

工业流变学



化学工业出版社

CHINA CHEMICAL INDUSTRY PRESS

037
J58

382725

工业流变学

江体乾 著



化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

DZ72/104

图书在版编目 (CIP) 数据

工业流变学/江体乾著. —北京: 化学工业出版社, 1995.2
ISBN 7-5025-1447-3

I. 工… II. 江… III. 流变学—工业技术—应用 IV.037

中国版本图书馆CIP数据核字 (94) 第00220号

出版发行: 化学工业出版社 (北京市朝阳区惠新里3号)

社长: 傅志秋 总编辑: 蔡剑秋

经 销: 新华书店北京发行所
印 刷: 三河市科教印刷厂印刷
装 订: 三河市新集装订厂装订
版 次: 1995年4月第1版
印 次: 1995年4月第1次印刷
开 本: 787×1092 1/32
印 张: 11 1/2
字 数: 262千字
印 数: 1—1050
定 价: 18.00元

(京)工商广临字026号

序

工业流变学是在近年来同名授课讲义的基础上，经修改、补充而成。该课程是为工科大学研究生开设的，目的是向有关理工科专业研究生或毕业生介绍一门交叉边缘学科——流变学的基本概念、基本方法和基本理论，以便他们能进一步阅读流变学或非牛顿流体力学、传热、传质的论文或专著，将流变学的理论和方法应用于各自的研究工作或者实际问题。

本书的读者对象为一般工科专业、尤其是化工类专业的毕业生。目前由于这些人在学校未学过“张量分析”和“连续介质力学”，因此，本书的第2章和第3章就是为这部分人补其不足而设的。真正的流变学内容为第4~9等章，其中第9章流变学分子理论比较难看懂，读者开头可以先跳过去不读，等读完第10章到12章，对流变学及其工业应用有了初步了解后，再回过头来读第9章。历届研究生的教学实践证明，这种方法是有有效的，请读者不妨一试。

近年来的教学实践还证明，就是聚合物材料等化工工艺类专业学生也能学会流变学，只要不害怕“张量分析”。其实你不必将张量分析视为数学，只将其看作学习一种“语言”即可。作为自我检查，你可以问问自己：是否能从已有的本构方程求出材料函数的表达式？或/和是否会开发一个新的本构方程？前者是读完本书后的最低要求，否则，你就不可能看懂流变学文献。

遗憾的是，限于篇幅，对当今流变学研究中的一个十分活跃的领域——计算机数值模拟未能充分展开，只在第6章末尾作了简短的说明。

本书可作为一般有关理工科专业研究生的教材，足够40学时之用。对化学工程、无机及聚合物材料、石油采收及储运、聚合物加工、生物工程、食品工程及添加剂、日用化工等专业尤为合适。亦可供上述各专业毕业生或工程师作为专业参考书。

在成书过程中，浙江大学的范西俊教授编写了分子理论初稿，第9章即是此稿经改编而成，本校李健讲师执笔编写了第12章的初稿，后经著者审定而成。此外，在誊清工作中，我的学生侯望奇、钱夕元、徐李芳、孙春水等给了我极大的帮助。著者对上述各位女士及先生们致以衷心的感谢！

著者本意为根据自己数十年来的研究心得、体会和成果，突出物理概念，尽量少用数学语言，编写一本为广大工科尤其是化工类大学毕业生都能接受的流变学书籍，借以提高其素质和修养，愿此书能达此目的。

由于本人的经历、能力和水平的限制，书中难免有不少不妥之处，甚至会出现大的错误，恳请广大读者随时赐教，以便再版时更正。

江体乾

于上海，毕业四十年之降

目 录

第1章 绪论	1
1-1 流变学研究的对象	1
1-1-1 流体概述	1
1-1-2 非牛顿流体流动时的一些异常特性	3
1-2 流变学基础	8
1-2-1 典型流场举例	8
1-2-2 流变学模型和材料函数	9
1-2-3 流变性质的实验测定	12
1-3 流变学在聚合物加工中的应用	13
1-4 流变学在化工中的应用	14
参考文献	15
第2章 张量代数与分析	16
2-1 引言	16
2-2 物理量的分类	16
2-3 各种张量的定义	17
2-3-1 矢量的坐标变换	17
2-3-2 逆变张量、协变张量和混合张量	20
2-4 张量的加法与减法	25
2-5 张量的乘法	26
2-6 张量的除法(即商律)	28
2-7 度规张量	29
2-8 共轭度规张量	33
2-9 结合张量、升降指标	35
2-10 张量的大小、不变量	36
2-11 张量的物理分量	38

