

05.1

## Закономерности статистического распределения механических свойств 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 11 марта 2019 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2019 г.

Принято к публикации 16 апреля 2019 г.

Проведен статистический анализ распределения модуля упругости  $E$  и удлинения при разрыве  $\varepsilon_b$  промышленных ориентированных волокон полиамида-6 в рамках моделей Гаусса и Вейбулла. Подтвержден дуализм статистического распределения величин  $E$  и  $\varepsilon_b$  для высокопрочного ориентированного полимера, выявленный ранее для значений прочности  $\sigma$  полиамида-6. Он заключается в корректности описания экспериментальных данных при использовании как нормального распределения Гаусса, так и стандартной функции распределения Вейбулла.

**Ключевые слова:** полиамид-6, ориентация, волокна, деформация при разрыве, модуль упругости, статистика.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.14.48017.17781

Как известно [1–8], высокопрочные ориентированные полимерные пленки и волокна, а также материалы неорганической природы (стеклянные и кварцевые нити, углеродные волокна и др.) с механической прочностью  $\sigma > 1$  ГПа являются хрупкими или квазихрупкими материалами. Поэтому с целью надежного определения статистически выверенного среднего значения их прочности  $\sigma_{av}$  необходимо усреднение результатов гораздо большего числа параллельных испытаний (не менее 50 [1,2]) вместо традиционно используемых трех-пяти. Кроме того, получение большого массива данных является весьма полезным для детализации механизмов разрушения, например, при анализе статистического распределения  $\sigma$  сверхпрочных высокомодульных ультраориентированных пленочных моноплетей сверхвысокомолекулярного полиэтилена со степенью вытяжки  $\lambda = 120$ , сформованных из гелей [1,2], в рамках модели Вейбулла (Weibull) [3–9]. Нами было впервые показано [10], что данная модель применима для описания не только распределения прочности  $\sigma$ , но и распределения таких не менее важных механических характеристик, как удлинение при разрыве  $\varepsilon_b$  (мера пластичности) и модуль упругости  $E$  (критерий сохранения формы изделий). Для анализа статистики распределений  $\varepsilon_b$  и  $E$  нами впервые были предложены следующие уравнения:

$$\ln \ln[1/(1 - P_j)] = -m \ln \varepsilon_0 + m \ln \varepsilon_b, \quad (1)$$

$$\ln \ln[1/(1 - P_j)] = -m \ln E_0 + m \ln E, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0 = \exp(-a/m)$  и  $E_0 = \exp(-a/m)$  — константы, получаемые в результате анализа;  $m$  — так называемый модуль Вейбулла;  $P_j = (j - 0.5)/n$ , где  $j$  и  $n$  — порядковый номер образца и общее число измеренных образцов соответственно.

