

Статистические аспекты эволюции прочности на интерфейсах совместимых разнородных аморфных полимеров с кардинально различающейся температурой стеклования

© Ю.М. Бойко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

С использованием методов Вейбулла и нормального распределения и серии тестов на нормальность проведен статистический анализ распределений адгезионной прочности σ , развивающейся в зоне контакта образцов полистирола и поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида). Контактное взаимодействие проводилось в области температуры стеклования T_g полистирола, соответствующей области $T < T_g - 100^\circ\text{C}$ для поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида). Определен наиболее корректный тип распределения σ . Проанализировано соответствие нулевой гипотезе нормальной вероятности для массивов распределений σ . Предложен новый подход, позволяющий проводить корректное сопоставление дисперсии σ в рамках различных статистических методов анализа.

Ключевые слова: аморфные полимеры; интерфейсы; адгезия; прочность; статистика.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59585.6253PA

1. Введение

При контакте двух образцов идентичных или различных полимеров с течением времени t может происходить их сцепление (адгезия), но лишь в том случае, если сегменты полимерных цепей одного образца диффундируют через зону контакта и образуют новые физические связи с сегментами цепей другого образца в сверхтонком слое нанометровой толщины [1–3]. Проявление этого физического феномена — самозалечивания интерфейсов — связано с формированием новых связей Ван-дер-Ваальса между сегментами цепей, возникших в результате их взаимной диффузии, а также топологических межмолекулярных узлов зацеплений с переплетением цепей. Причем необходимо подчеркнуть, что реализация подобного сценария развития событий на молекулярном уровне на интерфейсах полимер–полимер является возможной лишь при температурах T не ниже температуры стеклования T_g , когда ротационно-трансляционное перемещение сегментов активировано [4]. В этой связи наблюдение адгезии между полимерами при $T \ll T_g$ [5,6], например, даже при $T < T_g - 120^\circ\text{C}$ [6], представляется весьма неожиданным. Однако благодаря эффекту понижения температуры стеклования в приповерхностном слое T_g^{surf} толщиной порядка диаметра статистически свернутого клубка макромолекулы (единицы — десятки нанометров, в зависимости от гибкости и длины цепи) по сравнению с T_g объема образца T_g^{bulk} [7,8] ротационно-трансляционный массоперенос сегментов в этом слое может быть активированным и при $T < T_g^{\text{bulk}}$, если соблюдается условие $T_g^{\text{surf}} < T < T_g^{\text{bulk}}$.

В данном контексте наибольший интерес представляет собой исследование интерфейсов разнородных полимеров с резко различающейся T_g , так как интенсивности молекулярной подвижности при данной температуре T в разных полимерах кардинально различаются. Одним из немногих интерфейсов, подходящих для этой цели, является интерфейс полистирол (ПС)–поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО). Во-первых, это пара термодинамически совместимых полимеров, что является благоприятным фактором для взаимной диффузии и формирования механически устойчивого адгезионного соединения (АС). Во-вторых, разница между значениями T_g^{bulk} ПС и ПФО, превышающая 100°C [6], является огромной, что делает рассматриваемую систему резко асимметричной с точки зрения молекулярной подвижности.

Как известно, общепринятым подходом к изучению кинетики эволюции адгезионной прочности σ интерфейсов полимер–полимер, в том числе при $T < T_g^{\text{bulk}}$, является анализ зависимостей среднеарифметического значения $\sigma(\sigma_{\text{av}})$ от температуры и времени t [1–6]. Вместе с тем в недавних работах [9–12] было показано, что более детальный анализ этого феномена с привлечением совокупности статистических методов позволяет получить дополнительную ценную информацию, расширяющую представления о механизмах самозалечивания полимер–полимерных интерфейсов в условиях ограниченной сегментальной подвижности и их разрушения. В связи с тем, что статистический аспект этого процесса для интерфейса ПС–ПФО не исследовался, целью настоящей работы является проведение статистического анализа процесса эволюции адгезионной прочности ин-

