

基于微观结构非均匀性理解非晶态聚苯乙烯的应力松弛行为*

张婧祺¹⁾ 郝奇²⁾ 吕国建²⁾ 熊必金³⁾ 乔吉超^{2)†}

1) (西北工业大学伦敦玛丽女王工程学院, 西安 710072)

2) (西北工业大学力学与土木建筑学院, 西安 710072)

3) (华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

(2023年7月31日收到; 2023年10月10日收到修改稿)

研究了非晶态聚苯乙烯材料应力松弛行为与其固有微观结构非均匀性之间的关联, 从基本 Maxwell 黏弹性模型出发, 到三参量扩展指数方程, 讨论了变形单元特征时间的分布本质及聚合物应力松弛过程中的链段效应. 结果表明, 非晶态聚苯乙烯应力松弛行为呈现典型非指数特征, 单一特征时间的指数衰减形式与有限特征时间的有限谱方法均无法合理描述聚苯乙烯应力松弛行为, 这是由于非晶态聚合物微观结构非均匀性所导致的特征时间谱连续分布. 此外, 本文进一步探究了物理老化导致的应力松弛行为变化, 老化导致体系向更稳定能量状态迁移, 变形单元难以激活, 因而导致应力松弛过程慢化, 特征时间延长.

关键词: 聚苯乙烯, 应力松弛, 黏弹性, 微观结构非均匀性

PACS: 76.60.Es, 64.70.km, 83.60.Df, 83.85.St

DOI: 10.7498/aps.73.20231240

1 引言

非晶态聚合物作为广泛使用的工业材料, 是一种典型的玻璃态材料, 表现出独特的力学和物理特性, 如典型的超弹性与黏弹性效应, 具有注塑性、重量轻、成本低和环境友好等特点, 因而在包装材料、电子电器、玩具日用、建筑等行业具有广泛应用^[1,2].

聚合物在加力场作用下, 表现出既非胡克弹性体, 又非牛顿黏性流体的奇异性质. 其力学响应相当复杂, 且与诸多内外因素相关, 内因如聚合物结构、形态、组分等, 外因如温度、压力、外力作用时间及性质等^[3,4]. 常见现象如高黏度与剪切变稀行为、包轴现象、挤出胀大和注塑件翘曲变形等^[5].

聚合物这种反映固体弹性和液体黏性结合的性质称为黏弹性, 导致其形变介于弹性材料和黏性材料之间. 聚合物最重要的黏弹性特征在于, 即使在室温条件下, 其变形行为亦在相当程度上依赖于时间. 这种时间依赖性常见于两种黏弹性行为, 蠕变(恒定载荷下的变形增加)和应力松弛(恒定变形下的应力衰减), 其极大影响并限制了聚合物作为结构材料的应用^[6-8]. 塑料管组件中, 由于管道内部可能的持续内部压力, 接头的径向蠕变可能与管道蠕变行为不一致而发生泄漏; 此外, 塑料可能产生变形, 以便利用其弹性力用于紧固或支撑, 如螺栓、皮筋或弹簧等, 该条件下应力松弛可能导致部件最终失效^[9]. 因此从实验研究角度了解聚合物材料在长期应力或应变下的黏弹性特性, 对于工程设计中克服其在承载条件下可能的缺陷至关重要.

* 国家自然科学基金(批准号: 51971178, 52271153)、陕西省杰出青年基金(批准号: 2021JC-12)和国家级大学生创新创业训练计划(批准号: 202310699002)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn

众所周知,材料结构决定性能,聚合物这种独特黏弹性力学行为与其微观结构特征密切相关^[6].非晶态聚合物的典型结构特征为链段基团的无序排列与长链结构的网状缠结,这种纠缠网状结构在纳米尺度完全随机分布^[10-12].前期研究表明,聚合物链内相互作用明显强于链间相互作用,这是由于链内相互作用属于分子内共价键相互作用,而链段之间的分子间相互作用仅有范德瓦耳斯力或氢键^[13].因此探究聚合物在宏观变形条件(如拉伸、压缩、剪切等)下力学响应的潜在物理机制时,必须考虑其链动力学.此外针对非晶态聚合物,其链段基团的无序排布亦为其重要结构特征,尤其在小变形条件下链动力学影响较小,此时链段基团作为基本结构单元参与变形,因而应当纳入考虑^[14].然而链段基团作为基本结构单元无序排布类似于非晶态合金材料中金属原子的无序堆积,目前尚未有成熟的理论模型和表征手段^[15].因此阐明非晶态聚合物材料宏观力学响应和微观结构演化之间的本征关联,是材料科学和固体力学领域的重要科学问题.

