

УДК 620.1:691.175.3

## Армированные пластики — современные конструкционные материалы

Э. С. Зеленский, А. М. Куперман, Ю. А. Горбаткина,  
В. Г. Иванова-Мумжиева, А. А. Берлин

*ЭДУАРД СЕМЕНОВИЧ ЗЕЛЕНСКИЙ — доктор технических наук, старший научный сотрудник, и.о. заведующего лабораторией Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ИХФ РАН). Область научных интересов: механика и технология армированных пластиков.*

*АЛЕКСАНДР МИХАЙЛОВИЧ КУПЕРМАН — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: механика и технология армированных пластиков.*

*ЮЛИЯ АРКАДЬЕВНА ГОРБАТКИНА — доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физико-химические явления на границе раздела фаз в армированных пластиках.*

*ВИКТОРИЯ ГЕОРГИЕВНА ИВАНОВА-МУМЖИЕВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИХФ РАН. Область научных интересов: физико-химические явления на границе раздела фаз в армированных пластиках.*

*АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ БЕРЛИН — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор ИХФ РАН. Область научных интересов: химия, физика и механика полимеров и композиционных материалов.*

19991, Москва, ул. Косыгина, 4, ИХФ РАН, тел. (095)135-78-48, (095)135-78-76.

### Общая характеристика армированных пласти- ков

Полимерные материалы и полимерные композиты, обладающие весьма разнообразными свойствами, приобрели важное место в современной технике. В 1990 г. общий мировой объем потребления полимерных композиционных материалов (ПКМ) составил примерно 3 млн. тонн. В данной статье речь пойдет об армированных ПКМ, в которых реализованы высокие упруго-прочностные свойства различных волокон. По сочетанию прочности и модуля упругости армированные ПКМ с однонаправленной ориентацией волокон существенно превосходят все современные металлические конструкционные материалы. Эти преимущества оказываются тем более значительными, если принять во внимание низкую плотность ПКМ (1300—2000 кг/м<sup>3</sup>).

Основной особенностью армированных пластиков является ярко выраженная анизотропия их механических свойств, определяемая ориентацией волокон в матрице в одном или нескольких направлениях. Выбор ориентации обусловливается распределением напряжений в элементах конструкций. Это дает возможность оптимизировать структуру материала по весовым характеристикам, что позволяет создавать конструкции с минимизированной материалоемкостью. Отметим, что полимерные армированные материалы иногда не совсем правильно относят к наполненным полимерам: в данном случае речь идет о системах армирующих волокон, связанных между собой клеящей средой — полимерной матрицей. Поэтому для ПКМ особую роль приобретает прочность адгезионного взаимодействия матриц с весьма развитой поверхностью армирующих волокон.

Главным элементом любых структур армированных пластиков является однонаправленный слой, состоящий из параллельно ориентированных

армирующих элементов волокон, нитей, жгутов, лент или полотен. В данной работе мы не рассматриваем тканые армированные материалы. Как правило, текстильные и ткацкие процессы приводят к заметному снижению прочности волокнистых материалов и использование тканей оправдано лишь технологией и формой изделий, например, при их двойной кривизне.

В настоящее время в качестве армирующих волокон, кроме стеклянных [1, 2], используют несколько видов углеродных, органических на основе гибко- и жесткоцепных полимеров, борные и ряд других.

Общей и важной почти для всех видов волокнистых материалов характеристикой является дисперсия прочности и длины волокон в пучке (нити, жгуте, ровинге), обусловленная технологией их формирования и получения. Основным корректным методом оценки их физико-механических свойств может служить определение прочности при растяжении так называемого микропластика, т.е. пучка волокон, пропитанных полимерной матрицей, отвержденной по заданному режиму. Этот метод получил сегодня широкое распространение и у нас, и за рубежом.

Устранение или резкое снижение опасности повреждения волокон в процессе формирования из них материалов явилось результатом технологических изысканий. Это позволило на модельных кольцевых образцах показать потенциальный уровень прочности, достижимый в конструкторско-технологических разработках. Эти же работы дали возможность найти пути получения однонаправленных слоев с максимальным объемным содержанием волокон: порядка 75% для стеклянных, 65—70% для углеродных и 85—95% для органических (СВМ) за счет пластического термопрофилирования поперечного сечения последних.

В табл. 1 представлены свойства отечественных однонаправленных стекло-, угле- и органопла-

стиков, показывающие достигнутый на сегодня и ожидаемый к 2005 г. уровень их механических свойств (связующие — эпоксидные композиции).

Крупнейшей областью применения ПКМ остается аэрокосмическая техника. На ее долю приходится более 60% общего потребления этих материалов. Это объясняется тем, что армированные ПКМ применяют для изготовления силовых конструкций самолетов, и ожидается, что в будущем использование их достигнет 50—60% от массы изделия в целом [3]. Примером успешного применения ПКМ в авиационных конструкциях могут служить американские военные самолеты F/A-18, AV-8B, в которых большое число элементов конструкций выполняется из ПКМ — элероны, обшивки крыльев и килей, стабилизатора, закрылков, дверей люков и др. Вес ПКМ в конструкциях составляет соответственно 10 и 26%. В пассажирском самолете DC-10 из ПКМ выполнен киль. Углепластики были использованы в космическом корабле «Спейс Шаттл» и элементах конструкции платформы (полиэфирсульфон, армированный углеродными волокнистыми материалами), в конструкционных деталях двигателя внутреннего сгорания, в которых полимерная матрица подвергается совместному действию высоких температур и давлений [4]. Данные по использованию композитов на основе термопластичных матриц в аэрокосмической технике представлены в [5], в радиоэлектронике — в [6].

По имеющимся данным [7], снижение массы изделия на 1 кг дает экономию (в долл. США): для самолетов 150, вертолетов 300, ракет и спутников 10000, сложных космических аппаратов до 50000.

Некоторые крупные технические проблемы, как, например, создание корпусов межконтинентальных баллистических ракет, могли быть решены только благодаря использованию армированных пластиков.

Коррозионная стойкость, влагостойкость, атмо-

Таблица 1

Основные физико-механические свойства однонаправленных армированных пластиков — современных (2000 г.) и перспективных (2005 г.)

Свойство	Стеклопластик		Углепластик		Органопластик	
	ВМП	перспективный	УКН-П 5000М	перспективный	Армос, Русар	перспективный
Относительное содержание волокон, % (об.)	65—70	70—75	60	70	65	70—75
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2000	2100	1550	1600	1350	1400
Прочность						
при растяжении, ГПа	2,5	2,7—2,8	1,8	3,5	3,5	3,5—4,0
при сжатии, ГПа	2,0*	2,5	1,2	1,8	0,35	0,40
при межслоевом сдвиге, МПа	50—60	80—90	60—70	80—120	50—60	60—70
Модуль упругости, ГПа	70	75	150	200	80	100—120

\* Стержневые образцы.

сфероустойчивость, тепло-, звуко- и электроизоляционные свойства ПКМ, их радиопрозрачность позволяют с успехом использовать эти материалы в электротехнике, радиоэлектронике, приборостроении, для изготовления химической аппаратуры, включая емкости и трубы, в судостроении и транспортном машиностроении.

Цены на ПКМ сравнительно высоки, однако затраты окупаются достаточно быстро, так как ресурс работы изделий из ПКМ по сравнению с традиционно применяемыми материалами увеличивается по крайней мере в 2—3 раза, а иногда и на порядок. Одновременно обеспечивается снижение энергозатрат и материалоемкости в 2—5 раз, что ведет к уменьшению средств, расходуемых на транспортировку и монтажные работы.

Отмечая «феноменальный технический успех» в развитии промышленности композиционных материалов, американские специалисты (Центр по композиционным материалам Делаверского университета), вместе с тем констатируют, что по окончании «холодной войны» произошел спад потребления прогрессивных композитов в оборонной технике, сопровождавшийся спадом и в гражданском секторе [8]. Конечно, в еще большей степени это явление характерно для промышленности России. В обеих странах имеются хотя и различающиеся по объему, но большие по мощности производства для изготовления компонентов ПКМ, однако в связи с возникшей ситуацией они остаются невостребованными. Выход из создавшегося положения специалисты видят, с одной стороны, в снижении стоимости материалов и технологий, с другой — в разработке конверсионных программ, которые позволяют найти новые эффективные области применения композитов.

Чтобы поправить положение, в США в 1993 г. были запланированы работы по проекту реинвестиции технологии [9]. Цель программы — исследовать возможность применения конструкционных композитов в области гражданского строительства, в частности в мостостроении — стационарном гражданском и легкосборном военном. Подобные проекты и направления исследований, безусловно, заслуживают внимания специалистов и в нашей стране.

В кратком обзоре [10] дан вывод, что перспективными будут композиты не столько с высокими свойствами, сколько с достаточно низкой стоимостью изготовления (автор называет их *cost-performance composites*). Для многих областей техники высокие свойства материалов желательны, но это не является главным критерием их применимости. Как правило, материалов с требуемым уровнем свойств достаточно в распоряжении, а проблема заключается в том, чтобы изготовить изделие достаточно быстро и с низкой стоимостью.

Большинство композитов для гражданского сектора попадает в категорию *cost-performance*, и здесь существует очень большой рынок, который

еще мало освоен. Основной путь снижения стоимости изделий из композитов — развитие высокопроизводительных способов переработки ПКМ, так как 70% стоимости изделия из ПКМ составляет его изготовление. В [10] указано пять наиболее перспективных технологических процессов для переработки полимерных композитов: литье, литье под давлением, намотка нитью, термоформование и пултрузия.

Отметим несколько перспективных направлений использования армированных ПКМ в народном хозяйстве, где уже есть значительный положительный опыт. В транспортном машиностроении это элементы конструкций автомобилей, автобусов, железнодорожных вагонов, тракторов, автоприцепов, цистерн для железнодорожного и автомобильного транспорта.

Имеются перспективные разработки конструкций и технологии изготовления автомобильных газовых баллонов вместимостью 25, 40 и 50 л, рассчитанных на давление 32 МПа. Баллоны представляют собой двухслойную систему, имеющую металлический (в дальнейшем — полимерный) корпус, упрочненный снаружи слоем стеклопластика. Удельный вес (на единицу емкости) таких баллонов составляет 0,55 кг/л, тогда как для металлических баллонов из углеродистой стали этот показатель равен 1,87 кг/л, из легированной — 1,25 кг/л. Потребность в таких баллонах будет постоянно расти и достигнет к 2005 году 900 тысяч штук.

Интересным направлением является использование ПКМ для создания эффективных накопителей энергии — супермаховиков. В экспериментальных образцах удельная энергоемкость достигает рекордных значений — 10—20 тыс. кгм/кг.

