

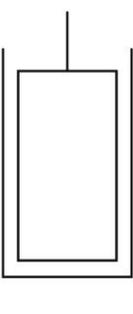
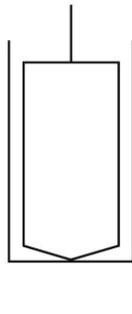
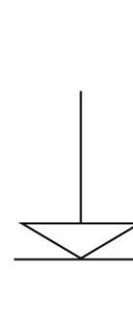
# 回旋流变技术及其应用

## 第一节 回旋流变技术基础知识

1 回旋流变仪起源于回旋黏度计：其测量流变学的参数或黏度值均基于流体力学的原理而实现。回旋流变仪与回旋黏度计两者差异：在于前者精密一些、准确一些、功能多一些；而后者精度低一些、功能少一些，仅限于黏度或表观黏度的测定而已。本文统称这两者均为回旋流变技术。

2 测量杯：两者测定的原理均是园柱形（即园筒型），或圆锥形、园面形的表面在被测液体中旋转情况下，所产生的扭力与切变率进行标定流变学的参数剪切应力或黏度值。表 1 中示 6 种较常见被测液体旋转体测量杯纵剖面图、名称及其产生切变率与切应力的转动方式。其黏度、切应力、切变率、力矩、流场系数的物理数学方程解可见已报道的文献所述[1]。从相同液体体积的切应力输出量的角度来说，表 1 中“3 双间隙筒型”应为最大，结构也最复杂，灵敏度也最高，国内也有科技工作者卢新尝试过这一新产品。表中第 6 的单筒型旋转体是处在一个大容器中旋转的，没有外杯套着的。表中第 1~5 是有外杯盛着被测液体的。除了表 1 中的 6 种设计以外，还有其他的种类的设计也可以在如上相同文献[1]中见到其黏度、切应力、切变率、力矩、流场系数的物理数学方程的解。表 1 中的第 4 的锥与板之间不是直接接触，之间保持有几个微米的间距的，仪器应该具有这种调节方法的，这是非常重要的，如果有的锥板型黏度计直接把锥放在板上，在操作时可听见锥、板之间因为转动而发出“嗤嗤”磨擦声音，这种磨擦力的扭力数值可能会远远超过了某些被测生物液体粘滞性给出的扭力数值，而把被测液体的扭力数值淹没在磨擦力的力矩数值之中，因而致使被测出的液体黏性扭力失去精确性，因此正规的仪器厂会把椎、板之间有专门的调节装置，设法椎、板之间保持几个微米的距离，这是消除干扰磨擦力产生力矩的关键。

表 1 常见的 6 种被测液体旋转体的测量杯纵剖面简图及其有关解释

| 剖面图  |  |  |  |  |  |  |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 名称   | 1 筒—筒型                                                                              | 2 锥筒—筒型                                                                             | 3 双间隙筒型                                                                             | 4 锥—板型                                                                              | 5 板—板型                                                                                | 6 单筒型                                                                                 |
| 转动方式 | 1) 内筒转外杯不转<br>2) 外杯转内筒不转                                                            | 1) 内锥筒转外杯不转<br>2) 外杯转内锥筒不转                                                          | 1) 插筒转坐筒不转<br>2) 坐筒转插筒不转                                                            | 1) 上锥转下板不转<br>2) 下板转上锥不转                                                            | 1) 上板转下板不转<br>2) 下板转上板不转                                                              | 只有单筒转                                                                                 |

3 转动马达：表 1 论及的转动，需要电动马达匹配，马达的转动是发生切变率或切应力的关键。应用于医学生物学用的流变技术的马达，一般是低转速的，因生物样品所承受的切变率与切应力都是比较低的。如切变率可低至  $0.1\text{s}^{-1}$ ，或甚至  $0.01\text{s}^{-1}$ 。如切应力可低至  $1\text{mPa}$ ，或甚至  $0.1\text{mPa}$ 。即流变仪需要的马达是转速可以低至每分钟只有 0.5 圈，与测量杯连接的垂直性与同轴性要好，要求尽量克服启动的静止惯性与终止的运动惯性。由于生物样品的娇嫩性，如果转动马达转速过大、或切变率过大、或切应力过大，生物样品的本身就被破坏了，那还有什么研究意义。

4 流变仪设计在选择自变量与因变量上有两种类型：原因在于切应力（Shear stress,  $\tau$  来表示）和切变率（Shear rate, 用  $\gamma$  来表示）这两个参数是流变学的核心系列数据。它们之间在物理学上是互为因果关系，在数学上互为函数关系（可表达为： $\tau=f(\gamma)$ ，即  $\gamma$  是函数  $f$  的自变量， $\tau$  是函数  $f$  的因变量，通常称之为 CR 型，即 **controlled by shear rate**）；或反之为： $\gamma=f(\tau)$ ，即  $\tau$  是函数  $f$  的自变量， $\gamma$  是函数  $f$  的因变量，通常称为 CS 型，即 **controlled by shear stress**）。对这两种在医学生物学领域中的应用前者居多，但后者也有。举例来说，上海航天局的 HT、TM 流变仪、美国 BROOKFIELD 的程序性 DVII 流变仪、成都仪器厂的 NXE-1B 黏度计、作者在意大利米兰 SESTO SAN GIOVANNI 医院流变学实验室使用的 LOW SHEAR 30 (Contraves) 黏度计、上海天平仪器厂的 NDJ-1 黏度计等均属于前者，由仪器自身根据马达转速和测量杯的几何形状的推导给以确定的切变率数据系列，由仪器的力矩检测装置获得数值和测量杯的几何形状的推导给以确定的切应力数据系列，进行流变学数据处理。而意大利的 CARRI-MED/ITAL 流变仪属于后者，由仪器自身给以确定的切应力数据系列，由仪器的力矩检测装置获得数值和测量杯的几何形状的推导给以确定的切变率数据系列，进行流变学的后续处理（这种仪器作者也在意大利合作研究过程使用过）。从以上情况可以看出，在医学生物学领域中前者为普遍些，后者为少些。

### 1.5 流变仪的轴承：

按照设计的思路有两种，即单轴承与双轴承。双轴承的做法是：在测量杯的下方，设计一个轴承与驱动马达相连，启动测量杯的外筒（或锥—板型的下板）转动产生被测液体的切变率的功能；在测量杯的上方，另设计一个轴承与被测液体转动产生的扭力检测装置相连，执行测量内筒（或锥—板型的上锥）液体转动产生扭力的检测功能。单轴承的做法是：在测量杯的下方，是没有轴承的；在测量杯的上方，设计一个轴承，它要负责两个功能：一是与测量杯的内筒（或锥—板型的上锥）和驱动马达相连接，驱动内筒（或锥—板型的上锥）旋转，在被测液体中产生了切变率，二是与被测液体转动产生的扭力检测装置相连，执行测量内筒（或锥—板型的上锥）驱动液体转动产生的扭力检测功能。上述两者相比较，前者的双轴承自然在精度较高，也容易被科技工作者理解接受；而后者的“一轴两用”的做法工程技术上似乎简化一点，投入的成本似乎低了一些，在基础理论理解上它通过测量内筒（或锥—板型的上锥）在无液体的空转扭力为零，与有液体阻力产生扭力之差的读数，来实现扭力检测的。两者相比科技工作者自然愿意选择前者，但是前者成本要高一些，技术上更复杂一些。上述的上海航天局的 HT、TM 流变仪属于双轴承的（故其精密度特别好）。

流变技术的精度主要取决于测量轴承的支撑，是否能够将液体产生扭力以外的摩擦力降低到最低或没有，这是关键。目前行家认为最灵敏的是气浮或磁浮，其次是悬线，再其次是宝石，最差的是导向孔或定轴心的罩孔（因为在导向孔或罩孔在旋转时，可以听见与轴之间的敲打声音，这种敲打的磨擦力也会超过或淹没被测液体的黏性扭力矩数值）。上述的上海航天局的 HT、TM 流变仪属于气浮，是将液体产生扭力以外的摩擦力降低到最低或没有的。因此在选择仪器的优劣上科技工作者需要学习有关轴承的基本知识。

