

## Изследване свойствата на композитни материали с органична матрица, армирани със стъклени влакна и микросфери

Маруся Любчева, Ирена Марковска, Апостол Апостолов

**Study of properties of composite materials reinforced with glass fibers and microspheres in an organic matrix:** *Developed composites based organic matrix. As of raw materials used polyester resin - matrix, glass beads - as a secondary phase and glass fiber - reinforced components. The introduction of the glass microspheres in the polyester matrix leads to an increase in the reinforcing effect of the composite. The analyzes showed an improvement of physical and mechanical properties compared with the pure matrix. Upon examination of the surface activity of the microspheres before treatment and after treatment with hydrofluoric acid (HF), was found to significantly reduce the surface cracks that weaken the strength of the fields and affects the properties of the composite materials.*

**Key words:** *glass microspheres, polyester resin, composites*

### ВЪВЕДЕНИЕ

Композиционните материали намират все по-широко приложение поради промененото разнообразие от свойства в сравнение с това на чистите матрици, както и факта, че задоволяват непрекъснато нарастващите изисквания на различни потребители. Комбинациите между матрици и вторични фази се движат в граници, определени от търсените качества на материалите – високи якостни показатели, водоустойчивост, топлопроводност, плътност, дълготрайност и др. В качеството на матрици се използват както традиционни, така и нови полимерни или неорганични материали, в качеството на вторична фаза – огромното разнообразие от органични и неорганични материали, променящи свойствата на матриците в определена посока. Продължават търсенията за разнообразяване свойствата на полиестерните полимери чрез въвеждане на по-специфични вторични фази, като напр. стъклени сфери. В последните години усилено се разработват леки композитни материали, състоящи се от органична матрица и минерални пълнители. Най-често използван и евтин материал, за матрица, се оказва полиестерната смола. Те притежават широк спектър от свойства, които задоволяват не само традиционни, но и повишени изисквания, които се налагат за новите материали. на приложение, към структурни лепила, покрития, лакове и бои. Полиестерната смола притежава добър баланс между механични и термични характеристики и устойчивост на атмосферни и химически въздействия.

В настоящата разработка са изследвани свойствата на полиестерни композити, съдържащи стъклени микросфери. Стъклените микросфери се налага все повече и в качествата на вторична фаза в полимерни композити, но технологиите и качествата на материалите все още не са детайлно изучени.

За увеличаване якостта на матрицата се въвеждат твърди неорганични частици. Те могат да предоставят умерена армировка с фрактурни енергии около 2-4 пъти по-голяма от тази на чистата матрица. Параметрите като пълнител фракция обем, размер на частиците, по отношение пълнител / матрица модул, пълнител-матрица, степен на сцепление, са проучени. Изследванията показват, че до определено процентно съдържание на частиците, вложени в матрицата, е възможно да се повиши модула на Юнг и стреса на скъсване, без да причинява паралелно снижаване якостта при счупване [1].

Като пълнители в композитите са използвани стъклени микросфери, тъй като проявяват следните свойства: ниска плътност, висока якост, ниска топлопроводимост, висока устойчивост на топлина и химично въздействие.

Коефициента на топлинно разширение, на стъклените микросфери, е по-нисък от този на полиестерната матрица. За да се променят свойствата на композитния материал може да се промени връзката между пълнителя и матрицата. Това се

постига най-добре когато полиестерната смола и стъклените микросфери са смесени. За да се повиши повърхностната адхезия пълнителите се обработват с химически агент.

Целта на настоящата работа е разработване на леки композитни материали и изследване техните физико-механични свойства.

Леките композитни материали намират приложение като топлоизолационни материали, в автомобилостроенето, лодкостроенето и космическа техника.

## **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ**

### **Материали**

За получаването на композитите бяха използвани следните материали: полиестерна смола, втвърдител, стъклени микросфери (Glass beads, unwashed/SIGMA-G9143-100G/SLBB5873V и SIGMA-G9268-250G/100M0202V) с диаметър съответно  $\varnothing$  212-300  $\mu\text{m}$  и  $\varnothing$  425-600  $\mu\text{m}$  и стъкломат. Стъклените микросфери, използвани като вторична фаза, не са първоначално повърхностно обработени от производителя. За допълнителна обработка на сферите, влизащи в състава на някои от образците, е използвана флуороводородна киселина (HF) с различна концентрация. Относителните количества на полиестерната смола, втвърдителя и използваните пълнители са показани в Таблица 1.

