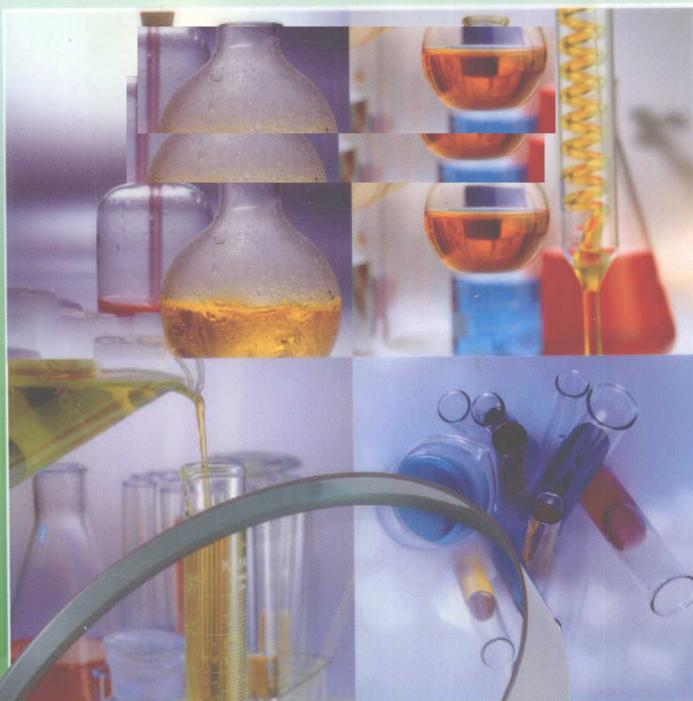


化工流变学概论

— 方波 编



中国纺织出版社

本教材是根据本学科教学需要，结合工科院校的实际情况，对原有教材进行了部分修改和补充。教材内容包括：流体静力学、流体力学、传热学、传质学、化工单元操作、化工过程设计等。教材编写力求简明扼要，深入浅出，便于自学。每章后附有习题，供读者练习。

化工流变学概论

方 波 编

出版地：北京
出版社：中国纺织出版社
书名：《化工流变学概论》
作者：方波
ISBN：978-7-5064-2001-8
开本：16开
页数：256页
印张：16.5
字数：350千字
版次：第1版
印次：第1次
出版日期：2012年1月
定价：35元

策划编辑：孙伟平
责任编辑：孙伟平
封面设计：孙伟平
责任校对：孙伟平
责任印制：孙伟平

出版地：北京
出版社：中国纺织出版社
书名：《化工流变学概论》
作者：方波
ISBN：978-7-5064-2001-8
开本：16开
页数：256页
印张：16.5
字数：350千字
版次：第1版
印次：第1次
出版日期：2012年1月
定价：35元



中国纺织出版社

地址：北京市朝阳区呼家楼北里1号
邮编：100028
电话：(010) 64685000
传真：(010) 64685001
E-mail：cotton@public.bta.net.cn
http://www.ctph.com.cn

内 容 提 要

本书主要介绍化工流变学的基本概念和应用。内容包括张量的基本知识、流变测量学、广义牛顿流体性质和本构方程、线性黏弹性流体性质和本构方程、非线性黏弹性流体性质和本构方程、拉伸流变学、非牛顿流体力学、石油工程流变学等，并列举了化工流变力学的应用实例。

全书内容深入浅出，论述言简意赅，可作为化学工程、石油工程、材料科学与工程等化工专业本科生教材和研究生参考用书，也可供相关企业技术人员阅读。

化工流变学概论

麻 郎 式

图书在版编目(CIP)数据

化工流变学概论/ 方波编. —北京:中国纺织出版社,2010.9

高等教育教材

ISBN 978 - 7 - 5064 - 6615 - 8

I . ①化… II . ①方… III . ①流变学—应用—化学工业—高等学校—教材 IV . ①TQ012

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 125740 号

策划编辑:秦丹红 责任编辑:赵东瑾 责任校对:余静雯

责任设计:李 然 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing @ c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2010 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开本:787 × 1092 1/16 印张:9.75

字数:176 千字 定价:32.00 元



凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前　　言

“万物皆流，万物皆变。”流变学是研究和揭示材料流动和变形规律的科学，为介于化学、力学和工程学之间的交叉学科。

流变学研究对象广泛，具有很强的方法论作用，用流变学观点和方法研究不同材料和领域已形成了众多分支学科。主要包括聚合物流变学，石油工程流变学，化工流变学，食品流变学，生物流变学，电磁流变学，非牛顿流体流变学，地质流变学，固体流变学，软固体流变学，悬浮液流变学，化妆品流变学，表面活性剂流变学，界面流变学，含缺陷体流变学，金属流变学以及最近兴起的光流变学等。

