

Gebhard Schramm 著

李晓晖 译 朱怀江 校

实用流变测量学

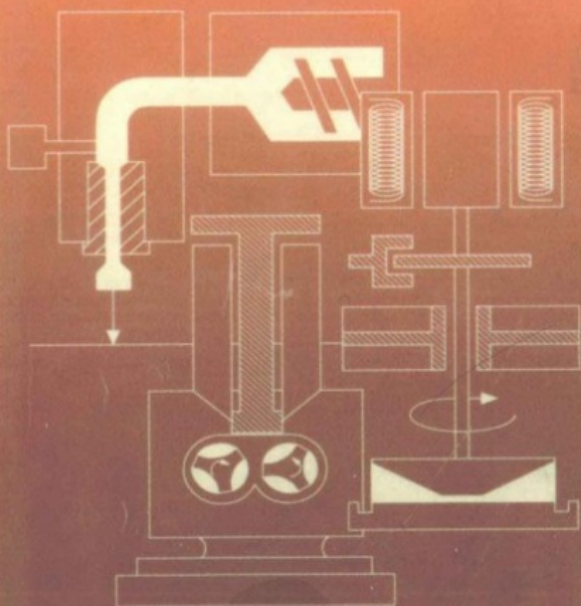


石油工业出版社

内容提要

流变学研究物体在外力作用下的流动与变形。流变测量学研究流变学的测量方法和仪器。本书从实用角度出发,深入浅出地介绍了流变学的基本概念,详细介绍了九十年代用于流变性测量的最先进的方法和仪器,并列举了大量应用实例。

本书对于化学工程、无机及聚合物材料、石油采收及储运、食品、印刷、轻工、日用化工等领域的科技人员是一本新鲜实用的读物。本书也可作为理工科有关专业本科生及研究生的参考教材。



ISBN 7-5021-2305-9



9 787502 123055 >

责任编辑: 杨仕平 封面设计: 施云

ISBN 7-5021-2305-9/TE · 1922
定价: 15.00 元

实用流变测量学

Gebhard Schramm 著

李晓晖 译 朱怀江 校

石油工业出版社

A Practical Approach to
Rheology and Rheometry

Gebhard Schramm

Copyright 1994 by Gebrueder HAAKE GmbH, D-76227 Karlsruhe, Dieselstrasse
4, Federal Republic of Germany

All rights reserved.

本书中文版由德国 HAAKE 公司授权石油工业出版社出版, 1998 年
版权所有, 翻印必究。

图书在版编目 (CIP) 数据

实用流变测量学 / (德) 施拉姆 (Schramm, G.) 著; 李晓晖译.

北京: 石油工业出版社, 1998. 5

ISBN 7-5021-2305-9

I. 实…

I. ①施… ②李…

Ⅱ. 流变学: 测量学-基本知识

IV. 037

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 11781 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京密云红光印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 9 印张 230 千字 印 1—1500

1998 年 5 月北京第 1 版 1998 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2305-9/TE · 1922

定价: 15.00 元

目 录

1	流变测量学导论	(1)
2	粘度测定的基本概念	(5)
2.1	基本定律	(5)
2.2	剪切应力	(5)
2.3	剪切速率	(6)
2.4	动力粘度	(7)
2.5	运动粘度	(7)
2.6	流动曲线和粘度曲线	(8)
2.7	粘度参数	(10)
2.8	物料	(11)
2.8.1	牛顿流体	(11)
2.8.2	非牛顿流体	(11)
2.9	边界条件	(21)
2.9.1	层流	(21)
2.9.2	稳态流	(21)
2.9.3	无滑移	(21)
2.9.4	样品必须均匀	(22)
2.9.5	在测试过程中样品必须无化学物理变化	(22)
2.9.6	无弹性	(22)
2.10	绝对流变测量和绝对粘度测量	(24)
3	流变仪及粘度计的种类	(26)
3.1	旋转式流变仪和粘度计	(26)
3.1.1	不同设计原理的比较	(26)
3.1.2	CS 和 CR 流变仪的比较	(30)
3.1.3	方程	(41)
3.1.4	流变性测量的质量标准	(46)

