

华东理工大学研究生教育基金资助项目

化 工 流 变 学

江体乾摇著



华东理工大学出版社

内 容 提 要

本书在张量代数与微分、连续介质力学概念的基础上,对流变测量学、典型本构方程以及分子理论等流变学核心内容进行了介绍。特别对流变学在胶体及表面化学、聚合物科学与工程、非牛顿流体传递过程等化学、化工中的应用作了详细的叙述,最后还引入计算机模拟计算在流变学中的用例。

本书的特点为化工与工程应用,亦即线性粘弹性理论与非线性粘弹性理论并重,完整地体现了流变学的全貌。

本书可作为化学工程与工艺专业研究生教材;同时,对胶体及表面化学、聚合物科学与工程、生物工程、生物医学工程、石油储运工程、能源、资源工程,以及生命科学等专业的研究生和工程师,也是一本很好的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化工流变学 / 江体乾著. — 上海: 华东理工大学出版社, 1999

Ⅰ. 江… Ⅱ. 江… Ⅲ. 流变学—应用—化学工业

Ⅰ. 江… Ⅱ. 江… Ⅲ. 流变学—应用—化学工业
Ⅳ. 621.01

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第 104685 号

化 工 流 变 学

江体乾著

出版 华东理工大学出版社 社址 上海市梅陇路 8 号 邮编 200242 电话 (021) 54251111 网址 http://www.ecupress.com.cn 发行 新华书店上海发行所 印刷 上海市崇明县裕安印刷厂	开本 850mm×1168mm 1/32 印张 15.5 插页 1 字数 380 千字 版次 1999 年 12 月第 1 版 印次 1999 年 12 月第 1 次 印数 1—5000 册
--	--

陈景元 封面设计 陈景元 定价 18.00 元

序

乍看起来《化工流变学》的内容似乎应为“流变学在化学化工中的应用”。因为当今世界,每个化工技术人员都应该学点流变学的知识,这是时代的要求。但如果仅仅停留在上述认识上,那就是只知其一,不知其二了。流变学的意义虽然是物质流动与变形的科学,但它决不仅仅限于力学方面,流动与变形必然与物质内部结构的形成与变化有关,还必须通过宏观参数了解物质内部的结构信息,这就是其二。在具体内容上,坊间已出版的书籍,绝大部分只看重由大变形引起的非线性粘弹性理论,对线性粘弹性理论,亦即小变形,则一句话带过:“这是化学家的事”,不予重视。这样的流变学并不是完整的流变学,或者说只能是半个流变学。其实,完整的流变学应该由线性粘弹性理论与非线性粘弹性理论组成,缺一不可。从这个意义上说只有化工流变学才是完整的流变学。这是因为它一头连着化学,另一头连着工程;换言之,它一头连着线性粘弹性理论,另一头连着非线性粘弹性理论。在本书出版之前,这样的流变学书籍在市场上还是个空白。

本书系为研究生教学之用而写作,因而其内容必须照顾到教学的体系和需要。除第1章绪论外,第2章为补充基础知识之需;在此基础上,第3~5章为流变学的核心内容;第6~7章为流变学在化学方面的应用;第8~10章为非牛顿流体传递过程,可以看作流变学在化工上的应用;最后一章为计算机模拟计算在流变学中的应用。作为教学用书,本书以上内容和选题足够1~2学期之用;作为参考书,可供化学工程和工艺、高分子科学与工程、胶体与表面化学、生物工程、生物医学工程、石油储运工程、能源、资源工程、环境科学与工程以及生命科学等专业的工程师和研究人员之用,借以提高其专业素质。

本书的出版得到华东理工大学研究生教育基金的资助 ,作者深表感谢。同时 ,对本书各章所引用或参考过的论文的 authors 致以衷心的感谢 ,对所有帮助过本书成书的同仁和同学表示诚挚的谢忱。

