

УДК 541.64:539.3

МЕТОД ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТИ МИКРОВОЛОКОН В ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2000 г. Е. А. Синевич, Н. Ф. Бакеев

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 03.07.2000 г.
Принята в печать 11.07.2000 г.

Разработан оригинальный метод оценки прочности волокон по диаграммам растяжения волокнистых образцов, основанный на статистическом анализе комбинации данных оптической микроскопии и механических испытаний. В отличие от известного метода “сухого пучка”, для оценки прочности не требуются данные о модуле упругости волокон. Предложенным способом определена прочность полимера в пористо-волокнистых образцах, состоящих из микроволокон разного диаметра (1–20 мкм) с узлами разветвления, хаотически расположенных вдоль образца на расстоянии ~0.1–2 мм и образующими неплотную сетку с удлиненными ячейками. Метод может оказаться полезным для оценки прочности моноволокон не только в ячеистых волокнистых материалах, но и в системах с несвязанными волокнами, где непосредственное определение прочности моноволокон по каким-либо причинам затруднено.

Свойства пористо-волокнистых материалов во многом определяются расположением и взаимосвязью волокон. Структура таких систем часто влияет на их свойства в гораздо большей степени, чем свойства моноволокон, образующих эти системы. Однако информация о прочности самих моноволокон важна не только для оптимизации механических характеристик конечных продуктов (например, крученых текстильных нитей [1]). Корреляция между прочностью моноволокон из биоразлагающихся полимеров и специфическими свойствами таких материалов [2] может быть основой для экспресс-оценки этих свойств без проведения длительных испытаний.

Хотя непосредственное определение прочности моноволокон наиболее информативно, большая трудоемкость и значительный разброс данных ограничивают применение этого метода [3]. Экспериментальные трудности особенно возрастают при работе с микроволокнами диаметром порядка нескольких микрометров, которые легко повреждаются при подготовке к испытанию. Среднюю прочность моноволокон оценивают

также по диаграммам растяжения пучка несвязанных волокон (метод “сухого пучка”). Однако в этом случае для расчета прочности необходимы дополнительные сведения о деформации при разрыве моноволокна или о среднем модуле упругости волокон [3, 4]. Этого не требуется в предлагаемом новом методе оценки прочности микрофибрill по диаграммам растяжения волокнистых материалов, который изложен в данной работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптическая микроскопия образцов показала, что они состоят из рыхлого слоя микроволокон с поперечным размером 1–20 мкм, идущих примерно в одном направлении от одного узла разветвления к следующему и расположенных с промежутками несколько десятков микрометров. Вдоль волокна его поперечное сечение могло изменяться. Расстояние между узлами на 1–2 порядка больше, чем между соседними волокнами, так что материал под микроскопом напоминал неплотную сетку с удлиненными ячейками. Выделить из такой системы достаточно длинный фрагмент моноволокна для механических испытаний практически невозможно. При измерениях при-

