

Principles and Application of Fourier Transform Rheology in the Identification of Polymer Alloys

Mohammad Hossein Jandaghian*, Yasaman Maddah, Ehsan Nikzinat,
Maryam Masoori, Abdolhannan Sepahi, and Reza Rashedi

Research and Development Center, Jam Petrochemical Company, Pars Special
Economic Energy Zone, Postal Code 75118-11368, Asaluyeh, Bushehr, Iran

Received: 23 February 2021, Accepted: 7 August 2021

Abstract

Today, almost all polymer researchers use rheological methods to identify the microstructure of various polymer systems. One of the most popular and widely used methods is the small amplitude oscillatory shear (SAOS) test. SAOS provides a set of valuable information about the microstructure of polymeric materials. Various materials in this test are examined only in the linear viscoelastic region (LVR). However, polymer melts (raw, alloy, composite, etc.) are exposed to a much higher shear rate in processing methods. Therefore, the study of the non-linear behavior of polymers is of particular importance. Fourier transform rheology (FT rheology) is one of the most advanced methods for identifying the microstructure of polymers. The use of large amplitude oscillatory shear (LAOS), which leads to departure from the LVR, is the basis of the method. The stress response to this large deformation has the basic harmonics and involves higher odd harmonics that complicate the response form. In this method, the Fourier transform technique is used to convert a complex response in the time domain to a simple response in the frequency domain. The mentioned response contains valuable information about the microstructure of materials, which is impossible to extract (with this high accuracy) from the output responses in the LVR.

Key Words

rheology,
Fourier transform,
polymeric alloy,
viscoelastic,
nonlinear

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

اصول و کاربرد رئولوژی تبدیل فوری در شناسایی آلیاژهای پلیمری

بسپارش

فصلنامه علمی

سال دوازدهم، شماره ۱

صفحه ۳۵-۲۵، ۱۴۰۱

ISSN: 2252-0449

محمدحسین جندقیان*، یاسمن مداح، احسان نیک‌زینت، مریم ماسوری، عبدالحنان سپاهی، رضا راشدی
بوشهر، عسلویه، منطقه ویژه اقتصادی انرژی پارس، شرکت پتروشیمی جم، واحد پژوهش و توسعه،

کدپستی ۷۵۱۱۸-۱۱۳۶۸

دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۵/۱۶

امروزه، تقریباً اغلب پژوهشگران پلیمری از روش‌های رئولوژی برای شناسایی ریزساختار انواع سامانه‌های پلیمری بهره می‌برند. از معروف‌ترین و کاربردی‌ترین این روش‌ها، برش نوسانی دامنه کوتاه (SAOS) برای مذاب‌های پلیمری است که اطلاعات بسیار ارزشمندی از ریزساختار ماده بررسی شده در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد. مواد گوناگون در این آزمون، صرفاً در ناحیه گرانروکشسان خطی بررسی می‌شوند. اما در واقعیت، پلیمرها (خام، آلیاژی، کامپوزیتی و غیره) در اکثر روش‌های شکل‌دهی در معرض برش‌های بسیار بیشتر از ناحیه گرانروکشسان خطی قرار می‌گیرند. بدین دلیل، بررسی رفتار غیرخطی پلیمرها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. رئولوژی تبدیل فوری، یکی از به‌روزترین روش‌های شناسایی ریزساختار پلیمرهاست. استفاده از تغییر شکل‌های نوسانی بزرگ که به خروج از ناحیه گرانروکشسان خطی منجر می‌شود، اساس روش رئولوژی تبدیل فوری است. پاسخ تنش به این تغییر شکل‌های بزرگ، افزون بر هارمونی اصلی، شامل هارمونی‌های فرد بالاتر نیز شده که این مسئله به پیچیده‌شدن شکل پاسخ منجر می‌شود. در روش رئولوژی تبدیل فوری، برای بررسی پاسخ یادشده از تبدیل پاسخی پیچیده در حوزه زمان به پاسخی ساده در حوزه بسامد استفاده می‌شود. این پاسخ دارای اطلاعات بسیار ارزشمندی درباره ریزساختار ماده است که استخراج این اطلاعات از پاسخ‌های خروجی دستگاه در دامنه گرانروکشسان خطی (با این دقت) امکان‌پذیر نیست.

چکیده



محمدحسین جندقیان



یاسمن مداح



احسان نیک‌زینت



مریم ماسوری



عبدالحنان سپاهی



رضا راشدی

واژگان کلیدی

رئولوژی،
تبدیل فوری،
آلیاژ پلیمری،
گرانروکشسان،
غیرخطی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.jandaghiyan@aut.ac.ir

اندازه‌گیری‌های خواص رئولوژیکی پلیمرها به‌طور معمول در میدان‌های کششی یا برشی و در محدوده گرانروکشسان خطی یا غیرخطی انجام می‌شوند. محدوده گرانروکشسان خطی به‌عنوان محدوده‌ای تعریف می‌شود که پاسخ ماده به اعمال کرنش مشخص، متناسب با دامنه تغییر شکل (در یک جسم کشسان) یا دامنه سرعت تغییر شکل (در یک جسم گرانرو) باشد. این تناسب‌ها برای محدوده غیرخطی از بین می‌روند. از این رو، معمول‌ترین روش انجام آزمون‌های رئولوژیکی، اندازه‌گیری در دامنه گرانروکشسان خطی و بررسی توابع فرایندی به‌عنوان تابعی از بسامد یا دماست. اما از دیدگاه کاربردی، پلیمرها در اکثر فرایندهای شکل‌دهی، رفتارهای گرانروکشسانی غیرخطی بروز می‌دهند. این مسئله بدان علت است که مقدار برش واردشده به نمونه در اغلب فرایندهای شکل‌دهی پلیمرها به‌اندازه‌ای زیاد است که ریزساختارهای درونی نمونه‌ها را دچار دگرگونی می‌کند [۱].

بدین ترتیب، مشخص است که عموماً شرایط واقعی رئولوژیکی فراوری پلیمرها، غیرخطی و گذراست. همچنین، تحلیل‌های رئولوژیکی در ناحیه گرانروکشسان خطی، قابلیت پیش‌بینی دقیق رفتار مواد پلیمری را طی فرایندهای شکل‌دهی ندارند. تمام این‌ها بدین معنی است که در هنگام فراوری پلیمرها، افزون بر نقض رابطه ساده تغییر شکل و تنش، رفتار وابسته به زمان پلیمرها نیز به پیچیدگی‌های پاسخ افزوده می‌شود. بنابراین، نیاز به روشی رئولوژیکی تا حد امکان ساده ولی دقیق، حساس و وابسته به زمان در ناحیه غیرخطی کاملاً حس می‌شود [۲،۳].

