

05.1

## Статистический анализ прочности ориентированных волокон полиамида-6

© Ю.М. Бойко<sup>1</sup>, В.А. Марихин<sup>1</sup>, О.А. Москалюк<sup>2</sup>, Л.П. Мясникова<sup>1</sup>, Е.С. Цобкалло<sup>2</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yuri.boiko@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 25 января 2019 г.

В окончательной редакции 25 января 2019 г.

Принято к публикации 28 января 2019 г.

На базе большого массива механических измерений идентичных образцов (50) проведен статистический анализ распределения прочности промышленных ориентированных волокон полиамида-6 в рамках моделей Гаусса и Вейбулла. На примере полиамида-6 впервые продемонстрирован дуализм распределения прочности для высокопрочного ориентированного полимера, заключающийся в справедливости как нормального гауссова распределения, характерного для вязкоупругих и пластичных материалов, так и распределения Вейбулла, характерного для хрупких материалов.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.08.47620.17711

Ориентированные полимерные материалы являются перспективными при эксплуатации в силу их высокой удельной прочности, т.е. прочности ( $\sigma > 1 \text{ GPa}$ ), относительной к низкой плотности ( $\sim 1 \text{ g/cm}^3$ ) [1,2], по сравнению с высокопрочными материалами неорганической природы [3–7]. В связи с этим возникает важный вопрос о надежности определения величины их прочности  $\sigma$  — критически важного эксплуатационного параметра.

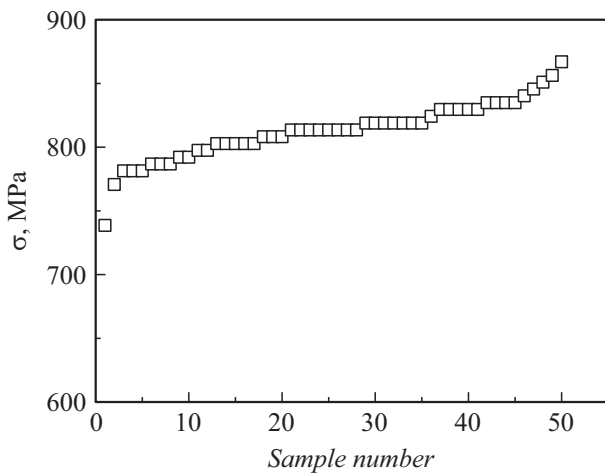
Действительно, механические характеристики полимерных материалов, в том числе сверхпрочных, обычно получаются путем усреднения результатов сравнительно ограниченного числа параллельных испытаний (как правило, около пяти [8]). Однако, как было показано ранее [1,2], с учетом специфики их структуры и механизмов разрушения (проращение магистральной трещины, инициируемой поверхностными полосами сброса, через поперечное сечение образца) для корректного определения величины  $\sigma$  необходимо использование гораздо большего числа измерений (не менее 50). Это позволяет не только установить статистически достоверное значение  $\sigma$ , но и выявить закономерности статистического распределения, что может быть использовано для выяснения механизмов разрушения. Так, на примере сверхпрочных высокомолекулярных ультраориентированных пленочных мононитей сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) со степенью вытяжки  $\lambda = 120$ , сформованных из гелей [1,2], было показано, что распределение  $\sigma$  удовлетворительно описывается в рамках модели Вейбулла [3–7,9]. Данная модель широко использовалась для анализа поведения хрупких и квазихрупких материалов (стеклянные и кварцевые нити, углеродные волокна и др.), разрушение которых обусловлено наличием критических дефектов — поверхностных трещин. Такое поведение представляется неудивительным, так как сверхориентированные мононити СВМПЭ, характеризующиеся деформацией при разрыве

$\epsilon_b$  порядка 6% [10], можно также отнести к этому классу материалов.

В то же время для другого класса материалов — неориентированных пластичных полимерных материалов (например, для изотактического полипропилена с  $\epsilon_b = 1000\%$  [11]) — распределение прочности носит наиболее часто встречающийся вид, характерный и для других многочисленных физических характеристик: „нормальный“, описываемый колоколообразной функцией Гаусса.