6 整个机座的设计与安装：图 1 示整个流变仪，以及计算机处理系统的方块图。

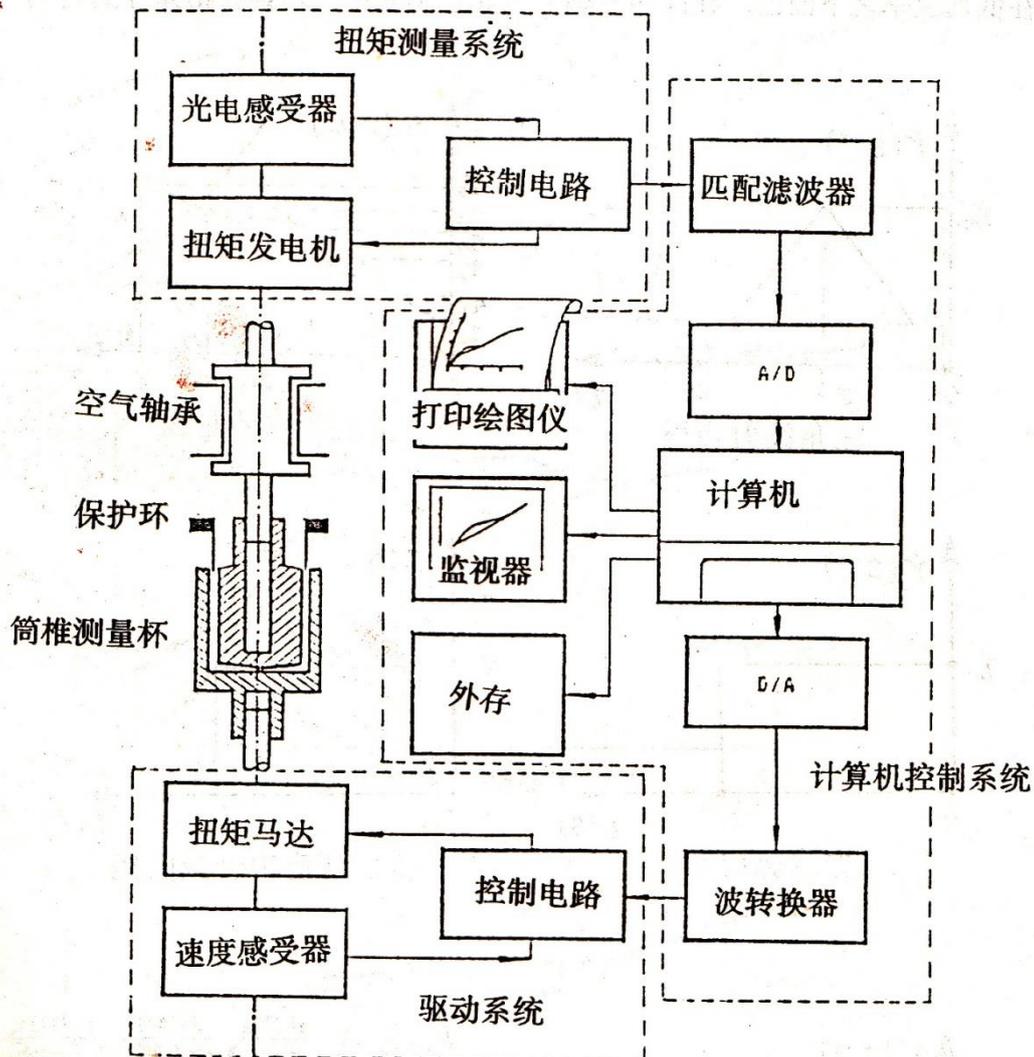


图 1 示整个流变仪，以及计算机处理系统的方块图

参考文献

[1] 陈惠剑：黏度测量。1994 年中国北京计量出版社出版。

## 第二节 回旋流变技术的主要功能

本作者课题组实验室研究结果基本示可有如下三方面回旋流变技术的主要功能：

- (1) 切应力-切变率、表观黏度-切变率的曲线及其与本构方程拟合；
- (2) 在切变率三角波作用下的滞后环与屈服应力的直接确定；
- (3) 在切变率矩形波作用下的黏弹性及其与 MAXWELL 方程拟合。