2-12 Christoffel 记号和张量的微分	40
参考文献	45
第3章 连续介质力学引论	47
3-1 连续介质力学的概念	47
3-2 连续介质中的应力	48
3-3 动力学(运动)方程式	53
3-4 运动学——形变速率的定量描述	64
参考文献	69
第4章 材料函数——流变测量学(I)	70
4-1 引言	70
4-2 剪切流	71
4-3 小振幅振荡运动	72
4-4 应力长大和应力松弛	79
4-5 回弹与蠕变	81
4-6 稳定拉伸流动	84
4-7 典型流动问题和典型流变仪	86
参考文献	102
第5章 材料函数的测定——流变测量学(II)	104
5-1 引言	104
5-2 法向应力的测量	105
5-2-1 锥板式流变仪	106
5-2-2 平行板式流变仪	108
5-2-3 同轴圆筒流变仪	110
5-2-4 转球	111
5-2-5 管式流变仪	113
5-2-6 孔压力	118
5-2-7 流动双折射	119
5-2-8 方法的比较和选择	120
5-3 动态性质的测定	121
5-3-1 平行圆板	121

5-3-2 同轴圆筒和锥板系统	122
5-3-3 新型流变仪	123
5-4 法向应力差的估算	124
5-5 拉伸粘度的测量	127
5-5-1 单轴拉伸	127
5-5-2 射流拉伸	129
5-5-3 气泡崩裂	129
5-5-4 收缩流	131
5-5-5 双轴拉伸粘度	132
5-5-6 方法的比较与选择	132
5-6 影响流变性能的各因素的讨论	133
5-6-1 分子量的影响	134
5-6-2 支化度的影响	134
5-6-3 温度的影响	135
5-6-4 分子量分布的影响	137
5-6-5 压力的影响	137
5-6-6 组成的影响	137
参考文献	138
第6章 广义牛顿流体——本构方程 (I)	140
6-1 引言	140
6-2 广义牛顿流体模型	140
6-3 触变性流体	147
6-3-1 触变性流体的特性	148
6-3-2 假回路	150
6-3-3 触变性理论	151
6-3-4 定义与小结	153
6-4 广义牛顿流体的等温流动	154
6-5 广义牛顿流体的非等温流动问题	178
参考文献	186
第7章 线性粘弹性流体——本构方程 (II)	188

7-1 引言	188
7-2 线性粘弹性模型	188
7-3 线性粘弹性模型的应用	194
7-4 关于线性粘弹性模型的合理性和局限性	203
7-5 线性粘弹性模型不是客观的	205
参考文献	209
第8章 非线性粘弹性流体——本构方程 (I)	210
8-1 引言	210
8-2 本构方程必须满足的原则	211
8-3 相对坐标系中时间的微商和积分	212
8-4 非线性粘弹性模型	214
8-4-1 力学比拟法	214
8-4-2 非线性项的添加	218
8-4-3 模型修正法	223
8-5 由本构方程求材料函数的表达式	225
8-6 开发本构方程的一般步骤及实例	231
参考文献	240
第9章 流变学分子理论	242
9-1 引言	242
9-2 常用微观力学模型及分子理论	242
9-3 相空间理论简介	245
9-3-1 分子模型的选取	246
9-3-2 相空间	248
9-3-3 随机运动和分布函数	249
9-3-4 哑铃模型刚球的运动方程	252
9-3-5 分布函数的扩散方程	254
9-3-6 应力张量表达式	256
9-3-7 扩散方程的解	260
9-3-8 本构方程	262
9-4 Hooke哑铃模型的改进	264