برای پاسخگویی به چالش فوق، راهکاری بسیار کارا و ساده به نام آزمون رئولوژی تبدیل فوری پیشنهاد شده است. مبنای این روش بر ایجاد تغییر شکل‌های بزرگ و متناوب درون سامانه و سپس دنبال کردن پاسخ تنش ماده استوار است. پاسخ تنش به یک تغییر شکل سینوسی بزرگ، شکل ساده کسینوسی شناخته‌شده را ندارد و شامل هارمونی‌های فرد بالاتر نیز می‌شود. این پاسخ بسیار پیچیده و تحلیل‌ناپذیر در دامنه زمان را می‌توان با کمک روش تبدیل فوری به دامنه بسامد برد و به راحتی تفسیر کرد [۴]. هدف اصلی در این مقاله، معرفی روش رئولوژی تبدیل فوری به کمک انجام آزمون‌های نوسانی دامنه‌بلند (LAOS) است. پس از آشنایی با اصول این روش، دستگاهوری لازم برای انجام این آزمون بررسی و در نهایت به کاربرد آن در شناسایی آلیاژهای پلیمری پرداخته می‌شود.

اصول نظری

رئولوژی را می‌توان به‌طور ساده، علمی نامید که به دنبال رابطه میان جابه‌جایی‌های برشی (یا کششی) و تنش (یا گشتاوری) مسبب این جابه‌جایی‌هاست. به‌طور معمول، برای توصیف این توازن از معادلات دیفرانسیل خطی یا غیرخطی استفاده می‌شود. به دلیل نتایج تکرارپذیر، تمرکز اکثر کارهای پژوهشی بر مورد خاصی است که تغییر شکل سینوسی هارمونیک (معادله (۱)) در دامنه خطی به پلیمر اعمال می‌شود [۵،۶]. در این باره که از یک تغییر شکل سینوسی با بسامد مشخص در یک رئومتر صفحه-مخروط یا دوصفحه‌ای موازی استفاده می‌شود، توصیف تنش ایجادشده بسیار ساده است (معادله (۲)) و می‌توان به راحتی آن را درون ساده‌ترین متون رئولوژیکی یافت:

$$\gamma(t) = A_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$\tau(t) = A_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

پاسخ تنش در الگوی خطی را می‌توان به سادگی به مدول‌های حقیقی (G') و موهومی (G'') تبدیل کرد. این مدول‌ها به شدت به ترکیب، ساختار نمونه‌ها، دما و بسامد بستگی دارند. پیروی این پارامترها از خواص نمونه، به شناسایی خواص ساختاری آن مانند زمان آسایش، تبدیل فازی نمونه‌ها و غیره منجر می‌شود.

اما نکته این است، پاسخ تنش تک بسامدی مانند مورد پیش گفته، هنگامی که گرانروی ماده تابعی از سرعت برش باشد (پاسخ گرانروکشسان غیرخطی)، دیگر برقرار نیست. توسعه مدل یادشده هنگامی انجام می‌گیرد که گرانروی پلیمر از سرعت برش (رفتار گرانروکشسان غیرخطی) پیروی کند. این حالت هنگامی رخ می‌دهد که ماده تحت تغییر شکل‌های بسیار بزرگ قرار گیرد. قرارگیری در دامنه تغییر شکل‌های بزرگ و بروز رفتار غیرخطی ماده، اساس رئولوژی تبدیل فوری است [۷]. در حالت قرارگیری در ناحیه گرانروکشسان غیرخطی، نشان داده شده که می‌توان رابطه افت گرانروی با سرعت برش را با یک بسط چندجمله‌ای (با استفاده از مدل قانون توانی، Crue و غیره) تخمین زد. به‌طور کلی انتظار می‌رود، گرانروی پلیمر در سرعت‌های برش زیاد، متحمل تغییر رفتار از نیوتونی به قانون توانی شود [۸،۹]. اگر سرعت برش اعمالی خیلی زیاد نباشد (مانند آزمون‌های LAOS)، گرانروی را می‌توان به‌طور تقریبی با یک بسط چندجمله‌ای، مانند معادله (۳)، نشان داد که در حالت کلی، ثابت‌های آن می‌توانند مختلط باشند:

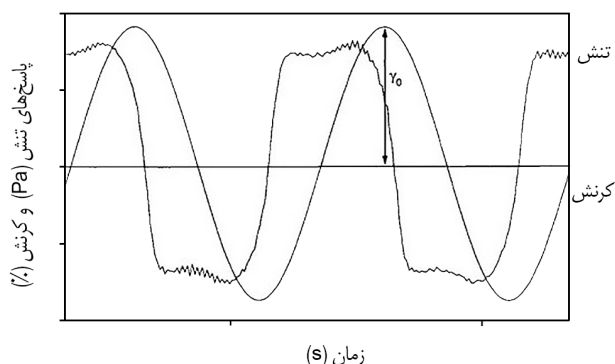
پس حاصل ضرب هارمونی‌های زوج مشاهده‌شده در عبارت اول طرف راست معادله (۷)، در عبارت $\cos(\omega_1 t)$ به سری مشخصی از هارمونی‌های فرد منجر می‌شود. با استفاده از این خاصیت (معادله (۸))، معادله (۷) را می‌توان به‌صورت زیر بازنویسی کرد:

$$F \propto A \cos \omega_1 t + B \cos 3\omega_1 t + C \cos 5\omega_1 t + \dots \quad (9)$$

بنابراین، به‌طور کامل مشهود است که پاسخ غیرخطی نیرو (تنش) به یک تغییر شکل سینوسی بزرگ (LAOS) بر خلاف تغییر شکل سینوسی کوچک (SAOS)، افزون بر هارمونی ناشی از بسامد اصلی، هارمونی‌های فرد بالاتر را نیز در برمی‌گیرد. در اینجا، این تحلیل برای یک سیال گرانش انجام شده است و پاسخ تنش به تغییر شکل سینوسی بزرگ به‌صورت هارمونی‌های فرد کسینوسی ظاهر شده است. بدین منوال، می‌توان پاسخ تنش به تغییر شکل سینوسی بزرگ را برای یک سیال گرانش‌کشسان نیز به‌دست آورد. بدیهی است، این پاسخ شامل هارمونی‌های فرد کسینوسی و دارای تأخیر فاز است [۱۳].

