

流变学

陈文芳 (北京大学)

范椿 (中国科学院力学研究所)

流变学是研究材料的流动和变形的学科。若要更确切些说,流变学则是研究当力作用在复杂材料上时(包括卸去外力之后),材料的力学响应和(或)材料结构与材料整体的力学响应之间的关系的学科。复杂材料是指它的力学性质比牛顿流体或纯粹弹性固体的力学性质复杂。流变学研究的某些材料既不属于流体,也不属于固体,而是一些粘弹性材料。

发展简况

粘弹性材料的最早实验记录之一可能是韦勃(Weber)的实验。1835年,他发现,当一个载荷作用在一丝绸线上时,产生一个如胡克定律所预示的立即伸长 ϵ_0 ,但随着时间的推移,还有进一步的伸长,但后者不符合胡克定律。相似地,当卸去载荷时,产生一个立即收缩 ϵ_0 ,接着逐渐收缩至初始长度。丝绸线由于它的低的扭转刚度而在电磁仪器中得到广泛的利用,因此韦勃对这种材料很有兴趣。随后的一系列相似的实验也都证实某些材料的确具有时间依赖现象。这些观察导致玻耳兹曼于1874年提出如下假设:

(1)应力的现在状态 $\sigma(t)$ 依赖于材料的过去的和现在的应变;

(2)在全部时间内, σ 和 ϵ 之间的关系都是线性的,并且可以应用叠加原理。

用上述假设,玻耳兹曼得到如下本构方程:

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t M(t-t') \frac{d\epsilon(t')}{dt'} dt', \quad (1)$$

这里 $M(t-t')$ 是一个记忆函数。通常假定材料有一个衰减记忆,也就是说,远的过去的变形比近的过去的变形对 $\sigma(t)$ 的影响要小。

方程(1)是基于现象学的连续方法得到的,采用其他方法,如动力学理论(由麦克斯韦提出)和二相或多相(固体、流体等)的简单联合(例如沃伊特(Voigt)、弗勒利希(Fröhlich)和萨克(Sack)的工作)可导出如下形式的方程:

$$P(D)\sigma = Q(D)\epsilon, \quad (2)$$

其中 $P(D)$ 和 $Q(D)$ 的表达式如下:

$$P(D) = 1 + \alpha_1 \partial/\partial t + \alpha_2 \partial^2/\partial t^2 + \dots + \alpha_m \partial^m/\partial t^m,$$

$$Q(D) = \beta_0 + \beta_1 \partial/\partial t + \beta_2 \partial^2/\partial t^2 + \dots + \beta_n \partial^n/\partial t^n,$$

这里 α_i 、 β_i 是常数, D 是 $\partial/\partial t$ 。

上述两个方程是等价的,他们都是线性粘弹性材料的本构方程,只在小位移的情况下有效^[1]。

即使十分简单的流动,如剪切流动,用上述方程来描述也是不行的。到上个世纪末为止,已经有很多实验表明在定常剪切流动中的粘度不是一个常数,而是剪切速率的函数,例如剪切速率和剪应力之间是幂律关系。此外,某些材料表现出有屈服应力,宾汉把这些材料称为塑性材料。第二次世界大战以前,流变学工作者主要研究线性粘弹性和剪切流动。研究的流变性质多半是蠕变函数、松弛模量和粘性函数。

第二次世界大战结束后,流变学工作者开始在非线性范围里研究复杂材料的性质。由于工业的发展,流变学研究也有了飞速的进展。后来人们不再把流变学工作者研究的材料单单看作是实验室里的奇妙的东西^[2],这些材料的流变性质的研究具有巨大的经济意义。因此,在大多数工业发达的国家都设有流变学会是不足为奇的。

学科内容

流变学工作者感兴趣的课题是:

(1)用公式表示本构方程;

(2)决定材料函数和参数;

(3)材料结构和材料力学性质之间的关系;