化工流变学与化工学科的发展密切相关，已发展成为化工学科的重要基础理论之一，同传递过程、化工热力学、化工原理、化学反应工程构成化学工程学科的基础理论体系。本书是在借鉴国内外 20 世纪 90 年代以后相关文献的基础上，结合编者多年教学和研究工作编写而成，力求注重基础，明确方法，体现新意，深入浅出。本书第一章主要介绍流变学的方法论作用和化工非牛顿流体的基本流变特征；第二章着重介绍与化工流变学密切相关的基本张量知识；第三~第七章分别介绍流变测量学、广义牛顿流体本构方程和触变性、线性黏弹性流体本构方程、非线性黏弹性流体本构方程和拉伸流变学；第八章为非牛顿流体力学；第九章介绍石油工程流变学；第十章介绍化工流变动力学的应用。本书旨在为化工专业的学生拓宽视野，开阔思维，优化知识结构，加强方法论教学。

“滴水蕴含乾坤，流变包罗万象。”限于编者水平，书中难免有不妥和疏漏之处，诚望读者批评指正，在此先致以诚挚的谢意。

同时，对在编写过程中给予作者热诚帮助的老师和同事表示诚挚的谢意！

方　波

2010 年于华东理工大学

目 录

(0E) 第一章 绪论	第一章 绪论
(0E) 一、流变学的概念	一、流变学的概念
(0E) 二、流变学的方法论作用及其分支学科	二、流变学的方法论作用及其分支学科
(0E) 三、流变学与化学工程的关系	三、流变学与化学工程的关系
(0E) 四、材料的基本流变特性	四、材料的基本流变特性
(0E) 思考题	思考题
(S4) 第二章 化工流变学的基本张量知识	第二章 化工流变学的基本张量知识
(S4) 第一节 Einstein 求和约定	第一节 Einstein 求和约定
(S4) 一、哑标和自由标	一、哑标和自由标
(S4) 二、Einstein 求和约定的规则	二、Einstein 求和约定的规则
(S4) 第二节 张量的基本知识	第二节 张量的基本知识
(S2) 一、张量定义	一、张量定义
(S2) 二、张量的基本运算	二、张量的基本运算
(S2) 三、度规张量	三、度规张量
(S2) 四、共轭度规张量	四、共轭度规张量
(S2) 五、张量指标升降	五、张量指标升降
(S2) 六、张量的大小和不变量	六、张量的大小和不变量
(S2) 七、张量的物理分量	七、张量的物理分量
(S2) 八、张量的微分	八、张量的微分
(S4) 思考题	思考题
(S4) 第三章 流变测量学	第三章 流变测量学
(S4) 第一节 材料函数和稳态剪切流场流变参数	第一节 材料函数和稳态剪切流场流变参数
(S2) 一、材料函数	一、材料函数
(S2) 二、稳态剪切流场的主要流变参数	二、稳态剪切流场的主要流变参数
(S4) 第二节 小振幅振荡流场与材料黏弹性的表征方法	第二节 小振幅振荡流场与材料黏弹性的表征方法
(S2) 一、小振幅振荡流场	一、小振幅振荡流场
(S2) 二、表征材料黏弹性的流变学指标	二、表征材料黏弹性的流变学指标
(S2) 三、Cox - Merz 规则	三、Cox - Merz 规则

第三节 主要流变测量仪器及其原理	(30)
一、黏度计及其工作原理	(30)
二、流变仪及其进展	(36)
思考题	(36)
第四章 广义牛顿流体本构方程	(38)
第一节 广义牛顿流体的概念及其本构方程的建立	(38)
一、广义牛顿流体的概念	(38)
二、广义牛顿流体本构方程的建立	(38)
第二节 典型广义牛顿流体本构方程	(39)
一、不含屈服应力的广义牛顿流体本构方程	(39)
二、含屈服应力的广义牛顿流体本构方程	(42)
第三节 材料触变性及其研究方法	(42)
一、触变性及其流体特征	(42)
二、触变性的研究方法	(44)
三、触变性的数学表征	(46)
四、温度触变性	(51)
思考题	(52)
第五章 线性黏弹性流体本构方程	(53)
第一节 线性黏弹性流体本构方程的建立	(53)
一、Maxwell 本构方程及其力学响应	(53)
二、Kelvin – Voigt 本构方程及其力学响应	(57)
三、Jeffreys 本构方程及其力学响应	(58)
四、广义 Maxwell 本构方程及其力学响应	(61)
第二节 线性黏弹性流体本构方程的通式	(64)
一、微分型线性黏弹性流体本构方程的通式	(64)
二、积分型广义线性黏弹性流体本构方程的通式	(64)
思考题	(65)
第六章 非线性黏弹性流体本构方程	(67)
第一节 本构方程建立的原则和步骤	(67)
一、建立本构方程的原则	(67)
二、建立本构方程的一般步骤	(67)