本书虽经作者 圆园年整整一年的努力和推敲 ,但仍然不敢断言无缺 ,读者如发现错误或不妥之处 ,希望不吝赐教 ,以便再版时改正。

江体乾

圆园年 员月 圆日于上海

目 录

1	绪论	(1)
1.1	近代流体的分类	(1)
1.2	什么是流变学	(5)
1.3	什么是现代化学工程	(14)
1.4	流变学在化学、化工中的应用举例	(15)
1.5	掌握化工流变学知识是现代化工科技人员应有的 素质之一	(20)
	本章参考文献	(21)
2	流变学用数学——张量代数与微分	(22)
2.1	概述	(22)
2.2	张量的定义	(22)
2.3	张量代数	(32)
2.4	度规张量与共轭度规张量	(34)
2.5	结合张量、升降指标	(40)
2.6	张量的大小、不变量	(41)
2.7	张量的物理分量	(43)
2.8	Christoffel 符号和张量的微分	(45)
	本章参考文献	(50)
3	流变学的理论基础——连续介质力学引论及其他	(51)
3.1	概述	(51)
3.2	连续介质中的应力	(52)
3.3	动力学(运动)方程式	(56)
3.4	运动学——形变速率的定量描述	(66)
3.5	共形变坐标系	(70)
3.6	共转坐标系	(74)

3.7	几种坐标系和导数的比较	(75)
	本章参考文献	(75)
4	流变测量学——物质函数的测量	(77)
4.1	概述	(77)
4.2	需要测定的流变学参数	(77)
4.3	旋转式流变仪	(87)
4.4	毛细管式及狭缝流变仪	(94)
4.5	同轴圆筒式流变仪	(100)
4.6	拉伸粘度测量	(103)
4.7	触变性的测量	(106)
4.8	流变仪的选购	(111)
	本章参考文献	(115)
5	典型的本构方程	(116)
5.1	概述	(116)
5.2	纯粘性非牛顿流体本构方程	(117)
5.3	依时性流体本构关系——触变模型	(124)
5.4	线性粘弹性本构方程	(130)
5.5	非线性粘弹性流体本构方程	(134)
5.6	由本构方程求物质函数表达式	(144)
5.7	开发本构方程的方法	(153)
	本章参考文献	(160)
6	流变学分子理论	(162)
6.1	概述	(162)
6.2	珠簧模型(Rouse - Zimm 线性模型)	(163)
6.3	Giesekes - Bird 非线性模型	(165)
6.4	多分散聚合物稀溶液的 Rouse 模型	(167)
6.5	分子网络理论	(178)
6.6	黄原胶水凝胶的分子网络模型	(179)
6.7	蠕动管和简化链模型——蛇行理论	(187)
6.8	对分子理论的评价和展望	(188)

本章参考文献	(189)
7 流变学在胶体及表面化学中的应用	(191)
7.1 概述	(191)
7.2 表面活性剂聚集体的流变性质	(192)
7.3 用流变学方法研究阴离子表面活性剂溶液中 胶束的生成和结构	(201)
7.4 表面活性剂体系的相行为和流变性	(209)
7.5 铝-镁混合金属氢氧化物(MMH)正电胶体 粒子体系的流变学	(213)
7.6 SiC/Si 浓悬浮液的胶体和流变特性	(218)
本章参考文献	(220)
8 流变学在聚合物科学与工程中的应用	(222)
8.1 概述	(222)
8.2 多组分多相聚合物体系动态流变学的表征	(222)
8.3 用流变学方法研究聚合物/蒙脱土熔融插层动力学	(229)
8.4 聚合物液体流变学	(231)
8.5 高分子凝胶	(237)
8.6 液晶高分子流变学	(248)
8.7 流变学的实际应用	(254)
本章参考文献	(263)
9 非牛顿流体的动量传递	(265)
9.1 概述	(265)
9.2 流型的观察及其判断	(266)
9.3 非牛顿流体流动的基本微分方程	(269)
9.4 非牛顿流体在圆管内层流区的压强降	(273)
9.5 层流时的速度分布	(283)
9.6 非牛顿流体的动力相似	(285)
9.7 圆管中湍流摩擦阻力系数的计算	(288)
9.8 圆管中湍流速度分布	(292)

