

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

Received: 6 June 2017, Accepted: 29 July 2017

Abstract

The term "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, to turn 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.

Key Words

glassy amorphous polymer,
physical aging,
thermal rejuvenation,
mechanical rejuvenation,
memory effect

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.razavi@ippi.ac.ir

مروری بر پیرسازی فیزیکی و نوسازی گرمایی و مکانیکی در پلیمرهای بی شکل شیشه‌ای

محمد رضوی نوری*، علی تسلیمی

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

دریافت: ۱۳۹۶/۳/۱۶، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۷

پیرسازی فیزیکی و نوسازی از حالت پیرشده پس از معرفی توسط Struik برای اولین بار، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. پیرسازی فیزیکی موجب می‌شود تا پلیمر بی‌شکلی که در زیر دمای انتقال شیشه‌ای از حالت تعادل دور است، به سمت تعادل حرکت کند. مشاهده شده است، این پدیده خواص پلیمرهای بی‌شکل شیشه‌ای را تغییر می‌دهد. اما با اعمال چرخه گرمایی با عنوان نوسازی گرمایی، این تغییرات از حافظه پلیمر پاک می‌شود و پلیمر به حالت غیرتعادلی بازمی‌گردد. شبیه‌سازی‌های تجربی و ریاضی بسیاری نیز روی خواص گوناگون پلیمرها به منظور مشاهده پاک‌شدن یا نشدن این تغییرات در اثر اعمال تنش‌های مکانیکی با عنوان نوسازی مکانیکی، در رژیم‌های پیش و پس از تسلیم پلیمر انجام شده است. اما با توجه به تضاد نتایج به دست آمده، همچنان نمی‌توان رخداد یا عدم رخداد نوسازی مکانیکی را اثبات کرد. با وجود گذشت نزدیک به چهار دهه از معرفی این پدیده، هیچ‌گونه بررسی و جمع‌بندی از نتایج پژوهشگران در این زمینه ارائه نشده است. در این مقاله پس از معرفی کلی پدیده پیرسازی فیزیکی، اثر این پدیده بر خواص پلیمرهای بی‌شکل شیشه‌ای به اختصار توضیح داده می‌شود. در ضمن، نتایج به دست آمده از پژوهش‌ها و مطالعات پژوهشگران مختلف در باره نوسازی گرمایی و مکانیکی و دلایل دستیابی به آن‌ها هم بررسی می‌شود.

بسیار

فصلنامه علمی-ترویجی

سال هفتم، شماره ۴

صفحه ۵۹-۴۸، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

چکیده



محمد رضوی نوری



علی تسلیمی

واژگان کلیدی

پلیمر بی‌شکل شیشه‌ای،
پیرسازی فیزیکی،
نوسازی گرمایی،
نوسازی مکانیکی،
اثر حافظه

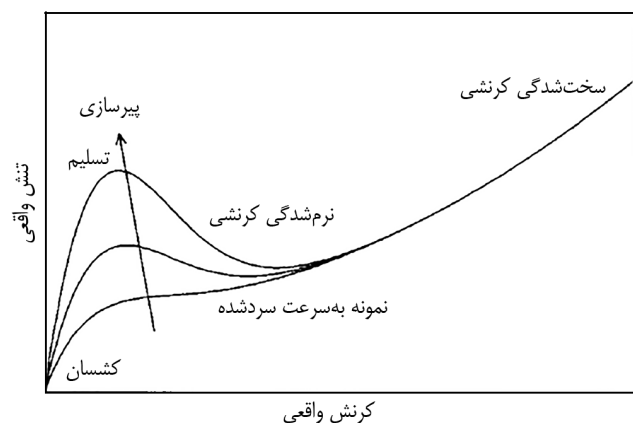
مقدمه

مکانیکی نیز موجب بازگشت پلیمر از حالت پیرسازی می‌شود که به آن نوسازی مکانیکی می‌گویند [۱، ۶]. چنانچه نوسازی مکانیکی به‌طور کامل اتفاق افتد، تمام خواص پلیمر مدنظر باید به حالتی بازگردند که گویی پلیمر به‌طور ناگهانی از بیش از T_g به کمتر از این دما سرد شده، ولی در آن دما نگهداری نشده باشد [۵]. با این حال، تردید بسیاری در این مسئله وجود دارد، آیا تغییر خواص پلیمری که تحت تغییر شکل‌های مکانیکی قرار گرفته، در اثر نوسازی است یا سایر فرایندها باعث آن شده است [۲].

در این مقاله به بررسی آزمایش‌ها و شبیه‌سازی‌های انجام شده توسط پژوهشگران مختلف برای مطالعه نوسازی پلیمرها پرداخته می‌شود. همچنین، اثر پیرسازی فیزیکی بر خواص پلیمرهای بی‌شکل شیشه‌ای، شواهد نوسازی گرمایی و مکانیکی و نیز نتایج به‌دست آمده در تأیید یا رد این پدیده مرور می‌شود.

آثار پیرسازی فیزیکی بر خواص پلیمرها

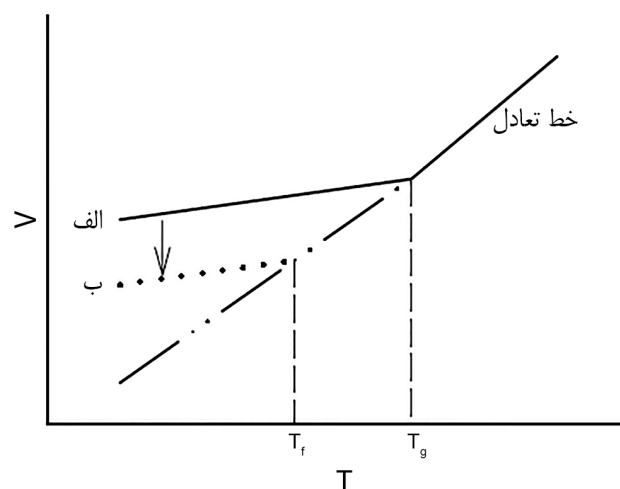
زمانی که پلیمری (به‌ویژه بی‌شکل) به‌طور ناگهانی از حالت مذاب تا زیر دمای T_g خود سرد شود، دست‌خوش بازآرایی‌های ساختاری و در نتیجه تغییر خواص می‌شود [۱]. تغییرات رفتار تنش-کرنش پلیمر بی‌شکل شیشه‌ای و اثر پیرسازی فیزیکی بر آن در شکل ۲ نشان داده شده است. این منحنی دارای چهار ناحیه کشسان، تسلیم، نرم‌شدگی کرنشی و سخت‌شدن کرنشی است. در ناحیه کشسان با اعمال تنش، پلیمر در برابر تغییر شکل مقاومت می‌کند. 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، به‌دلیل بازشدن گره‌خوردگی‌ها، تنش مورد نیاز برای تغییر شکل پلیمر کاهش می‌یابد که به آن نرم‌شدگی



شکل ۲- الگوی تغییرات منحنی تنش-کرنش واقعی پلیمر بی‌شکل شیشه‌ای [۷].

