

УДК 678.5—419.8,536.4

## ВЫСОКОПРОЧНЫЕ И ВЫСОКОМОДУЛЬНЫЕ АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ

*Зеленский Э. С.*

Рассмотрены результаты исследований закономерностей формирования структуры и процессов деформации и разрушения полимерных композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами. Обсуждены основные факторы, определяющие прочность и величину модуля упругости армированных пластиков при кратковременном статическом нагружении.

Библиография — 110 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	290
II. Армированные пластики с однонаправленной структурой . . . . .	291
III. Закономерности деформирования и разрушения материалов со сложными схемами армирования . . . . .	300
IV. Физико-механические явления в процессах формирования полимеров и армированных пластиков . . . . .	303

### I. ВВЕДЕНИЕ

Армированные пластики с ориентированным расположением непрерывных высокопрочных и высокомодульных волокон представляют собой класс полимерных композиционных материалов, основной особенностью которых является ярко выраженная анизотропия физико-механических характеристик, зависящая от типа волокон, их взаимной ориентации и относительного содержания волокон в матрице.

Возможность регулирования в широких пределах прочности и деформационной способности материалов, а также некоторых физических свойств (плотности, хемо- и влагостойкости, тепло- и электропроводности и т. п.) позволяет использовать армированные пластики в качестве конструкционных материалов самого разнообразного назначения, в том числе для высоконагруженных элементов и изделий.

Не рассматривая в данном обзоре структуру, свойства и особенности армированных пластиков различного типа, которым посвящено большое количество отечественных и зарубежных работ, например [1—7], остановимся кратко на совокупности задач, связанных с проблемой степени сохранения (реализации) прочности и модуля упругости элементарных волокон в однонаправленном слое армированного пластика при его растяжении в направлении ориентации волокон.

В первую очередь необходимо правильно выбрать критерий для оценки исходных характеристик элементарных волокон, т. е. тех, которыми волокна обладали в момент их получения. Непосредственное измерение свойств образцов волокон затруднено тем, что они весьма подвержены повреждениям (механическим и физико-химическим), что приводит к опасности ухудшения их свойств уже на стадии приготовления образцов для испытаний [8]. Это в особенности касается оценки прочности волокон, так как на результаты измерений оказывают влияние не только условия приготовления образцов, но и масштабный фактор, скорость деформирования, метод закрепления образцов в зажимах испытательных устройств. Измерение модуля упругости обычно не вызывает трудностей, хотя он и может изменяться для органических волокон в зависимости от целого ряда факторов.

Следует отметить, что в настоящее время в лабораторных условиях при особо тщательном приготовлении однонаправленных образцов ар-

мированных пластиков многие исследователи получают весьма высокие характеристики материалов, отвечающие исходным свойствам волокон. Тем более актуальной становится задача разработки методов количественного анализа влияния различных дефектов структуры реальных армированных пластиков на механические свойства изделий.

При анализе взаимодействия волокон в матрице весьма важно иметь информацию о величине адгезионной прочности системы волокно — полимерная матрица. Для этого разрабатываются специальные модели, позволяющие оценивать величину адгезионной прочности, устанавливать закономерности формирования адгезионной пары и получать количественную информацию о влиянии адгезионной прочности на поведение пластика при различных видах напряженного состояния.

Наряду с высокой адгезионной способностью полимерные матрицы должны обладать комплексом упругих и механических характеристик, обеспечивающих равномерное распределение напряжений во всей системе волокон, подвергающихся деформации при нагружении. На теоретическое решение этой проблемы направлен ряд работ советских и зарубежных исследователей, например [9—12]. Эпоксидным полимерным матрицам для композиционных материалов посвящен в настоящем номере журнала обзор Олейника и Розенберга (см. стр. 273).

Прочность и модуль упругости односторонне нагруженного материала при осесимметричном нагружении можно повысить путем увеличения относительного содержания армирующих волокон. Поэтому одна из задач в области создания армированных пластиков заключается в изыскании методов формирования высоконаполненных систем с регулярной гексагональной (для волокон круглого сечения) упаковкой и минимальной дефектностью структуры.

Особый интерес в последнее десятилетие приобрели так называемые гибридные полимерные композиционные материалы. Сочетание в композиционном материале двух и более типов волокон (или сочетание различных матриц) открывает возможность расширения пределов регулирования свойств армированных пластиков, а в некоторых случаях приводит к эффектам синергизма. При этом оказывается возможным варьировать свойства материала по заданному закону в объеме или по сечению элемента конструкции.

Важным направлением стало исследование явлений, развивающихся при фронтальном и однородном отверждении полимеров и композиционных материалов. Изучение напряженно-деформированного состояния материала в процессе его формирования, охлаждения и хранения, анализ развивающихся при этом остаточных напряжений и деформаций и закономерностей их релаксации обеспечат возможность разработать оптимальные технологические процессы получения изделий из полимерных композиционных материалов с заданными свойствами.

Настоящий обзор не претендует на то, чтобы охватить весь широкий комплекс исследований, которые проводятся в настоящее время в области создания высокопрочных армированных пластиков и изучения процессов их деформации и разрушения, особенностей их поведения под действием различных эксплуатационных факторов. В обзоре преимущественно рассмотрены те направления данной области, которые развиваются Н. С. Ениколоповым с сотрудниками.

## II. АРМИРОВАННЫЕ ПЛАСТИКИ С ОДНОНАПРАВЛЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

### 1. Влияние дисперсии прочности и длины элементарных волокон и нитей на прочность односторонне армированных пластиков

Одним из важных вопросов при оценке прочности при растяжении односторонне армированных композиционных материалов является определение исходной прочности волокон. Существующие структурные модели волокон в основном дают возможность вычислять модуль упругости и почти не позволяют предсказать их прочностные характеристики [13].

В работе [14] изучено влияние масштабного фактора на прочность элементарных органических волокон: внивлона, кевлара-49 и терлона. Прочностные характеристики волокон достаточно хорошо описываются статистической теорией прочности, а параметры функции распределения определяются структурой волокна. Для внивлона кривая распределения по прочности имеет унимодальный характер, что отражает однородную структуру волокна. Для кевлара-49 и терлона гистограмма распределения по прочности имеет бимодальный характер из-за дефектов различного типа, обусловленных аморфно-кристаллической структурой полимеров с морфологией типа «шиш-кебаб» [15].

Теория прочности пучка не связанных между собой волокон в предположении вейбулловского распределения их прочности описана в работе [16]. Высокие физико-механические характеристики армированных пластиков определяются прежде всего тем, что высокопрочные волокна, соединенные полимерным связующим, деформируются совместно. Согласно статистической теории разрушения, предложенной Розеном [11], прочность однонаправленного пластика совпадает с прочностью пучка невзаимодействующих волокон длиной, равной так называемой неэффективной длине  $l_{\text{неф}}$ . Экспериментальные исследования зависимости прочности пучка от масштабного фактора и сравнение с прочностью микропластика на основе нитей или жгутов (пучка волокон, связанных полимерной матрицей) показали, что прочность микропластика действительно совпадает с прочностью пучка несвязанных волокон длиной  $l_{\text{неф}}$ ; последнюю можно рассчитать, исходя из соотношения жесткости компонентов (по Розену) или же используя данные об адгезионной прочности системы волокно — полимерная матрица [17].

В то же время при исследовании армированных пластиков наблюдается ряд фактов, противоречащих теории Розена, в частности: 1) дисперсия прочности нити и микропластиков из них оказывается примерно на порядок больше той, которая отвечает расчету по [14]; 2) прочность микропластиков хотя и слабо, но все же зависит от длины образцов и существенно снижается при переходе к кольцевым образцам, в особенности к реальным элементам конструкций и крупногабаритным изделиям. Это расхождение можно объяснить, по-видимому, наличием неоднородностей и дефектов в структуре реальных материалов, которых идеализированная модель Розена не учитывает. К числу таковых прежде всего можно отнести нестабильность свойств нитей, используемых, например, при намотке армированных пластиков.

Исследование свойств нитей на основе органических волокон показало, что при относительно небольшом разбросе значений их модуля упругости (коэффициент вариации  $v_E$  равен  $\sim 4\%$ ) прочность нитей, составляющих жгут, различается на 20–25%, при этом коэффициент вариации  $v_\sigma$  составляет 6÷12% (в зависимости от длины образца). Значительная дисперсия наблюдается и для параметра Вейбулла  $\beta$  [16], характеризующего влияние масштабного фактора.

