

# 线性、非线性黏弹性测量实践

李润明@13816805395

[www.tainstruments.com](http://www.tainstruments.com)



# 线性、非线性黏弹性测量实践

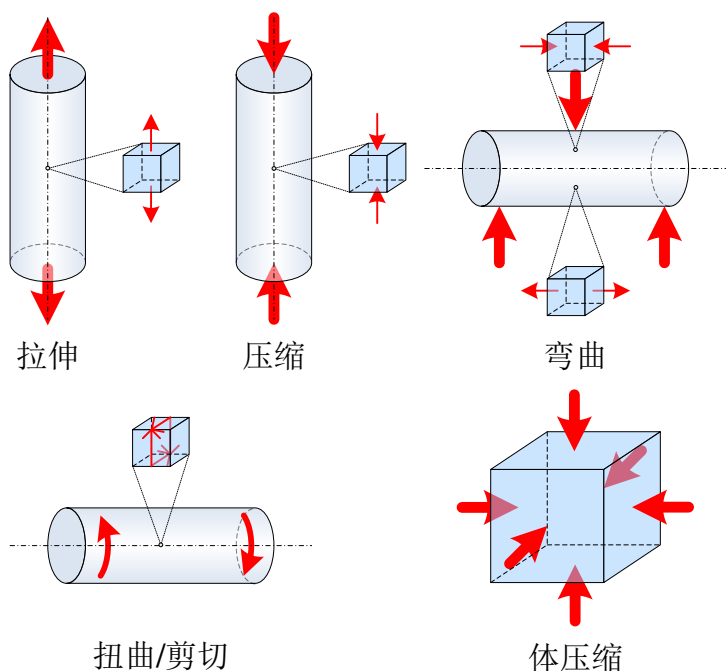
- 黏弹性基础
- 线性黏弹性表现、力学比拟、黏弹谱及变换
- 非线性黏弹性初步
- 阶跃、流动测试设置及数据分析
- 振荡数据处理——傅立叶变换方法
- 黏弹性测试仪器的选择
- 黏弹性测试夹具的选择

# 基本术语

- 黏弹性 (Viscoelasticity)
  - 物质流动与变形时所表现出来的、依赖于观测时间尺度的性质
- 流变学 (Rheology)
  - 研究物质流动和变形的科学
  - 黏弹性是流变学研究的内容



# 常见变形及其归属



- 基本变形模式

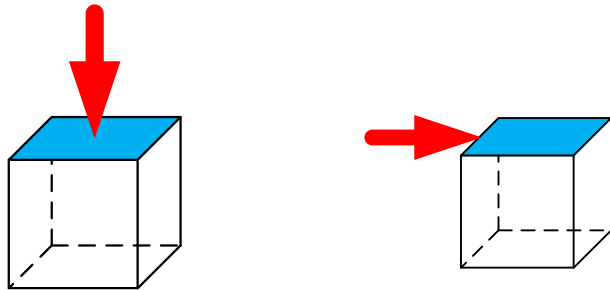
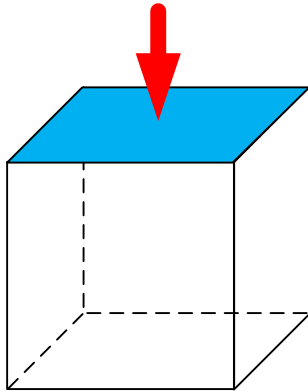
- 线拉伸、线压缩、弯曲
- 扭曲、剪切
- 体压缩

- 基本变形模式归属

- 拉、压、弯  $\Rightarrow$  拉伸
- 扭曲、剪切  $\Rightarrow$  剪切
- 体压缩

# 受力度量—应力

- 外力及其作用面



- 应力 (Stress)

- 物体变形时其内部一部分对另外一部分的作用力；从大小上讲为单位面积上的力
- 单位：Pa
- 法向应力： $\sigma_e = F/A_{\perp}$
- 切向应力： $\sigma = F/A_{\parallel}$

# 形变度量—应变

- 应变 (Strain)

- 相对变化量

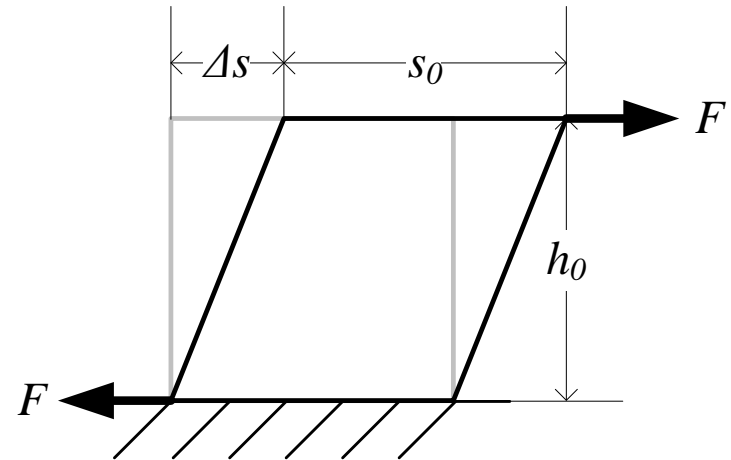
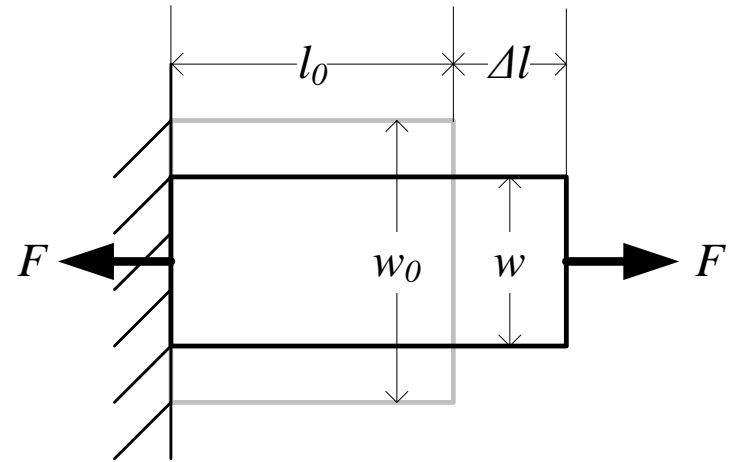
- 单位：无

- 拉伸应变： $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$  (小变形)

- 泊松比： $\nu = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon}$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{w - w_0}{w_0}$$

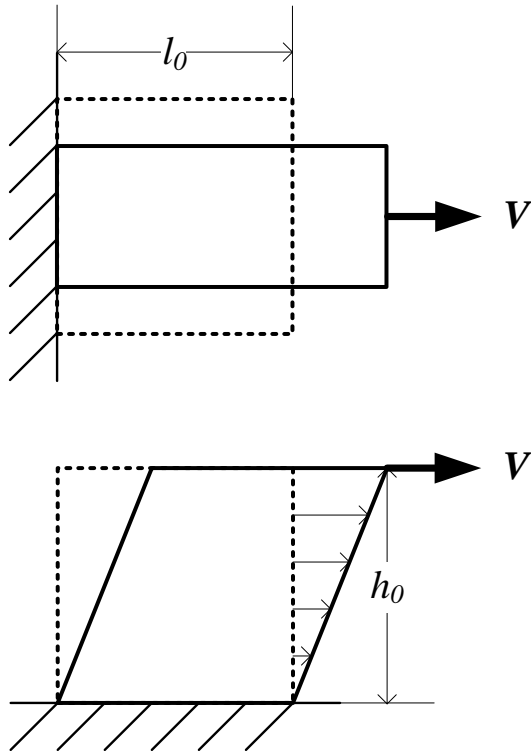
- 剪切应变： $\gamma = \frac{\Delta s}{h_0}$



# 流动 & 应变速率

- 流动 (Flow)

- 变形过程、连续变形



- 应变速率 (Strain Rate)

- 应变对时间的变化率
- 描述流动快慢的物理量

- 单位:  $s^{-1}$

- 拉伸速率:  $\dot{\epsilon} = \frac{v}{l_0}$

- 剪切速率:  $\dot{\gamma} = \frac{v}{h_0}$

# 线性黏弹参量

- 弹性(刚性)参量

$$\frac{\text{应力}}{\text{应变}} = \text{模量}$$

- 模量(Modulus)

- 物质阻止变形、储存能量的能力
- 描述物质弹性(刚性)的物理量

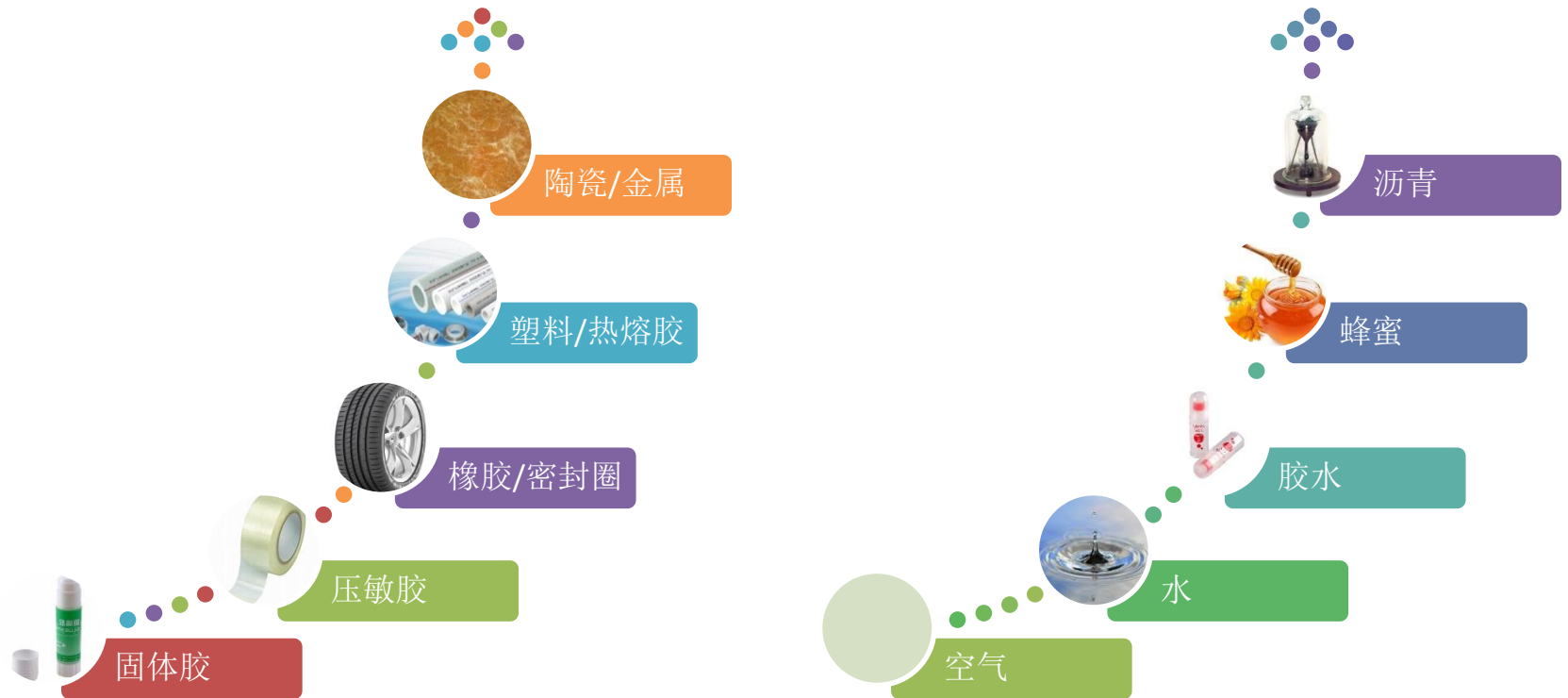
- 黏性参量

$$\frac{\text{应力}}{\text{应变速率}} = \text{黏度}$$

- 黏度(Viscosity)

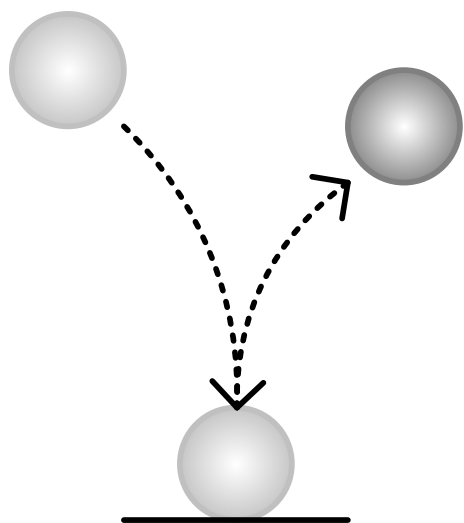
- 物质阻止流动、消耗能量的能力
- 描述物质黏性的物理量

# 刚柔 & 稀稠



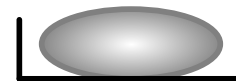
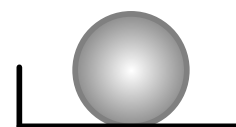
# 刚柔稀稠依赖于作用/观测时间尺度

- 短时间尺度-固体行为
- 长时间尺度-流体行为



瞬间接触

$t \ll 1 \text{ s}$



长期接触

$t \gg 1 \text{ s}$

# 松弛时间 & 德布拉数

- 松弛时间

(Relaxation Time)

- 黏度对模量的比值
- 描述变形松弛快慢的物理量
- 符号:  $\lambda$  (lambda)
- 单位: s

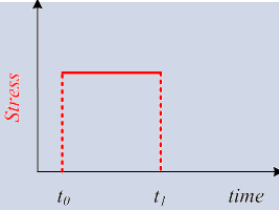
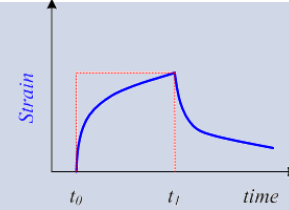
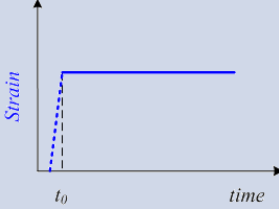
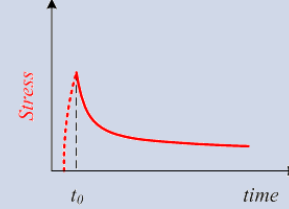
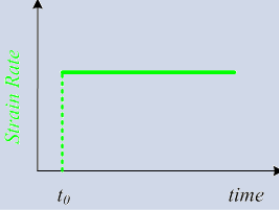
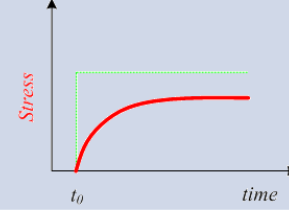
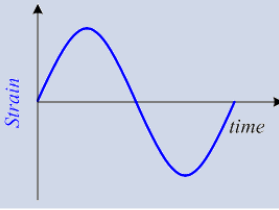
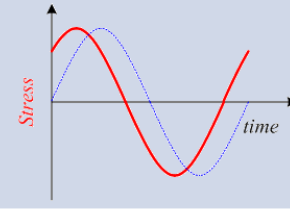
- 德布拉数

(Deborah Number,  $De$ )

$$De = \lambda/t$$

- $t$ 为观测时间
- $De \ll 1$ , 流体行为特征
- $De \gg 1$ , 固体行为特征

# 黏弹性基本测试模式

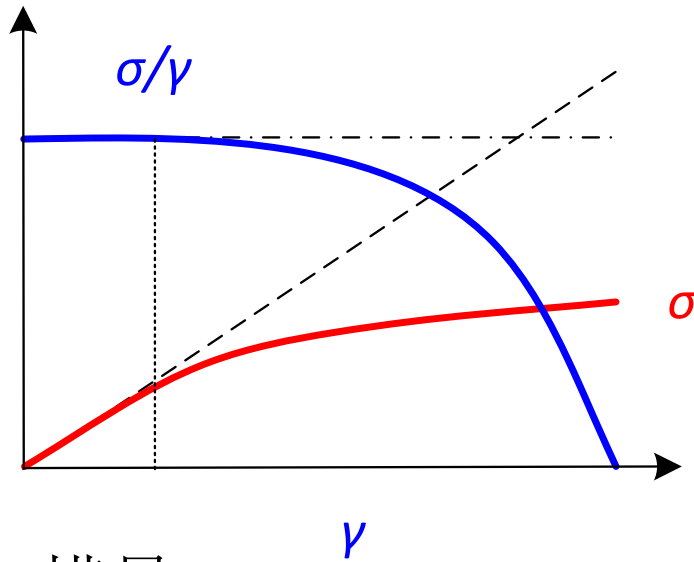
测试模式	刺激轮廓	响应特征	状态及终态	结果呈现
阶跃应力 (蠕变/回复)			瞬态测试至稳态达到	线性区：蠕变柔量
阶跃应变 (应力松弛)				非线性区：???
阶跃速率 (应力增长)				线性区：瞬态/稳态黏度
正弦振荡				非线性区：???
			动态测试至稳态达到	