Отмеченное выше принципиальное различие в характере распределения прочности для двух классов материалов (хрупкие или пластичные) связано с различием механизмов их разрушения. Так, для хрупких материалов критическую роль играют имеющиеся (до деформирования) макроскопические поверхностные дефекты. Последние легко трансформируются в магистральную трещину уже при малых удлинениях (доли процентов-проценты). В то же время для пластичных материалов процессу разрушения предшествует ряд структурных перестроек при огромных значениях  $\epsilon_b$  (сотни-тысячи процентов). Это свидетельствует о хаотичном распределении дефектов в объеме образца, каждый из которых не является критическим для разрушения всего образца. Мы полагаем, что подобный механизм разрушения характерен и для ориентированного полифиламентного материала, состоящего из большого числа (десять-сотни) отдельных мононитей. Действительно, в этом случае уменьшается вероятность разрушения всего полифиламентного образца при внезапном проращении магистральной трещины через единичную мононить.

В связи с этим возникает важный вопрос, представляющийся на первый взгляд несколько парадоксальным: возможно ли описание распределения прочности материала одновременно в рамках моделей Вейбулла и Гаусса?



**Рис. 1.** Прочность при растяжении  $\sigma$  в порядке возрастания для 50 образцов волокон полиамида-6.

Для ответа на поставленный вопрос наиболее подходящим представляется исследование статистического распределения прочности „умеренно ориентированного“ полимерного материала, характеризующегося значениями  $\varepsilon_b$ , промежуточными между значениями  $\varepsilon_b$  для квазихрупких (доли процентов-проценты) и пластичных материалов (сотни-тысячи процентов). Другими словами, такой материал должен удовлетворять диапазону  $\varepsilon_b$  порядка единиц-десятков процентов. Кроме того, предпочтительнее, чтобы он был полифиламентным.

С учетом важности применения данного подхода для статистически выверенного надежного определения прочности высокопрочных полифиламентных волокон в настоящей работе исследовано распределение прочности ориентированных полифиламентных промышленных волокон полиамида-6 (ПА-6).

Механические испытания образцов полифиламентных волокон ( $\sim 200$  моноволокон в пучке) промышленного ПА-6 (линейная плотность 213 tex) проводились при комнатной температуре на универсальной разрывной машине Инстрон-1122 по ГОСТ 6611.2–73 (ИСО 2062–72, ИСО 6939–88). Длина рабочей части и скорость растяжения составляли 500 mm и 200 mm/min соответственно. Исследовалось 50 идентичных образцов.

На рис. 1 приведены значения прочности при растяжении  $\sigma$  для 50 идентичных образцов полифиламента ПА-6 в порядке возрастания  $\sigma$ . Видно, что величина  $\sigma$  изменяется в достаточно широких пределах (от 740 до 870 МПа). Это свидетельствует о необходимости использования достаточно большого числа измерений (несколько десятков) для надежного определения прочности вместо обычно применяемых на практике пяти измерений. Полученные экспериментальные данные были проанализированы в рамках моделей Вейбулла и Гаусса, основанных на двух принципиально различающихся типах распределения критических дефектов и их роли в разрушении образца.

В соответствии со стандартной моделью Вейбулла [3–7,9] функция интегральной вероятности  $P(\sigma)$ , описывающая вероятность хрупкого разрушения при данном или более низком значении  $\sigma$  (статистика наиболее слабой связи), имеет следующий вид:

$$P(\sigma) = 1 - \exp[-(\sigma/\sigma_0)^m], \quad (1)$$

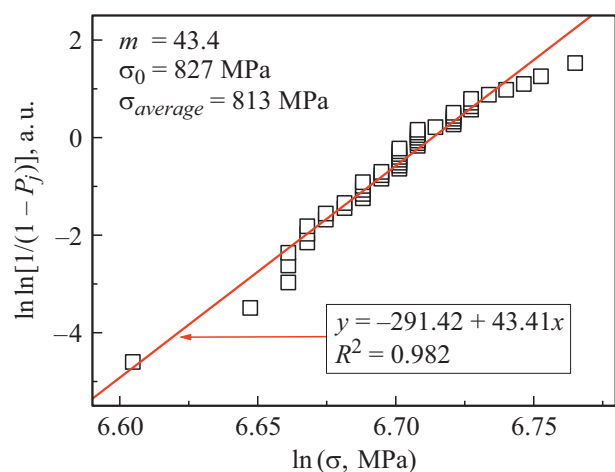
где  $m$  — так называемый модуль Вейбулла (параметр, обратная величина которого характеризует дисперсию прочности),  $\sigma_0$  — масштабный фактор (константа, индикатор средней величины  $\sigma - \sigma_{average}$  [12]). Наиболее корректным определителем вероятности  $P(\sigma)$ , который обозначим как  $P_j$ , является [6]:

$$P_j = (j - 0.5)/n, \quad (2)$$

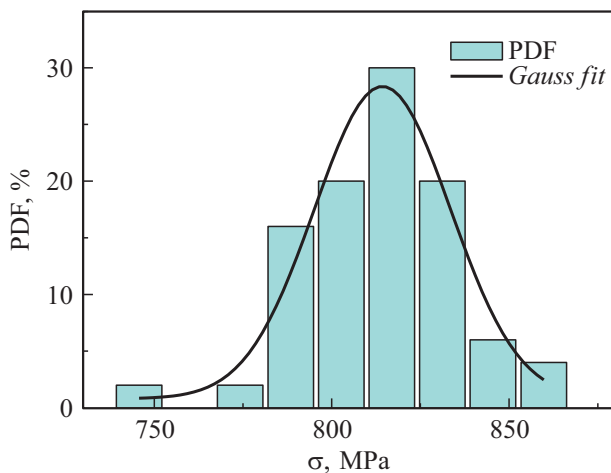
где  $j$  и  $n$  — соответственно порядковый номер образца и общее число образцов при расположении экспериментальных значений прочности в порядке их возрастания. Обычно (см., например, [5–7,12]) распределение прочности в рамках модели Вейбулла анализируется в координатах  $\ln \ln[1/(1 - P_j)] - \ln \sigma$ , что является следствием преобразования уравнения (1) и двойного логарифмирования его левой и правой частей:

$$\ln \ln[1/(1 - P_j)] = m(\ln \sigma - \ln \sigma_0). \quad (3)$$

С целью выяснения соответствия экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, уравнению (3) эти данные рассмотрены на рис. 2 в координатах  $\ln \ln[1/(1 - P_j)] - \ln \sigma$ . Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на единую линейную зависимость типа  $y = a + bx$  (где  $y = -291.42 + 43.41x$ ), характеризующуюся довольно высоким значением среднееквдратичного отклонения  $R^2 = 0.982$  (для идеальной линейной зависимости  $R^2 = 1$ ). Следовательно, по наклону полученной зависимости и по точке ее пересечения с осью абсцисс



**Рис. 2.** Распределение по Вейбуллу прочности при растяжении  $\sigma$  для волокон полиамида-6. Сплошной линией показан результат анализа методом наименьших квадратов.



**Рис. 3.** Гистограмма распределения (probability density function, PDF) прочности при растяжении  $\sigma$  по Гауссу для волокон полиамида-6. Кривая распределения, полученная подгонкой функцией Гаусса при использовании графической программы Origin, показана сплошной линией.

могут быть корректно определены две статистические характеристики: модуль Вейбулла  $m$  и масштабный фактор (scale factor)  $\sigma_0$  соответственно, причем результаты этого анализа (в частности,  $\sigma_0$ ) должны быть физически обоснованными.