(第二节 常用动态坐标系及其时间微分	(67)
(001)一、Lagrange 坐标系和随体导数	(67)
(002)二、共转坐标系和共转导数	(68)
(003)三、共形变坐标系和共形变导数	(68)
(第三节 非线性黏弹性流体本构方程的建立	(69)
(011)一、ZFD 模型	(69)
(012)二、White - Metzner 模型	(70)
(013)三、逆变形式的共形变 Jeffreys 模型	(70)
(014)四、共转 Jeffreys 模型	(71)
(015)五、Oldroyd - 8 参数本构方程	(71)
(016)六、K - BKZ 类非线性黏弹性流体本构方程	(74)
(第四节 由非线性黏弹性流体本构方程求解材料函数	(77)
一、形变速率张量和涡量张量	(77)
(021)二、由非线性黏弹性流体本构方程求解材料函数的实例	(77)
(022)三、筛选本构方程的一般步骤	(84)
(思考题	(84)
(031)	
第七章 拉伸流变学	(87)
(第一节 拉伸流动和拉伸流场	(87)
(031)一、拉伸流动	(87)
(032)二、拉伸流场及其测量	(87)
(033)三、纺丝拉伸流场	(88)
(第二节 黏弹性流体的拉伸流动	(89)
一、共转 Jeffreys 模型的纺丝拉伸流动	(89)
(034)二、Williamous - 3 参数 Oldroyd 本构方程的纺丝拉伸流动	(91)
(035)三、修正共转 Jeffreys 模型的纺丝拉伸流动和剪切流动	(91)
(036)四、修正 Williamous - 3 参数 Oldroyd 本构方程的纺丝拉伸流动和剪切流动	(92)
(037)五、共转 Oldroyd - 8 参数模型的纺丝拉伸流动	(93)
(038)六、共形变 Oldroyd - 8 参数模型的纺丝拉伸流动和剪切流动	(94)
(思考题	(95)
(041)	
第八章 非牛顿流体力学	(97)
第一节 流体在刚性圆管中的层流流动	(97)
一、Stokes 关系式	(97)

(10) 二、刚性圆管中流体的速度分布和流量	(98)
(10) 三、不同流体在圆管中的流动比较	(100)
第二节 罗宾诺维奇—莫纳方程与广义雷诺数	(105)
(10) 一、罗宾诺维奇—莫纳方程	(105)
(10) 二、广义雷诺数和有效黏度	(106)
第三节 非牛顿流体圆管湍流压力降的计算	(110)
(10) 一、布拉修斯经验公式	(110)
(10) 二、半经验公式	(111)
第四节 非牛顿流体流态判别准则	(112)
(10) 一、幂律流体的流态判别	(113)
(10) 二、Bingham 流体的流态判别	(115)
思考题	(117)
第九章 石油工程流变学	(119)
第一节 原油的流变特性	(119)
(10) 一、含蜡原油的黏温关系和流变性质	(119)
二、含水原油的流变性质	(124)
(10) 三、原油的本构方程	(125)
(10) 四、原油的触变性和全流变曲线	(125)
第二节 输油管道的压降计算及输送工艺	(127)
(10) 一、输油管道的压降计算	(127)
(10) 二、输油管道的输送工艺	(128)
思考题	(135)
第十章 化工流变力学的应用	(136)
第一节 黏弹性胶束的形成过程及流变动力学方程的建立	(136)
(10) 一、黏弹性胶束形成的流变动力学过程	(136)
(10) 二、4参数黏弹性胶束形成流变动力学模型	(137)
第二节 黏弹性胶束压裂液的流变动力学表征	(138)
(10) 一、黏弹性胶束压裂液成胶过程的表征	(138)
二、用4参数流变动力学方程描述黏弹性胶束延缓形成过程	(140)
参考文献	(143)

第一章 緒論

一、流变学的概念

流变学是研究和揭示材料流动和变形规律的科学，揭示了材料的结构与其流动和变形规律之间的关系，为介于化学、力学和工程学之间的交叉学科，也是一门具有较大难度但应用十分广泛的学科。

1920年,美国物理学家 Bingham 对油漆、糊状黏土和油墨等物质的特殊流动和变形规律产生了浓厚的兴趣,他将研究物质流动和变形规律的科学称为“流变学”,并于1929年成立了世界上第一个流变学会——美国流变学会。我国流变学会成立于1985年,是国际流变学会组织的一员,每三年召开一次全国性的流变学学术会议。

流变学是伴随着塑料、橡胶、纤维工业的需要而发展起来的学科，在聚合物加工、血液流动、采油、陶瓷、食品加工、化妆品、油漆、涂料、油墨等过程中，均包含着复杂的流变学特性。流变学具有非常广泛的应用范围，并包含在许多科学领域中。它与力学、化学（如胶体化学、高分子化学、生物化学等）、工程学（如化学工程、石油工程等）密切相关，现已发展成为一门重要的边缘学科。

二、流变学的方法论作用及其分支学科

流变学本身即体现出朴素的辩证观点，具有方法论作用，可与多种学科交叉，形成新的学科分支。

1. 流变学的学科分支

按流变学的观点、研究方法和对象来进行划分,可形成不同的流变学分支,主要包括:

(1) 聚合物流变学。主要研究聚合物溶液或熔体的流变特性,对聚合物加工具有重要的指导作用。

(2) 非牛顿流体流变学。主要研究不符合牛顿黏性定律的流体流动和变形规律之间的关系，揭示非牛顿流体特殊的流变特性，如剪切变稀、剪切增稠、黏弹性等。

(3) 化工流变学。主要研究化工流体特别是化工非牛顿流体的流变学特性,为深入理解非牛顿流体化工过程奠定理论基础。

(4) 石油流变学。主要研究石油采输以及石油的基本流变学特性,包括油气开采工程流变学。

(5)生物流变学。重点研究生物体的流变特性,如肌肉、骨骼、血液等。包括血液循环流变学。

临血液流变学等。

(6) 食品流变学。主要研究食品及其加工过程的流变特性,如牛奶、巧克力浆、奶油等。

(7) 地质流变学。主要研究地球演化的流变过程,例如揭示“高岸为谷,深谷为陵”等地质流变现象。

(8) 悬浮液流变学。主要研究含可变形颗粒的乳液体系和含固体颗粒的悬浮液的流变学性质,为相关应用过程提供理论依据。

(9) 电磁流变学。主要研究电磁流变体的流变特性及其应用。

(10) 光流变学。主要研究对光响应敏感的流变体、光对体系结构和流变学特性的影响。例如由光敏表面活性剂形成的黏弹性胶束体系,经受紫外线和可见光照射后,体系黏度发生可逆或不可逆变化。它是继电磁流变体之后的一类新兴的流变调节体系。

(11) 表面活性剂流变学。主要研究表面活性剂分子结构聚集体与流变特性之间的关系。

(12) 化妆品流变学。主要研究化妆品的流变性及其与工艺、配方、质量和应用之间的关系。

(13) 金属流变学。主要研究金属结构、加工工艺与流变特性之间的关系。

(14) 其他。含缺陷体流变学、纳米材料流变学、分形体流变学(如多孔介质等)、非牛顿流体力学、计算流变学等。

2. 流变学的研究对象

综上所述,流变学的研究对象主要为非牛顿流体和黏弹性材料。

(1) 非牛顿流体。指不满足牛顿黏性定律的流体。

(2) 黏弹性材料。指同时具有黏性和弹性的材料,如凝胶、高分子溶液等。

总之,流变学是认识自然现象的一种方法和工具。

三、流变学与化学工程的关系

流变学是化学工程的重要理论基础之一,同传递过程、化工热力学、化工原理、化学反应工程构成了化学工程学科的重要基础理论。掌握了这些课程的基本概念和观点,对培养扎实的专业基本功和形成知识结构、拓展相关学科具有重要的作用。化学工程的基础是“三传一反”,即动量传递、热量传递、质量传递和反应工程,但如果加上化工流变学的知识结构,则可扩展到非牛顿流体的“三传一反”,形成新的学科生长点,而传统的化学工程理论将成为其特例。

在传递过程中,动量传递是热量传递和质量传递的重要基础。传递过程又是反应工程的基础。如果对流体的动量传递现象不清楚,则不能深入研究流体的传热特性和传质特性。若对流体的传递过程缺乏清晰的认识,则对反应过程的认识将产生偏颇或不足。非牛顿流体化学工程(Chemical Engineering for Non - Newtonian Fluids)、非牛顿流体传递过程原理(Transport Principles for Non - Newtonian Fluids)、非牛顿流体反应工程(Reaction Process for Non - Newtonian Fluids)将成为新的课程和研究领域。

由于传统化学工程的研究对象主要为小分子,如水、空气、乙醇、苯等,这些体系的流动特性

可由简单的牛顿黏性定律描述。现代化工流体已有显著的发展，即包括小分子，又包括高分子和多相态、多组分体系以及结构体系。

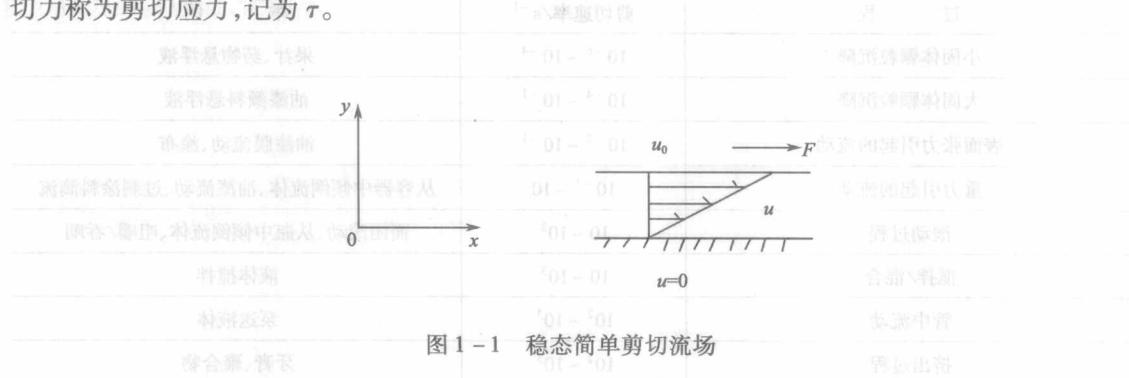
例如,聚合物加工过程、聚合物反应过程等均为非牛顿流体的化工过程。聚合物的反应过程,实质上是一个流变特性、反应特性、传递特性耦合在一起的非常复杂的过程。随着反应程度的变化,体系流变特性和传递特性随之变化又反过来影响反应进程,本质上应为流变反应动力学过程。因此,只有对聚合物材料的基本流变特性有了清晰的认识,才可能从根本上理解聚合物制备和加工过程。由此可见,材料的流变特性与化学工程有着非常密切的联系。