# 线性、非线性黏弹性测量实践

## 线性黏弹性

# 黏弹力学行为表现

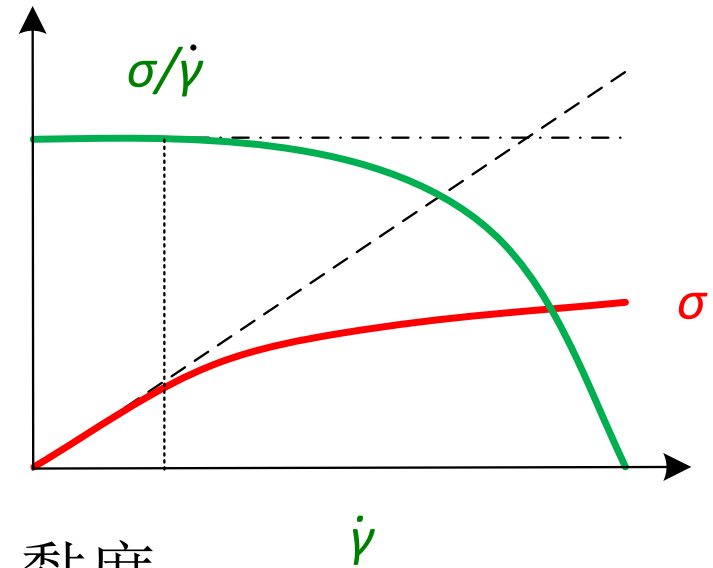
- 应变软化



- 模量

– 应力对应变曲线初始线性部分的斜率

- 剪切变稀



- 黏度

– 应力对应变速率曲线初始线性部分的斜率

# 线性黏弹性与线性黏弹区

- 线性黏弹性

- 物质流动与变形时所表现出来的、依赖于时间尺度但不依赖于刺激程度的性质
- 其中弹性用模量度量，黏性用黏度度量

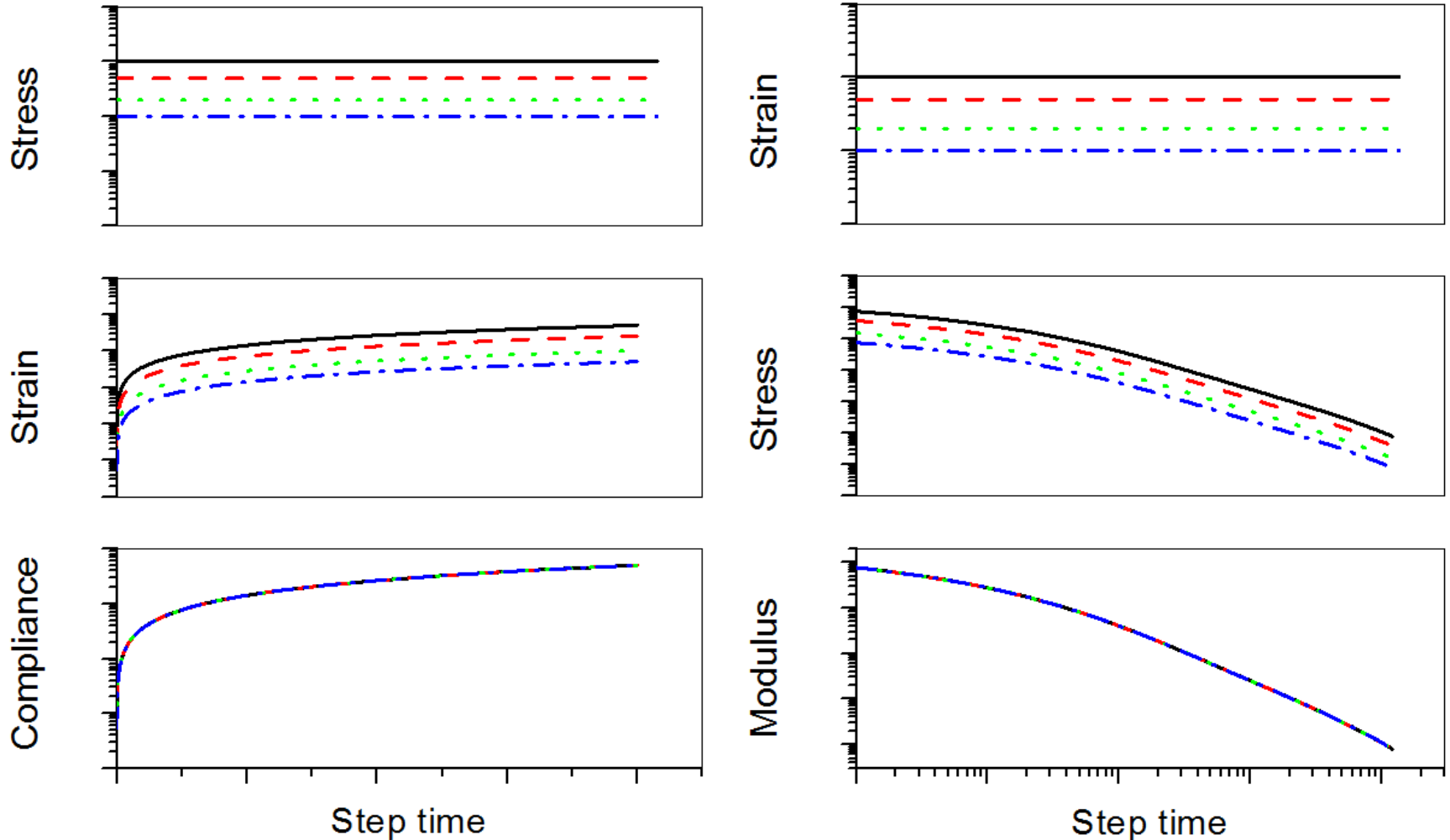
- 线性黏弹区

- 真实物质流动与变形时响应对刺激呈线性相关的刺激区域
- 真实物质只有临界应力、应变或应变速率下才表现为线性黏弹行为

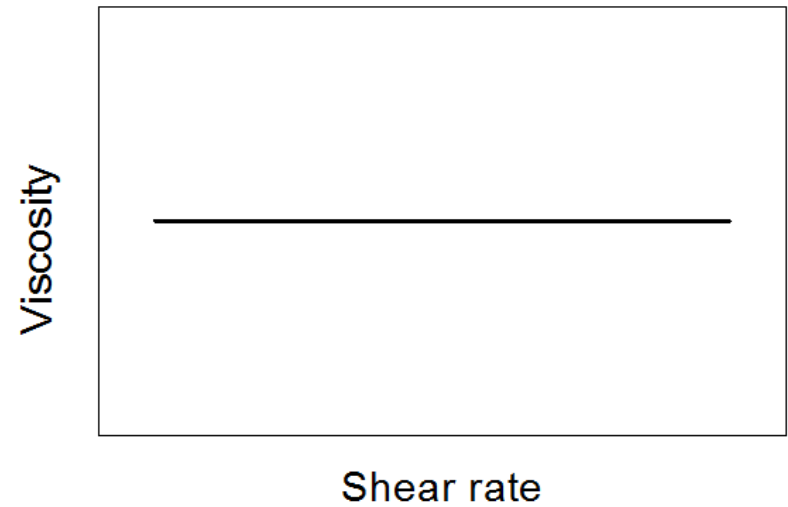
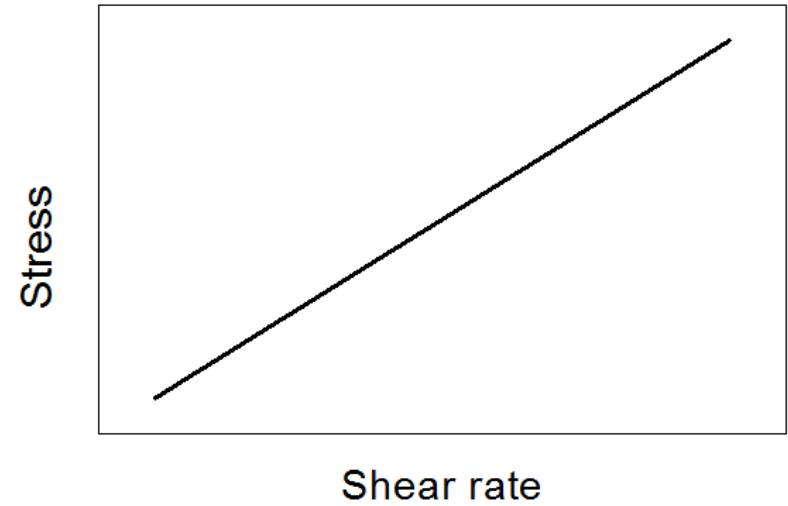
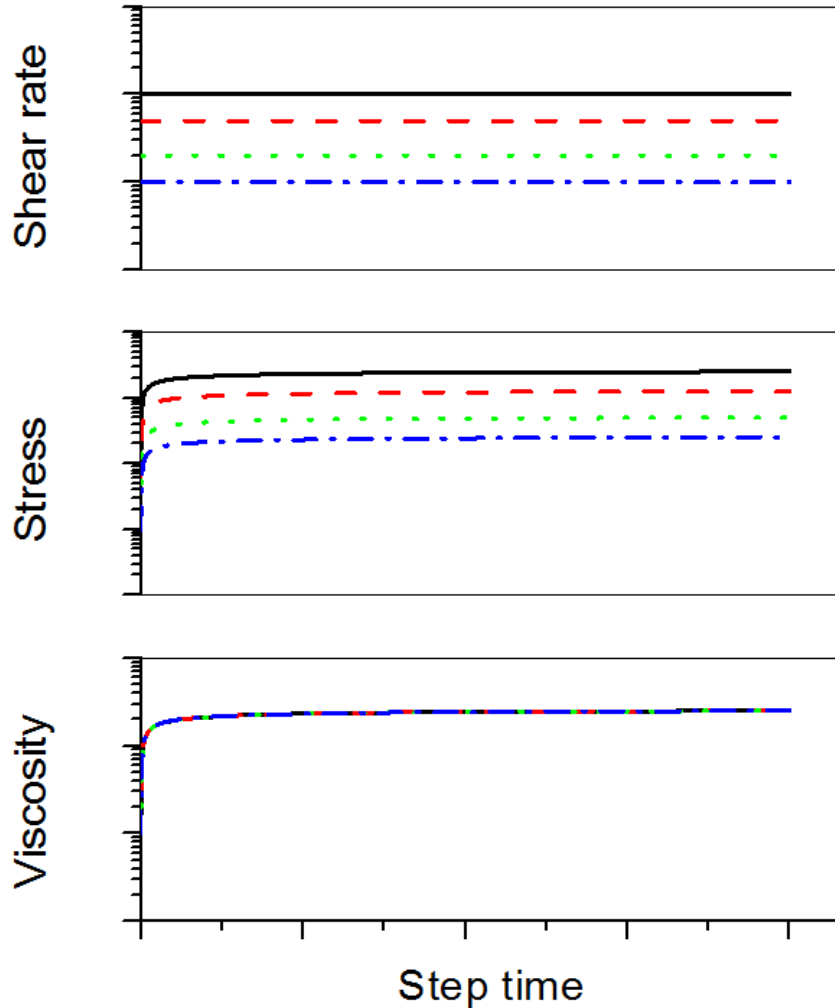
# 线性黏弹行为表现

- **蠕变**过程中应变正比于应力，但蠕变柔量不依赖于应力
- **流动**过程中应力正比于应变速率，但黏度不依赖于应变速率
- **松弛**过程中应力正比于应变，但松弛模量不依赖于应变
- **振荡**过程中应力振幅正比于应变振幅，但模量不依赖于应变或应力振幅

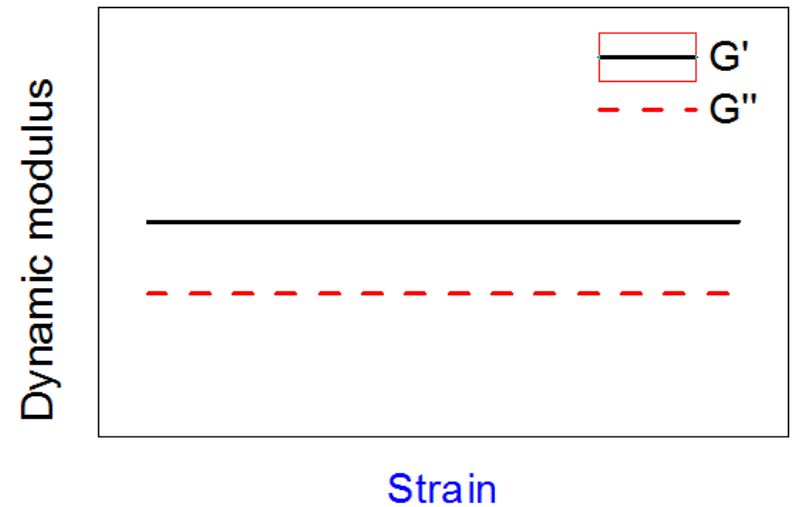
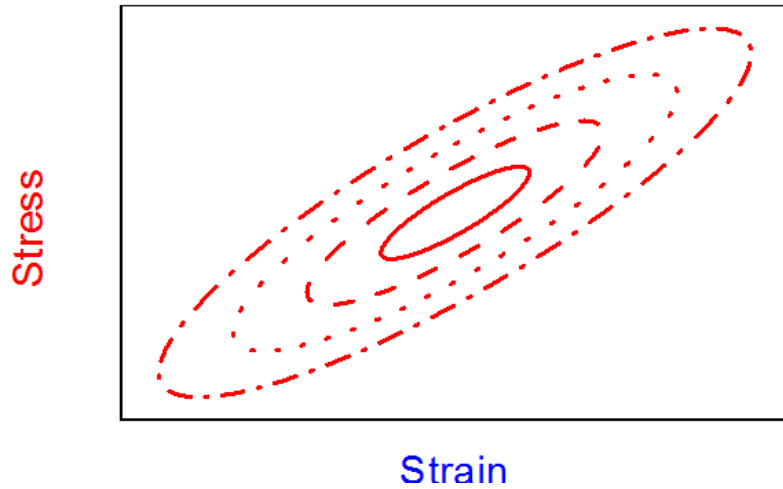
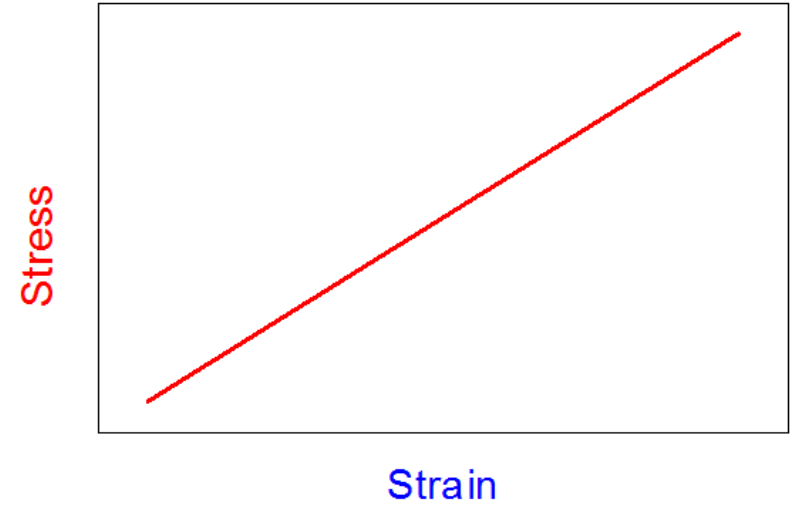
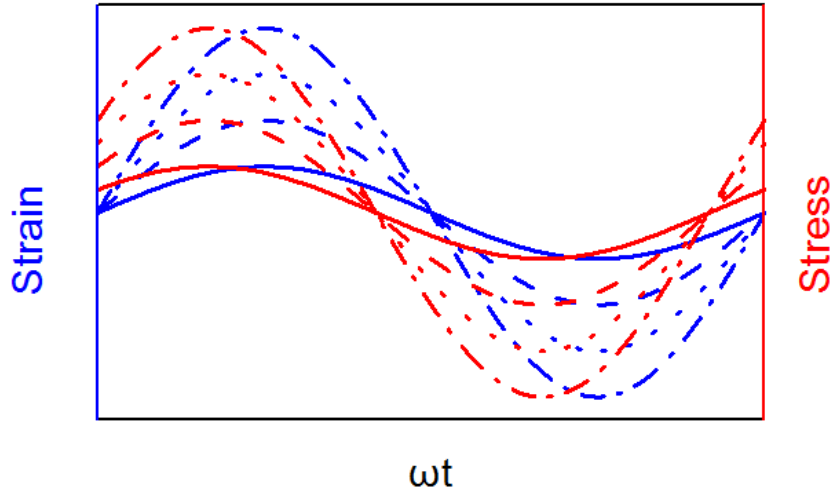
# 小应力蠕变与小应变松弛



