

Nghiên cứu vai trò của sợi thủy tinh S-glass đến khả năng chịu mài mòn nhiệt độ cao của vật liệu composite trên nền nhựa phenolic biến tính

Nguyễn Hữu Đạt¹, Mai Đức Huỳnh¹, Trần Hữu Trung¹, Nguyễn Thị Thu Trang¹, Trần Thị Mai¹, Nguyễn Tiến Minh¹, Đỗ Văn Hùng¹, Lương Như Hải², Nguyễn Tuấn Hồng², Nguyễn Văn Thao², Nguyễn Vũ Giang^{1*}

¹Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST)

²Trung tâm Nghiên cứu và phát triển Công nghệ cao, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST)

TỪ KHOÁ

Sợi thủy tinh
S-glass
Phenolic biến tính
Chịu mài mòn nhiệt độ cao
Composite

TÓM TẮT

Hệ thống bảo vệ nhiệt (TPS) trong hàng không – vũ trụ và quốc phòng đặt ra yêu cầu về vật liệu có khả năng chịu mài mòn ở nhiệt độ cao đồng thời duy trì tính toàn vẹn cấu trúc. Trong nghiên cứu này, vật liệu composite nền nhựa phenolic–borat biến tính (PBR) được gia cường bằng sợi thủy tinh S-glass và chế tạo bằng phương pháp ép nóng nhiều giai đoạn với hàm lượng sợi thay đổi từ 65–80% khối lượng. Các tính chất được khảo sát gồm khối lượng riêng, độ rỗng (ASTM D792, ASTM D2734), cơ tính kéo – uốn (ASTM D638, ASTM D790) và khả năng chịu mài mòn nhiệt độ cao theo tiêu chuẩn ASTM E285 sử dụng nguồn nhiệt oxy–axetylen. Kết quả cho thấy khi hàm lượng sợi tăng từ 65–75%, độ bền kéo và độ bền uốn tăng đáng kể, đạt giá trị cực đại tương ứng 356,24 MPa và 784,35 MPa, với mô đun đàn hồi 31,49 GPa. Mẫu chứa 70–75% sợi thể hiện khả năng chịu mài mòn nhiệt tối ưu, thời gian mài mòn 275,6 giây và tốc độ mài mòn thấp nhất 0,0118 mm/giây. Ảnh SEM sau thử nghiệm cho thấy cấu trúc sợi được bảo toàn, đồng thời hình thành lớp cacbon và phụ phẩm bền nhiệt phủ lên bề mặt sợi, góp phần bảo vệ vật liệu. Kết quả khẳng định vật liệu composite PBR/S-glass có khả năng chịu tải mòn nhiệt tốt trong dải hàm lượng sợi 70–75%, phù hợp ứng dụng cho các hệ thống bảo vệ nhiệt TPS hoạt động trong môi trường nhiệt độ cao.

KEYWORDS

Glass fiber
S-glass
Modified phenolic
High-temperature wear resistant
Composite

ABSTRACT

Thermal Protection Systems (TPS) in aerospace and defense applications require materials capable of withstanding extreme thermal and ablative environments while maintaining structural integrity. In this study, a phenolic–borate modified resin (PBR)-based composite reinforced with S-glass fibers was successfully fabricated via a multi-stage hot-pressing process, with fiber contents varying from 65 to 80 wt%. The investigated properties included density and porosity (ASTM D792, ASTM D2734), tensile and flexural behavior (ASTM D638, ASTM D790), and high-temperature ablative performance according to ASTM E285 using an oxy-acetylene flame source. The results indicated that as the S-glass fiber content increased from 65 to 75 wt%, the tensile and flexural strengths significantly improved, reaching maximum values of 356.24 MPa and 784.35 MPa, respectively, with an elastic modulus of 31.49 GPa. The composite containing 70–75 wt% fibers exhibited optimal ablative resistance, achieving a maximum ablation duration of 275.6 s and a minimum linear ablation rate of 0.0118 mm/s. SEM observations after the ablative test revealed well-preserved fiber integrity and the formation of a thermally stable carbonaceous layer and surface deposits on the fibers, contributing to enhanced protection against thermal degradation. These findings demonstrate that the PBR/S-glass composite possesses excellent high-temperature ablative resistance within the 70–75 wt% fiber range, making it a promising candidate material for thermal protection system (TPS) applications under extreme heat flux conditions.

1. Giới thiệu

Trong nhiều năm qua, vật liệu compozit nền nhựa nhiệt rắn gia cường sợi liên tục đã được quan tâm nghiên cứu và ứng dụng rộng rãi do kết hợp được nhiều ưu điểm như khối lượng riêng thấp, hiệu suất cơ học trên khối lượng cao, độ ổn định kích thước tốt và khả năng cách

nhật, cách điện vượt trội. Những tính chất này khiến compozit nền nhựa dần thay thế vật liệu kim loại hoặc ceramic trong các lĩnh vực công nghệ cao, đặc biệt là hàng không – vũ trụ và quốc phòng, nơi yêu cầu vật liệu vừa nhẹ vừa bền cơ học [1–4]. Trước sự phát triển của công nghệ hàng không vũ trụ, các lớp bảo vệ nhiệt (hệ thống bảo vệ nhiệt-TPS) được chế tạo vật liệu compozit cũng được quan tâm nghiên

*Liên hệ tác giả: vugiang.lit@gmail.com

Nhận ngày 30/10/2025, sửa xong ngày 06/11/2025, chấp nhận đăng ngày 10/11/2025

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.01.2026.1165>

cứu phát triển để bảo vệ tàu vũ trụ, động cơ phóng tên lửa khô nhiệt độ cực cao trong quá trình bay tốc độ cao hoặc luồng nhiệt thoát ra của động cơ phóng tên lửa.

Vật liệu chế tạo lớp bảo vệ nhiệt (TPS) là vật liệu có yêu cầu về hiệu suất cơ học trên khối lượng cao và cần có khả năng chịu nhiệt độ cao lên tới hàng ngàn độ, đồng thời duy trì cơ tính và ổn định kích thước. Cơ chế bảo vệ phổ biến là cơ chế phân hủy tạo khung xương cacbon (char zone), khi chịu tác động của luồng nhiệt mạnh, lớp nhựa bề mặt phân hủy tạo ra lớp cacbon có cấu trúc than xốp, có độ dẫn nhiệt thấp, đóng vai trò như một rào cản nhiệt ngăn chặn truyền nhiệt vào lõi đồng thời giải phóng khí hydrocarbon hấp thụ năng lượng, qua đó làm chậm quá trình truyền nhiệt và bảo vệ phần cốt bên trong [5–7]. Nhờ vậy, vật liệu có khả năng phân hủy tạo lớp bảo vệ nhiệt trở thành lựa chọn hàng đầu trong chế tạo lớp chắn nhiệt cho các ứng dụng khác nhau.

