

## Статистический анализ прочности ультраориентированных пленочных нитей сверхвысокомолекулярного полиэтилена в рамках модели Вейбулла

© Ю.М. Бойко<sup>1</sup>, В.А. Марихин<sup>¶,1</sup>, Л.П. Мясникова<sup>1</sup>, О.А. Москалюк<sup>2</sup>, Е.И. Радованова<sup>1</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

<sup>¶</sup> E-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2016 г.)

Проведен статистический анализ распределения величин прочности на разрыв  $\sigma$  ультраориентированных пленочных нитей сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в рамках модели Вейбулла по результатам большого количества (50) измерений. Нити получены путем многостадийной высокотемпературной зонной ориентационной вытяжки ксерогелей, сформованных из 1.5% растворов СВМПЭ в декалине. Определен модуль Вейбулла для данного типа материалов. Показано, что при предельной степени вытяжки  $\lambda = 120$  среднее значение  $\sigma$  составляет 4.7 ГПа, что заметно превышает величину  $\sigma = 3.5$  ГПа для промышленных гель-волокон СВМПЭ производства фирм DSM (Нидерланды) и Honeywell (США), причем для 20% полученных образцов достигнуты рекордные значения  $\sigma = 5.2\text{--}5.9$  ГПа.

### 1. Введение

Гель-сформованные ультраориентированные пленочные нити и волокна на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), характеризующиеся высокими значениями прочности  $\sigma$  ( $> 3$  ГПа) и модуля упругости ( $> 120$  ГПа) [1], представляются весьма перспективными материалами. Более половины их промышленного производства идет на изготовление средств бронезащиты; они также используются для изготовления канатов, тросов, сетей, спортивного инвентаря и др.

Обычно механические характеристики полимерных материалов, в том числе сверхпрочных гель-волокон, определяются путем усреднения результатов сравнительно небольшого числа испытаний (около пяти [1,2]). Однако на примере сверхпрочных высокомодульных неорганических материалов, для которых достигнуты весьма высокие значения  $\sigma = 8$  ГПа (углеродные волокна) [3], 6–7 ГПа (стеклянные и кварцевые волокна) [4], 3–4 ГПа (керамические волокна) [5] и др., было показано, что более адекватно статистика распределения  $\sigma$  для достаточно большой базы измерений значений  $\sigma$  (вплоть до 50) описывается в рамках модели Вейбулла [3–22]. В то же время, насколько нам известно, для анализа прочностных свойств высокопрочных материалов органической природы эта статистическая модель не использовалась. Но поскольку сверхориентированные гель-сформованные пленки и волокна СВМПЭ являются квазихрупкими материалами, характеризующимися небольшой деформацией при разрыве ( $< 5\%$ ) [1], для них, как и для перечисленных выше хрупких неорганических материалов, модель Вейбулла может также оказаться справедливой для описания распределения значений прочности.

Таким образом, целью настоящей работы является выяснение применимости модели Вейбулла [7] для описания статистического распределения прочности сверхориентированных гель-сформованных пленочных нитей СВМПЭ по результатам большого количества измерений.

В данной модели функция интегральной вероятности  $P(\sigma)$ , описывающая вероятность разрушения при данном или более низком значении  $\sigma$  (статистика наиболее слабой связи), имеет следующий вид для полностью идентичных образцов (стандартная модель Вейбулла) [3–22]:

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

где  $m$  — так называемый модуль Вейбулла (параметр, обратная величина которого характеризует дисперсию прочности),  $\sigma_0$  — константа.

Наиболее простым определителем вероятности  $P(\sigma)$ , который обозначим как  $P_j$ , является уравнение

$$P_j = j/(n + 1), \quad (2)$$

где  $j$  и  $n$  — соответственно порядковый номер образца и общее число образцов при расположении экспериментальных значений прочности в порядке их возрастания. Однако при использовании нескольких определителей подобного типа ( $P_j = (j \pm a)/(n \pm b)$ , где  $a$  и  $b$  — числовые коэффициенты) было показано [8], что наиболее корректным из них является уравнение

$$P_j = (j - 0.5)/n. \quad (3)$$

Оказалось, что при его использовании отклонение величины  $m$  от ее среднего значения для нескольких серий

испытаний идентичных образцов является минимальным, в том числе по сравнению с отклонением величины  $m$ , определенной при использовании уравнения (2). На этом основании для определения величины  $P_j$  в настоящей работе используется уравнение (3).

Обычно (см., например, [5,7–11]) 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

$$\ln \ln [(1/(1-P_j))] = m(\ln \sigma - \ln \sigma_0). \quad (4)$$

С помощью уравнения (4) далее будет проанализировано статистическое распределение прочности по результатам измерений для 50 образцов сверхпрочных гель-нитей, сформованных из 1.5% растворов СВМПЭ в декалине, а по наклону зависимости  $\ln \ln [(1/(1-P_j))] = f(\ln \sigma)$  определен модуль Вейбулла  $m$ .

