

Physical aging and thermal and mechanical rejuvenation in glassy amorphous polymers: A review

Mohammad Razavi-Nouri*, Ali Taslimi

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Abstract

The term of physical aging was first coined by Struik to separate the relaxation of glassy polymers from those of other time-dependent phenomena such as chemical aging. Glassy amorphous polymers are in non-equilibrium states below their glass transition temperature (T_g). A glassy polymer gradually moves toward its equilibrium state with time when it is kept below T_g . The amorphous polymer can be heated again, known as thermal rejuvenation, to erase its memory and return the polymer to its non-equilibrium state. Many experimental and mathematical simulations have been conducted so far to investigate the rejuvenation of glassy polymers by applying mechanical stresses i.e. mechanical rejuvenation. However, returning of a glassy polymer to its non-equilibrium state by imposing mechanical stress on the polymer is still under debate. Some scientists agree and others disagree with the idea. It was found that small strains can over-age an amorphous polymer, however, large strains can cause mechanical rejuvenation. In pre-yield regime, straining a polymer will not change its state and mechanical rejuvenation does not occur. In post-yield regime, straining will change the state of the system, but, it is totally different from that of an unaged sample. In this article, our aim is to present some information on physical aging and also discuss a controversial topic of thermal and mechanical rejuvenation of glassy amorphous polymers by reviewing the recently published papers.

Keywords: Glassy amorphous polymer, physical aging, thermal rejuvenation, mechanical rejuvenation, memory effect

* Corresponding author

Tel: +98 21 48662417

Fax: +98 21 44787021

E-mail: m.razavi@ippi.ac.ir

مروری بر کهنگی فیزیکی و بازجوانی حرارتی و مکانیکی در پلیمرهای

بی شکل (آمورف) شیشه ای

محمد رضوی نوری*، علی تسلیمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

چکیده

کهنگی فیزیکی و بازجوانی از حالت کهنه شده پس از معرفی توسط Struik برای اولین بار، مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است. کهنگی فیزیکی موجب می شود تا یک پلیمر بی شکل که در زیر دمای انتقال شیشه ای از حالت تعادلی خود دور است، به سمت تعادل حرکت کند. مشاهده شده است که این پدیده، خواص پلیمرهای بی شکل شیشه ای را تغییر می دهد اما با اعمال یک چرخه حرارتی تحت عنوان بازجوانی حرارتی، این تغییرات از حافظه پلیمر پاک شده و پلیمر به حالت غیر تعادلی خود بازمی گردد. آزمایشات و شبیه سازی های ریاضی بسیاری نیز بر روی خواص گوناگون پلیمرها به منظور مشاهده پاک شدگی و یا عدم پاک شدگی این تغییرات در اثر اعمال تنش های مکانیکی تحت عنوان بازجوانی مکانیکی، در رژیم های پیش و پس از تسلیم پلیمر انجام شده است؛ اما با توجه به تضاد نتایج بدست آمده، همچنان نمی توان وقوع و یا عدم وقوع بازجوانی مکانیکی را اثبات کرد. با وجود گذشت نزدیک به چهار دهه از معرفی این پدیده، هیچ گونه بررسی و جمع بندی از نتایج محققین در این زمینه ارائه نشده است. در این مقاله پس از معرفی کلی پدیده کهنگی فیزیکی، تأثیر این پدیده بر روی خواص پلیمرهای بی شکل شیشه ای به اختصار توضیح داده می شود. در ضمن، نتایج بدست آمده از پژوهش ها و مطالعات محققین مختلف بر روی بازجوانی حرارتی و مکانیکی و دلایل دستیابی به آنها هم بررسی شده است.

واژگان کلیدی: پلیمر بی شکل (آمورف) شیشه ای، کهنگی فیزیکی، بازجوانی حرارتی، بازجوانی مکانیکی، اثر حافظه

* مسئول مکاتبات

تلفن: +۹۸ ۲۱ ۴۸۶۶۲۴۱۷

فکس: +۹۸ ۲۱ ۴۴۷۸۷۰۲۱

ایمیل: m.razavi@ippi.ac.ir

پلیمرهای آمورف در بالای دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) خود در حالت تعادلی هستند. در اثر سرد کردن، تحرک مولکولی آنها کم می‌شود و در دماهای زیر T_g ، از حالت تعادلی شان دور می‌شوند (الف در شکل ۱). در این دماها، اگرچه میزان تحرک زنجیرهای پلیمری بسیار پایین است اما به مرور زمان به سمت حالت تعادلی خود حرکت می‌کنند (ب در شکل ۱). در این فرآیند که با نام "کهنگی فیزیکی" (Physical Aging) شناخته می‌شود، به دلیل کاهش حجم آزاد پلیمرها و در نتیجه آن تغییر در درجه فشردگی، خواص نهایی این پلیمرها تغییر خواهد کرد [۱]. کهنگی فیزیکی توسط دمایی تحت عنوان دمای ساختگی^۱ (T_f) کمی می‌شود. همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، T_f دمایی است که در آن پلیمر در حالت شیشه‌ای خود ساختاری مشابه با مایع تعادلی اش داشته باشد. اگر برای پلیمر کهنه شده در منحنی تغییرات حجم با دما، خطی موازی با خط غیر تعادلی اش رسم شود، دمایی که در آن این خط، خط تعادلی را قطع می‌کند، T_f نامیده می‌شود [۱، ۲].

اگر تأثیر پدیده کهنگی فیزیکی وارونه شده به طوری که پلیمر حالت کهنگی خود را فراموش کند، پلیمر دچار "بازجوانی" (Rejuvenation) می‌شود [۱]. این پدیده به نام‌های دیگری از جمله عکس عمل کهنگی فیزیکی [۳]، پاک شدگی کهنگی فیزیکی [۲]، اختلالات مکانیکی تولید شده [۴] و بازگشت کهنگی فیزیکی [۵] نیز شناخته می‌شود. اگر بازگشت از حالت کهنگی توسط یک چرخه حرارتی (Thermal Cycling) که در آن پلیمر تا دماهای بالای T_g حرارت داده شده و سپس به طور ناگهانی تا دمایی زیر این دما سرد شود، اتفاق افتد، به آن بازجوانی حرارتی می‌گویند. مشاهده شده است که تغییر شکل‌های مکانیکی نیز موجب بازگشت پلیمر از حالت کهنگی می‌شود که به آن بازجوانی مکانیکی گویند [۱، ۶]. در صورتی که بازجوانی مکانیکی به صورت کامل اتفاق افتد، می‌بایست تمام خواص پلیمر مورد نظر به حالتی برگردد که انگار پلیمر به صورت ناگهانی از بالای T_g به پایین این دما سرد شده ولی در آن دما نگهداری نشده است [۵]. با این حال، شبهات بسیاری در این که آیا تغییر خواص پلیمری که تحت تغییر شکل‌های مکانیکی قرار گرفته است، نتیجه بازجوانی بوده و یا فرآیندهای دیگر، وجود دارد [۲].

