

流变学研究的若干问题

范西俊

浙江大学化工系, 杭州310027

范椿

中国科学院力学研究所, 北京100080

吴大诚

成都科学技术大学, 成都610065

江体乾

华东化工学院, 上海201107

提要 本文综述了1988年8月第10届国际流变学会议部分大会邀请报告及分组报告的下列几个领域内容: ①分子动力学; ②光学流变测量; ③血液的动态测量; ④数值仿真; ⑤钻探油井; ⑥强化采油; ⑦减阻; ⑧聚合物挤压成形加工; ⑨食品流变学。

关键词 分子动力学; 数值仿真; 光学流变测量; 血液的动态测量; 石油工业; 聚合物挤压成形加工; 食品流变学

1988年8月14—19日, 我们参加了在澳大利亚悉尼召开的第10届国际流变学会议, 会议后, 范西俊、江体乾、吴大诚访问了澳大利亚的一些大学。参加会议的代表约300人, 其中

表 1

序号	国家	代表人数
1	澳大利亚	73
2	美国	62
3	西德	23
4	英国	22
5	法国	13
6	日本	13
7	加拿大	10
8	中国	9

代表人数居前8名的国家见表1; 宣读论文约266篇, 论文数居前15名的国家见表2。会议的全部邀请报告概括了近10年来国际上

表 2

序号	国家	特邀	邀请	分组	总计
1	美国	1	5	66	72
2	澳大利亚	1	1	34	35
3	西德		1	23	24
4	英国		3	17	20
5	中国			18	18
6	法国			15	15
7	日本		1	12	13
8	加拿大		2	10	12
9	印度			6	6
10	比利时		2	3	5
11	西班牙			5	5
12	意大利		1	3	4
13	瑞士			3	3
14	荷兰			3	3
15	苏联			3	3

流变学在某些领域中的进展。

1 高粘弹性流动的数值仿真

几年前,在粘弹性流动的数值仿真中,Weissenberg 数大约只能算到 1 左右,最近有了明显的进展。比利时 Catholique 大学 Crochet 教授对平面、圆形收敛流动,两种不同流体汇入 T 形通道的流动,通过平面梯形通道两种流体分层流动及圆管内绕圆球流动等五种复杂粘弹性流动进行了数值计算。对于 Oldroyd-B 流体,计算的 Weissenberg 数已达到 60—95,计算结果和实验定性相符。他在混合有限元方法中,对应力和速度采用不同的单元,每个速度单元划分成 16 个应力单元,用迎风有限元法求解本构方程。此方法的优点是改进了数值稳定性,缺点是增加了计算工作量。

Sydney 大学 R. I. Tanner 教授做了三方面工作:①用流线有限元和边界元法,将流动守恒方程和本构方程分别求解,通过迭代得到流动问题的解。用沿流线积分本构方程的方法求应力场。其优点是计算工作量小,缺点是无法处理涡流区域的计算。②用时间相关法(或称非定常法),这样就不必沿流线积分本构方程。其优点是可计算涡流区域,缺点是计算工作量大。③用流线边界元法计算三维模口挤出流动及挤出胀大流动的反问题,以上计算结果与实验基本符合。

2 分子动力学的计算机仿真

分子动力学或布朗动力学的计算机仿真是:用计算机仿真分子的微观随机运动,从而统计出物质的宏观热力学性质和流变性质。它可以演示分子模型的微观动力结构对宏观流变性质的影响以及分子在宏观流动中空间构象的变化。美国 Wisconsin 大学用计算机仿真聚合物分子链在定常剪切流动中分子的整体旋转和链构象的伸缩变化,以及在突然开始的拉伸流动中,分子是如何从卷曲的无规线团状态逐渐被拉伸和取向的。通过计算画出了结构的图象,它生动地描绘出分子的运动。

澳大利亚国立大学 Evans 教授把流体看成相互作用力为有势力的多粒子体系,用计算机仿真它们在宏观流动中的随机运动。可仿真 16×10^4 至数百万个粒子的随机运动。并可把结果输入到电视系统,使粒子运动成为可见。

3 光学流变仪

很多光学流变仪是基于聚合物流体的应力-光学定律。它给出光折射的偏张量与流体的偏应力张量之间的关系。光学测量的优点是:①响应速度快;②采用激光束可在很小的空间范围内测量流体的微结构;③对流体中的微量添加剂很敏感,在测量稀溶液时可将溶剂对光信号的影响减弱到最低限度;④正确设计光学系统可将多组分体系中的某一组分的贡献有效地分离出来。

