

962619

037
37744

流变学导引

[英]H.A.巴勒斯 J.H.赫顿 K.瓦尔特斯 著



中国石化出版社

262619

037
37744

流 变 学 导 引

[英] H.A. 巴勒斯 J.H. 赫顿
K. 瓦尔特斯 著

吴大诚 古大治等 译校

中 国 石 化 出 版 社

(京)新登字048号

内 容 提 要

本书是一部关于流变学的优秀导引性教材。流变学是物质流动和形变的科学,由于其多学科和交叉学科的特点,常使人望而生畏,本书是克服这一困难最好的阶石。书中概念交待清楚,深入浅出,除最后的第八章涉及理论流变学高深问题外,其余章节均通俗易懂。第一至五章介绍流变学基本概念和广泛的一般问题,第六和七章分别讨论高分子和悬浮体流变学这两个最重要的专题。书末附有流变学术语汇编和参考文献。

本书可供从事化学、物理学、材料学、生物学、医学、食品工程、采油工程、精细化工、石油化工以及塑料、化纤、橡胶、涂料等高分子加工的广大科技人员学习和应用流变学的参考,也可供相关专业大专院校师生选作教材。

An Introduction to Rheology

H. A. Barnes J. F. Hutton K. Walters

Elsevier, 1989

流 变 学 导 引

[英] H. A. 巴勒斯 J. H. 赫顿 K. 瓦尔特斯 著

吴大诚 古大治等 译校

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 6⁵/₈印张 149千字印1—3200

1992年9月北京第1版 1992年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-275-0/O·009 定价:5.20元

译 序

流变学是研究物质流动和形变的科学。现代流变学的研究是从本世纪二十年代开始的，通过多年的发展，已经成为一门相当成熟的科学。“万物皆流”是古代哲人的基本思想之一，包括了丰富的内容，是对自然现象和人类社会的深刻理解。在现代流变学的理论和实践中，这一光辉的思想得到了具体的印证和发展，已经渗透入许多不同的学科，取得了丰硕的成果。

既然流变学所研究的流动和形变是普遍存在的，与不同学科的研究对象和内容总是相互重叠，是一种典型的多学科交叉科学。因此，可以说流变学是一种学科的“谱”，包括从非常数学化的理论到非常实用的应用研究，形成了许多不同的分支，同时涉及宏观和微观的众多复杂现象和性质。另一方面，流变学的研究者也构成了一个“谱”，既有包括爱因斯坦在内的第一流科学家，也有为数众多的工业研究者。所以，流变学文献十分丰富，其原始文献分布在不同期刊之中。自从雷纳的经典教材“理论流变学”发表以来，国外已经有数十本专著和教材（其中许多优秀著作已列入本书末所附文献），对于总结和普及流变学的成果有很大的推动作用。

近十余年中，随着我国流变学研究 and 应用发展的需要，已经有一些优秀著作问世，同时也出版了一批译著，这是十分可喜的。但是，将本书中译本介绍给我国广大读者仍有必

2016/10/1

要。由英国流变学会会长K. 瓦尔特斯等人编著的本书是国际流变学界公认的最新优秀著作，本书与已经出版的书籍相比有一系列特点，可以作为全面深入了解流变学的导引性教材。本书简明扼要，篇幅适当，对于初学者（尤其是数学背景不强的读者）特别适当。由于流变学有多学科和交叉学科的特点，常使人望而生畏，本书是克服这一困难最好的阶石。书中概念交待清楚，深入浅出，除最后的第八章涉及理论流变学所需的高深数学问题之外，其余章节均通俗易懂。第一至五章介绍流变学基本概念和广泛的一般问题，第六和七章分别讨论高分子和悬浮体流变学这两个最重要的专题。书末还附有流变学术语汇编和文献，供读书进一步参考。

我们十分高兴将本书中译本及时介绍给我国广大读者，作为学习和应用流变学的基础参考书籍。英籍华裔著名流变学家C-H. Cheng博士热情为我们寄来了原版，译校者谨在此表示衷心感谢。

