

# Porušování laminátových nádob s termoplastickým linerem

Eva Nezbedová, Jaroslav Padovec\*

Polymer Institute Brno spol. s r.o.

Tkalcovská 2, CZ-656 49 Brno, Czech Republic

e-mail: [nezbedova@polymer.cz](mailto:nezbedova@polymer.cz)

\*

## Abstrakt

V důsledku opominutí podstatných rozdílů mezi plasty a kovovými materiály při navrhování technických dílů dochází k poruchám, které zkracují životnost. V příspěvku jsou diskutovány nejdůležitější parametry (teplota, vnější prostředí, velikost a doba působení zatížení), které mohou vyvolat porušení. Na konkrétních příkladech je analyzován vliv teploty na životnost laminátové nádrže s polypropylénovou výstelkou.

## Abstract

Omission of fundamental differences between plastics and metallic materials during the design of technical parts can cause defects that reduce its lifetime. The most important parameters (temperature, environment, and shape and stress duration) are discussed in this contribution. The composite vessel with polypropylene lining is chosen to analyze the influence of temperature on its lifetime.

## Úvod

Relevantními parametry, které mohou výrazně ovlivnit životnost technických dílů z plastů jsou především maximální resp. minimální servisní teplota, styk s vlhkostí, chemikáliemi, velikost a doba působícího vnějšího zatížení. Na př. firma Du Pont<sup>1</sup> vytvořila seznam otázek, na které by si měl konstruktér předem odpovědět, než přistoupí k vlastnímu návrhu. Otázky lze shrnout do celkem pěti bloků: (i) obecné informace, (ii) mechanické aspekty, (iii) aspekty vnějšího prostředí, (iv) elektrické aspekty a (v) vzhledové aspekty. Přestože si vytvoříme takovýto seznam otázek a k nim relevantních odpovědí, nevyhneme se chybám a nesprávným kompromisům, které pak mají za následek zkrácení životnosti součásti. Zmiňme se o jednom mechanickém aspektu, který je velmi častou příčinou porušení, a to je porušení *krípem*. Řada plastů, které mají adekvátní hodnoty pevnosti v tahu, ohybu i tlaku mohou nicméně se porušit po dlouhé době a to v důsledku krípu tj. deformace s časem. Většina plastů se chová jako pevné látky v krátkodobých testech, ale v dlouhodobých testech pod zatížením se často chovají jako extrémně viskózní kapaliny. V tomto je hlavní rozdíl mezi kovy a plasty. Kríp způsobuje porušení, když deformace pod statickým zatížením překročí limitní hodnotu. Pro houževnaté materiály konečnému třetímu stadiu krípu předchází významné protažení. *Potřebná data dostaneme pouze z dlouhodobých zkoušek, které měří dobu do kríповého porušení jako funkci zatížení.* Takovéto testy jsou potřebné, neboť z krátkodobých testů toto chování nezjistíme. Kríповé křivky nemohou být extrapolovány o víc než jeden řád. Kríповé křivky při vyšších teplotách musí být extrapolovány s velkou obezřetností, neboť vykazují pokles napětí při daleko kratším čase než při nižších teplotách. Z hlediska materiálového je relevantním parametrem molekulová hmotnost, morfologie a složení. S růstem  $M_w$  se většinou zlepšují pevnostní vlastnosti tj. může se redukovat kríp při použití stejného polymeru. Krystalinita též redukuje kríp (HDPE versus LDPE). Plniva, výztuže též redukují kríp. Dalším mechanickým aspektem jsou vnitřní pnutí, která se superponují na vnější zatížení a mohou nežádoucím způsobem ovlivňovat *rozložení napjatosti* v součásti.

*Nepřátelským prostředím* pro plastové díly jsou především detergenty a působení slunečního záření. Důsledkem tohoto vlivu je degradace materiálu.

Rozborem *elektrických aspektů* se nebudeme v tomto příspěvku zabývat.