非晶态固体(非晶态聚合物、氧化物玻璃和非晶合金)在纳米尺度上的微观结构非均匀性已经被证明是理解其宏观力学特征的重要切入点^[16-18].对于聚合物材料,已有分子动力学研究结果进一步阐明了其微观结构非均匀性和动力学非均匀性在控制聚合物弛豫行为中的重要作用^[19-21].这种非均匀性性质可在空间和时间域内出现,可通过其局部区域对整体的性质偏离(密度、能量状态)进行识别^[21,22].这些偏离通常伴随着局域原子动力学特征的强弱,对聚合物在过冷液相区内的模拟结果表明,体系中存在相对“容易运动”和“不易运动”的粒子,其在冷却过程中形成更大粒子团簇,这些团簇正是非晶态聚合物及其玻璃形成液体中各种非均匀性特征的物理起源^[22-24].

此外,非晶态固体的本征特征为结构无序导致的亚稳态,其力学和物理性能会随时间自发朝稳态结构演化,称为物理老化^[25-27].这种演化可用于改变其应用性能,某些条件下亦可能对其服役性能产生限制,如延展性的减弱.延展性是非晶态固体领域首要提升的性能之一,研究表明非晶聚合物在玻璃态的预变形可显著增加延展性,这种显著逆转物理老化效应,提高分子/原子移动性的延展性提升行为,称之为回春^[28,29].因此探究非晶聚合物在长期使用过程中的性能变化及其改善措施具有重要意义.

聚苯乙烯(polystyrene, PS)因其成本低廉、重量轻、稳定性好而被广泛用作结构和功能材料^[30].其应力松弛行为对于评估其黏弹性力学性能,认识其变形单元的非均匀特征有重要价值.因此,本文以聚苯乙烯为模型体系,通过不同温度和不同物理老化条件下应力松弛测试,探究非晶态聚合物微观结构非均匀性与宏观黏弹性变形行为之间的关联.

2 实验方法

本文所采用模型体系聚苯乙烯原料购自 Sigma-Aldrich,其平均相对分子量为 170000 g/mol.采用热压成型方法制备了厚度约 0.3 mm 的聚苯乙烯片材,模具板尺寸约为 200 mm × 100 mm × 0.3 mm.

应力松弛在聚合物材料黏弹性性能测量中被广泛使用,本研究中应力松弛测试在 DMA Q800 动态力学分析仪拉伸夹具应力松弛模式下进行.首先将待测样品以“equilibrium”方法升温至测试温度并保温以使环境温度稳定,或通过保温较长时间以在测试样品中引入物理老化效应.加载过程中,在 0.2 s 时间内对样品施加 0.4% 应变,此后保持应变恒定并追踪维持该应变所需的应力随实验时间的演化.

3 实验结果与讨论

3.1 应力松弛曲线及松弛时间分布

聚合物材料应力松弛行为动力学常用 Maxwell 模型进行描述,该模型由一个弹簧元件(弹性模量 E) 和一个黏壶元件(黏度 η) 串联组成.该模型具有单一松弛时间 $\tau = \eta/E$,其在恒定应变条件下应力松弛函数以指数形式衰减:

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

其中 σ_0 为加载瞬时初始应力.(1) 式也称为 Debye 弛豫模型,在微观尺度上,可理解为初始变形激活的变形单元处于弹性可逆状态,在后续应力松弛过程中随时间推移逐渐向不可逆状态转变,这种转变符合一阶动力学,且所有变形单元具有单一转变时间 τ .

图 1 为非晶态聚苯乙烯在给定应变条件下应力松弛曲线,测试温度为 355 K,加载前保温 30 min 以使测试环境温度稳定.红色实线为根据 (1) 式

所得最小二乘拟合曲线, 其应力衰减更快, 与实验结果相差较大. 这表明非晶态聚合物微观结构非均匀性导致变形单元特征时间具有分布本质, 采用单一弹簧和黏壶元件串联所得 Maxwell 模型, 仅有单一特征时间, 不能有效描述聚合物材料应力松弛现象.

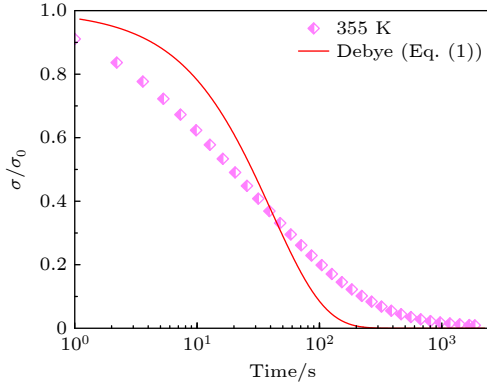


图 1 聚苯乙烯在给定应变 0.4% 条件下的应力松弛响应. 测试温度为 355 K, 加载前保温 30 min 以使测试环境温度稳定; 红色实线为 Maxwell 模型 ((1) 式) 拟合曲线

Fig. 1. Stress response of PS at a given strain of 0.4%. The test temperature is 355 K, and the temperature is kept for 30 min before loading to stabilize the ambient temperature in an equilibrium state. The red solid curve is the least fitting using the Maxwell model (Eq. (1)).