Trong các vật liệu polyme compozit ứng dụng cho lớp bảo vệ nhiệt có thể sử dụng nhựa nhiệt dẻo hoặc nhựa nhiệt rắn, tuy nhiên với lớp bảo vệ nhiệt được chế tạo từ nhựa nhiệt dẻo thường cho hiệu quả thấp, vì sau khi xảy ra quá trình than hóa ở bề mặt, lớp nhựa nhiệt dẻo nằm ngay bên dưới vùng than hóa sẽ bị nóng chảy và nhanh chóng bị cuốn đi dưới tác động của luồng khí phụt có áp suất cao, kéo theo lớp than mới hình thành [8]. Trong khi đó với nhựa nhiệt rắn như epoxy, polyimide và polybenzimidazole và nhựa phenolic được ưu tiên lựa chọn cho lớp bảo vệ nhiệt hơn do có khả năng tạo than và hấp thụ nhiệt năng khi phân hủy thành lớp cacbon và lớp khí cao. Nhựa phenolic là một trong những nhựa nền phổ biến nhất cho lớp bảo vệ nhiệt (TPS) do có khả năng tạo than đồng đều, chi phí hợp lý và khả năng chống cháy tốt. Như trong nghiên cứu của tác giả Kumar và cộng sự (2018) [6] cho thấy vật liệu compozit tiên tiến trên nền nhựa phenolic không chỉ có tính chất cơ học tốt còn có khả năng chịu tải mòn nhiệt tốt, vật liệu này có thể chịu được dòng nhiệt trên 2000 °C, với tốc độ xói mòn thấp và vẫn duy trì độ bền cấu trúc tốt trong môi trường khí phàn lực. Không chỉ giới hạn ở khả năng chịu tải mòn ở trên 2000 °C, việc bổ sung các chất độn gia cường như carbon nanotubes (CNTs), carbon nanofibers (CNFs), SiO₂, TiO₂, ... biến tính nhựa nền bằng các tác nhân chống oxy hoá như axit boric giúp nâng cao đáng kể khả năng chịu tải mòn nhiệt và độ bền oxy hóa của vật liệu [9–12]. Trong số đó, biến tính nhựa phenolic bằng tác nhân Bo (Phenolic Borate, gọi tắt PBR) được xem là giải pháp triển vọng nhất. Khi phân hủy ở nhiệt độ cao (~400 °C trở lên), Bo tham gia vào cấu trúc vòng thơm của phenolic, thay thế một phần liên kết C–O–C bằng liên kết C–B–C, đồng thời thúc đẩy sự hình thành boron oxit (B₂O₃) trong quá trình cacbon hóa [13–15]. Oxit boron hình thành trong quá trình cacbon hóa có thể ức chế sự xuất hiện của các khuyết tật như vết nứt nhỏ và lỗ rỗng, ngăn chặn hiệu quả sự xâm nhập của nhiệt vào bên trong, do đó tăng cường độ ổn định cấu trúc của vật liệu trong điều kiện oxy hóa ở nhiệt độ cao. Đặc biệt, trong số các hợp chất boron, boric axit (BA) tạo thành boron trioxide (B₂O₃) thông qua phản ứng tách nước trong quá trình cacbon hóa [16–21]. Hiệu quả bảo vệ nhiệt vượt trội của nhựa phenolic–borat được lý giải bởi năng lượng liên kết B–O (774,04 kJ/mol) lớn hơn nhiều so với liên

kết C–C (334,72 kJ/mol). Do đó, lớp xi hình thành trong quá trình phân hủy nhiệt có khả năng chống cháy, chống oxy hóa tốt hơn so với nhựa phenolic thông thường. Đây chính là ưu thế giúp BPR trở thành một hướng nghiên cứu quan trọng cho các vật liệu TPS thế hệ mới [22].

Tuy nhiên, vật liệu BPR có nhược điểm là tính chất cơ học còn hạn chế, dễ nứt gãy dưới tải cơ học. Để khắc phục, hướng nghiên cứu gia cường nhựa phenolic bằng sợi thủy tinh được nhiều tác giả quan tâm. Sợi thủy tinh có cường độ kéo, mô đun đàn hồi và khả năng chịu nhiệt cao, khối lượng riêng thấp, giúp cải thiện đáng kể tính cơ học và ổn định kích thước cho composite nền phenolic. Các nghiên cứu trước đây cho thấy composite phenolic/sợi thủy tinh có hiệu suất cơ học trên khối lượng riêng cao, độ ổn định kích thước tốt, cũng như tính cách điện – cách nhiệt ưu việt, nhờ đó đã được ứng dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp, điện tử và các cấu kiện chịu nhiệt, trọng lượng thấp nhưng tính chất cơ học cao như trong hàng không vũ trụ và lĩnh vực quốc phòng [23–25]. Đặc biệt, hiệu quả gia cường của sợi thủy tinh phụ thuộc chặt chẽ vào hàm lượng sợi trong nền nhựa. Các nghiên cứu trước cho thấy khi tăng tỷ lệ sợi trong giới hạn thích hợp, cường độ kéo và uốn của composite được cải thiện rõ rệt nhờ khả năng truyền ứng suất hiệu quả hơn giữa các pha. Cụ thể, Wyslulski và Debski (2019) [26] chỉ ra rằng khi mật độ sợi được tăng đến mức tối ưu, độ bền kéo - uốn của vật liệu tăng đáng kể, tuy nhiên, nếu vượt quá ngưỡng này, ứng suất tập trung tại các vùng giao thoa giữa sợi và nền có thể gây vi nứt nội bộ, làm suy giảm tính ổn định cơ học. Bên cạnh đó, khi hàm lượng sợi quá cao, khả năng thấm ướt của nhựa giảm, dẫn đến gia tăng độ rỗng và suy yếu liên kết nhựa–sợi. Sacevičienė và cộng sự (2019) [27] cũng chứng minh rằng sự suy giảm liên kết pha trong quá trình lão hóa có thể làm tăng độ rỗng và giảm đáng kể độ bền cơ học của vật liệu. Không chỉ tính chất cơ học, sợi thủy tinh cũng cải thiện các tính chất nhiệt và khả năng chịu tải mòn nhiệt độ cao cho vật liệu compozit [28–29]. Vì vậy, việc xác định tỷ lệ sợi thủy tinh tối ưu trong composite nền nhựa phenol borate là yếu tố quan trọng để đạt hiệu suất toàn diện. Tuy nhiên, hiện nay các nghiên cứu chỉ ra sự tương quan giữa tỷ lệ nhựa phenolic biến tính Bo và sợi thủy tinh đến các tính chất cơ học và khả năng chịu tải mòn nhiệt độ chưa được làm rõ. Đặc biệt, phần lớn các công trình chỉ dừng lại ở vật liệu có hàm lượng sợi nhỏ hơn 50%, do các hạn chế về công nghệ gia công khiến việc chế tạo vật liệu có hàm lượng sợi cao gặp nhiều khó khăn [30–33].