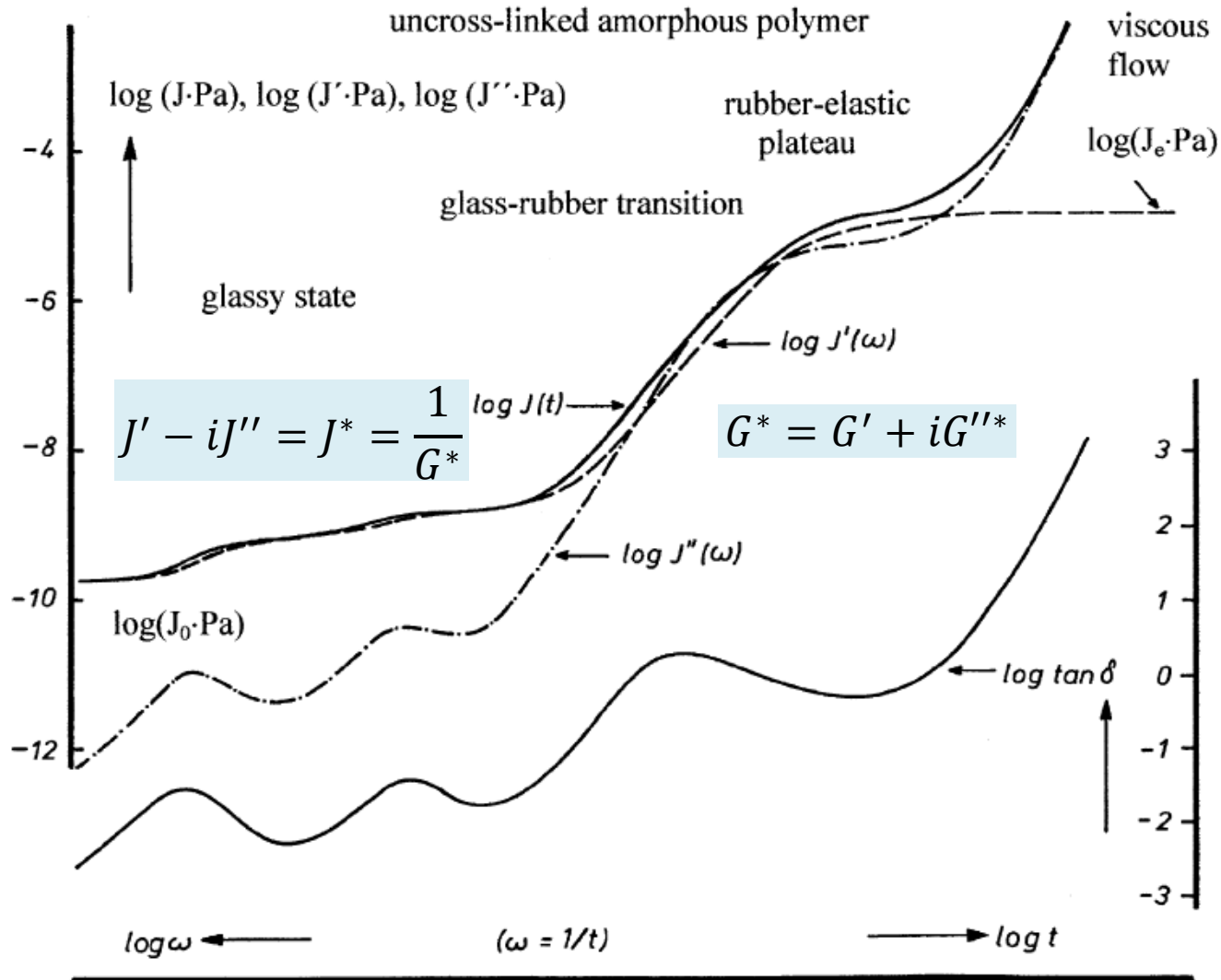
# 小速率流动开始与流动曲线



# 小振幅振荡应变扫描

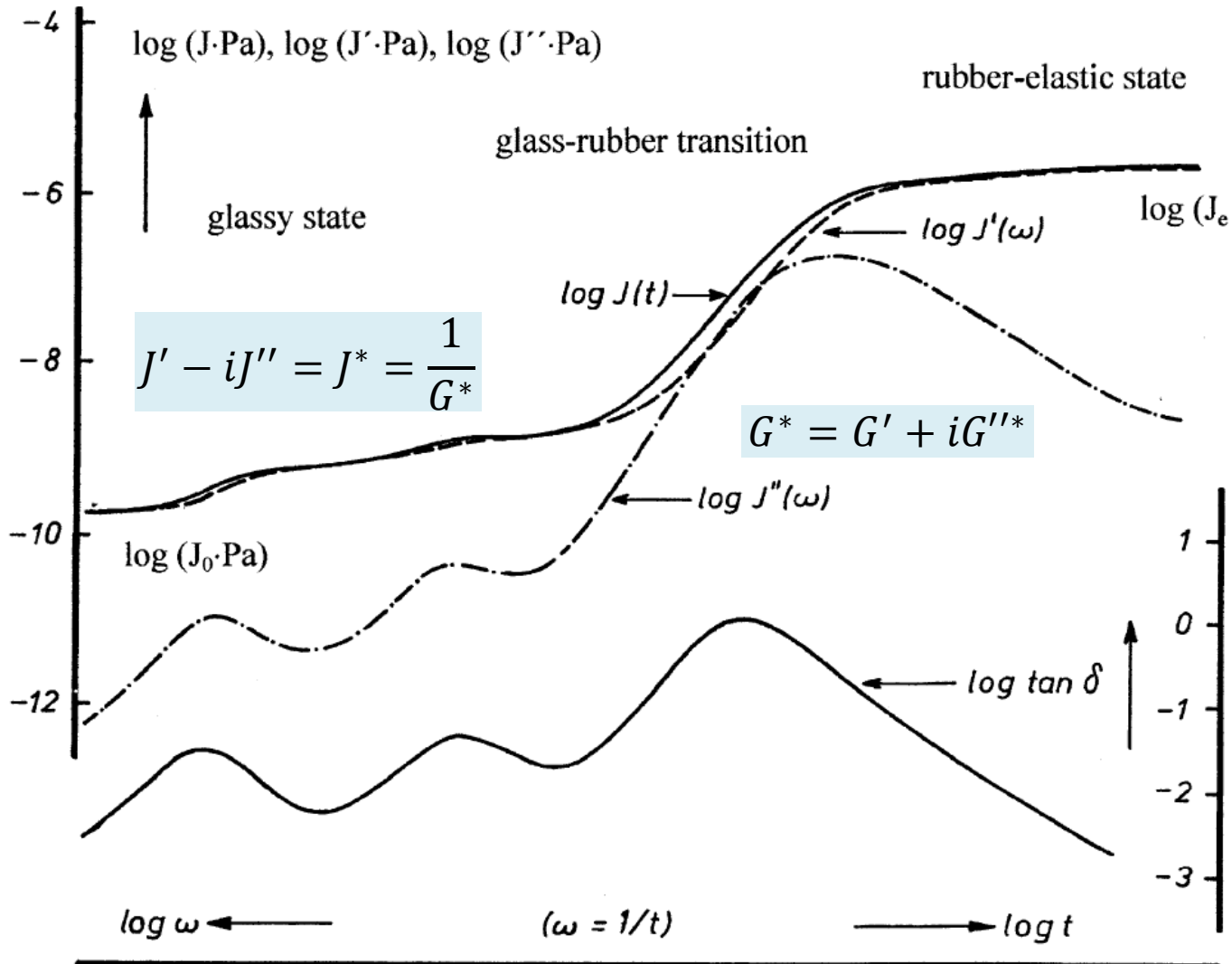


# 线性黏弹行为的一致性

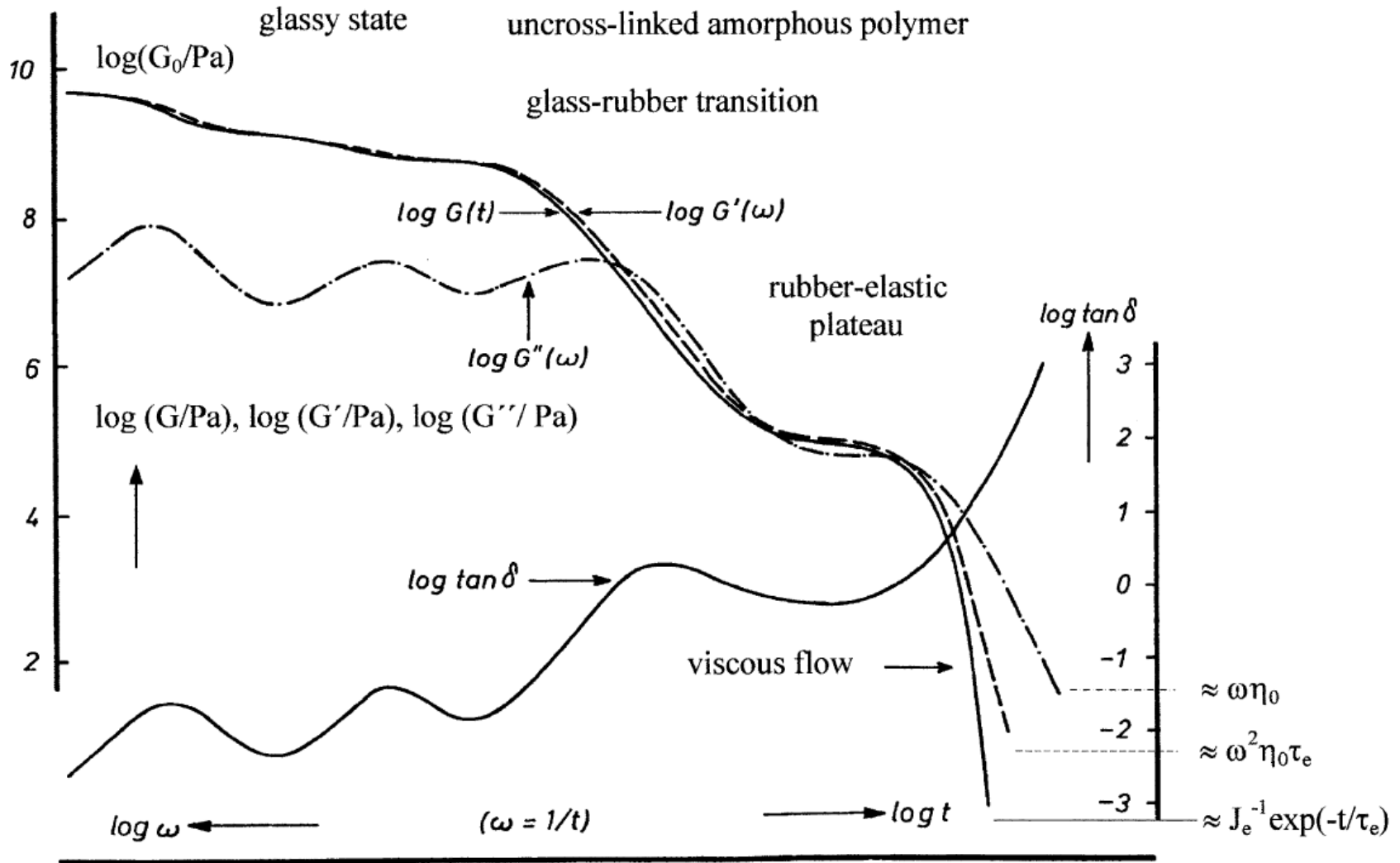


Deformation and Flow of Polymeric Materials

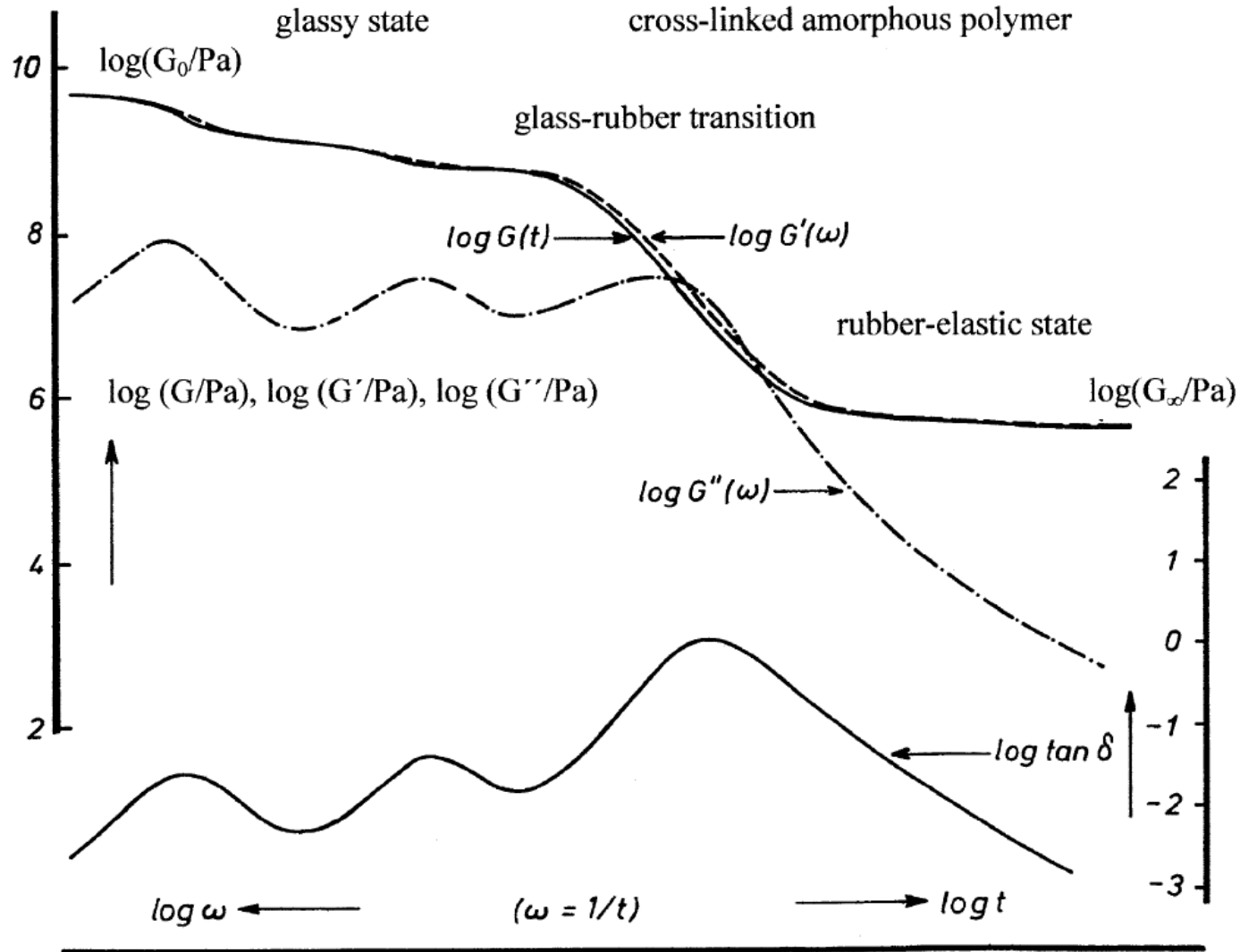
# 线性黏弹行为的一致性



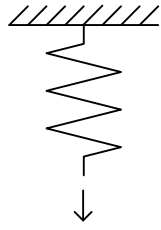
# 线性黏弹行为的一致性



# 线性黏弹行为的一致性

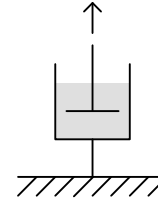


# 线性黏弹性的简单力学比拟



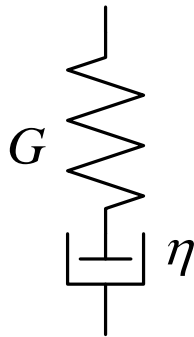
Spring

$$\sigma = G\gamma$$



Dashpot

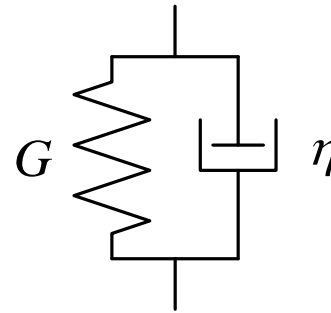
$$\sigma = \eta\dot{\gamma}$$



Maxwell

$$\gamma = \frac{\sigma}{G} + \frac{\sigma}{\eta}t$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta}$$



Kelvin-Voigt

$$\sigma = G\gamma + \eta\dot{\gamma}$$

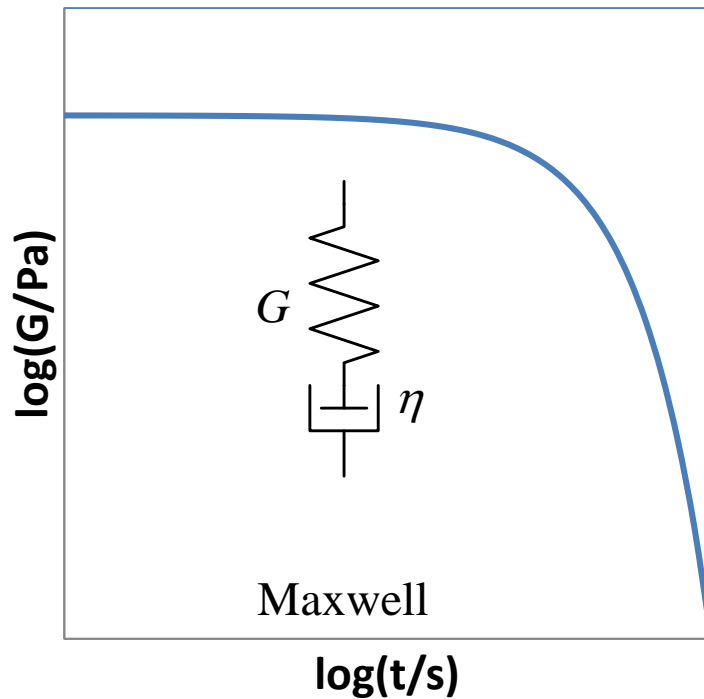
$$\sigma = G\gamma + \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