基于对非晶态固体微观结构非均匀性认识, 应当考虑多个特征时间的叠加, 此时应力松弛响应可写为

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \sum_{i=1}^n A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right), \quad (2)$$

式中 A_i 为 τ_i 所对应的应力衰减权重, 且 $\sum_{i=1}^n A_i = 1$. 这种考虑有限个数特征时间的方法称为有限谱法, 这在文献 [31–33] 中已经被用于描述非晶合金、非晶态聚合物等的应力松弛和蠕变黏弹性行为. 事实上, 该表达式在黏弹性理论中亦可由有限个 Maxwell 单元并联推导得出. 通常人为给定 2–5 个可能特征时间并拟合获得其对应权重, 或直接拟合实验数据以获得有限个特征时间及其对应权重. 图 2(a), (b) 分别为 $n = 2, 4$ 情况下根据 (2) 式对 355 K 温度条件下 PS 应力松弛数据的最小二乘拟合, 可知当 $n = 4$ 是有限谱法与实验数据吻合相当好. 然而, 正如文献 [32] 所述, 有限谱法用于非晶态固体应当谨慎. 因为有限谱法所需参量随特征时间个数而成倍增加, 例如 $n = 2$ 时 (2) 式包含 3 个

未知参量, $n = 4$ 时 (2) 式包含 7 个未知参量, 此时拟合参数过多导致解不唯一性, 即采用多组拟合参数均可实现拟合曲线与实验结果吻合. 此外, 对于常见的非晶态固体, 由于其结构无序本质, 在宏观尺度考虑几个甚至数十个有限离散特征时间来描述其黏弹性过程意义不大.

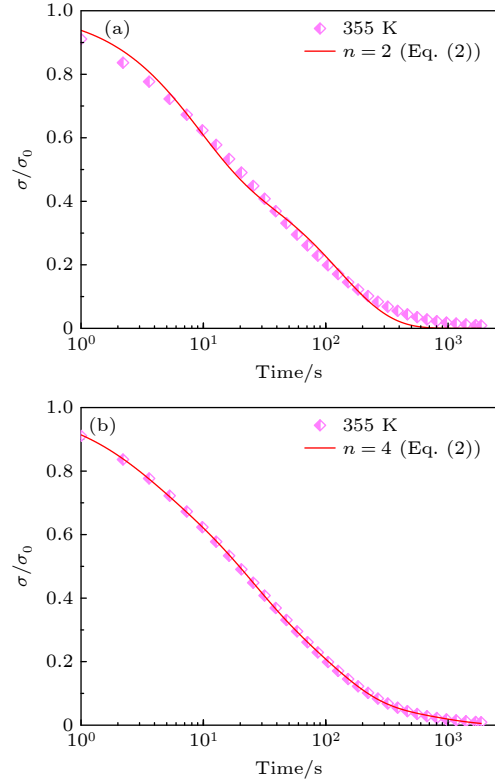


图 2 采用 (2) 式对聚苯乙烯应力松弛响应拟合结果, 其中 (a) 和 (b) 中红色实线分别对应于 $n = 2$ 和 $n = 4$

Fig. 2. Fitting results of stress relaxation response of polystyrene using Eq. (2): (a), (b) The fitting curves of the finite spectrum approach when $n = 2$ and $n = 4$, respectively.

因此, 更普适的方法应考虑特征时间的广泛连续分布, 其中扩展指数 (Kohlrausch-Williams-Watts, KWW) 方程已广泛用于非晶态固体弛豫和变形行为描述. 通过考虑实际衰减过程在指数衰减曲线上的宽化, 应力松弛响应可表述为

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right], \quad (3)$$

其中扩展指数 $0 < \beta < 1$ 用于衡量应力松弛过程中变形单元特征时间离散程度, 其值越小表明特征时间分布越宽, 值越大则特征时间分布越窄. 当 $\beta = 1$ 时该方程退化为 (1) 式所示的指数衰减形式. 图 3 为 KWW 方程 ((3) 式) 对 355 K 应力松弛曲线的

最小二乘拟合, 与实验结果吻合程度相当高. 拟合所得特征时间 τ 为 44.6 s, 扩展指数 β 为 0.53. 其中扩展指数值 0.53 与其他非晶态固体所得值接近, 表明位于 0.5 附近的扩展指数可能是表征非晶态固体无序本质的参数^[34,35].

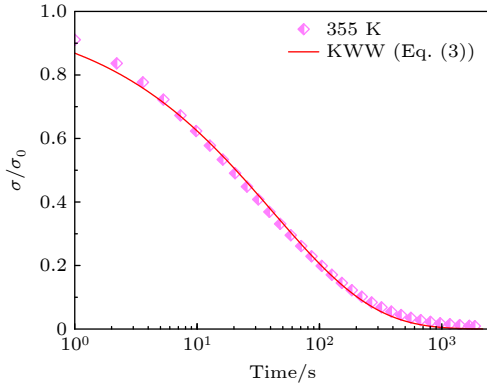


图 3 应力松弛实验曲线及 KWW 方程 (Eq. (3)) 最小二乘拟合结果
Fig. 3. Comparison between fitting curve (Eq. (3)) and experiments (symbols) for stress relaxation behavior.