Величина взаимодействия элементарных волокон в нитях, связанного с их частичной склеенностью, образующейся в процессе получения (или же вследствие крутки), может быть охарактеризована, с одной стороны, неэффективной длиной, которая, например, для органических нитей составляет 20÷150 мм; с другой стороны, отношением коэффициентов Вейбулла для нити и элементарного волокна соответственно  $\beta_n/\beta_v = -1,3 \div 2,0$ . При взаимодействии между волокнами, обусловленном их соединением полимерной матрицей, значение  $l_{\text{неф}}$  уменьшается, а отношение  $\beta_n/\beta_v$  увеличивается. Для микропластика на основе волокна внивлона и эпоксидной полимерной матрицы  $l_{\text{неф}}=0,1 \div 0,3$  мм,  $\beta_{\text{пп}}/\beta_v = -10 \div 20$ .

Диаграммы растяжения нитей в координатах  $\sigma - \varepsilon$  в интервале вблизи нагрузок, максимальных для данного образца имеют обычно нелинейный участок, обусловленный постепенным накоплением разрывов волокон и, как следствие, уменьшением суммарного сечения неразрушившихся волокон. При нагружении микропластика его разрушение

происходит практически мгновенно, и нелинейной части на диаграмме  $\sigma-\varepsilon$  не наблюдается, как это имеет место при нагружении упругого элементарного волокна.

Однако вследствие дисперсии прочности самих нитей, приводящей к дисперсии прочности полученных из них микропластиков, реальный армированный пластик (например, кольцевой образец с односторонней структурой) можно рассматривать как пучок микропластиков с различной прочностью; разрушение одного из них в такой системе приводит

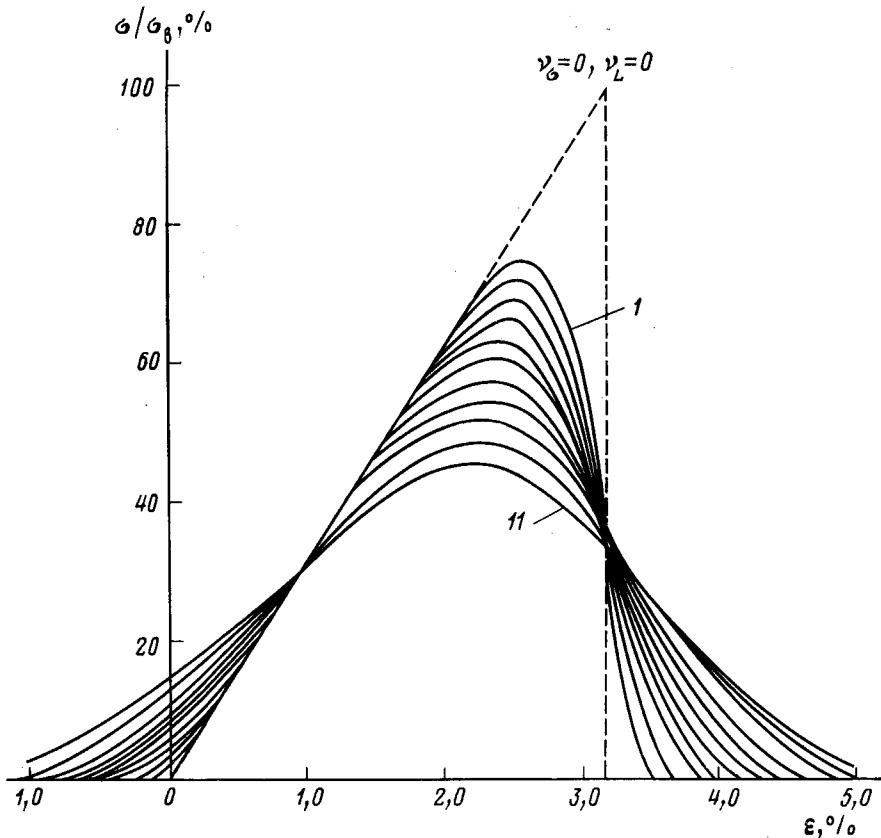


Рис. 1. Диаграммы растяжения  $\sigma/\sigma_0 - \varepsilon$ , рассчитанные для пучков из органических волокон с различной дисперсией их длины: кривые 1—11 соответствуют значениям коэффициента вариации длины  $\nu_L$  от 0 до 1% с шагом 0,1%;  $\sigma$  — прочность пучка,  $\sigma_0$  — средняя прочность элементарного волокна [18]

к возникновению крупного дефекта — концентратора напряжений, более опасного, чем тот, который возникает при разрушении элементарного волокна. В этом состоит, по-видимому, одна из причин снижения степени реализации исходной прочности элементарных волокон в реальных армированных пластиках по сравнению с микропластиками.

Другим важным фактором, усугубляющим неодновременность разрушения элементарных волокон в реальных материалах, является дисперсия длины волокон в нитях и жгутах. Дисперсия длины (разнодлинность) волокон в нитях возникает уже на стадии получения нитей вследствие химических и термических неоднородностей в зоне формирования; дисперсия длины волокон в жгутах возрастает во время текстильной переработки нитей при их крутке и при трошении жгутов, а также в процессе намотки армированных пластиков.

В [18] разработана математическая модель процесса разрушения пучков волокон (нитей, жгутов), учитывающая дисперсию длины волокон, величина которой оценивалась коэффициентом вариации  $\nu_L$ . На рис. 1 показаны рассчитанные диаграммы растяжения  $\sigma-\varepsilon$  для жгутов, в которых  $\nu_L$  меняется от 0 до 1%, а на рис. 2 приведена зависимость

разрушающего напряжения в жгутах от величины  $v_L$ . Пунктирные линии характеризуют диаграмму растяжения волокна или пучка волокон при  $v_o=0$  и  $v_L=0$ .

Экспериментальное изучение дисперсии длины нитей в жгутах обычно проводится путем непосредственного измерения длины нитей, составляющих жгут. При этом дисперсию длины волокон в нити не измеряют. В [18] предложен метод, позволяющий измерять как дисперсию длины волокон в нити, так и суммарную дисперсию длины волокон в жгуте. Метод основан на анализе нелинейной части экспериментальных

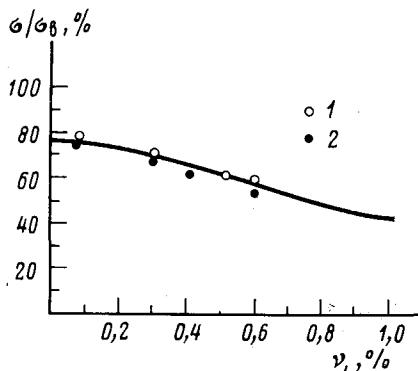


Рис. 2. Зависимость приведенной прочности пучка волокон  $\sigma/\sigma_0$  от коэффициента вариации длины волокон  $v_L$ ; кривая иллюстрирует теоретическую зависимость для пучка несвязанных органических волокон; экспериментальные точки получены при испытании пучков (жгутов) (1) и микропластиков (2) [18]

диаграмм растяжения нити  $\sigma-\varepsilon$ . Предполагается, что эта нелинейность связана с неодновременным вовлечением волокон в процесс деформации нити. Сравнивая измеренное напряжение в нити с напряжением, рассчитанным по формуле Гука, можно определить долю нагруженных волокон при данной деформации нити. Дифференцируя зависимость  $\sigma=F(\varepsilon)$  по деформации, получают кривую распределения волокон по длинам и значение коэффициента вариации  $v_L$ .

В пределах одной нити дисперсия прочности исследованных органических волокон  $v_L$  составляет менее 0,12%, для жгутов из этих нитей возрастает до 0,15–0,25%, что в соответствии с рис. 2 может приводить к снижению прочности пучка волокон (жгута) примерно на 10%; аналогичное снижение прочности наблюдается и при испытании микропластиков на основе жгутов, в которых искусственно моделировалась заданная дисперсия длины составляющих жгуты нитей за счет их предварительного натяжения грузами различной массы. Заданная дисперсия натяжения при рассмотрении задачи в упругой постановке эквивалентна дисперсии длины нитей в жгуте; результаты экспериментального исследования влияния моделированной дисперсии длины нитей в жгутах на прочность приготовленных из них микропластиков удовлетворительно совпадают с рассчитанными данными, как это показывает рис. 2.

Следует отметить, что отрицательное влияние дисперсии длины волокон в нитях или жгутах на прочность армированных пластиков может быть особенно существенным для материалов на основе углеродных и борных волокон, разрушающая деформация для которых зачастую составляет менее 1% [1].

## 2. Взаимодействие полимерной матрицы с поверхностью армирующих волокон и влияние адгезионной прочности на механические характеристики армированных пластиков

Свойства композиционных материалов зависят не только от свойств их компонентов (волокон и матрицы), но и от взаимодействия между компонентами, в первую очередь от адгезионной прочности на границе раздела, так как именно эта прочность определяет эффективность передачи напряжений через границу раздела.