Действительно, величина  $\sigma_0 = \exp(-a/b)$  составляет 827 МПа, что практически совпадает с  $\sigma_{average} = 813$  МПа. Кроме того, значение модуля Вейбулла, составившее  $m \approx 43$ , оказалось довольно высокой величиной: для сравнения значения  $m$  для таких сверхпрочных ( $\sigma = 3-8$  ГПа) хрупких и квазихрупких материалов, как ультраориентированные пленочные мононити СВМПЭ [1,2], кварцевые [4], керамические [6], стеклянные и углеродные волокна [3,7], находятся в пределах  $m = 3-12$ . Это означает, что разброс прочности для исследованных в настоящей работе полифиламентов ПА-6 существенно меньше, чем для хрупких полимерных и неорганических материалов. Такое поведение может быть обусловлено уменьшением вероятности преждевременного „мгновенного“ разрушения всего полифиламента (200 волокон) по сравнению с моноволоком.

Анализ результатов измерений прочности полифиламентов ПА-6 в рамках модели Гаусса представлен на рис. 3, где приведена гистограмма функции плотности вероятности (PDF) в зависимости от  $\sigma$ , аппроксимированная функцией Гаусса при использовании программы Origin. Видно, что полученная кривая имеет колоколообразную форму, характерную для нормального распределения. При этом максимум данной кривой соответствует  $\sigma_{average}$ , а величина  $R^2$  является довольно высокой ( $R^2 = 0.95$ ). Иначе говоря, как и ожидалось, распределение прочности исследованных ориентированных полифиламентов ПА-6 действительно может быть корректно описано и в рамках модели Гаусса.

Таким образом, впервые показано, что распределение прочности ориентированных полифиламентов ПА-6 проявляет признаки дуализма: оно корректно описывается, с одной стороны, в рамках модели Вейбулла, справедливой исключительно для хрупких материалов, а с другой — в рамках нормального распределения Гаусса, наиболее часто встречающегося типа распределения для огромного числа различных физических характеристик. Такое поведение обусловлено характером деформационного отклика ориентированных полифиламентов ПА-6 на воздействие механического поля, являющегося „промежуточным“ между откликом хрупких и пластичных материалов. Несмотря на то что разрушение как моно-, так и полифиламентных ориентированных полимерных образцов обусловлено наличием поверхностных трещин, существенно меняется статистика проявления критического состояния для одновременного разрушения всего образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-29-17023мк).

## Список литературы

- [1] Бойко Ю.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Москалюк О.А., Радованова Е.И. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 10. С. 2065–2068. DOI: 10.1134/S1063783416100103
- [2] Boiko Yu.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Moskalyuk O.A., Radovanova E.I. // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. N 3. P. 1727–1735. DOI: 10.1007/s10853-016-0464-9
- [3] Tanaka F., Okabe T., Okuda H., Kinloch I.A., Young R.J. // Composites A. 2014. V. 57. P. 88–94. DOI: 10.1016/j.compositesa.2013.11.007
- [4] Байкова Л.Г., Песина Т.И., Куреев М.Ф., Тихонова Л.В., Куркjian C.R. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 6. С. 83–86. DOI: 10.1134/S1063784215060031
- [5] Wilson D.M. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. N 10. P. 2535–2542. DOI: 10.1023/A:1018538030985
- [6] Sullivan J.D., Lauzon P.H. // J. Mater. Sci. Lett. 1986. V. 5. P. 1245–1247. DOI: 10.1007/BF01729379
- [7] Gurvich M.R., Dibenedetto A.T., Pegoretti A. // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. N 14. P. 3711–3716. DOI: 10.1023/A:1018603118573
- [8] Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М: Химия, 1978. 330 с.
- [9] Weibull W. // J. Appl. Mech. 1951. V. 18. P. 293–297.
- [10] Boiko Yu.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Radovanova E.I. // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. N 10. P. 1651–1656. DOI: 10.1007/s00396-018-4384-x
- [11] Nitta K.-H., Li C.-Y. // Physica A. 2018. V. 490. P. 1076–1086. DOI: 10.1016/j.physa.2017.08.113
- [12] Barber A.H., Andrews R., Shaudler L.S., Wagner H.D. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. N 20. P. 203106. DOI: 10.1063/1.2130713