TOUGHENING OF POLYBENZOXAZINE BY SILK SERICIN-g-PLA/MARL BIOCOMPOSITES

Juthamas Mahajaroensiri

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2009

Thesis Title:	Toughening of Polybenzoxazine by Silk Sericin-g-PLA/Marl Biocomposites
By:	Juthamas Mahajaroensiri
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan
	Dr. Thanyalak Chaisuwan

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

..... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

....

(Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan) (Dr. Thanyalak Chaisuwan)

....

(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya) (Asst. Prof. Artiwan Shotipruk)

.....

(Dr. Orasa Onjun)

ABSTRACT

5072006063: Polymer Science Program
Juthamas Mahajaroensiri: Toughening of Polybenzoxazine by Silk Sericin-g-PLA/Marl Biocomposites.
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan and Dr. Thanyalak Chaisuwan 188 pp.
Keywords: Silk Sericin/ Polylactide(PLA)/ Marl/Polybenzoxazine(PBZ)/ Biocomposites

Polylactide (PLA) is the most widely known biodegradable polymer in use today. Additionally, natural proteins in silk, sericin, have been increasingly used. This work emphasized the synthesis of a graft copolymer, Sericin-g-PLA, in the presence of surface treated marl as a filler, followed by blending with polybenzoxazine to harden the obtained biocomposite. Polybenzoxazine precursor was synthesized from aliphatic diamine, bisphenol-A, and paraformaldehyde by using the faster quasi-solventless approach with 88% yield. The synthesized polybenzoxazine precursor was blended with marl having surface modified by (3-aminopropyl) trimethoxy-silane. The chemical structures of the graft copolymer and polybenzoxazine precursor were confirmed by FTIR and NMR. The results from SEM revealed the better interfacial adhesion between the graft copolymer and the polymer matrix after modification surface of marl. The results of DSC and TGA techniques showed that graft copolymer filled with modified marl can lower the curing temperature of polybenzoxazine; meanwhile, the thermal stability was increasing. The effects of the polybenzoxazine content on the mechanical properties of the biocomposite, particularly flexural strength and impact strength, were exhibited that the biocomposite from 20% graft copolymer added modified marl with polybenzoxazine gave the highest flexural modulus and impact strength.

บทคัดย่อ

จุฑามาศ มหาเจริญสิริ : การเพิ่มความแข็งแรงให้กับพอลิเบนซอกซาซีนโดยใช้วัสดุคอมพอสิทชีวภาพซึ่งเตรียมได้จากกราฟโคพอลิเมอร์ของโปรตีนไหมเซริซิน, พอลิแลคไทด์, และดินสอพอง (Toughening of Polybenzoxazine by Silk Sericin-g-PLA/Marl Biocomposite) อ. ที่ปรึกษา : รศ. ดร. รัตนวรรณ มกรพันธุ์และ ดร. ธัญญลักษณ์ ฉายสุวรรณ์ 188 หน้า