Do đó nghiên cứu này tập trung vào chế tạo và đánh giá tính chất của vật liệu composite bền nhiệt trên nền nhựa phenolic biến tính Bo, gia cường bằng sợi thủy tinh, thông qua công nghệ ép nóng. Nội dung chính bao gồm khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng sợi (65–80% khối lượng) đến cơ tính và khả năng chịu mài mòn nhiệt. Các thử nghiệm mài mòn nhiệt được tiến hành theo tiêu chuẩn ASTM E285-08 với nguồn nhiệt oxy–axetylen, nhằm mô phỏng môi trường mô phỏng điều kiện làm việc của vật liệu TPS. Nghiên cứu nhằm khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng sợi đến cơ tính và khả năng chịu nhiệt của composite, từ đó xác định điều kiện tối ưu cho ứng dụng trong hệ thống bảo vệ nhiệt TPS trong hàng không – vũ trụ và quốc phòng.

2. Thực nghiệm và các phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu hóa chất

Trong nghiên cứu này, các hóa chất chính sử dụng gồm phenol, formaldehyde 37 %, axit boric, dung dịch amoniac (25–28 %), ethanol và sợi thủy tinh S-glass. Phenol được cung cấp bởi hãng XiLong Scientific (Trung Quốc), có độ tinh khiết ≥ 99 %, ở dạng tinh thể màu trắng. Formalin của hãng XiLong Scientific chứa khoảng 37 % formaldehyde, có khối lượng riêng trong khoảng 1,08–1,10 g/cm³, pH từ 2,8–4,0. Axit boric (H₃BO₃) được cung cấp bởi Sigma-Aldrich (Mỹ), dạng bột tinh thể trắng, độ tinh khiết $\geq 99,5$ %, khối lượng riêng 1,44 g/cm³, tan tốt trong nước và ethanol. Dung dịch amoniac (NH₃ 25–28 %) cũng từ XiLong Scientific, có khối lượng riêng 0,90–0,91 g/cm³, mùi khai đặc trưng, được sử dụng làm xúc tác trong quá trình tổng hợp nhựa phenolic. Ethanol (C₂H₅OH, 99,7 %) của hãng Merck (Đức) có khối lượng riêng 0,789 g/cm³ (ở 20 °C) và nhiệt độ sôi 78,3 °C, được dùng làm dung môi hòa tan cũng như điều chỉnh độ nhớt của hệ nhựa trong quá trình biến tính.

Vật liệu gia cường sử dụng trong nghiên cứu là vải sợi thủy tinh SWR400 (UTEK, Trung Quốc), được dệt từ sợi thủy tinh loại S (S-glass) theo cấu trúc vuông góc. Vải sợi có định lượng và đặc tính cơ học ổn định, phù hợp cho chế tạo vật liệu compozit bền nhiệt. Các thông số kỹ thuật của vải SWR400 được trình bày trong Bảng 1.

2.2. Biến tính nhựa phenolic borat

Nhựa phenolic–borat (PBR) được tổng hợp theo tỷ lệ mol phenol : formaldehyde : axit boric = 1 : 1,2 : 0,3. Cụ thể, 235 g phenol và 243,5 g formaldehyde được cho vào bình cầu ba cổ dung tích 500 ml, có gắn thiết bị rung siêu âm, nhiệt kế và bình ngưng hồi lưu, sử dụng dung dịch amoniac (NH₃) làm xúc tác (Hình 1a). Ở giai đoạn đầu, hỗn hợp phenol–formaldehyde–NH₃ được khuấy và gia nhiệt đến 75 ± 5 °C trong 30 ± 5 phút, sau đó nâng nhiệt độ lên 80 ± 5 °C và duy trì trong 60 ± 10 phút. Trong quá trình này, dung dịch phản ứng dần chuyển từ trong suốt sang trắng đục, đồng thời nước sinh ra được loại bỏ dưới áp suất chân không (Hình 1b). Tiếp theo, 46,4 g axit boric (H₃BO₃) được bổ sung vào hệ, hỗn hợp được gia nhiệt đến 110 ± 5 °C và duy trì trong 40 ± 5 phút. Sau khi phản ứng kết thúc, nước được tách hoàn toàn trong điều kiện chân không, thu được nhựa phenol–formaldehyde biến tính Bo (PBR) có cấu trúc ổn định và độ nhớt thích hợp (Hình 1c), được sử dụng làm nhựa nền cho vật liệu compozit bền nhiệt.

2.3. Chế tạo vật liệu compozit

Vật liệu compozit được chế tạo bằng công nghệ ép nóng trên máy ép thủy lực có gia nhiệt, theo sơ đồ công nghệ thể hiện ở Hình 2. Bước 1: Trước hết, vải sợi thủy tinh S-glass được sấy ở 105 °C trong 2 giờ để loại bỏ ẩm, sau đó được thấm đều nhựa PBR với tỷ lệ sợi lần lượt là 65, 70, 75, 80 % khối lượng.

Bước 2: Ép sơ bộ với nhiệt độ 100 °C trong 60 phút, ở giai đoạn này nhựa PBR bắt đầu gel hóa, tăng dần độ nhớt. Việc duy trì ở 100 °C để

tránh hiện tượng đóng rắn quá nhanh, giúp nhựa thấm ướt đều sợi thủy tinh và loại bỏ dung môi một cách hiệu quả. Áp suất 25 MPa được áp dụng nhằm ép chặt các lớp pre-preg, đảm bảo nhựa phân bố đồng đều và hạn chế sự hình thành lỗ rỗng do bọt khí hoặc dung môi bay hơi.

Bước 3: Đồng thời tăng nhiệt độ và áp suất ép lên 165 °C và 100 MPa, khi nhiệt độ tăng cao nhựa PBR bước vào giai đoạn đóng rắn tối ưu. Duy trì phản ứng trong 150 phút đảm bảo phản ứng khâu mạch xảy ra triệt để, giúp mạng lưới polymer đạt độ bền cơ học và ổn định nhiệt cao nhất.

Bước 4: Sau khi quá trình khâu mạch hoàn tất, nhiệt độ được hạ xuống 120 °C để làm nguội từ từ, tránh sốc nhiệt và giảm ứng suất nội sinh trong vật liệu. Áp suất 75 MPa được duy trì để giữ cấu trúc nén chặt, ngăn ngừa sự giãn nở hoặc biến dạng do thay đổi nhiệt độ. Thời gian 150 phút ở giai đoạn này giúp vật liệu ổn định hoàn toàn, đạt được độ đồng nhất và ổn định kích thước tối ưu thu được vật liệu PBR/S-GF. Sau khi kết thúc chu trình, mẫu được làm nguội trong khuôn đến nhiệt độ phòng trước khi tháo ra và gia công thành các tấm thử theo kích thước tiêu chuẩn.

2.4. Các phương pháp thử nghiệm

Khối lượng riêng được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D792 bằng cân tỷ trọng điện tử. Độ xốp (Void content) được xác định theo ASTM D2734-94 dựa trên so sánh giữa khối lượng riêng thực nghiệm và khối lượng riêng lý thuyết. Được tính bằng công thức:

$$V = 100 \times \frac{T_d - M_d}{T_d}$$

Trong đó:

- V : độ xốp của vật liệu compozit, tính theo phần trăm thể tích (%);
- T_d : khối lượng riêng lý thuyết của compozit (g/cm³);
- M_d : khối lượng riêng thực nghiệm đo được (g/cm³).