Разработаны стеклопластиковые параболические отражатели антенн систем спутниковой связи, которые могут изготавливаться методом пропитки стекловолоконистых материалов под давлением (сейчас для этого используется экологически небезопасное контактное формование, являющееся к тому же далеко не высокопроизводительным процессом).

В строительстве полимерные композиционные материалы — это градири, емкости для транспортировки и хранения химически активных веществ и сельскохозяйственных продуктов, элементы конструкций мостов, ограждения на автодорогах, плавательные бассейны, передвижные домики, выставочные павильоны. Постоянно растет производство товаров народного потребления, изготовленных из ПКМ: лыжи, клюшки для игры в хоккей и гольф, велосипеды, мотоциклы, сани, рыболовные снасти, мебель и др.

#### **Армирующие волокнистые материалы**

**Силикатные волокна (стеклянные и керамические).** Стекловолоконные волокна являются наиболее распространенными материалами для получения композитов. На долю стеклопластиков приходится

более 94% ПКМ, выпускаемых в мире. Это объясняется их относительной дешевизной и универсальностью свойств (низкая плотность по сравнению с металлами, высокая прочность как при растяжении, так и при сжатии, термо- и химическая стойкость, высокие диэлектрические свойства и др.).

Основная часть стеклянных волокон изготавливается из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла состава «Е» и из магнезиальносиликатного стекла «S», отличающегося более высоким модулем упругости и прочностью. Соотношение выпуска волокон этих двух составов составляло ранее примерно 1:1. В настоящее время превалирует производство более дешевых волокон состава «Е» (3:1).

В последние годы в США, Франции, Японии появилось несколько типов стеклянных волокон составов «S-2», «Т», «R». В России выпускаются волокна марок ВМП, УП и ВМД. Свойства некоторых из них представлены в табл. 2.

Фирма «Оуэнс Корнинг Файберглас» (США),

являющаяся одним из главных производителей стеклянного волокна, разработала модификацию полых волокон «S-2», которые на 20—40% легче аналогичных сплошных волокон. Диэлектрическая проницаемость полых волокон приближается к уровню кварцевых. Отечественные полые волокна, выпускаемые НПО «Стеклопластик», с коэффициентом капиллярности  $k = 0,7$  по свойствам близки к зарубежным, а улучшенный вариант ( $k = 0,5$ ) превосходит их.

Помимо стеклянных волокон, имеющих аморфную структуру, разработаны непрерывные поликристаллические волокна на основе керамики, включающей оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, магния, титана и др. [11]. Главным их преимуществом является очень высокая термостойкость не только в инертной, но и в окислительной среде. Промышленный выпуск керамических волокон нескольких типов налажен в США, Японии и Великобритании.

Таблица 2

Свойства стеклянных волокон

Свойство	УП	ВМП	Е	S	T
	(Россия)		(США)		(Япония)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	2470	2560	2540	2490	2490
Модуль упругости, ГПа	85	95	74	87	86
Удлинение при разрыве, %	5,6	4,8	4,7	5,4	5,1
Коэффициент линейного теплового расширения КТР·10 <sup>7</sup> , 1/град	26	35	51	29	28
Диэлектрическая проницаемость при 10 <sup>7</sup> Гц	5,18	5,93	6,23	5,21	5,20
Тангенс угла диэлектрических потерь при 10 <sup>10</sup> Гц	0,008	0,010	0,011	0,007	0,026

Таблица 3

Основные свойства керамических волокон

Марка волокна (фирма-изготовитель)	Диаметр, мкм	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С	
					длительной эксплуатации	плавления
FP («Дюпон», США)	15—25	1,4—2,1	350—390	3950	1000—1100	2045
	15—25	2,2—2,4	385—420	—	1400	—
Алюминофайбер («Сумимото», Япония)	9—17	1,8—2,6	210—250	3200—3300	1250	—
Сэффил («Ай-Си-Ай», Великобритания)	3	0,7	100	5600	1400	2500
	3	1,03	100	2800	1000	2000
	—	2	300	3300	1000	—
Некстел («3М», США)	ZS	1,03	96,5	3700	1000	2000
	312	1,3—1,7	152	2700	1200—1300	1800
	AC-02	1,38	159	2800	1400	—
	440	1,72	207—240	3100	1430	1890
	480	1,90	220	3050	—	—
	10—12					

Основные способы формования керамических волокон: из дисперсных систем (нити FP фирмы «Дюпон», США); из металлоорганических полимеров (нити алюминофайбер фирмы «Сумимото», Япония); из водных растворов (волокна типа Некстел фирмы «ЗМ», США, и волокна Сэффил фирмы «Ай-Си-Ай», Великобритания). Особенностью технологии получения всех этих волокон является операция термообработки при температуре 1000—1800 °С. Их свойства приведены в табл. 3.

Объем производства керамических волокон составляет несколько десятков тонн (FP — 27 т/год, алюминофайбер — 16 т/год) и потребность в них возрастает. Основные области применения этих волокон — теплозащита и армирование металла и керамики, они могут также использоваться при получении полимерных композитов. Керамические волокна достаточно дороги, в частности, цена Некстел № 312 и 440 составляет 100 и 150 долл./кг, соответственно.

В России также разработаны волокна типа Некстел и Сэффил, однако выпуск их незначителен.

**Высокопрочные и высокомодульные углеродные волокна.** В качестве исходного сырья для получения углеродных волокон используют вискозные и полиакрилонитрильные (ПАН) волокна, а также нефтяные и каменноугольные пеки. За последние 10 лет наибольший прогресс наблюдается в области высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон на основе ПАН-волокон; эти волокна обеспечивают выпуск до 80% углепластиков в мире. Доминирующее положение в разработке и производстве этих материалов как по качеству, так и по количеству занимает Япония, особенно если учесть импорт японских технологий в США, Западную Европу и Юго-Восточную Азию. Рис. 1 иллюстрирует рост производства высокопрочных углеродных волокон в западном мире в течение трех десятилетий до 2000 г. В табл. 4 представлены углеродные волокна (японского производства с

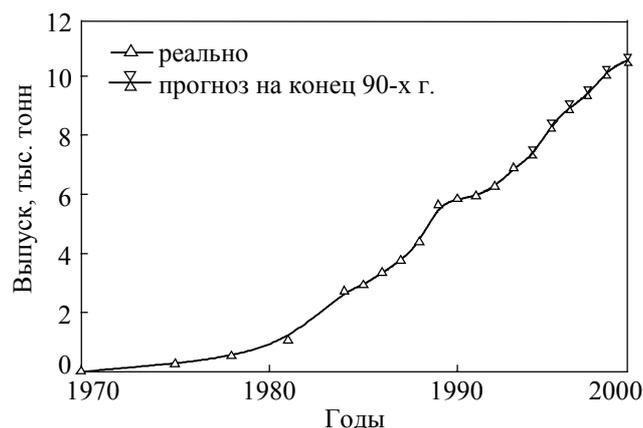


Рис. 1. Производство высокопрочных углеродных волокон в мире

наивысшим мировым уровнем упруго-прочностных свойств для этого типа волокон).

Углеродные волокна классифицируют в зависимости от их прочности  $\sigma$  и модуля упругости  $E$  на высокопрочные ( $\sigma \approx 3$  ГПа) и сверхвысокопрочные ( $> 4,5$  ГПа), низко-модульные ( $E < 100$  ГПа), средне- (200—320 ГПа), высоко- ( $> 350$  ГПа) и ультравысоко-модульные ( $> 450$  ГПа) [4]. Эта классификация довольно условная. Если вначале деление волокон на высокопрочные и высокомодульные было основополагающим, то затем в связи с использованием этих волокон в аэрокосмической технике в качестве наиболее важного показателя было принято увеличение предельной деформации до 1—1,5 и даже 2%.

Особенно высокой прочностью отличаются нити Т800 и Т1000 (фирма «Торей»). Достижение высокой прочности этих нитей, по-видимому, обусловлено устранением микро- и макродефектов в исходном ПАН-волокне путем тщательной очистки прядильных растворов, а также получением при карбонизации равномерной структуры по всему поперечному сечению волокна, в частности, за

Таблица 4

Физико-механические свойства углеродных волокон на основе ПАН-волокон

Тип волокна	Марка волокна (фирма-изготовитель)		Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельная деформация, %
Сверхвысокопрочные	T1000	(«Торей»)	7,20	300	2,40
	T800		5,70	300	1,90
Высокомодульные и ультравысокомодульные	JM-600X	(«Тохо Рейон»)	5,70	300	1,90
	M40	(«Торей»)	2,80	400	0,60
	M50		2,50	500	0,50
	M55J		3,70	550	0,70
	NM-45	(«Тохо Рейон»)	2,20	450	0,48
	NM-40		3,00	400	0,80
	NM-50	(«Когосима	2,80	500	0,56
	NM-55	Сэкию»)	2,90	550	0,53
	NM-60		3,00	600	0,50
NM-80		3,24	785	0,40	

**Физико-механические свойства волокнистых материалов на основе углеродных волокон, выпускаемых в России**

Марка волокна	Форма материала	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
ЛЛ-П-0,1 и 0,2	Лента	2,7—3,0	250—270	1700
5 Элур-П-0,1 и 0,08	Лента	3,0—3,2	200—250	1700
УКН-П 5000 и 2500	Жгут	3,5	210—230	1750
УКН-П 5000М	Жгут	4,0—4,5	240	1750
Кулон	Лента	2,5	450—500	1950
	Жгут	3,3	450—500	1950
Кулон-М	Жгут	3,0	600	1950

счет уменьшения его диаметра. Высокий модуль упругости углеродных волокон достигнут за счет повышения степени ориентации карболеночных аморфно-кристаллических цепей и использования особых приемов термопереработки, способствующих увеличению длины кристаллитов [12]. В настоящее время наблюдается тенденция отхода от круглой формы сечения волокон, ее изменяют на звездчатую, плоскую, серповидную [11].

В России выпускаются высокопрочные и высокомодульные волокна на основе ПАН в виде лент и жгутов (табл. 5). Упруго-прочностные характеристики отечественных углеродных волокон достаточно высоки, хотя они и уступают по качеству японским волокнам.