بنابراین به‌طور معمول، هنگامی که ماده گرانش‌کشسانی در الگوی خطی آن تحت تغییر شکل برشی سینوسی قرار می‌گیرد، انتظار می‌رود، پاسخ تنش نیز همان شکل کسینوسی تک‌جمله‌ای را، اما با تأخیر فاز داشته باشد. اما این انتظار در الگوی غیرخطی برآورده نمی‌شود و پاسخ تنش به تغییر شکل بزرگ سینوسی، شامل هارمونی‌های کسینوسی بیش از بسامد اصلی نیز می‌شود. برای روشن‌تر شدن بحث، یک مثال نوعی از کرنش بزرگ اعمالی و پاسخ تنش حاصل از آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۱ نیز مشهود است، پاسخ تنش به کرنش بزرگ سینوسی اعمال‌شده به نمونه، کسینوسی کامل نیست. این مطلب به نقش هارمونی‌های بزرگ‌تر از هارمونی اول در پاسخ



شکل ۱- کرنش اعمالی و پاسخ تنش به یک مذاپ پلیمری [۱۴].

$$\eta = \eta_0 + a|\dot{\gamma}| + b|\dot{\gamma}|^2 + \dots \quad (3)$$

اگر به نمونه فرض شده، یک برش نوسانی سینوسی اعمال شود، جمله $|\dot{\gamma}|$ در معادله بالا، مشتق عبارت طرف راست معادله (۱) نسبت به زمان خواهد بود:

$$|\dot{\gamma}| = |\omega_1 A_0 \cos(\omega_1 t)| \quad (4)$$

حال می‌توان مانند هر تابع دیگری، تحلیل فوریه (و نه تبدیل فوریه) را روی مقدار سرعت کرنش بیان‌شده در معادله بالا به‌کار گرفت. تحلیل فوریه، این امکان را فراهم می‌کند تا تابعیت زمانی سرعت برش به‌عنوان مجموعی از اختلاف هارمونی‌های سهمیم در آن نوشته شود (معادله (۵)). به عبارت دیگر، با قراردادن معادله (۴) در معادله عمومی بسط فوریه و محاسبه ضرایب آن، ضرایب بخش‌های سینوسی صفر می‌شوند و صرفاً بخش‌های کسینوسی با هارمونی زوج باقی خواهند ماند:

$$|\dot{\gamma}| \propto a' + b' \cos 2\omega_1 t + c' \cos 4\omega_1 t + \dots \quad (5)$$

معادله بالا فقط شامل ضرایب زوج هارمونی اصلی (ω_1) است. این نتیجه کاملاً قابل انتظار است، چرا که تابع ریاضی $\cos(\omega_1 t)$ تابعی دوره‌ای با دوره تناوب π است. این دوره تناوب فقط برای هارمونی‌های زوج بسامد اصلی صادق است [۱۰-۱۲]. به عبارت روشن‌تر، با نوشتن سری فوریه برای معادله (۴)، ضرایب بخش سینوسی برابر صفر شده و سری نهایی صرفاً دارای جمله‌های کسینوسی می‌شود.

حال می‌توان با قراردادن عبارت سمت راست معادله‌های (۳) و (۵) در معادله اصلی قانون نیوتن (معادله (۶))، این قانون را برای تغییر شکل‌های بزرگ، بازنویسی کرد (معادله (۷)):

$$F \propto \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

$$F \propto |a'' + b'' \cos 2\omega_1 t + c'' \cos 4\omega_1 t + \dots| \cos \omega_1 t \quad (7)$$

با توجه به نظریه‌های مثلثاتی می‌دانیم که:

$$\cos a * \cos b = 1/2 * \cos(a+b) + 1/2 * \cos(a-b) \quad (8)$$

انتخاب تبدیل فوریه نیم دامنه، مجزا و مختلط روی سیگنال‌های تنش برشی هستیم [۱۵].

رنولوژی تبدیل فوریه

همان‌گونه که در بخش نظری نیز شرح داده شد، استفاده از کرنش‌های سینوسی با دامنه زیاد و ورود به ناحیه غیرخطی به ایجاد پاسخ‌های تششی سینوسی متناوبی منجر می‌شود که به علت برهم‌نهی پاسخ هارمونی‌های بیشتر روی هارمونی اصلی، دارای شکل بسیار پیچیده‌ای در دامنه زمان است (شکل ۱). این شکل پیچیده در دامنه زمان را می‌توان به وسیله روش تبدیل فوریه، به اجزای سازنده آن در دامنه بسامد تجزیه کرد. به زبان ساده‌تر با این تبدیل، هارمونی‌ها از هم جدا می‌شوند و هر یک خط طیفی ویژه‌ای را تولید می‌کنند. برای روشن‌تر شدن، به مثالی در این زمینه پرداخته می‌شود.

در شکل ۲ الف، می‌توان پاسخ گشتاور (نیرو یا تنش) یک نمونه مذاب پلیمری را در اثر اعمال کرنش برابر ۲۰ مشاهده کرد. کاملاً مشخص است، این کرنش بزرگ در محدوده رفتار غیرخطی ماده قرار دارد، چرا که تقریباً تمام مذاب‌های پلیمری در کرنش‌های بیش از ۱، در ناحیه گرانش‌کشسان غیرخطی قرار می‌گیرند. اما، همان‌گونه که در نگاه اول به پاسخ گشتاور مشخص است، هیچ‌گونه تفاوت ملموسی در این پاسخ نسبت به یک پاسخ سینوسی کامل وجود ندارد [۱۶]. افزون بر این، ناهمگونی‌هایی که در شکل ۱ بزرگ‌نمایی شده است، در شکل ۲ نیز مشاهده نمی‌شود.

در نگاه اول با این توصیف، پژوهشگر به غیرخطی بودن این پاسخ در دامنه زمان پی نمی‌برد. اما، هنگامی که تبدیل فوریه همان سیگنال را در دامنه بسامد استخراج می‌کند (شکل ۲ ب)، وجود پیک‌های مربوط به هارمونی‌های فرد بالاتر، آشکار است. استخراج

تنش در این نمونه اشاره دارد. این انحراف، پاسخ تنش از شکل کسینوسی را می‌توان به دلیل خواص غیرخطی ماده در این مقدار از کرنش دانست [۱۴].

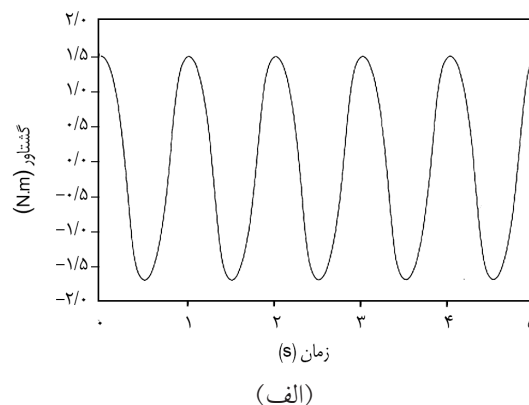
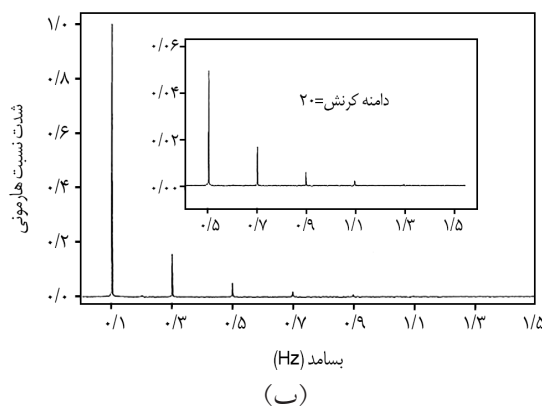
همان‌گونه که مشهود است، کارکردن با این پاسخ غیرخطی در دامنه زمان و استخراج اطلاعات درباره خواص غیرخطی پلیمر با توجه به شکل پیچیده پاسخ، بسیار مشکل است. معمولاً با استفاده از فن تبدیل فوریه و کارکردن در دامنه بسامد (به جای دامنه زمان) می‌توان اطلاعات بسیار ارزشمندی درباره رفتار غیرخطی ماده استخراج کرد.