(4)材料在外力作用下,在某种变形和(或)流动情况下,预示出结果。

(一)本构方程

流变学工作者对众多材料都有兴趣,所以不太可能只用一个本构方程来描述所有的材料。需要将材料分成各种类型,当然这种分类有某种程度的任意性。

最初,材料被分成固体和流体,然后,材料被分成各向同性的和各向异性的,各向异性的材料还能分成不同类型的各向异性.流变学工作者通常研究的固体是聚合物,这些材料有记忆性.假设它们是各向同性的,则其本构方程可写成^[3],

$$\mathbf{T} = \int_0^\infty \mu_1(s) \mathbf{C}(s) ds + \int_0^\infty \int_0^\infty \mu_2(s_1, s_2) \mathbf{C}(s_1) \mathbf{C}(s_2) ds_1 ds_2, \quad (3)$$

这里 \mathbf{T} 是偏应力张量, \mathbf{C} 是右柯西-格林张量, μ_1 , μ_2 是记忆函数, s , s_1 , s_2 是时间坐标.

在流变学的早期,塑性是一个很活跃的分支,但近年来,流变学著作中有关塑性的文献比以前少了.同样地,复合材料应该是流变学工作者感兴趣的,但通常这方面的工作不在有关流变学的杂志上发表,所以流变学工作者对它们就了解得较少了.

一些各向同性流体的本构方程已在《非牛顿流体力学》一文^[4]中阐述了.尽管在近30年内有了进展,但是对于粘弹性流体还没有一个足够简单的本构方程,它既能很好地描述这种材料又能用来解复杂的流动问题.

各向同性粘弹流体的最通用的本构方程之一可能是诺尔的单流体,它的本构方程可写成^[1]:

$$\mathbf{T} = \int_{S=0}^{\infty} [\mathbf{C}_t(S)], \quad (4)$$

这里 \mathcal{F} 是一各向同性张量的泛函, \mathbf{C}_t 是相对右柯西-格林张量. \mathcal{F} 不能由实验决定,因此,用方程(4)来解流动问题就受到限制.

B. K. Z 类型方程可能更有用,这种类型材料的本构方程可写成^[1],

$$\mathbf{T} = \int_0^\infty [m_1 \mathbf{C}^{-1}_t + m_2 \mathbf{C}_t] dS, \quad (5)$$

这里 \mathbf{C}^{-1}_t 是 Finger 张量. 一种意见是, m_1, m_2 可写成,

$$m_i = \mu_i(S) h_i(I_1, I_2), \quad i=1, 2, \quad (6)$$

这里 I_1, I_2 是 \mathbf{C}^{-1}_t 的第一、第二不变量. h_i 是应变依赖函数. 另一种意见是, m_i 可写成:

$$m_i = \mu_i(S) f_i(\mathbf{I}), \quad i=1, 2, \quad (7)$$

这里 \mathbf{I} 是 \mathbf{C}_t 随时间的变化率 $(\dot{\mathbf{C}}_t)$ 的第二不变量, f_i 是应变率依赖函数. 不同作者在不同时间计算 $\mathbf{C}_t(\mathbf{I})$, 有的在现在时间,有的在某一任意过去时间,有的取一时间间隔的平均值^[6].

有人反对应变率函数,主要原因可能是,在小应变的极限情况下,方程(5)应该退化为线性粘弹性,也就是说,标准形式的 h_i 和 f_i 应该趋向于1. 但是在小应变的极限情况下,应变率并不小,所以 f_i 仍然是 \mathbf{I} 的函数,因为 I_1 和 I_2 小,而 \mathbf{I} 并不小.

对于 White-Metzner 流体也有相同的反对意见,这种流体的本构方程可写成^[1],

$$\mathbf{T} + \lambda \overset{\nabla}{\mathbf{T}} = 2\eta D, \quad (8)$$

这里 $\overset{\nabla}{\mathbf{T}}$ 表示上 Oldroyd 随体导数, D 是应变率, λ , η 是 \mathbf{I} 的函数在现在时间计算. λ 的形式之一可写成,

$$\lambda = \lambda_0 / (1 + \alpha_0 \mathbf{I}^{1/2}), \quad (9)$$

这里 λ_0 和 α_0 是常数. 应变率依赖的流体被认为是非简单流体^[5, 6]. 有些实验证明,聚合物熔体和溶液的确表现为简单流体,也就是说,它们是应变依赖的而不是应变率依赖的. 牛顿流体是应变率依赖的,所以我们不能全部废弃应变率依赖的本构方程. 有人认为简单流体的公式不足以包括全部流体性能^[7]. 还有其他证据支持应变率依赖的本构方程^[8].