3.1.5	同轴圆筒和锥板测量头系统的比较	(52)
3.2	毛细管粘度计	(57)
3.2.1	不同类型毛细管粘度计概述 (见图 35)	(57)
3.2.2	可变压力毛细管粘度计	(58)
3.2.3	重力毛细管粘度计 (见图 35-Ⅱ)	(63)
3.2.4	熔体指数测定仪 (图 35-Ⅲ型)	(66)
3.2.5	小孔粘度计 (图 35-Ⅳ型)	(67)
3.3	落球粘度计	(69)
4	粘弹性流体的弹性测试方法	(72)
4.1	测定弹性的目的	(72)
4.2	流体具有粘弹性的原因	(73)
4.3	如何测定粘弹性	(77)
4.3.1	威森伯格效应	(77)
4.3.2	模口胀大和熔体破裂	(86)
4.3.3	蠕变和回复	(87)
4.3.3.1	试验方法叙述	(87)
4.3.3.2	蠕变回复试验理论概述	(92)
4.3.3.3	蠕变回复试验的优点	(100)
4.3.3.4	蠕变回复试验仪器	(102)
4.3.4	强制振荡试验	(104)
4.3.4.1	试验方法	(104)
4.3.4.2	动态试验理论概述	(105)
4.3.4.3	动态试验的优点	(117)
5	剪切速率对粘弹性流体的流变数据和加工性能的影响	(125)
5.1	聚合物加工中的剪切速率	(125)
5.2	以连续工艺在地毯上涂敷乳胶层	(128)
5.3	柱塞流问题	(130)
5.4	与某些典型过程有关的相关剪切速率 的评估方法实例	(131)
5.4.1	油漆工业	(131)

5.4.2	纸张涂敷	(135)
5.4.3	发动机油性能	(135)
5.4.4	丝网印刷	(139)
5.4.5	唇膏应用	(140)
5.4.6	其它一些剪切速率 $\dot{\gamma}$ (1/s)	(141)
6	流变仪试验结果优化	(142)
6.1	毛细管和落球粘度计的精确度	(142)
6.2	旋转粘度计和流变仪的精确度	(143)
6.2.1	CS 流变仪中设定剪切应力的精度以及 CR 流变仪中测量扭矩的精度	(144)
6.2.2	马达速度 (应变及角速度) 的精确度	(147)
6.2.3	确定各种测量头系统几何尺寸 影响的几何因子	(147)
6.2.4	设定温度的精确度	(148)
6.2.5	旋转式流变仪的允差范围	(148)
6.2.6	旋转式粘度计的精度	(151)
6.3	试验结果被误解的可能原因	(156)
6.3.1	剪切应力的坐标原点调节不当	(156)
6.3.2	样品加量过多的影响	(157)
6.3.3	流动曲线或粘度曲线受阻尼作用的影响	(159)
6.3.4	摩擦剪切热对粘度数据的影响	(161)
6.3.5	升温时间短不能到达设定温度值 所造成的影响	(163)
6.3.6	试验样品的化学或物理变化的影响	(164)
6.3.7	非层流的影响	(165)
6.3.8	狭缝尺寸对于粘度数据精度的影响	(167)
6.3.9	狭缝尺寸对分散体相态分离的影响	(167)
6.3.10	用同轴圆筒或锥板测量头系统测试粘弹性 样品的影响	(169)
6.3.11	减少分散体溶剂损失及颗粒沉淀	

	所造成的影响·····	(171)
6.3.12	分散体中颗粒或微粒的沉淀作用·····	(172)
7	剪切发热问题·····	(174)
8	试验两种重要的流变现象：触变性和屈服应力·····	(176)
8.1	测定触变性·····	(176)
8.1.1	测定触变结构的破坏·····	(176)
8.1.2	测定触变性流体受剪切之后的 凝胶结构恢复速率·····	(179)
8.2	测定屈服应力·····	(181)
8.2.1	使用CS流变仪测定屈服应力·····	(182)
8.2.2	用CR流变仪测试屈服应力·····	(183)
8.2.3	τ_{01} 和 τ_{02} 的重要性·····	(185)
8.2.4	对触变性分散体流动曲线使用 双对数坐标外推屈服应力·····	(186)
8.2.5	绘制剪切应力设定值与形变的关系·····	(186)
8.2.6	应用蠕变回复曲线测定样品低于 屈服值应力时的特性·····	(188)
8.2.7	用桨叶转子测定屈服应力·····	(188)
9	非牛顿流体试验结果的数学处理·····	(193)
9.1	将流动曲线转换为粘度曲线·····	(193)
9.2	“表观”和“真实”粘度概念·····	(194)
9.3	用流变公式拟合曲线·····	(196)
9.4	外推回归曲线的可能误区·····	(198)
9.5	毛细管流变仪测得“原始”数据的修正方法·····	(200)
9.5.1	Bagley修正方法·····	(200)
9.5.2	Wessenberg-Rabinowitsch修正法·····	(205)
9.5.3	原始数据修正原理简述·····	(209)
9.6	WLF时间—温度叠加原理·····	(210)
9.7	用CS流变仪蠕变回复试验评价聚乙烯 熔体长期粘弹性响应·····	(215)