تبدیل فوریه

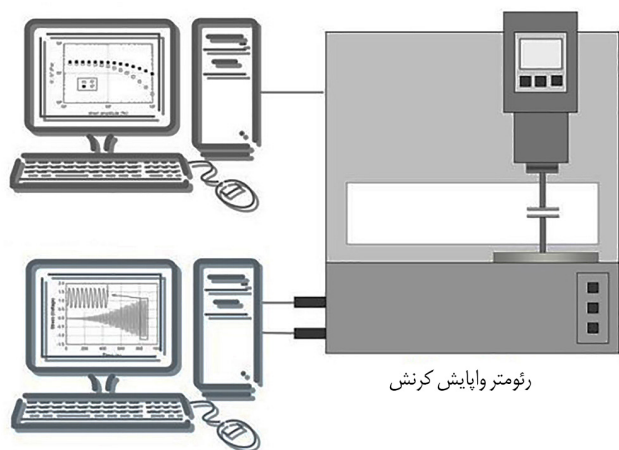
به طور خلاصه می‌توان گفت، تبدیل فوریه در اساس، سهم‌های ذاتی دوره‌ای یک سیگنال وابسته به زمان را فیلتر می‌کند و دامنه و فاز این سیگنال را به عنوان تابعی از بسامد برجای می‌گذارد. به زبان ساده، تبدیل فوریه عملگری است که یک سیگنال وابسته به زمان پیچیده را دریافت می‌کند و با انجام اعمالی روی این سیگنال، آن را از دامنه زمان به دامنه بسامد می‌برد. با انجام این عمل، سهم‌های هر هارمونی سازنده پاسخ پیچیده اصلی از هم جدا شده و تحلیل پذیر می‌شوند. به عبارت دیگر، تبدیل فوریه یک سیگنال پیچیده را به بخش‌های ساده سازنده‌اش تجزیه می‌کند. تبدیل فوریه هر تابع حقیقی یا مختلط وابسته به زمان را می‌توان به شکل زیر تعریف کرد:

$$S(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(t) \exp(-i\omega t) dt \quad (10)$$

به طور کلی، تبدیل فوریه یک تبدیل بازگشت‌پذیر، خطی و مختلط در تمام بازه‌های منفی بی‌نهایت تا مثبت بی‌نهایت است. برای انجام آزمون رنولوژی تبدیل فوریه با حساسیت زیاد، مجبور به



شکل ۲- (الف) سیگنال گشتاور و (ب) تبدیل فوریه یک مذاب پلیمری (کرنش اعمالی به نمونه برابر ۲۰ بوده است) [۱۵].



شکل ۳- دستگاهوری معمول یک رئومتر مجهز به تحلیلگر تبدیل فوریه [۱۶].

مبدل، معمولاً درون رایانه‌ای مجزا از رایانه اصلی دستگاه رئومتر قرار می‌گیرد که مجهز به نرم‌افزار خاصی برای تحلیل داده‌هاست (شکل ۳). همان‌گونه که پیش‌تر نیز گفته شد، طیف فوریه مبدل، افزون بر هارمونی اصلی در الگوی خطی، مضرب‌های فرد هارمونی اصلی را نیز در الگوی غیرخطی معین می‌کند [۱۸].

نمونه‌ای از کاربردهای رئولوژی تبدیل فوریه

امروزه کاربردهای روش رئولوژی تبدیل فوریه در بسیاری از شاخه‌های علم پلیمر مشخص شده است. اما هدف این نوشتار، بررسی کاربرد این روش در تعیین شکل‌شناسی آلیاژهای پلیمری است. شکل‌شناسی معمول یک آلیاژ پلیمری، قطره‌های کروی یک پلیمر در ماتریس پلیمر دیگر است. اندازه و توزیع اندازه ذرات این دانه‌های کروی، به شدت روی فرایند شکل‌دهی و خواص مکانیکی محصول نهایی اثرگذار است. تعیین پارامترهای ریزساختاری آلیاژهای پلیمری معمولاً با آزمون‌های جریان برشی انجام می‌گیرد. معتبرترین روش برای تعیین اندازه ذرات فاز پراکنده، آزمون‌های رئولوژیکی بر مبنای روش SAOS است [۱۹].

مدول‌های دینامیکی ذخیره و اتلاف را نیز می‌توان به سادگی به وسیله مدل Palierne به شکل‌شناسی آلیاژ ربط داد. در مهم‌ترین گام برداشته شده برای تعیین شکل‌شناسی آلیاژهای پلیمری، Palierne با مدل‌سازی نشان داد، چگونه می‌توان با استفاده از اطلاعات تناوبی در حد کرنش‌های کم و در ناحیه گرانروکشیان خطی، پارامترهای ریزساختاری آلیاژ مانند اندازه قطره‌ها یا پارامترهای بنیادی مانند تنش بین سطحی را محاسبه کرد. این مدل، تخمین خوبی از متوسط حجمی شعاع ارائه می‌دهد، اما به طور معمول توضیح جزئی‌تری

منحنی پایین در شکل ۲ با استفاده از معادله (۱۰) انجام می‌گیرد. به عبارت بهتر، سهم هارمونی‌های فرد بالاتر از هارمونی اصلی که منتج از پاسخ گرانروکشیان غیرخطی ماده به کرنش‌های بیشتر است (اما به دلیل پیچیدگی در دامنه زمان نمی‌توان آن‌ها را بررسی کرد) با کمک معادله (۱۰)، از سهم هارمونی اصلی جدا می‌شود و به شکل پیک‌های جداگانه در نمودار شکل ۲ ب نشان داده می‌شود. با انجام این عمل (استفاده از تبدیل فوریه بر منحنی الف)، سهم‌های هر هارمونی سازنده پاسخ پیچیده اصلی، از هم جدا شده و تحلیل پذیر می‌شوند. به بیانی دیگر، با این روش یک سیگنال پیچیده را، که در نگاه اول پیچیدگی آن چندان مشخص نبود، به بخش‌های ساده سازنده آن تجزیه و سهم پاسخ‌های خطی و غیرخطی سیگنال از هم جدا می‌شود.

در شکل یادشده، افزون بر پیک مربوط به هارمونی اصلی، پیک‌های هارمونی‌های سوم، پنجم، هفتم، نهم و غیره به وضوح مشخص بوده که نشانگر ماهیت غیرخطی پاسخ است. در حالی که این ماهیت در دامنه زمان، تشخیص پذیر نیست و فقط با جداسدن هارمونی‌ها به کمک تبدیل فوریه می‌توان بدان پی برد. این مثال به خوبی گویای قابلیت این روش در تشخیص آثار غیرخطی بسیار کوچک است.