پلیمرهای بی‌شکل در بیش از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) خود در حالت تعادل هستند. در اثر سردکردن، تحرک مولکولی آن‌ها کم می‌شود و در دماهای زیر T_g ، از حالت تعادل خود دور می‌شوند (شکل ۱-الف). در این دماها، اگرچه مقدار تحرک زنجیرهای پلیمری بسیار کم است، اما به مرور زمان به سمت حالت تعادل خود حرکت می‌کنند (شکل ۱-ب). در این فرایند که با نام پیرسازی فیزیکی شناخته می‌شود، به‌دلیل کاهش حجم آزاد پلیمرها و در نتیجه تغییر درجه فشردگی، خواص نهایی آن‌ها تغییر می‌کند. پیرسازی فیزیکی به‌وسیله دمایی با عنوان دمای ساختگی (T_f , fictive temperature) کمی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، T_f دمایی است که در آن پلیمر در حالت شیشه‌ای ساختاری مشابه با مایع تعادلی خود داشته باشد. اگر برای پلیمر پیرشده در منحنی تغییرات حجم با دما، خطی موازی با خط غیرتعادلی آن رسم شود، دمای محل تقاطع آن با خط تعادل، T_f نامیده می‌شود [۱، ۲].

اگر اثر پدیده پیرسازی فیزیکی وارونه شود، به طوری که پلیمر حالت پیرسازی خود را فراموش کند، پلیمر دچار نوسازی (rejuvenation) می‌شود [۱]. این پدیده به نام‌های دیگری از جمله عکس عمل پیرسازی فیزیکی [۳]، پاک‌شدن پیرسازی فیزیکی [۲]، اختلالات مکانیکی تولید شده [۴] و بازگشت پیرسازی فیزیکی [۵] نیز شناخته می‌شود. اگر بازگشت از حالت پیرسازی با چرخه گرمایی اتفاق افتد که در آن پلیمر تا دماهای بیش از T_g گرما داده شده و سپس به‌طور ناگهانی تا دمای زیر T_g سرد شود، به آن نوسازی گرمایی می‌گویند. مشاهده شده است، تغییر شکل‌های



شکل ۱- الگوی تغییرات حجم پلیمر بی‌شکل شیشه‌ای با دما: (الف) نمونه پیر نشده و (ب) نمونه پیر شده [۱].

پس از سپری کردن پیرسازی فیزیکی، به گونه‌ای تغییر می‌کند که نمونه پیرشده از تنش تسلیم بیشتر و نرم‌شدگی کرنشی شدیدتر برخوردار می‌شود. ناحیه کشسان و رفتار سخت‌شدگی کرنشی هر دو نمونه پیرشده و پیرنشده تقریباً مانند یکدیگر است. با افزایش زمان پیرسازی، تنش تسلیم بیشتر و نرم‌شدگی کرنشی شدیدتر می‌شود [۳، ۷۸]. در اثر پیرسازی فیزیکی، چگالی و کسر حجمی صورت‌بندی‌های ترانس پلیمر افزایش می‌یابد. در نتیجه برای انتقال ماده از حالت کشسان به حالت پلاستیک، آسودگی‌های ساختاری کوتاه‌بردتری لازم است. این تغییرات خود را به شکل تنش تسلیم در نمودار تنش-کرنش نشان می‌دهند [۹]. به منظور تعیین اثر دما و سرعت کرنش کششی بر رفتار پیرسازی فیزیکی پلیمر پلی‌متیل متاکریلات (PMMA)، این ماده در دو حالت زیر بررسی شد:

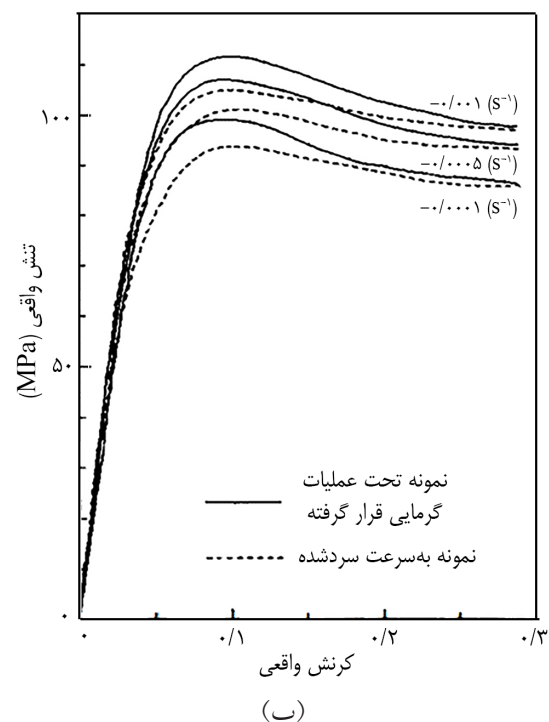
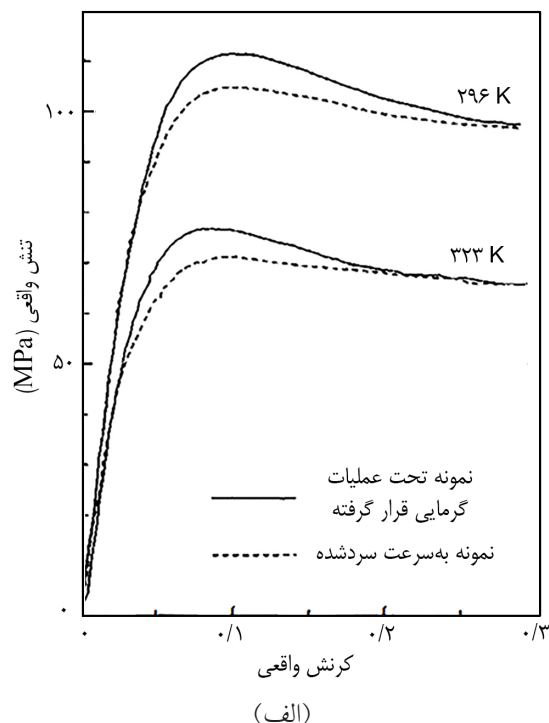
۱- تحت عملیات گرمایی (تاب‌کاری شده) و

۲- سریع سرد شده (فرونشانی شده).

شکل‌های ۳-الف و ب به ترتیب اثر دما و سرعت کرنش فشاری را بر تغییرات تنش واقعی با کرنش واقعی نشان می‌دهند. از شکل ۳-الف می‌توان دریافت، چون با افزایش دما، جریان‌پذیری پلیمر با سهولت بیشتری اتفاق می‌افتد، مقدار تنش در کرنش ثابت در نمودار تنش-کرنش به مقادیر کمتر انتقال پیدا می‌کند [۳، ۷]. همچنین شکل ۳-ب نشان می‌دهد، با افزایش سرعت کرنش، چون زنجیرها زمان کمتری برای نشان دادن واکنش به تنش اعمال شده در اختیار دارند، تنش مورد نیاز برای تسلیم نمونه افزایش پیدا می‌کند. بنابراین، در کرنش ثابت مقدار تنش زیاد می‌شود. در ضمن، هر دو نمودار ۳-الف و ب نشان می‌دهند، مقدار تنش تسلیم برای نمونه تحت عملیات گرمایی، همواره از نمونه به سرعت سردشده بیشتر است.