上述的(1)、(2)、(3)任何流变仪是可以实现的，而黏度计对于实现(1)也是可以的。现将这三方面的基本情况介绍如下。

1 切应力-切变率、表观黏度-切变率曲线及其与本构方程拟合；

### 1.1 测定切应力-切变率曲线功能

切应力-切变率作图的曲线形状可以确定，被测液体属于牛顿流体，还是非牛顿流体，后者还可以确定其属于剪切稀化流体，或还是剪切稠化流体，通过以下图 1~3 即可了解。

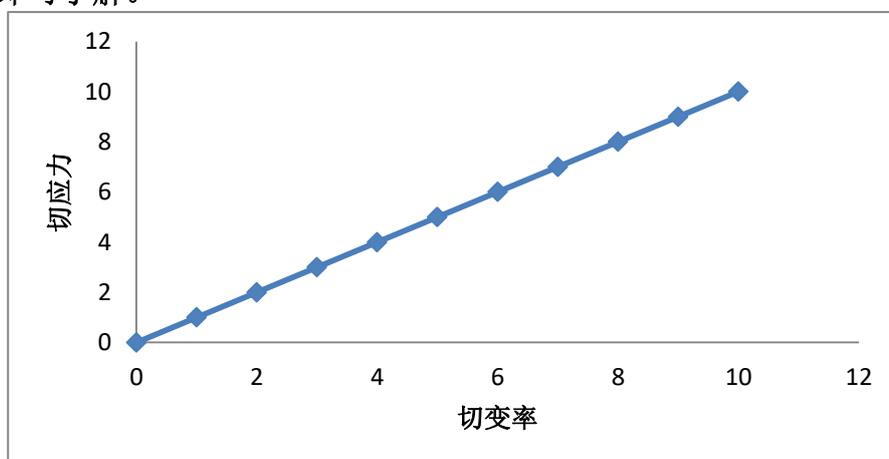


图 1 切应力-切变率作图如是一条通过原点的直线，这种情况下就可确定被测液体是属于牛顿流体。（注：本图纵、横坐标数值与单位属模拟，特此说明。）

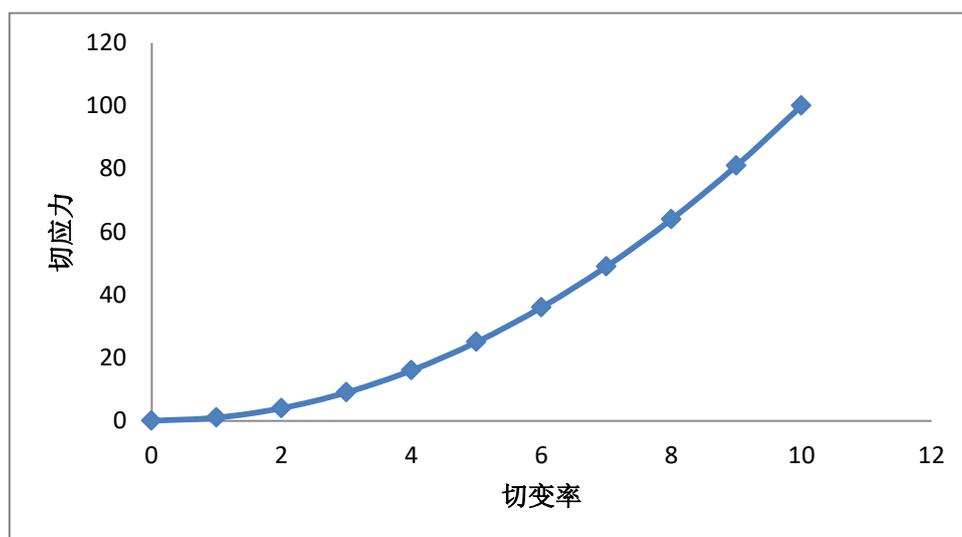


图 2 切应力-切变率作图如是一条往上翘的曲线，就确定被测液体是非牛顿流体，且属剪切稠化的液体。（注：本图纵、横坐标数值与单位属模拟，特此说明。）

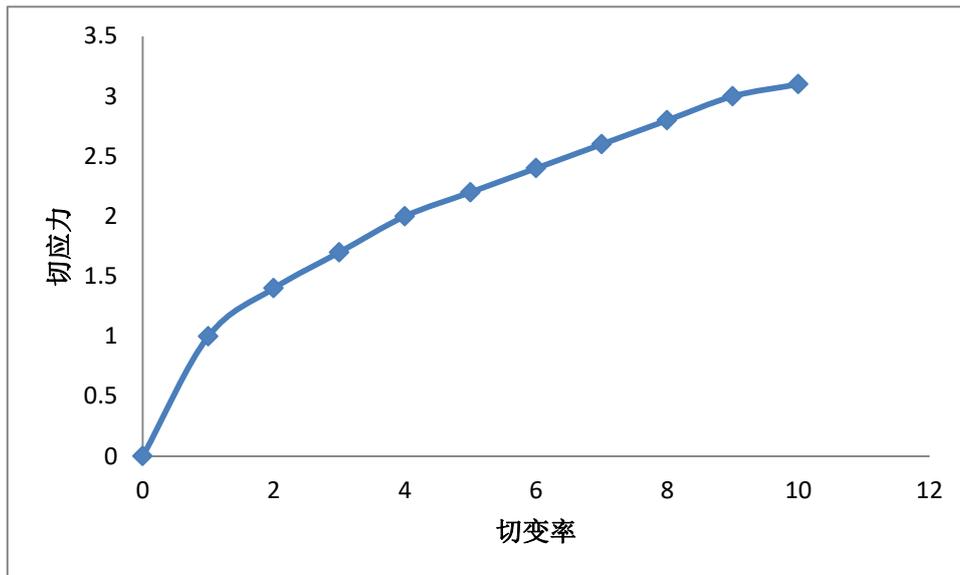


图3 切应力-切变率作图如是一条驼背的曲线,可以确定被测液体是非牛顿流体,属于剪切稀化的液体。(注:本图纵、横坐标数值与单位属模拟,特此说明。)

### 1.2 表观黏度-切变率作图的曲线的功能

表观黏度-切变率作图的曲线形状也可以确定,被测液体属于牛顿流体,还是非牛顿流体,后者还可以确定属于剪切稀化流体,或还是剪切稠化流体,通过以图4~6可以了解。

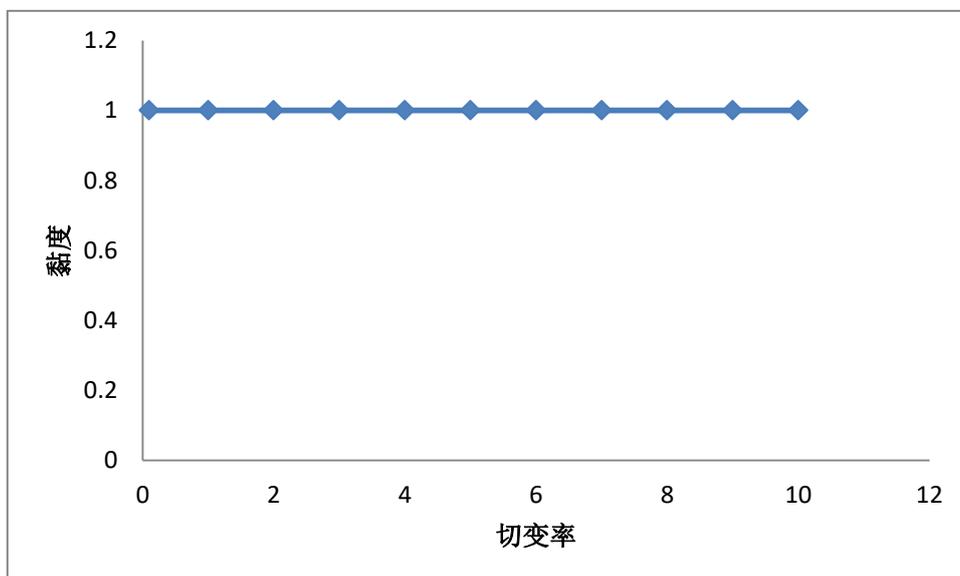


图4 表观黏度-切变率作图的曲线形状如是一条平行于切变率的直线可以确定,被测液体属于牛顿流体,牛顿流体的黏度是一个固定的常数,可以把表观黏度中的“表观”两字去。(说明:表观黏度是用于非牛顿流体的,但是文献中很多作者在描写非牛顿流体时,有时也仅仅写“黏度”,如此就需要读者自己分辨。)(注:本图纵、横坐标的数值与单位属于模拟,特此说明。)

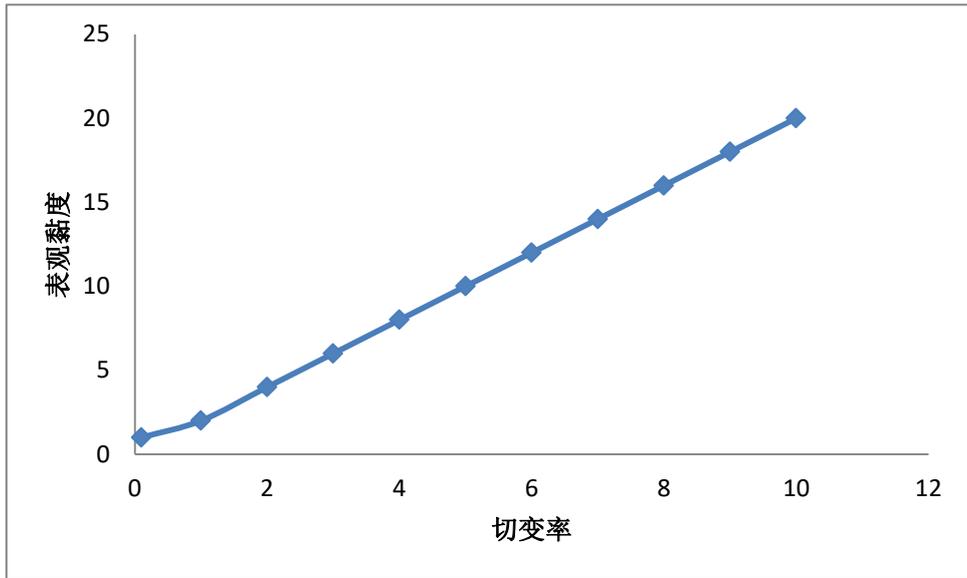


图5 表观黏度-切变率作图的曲线形状是一条随着切变率而上升的曲线可以确定，被测液体属于非牛顿流体，而且是属于剪切稠化的非牛顿流体。（注：本图纵、横坐标的数值与单位属于模拟，特此说明。）

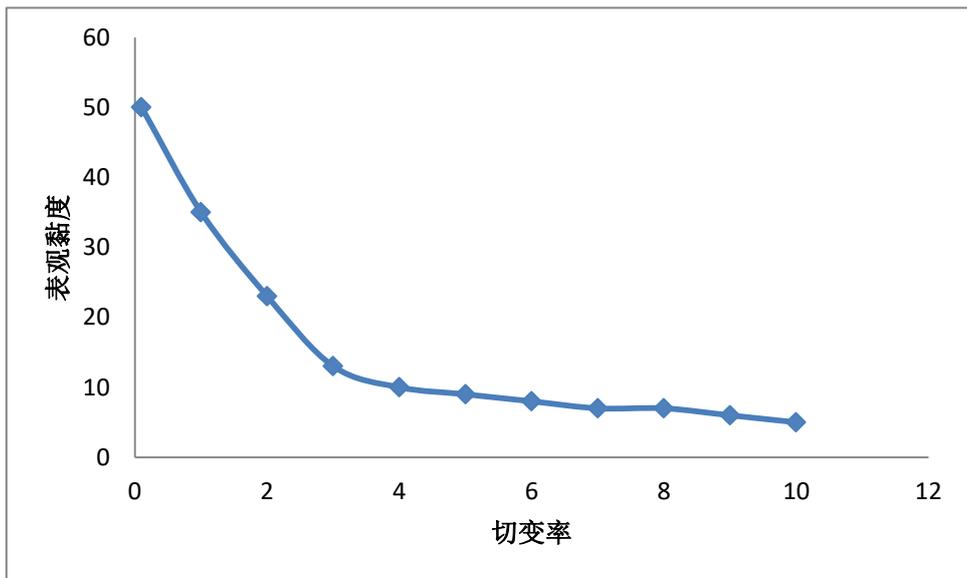


图6 表观黏度-切变率作图的曲线形状如是一条随着切变率而下降的曲线可以确定，被测液体属于非牛顿流体，而且是属于剪切稀化的非牛顿流体。（注：本图纵、横坐标的数值与单位属于模拟，特此说明。）