Tính chất cơ học bao gồm độ bền kéo và uốn, được đo trên Shimadzu (Nhật Bản) ở tốc độ 2 mm/phút, nhiệt độ phòng, theo ASTM D638 và ASTM D790.

Thử nghiệm mài mòn nhiệt được tiến hành theo ASTM E285 với mẫu dạng tấm phẳng, thử nghiệm sử dụng dòng khí nóng ổn định được sinh ra từ phản ứng cháy oxy-axetylen. Các thông số đánh giá khả năng chịu mài mòn nhiệt của vật liệu compozit như thời gian mài mòn, tốc độ mài mòn trung bình, chỉ số cách nhiệt trung bình, hiệu suất cách nhiệt trên khối lượng riêng được ghi nhận và xác định theo tiêu chuẩn ASTM E285.

Phân tích hình thái cấu trúc được thực hiện bằng kính hiển vi quang học và hiển vi điện tử quét SEM (Jeol JSM-6510LV, Nhật Bản) để khảo sát hình thái cấu trúc vật liệu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi đến tính chất cơ-lý và đặc trưng hình thái cấu trúc

3.1.1. Ảnh hưởng tỉ lệ sợi/ nhựa đến các tính chất cơ học vật liệu PBR/S-GF

Theo lý thuyết cơ học vật liệu composite trong nghiên cứu “An Introduction to Composite Materials” của tác giả D. Hull và T. W. Clyne

đã chỉ ra rằng tính chất cơ học và hiệu quả gia cường của sợi gia cường được quyết định bởi hàm lượng sợi, khả năng tương tác giữa pha phân tán và pha gia cường. Trong đó, pha gia cường dạng sợi đóng vai trò chịu lực chính, đặc biệt là các ứng suất kéo dọc đại diện là độ bền kéo của vật liệu và pha phân tán đảm nhận nhiệm vụ truyền tải ứng suất, phân tán tải trọng và bảo vệ sợi khỏi tác động cơ học cũng như ảnh hưởng của môi trường [34]. Kết quả thực nghiệm của độ bền kéo cho thấy xu hướng phù hợp với lý thuyết cơ học vật liệu composit đã nêu với độ bền kéo, độ bền kéo tăng từ 245,12 MPa lên 356,24 MPa khi hàm lượng sợi từ 65 lên 80 % khối lượng. Tương tự như độ bền kéo, mô đun đàn hồi và độ bền uốn cũng cho thấy xu hướng tăng dần khi hàm lượng sợi gia tăng trong khoảng 65 đến 75 %, ở hàm lượng sợi 80 % các tính chất này cho thấy xu hướng giảm. Sự suy giảm tính chất này có thể do ở hàm lượng cốt sợi cao hơn, cốt sợi gia cường không được thấm ướt hoàn toàn và lượng sợi tăng cao dẫn đến sự kết tụ, giảm khả năng phân tán và truyền ứng suất tới cốt sợi gia cường. Đặc biệt, trong nghiên cứu của của tác giả Velmurugan chỉ ra rằng các điểm khuyết tật do thiếu hụt nhựa nền và sự kết tụ trở thành cơ chế phá hủy chính trong quá trình chịu tải [35,36].

3.1.2. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi đến khối lượng riêng, hàm lượng rỗng và hình thái cấu trúc của vật liệu PBR/S-GF

Giá trị khối lượng riêng của vật liệu polymer composit cốt vải sợi thủy tinh S-glass trên nền nhựa phenolic borat và các giá trị khối lượng riêng lý thuyết, độ rỗng được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 2743. Nhìn chung, khối lượng riêng lý thuyết và khối lượng riêng thực tế có xu hướng tăng dần khi hàm lượng sợi gia tăng, đây là xu hướng hợp lý do khối lượng riêng của sợi thủy tinh có giá trị ($2,51 \text{ g/cm}^3$) cao hơn so với khối lượng riêng của pha nền là nhựa PBR ($1,36 \text{ g/cm}^3$). Điều đáng chú ý là giá trị độ rỗng của vật liệu có sự biến thiên không tuyến tính, với giá trị giảm dần từ 1,435 xuống 1,158 % khi hàm lượng sợi tăng dần trong khoảng 65 đến 75 % khối lượng, một giả thiết được đưa ra để giải thích hiện tượng trên là khi hàm lượng sợi gia tăng tương đương với hàm lượng nhựa giảm, mà phản ứng đóng rắn của nhựa phenolic là phản ứng trùng ngưng điển hình do có sinh ra nước và tại nhiệt độ đóng rắn của nhựa nền, hơi nước sinh ra bị hoá hơi và tạo ra bọt khí. Khi hàm lượng sợi gia cường tăng lên đến khoảng 80 %, độ rỗng của vật liệu có xu hướng gia tăng đáng kể đạt giá trị 2,971 %. Nguyên nhân chủ yếu là do sự co rút của bó sợi thủy tinh sau khi kết thúc quá trình ép ở áp suất cao, làm phát sinh các khoảng rỗng vi mô giữa các bó sợi và pha nhựa nền. Bên cạnh đó, ở hàm lượng sợi cao, thể tích nhựa nền giảm, dẫn đến khả năng thấm ướt sợi kém, đặc biệt là trong các vùng sợi dày đặc, khiến nhựa không phân bố đồng đều trong toàn bộ cấu trúc vật liệu. Hệ quả là ứng suất nội không được truyền tải hiệu quả, gây ra hiện tượng phân tách pha giữa pha nhựa và pha sợi [35,37]. Ngược lại, ở các hàm lượng sợi thấp hơn, lượng nhựa nền PBR cao hơn giúp cải thiện khả năng thấm ướt bề mặt sợi, đảm bảo phân bố ứng suất đồng đều hơn và hạn chế hình thành các khuyết tật rỗng trong cấu trúc composite [37].

Kết quả hình thái cấu trúc được xác định thông qua phương pháp hiển vi điện tử quét SEM (Hình 5d) của mẫu GF-80 cho thấy sự tách rời

giữa pha phân tán và pha gia cường góp phần củng cố thêm cho giả định này của nhóm nghiên cứu. Trái ngược với sự bóc tách ở hàm lượng sợi cao, hình thái cấu trúc của mẫu composit với hàm lượng sợi thấp hơn cho thấy sự phân bố nhựa nền đồng đều với pha gia cường.

3.2. Khả năng chịu mài mòn nhiệt theo tiêu chuẩn ASTM E-285-08 của vật liệu polymer composite tại các tỉ lệ cốt sợi gia cường khác nhau

Kết quả về khả năng chịu mài mòn nhiệt khi thay đổi hàm lượng sợi gia cường từ 65 % đến 80 % được thể hiện trong Hình 5 và Bảng 3.