9.8	数学处理实验结果的回顾	(218)
10	相对聚物流变仪：装有混合器测量头的 扭矩流变仪	(220)
10.1	概述	(220)
10.2	混合器测量头的剪切速率设定方法	(221)
10.3	相对扭矩流变仪数据的评价	(223)
10.4	流变谱图 (Rheograms) (图 148)	(224)
10.5	用混合器测量头测试聚合物的加工特性	(225)
10.6	用混合器测量头测试加工特性的实例	(227)
10.6.1	干粉掺合物的流动	(227)
10.6.2	PVC (聚氯乙烯) 干粉掺合物的熔融	(227)
10.6.3	测试聚合物耐热及耐剪切稳定性	(229)
10.6.4	检测生橡胶聚合物的剪切敏感性	(230)
10.6.5	碳黑吸油试验	(231)
10.6.6	用混合器试验评价聚合物分子结构	(233)
10.6.7	测定粘度与温度的相关性	(234)
11	如何对给定样品选用最合适的流变仪	(237)
11.1	了解待测试样品的基本特性	(237)
11.2	了解有关样品在加工应用过程中 的相关剪切速率	(238)
11.3	明确测试目标：是绝对流变数据还是 直接与某一生产过程有关的相对数据	(238)
11.4	特殊试验要求	(238)
11.5	经济预算的限制	(239)
11.6	厂商咨询	(239)
12	附录：德国 HAAKE 公司仪器介绍	(240)
13	参考文献	(275)

1 流变测量学导论

流变学是一门描述在外力作用下物体形变的学科。本书所述的“物体”可以是固体、液体或气体。

理想的固体能够产生可逆弹性形变。当外力消除时，形变所需能量可以完全回复。

理想的液体、气体等流体，其形变是不可逆的——能产生流动。形变所需能量以热的形式消散至液体中，简单地消除外力不能回复这种能量。

我们遇到的实际物体既不是理想的固体，也不是理想的液体。

在外力足够大时，实际固体的形变也可能是不可逆的——能产生蠕变与流动。

例如钢是一种典型的固体，当压制薄钢板时（例如压制汽车箱体），钢也可以被强制流动。

只有少数在技术上或实践中有重要意义的液体，其特性接近于理想液体。绝大多数的液体呈现的流变学特性介于液体和固体之间：既有弹性变化又有粘性变化，因而称之为“粘弹性”。固体既能受张力影响，又能受剪切应力影响；而液体只能受剪切应力影响。

根据物质对于施加应力所表现出的流变特性进行分类的方法应当进一步扩展，将形变过程的时间坐标引入。

圣经中写道：“万物流动，只要耐心等待，甚至山……”

每种物质可测得一个特性时间因子“ λ ”。理想的弹性固体的 λ 值为无穷大，而诸如水之类的液体“ λ ”几乎为零（ $\lambda_w = 10^{-2} \text{s}$ ）。另一方面，形变过程与特性时间值“ t ”相关。高的“Deborah”数值（ λ/t ）表征类固体特性，而低的“Deborah”数值表征类液体特性。

举两个例子，以增进对上述问题的理解：

1) 如果水以非常高的速度从喷嘴中喷出，液滴撞击在硬墙上，变得扁平。然后液滴弹回，瞬时便恢复其球形。这些极快的形变过程中 t 非常小，从而Deborah数值非常高，即便是低 λ 值的水，此时