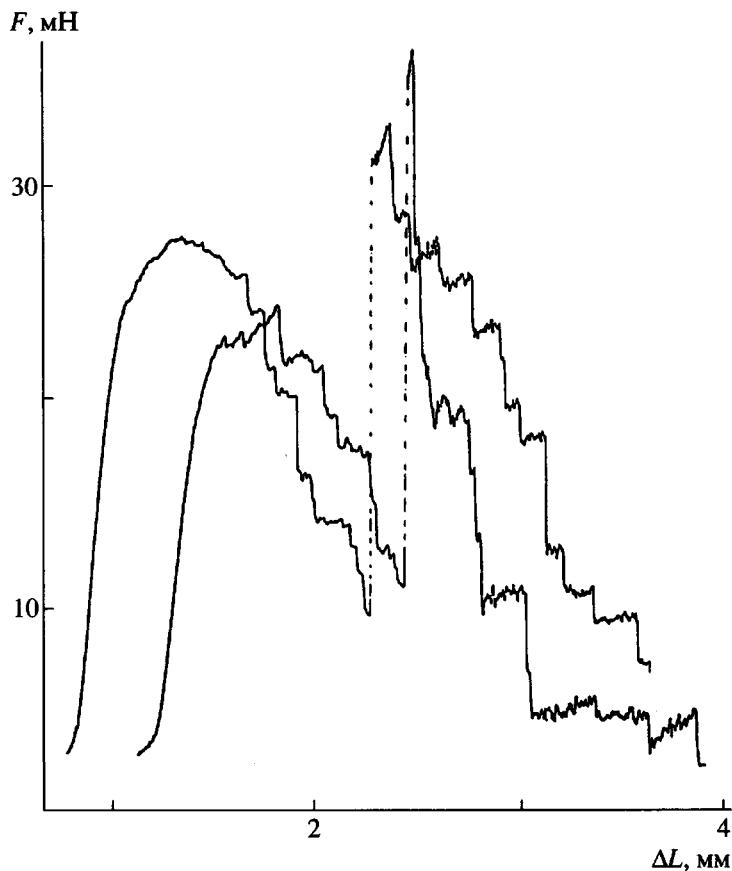


Рис. 1. Диаграммы растяжения волокнистых образцов. Вертикальные штриховые линии отмечают моменты, когда масштаб записи концевых участков кривых по оси ординат увеличивается в 4 раза.

нимали, что все волокна имеют круглое сечение, хотя в образцах были и сплющенные волокна.

Диаграммы растяжения нагрузка F – удлинение ΔL для волокнистых образцов размером $\sim 5 \times 10$ мм получали при комнатной температуре на испытательной машине “Инстрон” при скорости растяжения 10 мм/мин. Для статистической обработки результатов использовали компьютерные программы типа “Origin” и “Statgraphics Plus”, которые давали совпадающие результаты.

Графики $F - \Delta L$ показывали, что в области максимума и после него нагрузка часто снижалась резким скачком, а затем продолжала расти. Чтобы лучше выявить эти скачки, непосредственно в ходе эксперимента увеличивали чувствительность регистрирующего устройства и записывали концевые участки диаграмм растяжения в более крупном масштабе (рис. 1). Наиболее вероятной причиной таких скачков был разрыв волокон, поскольку условия закрепления образцов исключали проскальзывание волокон в зажимах. Величина скачков изменялась в широких пределах.

Такой разброс мог быть обусловлен как различием в диаметрах волокон, так и последовательным или одновременным разрывом нескольких волокон. Однако было замечено, что на конце кривых $F - \Delta L$ величины скачков уменьшаются и попадают в сравнительно небольшой интервал, причем часто повторяются близкие значения. В этот интервал попадал и последний скачок нагрузки при окончательном разрушении образцов. Одновременный разрыв нескольких волокон характерен для сильно скрученных пучков [5]. В исследованных образцах (по данным микроскопии) не было участков со скрученными или сильно переплетенными волокнами. Поэтому такой тип разрушения кажется маловероятным, особенно на конечной стадии разрушения образцов, когда неразорванными остается лишь небольшое количество волокон. Кроме того, данная область графиков $F - \Delta L$ позволяла уверенно отличать быстрое разрушение нескольких волокон подряд (с скачок с несколькими промежуточными перегибами) от разрыва одно-

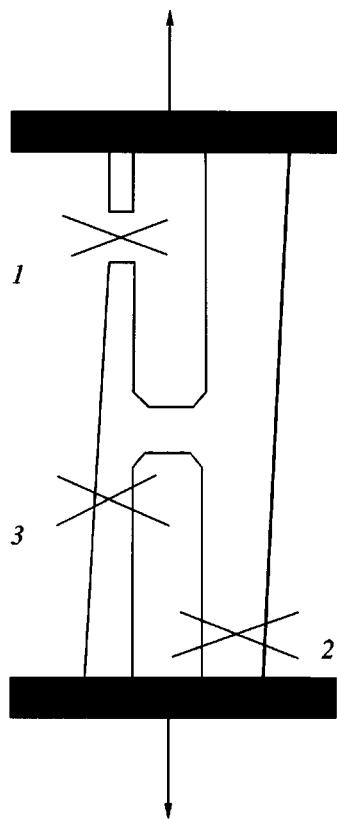


Рис. 2. Простейшая модель структуры волокнистого образца. Цифрами указаны последовательность разрушения волокон.