**Органические волокна на основе гибкоцепных полимеров.** Одним из наиболее перспективных армирующих материалов следует считать волокна на основе высокомолекулярного сверхвысокоориентированного полиэтилена (ПЭ). Теоретический уровень модуля упругости и прочности таких волокон составляет соответственно  $E = 200—350$  ГПа и  $\sigma = 3,6—30$  ГПа. В настоящее время в лабораторных условиях получают ПЭ-волокна с модулем упругости 200 ГПа и прочностью до 6—9 ГПа [13—15]. Учитывая низкую плотность ПЭ-волокон (900—950 кг/м<sup>3</sup>), можно ожидать, что использование их для получения армированных пластиков позволит перейти на качественно новый уровень удельных упруго-прочностных свойств этих материалов.

В промышленных масштабах высокопрочные ПЭ-волокна выпускают в ряде стран. Основной патент на технологию получения волокна (из геля полиэтилена) принадлежит голландской фирме «ДСМ», она организовала производство ПЭ-волокон под маркой Дайнема не только в Западной Европе, но и в Японии (фирмы «Тойобо» и «Тое босэки»). Американская фирма «Эллайд Ко» производит получившее широкое распространение ПЭ-волокно марки Спектра, а японская фирма «Мицуи сэкию кагаку» — волокно собственной разработки марки Текмилон. В настоящее время в мире выпускается около 1000 т ПЭ-волокна в год. Предполагается, что выпуск его будет расти высо-

кими темпами — примерно 20% в год при достаточно высоких ценах — 70 долл./кг.

В России в НПО «Тверьхимволокно» ранее изготавливалось волокно Эспелен (опытные партии) также по гель-технологии. Сейчас разрабатывается новая технология, использующая в качестве исходного сырья супервысокомолекулярный порошок полиэтилена.

Свойства ПЭ-волокон весьма высоки (табл. 6), и при низкой их плотности (940—970 кг/м<sup>3</sup>) по удельным характеристикам они существенно превосходят другие типы волокон. Это обстоятельство определяет весьма высокие баллистические свойства ПЭ-волокон — способность поглощать энергию при ударных нагрузках. Такое качество в сочетании с хорошей прочностью в узле, стойкостью к истиранию, воздействию химических и радиационных факторов делает ПЭ-волокна наиболее перспективным материалом для изготовления брони, индивидуальных средств защиты от воздействия стрелкового оружия, ремней и т.д.

К недостаткам ПЭ-волокон следует отнести ограниченную температуру эксплуатации (до 90—110 °С), высокую ползучесть и горючесть. Существенным недостатком ПЭ-волокон с точки зрения получения ПКМ является также низкая адгезионная прочность  $\tau_{адг}$  при их взаимодействии с традиционными связующими — она на порядок ниже, чем, например,  $\tau_{адг}$  для арамидных волокон. Поэтому важным направлением исследований в области ПЭ-волокон является поиск методов поверхностной обработки волокон, которые могли бы улучшить их взаимодействие с эпоксидными связующими. Наибольший эффект был получен при плазменной обработке волокон в присутствии аминно- и карбоксилсодержащих соединений. Было достигнуто 1,5—3,0-кратное увеличение напряжения сдвига  $\tau_{сдв}$ , что, однако, нельзя считать достаточным.

Свойства промышленных ПЭ-волокон

Марка волокна (фирма-изготовитель)	Прочность, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Предельная деформация, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
Спектра-900	2,7	124	4,5	960
Спектра-1000 («Эллайд Ко», США)	3,2	177	—	970
Дайнема SK-60	2,7	87	3,5	970
Дайнема SK-66 («ДСМ», Голландия)	3,1	100	3,5	970
Текмилон («Мицуи Ко», Япония)	2,5—2,9	100	5,1	960
Эспелен (НПО «Тверьхимволокно»)	2,9	130—170	6,0	970

Другим перспективным типом армирующих волокон являются волокна на основе поливинилового спирта (ПВС), особенно пригодные для создания композиционных материалов пониженной плотности. Плотность ПВС-волокон составляет 1260—1290 кг/м<sup>3</sup>.

Отечественные ПВС-волокна — водорастворимые и водонерастворимые (опытные партии, полученные в Ленфилиале НПО «Химволокно») имеют одномодалное распределение диаметра ( $d = 16—18$  мкм) и прочности ( $\sigma = 880$  МПа для водорастворимых и  $\sigma = 780$  МПа для водонерастворимых волокон) [16]. Наблюдается четко выраженная зависимость

прочности от диаметра волокна.

По данным предварительного изучения прочности границы раздела ПВС-волокно — связующее ЭДТ-10 адгезионная прочность достигает 50 МПа, т.е. можно утверждать, что граница раздела не будет «слабым» звеном композиционного материала. По-видимому, одной из основных задач при разработке качественных ПВС-волокон является дальнейшее повышение их прочности, особенно водорастворимых. Как свидетельствуют зарубежные данные, речь может идти об уровне прочности 1500—2500 МПа.

Что касается упругих свойств волокна, то теоретическое значение модуля упругости кристаллических

Таблица 7

Свойства высокопрочных арамидных волокон

Марка волокна	Линейная плотность, текс	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность, ГПа	Удлинение при разрыве, %	Модуль упругости, ГПа	Равновесное влагосодержание, %
Кевлар 29	22—330	1440	2,9	3,6	60	7,0
Кевлар 129, высокопрочный	84—167	1440	3,3	3,6	75	7,0
Кевлар 119, с высоким удлинением	—	1440	2,9	4,5	45	7,0
Кевлар 68, с промежуточным значением модуля упругости	158—240	1440	2,9	3,1	90	4,2
Кевлар 49, высокомодульный	22—790	1450	2,9	1,9	120	3,5
Кевлар 149, сверхвысокомодульный	127—158	1470	2,4	1,5	160	1,2
Тварон	42—336	1440	2,8	3,3	80	4,5
Тварон, высокомодульный	20—805	1450	2,8	2,0	125	2,5
Технора	22—835	1390	3,0	4,4	70	2,0
Вектран	30—167	1400	2,9—3,3	3,7	75—114	0
СВМ	14,3—1000	1420—1450	3,8—4,2**	2,5—4,0	125—140	4—7
Армос	29,4—1000	1420—1450	4,5—5,2**	2,5—3,5	145—160	3,5—5,0
Терлон	6—600	1450	3,2*	2,0—4,0	100—150	

\* При 20 °С и 65%-ной относительной влажности воздуха.

\*\* Прочность в микропластике.

ПВС-волокон составляет  $E = 250\text{—}300$  ГПа, что сравнимо с модулем упругости ПЭ-волокон. Однако на практике чаще всего используются волокна с  $E = 60$  ГПа. Предложен [17] метод зональной вытяжки ПВС-волокон, который оказался весьма эффективным: удалось увеличить степень вытяжки волокон с 3,5 до 12,5. Сочетание зональной вытяжки с вибрационным воздействием позволило получить ПВС-волокна с модулем упругости до 115 ГПа и прочностью 2400 МПа.

Наиболее известными высокопрочными и высококомодульными органическими волокнами являются арамидные волокна на основе жидкокристаллических полиамидов (волокна Кевлар, Тварон, Терлон) и их сополимеров (волокна СВМ, Армос, Технора). Первым из них в 1971 г. появилось волокно Кевлар (Fiber D, PRD — первоначальные названия), созданное американской фирмой «Дюпон де Немур». Позже аналогичные волокна Тварон и Терлон были разработаны соответственно фирмой «Акзо» (Голландия) и НПО «Химволокно» (Россия).

Из сополимерных волокон прежде всего отметим отечественные волокна марки СВМ (первоначальное название ВНИИВЛОН) и марки Армос, разработанное в НПО «Химволокно» (Россия), выпускаемые в промышленном масштабе с конца 1970-х годов. Аналогичное волокно Технора производится японской фирмой «Тейджин».

В настоящее время ассортимент зарубежных органических волокон весьма велик. Путем модификации состава, условий вытягивания и термообработки удается варьировать их упругопрочностные свойства в соответствии с требованиями потребителей. Например, выпускается более 12 типов волокна Кевлар с прочностью от 2 до 3,8 ГПа и модулем упругости от 70 до 190 ГПа. В табл. 7 приведены свойства некоторых высоко-

прочных органических волокон.

**Жидкокристаллические полиариленовые волокна и полиимидные волокна ИВСАН.** Новый и один из наиболее интересных классов высокопрочных и высококомодульных волокон составляют волокна на основе гетероциклических полиариленов — PBZ-волокна. К их числу относятся поли-*n*-фениленбензобистиазольные (PBZT) и поли-*n*-фениленбензобисоксазольные (PBZO) волокна.

Эти материалы отличаются уникальными свойствами, а именно, модуль упругости 300 ГПа и выше, прочность 3—3,5 ГПа и высокая для органических волокон термостабильность [18—20]. Волокна были разработаны в США для композиционных материалов, предназначенных для создания современных аэрокосмических конструкций, работающих в экстремальных условиях.

В 1988 г. фирма «Дюпон де Немур» выработала всего 19 кг волокон. В 1990 г. была создана пилотная установка по производству этих волокон мощностью до 1 т/год. Фирма «Дау Кемикл» еще в 1989 г. планировала ввести производство по выпуску PBZO-волокон в объеме 1—1,5 тыс. т/год [11, 20]. Предполагается, что стоимость PBZ-волокон будет находиться на уровне высокопрочных углеродных волокон.

В нашей стране разработка PBZT (ПБТ) полимеров и волокон ведется в Санкт-Петербургском технологическом институте и НПО «Химволокно».

Как и в случае термотропных жидкокристаллических полиэфирных волокон, для волокон PBZ ответственной стадией в процессе их изготовления является термообработка. По данным [3], термообработка волокон PBZO позволяет увеличить их модуль упругости от 165 ГПа до 317 ГПа, а прочность при растяжении — от 3 до 4,9 ГПа.