## 2. Эксперимент

Использовался СВМПЭ со средневязкостной молекулярной массой  $M_n = 3 \cdot 10^6$  g/mol.

Навеска порошка СВМПЭ (из расчета 1.5% концентрации раствора по массе полимера) вместе с антиоксидантом (ди-трет-бутил-п-крезол, 0.1 mass% по отношению к массовой доле полимера) помещалась в пробирку с растворителем (декалин) и погружалась в теплоноситель ультратермостата типа Huber CC-308, нагретого до температуры 100°C. Затем температуру поднимали до температуры растворения полимера (120°C) при постоянном перемешивании, которое прекращалось при резком увеличении вязкости, обусловленном переходом в гель-состояние. После этого мешалку извлекали из пробирки, вставляли в нее обратный холодильник с притертой пробкой, нагревали гель-раствор до 160°C и выдерживали при этой температуре в течение часа с целью его гомогенизации. Полученный прозрачный однородный гель-раствор выливали в чашку Петри при комнатной температуре. За счет резкого охлаждения и последующей кристаллизации раствор переходил в состояние жидкого геля с образованием пористой структуры, сформированной из хаотически ориентированных взаимосвязанных стопок ламелей. После высушивания мокрые гели превращаются в так называемые ксерогели — непрозрачные пленки, сохраняющие специфическую ламелярную структуру „мокрого“ геля. Объем раствора, выливаемого в чашку Петри, подбирался таким образом, чтобы после высушивания геля толщина пленки ксерогеля составляла 80–100 μm. Для получения ксерогеля растворитель удалялся путем испарения при комнатной температуре в течение трех дней.

Полученные пленки ксерогеля с помощью специально изготовленного приспособления нарезались на узкие полоски шириной около 1 mm, которые и подвергались

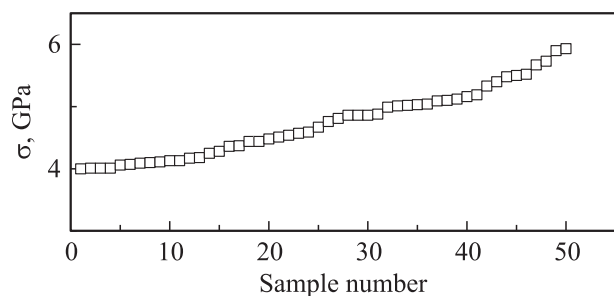
многоступенчатой ориентационной зонной вытяжке при использовании контактного нагревателя на лабораторной установке по методу [1]. При изменении ориентирующего усилия и повышении температуры вытяжки вплоть до 139–141°C, т.е. до температуры плавления полимера в ненагруженном состоянии, были получены ультраориентированные высокопрочные пленочные нити СВМПЭ с предельной степенью вытяжки  $\lambda = 120 \pm 10$ .

Полученные высокоориентированные пленочные нити СВМПЭ растягивались до разрыва на универсальной разрывной машине Instron-1122 при скорости растяжения 10 mm/min при комнатной температуре. Расстояние между зажимами растягивающего устройства составляло 10 mm. С целью получения надежной статистики была измерена прочность 50 образцов.

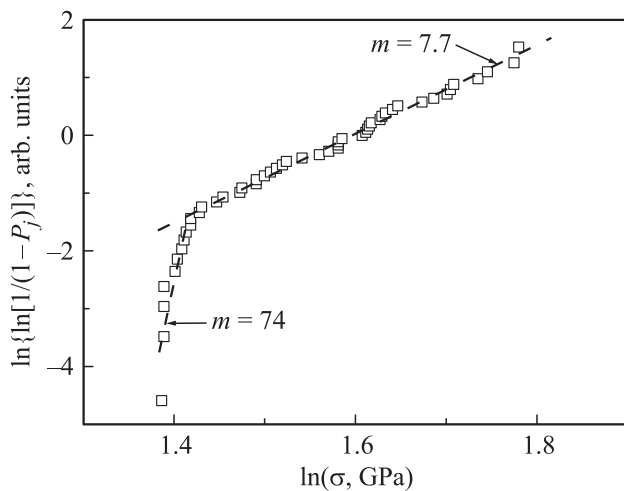
## 3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты измерений разрывной прочности  $\sigma$  для сверхориентированных пленочных нитей СВМПЭ с  $\lambda = 120$ , полученных методом многоступенчатой зонной вытяжки ксерогелей, в порядке возрастания величины  $\sigma$ . Испытания, впервые проведенные для данного типа материалов для большого количества (50) образцов, свидетельствуют о довольно широком распределении величины  $\sigma$  в интервале от 4.0 до 5.9 GPa. Следовательно чтобы получить надежные механические характеристики данного типа материалов, необходимо провести анализ большого числа измерений (нескольких десятков), а не ограничиваться 5–10 измерениями, которые обычно приводятся в научной литературе.