Từ Hình 5a thể hiện mẫu GF-65 với tỷ lệ sợi chiếm 65 % khối lượng sau quá trình thử nghiệm mài mòn nhiệt cho thấy mẫu bị biến dạng nghiêm trọng sau quá trình thử nghiệm. Sự thay đổi này xuất phát từ biến đổi vật lý và hoá học trong vật liệu; toàn bộ bề mặt mẫu chuyển sang màu sẫm hơn do hiện tượng cacbon hoá khi tiếp xúc với nhiệt độ cao. Đồng thời, pha polymer nền bị phân huỷ nhiệt, làm mất liên kết và tương tác với pha cốt sợi, dẫn đến cấu trúc tổng thể của vật liệu bị suy yếu rõ rệt. Ở các mẫu có hàm lượng sợi từ 70–75 %, sau thử nghiệm vật liệu vẫn duy trì được hình dạng và cấu trúc tấm phẳng ổn định (Hình 5 b, c). Các tấm mẫu trong dải hàm lượng này thể hiện độ ổn định kích thước cao, hiện tượng cong vênh hoặc giãn nở nhiệt gần như không đáng kể. Tuy nhiên khi hàm lượng sợi tiếp tục tăng tới 80 %, khả năng ổn định cấu trúc và kích thước suy giảm, sự thay đổi màu sắc do cacbon, phản ánh sự phân huỷ pha nền polymer tại các vùng chịu ảnh hưởng nhiệt lớn kèm theo hiện tượng bong tách các lớp vải sợi do sự phân huỷ của pha nền. Ngoài ra, tại vùng tiếp xúc trực tiếp với nguồn nhiệt cao, xuất hiện các hạt màu trắng đặc trưng cho hiện tượng nóng chảy của sợi thủy tinh. Ở các mẫu có hàm lượng sợi lớn, số lượng và mật độ các điểm nóng chảy này xuất hiện nhiều hơn, do tỷ lệ sợi tăng trong khi lượng nhựa nền giảm, làm giảm khả năng che chắn và phân tán nhiệt của vật liệu. Điều này cho thấy khi hàm lượng sợi vượt quá giới hạn tối ưu, tính ổn định nhiệt và khả năng bảo vệ cấu trúc tổng thể của tấm vật liệu bị suy giảm đáng kể.

Dữ liệu trong Bảng 3 cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của tỷ lệ pha nhựa nền PBR và sợi thủy tinh S-glass đến đặc trưng mài mòn và khả năng cách nhiệt của vật liệu composite. Khi hàm lượng sợi tăng từ 65 % lên 75 % khối lượng, thời gian mài mòn tăng đáng kể từ 161,65 s lên 275,60 s, trong khi tốc độ mài mòn trung bình giảm từ 0,0202 mm/s xuống 0,0118 mm/s. Tuy nhiên, khi hàm lượng sợi tăng lên 80 %, thời gian mài mòn lại giảm nhanh, cho thấy mức 75 % là tỷ lệ sợi tối ưu giúp vật liệu đạt hiệu quả bảo vệ nhiệt và cơ học cao nhất.

Cơ chế của hiện tượng này có thể được lý giải như sau: trong khoảng 65–75 % sợi, tương ứng với 35–25 % nhựa nền, vật liệu duy trì được sự cân bằng hợp lý giữa hai pha cấu trúc. Pha sợi S-glass có khả năng chịu nhiệt và duy trì cơ tính ở nhiệt độ cao, đóng vai trò khung gia cường, giúp tấm vật liệu chống chịu áp lực và bức xạ nhiệt từ luồng phụt. Trong khi đó, pha nhựa nền PBR vẫn đủ để đảm bảo liên kết chặt chẽ giữa các sợi, đồng thời phân huỷ tạo lớp cacbon bền nhiệt và sinh ra sản phẩm khí khuếch tán ra bề mặt, góp phần tăng khả năng cách nhiệt và giảm tốc độ hao mòn của vật liệu.

Kết quả của sự kết hợp này thể hiện qua các thông số chỉ số cách nhiệt trung bình (I_{180}) và hiệu suất cách nhiệt trên khối lượng riêng (P_{180}), đều tăng dần từ mẫu GF-65 đến GF-70 và đạt giá trị cực đại tại mẫu GF-70 ($I_{180} = 44,47$ giây/mm; $P_{180} = 22,50$ giây · mm²/g). Đây là dấu hiệu cho thấy sự cân bằng tối ưu giữa khả năng chịu nhiệt của pha sợi và cơ chế bảo vệ nhiệt của pha nhựa nền. Ngược lại, khi hàm lượng sợi tăng lên 80 %, cả hai chỉ tiêu này giảm mạnh ($I_{180} = 24,02$ giây/mm; $P_{180} = 11,51$ giây · mm²/g), đồng thời tốc độ mài mòn tăng trở lại (0,0212 mm/giây). Sự suy giảm này bắt nguồn có thể giải thích do lượng nhựa nền giảm, làm giảm khả năng liên kết giữa các lớp sợi, dẫn đến tách lớp, đồng thời khi nhựa nền giảm khả năng cách nhiệt trong quá trình thử nghiệm mài mòn nhiệt giảm khiến vật liệu kém ổn định hơn.

Hình 6 mô tả hình thái cấu trúc bề mặt của mẫu GF-75 trước và sau quá trình thử tải mòn ở nhiệt độ cao. Quan sát Hình 6a) cho thấy bề mặt vật liệu có được bao phủ bởi pha nền là nhựa PBR, pha nền PBR có tác dụng kết nối pha gián đoạn là cốt sợi gia cường với nhau đồng thời che chắn và bảo vệ cốt sợi trước các tác nhân hoá chất. Từ hình ảnh trước và sau quá trình thử nghiệm mài mòn nhiệt, có thể nhận thấy lớp nhựa nền bao phủ bề mặt ban đầu từ trạng thái nhẵn và tổng đường kính của sợi và lớp nhựa nền khoảng 8,8-9,1 μm có hiện tượng phồng rộp và tổng đường kính của sợi và lớp bọc phủ tăng lên khoảng 9,8-10,8 μm. Ảnh hiển vi ở độ phóng đại x1000 cho thấy cấu trúc sợi thủy tinh S-glass vùng tiệm cận nguồn nhiệt không bị phân huỷ hoàn toàn, nhờ vào lớp vật liệu có cấu trúc xốp.

Hình 7 là hình thái cấu trúc của vật liệu GF-75 sau quá trình mài mòn nhiệt và hình thái của lớp than hóa độ phóng đại x2000 và x5000. Ở mức phóng đại x2000, bề mặt xuất hiện hiện tượng phồng rộp với cấu trúc hình cầu. Khi tăng lên mức phóng đại x5000, lớp than thể hiện cấu trúc xốp phát triển rõ hơn và quan sát được hiện tượng lớp

than bám trực tiếp quanh bề mặt sợi, tạo nên các vùng phủ liên tục hình thành hàng rào cản nhiệt tại các vị trí chịu tác động nhiệt mạnh. Cơ chế của hiện tượng này là do trong điều kiện chịu dòng nhiệt cao từ phản ứng cháy oxy-axetylen, nhựa phenolic biến tính borat xảy ra phản ứng cacbon hóa, sinh ra lớp than xốp có độ dẫn nhiệt thấp. Sự kết hợp giữa lớp than xốp và sản phẩm chứa boron này đóng vai trò như một hàng rào nhiệt-hóa học, vừa làm giảm tốc độ truyền nhiệt, vừa hạn chế sự xâm nhập của oxy, qua đó góp phần bảo toàn cấu trúc sợi trong quá trình thử nghiệm.