زمانی که پلیمری در زیر دمای T_g خود دچار پیرسازی فیزیکی می‌شود، در اثر گرم کردن، قله گرماگیری در منحنی تغییرات ظرفیت گرمایی آن با دما مشاهده می‌شود (شکل ۴-الف). با افزایش مدت زمان پیرسازی فیزیکی، شدت این قله افزایش می‌یابد و به دماهای بیشتر منتقل می‌شود. علت پدید آمدن چنین قله‌ای کاهش آنتالپی نمونه پس از پیرسازی است که خود در اثر بازآرایی ساختاری پلیمر رخ می‌دهد (شکل ۴-ب). تغییرات آنتالپی با دما را می‌توان با آزمون گرماسنجی بویسی تفاضلی (DSC) مطالعه کرد. در اولین مرحله گرمادهی نمونه پیرشده، پاسخ این نمونه ثبت می‌شود. سپس، نمونه به سرعت سرد شده و در دومین مرحله گرمادهی، پاسخ نمونه پیرنشده دریافت می‌شود. اگر این دو پاسخ از همدیگر تفریق شوند، مقدار آنتالپی برای زمان پیرسازی در نظر گرفته شده

کرنشی می‌گویند. در نهایت با افزایش کرنش، زنجیرهای پلیمر به شدت جهت‌گیری می‌کنند و دوباره برای افزایش مقدار کرنش، تنش اعمال شده افزایش می‌یابد. رفتار تنش-کرنش پلیمر بی‌شکل

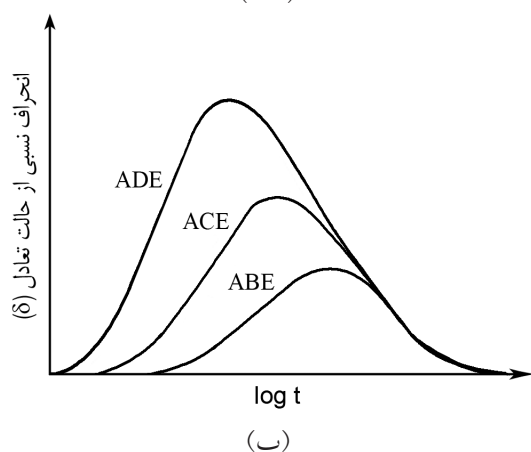
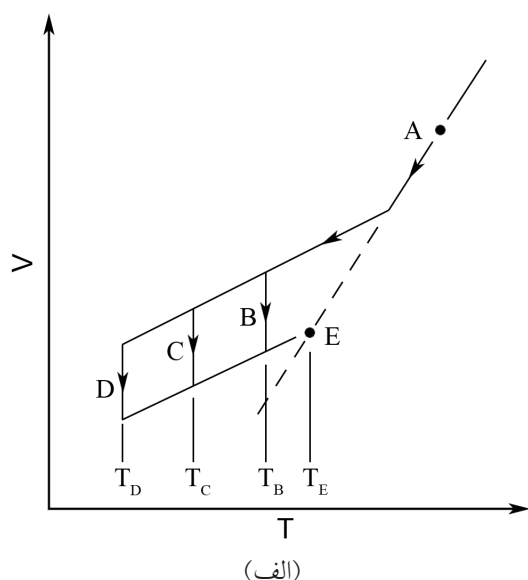


شکل ۳- منحنی تنش-کرنش نمونه‌های تحت عملیات گرمایی و به سرعت سرد شده PMMA: (الف) در دماهای ۲۹۶ K و ۳۲۳ K با سرعت کرنش 0.001 s^{-1} و (ب) در دمای محیط با سرعت‌های کرنش 0.001 s^{-1} ، 0.005 s^{-1} و 0.01 s^{-1} [۳].

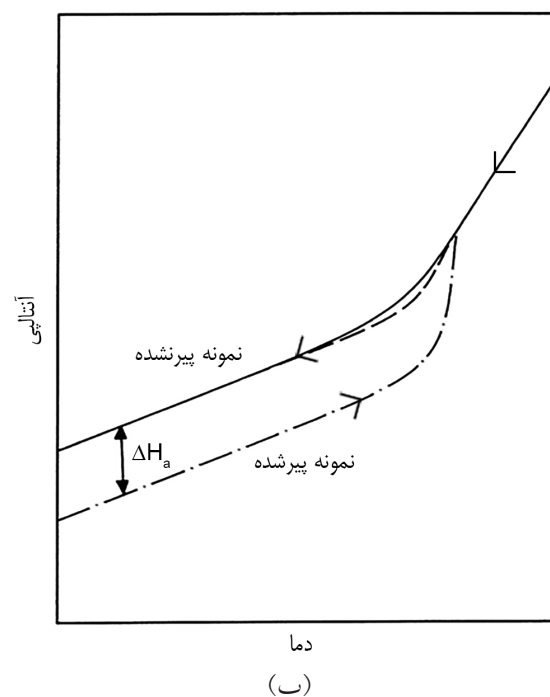
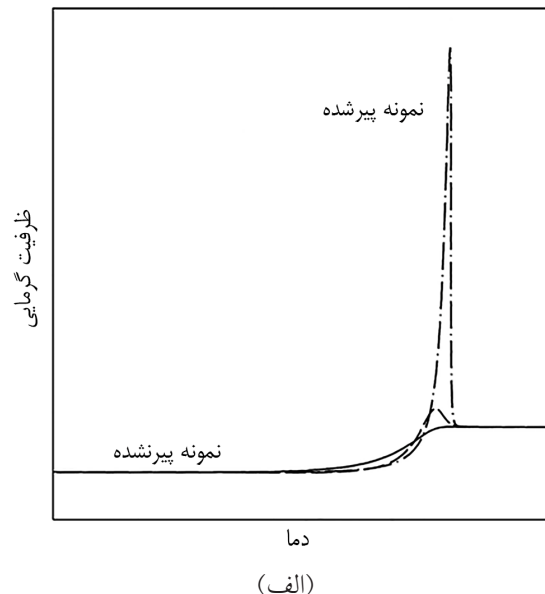
از اصل برهم‌نهی دما-زمان استفاده می‌شود تا منحنی‌های خزش و آسودگی تنش در زمان‌هایی گوناگون از پیرسازی فیزیکی به دست آیند. اگر چه اثر اصلی پیرسازی فیزیکی را می‌توان با یک انتقال افقی در مقیاس زمانی مشاهده کرد، اما برای دستیابی به برهم‌نهی بهینه، انتقال عمودی نیز باید انجام شود.

اثر حافظه

زمانی که نمونه شیشه‌ای که در دماهای کم تحت عمل پیرسازی فیزیکی قرار گرفته است، به سرعت تا دمای T_E گرم شود (نمونه پیرشده در مسیرهای ABE، ACE و ADE در شکل ۵-الف)، حجم مخصوص آن در شرایط هم‌دما می‌تواند با گذشت زمان تغییر کند، به نحوی که این مسئله به تاریخچه گرمایی نمونه وابسته است.



شکل ۵- (الف) تصویری از دوره‌های دمایی به‌منظور ایجاد اثر حافظه در آزمون تغییر حجم سنجی و (ب) سیر تحول انحراف نسبی حجم از حالت تعادل (δ) با لگاریتم زمان در دمای پیرسازی T_E از مسیرهای ABE، ACE و ADE [۱۲].