دستگاهوری

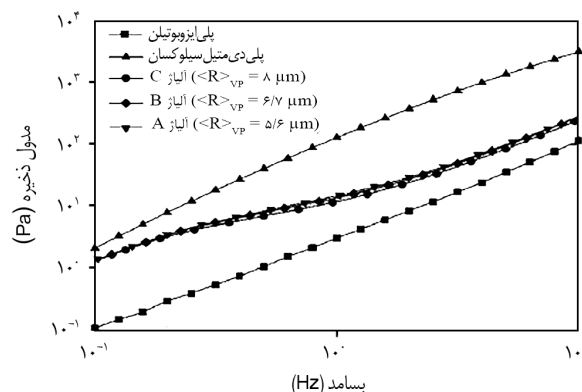
دستگاهوری لازم برای انجام رئولوژی تبدیل فوریه براساس بهبود و اصلاح رئومترهای تجاری معمول است. برای این کار، یک رئومتر معمول، اما مجهز به مبدل گشتاور استفاده می‌شود که قابلیت اندازه‌گیری گشتاور و نیروی عمودی را در دامنه خاصی دارد. اطلاعات خام جمع‌آوری شده از مبدل گشتاور درون یک مبدل قیاسی به رقمی به صورت نقطه به نقطه بدل می‌شود. سیگنال موتور به مقدار کرنش (تغییر شکل اعمال شده به نمونه مربوط) و سیگنال مبدل گشتاور به مقدار تنش اندازه‌گیری شده مربوط می‌شود [۱۷]. بنابراین به طور معمول، اندازه‌گیری‌های جریان‌های متناوب برشی (LAOS و SAOS) در دستگاه‌های رئومتر معمولی کرنش-کنترل، انجام می‌گیرد. اندازه‌گیری‌های خواص گرانروکشیان خطی با استفاده از نرم‌افزار دستگاه رئومتر انجام می‌شود. اما اندازه‌گیری‌های LAOS، نیاز به بهبود و بهسازی روش‌های جمع‌آوری داده، به وسیله سامانه رئومتر دارد. داده‌های خامی که از موتور و مبدل گشتاور جمع‌آوری شده‌اند، به طیف فوریه مربوط تبدیل می‌شوند. سیگنال موتور به مقدار کرنش و تغییر شکل اعمال شده به نمونه و سیگنال مبدل گشتاور به مقدار تنش اندازه‌گیری شده مربوط می‌شود. این

جدول ۱- اندازه و زمان آسایش قطره‌ها در سه نمونه آلیاژ پلی‌ایزوبوتیلن و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان مطالعه شده [۱۵].

شناسه نمونه	زمان آسایش (s)	میانگین اندازه قطره‌ها (μm)
آلیاژ A	۰/۵۳	۵/۶
آلیاژ B	۰/۶۲	۶/۷
آلیاژ C	۰/۷۰	۸/۰

از شکل شناسی آلیاژ مانند توزیع اندازه ذرات را در اختیار قرار نمی‌دهد. به عبارت ساده‌تر می‌توان گفت، مدول‌های دینامیکی ذخیره و اتلاف به متوسط حجمی شعاع ذرات پراکنده آلیاژ پلیمری حساس هستند. اما، آن‌ها فقط به مقدار کمی با توزیع اندازه ذرات در یک متوسط حجمی شعاع معین، تغییر می‌کنند. در نتیجه، با روش SAOS نمی‌توان ریزساختارهای گوناگون با متوسط حجمی شعاع یکسان و متوسط توزیع اندازه ذرات گوناگون را از هم تشخیص داد. افزون بر این، روش SAOS دارای حساسیت خیلی زیادی نیست و به کمک آن نمی‌توان تفاوت‌های اندک در اندازه ذرات دو آلیاژ را از هم متمایز کرد. برای روشن‌تر شدن بحث باید به مثالی در این زمینه توجه کرد.

اگر ریزساختارهای گوناگون (اندازه قطره‌های متفاوت) از آلیاژ دو پلیمر پلی‌ایزوبوتیلن (۹۰٪ wt) و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (۱۰٪ wt) ساخته شوند و اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی با دامنه کوتاه روی آن‌ها انجام گیرد، فقط هنگامی تفاوت میان این آلیاژها در آزمون SAOS قابل لمس است که اندازه قطره‌ها، تفاوت چشمگیری با هم داشته باشند. برای درک این پدیده، سه ریزساختار مختلف از آلیاژ مزبور با اندازه قطره‌های بسیار نزدیک به هم ساخته شد. جدول ۱، اندازه متوسط قطره‌ها را در این سه آلیاژ نشان می‌دهد. همان‌گونه که از این جدول مشهود است، اندازه قطره‌ها

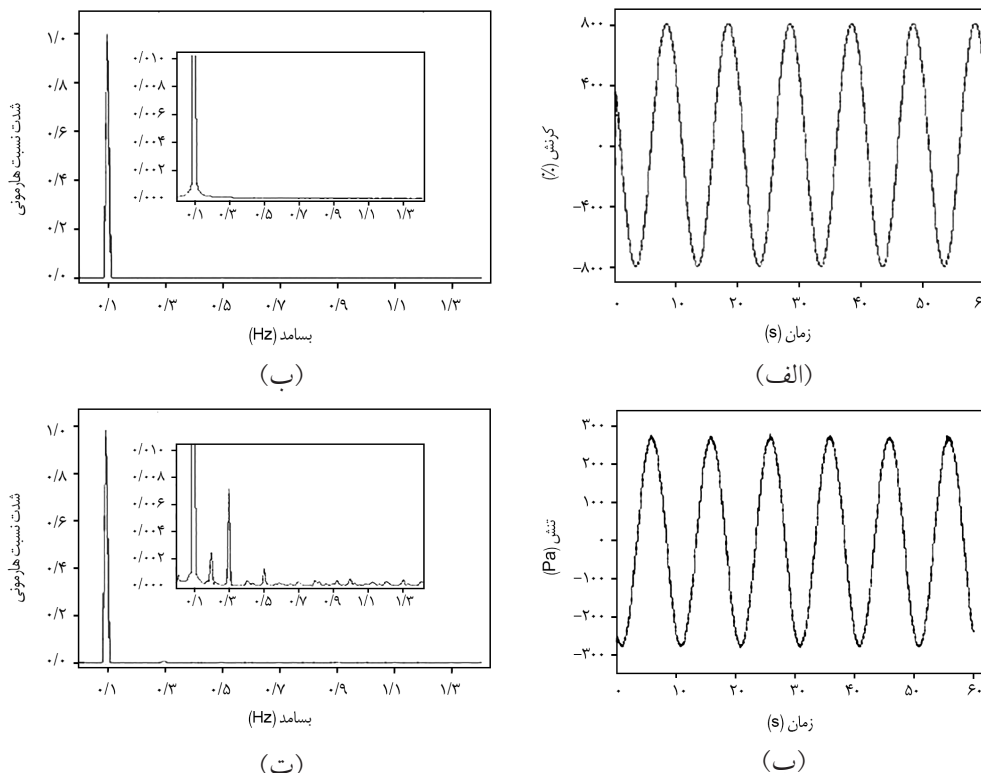


شکل ۴- نمودار مدول ذخیره-بسامد برای سه نمونه آلیاژ پلی‌ایزوبوتیلن و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و مواد خالص سازنده آن‌ها [۱۵].