9-5 对分子理论的评价和展望	269
参考文献	270
第10章 石油流变学	271
10-1 引言	271
10-2 粘性指进现象	271
10-3 田菁凝胶屈服应力的测定	280
10-4 田菁凝胶及其他凝胶的本构方程	283
10-5 泡沫流体的流变性及本构方程	284
10-5-1 毛细管流变仪	284
10-5-2 旋转粘度计	291
10-6 含蜡原油水平管道流动与传热的解析	295
10-6-1 含蜡原油的流变特性	296
10-6-2 在水平管道中稳定流动和传热模型	297
10-6-3 计算结果及讨论	302
10-6-4 结论	307
参考文献	312
第11章 聚合物加工中的流变学	314
11-1 引言	314
11-2 粘弹性流体在狭缝流中的流动	314
11-3 注射成型中的流变学	317
11-4 压延流变学	321
11-5 涂布中的流变学	324
11-5-1 刮刀涂布	324
11-5-2 感光涂布中的流变学 (彩色胶片涂布)	330
参考文献	337
第12章 悬浮液流变学	338
12-1 引言	338
12-2 悬浮液粘度曲线的一般形式	338
12-3 由牛顿流体与固体颗粒组成的悬浮液的粘度	341
12-3-1 稀分散悬浮液	341

12-3-2 浓牛顿悬浮液·····	341
12-3-3 剪切变稀悬浮液·····	343
12-3-4 剪切增稠悬浮液·····	344
12-4 胶体对粘度的贡献·····	345
12-5 悬浮液的粘弹性·····	346
12-6 可形变颗粒悬浮液·····	347
12-7 电场对悬浮液特性的影响——电流变现象·····	347
12-7-1 电流变现象·····	347
12-7-2 电流变液体的组成·····	348
12-7-3 电流变技术的应用·····	349
12-8 悬浮液流变测量中的特殊问题·····	350
参考文献·····	350
专有名词索引·····	352
附录：国外部分流变仪制造商简介·····	355

第 1 章 绪 论

1-1 流变学研究的对象

1-1-1 流体概述

流体通常依据在一定的温度和一定的剪应力作用下所表现出的特性，划分为牛顿(型)流体与非牛顿(型)流体两大类，这种特性可以用如图1-1所示的实验予以说明。设将面积为 F 的两平行平面隔开一微分距离 dy 放置如图，其间充以流体。今设下层平板固定，对上层平板施以微小剪力 N ，如此，则必在作用力的方向产生一个速度 dV ，若流体在紧贴固体壁面处无滑移，则贴近上层平板的流体亦将在作用力的方向上产生一速度 dV ，而贴近下层平板的流体却速度为零。在这种情况下，由于剪力 N 均匀地横过距离 dy ，于是一个均匀的、大小为 dV/dy 的速度梯度在流体中建立起来。

速度梯度 dV/dy 通常称为“剪切速率”或者“剪应变”；同样，每单位面积上的剪力(N/F)则称为“剪应力”，并以 τ 来表示。任何流体的特性都是通过剪应力与剪应变之间不同规律加以表述的。如所已知，任何流体如果在层流区域内其剪应力与剪应变间呈线性关系，即有

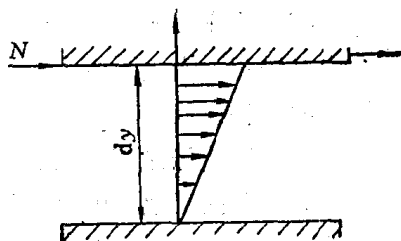


图 1-1 基本实验

$$\tau = \mu \left(\frac{dV}{dy} \right) \quad (1-1)$$

式中, μ 为流体的粘度。换言之, 凡服从式(1-1)规律, 即所谓牛顿粘性定律的流体, 就称为牛顿流体。如常见的水、空气、工业气体以及小分子量化合物组成的溶液等。

与牛顿流体的定义相反, 非牛顿流体是这样定义的: 凡是剪应力与剪应变之间关系不服从式(1-1)所示正比关系的一切流体称为非牛顿流体。非牛顿流体在工程上和自然界中也是常见的, 例如:

① 首先, 并且最重要的是高分子溶液和聚合物熔体, 除非极稀薄的溶液以外, 总是非牛顿流体;

② 石油工业中用到的大量钻井泥浆, 用以润滑钻头, 并在钻井过程中将岩屑带出钻孔, 这就要求泥浆必须具有这样一种性质, 受剪时粘度低, 停剪后变稠, 以保证停钻时岩屑不致沉降;