В табл. 8 приведены показатели зарубежных PBZ-нитей и ПБТ-нитей, разработанных в НПО

Таблица 8

Свойства PBZ и ПБТ-нитей

Свойство	PBZO	PBZT	ПБТ
Прочность нити, ГПа			
комплексной	4,1—5,5	3,0—3,5	2,3—2,5
элементарной	5,7—5,8	2,8—4,1	2,8—3,2
Удлинение комплексной нити при разрыве, %	1,6—1,7	1,0—1,8	1,5—2,0
Модуль упругости, Гпа	267—360	280—385	280—320
Предельный модуль упругости, Гпа	630—690	614	—
Теплостойкость нити, % сохранения прочности при температуре		Устойчива до 375 °С	80
300 °С	—	на воздухе	70
400 °С	—		50
500 °С	—		
Термостабильность нити, % сохранения прочности после эксплуатации в условиях			
200 °С, 200 ч	73	75	—
300 °С, 100 ч	—	—	85
400 °С, 10 ч	—	—	80
400 °С, 15 ч	—	—	50

Свойства полиимидных волокон ИВСАН

Свойство	ИВСАН-87	ИВСАН-89	ИВСАН-90
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1,45	1,50	1,52
Прочность при растяжении, ГПа			
при 20 °С	1,7	3,2	5,1
200 °С	1,3	2,5	4,3
400 °С	0,8	2,2	2,8
Модуль упругости акустический, ГПа			
при 20 °С	30	225	292
200 °С	22	170	250
400 °С	15	90	120
Удлинение волокна при разрыве, %	10	3—4	3—5
Термостойкость (при потере 5% массы), °С	550	570	580

«Химволокно» [11]. Из таблицы видно, что, хотя прочность ПБТ-нитей пока ниже, чем у зарубежных аналогов, их модуль упругости практически одинаков. Показатели тепло- и термостабильности ПБТ-волокон также находятся на уровне этих свойств зарубежных PBZ-волокон и являются самыми высокими для нитей органической природы. Столь высокие характеристики PBZ-волокон (по прочности до 4,5 ГПа, а по модулю упругости до 400 ГПа) ставят эти органические волокна в один ряд с углеродными (при меньшей плотности), что обеспечит этому классу волокон большое будущее.

Заслуживает внимание еще один тип волокон, весьма перспективных для изготовления ПКМ. Это суперпрочные, высокомодульные полиимидные волокна, разработкой которых занимается Институт высокомолекулярных соединений (ИВС РАН) [21]. Волокна имеют марку ИВСАН, их свойства приведены в табл. 9.

### Полимерные матрицы

При создании полимерных композиционных материалов одной из важных задач является выбор или разработка полимерной матрицы (связующего), которая должна обеспечивать достижение максимальных прочностных характеристик композита и удовлетворять определенным технологическим и эксплуатационным требованиям.

В первую очередь рассмотрим требования к полимерной матрице и прежде всего к граничному слою полимер — волокно с точки зрения максимальной реализации прочности волокон. Прочность композита существенно зависит от его структуры, напряженного состояния и непосредственно связана с механизмами разрушения материала, которые весьма многообразны. Знание механизма разрушения необходимо для проведения расчетов и прогнозирования свойств ПКМ, правильного выбора геометрии образцов и методик испытания.

При осевом растяжении вдоль волокна реализуются следующие основные механизмы разруше-

ния: 1) исчерпание несущей способности волокон в результате накопления их разрывов; 2) рост поперечной магистральной трещины за счет последовательного разрыва волокон в устье трещины вследствие увеличения концентрации напряжений; 3) расслоение вдоль волокон по матрице, границе раздела или по самому волокну в зависимости от соотношения их свойств.

Конкуренция двух первых механизмов разрушения проявляется в том, что, например, увеличение прочности и жесткости матрицы приводит к уменьшению критической (неэффективной) длины волокна и, таким образом, к увеличению прочности композита, т.е. в данном случае преобладает первый механизм. Однако при этом увеличивается концентрация напряжений в устье трещины (в соседних с разорванными волокнами), что приводит к преждевременному разрушению композита по второму механизму.

Выявлена экстремальная зависимость прочности композитов от температуры, скорости испытания, концентрации пластифицирующих добавок в связующем [22, 23]. Все это — следствие конкуренции механизмов разрушения композитов и температурно-временной зависимости предела текучести полимерной матрицы. Таким образом, матрица должна быть оптимально упругой и прочной. Величина оптимума зависит от природы и свойств армирующих волокон, наличия в материале изделия геометрических и технологических концентраторов напряжений.

Третий механизм разрушения (продольное расслоение) происходит вследствие сравнительно медленного распространения трещин вдоль волокон, которое связано с воздействием сдвиговых или трансверсальных напряжений в местах нарушения соосности волокон или вследствие различия коэффициентов теплового расширения, Пуассона и др.

При сжатии вдоль направления армирования также наблюдается несколько механизмов разрушения: 1) различные формы потери устойчивости

волокон [24]; 2) продольное расслоение с последующей потерей устойчивости элементов композита [25]; 3) образование полос сброса (кинков), расположенных под небольшим углом к оси материала, что приводит к его текучести или хрупкому разрушению [26].

Реализация первого механизма наблюдается в стеклопластиках на основе толстых волокон или в образцах с идеальной структурой, испытанных в специальных условиях [27]. Прочность таких композитов повышается с увеличением степени наполнения и модуля упругости связующего. Как правило, стеклопластик разрушается путем расслоения, возникающего, как и в случае растяжения, при наличии дефектов в структуре материала. Наблюдается прямая зависимость между показателями прочности при сжатии и сдвиге.

Третий механизм разрушения характерен для ПКМ с анизотропными органическими или углеродными волокнами, прочность которых на сжатие существенно ниже, чем при растяжении. В этом случае прочность композита подчиняется правилу аддитивности.

Основные физико-механические свойства полимерных матриц можно разделить на три взаимоположенные группы, которые очень трудно согласовать. Например, увеличение степени сшивки повышает прочность, жесткость и термостойкость полимеров, однако существенно снижает их вязкость разрушения.

Прочность различных полимеров варьируется от 10—20 до 100—200 МПа и зависит от температуры в большей степени, чем модуль упругости.

Что касается ударной вязкости и работы разрушения полимеров, то в этом отношении полимеры еще мало исследованы, даже невозможно пока

дать качественное предсказание поведения полимера при ударе.

В настоящее время основную массу ПКМ получают на основе термореактивных сетчатых полимеров, обладающих высокими упруго-прочностными характеристиками, хорошей технологичностью и термостойкостью. Недостатком их является низкая вязкость разрушения, определяемая малой долей пластических деформаций. В последние десятилетия появились термопластичные полимеры, сочетающие высокие упруго-прочностные и термические свойства с большой деформируемостью. Однако вследствие высокой вязкости их расплавов термопластичные связующие трудно использовать для получения ПКМ, армированных непрерывными волокнами. Кроме того, они пока дороги и производятся из дефицитного сырья.

#### Термореактивные полимерные матрицы.

Для изготовления ПКМ традиционно используются эпоксидные олигомеры, ненасыщенные полиэфирные, мочевино- и феноло-формальдегидные системы, олигоимиды. Их преимущества: сравнительно низкая стоимость исходного сырья, хорошие технологические свойства (низкая вязкость, невысокая температура отверждения), хорошая адгезия к волокнам, возможность модификации с целью повышения тепло- и хемостойкости. Физико-механические свойства некоторых полимеров приведены в табл. 10. К основным недостаткам реактопластов можно отнести хрупкость, низкую ударную прочность, ограниченную жизнеспособность препрегов на их основе.

#### Эпоксидные и полиэфирные связующие.

Эти полимеры наиболее часто используются для изготовления ПКМ конструкционного назначения

Таблица 10

Типичные свойства термореактивных полимерных матриц

Свойство	Полиэфиры	Эпоксиды	Феноло-формальдегидные полимеры	Полиимиды
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1240—1440	1110—1390	1380—1940	1400
Прочность, МПа	55—96	28—90	34—48	83—207
Модуль упругости, ГПа	2,1	0,69—3,45	6,9—9,7	3,45—4,14
Предельная деформация, %	5—300	3—50	—	2—12
Прочность при ударе (по Изоду), Дж/см	2,72	1,09—5,44	1,63—199	13,6
Теплопроводность кал/(см·с·град)	2,1—1,7	0,10—0,25	0,17—0,22	2,2
Коэффициент линейного теплового расширения КТР·10 <sup>6</sup> , 1/град	40—80	10—20	15—22	20—40
Температура размягчения (1,8 МПа), °С	50—60	40—260	130—195	260—320
Адсорбция воды за 24 ч, %	0,08—0,09	0,08—0,15	0,30—0,60	0,30—0,50

(около 85%). Связь химической природы олигомеров и процесса отверждения с конечными свойствами полимеров хорошо изучена (см., например, [28]). Варьирование функциональных групп в исходной смоле и отвердителей (амины алифатические, вторичные или третичные ангидриды кислот и др.) обеспечивает широкий спектр свойств этих полимеров. Надо сказать, что концепция соединения двух или более различных олигомеров для получения нового материала с синергетическим или аддитивным набором свойств широко используется при создании матриц для ПКМ и, в частности, на основе рассматриваемых полимеров.

Для снижения вязкости связующих применяют растворители и низкомолекулярные разбавители: термoplastы, пластификаторы. Для повышения адгезионных свойств и вязкости эпоксидных смол в полимерную цепь включают гетероциклические фрагменты. Все большее распространение получают эпоксиимидные и эпоксицианатные связующие [29], имеющие температуру перехода 260 °С и выше. К сожалению, при использовании таких связующих возникают технологические трудности, способы преодоления которых являются «ноу-хау» фирм.

При разработке эпоксидных смол нового поколения [30] основные усилия изготовителей (фирмы «Дау Кемикл», «Цианамид», США) направлены на создание композиций с 5- и даже 10-кратным увеличением вязкости разрушения, при этом механические свойства таких композиций не менее чем на 30% выше по сравнению с полимерными матрицами на основе бисфенольных смол, а термостабильность повышается до 340 °С. Большое внимание уделяется параметрам, определяющим технологичность связующих (меньшая вязкость олигомера, ускорение процесса отверждения, большая жизнеспособность препрегов).

Конкуренцию эпоксидным смолам, особенно с точки зрения стоимости и доступности сырья, составляют полиэфирные смолы. Ненасыщенные полиэфирные смолы являются продуктами взаимодействия реакционноспособных полимеров и олигомеров (это могут быть винилацетат, стирол, малеиновый или фталевый ангидриды и др.). Существует множество модификаций полиэфирных смол, дающих материалы с высокими специальными характеристиками. Однако значительные усадки при отверждении (из-за мономерного стирола, являющегося составной частью композиций, и к тому же ухудшающего экологические условия производства) приводят к большим внутренним напряжениям и снижают механические свойства композитов.

Особое место среди реакционноспособных олигомеров занимают олигоэфиракрилаты. Возможность широкого варьирования природы и длины цепи олигомеров в сочетании с хорошей технологичностью позволяют получать материалы с большим разнообразием свойств [31].

Недавно были разработаны олигомерные связующие нового типа, сочетающие высокую тепло-

стойкость (более 300 °С) с технологичностью. Это так называемые роливсаны [32, 33]. Основные химические и технологические особенности роливсанов состоят в том, что введение термостойких структур в молекулярные цепи связующего перенесено со стадии синтеза мономерно-олигомерной композиции на стадию термообработки готового изделия.

