12,14

Статистические закономерности ранних стадий процесса самозалечивания интерфейса несовместимых высокомолекулярных твердых тел

© 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 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

С использованием ряда статистических методов (графиков нормальной вероятности, гистограмм функции плотности вероятности и серии стандартных тестов на нормальность) проведен анализ соответствия распределения прочности σ интерфейса полистирол–полиэтилентерефталат на начальных стадиях самозалечивания нормальному распределению. Контактирование образцов ПС и ПЭТФ с застеклованным объемом проводилось при температуре 74 °C, которая является нижним температурным пределом возникновения σ между этими термодинамически несовместимыми полимерами. Обсуждаются выявленные особенности соблюдения нулевой гипотезы о нормальности и дисперсия данных в зависимости от длительности контакта.

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

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62452.7821k-25

1. Введение

Принципиально важным аспектом контактного взаимодействия между высокомолекулярными твердыми телами является возникновение адгезионной прочности σ. Действительно, проявление этого физического феномена возможно лишь в том случае, если сегменты полимерных цепей одного образца могут диффундировать через интерфейс и образовывать новые межмолекулярные связи Ван-дер-Ваальса с молекулярными группами сегментов цепей другого образца [1,2]. В результате в сверхтонком межфазном наноразмерном слое увеличивается концентрация таких связей, приходящихся на единицу площади контакта, и, как следствие, формируется механически устойчивое адгезионное соединение (АС). При отсутствии взаимной диффузии межповерхностное взаимодействие обеспечивается исключительно слабыми дисперсионными силами между электрически нейтральными молекулярными группами, действия которых явно недостаточно для удержания полимерных образцов в механически устойчивом контакте.

Естественно, реализация подобного сценария развития событий на молекулярном уровне возможна лишь на расстеклованных поверхностях, когда крупномасштабное ротационно-трансляционное перемещение сегментов является активированным [1,2]. Другими словами, зарождение σ подразумевает активацию этой моды молекулярного движения. Причем даже если объем полимера находится в стеклообразном состоянии, сегментальный массоперенос через интерфейс также возможен. Однако для этого приповерхностный слой образца толщиной порядка диаметра статистически свернутого клубка цепи (несколько нм) должен находиться в высокоэластическом состоянии, которое должно сохраняться и на интерфейсе. Данный эффект наблюдается при температурах T, намного более низких (даже на 100 K), чем температура стеклования T_g объема полимера (T_g^{bulk}), если данная T превышает T_g приповерхностного слоя ($T_g^{surface}$) [3–9].

Большинство пар химически разнородных полимеров являются термодинамически несовместимыми [10]. Поэтому интерфейсы именно таких полимеров представляют собой наибольший интерес. К их числу относится интерфейс полистирол (ПС)−полиэтилентерефталат (ПЭТФ). При контакте ПС и ПЭТФ происходит взаимное отталкивание молекулярных групп различного химического строения, что, на первый взгляд, не позволяет сформировать механически устойчивое АС ПС−ПЭТФ. Тем не менее, в силу минимизации общей поверхностной энергии системы за счет двукратного уменьшения общей площади ее свободной поверхности (четыре поверхности двух образцов до контакта и две поверхности после приведения образцов в контакт) адгезия реализуется благодаря активированию процесса самозалечивания интерфейса. Его движущей силой является термодинамически выгодное устранение разрыва сплошности среды в зоне контакта за счет взаимной сегментальной диффузии [1]. Кроме того, существование ПЭТФ как в аморфном, так и в частично кристаллическом состоянии представляет собой интерес с точки зрения влияния фактора кристалличности на характер статистического поведения на интерфейсах аморфный ПС−кристаллический ПЭТФ и аморфный ПС−аморфный ПЭТФ.

Одним из наиболее широко используемых подходов для анализа степени завершенности самозалечивания

Результаты тестов на нормальность для распределений адгезионной прочности интерфейса ПС–ПЭТФ

t, min	Тип теста	Статистика теста	Параметр нормальности p	Параметр $p \geq 0.05^*$
30	Колмогорова–Смирнова	0.15256	1	+
240		0.13563	1	+
30	Шапиро–Уилка	0.9311	0.45875	+
240		0.95378	0.71325	+
30	Лиллиефорса	0.15256	0.2	+
240		0.13563	0.2	+
30	Андерсона–Дарлинга	0.33489	0.43108	+
240		0.2098	0.80635	+
	K-квадрата Д'Агостино:			
30	Обобщенный	3.42281	0.18061	+
30	Асимметрия пика	1.32722	0.18444	+
30	Яркость пика	1.28891	0.19743	+
240	Обобщенный	0.43868	0.80305	+
240	Асимметрия пика	0.43939	0.66038	+
240	Яркость пика	−0.4956	0.62018	+

Примечание. „+“ в последнем столбце означает, что гипотеза о нормальности не может быть отвергнута.