光学流变仪已成功地测量了:①时变的非均匀流动中的流体微结构;②多组分体系结构;③浓悬浮体系结构;④聚合物液晶的区域结构。

4 浓聚合物悬浮液的粒子结构和流变学

粒子之间的相互作用力,除流体动力外,还有:① Van der Waals 力,这是长距离作用力,引起粒子的聚集;②非电离表面层或粒子表面的高分子层引起的空间排斥力;③带电粒子引起的静电斥力。

在静止条件下,粒子间的强相互作用使浓单分散网络物(lattices)形成类似网络

(lattice-like) 结构, 在一定的剪切率作用下, 这种网络结构会转换成其他排列, 排列的形式取决于流体动力和静电或空间相互作用力的比值。粒子空间结构的转变使浓悬浮液的粘度呈很强的非牛顿性。

用微球和各种溶液配置的悬浮体进行了实验研究。对于微球在PIB中的悬浮体在高剪切应力范围内是近似牛顿粘度, 在低剪切应力的相当宽的一个范围内, 可用 Casson 方程表示其粘度和剪应力之间的关系。浓悬浮液的粘度对温度很敏感, 屈服应力随温度升高而明显增加。悬浮液在低剪切率时呈现剪切变稀, 而在固体组分浓度高时呈现很强的胀流性。对浓悬浮体的研究工作至今仅在实验研究阶段。

5 红血球和血液流变学的动态测量

血液流变学(即血液的流动和变形)的研究是为了定量地认识血液在血管中流动时血液的宏观和微观状态。以前仅研究正常血液的定常宏观流变状态和观察全血的非牛顿流动性质。最近的研究是将血液的总体性质和它个别的成分的状态联系起来, 考查例如, 红血球的聚集、血浆的粘度、红血球的变形、细胞膜的力学性质以及血球成分流变学等, 这些都是微观流变学的研究。

现已观察到: ①正常人体红血球呈现出粘弹性, 它可用细胞膜的剪切模量 μ , 膜表面剪切粘度 N_m 和形状恢复的时间常数 $t_c = N_m/\mu$ 来表征; ②人体红血球悬浮液也是粘弹性的, 它在振荡流动中其复粘度有弹性和粘性分量。由于心脏的循环系统以及脉管尺寸和流动条件的连续变化, 血液在血管中的流动是脉冲的和非定常的, 故动力学性质在生理学上有重要的应用前景。

用微滴管技术(micropipette techniques)测量红血球的形状恢复系数, 用振荡粘度计测量复粘度。实验结果表明: 在生理学的压积(即: 红血球在悬浮体中的体积百分数)为40—50%时, 红血球悬浮体的粘弹性由红血球的聚集以及细胞和它们的膜的变形二者同时决定; 高压积(等于或大于80%)红血球悬浮体的粘弹性显著地受细胞和它们的膜的粘弹性影响, 细胞形状和尺寸的变化是影响复粘度的主要因素。复粘度的粘性部分的变化可归因于红血球细胞膜粘性的变化, 复粘度的弹性部分的变化受细胞之间相互作用的弹性和细胞膜的弹性影响。因此浓红血球悬浮体的复粘度测量可用来表示血球力学性质相应的变化。实际上这种测量对于研究药物对红血球的影响有应用前景, 也可能用来诊断高压积症状。(例如, 红细胞增多。)

6 流变原理和测量在钻井和完井问题中的应用

世界上每年钻探油、气井达上万个。井的深度可达1000—5000米, 但直径只有200毫米。钻井和采油过程的成败取决于对复杂流体(钻井泥浆、水泥浆、压裂液)的流体力学和流变学以及岩层在钻探和压裂过程中的岩石力学的了解程度, 从而控制好这大量流体的性质。为此需根据钻井泥浆, 水泥浆, 压裂液不同的特性和作用, 选取适当的材料。如钻井泥浆一般选取包含各种分散的粘土, 重量剂(weighting agents), 聚合物和其他化学材料的“水基”(water-based)胶体悬浮体。

钻井内的流动形态可归结为: ①粘弹性流体在圆管和环管以及缝隙内的流动; ②由于浮力作用, 流体中连续相和分散相之间的相对运动; ③流动中存在过滤和成胶作用, 粒子之间的直接接触应力和粒子网络所携带的部分应力变得十分重要; ④在刚性多孔介质中复杂流体