③ 石油工业中用到的大量压裂液, 是一种复杂的非牛顿流体, 常用于二次或三次采油;

④ 油漆的流变特性是决定刷涂性的一个重要因素, 人们希望油漆在干燥后不留下刷痕, 而刷时又不致流淌; 涂塑复合纸张的涂料亦与此类似;

⑤ 纸浆悬浮液的流变特性还与时间有关;

⑥ 食品工业中的糊状物、浓悬浮液、乳浊液、巧克力、人造奶油……都属于非牛顿流体;

⑦ 环境工程中的污泥、泥浆;

⑧ 抗菌素工业中的发酵液;

⑨ 能源工业中的油煤浆、水煤浆;

⑩ 搪瓷釉浆;

⑪ 印刷油墨与圆珠笔油墨;

⑫ 润滑油与润滑脂;

⑬ 生物流体，如血液即为红细胞的悬浮液；呼吸系统中的粘液、关节液及其他体液；

⑭ 牙膏、化妆品、洗涤剂；

⑮ 日常生活中的奶油、生面团、鸡蛋清等等。

以后将会看到，牛顿流体可以包括在非牛顿流体之内，从某种意义上可以说牛顿流体仅是非牛顿流体的一个特例而已。

流变学 (Rheology) 是研究材料的流动与变形的科学^[1]。流体流变学研究对象自然是流体。由于牛顿流体的流动与变形问题已由牛顿流体力学解决，当今流变学的研究对象就是非牛顿流体。根据非牛顿流体的不同类型，又有聚合物流变学、生物流变学、悬浮液流变学、润滑剂流变学、食品流变学、石油流变学等各分枝学科，此外，还有与社会科学交叉的心理流变学。

1-1-2 非牛顿流体流动时的一些异常特性

由于流变学是50年代随高聚物合成工业的发展而发展起来的一门学科，所以高聚物材料的溶液或熔体便成为流变学经常研究的对象。本书虽也经常以聚合物溶液为讨论对象，但所述的原则与研究方法，同样可用于其他非牛顿流体。

非牛顿流体，尤其是高聚物，其化学特性有^[2]：

① 分子量高，一般达 $10^4 \sim 10^6$ 数量级，并有一定的分布；

② 分子排列形态不同，如有线形脂肪族碳链，体积庞大的芳环，以及支链构型等，由于分子排列形态各异，流动时分子响应不同，如线形链易被拉长，拉直，从而影响流动性质；

③ 化学性质多种多样，如有的为均聚物，有的为共聚物，有的还受溶剂的影响。

从流体力学的角度看，非牛顿流体又有下列特点，即

① 高粘，即粘度较牛顿流体为高，水的粘度在常温为1cP，非牛顿流体可高达 10^4 级cP；

② 剪切变稀，即粘度不是一个常量，而是一个变量，大多数非牛顿流体受剪后粘度下降；

③ 弹性效应，即流体不但具有粘性，还具有弹性。

由于非牛顿流体具有以上特点，它与普通流体即牛顿流体或低分子流体相比，流动时有一些不寻常的特性，有的可以在简单的实验中观察到。例如图1-2所示，取两个相同直径与长度的玻璃管子，分别装有相同高度、相同粘度的牛顿与非牛顿流体（用甘油和水可配制不同粘度的牛顿流体），当底板同时抽去后可以发现非牛顿流体最先流完，即说明粘度不是一个常数，而是剪切速率的函数， $\mu(\dot{\gamma})$ ， $\dot{\gamma}$ 上升则 μ 下降，此实验告诉人们，决不能用通常牛顿流体的粘度关联式去设计非牛顿流体的输送工程。

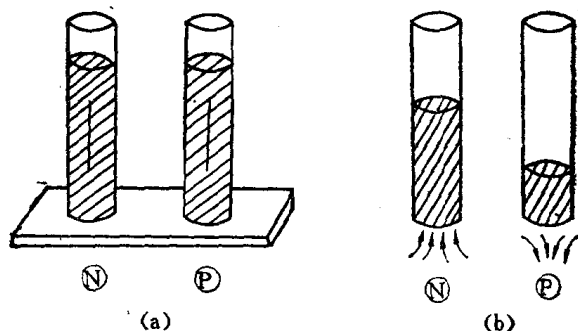


图 1-2 剪切变稀实验

图1-3说明了两类流体在爬杆行为上的差异，给人留下了十分深刻的印象。

图中以低分子聚丁烯为一类流体，而以聚丙烯酰胺(PAM)