Уравнения (1) и (2) могут быть представлены в упрощенном виде как

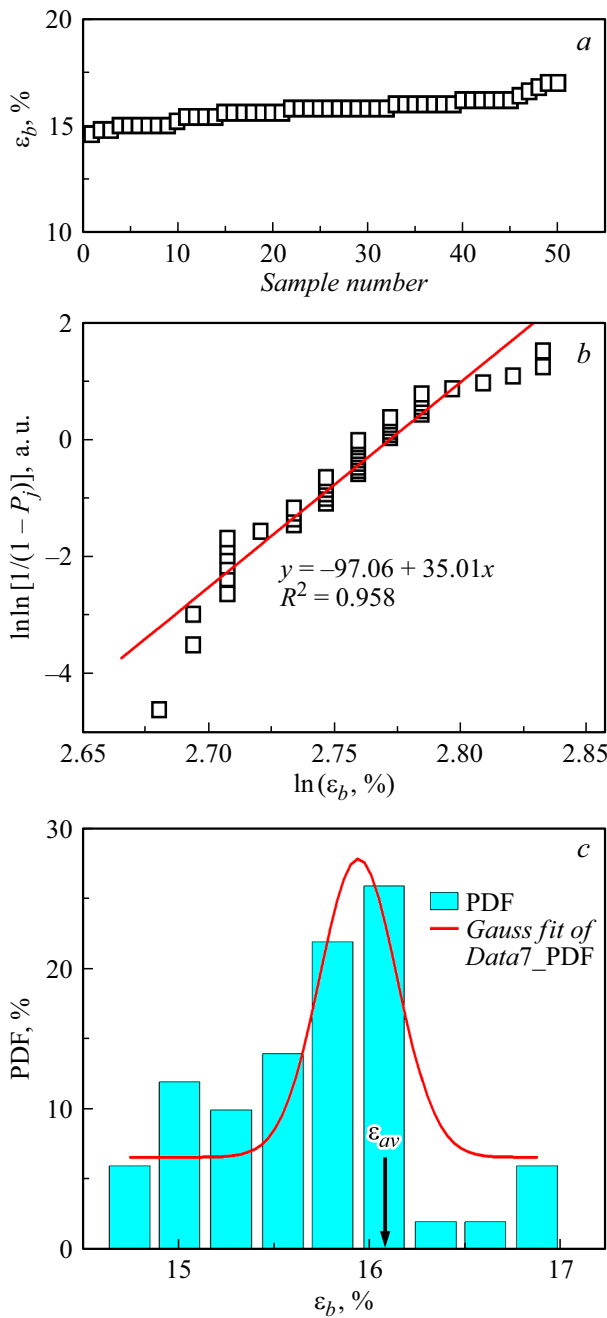
$$y = a + bx, \quad (3)$$

где  $y = \ln \ln[1/(1 - P_j)]$ ,  $a = -m \ln \varepsilon_0$  или  $-m \ln E_0$  — константы,  $b = m$ ,  $x = \ln \varepsilon_b$  или  $\ln E$ .

Однако справедливость уравнений (1) и (2) требует дальнейшего подтверждения и для других высокопрочных полимерных материалов. Одним из таких материалов, находящим огромное практическое применение, является ориентированный полиамид-6 (ПА-6). Ранее нами [11] впервые был выявлен феномен дуализма статистики распределения прочности ПА-6. Он заключается в возможности описания распределения  $\sigma$  как в рамках модели Гаусса, справедливой для физических свойств многочисленных вязкоупругих и пластичных материалов, так и в рамках модели Вейбулла, предложенной для хрупких материалов.

Поскольку статистическое распределение  $E$  и  $\varepsilon_b$  ориентированного ПА-6 не анализировалось на соответствие ни модели Вейбулла, ни модели Гаусса, выяснение возможности проявления подобного дуализма распределения  $E$  и  $\varepsilon_b$  на базе большого числа измерений является актуальной задачей, решению которой и посвящена настоящая работа.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные ориентированные полифилламентные волокна ( $\sim 200$  моноволокон в пучке) ПА-6 (линейная плотность 213 tex) с прочностью  $\sigma_{av} = 0.8$  ГПа, усредненной по результатам 50 измерений. Механические испытания образцов проводились при комнатной температуре на универсальной разрывной машине Инстрон-1122 по методике [11]. Длина образца и скорость растяжения



**Рис. 1.** *a* — удлинение при разрыве  $\varepsilon_b$  в порядке возрастания для 50 образцов ориентированных волокон полиамида-6. *b* — распределение по Вейбуллу удлинения при разрыве  $\varepsilon_b$  для ориентированных волокон полиамида-6. Прямой линией показан результат анализа методом наименьших квадратов. *c* — гистограмма распределения (probability density function, PDF) удлинения при разрыве  $\varepsilon_b$  для ориентированных волокон полиамида-6 и ее аппроксимация функцией Гаусса (сплошная линия).

составляли 500 mm и 200 mm/min соответственно. Исследовалось 50 идентичных образцов.

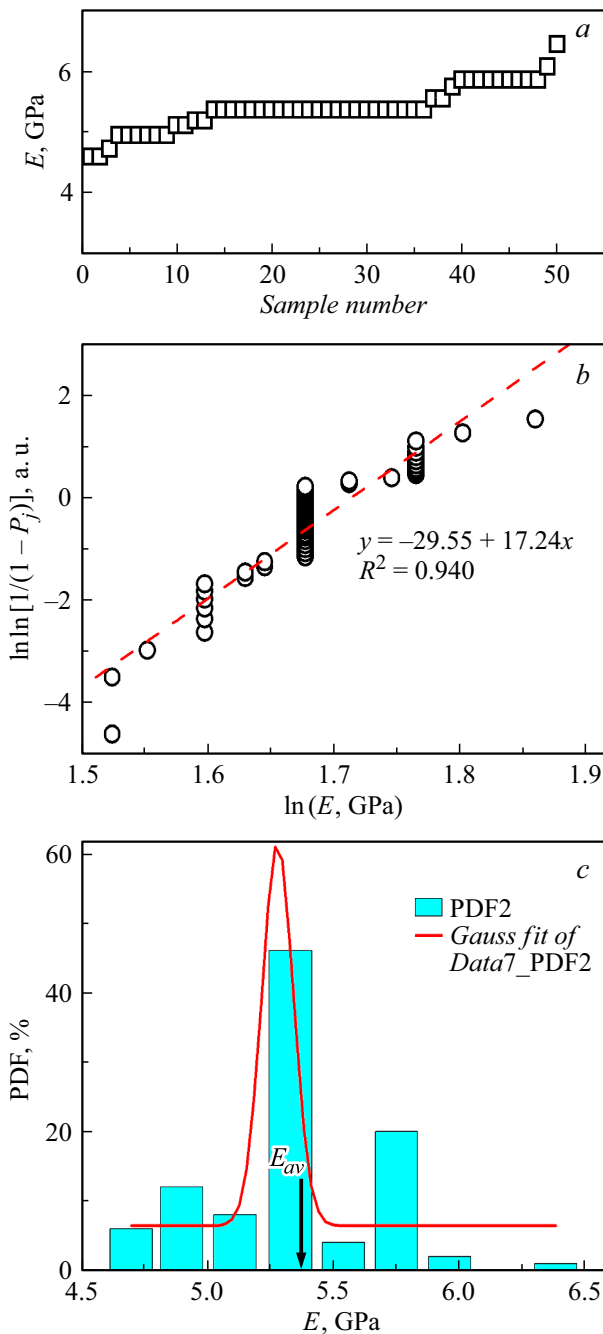
Проанализируем возможность применения модели Вейбулла для анализа важной механической характери-