Необходимо отметить, что достигнутые значения  $\sigma$  являются весьма высокими, так как среднее арифметическое значение  $\sigma = 4.7$  GPa на 25% превосходит значения  $\sigma = 3.5$  GPa, достигнутые для промышленных гель-сформованных волокон СВМПЭ Dynsema (фирма DSM, Нидерланды) и Spectra (фирма Honeywell, США) (см. рекламные проспекты этих фирм), причем для 20% образцов наблюдаются рекордно высокие значения  $\sigma = 5.2–5.9$  GPa. Это означает, что ресурс прочности промышленных образцов, сформованных из гелей СВМПЭ, еще не полностью реализован.



**Рис. 1.** Кривые распределения прочности для сверхориентированных пленочных нитей СВМПЭ с  $\lambda = 120$ , полученных из 1.5% раствора в декалине, в порядке возрастания величины  $\sigma$ .



**Рис. 2.** Данные рис. 1, обработанные при использовании уравнений (3) и (4). Штриховыми линиями показаны результаты анализа двух участков кривой методом наименьших квадратов.

На рис. 2 приведены данные рис. 1, перестроенные в координатах  $\ln \ln [1/(1-P_j)] - \ln \sigma$  при использовании уравнений (3) и (4). Интересно отметить, что для исследованных пленочных нитей на полученной кривой наблюдаются два участка с резко различающимися наклонами в отличие от хрупких неорганических материалов [3–18], аппроксимация значений прочности которых обычно проводится в рамках одной прямолинейной зависимости, полученной усреднением массива экспериментальных данных (хотя в некоторых случаях наблюдалось изменение прочности, не укладывающееся на одну прямую). Нам представляется, что достоверное наличие двух участков на кривой распределения прочности исследованных пленок СВМПЭ обусловлено хорошей статистикой измерений (50 образцов). При использовании метода наименьших квадратов по наклону на двух участках кривой были впервые определены значения модуля Вэйбулла  $m$ , составившие  $m = 74$  для 20% образцов с низкими значениями  $\sigma$  (область узкой дисперсии  $\sigma$ ) и  $m = 7.7$  для 80% образцов с высокими значениями  $\sigma$  (область широкой дисперсии  $\sigma$ ). Другими словами, различие между определенными выше значениями, составляющее один десятичный порядок, является огромным. Такое поведение может быть объяснено следующими причинами.

Как известно [1], в предельно ориентированных высокопрочных образцах на основе полиэтилена образуются дефекты специфического типа — макроскопические ротационные дефекты, так называемые полосы сброса, зарождающиеся в приповерхностных слоях. Этот феномен обусловлен разрывом некоторых макро- и микрофибрилл, высвобождением запасенной в них энтропийной энергии и развитием сжимающих напряжений в направлении, противоположном ориентирующим усилиям, приводящим к образованию полос сброса. Как известно [23–25], по границам полос сброса из-за

резкого изгиба близко расположенных фибриллярных элементов образуются субмикроскопические разрывы сплошности, которые при нагружении коалесцируют, что повышает вероятность прорастания по ним магистральной трещины и разрыва образца. По-видимому, два резко различающихся наклона на кривой распределения  $\sigma$  (рис. 2) указывают на существование образцов с сильно различающимся количеством „опасных“ полос сброса, облегчающих прорастание магистральной трещины в образцах с более низкими значениями  $\sigma$  при механическом нагружении по сравнению с более прочными образцами. Интересно отметить, что узкое распределение ( $m = 74$ ) наблюдается в очень узком интервале  $\sigma = 4.0\text{--}4.1$  GPa, который является критическим для данного типа материалов. Другими словами, в таких образцах дефекты достигают „апогея“ своего негативного влияния на однородность структуры материала, в результате чего они проявляют свойства типичных квазихрупких материалов.

Также отметим, что минимальное значение  $m = 7.7$ , определенное в настоящей работе, близко к значениям  $m$  для кварцевых волокон ( $m = 12$ ) [4], керамики ( $m = 8\text{--}9$ ) [8], углеродных нанотрубок ( $m = 4\text{--}7$ ) [6], стеклянных и углеродных волокон ( $m = 3\text{--}11$ ) [3,9], которые являются хрупкими материалами. Это означает, что область широкого распределения  $\sigma$  для большинства (80%) исследованных в настоящей работе образцов также соответствует механизму разрушения хрупких неорганических материалов. Такое поведение представляется неудивительным, так как исследованные в настоящей работе образцы сверхориентированного СВМПЭ могут быть отнесены к квазихрупким материалам ввиду невысоких значений деформации при их разрыве ( $< 5\%$ ) [1]. Следовательно, основной причиной хрупкости неорганических и сверхориентированных полимерных материалов являются поверхностные дефекты (узкие трещины в первых и полосы сброса во вторых).