流变学观点是解决化工过程中存在问题的重要方法论和知识结构。掌握化工流变学的基本知识结构,将有利于全面系统地认识化工流体,有助于认识和分析不同化工流体的传递特性和反应特性。

四、材料的基本流变特性

1. 牛顿流体和非牛顿流体

在两平行平板中充满液体,横轴为 x 轴,纵轴为 y 轴。将下板固定不动,给上板施加剪切力 F ,使上板以速度 u_0 沿 x 轴匀速运动。两板之间的间隙很小,则两板间流体的速度分布近似为线性,速度梯度为 $\frac{du}{dy}$,构成了稳态简单剪切流场,如图 1-1 所示。作用于单位面积流体上的剪切力称为剪切应力,记为 τ 。



(1) 牛顿流体 (Newtonian Fluid)。是指满足牛顿黏性定律 [式(1-1)] 的流体, 即剪切应力 τ 与剪切速率 (或速度梯度) $\frac{du}{dy}$ 成正比的流体, 其比例系数即为黏度 η 。

速度梯度 $\frac{du}{dy}$ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 是一致的,如式(1-2)。在式(1-2)中, $\dot{\gamma}$ 是指绝对值,为正值,为了方便表述,本书第一章~第六章均约定剪切速率 $\dot{\gamma}$ 为正值。若考虑剪切速率的方向, $\dot{\gamma}$ 值本身则为负值,在第七章拉伸流动中涉及相关表达方式。

$$\tau = \eta \frac{du}{dy} = \eta \dot{\gamma} \quad (1-1)$$

$$\frac{du}{dy} = \frac{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}{dy} = \frac{d\left(\frac{dx}{dy}\right)}{dt} = \frac{dy}{dt} = \gamma \quad (1-2)$$

式中: τ —剪切应力, Pa;

γ —剪切应变, 无因次;

$\dot{\gamma}$ —剪切速率, s^{-1} ;

η —黏度, $Pa \cdot s$ 。

牛顿流体只具有黏度特性, 通常不具有任何弹性, 例如低速流动的水、甘油等。牛顿流体的黏度不随剪切速率而变化, 只和温度有关。对于液体, 黏度一般随温度升高而下降; 对于气体, 黏度随温度升高而增大。

(2) 非牛顿流体(Non - Newtonian Fluid)。是指所有不满足牛顿黏性定律的流体。其黏度随温度和剪切速率而变化; 具有剪切变稀、触变性、屈服应力、黏弹性等。非牛顿流体是流变学研究的重要对象之一。

剪切速率是流变学中非常重要的概念, 表征流体受剪切的程度。下表列出了典型的流变过程中剪切速率的变化范围。

典型的流变过程中剪切速率的变化范围

过 程	剪切速率/ s^{-1}	举 例
小固体颗粒沉降	$10^{-6} \sim 10^{-4}$	果汁、药物悬浮液
大固体颗粒沉降	$10^{-4} \sim 10^{-1}$	油漆颜料悬浮液
表面张力引起的流动	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	油漆膜流动、涂布
重力引起的流动	$10^{-1} \sim 10$	从容器中倾倒流体、油漆流动、过剩涂料滴流
滚动过程	$10 \sim 10^2$	面团滚动、从瓶中倾倒流体、咀嚼/吞咽
搅拌/混合	$10 \sim 10^3$	液体搅拌
管中流动	$10^2 \sim 10^3$	泵送液体
挤出过程	$10^2 \sim 10^3$	牙膏、聚合物
油漆、粉刷过程	$10^2 \sim 10^4$	油漆、涂唇膏、指甲油
表面涂抹	$10^2 \sim 10^4$	使用护肤霜、浴液、洗手液
喷雾(气溶胶)	$10^3 \sim 10^5$	喷雾干燥、喷漆、燃料加注
滚筒挤压过程	$10^4 \sim 10^6$	报纸印刷和平版印刷
均一化过程	$10^5 \sim 10^6$	奶制品、冰激凌制作
润滑过程	$10^3 \sim 10^7$	使用机油、摩托车油

2. 胡克固体

胡克固体(Hook's Solide)是指满足胡克定律的固体材料, 即剪切应力 τ 和剪切应变 γ 之间

呈正比关系[式(1-3)]。一般情况下,胡克固体不具有流动性,但具有弹性,可储存能量。当其受力后(接受能量后)产生变形,将能量全部储存起来;除去外力后,可完全恢复到以前的形状,并释放出全部储存的能量。

$$\tau = G\gamma \quad (1-3)$$

式中: G ——常数。

3. 表观黏度

表观黏度(Appearance Viscosity) η 是剪切应力对剪切速率的比值[式(1-4)],单位为Pa·s。

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1-4)$$

4. 剪切变稀

对流体施加不同的剪切速率,若流体的稳态剪切黏度随剪切速率的增大而减小,则该流体具有剪切变稀性质(Shear Thinning Property)。具有剪切变稀性质的流体称为剪切变稀流体或拟塑性流体。大部分非牛顿流体具有剪切变稀特性,如高分子溶液、悬浮液、水凝胶、乳液等。图1-2所示为黏弹性表面活性剂胶束溶液的稳态剪切黏度随剪切速率的变化关系。