Результаты тестов на нормальность для распределений адгезионной прочности интерфейсов ПС–ПФО

| $T, ^\circ\text{C}$ | Тип теста | | Статистика теста | Параметр нормальности p | Решение на уровне 5%* |
|---------------------|--------------------------|-----------------|--------------------|---------------------------|-----------------------|
| 90 100 | Колмогорова–Смирнова | | 0.17052 0.23353 | 0.75161 0.24002 | + + |
| 90 100 | Шапиро–Уилка | | 0.89988 0.83212 | 0.09477 0.00448 | + – |
| 90 100 | Лиллиефорса | | 0.17052 0.23353 | 0.20000 0.01050 | + – |
| 90 100 | Андерсона–Дарлинга | | 0.54143 1.25353 | 0.13634 0.00207 | + – |
| 90 | К-квадрата Д’Агостино | Обобщенный | 3.75114 | 0.15327 | + |
| 90 | | Асимметрия пика | 1.82121 | 0.06858 | + |
| 90 | | Яркость пика | 0.65904 | 0.50987 | + |
| 100 | | Обобщенный | 3.61008 | 0.16447 | + |
| 100 | | Асимметрия пика | 1.89515 | 0.05807 | + |
| 100 | | Яркость пика | –0.13593 | 0.89188 | + |

* Примечание: „+“ и „–“ означают „нормальность не может быть отвергнута“ и „нормальность отвергается“, соответственно.

терфейса ПС–ПФО при $T \ll T_g^{\text{bulk}}$ ПФО. Для решения поставленной задачи впервые был использован широкий круг графических методов (графики Вейбулла и нормальной вероятности) и тестов на нормальность (тесты Колмогорова–Смирнова, Шапиро–Уилка, Лиллиефорса и др.) [13–15]. Данные тесты были выбраны, так как они являются общепризнанными и стандартными, широко используются для статистического анализа, а также входят в доступные пакеты программ (например, OriginLab).

2. Экспериментальная часть

Использовались высокомолекулярные аморфные ПС (Dow Chemicals) и ПФО (General Electric) со среднечисленной молекулярной массой 81 kg/mol (ПС) и 23 kg/mol (ПФО) и средневесовой молекулярной массой 230 kg/mol (ПС) и 44 kg/mol (ПФО). Образцы (пленки толщиной 0.1 mm) ПС и ПФО были получены методом экструзии расплава. Значения T_g^{bulk} для образцов ПС и ПФО, измеренные методом дифференциально-сканирующей калориметрии, составляли 103 и 216 $^\circ\text{C}$, соответственно. Пленки ПС и ПФО выдерживались в контакте при $T = 90$ и 100°C в течение 10 min в условиях низкогобарического контактирования (при контактном давлении 0.8 МПа). Площадь контакта составляла $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Механические испытания АС ПС–ПФО проводили на универсальной разрывной машине Instron, модель 5565, при комнатной температуре и скорости растяжения 10 mm/min.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты механических измерений для двух серий интерфейсов ПС–ПФО, сформиро-

ванных при различных температурах, $T = 90$ и 100°C , в порядке возрастания величины σ . Видно, что даже в условиях кратковременного ($t = 10 \text{ min}$) контактирования образцов ПС и ПФО при T в области T_g^{bulk} ПС, т.е. даже при такой крайне низкой T по отношению к T_g ПФО, как $T = T_g^{\text{bulk}} - 126^\circ\text{C}$, формируется механически устойчивое АС ПС–ПФО, причем повышение T от 90 до 100°C приводит к увеличению значения σ . Такое поведение представляется закономерным с учетом интенсификации процесса взаимной диффузии сегментов через интерфейс при повышении T — ключевого фактора самозалечивания интерфейса [1–6].

Проведем анализ полученных массивов экспериментальных данных, приведенных на рис. 1, с помощью гра-

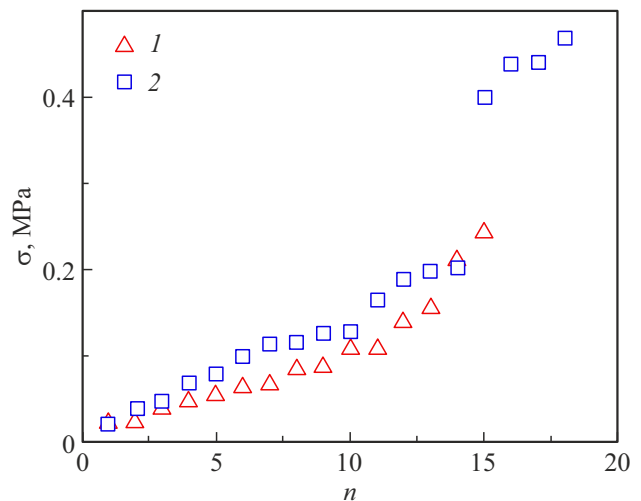


Рис. 1. Зависимости адгезионной прочности в порядке возрастания от номера измерения для интерфейсов ПС–ПФО после их самозалечивания в течение 10 min при $T = 90^\circ\text{C}$ (1) и 100°C (2).