ปัจจุบันพลาสติกย่อยสลายได้ เช่น พอลิแลคไทด์ถูกพัฒนาให้เหมาะสมกับการใช้งานและได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังมีพอลิเมอร์ที่ได้จากสัตว์จำพวกสารโปรตีนกาวไหมเซริซินก็ได้รับความนิยมในการใช้งานมากยิ่งขึ้นด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเน้นการสังเคราะห์โคพอลิเมอร์แบบกราฟของกาวไหมเซริซินกับพอลิแลคไทด์ โดยใช้ดินสอพองที่มีการปรับปรุงพื้นผิวมาเป็นสารเติมแต่ง จากนั้นจึงทำการผสมพอลิเบนซอกซาซีนเพื่อเพิ่มความแข็งแรงของผลิตภัณฑ์คอมพอสิทชีวภาพที่ได้ พอลิเบนซอกซาซีนในขั้นเริ่มต้นสังเคราะห์ได้จากสารไดเอมีนสายโซ่ตรง, บิสฟีนอล-เอ, และพาราฟอร์มาลดีไฮด์โดยใช้วิธีเสมือนไม่ใช้ตัวทำละลายซึ่งเป็นวิธีที่พัฒนาขึ้นใหม่ ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยลงโดยที่ได้มวลรวมของสารสังเคราะห์ในปริมาณเทียบเท่ากับการใช้วิธีเดิม (ร้อยละ 88) พอลิเบนซอกซาซีนสังเคราะห์ขั้นต้นจะถูกนำมาผสมกับดินสอพองที่ทำการปรับปรุงพื้นผิวโดยใช้สาร (3-อะมิโนโพรพิล)ไตรเมทอกซี-ไซเลน โครงสร้างทางเคมีของกราฟโคพอลิเมอร์ และพอลิเบนซอกซาซีนขั้นต้นจะถูกวิเคราะห์และยืนยันโดยใช้เครื่องฟรูเรียทรานสฟอร์มสเปกโทรสโคปี จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลกตรอนแบบส่องกราดแสดงให้เห็นว่า กราฟโคพอลิเมอร์ซึ่งมีดินสอพองที่ได้ปรับปรุงพื้นผิวเป็นสารเติมแต่งและพอลิเบนซอกซาซีนสามารถยึดติดกันได้ดีขึ้น เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิสและเทอร์โมกราวิเมทริคอะนาไลซิสถูกนำมาใช้เพื่อศึกษาระดับการบ่ม และคุณสมบัติทางความร้อนของพอลิเบนซอกซาซีนและวัสดุคอมพอสิทชีวภาพ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่ากราฟโคพอลิเมอร์ที่เติมดินสอพองซึ่งได้รับการเติมแต่งพื้นผิว จะทำให้อุณหภูมิการบ่มของสารพอลิเบนซอกซาซีนลดลงได้ ในขณะเดียวกันก็ช่วยเพิ่มคุณสมบัติทางความร้อนของวัสดุคอมพอสิทด้วย นอกจากนี้งานวิจัยยังทำการศึกษาผลของปริมาณพอลิเบนซอกซาซีน ต่อคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุคอมพอสิทโดยการทดสอบด้วยเครื่องกดโค้งงอและเครื่องรับแรงกระแทก ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าที่สัดส่วนผสมร้อยละ 20 ของกราฟโคพอลิเมอร์ที่มีดินสอพองซึ่งได้ทำการเติมแต่งพื้นผิวสามารถรับแรงในการกดโค้งงอและแรงกระแทกได้สูงที่สุด

ACKNOWLEDGEMENTS

This work would not have been possible without the assistance of the following individuals.

First of all, the author would like to give special thanks to her advisors, Assoc. Prof. Rathanawan Magaraphan for her intensive suggestions, valuable guidance, encouragement and vital help throughout this research work and Dr. Thanyalak Chaisuwan for her constructive suggestions and helpful guidance. In addition, the author deeply thanks to Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya, Asst. Prof. Artiwan Shotipruk, and Dr. Orasa Onjun for serving on her thesis committees.

The author is grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College (PPC); Ratchadapisek-sompoch Endowment, the Center for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, and Polymer Processing and Polymer Nanomaterial Research Units. The authors would also thanks the National Research Council of Thailand (NRCT) for graduate research assistant scholarship.

Special thanks go to Mr. Robert J. Wright for his recommendation and his assistance and Ms. Penwisa Pisitsak for her useful suggestions and her encouragement during the course of this work. In addition, I greatfully acknowledge all of the Petroleum and Petrochemical College's faculties who have tendered invaluable knowledge and to the college staff who willingly gave supports and encouragements.

My thanks are extended to Chul Thai Silk Co., Ltd. for the supply of silk sericin powder and Mettler Toledo Co., Ltd. for the thermal properties measurement and their staff for assistance in testing.

Finally, the author would like to take this opportunity to thank PPC Ph.D. students and all her PPC friends for their assistance, cheerfulness, creative suggestions, and encouragement. Also, the author is greatly indebted to her parents and her family for their support, love and understanding.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

CHAPTER V

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

FIGURE **PAGE**

ABBREVIATIONS

LA	Lactide
PLA	Polylactide
BZ	Benzoxazine
PBZ	Polybenzoxazine
Sericin-g-PLA	Silk sericin protein copolymer graft polylactide
SA	Silane coupling agent
S acid	Stearic acid