(多相非牛顿流体)的流动。对于第①个问题仅对理想的模型有分析解或渐近解。但实际情况是:流动的 Reynolds 数为 100 左右,惯性力不可忽略,沿井深有温度差和组分差,流体是非均质的。第②—④的情况,仅对连续相为牛顿流体情形有定量的模型,但实际情况是流体含有切削石块且被钻井泥浆输运及过滤。

现在和今后所需做的工作为:①钻井泥浆,水泥浆,压裂液等流体的流变性质的测量与研究;②钻井和油气形成流动的数学模型;③数学模型建立后需用数学方法或数值方法求解;④进行相应的实验研究,并对数值计算进行实验验证;⑤现场试验。

7 聚合物溶液在拉伸区域的流动与强化采油

通过自然开采,仍有 2/3 的原油留在地下的贮油构造中,须注入具有高分子添加剂(如聚丙烯酰胺和黄原胶水溶液和凝胶等)的水,才能把地下岩缝和多孔介质中的原油开采出来。

强化采油的机理与高分子稀溶液或凝胶在多孔介质中的流动特性有关。在这一领域中应做的研究作为:①构造一种理想化的介质模型,它既可在一定程度上模拟实际岩孔中弯弯曲曲的通道,而且足够简单,适宜于实验和数值仿真研究,尤其重要的是研究拉伸粘度起主导作用的条件;②进行“中试”实验,此实验介于理想化模型和实际多孔岩石情形之间,可以考虑用“固定床”作为“中试”;③在现场或至少用实际贮油岩层中取出的岩石进行实验;④测量强化采油所用的聚合物稀溶液的流变性质,尤其是拉伸粘度,搞清楚聚合物浓度、温度和盐度对流变性质的影响以及机械降解对溶液拉伸流性质的影响。目前的研究工作尚处于第一阶段和对稀溶液流变性质的测试。从观察到的理想化模型流动图案来看,剪切粘度和拉伸粘度对流动均有影响,而且拉伸粘度和松弛时间对流动的影响极大,黄原胶拉伸粘度具有拉伸变稀的特点,而聚丙烯酰胺有很强的拉伸变稠性质,实验已发现这两种流体在理想化模型中流态差别十分显著。

8 非牛顿浆液的性质对减阻和粗颗粒悬浮液的影响

少量高分子添加剂能引起流体输送阻力的剧烈减小,这种减阻现象已广泛地应用于管道输液、原油输送、消防救火、船舶航行减阻、润滑等等。减阻的机理与流体的湍流结构和高分子在湍流中的构象有关,是一个十分复杂的问题。由于机理不明和高分子降解问题不易解决,极大地阻碍了减阻的进一步推广和应用。减阻的另一个问题是放大规律未找到,使实验成果不易推广到现场应用。70年代末期以来,减阻研究出现停滞状态。近几年来,发现非牛顿浆液的湍流减阻主要与壁面附近粘性底层的厚度有关。湍流结构中最大涡的尺度与离壁面的距离成正比。最小涡的尺度却基本上与此距离无关。近壁面某处,最大涡与最小涡的尺度相等,该处离壁面的距离即为粘性底层的厚度。当耗散微涡的尺度增大时,粘性底层的厚度也增大,使同一剪切应力产生更高的平均速度,阻力系数减小。分析研究表明,湍流涡能量的耗散率的减小可以用流变曲线的面积与相应牛顿流体曲线下的面积比来表征。同样,减阻效果,牛顿流体和相应非牛顿流体最小涡尺度比,非牛顿流体和相应牛顿流体粘性底层的厚度比,也与此比值和屈服应力有关。近几年来对减阻的放大规律也有了新的认识。浆液的流变性质可用具有屈服应力的幂律模型来描述。对于一切无沉淀的混合物浆液,放大规律是保持剪切速度不变,这就意味着保持流变曲线面积比和粘性底层厚度不变。

如流体中有载荷粒子存在,放大规律就更为复杂。对于具有触变性的更复杂的物质,其放

大规律尚须进一步探讨。

9 挤压成形不规则和聚合物-金属交界面的关系

流变学在塑料加工中的应用已经取得巨大的成功。据杜邦公司有关人员介绍,在美国塑料加工模具的计算机辅助设计软件包已广泛应用,可以买到。流变学在塑料加工中遇到的新问题是粘弹性流体与固体(金属)的界面对加工的影响问题和复合材料的加工流变学。