تفاوت فاحشی با یکدیگر ندارند. تحلیل SAOS نمونه‌ها به نمودار نشان داده شده در شکل ۴ برای مدول ذخیره آلیاژها منجر شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نمودار مدول ذخیره-بسامد این سه آلیاژ تفاوت درخور توجهی با هم ندارند. این بدان معناست که روش SAOS حساسیت زیادی به اندازه این قطره‌ها ندارد و هر سه شکل شناسی را تقریباً مشابه هم تشخیص می‌دهد. این یکی از محدودیت‌های بزرگ این روش است.

با استفاده از روش LAOS و انجام رئولوژی تبدیل فوری، به راحتی این تفاوت‌های کوچک در شکل شناسی را نیز می‌توان شناسایی کرد. اما پیش از بررسی نتایج آزمون LAOS، ذکر یک نکته ضروری است. مشکل عمده‌ای در استفاده از تغییر شکل‌های بزرگ برای شناسایی شکل شناسی وجود دارد که آن هم، تغییر ریزساختار طی اعمال این تغییر شکل‌ها به سامانه است. از آنجا که هدف از انجام آزمون‌های رئولوژیکی عموماً شناسایی ریزساختار است، بنابراین ریزساختار نباید در حین شناسایی تغییر کند. با این حال، باید برای رفع این مشکل بنیادی چاره‌ای اندیشید. برای حل این مشکل باید سامانه مطالعه شده را آگاهانه انتخاب کرد. به عنوان مثال، از آلیاژ رقیق (۰/۱ قطره و ۰/۹ ماتریس) استفاده شده است تا امکان به هم خوردن و ادغام قطره‌ها بسیار کم باشد. از سویی، چون گرانیوی قطره‌ها بسیار بیش از ماتریس است، امکان خرد شدن و تکه‌تکه شدن قطره‌ها در هنگام آزمون وجود ندارد. برای اثبات این فرضیه، معمولاً آزمون‌های SAOS پیش، پس و در حین انجام آزمون‌های LAOS انجام می‌گیرد و هم پوشانی نمودارهای مدول ذخیره و اتلاف نشان می‌دهند که این فرضیه می‌تواند صحیح باشد یا خیر.

در ادامه مثال بالا، اندازه‌گیری‌های LAOS در کرنش‌های با دامنه زیاد روی آلیاژهای یادشده انجام گرفت و اثرهای غیرخطی، به خوبی در دامنه کرنش‌های زیاد نشان داده شد. برای درک بیشتر، نمونه نوعی از آزمون‌های LAOS در دامنه کرنش ۸۰٪ در شکل ۵ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، تغییر شکل اعمال شده شکل سینوسی کامل و تک‌جمله‌ای دارد. این را می‌توان از تک پیک شدن نمودار تبدیل فوری آن در مقدار هارمونی اصلی مشاهده کرد. این در حالی است که غیرخطی بودن پاسخ را نمی‌توان در پاسخ کسینوسی تنش برشی (نمودارهای شکل ۵ پ و ت) مشاهده کرد. با وجود این، با مشاهده نمودار تبدیل فوری سیگنال تنش، می‌توان پیک‌هایی برای هارمونی‌های سوم و پنجم هارمونی اصلی نیز یافت. پیک مشاهده شده در هارمونی زوج مربوط به نوسان‌های دستگاه است که بحثی راجع به دلیل آن در اینجا نمی‌شود. بنابراین، رفتار غیرخطی این آلیاژ به خوبی در این آزمون



شکل ۵- سیگنال کرنش اعمالی، پاسخ تنش و تبدیل فوریه آن‌ها برای سه نمونه آلیاژ پلی‌ایزوبوتیلن و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان [۱۵].

ماتریس و سطح مشترک) در اثرهای غیرخطی آلیاژ، نمودار نسبت شدت پیک هارمونی سوم به پیک اصلی برحسب مقدار کرنش اعمالی به آلیاژ و اجزای خالص آن رسم شده است (شکل ۶). بررسی این نمودار مشخص می‌کند، شدت اثرهای غیرخطی در آلیاژ، بسیار بیش از شدت این اثرها در تک تک اجزای آن بوده و اثرهای غیرخطی در آلیاژها به دلیل سهمی است که فصل مشترک در تنش دارد.

واضح است، با استفاده از روش LAOS و به‌کارگیری تبدیل فوریه، نه تنها می‌توان اختلاف‌های بسیار کوچک در ریزساختار آلیاژها را شناسایی کرد، بلکه می‌توان درباره سهم هر جزء آلیاژ در میزان غیرخطی بودن کل آمیزه نیز اظهار نظر کرد. بدین ترتیب مشخص می‌شود، روش رئولوژی تبدیل فوریه برای شناسایی شکل‌شناسی آلیاژهای پلیمری بسیار کارآمد است. چرا که این روش، فنی بسیار حساس بوده و قابلیت شناسایی و اندازه‌گیری حتی مقادیر بسیار کوچک رفتار غیرخطی ناشی از تغییر شکل فصل مشترک قطره-ماتریس را دارد.

پس از آشکارسازی مزایای روش رئولوژی تبدیل فوریه در شناسایی ریزساختار آلیاژهای پلیمری، پژوهشگران در تلاش برای کمی‌سازی این رفتار در ناحیه غیرخطی، به موارد خاصی برخوردند.

عیان است. چیزی که با روش SAOS هرگز نمایان نبود. نکته مهم این است که طیف فوریه در بازه بسامد معمولاً براساس نسبت شدت هر پیک به پیک هارمونی اول بیان می‌شود. مثلاً شدت پیک هارمونی سوم نسبت به پیک هارمونی اول با نماد $I_{3/1}$ نمایش داده می‌شود. با استفاده از این پارامتر می‌توان نمودارهای سودمندی برای شناسایی رسم کرد.

برای مثال در شکل ۵، نمونه‌ای از این نمودارها برای آلیاژ پلی‌ایزوبوتیلن-پلی‌دی‌متیل سیلوکسان رسم شده است. از آنجا که وجود و مقدار پارامترهای $I_{3/1}$ و $I_{5/1}$ به اثرهای غیرخطی باز می‌گردد، آن‌ها نشانگر میزان غیرخطی بودن سامانه هستند. بررسی نمودارهای شکل ۵ نشان می‌دهد، شکل‌شناسی‌های گوناگون، میزان متفاوتی از غیرخطی بودن را به سامانه تحمیل می‌کنند، پس تفاوت این پارامترها در شکل‌شناسی‌های گوناگون قابل درک است.