¹ Fictive temperature

در این مقاله به بررسی آزمایش‌ها و شبیه‌سازی‌های انجام شده توسط محققان مختلف برای مطالعه بازجویی پلیمرها پرداخته می‌شود. همچنین اثر کهنگی فیزیکی بر روی خواص پلیمرهای بی‌شکل شیشه‌ای و شواهد بازجویی حرارتی و مکانیکی و نیز نتایج گرفته شده در تأیید و یا رد این پدیده از مواردی است که در این مقاله به آن پرداخته خواهد شد.

تأثیرات کهنگی فیزیکی بر روی خواص پلیمرها

زمانی که پلیمری (به ویژه بی شکل) به طور ناگهانی از حالت مذاب تا دمایی زیر دمای T_g خود سرد شود، دستخوش بازآرایی‌های ساختاری و در نتیجه تغییر خواص خواهد شد [۱]. تغییرات رفتار تنش- کرنش یک پلیمر بی شکل شیشه‌ای و تأثیر کهنگی فیزیکی روی آن در شکل ۲ نشان داده شده است. این منحنی دارای چهار ناحیه الاستیک، ناحیه تسلیم، ناحیه نرم شدگی کرنشی^۲ و ناحیه سخت شدگی کرنشی^۳ است. در ناحیه الاستیک با اعمال تنش، پلیمر در برابر تغییر شکل مقاومت می‌کند و با حذف تنش از روی آن، پلیمر به حالت اولیه خود بازمی‌گردد. در ناحیه تسلیم، با افزایش تنش اعمال شده، برای این که تغییر شکل بیشتری در ماده ایجاد شود، گره‌خوردگی‌های زنجیرهای پلیمر باید از هم باز شوند. پس از ناحیه تسلیم، به دلیل باز شدن گره‌خوردگی‌ها، تنش مورد نیاز جهت تغییر شکل پلیمر کاهش می‌یابد که به آن نرم شدگی کرنشی می‌گویند. در نهایت با افزایش کرنش، زنجیرهای پلیمر به شدت جهت‌گیری می‌کنند و مجدداً برای افزایش میزان کرنش، تنش اعمال شده افزایش می‌یابد. رفتار تنش-کرنش یک پلیمر بی شکل پس از سپری کردن کهنگی فیزیکی، به گونه‌ای تغییر خواهد کرد که نمونه کهنه شده از تنش تسلیم بالاتر و نرم شدگی کرنشی شدیدتری برخوردار خواهد بود. ناحیه الاستیک و رفتار سخت شوندگی کرنشی هر دو نمونه کهنه شده و کهنه نشده تقریباً مانند یکدیگر می‌باشد. با افزایش زمان کهنگی، تنش تسلیم به تنش‌های بالاتر و نرم شدگی کرنشی شدیدتر می‌شود [۳، ۷، ۸].

در اثر کهنگی فیزیکی، چگالی و کسر حجمی صورت‌بندی‌های ترانس یک پلیمر افزایش می‌یابد و در نتیجه برای انتقال ماده از حالت الاستیک به حالت پلاستیک، آسودگی‌های ساختاری کوتاه‌بردتری لازم است. این تغییرات خود را به صورت تنش تسلیم در نمودار تنش-کرنش نشان می‌دهد [۹]. به منظور تعیین تأثیر دما و نرخ کرنش کششی بر روی

² Strain softening

³ Strain hardening

رفتار کهنگی فیزیکی پلیمر پلی متیل متاکریلات (PMMA)، این ماده در دو حالت (۱) تحت عملیات حرارتی (آنیل شده)^۴ و (۲) سریع سرد شده^۵ بررسی شد. شکل‌های ۳-الف و ب به ترتیب اثر دما و نرخ کرنش فشاری را بر تغییرات تنش واقعی با کرنش واقعی نشان می‌دهد. از شکل ۳-الف می‌توان دریافت که چون با افزایش دما، جریان‌پذیری پلیمر با سهولت بیشتری اتفاق می‌افتد، مقدار تنش در کرنش ثابت در نمودار تنش-کرنش به مقادیر کمتری انتقال پیدا می‌کند [۳،۷]. همچنین شکل ۳-ب نشان می‌دهد که با افزایش نرخ کرنش، چون زنجیرها زمان کمتری برای نشان دادن عکس العمل به تنش اعمال شده در اختیاردارند، تنش مورد نیاز جهت تسلیم نمونه افزایش پیدا می‌کند. بنابراین در کرنش ثابت مقدار تنش زیاد می‌شود. در ضمن هر دو نمودار ۳-الف و ب نشان می‌دهند که مقدار تنش تسلیم برای نمونه‌ای که تحت عملیات حرارتی قرار گرفته است، همواره از نمونه‌ای که سریع سرد شده است، بیشتر می‌باشد.

زمانی که یک پلیمر در زیر دمای T_g خود دچار کهنگی فیزیکی می‌شود، در اثر گرم کردن، قله‌ای گرماگیر در منحنی تغییرات ظرفیت گرمایی آن با دما مشاهده خواهد شد (شکل ۴-الف). با افزایش مدت زمان کهنگی فیزیکی، شدت این قله افزایش یافته و به دماهای بالاتر منتقل می‌شود. علت پدید آمدن چنین قله‌ای کاهش آنتالپی نمونه پس از کهنگی است که خود در اثر بازآرایی ساختاری پلیمر رخ می‌دهد (شکل ۴-ب). تغییرات آنتالپی با دما را می‌توان توسط آزمون گرماسنجی پویسی-تفاضلی (DSC) مطالعه کرد. در اولین مرحله گرمادهی برای نمونه کهنه شده، پاسخ این نمونه ثبت می‌شود. سپس نمونه به سرعت سرد شده و در دومین مرحله گرما دهی، پاسخ نمونه کهنه نشده گرفته می‌شود. اگر این دو پاسخ از همدیگر تفریق شوند، مقدار آنتالپی برای زمان کهنگی در نظر گرفته شده بدست می‌آید [۱۲-۲،۱۰].