$$\lambda = \eta/G$$

# 简单力学比拟模拟的松弛行为特征

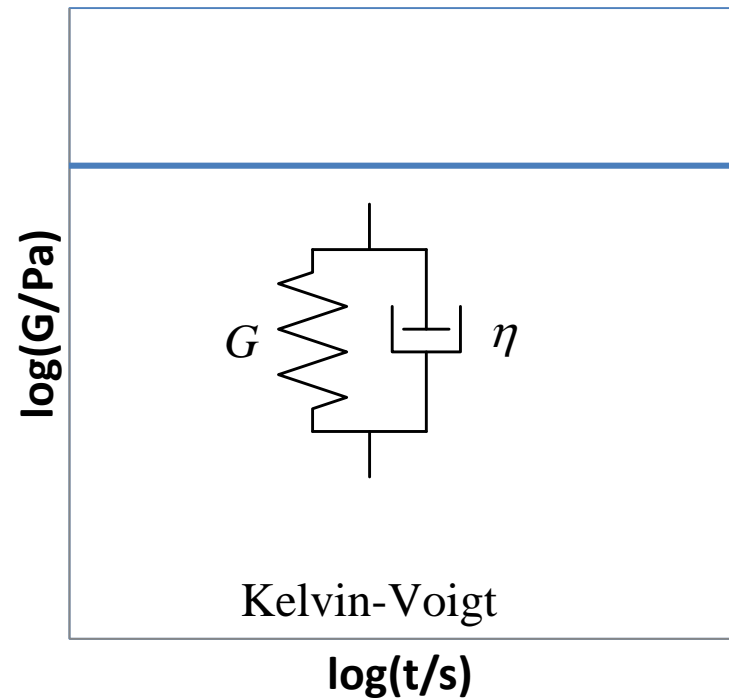
Maxwell模型

$$G(t) = G_0 e^{-t/\lambda}$$



Voigt模型

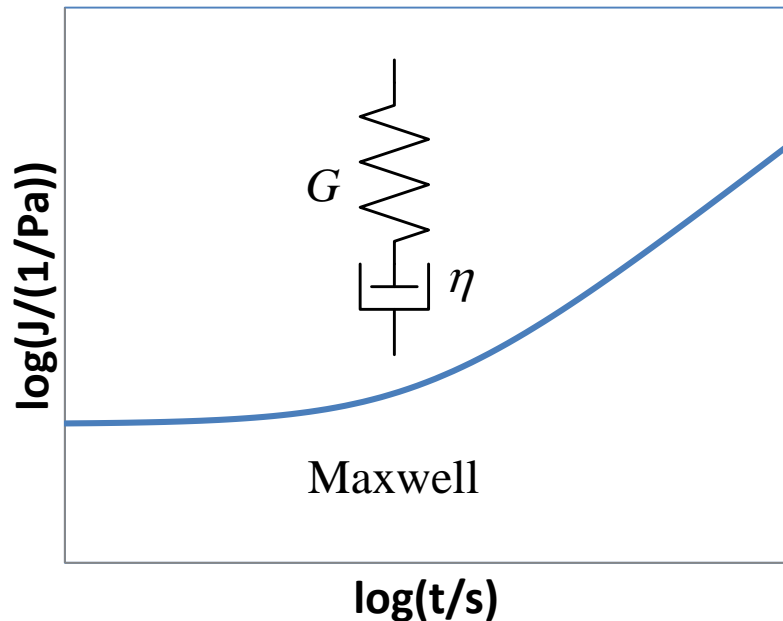
$$G(t) = G$$



# 简单力学比拟模拟的蠕变行为特征

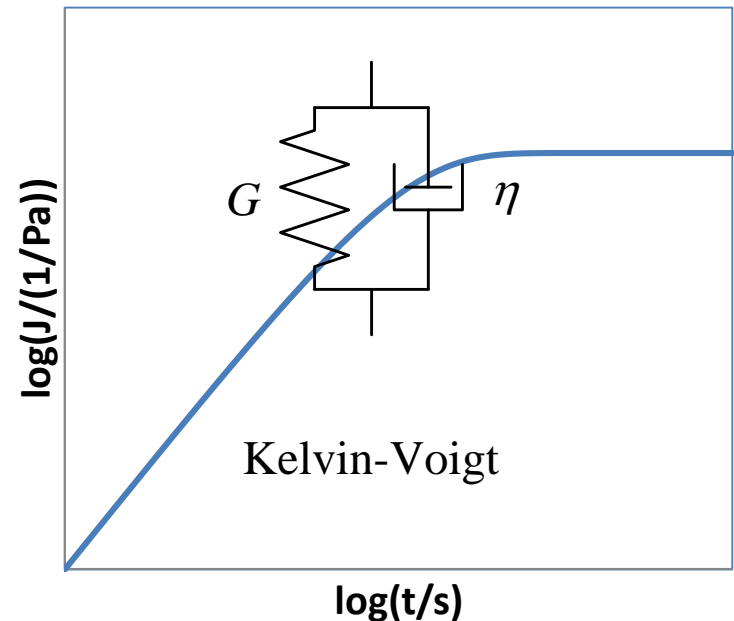
Maxwell模型

$$J(t) = \frac{1}{G} + \frac{1}{\eta} t$$

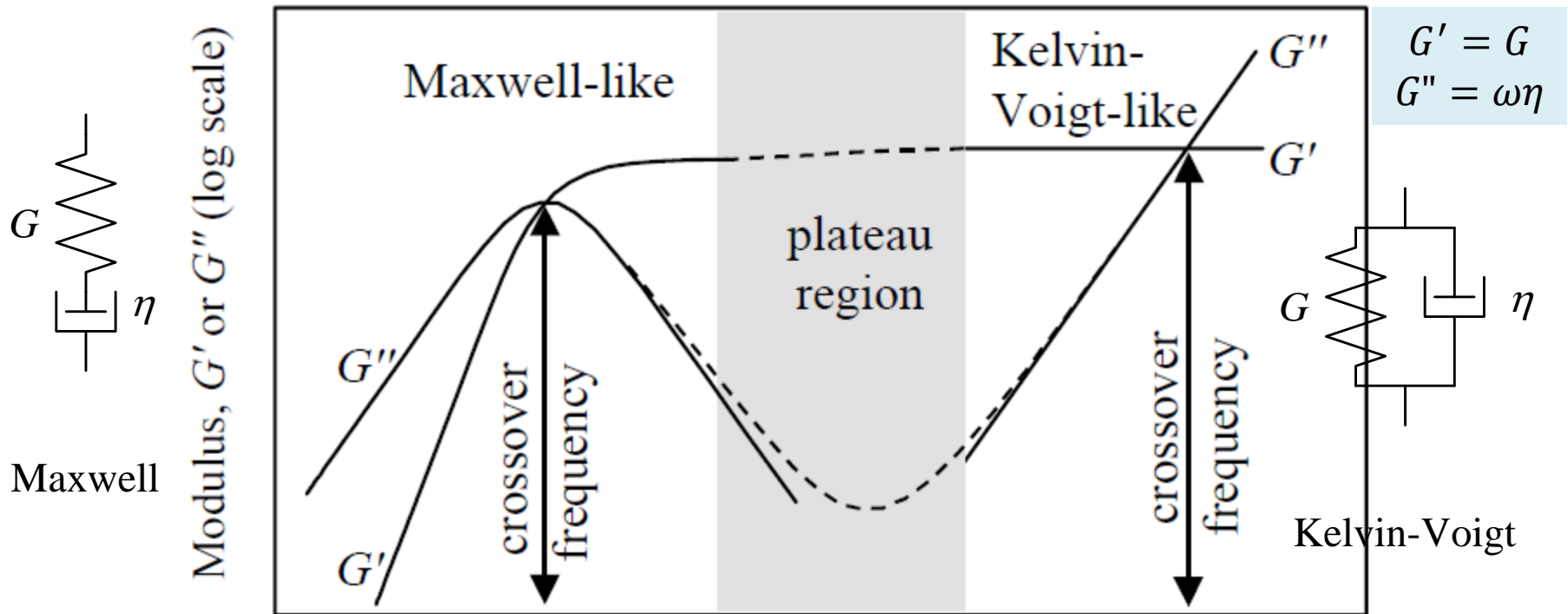


Voigt模型

$$J(t) = \frac{1}{G} (1 - e^{-t/\lambda})$$



# 简单力学比拟模拟的动态行为特征



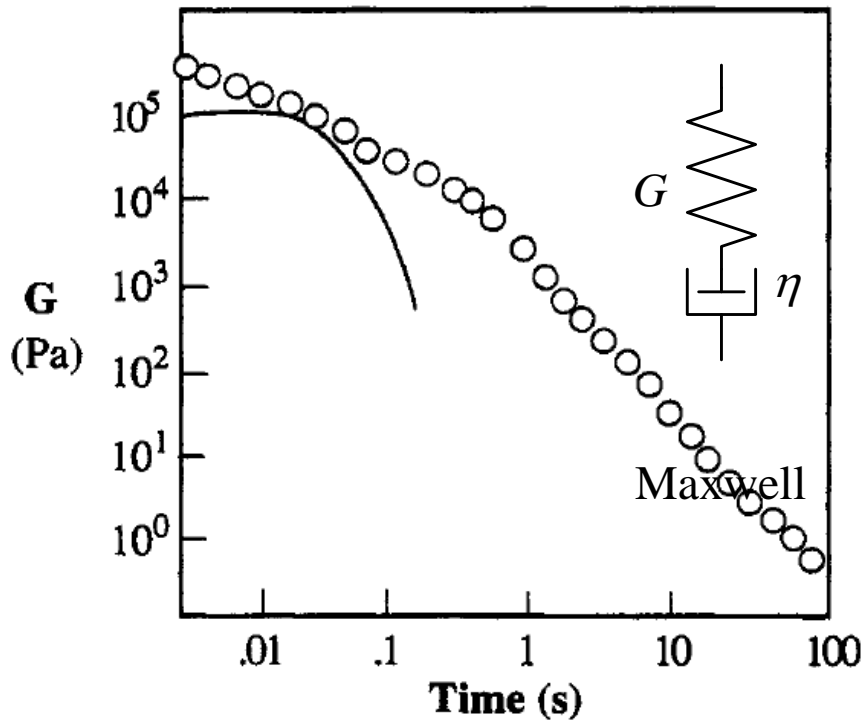
$$G' = \frac{(\omega\lambda)^2 G}{(\omega\lambda)^2 + 1}$$

$$G'' = \frac{\omega\lambda G}{(\omega\lambda)^2 + 1}$$

A Handbook of Elementary Rheology

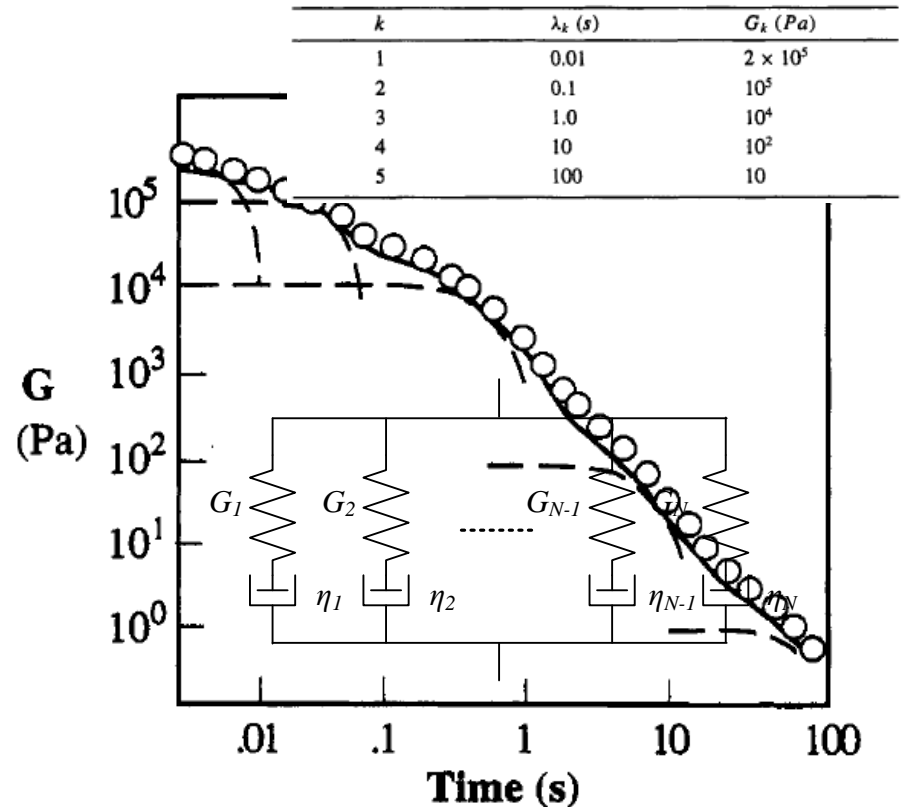
# 应力松弛—多Maxwell组件模拟

- $G(t) = G_0 e^{-t/\lambda}$



(a)

- $G(t) = \sum G_{0,k} e^{-t/\lambda_k}$



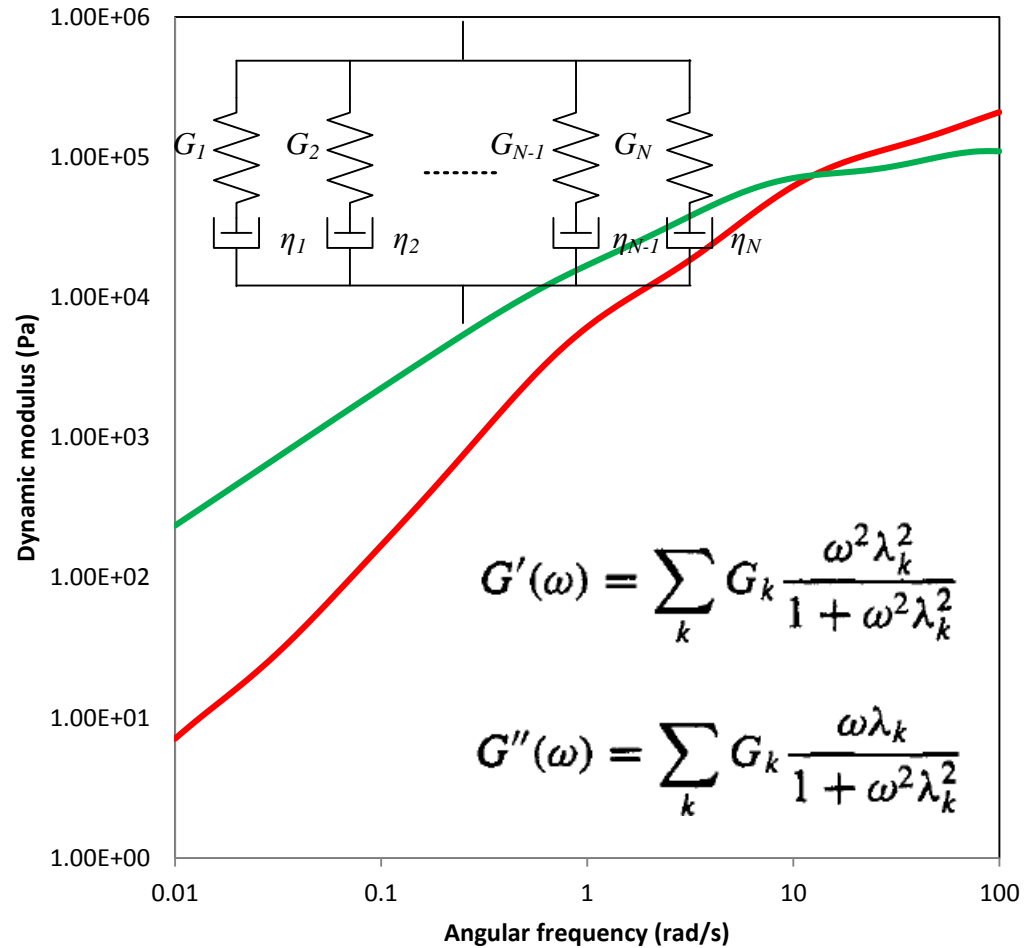
(b)

Rheology: Principles, Measurements, and Applications

# 多Maxwell并联模拟的动态行为特征

## Maxwell模型参数

Modulus (Pa)	Relaxation Time (s)
200000	0.01
100000	0.1
10000	1
100	10
10	100



# 黏弹参量对离散谱的关联关系

- 离散松弛谱 ( $G_i \sim \lambda_i$ ) & 推迟谱 ( $J_i \sim \lambda_i$ )

$$G(t) = \sum_{i=1}^N G_i e^{-t/\lambda_i} \quad \& \quad J(t) = \sum_{i=1}^N J_i (1 - e^{-t/\lambda_i})$$

- 离散松弛谱

$$G' = \sum_k G_k \frac{\omega^2 \lambda_k^2}{1 + \omega^2 \lambda_k^2} \quad G'' = \sum_k G_k \frac{\omega \lambda_k}{1 + \omega^2 \lambda_k^2}$$

# 黏弹参量对连续谱的关联关系

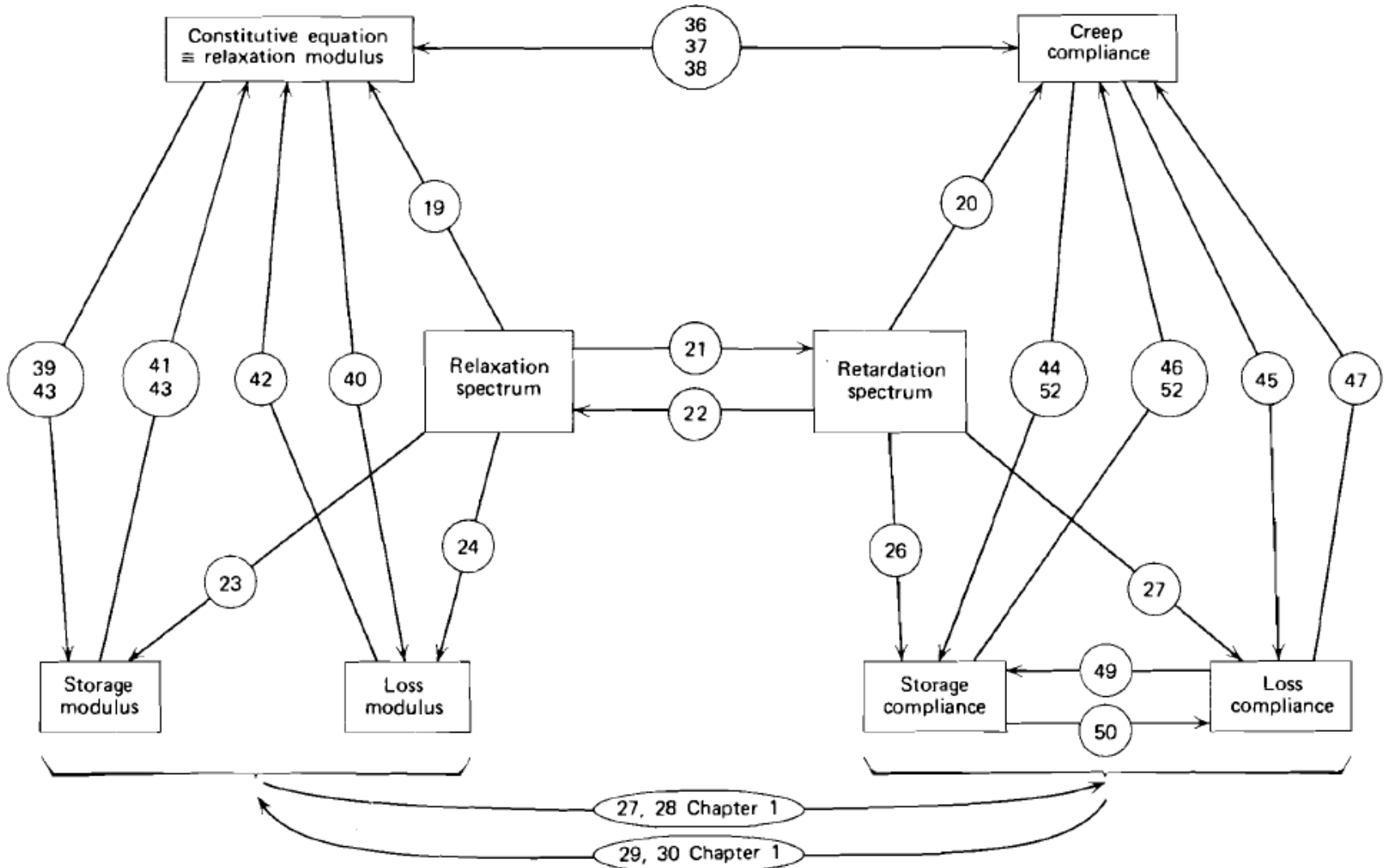
- 连续松弛谱 ( $H \sim \lambda$ ) & 推迟谱 ( $L \sim \lambda$ )

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H e^{-t/\lambda} d \ln \lambda \quad \& \quad J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L (1 - e^{-t/\lambda}) d \ln \lambda + \frac{t}{\eta_0}$$

- 连续松弛谱

$$G' = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} H \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda \quad G'' = \int_{-\infty}^{+\infty} H \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d \ln \lambda$$

# 线性黏弹性变换总览

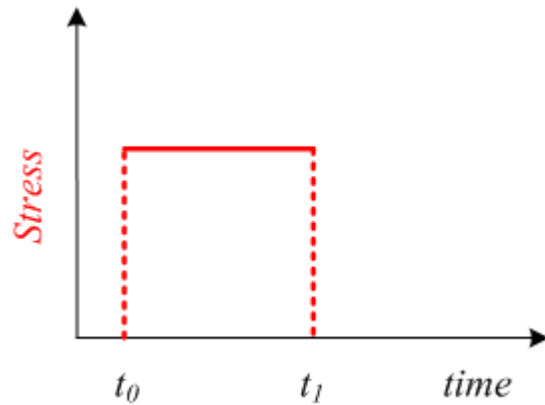


线性、非线性黏弹性测量实践

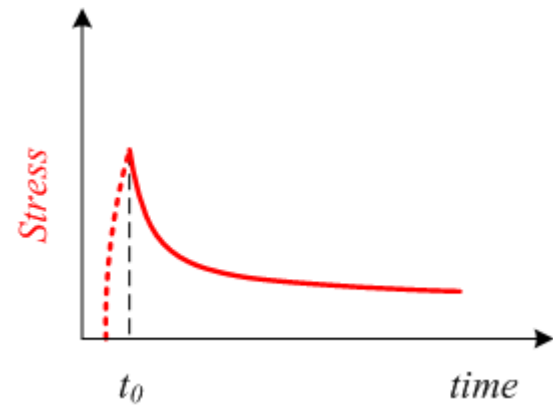
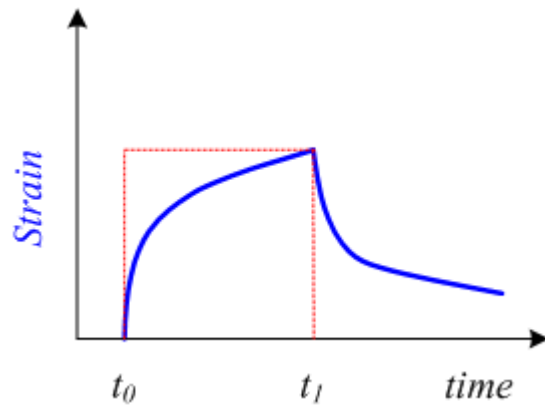
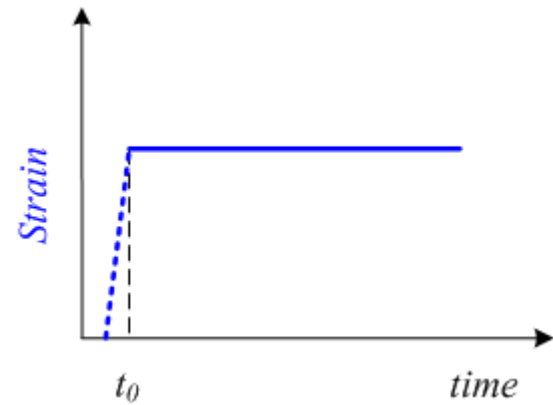
# 非线性黏弹初步