го волокна (резкий прямолинейный скачок нагрузки ΔF).

Таким образом, по концевым областям графиков $F - \Delta L$ можно получить совокупность величин ΔF , соответствующих разрыву отдельных волокон. Оптическая микроскопия давала независимый набор "диаметров" D волокон, имеющихся в образце. При достаточном объеме такая выборка включала и те волокна, которые рвались на последней стадии разрушения образца, но не только их. Поэтому для расчета прочности полимера $P = 4\Delta F/\pi D^2 = \Delta F/A$ нужно было показать существование статистического соответствия между измеренными "диаметрами" D волокон (или их площадями поперечного сечения A) и скачками нагрузки ΔF на конце кривых $F - \Delta L$. Иначе говоря, нужно было найти способ, позволяющий выделять из двух независимо полученных кривых распределения величин D и ΔF соответствующие друг другу участки.

Простейшей моделью структуры наших образцов являются два конусовидных волокна с прочной перемычкой (рис. 2). Понятно, что в системе параллельно расположенных изолированных конусовидных волокон более толстый участок должен разрушаться после более тонкого. Но при наличии поперечных связей (узлов) разрыв самого слабого участка временно "выключает" оставшийся фрагмент волокна из процесса вытяжки, и последующие разрывы могут происходить не в порядке увеличения диаметра нагружаемых элементов. То же может случиться и при непараллельности (т.е. неодинаковой длине) волокон. Соответственно становится неупорядоченной и величина скачков нагрузки ΔF при разрыве волокон. Возможность образования шейки усложняет эту модель, но не вносит принципиальных изменений в конечную картину разрушения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ гистограмм (рис. 3) показал, что частоты появления наблюдавшихся значений ни для D , ни для A , ни для ΔF не соответствуют нормальному распределению. Асимметрия и эксцесс имели большие значения (например, 40.4 и 2.06 для всей совокупности ΔF). Полученные данные не соответствовали и симметричному логарифмическому распределению, которым в ряде случаев удается аппроксимировать экспериментальные результаты [6]. Кроме того, крайние значения ΔF различались в ~10 раз, а значения D – не в 3 раза (что следовало бы из пропорциональности между ΔF и D^2), а намного больше. Форма гистограмм также различалась.

По-видимому, на конечной стадии разрушения образца наблюдали разрыв лишь таких волокон, диаметр которых лежал в ограниченном интервале, более узком по сравнению с данными оптической микроскопии. Поэтому было бы некорректным использовать для расчета прочности полимера средние значения ΔF (1.2 мН) и D (3.1 мкм). Плотность распределения этих величин несимметрична, а в таких случаях среднее не всегда является наилучшей оценкой [7]. Исходные данные позволяли провести лишь очень грубую оценку прочности. Около 70% значений ΔF превышали 1 мН, и столько же значений A лежало ниже 10 мкм². В рамках сделанных допущений это означало, что волокна в образце могут иметь прочность порядка 100 МПа. Но само допущение о корреляции между измеренными значениями D и ΔF нуждалось в проверке.

Задача была бы тривиальной, если бы в эксперименте получали парные значения D и ΔF . В на-