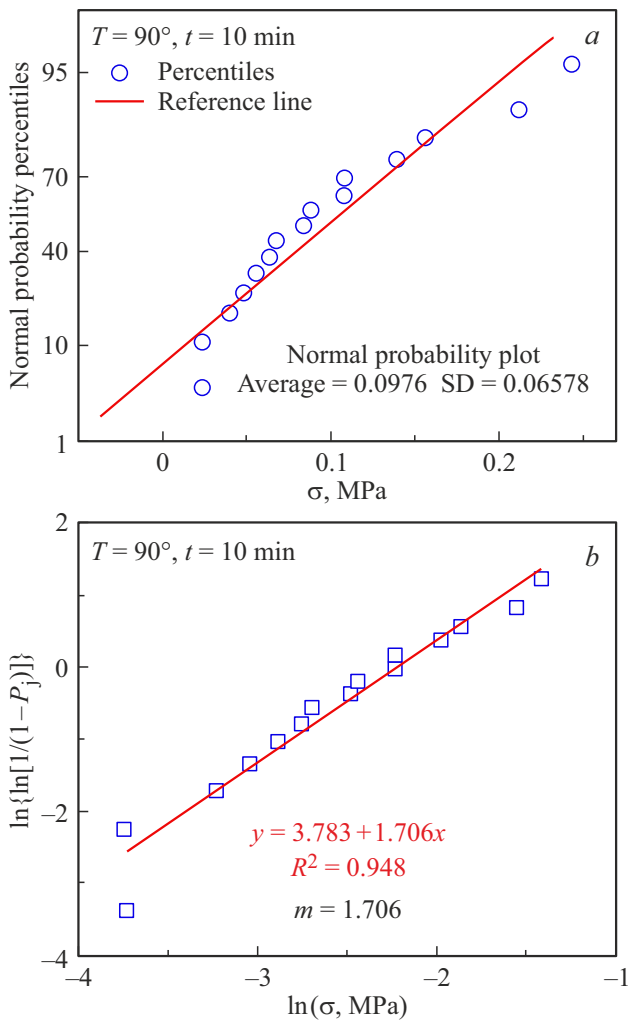


Рис. 2. Аппроксимация распределениями нормальной вероятности (a) и Вейбулла (b) прочности интерфейсов ПС–ПФО после их самозалечивания в течение 10 min при $T = 90^\circ\text{C}$; P_j — совокупная вероятность разрушения; в формуле линейной зависимости $x = \ln(\sigma, \text{MPa})$, $y = \ln\{\ln[1/(1 - P_j)]\}$.

фических методов (см. рис. 2 и рис. 3) и тестов на нормальность (см. таблицу). Графики нормальной вероятности (см. рис. 2, a и рис. 3, a) сопоставлены с соответствующими графиками Вейбулла (см. рис. 2, b и рис. 3, b) при $T = 90$ и 100°C на рис. 2 и 3, соответственно. Как следует из сопоставления рис. 2, a и рис. 2, b, при $T = 90^\circ\text{C}$ оба графика удовлетворительно аппроксимируются линейной зависимостью, однако описание в рамках модели Вейбулла (см. рис. 2, b) представляется более корректным. При повышении T до 100°C линейность в координатах Вейбулла сохраняется (см. рис. 3, b), в то время как линейность в координатах нормальной вероятности является проблематичной (см. рис. 3, a). Этот результат подтверждается результатами тестов на нормальность (см. таблицу) — тесты Шапиро–Уилка, Лиллиефорса и Андерсона–Дарлингга при $T = 100^\circ\text{C}$ прогнозируют несоблюдение нормальности. Следовательно, модель Вейбулла является более корректной для

описания распределения σ , что обусловлено квазихрупким характером разрушения интерфейса ПС–ПФО в связи с низкими значениями σ .