#### **Полиимидные и полицианатные связующие.**

В отдельный класс термостойких полимеров, пригодных в качестве матриц для ПКМ, можно выделить линейные или сшитые гетероароматические полимеры, способные без заметных изменений выдерживать длительное нагревание до температур свыше 300 °С. К ним в первую очередь относятся полиимиды. Синтез этих полимеров проходит с выделением воды и спирта, что, наряду с необходимостью удаления полярных растворителей, ограничивает использование этих матриц.

Поиски путей создания более технологичных дешевых полиимидных смол привели к созданию бисмалеимидов — соединений, получаемых по реакции диамина с малеиновым ангидридом с последующей химической или термической имидизацией образующейся олигоамидокислоты. В последние годы за рубежом создано и освоено производство большой номенклатуры бисмалеимидных смол, которые уверенно вытесняют эпоксидные смолы на рынке термостойких связующих для ПКМ.

Основной недостаток бисмалеимидных матриц — их повышенная хрупкость. При высоком модуле упругости эти полимеры имеют низкую прочность и деформируемость. Устранение этого недостатка может быть достигнуто путем увеличения молекулярной массы полимера [34], модификацией полиимидов эластомерами [35] или 1,2-полибутадиеном [36]. На первый взгляд кажется заманчивым совмещение термoplastических полимеров с их высокой вязкостью разрушения с хрупкими бисмалеимидными смолами. Однако здесь возникают большие технологические трудности в связи с практической нерастворимостью термoplastов. Для модификации бисмалеимидных смол обычно выбирают наиболее термостойкие термoplastы, такие как полиэфиримиды, полисульфоны, поскольку температура эксплуатации модифицированных систем будет определяться температурой стеклования термoplastа. Установлено, что введение термoplastа на уровне 20% (по массе) значительно улучшает стойкость бисмалеимидных смол к ударным нагрузкам. Помимо технологических сложностей совмещения, введение термoplastов приводит к снижению технологичности препрегов из-за потерь их липкости и растекаемости. Механизм увеличения вязкости реактопластов за счет введения термoplastов еще не полностью понятен [37].

Разработан метод получения полимеризационноспособных олигоимидов [38], включающий реак-

цию диенового синтеза между бисфурановыми соединениями и бисмалеимидами с последующей ароматизацией олигопродуктов. В структуре олигоимидов уже имеются имидные циклы, что позволяет обойтись без внутримолекулярной циклизации. Олигоимиды плавятся при 80—100 °С и легко совмещаются с жидкими олигомерами акрилового или эпоксидного типа. Отверждение наступает при температуре 120—180 °С всего за 40 мин.

Сообщается [36] об оригинальном составе смолы, в которой бисмалеимиды совмещены с силоксановыми структурами. Регулируя количество катализатора силанольного типа, можно получать олигомеры с вязкостью, пригодной для получения и переработки препрегов различными методами. Получаемый полимер обладает высокой вязкостью разрушения, термостойкостью (до 200 °С) и водостойкостью.

Повышенной теплостойкостью обладают структуры сетчатых полимеров, в которых межзловыми фрагментами являются жесткие ароматические гетероциклы или элементоорганические радикалы. Очень перспективным направлением создания таких систем может служить реакция циклотримеризации, которая приводит к образованию сетчатых полимерных структур с одинаковыми межзловыми фрагментами и устойчивыми шестичленными ароматическими карбо- и гетероциклами в качестве узлов сетки.

Весьма перспективными (с точки зрения теплостойкости) в качестве связующих рассматриваются [39] изоцианаты, карбодиимиды, реоланы и др.

**Термопластичные полимерные матрицы.** В последнее время растет интерес к созданию армированных пластиков на основе термопластичных матриц. Это обусловлено появлением в 1970—80-х годах нового класса термостойких линейных полимеров — полиэфиркетонов.

Главные преимущества армированных термопластов по сравнению с ПКМ на основе терморепрессивных связующих: высокая вязкость разрушения, трещиностойкость и постударная прочность; повышенная теплостойкость (по сравнению с традиционными эпоксидными смолами); устойчивость к воздействию агрессивных сред; неограниченно долгая жизнеспособность препрегов на основе термопластов; высокие скорости технологических циклов; возможность вторичной переработки и локального устранения дефектов.

Директор фирмы «Дюпон де Немур» М. Бокман (M. Bocman) считает, что армированные термопласты станут доминирующими материалами [40]. Разработкой термопластичных связующих, изготовлением из них препрегов на основе армирующих волокон различной природы (углеродных, стеклянных, арамидных) и переработкой их в изделия занимаются такие крупные зарубежные фирмы, как «Дюпон де Немур», «Дженерал электрик», «Ай-Си-Ай» «Спемэл», «Амоко» и другие. Основные направления применения — аэрокосми-

ческая техника, автомобилестроение, медицина, спортивное снаряжение.

В Институте химической физики РАН разработаны лабораторные методы получения однонаправленно ориентированных ленточных препрегов на основе стеклянных волокон, полипропилена и полисульфонов (из расплава), а также способ изготовления цилиндрических изделий из стеклопластиков на основе полиамидов с использованием волоконной технологии [41].

В настоящее время в мире синтезировано большое количество термопластичных (линейных) полимеров — поликетонов, полисульфидов, полисульфонов, полиимидов, обладающих хорошими механическими свойствами и высокой теплостойкостью, перспективных с точки зрения использования в качестве матриц для изготовления армированных пластиков. Некоторые из этих полимеров выпускаются зарубежными фирмами в промышленных масштабах и широко используются, например, в радиоэлектронике. Отечественная промышленность выпускает полифениленсульфид и полисульфоны. Остальные полимеры производят, как правило, в лабораторных условиях и в весьма малых количествах.

По модулю упругости и пределу текучести термопласты примерно соответствуют эпоксидным связующим, традиционно используемым для получения армированных пластиков. В то же время предельные деформации термопластов весьма велики и достигают 30—100%. Это обуславливает высокое сопротивление термостойких термопластичных полимеров развитию трещин (удельная энергия расслоения примерно на порядок выше, чем у полиэпоксидов) и хорошие эксплуатационные характеристики материалов.

Благодаря теплостойкости новые типы полимеров могут эксплуатироваться в широком температурном диапазоне, например, полисульфоны — до 180—230 °С, поликетоны, полиэфиримиды, жидкокристаллические полиэфиры — до 250—300 °С, полиимиды — до 500 °С. Кроме того, эти материалы морозостойки и могут использоваться при низких температурах. Следует отметить также высокую химическую и радиационную стойкость термостойких термопластов (в ряде случаев уникальную), хорошие диэлектрические свойства и малую ползучесть.

Весьма мало изучены свойства термостойких термопластов, касающиеся характера их взаимодействия с армирующими волокнами. Известно, что вязкость расплавов термопластичных полимеров в сотни и тысячи раз выше, чем вязкость эпоксидных олигомеров. Однако конкретные данные по реологии расплавов этих полимеров встречаются редко. Практически отсутствуют данные по смачиванию волокон расплавами полимеров и адгезионной прочности системы волокно—термопласт. Мало изучены условия кристаллизации при охлаждении полимеров в весьма ограниченном межволоконном пространстве и их влияние на адгезионную прочность.

Предметом «ноу-хау» зарубежных фирм являются используемые ими методы поверхностной обработки волокон для улучшения их взаимодействия с термостойкими термопластами. Здесь мы можем привести только такой пример: в отсутствие специальной обработки углеродных волокон (ХАС и ХАС-12К) прочность материала снижается при растяжении—сжатии на 20—30%, а при изгибе и сдвиге почти в два раза [42].

Несмотря на то, что в мировой практике уже разработан ряд промышленных технологий по получению армированных термопластов (например, APC-1 и APC-2, ICI, Великобритания) [43, 44], вопросы пропитки этих волокнистых материалов для получения препрегов и изделий из них далеко не решены, здесь требуются новые подходы и конкретные разработки. Использование растворной технологии малоперспективно из-за того, что многие полимеры растворяются лишь в экзотических растворителях, которые трудно удалить, и которые могут создавать экологическую проблему. Расплавы полимеров в силу их высокой вязкости плохо проникают в межволоконное пространство, и в данном случае пропитка волокна не может быть достигнута методами, например, прямого горячего прессования. Пористость получаемых таким образом материалов превышает 10%. Поэтому требуется разработка новых динамических методов пропитки, обеспечивающих условия для свободного выхода пузырьков воздуха. Решение этих вопросов требует, с одной стороны, компьютерного моделирования, с другой — многофакторной экспериментальной проверки.

Существует несколько приемлемых вариантов современной промышленной технологии непрерывной пропитки волокнистых материалов термостойкими термопластами и получения препрегов в виде жгутов и лент [40, 45—48]. Во многих случаях в этих методах используются полимеры в виде нитей и пленок, что позволяет обеспечить точное соотношение компонентов в материале. К сожалению, в отечественной практике полимеры чаще всего получают в виде гранул и порошка. Повидимому, при дальнейших исследованиях разумно использовать методы нанесения полимера на жгутовые материалы из расплава, подаваемого из экструдера, или в виде порошка, осаждаемого на волокна из псевдокипящего слоя под действием электростатического поля. Несомненно, необходимо развивать и пленочно-волоконные методы получения как «жестких» (пропитанных) препрегов, так и «мягких» (непропитанных), в которых совмещаются армирующие и матричные волокна.

Среди методов переработки препрегов в изделия, помимо прямого прессования, следует отметить метод намотки [49—51], который наилучшим образом обеспечивает строгую ориентацию волокон и позволяет получить материалы с максимально высокими механическими свойствами. Этот метод аналогичен в данном случае способу так называемой сухой намотки изделий из армированных пластиков, но требует локального разогре-

ва материала в зоне формования. Для этого перспективно использование в качестве теплоносителя горячего газового потока или инфракрасного лазерного излучения.

Свойства армированных пластиков на основе термостойких термопластов, в особенности материалов APC-1 и APC-2 на основе полиэфирэфиркетона и углеродных волокон ХАС изучены достаточно хорошо (см., например [52, 53]). Промышленные образцы армированных термопластов, к производству которых приступили зарубежные фирмы, обладают комплексом высоких физико-механических характеристик [54, 55]. Прочность при растяжении и изгибе однонаправленных углепластиков на основе полиэфирэфиркетона соответствует прочности аналогичных эпоксипластиков, а прочность при сдвиге приближается к рекордному значению, а именно, 100—120 МПа. Для этих материалов характерны также высокие эксплуатационные показатели, особенно теплостойкость.