از اثرات عمده کهنگی فیزیکی بر روی خواص مکانیکی، ایجاد تغییر در منحنی‌های خزش و آسودگی تنش پلیمر است [۱۲]. پس از عمل‌آوری حرارتی در دمایی ثابت به خصوص برای نمونه‌ای که سریعاً از دماهای بالا به دمایی زیر T_g سرد شده است، منحنی تغییرات کامپلیانس بر اساس زمان خزش به زمان‌های طولانی‌تری در مقایسه با نمونه سریع سرد شده منتقل خواهد شد. به منظور بررسی این رفتار، از اصل برهم نهی دما - زمان استفاده می‌شود تا منحنی‌های خزش و

⁴ Annealed
⁵ Quenched

آسودگی تنش در زمان‌هایی گوناگون از کهنگی فیزیکی بدست آیند. اگر چه تأثیر اصلی کهنگی فیزیکی با یک انتقال افقی در مقیاس زمانی قابل مشاهده است اما برای دستیابی به برهم نهی بهینه، یک انتقال عمودی نیز باید انجام شود.

اثر حافظه

زمانی که یک نمونه شیشه‌ای که در دماهای پایین تحت عمل کهنگی فیزیکی قرار گرفته است به سرعت تا دمای T_E گرم شود (نمونه کهنه شده در مسیرهای ABE، ACE و ADE در شکل ۵-الف)، حجم مخصوص آن در شرایط هم دما می‌تواند با گذشت زمان تغییر کند؛ به نحوی که این مسئله به تاربخچه حرارتی نمونه وابسته است. همان طور که در شکل ۵-ب نشان داده شده است، در ابتدا کمیت بی بعد $\delta = \frac{V - V_{\infty}}{V_{\infty}}$ که انحراف نسبی از حالت تعادلی را نشان می‌دهد، به آرامی افزایش یافته و پس از عبور از یک مقدار بیشینه، کاهش می‌یابد. این پدیده "اثر حافظه" نامگذاری شده است و تنها برای نمونه‌هایی که در زیر T_g به تعادل نرسیده‌اند، دیده می‌شود. هرچه دمای کهنگی فیزیکی پایین‌تر باشد، میزان انحراف از حالت تعادل بیشتر بوده و در نتیجه مقدار بیشینه افزایش می‌یابد. همچنین بررسی سیر تحول زمانی میزان انحرافات حجم از حالت تعادلی در آزمون خزش نشان داد که هرچی دمای کهنگی (T_E) پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر باشد، منحنی خزش به سمت زمان‌های کوتاه‌تری جابجا می‌شود (شکل ۵-ب) [۱۳].

بازجویی حرارتی

اولین بار، Struik [۱] تأثیر کهنگی فیزیکی روی کامپلیانس خزشی نمونه‌ای از PVC را در کرنش‌های کوچک اندازه گرفت (شکل ۶). این نمونه پس از اعمال کرنش ۲ درصدی، از دمای 90°C تا دمای 20°C به سرعت سرد و در این دما به مدت ۱۰۰۰ روز نگهداری شد. او کامپلیانس خزشی این نمونه را در بازه‌های زمانی گوناگون اندازه گرفت و مشاهده کرد که با افزایش زمان کهنگی، میزان کامپلیانس کاهش می‌یابد. پس از گذشت این مدت، نمونه مجدداً تا دمای 90°C گرم و به مدت ۲۰ دقیقه در این دما نگهداری شد. آنگاه نمونه به سرعت تا دمای 20°C سرد و کامپلیانس خزشی آن پس از گذشت یک روز تعیین شد (نقاط مشخص شده با x در شکل ۶). این محقق مشاهده کرد که مقادیر کامپلیانس پس از یک روز، قبل و بعد از گرم کردن مجدد PVC با یکدیگر تطابق دارد. به بیان دیگر پس از انجام

چرخه گرمایی، حافظه کهنگی فیزیکی نمونه پاک شده و نمونه به حالت غیر تعادلی خود بازمی‌گردد. در نهایت او نتیجه گرفت که حرارت دادن و گرم کردن نمونه تا دماهای بالای T_g ، موجب بازجوانی حرارتی آن و از بین رفتن تأثیرات کهنگی فیزیکی می‌شود.

بازجوانی مکانیکی

به منظور اندازه‌گیری بازجوانی مکانیکی در پلیمرهای بی شکل شیشه‌ای، آزمونی تحت عنوان چرخه پلاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸،۱۴]. در شکل ۷-الف منحنی تنش برشی- کرنش برشی برای پلی‌کربنات بی شکل و در شکل ۷-ب و ج به ترتیب نمونه مورد استفاده برای این آزمون پیش و پس از اعمال تنش برشی در ۴ مرحله نشان داده شده است. مرحله ۱ بیانگر پاسخ ویسکوالاستیک ماده است. مرحله ۲ توسط یک افت تنش مشخص شده و مربوط به توسعه طولی تنش برشی در مرکز نوار کالیبراسیون (نوار سیاه رنگ در شکل‌های ۷-ب و ۷-ج) است. در این مرحله نوار تا زمانی که به انتهای نمونه برسد کشیده می‌شود. مرحله ۳ از کم‌ترین میزان تنش شروع شده و مربوط به رشد جانبی نوار است. مرحله ۴ نیز زمانی است که این نوار، کل عرض نمونه را پوشانده، کرنش همگن شده و شیب منحنی رو به افزایش است. پایان مرحله ۴ زمانی است که نمونه دچار پارگی خواهد شد. در یک آزمون چرخه پلاستیک، نمونه‌ای از پلی‌کربنات که پیشتر کهنه شده به صورت یکنواخت تحت تغییر شکل قرار می‌گیرد تا به حالت سخت شدگی کرنشی برسد (مسیر الف در شکل ۷). سپس سرعت کرنش معکوس شده و میزان برش با اعمال تنش برشی منفی، به صفر بازمی‌گردد (مسیر ب در شکل ۷). نهایتاً، تنش از روی نمونه برداشته می‌شود تا مقدار تنش و کرنش دقیقاً برابر صفر شود (حالت چرخه‌ای^۶). در صورتی که دوباره نمونه تحت تنش قرار گیرد (مسیر ج در شکل ۷)، نواحی تسلیم و نرم شدگی کرنشی دیده نمی‌شوند [۱۴]. نتایج مشابهی نیز برای رزین اپوکسی (تحت چرخه پلاستیک با تنش برشی) به دست آمده است [۸].