Сопоставим статистические параметры, полученные при использовании двух независимых методов. Для корректного сопоставления необходимо привести критерии разброса экспериментальных данных к единому виду, т.е. выразить в одних и тех же единицах. Так как стандартное отклонение (SD), определяемое из графиков нормальной вероятности, имеет размерность прочности, МПа, а величина модуля Вейбулла m является безразмерной, проведем нормировку SD по σ_{av} , получив безразмерный параметр (SD/σ_{av}) . А учитывая, что увеличение SD указывает на увеличение разброса данных, тогда как увеличение m — на обратную тенденцию, его уменьшение, естественно предположить, что корректное сопоставление результатов анализа двух различных методов возможно лишь при сопоставлении параметров дисперсии SD/σ_{av} и $1/m$. Используя значе-

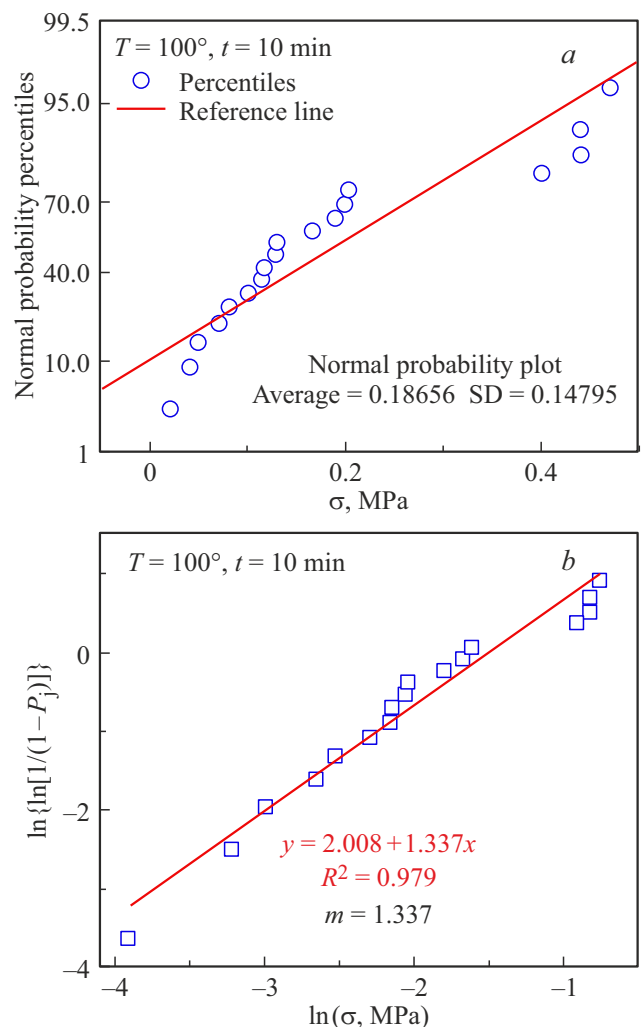


Рис. 3. Аппроксимация распределениями нормальной вероятности (a) и Вейбулла (b) прочности интерфейсов ПС–ПФО после их самозалечивания в течение 10 min при $T = 100^\circ\text{C}$; обозначения те же, что на рис. 2.

ния $SD = 0.06578$ МПа, $\sigma_{av} = 0.0976$ МПа и $m = 1.706$ при $T = 90^\circ\text{C}$, и $SD = 0.14795$ МПа, $\sigma_{av} = 0.18656$ МПа и $m = 1.337$ при $T = 100^\circ\text{C}$, полученные в результате графического анализа данных, представленных на рис. 2, *a*, *b*, *3, a* и *3, b*, получаем $SD/\sigma_{av} = 0.674$ и $1/m = 0.586$ при $T = 90^\circ\text{C}$ и $SD/\sigma_{av} = 0.793$ и $1/m = 0.748$ при $T = 100^\circ\text{C}$. Отношение этих параметров $(SD/\sigma_{av})/(1/m)$ при $T = 90$ и 100°C составляет 1.15 и 1.06, соответственно, т. е. является близким к единице. Следовательно, впервые предложенный нами подход для рассмотрения параметров дисперсии выявляет их статистическую идентичность, несмотря на различие базисных принципов нормального распределения (равновероятностный характер разрушения) и распределения Вейбулла (критическая роль поверхностных трещин и слабых интерфейсов) [9–18].