爱因斯坦推导出稀悬浮体的粘度表达式. 但他的公式在工业中无用,因为工业中一般使用的溶液的浓度都超出爱因斯坦公式可应用的范围. 某些公式适用于各种浓度的溶液^[9, 10].

在测粘流的实验中人们可以观察到,当浓度增加时,体积分数大约在0.25左右,溶液表现出非牛顿效应. 开始时溶液是剪切变稀的,当浓度增加时溶液表现出屈服应力,当浓度进一步增加时,溶液变成剪切增稠. 溶液的流变特性不仅依赖浓度也依赖剪切速率. 相当浓的溶液能够表现出触变性和弹性^[11], 并且可能是各向异性的. 目前为止关于非稀悬浮体的工作主要是经验的. 实验中要得到重复的结果是困难的. 所得的实验数据依赖于所用仪器的几何形状、溶液流动的间隙、制作样品的方法和样品在仪器中的停留时间. 甚至可以怀疑,非稀悬浮体的一般流变性质的测量(如粘度),在连续介质力学中是否有意义. 对于这种材料的本构方程必须考虑质点间的相互作用,这一因素在稀溶液中通常是被略去的. 建立一个非稀悬浮体模型并将其数学化是一项艰难的工作.

近年来对聚合物液晶的商业兴趣与日俱增,这种材料有人们希望的性质,因而有商业开发的前景^[12]. 对低分子量液晶适用的 Ericksen-Leslie 本构方程对聚合物液晶也适用^[12].

上面虽然没有明确地阐明,但可以看出,有两种方法可推导出本构方程,一种是连续介质力学的方法,另一种是结构的或“分子的”方法. 这两种方法互为补充,因为它们之中没有一个是完备的. 在连续介质力学的方法中变形张量的选择是不明显的,在“分子的”方法中不可能用材料的分子结构正确地描述材料,需要理想化和抽象化,此外,数学也是难处理的. 两种方法常常会导出相同的本构方程. 例如方程

(5)可分别由“分子的”和连续介质力学的两种方法推导出来。在“分子的”方法中,用分子模型中出现的参数(如分子量)给出函数 m_1 ,而在连续介质力学的方法中, m_1 由实验决定。当然在“分子的”方法中,“分子的”参数也需要由实验决定。

本构方程必须满足物质无关性原理、热力学定律和其他物理定律。如果在某些情况,有些本构方程在某一流动情况下违背一个物理定律,如热力学第二定律^[6],那末我们认为,这些本构方程是不能用的,或者这样的材料不会产生这种流动。用一个本构方程来描述一种材料,并且这方程在所有情况下都有效,这种想法很难实现。鉴于所研究的材料是复杂的,我们倾向于把本构方程看成是近似的,它仅在某一确定情况下有效。考验任何本构方程就看它与实验数据是否相符。因此,近年来有些流变实验室在作检验本构方程的精致实验^[13, 14]。用一般的定常测粘流试验来区分各种本构方程是不够精密的。需要研究变形和应力在方向和大小上的突然改变,以及在一定常流动上叠加一个随时间而变化的流动。

(二)实验工作

为了方便,我们将实验工作分成两部分,一是流变仪,二是模拟工业过程。

流变仪研究的对象是:

(1)决定本构方程中出现的流变参数和函数,并检验本构方程是否合适;

(2)作为原料的质量控制;

(3)作为产品的质量控制;

(4)提供辅助信息。

以前人们以获得复杂材料粘度的精确数据为目标。上面描述的韦勃实验是用来得到蠕变函数的方法之一。从那以后,流变仪制造业有了巨大的发展,在市场上可买到各种精致的和精确的流变仪。现在广泛地用于松弛、蠕变、动态和测粘流试验。假如事先进行校准并进行必要的修正以及试验中材料没有不正常的情况,那末,用适当的流变仪可得到十分可靠的结果。用流变仪进行实验室试验,已有大量文献报道^[15~17]。近年来虽然作了巨大努力,但仍然很少得到易流动液体伸长粘度的可靠数据。主要问题之一是如何得到一个很好确定的伸长流动,并且能够作所需的测量。