در بررسی بازیابی حجم یک نمونه شیشه‌ای از اپوکسی که تحت تغییر شکل‌های پیچشی (دایلاتومتري پیچشی) قرار گرفته است، McKenna و همکاران به این نتیجه رسیدند که زمان مورد نیاز برای به تعادل رسیدن خواص مکانیکی، از

^۶ Cycled state

شدت کرنش مستقل بوده و برای یک دمای مشخص، ثابت است [۱۵]. با این حال، مطابق با نتایج Struik [۱]، آن‌ها سیر تحول سریع‌تر و بیشتری را برای آسودگی گشتاور در کرنش‌های کم مشاهده کردند. این محققان اظهار داشتند که اگرچه نشانه‌های بازجوانی در پاسخ به محرک‌های مکانیکی بلافاصله پس از سرد کردن سریع نمونه ظاهر شده است، اما زمان تعادلی تغییر نکرده است. بعلاوه از آنجایی که خط پایه^۷ نشان دهنده بازیابی حجم، مستقل از تناوب‌های کرنش اعمالی است، سینتیک بازیابی حجم حرارتی- القا شده زمانی که نمونه شیشه‌ای تحت محرک‌های مکانیکی (کرنش) بزرگ قرار می‌گیرد، تغییری نمی‌کند. آن‌ها تأکید داشتند که مطالعاتشان، توزیع مجدد حجم آزاد که می‌بایست در سینتیک بازیابی حجم نمایان می‌شد، را رد می‌کند. این حقیقت که زمان تعادلی و خط پایه بازیابی حجم با تغییر شکل ثابت باقی می‌مانند، آن‌ها را به این باور رساند که محرک‌های مکانیکی، حالت ترمودینامیکی نمونه شیشه‌ای را تغییر نداده یا به بیان دیگر بازجوانی مکانیکی اتفاق نمی‌افتد.

به منظور بررسی امکان پاک شدن قله آسودگی آنتالپی از نمودار DSC، نمونه‌های مختلفی از اپوکسی توسط Williams و همکاران تحت فشار تک جهته و مقادیر مختلفی از تغییر شکل قرار گرفتند (شکل ۸) [۱۶]. اگرچه با اعمال مقادیر مختلفی از تغییر شکل محل این قله‌ها در نواحی الاستیک (مسیر الف در شکل ۸)، قبل از تسلیم (مسیر ب در شکل ۸)، بعد از تسلیم (مسیر ج در شکل ۸) و نرم شدگی کرنشی (مسیر د در شکل ۸) کمی جابجا شد، اما تنها در حالتی که میزان تغییر شکل به اندازه سخت شدگی کرنشی اولیه ماده رسید، قله آسودگی آنتالپی ناپدید شد (مسیر ه در شکل ۸). این محققان گزارش کردند که پاک شدگی این قله آسودگی (که خود مشخصه‌ای از نمونه شیشه‌ای کهنه شده است) در اثر تغییر شکل‌های مکانیکی، گواهی بر بازجوانی مکانیکی از منظر ترمودینامیکی است؛ به بیانی دیگر این امر باعث افزایش آنتالپی و حجم مخصوص نمونه می‌شود.

Williams و همکاران [۱۶] از نتایج حاصل از آزمایشات خود برای تجزیه و تحلیل موضوع بحث انگیز وقوع و یا عدم وقوع بازجوانی مکانیکی استفاده کردند. پیش از این گروه، McKenna و همکاران نشان داده بودند که زمان مورد نیاز برای رسیدن اپوکسی شبکه‌ای شده به تعادل، تحت تأثیر اعمال تنش‌های زیاد، قرار نمی‌گیرد. به عبارت دیگر بازجوانی اتفاق نخواهد افتاد [۱۸، ۱۷، ۱۵]؛ اما آزمون‌های کامپلیانس خزشی زمانی که نمونه به نقطه تسلیم خود می‌رسید متوقف

⁷ Baseline

می‌شد. در حقیقت تغییر شکل اعمالی به اندازه کافی بزرگ بود تا یک پاسخ ویسکوالاستیک غیر خطی در نمونه ایجاد کند اما در عین حال به قدر کافی بزرگ نبود تا موجب پاک شدن کهنگی فیزیکی شود. از طرفی Bauwens و همکاران [۱۹] با انجام آزمون‌های پیچشی در نواحی پس از تسلیم بر روی نمونه‌های جداره نازکی از پلی کربنات، بازجویی مکانیکی را مشاهده کردند. آن‌ها در اثر مشاهده کاهش تنش تسلیم پس از آزمون مجدد به این نتیجه رسیدند؛ ولی مدرکی مبنی بر تغییر حالت ترمودینامیکی در نمونه شیشه‌ای بدست نیاوردند.

در مقاله‌ای که در سال ۱۹۹۷ توسط Struik چاپ شد [۲۰]، او اذعان داشت که مدل ارائه شده توسط وی [۱] قادر است تا نتایج آزمایشات McKenna و همکاران را حتی در شرایط آزمون اعلام شده توسط آن‌ها پیش‌بینی کند. Struik ادعا نمود که ایرادات وارد شده توسط McKenna و همکاران به مدلی که وی ارائه کرده است، موجه نیست. البته او پذیرفت که مدل وی برای سنجش تغییر در حرکت زنجیرها توسط تغییرات حجم آزاد، مدلی ابتدایی است. ولی وی تنها ایرادات وارد شده را توجیه کرده و مدلی جامع‌تر ارائه نمود.

در سال ۲۰۰۰، جهت بررسی رفتار کهنگی فیزیکی و بازجویی مکانیکی از منظر چشم انداز انرژی پتانسیل^۸، Utz و همکاران [۲۱]، به روش مونت کارلو روی مخلوط‌های دو تایی از اتم‌های لنارد-جونز شبیه‌سازی انجام دادند. انرژی پتانسیل لنارد-جونز توصیفی از برهمکنش‌های میان دو ذره است که در فواصل دور، نیروی جاذبه و در فواصل نزدیک، نیروی دافعه در بین آن‌ها وجود دارد. Utz و همکاران از منظر چشم انداز انرژی پتانسیل، توضیحات ساده‌ای در رابطه با کهنگی فیزیکی و بازجویی ارائه کردند. آن‌ها بیان کردند که کهنگی فیزیکی باعث کاهش انرژی پتانسیل پلیمر شده و سامانه را به سمت کمینه‌هایی با سطح انرژی عمیق‌تر حرکت می‌دهد. هر چه سرعت سرد کردن نمونه آهسته‌تر باشد، برخوردهای نامطلوب با برخوردهای مطلوب‌تر میان اتم‌ها جایگزین شده و سامانه در کمینه‌هایی با سطح انرژی عمیق‌تر قرار می‌گیرد. همچنین این محققان نشان دادند که تغییر شکل‌های پلاستیک موجب انتقال سامانه از حالتی با انرژی پایین‌تر به حالتی با انرژی بالاتر و در نتیجه بازجویی مکانیکی می‌شود.