前文所述 KWW 方程中扩展指数 β 值在一定程度上表现了特征时间连续分布, 利用简单的导数转换, 可以对变形单元特征时间的分布形状进行讨论, 如图 4 所示. 其中横轴为对数形式时间, 纵轴为 $d[\sigma(t)/\sigma_0]/d\ln t$. 可发现特征时间分布类似于对数时间尺度的正态分布, 区别在于正态分布对称, 而此处分布峰值处特征时间为 KWW 方程拟合所得 44.6 s, 而左右两侧分布并不对称. 因此特征时间分布形式的两个重要特征可以进一步讨论.

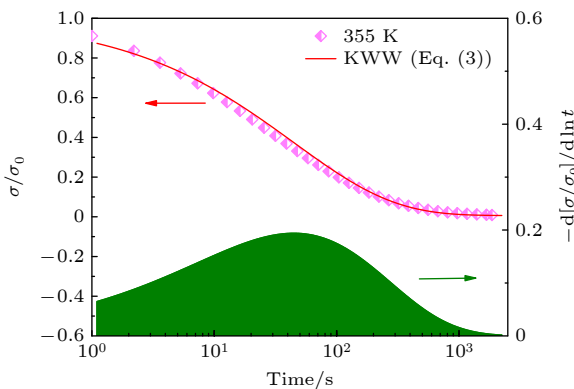


图 4 扩展指数方程计算所得应力松弛过程中特征时间分布谱图 (绿色区域), 为便于对比, 图 3 中拟合结果亦被给出
Fig. 4. Characteristic time distribution spectrum of the stress relaxation process calculated by the KWW equation (green area). For comparison, the fitting results in Fig. 3 are also given.

1) 对数形式时间尺度的物理本质在于结构非均匀的非晶态固体存在能量上纳米尺度的波动, 导致部分物理力学性质的分布, 文献 [36] 给出非晶态固体中激活能量和测量所得弹性常数存在一定分布. 而根据经典阿伦尼乌斯公式 $\tau = \tau_0 \exp[E_a/(kT)]$ 可知, 激活能分布可等效为特征时间在对数时间尺度上的分布. 这里 τ 为激活特征时间, τ_0 为指前因子, E_a 为激活能, $k = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K 为玻尔兹曼常数, T 为温度.

2) 特征时间的非对称分布表明非晶态固体系统能量空间分布可能并非对称正态分布, 而是非对称的, 其分布向低能量区域有延展. 这与文献 [37] 中给出的非晶合金的应力松弛行为类似.

事实上, 非晶态固体微观结构非均匀性导致其力学变形过程中变形单元的激活能量呈现分布特征, 该现象在文献 [38,39] 中已有讨论. 在应力松弛过程中, 可能涉及单原子的跃迁或原子团簇的重排运动. 由于原子局域环境差异, 其激活能垒亦呈现分布特征, 考虑这种分布特征时应力松弛过程中应力变化 $\Delta\sigma(t)$ 随时间演化可表示为^[38]

$$\Delta\sigma(t) = \int_0^{+\infty} P(E_a)\theta(E_a, T, t)dE_a, \quad (4)$$

式中, $P(E_a)$ 可以衡量 E_a 到 $E_a + dE_a$ 能量范围内变形单元激活所导致的系统性能变化; T 和 t 分别是指测试的温度与实验时间, $\theta(E_a, T, t) = 1 - \exp[-v_0 t \exp(-E_a/kT)]$ 为特征弛豫函数. 根据阿伦尼乌斯关系 $E_a = kT \ln(v_0 t)$, 特征频率 v_0 在数值上可近似为德拜频率约 10^{13} s⁻¹. 此外, 应力松弛过程中, 特征时间小于实验持续时间的变形单元被激活参与变形, 而特征时间大于实验持续时间的变形单元则对变形无贡献. 依据阶跃函数近似法可得^[39]

$$P(E_a) = -\frac{1}{kT} \frac{d\sigma(t)}{d\ln(t)}. \quad (5)$$

图 5 所示为聚苯乙烯在 340 K 和 355 K 温度条件下应力松弛数据及根据 (5) 式计算所得激活能谱分布. 完整的激活能谱分布曲线类似于高斯分布, 当测试温度较低时, 由于热驱动能量低, 因此需要更大激活能输入以激活其原子或原子团簇运动发生材料变形, 部分激活能较大的变形单元处于冻结状态无法被激活; 随着温度升高, 此时热激活所提供的能量相比低温时增大, 原先被冻结状态的

变形单元的激活能减小,因而更易被激活参与应力松弛过程.类似地,Lu等^[40]对几种典型的非晶态合金进行了应力松弛测试,发现非晶合金玻璃转变温度越高,其在受外界刺激发生变形行为时,变形单元通常需要越过更高的能垒才能被激活,反映在激活能谱曲线上为玻璃转变温度更高的非晶合金 $P(E_a)$ 曲线分布在能量更高的阶段.相反,对于玻璃转变温度较低的非晶合金,其变形单元在较低温度下就能被激活,因此其能谱曲线也分布在能谱图中的低能段.综上所述,包含聚合物、非晶合金在内的非晶态固体在变形过程中变形单元的激活是动态非均匀的过程,激活能较低的变形单元先被激活,而当松弛时间延长或测试温度上升时,具有较大激活能的变形单元将会被激活而参与应力松弛过程.