Несмотря на очевидную важность изучения адгезионной прочности для армированных пластиков, закономерности ее изменения в системе

волокно — полимерная матрица долгое время оставались почти не исследованными; изучение адгезии традиционно проводилось на объемных образцах (призмах, пластинах и т. п.). Однако не было ясным, насколько закономерности, установленные для плоских поверхностей, применимы к цилиндрическим поверхностям диаметром 10–100 мкм (таков обычно диаметр волокон, используемых в армированных пластиках). Следует также отметить, что для большинства высокопрочных армирующих наполнителей, применяемых в настоящее время (углеродных, органических, борных), определение адгезионной прочности непосредственно в системе волокно — полимерная матрица становится единственным способом оценки прочности сцепления, так как в этих случаях нельзя приготовить объемные образцы (в виде пластин, призм и т. п.) с идентичной волокнам поверхностью.

Разработанные методики и аппаратура для изготовления образцов склеек полимеров с волокнами, комплекс адгезиометров для испытаний этих образцов в интервале температур от –195 до +200° С при различных скоростях нагружения и в различных средах, а также методы, развитые для обработки результатов экспериментов, в которых наблюдаются конкурирующие (адгезионные и когезионные) процессы разрушения, позволили систематически исследовать зависимость адгезионной прочности систем волокно — полимерная матрица от самых различных факторов: условий отверждения и хранения, температуры испытания, скорости нагружения, состава связующего, типа волокон, характера обработки их поверхности и т. п. [18–34].

В системах полимер — волокно особенно наглядно проявляется принципиальная особенность любых адгезионных соединений — неравномерное распределение напряжений на границе раздела, что связано с различием физико-механических характеристик компонентов. В результате обнаруживается резкая зависимость измеряемого значения адгезионной прочности от формы и размеров образцов и возникает вопрос о выборе критерия для возможно более корректной оценки прочности адгезионного соединения. В качестве характеристики, наиболее свободной от влияния геометрических параметров адгезива и субстрата, предложено использовать локальную адгезионную прочность  $\tau_{лок}$ , которая определяется путем экстраполяции экспериментальных данных к длине склейки, равной нулю [26]. Значение  $\tau_{лок}$  служит характеристикой взаимодействия на границе раздела и может быть использовано при изучении природы адгезионной прочности и механизма адгезионного разрушения [27, 28].

Исследование зависимости локальной адгезионной прочности эпоксидных полимеров (диановых и резорциновых) от температуры и времени отверждения показало, что в изотермических условиях  $\tau_{лок}$  изменяется в зависимости от глубины отверждения по кривой с насыщением симбатно с изменением жесткости связующего [27]. Изучение кинетики установления адгезионной прочности в процессе отверждения привело к выводу, что адгезия этих связующих по отношению к таким волокнам, как стальные и борные, обусловлена в основном химическими связями [27].

При исследовании зависимостей адгезионной прочности систем полимер — волокно от температуры и скорости нагружения оказалось, что ниже области стеклования адгезива локальная адгезионная прочность линейно падает с повышением температуры и линейно растет с увеличением логарифма скорости нагружения [28–30]. Это указывает на то, что адгезионное разрушение, как и когезионное разрушение компонентов, происходит по термофлуктуационному механизму.

Количественному изучению взаимосвязи между адгезионной прочностью и прочностью при растяжении, сжатии, изгибе и сдвиге посвящены работы [28, 31, 32]. В качестве меры адгезионной прочности при этом использовали значение адгезионной прочности  $\tau_0$ , определяемое на конечной длине, так как оно связано со всей совокупностью сил, действующих в элементарной ячейке армированного пластика и зачастую

точнее, чем  $\tau_{\text{лок}}$ , отражает условия разрушения на границе раздела в реальных композитах.

Для однонаправленных стеклопластиков, полученных на основе различных связующих, с увеличением адгезии связующего к волокну расчет и прочность  $\sigma_p$  материала при растяжении (см. рис. 3). При высоких значениях адгезионной прочности на кривой зависимости  $\sigma_p$  от  $\tau_0$  заметна тенденция к насыщению.

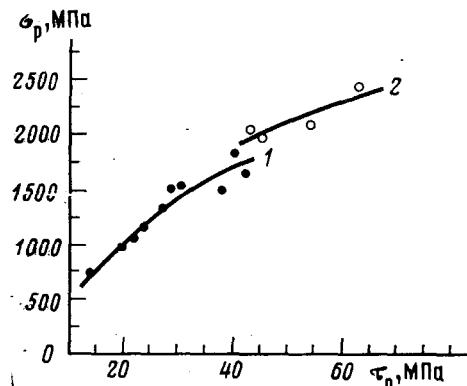


Рис. 3

Рис. 3. Связь прочности однонаправленных стеклопластиков при растяжении с адгезионной прочностью соответствующей системы полимер — волокно: 1 — на основе бесшерочных стеклянных волокон, 2 — на основе волокон марки ВМП [33]

Рис. 4. Влияние температуры испытания: а — на прочность  $\sigma_p$  однонаправленных стеклопластиков при растяжении; б — на адгезионную прочность  $\tau_0$  системы полимер — волокно; в — корреляционные кривые; связующее: 1 — бутварофенольное, 2 — эпоксифенольное [34]

Рис. 5. Зависимость прочности однонаправленных стеклопластиков, полученных на волокнах с чистой и модифицированной поверхностью, от адгезионной прочности; связующее ЭДТ-10; 1 — растяжение, 2 — изгиб, 3 — сдвиг, 4 — сжатие [32]

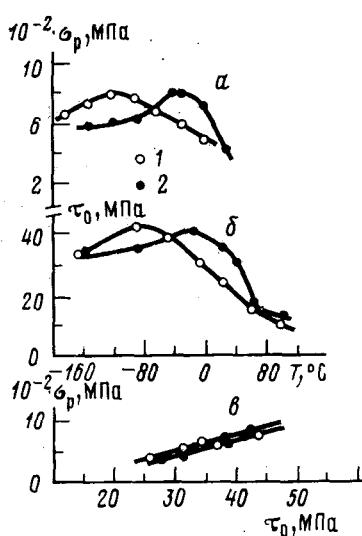


Рис. 4

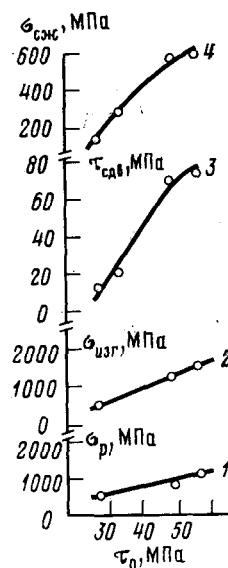


Рис. 5

Симметричность изменения адгезионной прочности  $\tau_0$  и прочности стеклопластика  $\sigma_p$  следует из сравнения соответствующих температурных зависимостей (см. рис. 4). Так как при понижении температуры  $T$  и прочность стеклянных волокон, и прочность связующих растут монотонно, то наблюдаемые корреляции между формой кривых  $\sigma_p-T$  и  $\tau_0-T$  позволяют предполагать, что у исследованных стеклопластиков слабым звеном является граница раздела и что их разрушение начинается именно с этой границы.

Наибольшую информацию о связи адгезии со свойствами материала могут дать опыты, в которых при получении пластика волокно и связующее остаются одними и теми же, а адгезия меняется за счет модификации поверхности волокнистого наполнителя. Проведенные исследо-

вания показали [31, 32], что изменение только адгезионного взаимодействия также приводит к симбатному с ним изменению прочности односторонних стеклопластиков (прессованных и намоточных). Симбатность наблюдается при самых различных видах испытаний: при растяжении, сдвиге, сжатии и изгибе (см. рис. 5).

Таким образом, результаты рассмотренных выше работ позволяют сделать вывод, что для стеклопластиков адгезионная прочность системы полимер — волокно является одним из основных факторов, определяющих механические характеристики материалов. Характер разрушения этих материалов (при растяжении) также зависит от величины адгезионной прочности: наблюдается переход от разрушения по границе раздела (при малых  $\tau_0$ ) к разрушению путем накопления разрывов волокон (при больших  $\tau_0$ ). В последнем случае к стеклопластикам применима статистическая модель разрушения Розена.

Для высокопрочных органопластиков на основе волокон типа винилона корреляции между адгезионной прочностью и прочностью материала не наблюдается: для всех исследованных связующих (при изменении значения  $\tau_0$  от 40 до 60 МПа) прочность материала при растяжении, сжатии, изгибе и сдвиге оставалась постоянной. Это связано с характером разрушения материала, обусловленным слабой связью образующих волокна фибрилл [1].

Для стеклопластиков (при существующих связующих) изыскание таких способов модифицирования поверхности стеклянных волокон, при которых адгезионная прочность возрастает, будет способствовать повышению механических показателей армированного материала. Поскольку для органопластиков на основе высокоориентированных волокон типа винилона обработка поверхности, которая будет направлена на усиление взаимодействия волокон и связующих, сама по себе не может привести к улучшению физико-механических свойств органопластика, то этого можно ожидать лишь при такой модификации структуры волокон, которая позволит существенно повысить их трансверсальную прочность при растяжении, т. е. связь между фибриллами.