Оценивая возможности и направления дальнейшего развития этого типа связующих, еще раз подчеркнем, что каждый конкретный материал требует специального подхода и конкретных исследований. Предметом дальнейших исследований должно быть поведение армированных термостойких термопластов при ударных и циклических нагрузках, их трещиностойкость и длительная прочность, так как именно по этим параметрам армированные термопласты могут иметь существенные преимущества перед традиционными материалами.

Что касается областей применения армированных термостойких термопластов, то эти материалы были созданы непосредственно для аэрокосмической техники широко известными в этой области фирмами, например, «Дюпон де Немур», «Дженерал Электрик», «Филлипс Петролеум», «Юнион Карбайд» (США). Термопластичные углепластики используются для изготовления отдельных элементов конструкции космического корабля «Спейс Шаттл» (платформа, двигатель), различных деталей военных и гражданских самолетов, радиоэлектронных приборов. Кроме того, они перспективны как конструкционный материал в медицине, авто- и судостроении. Области применения армированных термопластов еще окончательно не определились и будут расширяться по мере роста их производства и накопления опыта использования этих материалов в различных областях техники.

#### **Адгезионное соединение «полимерная матрица—волокно» как один из важных факторов качества композита**

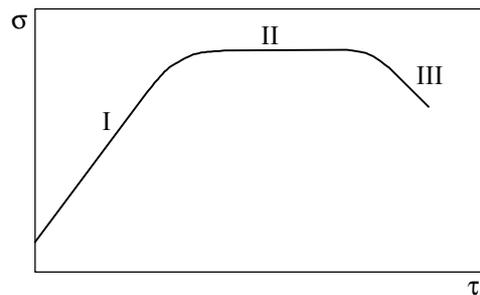
Считается общепризнанным, что свойства композитов определяются не только свойствами армирующих волокон и матриц, но и их взаимодействием на границе раздела, в первую очередь — прочностью сцепления волокна с матрицей. От

того, насколько прочно связаны между собой компоненты армированного пластика, зависят, напряжения, которые передает матрица на волокно. Соответственно, прочность границы раздела определяет, насколько полно может быть реализована в материале прочность волокнистого наполнителя. Поэтому изучение адгезионной прочности  $\tau_{адг}$  соединений «полимер—волокно» является одним из необходимых этапов создания ПКМ с заданными и регулируемые свойствами и прогнозирования поведения армированных материалов при работе в различных условиях. При этом основная задача может быть сформулирована так: выяснить, как зависят свойства армированных пластиков от адгезионной прочности соединений «волокно—матрица», какими факторами эта зависимость определяется и как можно на нее влиять.

На рис. 2 схематически представлена гипотетическая зависимость прочности армированного пластика  $\sigma$  от прочности сцепления компонентов  $\tau_{адг}$ . Из этого общего графика следует, что прочность должна монотонно возрастать только в определенном интервале значений  $\tau_{адг}$ . Важно не то, что этот интервал существует, а то, каковы его границы, т.е. какова величина идеальной адгезии  $\tau_{ид}$  и  $\tau_{макс}$  для различных волокнистых наполнителей и матриц, и от каких параметров компонентов и самого композита (степень наполнения, длина волокон) этот интервал зависит. Такие данные нужны и для создания ПКМ, и для практики использования композитов, а также для понимания механизмов их разрушения. Знание границ участка II дает ответ на вопрос о том, до каких пределов следует стремиться увеличивать адгезию, чтобы можно было максимально использовать прочность имеющихся в нашем распоряжении волокнистых наполнителей.

Из теоретических расчетов о прочности и разрушении ПКМ найти ответ на этот вопрос пока не удалось. Экспериментально связь прочности ПКМ с адгезионной прочностью также исследована слабо. В литературе можно найти лишь считанные корреляционные зависимости  $\sigma - \tau_{адг}$ .

Адгезионная прочность при взаимодействии полимеров с волокнами зависит от многих факторов: от типа и состава связующих, природы армирующих волокон, температуры эксплуатации и хранения и т.д. Поэтому естественно, что хронология создания новых типов волокон и матриц соответствует хронологии изучения прочности границы раздела волокно—полимер.



**Рис. 2. Общий вид зависимости прочности композитов от адгезионной прочности соединений «волокно—матрица»:**

I — отсутствие адгезии; II — область «идеальной» адгезии; III — снижение адгезионного сцепления

Элементарной ячейкой армированного волокнами композита служит участок волокна вместе с прилегающим к нему слоем связующего. Поэтому большинство исследований адгезионной прочности соединений «полимер—волокно» проводится на образцах, моделирующих эту элементарную ячейку. Одним из весьма удобных объектов измерений в этом случае является пара полимерная матрица — стальная проволока диаметром 150 мкм. Для накопления сравнительных данных использование проволоки оказалось весьма обоснованным и полезным. Подробно о методиках изготовления и испытания образцов и об обработке результатов измерений при использовании метода pull-out см. в [2, 56, 57], при использовании метода фрагментации волокна в полимере — в [58—60].

Наиболее «древние» из волокнистых композитов — стеклопластики, и на сегодня адгезионная прочность при взаимодействии связующих со стеклянными волокнами исследована наиболее подробно. Результаты изучения таких систем достаточно полно изложены в книге Г.Д. Андреевской [2] и в монографиях [56, 57].

В табл. 11 приведены значения адгезионной прочности эпоксидных олигомеров (чистых и модифицированных), отвержденных отвердителями аминного типа и ангидридом карбоновой кислоты. Высокие физико-механические свойства эпоксидных смол, отвержденных ангидридами, вполне сравнимые со свойствами, достигаемыми при использовании аминных отвердителей, отмечены в ряде работ [61—63].

**Адгезионная прочность диановых эпоксидных смол ЭД-20 и ЭД-16, отвержденных различными отвердителями, с бесщелочным стеклянным волокном и со стальной проволокой.**

Отвердители: ТЭА — триэтиламин, ТЭАТ — триэтиламинтитанат, МФДА — *m*-фенилендиамин, МТГФА — метилтетрагидрофталевоый ангидрид

Состав связующего, масс.ч.	Условия отверждения	Адгезионная прочность $\tau_0$ , МПа		
		стеклянное волокно <sup>*</sup>	стальная проволока <sup>**</sup>	
			А	Б
ЭД-20, 100 ТЭА, 15	90 °С, 2 ч	36,5	52,5	45,0
	120 °С, 2 ч			
	160 °С, 2 ч			
ЭД-20, 100 ТЭАТ, 20	То же	35,0	44,0	35,0
ЭД-16, 100 ТЭА, 10	То же	32,0	49,0	40,0
ЭД-16, 100 ТЭАТ, 20	80 °С, 1 ч	33,0	—	—
	130 °С, 6 ч			
	150 °С, 6 ч			
ЭД-16, 100 МДФА, 8	80 °С, 2 ч	27,6	—	—
	120 °С, 2 ч			
	150—160 °С, 2 ч			
ЭД-20, 100 МТГФА, 85 ТЭА, 1	130 °С, 5 ч	31,0	50,0	36,0
	150 °С, 5 ч			
	170 °С, 4 ч			

<sup>\*</sup> Диаметр  $d = 10\text{--}12$  мкм, площадь склейки  $S = 8 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>2</sup>.

<sup>\*\*</sup>  $d = 150$  мкм,  $S = 0,55$  мм<sup>2</sup> (А),  $S = 0,95$  мм<sup>2</sup> (Б).

Для реализации в пластике прочности высоко-модульных волокон требуются связующие со значительно более высокими механическими характеристиками, чем для низкомолекулярных. Поэтому во многих системах, результаты определения адгезионной прочности которых приведены ниже, адгезивами служат связующие с повышенной жесткостью.

В табл. 12 приведены значения адгезионной прочности ряда полимеров, используемых в качестве связующих для углепластиков и изделий из

них. Для сравнения в таблице приведены значения  $\tau_0$  исследуемых полимеров при адгезии их к бесщелочному стеклянному волокну того же диаметра. Видно, что исследованные связующие обладают высокой адгезией к углеродным волокнам. Адгезионные прочности различных эпоксидных связующих близки между собой.

Поскольку углеродные волокна обладают высокой термостойкостью, то естественно стремление создателей ПКМ реализовать это качество в углепластике, для чего требуются связующие с повы-

Таблица 12

**Адгезионная прочность термореактивных связующих с углеродными волокнами и бесщелочным стеклянным волокном**

Связующее	Адгезионная прочность <sup>*</sup> , МПа	
	углеродное волокно	стеклянное волокно
Эпоксидиановое ЭДТ-10	41,5	40,0
Эпоксифенольное 5-211	41,0	41,0
Эпокситрифенольное ЭТФ	43,0	—
Эпоксидные алифатические	УП-2164	43,0
	УП-612	40,5
	ДОДЦПД	43,0
	Полиимидное СП-6	34,0

<sup>\*</sup> При  $d = 9$  мкм,  $S = 6 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>2</sup>.

**Адгезионная прочность терморезактивных  
связующих с органическими и стеклянными волокнами**

Связующее	Волокно	Адгезионная прочность*, МПа
ЭДТ-10	СВМ	57
	Кевлар	44
	Стеклоанное	43
УП-2218	СВМ	52
ЭХД-МК	СВМ	40
ЭДФ	СВМ	51
5-211 Б	СВМ	57
	Стеклоанное	54

\* При  $d = 13$  мкм,  $S = 6 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>2</sup>.

шенной термостойкостью. Так, деформационная теплостойкость эпокситрифенольной смолы на 50—100 °С выше, чем у композиций на основе олигомера ЭД-20 [64]. Теплостойкость полиимидного связующего СП-6 приблизительно на 200 °С выше, чем композиции ЭДТ-10.

Известно, что для увеличения прочности углепластиков при межслойном сдвиге часто используются различные способы окислительной обработки наполнителя [65—67]: окисление горячим воздухом, обработка озоном, электрохимическая активация методом анодного окисления. Кроме того, для повышения технологичности наполнителя и обеспечения его текстильной переработки поверхности углеродных волокон обрабатывают специальными аппретами [65, 66].

Активирование поверхности волокон путем окислительной электрохимической обработки приводит к существенному повышению прочности на границе раздела. Для связующего ЭДТ-10 в результате такой обработки адгезионная прочность возрастает примерно на 30%. Повышение адгезионной прочности, по-видимому, связано с химическим (а не механическим) изменением поверхности волокон. В пользу этого говорит практическая неизменность прочности и малое изменение удельной поверхности волокон после активирующих обработок.