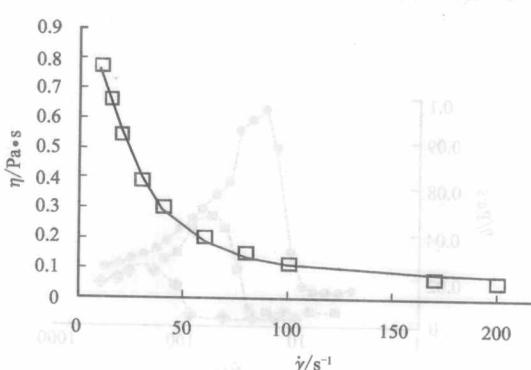


图1-2 黏弹性表面活性剂胶束溶液稳态剪切黏度曲线

5. 剪切增稠

对材料施加不同的剪切速率,若材料的稳态剪切黏度随剪切速率的增大而增大,则该材料具有剪切增稠性质(Shear Thickening Property)。具有剪切增稠特性的流体称为剪切增稠流体或胀塑性流体。少数非牛顿流体具有剪切增稠特性。图1-3所示为浓矿物颗粒在水中形成的悬浮液的稳态剪切流变性,对一定质量分数 ϕ 的悬浮液,随剪切速率的增大,其黏度逐渐减小,表现出剪切变稀特性;当超过某一临界剪切速率后,随剪切速率的增大,其黏度急剧增大,表现出剪切增稠现象。

6. 剪切诱导体系黏度的特殊变化
对于特定的非牛顿流体,其体系的黏度随剪切速率的变化非常特殊。例如,对1% (质量分数)双联表面活性剂(12-2-12)的D₂O溶液,在一定温度下,其体系黏度随剪切速率的增大而

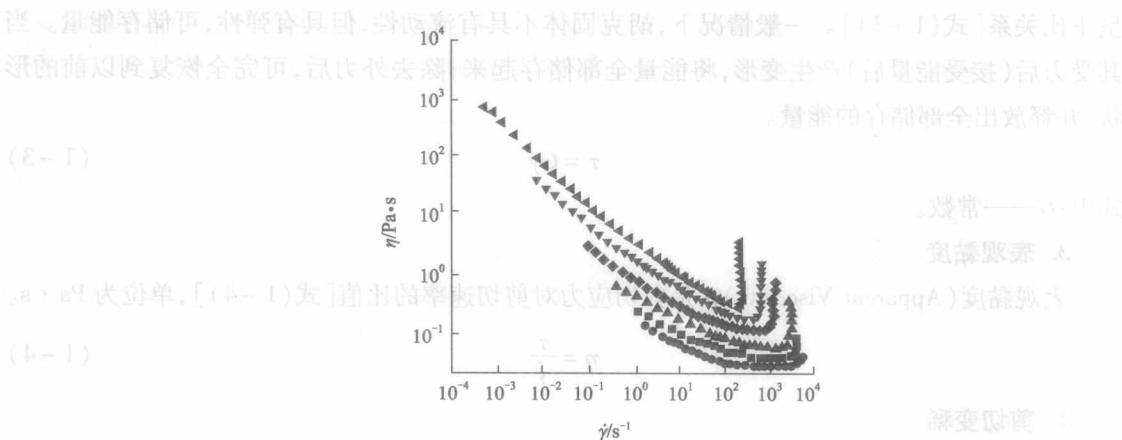
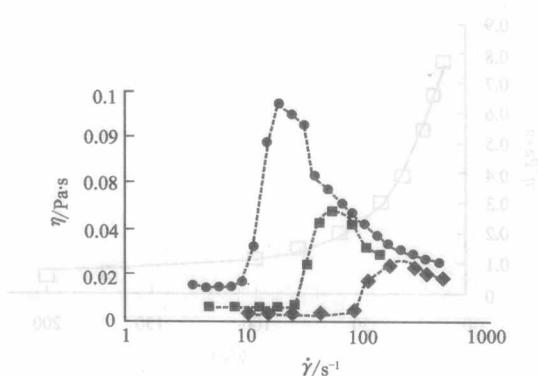


图 1-3 浓矿物颗粒在水中形成的悬浮液的稳态剪切流变性

● — $\phi = 0.42$ ■ — $\phi = 0.43$ ▲ — $\phi = 0.44$ ◆ — $\phi = 0.45$ ▼ — $\phi = 0.46$ ◀ — $\phi = 0.47$

保持恒定,当超过某一临界剪切速率后,其体系黏度随剪切速率的增加而迅速增大,体现出剪切增稠现象;当剪切速率进一步增大时,其体系黏度又随剪切速率的增大而减小,体现出剪切变稀现象,如图1-4所示。