# 非线性蠕变及回复与应力松弛

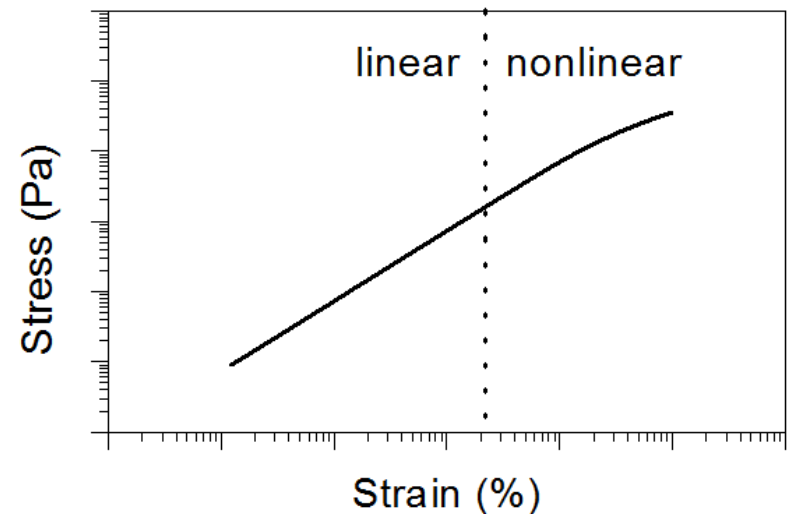
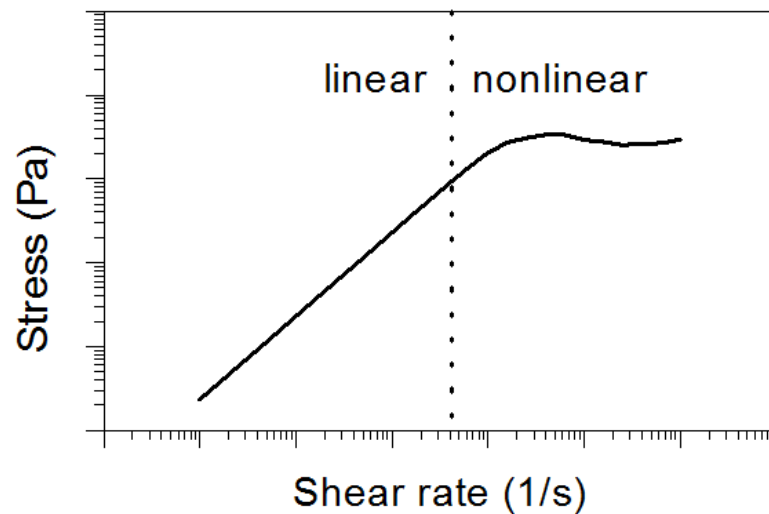
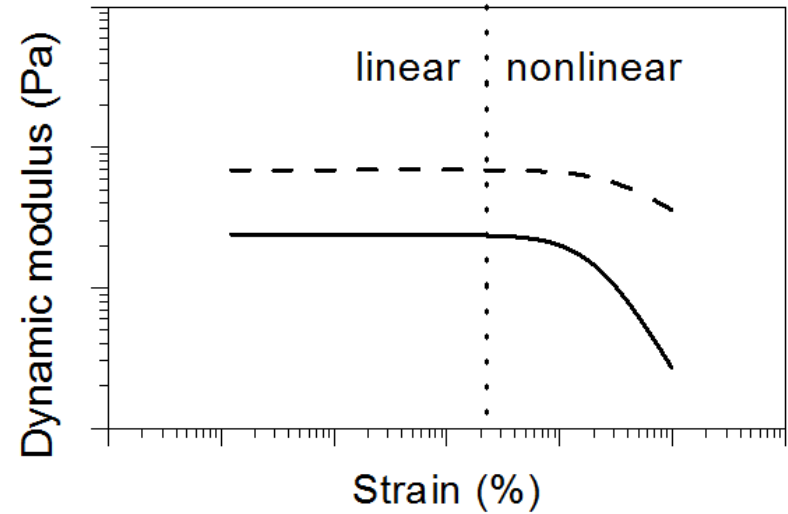
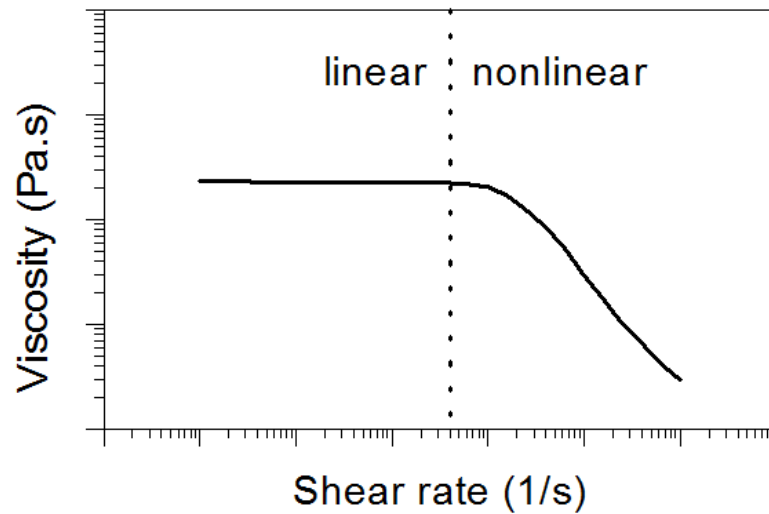
- $\sigma > \sigma_0$



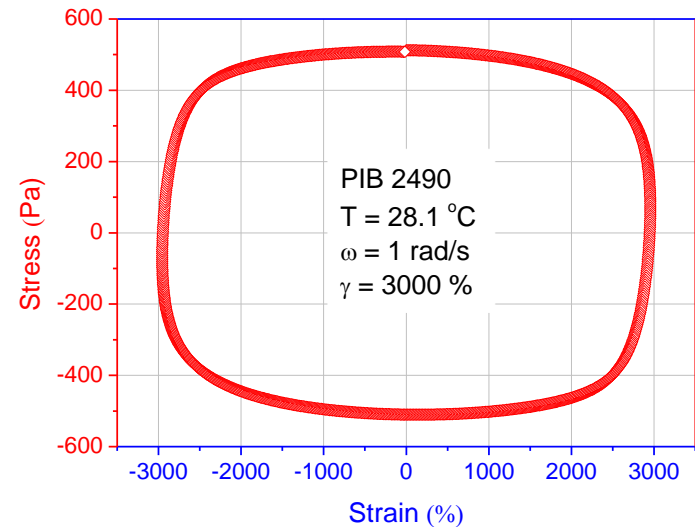
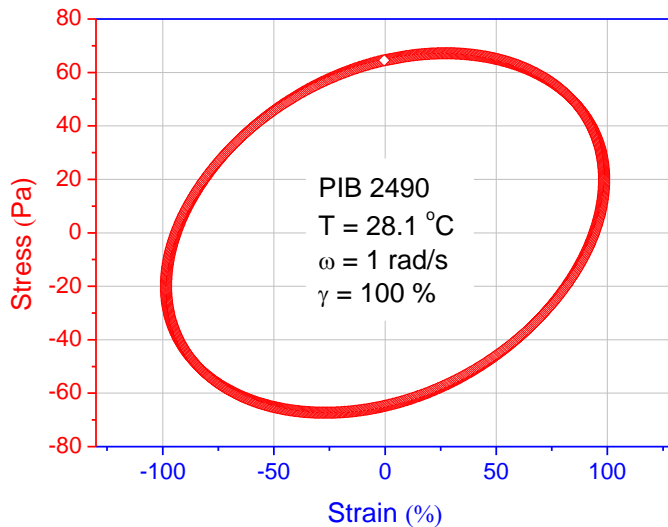
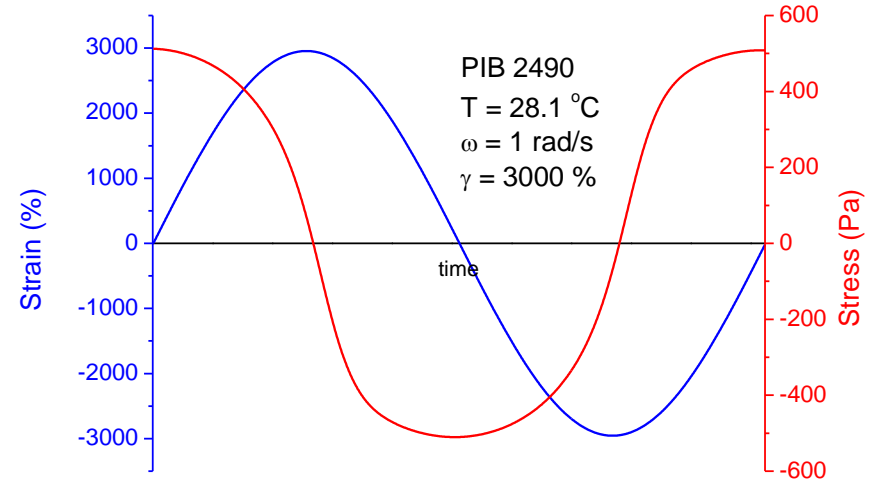
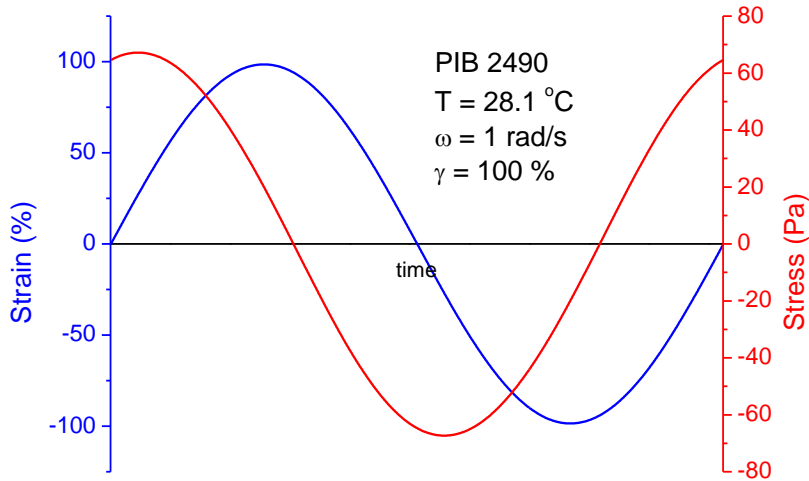
- $\gamma > \gamma_0$



# 线性到非线性流动和振荡



# 小、大振荡振荡响应特征

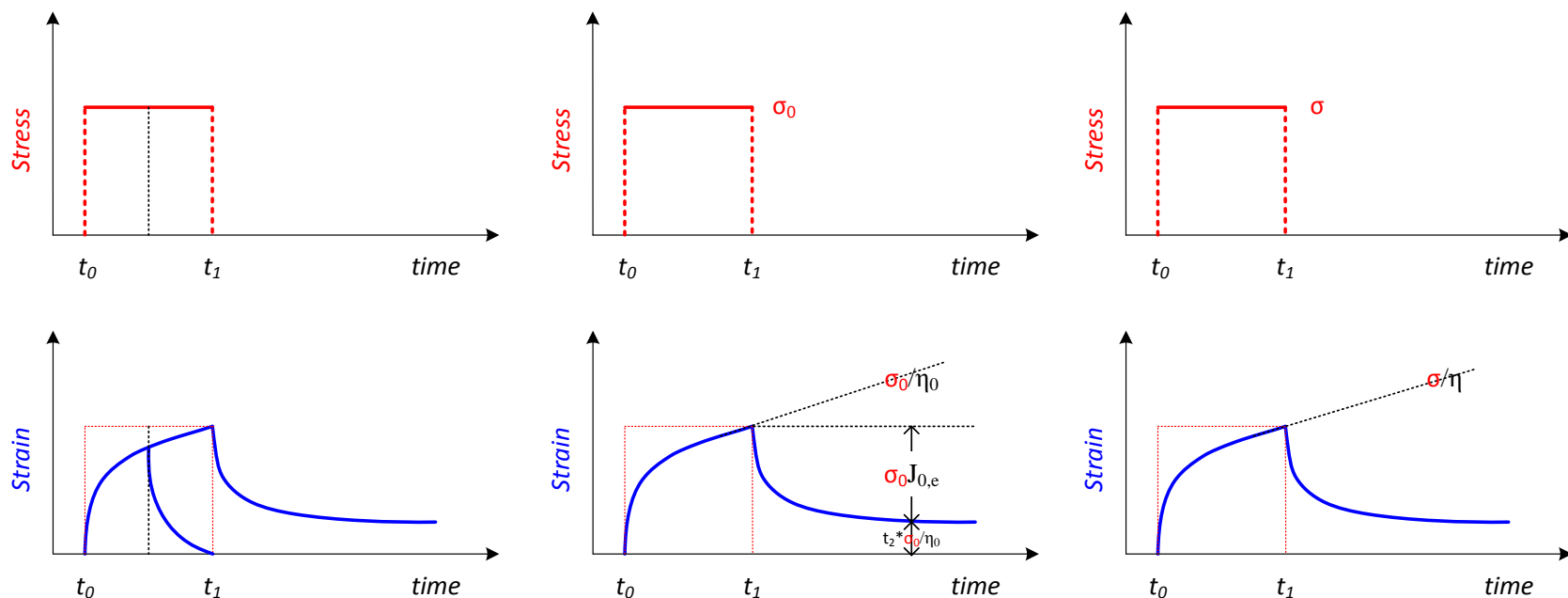


线性、非线性黏弹性测量实践

# 阶跃、流动测试设置及数据分析

# 蠕变及回复

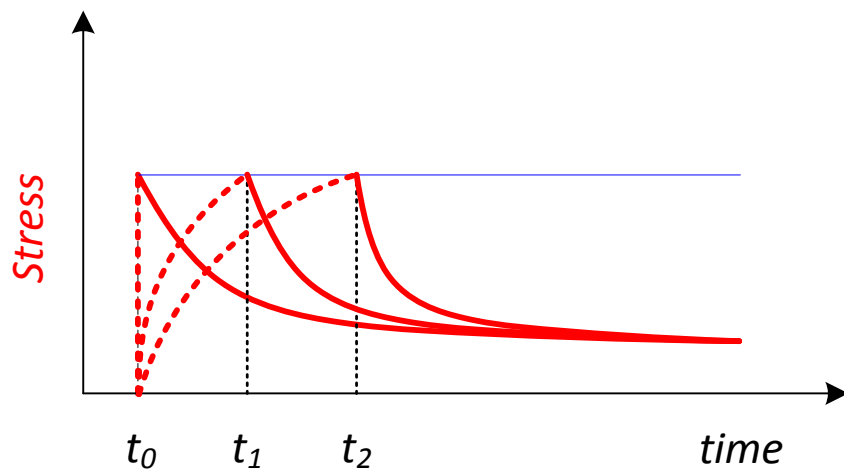
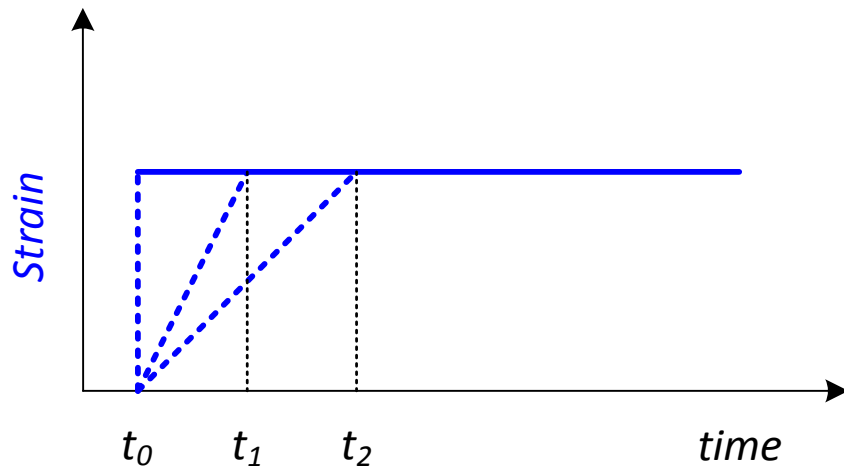
- 蠕变及回复持续时间设置和数据分析处理