стики —  $\varepsilon_b$ , отражающей процесс разрушения образца. На рис. 1, *a* приведены значения удлинения при разрыве  $\varepsilon_b$  для 50 идентичных образцов полифиламента ПА-6 в порядке их возрастания. Эти данные были проанализированы в рамках стандартной функции распределения Вейбулла в соответствии с уравнениями (1) и (3). Для этих целей они были рассмотрены в координатах  $\ln \ln [1/(1 - P_j)] - \ln \varepsilon_b$  (рис. 1, *b*) и аппроксимированы линейной зависимостью, проведенной через все экспериментальные точки. Был получен следующий результат:  $y = -97.06 + 35.01x$  при весьма высоком значении коэффициента детерминации  $R^2 = 0.96$ , причем рассчитанная по результатам данных рис. 1, *b* величина масштабного фактора  $\varepsilon_0 = 16.0\%$  совпала со средним значением  $\varepsilon_{av} = 16.1\%$ , усредненным по результатам 50 параллельных измерений. Следовательно, проведенный анализ статистического распределения  $\varepsilon_b$  в рамках стандартной функции распределения Вейбулла представляется корректным. Значение  $m$  составило 35.01.

На рис. 1, *c* приведены результаты анализа данных рис. 1, *a* в рамках модели Гаусса. Видно, что гистограмма функции плотности вероятности в зависимости от  $\varepsilon_b$ , аппроксимированная функцией Гаусса, имеет признаки колоколообразной функции, характерные и для нормального распределения. Несмотря на то что полученная кривая является менее совершенной и более асимметричной, чем аналогичная кривая, полученная для прочности ПА-6 [11], в первом приближении результаты описания  $\varepsilon_b$  в рамках модели Гаусса также представляются удовлетворительными. Однако результаты этой аппроксимации характеризуются существенно меньшим значением  $R^2 = 0.75$  по сравнению с выше проведенной аппроксимацией в рамках модели Вейбулла с  $R^2 = 0.96$  для  $\varepsilon_b$ .

На рис. 2, *a* приведены значения модуля упругости  $E$  для 50 идентичных образцов полифиламента ПА-6 в порядке их возрастания. При анализе этих данных в рамках модели Вейбулла на соответствие уравнениям (2) и (3), проведенном на рис. 2, *b*, получен следующий результат:  $y = -29.55 + 17.24x$  при весьма высоком значении  $R^2 = 0.94$ . Величина масштабного фактора  $E_0$ , рассчитанная по результатам данных рис. 2, *b*, составила 5.56 GPa, т. е. она практически совпала со средним значением  $E_{av} = 5.38$  GPa, полученным простым усреднением результатов 50 параллельных измерений (разница между  $E_0$  и  $E_{av}$  составляет всего лишь 3%). Следовательно, анализ статистического распределения  $E$  с помощью стандартной функции распределения Вейбулла также является корректным. Об этом же свидетельствует совпадение значений  $E_0$  и  $E_{av}$ , а также значений  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_{av}$ , означающее, что расчетные параметры  $E_0$  и  $\varepsilon_0$  имеют физический смысл анализируемых механических характеристик. Значение  $m$  составило 17.24.

Проанализируем данные рис. 2, *a* в рамках модели Гаусса (рис. 2, *c*). Видно, что гистограмма распределения  $E$ , аппроксимированная функцией Гаусса, имеет



**Рис. 2.** *a* — модуль упругости при растяжении  $E$  в порядке возрастания для 50 образцов ориентированных волокон полиамида-6. *b* — распределение по Вейбуллу модуля упругости при растяжении  $E$  для ориентированных волокон полиамида-6. Прямой линией показан результат анализа методом наименьших квадратов. *c* — гистограмма распределения модуля упругости при растяжении  $E$  для ориентированных волокон полиамида-6 и ее аппроксимация функцией Гаусса (сплошная линия).