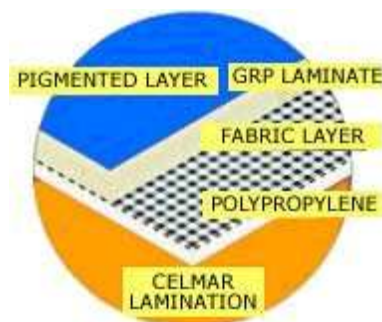
---

Velké problémy může působit použití nevhodného nosiče barevného koncentráту, který může vést ke snížení především houževnatosti. Je potřeba zvážit, že barva je svázána mimo jiné s tloušťkou dílu, použitou technologií a použitými aditivy a nadouvadly.

Nedílnou součástí návrhu musí být mimo jiné přesná specifikace materiálu tj. várka, molekulová hmotnost, index toku, složení, zdroj, možné alternativy, regranulace kolikrát, pevnost a další kritické hodnoty. Měly by být uvedeny odkazy a příslušné standardy včetně rozmezí přípustných hodnot. Konstruktor musí předložit seznam vypracovaných specifikací (specifikace pro návrh a výrobní specifikace), které zajistí maximální bezpečnost s minimem reklamací a poruch. Pečlivá dokumentace je mimo jiné velmi důležitá při analýze poruch a vypracování expertního posudku. Dále budou popsány dva případy porušení vliv zvýšené resp. snížené teploty.

### 1. *Porušování při zvýšených teplotách*

Hodnocená součást je tvořena, nosnou konstrukcí ze sklolaminátu (viz. obr.1) a výstelkou z PP.

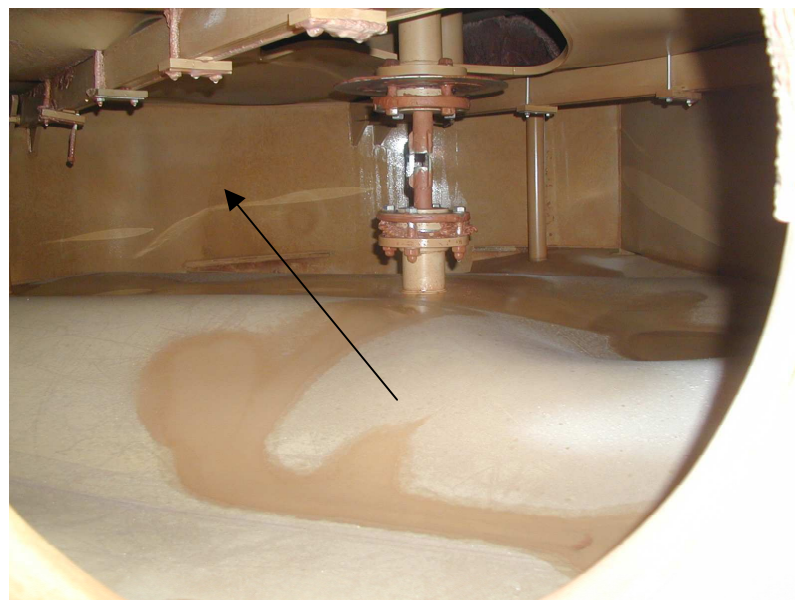


**Obr.1: Průřez materiálem laminátové vany.**

Specifika pro oba materiály a to z hlediska provozních podmínek lze shrnout do následujících bodů: Polypropylen (PP): (i) Stabilizace je extrémně důležitá, (ii) PP je semikrystalický polymer citlivý k nukleaci a tepelným efektům. Je nutné dávat pozor na jakákoliv aditiva, nebo podmínky, které ovlivňují stupeň krystalinity, (iii) Krystalizuje rychle po vyjmutí z formy je nutné prohlédnout, zda nejsou studené spoje, které zvyšují pravděpodobnost vzniku lomu. Lépe je užít kopolymery, (iv) Vzhledem k tomu, že je určen též pro obalovou techniku, má vysoký koeficient pro prostupnost vodních par a nízký pro vzduch, což může vést k deformacím v obalu, (v) PP má snížené vlastnosti při nízkých teplotách. Vnitřní i vnější napětí a nízká rázová odolnost při nízkých teplotách může způsobit lom při transportu nebo v provozu.