吴大诚

1991年3月

原作者序

流变学定义为流动和形变的科学，现在已被认为是科学研究的一个重要领域。对于包括塑料、涂料、印刷油墨、清洁剂、油品等许多工业界工作的科学家，必需这门学科的知识。流变学本身也是一门高深的科学分支，学者们可以因自己深奥的理由去研究，而并非因主要的工业应用动机或收益。

对流变学重要性日益增长的认识产生了这门学科的大量书籍，其中有许多是最高级的。所以，在一开头就必须认识，还需要其他书籍是有正当理由的。

按照常识，流变学是一门难懂的学科，对于数学背景不强的科学家，某些必要的理论部分常常认为复杂得不敢问津。对于只有一种专业训练（例如化学）的人，象流变学这类任何一门多科性科学同样还存在一些固有的困难。所以，该领域的初学者有时会失去信心；对于他们说来，这门学科现有的教材虽有某些是名著，但考虑到它们极其详尽且数学性很强，因而帮助有限。

由于这些原因，根据在工业界和科学界多年经验来判断，仍然还需要这门学科的一本现代导引教材，这本书应提出总体大要，同时使读者容易进入该领域必要的复杂问题，并且还应向读者指出这门学科各专门课题的更详细教材。

描准这一总目标，有目的（虽然有一定困难）将前面几章的数学内容减至极少，并使高度数学化的一章“理论流变

学”降至书末，还包括术语汇编和参考文献。

因此，预料主要读者对象将是该领域的初学者，他们在科学或工程的某一支（如数学、物理学、化学、化学工程、机械工程、材料科学）至少具有或相当于学士学位。对于那样的读者，可以把本书视为通向详尽理解该学科的旅程中重要的（第一个）阶石，第一章至第五章概括该学科的基本方面，而第六章至第八章则是较专门的课题。作者肯定不亲自参与跟流变学现有书籍的竞争；而且，假若阅读本书不是得出这种印象，其目的就算失败了。判断我们这种探险的成败与否，要根据这一领域初学者的反映，尤其是对数学背景不强的初学者。虽然深深担心本书质量不高，假若老资格的流变学家发现本书很肤浅，我们也不至于过分灰心意乱。

对阅读本书各部分草稿并提出有益改进建议的所有同事和朋友，致以诚挚的谢意。并感谢R.埃文斯先生协助准备插图，P.埃文斯夫人协助打印最后定稿不厌其繁。

H.A.巴勃斯

J.F.赫顿

K.瓦尔特斯

目 录

第一章 导论	1
1.1 何谓流变学	
1.2 历史回顾	1
1.3 非线性的重要性	
1.4 固体和液体	5
1.5 流变学——一门难懂的学科	9
1.6 流变学研究内容	12
第二章 粘度	15
2.1 前言	15
2.2 影响粘度的变量实际范围	16
2.3 非牛顿液体的剪切依赖粘度	20
2.4 测量剪切粘度的粘度计	32
第三章 线性粘弹性	45
3.1 前言	45
3.2 线性的意义和结果	46
3.3 开尔芬模型和麦克斯韦模型	47
3.4 弛豫谱	53
3.5 振荡剪切	55
3.6 线性粘弹性函数之间的关系	59
3.7 测量方法	61
第四章 法向应力	66
4.1 法向应力的本质和起源	66
4.2 N_1 和 N_2 的典型行为	68
4.3 N_1 和 N_2 的观测结果	71

4.4	N_1 和 N_2 的测量方法	75
4.5	测粘函数与线性粘弹性函数之间的关系	84
第五章	拉伸粘度	87
5.1	前言	87
5.2	拉伸流动的重要性	90
5.3	理论上的讨论	93
5.4	实验方法	95
5.5	实验结果	103
5.6	高拉伸粘度行为的某些演示	108
第六章	高分子液体流变学	111
6.1	前言	111
6.2	一般行为	111
6.3	高分子流变学的温度效应	116
6.4	高分子流变学的分子量效应	117
6.5	高分子溶液流变学的浓度效应	118
6.6	高分子凝胶	119
6.7	液晶高分子	120
6.8	分子理论	121
6.9	约化变量的方法	126
6.10	流变函数之间的经验关系	128
6.11	实际应用	129
第七章	悬浮体流变学	133
7.1	前言	133
7.2	固体粒子在牛顿液体中悬浮体的粘度	138
7.3	胶体对粘度的贡献	152
7.4	悬浮体的粘弹性质	154
7.5	可形变粒子的悬浮体	155
7.6	悬浮粒子与同样存在于连续相中高分子之间的相互作用	157
7.7	悬浮体流变学的计算机模拟研究	158