图 1-4 剪切速率对 1% (质量分数) 双联表面活性剂 (12-2-12) 的 D_2O 溶液黏度的影响

● — 20°C ■ — 25°C ◆ — 30°C

7. 屈服应力 若对材料施加剪切应力,在超过某一临界作用力之前,材料保持不流动状态,只有当剪切应力超过该临界作用力后,材料才能流动,这种材料表现出屈服应力现象,该临界剪切应力,称为该材料的屈服应力 (Yield Stress)。一些浓悬浮液(如牙膏、石油)等通常具有屈服应力。

8. 黏弹性及其特殊流变现象

黏弹性 (Viscoelasticity) 是指材料既具有黏性,又具有弹性的性质。黏弹性材料是介于纯黏性流体和纯弹性固体之间的一类材料,如血液、食品凝胶、表面活性剂胶束结构、聚合物溶液、熔体、悬浮液等。

黏弹性是材料重要的依时特性,体现出材料的记忆性。该类材料因为具有弹性而具有储存能量的特点,同时又因为其具有黏性而体现出消耗能量的特点。

由于该类材料的弹性效应,其与牛顿流体的性质有着显著的差异,具有无管虹吸现象、挤出胀大现象、爬竿现象(又称 Weissenberg 效应)、小孔测压误差现象和 Toms 减阻效应等。

黏弹性材料体现了自然辩证法的重要论断:“一切差异都通过中间环节而过渡,一切对立都通过中间环节而融合。”

非牛顿流体和黏弹性流体之间的关系比较特殊。非牛顿流体是指不满足牛顿黏性定律的流体;黏弹性流体是指同时具有黏性和弹性的流体。黏弹性流体一定是非牛顿流体,而非牛顿流体不一定是黏弹性流体。

9. 触变性

触变性(Thixotropy)是材料的另一个重要的依时特性,与黏弹性的概念不同,它包括剪切触变性和温度触变性。触变性流体的表观黏度同时与剪切速率、剪切历史或受热历史相关。剪切触变性又分为正触变性(简称触变性)和反触变性两种。

若对流体施加恒定的剪切速率,考察流体剪切应力或黏度随时间的变化。当流体剪切应力或黏度随时间单调下降,如图 1-5(a)所示,则该流体为正触变性流体;若流体的剪切应力或黏度随时间上升,则称为反触变性流体或震凝性流体(Rheopex Fluid),如图 1-5(b)所示。大部分流体为正触变性流体,只有少数为反触变性流体。关于触变性流体的特点和分析方法将在第四章广义牛顿流体本构方程中详细叙述。

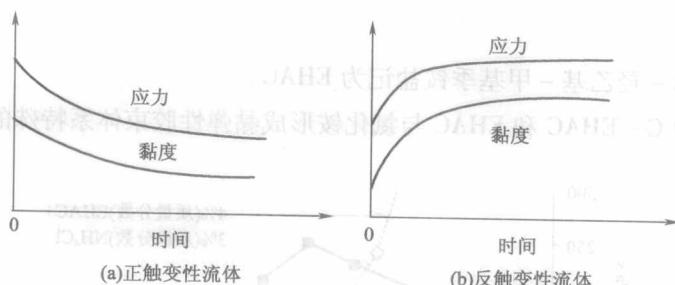


图 1-5 正触变性流体和反触变性流体示意图

温度触变性是指在恒定剪切速率下,材料的流变指标(如黏度、弹性模量等)随温度上升和温度下降得到的曲线不重合,形成温度滞后环的性质。

10. 特殊的黏温特性

小分子结构体也具有特殊的流变特性。例如,表面活性剂胶束结构在一定条件下体现出特殊的黏温特性,与聚合物溶液的黏温特性显著不同。聚合物溶液的黏度一般随温度的升高而降低;而黏弹性表面活性剂溶液的黏度则随温度的升高出现最大值。

(1) 聚合物溶液的黏温特性。聚合物溶液的黏度一般随温度的升高而降低,符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)指数方程[式(1-5)]。

$$\eta = Ae^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (1-5)$$

式中: η —溶液的黏度,Pa·s;

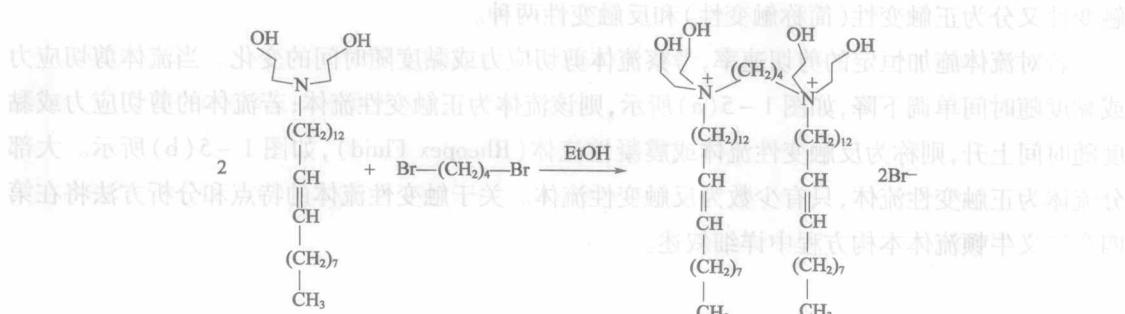
E_η —黏性流动活化能,J/mol;