پس از مطالعات ابتدایی و تأیید پدیده بازجویی توسط سایر محققان، McKenna [۲]، تأثیر تغییر شکل روی ظرفیت گرمایی ظاهری یک پلیمر کهنه شده را بررسی کرد (شکل ۹). وی مشاهده نمود که با افزایش میزان تغییر شکل، با اینکه

⁸ Potential energy landscape viewpoint

قله آنتالپی اضافی کاهش می‌یابد، اما انتقالی دیگر پیش از انتقال شیشه‌ای نمونه اتفاق می‌افتد. او اذعان داشت با این که می‌توان کاهش آنتالپی اضافی را دلیلی بر بازجویی دانست، اما از آن جایی که نمونه به حالتی مشابه با نمونه کهنه نشده باز نمی‌گردد، می‌بایست علت را در پدیده‌ای به جز بازجویی جستجو کرد. او خاطر نشان کرد که پس از تغییر شکل، حالت ترمودینامیکی نمونه از نمونه سریع سرد شده (کهنه نشده) متفاوت بوده و واکنش ماده به تغییر شکل در نواحی بعد از تسلیم، ناشی از انتقال فازی بین دو حالت شیشه‌ای یعنی "پلی آمورفسم" است. پلی آمورفسم در اصل به وجود حداقل دو حالت بی شکل متفاوت از یک ماده اشاره دارد که توسط انتقالی از نوع مرتبه اول به یکدیگر تبدیل می‌شوند [۲۲]. همانطور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، پلی آمورفسم برای یک مولکول شیشه‌ای آب، انتقال از حالتی با چگالی بالاتر (مورد ۱ در شکل ۱۰-ج) به حالتی با چگالی پایین‌تر (مورد ۲ در شکل ۱۰-ج) در اثر کاهش فشار است [۲۳]. McKenna همچنین مقادیر تعادلی تنش تسلیم را برای یک نمونه تغییر شکل یافته از اپوکسی که در بازه‌های زمانی متفاوت دچار کهنگی فیزیکی شده بود (شکل ۱۱) مطالعه کرد. از آنجایی که مقادیر تنش تسلیم این نمونه‌ها با مقادیر مربوط به نمونه سریع سرد شده مطابقت نداشت، وی اظهار کرد که یک انتقال بی‌شکل - بی‌شکل رخ داده به طوری که قبل و بعد از تسلیم، نوع فاز بی‌شکل در پلیمر یکسان نیست. برعکس آن چه برای مولکول آب توضیح داده شد، این انتقال فاز به جز با حرارت دادن تا بالای T_g و تکرار مراحل کهنگی و آزمون‌های مکانیکی، برگشت پذیر نخواهد بود. با توجه به این موارد، McKenna با پدیده بازجویی مکانیکی مخالفت کرده و اظهار می‌دارد که باید عوامل دیگری را به عنوان جایگزین این پدیده در نظر گرفت [۲].

به منظور بررسی تأثیر برش بر روی کهنگی فیزیکی، Lacks و همکاران دینامیک مولکولی یک شیشه را شبیه‌سازی کردند [۲۴]. آن‌ها نشان دادند که ماده پس از اعمال تنش به سطحی از انرژی منتقل می‌شود که با سطح انرژی نمونه کهنه شده و یا به تعادل رسیده، متفاوت است. بنابراین، نتایج آن‌ها با نتایجی که McKenna با استفاده از آزمون‌های مکانیکی و دیلاتومتری گرفته بود، شباهت داشت. این محققان مشاهده کردند که اعمال مقادیر کوچکی از کرنش، موجب تشدید کهنگی فیزیکی^۹ ماده شده و در اثر اعمال کرنش بزرگ‌تر، ماده تا حدودی دچار بازجویی می‌شود.

⁹ Over-aging

Lacks و همکاران متذکر شدند که توازن وابسته به دامنه کرنش^{۱۰} در میان دو حالت تشدید کهنگی فیزیکی و بازجویی، مشابه فرآیند فشردگی در مواد گرانولی است. مواد گرانولی به موادی گفته می‌شود که به مرور زمان فشرده‌تر می‌شوند. این مسئله همانند اتفاقی است که در فرآیند کهنگی فیزیکی می‌افتد. این فشردگی در صورت وارد کردن ضربات آهسته و پیوسته تسریع می‌شود (تشدید کهنگی فیزیکی) و در صورت اعمال ضربات شدیدتر، کاهش می‌یابد (بازجویی).

توسط Cangialosi و همکاران، تغییرات اندازه و غلظت حجم آزاد برای پلی کربنات و پلی استایرن، پس از انجام فرآیند غلتک زنی سرد^{۱۱}، با استفاده از طیف سنجی طول عمر نابودی پوزیترون (PALS)^{۱۲} بررسی شد [۲۵]. به منظور بازجویی کامل یک نمونه کهنه شده، پس از اعمال تغییر شکل پلاستیک، می‌بایست اندازه و غلظت حجم آزاد نمونه افزایش یابد. اما آن‌ها گزارش دادند که پس از اعمال تغییر شکل پلاستیک، اندازه حفره‌ها افزایش یافته ولی غلظت آن‌ها کاهش پیدا کرده است. این محققان نتیجه گرفتند که نمونه به واسطه یک انتقال فازی بی‌شکل وارد حالت جدیدی می‌شود که ساختار آن از لحاظ کیفی با ساختار نمونه‌ای که دچار بازجویی حرارتی شده است، متفاوت است. به عبارت دیگر این گروه اظهارات McKenna را تصدیق نمودند.