牛顿流体是小分子构成的流体,流体和固体壁之间的强相互作用使滑移现象不会发生。对高分子聚合物熔体流动的研究表明无滑移的边界条件(尤其在加工条件下)是不适用的。采用不合理的无滑移边界条件,也是聚合物成型过程数值仿真失败的原因之一。高粘度聚合物挤出成型时产生的挤出折皱,实际上是挤出时发生“熔体断裂”造成的,它使加工速度受到限制。几十年来对这种现象已作了大量研究,并获得了实质性的知识。已发现线性聚合物发生的挤出缺陷包括从表面失去光洁、鲨鱼皮状缺陷直至严重折皱,而支化聚合物往往以粗的折皱为主。广泛的工厂实地研究还表明,各种不同的模口材料性质对挤出缺陷的发生有明显影响。这说明聚合物与金属的界面上微观物理-化学作用对于熔体的断裂行为极重要。由界面吸附作用的破坏所引起的熔体滑移是发生挤出折皱的重要原因。这类研究工作不仅为工业生产条件下消除熔体断裂指明了途径,而且在流变学中也有重要意义;不仅在加工业中要利用界面力以保持熔体和金属口模的良好吸附,在流动分析和数值仿真中要建立适当的边界条件以考虑界面力的影响,在实验中也要考虑到界面处的滑移。在加工时的高温、高压条件下,聚合物分子在界面处的构象和与界面的相互作用是需要进一步考虑的研究课题。

加工中的另一个重要问题是纤维增强材料的加工成型问题。对于纤维增强聚合物熔体的流变性质,还缺乏一个公认的本构方程。Metzner认为纤维与刚性聚合物分子有点相似,可以采用刚性聚合物分子流体的本构方程,例如Doi-Marrucci-Doraiswamy方程。挤出实验研究还表明,在纤维增强的情况下,“熔体断裂”现象与纯聚合物的情形不同,在小剪切率时,表现出严重的折皱,但剪切率增大后,挤出反而趋于稳定。

至今,对于纤维增强聚合物流动还只有一些观察结果,这是一个急待开发的领域。这一方面的研究对于复合材料的加工极为重要。

10 表面摩擦力对固体食品流变学测量的影响

为了制造高质量的食品,必须深入研究食品的流变性质。流变学在食品工业中的地位变得越来越重要。下面以一个例子说明。

研究固体食品的流变性质,常常用蠕变、应力松弛、动态应变试验及断裂试验等方法来确定食品的应力松弛和应力-应变特性。这两种流变性质,现在可用压缩试验测得。压缩试验的基本假设是施加于试样的全部压缩力都用于压缩试样,破坏其内部结构,使其断裂。最新的研究表明这一假设不够合理。部分压缩力实际上用来克服试样和传递压缩力的底板之间的摩擦力。因此在试样表面涂润滑剂的情况下,仪器所记录的压缩力代表压缩试样的力和克服摩擦力的力之和。第一种力按指数规律随时间衰减,第二种力基本上不随时间而变。因此根据记录的压力来计算试样流变性质时,必须加以修正,这样才能用试验结果对咀嚼时的口感和指压时的触觉作出表征。

11 流变学的分子理论

按Bird的建议,以下8方面的工作应进一步探讨:①对二相流动,特别是浓悬浮液和分

散体系的研究。这一领域需要以对经典流体动力学和统计物理的多体问题的透彻理解为基础。②严格地检查对稀溶液和熔体一般相空间理论所作的假设，有的假设也许应当用更合理的假设代替。③进一步开展分子动力学和 Brown 动力学的计算机仿真，以获得分子运动的有关信息。④研究各种非均匀场合下分子运动的规律；如速度梯度在分子尺度上有明显变化的情形；壁面对分子的作用不能忽略的情形；流体可压缩性不可忽略的情形；溶液存在浓度梯度的情形以及不同的外力作用于不同组分分子的情形。⑤研究聚合物结构、溶剂的影响、pH 值的影响、电荷等等与流体宏观性质的关系。⑥用分子模型所得的本构方程计算流体动力学问题，同时得到有关分子拉伸和取向的信息。⑦用分子理论的结果检查有关非线性流体现象的热力学各种假设。⑧在理论研究的同时，系统地进行各种典型体系的流变学、光学和扩散性质的测量，尤为重要是对已得到良好表征的流体的各种复杂流动流场的精确测量。