A —前因子或频率因子,Pa·s;

R —气体常数,8.314J/(mol·K);

T —绝对温度,K。

(2) 黏弹性胶束溶液的黏温特性。小分子结构体具有特殊的流变特性。例如,表面活性剂胶束结构,在一定条件下具有特殊的黏温特性,与聚合物溶液的黏温特性显著不同。下面是双瓢尔菜基 -2 - 羟乙基 - 丁基 - 双季铵盐(G-EHAC)的制备反应方程式及其结构:



单瓢尔菜基 -2 - 羟乙基 - 甲基季铵盐记为 EHAC。

图 1-6 所示为 G-EHAC 和 EHAC 与氯化铵形成黏弹性胶束体系特殊的黏温关系。

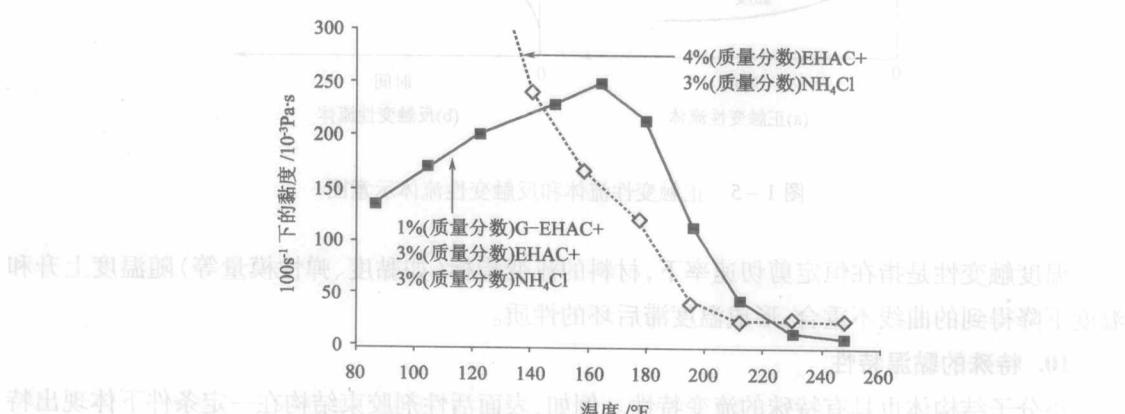


图 1-6 G-EHAC 与 EHAC 的黏弹性胶束体系的黏温关系
(横坐标温度为华氏温度,摄氏温度(℃)=[华氏温度(°F)-32]/1.8。)

由图 1-6 可知, 含双联表面活性剂(G-EHAC)形成的黏弹性胶束体系的黏温关系比较复杂, 其黏度先随温度的增大而增大, 并达到峰值; 之后, 其黏度又随温度的增加而减小。而单瓢尔菜基-2-羟乙基-甲基季铵盐与氯化铵形成的胶束体系的黏度随温度升高单调下降。可见, 含双联表面活性剂形成的黏弹性胶束的黏温关系明显区别于高分子溶液的黏温关系。

11. Deborah(De) 准数

$De = \frac{t}{T}$ (1-6)

式中: t —物质的特征时间;
 T —观察物质运动的时间。

De 准数越大, 则弹性越强; De 准数越小, 则流动性越强。如液态水的特征时间为 10^{-12}s , 而岩石的特征时间很大。

通常将物质的形态分为固态、液态和气态, 这只是简单而常规的区分方法。该方法限定了思维, 容易形成思维的盲区。

一般情况下, 水为液体, 用肉眼观察, 其具有良好的流动性, De 准数很小, 几乎没有弹性。但如果观察水珠变形的时间极短, 其 De 准数也具有较大值, 不可忽略, 此时的水珠将表现出弹性。

对岩石而言, 其特征时间一般较大, 因此在一般较短的观察时间内, 其 De 准数较大, 为固态, 体现出弹性, 几乎看不到它的流动特性。但如果将观察时间放大到亿年, 则其 De 准数将变得很小, 所以岩石也在流动。

De 准数定量地揭示了“万物皆流、万物皆变”的辩证思想, 改变了传统的物质形态分类, 有助于拓展思维。

思考题

- 简要分析流变学的研究领域和研究内容。
- 分析化工流变学与化学工程的关系。
- 非牛顿流体具有哪些特殊的流变特性?
- 何为黏弹性、触变性? 二者有何区别和联系?
- 何为 Deborah 准数, 其物理意义是什么?
- 为何非牛顿流体具有剪切变稀特点?
- 试分析产生爬杆现象和挤出胀大现象的原因。
- 何谓 Toms 减阻效应? 什么是无管虹吸现象?
- 试分析宇宙飞船返回大气层时, 飞船为什么需要以合适的迎角进入大气层?
- 何谓温度触变性?