Bảng 1. Thông số kỹ thuật vải sợi thủy tinh SWR400.

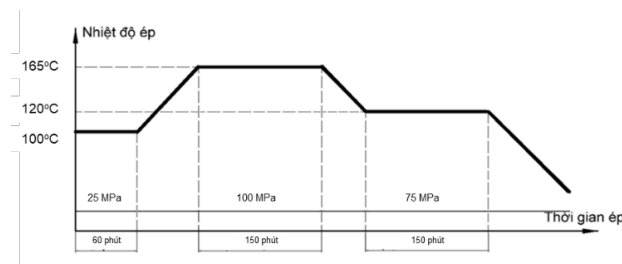
Tính chất		Tiêu chuẩn thử nghiệm	Vải sợi thủy tinh SWR400
Định lượng vải (g/m ²)		DIN EN 12127	400
Mật độ sợi (sợi/cm)	Dọc	DIN 53853	30
	Ngang		30
Độ dày (mm)		DIN EN ISO 5084	0,40
Độ bền kéo (N/25 mm)	Dọc	EN ISO 13934-1	2700
	Ngang (weft):		2700

Bảng 2. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi đến tính chất cơ lý vật liệu.

Mẫu	Độ bền kéo (MPa)	Mô đun đàn hồi (GPa)	Độ bền uốn (MPa)
GF-65	245,12 ± 3,02	26,47 ± 0,18	558,41 ± 5,06
GF-70	285,63 ± 3,31	28,86 ± 0,15	649,22 ± 4,89
GF-75	345,07 ± 3,84	31,49 ± 0,17	784,35 ± 5,72
GF-80	365,24 ± 4,10	30,81 ± 0,19	653,47 ± 5,11



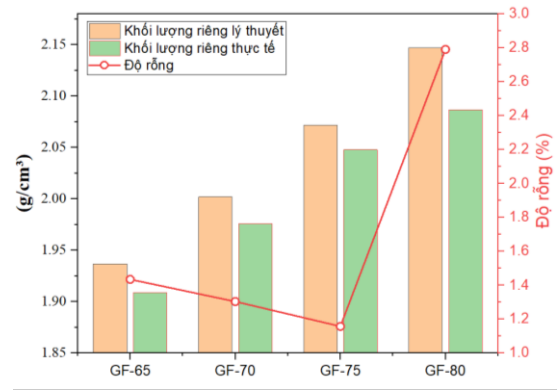
Hình 1. Mô tả quá trình biến tính.



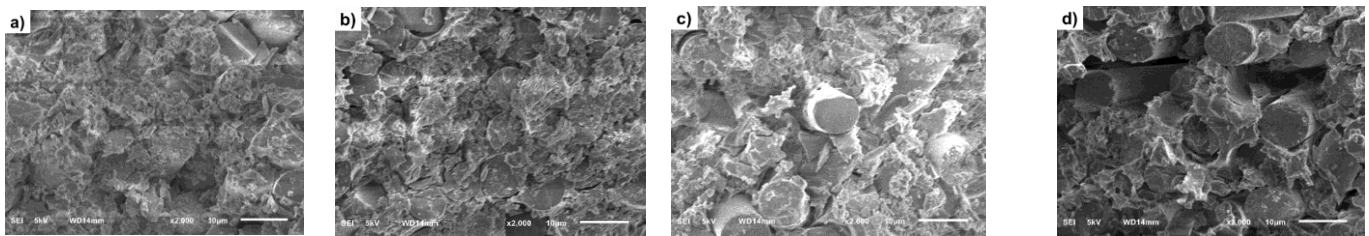
Hình 2. Sơ đồ công nghệ chế tạo mẫu polymer composit bền nhiệt trên nền nhựa phenolic gia cường sợi thủy tinh trên máy ép thủy lực có gia nhiệt.



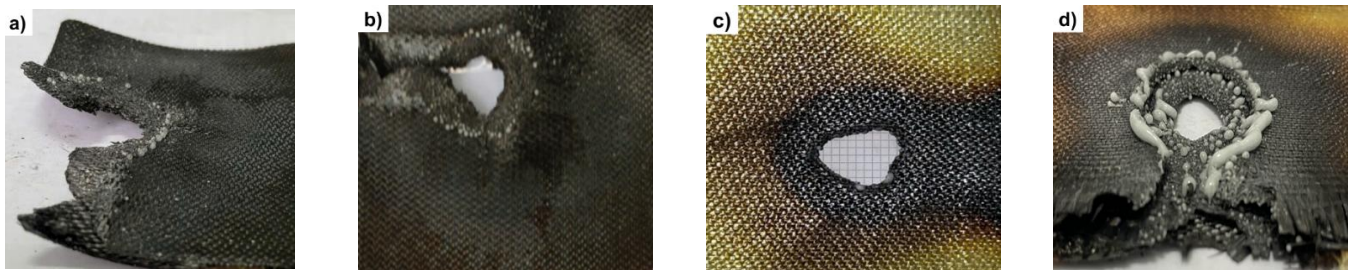
Hình 3. Thử nghiệm mài mòn nhiệt sử dụng dòng khí nóng ổn định được sinh ra từ phản ứng cháy oxy-axetylen.



Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng sợi đến khối lượng riêng, hàm lượng rỗng của vật liệu PBR/S-GF.



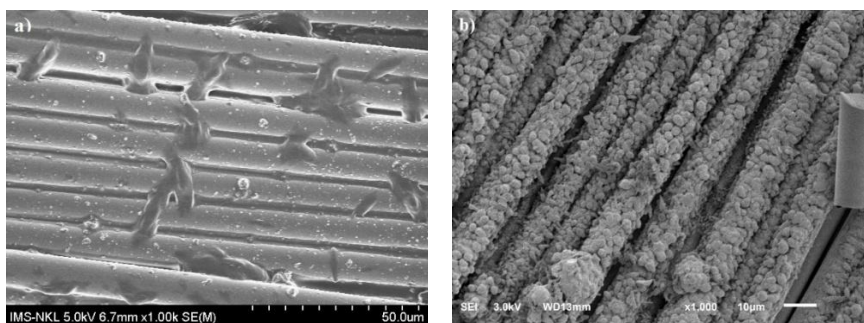
Hình 5. Ảnh hiển vi quét điện tử hình thái cấu trúc của mẫu a) GF-65, b) GF-70, c) GF-75, d) GF-80.