### 3. Армированные пластики с высоким относительным содержанием волокна

Один из путей повышения прочности и модуля упругости армированных пластиков состоит в увеличении относительного объемного содержания высокомодульных и высокопрочных волокон, т. е. коэффициента армирования  $K_a$ . Традиционные методы намотки позволяют получать материалы с содержанием волокон лишь до  $65 \div 70$  об. %, в то время как теоретически при гексагональной упаковке волокон одинакового диаметра  $K_a$  может достигать 90,7 %.

В работах ряда исследователей отмечается наличие максимума на кривой, характеризующей зависимость физико-механических свойств армированных пластиков от относительного объемного содержания волокон, чаще всего в интервале  $60 \div 65$  % [3, 35]. Можно предполагать, что снижение прочности пластика при большом содержании волокон обусловлено повышением пористости образцов, трудностью формирования равномерных по толщине, весьма тонких (менее 1 мкм) и в то же время непрерывных слоев полимерной матрицы. Косвенным подтверждением этого могут служить данные о смещении максимума в сторону больших значений  $K_a$  при увеличении диаметра волокон [36].

Технологические трудности, не позволяющие достичь высокого содержания тонких волокон, связаны главным образом с трением, возникающим между волокнами в процессе формирования материала, которое препятствует их перераспределению в оптимальную гексагональную упаковку. Кроме того, дисперсия диаметров волокон приводит к уменьшению теоретического предела их плотнейшей упаковки (за исключением некоторых частных соотношений между средними значениями диаметров волокон при их бимодальном распределении).

Для преодоления этих трудностей необходимо прежде всего упорядочить структуру наматываемого элемента, состоящего из нитей или жгутов, т. е. создать плотную упаковку волокон на том этапе, когда их взаимное расположение еще не зафиксировано. Важным моментом при этом является обеспечение равномерного распределения полимерного связующего между волокнами [37]. Для достижения этой цели в процессе намотки односторонних армированных пластиков осуществляли многократную пропитку нитей и жгутов связующим, натяжение за

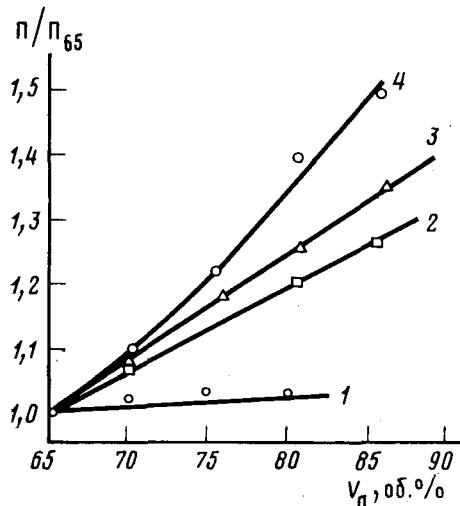


Рис. 6. Изменение физико-механических характеристик стеклопластиков при увеличении объемного содержания волокон;  $\Pi$  — характеристика стеклопластика при текущем значении объемного содержания волокон  $V_a$ ,  $\Pi_{65}$  — та же характеристика для стеклопластика с объемным содержанием 65%; 1 —  $\tau_{\text{сдв}}$ , 2 —  $\sigma_p$ , 3 —  $E$ , 4 —  $\sigma_{\text{сж}}$  [37]

счет трения их без проскальзывания по поверхности натяжных роликов и формирование нескольких нитей или жгутов в упорядоченную тонкую ленточку на специальном профилирующем укладчике. В ряде случаев на укладчик воздействовали ультразвуковыми колебаниями, которые способствовали снижению трения и тем самым обеспечивали более плотную упаковку волокон в ленточке, а также равномерную пропитку волокнистого материала. С помощью разработанной новой технологической схемы удалось получить кольцевые образцы односторонних стекло- и органопластиков с содержанием волокон до 85 об. %, что приближается к теоретически возможным предельным значениям; при этом пористость образцов оставалась минимальной — менее 1 %.

При использовании термопластичных органических волокон существует возможность получения предельно-армированных органопластиков с содержанием волокон до 90–100 об. % [38, 39]. Это достигается за счет необратимого термического деформирования волокон в направлении, перпендикулярном их оси, приводящего к изменению формы по-перечного сечения волокон от круглого до сечения произвольной формы, обусловленной контактом с соседними волокнами. При создании предельно-армированных органопластиков необходимо подобрать технологические параметры таким образом, чтобы при термическом деформировании волокон в максимальной степени сохранить их исходную прочность и жесткость. Обеспечение прочной связи между профицированными волокнами может быть достигнуто за счет сил аутогезионного их взаимодействия, либо путем создания тончайших прослоек связующего между волокнами.

При сохранении минимальной пористости (менее 1,0%) удается наблюдать линейное повышение модуля упругости  $E$  и прочности образцов при растяжении, отвечающее принципу аддитивности вплоть до самых высоких значений объемного содержания волокон различного типа. Эти данные иллюстрирует рис. 6, на котором в относительных единицах приведены результаты исследования стеклопластиков на основе волокон диаметром 9–11 мкм и эпоксидированного связующего. Прочность стеклопластиков при сжатии при повышении содержания волокон

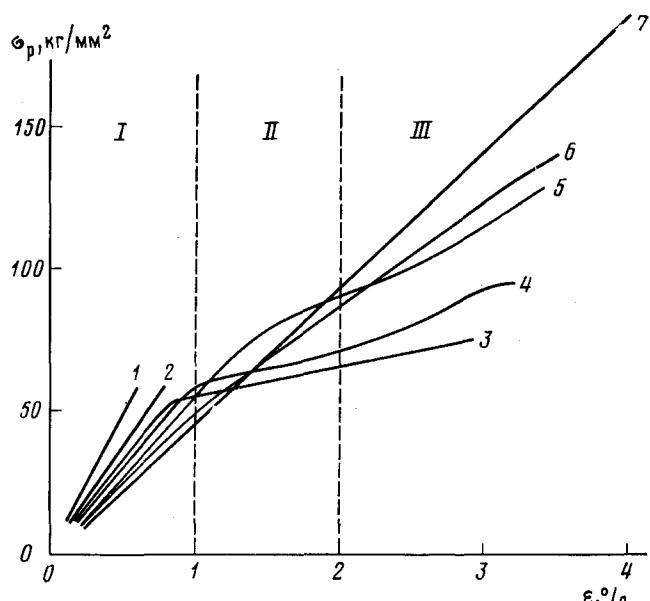
увеличивается в большей степени, чем при растяжении; это объясняется специфическим влиянием плотной упаковки волокон, которая препятствует потере их устойчивости.

#### 4. Гибридные полимерные композиционные материалы

Создание гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ) на основе сочетания двух или более типов армирующих волокон (стеклянных, органических, углеродных и борных) является перспективным направлением развития современного материаловедения, поскольку существенно расширяет возможности регулирования свойств материалов.

Наиболее важным фактором, влияющим на характер физико-механического поведения ГПКМ, в особенности при растяжении, оказывается различие в предельных деформациях волокон, составляющих материал. В качестве ГПКМ, в которых сочетаются волокна, имеющие близкие деформационные характеристики, исследовались органостекло- и углеборопластики. Физико-механические свойства таких материалов практически полностью подчиняются принципу аддитивности.

Рис. 7. Диаграммы растяжения однонаправленных кольцевых образцов углестеклопластиков с объемным соотношением количества углеродных и стеклянных волокон, %:  
 1 — 100 : 0; 2 — 78 : 22;  
 3 — 58 : 42; 4 — 41 : 59;  
 5 — 26 : 74; 6 — 12 : 88;  
 7 — 0 : 100 [52]



Иная картина наблюдается при исследовании ГПКМ, сочетающих волокна с существенно различными деформационными свойствами. В случае ГПКМ с внутрислойным чередованием армирующих элементов малой линейной плотности или с чередованием слоев толщиной менее 0,1 мм при растяжении углестекло-, углеоргано-, боростекло- и бороорганопластиков разрушение волокон разных типов происходит неодновременно. На рис. 7 в качестве примера приведены диаграммы растяжения углестеклопластиков с различным соотношением углеродных и стеклянных волокон. На начальном участке I (см. рис. 7) углеродные и стеклянные волокна деформируются совместно. При относительной деформации 0,7–1,0% наблюдается разрушение образцов, содержащих количество углеродных волокон большее, чем критическое: 25 об. % (см. кривые 1, 2). При меньшем содержании углеродных волокон разрушения образцов при такой деформации еще не происходит. На участке II (см. рис. 7) зависимость для кривых 4 и 5 имеет нелинейный характер, обусловленный постепенным разрушением хрупких углеродных волокон на все более короткие отрезки. Наличие «квазипластического» участка II на диаграмме растяжения ГПКМ обуславливает возрастание энергии разрушения, ударной вязкости, усталостной и динамической прочности этих материалов. Далее наблюдается практически линейный уча-

сток III вплоть до предельной деформации 3–4 %. С повышением содержания стеклянных волокон деформация при разрушении углеродных волокон в углестеклопластиках увеличивается с 0,7 до 1,5 %. Это проявление эффекта синергизма обусловлено, по-видимому, последовательным многократным разрушением углеродных волокон на все более короткие участки и тем, что стеклопластиковая матрица препятствует развитию магистральных трещин и преждевременному разрушению материала.