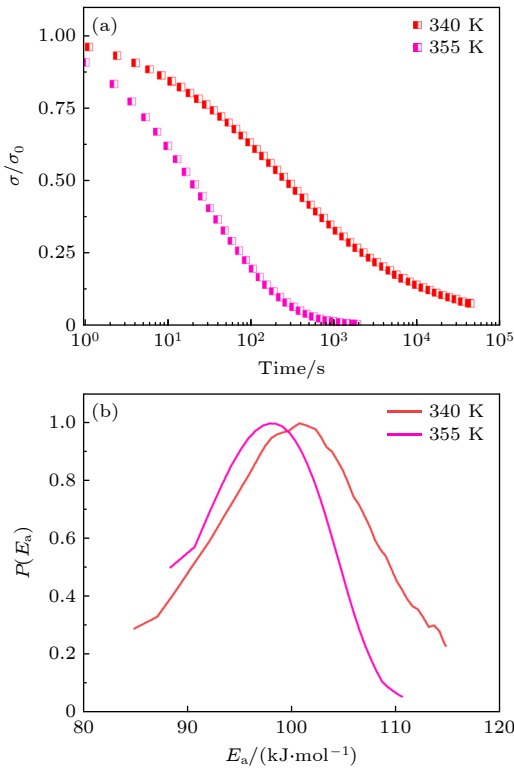


图5 聚苯乙烯在340 K和355 K温度条件下所得(a)应力松弛数据及计算所得(b)激活能谱分布

Fig. 5. (a) Stress relaxation data and (b) calculated activation energy spectrum distribution of polystyrene at temperatures of 340 K and 355 K.

3.2 三参量扩展指数方程-链段效应

前文述及,聚合物链内相互作用明显强于链间相互作用,这是由于链内相互作用属于分子内共价

键相互作用,而链段之间的分子间相互作用仅有范德瓦耳斯力或氢键.因此探究聚合物在宏观变形条件(如拉伸、压缩、剪切等)下力学响应的潜在物理机制时,必须考虑其链段效应.3.1节355 K温度条件下应力松弛过程中应力均随时间逐渐向零应力迁移,该情况与非晶合金这种原子玻璃或者低分子量玻璃材料的松弛过程吻合.这些玻璃态材料弛豫单元相对简单,弛豫单元主要为原子或小分子团簇.然而对于具有长链体系的非晶态聚合物而言,其链段缠结可能导致应力松弛并非松弛至零应力,而是到某一非零残余应力 σ_∞ ,且缠结程度越大,则该非零残余应力越大.图6为不同温度条件下(340, 345, 350, 355 K)聚苯乙烯应力松弛曲线,加载前均保温30 min以使测试环境温度稳定.此处仍采用3.1节扩展指数方程拟合实验结果发现,随着温度降低,拟合效果变差,与实验结果无法吻合.原因在于随应力松弛时间延长,部分应力被链段承载而非迅速通过小基团的移动而衰减.

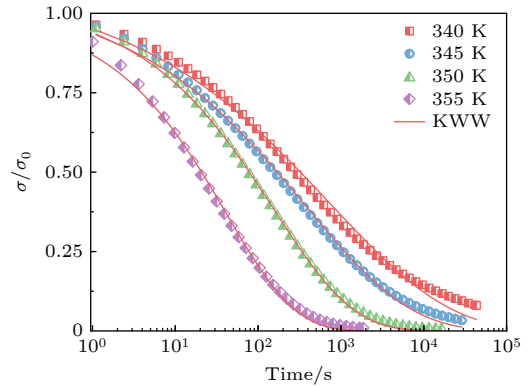


图6 不同温度条件下(340, 345, 350, 355 K)聚苯乙烯应力松弛曲线,红色实线为扩展指数方程(3)式拟合结果
Fig. 6. Stress relaxation curves of polystyrene under different temperature conditions (340, 345, 350, 355 K). The red solid curves represent the fitting results of the extended exponential equation (Eq. (3)).

因而应当增加参数以表征聚苯乙烯应力松弛过程中的链段效应.在(3)式右侧上增加常数项,此时应力松弛响应可描述为

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right] + \frac{\sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty}. \quad (6)$$

图7所示为不同温度条件下聚苯乙烯应力松弛曲线.采用(6)式所给出三参数扩展指数方程进行拟合,与之吻合良好.