### 1.3 切应力-切变率、表观黏度-切变率曲线的本构方程拟合；

表 1 常用的本构方程

| 序号与名称       | 方程式 ( $\tau$ 切应力, $\gamma$ 切变率)                                                                                                                | 表现粘度 $\eta_a$ 的表达式                                                                      |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 牛顿方程      | $\tau = \eta \gamma$<br><i><math>\eta_N</math> 为牛顿黏度</i>                                                                                       | $\eta_a = \eta_N = \text{常数}$                                                           |
| 2 宾汉方程      | $\tau = \tau_0 + \eta_B \gamma$<br><i><math>\tau_0</math> 为屈服应力</i><br><i><math>\eta_B</math> 为宾汉黏度</i>                                        | $\eta_a = \tau_0 / \gamma + \eta_B$                                                     |
| 3 幂指数方程     | $\tau = \eta_p \gamma^n$<br><i><math>\eta_p</math> 为幂指数黏度常数</i><br><i><math>n</math> 为幂指数</i>                                                  | $\eta_a = \eta_p \gamma^{n-1}$                                                          |
| 4 赫尔薛一巴尔克方程 | $\tau = \tau_0 + \eta_H \gamma^n$<br><i><math>\tau_0</math> 为屈服应力</i><br><i><math>\eta_H</math> 为赫尔薛一巴尔克黏度常数</i><br><i><math>n</math> 为幂指数</i> | $\eta_a = \tau_0 / \gamma + \eta_H \gamma^{n-1}$                                        |
| 5 卡松方程      | $(\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2})^2 = \eta_c \gamma$<br><i><math>\tau_0</math> 为屈服应力</i><br><i><math>\eta_c</math> 为卡松黏度</i>                        | $\eta_a = (\tau_0 / \gamma) + \eta_c + 2 \tau_0^{(1/2)} \eta_c^{(1/2)} \gamma^{-(1/2)}$ |

以上序号为 2~5 的 4 个方程的  $\tau_0$  (屈服应力) 如为 0,  $n$  (幂指数) 如为 1, 就都变为序号为 1 的牛顿方程, 可说这 4 个方程均从牛顿方程为基础衍生出来的。由于许多物质溶液, 不遵守牛顿方程, 故科技工作者研究出 2~5 的 4 个方程来改善与表达, 若要研究某物质液体符合何种方程, 就要由实验结果引出的方程参数进行比较来确定那个方程为最优化。表中斜体标出的参数就代表了全部研究实验数据的综合结果, 也代表物质溶液的流变学的特性与溶液中物质结构特性, 这是对全部实验数据最客观地用本构方程拟合的参数来表达, 要比单个或一个个表观黏度数值来表达更为客观与全面, 每一个方程参数有其明显的物理学特性的。历史悠久的流变仪公司会把这些本构方程绑在该公司的计算机软件包里, 方便地提供科技工作者的选择与使用, 让客户非常容易地获得以上参数与自动画出以上本构方程的各种曲线, 这是当前流变学测定的一个必然的技术趋势。

## 2 切变率三角波作用下的滞后环与屈服应力的直接测定

### 2.1 力学滞后环产生的原因

给某一个系统施加力时, 这系统就会给出相应的反应力。前者是作用力, 后者是反作用力。这一对力之间存在着某种依赖性, 也存在着某种差异性。通过这一对力的分析, 可知该系统的物质结构在受力过程中的变化, 从而推知这一系统物质所具有的功能。举一个最简单的例子, 如用手把一个榔头对某块大岩石用力一敲, 岩石的反作用力会把手上“虎口”振的非常疼痛, 说明岩石的结构非常坚硬; 如用手把同一榔头对于某块棉花毯一敲, 棉花毯的反作用力很弱, 不会把手上“虎口”振痛, 说明棉花毯的结构非常柔软。从这一个简单的例子, 可说明对于某一系统给以作用力与其反作用力的分析, 可以知道物质的结构及其与功能的关系。岩石也好、棉花毯也好, 这是大型的、人们所熟悉的东西与

常识而已，不举这个例子普通人们也知道其原理和常识。然而对于人体的细胞、血液、精液、植物的匀浆液、蛋白质、核酸等生物物质而言，就有研究的价值了。所谓力学滞后环，是不仅观察作用力与反作用力之间的力量数值上的差异，而且还要观察作用力与反作用力之间在时间上存在着互相依赖与滞后的差异。把所给的作用力有小至大、反作用力发生数值与时间的关系，同时将其逆向过程也连续地记录下来，根据这一记录结果可以画出该系统的力学滞后环的图形，又根据滞后环的形状和曲线走向，可以推知系统内物质的结构和能量变化的关系。力学滞后环技术是一项高技术，它涉及到所给作用力数值自动控制与记录、反作用力产生数值系列的自动记录、以及与时间、温度等多维数据实时采集，有计算机与信息技术发展的今天，就能更妥善精密实现。此外医学生物学所研究的对象，往往是所取样品十分宝贵、索取样品量又少、所给样品系统的作用力是非常微小的（大了就把样品本身搞坏了），力小难以精确定量化、相应地其反作用力的数值也微量化，因此这项技术在医学生物学中的研究，与工程学上相比，增加了难度，往往被传统医学生物学工作者所忽略，然而医学生物学工作者如果掌握这一技术就会可以创造出很多的研究与医疗成果，有待他们去开发这一块处女领域。

## 2.2 实现力学滞后环测定的技术条件

需给一个样品系统施加应力(或切变率)与时间呈三角波的伺服系统(如图7)，也即给测定系统施加由零应力（或切变率）开始，按照一定时间间隔，逐步上升到一个最大值；然后按同一时间间隔，由此应力（或切变率）最大值退回至零。在此过程中，记录下给测定系统施加力数值、系统内部对此作反应的力、系统的温度与时间的对应记录。这些数据的采集若有计算机控制下自动实现，就更加容易些。

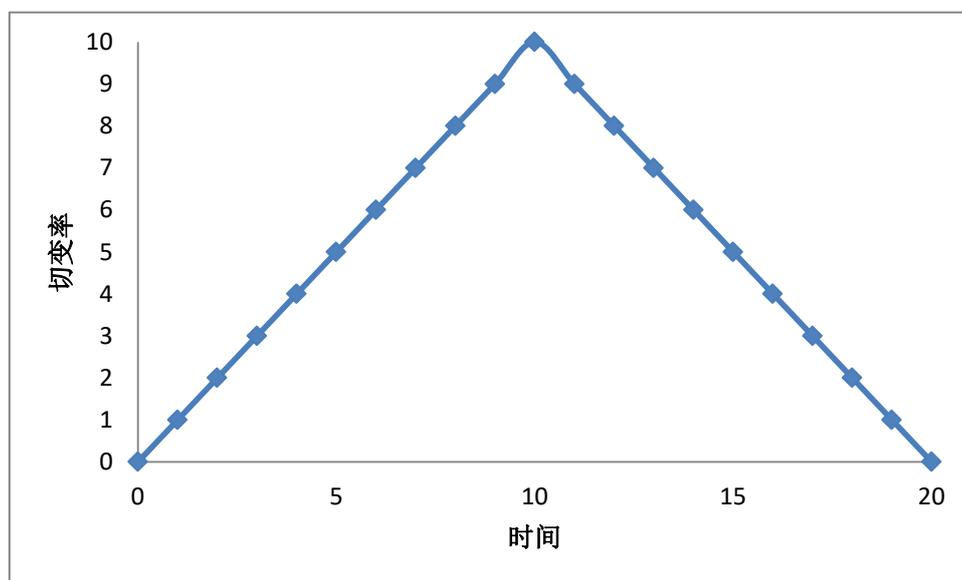


图7 切变率（或应力）时控三角波伺服系统示意图

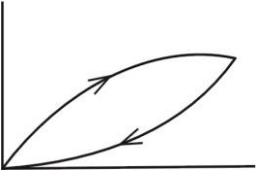
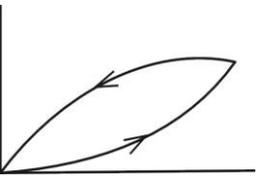
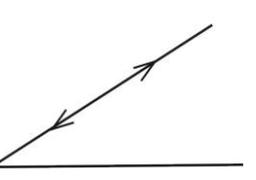
## 2.3 力学滞后环的方法、分类及理论基础