Nádoby ze sklolaminátu (GRP) vystavené působení chemikálií jsou vyloženy výstelkou z termoplastů a to z důvodu, že GRP není dostatečně odolný chemikáliím. Problém je, když dojde k průsaku skrze PP liner např. z důvodu špatně provedeného svaru, tak porušení je již jenom otázkou času. Dojde k napadení E-skleněných vláken v laminátu. Správné navrhování musí zabránit porušení svaru. Deformace vyvolaná napětím od obsahu nádrže resp. rozměrovými změnami v důsledku prostředí resp. provozních teplotních fluktuací musí být vzata v úvahu při návrhu celé nádoby jakož i svaru. Svar musí být proveden tak, aby vydržel tyto síly.

Nádoba, sloužila jako druhý stupeň vypírky alkalických plynů a byla uvnitř opatřena patry z PP materiálu, které byly přivařeny k plášti nádoby. Během provozu došlo k deformaci pater (viz. obr.2) a zadavatel požadoval odhadnout zbytkovou životnost. Provozní podmínky: vstup plynu 70 max. 80°C a prostředí voda s kyselinou dusičnou pH 4.5.



**Obr.2: Zvlněné patro nádoby v místě šipky porušený svar.**

Analýza byla provedena ve dvou rovinách : (i) materiálové (vizuální hodnocení povrchu PP desky, identifikace povrchových úsad, kontrola materiálové dokumentace nádoby) a (ii) konstrukční. Bylo konstatováno, že úsady nejsou žádnou formou polymerní matrice, tedy ani degradovaným polymerem. Jsou s nejvyšší pravděpodobností anorganické povahy. *DSC analýzou* bylo prokázáno, že se jedná o  $\beta$ -nukleovaný homopolymer polypropylenu. *TGA analýza* prokázala, že materiál neobsahuje plnivo a popel nalezený analýzou je tvořen z největší pravděpodobností oxidem titaničitým z pigmentu a anorganickým zbytkem nukleačního činidla. *Hodnota index toku* potvrdila, že použitý PP materiál je vytlačovací typ. Pomocí *IR spektroskopie* byla stanovena míra oxidačního narušení polymeru. FTIR spektrum tak potvrdilo složení matrice indikované DSC. Přítomnost slabých pásů PE lze pravděpodobně přičíst nosičové matici barevného koncentrátu, jímž byl polymer obarven. V původním spektru povrchu nebyly pozorovány absorpční pásy v karbonylové oblasti  $1700-1750\text{ cm}^{-1}$ , které by indikovaly povrchovou degradaci polymeru. Z *mechanických vlastností* byla stanovena *rázová houževnatost, tažnost*.

*Zhodnocení z hlediska materiálového*

Jedná se  $\beta$  - nukleovaný PP homopolymer, minimálně povrchově chemicky narušený. Změny tvaru nejsou zapříčiněny termooxidační degradací, ani jinými chemickými reakcemi s anorganickými kapalinami a plyny s nimiž přichází materiál během aplikace v pračce do styku. Pozorované povrchové úsady jsou anorganického typu a nesouvisí s maticí polymeru. Příčiny pozorovaných tvarových změn jsou takřka výhradně fyzikální povahy.

*Konstrukční hledisko bylo zaměřeno na kontrolu mezního stavu systému při provozních podmínkách*, kdy v důsledku *působení teploty* v místě svaru dochází k přesahu po celém obvodu desky, vzniká kontaktní tlak rozdělený v podstatě rovnoměrně po celém obvodu. S časem se tento kontaktní tlak sice sníží v důsledku krípu, nicméně ne natolik, aby nemohlo dojít ke ztrátě stability desky. Dále pak v důsledku netěsnosti, špatně provedený svar, dochází k průniku media a porušení adhezivní pevnosti spoje liner a vnější nádoba. Laminát, který je nosným elementem konstrukce přestává plnit svoji funkci a samotný liner se bortí v důsledku ztráty elastické stability. Této skutečnosti pomáhá ještě podtlak v nádobě. Při *odstávce* dojde k výraznému poklesu teploty a vzhledem k řádově odlišné tepelné roztažnosti laminátu a PP může dojít k odtržení svaru a opět ke ztrátě elastické stability.

