小振幅振荡剪切及数据处理

Understanding Small Amplitude Oscillatory Shear

Ryan Li，TA Instruments

摘要

本文详细论述了小振幅振荡剪切的测试原理，阐明了小振幅振荡测试所得到各物理量以及其复数表示方法，最后对仪器处理小振幅振荡数据处理方法进行了说明。

关键词：小振幅振荡剪切；储能模量；损耗模量；损耗因子

小振幅振荡测试

振荡（Oscillatory）变形通常是指应变以周期性正弦（或余弦）函数呈现的变形情况，如图 1 所示。

当施加的正弦刺激应变的振幅（γ_0）小于某临界值（γ_c）时，其应力响应也为正弦函数，这种情况下应力的振幅（σ_0）与应变的振幅呈线性关系，即$\sigma_0 \propto \gamma_0$；反之，当施加的正弦刺激应力的振幅小于某临界值（$\sigma_c$）时，其应变响应也为正弦函数。小于临界振幅的振荡剪切被称为小振幅振荡剪切（Small-Amplitude Oscillatory Shear, SAOS）。

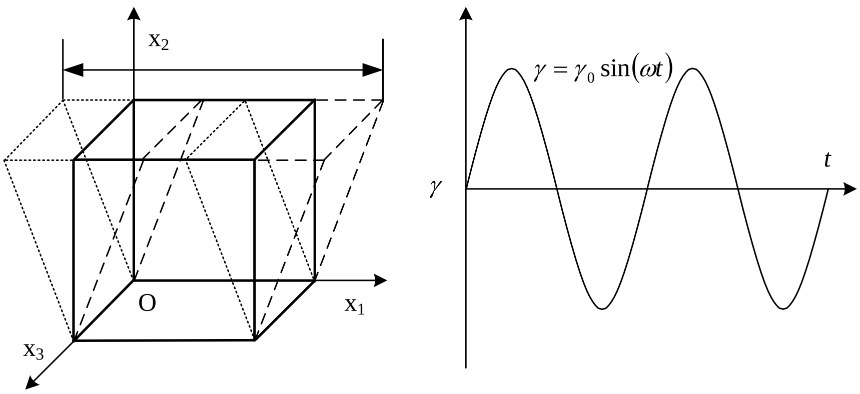

图 1 振荡剪切变形

在小振幅振荡剪切中，若施加的刺激应变为正弦函数，即

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \tag{1}$$

式中γ_0和ω分别为应变正弦函数的振幅和角频率。则相应的剪切速率为

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \omega\gamma_0 \cos(\omega t) = \omega\gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \tag{2}$$

TA Instruments - Waters LLC •上海市漕河泾开发区钦州北路 1198 号 82 号大厦 16 楼 200233
电话 021-34182000 • 传真 021-64951999 • info@tainstruments.com • www.tainstruments.com.cn

对于纯弹性物质，其应力对应变关系符合胡克定律，因此，刺激为正弦应变的小振幅振荡中的弹性应力（σ'）可表示为

$$\sigma' = G'\gamma = G'\gamma_0 \sin(\omega t) \tag{3}$$

式中G'为动态弹性模量。

对于纯黏性物质，其应力对应变速率关系符合牛顿定律，因此，刺激为正弦应变的小振幅振荡中的黏性应力（σ''）可表示为

$$\sigma'' = \eta'\dot{\gamma} = \eta'\omega\gamma_0 \cos(\omega t) = \eta'\omega\gamma_0 \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \tag{4}$$

式中η'为动态黏度。

当刺激正弦应变的振幅较小而位于线性黏弹区时，总应力（σ）为弹性应力和黏性应力的和（如图 2 所示）

$$\sigma = \sigma' + \sigma'' = G'\gamma + \eta'\dot{\gamma} = G'\gamma_0 \sin(\omega t) + \eta'\omega\gamma_0 \cos(\omega t) \tag{5}$$