方法：将施加切变率的顺序为横坐标、将记录下的系统内部给出反作用应力，作为纵坐标进行作图，看这些图中的曲线的走向与数值，就可以用滞后环的理

论与推测被测物质在力作用下结构的变化以及推测其所具有的功能。

分类与理论基础：力学滞后环可分为 5 类（如表 2 所示）。

表 2 力学滞后环的分类及其理论基础

| 类型  | 示意图(纵坐标为被测定系统给出的反作用应力[stress], 横坐标为人工施加给测定系统的切变率[shear rate])                       | 理论上曲线走向说明, 以及力作用下系统内物质结构的变化和系统内能量变化                              |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| I   |    | 顺时针走向的单环：系统耗散外加作用力的能量（所围面积为能量密度速度的和），系统内物质结构由聚集变为分散，体系发生柔化和稀化。   |
| II  |   | 逆时针走向的单环：系统内增加的能量，系统内物质结构由分散变为聚集，由颗粒形成三维网络结构，体系发生稠化或固化。          |
| III |  | “8”字形走向的双环，中间有一个临界交点，近零处为逆时针走向（解释与 II 相一致），远零处为顺时针走向（解释与 I 相一致）。 |
| IV  |  | “8”字形走向的双环，近零处为顺时针走向，远零处为逆时针走向（虽然可如此推论，但作者实验室尚未测定到过如此情景的材料）。     |
| V   |  | 无环型，即上升线与下降线为完全重合的直线，如纯水测定结果就是如此，说明在力的作用下，系统结构和理化性质没有任何改变。       |

上表的 5 个类型中，作者的实验室，除了表中的 IV 类型以外，其他几种类型已有过实验记录。

#### 2.4 滞后环技术中的屈服应力的直接测定

滞后环技术与被测定系统的屈服应力直接测定是结合在一起的。当切变率三角

波由零逐步增大至最大设计值，然后由最大设计值切变率回归到零时，如果此时被测系统还存在着应力的话，就与纵坐标大于零处相交。其交点的应力值这就是屈服应力值（如图 8 所示）。对于流体而言屈服应力可以定义为：切变率回归为 0 时的所具有剪切应力（也可以说系统发生变形与流动的最小应力）。图 8 示如何用滞后环的三角波下降线终点值，获得屈服应力的直接测定的示意图。当滞后环的下降线回归终点时与纵坐标发生相交，其交点的纵坐标应力值，就是直接读到的屈服应力值，图中 300mpa 就是被测样本的屈服应力值，为了说明该法的原理，该图的数字是人工模拟数的。

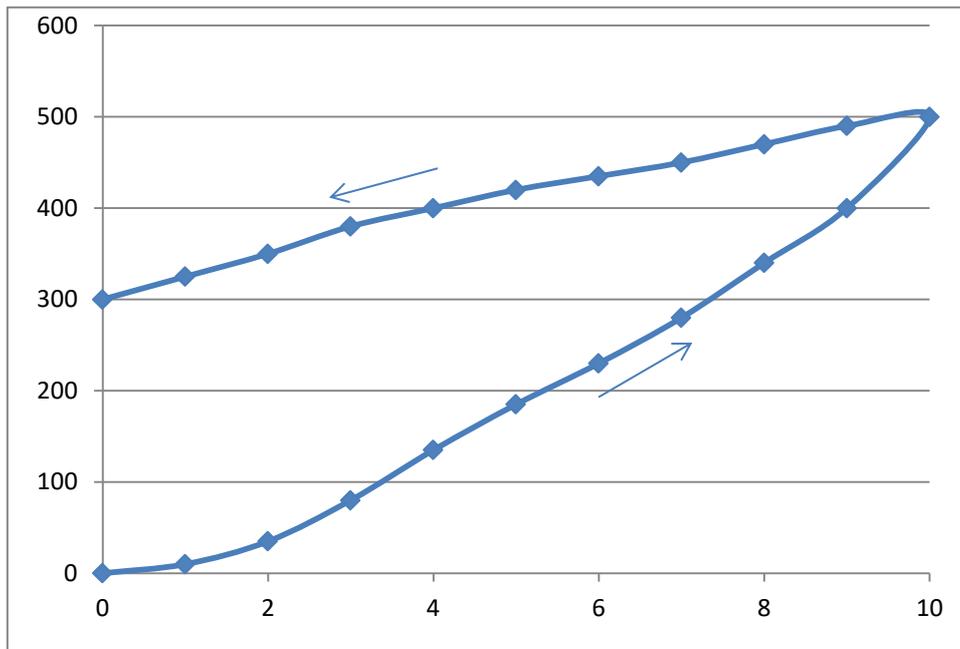


图 8 滞后环三角波下降线终点获得屈服应力值直接测定的示意图（纵坐标为应力，单位  $mpa$ 。横坐标为切变率，单位为  $s^{-1}$ ，当滞后环的下降线与纵坐标发生相交时的交点值。就是直接读到的屈服应力值，图中 300mpa 就是被测样本的屈服应力值，箭头示滞后环的走向，为了说明该法的原理，该图的数字是人工模拟的）。

## 2.5 滞后环与屈服应力的测定的意义

滞后环测定的价值有：液体物质对三角波切变率作用下对力的敏感性与反应性作了测定。如果滞后环属于顺时针环，则液体物质具有从环境吸收能量使液体物质消耗在在结构上分散化、稀化、软化中；如果滞后环属于逆时针环，则液体物质具有获得能量使液体物质在结构上聚集化、稠化、硬化；如果滞后环属于 8 字型环，则液体物质具有双重性，逆时针环也示吸收能量使液体物质在结构上聚集化、稠化、硬化，而另一个顺时针环则示从从环境吸收能量使液体物质消耗在结构上分散化、稀化、软化中；如果液体物质不发生任何滞后环，那么这种液体物质对三角波切变率作用下对力的敏感性与反应性为零。滞后环所包围的面积就是液体物质单位时间、单位体积内能量变化的恒量。这种思路对于医学生物学领域的研究几乎是未被开垦的处女地，因此用这种技术研究生理学、病理学与临床医学具有非常大的前途，

屈服应力的测定的价值有：如上通过本构方程的回归拟合可以获得屈服应力  $\tau_0$ 。

的数值，但是这是推理计算出来的，而通过滞后环的三角波下降线与纵坐标发生相交时的交点值，是直接测定到的屈服应力值，更加具有可信度。此外屈服应力是恒量液体、半液体、半固体与固体之间的客观物理学指标，而生理学、病理学与临床医学所论及的物质大多数属于半液体、半固体之类物质，因此把屈服应力的测定引入生理学、病理学与临床医学具有重要的意义。