Na základě provedených experimentů a výpočtů bylo konstatováno, že (i) Použitý materiál nejeví známky degradace, (ii) Problém, který vznikl (prohnutá patra, a částečné porušení adhezivní pevnosti) je problémem konstrukční resp. vznikl již při návrhu.

## **2. Porušování při záporných teplotách**

Porušení laminátového pláště nádoby s termoplastickou výstelkou od mechanického působení např. vnitřního hydrostatického tlaku kapalného media nebo sytké hmoty, vnitřního přetlaku kapaliny nebo plynu při současném působení záporné teploty může nastat některým z těchto způsobů, případně většinou jejich kombinací:

- 1) roztržením laminátového pláště,
- 2) ztrátou těsnosti laminátového pláště,
- 3) popraskáním termoplastického lineru a
- 4) odtržením termoplastického lineru od laminátového pláště

ad1) Roztržení pláště je důsledkem porušení skleněného vlákna lomem po vyčerpání jeho únosnosti. Skleněná výztuž je v laminátu ve formě jednosměrného rovingu (technologie navíjení), textilní pramencové tkaniny (kontaktní laminace) nebo pramencové rohože (kontaktní laminace, nebo stříkání). Stěna může mít též kombinovanou skladbu vrstev s různou formou výztuže. K tomuto typu porušení dojde u nádob s kvalitně svařeným a k laminátovému plášti ukotveným nepropustným linerem. Při správném dimenzování, kde např. u vinuté laminátové stěny lze pro tlakovou nádobu použít síťové analýzy, lze tento typ porušení vyloučit. Při opakovaném zatížení je nutné vzít v úvahu i vliv únavy materiálu. Tento typ poruchy je vyvolán mechanickým zatížením. Samotné ochlazení tento typ porušení laminátového pláště nezpůsobí.

ad2) Ztráta těsnosti laminátového pláště vznikne oddělením vlákna od matrice na rozhraní obou fází nebo kohesním porušením matrice. Tato porucha může také nastat separací jednotlivých vrstev u dodatečně přilaminovaných částí, které se vyrábějí odděleně (dna, nátrubky, průlezy). Projeví se únikem media, který je z počátku malý a způsobuje tzv. rosení na vnějším povrchu stěny nádoby. Při zvyšování tlaku nebo opakovaných cyklech zatížení např. vnitřním přetlakem je možné očekávat šíření mikrotrhlin až do velikosti, kdy se stěna stane natolik propustnou, že čerpadlo nevyvodí potřebný vnitřní přetlak. Ztráta těsnosti u nádob s vnitřní termoplastickou výstelkou je projevem nekvalitně svařeného nebo porušeného lineru. U vinutých laminátových stěn vzniká přílišným tahovým zatížením ve směru kolmo na vlákna vlivem jak od působení mechanického zatížení, tak ochlazením do záporných teplot. Tato napětí však musí být větší než celkové tlakové napětí v laminátu od ochlazení. Kontrola napjatosti v tomto případě vyžaduje použití analýzy dle anizotropního kontinua a vhodných kritérií pro anizotropní materiály. U dodatečných přelaminací je obvyklou příčinou chybná technologie a nedokonalé spojení vrstev základní laminátové stěny a přilaminovaných výztužných vrstev. Tedy nikoliv chybné dimenzování.