- 持续时间须保证稳态达到（斜率几乎不变或几乎等于0）
- 数据分析处理要检验设置应力是否在线性区

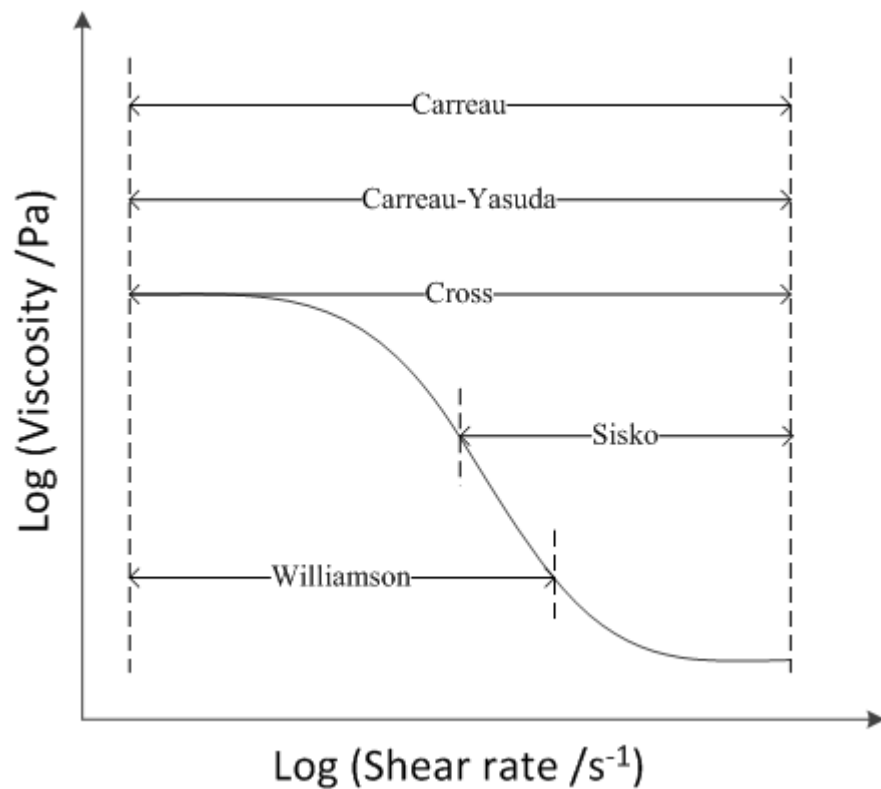
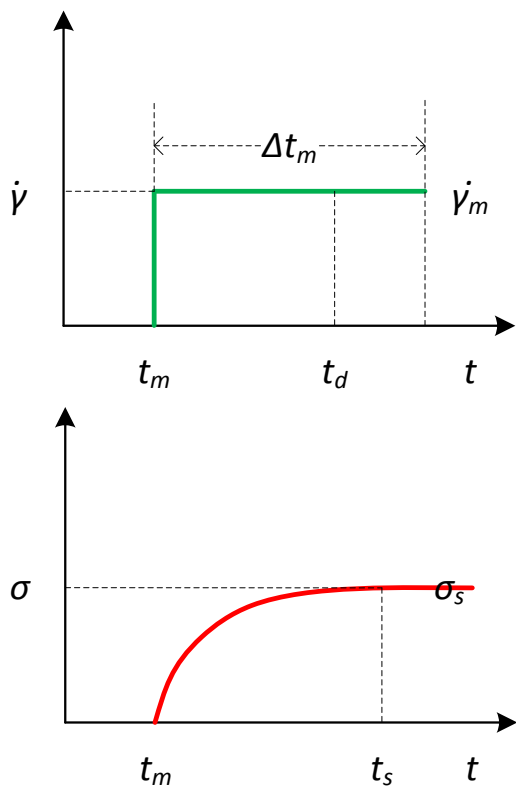
# 应力松弛

- 应力松弛持续时间设置和数据分析处理
  - 步阶应变是否在线性区
  - 步阶应变达到的时刻才为松弛开始
  - 持续时间是否够长以保证松弛达到稳态
  - 测量扭矩是否接近仪器极限产生假稳态现象



# 流动测试

- 稳态测试是否达到真实的流动稳态
- 拟合所选模型须与流动曲线轮廓特征一致



# 振荡原始数据处理—傅立叶变换

# 动态振荡实时原始信号-时域谱

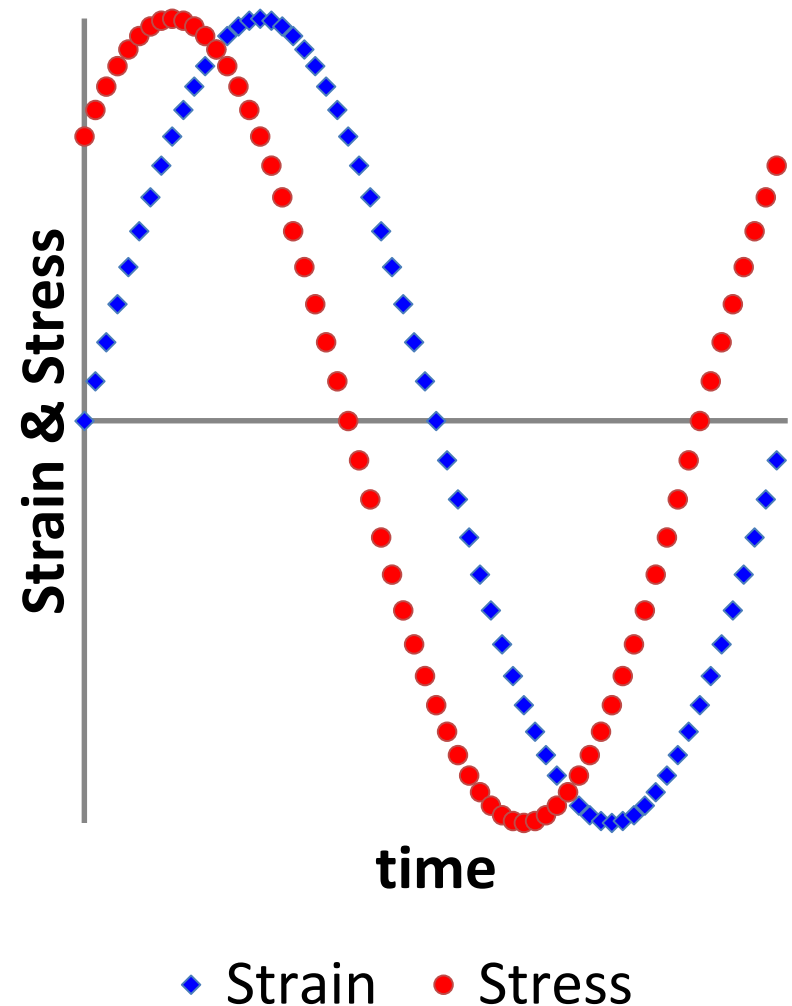
- 在动态振荡量测中，施加的应变刺激和量测的应力响应实际是一对离散的数组 (时域谱)

$$\gamma(n) = \{\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n, \dots, \gamma_N\}$$

$$\gamma_n = \gamma_0 \sin(\omega n \Delta t)$$

$$\Delta t = 2\pi / \omega N$$

$$\sigma(n) = \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n, \dots, \sigma_N\}$$



# 时域谱到频域谱转换

时域谱—离散数组信号

离散信号数组	
时刻	信号值
$1 * \Delta t$	$S_1$
$2 * \Delta t$	$S_2$
...	...
$n * \Delta t$	$S_n$
...	...
$N * \Delta t$	$S_N$

频域谱—经过傅里叶变换得到

- 离散时域谱 $S(n)$ 通过Fourier

$$\text{变换}(S(n) = \frac{1}{N} \sum_1^N s(n) e^{\frac{-2\pi nki}{N}})$$

转换为频域谱，即波形函数的振幅和相位对频率关系

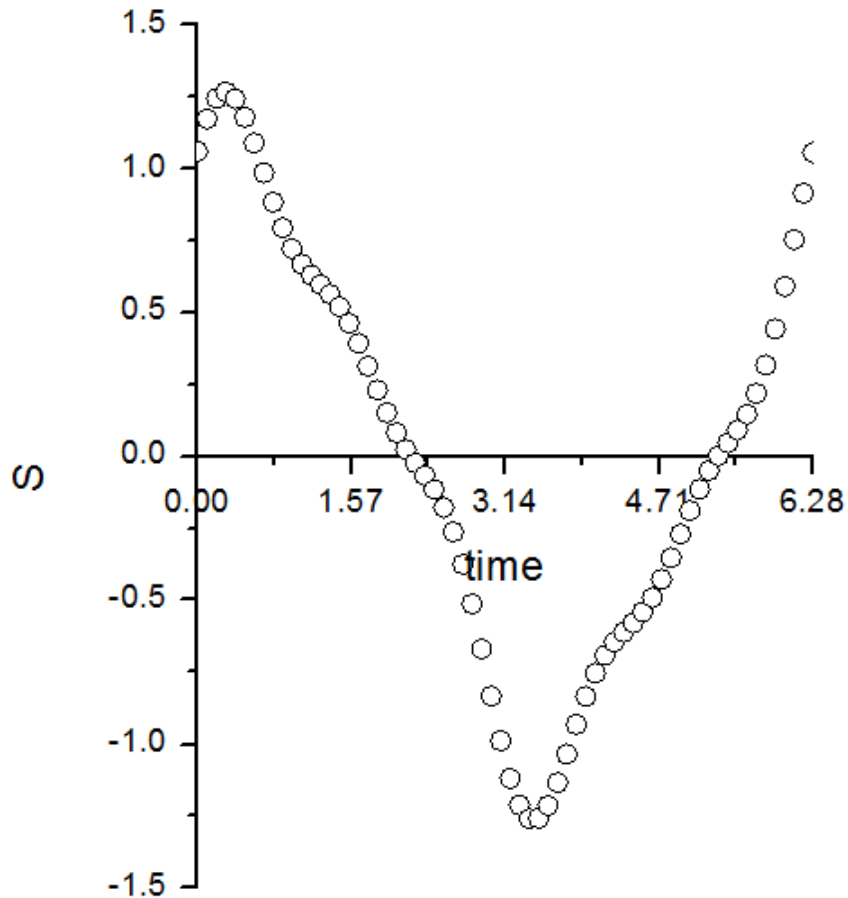
$$- S(t) = \sum [S_{0,k} \sin(k\omega t + \delta_k)]$$

$$- S_{0,k} \sim k\omega$$

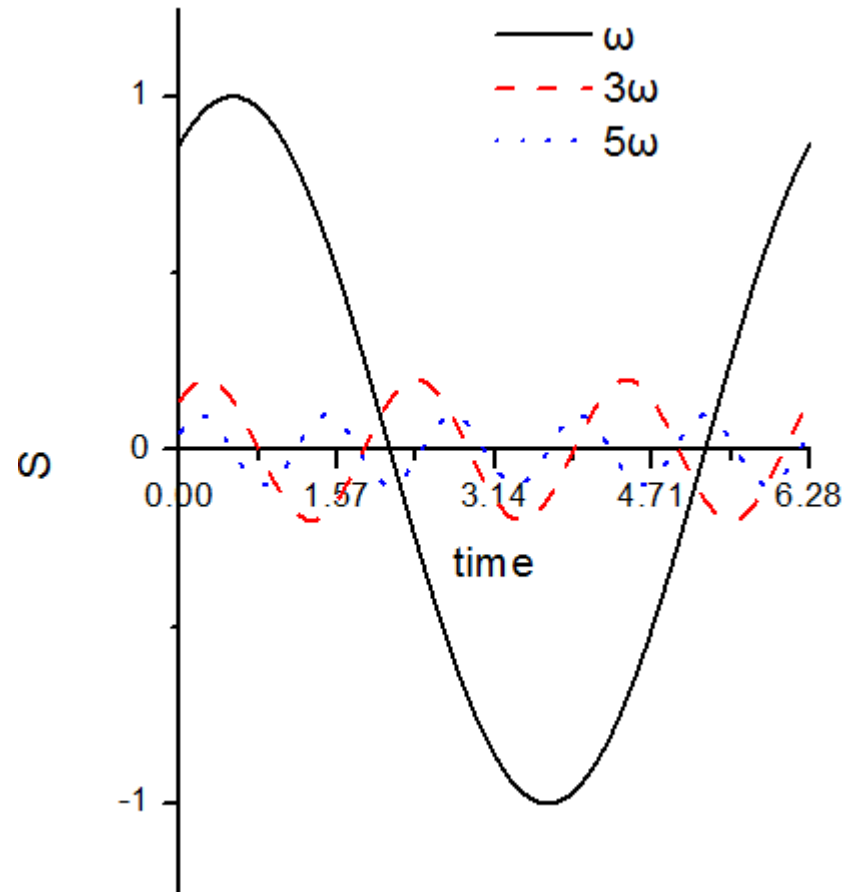
$$- \delta_k \sim k\omega$$

# 傅里叶变换

- 离散信号

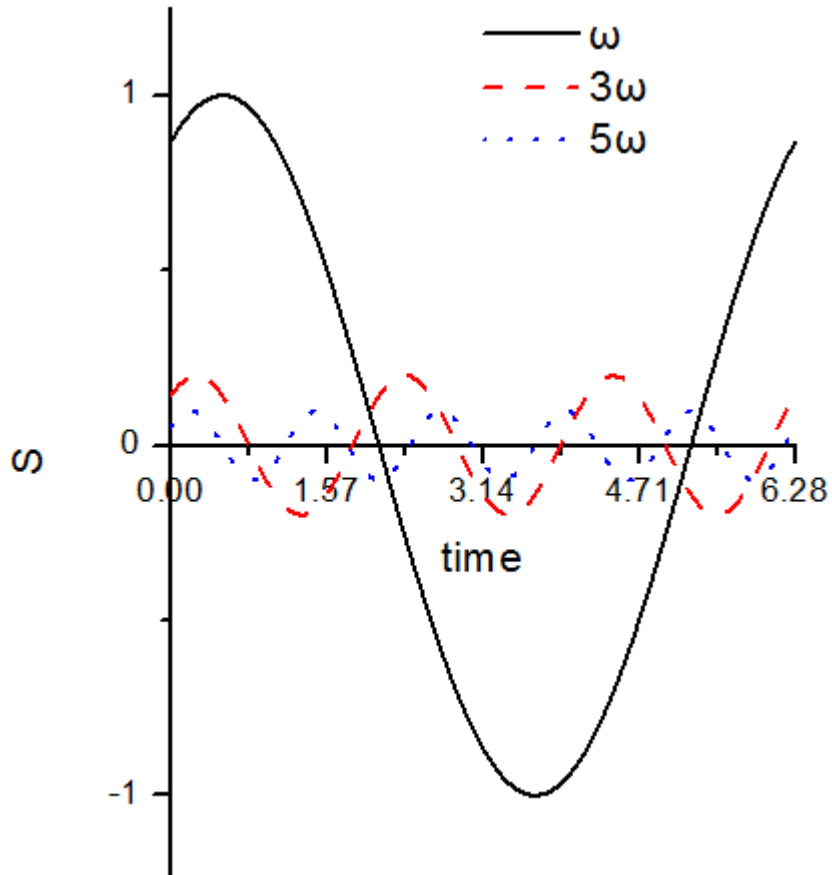


- 傅里叶变换处理

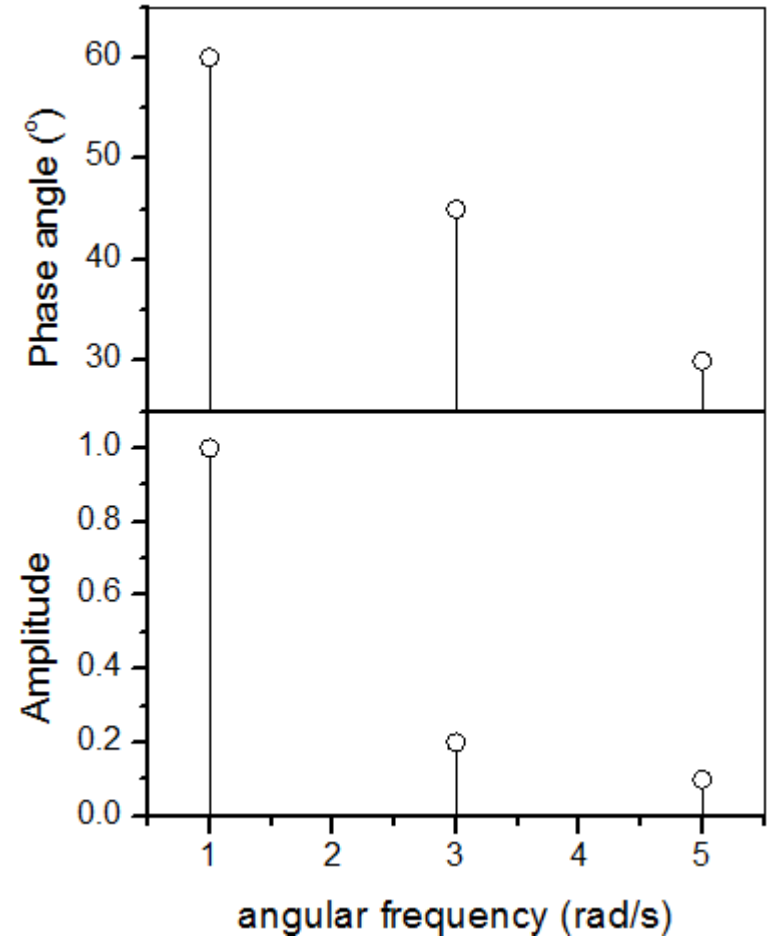


# 傅里叶变换结果呈现

- 时域谱



- 频域谱



# 振荡测试数据处理 (傅立叶变换方法)

应变信号处理结果

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_1 \sin(\omega t + \delta_{\gamma,1}) \\ &+ \gamma_2 \sin(2\omega t + \delta_{\gamma,2}) \\ &+ \gamma_3 \sin(3\omega t + \delta_{\gamma,3}) + \dots \\ &+ \gamma_n \sin(n\omega t + \delta_{\gamma,n}) + \dots\end{aligned}$$

若控应变测试, 则

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_1 \sin(\omega t + \delta_{\gamma,1}) \\ \gamma_{n>1} &= 0\end{aligned}$$

应力信号处理结果

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_1 \sin(\omega t + \delta_{\sigma,1}) \\ &+ \sigma_2 \sin(2\omega t + \delta_{\sigma,2}) \\ &+ \sigma_3 \sin(3\omega t + \delta_{\sigma,3}) + \dots \\ &+ \sigma_n \sin(n\omega t + \delta_{\sigma,n}) + \dots\end{aligned}$$

若控应力测试, 则

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_1 \sin(\omega t + \delta_{\sigma,1}) \\ \sigma_{n>1} &= 0\end{aligned}$$

# 振荡测试数据处理 (傅立叶变换方法)

- 小振幅振荡剪切 (SAOS, 以应变控制为例)

$$\gamma = \gamma_1 \sin(\omega t + \delta_{\gamma,1})$$

$$\sigma = \sigma_1 \sin(\omega t + \delta_{\sigma,1})$$

$$\gamma_0 = \gamma_1, \sigma_0 = \sigma_1, \delta = \delta_{\sigma,1} - \delta_{\gamma,1}$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta, G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

# 振荡测试数据处理 (傅立叶变换方法)

- 大振幅振荡剪切 (LAOS, 以应变控制为例)

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t + \delta_\gamma)$$

$\sigma$

$$= \sigma_1 \sin(\omega t + \delta_{\sigma,1}) + \sigma_3 \sin(3\omega t + \delta_{\sigma,3}) + \sigma_5 \sin(5\omega t + \delta_{\sigma,5}) + \dots$$