工业生产车间用的流变仪的作用是测量原料和产品的流变性质,从而决定它们是否适用。这种流变仪并不精致,但耐用,并不特别灵敏,但能很快得到读数。虽然流体能够剪切变稀,但工业生产车间用的流变仪大多只在一个剪切速率下决定粘度。流场常常不

是测粘流,所以测量的粘度不完全是基本流变学中的粘度,但这些读数是有效和被广泛使用的。如果产品的成分有了改变,或者是新设计的设备,那末这些读数可能不再合适了。应该决定的流变性质常常不好确定,只得通过经验,每种工业有一套流变仪及其指数,实践证明这种方法是行之有效的。由于工业过程变得日益复杂,对效率有更高的要求,所以工业流变仪现正在改进之中^[2, 18, 19]。

流变仪也用于医疗中。医生用它来确定病人临床情况下的血液、唾液、关节液等的流变性质。人们企图制造人造血液、人造器官和人体的其他材料。医学工程的这一领域相似于化学工程中的人造纤维合成法。对于流变性质和材料结构之间关系的研究也是很有用的。

工业过程是复杂的,全尺度的装置是昂贵的,通常的做法是先建造一个小规模的试验装置。对于复杂材料的尺度放大是有困难的。例如在管线设计中,人们知道某些悬浮体在圆管中的体积流量依赖于直径,在这种情况下的尺度放大是有困难的,它不像牛顿流体那样直接^[20]。为了获得加工过程的基础知识必须在实验室内模拟加工过程。建立加工过程的数学模型需要实验观察帮助。例如在螺杆挤出机中,熔融区同时存在固相和液相,需要用实验观察来理解熔化合流^[21]。

(三)理论预示

为了进行理论预示,我们需要

(1)有一个本构方程;

(2)很好地理解材料的变形和流动;

(3)有解最终微分方程的能力。

这些因素当然是互相联系的。如果我们考虑一个复杂的三维流动,并且选择一个复杂的本构方程,那末在这种情况下,最终微分方程将过于复杂而无法解它。这样,需要理想化和抽象化,需要在详细描述材料性质和解最终微分方程的可能性之间有一个权衡。关于本构方程的选择上面已经讨论过了,这里不再重复,但这里需指出,选择本构方程是一种艺术,它不是那么显而易见的。在建立加工过程的数学模型时实验观察是基础,这一点在上面已经说明了。反之,理论工作也能帮助实验师设计和进行实验。通过理论分析可以知道,从一新实验装置得到的数据是否提供了以前实验不能得到的新知识。当然我们也希望从两个或更多个不同的来源得到相同的知识。从小振幅振动流(非定常流)和正交流变仪或相似类型的流变仪(定常流动)都能得到复粘度^[1]。

要理解和利用一个观察到的现象,其基础是能够

解释此现象。这意味着我们需要建立模型,并检验模型预示值是否与实验数据相符。这样,在非牛顿流体流动中观察到的韦森堡效应应归因于在两个同轴圆筒之间流动而发生的法向应力差。但并非所有观察到的现象都能理解。在非牛顿流体流动中我们仍然不能明确地知道湍流中阻力降低的原因(Toms 现象)^[1]和多孔介质中流动阻力增加的原因^[1]。虽然提出过许多假设来解释上述两种现象,但没有得到一致的意见。

在固体和流体力学中精确解的数目是有限的,在复杂材料的流动和变形的力学中精确解的数目就更少了。广泛使用的方法之一是摄动法,用松弛时间、几何参数或某些其他小参数作为摄动参数。在非牛顿流体力学中某些流动可看作为接近一个基本流动(测粘流或伸长流),这样,就可以对此基本流动进行摄动^[1, 22]。约瑟夫(Joseph)^[23, 24]和他的同事们在研究有自由表面的流动时同时进行了两个摄动:基本流动(或静止状态)的摄动和范畴(domain)摄动。在所有情况下,摄动法的精度和有效性都是不知道的。在收缩流动、挤压流动和其他相似类型的流动中可以想象:在远离固定边界的区域主要是伸长流动,在靠近壁面的区域主要是剪切流动。据此有人提出基本伸长流场(extensional primary field 或 EPF)近似^[25]。迄今据作者所知,此近似方法还没有被广泛采用。随着计算机的出现,数值方法是被广泛采用的。现在广泛使用有限差分法和有限元法。但我们还不能数值方法解全部问题,对某些问题我们仍然不能得到收敛和(或)稳定的解^[26]。