افزون بر این، نکته درخور توجه دیگر این است که میزان غیرخطی بودن نمونه‌ها با کاهش اندازه ذرات افزایش می‌یابد که خود گویای اهمیت سهم فصل مشترک است. زیرا، کوچک‌تر بودن اندازه ذرات به افزایش سطح برهم‌کنش و در نتیجه، افزایش اثر فصل مشترک منجر می‌شود.

از سوی دیگر، برای درک سهم هر جزء (پلیمرهای قطره و

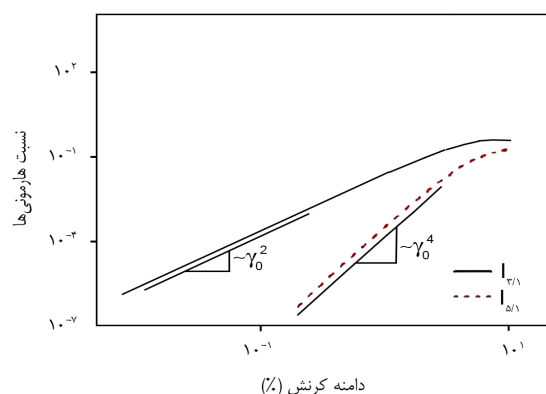
وجود این رابطه، پژوهشگران را بر آن داشت تا با امید به دست آوردن رابطه‌ای ساده (مانند رابطه Palierne در حد گرانروکشسانی خطی) برای محاسبه پارامترهای یک آلیاژ پلیمری، دست به مدل‌سازی بزنند [۲۰].

پژوهشگران طی مجموعه‌ای از مدل‌سازی‌های طولانی (برای بررسی روند مدل‌سازی به مراجع مراجعه شود) موفق شدند، روابطی میان $I_{n/1}$ ‌های مختلف و تنش وابسته به زمان به دست آورند (شکل ۸). سپس، آن‌ها پارامتری با نماد E را معرفی کردند که کمی بعد به عنوان پارامتر همگانی امولسیونیه شهرت یافت. این پارامتر، مشخصات غیرخطی آلیاژ (نسبت پیک هارمونی پنجم به سوم) را به عدد موینگی آن، که نشانگر خواص ویژه آلیاژ و پارامترهای میدان جریان است و نسبت گرانروی‌ها مرتبط می‌کند. رابطه نهایی حاصل از مدل‌سازی پژوهشگران برای محاسبه پارامتر همگانی امولسیونیه به شکل زیر است:

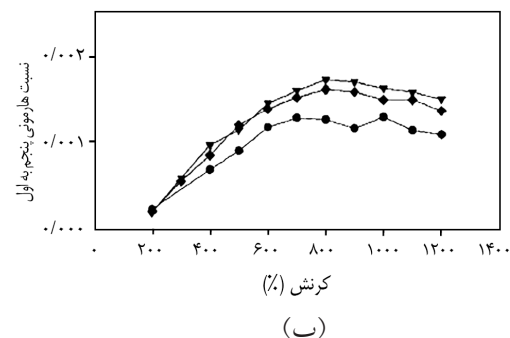
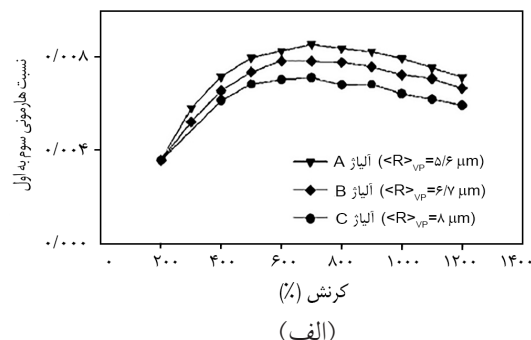
$$E = \frac{I_{5/3}}{Ca^2 \lambda^p} \quad (12)$$

که در آن، $Ca = \frac{\gamma_0 \omega \eta_m R}{\Gamma}$ عدد موینگی سامانه و $\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$ ، نسبت گرانروی‌هاست. در این معادله‌ها، Γ نماد کشش بین سطحی، R شعاع قطره‌های پراکنده و p یک ثابت است.

کمی پس از این موفقیت با بررسی شکل‌شناسی‌های متعدد، نتیجه‌ای بسیار جالب توجه کشف شد: با قراردادن عدد $1/63$ به جای عدد p در معادله (۱۲) و رسم نمودار E برحسب $Ca \lambda^{0.82}$ ، یک منحنی واحد برای همه آلیاژها و شکل‌شناسی‌ها به دست می‌آید. همان‌گونه که در شکل ۹ مشخص است، نمودارهای E برحسب $Ca \lambda^{0.82}$ برای شکل‌شناسی‌های مختلف (اندازه قطره‌ها و توزیع اندازه قطره‌های گوناگون) بر هم منطبق هستند. به عبارتی



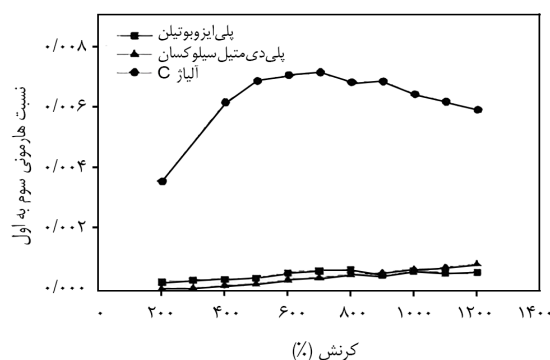
شکل ۸- رابطه خطی رفتار غیرخطی با دامنه کرنش اعمالی [۲۰].



شکل ۶- شدت نسبی هارمونی‌ها برحسب درصد کرنش برای سه نمونه آلیاژ پلی‌ایزوبوتیلن و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان [۱۵].

برای مثال، همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود، آن‌ها دریافتند، نسبت شدت پیک هارمونی سوم به هارمونی اصلی، با مقدار دامنه کرنش اعمالی رابطه خطی با توان دو دارد یا اینکه نسبت شدت پیک هارمونی پنجم نسبت به هارمونی اصلی با دامنه کرنش رابطه خطی با توان چهار دارد. پژوهشگران با انجام تحلیل‌های مشابه، به‌طور کلی به رابطه‌ای به شکل زیر میان شدت هارمونی‌های بیش از یک و دامنه کرنش پی بردند:

$$I_{n/1} \propto \gamma^{n-1} \quad (11)$$



شکل ۷- شدت نسبی هارمونی سوم نسبت به کرنش اعمالی برای سه نمونه آلیاژ پلی‌ایزوبوتیلن و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان [۱۵].

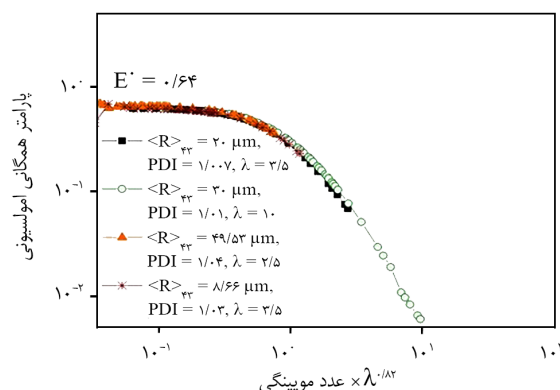
- تعیین عدد موینگی صحیح و
- تعیین شعاع قطره ها از معادله عدد موینگی.