При сжатии ГПКМ зависимости прочности от содержания волокон с разным модулем упругости практически линейны. Модуль упругости сохраняется линейным при многократном (до 10 раз) нагружении образцов. Это свидетельствует о том, что углеродные и органические волокна, находясь в стекло- или боропластиковой матрице, могут не терять устойчивости при деформациях, а следовательно, и при напряжениях, в 2–3 раза больших, нежели в угле- и органопластиках. Обнаруженные синергетические эффекты позволяют с помощью малых добавок углеродных волокон повышать модуль упругости стекло- и органопластиков, а путем сочетания углеродных волокон со стеклянными повышать сопротивление углепластиков сжатию.

Одним из интересных направлений при создании ГПКМ является возможность получения материалов с переменными по сечению изделия свойствами, что достигается изменением соотношения разных волокон в различных участках изделия. Это позволяет в широких пределах управлять полем напряжений, возникающим в элементах конструкции как на стадии изготовления, так и при эксплуатации. Появляется возможность решать обратную по сравнению с традиционной задачу: задав наиболее выгодное поле напряжений в изделии, рассчитать необходимую для этого структуру материала. Эффективность этого метода показана на примере толстостенных оболочек, находящихся под внешним или внутренним давлением. В отечественной и зарубежной литературе гибридным композиционным материалам отводится в последнее время значительное место [40–48]; однако нужно отметить, что приводимые экспериментальные данные далеко не всегда сопоставимы, поскольку в публикациях часто отсутствует характеристика структуры материала, сведения о степени дискретности и характере расположения сочетаемых армирующих элементов. По-видимому, наиболее близки к полученным нами [44, 45] результатам данные работ [46, 47].

Следует отметить, что, хотя теория построения и поведения гибридных композиций находится пока на начальной стадии, эти материалы уже нашли широкое применение — от изделий авиационной техники до спортивного снаряжения [48].

### III. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ СО СЛОЖНЫМИ СХЕМАМИ АРМИРОВАНИЯ

Во многих современных конструкциях используются многослойные полимерные композиционные материалы (ПКМ) с различными, в том числе сложными, схемами ориентации армирующих элементов. Выбор армирующих элементов, типа связующего и схемы армирования обусловлен назначением конструкции и условиями ее эксплуатации. Материалы на основе одних и тех же армирующих элементов и связующего, но отличающиеся только схемой армирования, являются по существу совершенно разными материалами в отношении их механических свойств. Поэтому представляет интерес разработка теоретических моделей ПКМ, которые позволили бы при минимальном количестве экспериментов предсказать поведение ПКМ с различными схемами ориентации армирующих элементов.

Исследования в указанных направлениях были предприняты для стекло-, угле- и органопластиков, получаемых методом намотки, а также для гибридных материалов на основе стеклянных и углеродных волокон [49–66].

Для экспериментального исследования механического поведения материалов, получаемых способом намотки со сложными схемами армирования, использовались трубчатые образцы. Методики испытания трубчатых образцов ПКМ в различных условиях нагружения разработаны специально для исследований [49, 61–63], поскольку стандартные методики испытаний отсутствуют.

Авторы работы [57] рассмотрели зависимость прочности от угла армирования с чисто феноменологических позиций и показали, что для углепластика, так же как и для стеклопластика, зависимость сдвиговой прочности от ориентации армирующих волокон может быть описана формулой, вытекающей из критерия прочности Гольденблата – Копнина; при этом для расчета необходимо знать три экспериментальных значения прочности при кручении для трех определенных углов намотки [64].

Более простую зависимость прочности от угла армирования удалось получить [56] на основе другого феноменологического критерия, который учитывает структуру материала в том смысле, что условие разрушения формулируется для плоскости возможного разрушения материала. На основе этого критерия получены формулы, описывающие зависимости прочности при одноосном растяжении и при кручении от угла армирования с помощью экспериментально найденного (в тех же условиях нагружения) значения прочности лишь для одного произвольного угла намотки. Эти теоретические зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными кривыми для стекло- и углепластика в области углов намотки  $\pm 20^\circ \leq \alpha \leq \pm 80^\circ$  [63]. Результаты исследований механического поведения углепластика при сдвиге и данные о влиянии различных факторов на сдвиговые характеристики были использованы при создании опытной конструкции; за счет применения углепластика вес конструкции снижен на 20% [64, 65, 67].

Современная технология изготовления многослойных ПКМ состоит в создании монолитного пакета из односторонне армированных слоев, ориентированных под разными углами. Механические свойства многослойного ПКМ определяются в значительной степени механическими свойствами односторонне армированного материала. Поэтому представляет значительный интерес разработка теоретических моделей ПКМ, позволяющих прогнозировать прочностные свойства и деформационное поведение многослойного материала по экспериментально найденным упругим и прочностным характеристикам односторонне армированного материала. В отечественной и зарубежной литературе описано несколько таких теоретических моделей, учитывающих ряд эффектов, которые сопровождают процессы деформирования и разрушения ПКМ и не могут быть описаны в рамках чисто феноменологического подхода на основе линейной теории упругости анизотропного тела [68–75].

Экспериментальные исследования процессов разрушения ПКМ (стекло- и углепластиков) показывают, что глобальному разрушению материала предшествуют различные повреждения (отслоение, трещины), не приводящие к исчерпанию несущей способности композита. Важно знать, от каких напряжений и на каких стадиях нагружения происходят те или иные начальные повреждения материала, а также его глобальное разрушение.

На основе теоретической модели, учитывающей слоистую структуру материала и критерий максимальных напряжений, а также сопоставления результатов расчета с экспериментальными данными установлены причины разрушения стеклопластика в различных диапазонах углов намотки для случаев осевого растяжения, сжатия и кручения [76]. Причины растрескивания связующего в слоях в процессе деформирования и глобального разрушения материала при осевом растяжении и кручении для стекло- и углепластика различных структур определены при использовании структурно-феноменологической модели многослойного ПКМ [74], в которой в качестве базового элемента принят односторонне армированный монослои. На основе обобщения экспериментальных фактов и

ряда моделей деформирования однонаправленных композиционных материалов в работе [74] построена обобщенная модель деформирования однонаправленного монослоя в составе пакета, в которой принято, что в зависимости от величины и знака компонент тензора напряжений, а также знака приращений деформаций матрица характеристик жесткости однонаправленного материала принимает одно из восьми возможных значений; разработан алгоритм расчета для ЭВМ. Достоверность полученных результатов подтверждается совпадением теоретических и экспериментальных диаграмм деформирования материала [76, 77]. В [69, 70] установлено, что при кручении угле- и стеклопластики исследованных структур разрушаются от напряжений сжатия вдоль волокон, за исключением стеклопластиков с углом намотки  $\alpha = \pm 45^\circ$ , которые разрушаются от напряжений растяжения в слое поперек волокон. Напряжения отрыва в слое являются также причиной разрушения стеклопластиков с углами  $\alpha = \pm 60$  и  $\pm 75^\circ$  при одноосном растяжении. У стеклопластика с  $\alpha = \pm 45^\circ$  при одноосном растяжении образование трещин, приводящее к исчерпанию несущей способности конструкции, происходит от напряжений сдвига. Образцы с углами  $\alpha = \pm 45^\circ$  обладают очень большой деформируемостью; касательный модуль (т. е. угол наклона конечного участка кривой деформирования) на экспериментально полученных диаграммах мал, а на теоретических равен нулю. Согласно принятой модели, после нарушения сплошности рост деформации происходит при постоянной нагрузке, которая и считается предельной; разработанный алгоритм позволяет производить расчет и для нагрузок выше этого предела. На конечном этапе деформирования заметно увеличение касательного модуля, вызванное изменением угла армирования в процессе деформации; однако разрушения волокон не происходит. У стеклопластиков при  $\alpha = \pm 60$  и  $\pm 75^\circ$  увеличения касательного модуля не замечено, хотя высокая деформируемость и рост деформации при практически постоянной нагрузке также наблюдались.