未来趋势

工业中使用计算机与日俱增,和流变学有关的工业部门也不例外。在聚合物加工工业中现在广泛地使用计算数值模拟^[21]。目前多数选择幂律流体作为流体的模型。考虑了温度变化对粘度的影响,但是忽略了压力变化对粘度的影响。在我们考虑的流动中,如果法向应力并不比剪切应力大1个量级,再作润滑近似,那末可以忽略法向应力,幂律流体也就足够了。但是在剪切速率大的流动中,法向应力比剪切应力大1个量级,这时需要考虑比幂律流体复杂的模型作为聚合物熔体的本构方程。

许多由人工进行操作的工业部门现在正在进行机械化,这意味着需要用数量来表示原料和产品的质量等级,并由此决定它们的适用性。食品工业就是一例。人们需要知道原料和成品的食品流变学性质。需要测量原料的性质以及这些性质和所用加工形式之间的关系。食品的流变性和咀嚼品评(嫩、脆、酥等感

觉)之间的关系也有待进一步研究。目前,这些研究领域十分活跃。

我们也可以利用材料的流变性质来提高工业效率。在用管输运材料时,可以用湍流减阻^[27]。输运有高屈服应力的材料时,在管壁附近采用润滑剂可能更经济,高屈服应力的材料可在塞流区域进行输运^[28]。对材料流变性质的更好理解将导致更好的机械设计。

流变学的基础研究仍然吸引着许多流变学工作者,它仍然是一个活跃的研究领域。

国内的研究情况请参见第一届和第二届全国流变学会议论文集和《国内非牛顿流体力学进展》^[29]一文。

流变学研究在国内还是个薄弱领域,作者希望有兴趣、有志的科学工作者能参加到这个行列中来。

- [1] 陈文芳,《非牛顿流体力学》,科学出版社(1984)
- [2] Walters K. ed., *Rheometry, Industrial Applications*, Research Studies Press (1980)
- [3] Lockett F. J., *Non-Linear Viscoelastic Solids*, Academic Press (1972)
- [4] 陈文芳,范椿,《自然杂志》,8 (1985) 243
- [5] Astarita G., Marucci, *Principles of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, McGraw Hill (1974)
- [6] Larson R. G., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 13 (1983) 279
- [7] Oldroyd J. G., *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A 283 (1965) 115
- [8] Macdonald I. F., *Rheol. Acta*, 15 (1976) 223
- [9] Thomas A. G., *AIChE Jour.*, 9 (1963) 310
- [10] Sherman P., *Industrial Rheology*, Academic Press (1970)
- [11] Schowalter W. R., *Mechanics of Non-Newtonian Fluid*, Pergamon Press (1978)
- [12] Wissbrun K. F., *J. Rheol.*, 30 (1986) 565
- [13] Lodge A. S., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 14 (1984) 67
- [14] Meissner J., *Annual Rev. Fluid Mech.*, 17 (1985) 45
- [15] Ferry J. D., *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd. Edition, John Wiley and Sons. (1980)
- [16] Walters K., *Rheometry*, Chapman and Hall Ltd. (1975)
- [17] Whorlow R. W., *Rheological Techniques*, Ellis Horwood Ltd. (1980)
- [18] Walters K., Barnes H. A., *Proc. of VII Int. Congress on Rheology, Italy*, 1980, Astarita et al ed., Plenum Press
- [19] 陈文芳,《大自然探索》,3 (1986) 57
- [20] Carleton A. I., Cheng D. C. H., *Chem. Eng.*, 25 (1977) 95
- [21] Pearson J. R. A., Richardson S. M. ed., *Computational Analysis of Polymer Processing*, Applied Publishers (1983)
- [22] Goddard J. D., *Advances in Applied Mech.*, 19 (1979) 143
- [23] Joseph D. D., Beavers G. S., *Rheol. Acta*, 16 (1977) 169
- [24] 袁龙蔚,《流变力学》,科学出版社(1986)
- [25] Hull A. M., Pearson J. R. A., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 14(1984)219
- [26] Crochet M. J., Davies A. R., Walters K., *Numerical Simulation of Non-Newtonian Flow*, Elsevier (1984)
- [27] Sellin R. H. J. et al., *J. Hydraulic Research*, 20 (1982) 26,235
- [28] Kokini J. L. et al., *J. Rheol.*, 30 (1986) 561
- [29] 范椿,陈文芳,《力学进展》,16 (1986) 145