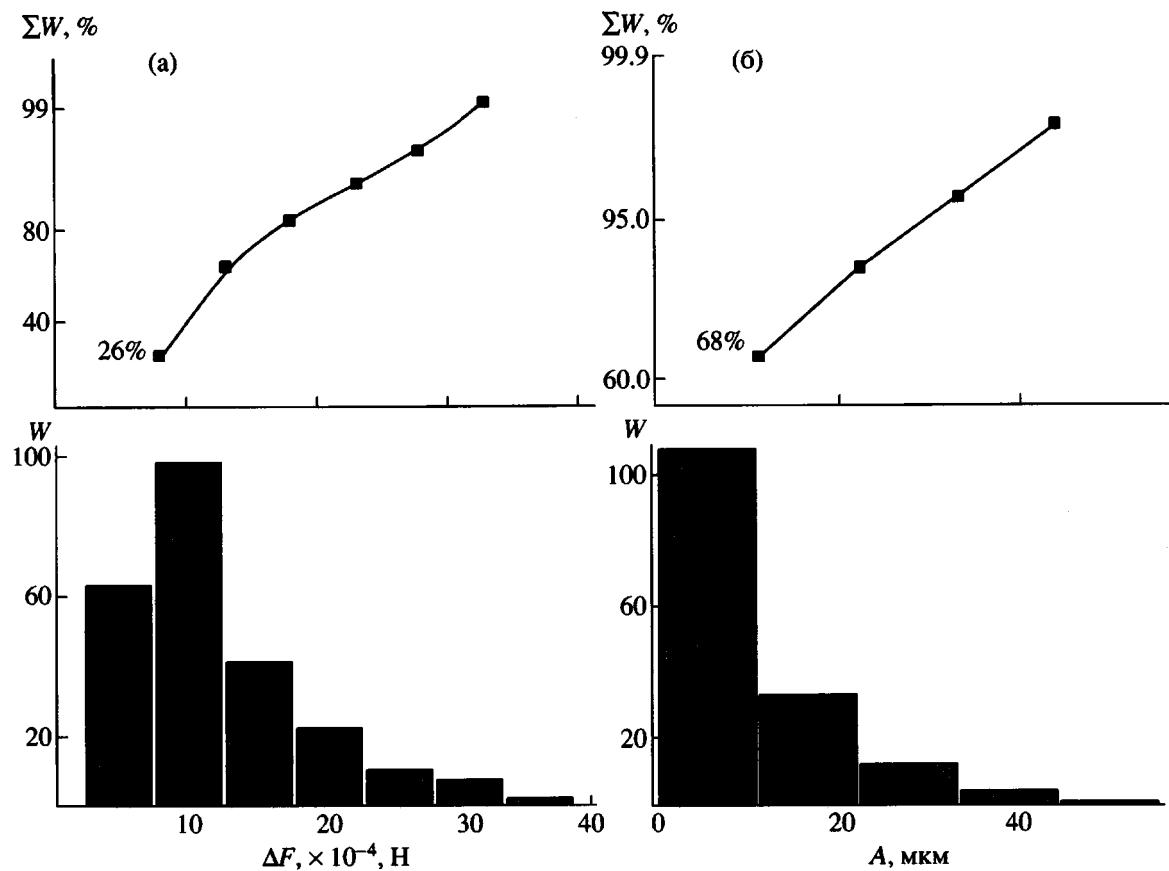


Рис. 3. Распределение абсолютных частот W для экспериментальных значений ΔF (а) и A (б). Сверху приведены кумулятивные кривые.

шем случае величины D и ΔF измеряли независимо. Для решения задачи нужно смоделировать ситуацию так, чтобы отыскать способ выбора некоторой комбинации парных значений D и ΔF (или A и ΔF) с наилучшим соответствием заданному условию $\Delta F = PA$. Разумеется, при таком подходе принимается, что волокна характеризуются единственным значением прочности P , т.е. прочность не зависит от диаметра волокна.

Что же происходит с коэффициентом корреляции и другими параметрами при переходе от идеальной прямо пропорциональной зависимости между двумя величинами к реальной ситуации, когда эти величины подвержены статистическим отклонениям, а коэффициент пропорциональности между ними задается произвольно? Очевидно, что при полной корреляции (в случае функциональной зависимости между ΔF и A) должны совпадать как сами значения соответствующих величин ΔF и PA , так и количество повторяющихся значений ΔF и PA . Эти условия должны приблизительно выполняться и при корректном оп-

ределении прочности в реальных экспериментах, когда небольшие случайные ошибки измерения величин ΔF и A делают связь между ними стохастической.