В заключение отметим многочисленность существующих тестов на нормальность (например, в работе [14] анализируется 50 таких тестов), к числу которых можно отнести и метод распределения данных малых выборок [19]. Некоторые из них могут быть рассмотрены в будущем для выяснения дальнейших деталей статистики эволюции адгезионной прочности полимер-полимерных интерфейсов. Однако в настоящей работе основное внимание уделялось классическим и общепризнанным методам нормального распределения и распределения Вейбулла и тестам на нормальность (тесты Колмогорова–Смирнова, Шапиро–Уилка, Лиллиефорса, Андерсона–Дарлинга и К-квадрата Д’Агостино).

4. Заключение

Впервые проведен анализ статистических распределений адгезионной прочности интерфейсов ПС–ПФО, сформированных в условиях крайне низкой молекулярной подвижности в образце ПФО, на их соответствие нормальному распределению и распределению Вейбулла. Показано, что модель Вейбулла является более корректной для описания распределения адгезионной прочности интерфейса ПС–ПФО при температуре, равной T_g^{bulk} ПС и много меньшей T_g^{bulk} ПФО, что обусловлено квазихрупким характером его разрушения. Для окончательного вывода относительно соответствия распределений адгезионной прочности интерфейсов ПС–ПФО нормальному распределению требуется привлечение функции плотности вероятности Гаусса, а также увеличение числа массивов экспериментальных данных за счет существенного расширения температурно-временных интервалов формирования АС ПС–ПФО. Эта работа в настоящее время завершается, и ее результаты будут рассмотрены в ближайшем будущем.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.P. Wool. Polymer interfaces: structure and strength. Hanser Press, N. Y. (1995). P. 115–126.
- [2] F. Awaja. Polymer **97**, 5, 387 (2016). DOI: 10.1016/j.polymer.2016.05.043.
- [3] M.Q. Zhang, M.Z. Rong. J. Polym. Sci. B : Polym. Phys. **50**, 4, 229 (2012). <https://doi.org/10.1002/polb.22387>
- [4] Yu.M. Boiko. Colloid Polym. Sci. **288**, 18, 1757 (2010). DOI: 10.1007/s00396-010-2315-6
- [5] Yu.M. Boiko. Colloid Polym. Sci., **289**, 18, 1847 (2011). DOI: 10.1007/s00396-011-2508-7
- [6] Y.M. Boiko, R.E. Prud'homme. Macromolecules **30**, 12, 3708 (1997). DOI: 10.1021/ma960002x
- [7] K.F. Mansfield, D.N. Theodorou. Macromolecules **24**, 23, 6283 (1991). DOI: 10.1021/ma00023a034
- [8] T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara. Macromolecules **28**, 9, 3482 (1995). DOI: 10.1021/ma00113a059
- [9] Yu.M. Boiko. Materials **16**, 2, 491 (2023). DOI: 10.3390/ma16020491
- [10] Yu.M. Boiko. Polymers **14**, 21, 4519 (2022). DOI: 10.3390/polym14214519
- [11] Yu.M. Boiko. Polym. Bull. **80**, 1, 555 (2023). DOI: 10.1007/s00289-021-04058-1
- [12] Yu.M. Boiko. J. Non-Cryst. Solids **532**, 15, 119874 (2020). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119874
- [13] K.-H. Nitta, C.-Y. Li. Physica A, **490**, 1076 (2018). DOI: 10.1016/j.physa.2017.08.113
- [14] S.S. Uyanto. Austrian J. Stat. **51**, 3, 45 (2022). DOI: 10.17713/ajs.v51i3.1279
- [15] N. Khatun. Open J. Stat. **11**, 113 (2021). DOI: 10.4236/ojs.2021.111006
- [16] J. Arnastauskaite, T. Ruzgas, M. Brazenas, Mathematics, **9**, 7, 788 (2021). DOI: 10.3390/math9070788
- [17] L.I. Ogunleye, V.A. Oyejola, K.O. Obisesan. International Journal of Probability and Statistics **7**, 5, 130 (2018). DOI: 10.5923/j.ijps.20180705.02
- [18] N.M. Razali, J.B. Wah. JOSMA **2**, 1, 21 (2011).
- [19] А.П. Иванов, А.И. Иванов, А.В. Безяев, Е.Н. Куприянов, А.Г. Банных, К.А. Перфилов, В.С. Лукин, К.Н. Савинов, С.А. Полковникова, Ю.И. Серикова, А.Ю. Малыгин. Надежность и качество сложных систем. 2, 33 (2022). DOI: 10.21685/2307-4205-2022-2-4.

Редактор Е.Ю. Флегонтова