### **Подготовка на пробите**

Полиестерната смола, предварително се загрява до температура 30°C, в стъклена чаша и при непрекъснато разбъркване към нея се прибавя 2% втвърдител. В предварително подготвени форми, обработени с антиадхезивен състав, се полага първи лицев слой от чист полиестер. След преобразуването на течната смола в гел, върху лицевия слой се излива смес от полиестерна смола, хомогенизирана със стъклени микросфери в изследваните съотношения. След трансформирането на втория слой в гел, върху него се нанася нов чист състав на полиестер като втори лицев слой.

Полиестерната смола, предварително се загрява до температура 30°C, след което се поставя в мерителна колба количество от 10 ml. Към нея се прибавя 2% втвърдител. Към тях постепенно се добавят стъклените микросфери. Сместта се разбърква с бъркалка тип VEB MLW PRUFGERATE-WERK MEDINGEN/SITZ FREITAL MR25, за да се хомогенизира, след което се излива в предварително подготвени форми. Основата на формите е предварително обработена с разтвор на водна основа, който служи за лесното отделяне на образците от формата.

След като процесът на втвърдяване е завършен полиестерната смола се оставя да се охлади на въздух при стайна температура. За достигане на максимална здрава образците престояват в продължение на 12 часа, преди изпитание.

Стъклените микросфери, използвани за вторична фаза, не са първоначално повърхностно обработени от производителя. За допълнителна обработка на сферите, влизащи в състава на някои от образците, е използвана флуороводородна киселина (HF) с различна концентрация. Тази концентрацията е съответно 1%, 5% и 10%. След обработката им, стъклените микросфери се промиват с дестилирана вода и се сушат. Оптималната температура за сушене на пробите е 40°C, тъй като при по-ниска остават водни мехурчета в пукнатините, а при по-висока температура има опасност от спукване на полиестерната матрица.

## **МЕТОДИ**

1. Определянето на якост на удар на пробите се извършва с махалния чук на Шарпи по стандарт: ISO 179/1 fu.

2. Микроскопски анализ. Снимките, на лом, на образците са направени на микроскоп Celestron LCD Deluxe Digital Microscop-44345.

3. Якостта при опън, относителното удължение, модулът на Юнг, за композитните материали, са определени на универсален динамометър "INSTRON" модел 4203 (Англия), при скорост 100 mm/min и стайна температура. Образците са получени съгласно изискванията на стандарт на БДС 1194-88 и представляват пластини с ширина 4,3 mm, дебелина 2 mm и дължина 100 mm.

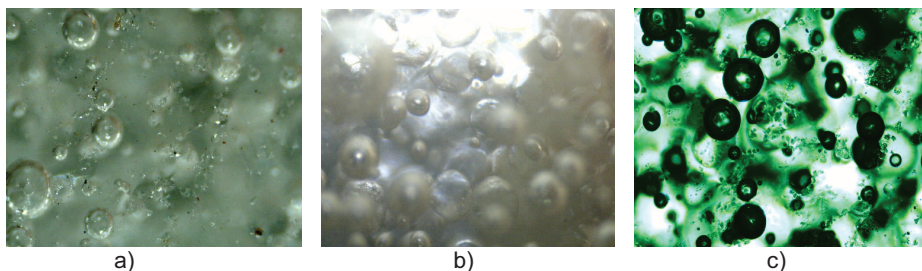
Няколко теоретични модела, за описване развитието на опън на композит, може да се намерят в литературата [2,3,4].