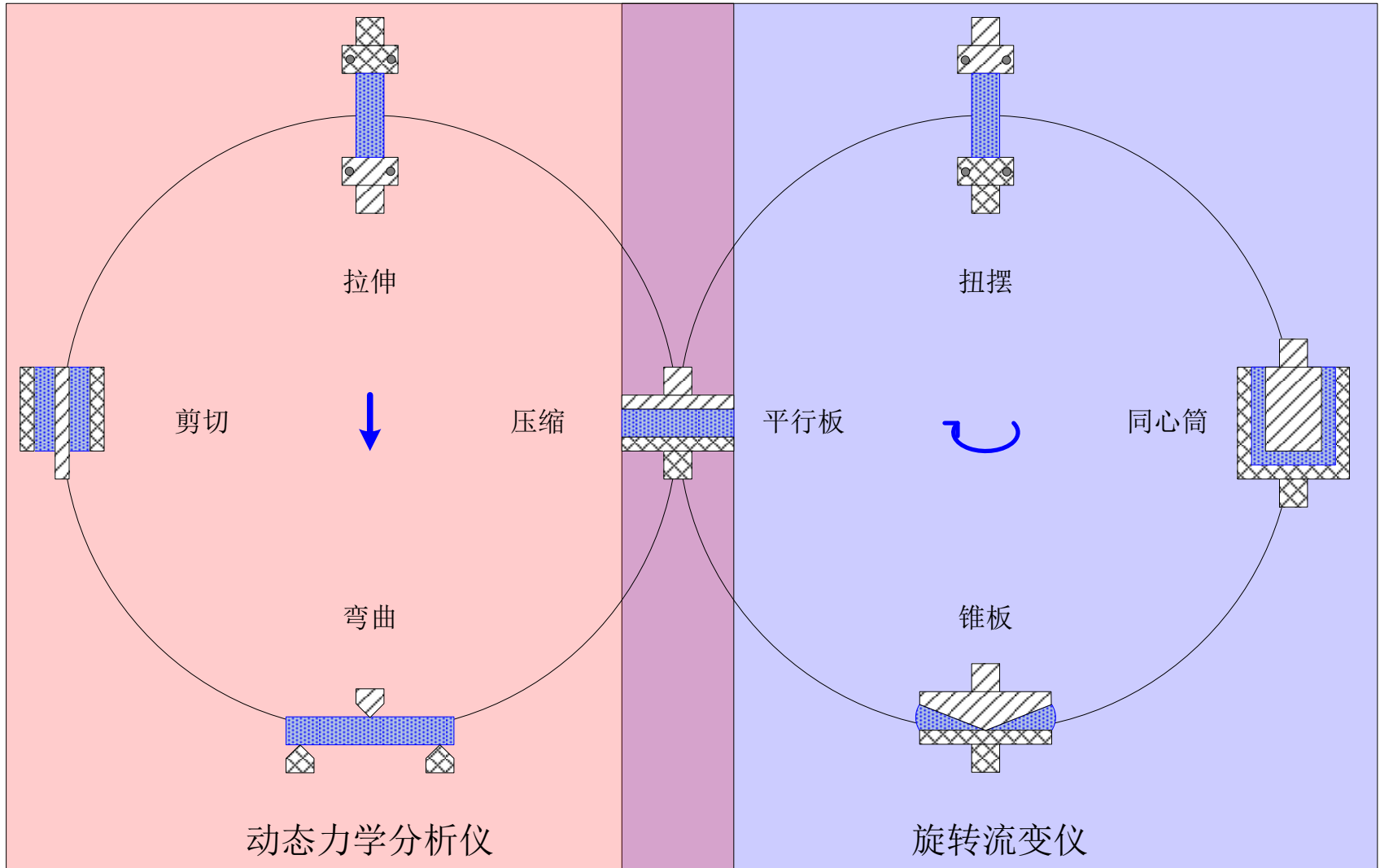
$$\delta_n = \delta_{\sigma,n} - \delta_\gamma; I_{n/1} = \frac{\sigma_n}{\sigma_1}; I_{3/1}, I_{5/1}, \dots$$

$$G'_n = \frac{\sigma_n}{\gamma_0} \cos \delta_n, G''_n = \frac{\sigma_n}{\gamma_0} \sin \delta_n; G'_1, G''_1; G'_3, G''_3; G'_5, G''_5; \dots$$

线性、非线性黏弹性测量实践

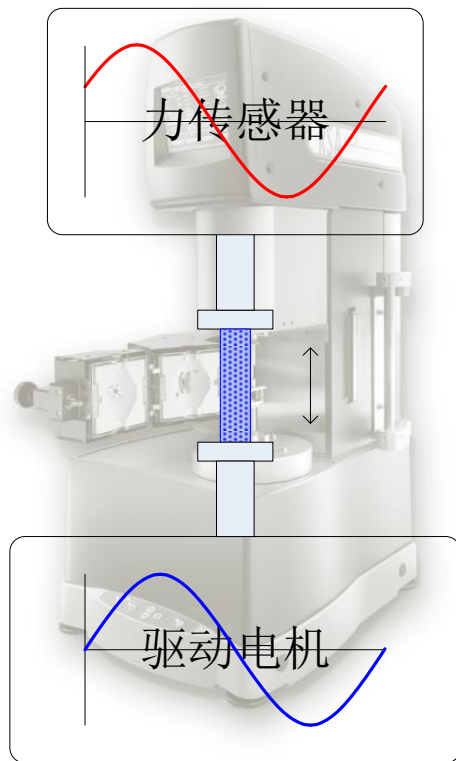
# 黏弹性测试仪器的选择

# 变形的仪器实现

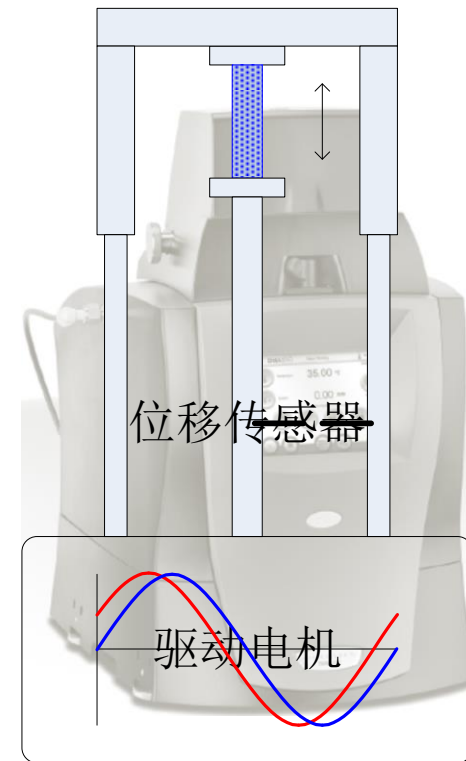


# 黏弹分析仪-动态力学分析仪

- 应变控制型（双头或电机传感器分离型）

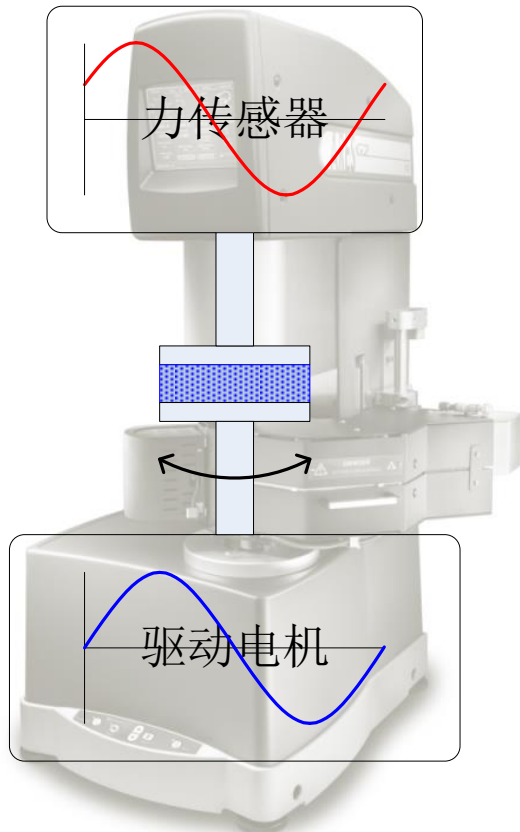


- 应力控制型（单头或电机传感器整合型）

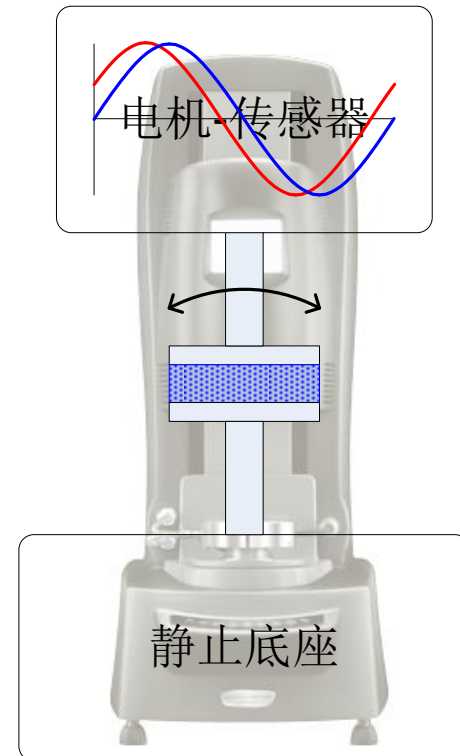


# 黏弹分析仪-“旋转”流变仪

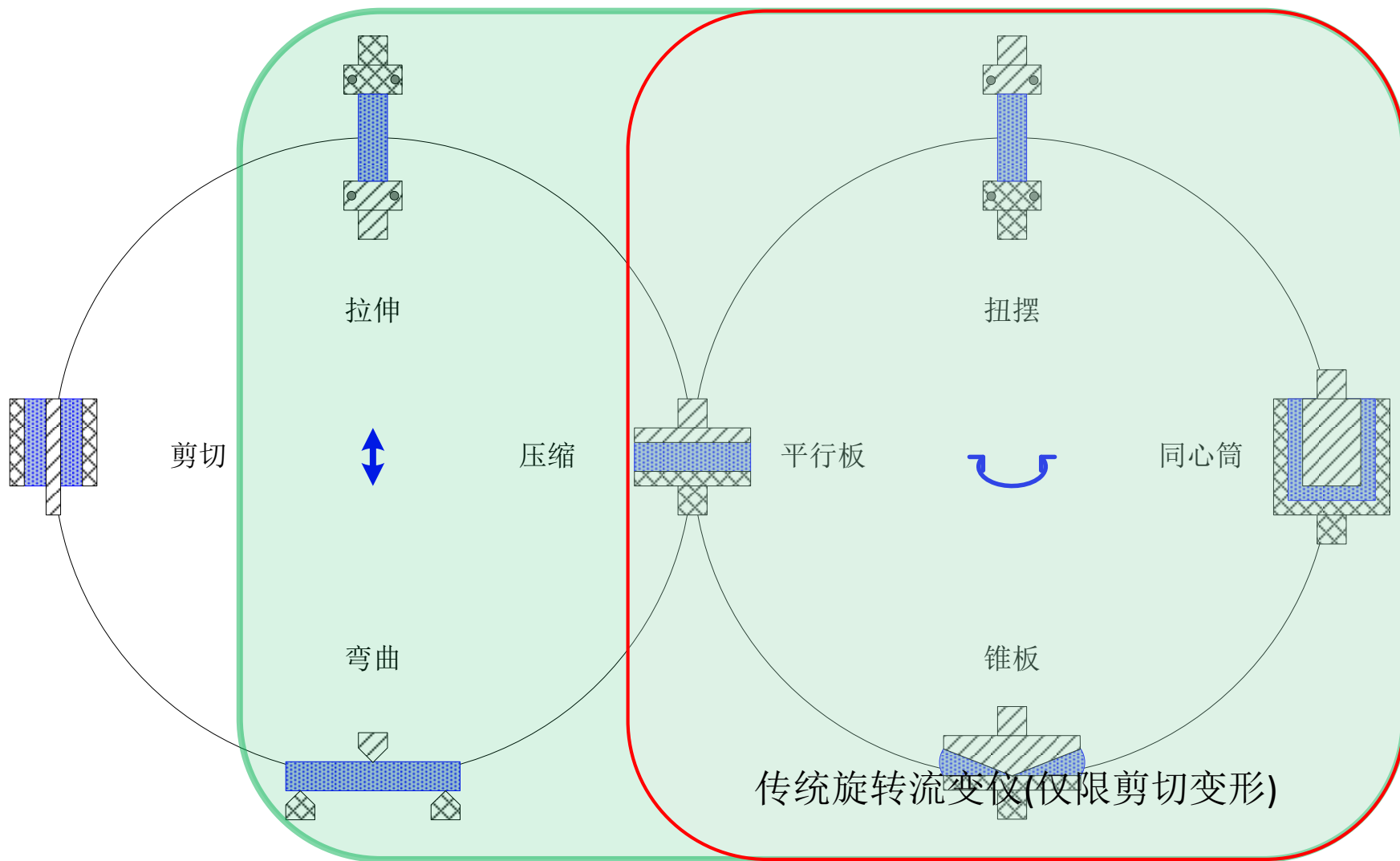
- 应变控制型（双头或电机传感器分离型）



- 应力控制型（单头或电机传感器整合型）



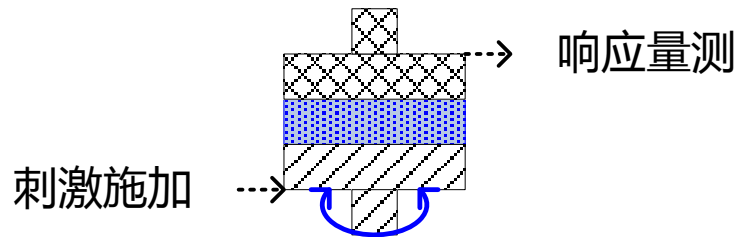
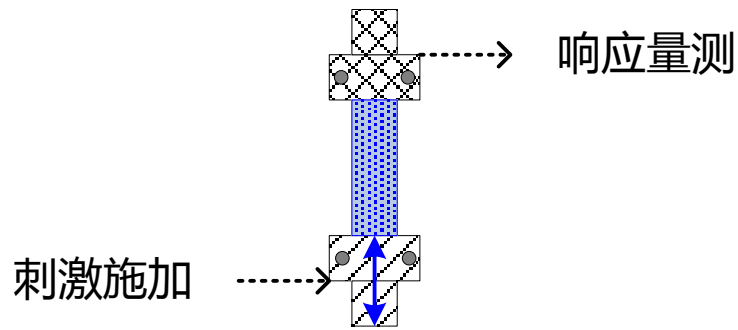
# TA流变仪功能范畴



# 流变仪的结构差异

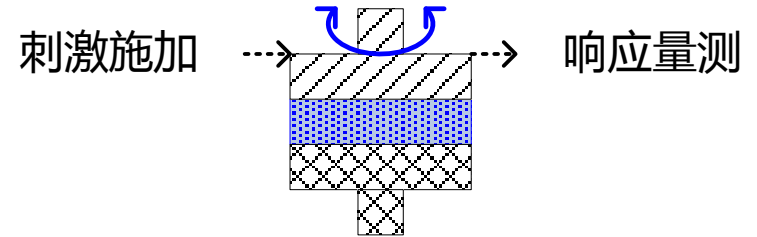
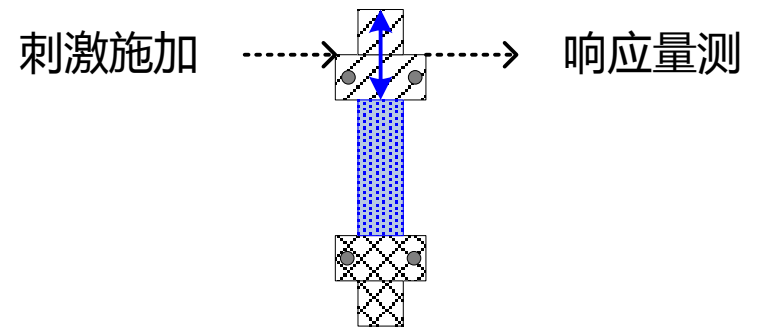
- 应变控制型