شکل ۴- منحنی: (الف) تغییرات ظرفیت گرمایی با دما و (ب) تغییرات آنتالپی با دما برای نمونه‌های پیرشده و پیرنشده در مدت زمان t [۱۱].

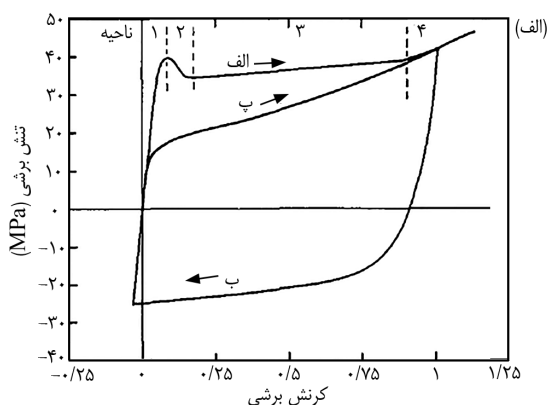
به دست می‌آید [۱۰-۱۲، ۲].

از آثار عمده پیرسازی فیزیکی بر خواص مکانیکی، ایجاد تغییر در منحنی‌های خزش و آسودگی تنش پلیمر است [۱۲]. پس از عمل‌آوری گرمایی در دمای ثابت، به‌ویژه برای نمونه‌ای که به سرعت از دماهای زیاد به دمای زیر T_g سرد شده است، منحنی تغییرات کامپلیانس با زمان خزش به زمان‌های بلندتر در مقایسه با نمونه به سرعت سرد شده منتقل می‌شود. به‌منظور بررسی این رفتار،

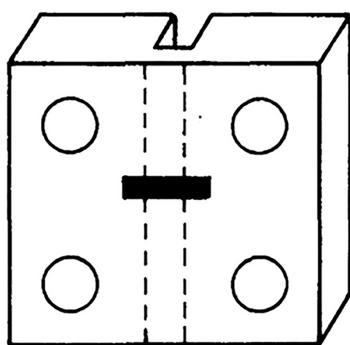
فیزیکی می‌شود.

نوسازی مکانیکی

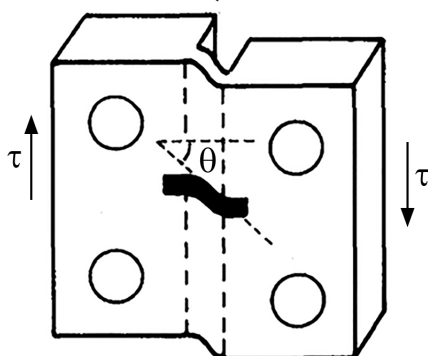
به منظور اندازه‌گیری نوسازی مکانیکی در پلیمرهای بی‌شکل شیشه‌ای، آزمونی با عنوان چرخه پلاستیک استفاده می‌شود [۸، ۱۴]. در شکل ۷-الف منحنی تنش برشی-کرنش برشی برای پلی‌کربنات بی‌شکل و در شکل ۷-ب و پ به ترتیب نمونه استفاده شده برای این



(الف)



(ب)



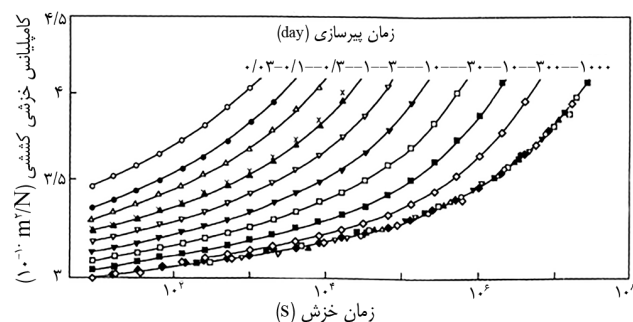
(پ)

شکل ۷-الف) تغییرات تنش برشی-کرنش برشی اعمالی به نمونه پلی‌کربنات شیشه‌ای در دمای محیط طی آزمون چرخه پلاستیک و نمونه مدنظر: (ب) پیش از اعمال تنش برشی و (پ) پس از آن [۱۴].

همان‌طور که در شکل ۵-ب نشان داده شده است، در ابتدا کمیت بی‌بعد $\delta = (V - V_\infty)/V_\infty$ که انحراف نسبی از حالت تعادل را نشان می‌دهد، به آرامی افزایش یافته و پس از عبور از مقدار بیشینه‌ای، کاهش می‌یابد. این پدیده اثر حافظه نام‌گذاری شده است و تنها برای نمونه‌هایی دیده می‌شود که در زیر T_g به تعادل نرسیده‌اند. هر چه دمای پیرسازی فیزیکی کمتر باشد، مقدار انحراف از حالت تعادل بیشتر شده و در نتیجه مقدار بیشینه افزایش می‌یابد. همچنین، بررسی سیر تحول زمانی مقدار انحراف‌های حجم از حالت تعادل در آزمون خزش نشان داد، هر چه دمای پیرسازی (T_E) کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر باشد، منحنی خزش به سمت زمان‌های کوتاه‌تری جابه‌جا می‌شود (شکل ۵-ب) [۱۳].

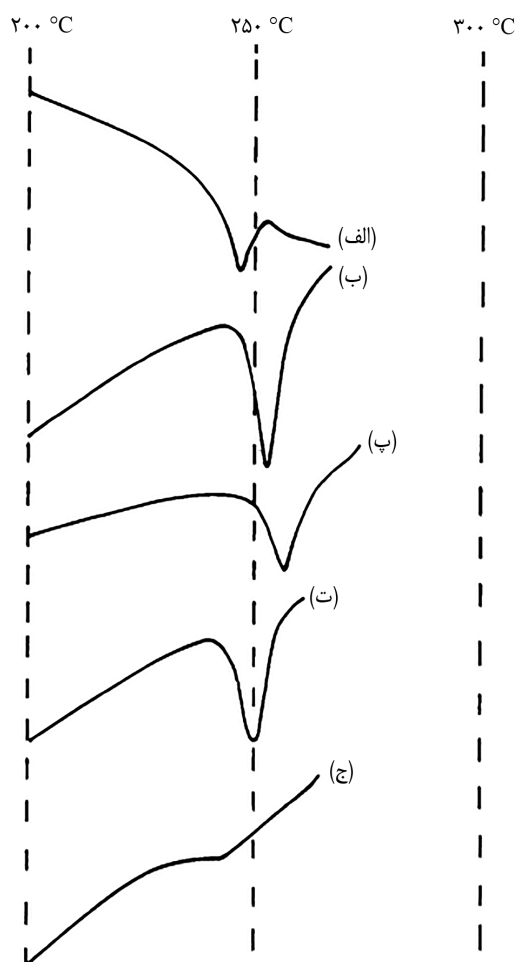
نوسازی گرمایی

اولین بار، Struik [۱] اثر پیرسازی 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 پیرسازی، مقدار کامپلیانس کاهش می‌یابد. پس از گذشت این مدت، دوباره نمونه تا دمای 90°C گرم و به مدت ۲۰ min 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 پژوهشگر مشاهده کرد، مقادیر کامپلیانس پس از یک روز، پیش و پس از گرم کردن مجدد PVC با یکدیگر تطابق دارد. به بیان دیگر، پس از انجام چرخه گرمایی، حافظه پیرسازی فیزیکی نمونه پاک شده و نمونه به حالت غیرتعادلی خود بازمی‌گردد. در نهایت، Struik نتیجه گرفت، گرمادهی و افزایش دمای نمونه تا بیش از T_g ، موجب نوسازی گرمایی آن و از بین رفتن آثار پیرسازی



شکل ۶- کامپلیانس خزشی پلی‌وینیل کلراید به عنوان تابعی از زمان خزش و زمان پیرسازی فیزیکی [۱].