شبهه‌سازی که توسط Isner و همکاران [۲۶] انجام شد، نشان داد که پاسخ مکانیکی مواد به استحکام انرژی^{۱۳} ارتباط دارد و از میکروساختار مستقل است. آن‌ها نتیجه گرفتند که تغییر شکل مکانیکی، به دلیل وجود کمینه‌های انرژی محلی، ماده را به حالت‌های پیش از کهنگی فیزیکی بازگردانده و بنابراین، بازجویی مکانیکی اتفاق نمی‌افتد.

Warren و همکاران [۲۷] بازجویی مکانیکی و تشدید کهنگی فیزیکی را با مدل رئولوژی شیشه‌ای نرم (SGR)^{۱۴} مورد بررسی قرار داده و به این نتیجه رسیدند که در این مدل، بازجویی پدیده‌ای غالب است. اما تشدید کهنگی تنها در شرایط خاصی از جمله دمای پایین، کرنش‌های کوچک و شرایط بارگذاری کنترل شده اتفاق می‌افتد. با این وجود، آن‌ها مشاهده نمودند که پس از اعمال چرخه تنشی، زمان آسودگی از تنش، مشابه نمونه کهنه نشده بوده، اما پس از

¹⁰ Strain-amplitude-dependent balance

¹¹ Cold rolling

¹² Positron annihilation lifetime spectroscopy

¹³ Ruggedness of the energy landscape

¹⁴ Soft glassy rheology

حذف تنش، مسیر کهنگی مانند مسیر نمونه‌ای است که تحت تنش نبوده است. آن‌ها همچنین مشاهده نمودند که با این که اعمال چرخه تنشی موجب دور شدن نمونه از حالت تعادلی شده و دارای یک طیف آسودگی بازجوانی شده است، اما مدت زمانی که طول می‌کشد تا نمونه دوباره به تعادل برسد، تغییری نخواهد کرد. این مسئله همان مورد ضد و نقیضی است که از سوی McKenna مطرح شده است.

پس از بررسی خواص شکست یک پلیمر شیشه‌ای بی شکل که توسط Basu و همکاران [۹] با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام گرفت، ثابت شد که پس از اعمال تغییر شکل، هر دو نمونه کهنه شده و کهنه نشده، حالت ابتدایی خود را از دست می‌دهند. همچنین چرخه مکانیکی به کار رفته، تنش تسلیم ایجاد شده به خاطر کهنگی فیزیکی را از بین برده و در نتیجه بازجوانی اتفاق می‌افتد. آن‌ها بیان کردند که یک پلیمر کهنه شده، از چگالی بالاتر و کسر صورت‌بندی‌های ترانس بیشتری برخوردار است. به همین دلیل از ناهمسانگردی کمی در خواص الاستیک برخوردار بوده و امکان تغییرات در صورت‌بندی آن نیز کمتر خواهد بود. در نتیجه آسودگی‌های ساختاری کوتاه بردی لازم دارد تا ماده را وارد حالت پلاستیک خود کرده و امکان تغییر صورت‌بندی را فراهم کند. این آسودگی‌ها خود را به صورت کاهش تنش تسلیم در نمودار تنش- کرنش نشان می‌دهند.

تحرك بخش‌هایی از زنجیرهای PMMA در طی آزمون خزش و بازگشت آن پس از برداشتن تنش، با استفاده از روش سفیدکنندگی نور^{۱۵} توسط Ediger و همکاران [۵] اندازه گیری شد. نتایج آن‌ها بیانگر این مسئله بود که در رژیم‌های پیش از جاری شدن، تغییر شکل موجب پاک شدن حافظه کهنگی فیزیکی نشده و بازجوانی اتفاق نمی‌افتد. برعکس در رژیم‌های پس از جاری شدن، تنش اعمالی موجب افزایش تحرك پلیمر شده و آن را همگن تر می‌کند. همچنین پس از برداشتن تنش، سامانه مشابه نمونه به سرعت سرد شده (کهنه نشده) ناهمگن تر شده و در نتیجه بازجوانی مکانیکی روی می‌دهد.

ایده بازجوانی مکانیکی بر این پایه قرار دارد که تغییر شکل مکانیکی مشابه افزایش دمای سامانه به بالای T_g پلیمر عمل می‌کند. ولی در سال ۲۰۱۲، شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام شده بر روی پلی استایرن بی نظم توسط Chung و همکاران [۶] نشان داد که در اثر تغییر شکل در رژیم‌های پیش از جریان، حالت سامانه تغییر نمی‌کند و بازجوانی

¹⁵ Optical photobleaching

مکانیکی اتفاق نمی‌افتد. در رژیم‌های پس از جریان نیز تغییرات انجام شده در حالت سامانه بر اثر اعمال تغییر شکل مکانیکی، هم از لحاظ کمی و هم کیفی از حالت آن سامانه در دماهای بالاتر متفاوت است. آن‌ها همچنین در مقاله‌ای دیگر [۲۸] نشان دادند که هر دو چرخه برشی و گرمایی، سامانه را به نواحی با انرژی پتانسیل بالاتر منتقل کرده و تحرک اتم‌ها را افزایش می‌دهند. از این رو این مسئله باعث بازجوانی در اثر اعمال چرخه برشی شده اما این بازجوانی خود را در تمام خواص نشان نمی‌دهد.

به منظور بررسی تأثیر تغییر شکل‌های برشی دوره‌ای بر روی خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه شده از پلی استایرن بی شکل در دو رژیم ویسکوالاستیک خطی و تسلیم دوره‌ای، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بر روی این نمونه توسط Lyulin و همکاران انجام شد [۲۹]. همچنین جهت بررسی پویایی بخش‌های محلی زنجیر در این فیلم‌ها، شبیه‌سازی در دو دما و در دو فشار نرمال بیرونی انجام شد. آن‌ها نتایج بدست آمده از شبیه‌سازی خود را با نتایج تجربی بدست آمده از رفتار برشی خطی تا نقطه تسلیم یک نمونه آکریلات شیشه‌ای [۳۰]، مقایسه کردند. نتایج آزمون‌های تجربی نشان داد که به محض اعمال تغییر شکل برشی دوره‌ای در نواحی تسلیم، رفتار برشی نمونه آکریلاتی به آرامی به سمت حالت پایدار حرکت می‌کند که این مورد با کاهش در بیشینه تنش همراه است. در این آزمون‌ها، دستیابی به حالت پایدار پس از ۵۰ دوره اتفاق می‌افتد که در آن، اجزای ذخیره و اتلافی مدول برشی ظاهری وابسته به کرنش و زمان، به ترتیب به سرعت کاهش و افزایش می‌یابند. Lyulin و همکاران نیز نتایج مشابهی از شبیه‌سازی خود بدست آوردند. این محققان کاهش شدید در مدول ذخیره و به طبع آن افزایشی در مدول اتلافی شبیه‌سازی شده مشاهده کردند. آن‌ها این تغییرات را به پویایی بخش‌های شیشه‌ای نمونه طی حدود سه دوره نسبت دادند. بلافاصله پس از اعمال تغییر شکل برشی در نواحی تسلیم، هم نتایج تجربی و هم شبیه‌سازی از کاهش مدول ذخیره و افزایش مدول اتلافی در مقایسه با مقادیر اولیه خبر می‌دهد. این تغییرات انجام شده در مدول ویسکوالاستیک به محض اعمال تغییر شکل پلاستیک، می‌تواند به بازجوانی مکانیکی نسبت داده شود. چرا که امکان آن وجود دارد که مقدار تحرک در نمونه‌ای که تغییر شکل پلاستیک داشته، افزایش یافته باشد [۲۹].

