ
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม นางอรพิน กุศลสถาพร

#4073417223 : MAJOR POLYMER SCIENCE

KEY WORD: UNSATURATED POLYESTER / METHYL METHACRYLATE / MECHANICAL PROPERTIES

SASIWIMOL SIRIWARODOM : EFFECT OF METHYL METHACRYLATE ON MECHANICAL PROPERTIES OF UNSATURATED POLYESTERS. THESIS ADVISOR : ASSIST. PROF. NUANPHUN CHANTARASIRI, Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : MRS. ORAPIN KUSOLSATHAPORN. 61 pp. ISBN 974-332-220-5.

This research involves the preparation of orthophthalic and isophthalic unsaturated polyesters with the average molecular weights of 3,000 and 10,000, respectively. The orthophthalic and isophthalic unsaturated polyester resins was then prepared by dissolving the obtained orthophthalic and isophthalic unsaturated polyesters in a mixture of styrene monomer and methyl methacrylate. The ratios by weight of the unsaturated polyester : styrene monomer : methyl methacrylate employed were 65 : 35 : 0, 65 : 30 : 5, 65 : 25 : 10, 65 : 20 : 15, 65 : 15 : 20, 65 : 10 : 25 and 65 : 0 : 35. From the investigation of the polyester resin's properties, it was found that the increase of methyl methacrylate in the polyester resin resulted in the decrease of the viscosity, increase of the gel time and cure time and decrease of the exothermic heat from the curing.

The thermoset polyesters was then prepared in order to study their mechanical properties and weathering resistance by using methyl ethyl ketone peroxide in the curing process. The mechanical properties of thermoset polyesters studied were tensile strength, hardness, flexural strength and heat distortion temperature. It was found that the increase of methyl methacrylate in the polyester resin resulted in the increase of the weathering resistance but decrease of the mechanical properties. Changes in the amount of methyl ethyl ketone peroxide showed small effects in the thermoset polyester's properties. The most suitable ratios of orthophthalic and isophthalic polyester resins for the industrial applications are 65 : 30 : 5 and 65 : 15 : 20, respectively.

ภาควิชา.....

ลายมือชื่อผู้พิมพ์..... *Samminai S*

สาขาวิชา.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... *Nuanphun Chantarasiri*

ปีการศึกษา..... 2541

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... *Orapin Kusolsathaporn*

ACKNOWLEDGEMENT

I would like to express my deep gratitude to Assistant Professor Dr. Nuanphun Chantarasiri, my advisor, for her consistent and tireless advice, guidance, encouragement, and helpful discussion throughout this research. In addition I wish to show my gratitude to Mrs. Orapin Kusolsathaporn, Technical manager of Eternal Resin Company who shared her precious time to give very helpful advice and guidance to my thesis. My appreciation goes to Associate Prof. Dr. Supawan Tantayanon, the chairman of this program, Professor Dr. Pattarapan Prasassarakih and Dr. Mongkol Sukwattanasinit for their useful comments, suggestions, and completion of the thesis. Appreciation are extended to Eternal Resin Company for providing the facilities in laboratory, equipments as well as chemicals and to the following people for their kind assistance: Mr. Somya Yenvaree (Assistant manager to Eternal Plastic Company), Mr. Wichein Ponsan, Mr. Sayan Buayai, Mr. Pornsan Panraksa and Mr. Banchob Puangpimai for their assistance in the preparation of polyester and the tests for polyester resins and plastics. I also thank the Graduate School of Chulalongkorn University for the partial fund for the thesis work.

My grateful thanks are also extended to all teachers, my good friend, and others, whose names are not mentioned here, for their help and kindness. Finally I wish to express my deep gratitude to my lovely family for their understanding, willpower, and helpfulness throughout this thesis.

CONTENTS

	PAGE
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENT.....	vi
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xi
LIST OF SCHEMES.....	xiii
LIST OF ABBREVIATION.....	xiv
 CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
1.1 Unsaturated Polyester Resin.....	1
1.2 Materials.....	1
1.2.1 Glycols.....	2
1.2.2 Unsaturated Acids.....	2
1.2.3 Saturated Acids.....	2
1.2.4 Monomers.....	3
1.2.5 Inhibitors.....	4
1.3 Preparation of Unsaturated Polyester Resin.....	4
1.4 Curing (Copolymerization).....	5
1.5 Literature Survey	7
1.6 Research Objectives.....	8
II EXPERIMENTAL	10
2.1 Materials and Equipments.....	10
2.2 Preparation of Unsaturated Polyester Resin.....	11
2.2.1 Orthophthalic Unsaturated Polyester Resin.....	11