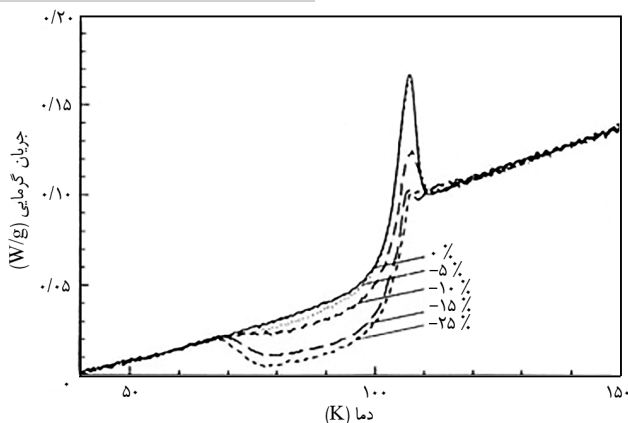
بیان دیگر، نوسازی مکانیکی اتفاق نمی‌افتد. به منظور بررسی امکان پاک شدن قله آسودگی آنتالپی از نمودار DSC، Williams و همکاران نمونه‌های مختلف اپوکسی را تحت فشار تک‌جهتی و مقادیر مختلف تغییر شکل قرار دادند (شکل ۸) [۱۶]. اگرچه با اعمال مقادیر مختلف تغییر شکل محل این قله‌ها در نواحی کشسان (شکل ۸-الف)، پیش از تسلیم (شکل ۸-ب)، پس از تسلیم (شکل ۸-پ) و نرم‌شدگی کرنشی (شکل ۸-ت) کمی جابه‌جا شده است، اما تنها در حالتی که مقدار تغییر شکل به مقدار سخت‌شدگی کرنشی اولیه ماده رسیده، قله آسودگی آنتالپی ناپدید شده است (شکل ۸-ج). این پژوهشگران گزارش کردند، پاک شدن این قله آسودگی (که خود مشخصه‌ای از نمونه شیشه‌ای پیرشده است) در اثر تغییر شکل‌های مکانیکی، گواهی بر نوسازی مکانیکی از منظر ترمودینامیکی است. به بیانی دیگر، این موضوع باعث



شکل ۸- دامنگاشت DSC برای نمونه‌های اپوکسی تحت فشار تک‌جهتی با مقادیر مختلف تغییر شکل مختلف و کرنش در ناحیه‌های (الف) کشسان، (ب) پیش از تسلیم، (پ) پس از تسلیم، (ت) نرم‌شدگی کرنشی و (ج) سخت‌شدگی کرنشی [۱۶].

آزمون پیش و پس از اعمال تنش برشی در ۴ مرحله نشان داده شده است. مرحله ۱ بیانگر پاسخ گرانبه‌کشسان ماده است. مرحله ۲ به‌وسیله یک افت تنش مشخص شده و مربوط به توسعه طولی تنش برشی در مرکز نوار کالیبره کردن (نوار سیاه‌رنگ در شکل‌های ۷-ب و ۷-پ) است. در این مرحله، نوار تا زمانی که به انتهای نمونه برسد، کشیده می‌شود. مرحله ۳ از کمترین مقدار تنش شروع شده و به رشد جانبی نوار مربوط است. مرحله ۴ نیز زمانی است که این نوار کل عرض نمونه را می‌پوشاند، کرنش همگن شده و شیب منحنی رو به افزایش می‌گذارد. پایان مرحله ۴ زمانی است که نمونه دچار پارگی می‌شود. در آزمون چرخه پلاستیک، نمونه‌ای از پلی‌کربنات که پیش‌تر پیرشده است، به‌طور یک‌نواخت تحت تغییر شکل قرار می‌گیرد تا به حالت سخت‌شدگی کرنشی برسد (مسیر الف در شکل ۷-الف). سپس، سرعت کرنش معکوس شده و مقدار برش با اعمال تنش برشی منفی، به صفر بازمی‌گردد (مسیر ب در شکل ۷-الف). در نهایت، تنش از روی نمونه برداشته می‌شود تا مقدار تنش و کرنش دقیقاً برابر صفر شود (حالت چرخه‌ای). در صورتی که دوباره نمونه تحت تنش قرار گیرد (مسیر پ در شکل ۷-الف)، نواحی تسلیم و نرم‌شدگی کرنشی دیده نمی‌شوند [۱۴]. نتایج مشابهی نیز برای رزین اپوکسی (تحت چرخه پلاستیک با تنش برشی) به‌دست آمده است [۸].

در بررسی بازایی حجم نمونه شیشه‌ای اپوکسی که تحت تغییر شکل‌های پیچشی (تغییر حجم سنجی پیچشی) قرار گرفته است، McKenna و همکاران به این نتیجه رسیدند، زمان مورد نیاز برای به تعادل رسیدن خواص مکانیکی، از شدت کرنش مستقل بوده و در 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 پژوهشگران اظهار داشتند، اگرچه نشانه‌های نوسازی در پاسخ به محرک‌های مکانیکی بلافاصله پس از سرد کردن سریع نمونه ظاهر شده است، اما زمان تعادل تغییر نمی‌کند. افزون بر این، از آنجا که خط پایه نشانگر بازایی حجم، مستقل از تناوب‌های کرنش اعمالی است، سینتیک بازایی حجم گرمایی القاشده زمانی که نمونه شیشه‌ای تحت محرک‌های مکانیکی (کرنش) بزرگ قرار می‌گیرد، تغییری نمی‌کند. این پژوهشگران تأکید داشتند، مطالعات آن‌ها توزیع مجدد حجم آزاد که باید در سینتیک بازایی حجم نمایان می‌شد، را رد می‌کند. این حقیقت که زمان تعادل و خط پایه بازایی حجم با تغییر شکل ثابت باقی می‌ماند، آن‌ها را به این باور رساند که محرک‌های مکانیکی، حالت ترمودینامیکی نمونه شیشه‌ای را تغییر نمی‌دهند. به



شکل ۹- نمودار جریان گرما در برابر دما برای پلی استیرن تحت کرنش های مختلف [۲].

پژوهشگران نشان دادند، تغییر شکل های پلاستیک موجب انتقال سامانه از حالتی با انرژی کمتر به حالتی با انرژی بیشتر و در نتیجه نوسازی مکانیکی می شود.