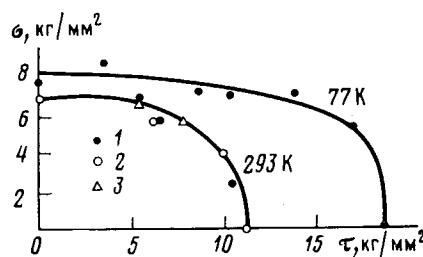


Рис. 8. Контуры разрушения для органопластика при комнатной и низкой температуре: 1 — кручение+растяжение, 2 — пропорциональное деформирование, 3 — растяжение+кручение [78]

стадии растрескивания связующего за счет напряжений отрыва, которые действуют в слоях в направлении, перпендикулярном волокнам, и за счет касательных напряжений, действующих в направлении волокон. Причины глобальных разрушений материала, установленные по критериям, предложенными в работах [74 и 76], в соответствующих диапазонах углов намотки практически совпадают. Особенности поведения намоточных материалов  $\alpha = \pm 45^\circ$  при простых видах нагружения обусловливают необходимость изучения механического поведения таких материалов при различных видах сложного нагружения, близких к реальным условиям эксплуатации изделий из композиционных материалов.

Были проведены исследования [78] поведения трубчатых образцов из органо- и стеклопластика с  $\alpha = \pm 45^\circ$  на основе одного и того же эпоксидного связующего в условиях пропорционального деформирования при одновременном действии растягивающего осевого усилия и крутящего момента и при сложной траектории нагружения; путем растяжения образец доводили до некоторого фиксированного значения  $\sigma_i$ , а затем кручением разрушали при напряжении  $\tau_i$ . Затем эксперимент повторяли в обратной последовательности: приложением крутящего момента образец доводили до значения напряжения, близкого к  $\tau_i$ , а затем растяжением разрушали. На рис. 8 приведены контуры разрушения органопластика для всех видов нагружения при комнатной температуре и для нагружения по сложной траектории при низкой (77 К) темпера-

туре. Исследования показали, что при всех видах нагружения экспериментальные значения прочности ложатся на один и тот же контур разрушения. Низкая температура оказывает на органопластик существенное упрочняющее влияние, особенно повышаются прочностные сдвиговые свойства.

#### IV. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ И АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ

В данной главе рассмотрены исследования механических явлений в процессах фронтального и однородного отверждения, термообработки и эксплуатации полимерных и композиционных материалов; обсуждены также работы по изучению механизмов формирования дефектов и остаточных напряжений и деформаций. Конечной целью этого комплекса исследований является разработка оптимальных технологических процессов изготовления крупногабаритных толстостенных монолитных изделий из полимерных и композиционных материалов [79, 108, 109].

Исследования химической кинетики процесса отверждения таких изделий показали [80–86], что этот процесс может быть фронтальным, пространственно неоднородным. Необходимо было изучить механические явления, сопровождающие процесс фронтального отверждения изделий из полимеров и армированных пластиков, поскольку в таком процессе возможно формирование дефектов или возникновение остаточных напряжений в изделии.

В основу решения этой задачи авторы работ [84–90, 93] положили представление о фронте отверждения (фронте усадки) в виде двух ступеней — усадки в жидком и твердом состояниях, что позволяет получать большинство решений в замкнутой форме, которая наглядно отражает физическую суть происходящих явлений и легко поддается анализу [93]. Для композитов разработаны две предельные модели: модель, в которой армирующее волокно полностью погружено в жидкое связующее, и капиллярная модель композита, когда наполнитель может образовывать систему капилляров.

Решение ряда задач механики деформируемого тела и гидродинамики и экспериментальные исследования подтверждают возможность формирования дефектов в виде разрывов сплошности, а также остаточных напряжений при фронтальном отверждении [93, 94].

На рис. 9 приведены графики изменения давления перед фронтом отверждения толстостенной цилиндрической оболочки из армированного пластика; фронт движется от внешней поверхности ( $x=1$ ) к оправке; перед фронтом связующее жидкое. Падение давления перед фронтом до нуля или появление «отрицательных» давлений (т. е. возникновение всесторонних растягивающих напряжений) означает возможность вскипания или разрыва сплошности жидкого связующего, образования пустот, пор (кривая 1); уменьшение жесткости оправки на два порядка снижает опасность формирования дефектов (кривая 2).

Аналогичный подход может быть применен для анализа механических явлений в полимерах и армированных пластиках при фронтальном переходе жидкость — твердое тело и для иных систем, например жидкость — поликристалл, жидкость — монокристалл, адгезив — подложка и др.

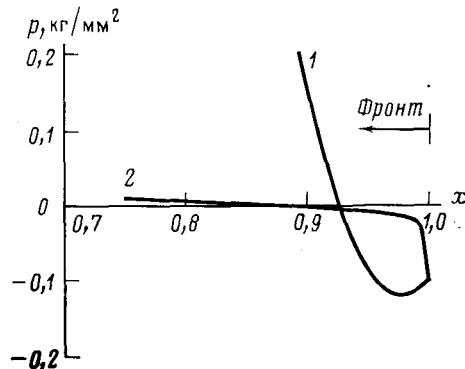


Рис. 9. Изменение давления перед фронтом отверждения цилиндра из армированного пластика на упругой оправке в зависимости от положения фронта: 1 — для жесткой оправки, 2 — для оправки с жесткостью, на два порядка меньшей;  $p$  — давление перед фронтом;  $x=r/R$ , где  $r$  — координата фронта,  $R$  — радиус наружной поверхности оболочки [93]

Следующим этапом формирования изделий является их термообработка. Обычно это охлаждение от температуры отверждения до температуры хранения или эксплуатации. Иногда с целью модификации некоторых свойств материалов применяется дополнительная термообработка. Кроме того, часто материалы и изделия эксплуатируются в условиях изменяющихся температур, что сопровождается появлением в них температурных напряжений.

В качестве объектов исследования механизма возникновения и развития температурных напряжений в полимерах выбраны аморфные полимеры — линейный — полиметилметакрилат и сетчатые — на основе эпоксидных смол [91–93]. Экспериментально обнаружены и теоретически обоснованы зависимость температурных напряжений в аморфных полимерах от скорости изменения температуры, квазинеобратимость температурных напряжений при циклическом изменении температуры и рост напряжений в процессе изотермической релаксации напряжений [91–93]. Для полимеров эти процессы существенно нелинейны [93].

Теоретическое решение задач о температурных напряжениях в полимерах и армированных пластиках возможно на основе полной системы уравнений механики, описывающих напряженное и деформированное состояния, а также функциональную связь между компонентами тензоров напряжений и деформаций и временем. Наиболее широкое применение нашли феноменологические уравнения связи типа уравнений наследственности. До сих пор мало исследованы возможности применения физических нелинейных уравнений связи для описания температурных и остаточных напряжений. В работах [93, 100] в качестве уравнения связи для описания температурных напряжений и релаксационных явлений в полимерах использовано нелинейное физическое обобщенное уравнение Александрова — Гуревича — Лазуркина с учетом двух первых членов спектра времен релаксации и зависимости упругих и релаксационных констант от температуры. Сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными показало применимость этого уравнения связи к неизотермическим процессам [93].

Обнаружено [93–99], что в процессе дополнительной термообработки аморфных полимеров, приводящей к повышению прочности, времени релаксации, к стабилизации свойств, происходит релаксация замороженных (остаточных) в ходе отверждения и охлаждения полимеров объемных и линейных деформаций. Влиянием замороженных линейных высокоэластических деформаций объясняется эффект «ям» и «горба» на дилатометрических кривых полимеров.

Известно, что трещины или ослабленные места в оболочке из армированного пластика могут появляться не только в процессах отверждения и охлаждения, но и при дальнейшем хранении ее практически в стационарных условиях. Для выяснения механизма этого явления изучали [93, 100, 101] температурные напряжения и релаксационные явления в оболочках из армированных пластиков. Разработана теоретическая модель анизотропного материала, учитывающая релаксационное поведение полимерной матрицы и ее взаимодействие с наполнителем, и получено уравнение связи для армированного пластика в неизотермическом случае. Оно внешне сходно с уравнением Александрова — Гуревича — Лазуркина для гомогенных изотропных полимеров, но высокоЭластическая деформация здесь уже имеет иной смысл, так как онаенным образом зависит от температуры, что отражает наличие взаимодействия матрицы с наполнителем [93, 100, 101]. Релаксационные явления, происходящие в относительно тонких оболочках (например, в стеклопластиковых), в процессе изотермического хранения могут привести к возрастанию опасных растягивающих радиальных напряжений, что, по-видимому, увеличивает возможность появления трещин на этом этапе [100, 101]. В толстых цилиндрах релаксационные явления приводят к существенному уменьшению напряжений на стадии охлаждения и хранения [101].