也表现出弹性特征。

2) 法国著名的 Chartres 大教堂的玻璃窗, 自从 600 年前生产出来之后, 一直在“流动着”。中世纪时玻璃板上下厚度一致, 但玻璃分子一直在重力作用下流动, 如今顶部厚度变得像纸一样薄, 而底部板比以前厚二倍还多! 这种非常长时间的流动过程, 可得到小的 Deborah 数值。故而人们可以指出, 固体玻璃尽管在室温下具有较高的 λ 值, 但在上述条件下也属于流体的范畴——只要等待足够长的时间。

有关 Deborah 数概念的一个重要结论是: 水和玻璃这类物质本身不能被分类为液体或固体, 它们是在特定的剪切应力、剪切速率及时间条件下更多地表现出液体或是固体的特性。如图 1 所示, 理想固体受剪切应力作用时的应变为:

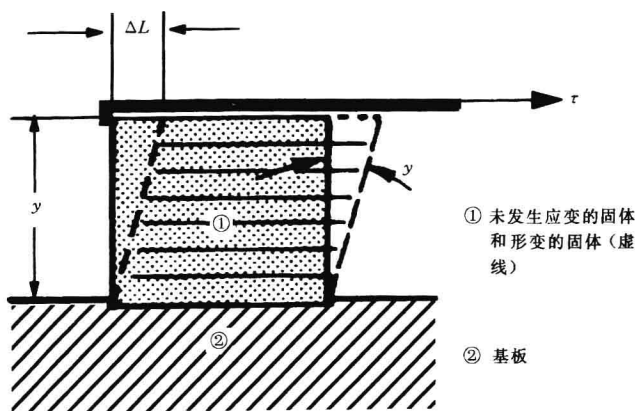


图 1 固态物体的形变

$$\tau = G \times \frac{dL}{dy} = G \times \text{tg} \gamma \approx G \times \gamma \quad [1]$$

τ = 剪切应力 = 力 / 面积 $[\text{N}/\text{m}^2 = \text{Pa}]$

G = 与固体刚性相关的杨氏模量 $[\text{N}/\text{m}^2]$

$\gamma = dL/y =$ 应变 (无量纲)

$y =$ 固体物体的高度 $[\text{cm}]$

$\Delta L =$ 由剪切应力所引起的物体形变 [m]

此方程中的杨氏模量是一个主要与固体的化学物理性质有关的刚性因子，表征固体体积元的形变阻力。

流体阻抗体积元不可逆位置变化的阻力叫做粘度。为了保持流体的流动，必须不断地加入能量。

当剪切应力引起形变时，固体和液体产生完全不同的反应，但在流变学上液体和气体之间并无根本的差别。气体就是一种粘度很低的流体，例如在 20℃ 时，氢气的粘度是水粘度的百分之一。

液体和气体之间值得注意的差别在于：二者粘度与温度的关系是相反的。

用于测试固体、半固体或流体的粘弹性质的仪器称为“流变仪”，而仅限于测定流体粘性流动行为的仪器名为“粘度计”。

本书论述流变仪/粘度计及其在固体和液体中的应用，不涉及气体粘度的测定。

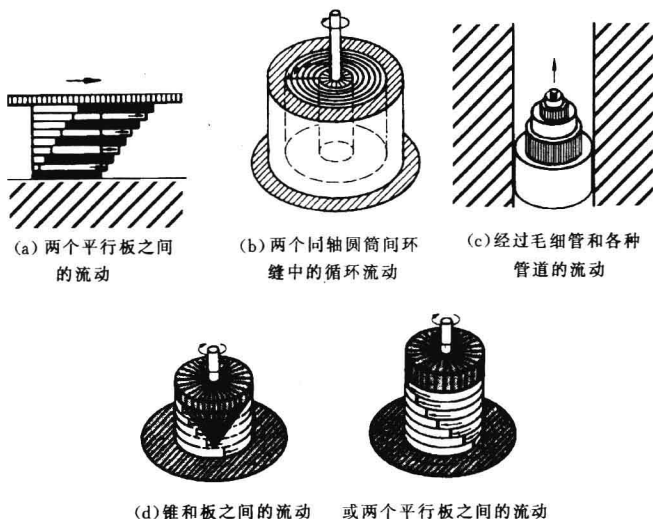


图 2 各种流动模式

剪切导流的四种模式为：

1) 两个平板之间的流动，如图 2 (a) 所示。此即一个板移动，另一板保持不动情况下的流动。由此产生了一层层的层流，类似于叠卡片中各张相互位移。平板涂膜工艺中，上面固定的刮刀片类似于上板。涂料（油漆或胶粘剂）被强制在板与刮刀间的狭缝中以层流方式流动。