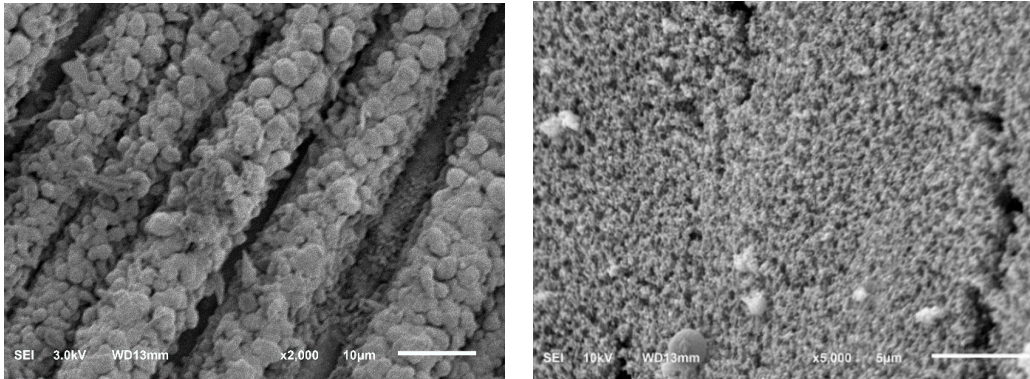
Hình 5. Hình ảnh mẫu a) GF-65, b) GF-70, c) GF-75, d) GF-80 sau thử nghiệm bền mài mòn nhiệt.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ pha nhựa nền PBR và sợi thủy tinh S-glass đến đặc trưng mài mòn và khả năng cách nhiệt của vật liệu composite.

Mẫu	GF-65	GF-70	GF-75	GF-80
Thời gian mài mòn (giây)	161,65	254,40	275,60	153,70
Tốc độ mài mòn trung bình (mm/giây)	0,0202	0,0128	0,0118	0,0212
Chỉ số cách nhiệt trung bình, I_{180} (giây/mm)	40,04	44,47	43,07	24,02
Hiệu suất cách nhiệt trên khối lượng riêng, P_{180} (giây·mm ² /g)	20,98	22,50	21,03	11,51



Hình 6. Hình thái cấu trúc của mẫu GF-75 trước và sau quá trình thử tải mòn ở nhiệt độ cao.



Hình 7. Cấu trúc than hóa của mẫu vật liệu composite nhựa phenolic gia cường sợi thủy tinh GF-75 sau thử nghiệm tải mòn nhiệt độ cao ở độ phóng đại x2000 và x5000.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu composit nền nhựa phenolic-borat biến tính bo gia cường sợi thủy tinh S-glass đã được chế tạo thành công bằng phương pháp ép nóng nhiều giai đoạn. Kết quả thử nghiệm cho thấy sự gia tăng hàm lượng sợi S-glass ảnh hưởng rõ rệt đến cấu trúc, cơ lý và khả năng chịu mài mòn nhiệt độ cao của vật liệu.

Về tính chất cơ lý, sợi thủy tinh S-glass đóng vai trò là pha chịu lực chính, giúp tăng đáng kể độ bền kéo và mô đun đàn hồi của vật liệu. Khi hàm lượng sợi tăng từ 65 lên 75 % khối lượng, độ bền kéo tăng từ 245,12 MPa lên 356,24 MPa, tuy nhiên ở 80 % sợi, các tính chất cơ học có xu hướng giảm nhẹ do hiện tượng phân tách pha và giảm hiệu quả truyền ứng suất giữa nhựa nền và sợi gia cường. Tương tự, khối lượng riêng của vật liệu tăng dần theo hàm lượng sợi, trong khi độ rỗng biến thiên không tuyến tính. Ở mức sợi 65–75 %, độ rỗng giảm do quá trình nén ép và đóng rắn hiệu quả, nhưng khi vượt quá 80 %, độ rỗng tăng mạnh (lên 2,971 %) do ứng suất nội và hiện tượng bong tách pha. Ảnh hiển vi SEM khẳng định sự tách rời giữa pha nhựa và sợi ở mẫu có hàm lượng sợi cao.

Về khả năng chịu tải mòn ở nhiệt độ cao, vật liệu đạt hiệu quả tối ưu tại hàm lượng sợi khoảng 70–75 % khối lượng, với thời gian mài mòn dài (275,6 s), tốc độ mài mòn thấp (0,0118 mm/s) và chỉ số cách nhiệt $I_{180} = 44,47$ s/mm. Sự cân bằng giữa hàm lượng sợi và nhựa nền giúp hình thành cấu trúc ổn định, trong đó sợi S-glass duy trì cơ tính ở nhiệt độ cao, còn nhựa phenolic-borat phân hủy tạo lớp carbon bền nhiệt, góp phần bảo vệ bề mặt vật liệu.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả cảm ơn Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã cấp kinh phí để thực hiện Hợp phần mã số: TĐANQP.01/23-25, thuộc Đề án Trọng điểm cấp Viện Hàn lâm KHCNVN Mã số TĐANQP.00/23-25.

Tài liệu tham khảo

- [1]. I. Hamerton và J. Kratz, "The use of thermosets in modern aerospace applications," *Thermosets (Second Edition): Structure, Properties, and Applications*, pp. 303–340, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00009-5.
- [2]. K. Deng, M. H. U. Khan, S. Park, D. H. Sung và K. Fu, "Additive manufacturing of continuous carbon fiber/epoxy composites with structured core-shell towpreg: Methods, characterization, and mechanics," *Composites Part B: Engineering*, vol. 291, p. 112001, 2025.
- [3]. R. Ece, F. Ozturk và M. Çobanoğlu, "Recent advancements in thermoplastic composite materials in aerospace industry," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 0, no. 0, pp. 1–33, 2023.
- [4]. M. M. Alzahrani, K. A. Alamry và M. A. Hussein, "Recent advances of fiber-reinforced polymer composites for defense innovations," *Results in Chemistry*, vol. 15, p. 102199, 2025. DOI: 10.1016/j.rechem.2025.102199.
- [5]. V. Kumar và B. Kandasubramanian, "Advances in ablative composites of carbon based materials: A review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 51, pp. 22663–22701, 2019.
- [6]. L. Kumar, K. M. Usha và C. Pammi, "Advanced ablative composites for aerospace applications," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 360, no. 1, p. 012036, 2018.
- [7]. M. Natali, J. M. Kenny và L. Torre, "Thermoset nanocomposites as ablative materials for rocket and military applications," *Thermosets (Second Edition)*, pp. 477–509, 2018. DOI: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00015-0.
- [8]. R. Ece, F. Ozturk và M. Çobanoğlu, "Recent advancements in thermoplastic composite materials in aerospace industry," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 0, no. 0, pp. 1–33, 2023.
- [9]. V. Kumar, B. Kandasubramanian, "Advances in ablative composites of carbon based materials: A review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 58, no. 51, pp. 22663–22701, 2019. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b04625.
- [10]. A. Kumar, C. Ranjan, K. Kumar, M. H. Reddy, B. S. Babu và J. K. Katiyar, "State-of-the-art on advancements in carbon-phenolic and carbon-elastomeric ablatives," *Polymers*, vol. 16, no. 11, p. 1461, 2024.
- [11]. Y. Huang, H. Zhang, Z. Liu, C. Zhou, L. Yan, H. Zou, Y. Chen và M. Liang, "Pre-oxidized mesophase pitch modified phenolic composites with mosaic-structured char layers and excellent ablation resistance," *Composites Part B: Engineering*, vol. 257, p. 110691, 2023.