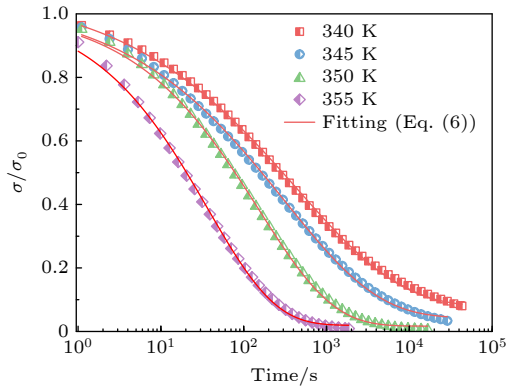


图 7 不同温度条件下 (340, 345, 350, 355) 聚苯乙烯应力松弛曲线, 红色实线为三参数扩展指数方程 ((6) 式) 拟合结果

Fig. 7. Stress relaxation curves of polystyrene under different temperature conditions (340, 345, 350, 355 K). The red solid curves represent the fitting results of the three-parameter extended exponential equation (Eq. (6)).

3.3 退火对非晶态聚苯乙烯应力松弛行为的影响

非晶态固体的一个显著性特征是“遍历性破缺”^[41], 玻璃转变温度以下结构单元 (原子或分子) 无序排布导致体系能量高于热力学平衡态, 在特定实验时间内无法遍历所有构型^[42]. 在实验中常采用低于玻璃转变温度的退火处理方法进行物理老化, 从能量角度出发, 老化导致体系能量状态向更低的状态迁移^[26]. 老化是亚稳非平衡态固体的本征特征之一, 对于认识非晶态固体非平衡弛豫动力学和实现相关材料的工程应用至关重要^[43]. 老化导致非晶态固体密度、焓和熵等参量的演化, 进而导致其宏观物理和力学性能, 如强度、塑性、断裂韧性等的变化.

从能量角度分析, 通常认为老化对应于结构单元 (原子或分子) 在不同势阱深度的热驱动跃迁, 随着老化时间延长, 系统能量逐渐向低能状态迁移, 因而老化必然增加结构单元重排的激活能垒, 导致跃迁时间延长^[44]. 如图 8 所示, 随测试前老化时间延长, 应力松弛曲线向右偏移, 表明变形单元激活时间延长.

这种老化导致变形难度增加潜在的能量状态改变亦可采用激活能谱进行分析, 图 9 所示为聚苯乙烯不同老化时间后应力松弛过程中激活能谱分布图, 可知随老化时间延长, 由 (5) 式计算所得激活能谱向高能部分移动. 正如前文所述, 随老化时间延长, 亚稳态非晶系统逐渐向低能量状态移动,

因而原子或原子团簇重排难度增加. 由于温度恒定, 热激活能量输入恒定, 而总势垒增大, 因而变形所需能量输入增大, 在图 9 中表现出老化导致的激活能谱向高能阶段移动, 进一步证实了老化导致的非晶态固体能量状态降低.

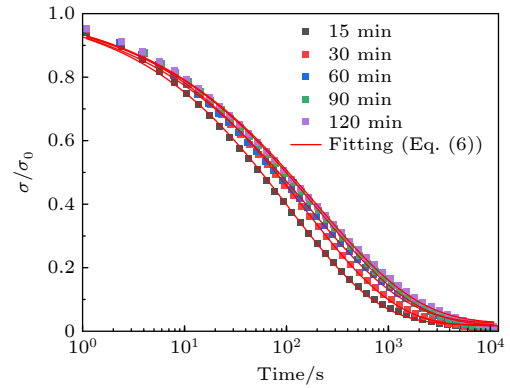


图 8 不同老化时间条件下 (15, 30, 60, 90, 120 min) 聚苯乙烯应力松弛曲线, 测试温度为 350 K, 红色实线为三参数扩展指数方程 ((6) 式) 拟合结果

Fig. 8. Stress relaxation curves of polystyrene after annealing for different time (15, 30, 60, 90, 120 min). The red solid curves represent the fitting results of the three-parameter extended exponential equation (Eq. (6)).

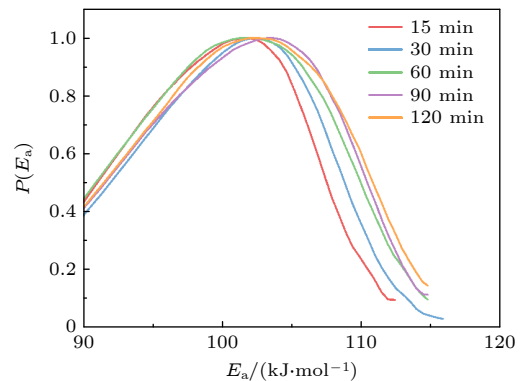


图 9 不同老化时间条件下 (15, 30, 60, 90, 120 min) 根据 (5) 式所得聚苯乙烯应力松弛过程中激活能谱分布

Fig. 9. Activation energy spectrum distribution of polystyrene calculated by Eq. (5) after annealing for different time (15, 30, 60, 90, 120 min).

4 结论

本文选用被广泛应用于各领域, 且热稳定好的聚苯乙烯非晶态聚合物为模型体系, 系统研究了其应力松弛行为与微观结构非均匀性之间的关联及其潜在物理本质. 此外, 分析了其链段效应以及老化行为对应力松弛响应的影响. 主要结论如下:

1) 聚苯乙烯应力松弛行为具有非指数特征,

无法采用单一特征时间的指数弛豫模型进行描述. 采用有限个数特征时间的有限谱模型无法准确描述非晶固体应力松弛行为中特征时间分布本质. 真实非晶态固体系统微观结构为非均匀, 存在纳米尺度能量起伏, 因此应力松弛行为的准确描述应考虑特征时间的连续分布, 可采用扩展指数表示分布特征的 KWW 方程.