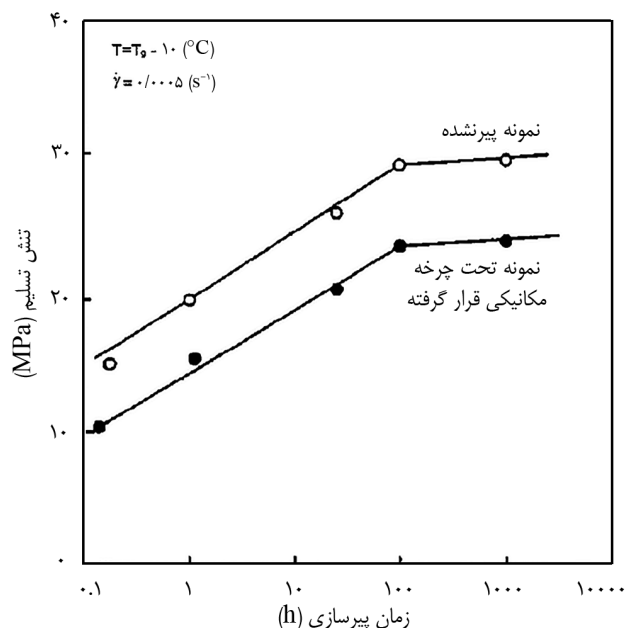
پس از مطالعات ابتدایی و تأیید پدیده نوسازی توسط سایر پژوهشگران، McKenna [۲] اثر تغییر شکل را بر ظرفیت گرمایی ظاهری نوعی پلیمر پیرشده بررسی کرد (شکل ۹). وی مشاهده کرد، با افزایش مقدار تغییر شکل، با اینکه قله آنتالپی اضافی کاهش می یابد، اما انتقال دیگری پیش از انتقال شیشه ای نمونه اتفاق می افتد. او اذعان داشت با این که می توان کاهش آنتالپی اضافی را دلیلی بر نوسازی دانست اما، از آن جا که نمونه به حالت مشابه با نمونه پیرنشده باز نمی گردد، علت را باید در پدیده ای به جز نوسازی جست و جو کرد. همچنین پس از تغییر شکل، حالت ترمودینامیکی نمونه با نمونه به سرعت سرد شده (پیر نشده) متفاوت بوده و واکنش ماده به تغییر شکل در نواحی بعد از تسلیم، ناشی از انتقال فازی بین دو حالت شیشه ای یعنی چندبشی شکلی (polyamorphism) است. چندبشی شکلی در اصل به وجود حداقل دو حالت بی شکل متفاوت از یک ماده اشاره دارد که با انتقالی از نوع مرتبه اول به یکدیگر تبدیل می شوند [۲۲]. همان طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، چندبشی شکلی برای یک مولکول شیشه ای آب، انتقال از حالتی با چگالی بیشتر (مورد ۱ در شکل ۱۰-پ) به حالتی با چگالی کمتر (مورد ۲ در شکل ۱۰-پ) در اثر کاهش فشار است [۲۳]. همچنین، McKenna مقادیر تعادلی تنش تسلیم را برای یک نمونه تغییر شکل یافته از اپوکسی که در بازه های زمانی متفاوت دچار پیروسی فیزیکی شده بود (شکل ۱۱)، مطالعه کرد. از آنجا که مقادیر تنش تسلیم این نمونه ها با مقادیر مربوط به نمونه به سرعت سرد شده مطابقت نداشت، وی اظهار کرد، یک انتقال

افزایش آنتالپی و حجم مخصوص نمونه می شود.

Williams و همکاران [۱۶] از نتایج حاصل از آزمایش های خود برای تجزیه و تحلیل موضوع بحث برانگیز رخداد یا عدم رخداد نوسازی مکانیکی استفاده کردند. پیش از این گروه McKenna و همکاران نشان داده بودند، زمان مورد نیاز برای رسیدن اپوکسی شبکه ای شده به تعادل، تحت تأثیر اعمال تنش های زیاد، قرار نمی گیرد. به عبارت دیگر، نوسازی اتفاق نمی افتد [۱۵، ۱۷، ۱۸]. اما آزمون های کامپلیانس خزشی زمانی که نمونه به نقطه تسلیم خود می رسید، متوقف می شد. در حقیقت، تغییر شکل اعمالی به اندازه کافی بزرگ بود تا پاسخ گرانبوکشسان غیرخطی در نمونه ایجاد کند. اما در عین حال، به قدر کافی بزرگ نبود تا موجب پاک شدن پیروسی فیزیکی شود. از طرفی، Bauwens و همکاران [۱۹] با انجام آزمون های پیچشی در نواحی پس از تسلیم روی نمونه های جداده نازک پلی کربنات، نوسازی مکانیکی را مشاهده کردند. آن ها در اثر مشاهده کاهش تنش تسلیم پس از آزمون مجدد بدین نتیجه رسیدند، ولی مدرکی مبنی بر تغییر حالت ترمودینامیکی در نمونه شیشه ای به دست نیاوردند.

Struik در مقاله سال ۱۹۹۷ خود [۲۰] ادعا کرد، مدل ارائه شده وی [۱] قابلیت پیش بینی نتایج آزمایش های McKenna و همکاران را، حتی در شرایط آزمون اعلام شده توسط آن ها دارد. این پژوهشگر ایرادهای وارد شده توسط McKenna و همکاران را به مدل ارائه شده خود موجه ندانست. البته او پذیرفت که مدل وی برای سنجش تغییر حرکت زنجیرها با تغییرات حجم آزاد، مدلی ابتدایی است. ولی Struik تنها ایرادهای وارد شده را توجیه کرده و مدلی جامع تر ارائه نکرد.

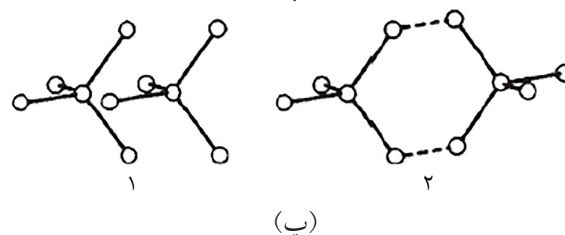
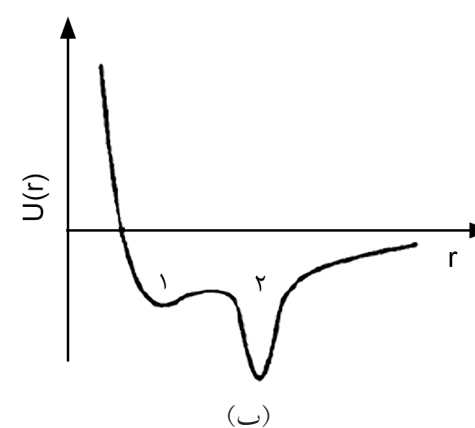
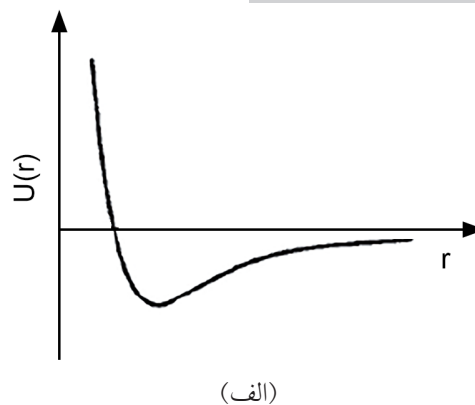
در سال ۲۰۰۰، برای بررسی رفتار پیروسی فیزیکی و نوسازی مکانیکی از نظر چشم انداز انرژی پتانسیل، Utz و همکاران [۲۱]، شبیه سازی به روش مونت کارلو روی مخلوط های دوتایی از اتم های لئارد-جونز انجام دادند. انرژی پتانسیل لئارد-جونز توصیفی از برهم کنش های میان دو ذره است که در فواصل دور، نیروی جاذبه و در فواصل نزدیک، نیروی دافعه میان آن ها وجود دارد. Utz و همکاران از نظر چشم انداز انرژی پتانسیل، توضیحات ساده ای در ارتباط با پیروسی فیزیکی و نوسازی ارائه کردند. آن ها بیان کردند، پیروسی فیزیکی باعث کاهش انرژی پتانسیل پلیمر شده و سامانه را به سمت کمینه هایی با سطح انرژی عمیق تر حرکت می دهد. هر چه سرعت سرد کردن نمونه آهسته تر باشد، برخوردهای نامطلوب با برخوردهای مطلوب تر میان اتم ها جایگزین شده و سامانه در کمینه هایی با سطح انرژی عمیق تر قرار می گیرد. همچنین این