интерфейсов полимер–полимер является установление закономерностей кинетики эволюции среднеарифметического значения σ (σ_{av}) от времени контакта t. Однако для лучшего понимания механизмов самозалечивания и разрушения таких интерфейсов весьма информативным является и выявление статистических закономерностей распределения σ [11–15]. В данном контексте интерфейс ПС–ПЭТФ изучался только в рамках модели Вейбулла [11,16]. Однако анализ соответствия распределения σ наиболее часто используемому нормальному распределению [17–19] для этого интерфейса, в особенности в условиях возникновения σ, не проводился.

Таким образом, целью настоящей работы является выяснение соответствия статистического распределения σ для аморфного интерфейса ПС–ПЭТФ при возникновении σ нормальному распределению.

2. Экспериментальная часть

В качестве модельных объектов исследования были выбраны высокомолекулярные ПС и ПЭТФ со среднемассовой молекулярной массой 230 kg/mol и 15 kg/mol, соответственно. Образцы ПС и ПЭТФ (аморфные пленки толщиной 0.1 mm) были получены методами экструзии и прессования расплава, соответственно. Значения T_g^{bulk} ПС и ПЭТФ, измеренные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, составляли 103 и 81 °C соответственно. Формирование АС ПС–ПЭТФ проводилось при $T = 74$ °C — наиболее низкой T, при которой наблюдалась адгезия ПС и ПЭТФ — в условиях кратковременного ($t = 30$ min) и длительного ($t = 4$ h) контактирования. Площадь контакта составляла 5×5 mm. Механические испытания сформированных АС проводились на универсальной разрывной машине Instron-5565 при комнатной температуре и скорости растяжения 10 mm/min. Количество параллельных измерений при каждом t составляло $n = 10$. В рамках использованного статистического алгоритма программы Origin, при $n = 10$ были рассчитаны значения параметра вероятности p для всех стандартных тестов на нормальность. Расчет свидетельствует о достаточности $n = 10$ для корректного определения p.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены значения σ в порядке ее возрастания для серии из n измерений для интер-

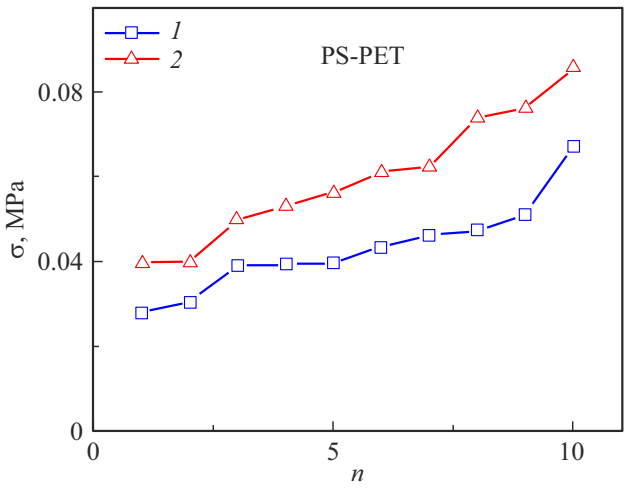

Рис. 1. Зависимости адгезионной прочности в порядке возрастания от порядкового номера измерения для интерфейса ПС–ПЭТФ после самозалечивания при $T = 74$ ° в течение 30 min (*1*) и 4 h (*2*).