9.9	非牛顿流体的边界层理论	(298)
9.10	入口稳流段长度和扩大与缩小的损失	(302)
9.11	非牛顿流体在环隙中的层流流动	(309)
9.12	非牛顿流体的流量系数	(315)
9.13	非牛顿流体的壁滑移与减阻	(318)
	本章参考文献	(324)
10	非牛顿流体的热量传递	(327)
10.1	概述	(327)
10.2	流体在圆管内层流流动时的传热	(327)
10.3	流体在圆管内层流传热的经验公式	(337)
10.4	自然对流及其他场合下的传热问题	(342)
10.5	非牛顿流体传热时的温度分布	(347)
10.6	非牛顿流体的热相似	(355)
10.7	流体在圆管内的湍流传热	(360)
10.8	非牛顿流体湍流换热时动量与热量传递间的 类似关系	(364)
10.9	非牛顿流体在蒸发器中的传热及其他	(370)
	本章参考文献	(372)
11	非牛顿流体的质量传递	(374)
11.1	概述	(374)
11.2	非牛顿薄膜流中的物质传递	(376)
11.3	淋降塔内非牛顿流体的传质	(383)
11.4	伴有化学反应时幂律流体的传质	(386)
11.5	血液在圆管型氧合器中传质的研究	(400)
11.6	生物大分子的传质和分离	(408)
11.7	泡沫精馏塔内泡沫液的传质	(416)
11.8	非牛顿液体自然对流传质	(422)
	本章参考文献	(432)
12	计算流变学引论	(434)
12.1	概述	(434)

12.2	牛顿流体力学计算方法简介	(435)
12.3	非牛顿流体数值模拟方法及及其进展	(437)
12.4	有限元法在粘弹性流体挤出胀大中的应用 ...	(445)
12.5	同位网格有限体积算法在粘弹性流体数值模拟中 的应用	(456)
12.6	有限元与有限体积法的比较	(464)
12.7	其他算法在非牛顿流体中的应用	(465)
	本章参考文献	(465)

绪论

近代流体的分类

流体是流变学研究的一个对象。近代流体区别于传统流体的是,除小分子物质和溶液外,还包括含有越来越多的大分子或高分子以及有活性的物质和溶液。因此,必须以此为基点加以分类。

近代流体是根据其在一定温度和剪应力作用下表现出的特性,划分为牛顿流体和非牛顿流体两大类

牛顿流体

牛顿流体的特点是,在层流区其剪应力和剪切速率之间呈现正比关系。即

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

或称之为牛顿粘性定律。式中 μ 为流体的粘度,言之,凡服从式(1-1)所示规律的流体,就称之为牛顿流体。上式的图示 τ vs $\dot{\gamma}$ 曲线称为流动曲线,如图1-1所示。值得注意的是,图1-1是用对数坐标来标绘流动曲线的,在这种情况下,所有的牛顿流体具有同一个斜率,而粘度 μ 的大小则变为不同的截距。其优越性在于不但可以在很大范围内表达两个变量的变化,更重要的是可以很方便地与非牛顿流体的性质相比较。不难看出,牛顿流体的流动曲线仅需用一个简单物性——粘度 μ 即可确定,因此,也仅需用一个简单的实验测定即可完全成功地确定流体流变的或层流的特性。