شکل ۱۱- مقایسه تغییرات تشد تسلیم برای اپوکسی شیشه‌ای به سرعت سرد شده (پیر نشده) و نمونه‌ای که در نزدیکی T_g تحت چرخه مکانیکی قرار گرفته است [۲].

دادند، ماده پس از اعمال تشد به سطحی از انرژی منتقل می‌شود که با سطح انرژی نمونه پیر شده یا به تعادل رسیده، متفاوت است. بنابراین، نتایج آن‌ها با نتایج آزمون‌های مکانیکی و تغییر حجم سنجی McKenna شباهت داشت. این پژوهشگران مشاهده کردند، اعمال مقادیر کوچکی از کرنش، موجب فرایپریش (overaging) ماده شده و در اثر اعمال کرنش بیشتر، ماده تا حدودی دچار نوسازی می‌شود. Lacks و همکاران یادآور شدند، توازن وابسته به دامنه کرنش در میان دو حالت فرایپریش و نوسازی، مشابه فرایند فشردگی در مواد گرانولی است. مواد گرانولی به موادی گفته می‌شود که به مرور زمان فشردتر می‌شوند. این مسئله همانند اتفاقی است که در فرایند پیرو سازی فیزیکی رخ می‌دهد. این فشردگی در صورت وارد کردن ضربات آهسته و پیوسته شتاب یافته (فرایپریش) و با اعمال ضربات شدیدتر، کاهش می‌یابد (نوسازی).

Cangialosi و همکاران، تغییرات اندازه و غلظت حجم آزاد پلی‌کربنات و پلی‌استیرن را پس از انجام فرایند غلتک زنی سرد با استفاده از طیف‌سنجی طول عمر نابودی پوزیترون (positron annihilation lifetime spectroscopy, PALS) بررسی کردند [۲۵]. به منظور نوسازی کامل نمونه پیر شده، پس از اعمال تغییر شکل پلاستیک، اندازه و غلظت حجم آزاد نمونه باید افزایش یابد. اما آن‌ها گزارش دادند، پس از اعمال تغییر شکل پلاستیک، اندازه حفره‌ها افزایش یافته، ولی غلظت آن‌ها کاهش پیدا کرده است.



شکل ۱۰- نمودار انرژی برهم‌کنش یک جفت اتم دارای: (الف) یک چاه جاذب در سامانه ایده‌آل با دمای کم و فشار زیاد، (ب) چاه جاذب با دو زیر چاه در دما و فشار کم که چاه بیرونی (۲) عمیق‌تر و باریک‌تر است و (پ) دو حالت برهم‌کنش مطلوب میان مولکول‌های آب که نشان‌دهنده صورت‌بندی دو چاه جاذب در حالت ب هستند [۲۴].

بی‌شکل - بی‌شکل رخ داده به طوری که پیش و پس از تسلیم، نوع فاز بی‌شکل در پلیمر یکسان نیست. برعکس آن چه برای مولکول آب توضیح داده شد، این انتقال فاز به جز با گرمادهی تا بیش از T_g و تکرار مراحل پیرو سازی و آزمون‌های مکانیکی، برگشت‌پذیر نیست. با توجه به این موارد، McKenna با پدیده نوسازی مکانیکی مخالفت کرده و اظهار می‌دارد، باید عوامل دیگری را به عنوان جایگزین این پدیده در نظر گرفت [۲].

به منظور بررسی اثر برش بر پیرو سازی فیزیکی، Lacks و همکاران دینامیک مولکولی یک شیشه را شبیه‌سازی کردند [۲۴]. آن‌ها نشان

استفاده از روش سفیدگری نور اپتیکی (optical photobleach-ing) اندازه‌گیری کردند [۵]. نتایج آن‌ها بیانگر این مسئله بود که در رژیم‌های پیش از جاری‌شدن، تغییر شکل موجب پاک‌شدن حافظه پیرسازی فیزیکی نشده و نوسازی اتفاق نمی‌افتد. برعکس در رژیم‌های پس از جاری‌شدن، تنش اعمالی موجب افزایش تحرک پلیمر شده و آن را همگن‌تر می‌کند. همچنین پس از برداشتن تنش، سامانه مشابه نمونه به‌سرعت سردشده (پیرنشده) ناهمگن‌تر شده و در نتیجه نوسازی مکانیکی رخ می‌دهد.

ایده نوسازی مکانیکی بر این پایه قرار دارد که تغییر شکل مکانیکی مشابه افزایش دمای سامانه به بیش از T_g پلیمر عمل می‌کند. ولی در سال ۲۰۱۲، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام شده روی پلی‌استیرن بی‌نظم توسط Chung و همکاران [۶] نشان داد، در اثر تغییر شکل در رژیم‌های پیش از جریان، حالت سامانه تغییر نمی‌کند و نوسازی 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 بیشتر متفاوت است. همچنین، آن‌ها در مقاله‌ای دیگر [۲۸] نشان دادند، هر دو چرخه برشی و گرمایی، سامانه را به نواحی با انرژی پتانسیل بیشتر منتقل می‌کنند و تحرک اتم‌ها را افزایش می‌دهند. از این رو، این مسئله باعث نوسازی در اثر اعمال چرخه برشی می‌شود. اما این نوسازی خود را در تمام خواص نشان نمی‌دهد.