Но если вместо истинного значения прочности P использовать “ложную” константу $K \neq P$, то интервалы между крайними значениями ΔF и рассчитанных величин KA перестанут совпадать. Если затем взять равное количество значений ΔF и KA , попадающих в примерно одинаковый (и по возможности максимально широкий) интервал, и расположить их в одинаковом порядке (по убыванию, например), то в полученных парах данных истинные значения ΔF и A не будут соответствовать друг другу. Действительно, при замене константы P на K границы интервала рассчитанных значений разрывной нагрузки KA раздвинутся или сблизятся. Совокупность значений KA , которые попадут в прежний интервал значений ΔF , будет образована на основе других (соседних) значений A . Естественно, что корреляция между экспериментальными ΔF и рассчитанными KA ока-

Результаты статистической обработки экспериментальных данных

K	C	Среднеквадратичная ошибка ($\pm SD$)	$P = K^*C, \times 10^2$ МПа	R	N
0.50	1.095	0.016	0.548	0.984	64
0.70	1.051	0.013	0.736	0.987	85
0.73	1.012	0.012	0.739	0.987	85
0.74	0.994	0.012	0.736	0.987	85
0.75	0.981	0.012	0.736	0.987	85
0.80	0.944	0.011	0.755	0.985	85
1.00	0.884	0.012	0.884	0.969	98
1.50	0.810	0.011	1.215	0.969	114
3.00	0.744	0.011	2.231	0.958	111

жется более слабой, ошибка измерения возрастет и коэффициент корреляции Пирсона R будет сильнее отличаться от единицы. Форма гистограммы также изменится. Справедливо и обрат-

ное: корреляция между величинами KA и ΔF окажется наилучшей при $K = P$. Таким образом, для решения поставленной задачи нужно подобрать "ложную" константу K так, чтобы коэффициент корреляции имел максимальное значение.

Такой подход был использован для оценки прочности исследованных микроволокон. Задавая величину K , на основе экспериментальных значений D получали совокупность величин KA . Исключив из нее данные, лежащие вне интервала всех имеющихся значений ΔF , получали набор из N элементов. Затем делали выборку такого же объема N из совокупности значений ΔF . Сопоставив упорядоченные выборки, получали N пар значений $\Delta F - KA$. Их использовали для определения корреляции между ΔF и A и для расчета константы C в уравнении регрессии $\Delta F = C(KA)$. В наших экспериментах количество измерений величины ΔF (242 отсчета для 15 образцов) превышало N . Поэтому для каждого значения K обычно делали три выборки объема N (в начале, в середине и в конце исходной неупорядоченной совокупности экспериментальных данных ΔF) и усредняли результаты их статистического анализа. Итоговые результаты представлены в таблице.

Эти данные показывают, что корреляция между величиной скачков нагрузки на кривых $F - \Delta L$ и площадью поперечного сечения волокна A в деформируемом образце действительно существует. Коэффициенты корреляции R оказались наиболее высокими при $0.7 < K < 0.8$. Видно также, что при $K = 0.74$ константа C в уравнении регрессии наиболее близка к единице. Это означает, что прочность P исследованных микроволокон составляет 74 МПа. Рисунок 4 показывает, что при оптимальном значении константы K появляется тесная корреляционная связь между значениями A и ΔF , т.е. предложенный способ позволяет ожидать хорошего соответствия рассчитанной и экспериментально определенной прочностью микроволокон. Действительно, отклонения точек, соответствующих экспериментальным значениям A и ΔF , от линии регрессии должны оказаться в пределах довольно узкого интервала, если принять среднюю прочность микроволокон P равной оптимальному значению "ложной" константы $K = 0.74$.

Нужно отметить, что при использовании уравнения линейной регрессии типа $\Delta F = B + C(KA)$ с константой $B \neq 0$ можно получить не менее высокие коэффициенты корреляции R . Такая форма зависимости между разрывной нагрузкой и площадью поперечного сечения волокна формально могла свидетельствовать о наличии постоянной ошибки при измерении нагрузки. Однако ΔF определялось по изменению регистрируемой на-