Адгезия к жесткоцепным полиарамидным волокнам типа СВМ, Армос, Терлон, Кевлар, РВЗ [65, 66, 68] исследована значительно меньше, чем к стеклянным и углеродным волокнам. При изготовлении клеек терморезактивного полимерного связующего с полимерными органическими волокнами, как и при получении органоволокнитов, возможна диффузия связующего в волокно. Поэтому в таких системах следует особенно тщательно контролировать характер разрушения. В большинстве случаев при адгезионном разрушении клеек с органическими волокнами (после выдерживания волокна), как и в системе со стеклянными волокнами, в слое смолы под микроскопом видно круглое отверстие. Однако в то время как конец стеклянного волокна, выдернутый из адгезионно-разрушившейся склейки, чистый и гладкий (без следов смолы), конец органического волокна в большинстве случаев представляет собой «метелку», состоящую из отдельных тонких фибрилл.

Результаты, приведенные в табл. 13, показывают, что для исследованных связующих адгезия к полиарамидным волокнам не ниже, чем к стеклянным, и для таких связующих, как ЭДТ-10 и 5-211, достигает 57 МПа. Это самые высокие значения, полученные до сегодняшнего дня для клеек подобной геометрии.

Вернемся к вопросу о связи прочности границы раздела волокно—связующее с прочностью армированного волокнами композита.

Корреляционные зависимости «прочность композита  $\sigma$ —адгезионная прочность  $\tau_0$ », как указано выше, определяются многими факторами (природа

и состав связующего, температура, скорость приложения внешней нагрузки, условия отверждения, условия и время хранения и т.д.). Вообще, под действием всех этих факторов свойства пластика могут изменяться не только за счет изменения прочности на границе раздела, но и за счет изменения физико-механических свойств связующего. Поэтому при изучении корреляции прочности композита и адгезионного сцепления его составляющих необходимо использовать образцы строго идентичные (поскольку их свойства могут варьировать в зависимости от технологии получения), а адгезию менять, модифицируя поверхность самого волокнистого наполнителя.

Зависимости  $\sigma$ — $\tau_0$  для ПКМ конструкционного назначения приведены на рис. 3—5 [69]. Все композиты получены на основе промышленных волокон. В каждой серии опытов изменение адгезионной прочности достигалось только за счет модифицирования границы раздела, т.е. опыты проведены в наиболее «чистых» условиях. При получении стеклопластиков использовались волокна состава ВМП с поверхностью, покрытой различными промышленными замасливателями; при получении углепластиков — волокна на основе ПАН, подвергнутые промышленной окислительной обработке и аппретированию.

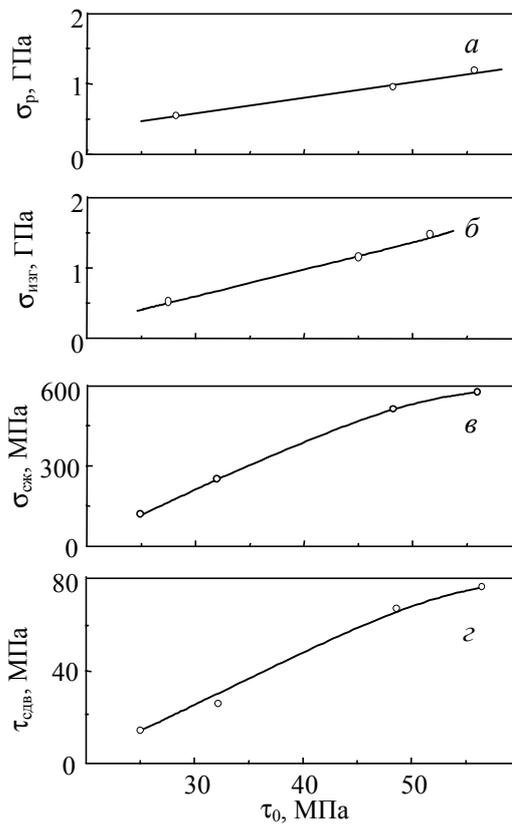
Линейный рост прочности композита с ростом адгезионной прочности наблюдается не всегда. Так, для стеклопластиков на основе волокон из бесщелочного алюмоборосиликатного стекла, поверхность которых была обработана аппретами и антиадгезивами [56, 57], и для углепластиков на основе различных зарубежных промышленных волокон [67] наблюдаются нелинейные зависимости  $\tau_{сдв}$ — $\tau_{адг}$ , причем проявляется тенденция к ослаблению зависимости (наклон касательной к кривой постепенно уменьшается).

Для органопластиков на основе высокопрочных волокон типа СВМ [65] прочность и характер разрушения при растяжении, сжатии, изгибе и сдвиге

от прочности сцепления компонентов практически не зависит [56, 57].

Снижение прочности композита при увеличении прочности границы раздела ни для одного из высокопрочных ПКМ на основе терморезистивных связующих пока наблюдать не удалось.

Сравнение экспериментальных зависимостей на рис. 3—5 и данных, представленных в [56, 57], с приведенной на рис. 2 схемой, дает основание заключить, что на сегодня резерв улучшения свойств однонаправленных стекло- и углепластиков на основе промышленных волокон и традиционно используемых эпоксидных матриц видится в обеспечении более сильного адгезионного взаимодействия компонентов ПКМ. Так, в работах [70, 71], где исследовались физико-механические свойства стеклопластиков, полученных методом намотки из жгутов и нитей, а связующими служили эпоксидиановые и хлорсодержащие эпоксидные смолы, для обработки волокон были опробованы практически все промышленные замасливатели и широкий круг опытных и специально синтезиро-



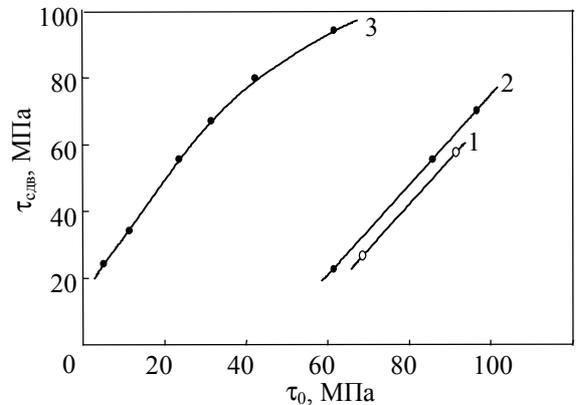
**Рис. 3. Связь прочности однонаправленных эпоксидных стеклопластиков с адгезионной прочностью соединений волокно—матрица:**

*a* — при растяжении; *б* — при изгибе (сегменты из тонких колец,  $L/h = 40$ ,  $L = 76$  мм,  $L$  и  $h$  — длина и толщина образцов); *в* — при сжатии; *з* — сдвиге (измерено методом короткой балки;  $L/h = 5$ ,  $L = 24$  мм).

Значения  $\tau_0$  изменяли за счет модифицирования поверхности волокон.

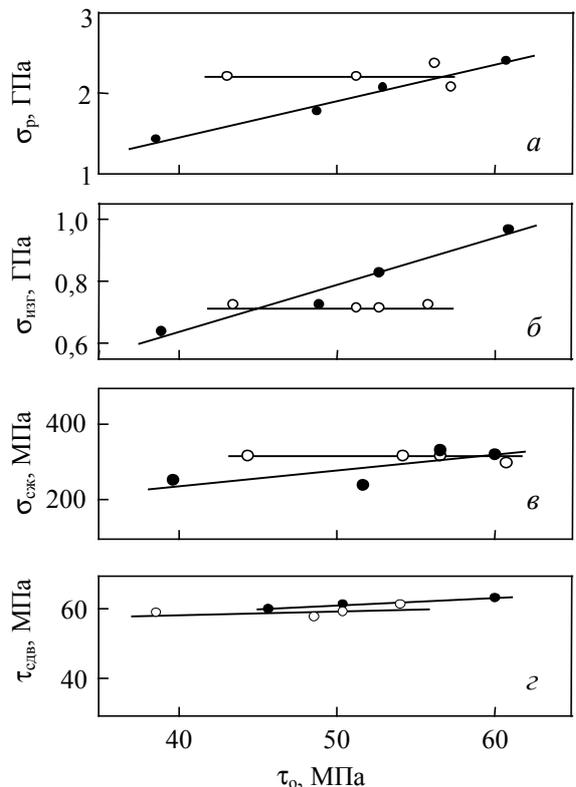
Связующее — ЭДТ-10,  $S = 7 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>2</sup>;  $d = 13$ — $15$  мкм;  $l/d = 10$ — $13$

ванных аппретов и замасливателей на основе эпокси-, amino-, винил-, хлорсиланов и их смесей. Было показано, что самые высокие значения прочности (при растяжении, сжатии, изгибе и сдвиге) в исходном состоянии и после ускоренного старения (два часа кипячения в воде) достигаются не при



**Рис. 4. Связь прочности эпоксидных углепластиков с адгезионной прочностью системы волокно—матрица.**

Матрицы: 1 — эпоксидная ЭДТ-10; 2 — эпоксиэфонная ЭНФБ; 2 — эпоксидная (по данным [64]). 1, 2 —  $S = 2 \cdot 10^{-3}$  мм<sup>2</sup>



**Рис. 5. Связь прочности однонаправленных органоластиков и прочности сцепления компонентов:**

*a* — при растяжении; *б* — при изгибе; *в* — при сжатии; *з* — сдвиге ( $L/h = 5$ ).

1(●) — органоластики на основе волокон Армос; 1(○) — на основе волокон СВМ

использовании замасливателей, а при использовании аппретов — эпокисилана (ЭС-1) и аминосилана (АГМ-9). При обработке поверхности волокон этими аппретами прочность при сдвиге в исходном состоянии составляет 92—96 МПа, после кипячения теряется прочности всего 10—18%. В случае применения замасливателей механические характеристики ПКМ снижаются (по сравнению с материалами, полученными из волокон с немодифицированной поверхностью и волокон, покрытых аппретом):  $\tau_{сдв} = 72—88$  МПа, снижение прочности на 16—30%. Такое влияние замасливателей связано с их многокомпонентностью, присутствием в них текстильных вспомогательных веществ, которые ослабляют взаимодействие на границе раздела, понижают адгезионную прочность и, как следствие, ухудшают свойства материала. Один из возможных путей повышения взаимодействия на границе раздела «связующее—волокно» — применение однокомпонентных (лишенных лубрикантов) замасливателей, другой — применение кремнийорганических соединений в качестве активных добавок, вводимых непосредственно в связующее.

Возвращаясь снова к зависимости, приведенной на рис. 2, нужно отметить, что постулируемая во многих теоретических работах идеальная связь матрицы и волокна (участок II на рис. 2), для многих ПКМ вообще не достигается. В рассмотренных нами случаях она справедлива лишь для высокопрочных органопластиков. Для этих и подобных им ПКМ улучшения физико-механических характеристик можно ожидать только при такой модификации поверхности волокон, которая одновременно будет изменять внутреннюю структуру самих волокон, повышая их трансверсальную прочность.