- 刺激施加与响应量测分布在两个夹具上实现

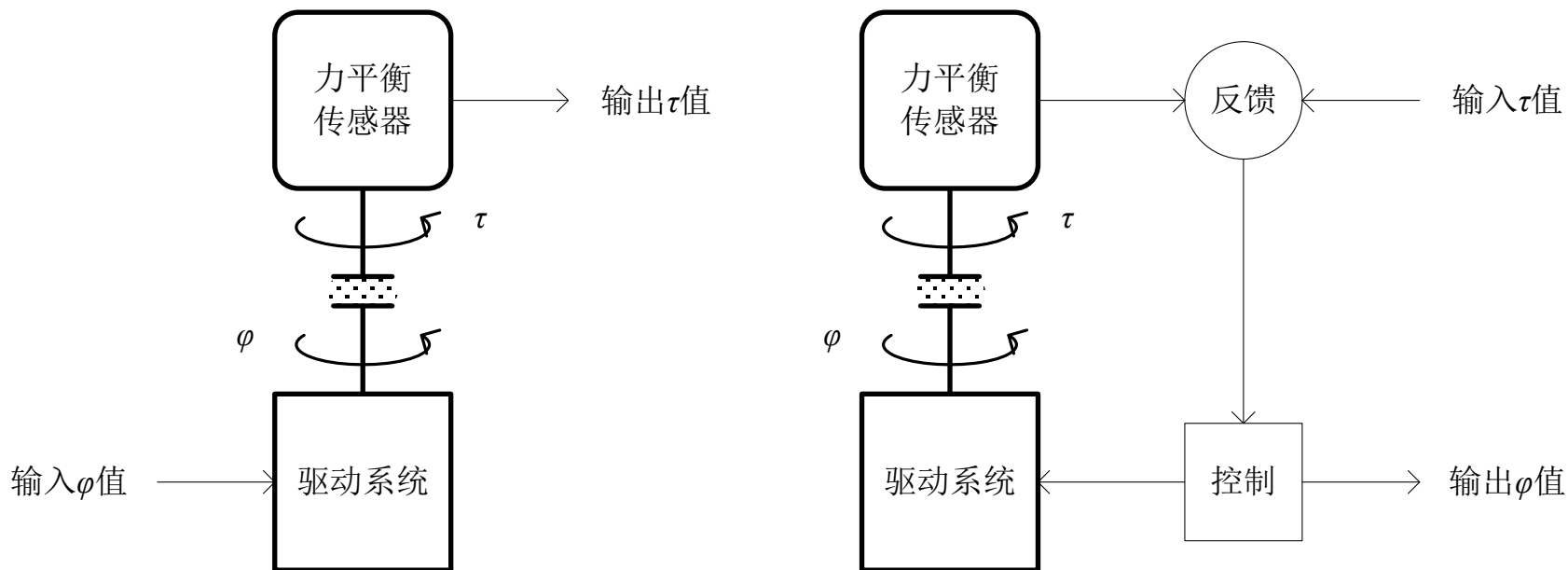


- 应力控制型

- 刺激施加与响应量测分布在同一夹具上实现

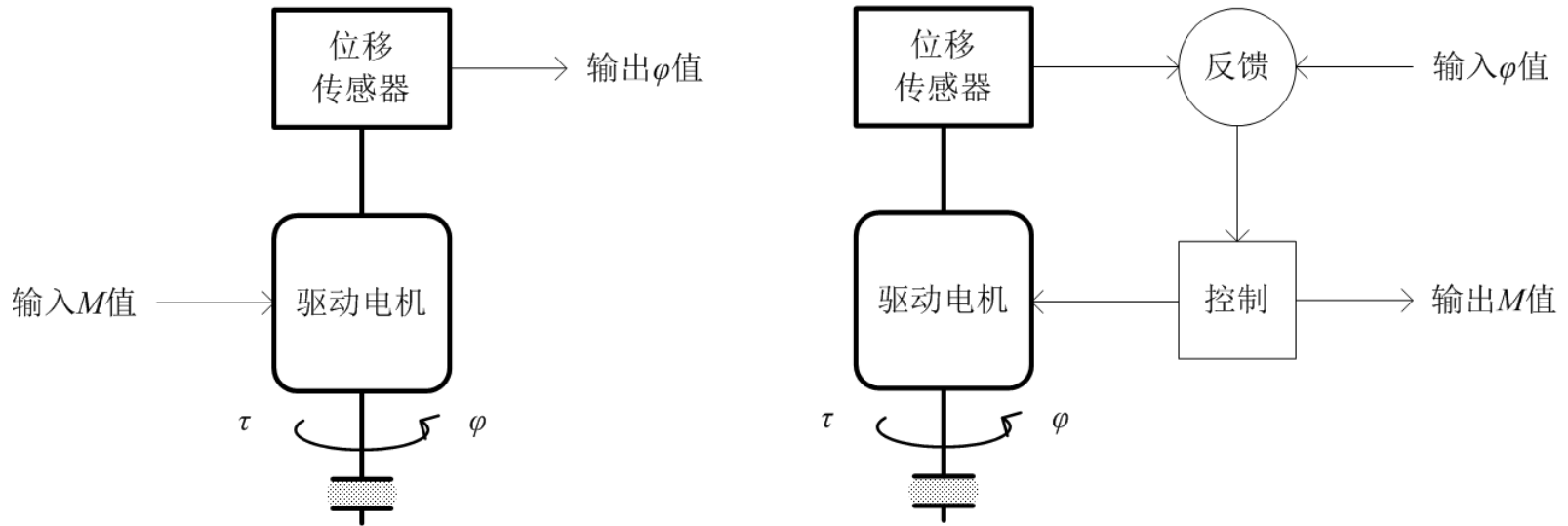


# 应变控制型工作原理



- 力在静止头上量测，因此，量测的力为纯粹的样品响应

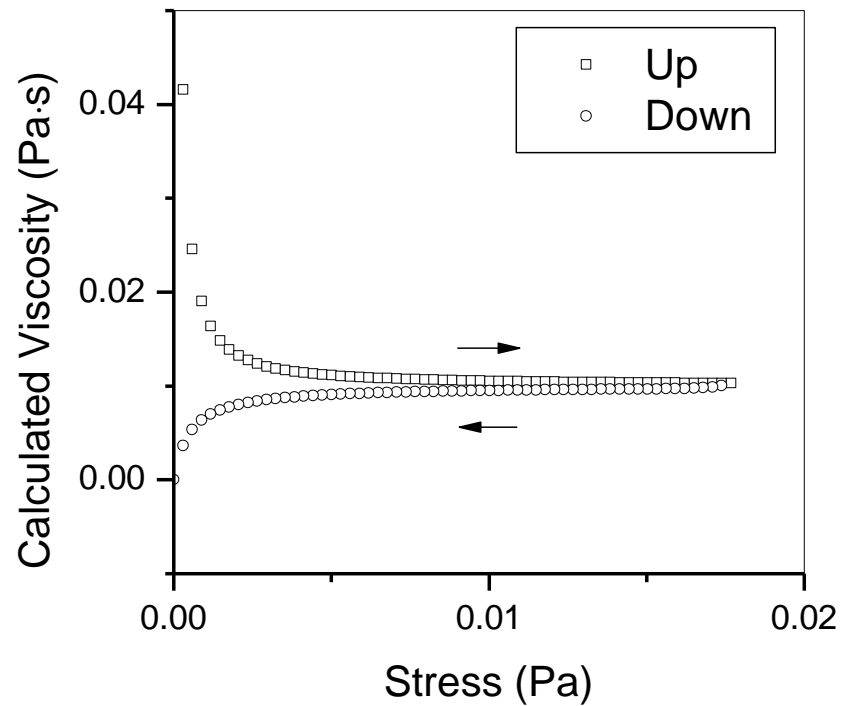
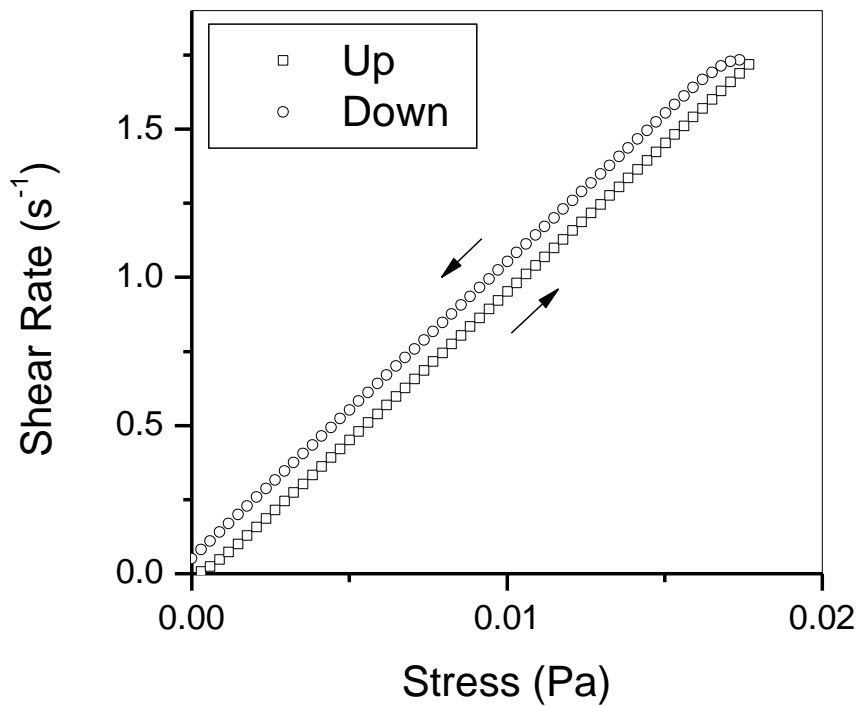
# 应力控制型工作原理



- 由于力(扭矩)是在运动头上“量测”，因此，轴承摩擦、系统惯量(非匀速运动情况)成为不可避免的测量噪音

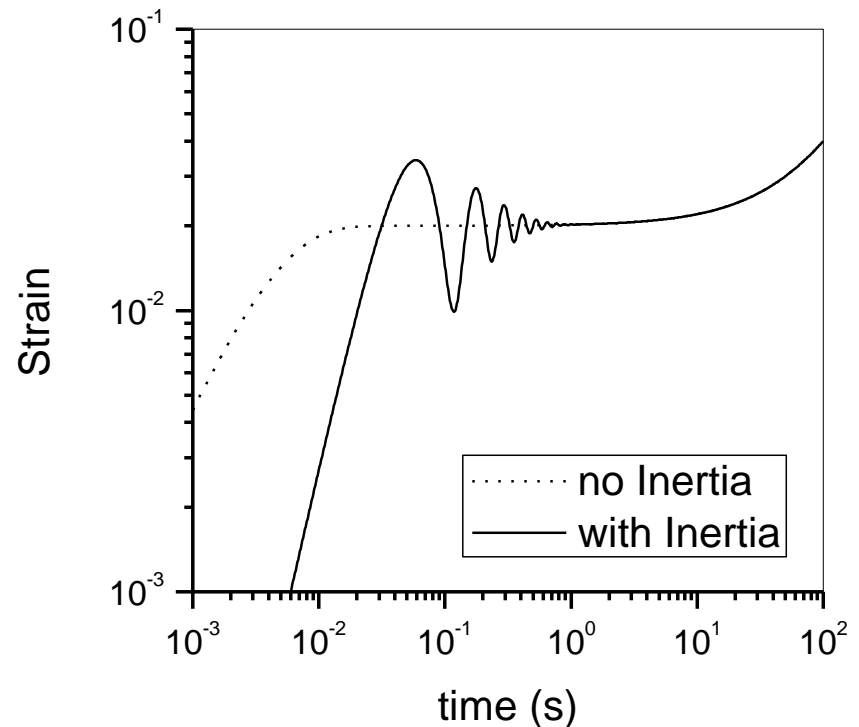
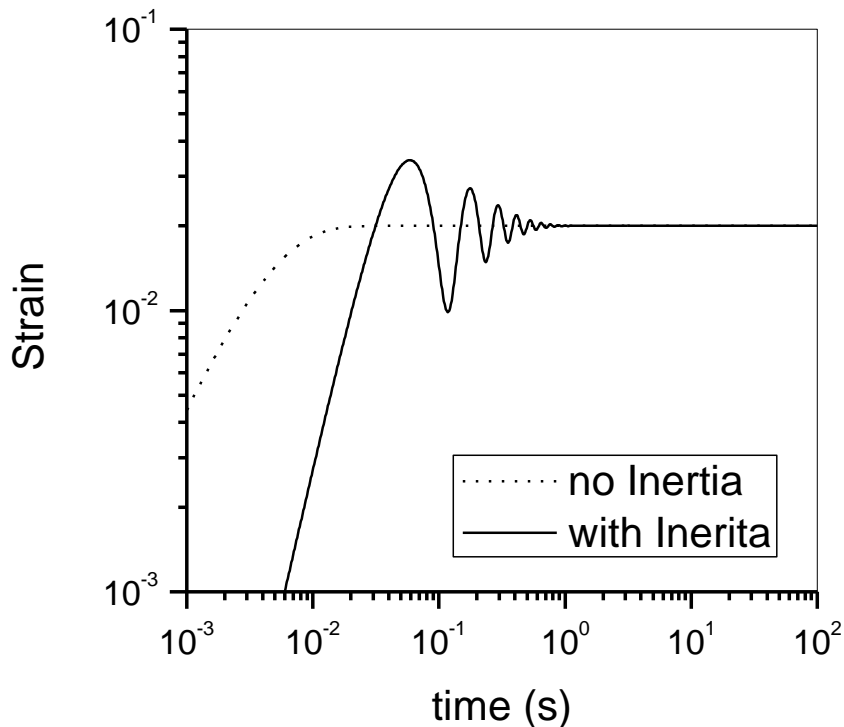
# 系统惯量对流动测试的影响

- 应力/速率斜坡—惯性效应易造成假触变环



# 系统惯量对蠕变测试的影响

- 恒应力—惯性会造成蠕变起始出现“诡异”的振荡现象



# 系统惯量对振荡测试的影响

- $\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \rightarrow \varphi^* = \frac{\gamma_0}{K_\gamma} e^{i\omega t}$

- $\tau_m^* = \tau_s^* + \tau_I^*$

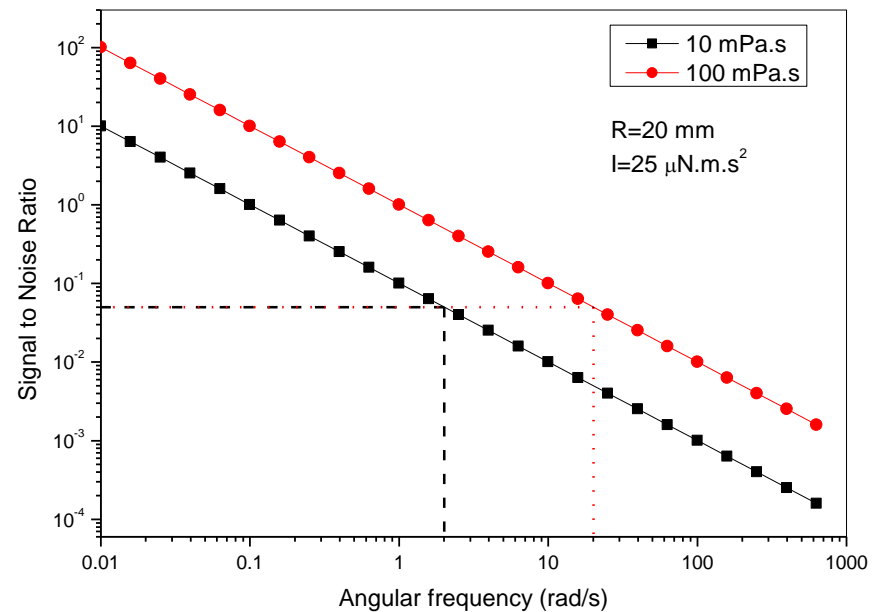
- $\tau_I^* = I \frac{d^2 \varphi^*}{dt^2} = -I\omega^2 \frac{\gamma^*}{K_\gamma}$

- $\tau_m^* = \frac{\sigma_m^*}{K_\sigma} = \frac{G_m^* \gamma^*}{K_\sigma}$

- $\tau_s^* = \frac{\sigma_s^*}{K_\sigma} = \frac{G_s^* \gamma^*}{K_\sigma}$

- 信噪比 =  $\frac{|\tau_s^*|}{|\tau_I^*|} = \frac{|G_s^* \gamma_0 / K_\sigma|}{I \omega^2 \gamma_0 / K_\gamma} = \frac{|\eta^*|}{I \omega} \cdot \frac{K_\gamma}{K_\sigma}$

- 信噪比 =  $\frac{|\eta^*|}{I \omega} \cdot \frac{K_\gamma}{K_\sigma}$



- 样品黏度越低，实际有效频率越低 (信噪比低于0.05即无效)

# 黏弹性测试仪器的选择原则

- 控应力测试如蠕变及回复、流动应力扫描和控应力振荡原则上应选用应力控制型
- 控应变测试如应力松弛、应力增长、流动速率扫描/斜坡和控应变振荡原则上应选用应变控制型
- 非线性测试尤其需要按照上述两原则执行
- 低黏度样品的高频振荡应尽可能选用应变控制型或低惯量的应力控制型执行

线性、非线性黏弹性测量实践

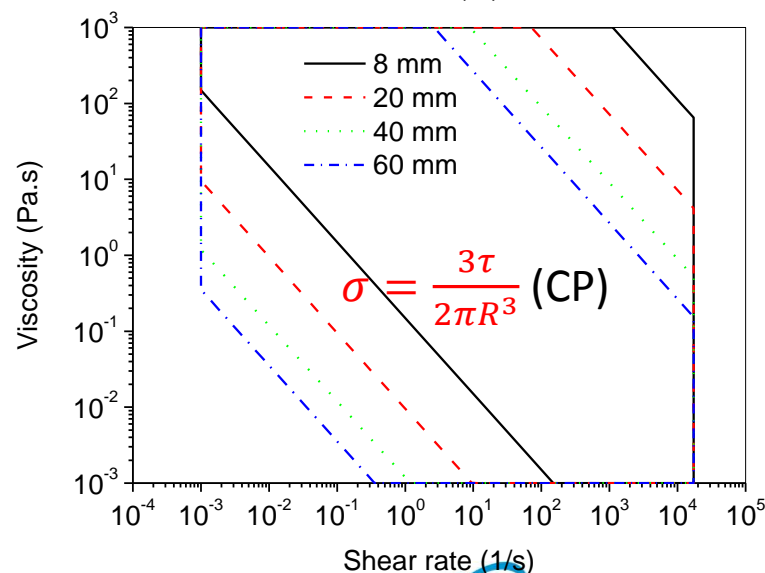
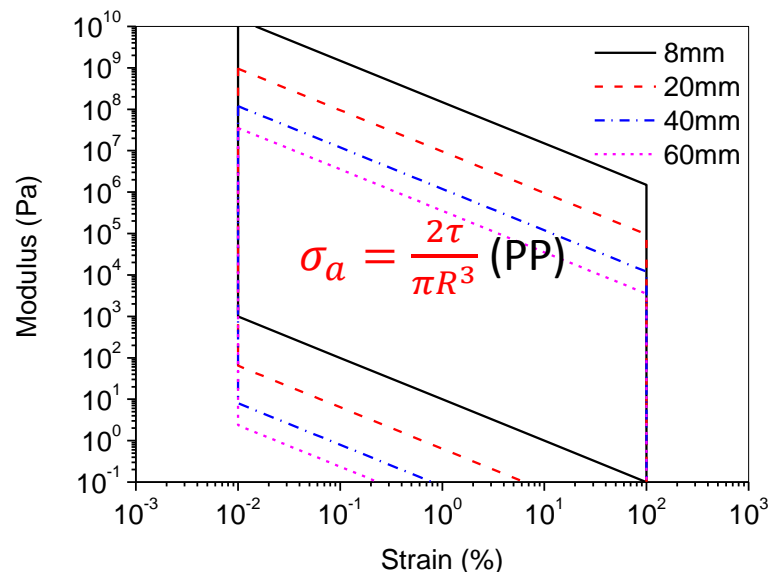
# 黏弹性测试的夹具选择

# 测量夹具选用原则 I 几何场原则

- **锥板**流场均一，不仅适用于线性黏弹性测量，还使用于非线性黏弹性测量
- **平行板**流场存在径向线性依赖性，因此，原则上只适用于线性黏弹性测量
- **同心圆筒**流场亦为非均一场，原则上也只适用于线性黏弹性测量
- 若执行的是**线性黏弹性**测试，可考虑优先选用平行板夹具(样品加载方便且允许变温和控制轴向力)
- 若执行的是非线性测试如**非牛顿流体**的黏度测量或**大振幅非线性**测试等，原则上应选用流场均一的**锥板**

# 测量夹具选用原则 II 几何尺寸选择

- 低黏度、低模量样品应选用大半径夹具
  - 若扭矩过小(常规测试建议不小于 $1\mu\text{N.m}$ )，则应更换大半径夹具
- 高黏度、高模量样品应选用小半径夹具
  - 若扭矩接近仪器扭矩上限( $200\text{mN.m}$ )，则应更换小半径夹具



# 测量夹具选用原则 III & IV

- 悬浮体系或模量 $10^6 \sim 10^8$  Pa的样品应选择特殊或糙面夹具避免壁滑移
- 模量 $> 10^8$  Pa的样品应选用动态力学夹具如拉伸、弯曲和扭摆夹具进行紧固后进行测量
- 在应力控制型设备上，由于系统和夹具存在惯性效应，执行非稳态测试如蠕变与回复、流动斜坡、高频振荡等，应尽可能选用低惯量的轻质夹具如铝合金、塑料夹具等（\*稳态速率扫描属于稳态测试，不受该原则限制）

# 现场实践

# 现场实践示例

- 试用不同的坐标刻度呈现常见的各种流变图形
- 试用商业软件计算离散谱和连续谱及线性黏弹性变换

- 尝试在Origin软件中按如下算法计算松弛谱

$$H(\tau) = G' \left[ d \log G' / d \log \omega - \frac{1}{2} (d \log G' / d \log \omega)^2 - (1/4.606) d^2 \log G' / d (\log \omega)^2 \right] \Big|_{1/\omega = \tau/\sqrt{2}}$$

- 试用商业软件执行时温叠加和时温变换