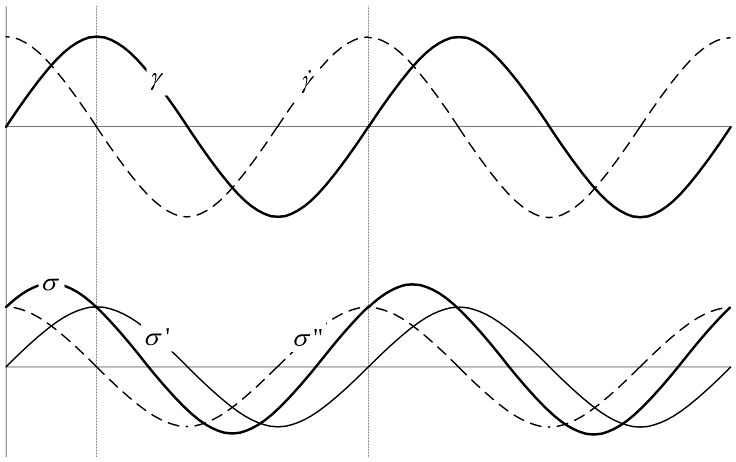

图 2 小振幅振荡黏弹应力合成

定义黏性模量（G''）

$$G'' = \eta'\omega \tag{6}$$

则式(5)可改写

$$\sigma = G'\gamma_0 \sin(\omega t) + G''\gamma_0 \cos(\omega t) \tag{7}$$

既然在刺激为正弦应变的小振幅振荡剪切中应力响应也为正弦函数，那么可将其写为

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \tag{8}$$

式中σ_0为应力正弦函数的振幅，δ为应力与应变的相位差。

TA Instruments - Waters LLC •上海市漕河泾开发区钦州北路 1198 号 82 号大厦 16 楼 200233
电话 021-34182000 • 传真 021-64951999 • info@tainstruments.com • www.tainstruments.com.cn

展开式(8)可得

$$\sigma = \sigma_0 \cos\delta \sin(\omega t) + \sigma_0 \sin\delta \cos(\omega t) \tag{9}$$

对比式(7)和式(9)可得

$$G' = (\sigma_0/\gamma_0)\cos\delta, \quad G'' = (\sigma_0/\gamma_0)\sin\delta \tag{10}$$

G' 为弹性模量，表示物质在变形过程中由于弹性形变而储存的能量，又被称为储能模量；G'' 为黏性模量，表示物质在变形过程中由于内摩擦损耗的能量，又被称为损耗模量。损耗模量对储能模量的比值被称为损耗因子或损耗正切，即

$$\tan\delta = G''/G' \tag{11}$$

小振幅振荡测试的复数表示

既然应变和应力之间存在相位差，在复平面内表述二者关系更为方便。应变和应力的复数表示分别为

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}, \quad \sigma^* = \sigma_0 e^{i(\omega t+\delta)} \tag{12}$$

由此得到复数模量（G^*）

$$G^* = \sigma^*/\gamma^* = (\sigma_0/\gamma_0)e^{i\delta} = (\sigma_0/\gamma_0)\cos\delta + i(\sigma_0/\gamma_0)\sin\delta \tag{13}$$

将式(10)代入式(13)可得

$$G^* = G' + iG'' \tag{14}$$

$$|G^*| = \sigma_0/\gamma_0 = \sqrt{G'^2 + G''^2} \tag{15}$$

复数应变对时间求导可得复数应变速率（$\dot{\gamma}^*$）

$$\dot{\gamma}^* = d\gamma^*/dt = i\omega\gamma_0 e^{i\omega t} = i\omega\gamma^* \tag{16}$$

则复数黏度（η^*）为

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma^*}{i\omega\gamma^*} = \frac{G^*}{i\omega} \tag{17}$$

$$\eta^* = \frac{G'+iG''}{i\omega} = \frac{G'}{i\omega} + \frac{G''}{\omega} = \eta' - i\frac{G'}{\omega} \tag{18}$$

令 $\eta'' = G'/\omega$，则

TA Instruments - Waters LLC •上海市漕河泾开发区钦州北路 1198 号 82 号大厦 16 楼　200233
电话 021-34182000 • 传真 021-64951999 • info@tainstruments.com • www.tainstruments.com.cn

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \tag{19}$$

$$|\eta^*| = |G^*|/\omega = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \tag{20}$$

由于 $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$，因此，若实应变、实应力使用正弦函数，见式(1)和式(8)，则二者与其复数表示的虚部对应，即

$$\gamma = \mathrm{Im}\left\{\gamma_0 e^{i\omega t}\right\},\quad \sigma = \mathrm{Im}\left\{\gamma_0 e^{i(\omega t+\delta)}\right\} \tag{21}$$