第八章 理论流变学	161
8.1 前言.....	161
8.2 连续介质基本原理.....	163
8.3 构写原理的成功应用.....	166
8.4 几种一般化本构方程式.....	171
8.5 限定类型流动的本构方程式.....	172
8.6 Oldroyd/Maxwell型简单本构方程式.....	175
8.7 流动问题的解.....	180
流变学术语汇编	182
参考文献	194

第一章 导 论

1.1 何 谓 流 变 学

“流变学”这一术语是美国印地安纳州Lafayette学院的教授Bingham发明的。他当时请教了一位当古典文学教授的同事。流变学意味着物质形变和流动的研究。当1929年成立美国流变学会时，这一定义得到采纳。象沥青、润滑剂、油漆、塑料和橡胶等如此广泛不同材料，其性质和行为的论文都在第一次会议上宣读，这就可对它包括的对象和众多科学专业的范围形成概念。现在，这一范围甚至更加广泛了。在生物流变学、高分子流变学和悬浮体流变学方面，已有意义重大的进展。同样，对于流变学在化学加工工业中的重要性也有高度评价。在生物技术工业中，更广泛应用流变学，其机会无疑是存在的。现在，许多国家中都有全国流变学会。例如，英国流变学会有600多名科学家，他们具有广泛不同的背景，包括数学、物理学、工程学和物理化学。在许多方面，流变学已经成熟。

1.2 历 史 回 顾

1678年，胡克出版了他的著作“弹性理论真义”。他假定“任何一根弹簧的力与由此产生的伸长成正比”，即若想把弹簧的伸长加大一倍，则须将拉力加大一倍。这就构成了经典（无穷小应变）弹性理论的基本前提。

在这个谱的另一端，牛顿注意到液体；在1687年发表的“原理”一书中，针对图1-1所示的稳态简单剪切流动提出下列假设：“液体或与其相同物质的各部分之间不能滑移，所产生的阻力将正比于液体中各部分彼此分离的速度”。

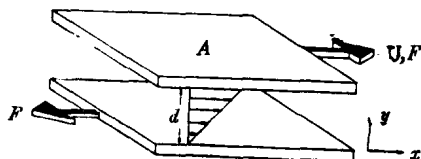


图 1-1 稳态简单剪切流动示意图

图中表示在 $y=0$ 和 $y=d$ 处有一对平行板，每个面积为 A ，其中间隔空间充满剪切液体。上平板以相对速度 U 移动，

平板之间箭头的长度与液体局部速度 v_x 成正比

缺乏滑移的这种性质现在称之为粘度。它与内摩擦的意义相同，是流动阻力的一种量度。要产生运动，在单位面积上所需的力是 F/A ，可用 σ 表示，它正比于速度梯度（或剪切速率） U/d ；即是说：假若使力增大一倍，也会使速度梯度增大一倍。其比例常数 η 称为粘度系数，即

$$\sigma = \eta U/d \quad (1.1)$$

（通常将剪切速率 U/d 写成 $\dot{\gamma}$ ，见名词附录）

甘油和水都是服从牛顿假设的普通液体。对于甘油，粘度按SI单位其数量级为 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ；而水的粘度约为 $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，即粘性小1000倍。

尽管牛顿在1687年就介绍了自己的思想，但直至19世纪才由Navier和Stokes独立发展成针对现在称为牛顿粘性液体的统一的三维理论。那样一种流体的主导公式称为Navier-Stokes公式。

对于图1-1所示的简单剪切，某一剪切应力 σ 将产生流动。

在牛顿液体的情况下，应力施加多久，流动就持续多久。相反，对于胡克固体，对于平面 $y=d$ 施加剪切应力 σ ，结果产生图1-2所示的瞬时形变。一旦达到了形变状态，不会再有运动；但是，应力施加多久，形变状态就持续多久。