نتیجه گیری

پس از این که مفهوم کهنگی فیزیکی و بازجویی برای اولین بار توسط Struik معرفی گردید، تحقیقات بسیاری به منظور درک بهتر و عمیق تر این پدیده ها صورت گرفت. کهنگی فیزیکی موجب حرکت پلیمرهای بی شکل شیشه ای به سمت تعادل در دماهای زیر T_g می شود. در نتیجه این امر و بازآرایی های ساختاری پلیمر، حجم آزاد کاهش یافته و خواص پلیمر تغییر می کند. میزان انحراف نسبی از حالت تعادل بر اثر گرم کردن در نمونه ای که به تعادل نرسیده است، به تاریخچه حرارتی آن نمونه تحت عنوان اثر حافظه وابسته است. گرم کردن پلیمر کهنه شده تا دماهای بالای T_g موجب از بین رفتن تأثیرات کهنگی فیزیکی و بازجویی حرارتی آن می شود. به منظور بررسی تأثیر تنش های مکانیکی روی کهنگی فیزیکی و مشاهده شواهدی مبنی بر پدیده بازجویی مکانیکی، آزمایشات و شبیه سازی های بسیاری انجام شد. نشان داده شد که در اثر اعمال کرنش های کوچک، کهنگی فیزیکی نمونه تشدید می شود و جهت بازجویی باید مقادیر بزرگ تری از کرنش اعمال شود. بررسی های انجام شده نشان داد که در رژیم های پیش از جریان، کرنش اعمالی حالت سامانه را تغییر نداده و بازجویی مکانیکی اتفاق نمی افتد. اما اعمال کرنش در رژیم های پس از جریان موجب افزایش سطح انرژی نمونه و پاک شدن اثرات کهنگی فیزیکی می گردد. با این حال، حالت سامانه هم از نظر کمی و هم از نظر کیفی از حالت نمونه کهنه نشده متفاوت است. علت این امر توسط پدیده پلی آمورفیسیم و انتقال میان دو حالت بی شکل متفاوت توجیه شد. به بیانی دیگر، کرنش اعمالی نمونه را از حالتی بی شکل به حالت بی شکل دیگری منتقل می کند. همانطور که در مقاله آمده است، پدیده بازجویی مکانیکی کماکان مورد بحث بوده و هنوز نمی توان نظری قطعی درباره وقوع و یا عدم وقوع آن ارائه کرد. شاید به منظور نتیجه گیری قطعی در این مورد، باید تعریف جدیدی از پدیده بازجویی مکانیکی ارائه شود.

1. Struik L.C.E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam, 106, 1978.
2. McKenna G.B., Mechanical Rejuvenation in Polymer Glasses: Fact or Fallacy?, *J. Phys. Condens. Matter*, **15**, S737–S763, 2003.
3. Hasan O.A., Boyce M.C., Li X.S., and Berko S., An Investigation of the Yield and Postyield Behavior and Corresponding Structure of Poly(methyl Methacrylate), *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **31**, 185–197, 1993.
4. Chen K. and Schweizer K.S., Theory of Aging, Rejuvenation, and the Nonequilibrium Steady State in Deformed Polymer Glasses, *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft. Matter Phys.*, **82**, 41804, 2010.
5. Lee H.N. and Ediger M.D., Mechanical Rejuvenation in Poly(methyl Methacrylate) Glasses? Molecular Mobility after Deformation, *Macromolecules*, **43**, 5863–5873, 2010.
6. Chung Y.G., and Lacks D.J., Sheared Polymer Glass and the Question of Mechanical Rejuvenation, *J. Chem. Phys.*, **136**, 124907, 2012.
7. Govaert L.E., Timmermans P.H.M., and Brekelmans W.A.M., The Influence of Intrinsic Strain Softening on Strain Localization in Polycarbonate: Modeling and Experimental Validation, *J. Eng. Mater. Technol.*, **122**, 177, 2000.
8. Aboulfaraj M., G'sell C., Mangelinck D., and McKenna G.B., Physical Aging of Epoxy Networks after Quenching And/or Plastic Cycling, *J. Non. Cryst. Solids*, **172–174**, 615–621, 1994.
9. Mahajan D.K., Estevez R., and Basu S., Ageing and Rejuvenation in Glassy Amorphous Polymers, *J. Mech. Phys. Solids*, **58**, 1474–1488, 2010.
10. Hasan O.A., and Boyce M.C., Energy Storage during Inelastic Deformation of Glassy Polymers, *Polymer*, **34**, 5085–5092, 1993.
11. Simon S.L., and McKenna G.B., Quantitative Analysis of Errors in TMDSC in the Glass Transition Region, *Thermochim. Acta*, **348**, 77–89, 2000.
12. Hutchinson J.M., Physical Aging of Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 703–760, 1995.
13. Ricco T. and Smith T.L., Rejuvenation and Physical Ageing of a Polycarbonate Film Subjected to Finite Tensile Strains, *Polymer*, **26**, 1979–1984, 1985.
14. G'Sell C., El Bari H., Perez J., Cavaille J.Y., and Johari G.P., Effect of Plastic Deformation on the Microstructure and Properties of Amorphous Polycarbonate,