ad3) Popraskání termoplastického lineru vzniká při záporných teplotách jsou-li nádoby uloženy mimo budovu v zimních měsících a při jejich transportu. Vzhledem k tomu, že je součinitel teplotní roztažnosti termoplastu podstatně větší než u laminátu s výztuží ve formě textilní pramencové tkaniny nebo jednosměrného rovingu, což u některých termoplastů může být i více než o jeden řád, dochází při teplotních změnách složené stěny k vzájemnému bránění si obou vrstev ve volné dilataci. Při ochlazení do záporných teplot se má termoplastická výstelka snahu smrštit více než laminátový plášť, který jí v tom brání. Ve výstelce se indukují tahové napětí, laminátový plášť je výstelkou stlačován. Při spolehlivém ukotvení lineru v laminátu může dojít k jeho popraskání. V kombinaci s vnitřním přetlakem pak dojde k roztažení trhlin ve výstelce a k proniku media k laminátové vrstvě. Zvýšenou citlivost k této poruše má termoplastický liner v místech svarů, kde má materiál sníženou pevnost. Takto porušený termoplastický liner neplní svoji funkci a nádoba je jakoby bez lineru. Chemické napadení pak probíhá především difuzí kapalného media do laminátové vrstvy, do její matrice, dojde k napadení fázového rozhraní sklo – výztuž a konečně samotné skleněné výztuže. To se projeví snížením její pevnosti. Tento proces je urychlován působením vnitřního přetlaku, který vtlačuje medium do laminátové vrstvy – nastává zrychlený proces degradace. Popraskání termoplastického lineru je zpravidla důsledkem pouze působení teplotních zatížení, nikoliv mechanických zatížení.

ad4) Odtržení termoplastového lineru od laminátové vrstvy může nastat ze stejných důvodů jako jeho popraskání (tj. ochlazením) v případě, že je kotvení lineru v laminátu nekvalitní (malá pevnost v odlupu). Vlivem podstatně většího smrštění termoplastického lineru než je smrštění laminátu dojde k delaminaci obou vrstev při působení záporných teplot. Další možnou příčinou delaminace může být hromadění media na rozhraní obou vrstev, které nastává je-li rychlost difuze v radiálním směru termoplastem větší, než laminátovou vrstvou. Rychlost difuze je dána propustností materiálu a jeho tloušťkou. V případě, že medium difunduje stěnou termoplastu rychleji a hromadí se na rozhraní obou materiálů, opět liner neplní svoji funkci a nádoba je jakoby bez lineru. Dochází k degradaci mechanických a elastických charakteristik stěny. Při kombinaci difuze s mechanickým zatížením, např. vnitřním přetlakem dochází k šíření delaminace, samotný liner je ve stále větší oblasti nepodepřen laminátem a při záporných teplotách, kdy podstatně ztrácí tažnost - viz dále, může prasknout. Oblasti poruch pak jsou často připojení den, hrdel a průlezů, kde se navíc indukují diskontinuitní napětí.

## 2.1 Dimenzování a analýza kombinovaných stěn .

Současné předpisy evropských zemí (NSR, Anglie, Francie, Švédsko) pro navrhování a konstrukci tlakových a skladovacích laminátových nádob zahrnují možnost použití termoplastického lineru, avšak jeho spolunosnost pro mechanické zatížení zanedbávají. Vzhledem k velmi malé tuhosti a malým tloušťkám oproti laminátovému plášti je tento předpoklad oprávněný. Předpisy se však nezabývají termoelastickou napjatostí laminovaných stěn včetně stěn s termoplastickým linerem, a tak neexistuje kvantitativní popis nebezpečí výše uvedených poruch vedoucím k následným porušením laminátového pláště.

Universální metodu výpočtu kompozitních stěn pomocí teorie anizotropního kontinua, např. klasickou teorií laminátu lze použít při zahrnutí vrstvy lineru do spolunosných vrstev stěny. Řešení je vždy výrazně komplikováno vzniklou asymetrií skladby stěny i u případů, kdy je např., vlastní návin

ortotropní, tj. rovnovážný a symetrický. Přítomnost prvků interakční matice tuhosti ( $B_{ij}$ ) většinou neumožňuje uzavřené tvary řešení, která zatím byla podána pouze pro válcovou skořepinu<sup>2</sup> a mechanické zatížení vnitřním přetlakem.