### 3 在切变率矩形波作用下生命物质黏弹性、触变性及其与 MAXWELL 方程拟合

#### 3.1 切变率矩形波

在静止状态下突然给测量杯的被测液体物质一个矩形波切变率（图 9），并持续一定时间后，然后撤消为零，同时观察切应力的滞后情况。

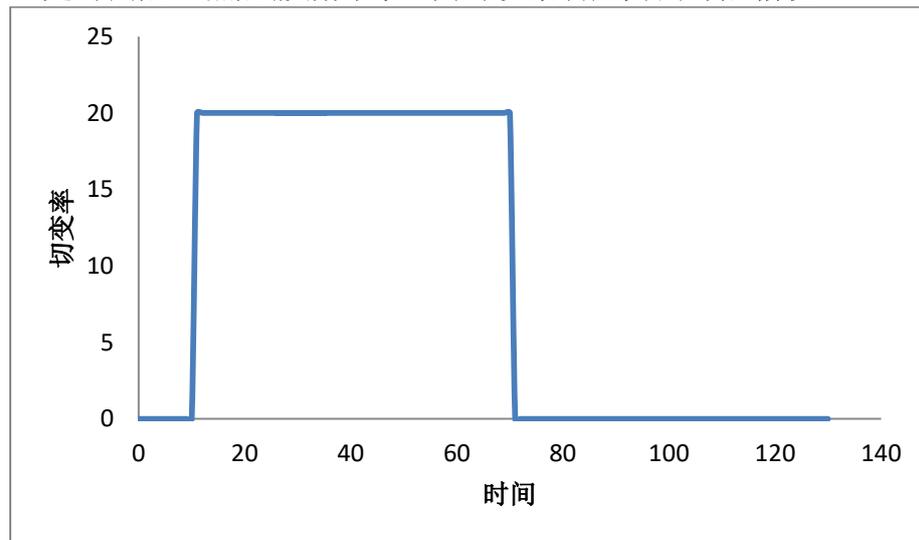


图 9 在静止状态下突然给测量杯的被测液体物质一个矩形波切变率，并持续一定时间后撤消为零，同时观察与记录切应力的滞后情况。

#### 3.2 被测液体物质对于切变率矩形波的力学反应

图 10 概括了被测液体物质对于切变率矩形波的可能的三种力学反应情况。

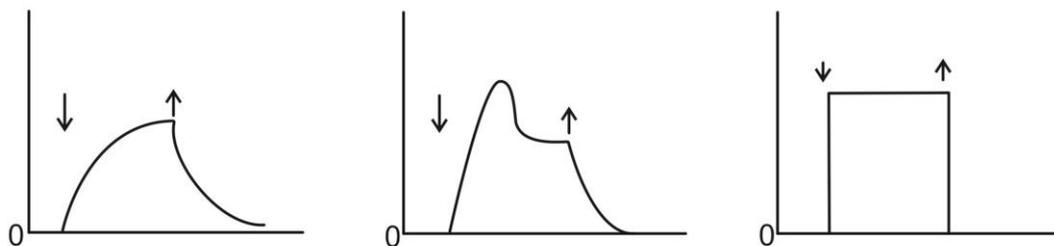


图 10 被测液体物质对于切变率矩形波作用下出现三种力学曲线，示下表说明：

| A (即上左图)                                                                             | B (即上中图)                                                                      | C (即上右图)                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| A 示粘弹性，随着切变率矩形波的施加（箭头朝下）液体物质给出的应力慢慢地上升，直到一个恒值；随着切变率矩形波的撤销（箭头朝上）液体物质给出的应力慢慢地下降，直到接近零。 | B 示触变性，随着切变率矩形波的施加（箭头朝下）液体物质给出的应力迅速上升并冲顶后，下降到一个恒值；随切变率矩形波的撤销（箭头朝上）应力下降，直到接近零。 | C 示纯液体物质，近似牛顿流体。随着切变率矩形波的施加（箭头朝下）液体物质给出的应力直线上升到一恒值；随着切变率矩形波的撤销（箭头朝上）液体物质给出的应力直线下为零。 |
| A 示粘弹性液体，某种程度上可以与 MAXWELL 粘弹性方程拟合。                                                   | B 示触变性液体，与 MAXWELL 粘弹性方程难拟合。                                                  | C 示纯液体，应力与切变率同步，与 MAXWELL 方程不能拟合。                                                   |

### 3.3 切变率矩形波作用下理想的 MAXWELL 方程的表达

理想的 MAXWELL 粘弹性的表达，其应力  $\tau$  与时间  $t$  关系其上升线表达式为：

$$\tau = \tau_M (1 - e^{-t/\lambda}) \quad \text{【1】}$$

式中  $\tau_M$  为应力平衡值， $\lambda$  为应力松弛时间，这两个方程参数决定了整个方程上升与下降曲线的形状。其应力  $\tau$  与时间  $t$  关系其下降线表达式为：

$$\tau = \tau_M e^{-t/\lambda} \quad \text{【2】}$$

上式中的  $\lambda = \eta / G$ ，即粘弹性体的黏性 ( $\eta$ ) 与弹性模量 ( $G$ ) 的比值。

### 3.4 切变率矩形波作用下理想的 MAXWELL 方程的曲线

只要把式中  $\tau_M$  为应力平衡值和  $\lambda$  为应力松弛时间，这两个方程参数计算出，就可以推导出整个曲线的所有理论数值，如果把【1】和【2】的理论计算值画成纵坐标与横坐标的曲线如图 10A 与图 11 所示。那么究竟实验数值与理论计算数值是否一致，是否与具有统计学的符合性，这要看两者结果与比较。

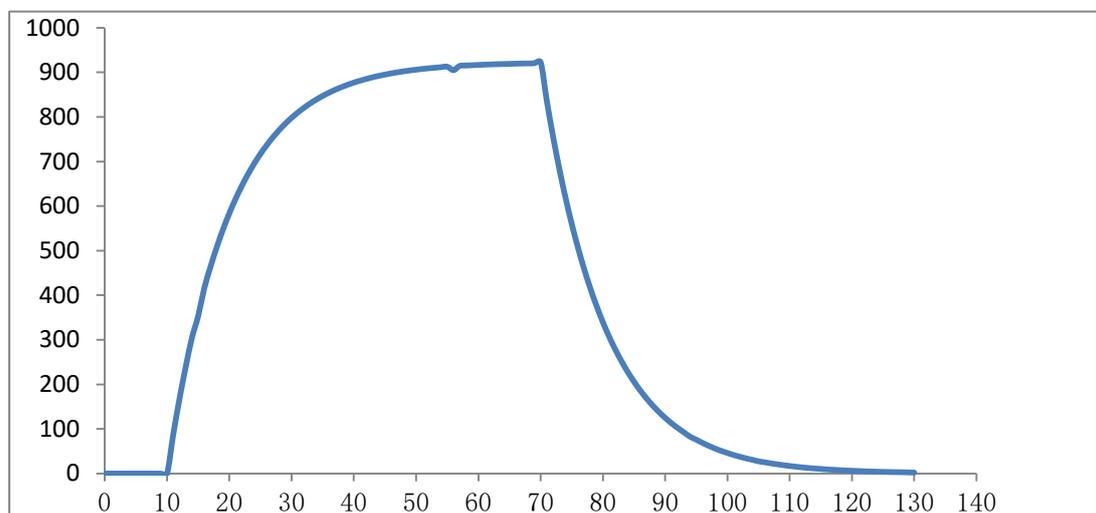


图 11 示图 10A 理想 MAXWELL 方程理论计算值模拟曲线的放大。横坐标为时间轴 (秒)，被测液体静止 10 秒时给以施加一个恒定的矩形波切变率，可见此时其应力慢慢地上升，至 70 秒时撤销其所施加的矩形波切变率，之后被测液体就慢慢地使应力衰减下来，至 130 秒时衰减为零。纵坐标为应力轴 (mPa)，其横坐标达 130 秒时的最大应力值为 923mPa。

### 3.5 切变率矩形波作用下对血液与生物物质流变学行为的研究的意义

切变率矩形波作用下对血液与生物物质流变学行为的研究是一个重要的研究领域，以往报道比较少，其主要作用如下：

- 1、可确定被测液体在图 10 中的三种类型(粘弹性、触变性、纯溶液)属于那种。
- 2、上述三种液体物质 (粘弹性、触变性、纯溶液) 曲线的获得的实验条件，如所施加的矩形波切变率的数值、溶液的物质浓度依赖性的关系。
- 3、著名的粘弹性 MAXWELL 方程的发明已经有上百年的历史，在生命物质的粘弹性研究中其符合性与应用情况。
- 4、切变率矩形波作用下对血液与其他生物物质在医学与生物学中的应用。