نتیجه گیری

استفاده از کرنش برشی متناوب با یک تک بسامد ω در ناحیه غیرخطی به ایجاد سهم هایی از هارمونی های فرد بالاتر $(2n+1)\omega$ از هارمونی به کار گرفته شده در پاسخ تنش برشی منجر می شود. با به کارگیری روش تبدیل فوریه می توان این هارمونی های فرد متفاوت را با دقت زیادی تحلیل کرد. همچنین، استفاده از این هارمونی ها برای تعیین اثرهای غیرخطی و کمی کردن آن ها نیز ارزیابی شده است. با استفاده از این فن می توان تفاوت های کوچک در شکل شناسی آلیاژهای قطره-ماتریس پلیمری را شناسایی و سهم هر جزء را در رفتار غیرخطی آلیاژ ارزیابی کرد. با کمک این فن می توان اثرهای غیرخطی را نیز به پارامترهای آلیاژ مرتبط ساخت و با رسم منحنی واحد همگانی، پارامترهای رئولوژیکی را به طور کمی محاسبه کرد. با جمع بندی این موارد می توان ادعا کرد، فن رئولوژی تبدیل فوریه، در شناسایی شکل شناسی آلیاژهای پلیمری حساس تر و دقیق تر از فن SAOS است.

مراجع

1. Reynolds C.D., Hoyle D.M., McLeish T.C.B., and Thompson R.L., Chain-Stretch Relaxation from Low-Frequency Fourier Transform Rheology, *Phys. Rev. Res.*, **2**, 334-357, 2020.
2. Hirschberg V., *Fourier Transform Rheology as a Tool to Determine the Fatigue Behavior of Polymers*, MSc Thesis, Laval University, March 2020.
3. Van Den Berg M.E.H., Kušter S., Windhab E.J., Sagis L.M.C., and Fischer P., Non-Linear Shear and Dilatational Rheology of Viscoelastic Interfacial Layers of Cellulose Nanocrystals, *Phys. Fluids*, **30**, 721-733, 2018.
4. Klein C., *Rheology and Fourier-Transform Rheology on Water-Based Systems*, Logos Verlag, Berlin, pp. 29-63, 2008.
5. Boisly M., Kästner M., Brummund J., and Ulbricht V., Large Amplitude Oscillatory Shear of the Prandtl Element Analysed by Fourier Transform Rheology, *Appl. Rheol.*, **24**, 32-42, 2014.
6. Sagis L.M.C. and Fischer P., Non-Linear Rheology of Complex Fluid-Fluid Interfaces, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **19**, 520-529, 2014.
7. Qi X., Shan L., Liu S., Li Z., Liu G., and Tan Y., Non-Linear Rheological Characteristics of Fine Aggregate Matrix Based on FT-Rheology, *Constr. Build. Mater.*, **274**, 121-135, 2021.
8. Yasin S., Hussain M., Zheng Q., and Song Y., Large Amplitude Oscillatory Rheology of Silica and Cellulose Nanocrystals Filled Natural Rubber Compounds, *J. Colloid Interface Sci.*, **588**, 602-610, 2021.
9. Lim H.T., Ahn K.H., Hong J.S., and Hyun K., Non-Linear Viscoelasticity of Polymer Nanocomposites Under Large Amplitude Oscillatory Shear Flow, *J. Rheol.*, **57**, 767-789, 2013.
10. Mendoza A.J., Guzmán E., Martínez-Pedrero F., Ritacco H., Rubio R.G., Ortega F., Starov V.M., and Miller R., Particle Laden Fluid Interfaces: Dynamics and Interfacial Rheology, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **206**, 303-319, 2014.
11. Vittorias I., Lilge D., Baroso V., and Wilhelm M., Linear and Non-Linear Rheology of Linear Polydisperse Polyethylene,



شکل ۹- منحنی واحد آلیاژهای با شکل شناسی های گوناگون [۲۰].

دیگر، یک منحنی واحد برای طیف وسیعی از آلیاژهای پلیمری استخراج می شود.

بنابراین، اکنون راهکار بسیار ساده ای برای محاسبه پارامترهای مشخصه یک شکل شناسی، مانند اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و حتی تنش بین سطحی، در دسترس بوده و برای این محاسبات کافی است تا مراحل زیر طی شود:

- انجام آزمون LAOS
- انجام تبدیل فوریه روی نتایج خام،
- تعیین نسبت از پیک های منحنی تبدیل فوریه،

- Rheol. Acta*, **50**, 691-700, 2011.
12. Wilhelm M., Fourier-Transform Rheology, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 83-105, 2002.
 13. Wilhelm M., Maring D., and Spiess H.W., Fourier-Transform Rheology, *Rheol. Acta*, **37**, 399-405, 1998.
 14. Kallus S., Willenbacher N., Kirsch S., Dißler D., Neidhöfer T., Wilhelm M., and Spiess H.W., Characterization of Polymer Dispersions by Fourier Transform Rheology, *Rheol. Acta*, **40**, 552-559, 2001.
 15. Wilhelm M., Reinheimer P., Ortseifer M., Neidhöfer T., and Spiess H.W., The Crossover Between Linear and Non-Linear Mechanical Behaviour in Polymer Solutions as Detected by Fourier-Transform Rheology, *Rheol. Acta*, **39**, 241-246, 2000.
 16. Hyun K., Baik E.S., Ahn K.H., Lee S.J., Sugimoto M., and Koyama K., Fourier-Transform Rheology under Medium Amplitude Oscillatory Shear for Linear and Branched Polymer Melts, *J. Rheol.*, **51**, 1319-1342, 2007.
 17. Fleury G., Schlatter G., and Muller R., Non-Linear Rheology for Long Chain Branching Characterization, Comparison of Two Methodologies: Fourier Transform Rheology and Relaxation., *Rheol. Acta*, **44**, 174-187, 2004.
 18. Debbaut B. and Burhin H., Large Amplitude Oscillatory Shear and Fourier-Transform Rheology for a High-Density Polyethylene: Experiments and Numerical Simulation, *J. Rheol.*, **46**, 1155-1176, 2002.
 19. Brader J.M., Siebenbürger M., Ballauff M., Reinheimer K., Wilhelm M., Frey S.J., Weysser F., and Fuchs M., Non-Linear Response of Dense Colloidal Suspensions Under Oscillatory Shear: Mode-Coupling Theory and Fourier Transform Rheology Experiments, *Phys. Rev. E*, **82**, 614-621, 2010.
 20. Reinheimer K., Grosso M., Hetzel F., Kübel J., and Wilhelm M., Fourier Transform Rheology as an Innovative Morphological Characterization Technique for the Emulsion Volume Average Radius and Its Distribution, *J. Colloid Interface Sci.*, **380**, 201-212, 2012.