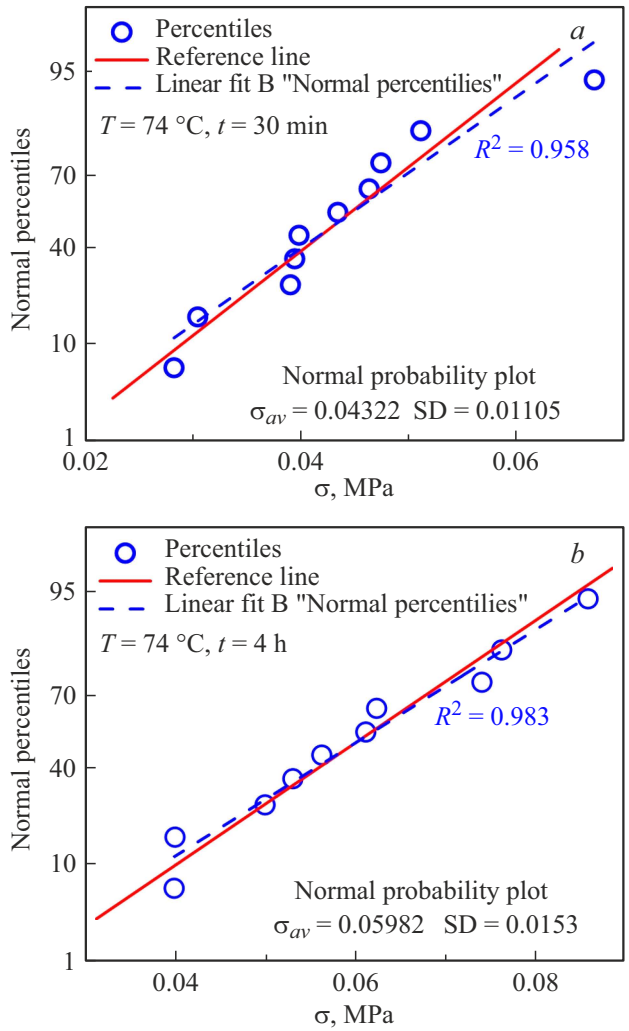

Рис. 2. Графики нормальной вероятности, по которым проведены базовые (сплошные) линии, сгенерированные программой Origin, для интерфейса ПС–ПЭТФ после самозалечивания при $T = 74^\circ$ в течение 30 min (a) и 4 h (b). Пунктирными линиями показаны результаты анализа сгенерированных зависимостей методом наименьших квадратов, позволяющие определить величину R^2.

фейсов ПС–ПЭТФ, сформированных при $T = 74\,^\circ$C в течение $t = 30$ min и $t = 4$ h. Видно, что адгезионная прочность исследуемого интерфейса варьируется от 0.03 до 0.07 MPa при $t = 30$ min и от 0.04 до 0.09 MPa при $t = 4$ h. Другими словами, увеличение t на один десятичный порядок приводит к ощутимому увеличению значения σ. Такое поведение представляется закономерным с учетом интенсификации процесса взаимной диффузии сегментов при увеличении t — одного из ключевых, наряду с T, факторов, влияющих на процесс самозалечивания интерфейсов полимер–полимер [1–4,6,8]. Несмотря на то, что измеренные значения прочности представляются весьма низкими, они превышают нижний прочностной уровень $\sigma = 0.02$ MPa начала формирования механически устойчивой адгезионной связи [20], подтверждая диффузионный механизм сцепления ПС и ПЭТФ при исследованных условиях.

Проведем статистический анализ данных рис. 1 с помощью графиков нормальной вероятности (рис. 2, *a, b*), гистограмм Гаусса (рис. 3, *a, b*), и тестов на нормальность (см. таблицу). Как следует из сопоставления данных рис. 2, *a* и *b*, оба экспериментальных графика удовлетворительно аппроксимируются линейными зависимостями, близкими к графикам нормального распределения с достаточно высокими значениями коэффициента детерминации R^2. Однако аппроксимация данных нормальным распределением для $t = 4$ h с $R^2 = 0.983$ (рис. 2, *b*) представляется более корректной, чем для $t = 30$ min с $R^2 = 0.958$ (рис. 2, *a*). С другой стороны, анализ этих же данных с помощью гистограмм функции плотности вероятности PDF(σ) показывает, что аппроксимация с помощью стандартной функции Гаусса для $t = 30$ min (рис. 3, *a*) является более корректной ($R^2 = 0.597$) по сравнению с весьма условной аппроксимацией для $t = 4$ h (рис. 3, *b*) с низким значением $R^2 = 0.159$.