这36例患儿在接受脑诱发电位前均进行我所修订的“比纳-西蒙智力测验”^{*}。本组36例患儿测试结果为34~71, 平均61.5。36例中有24例分数在36~60之间, 平均58.4; 12例在61~71之间, 平均66.5。

选准这36例MR患儿后, 在未给任何精神药物治疗前, 均对他们进行了听觉诱发电位(AEP)和视觉诱发电位(VEP)检查, 并于服脑复康新药后1周起直至24周定期随访检查^[1]。36例患儿中有9例因不合作等原因不能按时前来复查, 故在本研究分析时被剔除。27例患儿经6个月门诊治疗, 智能与记忆均有一定程度改善, 其中显效4例、有效12例和无效11例。

脑诱发电位实验采用的是最常用的AEP

和VEP, 所用主机是国产TQ-19数据处理机。MR组实验条件和仪器参数同正常儿童对照组一致^[2]。

结果与讨论: 对有无颅脑损伤史的MR患儿比较, 发现AEP潜伏期两项指标、VEP潜伏期两项指标有显著差别($P < 0.05$), 即有损伤史较无损伤史者长。智力测验高分组与低分组间的VEP潜伏期指标亦有显著差异($P < 0.05$), 即高分(61~71)组短于低分(34~60)组。

(下转第265页)

* 比纳-西蒙测验是智力测验的一种, 该测验主要测量常识、判断、理解、计算和记忆等能力, 适用于6~14岁儿童。



编后

生物在其漫长的进化过程中, 不仅从低级向高级进化, 而且伴随着分子进化。生物界虽然千姿百态, 但其基本构成都是蛋白质和核酸。经过研究, 发现亲缘关系越近的生物, 氨基酸差异数越小, 反之则越大。这种蛋白质分子差异为揭示生物进化提供了有力的佐证。《分子进化的速率问题》一文或许对此感兴趣的读者有所裨益。

受精, 这个古老的生物学问题, 直到近代才对它进行了称之为真正的科学研究。它的许多秘密随着实验技术的完善, 得到了阐明, 《受精研究及其应用现状》对哺乳动物和人类受精研究的进展和人精子体外受精技术及实际应用作了比较概括的论述, 可以一读。

流变学是一门涉及面很广的交叉学科, 《流变学》一文主要论及流体流变学某些领域的发展与展望。作者在此领域有相当高的造诣。该文值得对流变学有兴趣的读者一阅。

变质量系统热力学是宏观热力学近代发展的一支新秀。“变质量系统热力学”一词首先见于吴沛宜等编

著的《变质量系统热力学及其应用》一书中, 本期发表的由吴沛宜和马元撰写的“新技术革命与宏观热力学的近代发展——谈变质量系统热力学”一文, 系本刊特约稿。

关于梦的研究, 是心理学研究的重要课题之一。关于中美两国大学生梦境对比研究报告, 本刊已发表过中国大学生梦境分析的研究报告, 本期发表研究报告之二《美国大学生梦境分析》。尽管两国大学生梦境内容不同, 但对梦的评价和认识却是客观的。我们的大学生对此一定很感兴趣, 请你不要忘记阅读这篇文章。

现代地质学始于矿物学。要了解地质学的历史演变, 必先考察矿物学的由来及发展。《我国矿物学的由来和发展》一文, 较详细地介绍了我国从古至今矿物学的史料。

《站在两个世纪之间的巨人——洛伦兹》一文, 对于这位伟大的理论物理学家的伟大功绩作了评论。很值得搞科技史的同志一阅。