колоколообразную форму. Следовательно, описание распределения  $E$  в рамках модели Гаусса можно также считать удовлетворительным, хотя полученная теоретическая кривая характеризуется существенно меньшей ве-

личиной  $R^2 = 0.82$  по сравнению с величиной  $R^2 = 0.94$ , отражающей результаты анализа в рамках модели Вейбулла для  $E$ .

Однако сопоставление полученных результатов анализа распределений  $E$  и  $\varepsilon_b$  выявляет следующие различия. С одной стороны, описание распределения  $E$  в рамках модели Гаусса представляется более корректным, чем описание распределения  $\varepsilon_b$ , так как  $R^2(E) > R^2(\varepsilon_b)$ . Кроме того, для  $E$  наблюдается резкий максимум для 50% образцов, совпадающий с  $E_{av}$ , тогда как для  $\varepsilon_b$  кривая распределения является асимметричной с существенным увеличением плотности распределения при  $\varepsilon_b < \varepsilon_{av}$ . С другой стороны, значение  $m = 35$ , определенное в рамках модели Вейбулла для  $\varepsilon_b$ , является близким к полученному ранее значению  $m = 43$  для прочности  $\sigma$  [11], но оно двукратно превышает значение  $m = 17$ , определенное для  $E$ . Это означает, что для предельных механических характеристик  $\varepsilon_b$  и  $\sigma$  разброс экспериментальных данных в рамках модели Вейбулла близок и существенно ниже, чем разброс  $E$ . Иначе говоря, в рамках модели Гаусса вязкоупругие характеристики ( $E$ ) описываются корректнее, чем прочностные, а в рамках модели Вейбулла, наоборот, описание  $\varepsilon_b$  и  $\sigma$  является более корректным, чем описание  $E$ . Выявленные различия могут быть обусловлены тем, что из двух исследованных механических характеристик одна ( $\varepsilon_b$ ) зависит от дефектов структуры, индуцированных деформированием (поэтому она лучше описывается функцией Вейбулла, предложенной для прочностной характеристики), а величина  $E$  определяется на начальных стадиях деформирования (доли процента) и в отличие от  $\varepsilon_b$  слабо зависит от дефектной структуры материала.

Несмотря на то что исследованный ПА-6 является умеренно пластичным материалом ( $\varepsilon_b = 16\%$ ), его прочностные характеристики удовлетворительно описываются в рамках модели Вейбулла, предложенной для хрупких материалов. Это может быть связано с тем, что процесс разрушения при таких сравнительно невысоких уровнях деформирования контролируется поверхностными дефектами, как и в случае высокопрочных хрупких материалов.

Таким образом, проведенный в настоящей работе статистический анализ распределения модуля упругости  $E$  и удлинения при разрыве  $\varepsilon_b$  для высокопрочных промышленных ориентированных волокон полиамида-6 подтвердил дуализм распределения механических характеристик ( $E$  и  $\varepsilon_b$ ), выявленный ранее для прочности ПА-6 [11]. Он заключается в справедливости для  $E$  и  $\varepsilon_b$  как нормального распределения Гаусса, наиболее часто используемого для анализа погрешности механических характеристик, например, вязкоупругих и пластичных материалов, так и распределения Вейбулла, наиболее часто используемого для анализа механизмов разрушения хрупких материалов. Такое специфическое поведение обусловлено характером деформационного отклика ориентированных полифиламентов ПА-6 на воздействие механического поля, который является промежуточным

между откликом хрупких и откликом пластичных материалов. Проведенные нами исследования [1,2,10,11] показали, что механические характеристики материала ( $E$ ,  $\sigma$  и  $\varepsilon_b$ ) могут и должны описываться в разной степени приближения к моделям Гаусса и Вейбулла в зависимости от типа материала (хрупкий, вязкоупругий или пластичный). Оказалось, что для сравнительно жесткого ориентированного ПА-6 более корректными представляются результаты статистической обработки экспериментальных данных в рамках распределения Вейбулла не только для прочности [11], но и для модуля упругости и удлинения при разрыве.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### 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., Moskaliuk 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., Киреенко 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. N 12. 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] 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
- [9] Weibull W. // J. Appl. Mech. 1951. V. 18. N 3. 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] Бойко Ю.М., Марихин В.А., Москалюк О.А., Мясникова Л.П., Цобкалло Е.С. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. В. 8. С. 37–39. DOI: 10.21883/PJTF.2019.08.47620.17711