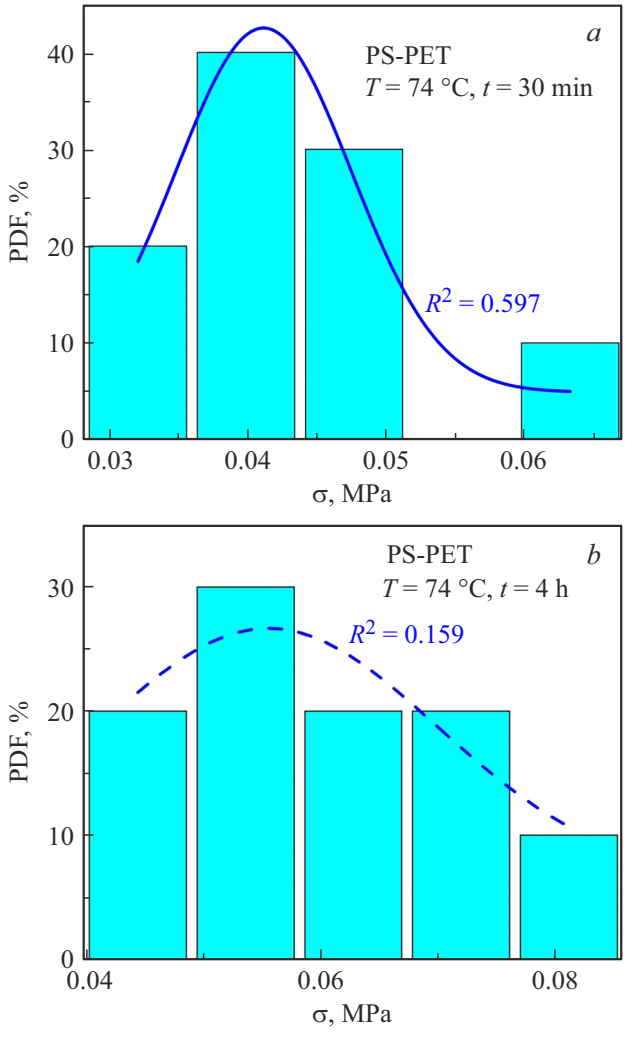

Рис. 3. Гистограммы Гаусса для интерфейса ПС–ПЭТФ после самозалечивания при $T = 74\,^\circ$ в течение 30 min (a) и 4 h (b).

Проанализируем экспериментальные данные при использовании третьего подхода — тестов на нормальность [17–19] (см. таблицу). Как видно, все проведенные тесты свидетельствуют о справедливости нулевой гипотезы H_0, причем даже минимальное значение параметра нормальности $p = 0.17$ существенно превышает уровень значимости $p = 0.05$ — минимальное общепринятое значение p, начиная с которого H_0 является справедливой. Из таблицы также следует, что значения p для $t = 4\,\text{h}$ или равны соответствующим значениям p для $t = 30\,\text{min}$ (тесты Колмогорова–Смирнова и Лиллиефорса), или заметно их превышают (тесты Шапиро–Уилка, Андерсона–Дарлинга и K-квадрата Д'Агостино). Таким образом, все три использованных метода изучения соответствия распределения адгезионной прочности на ранних стадиях самозалечивания интерфейса ПС–ПЭТФ нормальному распределению показали свою пригодность. Однако два метода (графики нормальной вероятности и тесты на нормальность) выявили более корректное распределение для длительного контактирования ($t = 4\,\text{h}$), а один (гистограммы Гаусса) — для кратковременного ($t = 30\,\text{min}$).

Аналогичный, достаточно сложный характер статистического поведения на интерфейсах полимер–полимер на начальных стадиях самозалечивания подтверждаются данными работ [12–15]. В частности, отмечалась возможность отсутствия прямой корреляции между результатами тестов на нормальность и формой гистограмм Гаусса для распределений σ. Так, в большинстве случаев при соблюдении H_0 гистограмма Гаусса не имела форму колоколообразной кривой. Также отметим, что в связи с завышенными значениями p, определенными в тесте Колмогорова–Смирнова, использование данного теста для анализа адгезионной прочности интерфейсов полимер–полимер представляется нецелесообразным, в особенности учитывая тот факт, что для интерфейсов ПС–ПС, ПС–поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид), полиметилметакрилат–полиметилметакрилат [12–15] значения p во всех случаях превышали критический уровень значимости $p = 0.05$.