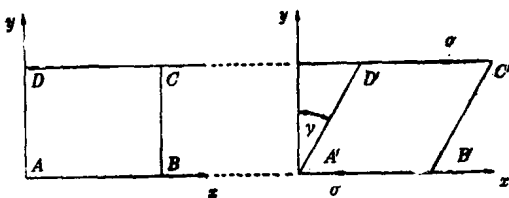


图 1-2 对一块胡克固体(只画出截面)
施加剪切应力 σ 的结果

(由于施加应力，材料截面ABCD发生形变，而且变为 $A'B'C'D'$)

角度 γ 称为应变，而相关的“本构方程式”为

$$\sigma = G\gamma \quad (1.2)$$

式中， G 称为刚性模量。

300年前，在胡克和牛顿看来似乎每件事物可能都出奇的简单；而且，在200年中全都满足于固体的胡克定律和液体的牛顿定律。在液体的情况，已知牛顿定律对于某些普通液体十分适用；或许可以设想，正如牛顿更有名的重力和运动的定律一样，这也是一条普适的定律。直至19世纪，科学家可开始产生怀疑[更详见Markovitz (1968) 的综述论文]。在1835年，Wilhelm Weber用蚕丝线进行实验，并发现丝线并非是完全弹性的。他写道：“纵向的负荷产生瞬时伸长，然后随时间有进一步伸长。除去负荷时，有瞬时回缩发生，随后长度逐渐进一步减小，直至达到原长”。这里我们有一种

似固体的材料，其行为不能仅由胡克定律来描述。在所描述的形变图示中具有流动单元，十分清楚它们更多涉及到似液体的响应。以后将引入粘弹性的术语来描述那样的行为。

对似流体材料有影响深远贡献的论文发表于1867年，它的题目是“气体的动力理论”，刊于《大英百科全书》，作者是J.C.麦克斯韦。对于具有某些弹性的流体，此文也拟定了数学模型（见§3.3）。

流变学的定义已经允许可以研究所有物质的行为，包括经典胡克弹性固体和牛顿粘性液体这样的极端。但是，这些经典极端总是视为超出了流变学的范围。例如，基于Navier-Stokes公式的牛顿流体力学就不认为是流变学的一个分支，经典的弹性理论也不是。所以，涉及的首要内容是这些经典极端之间的各种材料，例如Weber的蚕丝线和麦克斯韦的弹性流体。

按历史回顾，应注意到，20世纪头几个十年仅偶然见到有流变学意义的研究；一般说来，须待第二次世界大战，才可能把新兴的流变学视为一种应认真对待的力量。在火焰喷射器中所用的材料已发现是粘弹性的，这一事实使在二次大战中对它的原始研究给予了合理费用。自那时起，由于随着出现合成纤维和塑料加工工业的紧急需要，对这一学科的兴趣如雨后春笋，且不说洗涤液、稠化润滑油、不喷溅油漆和压敏粘合剂的出现。药品和食品工业已经有重大发展，现代医学研究也包括生物流变学作为重要组成部分。采用生物技术路线制造材料，需要对涉及的流变学有很好的理解。所有这些发展和材料均有助于说明，在20世纪后半叶，流变学对于生活的重大关系。

1.3 非线性的重要性

至此，我们已从胡克和牛顿定律的角度讨论了弹性和粘性行为。这些都是线性规律。它们假定，不管什么应力，应力与应变或应变速率之间呈正比。此外，为简化起见，至此所讨论的粘弹性行为同样也是线性的。在这种线性框架之内，可以容纳广泛的流变行为。但是，这一框架受到很大限制。材料出现线性行为的应力范围总是有限的，而且其极限可能相当低。换句话说，如刚性模量和粘度这些材料性质可以随所施加的应力而变化，且所需的应力不高。这种变化可能瞬时或在一段长时间内发生，它可表现为材料参数的上升或下降。