在澳大利亚的参观访问，我们只简单地介绍一下位于墨尔本市区的皇家工学院(RMIT)的高分子加工实验室，以及他们在结合生产实际方面所做的研究工作。

利用矿浆悬浮液的静电效应，沿输送管道轴线放置一导线，在管壁与导线之间加上一弱静电电压，矿浆中的粒子就会在静电场作用下向轴线移动，从而既降低了输送阻力又减小了管壁的磨损。测量沉淀矿浆流变性质是一个极困难的问题，他们研制了类似于水泥拌和机结构的流变仪，解决了粒子沉淀问题；稠矿浆粘度极高，无法用管道输送，他们发现，高粘性与粒子形成的聚集态有关，他们找到了一些化学添加剂，少量的添加剂就会使粒子的聚集态破坏，使被粒子结构束缚的水释放出来，稠矿浆即刻变稀，能用管道输送。他们还用静电加速金矿浆的沉淀，使之浓缩，提高了生产效率。

我们认为第10届国际流变学会议概括了近10年来流变学在下列领域中的进展。

在流变学学科方面的进展为：①在材料的流变性质和本构方程方面，由于连续介质力学理论相对地说是比较成熟的，另一方面聚合物的流变性质和其分子结构有关，故分子理论得到普遍重视并取得了重大的进展。②在流体流动的计算方面，由于聚合物加工等许多实际流动都很复杂，摄动方法往往不能满足需要，另一方面流体力学的数值计算已有很大进展，故粘弹性流动的数值仿真也有很大进展。③在流变测量方面，由于利用激光技术测量流速很成功，最近对利用激光技术测量流体的应力场和流动中流体的微结构受到了重视，并有所发展。④在非牛顿流体流动现象方面，由于减阻、塑料挤压成形加工等方面的实际应用，壁面滑移逐渐为流变学界所重视。

流变学在工业应用方面的进展对于现在中国的经济建设更有实际意义。①由于塑料工业的需要，现代流变学得到飞速的发展。现在美国塑料加工模具已广泛应用计算机辅助设计软件包。现正深入研究聚合物-金属交界面的关系。②由于石油产量占全世界能源很大的比重，故石油流变学受到日益重视，其研究内容为：(i) 钻井泥浆，水泥浆，压裂液等流体的流变性质的测量与研究；(ii) 复杂流体在垂直圆管和环管内的流动形态的研究，包括数学模型的建立和数值计算；(iii) 高分子稀溶液或凝胶在多孔介质中流动特性的研究，同样包括寻找合适的数学模型和数值计算。③流变学在食品工业中得到普遍重视还只是最近几年的事，但已有很大的进展。主要研究食品的流变性质，以及食品加工过程的质量控制等。此外还有生物流变学及减阻方面的进展。

特 邀 报 告

Bird R B. The two JGs: their continuing influence on rheology

邀 请 报 告

Crochet M J. Numerical simulation of highly viscoelastic flows

Evans D J. Molecular dynamics simulations and the rheology of fluids

Fuller G G. Optical rheometry

Laun H M. Rheology and particle structures of concentrated polymer dispersions

Marrucci G, Grizzuti N. Topics in molecular modelling of entangled polymer rheology

Meiselman H J. Dynamic measurements of red cell and blood rheology

Metzner A B, Bercraft M L. Some considerations of the rheology and the processing behavior of fiber-filled fluids

Mewis J. Rheology of sterically stabilised suspensions

Osaki K. Nonlinear viscoelasticity and polymer chain entanglement

Pearson J R A. Rheological principles and measurement applied to the problems of drilling and completing oil wells

Pipkin A C, Warhola G T. Pulse propagation in viscoelastic materials

Ramamurthy A V. Extrudate irregularities and the polymer-metal interface connection

Sherman P. The significance of surface friction in solid food rheology

Van De Ven T G M. Electrorheology of dilute colloidal dispersions

Walters K. Extension-dominated flows of polymer solutions with applications to EOR

Wilson K C. Effect of non-Newtonian slurry properties on drag reduction and coarse particle suspension

SOME PROBLEMS IN RESEARCH ON RHEOLOGY

Fan Xi-jun

Dept. Chem. Eng., Zhejiang University

Wu Da-cheng

Chengdu University of Science and Technology

Fan Chun

Institute of Mechanics, Academia Sinica

Jiang Ti-qian

East China Institute of Chemical Technology

Abstract We attended the 10th International Congress on Rheology at Sydney, Australia, 14—19 August 1988. In the present article the invited lectures are briefly described, which cover the following areas: (a) molecular dynamics, (b) optical rheometry, (c) dynamic measurements of blood, (d) numerical simulations, (e) drilling well, (f) enhanced oil recovery, (g) drag reduction, (h) extrude, (i) food rheology.

Keywords *molecular dynamics; numerical simulations; optical rheometry; dynamic measurements of blood; petroleum industries; extrude; food rheology*