- [12]. C. Qiu, L. Yan, Y. Huang, R. Xu, F. Wang, H. Zou, Y. Luo và M. Liang, "Constructing a carborane-hybridized cross-linked network endows phenolic resin with excellent structural thermo-oxidative and ablative resistant," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 238, p. 111335, 2025.
- [13]. A. A. Abraham, A. K. Veetil, R. R. Golla, S. Subramaniam và R. Adusumalli, "Effect of boron modification on characteristics of phenolic resin and its char," *Journal of Applied Polymer Science*, 2025. DOI: 10.1002/app.56798.
- [14]. A. Yakin, B. Avar, T. Simsek và A. K. Chattopadhyay, "Synthesis of boron-based alloys and compounds by mechanical alloying: A review," *Materials Today Communications*, 2023. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.106980.
- [15]. C. Huber, S. S. Jahromy, F. Birkelbach, J. Weber, C. Jordan, M. Schreiner, M. Harasek và F. Winter, "The multistep decomposition of boric acid," *Energy Science & Engineering*, vol. 8, no. 5, pp. 1650–1666, 2020.
- [16]. Y. Du, Y. Xia, Z. Luo, W. Yuan, K. Xu, Q. Wang, H. Zhou, Y. Guo, H. Li và T. Zhao, "An addition-curable hybrid phenolic resin containing silicon and boron with improved thermal stability," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 189, p. 109599, 2021. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2021.109599.
- [17]. J. L. Zhou, Y. Q. Yang, S. Wang, S. Zhang, B. Jiang, Q. Li, Q. Wu và S. N. Li, "Enhanced mechanical property and flame resistance of phosphorylated cellulose nanofiber based-aerogel combined with boric acid," *Journal of Applied Polymer Science*, 2024. DOI: 10.1002/app.56151.
- [18]. Y. Demirhan, R. Yurtseven và N. Usta, "The effect of boric acid on flame retardancy of intumescent flame retardant polypropylene composites including nanoclay," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 36, no. 3, pp. 1187–1214, 2023. DOI: 10.1177/08927057211052327.
- [19]. S. Wang, Y. Wang, C. Bian, Y. Zhong và X. Jing, "The thermal stability and pyrolysis mechanism of boron-containing phenolic resins: The effect of phenyl borates on the char formation," *Applied Surface Science*, vol. 331, pp. 519–529, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.062.
- [20]. G. Kaur, S. Kainth, R. Kumar, P. Sharma và O. P. Pandey, "Reaction kinetics during non-isothermal solid-state synthesis of boron trioxide via boric acid dehydration," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 134, no. 1, pp. 347–359, 2021. DOI: 10.1007/s11144-021-02084-8.
- [21]. X. Zhang, J. Yang, Y. Cheng, S. Zhao và J. Fan, "Strong polyimide/boron oxide composite aerogel with high thermal stability properties," *Materials Letters*, vol. 371, 2024. DOI: 10.1016/j.matlet.2024.136933.
- [22]. Y. Liu, D. Jiang, M. M. Hessien et al., "Enhanced thermal and mechanical properties of boron-modified phenolic resin composites with multifiller system for aerospace applications," *Advanced Composites and Hybrid Materials*, vol. 7, p. 180, 2024. DOI: 10.1007/s42114-024-00961-z.
- [23]. Chen Z., Kang G., Liu Y., Wang Y., Wei X.U. Experimental study on uniaxial time-dependent ratcheting of short glass fiber reinforced polyester resin matrix composites. *Acta Mater. Compos. Sin.* 2009;26:155–160.
- [24]. Joseph S., Sreekala M.S., Koshy P., Thomas S. Mechanical properties and water sorption behavior of phenol-formaldehyde hybrid composites reinforced with banana fiber and glass fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* 2010;109:1439–1446.
- [25]. Cui Y., Chang J., Wang W. Fabrication of Glass Fiber Reinforced Composites Based on Bio-Oil Phenol Formaldehyde Resin. *Materials*. 2016;9:886. doi: 10.3390/ma9110886.
- [26]. P. Wyslowski and H. Debski, "The effect of eccentricity of load on the behavior of compressed composite columns in critical state," *Polym. Compos.*, vol. 40, no. 1, pp. 70–77, Jan. 2019, doi: 10.1002/PC.24601.
- [27]. V. Sacevičienė et al., "Investigation of the changes in physical properties of PES/PVC fabrics after aging," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 136, no. 21, p. 47523, Jun. 2019, doi: 10.1002/APP.47523.
- [28]. Patton, Richard & Pittman, Charles & Wang, L. & Day, A. & Hill, J.. (2001). Vapor Grown Carbon Fiber/Phenolic Matrix Composites for Rocket Nozzles and Heat Shields.
- [29]. R.D Patton, C.U Pittman, L Wang, J.R Hill, A Day, Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 33, Issue 2, 2002, Pages 243-251, ISSN 1359-835X.
- [30]. Li Z, Zhou W, Yang L, Chen P, Yan C, Cai C, Li H, Li L, Shi Y. Glass Fiber-Reinforced Phenol Formaldehyde Resin-Based Electrical Insulating Composites Fabricated by Selective Laser Sintering. *Polymers*. 2019; 11(1):135.
- [31]. Maertens R, Liebig WV, Weidenmann KA, Elsner P. Development of an Injection Molding Process for Long Glass Fiber-Reinforced Phenolic Resins. *Polymers*. 2022; 14(14):2890.
- [32]. Larco, Ciprian & Pahonie, Radu & Adochiei, Ioana. (2015). The Effects of Fibre Volume Fraction on a Glass-Epoxy Composite Material. *INCAS BULLETIN*. 7. 113-119. 10.13111/2066-8201.2015.7.3.10.
- [33]. Volkan Eskizeybek, Ahmet Avci, Ahmet Gülce, The Mode I interlaminar fracture toughness of chemically carbon nanotube grafted glass fabric/epoxy multi-scale composite structures, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 63, 2014, Pages 94-102, ISSN 1359-835X.
- [34]. Hull D, Clyne TW. Preface to Second Edition. In: *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge Solid State Science Series. Cambridge University Press; 1996:xiv-xvi.
- [35]. Jacob, M., S. Thomas, and K. T. Varughese. 2004. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites. *Compos. Sci. Technol.* 64: 955–965.
- [36]. Velmurugan, R., and V. Manikandan. 2007. Mechanical properties of palmyra/glass fiber hybrid composites. *Composites A* 38: 2216–2226.
- [37]. He, Hong-wei & Gao, Feng. (2015). Effect of Fiber Volume Fraction on the Flexural Properties of Unidirectional Carbon Fiber/Epoxy Composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. 20. 180-189. 10.1080/1023666X.2015.989076.