2) 随温度降低, 聚苯乙烯链段效应增强, 出现未松弛应力导致扩展指数方程与实验结果出现偏差. 通过考虑增加常数项采用三参数扩展指数方程可以模拟上述链段效应.

3) 非晶态固体无时无刻不处于老化过程中, 且其对微观结构和宏观性能均有显著影响. 低于玻璃转变温度的退火会使非晶态固体“缺陷”浓度降低, 原子/分子移动性降低, 变得更加稳定. 随着退火时间延长, 其变形单元跃迁激活能垒增加, 激活时间延长, 聚苯乙烯应力松弛曲线向右侧移动.

因此, 本文基于非晶态聚苯乙烯宏观变形行为探究了其潜在的微观结构非均匀性特征, 并分析了随温度降低增大的链段效应. 此外, 探究了老化效应引起的结构参量变化以及进一步导致的变形行为改变, 这为理解包含非晶态固体亚稳材料的变形行为以及所伴随的微观结构演化提供了思路和切入点.

参考文献

- [1] Ozerin A N, Golubev E K, Ivanchev S S, Aulov V A, Keček'yan A S, Kurkin T S, Ivan'kova E M, Adonin N Y 2022 *Polym. Sci. Ser. A* **64** 73
- [2] Müller M, Abetz V 2021 *Chem. Rev.* **121** 14189
- [3] Li Y, Tang S, Abberton B C, Kröger M, Burkhart C, Jiang B, Papakonstantopoulos G J, Poldneff M, Liu W K 2012 *Polymer* **53** 5935
- [4] Boland C S, Khan U, Ryan G, Barwich S, Charifou R, Harvey A, Backes C, Li Z, Ferreira M S, Möbius M E, Young R J, Coleman J N 2016 *Science* **354** 1257
- [5] Jin R G, Hua Y Q 2000 *Polymer Physics* (2nd Ed.) (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [金日光, 华幼卿 2000 高分子物理 (第二版) (北京: 化学工业出版社)]
- [6] Hou J X, Svaneborg C, Everaers R, Grest G S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 068301
- [7] Spathis G, Kontou E 2012 *Compos. Sci. Technol.* **72** 959
- [8] Huang J S, Gibson L J 1991 *J. Mater. Sci.* **26** 637
- [9] Papanicolaou G C, Zaontsos S P 2019 *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites* (Woodhead Publishing) pp3-59
- [10] Di Marzio E A, Kasianowicz J J 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 6378
- [11] Auhl R, Everaers R, Grest G S, Kremer K, Plimpton S J 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12718
- [12] Kreer T, Metzger S, Müller M, Binder K, Baschnagel J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4012
- [13] Chui C, Boyce M C 1999 *Macromolecules* **32** 3795
- [14] Perez J 1998 *Physics and Mechanics of Amorphous Polymers* (CRC Press)
- [15] Ediger M D 2000 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **51** 99
- [16] Wang X Y, Xu W S, Zhang H, Douglas J F 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 184503
- [17] Dmowski W, Iwashita T, Chuang C P, Almer J, Egami T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 205502
- [18] Hu Y, Guan P, Li M, Liu C, Yang Y, Bai H, Wang W 2016 *Phys. Rev. B* **93** 214202
- [19] Smith G D, Borodin O, Paul W 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10350
- [20] Jin W, Boyd R H 2002 *Polymer* **43** 503
- [21] Borodin O, Smith G D, Bandyopadhyaya R, Bytner O 2003 *Macromolecules* **36** 7873
- [22] Smith G D, Paul W, Monkenbusch M, Richter D 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 4285
- [23] Gebremichael Y, Schröder T B, Starr F W, Glotzer S C 2001 *Phys. Rev. E* **64** 051503
- [24] Bennemann C, Donati C, Baschnagel J, Glotzer S C 1999 *Nature* **399** 246
- [25] Etienne S, David L 2007 *Philos. Mag.* **87** 417
- [26] Lunkenheimer P, Wehn R, Schneider U, Loidl A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 055702
- [27] Bruns M, Hassani M, Varnik F, Hassanpour A, Divinski S, Wilde G 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** 013234
- [28] Pan J, Ivanov Y P, Zhou W H, Li Y, Greer A L 2020 *Nature* **578** 559
- [29] Pan J, Wang Y X, Guo Q, Zhang D, Greer A L, Li Y 2018 *Nat. Commun.* **9** 560
- [30] Wunsch J R 2014 *Polystyrene-Synthesis, Production and Applications* (New York: Nova Science Publishers, Inc.)
- [31] Zhang Z S, Gu X, Yang Y Y, Cai X F 2017 *Adv. Eng. Sci.* **49** 232 (in Chinese) [张智枢, 顾欣, 杨云云, 蔡绪福 2017 工程科学与技术 **49** 232]
- [32] Hao Q, Qiao J C 2022 *Chin. J. Theo. Appl. Mech.* **54** 3058 (in Chinese) [郝奇, 乔吉超 2022 力学学报 **54** 3058]
- [33] Taub A, Spaepen F 1981 *J. Mater. Sci.* **16** 3087
- [34] Qiao J C, Wang Y J, Zhao L Z, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104203
- [35] Duan Y J, Zhang L T, Qiao J C, et al. 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 175501
- [36] Wagner H, Bedorf D, Kitchemann S, Schwabe M, Zhang B, Arnold W, Samwer K 2011 *Nat. Mater.* **10** 439
- [37] Huang B B, Hao Q, Lyu G J, Qiao J C 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 136101 (in Chinese) [黄蓓蓓, 郝奇, 吕国建, 乔吉超 2023 物理学报 **72** 136101]
- [38] Gibbs M R J, Evetts J E, Leake J A 1983 *J. Mater. Sci.* **18** 278
- [39] Jiao W, Wen P, Peng H L, Bai H Y, Sun B A, Wang W H 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 101903
- [40] Lu Z, Shang B, Sun Y, Zhu Z, Guan P, Wang W, Bai H 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 144501
- [41] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
- [42] Wang Z, Wang W H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176103 (in Chinese) [王峥, 汪卫华 2017 物理学报 **66** 176103]
- [43] Zhao Y, Shang B, Zhang B, Tong X, Ke H, Bai H, Wang W H 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn3623
- [44] Casalini R, Roland C M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 035701