Lyulin و همکاران به‌منظور بررسی اثر تغییر شکل‌های برشی دوره‌ای بر خواص مکانیکی فیلم‌های تهیه شده از پلی‌استیرن بی‌شکل در دو رژیم گرانش‌کشان خطی و تسلیم دوره‌ای، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی را روی این نمونه انجام دادند [۲۹]. همچنین، برای بررسی پویایی بخش‌های محلی زنجیر در این فیلم‌ها، شبیه‌سازی در دو دما و دو فشار معمولی بیرونی انجام شد. آن‌ها نتایج به‌دست آمده از شبیه‌سازی خود را با نتایج تجربی حاصل از رفتار برشی خطی تا نقطه تسلیم نمونه آکریلات شیشه‌ای [۳۰]، مقایسه کردند. نتایج آزمون‌های تجربی نشان داد، به محض اعمال تغییر شکل برشی دوره‌ای در نواحی تسلیم، رفتار برشی نمونه آکریلاتی به آرامی به سمت حالت پایدار حرکت می‌کند که با کاهش 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 به‌دست آوردند. این پژوهشگران کاهش

این پژوهشگران نتیجه گرفتند، نمونه به‌واسطه انتقال فازی بی‌شکل وارد حالت جدیدی می‌شود که ساختار آن از لحاظ کیفی با ساختار نمونه‌ای که دچار نوسازی گرمایی شده، متفاوت است. به عبارت دیگر، این گروه اظهارات McKenna را تأیید کردند.

در شبیه‌سازی انجام شده توسط Isner و همکاران [۲۶] نشان داده شد، پاسخ مکانیکی مواد به ناهم‌واری منظر انرژی (ruggedness of the energy landscape) ارتباط دارد و از میکروساختار مستقل است. آن‌ها نتیجه گرفتند، تغییر شکل مکانیکی، به دلیل وجود کمینه‌های انرژی محلی، ماده را به حالت‌های پیش از پیرسازی فیزیکی باز نمی‌گرداند. بنابراین، نوسازی مکانیکی اتفاق نمی‌افتد. Warren و همکاران [۲۷] نوسازی مکانیکی و فرایرش را با مدل رئولوژی شیشه‌ای نرم (soft glassy rheology, SGR) بررسی کرده و بدین نتیجه رسیدند، در این مدل نوسازی پدیده‌ای غالب است. اما فرایرش تنها در شرایط خاصی از جمله دمای کم، کرنش‌های کوچک و شرایط بارگذاری کنترل شده رخ می‌دهد. با وجود این، آن‌ها مشاهده کردند، پس از اعمال چرخه تنش، زمان آسودگی از تنش، مشابه نمونه پیر نشده بود. اما پس از حذف تنش، مسیر پیرسازی مانند مسیر نمونه‌ای است که تحت تنش نبوده است. آن‌ها همچنین مشاهده کردند، با این که اعمال چرخه تنش موجب دورشدن نمونه از حالت تعادلی شده و دارای یک طیف آسودگی نوسازی شده است اما مدت زمانی که طول می‌کشد تا نمونه دوباره به تعادل برسد، تغییری نمی‌کند. این مسئله همان مورد ضد و نقیضی است که از سوی McKenna مطرح شده است.

پس از بررسی خواص شکست پلیمر شیشه‌ای بی‌شکل که Basu و همکاران [۹] با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی انجام دادند، ثابت شد، هر دو نمونه پیر شده و پیر نشده پس از اعمال تغییر شکل، حالت ابتدایی خود را از دست می‌دهند. همچنین چرخه مکانیکی به کار رفته، تنش تسلیم ایجاد شده به سبب پیرسازی فیزیکی را از بین می‌برد و در نتیجه نوسازی اتفاق می‌افتد. آن‌ها بیان کردند، پلیمر پیر شده از چگالی بیشتر و کسر صورت‌بندی‌های ترانس بیشتری برخوردار است. بدین دلیل، از ناهمسانگردی کمی در خواص کشسان برخوردار بوده و امکان تغییرات در صورت‌بندی آن نیز کمتر است. در نتیجه آسودگی‌های ساختاری کوتاه‌بردی لازم است تا ماده وارد حالت پلاستیک خود شده و امکان تغییر صورت‌بندی فراهم شود. این آسودگی‌ها خود را به شکل کاهش تنش تسلیم در نمودار تنش-کرنش نشان می‌دهند.

Ediger و همکاران تحرک بخش‌هایی از زنجیرهای PMMA را طی آزمون خزش و بازگشت آن پس از برداشتن تنش، با

تعادل نرسیده است، به تاریخچه گرمایی آن با عنوان اثر حافظه وابسته است. گرم کردن پلیمر پیرشده تا دماهای بیش از T_g ، موجب از بین رفتن آثار پیرسازی فیزیکی و نوسازی گرمایی آن می‌شود. به منظور بررسی اثر تنش‌های مکانیکی روی پیرسازی فیزیکی و دیدن شواهدی مبنی بر پدیده نوسازی مکانیکی، آزمایش‌ها و شبیه‌سازی‌های بسیاری انجام شد. نشان داده شد، در اثر اعمال کرنش‌های کوچک، پیرسازی فیزیکی نمونه تشدید می‌شود و برای نوسازی باید مقادیر بزرگ‌تری از کرنش اعمال شود. بررسی‌های انجام شده نشان داد، در رژیم‌های پیش از جریان، کرنش اعمالی حالت سامانه را تغییر نمی‌دهد و نوسازی مکانیکی اتفاق نمی‌افتد. اما اعمال کرنش در رژیم‌های پس از جریان موجب افزایش سطح انرژی نمونه و پاک‌شدن آثار پیرسازی فیزیکی می‌شود. با این حال، حالت سامانه هم از نظر کمی و هم از نظر کیفی با حالت نمونه پیرنشده متفاوت است. علت این مسئله با پدیده چندبشی شکلی و انتقال میان دو حالت بی‌شکل متفاوت توجیه می‌شود. به بیان دیگر، کرنش اعمالی نمونه را از حالت بی‌شکل به حالت بی‌شکل دیگری منتقل می‌کند. همان‌طور که در مقاله آمده است، پدیده نوسازی مکانیکی همچنان مورد بحث بوده و هنوز نمی‌توان نظر قطعی درباره رخداد یا عدم رخداد آن ارائه کرد. شاید به منظور نتیجه‌گیری قطعی در این باره، باید تعریف جدیدی از پدیده نوسازی مکانیکی ارائه شود.

مراجع

1. McKenna G.B., Mechanical Rejuvenation in Polymer Glasses: Fact or Fallacy?, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S737-S763, 2003.
2. Struik L.C.E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and other Materials*, Elsevier, Amsterdam, 106, 1978.
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., Part A: Polym. 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*, **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**, 177-185, 2000.
8. Aboulfaraj M., G'sell C., Manginlinck 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

نتیجه‌گیری

پس از این که برای اولین بار Struik مفهوم پیرسازی فیزیکی و نوسازی را معرفی کرد، پژوهش‌های بسیاری به منظور درک بهتر و عمیق‌تر این پدیده‌ها انجام گرفت. پیرسازی فیزیکی موجب حرکت پلیمرهای بی‌شکل شیشه‌ای به سمت تعادل در دماهای زیر T_g می‌شود. در نتیجه این موضوع و بازآرایی‌های ساختاری پلیمر، حجم آزاد کاهش یافته و خواص پلیمر تغییر می‌کند. مقدار انحراف نسبی از حالت تعادل بر اثر گرم کردن در نمونه‌ای که به

- 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. Hudzinskyy D., Michels M.A.J., and Lyulin A.V., Rejuvenation, Aging, and Confinement Effects in Atactic-Polystyrene Films Subjected to Oscillatory Shear, *Macromol. Theory Simul.*, **22**, 71–84, 2013.
30. Janiaud E., Chateauinois 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.