Z těchto důvodů pro odhad zatížení termoplastické výstelky používáme pro praktickou kontrolu napjatosti zjednodušených vztahů, odvozených z podmínky rovnováhy výslednic vnitřních sil složené stěny a deformační podmínky shodných přetvoření obou vrstev<sup>3</sup>. Dále předpokládáme změnu teploty stěny v celé tloušťce kombinovaného materiálu stejnou, tj. zatížení bez teplotního gradientu. Pro jednoduchost uvažujeme laminát s textilní výztuží plátňové vazby se stejnými vlastnostmi ve směru osnovy a útku, směry těchto os jsou totožné např. se směrem axiálním a tangenciálním válce. Pro ortotropii laminátu lze vztahy snadno zobecnit. Za těchto předpokladů jsou napětí ve vrstvě termoplastického lineru a laminátové stěny v obou směrech shodná a mají velikost:

$$\sigma_T = \frac{\Delta T(\alpha_T - \alpha_L)}{\frac{h_T}{h_L} \cdot \frac{1}{E_L}(1 - \mu_L) + \frac{1}{E_T}(1 - \mu_T)}$$

$$\sigma_L = \frac{\Delta T(\alpha_T - \alpha_L)}{\frac{1}{E_L}(1 - \mu_L) + \frac{h_L}{h_T} \cdot \frac{1}{E_T}(1 - \mu_T)}$$

kde indexy L,T odpovídají laminátovému plášti resp. termoplastickému lineru,  $\sigma$  je tahové (nebo tlakové) normální napětí,  $\Delta T = (T_o - T)$  je teplotní interval mezi teplotou výroby, odpovídající nulovému napětíovému stavu (obvykle 20°C) a teplotou sníženou, výpočtovou (v našem případě zápornou),  $\alpha$  je součinitel teplotní roztažnosti, E je modul pružnosti v tahu (nebo tlaku),  $\mu$  je Poissonovo číslo, h je tloušťka stěny.

Předpokládáme konstantní termoelastické charakteristiky, tj.  $\alpha$  v daném rozsahu teplotních změn, E, dosazujeme odpovídající konečné teplotě, rovněž napětí  $\sigma$  odpovídají konečné teplotě a Poissonovo číslo  $\mu$  předpokládáme nezávislé na teplotě. Z toho plyne, že předpokládáme rychlé ochlazení stěny, neuvažujeme teplotní gradient při vyrovnávání teploty vnější a vnitřní a změnu termoelastických charakteristik při tomto přechodovém stavu.

## 2.2 Experimentální ověření

Experimentální ověření proběhlo na kombinované stěně z termoplastu polypropylén – kopolymer CELMAR (British Celanese Ltd., GB) a polyesterového skelného laminátu s textilní výztuží V1313 – 510/651 (Skloplast Trnava, s.p.) a ChS 141 (Spolchemie. a.s. Ústí n/Labem). Výrobce válcových lubů byly ZVÚ Hradec Králové. Teplotní rozsah byl  $T_o = 20^\circ\text{C}$  a  $T = -50^\circ\text{C}$ . Průměr válcového svařovaného lubu byl  $2a = 400\text{mm}$ , tloušťky vrstev  $h_T = 4,6\text{ mm}$ ,  $h_L = 13\text{mm}$ . Termoelastické a mechanické charakteristiky s tažností termoplastického lineru při  $T_o = 20^\circ\text{C}$  byly:  $E_T = 1318\text{ MPa}$ ,  $\sigma_{TPt} = 22\text{ MPa}$ ,  $\varepsilon = 22,1\%$ . Stejně charakteristiky pro teplotu  $T = -50^\circ\text{C}$  byly změřeny:  $E_T = 5500\text{ MPa}$ ,  $\sigma_{TPt} = 41,5\text{ MPa}$ ,  $\varepsilon = 0,82\%$ . Součinitel teplotní roztažnosti pro daný teplotní rozdíl je  $\alpha_T = 8,88 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$  a Poissonovo číslo  $\mu_T = 0,4$ . Samotný skelný laminát nebyl v záporných teplotách proměřen a tak byly jeho charakteristiky odhadnuty při použití průběhů křivek diagramů pro pryskyřici a laminát<sup>4</sup>:  $E_L = 13690\text{ MPa}$ ,  $\sigma_{LPd} = -155\text{ MPa}$ ,  $\mu_L = 0,18$ ,  $\alpha_L = 1,2 \cdot 10^{-5} 1/^\circ\text{C}$ .