剪切稀化已知是非线性很普通的例子（见 §2.3.2）。这是稳态流动中随剪切速率增大而产生的粘度下降。牙膏是熟悉的例子，它放在牙刷毛上可以不动，又容易从牙膏管中挤出。牙膏粘度的改变几乎瞬时发生。剪切稀化不是瞬时发生的例子，我们可转而观察不喷溅油漆。观察者所需的设备充其量就是一把油漆刷，粘度的缓慢回复特别明显。回复后的时间依赖性剪切变稀有一个特别术语，即“触变”，可以把不喷溅油漆描述为触变的。剪切变稀正是非线性行为的一种表现，还可以引证许多其它表现。随着本书展开，可以看到，若不懂非线性的普遍重要性，就很难在理解流变学中取得重大进展。

1.4 固体和液体

现在已经明了，弹性和粘性的概念需要加以限定，因为真实材料可能显示出两者中任一种性质，或同时为二者的组

合。哪一种性质占优势，其参数数值为何值，都依赖于应力和施加应力的持久性。

现在读者或许要问，得出这些概念的还有什么甚至会比固体和液体的概念还更基本？其答案是，在关于真实材料的详尽讨论中，这些概念也太需要加以限定了。在家里、实验室或工厂车间里，当我们观察一下周围，辨认固体或液体是根据它们对于低应力的响应，通常是用重力来确定的，而且是按人们日常生活的时间标尺，通常不会多于几分钟但也不少于几秒钟。然而，假若施加非常宽范围的应力，在非常宽的时间范围或频率谱内，采用流变学仪器，就能够在固体中观察出似液体性质，在液体中观察出似固体性质。所以，可以得出结论，当想把某一给定材料标记为一种固体或一种液体时，就可能产生，而且肯定会产生困难。事实上，甚至采用合格的术语，虽然可以更进一步，但仍可以指出不合适。例如，在结构工程中使用塑性-刚性固体的术语，所指的材料在低于屈服应力时为刚性（非弹性），而超过此应力则发生无限的屈服。它对钢桥结构组件是很好的近似，然而用它来描述钢仍然应受到限制，进行流变学行为分类要更有成效得多。于是，有可能根据实验条件把某一给定材料列入这些分类的几种中去。

这种方法的一个很大优点在于，它允许将流变学的数学描述变成行为集合的数学，而不是材料集合的数学。于是，这种数学导出流变学参数适当的定义，因而导出其适当的测定（同样见 §3.1）。

为了举例说明这些概念，可以找一个例子，即俗称为“反跳胶泥”的有机硅材料。它是非常粘滞的，但当把它放入一个容器，并给定足够的时间，最终将会流成水平。然

而，正如其名称所指示，由它做的小球往地板上掷时同样会反跳。不难得出结论，在长时间标尺内发生的慢流动过程中，胶泥的行为像液体——可以缓慢流成水平。当它被缓慢拉伸时，同样表现出延性破坏——这是液体的特征。但是，当胶泥快速拉伸时，即按较短的时间标尺，它表现出脆性破坏——这是固体的特征。在胶泥掷地那样经历的剧烈且突然的形变下，它会反跳——这是固体的另一个特征。因此，依赖于形变过程的时间标尺，一种给定材料的行为可能像固体，或者像液体。

在流变学中，时间标度是借助于Deborah数完成的，它是由Marcus Reiner教授定义的，可按如下方式引入。

任何一位具有打字机键盘知识的人都知道，字母R和T彼此相邻。这件事的一种后果是，流变学(Rheology)的任何一本书至少都有一处不正确的去参考Theology(神学)(希望本书是一个例外!)。但是，这并不是说这两者之间没有关系。在圣经旧约第五章中，报告Deborah声称：“山在神的面前流动……”。基于这种考证，现代流变学的奠基人之一的Reiner教授把他定义的无量纲数组称为Deborah数 D_0 。这里的观念是，假若你等待的时间足够长，则一切都在流动，甚至山也在流动！

$$D_0 = \tau / T \quad (1.3)$$

式中， T 是所观察形变过程的特征时间； τ 是材料的特征时间。对于胡克弹性固体时间 τ 为无穷大，而对于牛顿粘性液体则为零。事实上，对于液态的水典型的 τ 值为 10^{-12} s；对于润滑油，当在一对咬合齿轮形成的高压下通过时， τ 可能有 10^{-6} s数量级；对于塑料加工中使用温度下的高分子熔体， τ 可能高达数秒。所以，有一些情况，其中这些液体偏离纯