2) 在两个同轴圆筒体之间的环形空隙中的流动，如图 2 (b)。我们假定两个圆筒体中一个是固定的，而另一个是转动着的。这种流动也可理解为各同心液层之间的位移。在诸如套筒形轴承和同轴圆筒测量头系统的旋转粘度计中，可以发现这种类型的流动。

3) 通过软管、管子或毛细管的流动，如图 2 (c)。毛细管的出入口处的压力差使液体流动，截面上流动速率的分布曲线呈抛物线型。这种流动形成套管式叠垒位移，管状的液层一个滑过另一个。毛细管流动的一种变体是在诸如缝隙毛细管这种截面呈矩形的通道中流动。如果将其用于毛细管流变仪，通道的宽度应该比通道的深度大，以减少侧壁作用。

4) 旋转流变仪的平行板测量头与锥板测量头测量系统中的流动。此即其中的一个板固定，另一个板转动。这种模式相当于转动液体质点，使质点相对于其邻近的质点位移一个小角度。置于旋转粘度计平行板或锥板测量头系统间隙中的样品产生这种类型的流动。

2 粘度测定的基本概念

2.1 基本定律

测定液体粘度时，首先需要定义涉及流动的一些参数。然后再确定合适的试验条件，这种条件保证流动测量时的客观性和重复性。牛顿最先表达了描述理想液体流动特性的粘度测定基本定律：

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad [2]$$

★请注意：

国际流变学文献越来越多地使用希腊字母“ σ ”代替“ τ ”表示剪切应力。由于“ τ ”仍然具有普遍性，本书还是使用它。

平行板模型（如图3所示）有助于定义剪切应力和剪切速率：

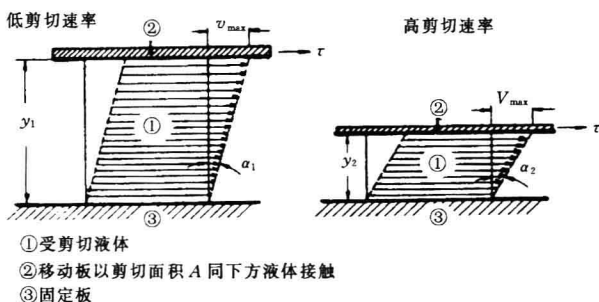


图3 两平行板之间的流动

2.2 剪切应力

作用力 F 施加于上板与下部液体的接触面积 A 上，使液层产生流动。对于给定的作用力可维持一定的流动速度，液体的内部阻力（即粘度）控制流速。

$$\tau = \frac{F \text{ (力)}}{A \text{ (面积)}} = \frac{N \text{ (牛顿)}}{m^2} = Pa \text{ [帕斯卡]} \quad [3]$$

单位“帕斯卡”代替了以前常见于科学文献中的应力单位“dyn/cm²”

$$1 \text{ [Pa]} = 10 \text{ [dyn/cm}^2\text{]}$$

2.3 剪切速率

剪切应力使液体以一种特殊的形式流动，可在上界面发现最大流速 v_{\max} 。

液体的流速沿大小为 y 的间隙递降，在与固定平板接触的下界面处降为 $v_{\min}=0$ 。层流实际上是无限薄的液层在另一液层上方滑过，就象一张张扑克牌那样。由于两板间的液体发生总体位移，各液层都相对其邻近液层移动板间总位移的若干分之一。间隙截面的速度递降称为“剪切速率”，其通式是用一个微分式来定义的。

★请注意：

由于普通打字机和计算机不能打印“ $\dot{\gamma}$ ”，常使用字母“ D ”表示剪切速率。

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad [4]$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\text{m/s}}{\text{m}} = \frac{1}{\text{s}} = [\text{s}^{-1}]$$

二平板之间的情况是，速度沿间隙截面呈线性下降。公式中的微分项简化为：

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{\max}}{y} [\text{s}^{-1}] \quad [5]$$