Výpočtem byly stanovena napětí pro  $\Delta T = 70^\circ\text{C}$ :  $\sigma_T = 41,26\text{ MPa}$ ,  $\sigma_L = -14,6\text{ MPa}$ . Zkoušky proběhly na lubech hladkých a opatřených přírubami. Sešroubované luby byly vytemperovány při 80°C po dobu 3h. Po té byly ochlazeny na teplotu zkušební  $T_o = 20^\circ\text{C}$ . Byly shledány dvě delaminace v místě listu příruby cca 100 mm dlouhé. Po vložení lubů do temperovací komory a podchlazením na  $T = -30^\circ\text{C}$  po dobu 5h a opětovné prohlídce bylo shledáno, že delaminace se rozšířily po celém obvodu příruby. U radiálních svarů listu přírub došlo k jejich zbělení a v jednom případě prasklině v délce 20 mm. Nespojené luby byly vloženy do temperovací komory a podchlazeny na  $T = -50^\circ\text{C}$  na dobu 5h. Během této doby docházelo k slyšitelnému ostrému praskání, zřejmě porušení termoplastického lineru. Po ochlazení a prohlídce lubů byly skutečně nalezeny vlasové praskliny na vnitřním povrchu termoplastické výstelky, probíhající ve všech směrech i ve svarech. Vypočtená namáhání při poruše a pevností PP jsou ve shodě.

## **Závěr**

Pro laminátové konstrukce s termoplastickou výstelkou jsou nebezpečné nejen zvýšené teploty, ale i snížené, záporné. Na příkladu analýzy poruchy laminátové nádoby s polypropylenovou výstelkou byl demonstrován vliv zvýšené teploty.

Vzhledem k všeobecnému nedostatku dat o chování laminátů i termoplastů v oblasti záporných teplot (závislosti časové pevnosti na teplotě, moduly pružnosti v závislosti na napětí, teplotě a čase, tažnosti, koeficienty teplotní roztažnosti) a absenci výpočtových vztahů v dostupných standardech bylo navrženo a experimentálně s vyhovující přesností ověřeno přibližné řešení, které může sloužit ke kvantitativnímu posouzení nebezpečí poruch kombinovaných stěn. Pozoruhodné je dále zejména drastické snížení tažnosti PP.

Z uvedeného plyne, že při konkrétní aplikaci je nutné postupovat maximálně opatrně při vymezení rozsahu teplot, při nichž se stěna v provozu pro požadovanou životnost konstrukce neporuší. Experimentální ověření na prototypch nebo modelech je maximálně žádoucí.

## **Literatura**

1. Myer Ezrin: *Plastics Failure Guide. Cause and Prevention.* Carl Hanser Verlag. Munich 1996. ISBN 1-56990-184-8
2. J. Padovec: "Vzájemné působení lineru a kompozitního pláště vinuté tlakové nádoby" XII. Konference Vyztužené plasty Karlovy Vary, květen 1983
3. J. Zenáhlík: "Teplotní změny – zdroj poruch konstrukcí z plátovaných laminátů" XV Konference Vyztužené plasty Karlovy Vary, květen 1989
4. J. Kabelka: "Thermal expansion of composites with canvas – type reinforcement and polymer matrix" 3. International Conference on Composite Materials, Paris, August 1980