Влияние остаточных напряжений и деформаций на механическое поведение армированных пластиков и адгезионных (клеевых) соединений изучено с помощью дискретных моделей армированных пластиков [102–107]. Рассмотрение дискретных моделей армированных пластиков потребовало разработки приближенной теории пограничного слоя для решения контактных задач механики композитов. Суть этого подхода основана на предположении о существовании между адгезивом и субстратом некоторого промежуточного (пограничного) слоя. Достоинство такого подхода заключается прежде всего в возможности получения большинства «упругих» решений в замкнутом виде (которые точно удовлетворяют всем граничным условиям). При этом возможен расчет остаточных напряжений, создаваемых в моделях слоем полимера в процессах отверждения, охлаждения, набухания и др. Эта теория позволяет объяснить зависимости измеряемой в опытах средней прочности некоторых дискретных моделей армированных пластиков (например, клевые и адгезионные соединения) от геометрических параметров, механических характеристик компонент и условий опытов — длины и площади склейки, толщины слоя связующего, диаметра волокна, жесткости адгезива и субстрата, глубины отверждения, усадки, температуры испытаний и др. Предложены способы корректной оценки истинной прочности указанных соединений [105–107].

В качестве практического приложения теории температурных напряжений решена задача оптимизации процесса охлаждения толстостенной оболочки из армированного пластика, полученной методом намотки. При постановке задачи учитывались реальные возможности современного производственного оборудования [110]. В качестве метода борьбы с образованием трещин в таких оболочках выбрано неоднородное температурное поле, создаваемое в процессе отверждения и охлаждения [108–110]. Рассматриваемая задача относится к задачам нелинейного программирования с ограничениями; основную сложность для решения представляли существенно нелинейные ограничения на искомые радиальные напряжения в каждой точке пространства и времени [110].

Проанализировано влияние различных параметров задачи на конечный результат. Общей чертой всех полученных оптимальных режимов для изделий из типичных армированных пластиков является более быстрое охлаждение внешней поверхности по сравнению с внутренней. Подавляющее большинство режимов имеет монотонный характер, что немаловажно для практического использования. По сравнению с традиционными найденные оптимальные режимы дают выигрыш во времени в четыре раза и более и позволяют изготавливать монолитные элементы с толщиной стенки в 5–6 раз больше, чем обычно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1980, т. 25, с. 524.
2. Буров А. К., Андреевская Г. Д. Синтетические волокнистые анизотропные структуры. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
3. Андреевская Г. Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М.: Наука, 1966.
4. Современные композиционные материалы/Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Мир, 1970.
5. Композиционные материалы, т. т. 1—8/Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока. М.: Мир, Машиностроение, 1978.
6. Piggot M. R. Load Bearing Fibre Composites. Oxford — New York — Toronto — Sydney — Paris — Frankfurt: Pergamon Press, 1980.
7. Ричардсон М. Промышленные композиционные материалы. М.: Химия, 1980.
8. Куперман А. М., Зеленский Э. С. Материалы конференции молодых ученых ВНИИСПВ. М.: Изд. ВНИИСПВ, 1969, с. 36.
9. Рабинович А. Л. В кн.: Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970.
10. Рогинский С. Л., Канович М. З., Колтунов М. А. В кн.: Высокопрочные стеклопластики. М.: Химия, 1979.
11. Розен Б. В кн.: Волокнистые композиционные материалы. М.: Мир, 1967, с. 54.
12. Гуняев Г. М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1981.

13. Peterlin A. *Polymer Eng. Sci.*, 1979, v. 19, p. 118.
14. Компаниец Л. В., Григорян Г. А., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 264, с. 1425.
15. Morgan A. Y., Monif J. T., Steel W. Y., Dautsch S. B. *Polymer Preprints*, 1980, v. 21, p. 264.
16. Daniels H. E. *Proc. Roy. Soc.*, 1945, v. 183, p. 405.
17. Чамис К. В кн.: *Композиционные материалы*, т. 5/Под ред. Л. Браутмана, Р. Кро-ка. М.: Мир, 1978, с. 106.
18. Зеленский Э. С., Баженов С. Л., Григорян Г. А., Пучков Л. В., Куперман А. М., Берлин А. А., Маневич Л. И., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 1099.
19. Ширяева Г. В., Андреевская Г. Д. *Пластич. массы*, 1962, № 4, с. 42.
20. Ширяева Г. В., Горбаткина Ю. А., Андреевская Г. Д. *Ж. физ. химии*, 1963, т. 37, с. 237.
21. Горбаткина Ю. А. В сб.: *Адгезия полимеров*. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 72.
22. Андреевская Г. Д., Горбаткина Ю. А., Ильинский А. М., Ханцис Р. З. В кн.: *Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков*. М.: Наука, 1967, с. 95.
23. Горбаткина Ю. А., Ильинский А. М., Чернышева А. И. *Заводск. лабор.*, 1968, № 1, с. 56.
24. Горбаткина Ю. А., Хазанович Т. Н. В кн.: *Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков*. М.: Наука, 1967, с. 64.
25. Хархардин С. И., Лаврентьев В. В., Абрамов Г. К., Горбаткина Ю. А. *Пластич. массы*, 1966, № 10, с. 67.
26. Горбаткина Ю. А. Тр. Всесоюзн. семинара по физике прочности композиционных материалов. Л., 1978, с. 66.
27. Горбаткина Ю. А., Шайдурова Н. К. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 1150.
28. Горбаткина Ю. А., Яковенко Е. И., Шуль Г. С., Иванова-Мумжиева В. Г., Щукина Л. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23, А, с. 110.
29. Gorbatkina Ju. A., Iwanowa-Mumshijewa W. G. *Rheologica Acta*, 1974, B. 13, № 4—5, S. 836.
30. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г. Тр. I Национальной конф. по механике и технологии композиционных материалов. София: Изд. БАН, 1977, с. 313.
31. Горбаткина Ю. А., Куперман А. М., Иванова-Мумжиева В. Г., Андреевская Г. Д. Тезисы докл. V Всесоюзн. конф. по композиционным материалам, № 2, М., 1981, с. 167.
32. Горбаткина Ю. А., Куперман А. М., Иванова-Мумжиева В. Г., Пучков Л. В., Андреевская Г. Д. Тр. XII конф. «Армированные пластмассы». Карловы Вары, 1983, с. 20.
33. Андреевская Г. Д., Горбаткина Ю. А. Тр. I Национального конгресса по теоретической и прикладной механике. София: Изд. БАН, 1971, кн. 1, с. 425.
34. Левин В. А., Науменко П. Г., Шитов М. В. *Пластич. массы* 1966, № 11, с. 64.
35. Альперин В. И., Корольков Н. В., Мотавкин А. В., Рогинский С. Л., Телешов В. А. В кн.: *Конструкционные стеклопластики*. М.: Химия, 1979, с. 125.
36. Нагрусов В. И., Рогинский С. Л., Гордон С. С., Зеленский Э. С., Куперман А. М., Пучков Л. В. В сб.: *Технология, физико-технические свойства и применение стеклопластиков*. М., 1975, с. 92.
37. Куперман А. М., Пучков Л. В., Зеленский Э. С., Обухов Н. В. В сб.: *Механика и технология композиционных материалов*. София: Наука, 1977, с. 338.
38. Тростянская Е. Б., Головкин Г. С., Шибанов А. К. Авт. свид. СССР № 590148, Бюл. изобр., 1978, № 4, с. 22.
39. Головкин Г. С. *Пластич. массы*, 1981, № 6, с. 28.
40. Гуняев Г. М., Работнов Ю. Н., Румянцев А. Ф., Степанычев Е. И., Махмутов И. М., Федькова Н. Н. Там же, 1976, № 9, с. 31.
41. Максимов В. Д., Кочетков В. А. *Механика композитных материалов*, 1982, № 2, с. 233.
42. Bunsell A., Harris B. Proc. 1975. Int. Conf. on Composite Materials (ICCM/1) v. 2, Boston/Geneva: Metallurgical Soc. of AIME, 1975, p. 174.
43. Zweben C. Ibid., 1975, p. 345.
44. Зеленский Э. С., Куперман А. М., Пучков Л. В., Никитина Л. Г., Суляева З. П. Тр. Всесоюзн. конф. по механике конструкций из композиционных материалов. Ереван, 1979, с. 28.
45. Зеленский Э. С., Куперман А. М., Пучков Л. В. Тр. III Междунар. конф. по механике и технологии композиционных материалов. София: Наука, 1982, с. 160.
46. Phillips L. Composites, 1976, v. 7, № 1, p. 7.
47. Phillips L. Proc. 1978 Int. Conf. on Composite Materials (ICCM/2), v. 2. Toronto: Metallurgical Soc. of AIME, 1978, p. 1340.
48. Short D., Summerscales J. Composites, 1979, v. 10, № 4, p. 215.
49. Данилова И. Н., Андреевская Г. Д., Соколова Т. В. Тр. I Национальной конф. по механике и технологии композиционных материалов. София: Наука, 1977, с. 303.
50. Данилова И. Н., Андреевская Г. Д., Соколова Т. В., Куперман А. М., Зеленский Э. С. Тр. III Междунар. микросимпозиума по полимерным композициям. Берлин, 1977, с. 1.
51. Куперман А. М., Зеленский Э. С., Пучков Л. В., Данилова И. Н., Соколова Т. В., Обухов Н. В., Суляева З. П., Андреевская Г. Д. Тезисы научно-технич. семинара «Состояние и перспективы применения стеклопластиков и других армированных материалов на предприятиях г. Москвы». М., 1977, с. 27.