参考文献： Shi Yog-de: HORIZONS IN HEMORHEOLOGY (PART I. BASIC CONCEPTS). Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House, 1990

第三节 回旋流变技术在人类血液系统中的应用：  
切应力-切变率曲线、表观黏度-切变率的曲线及其本构方程拟合

本节可以分如下两方面加以叙述：1) 血液的切应力-切变率曲线与表观黏度-切变率曲线；2) 血液的本构方程拟合。

1 血液的切应力、切变率、表观黏度数据与曲线

表 1 示 1 例血液的切应力、切变率、表观黏度的原始数据。

表 1 一例血液切应力、切变率、表观黏度数据

| 序号 | 切应力(mPa) | 切变率( $s^{-1}$ ) | 表观黏度(mPa · s) |
|----|----------|-----------------|---------------|
| 1  | 2.216    | 0.0404          | 54.864        |
| 2  | 3.740    | 0.1015          | 36.850        |
| 3  | 6.380    | 0.2550          | 25.035        |
| 4  | 9.090    | 0.4170          | 19.299        |
| 5  | 10.040   | 1.1820          | 15.265        |
| 6  | 55.476   | 5.4900          | 10.150        |
| 7  | 90.595   | 10.1500         | 8.924         |
| 8  | 128.840  | 18.7400         | 6.875         |
| 9  | 168.690  | 25.2500         | 6.223         |
| 10 | 253.630  | 47.1000         | 5.385         |
| 11 | 435.260  | 87.0000         | 5.003         |
| 12 | 562.800  | 118.200         | 4.762         |

表中数据用 LOW SHEAR 30 VISOMETER (CONTRAVERS) 测定 (如文献[1]所述)。

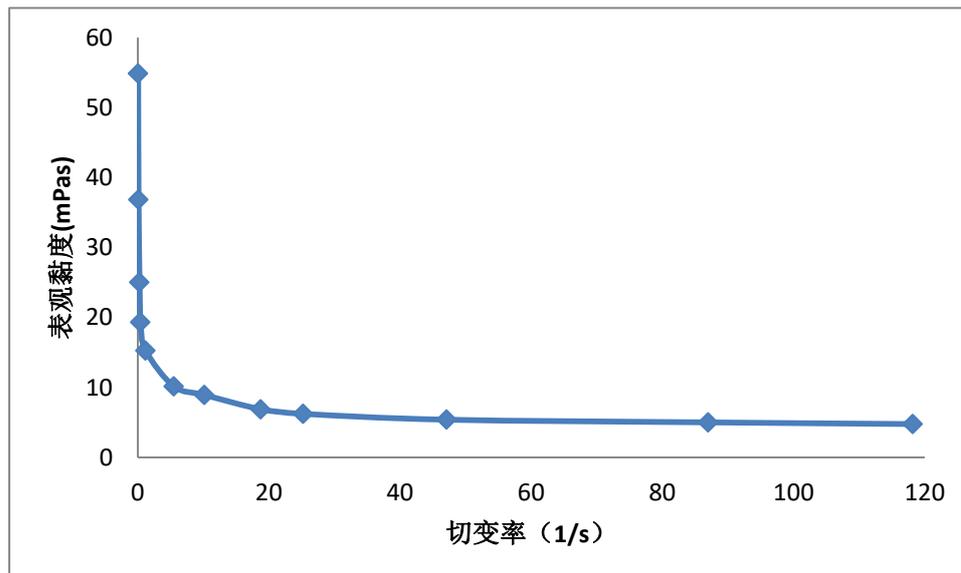


图 1 上文表 1 这例血液表观黏度与切变率数值画出的曲线图。在切变率较低情况下 ( $5s^{-1}$  以下) 剪切稀化是非常明显的, 但是至切变率  $10s^{-1}$  或以上就不明显。

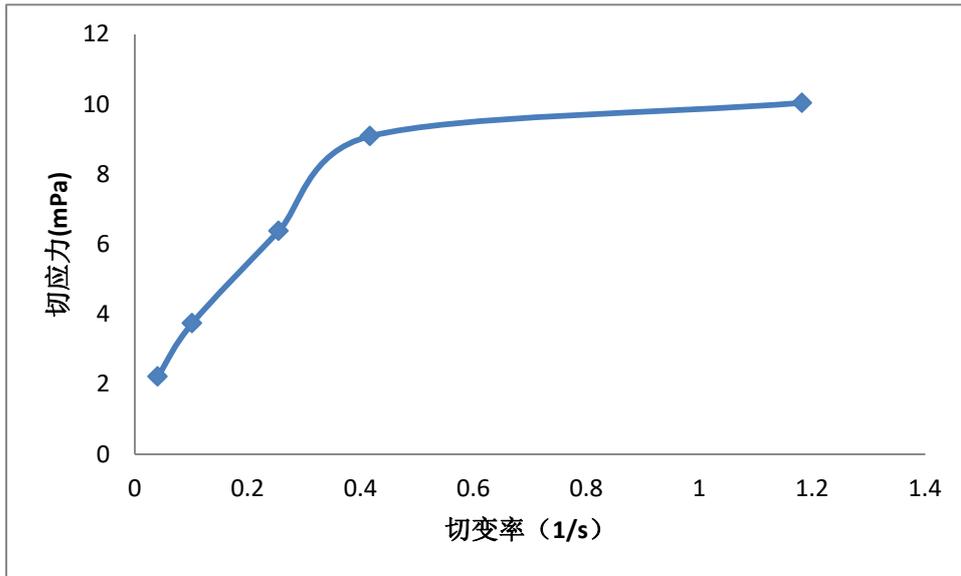


图 2 表 1 这例血液切应力与切变率数据画出的曲线示，在切变率较低情况下曲线呈驼背样，说明剪切稀化非常明显，但是图 3、图 4 示至切变率  $10s^{-1}$  或以上就不明显。