Таблица 1. Състави на полиестерните композити

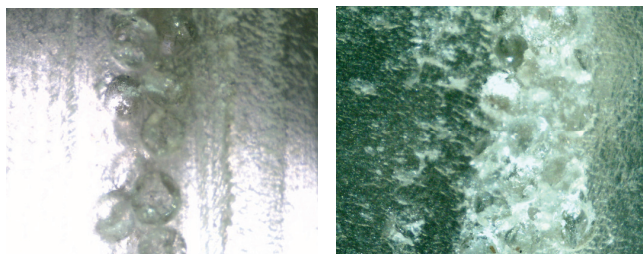
№ на пробата	Примерно обозначение	Съдържание на смола (об.единици)	Съдържание на микросфери (%)
1	ПС	10	0
2	ПС-СтМ10/300 $\mu\text{m}$	9	1
3	ПС-СтМ20/300 $\mu\text{m}$	8	2
4	ПС-СтМ30/300 $\mu\text{m}$	7	3
5	ПС-СтМ10/600 $\mu\text{m}$	9	1
6	ПС-СтМ20/600 $\mu\text{m}$	8	2
7	ПС-СтМ30/600 $\mu\text{m}$	7	3

Таблица 2. Механични свойства

Примерно обозначение	Якост при опън $\sigma, \text{MPa}$	Относително удължение $\epsilon, \%$	Модул на Young $Y, \text{MPa}$	Енергия на счупване $E_b, \text{J}$
ПС	52.50	5.350	1416.0	0.1072
ПС-СтМ10/300 $\mu\text{m}$	18.34	3.400	572.3	0.0587
ПС-СтМ20/300 $\mu\text{m}$	25.63	5.270	841.6	0.0895
ПС-СтМ30/300 $\mu\text{m}$	34.27	5.894	1619.6	0.1457
ПС-СтМ10/600 $\mu\text{m}$	10.39	2.450	460.1	0.0241
ПС-СтМ20/600 $\mu\text{m}$	21.85	3.416	610.0	0.0886
ПС-СтМ30/600 $\mu\text{m}$	30.78	5.415	1498.2	0.1248



Фиг. 1 а-с Композитен материал със стъклени микросфери, с размери: а)  $\varnothing$  212-300  $\mu\text{m}$ , б)  $\varnothing$  425-600  $\mu\text{m}$ , в)  $\varnothing$  300-600  $\mu\text{m}$



Фиг. 2 Композитен материал със стъклени микросфери и стъкломат

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработени са композитни материали на база органична матрица. В качеството на изходни суровини са използвани полиестерна смола – за матрица, стъклени микросфери – като вторична фаза и стъкломат – армиращ компонент.

Изследвани бяха тяхната твърдост, якост, и относително удължение. Определена е удараната жилавост на композитните материали. Въвеждането на стъклени микросфери в полиестерната матрица води до повишаване на подсилващият ефект на композитите. Установено е, че модулът на Юнг се повишава с повишаване количеството на стъклени микросфери. При размер на сферите  $\varnothing 300 \mu\text{m}$  се наблюдава по-чувствително повишаване на механичните свойства на композитите, спрямо тези с размер на сферите  $\varnothing 600 \mu\text{m}$ . Микроскопските снимки показват, че пространството между сферите е изцяло запълнено и не се наблюдават кухини или мехурчета. Направените анализи доказаха, че композитните материали са с по-добри физико-механичните свойства, в сравнение с чистата матрица.

При изследване на повърхностната активност на микросферите, преди обработка и след обработката им с флуороводородна киселина (HF), бе установено значително намаляване на повърхностните пукнатини, които водят до отслабване якостта на сферите и оказва влияние върху свойствата на композитните материали.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fellahi S, Chikhi N, Bakar M. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent. *J Appl Polym Sci* 2001;82(4):861–78.
- [2] Nielsen LE, Landel RF. *Mechanical properties of polymers and composites*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc; 1994.
- [3] Ferrigno TH. Principles of filler selection and use. In: Katz S, Milesky J, editors. *Handbook of fillers and reinforcement for plastics*. New York: Van Nostrand Reinhold; 1978.
- [4] M. Sañchez-Soto, P. Pager's, T. Lacorte, K. Bricen, F. Carrasco. Curing FTIR study and mechanical characterization of glass bead filled trifunctional epoxy composites. *Composites Science and Technology* 67 (2007) 1974–1985

### За контакти:

Докторант Апостол Апостолов, университет „Проф. Д-р Асен Златаров“, катедра ТВНВС, ул. К. Якимов №1, Бургас 8010, e-mail: tehnorisk@abv.bg  
доц. д-р И. Марковска, университет „Проф. Д-р Асен Златаров“, катедра ТВНВС, ул. К. Якимов №1, Бургас 8010, e-mail: imarkovska@btu.bg

**Докладът е рецензиран**