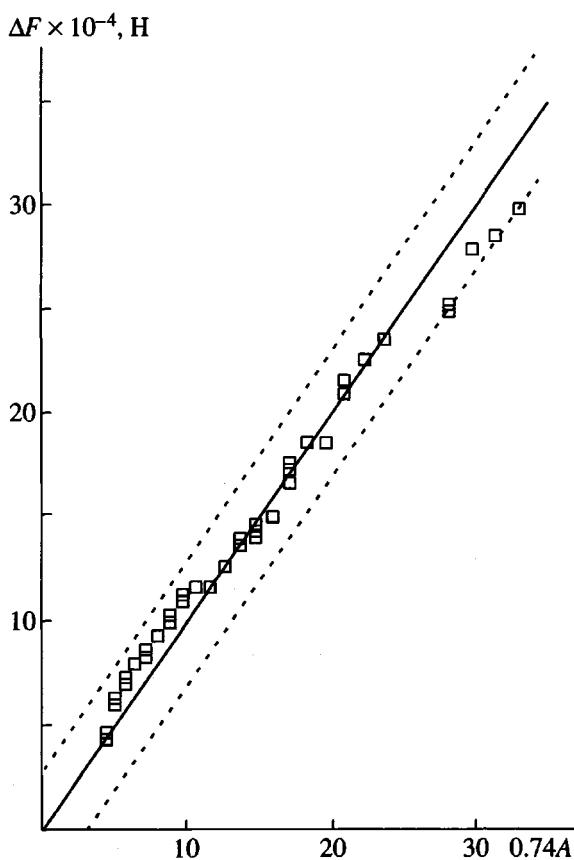


Рис. 4. Корреляция между усредненными значениями ΔF и KA при $K = 0.74$. Штриховыми линиями показаны прогнозируемые границы интервала, куда с вероятностью 0.975 попадут значения ΔF при заданном значении A .

грузки, так что линейная форма зависимости ΔF от A не имеет физического смысла.

В то же время линейная зависимость с константой $B = 0$ давала результаты, вполне разумно отражавшие особенности проведения реальных экспериментов. Если слегка (в пределах 0.7–0.8) варьировали оптимальное значение K (что эквивалентно внесению небольшой ошибки в экспериментальные данные), то константа C изменялась, однако значение $P = CK$ оставалось прежним. При большем изменении K , приводящем к изменению P , уменьшался коэффициент корреляции. Все это подтверждает корректность предложенного способа оценки прочности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sasser P.E., Shofner F.M., Youe T.Chu, Shofner C.K., Townes M.G. // Text. Res. J. 1991. V. 61. № 11. С. 681.
2. Belenkaya B.G., Sakharova V.I., Sinevich E.A., Belousov S.I., Kirtzov A.H., Chvalun S.N. // Macromol. Symp. 1999. V. 144. P. 187.
3. Заболоцкий А.А., Следова В.К., Сахаров В.В., Салибеков С.Е. // Порошковая металлургия. 1978. № 4(184). С. 51.
4. Лугерт Е.В., Иванов М.Н., Перепелкин К.Е., Рожков Н.Н., Поздняков В.М. // Хим. волокна. 1989. № 6. С. 26.
5. Ogata N., Dougasaki S., Yuoshida K. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 24. № 3. P. 837.
6. Дёрффель К. // Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994.
7. Шенк Х. // Теория инженерного эксперимента. М.: Мир, 1972.

Estimation of the Strength of Microfibers in Polymer Fibrillar Materials

E. A. Sinevich and N. F. Bakeev

*State Scientific Center of the Russian Federation Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Moscow*

Abstract—a unique method was advanced for estimating the strength of fibrillar samples, on the basis of the corresponding tensile force–elongation curves. This method relies on the statistical analysis of the combined data of optical microscopy and mechanical tests. As compared to the well-known “dry bundle” method, the approach advanced to estimate strength does not require any data on the elastic modulus of fibers. This approach allows one to calculate the strength of a polymer for porous–fibrillar samples composed of microfibers with different diameters (1–20 μm) containing branching junctions randomly distributed in the sample at a distance of ~0.1–2 mm and forming a loosened network with elongated cells. This approach might appear to be useful for the estimation of the strength of monofilaments not only for cellular fibrillar materials but also for systems with unbound fibers when, for any reason, a direct estimation of the strength of monofilaments is impossible.