2.2.2 Isophthalic Unsaturated Polyester Resin.....	13
2.3 Characterization of Unsaturated Polyester Resin.....	14
2.3.1 Viscosity Determination.....	14
2.3.2 Acid Value Determination.....	14
2.3.3 Non-volatile Content Determination.....	15
2.3.4 Gel Time Determination by using Cup Gel Test.....	15
2.3.5 SPI Gel Test.....	15
2.3.6 Molecular Weight Determination.....	15
2.4 Preparation of Thermoset Polyester.....	16
2.5 Characterization of the Thermoset Polyester.....	16
2.5.1 Tensile Strength.....	16
2.5.2 Flexural Strength.....	17
2.5.3 Hardness.....	17
2.5.4 Heat Distortion Temperature.....	17
2.5.5 Weathering Resistance.....	18
III RESULTS AND DISCUSSION.....	19
3.1 Preparation of Orthophthalic and Isophthalic Unsaturated Polyester.....	19
3.1.1 Reaction Condition.....	19
3.1.2 Molecular Weight Determination.....	20
3.2 Preparation of Orthophthalic and Isophthalic Unsaturated Polyester Resin.....	21
3.2.1 Viscosity.....	22
3.2.2 Non-volatile Content.....	22
3.2.3 Acid Value.....	22
3.2.4 Gel Time and Cure Properties.....	24
3.2.4.1 Cup Gel Test.....	24

3.2.4.2 SPI Gel Test.....	24
3.2.4.2.1 Gel Time and Cure Time.....	24
3.2.4.2.2 Exothermic Peak Temperature.....	27
3.3 Mechanical Properties of Orthophthalic Thermoset Polyester and Isophthalic Thermoset Polyester	28
3.3.1 Tensile Strength.....	28
3.3.2 Flexural Strength.....	30
3.3.3 Hardness.....	30
3.3.4 Heat Distortion Temperature.....	33
3.3.5 Weathering Resistance.....	34
3.4 Fiber Reinforced Plastic of Orthophthalic Unsaturated Polyester Resin and Isophthalic Unsaturated Polyester Resin...	37
IV CONCLUSION	39
REFERENCES.....	41
APPENDICE.....	44
APPENDIX A.....	45
APPENDIX B.....	47
APPENDIX C.....	53
VITA.....	61

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
Table 2.1 Materials used in this study.....	10
Table 2.2 Equipments used in this study.....	11
Table 2.3 Composition of starting materials in the ortho UPR formulation.....	12
Table 2.4 Composition of starting materials in the iso UPR formulation.....	14
Table 4.1 Physical and mechanical properties of FRP.....	38

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
Figure 3.1 Relationship between viscosity of UPR and weight ratio of UP : SM : MMA.....	23
Figure 3.2 Relationship between non-volatile content of UPR and weight ratio of UP : SM : MMA.....	23
Figure 3.3 Relationship between acid value of UPR and weight ratio of UP : SM : MMA.....	25
Figure 3.4 Relationship between gel time of UPR at 25°C by measured by cup gel test and weight ratio of UP : SM : MMA.....	25
Figure 3.5 Relationship between gel time of UPR at 60°C measured by SPI gel test and weight ratio of UP : SM : MMA.....	26
Figure 3.6 Relationship between cure time of UPR at 60°C and weight ratio of UP : SM : MMA.....	26
Figure 3.7 Relationship between exothermic peak temperature of UPR at 60°C and weight ratio of UP : SM : MMA.....	27
Figure 3.8 Relationship between tensile strength of ortho thermoset polyesters and weight ratio of ortho UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO.....	29
Figure 3.9 Relationship between tensile strength of iso thermoset polyesters and weight ratio of iso UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO.....	29
Figure 3.10 Relationship between flexural strength of ortho thermoset polyesters and weight ratio of ortho UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO.....	31

- Figure 3.11** Relationship between flexural strength of iso thermoset polyesters and weight ratio of iso UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO 31
- Figure 3.12** Relationship between hardness of ortho thermoset polyesters and weight ratio of ortho UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO..... 32
- Figure 3.13** Relationship between hardness of iso thermoset polyesters and weight ratio of iso UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO.. 32
- Figure 3.14** Relationship between heat distortion temperature of ortho thermoset Polyesters and weight ratio of ortho UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO..... 33
- Figure 3.15** Relationship between heat distortion temperature of iso thermoset polyesters and weight ratio of iso UP : SM : MMA at different % v/wt of MEKPO..... 34
- Figure 3.16** Weathering resistance of ortho thermoset polyesters at different ratios of Ortho UP : SM : MMA and 2.0% v/wt of MEKPO was used 35
- Figure 3.17** Weathering resistance of iso thermoset polyesters at different ratios of iso UP : SM : MMA and 2.0% v/wt of MEKPO was used 36

LIST OF SCHEMES

SCHEME	PAGE
Scheme 1.1 Preparation of unsaturated polyesters.....	5
Scheme 1.2 Preparation of a thermoset polyester.....	6
Scheme 2.1 Preparation of ortho UPR.....	12
Scheme 2.2 Preparation of iso UPR.....	13
Scheme 3.1 Preparation of ortho UP.....	20
Scheme 3.2 Preparation of iso UP.....	21

LIST OF ABBREVIATIONS

cps	centripoise
Iso	isophthalic
MEKPO	methyl ethyl ketone peroxide
MMA	methyl methacrylate
\bar{M}_w	weight-average molecular weight
N/mm ²	Newton per millimeter square
Ortho	orthophthalic
SD	standard deviation
SM	styrene monomer
SPI	Standard Committee of the Reinforced Plastics Division of the Society of the Plastics Industry
UP	unsaturated polyester
UPR	unsaturated polyester resin
% v/wt	percent volume by weight
wt %	percent by weight