- Mater. Sci. Eng. A*, **110**, 223–229, 1989.
15. Santore M.M., Duran R.S., and McKenna G.B., Volume Recovery in Epoxy Glasses Subjected to Torsional Deformations: The Question of Rejuvenation, *Polymer*, **32**, 2377–2381, 1991.
 16. Oyanguren P.A., Vallo C.I., Frontini P.M., and Williams R.J.J., Rejuvenation of Epoxy Glasses Subjected to Uniaxial Compression, *Polymer*, **35**, 5279–5282, 1994.
 17. Lee A. and McKenna G.B., The Physical Ageing Response of an Epoxy Glass Subjected to Large Stresses, *Polymer*, **31**, 423–430, 1990.
 18. Lee A. and McKenna G.B., Viscoelastic Response of Epoxy Glasses Subjected to Different Thermal Treatments, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 431–435, 1990.
 19. Bauwens-Crowet C. and Bauwens J.-C., Effect of Annealing on the Shear Yield Stress of Rejuvenated Polycarbonate, *Polymer*, **29**, 1985–1989, 1988.
 20. Struik L.C.E., On the Rejuvenation of Physically Aged Polymers by Mechanical Deformation, *Polymer*, **38**, 4053–4057, 1997.
 21. Utz M., Debenedetti P., and Stillinger F., Atomistic Simulation of Aging and Rejuvenation in Glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1471–1474, 2000.
 22. Benmore C. and Siewenie J., Scientific Review: Polyamorphism and Extreme Environments on GLAD, *Neutron. News*, **15**, 16–18, 2004.
 23. Stanley H.E., Kumar P., Franzese G., Xu L., Yan Z., Mazza M.G., Buldyrev S. V., Chen S.-H., and Mallamace F., Liquid Polyamorphism: Possible Relation to the Anomalous Behaviour of Water, *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, **161**, 1–17, 2008.
 24. Lacks D.J. and Osborne M.J., Energy Landscape Picture of Overaging and Rejuvenation in a Sheared Glass, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 1–4, 2004.
 25. Cangialosi D., Wübbenhorst M., Schut H., Van Veen A., and Picken S.J., Amorphous-Amorphous Transition in Glassy Polymers Subjected to Cold Rolling Studied by Means of Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **122**, 64702, 2005.
 26. Isner B.A. and Lacks D.J., Generic Rugged Landscapes under Strain and the Possibility of Rejuvenation in Glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 25506, 2006.
 27. Warren M., and Rottler J., Mechanical Rejuvenation and Overaging in the Soft Glassy Rheology Model, *Phys. Rev. E*, **78**, 41502, 2008.
 28. Chung Y.G. and Lacks D.J., Atomic Mobility in a Polymer Glass after Shear and Thermal Cycles, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 14201–14205, 2012.
 29. Hudzinsky D., Michels M.A.J., and Lyulin A. V., Rejuvenation, Aging, and

Confinement Effects in Atactic-Polystyrene Films Subjected to Oscillatory Shear, *Macromol. Theory Simulations*, **22**, 71–84, 2013.

30. Janiaud E., Chateauminois A., and Fretigny C., Cyclic Nonlinear Behavior of a Glassy Polymer Using a Contact Method, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **49**, 599–610, 2011.

دینا پارس نژاد

زیرنویس اشکال

شکل ۱- الگوی تغییرات حجم یک پلیمر بی شکل شیشه‌ای با دما. (الف) نمونه کهنه نشده و (ب) نمونه کهنه شده [۲]

شکل ۲- الگوی تغییرات منحنی تنش- کرنش واقعی یک پلیمر بی شکل شیشه‌ای [۷]

شکل ۳- منحنی تنش- کرنش نمونه تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و نمونه سریع سرد شده PMMA (الف) در دماهای ۲۹۶K و ۳۲۳K با نرخ کرنش $10^{-1} s^{-1}$ و (ب) در دمای محیط با نرخ‌های کرنش $10^{-1} s^{-1}$ ، $10^{-5} s^{-1}$ و $10^{-1} s^{-1}$ [۳]

شکل ۴- منحنی (الف) تغییرات ظرفیت گرمایی با دما و (ب) تغییرات آنتالپی با دما برای نمونه‌های کهنه نشده و کهنه شده به مدت زمان t [۱۱]

شکل ۵- (الف) تصویری از دوره‌های دمایی به منظور ایجاد اثر حافظه در آزمون دایلاتومتري و (ب) سیر تحول

انحراف نسبی حجم از حالت تعادل (δ) در دمای کهنگی T_E از مسیرهای ABE، ACE و ADE [۱۲]

شکل ۶- کامپلیانس خزشی پلی وینیل کلراید به عنوان تابعی از زمان خزش و زمان کهنگی فیزیکی [۱]

شکل ۷- (الف) تغییرات تنش- کرنش برشی اعمالی به یک نمونه پلی کربنات شیشه‌ای در دمای محیط طی آزمون

چرخه پلاستیک، (ب) نمونه مورد نظر پیش از اعمال تنش برشی و (ج) پس از اعمال تنش برشی [۱۴]

شکل ۸- منحنی‌های گرمانگاشت DSC برای نمونه‌های اپوکسی تحت فشار تک جهت با مقادیر مختلفی از تغییر شکل.

(الف) کرنش در نواحی الاستیک، (ب) کرنش در نواحی قبل از تسلیم، (ج) کرنش در نواحی بعد از تسلیم، (د) کرنش

در نواحی نرم شدگی کرنشی و (ه) کرنش در نواحی سخت شدگی کرنشی [۱۶]

شکل ۹- نمودار جریان گرمایی در برابر دما برای پلی استایرن تحت کرنش‌های مختلف [۲]

شکل ۱۰- (الف) نمودار انرژی برهمکنش یک جفت اتم دارای یک چاه جاذب در سامانه‌ای ایده‌آل، در دمای پایین و

فشار بالا. (ب) نمودار انرژی برهمکنش یک جفت اتم که چاه جاذب آن دارای دو زیر چاه که چاه بیرونی (۲) عمیق‌تر

و باریک‌تر است؛ در دمای پایین و فشار پایین و (ج) دو حالت برهمکنش ایده‌آل میان مولکول‌های آب که نشان‌دهنده

صورت‌بندی دو چاه جاذب در شکل ب می‌باشد [۲۴]

شکل ۱۱- مقایسه تغییرات تنش تسلیم برای اپوکسی شیشه‌ای سریع سرد شده (کهنه نشده) و نمونه‌ای که در نزدیکی

T_g تحت چرخه مکانیکی قرار گرفته است [۲]

دید پس نشده