Сопоставим в рамках предложенного нами подхода [13] безразмерные параметры дисперсии значений σ, определенные из графиков нормальной вероятности (стандартное отклонение, нормированное по σ_{av}, SD/σ_{av}), со значениями обратной величины модуля Вейбулла $1/m$, используя значения m из работы [11]. Использование значений $\text{SD} = 0.01105\,\text{MPa}$, $\sigma_{av} = 0.04322\,\text{MPa}$ (рис. 2, *a*), $m = 4.69$ [11] при $t = 30\,\text{min}$ и $\text{SD} = 0.0153\,\text{MPa}$, $\sigma_{av} = 0.05982\,\text{MPa}$ (рис. 2, *b*), $m = 4.53$ [15] при $t = 4\,\text{h}$ дает $\text{SD}/\sigma_{av} = 0.2557$, $1/m = 0.2132$ при $t = 30\,\text{min}$, и $\text{SD}/\sigma_{av} = 0.2558$, $1/m = 0.2208$ при $t = 4\,\text{h}$. Отношение SD/σ_{av} к $1/m$, составляющее 1.20 и 1.16 при $t = 30\,\text{min}$ и $t = 4\,\text{h}$ соответственно является близким к единице, что свидетельствует о статистической идентичности SD/σ_{av} и $1/m$, несмотря на различие базисных принципов, лежащих в основе этих методов анализа.

Заключение

Впервые проведен детальный статистический анализ распределения адгезионной прочности при температуре ее интердиффузионного возникновения на несовместимом интерфейсе ПС–ПЭТФ в рамках нормального распределения. Во всех использованных стандартных тестах на нормальность установлена справедливость нулевой гипотезы. С привлечением классических графиков нормальной вероятности и гистограмм Гаусса выявлен сложный характер статистического поведения σ в зависимости от длительности контакта. Это требует проведения дальнейших исследований по самозалечиванию интерфейса ПС–ПЭТФ в более широких интервалах t и T, которые в настоящее время завершаются. Подтверждена статистическая идентичность параметров дисперсии σ в моделях Вейбулла и Гаусса.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] R.P. Wool. Polymer interfaces: structure and strength. Hanser Press, N.Y. (1995). P. 115.

[2] V.V. Krongauz. J. Therm. Anal. Calorim. **147**, 4177 (2022). DOI: 10.1007/s10973-021-10832-0

[3] Yu.M. Boiko. Colloid Polym. Sci. **288**, *18*, 1757 (2010). DOI: 10.1007/s00396-010-2315-6

[4] Yu.M. Boiko. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **48**, *18*, 2012 (2010). DOI: 10.1002/polb.22081

[5] G.F. Meyers, B.M. DeCoven, J.T. Seitz. Langmuir **8**, *9*, 2330 (1992). DOI: 10.1021/la00045a042

[6] T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara. Macromolecules **28**, *9*, 3482 (1995). DOI: 10.1021/ma00113a059

[7] K.F. Mansfield, D.N. Theodorou. Macromolecules **24**, *23*, 6283 (1991). DOI: 10.1021/ma00023a034

[8] M.Q. Zhang, M.Z. Rong. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **50**, *4*, 229 (2012). DOI: 10.1002/polb.22387

[9] A. Lappala, L. Sefton, P.W. Fenimore, E.M. Terentjev. Sci. Rep. **9**, 3830 (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-40286-2

[10] Polymer Blends Handbook / Ed. L.A. Utracki. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).

[11] Yu.M. Boiko. Polym. Bull. **78**, *11*, 6595 (2021). DOI: 10.1007/s00289-020-03451-6

[12] Yu.M. Boiko. Materials **16**, *2*, 491 (2023). DOI: 10.3390/ma16020491

[13] Ю.М. Бойко. ФТТ **66**, *12*, 2159 (2024).

[14] Yu.M. Boiko. Colloid Polym. Sci. **303**, *1*, 129 (2025). DOI: 10.1007/s00396-024-05338-8

[15] Yu.M. Boiko. J. Adhes. **101**, *6*, 814 (2025). DOI: 10.1080/00218464.2024.2396461

[16] F.W. Zok. J. Am. Ceram. Soc. **100**, *4*, 1265 (2017). DOI: 10.1111/jace.14665
[17] R. de la Cruz, H.S. Salinas, C. Meza. Symmetry **14**, *4*, 837 (2022). DOI: 10.3390/sym14040837
[18] T. Liao, X. Yang, X. Zhao, Y. Tang, Z. Jiang, Y. Men. Macromolecules **54**, *18*, 8860 (2021). DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00944
[19] S.S. Uyanto. Austrian J. Stat. **51**, *3*, 45 (2022). DOI: 10.17713/ajs.v51i3.1279
[20] Ю.М. Бойко. Высокомол. соед. Серия Б. Химия полимеров **42**, *3*, 542 (2000). [Yu.M. Boiko. Polym. Sci. Ser. B **42**, *3–4*, 65 (2000).]

Редактор Е.Ю. Флегонтова