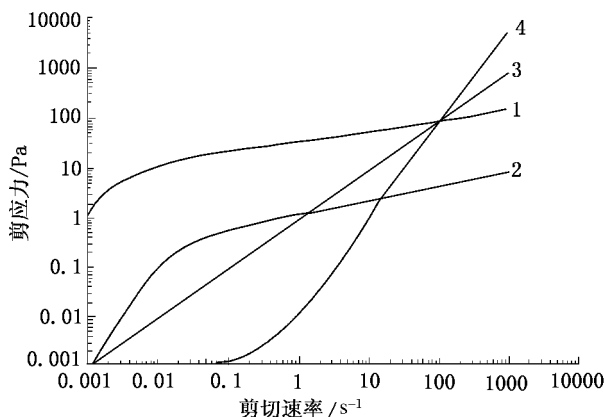


图 员- 员摇流动曲线示意图

员—塑性 圆—拟塑性 猿—牛顿 源—涨塑性

摇摇上述牛顿流体的特性通常在下列系统中发现（员）所有气体（圆）所有的液体或低分子量（小分子）物料的溶液。换言之，它们属于牛顿流体。

对牛顿流体来说，其粘性能量的损耗是由于分子间不规则的相互撞击的结果，而这些分子又以相当小为其基本特征。

员- 员- 员 非牛顿流体

凡是剪应力与剪切速率之间关系不服从式（员- 员）所示的一切流体统称之为非牛顿流体。事实上，属于此类的流体远不止一种。当今非牛顿流体在工程上和自然界已属常见，例如：

（员）最常见和最重要的是高分子溶液和熔体，除极稀的溶液外，高分子的溶液总是非牛顿流体；

（圆）石油工业中用到的钻井泥浆，要求受剪时粘度降低，停钻后变稠，以保证停钻后岩屑不至于沉降；

（猿）石油工业用各种压裂液，常见于三次采油；

（源）油漆和涂料；

（缘）纸浆悬浮液（与时间有关）；

- (远) 食品工业中的乳浊液、糊状物、巧克力、人造奶油；
- (苑) 环境工程中的污泥、泥浆；
- (愿) 生物工程中的各类发酵液；
- (怨) 能源工业的油煤浆、水煤浆；
- (员园) 轻工搪瓷釉浆；
- (员员) 印刷油墨和圆珠笔油墨；
- (员圆) 润滑油和润滑脂；
- (员猿) 含生物活性流体，如全血，呼吸系统中的粘液、体液及关节液；
- (员源) 牙膏、化妆品、洗涤剂；
- (员缘) 奶油、生面团、鸡蛋清等。

稍后将会看到，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。

近代非牛顿流体又可分为下列三大类。

员) 广义牛顿流体，包括拟塑性流体、宾汉塑性流体和涨塑性流体。其中塑性流体在静止时具有一个立体结构，其刚度足以抵挡有限的剪应力 $\tau_{\text{赠}}$ ，当超过此剪应力后结构被完全破坏，流体才开始流动，如图 员-员 所示。图 员-员 纵轴的截距乃 $\tau_{\text{赠}}$ 的大小，称之为屈服应力。表现这种流动特性的有悬浮液、原油、血液、污泥等。

拟塑性流体不具有屈服应力，其特点为剪切变稀，即剪切速率增大则粘度减小，这是因为流体的分子或粒子本来是杂乱无章地分布着，受剪后它们将趋于排成一线，故而其间的作用即逐渐减小，直至最小，于是其粘度继续下降，直到极端高剪切速率，亦即分子完成线性排列时为止，此时它又表现出牛顿流体的特性，粘度不再变化。同样，在极端低的剪切速率时，因介于线性排列与杂乱分布间的平衡，非常牢固，剪切速率的微小变化，不能影响这个平衡，故而此时亦与牛顿流体相近，故粘度保持不变。

具有拟塑特性的例子不胜枚举，工业上有价值的高分子溶液或熔体，比方说橡胶、醋酸纤维素以及凝固汽油剂，悬浮液等皆

是。如欲增加高分子溶液的拟塑性程度,从增加溶解的高聚物分子浓度着手和提高高聚物的分子量是一样有效。虽然确定造成非牛顿流体特性的最小分子量是十分困难的,但是通常认为,高聚物在良溶剂中其线形链不小于 500 个碳原子长,即可确定为非牛顿流体。

拟塑性流体是目前工业上最常用的非牛顿流体之一。胀塑性流体表现出的特性恰与上述拟塑性流体相反(参见图 1-1),其表观粘度随剪切速率的增加而增大,文献上常将此二者并称为“幂律流体”。具有这种特性的流体有淀粉糊、碳酸钾以及阿拉伯树胶的水溶液等。

圆) 粘弹性流体。即流体具有很多固体属性,其重要的表现是其因流动而发生的变形可以得到弹性恢复或部分恢复,故称之为粘弹性流体。这种既具粘性又具弹性的流体,又可分为线性粘弹性和非线性粘弹性两大类。前者对工程应用不重要,主要为化学家所用,用以研究物质结构;后者则在工程上颇受关注。