52. Куперман А. М., Данилова И. Н., Зеленский Э. С., Соколова Т. В., Пучков Л. В. Тр. конф. «Армированные пластики-79». Карлови-Вари, 1979, с. 1.
53. Danilova I. N., Gorbatkina J. A., Sokolowa T. W. Plaste und Kautschuk, 1974, B. 21, S. 225.
54. Danilova I. N., Sokolowa T. W., Karpejkin I. S., Gorbatkina J. A., Iwanowa-Mumshijewa W. G., Kopitin W. S., Putschkow L. W., Andrejewskaia G. D. Ibid., 1975, B. 22, S. 645.
55. Данилова И. Н., Соколова Т. В. Тр. конф. «Армированные пластики-79». Карлови-Вари, 1979, с. 1.
56. Оганов Р. А., Соколова Т. В., Данилова И. Н., Куперман А. М., Зеленский Э. С. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по композиционным материалам и их применению в народном хозяйстве, т. 2. Ташкент: Изд. ТАШПИ, 1980, с. 38.
57. Данилова И. Н., Соколова Т. В., Андреевская Г. Д. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, вып. 8, с. 17.
58. Епифанов В. П., Данилова И. Н. Тезисы докл. конф. по проблемам прочности и снижения металлоемкости корпусных конструкций перспективных транспортных судов и плавучих сооружений. Л., 1982, с. 45.
59. Данилова И. Н., Соколова Т. В. Тр. III Национальной конф. по механике и технологии композиционных материалов. София: Наука, 1982, с. 199.
60. Солодышева Е. С., Данилова И. Н. Там же, с. 203.
61. Данилова И. Н., Соколова Т. В., Карпейкин И. С. Тезисы докл. Всесоюзн. научно-технич. симпозиума по методам и технике исследования механических свойств пластмасс. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1976, с. 104.
62. Данилова И. Н., Соколова Т. В. Тр. IV Национальной конф. по механике и технологии композиционных материалов. София: Наука, 1979, с. 149.
63. Работников Ю. Н., Данилова И. Н., Полилов А. Н., Соколова Т. В., Карпейкин И. С., Вайберг М. В. Механика полимеров, 1978, № 2, с. 219.
64. Данилова И. Н., Соколова Т. В., Карпейкин И. С. Тр. конф. по проблемам механики конструкционных полимерных материалов. Челябинск, 1975, с. 125.
65. Данилова И. Н., Соколова Т. В., Карпейкин И. С. Тр. конф. «Армированные пластики-75». Карлови-Вари, 1975, с. 15.
66. Данилова И. Н., Соколова Т. В., Куперман А. М., Обухов Н. В. Тезисы докл. Всесоюзн. совещ. по повышению эффективности производства и применения в строительстве стекла, материалов и изделий на его основе. Гомель, 1979, с. 99.
67. Данилова И. Н., Соколова Т. В., Карпейкин И. С. Тр. конф. «Армированные пластики-76». Дрезден, 1976, с. 31.
68. Petit P. H., Waddoups M. E. J. Compr. Mater., 1969, v. 3, № 1, p. 2.
69. Roitem A., Hashin L. Ibid., 1975, v. 9, № 3, p. 16.
70. Sandhu R. S. J. Airocraft, 1976, v. 13, № 2, p. 48.
71. Hahn H. T., Tsai S. W. J. Compr. Mater., 1974, v. 8, № 6, p. 34.
72. Протасов В. Д., Ермоленко А. Ф., Филиппенко А. А., Дмитриенко И. П. Механика композиционных материалов, 1980, с. 254.
73. Роуландс Р. В кн.: Новое в зарубежной науке. Механика. М.: Мир, 1978, вып. 16, с. 140.
74. Зиновьев П. А., Тараканов А. И. В кн.: Применение пластмасс в машиностроении. М., 1978, с. 72.
75. Кузнецов С. Ф., Парцевский В. В. Механика композитных материалов, 1981, с. 1006.
76. Данилова И. Н., Соколова Т. В. Там же, 1981, с. 145.
77. Данилова И. Н., Зиновьев П. А., Соколова Т. В., Тараканов А. И. Изв. вузов. Машиностроение, 1982, № 5, с. 20.
78. Авакян Р. А., Данилова И. Н., Лебедева О. В., Соколова Т. В. Механика композитных материалов, 1983, с. 628.
79. Ениколопян Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 243.
80. Чечило Н. М., Хвиливицкий Р. Я., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1972, 204, с. 1180.
81. Ханкуаев Б. Б., Кожушнер М. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1974, 214, с. 625.
82. Давтян С. П., Сурков Н. Ф., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Там же, 1977, 232, с. 379.
83. Давтян С. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1977.
84. Турусов Р. А., Давтян С. П., Шкадинский К. Г., Розенберг Б. А., Андреевская Г. Д., Турусов Р. А., Ениколопян Н. С. Тр. конф. по прочности и проектированию конструкций из композиционных материалов. Челябинск, 1976, с. 43.
85. Турусов Р. А., Давтян С. П., Шкадинский К. Г., Розенберг Б. А. Тр. конф. по механике конструкций из композиционных материалов. Киев, 1977, с. 54.
86. Турусов Р. А., Давтян С. П., Шкадинский К. Г., Розенберг Б. А., Андреевская Г. Д., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 97.
87. Турусов Р. А., Клычников Л. В., Давтян С. П., Худяев С. И. Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. по химии и физической химии олигомеров. Алма-Ата, 1979, с. 27.
88. Клычников Л. В., Давтян С. П., Худяев С. И., Турусов Р. А. Там же, 1979, с. 38.
89. Клычников Л. В., Давтян С. П., Турусов Р. А., Худяев С. И., Ениколопян Н. С. Механика композитных материалов, 1980, с. 300.
90. Турусов Р. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 90.
91. Турусов Р. А. Тр. конф. по свойствам и применению полимерных материалов при низких температурах. Якутск, 1977.

92. Турусов Р. А., Андреевская Г. Д. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 1381.
93. Турусов Р. А. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1983.
94. Турусов Р. А., Гаранин В. В. В кн.: Труды третьей национальной конференции по механике и технологиям композиционных материалов. София, Изд. БАН, 1982, с. 243.
95. Солодышева Е. С., Бернацкий А. Д., Турусов Р. А., Олейник Э. Ф., Андреевская Г. Д., Ениколопян Н. С. Тр. конф. по модификации, структуре и свойствам эпоксидных полимеров. Казань, 1976, с. 36.
96. Турусов Р. А., Солодышева Е. С., Минькович В. И., Олейник Э. Ф., Андреевская Г. Д. Тр. I Национальной конф. по механике и технологиям композиционных материалов. София: Наука, 1976, с. 309.
97. Солодышева Е. С., Турусов Р. А., Олейник Э. Ф., Андреевская Г. Д. В кн.: Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979, с. 102.
98. Солодышева Е. С., Коржук Н. И., Бабич В. Ф., Липатов Ю. С., Турусов Р. А., Олейник Э. Ф. В кн.: Композиционные материалы. Киев: Наукова думка, 1980, вып. 6, с. 9.
99. Олейник Э. Ф. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1980.
100. Коротков В. Н., Турусов Р. А., Андреевская Г. Д., Розенберг Б. А. Механика композитных материалов, 1980, с. 828.
101. Коротков В. Н., Турусов Р. А., Розенберг Б. А. Там же, 1983, с. 290.
102. Турусов Р. А., Сакварелидзе Ж. Д., Вуба К. Т., Малинский Ю. М. Труды ЦНИИСК им. В. А. Кучеренко, 1975, вып. 53, с. 72.
103. Турусов Р. А., Фрейдин А. С., Суляева З. П., Бабич В. Ф., Андреевская Г. Д. В кн.: Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев: Наукова думка, 1976, с. 88.
104. Турусов Р. А., Вуба К. Т. В кн.: Физика прочности композиционных материалов. Л., 1978, с. 75.
105. Турусов Р. А., Вуба К. Т. Физика и химия обработки материалов, 1979, № 5, с. 87.
106. Турусов Р. А., Вуба К. Т. Там же, 1980, № 2, с. 108.
107. Вуба К. Т., Турусов Р. А. Там же, 1982, № 3, с. 85.
108. Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1978, т. 23, с. 298.
109. Rosenberg B. A. Fiber Sci. Technol., 1983, v. 19, p. 77.
110. Коротков В. Н., Дубовицкий А. Я., Турусов Р. А., Розенберг Б. А. Механика композитных материалов, 1982, с. 1051.

Институт химической физики АН СССР, Москва