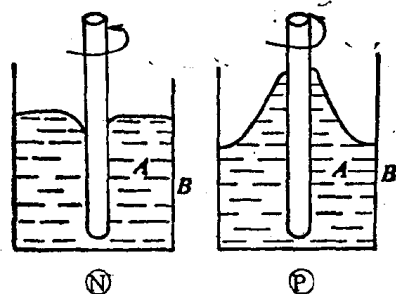


图 1-3 爬杆现象

的水溶液为另一类液体（粘弹性流体），当轴启动后表现极其不同，聚丁烯液体和水一样，由于受离心力的作用，中央液面呈凹形，这是人们通常见到的现象，而PAM溶液则正好相反，中央液面沿杆上爬，受离心力作用愈大，爬杆愈高，此现象通称为Weissenberg效应，这是因为此现象是由Weissenberg1944年在英国伦敦帝国学院首先公开演示的。问题是PAM溶液的什么性质引起了如此反常的上爬现象呢？现在普遍认为这是由于液体的弹性。此现象的详细分析可以在 R. B. Bird^[3] 的书中找到。

用流体的弹性能作部分解释的另一个现象是射流胀大或挤出胀大，如图 1-4 所示，有两点值得注意，一为挤出物的直径 D_0 大于毛细直径 D ，有时可大 3~4 倍，二为 D_0 随离开出口距离而增大，这些都不是低分子量液体所具有的现象。对牛顿流体从毛细管中压出时射流直径不变，而且在高 Re 数时，还比管径小 13%，尤其发现，如高密度聚乙烯熔体经过三分钟后挤出物的胀大比 (D_0/D) 即可达到一个平衡值，说明此流体不能立刻恢复弹性变形，即所谓“弹性回复”。

挤出胀大的另一种解释是用流体的记忆特性来表达。当流

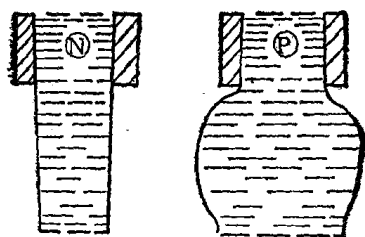


图 1-4 挤出胀大现象

体被迫挤出时即想恢复它原来的状态，从而出现胀大；毛细管越长，胀大越小，因为它只有一个衰退的记忆特性，经过的时间越长，记忆越差。

虽然目前对挤出物胀大的现象还理解不深，但它在聚合物加工的口模设计上十分重要，已经知道，聚合物熔体从一个矩形截面的口模流出时，长边胀大比短边显著，长边中央最甚，如图 1-5 所示。因此，如果要求产品截面为矩形，则口模形状就不能是矩形，而必须是如图 1-5 (b) 所示的形状（狗骨形）。此外，在化学纤维生产中也很重要，例如在螺紫（rayon）纺丝中，已知纤维直径比喷丝口直径可增大 10% 左右。

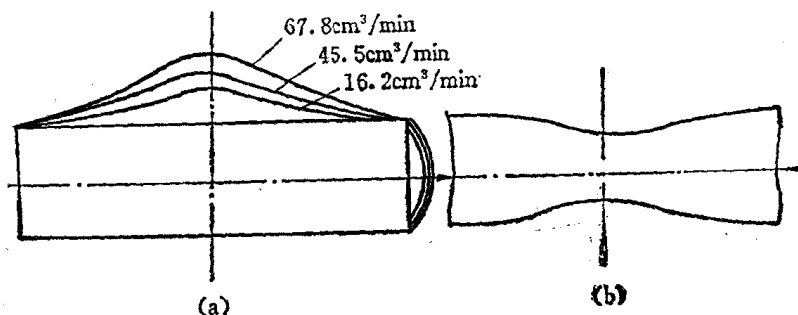


图 1-5 聚合物熔体从一个矩形截面的口模流出时胀大现象

另外一个与纺丝有关的实验是无管虹吸现象。如图 1-6 所