## 4. Заключение

Показано, что использование многостадийной ориентационной зонной вытяжки позволяет получить предельно ориентированные гель-закристаллизованные пленочные нити СВМПЭ со средней прочностью  $\sigma = 4.7$  GPa, заметно превосходящей прочность промышленных волокон СВМПЭ, производимых по гель-технологии ведущими зарубежными фирмами ( $\sigma = 3.5$  GPa). В рамках статистики Вейбулла проанализировано распределение прочности таких материалов по результатам 50 измерений в условиях кратковременного нагружения и определен модуль Вейбулла  $m$ . Выявлены особенности распределения  $\sigma$ , заключающиеся в узкой дисперсии величины  $\sigma$  при низких значениях  $\sigma = 4.0\text{--}4.1$  GPa ( $m = 74$ ) и широкой дисперсии при высоких значениях  $\sigma > 4.1$  GPa ( $m = 7.7$ ). Показано, что для 20% разрушенных образцов достигаются значения  $\sigma = 5.2\text{--}5.9$  GPa, которые являются одними из наиболее высоких по данным мировой научной и патентной литературы.

## Список литературы

- [1] V.A. Marikhin, L.P. Myasnikova. In: Oriented polymer materials / Ed. S. Fakirov. Hüthig & Wepf Verlag, Zug–Basel–Heidelberg–N.Y. (1996). P. 38.
- [2] А.Я. Малкин, А.А. Аскадский, В.В. Коврига. Методы измерения механических свойств полимеров. Химия, М. (1978). 330 с.
- [3] F. Tanaka, T. Okabe, H. Okuda, I.A. Kinloch, R.J. Young. Composites A **57**, 88 (2014).
- [4] Л.Г. Байкова, Т.И. Песина, М.Ф. Киреевко, Л.В. Тихонова, С.Р. Kurkjian. ЖТФ **85**, 6, 83 (2015).
- [5] D.M. Wilson. J. Mater. Sci. **32**, 2535 (1997).
- [6] G. Sun, J.H.L. Pang, J. Zhou, Y. Zhang, Z. Zhan, L. Zheng. Appl. Phys. Lett. **101**, 131905 (2012).
- [7] W. Weibull. J. Appl. Mech. **18**, 293 (1951).
- [8] J.D. Sullivan, P.H. Lauzon. J. Mater. Sci. Lett. **5**, 1245 (1986).
- [9] M.R. Gurvich, A.T. Dibenedetto, A. Pegoretti. J. Mater. Sci. **32**, 3711 (1997).
- [10] N.M. Pugno, R.S. Ruoff. J. Appl. Phys. **99**, 024301 (2006).
- [11] S. van der Zwaag. J. Test. Eval. **17**, 292 (1989).
- [12] B. Bergman. J. Mater. Sci. Lett. **3**, 689 (1984).
- [13] K. Trustrum, A. de S. Jayatilaka. J. Mater. Sci. **14**, 1080 (1979).
- [14] C.A. Klein. J. Appl. Phys. **101**, 124909 (2007).
- [15] I.M. de Rosa, J.M. Kenny, D. Puglia, C. Santulli, F. Sarasini. Comp. Sci. Technol. **70**, 116 (2010).
- [16] Y. Zhang, X. Wang. J. Mater. Sci. **37**, 1401 (2002).
- [17] H.F. Wu, A.N. Netravali. J. Mater. Sci. **27**, 3318 (1992).
- [18] Z.P. Bazant, J.-L. Le, M.Z. Bazant. Proc. Acad. Sci. USA **106**, 11484 (2009).
- [19] Z.P. Bazant, S.-D. Pang. Proc. Acad. Sci. USA **103**, 9434 (2006).
- [20] A.H. Barber, R. Andrews, L.S. Shaudler, H.D. Wagner. Appl. Phys. Lett. **87**, 203106 (2005).
- [21] A. Roy, S. Chakraborty, S.P. Kundu, R.K. Basak, S.B. Majumber, B. Adhikari. Bioresource Technol. **107**, 222 (2012).
- [22] A. de S. Jayatilaka, K. Trustrum. J. Mater. Sci. **12**, 1426 (1977).
- [23] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, З. Пельцбауэр. Высокомолекуляр. соединения А **23**, 2108 (1981).
- [24] В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, З. Пельцбауэр. Высокомолекуляр. соединения **24**, 437 (1982).
- [25] Н.А. Перцев, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, З. Пельцбауэр. Высокомолекуляр. соединения А **27**, 1438 (1985).