这种情况下应变、应力的复数表示与其实数表示之间的对应关系如图 3 所示。

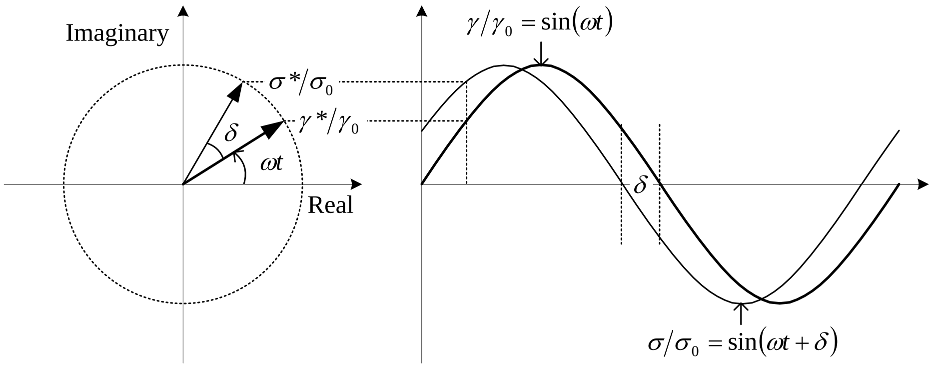

图 3 应变和应力的复数表示和正弦表示的实测量对应关系

小振幅振荡数据处理

仪器处理数据时，周期性变化的应变和应力被数值化为离散的一对数组

$$\gamma(t) = \{\gamma_1, \gamma_2, \cdots \gamma_n, \cdots \gamma_N\} \tag{22}$$

$$\sigma(t) = \{\sigma_1, \sigma_3, \cdots \sigma_n, \cdots \sigma_N\} \tag{23}$$

式(22)和式(23)中 N 为单个振荡周期内采点数目，采点时间间隔为 Δt （$\Delta t = 2\pi/\omega N$），则时间 t 离散化为 $n\Delta t$，那么 $\gamma_n = \gamma_0 \sin(2\pi n/N)$。

上述应变和应力的时域谱 $s(n)$ 可通过离散傅里叶变换（DFT）转变为其频域谱 $S(k)$，即

$$S(k) = \frac{1}{N}\sum_{1}^{N} s(n) e^{\frac{-i2\pi nk}{N}} \tag{24}$$

这里 k 为谐频倍数。

当振荡响应为线性响应（即应变和应力波形均为正弦函数）时，则只有基频（$k=1$）

TA Instruments - Waters LLC •上海市漕河泾开发区钦州北路 1198 号 82 号大厦 16 楼 200233
电话 021-34182000 • 传真 021-64951999 • info@tainstruments.com • www.tainstruments.com.cn

对响应有贡献，则由式(24)可得到复应变、复应力的实部和虚部

$$\gamma' = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\gamma_n \cos\left(\frac{-2\pi n}{N}\right), \quad \gamma'' = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\gamma_n \sin\left(\frac{-2\pi n}{N}\right) \tag{25}$$

$$\sigma' = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\sigma_n \cos\left(\frac{-2\pi n}{N}\right), \quad \sigma'' = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\sigma_n \sin\left(\frac{-2\pi n}{N}\right) \tag{26}$$

则有

$$|\gamma^*| = \sqrt{\gamma'^2 + \gamma''^2}, \quad \delta_\gamma = \arctan(\gamma''/\gamma') \tag{27}$$

$$|\sigma^*| = \sqrt{\sigma'^2 + \sigma''^2}, \quad \delta_\gamma = \arctan(\sigma''/\sigma') \tag{28}$$

应变和应力的复空间表示见图 4。

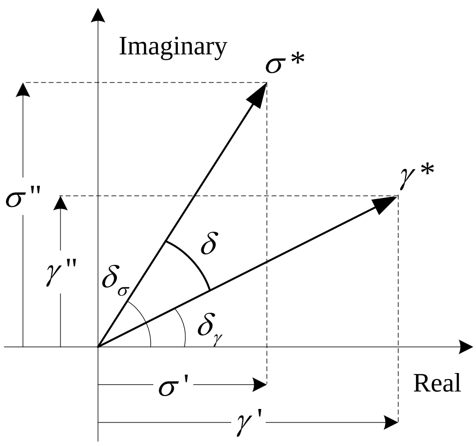

图 4 应变、应力的复空间表示

进而可得复数模量绝对值

$$|G^*| = |\sigma^*| / |\gamma^*| \tag{29}$$

由图可以看出，$\delta = \delta_\sigma - \delta_\gamma$。

需要特别指出的是，即使当振荡响应为非线性响应（即应力波形不再为正弦函数）时，仪器默认情况下仍然只处理基频（即 $k=1$）响应，这种情况下得到的 G' 和 G'' 不再像小振幅振荡中那样有明确的物理意义。

TA Instruments - Waters LLC •上海市漕河泾开发区钦州北路 1198 号 82 号大厦 16 楼 200233
电话 021-34182000 • 传真 021-64951999 • info@tainstruments.com • www.tainstruments.com.cn