Адгезия термопластов исследована значительно меньше, чем адгезия реактопластов, а исследование в этом отношении таких перспективных полимеров, как полиэфирэфиркетоны, полисульфоны, поликарбонаты только начинается.

### Заключение

В настоящем обзоре мы попытались осветить проблему создания конструкционных полимерных материалов — армированных пластиков в различных ее аспектах. Дан прогноз предполагаемого уровня свойств этих материалов в начале следующего столетия, хотя, конечно, он может оказаться в дальнейшем скорректированным.

В обзоре отражены главные преимущества армированных пластиков — высокие упругопрочностные характеристики армированных пластиков. Почти не затронуты их тепло- и электрофизические свойства. Что касается ударопрочности — это предмет отдельного большого и серьезного рассмотрения.

Сейчас специалистами во всем мире признается, что армированные системы включают три составных компонента: волокнистые армирующие материалы, полимерные связующие (или матрицы) и фазу их раздела, на которой происходят

явления, во многом определяющие свойства этих систем и их поведение при различных эксплуатационных воздействиях.

Говоря о ближайших задачах в области создания и применения армированных пластиков, хотелось бы назвать следующие. Прежде всего это дальнейшее повышение прочности и модуля упругости различных типов армирующих волокон при одновременном уменьшении дисперсии этих характеристик; в нашей стране особое внимание следует уделить углеродным волокнам. Требуется модификация современных и разработка новых полимерных связующих, особенно на основе термостойких термопластичных полимеров; для нашей страны также актуально развитие производства термопластов.

Важнейшей задачей является совершенствование методов их поверхностной обработки, для чего необходимо проведение дальнейших исследований адгезионного взаимодействия полимеров с поверхностью различных типов волокон. В плане развития промышленного производства композиций и изделий из них необходимо совершенствование технологии их изготовления с целью ее механизации и автоматизации для осуществления массового производства конвейерными способами. Результатом этих работ должно стать создание возможно более полного банка данных об эксплуатационных свойствах армированных материалов и изделий при комплексном воздействии различных факторов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Буров А.К., Андреевская Г.Д. Синтетические волокнистые анизотропные структуры. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
2. Андреевская Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики. М.: Химия, 1966.
3. CMR, 1988, v. 234, № 10, p. 7—17.
4. Симамура С. Углеродные волокна. Пер. с япон. М.: Мир, 1987.
5. Устинов В.А., Бейдер Э.Я. В сб.: Технология. Серия «Конструкции из композитных материалов», М.: ВНИИМИ, 1991.
6. Sternfeld A. Modern Plast. Ing., 1985, October, p. 50—53.
7. Bikales N.M. Polymer News, 1987, v. 12, № 7, p. 199.
8. Jon B., De Vault In: Composites update (The Newsletter of the University of Delaver Center for Composite Materials), Summer, 1993, p. 1—2.
9. См. ссылку 8, October, 1993, p. 22.
10. Donald L., Hunston M. См. ссылку 8, Fall, 1992.
11. Будницкий Г.А. Хим. волокна, 1990, № 2, с. 5—13.
12. Скрипченко Г.Б. Там же, 1991, № 3, с. 29—30.
13. Matsuo S.M. Macromolecules, 1986, v. 19, p. 2036.
14. Kanamoto T. Polymer J. 1983, v. 15, p. 1983.
15. Горшкова И.Я. и др. Мех. композ. матер., 1987, № 2, с. 236.
16. Иванова-Мумжиева В.Г., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., Михайлова С.С. Там же, 1994, т. 30, № 2, с. 147.
17. Kunugi T., Kowasumi T., Ito T. J. Appl. Polym. Sci., 1990, v. 40, № 11—12, p. 2101—2112.

18. Волохина А.В. Хим. волокна, 1991, № 3. с. 42—49.
19. Hofman D., Schultz E., Walents E. Acta Polymerica, 1990, v. 41, p. 371—375.
20. Martin D.C., Thomal E.L. Macromolecules, 1991, v. 24, № 9, p. 2450—2460.
21. Михайлов Г.М., Лебедева М.Ф. и др. Ж. прикл. химии, 1994, т. 67, № 12, с. 2027—2032; 1998, т. 71, № 12, с. 2040—2050; 2000, т. 73, № 3, с. 472—480.
22. Cantwell W., Curtis P., Morton J. Composites, 1985, v. 14, № 3, p. 301.
23. Харченко Е.Ф., Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А. Механ. композ. матер., 1988, № 1, с. 7.
24. Розен Б., Дау Н. Механика разрушения волокнистых композитов. М.: Мир, 1976, с. 300.
25. Болотин В.В. Механ. композ. матер., 1984, № 2, с. 230.
26. Козий В.В., Баженов С.Л., Берлин А.А., Зеленский Э.С. Докл. АН СССР, 1988, т. 298, № 5, с. 1127.
27. Куперман А.М., Баженов С.Л. и др. Там же, 1988, т. 298, № 6, с. 1424.
28. Advances in Polymer Science. Epoxy Resins a. Composition, 1985, v. 72; 1986, v. 78, v. 80.
29. Yoshikawa M., Sato T. J. Mater. Sci. Letters, 1986, v. 5, № 10, p. 775.
30. Wood A. Modern Plastics, 1989, № 3, p. 40.
31. Сивергин Ю.М., Пернешия Р.Я., Киреева С.М. Поликарбонат(мет)акрилаты. Рига Зинатне, 1988.
32. Зайцев Б.А., Храмова Г.И. и др. Механ. композ. матер., 1982, № 5, с. 775.
33. Лукасов С.В. и др. Там же, 1982, № 5, с. 771.
34. Справочник по композиционным материалам. Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988, с. 125.
35. Whitte J., Snider D., Scaia M. J. Polym. Sci., 1984, v. 22, p. 589.
36. Gupta A., Kumar D. J. Appl. Polym. Sci., 1985, v. 30, № 9, p. 3879.
37. Stenzenberger H.D., Herzog M., Romer P. Bismaleinimide resin: past, present, future. 34-th Int. SAMPE Symposium, 1989, p. 1877.
38. Западинский Б.И., Лиогонький Б.И. Докл. I конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 2, Черноголовка, 1977, с. 340.
39. Берлин А.А., Пахомова Л.К. Высокомолек. соед., 1990, т. 32А, № 7, с. 1347—1382.
40. Werhenberg R. New composites expand actions for processors. Plastic World. December 1985, p. 39—43.
41. Патент РФ №2152306, 1998.
42. Fife B., Peacock J.A., Barlow C. Elsevier Appl. Sci. Publ., 1987, v. 5, p. 5.439.
43. Belbin G.R., Brewster I., Cogswell F.N. In: SAMPE Conference, Stresa, 1982, p. 405—408.
44. Molyneux M. Composites, 1983, v. 14, p. 87—91.
45. Shluh T., Kwiatkowski M., Meretz S. e. a. Forschung Aktivell, Januar 1991, № 30—32, S. 24—27.
46. Augustin G., Hinrichsen G. Forschung Aktivell, Mai 1990, № 27—29, S. 7.
47. Augustin G., Janke W., Hinrichsen G. Kunststoffe, 1991, v. 5, № 81, p. 403—406.
48. Willats D.J. SAMPE Journal, 1984, v. 20, p. 6—10.
49. Tisne I.L., Bouvard I. Proc. Of the 3-d Europ. Symp. on Spacecraft Materials in Space Environments, Noordwijk, The Netherlands (ESASP-232, Nov. 1985, p. 173—178).
50. Beyeler T., Phillips W., Gureci S.I. J. Thermoplastic Composite Mater., 1988, v. 1, p. 107—121.
51. Wittich H., Fridrich K. ICCM-VII, 1989, p. 129—134.
52. Hayes B. Composites, 1983, v. 14, p. 93—99.
53. Lee R., Trevet A.S. Proc. of the 6-th ICCM and 2-nd ECCM. July 1987, London, UK, v. 1, p. 1.278—1.287.
54. Smiley A., Pipes R. Composite Science and Technology, 1985, v. 23, p. 1—17.
55. Hartness J.T. In: 14-th National SAMPE Technical Conference, London, 1982, v. 14, p. 26—28.
56. Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системах полимер—волокна. М.: Химия, 1987.
57. Gorbatkina Yu.A. Adhesive Strength of Fibre-Polymer Systems. New York, London, Toronto: Ellis Horwood, 1992.
58. Narkis M., Chen E.J.H., Pipes R.B. Polymer Composites, 1988, v. 9, № 4, p. 245—251.
59. Piggott M.R. Carbon, 1989, v. 27, № 5, p. 657—662.
60. Жандаров С.Ф., Писанова Е.В., Довгяло В.А. Механ. композ. матер., 1992, № 3, с. 384—403.
61. Королева В.М., Маклаков А.И., Гольдгаммер К.А. Пласт. массы, 1970, № 2, с. 16.
62. Schmid R. Prog. Colloid Polymer Sci., 1978, v. 64, S. 17.
63. Cunliffe A.V., Huglin M.V., Pearce P.J., Richards D.H. Polymer, 1975, v. 16, № 9, p. 665.
64. Голубенкова Л.И., Демехина Е.М., Чибисова Е.И. и др. Пласт. массы, 1970, № 6, с. 13.
65. Будницкий Г.А. Хим. волокна, 1981, № 2, с. 11—21.
66. Гуняев Г.М. Структура и свойства полимерных волокнистых композитов. М.: Химия, 1974.
67. Favre J.P., Marienne M.-C. Int. J. of Adhesion and Adhesives, October 1981, v. 1, № 6, p. 311.
68. Sarlin I., Tormala P. J. Polym. Sci., Polymer Physics, 1991, v. 29, № 4, p. 395—405.
69. Горбаткина Ю.А. Механ. композ. матер., 2000, т. 36, № 3, с. 291—304.
70. Иванова-Мумжиева В.Г., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М. Тез. докл. 1-го Всесоюзн. научно-техн. семинара «Применение полимерных композиционных материалов в машиностроении», Ворошиловград, 1987, с. 45.
71. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М., Титова К.Д. Тез. докл. конф. «Производство кремнийорганических продуктов и применение их для повышения долговечности и качества материалов и изделий отраслей народного хозяйства», М., 1988, с. 230.
72. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А., Неделькин В.И. и др. Высокомолек. соед., 1993, т. 35А, № 1, с. 58—62.
73. Корнеева Н.В., Горбаткина Ю.А. Пласт. массы, 1992, № 5, с. 12—13.