Understanding stress relaxation behavior of amorphous polystyrene based on microstructural heterogeneity*

Zhang Jing-Qi¹⁾ Hao Qi²⁾ Lyu Guo-Jian²⁾
Xiong Bi-Jin³⁾ Qiao Ji-Chao^{2)†}

1) (*Queen Mary University of London Engineering School, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

2) (*School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*)

3) (*School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

(Received 31 July 2023; revised manuscript received 10 October 2023)

Abstract

The relationship between stress relaxation behavior and inherent microstructural heterogeneity in amorphous polystyrene materials is studied in this work. Starting from the basic Maxwell viscoelastic model and extending to the three-parameter stretched exponential equation, the nature of the distribution of characteristic timescales and the segmental effects during polymer stress relaxation are discussed. The results indicate that the stress relaxation behavior of amorphous polymers exhibits non-exponential characteristics. Neither a single characteristic time with exponential decay nor a finite spectrum method with finite characteristic time can adequately describe the stress relaxation behavior of polystyrene due to the continuous distribution of characteristic timescales resulting from microstructural heterogeneity in amorphous polymers. In addition, the changes in stress relaxation behavior caused by physical aging are explored. Aging leads to a transition of the system towards a more stable energy state, making it difficult to activate the relaxation of the individual units, thus slowing down the stress relaxation process and increasing the characteristic time.

Keywords: polystyrene, stress relaxation behavior, viscoelastic deformation, microstructural heterogeneity

PACS: 76.60.Es, 64.70.km, 83.60.Df, 83.85.St

DOI: [10.7498/aps.73.20231240](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231240)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51971178, 52271153), the Outstanding Youth Found of Shaanxi Province, China (Grant No. 2021JC-12), and National College Student Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. 202310699002).

† Corresponding author. E-mail: qjczy@nwpu.edu.cn



基于微观结构非均匀性理解非晶态聚苯乙烯的应力松弛行为

张婧祺 郝奇 吕国建 熊必金 乔吉超

Understanding stress relaxation behavior of amorphous polystyrene based on microstructural heterogeneity

Zhang Jing-Qi Hao Qi Lyu Guo-Jian Xiong Bi-Jin Qiao Ji-Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 037601 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231240

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231240>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶聚苯乙烯和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 玻璃化转变中比热变化的机理和定量研究

Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

物理学报. 2020, 69(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200331>

Pd基非晶合金动态弛豫机制和应力松弛行为

Dynamic relaxation characteristics and stress relaxation behavior of Pd-based metallic glass

物理学报. 2022, 71(8): 086101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212025>

“天光一号”驱动的聚苯乙烯高压状态方程测量

Equation-of-state measurements for polystyrene under high pressure driven by HEAVEN-I laser facility

物理学报. 2021, 70(19): 196401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210240>

单原子Lennard-Jones体黏弹性弛豫时间

Viscoelastic relaxation time of the monoatomic Lennard-Jones system

物理学报. 2020, 69(12): 123101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200138>

基于剪切模量和热分析数据研究 $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$)非晶合金缺陷浓度演化

Evolution of defect concentration in $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$) amorphous alloys derived using shear modulus and calorimetric data

物理学报. 2021, 70(14): 146401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210256>

基于香蕉形液晶分子自组装的纳米螺旋丝有机凝胶及其流变特性

The rheology property of organogels based on 3D helical nanofilament networks self-assembled by bent-core liquid crystals

物理学报. 2020, 69(8): 086102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200332>