猿) 触变流体。这种流体粘度不仅与剪切速率有关,而且随受剪的持续时间而降低,这是因为受剪后其结构破坏。但是,触变是一个可逆过程,静止后其结构可以渐渐重新生成。

还有一类物料,其结构仅在受剪时形成,并且当它处于静止时又渐渐破裂,被称之为“震凝流体”,然而这种现象仅在适当的剪切速率下才能见到。有时它与上述触变流体并称为时变非牛顿流体。

触变流体可举 源 缘 的石膏浆为例。震凝性流体可举一种油酸胺悬浮液作为例证。这类流体特性的研究属于流变学领域,以后还要再详细讨论。

作为结束,谈谈上述时变非牛顿流体和与时间无关的非牛顿流体之间的关系。

实际上,触变性与拟塑性是十分相似的,对触变性来说,粒子作线性排列所需的时间是不能忽视的,而对拟塑性流体来说,时间的影响在通常用以测定它的仪器中是无法察觉的。可见,其中

不同之处仅仅是程度上的差别而已。

同样,震凝性流体和与其对应的涨塑性流体也很相似,对涨塑性流体而言,其形成结构所需时间微不足道。当然不当之处还在于震凝性仅在较小剪切速率时始可出现,并且存在一个上限,过此则无从类比。

猿摇摇什么是流变学

当我们知道了近代流体分类后还是不知道什么是流变学,流变学与非牛顿流体有什么关系?现在就从几个实验的异常现象谈起。^[猿圆]

猿摇摇几个异常的实验结果

实验一。如图 猿-圆所示,取两个相同直径和长度的玻璃管,分别装有相同高度相同粘度的牛顿与非牛顿液体(用甘油和水可以配制不同粘度的牛顿流体)。当底板同时抽去后可以发现聚合物溶液最先流完。这是因为它的粘度不像牛顿流体那样只与温度有关,在定温下是个常数,而是剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的函数, $\dot{\gamma}$ 上升则 $\eta(\dot{\gamma})$ 下降。此实验告诉人们,决不能用牛顿流体的粘度关联式设计非牛顿流体输送工程。

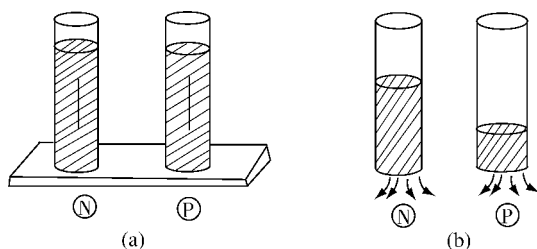


图 猿-圆 剪切变稀实验

实验二。如图 猿-猿所示,左边以低分子聚丁烯为一类流体,而以聚丙烯酰胺(孕粤)的水溶液为另一类流体,当轴启动后

聚丁烯和水一样,由于受离心力的作用,中央液面呈凹形,这是人们常见的现象;而**孕酮**水溶液则正好相反,中央液面沿杆上爬,离心力越大,爬杆越高。是什么原因引起如此反常的爬杆现象呢?现在普遍认为这是由于流体的弹性引起的。此现象称为**宰藻耶藻**效应,这是因为在**忽**原首先由他在英伦帝国学院公开演示的。

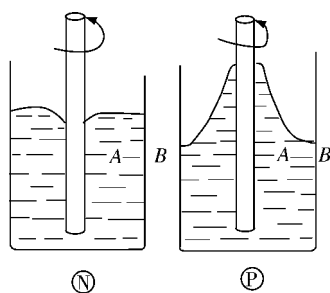


图 1-猿爬杆现象

实验三。无管虹吸。如图员-源所示的虹吸试验。在两个分别盛有牛顿流体和非牛顿流体的烧杯中插入一根玻璃管以造成虹吸。当虹吸开始后,慢慢地将虹吸管从液体中提出,此时可以看出,牛顿流体虹吸现象中断,而非牛顿流体却继续有虹吸作用。这实际上是溶液可纺性的检验。许多人造纤维,如尼龙、涤纶和聚乙烯溶液之所以在石化工业中占有重要地位,都是因为它们具有可纺性。