★请注意：

在科学文献中，剪切速率常用 $\dot{\gamma}$ 来表示。 $\dot{\gamma}$ 上方的点表示剪切速率是作用于液体薄层上的剪切应力所引起的应变的时间导数。

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{dL/dy}{dt} = \frac{dL/dt}{dy} = \frac{dv}{dy} \quad [6]$$

通过数学处理，可表明方程 [4] 与方程 [6] 相等。

方程 [2] 也可用方程 [6] 的形式来表示：

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad [7]$$

比较方程 [1] 和 [7], 便可发现固体和液体之间的另一基本差别: 剪切应力在固体中产生应变, 在液体中却产生应变的速率。这直接表明: 固体形变, 而液体流动。参数 G 和 η 作用一样, 都是为了引入一个主要与受剪切物体性质相关的阻力因子。

2.4 动力粘度

解方程 [2] 可得到动力粘度 η :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [8]$$

$$\eta = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{s} = [\text{Pa} \cdot \text{s}]$$

动力粘度 η 的单位是“帕斯卡·秒” $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$ 。常用的单位还有“毫帕·秒” $[\text{mPa} \cdot \text{s}]$ 。

$$1\text{Pa} \cdot \text{s} = 1000\text{mPa} \cdot \text{s}$$

值得注意的是先前使用的动力粘度单位“厘泊” $[\text{cP}]$ 可与 $[\text{mPa} \cdot \text{s}]$ 互换:

$$1\text{mPa} \cdot \text{s} = 1\text{cP}$$

在 20°C 时, 一些物质的粘度如下 (单位 $[\text{mPa} \cdot \text{s}]$):

汽油	0.65	咖啡冰淇淋 ≈ 10
水	1.0	蜂蜜 $\approx 10^4$
水银	15	聚合物熔体 $\approx 10^3 \sim 10^6$
葡萄汁	2~5	沥青 $\approx 10^8$
血液	4~15	玻璃 $\approx 10^{23}$

2.5 运动粘度

使用 Ubbelohde 或 Cannon Fenske 等毛细管粘度计测定牛顿流体时, 所测粘度的单位为运动粘度 ν 。重力使液体样品流过毛细管, 因此样品的密度是另一个参数。

运动粘度和动力粘度 η 的关系如下：

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad [\text{mm}^2/\text{s}] \quad [9]$$

ν = 运动粘度

运动粘度早先的单位是“斯” [St] 和“厘斯” [cSt]。

$$1\text{St} = 100\text{cSt} \quad 1 \left[\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right] = 1 \text{ [cSt]}$$

$$\rho = \text{密度} \quad \left[\text{kg}/\text{m}^3 = \frac{\text{N} \cdot \text{s}^2}{\text{m}^4} \right]$$

★请注意：

“Ford 杯·秒”，“Engler·度”，“Saybolt·秒”或“Readwood·秒”仅仅是与粘度有关的数值。非牛顿流体的这类粘度值都不能转换为 η 或 ν 的绝对粘度量值。

2.6 流动曲线和粘度曲线

确定液体流动特性的剪切应力与剪切速率之间的关系可用一个以 τ 为纵坐标，以 $\dot{\gamma}$ 为横坐标的曲线图来表示。这种图称为“流动曲线”。

最简单的流动曲线见图 4 所示。假定方程 [2] 中的粘度为常数，与 $\dot{\gamma}$ 无关。

★请注意：

在数学和物理中，通常把自变量作为横坐标，把应变量作为纵坐标。由于“控制速率/CR”型流变仪/粘度计在流变学中更为常见，而这种仪器是预先设定剪切速率测定所产生的剪切应力，所以本书给出的流动曲线一般使用横坐标表示剪切速率。而对于“控制应力流变仪”（详见后面章节），剪切应力是自变量，纵坐标表示所产生的剪切速率或形变。由于目前几乎所有的流变仪都配置了计算机，可随时进行横坐标定义的转换，因而可以很容易地将流动曲线的剪切速率置于横坐标或纵坐标。为了易于对比 CS 和 CR 流变仪的测试结果，标绘 CS 流动曲线时通常也将剪切速率置于横坐标上。另一种曲线图也很常用：以 η 对 $\dot{\gamma}$ 作图，这种曲线图称作“粘度曲线”，如图