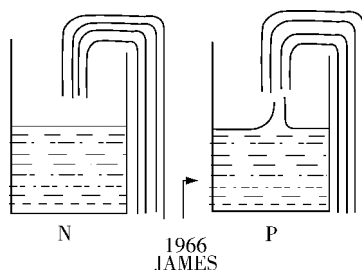


图 15-1 源无管虹吸

实验四。挤出胀大或射流胀大。如图 员-缘所示,挤出物的直径 阅 大于毛细管直径 阅,有时可大猿-源倍,且随离开出口距离而增大,这些都不是低分子量液体常有的现象。如高密度聚乙烯熔体经过猿分钟后挤出物的胀大比(阅/阅)可达到一个平衡值,说明此流体不能立刻恢复弹性变形。

挤出胀大的另一种解释为用流体的记忆特性来表述的。当流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,胀大比越小,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。

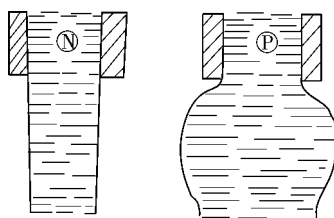


图 员-缘 挤出胀大现象

除聚合物溶液或熔体外,某些悬浮液也能表现出异常现象,如电流变现象。在过去的几十年中,已经发现不下十多种这样的异常现象。所有这些都证明非牛顿流体的特性有时与牛顿流体是大相径庭的^[10]。

员-缘 流变学的定义和性质

什么是流变学?流变学是研究物质的流动与变形的科学。由于牛顿流体的流动与变形问题已由(牛顿)流体力学解决,因而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,又有聚物流变学、生物流变学、食品流变学、悬浮液流变学、润滑剂流变学、石油流变学等各学科分支。此外,还有与社会学交叉的心理流变学。

由于工作需要,员愿年雷纳(砸着)从巴勒斯坦到美国访问并和当时的美国物理化学家宾汉(月着)一起工作,共同解决

同一个问题,而雷纳为土木工程师,随着胶体化学的发展,这种不同学科相互交叉的工作方式变得更为常见,因而需要建立一个物理分支来专门处理这类问题。雷纳告诉宾汉这样的分支是存在的,并且作为连续介质力学而被人们所认识。宾汉认为这样做并不好,这样会吓跑所有的化学家,况且也不全面,因为它并不局限于力学本身,需要有一个新名字。他们和一个语言学家商量之后,采用了“流变学”(Rheology)这个名字。它是从希腊语演变而来的,在希腊语中就是流动的意思。所以宾汉将研究物质变形和流动的学科称为流变学。如今,流变学已经成长为一个极其有用的独立的分支学科。

流变学作为研究物质流动与变形的科学,其目的并不单纯看重重力学行为,而看重于不同物质的力学特性与结构之间的关系。所以,它以物质的本构方程为重点,这是因为本构方程反映了物质的多样化性和个性。

流变学和控制论一样是横向切割各学科的科学,所以说它具有交叉学科的特点。毫无疑问,流变学同物理学,特别是物性物理学和力学关系密切。就流变学所研究的物质来说,它又与化学,特别是胶体化学、高分子化学有密切关系,也同化学工程和工业有关。

流变学是一门研究方法的科学,不限定其研究对象。比如,土壤流变学除了涉及土木工程外,还涉及农业科学。地球内部的流变学与地球物理学有关,还与地震、火山预报有关等。

员国瑶描写非牛顿流体流变特性的物质函数和特征数

如何表征形形色色的非牛顿流体的流变行为?或者说,要想使以上实验观察到的现象有用,就需要一种理论,其作用有二:一为能把在实验中观察到的流动行为概括成一些物质函数,它们可由仪器测定;二,用以建立可以预示尚未观察到的流体行为的方程式。这种理论是有的,一为连续介质力学理论,将物质看作是连续介质,描述介质对应力或应变(速率)的响应。另一种为分子