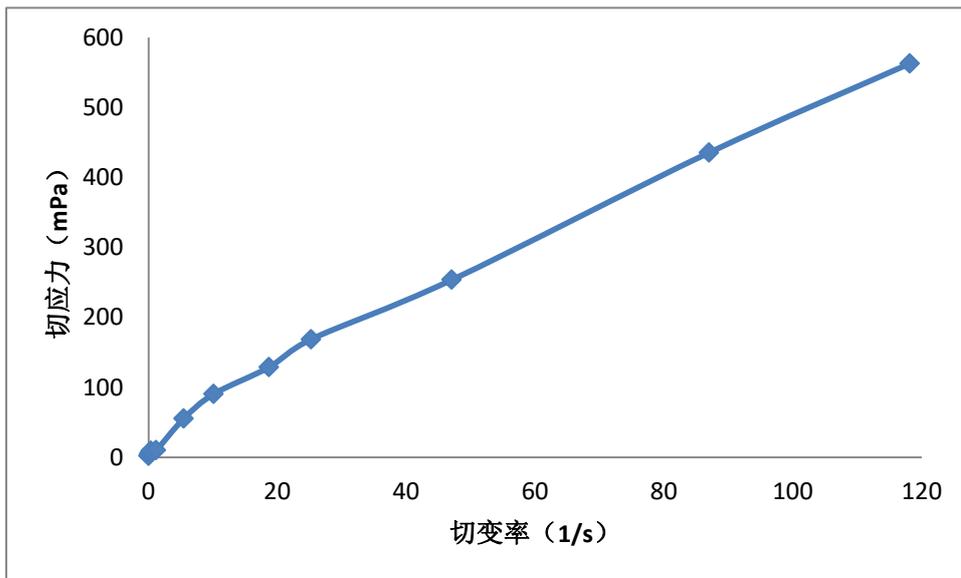


图 3 上表 1 这例血液切应力与切变率数值画出的曲线，在切变率大致高至  $10s^{-1}$  或以上呈直线样，如此剪切稀化就不明显。

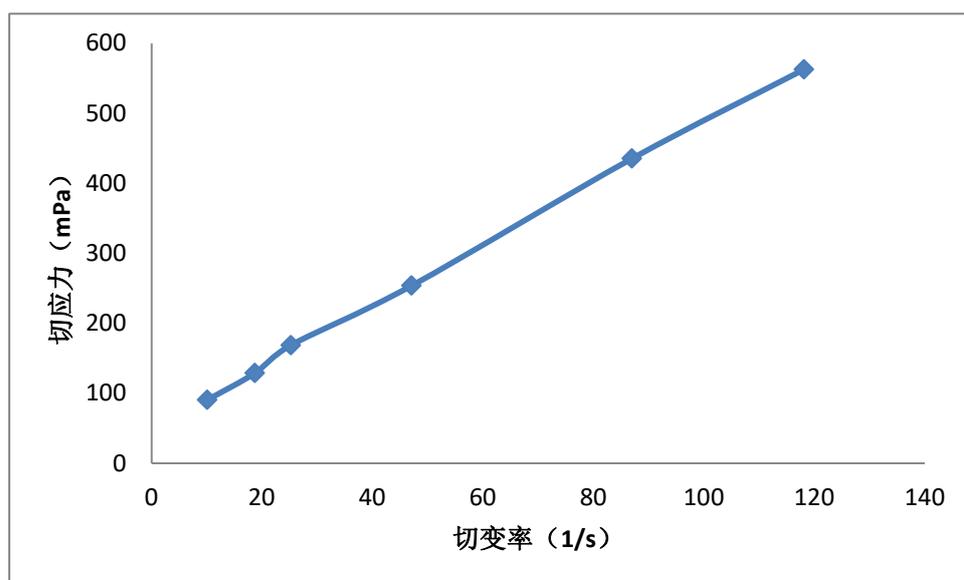


图 4 上表 1 这例血液切应力与切变率数据画出的曲线，在切变率高至  $10s^{-1}$  就呈直线样，如此剪切稀化不明显。

## 2 血液的本构方程拟合。

### 2.1 对于血液进行本构方程研究的回顾

为什么血液流变学要用本构方程表达：原因在于血液黏度的表达在科学意义上有一定缺陷性。因为血液属于非牛顿流体，该类流体的黏度值称之为表观黏度，不是一个常数，而是随着切变率（或切应力）改变而改变的。也就是说该流体的表观黏度值是施加切变率（或切应力）不同而改变的函数。这种函数有两类：一类称剪切稀化类，另一类称剪切稠化类。前者是：流体随着切变率（或切应力）提高而黏度值在下降；而后者是：流体随着切变率（或切应力）提高而黏度值在增高。血液属于前者，随着切变率（或切应力）提高而黏度值在下降；反之也可以说血液随着切变率（或切应力）下降而黏度值在增高。因此用表观黏度来表达血液流变学的行为，就会产生如下的错误感觉：

1)对于非流变学工作者（如医生与生命科学工作者）就会错误地认为，表观黏度指标是个不科学的东西，为什么会因为施加切变率（或切应力）的不同而表观黏度值会不同，成为他们不可理解的问题，因而他们认为表观黏度的本身就是不科学的指标，从心理上就蔑视了黏度测定及其价值。还有为什么在黏度前面要加“表观”两字，也从心理学上难以理解。

2)由于血液可因施加切变率（或切应力）的不同而黏度值会不同的的原因，因此一些黏度计的生产商就利用这一点，生产了非标准化的黏度计，在市场上进行竞争推销，当然那些短时间内可以自动测定血液样本数目多的，而又短时间内打印出报告结果速度快的产品公司，就可以竞争性地赚到更多的利润。而医生与病家又不太了解这种基础原理知识，如为什么会因为施加切变率（或切应力）的不同而黏度值也会不同的。因此医院的自身的声誉与病人的血液贡献与经费支出均付出了无价值的代价。

3)中科院力学研究所陶祖莱教授早在 1986 年的在上海召开的“第二届全国血液流变学会议”提倡应该选择适合的流变学本构方程的回归参数，来取代血液表观黏度的表达，就可以避免上述问题的存在与蔓延。因为它应用数学函数与方程参数回归来表达，在数值具有全面性（考虑到全部血液表观黏度值数据的综

合，而不是一个个表观黏度值的高与低而论），此外具有客观性（方程参数是从数学方程公式中回归而得到的，不为人们意志而改变的），还具有固有的物理学与生物学上的明显意义，如此就克服了表观黏度的表达的缺陷。为此作者实验室按照陶祖莱教授的思路，作了实验研究表明，从表 2 中对 5 个本构方程中进行了比较与选择，对于血液标本而言，最后的实验结果与分析是卡松方程为优，为此建议可以使用卡松方程参数代替血液表观黏度的表达，以避免如上的问题。

对于血液用卡松方程参数表达的理由与依据：作者实验室用 71 例血液标本，对本节表 2 中这 5 个方程分别进行拟合与回归，计算其中的方程参数、以及回归相关系数 R 值那个方程为最接近于 1、也计算标准出估计误差值那个方程为最小，来进行优选，这是统计学上选择优化方程的科学方法。

本节表 2 中的 5 个方程为流变学属于最常用的（说明：所谓本构方程是什么，就是阐明切应力与切变率之间关系的数学方程式），这 5 个方程均以牛顿方程（本节表中 1 号）为基础发展而来。

如本节表中 2 号的滨汗方程去除屈服应力  $\tau_0$  就与 1 号的牛顿方程一样。实验结果的统计学处理结果是，所有病例的血液均具有明显的屈服应力  $\tau_0$  正数值，为此就排除了血液不能够接纳 1 号的牛顿方程的检测，两者相比应该接纳 2 号的滨汗方程为妥。

表 2 血液流变学中常用的的本构方程的筛选结果及其理由  
(表中示  $\tau$  切变应力,  $\gamma$  为切变率.  $\eta_a$  表现粘度)。

| 方程序列与名称     | 方程式 ( $\tau$ 切应力, $\gamma$ 切变率)                                                          | 表现粘度表达式 $\eta_a$                                                                       | 作者实验室研究筛选用于血液流变学情况                                |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 牛顿方程      | $\tau = \eta_N \gamma$<br>$\eta_N$ 为牛顿黏度                                                 | $\eta_a = \eta_N = \text{常数}$                                                          | 排除: 理由无屈服应力项目, 应该排除                               |
| 2 滨汗方程      | $\tau = \tau_0 + \eta_B \gamma$<br>$\tau_0$ 为屈服应力<br>$\eta_B$ 为滨汗黏度常数                    | $\eta_a = \tau_0 / \gamma + \eta_B$                                                    | 次优选: 有屈服应力, 回归系数 R 值接近 1, 但小于 5 号, 标准估计误差值大于 5 号。 |
| 3 幂指数方程     | $\tau = \eta_p \gamma^n$<br>$\eta_p$ 为幂指数黏度常数<br>$n$ 为幂指数                                | $\eta_a = \eta_p \gamma^{n-1}$                                                         | 排除: 理由无屈服应力项目, 应该排除                               |
| 4 赫尔薛一巴尔克方程 | $\tau = \tau_0 + \eta_H \gamma^n$<br>$\tau_0$ 为屈服应力<br>$\eta_H$ 为赫尔薛一巴尔克黏度常数<br>$n$ 为幂指数 | $\eta_a = \tau_0 / \gamma + \eta_H \gamma^{n-1}$                                       | 三优选: 有屈服应力, 回归系数 R 值接近 1, 但小于 2 号, 标准估计误差值大于 2 号。 |
| 5 卡松方程      | $(\tau^{1/2} - \tau_0^{1/2})^2 = \eta_c \gamma$<br>$\tau_0$ 为屈服应力<br>$\eta_c$ 为卡松黏度常数    | $\eta_a = \eta_c + \tau_0 / \gamma$<br>$+ 2 \tau_0^{1/2} \eta_c^{1/2} \gamma^{-(1/2)}$ | 优选: 有屈服应力, 回归系数 R 值最接近 1, 标准估计误差值最小。              |

说明：上表中滨汗黏度常数、幂指数黏度常数、赫尔薛一巴尔克黏度常数、卡松黏度常数均不是黏度值或表观黏度值，而是属于本构方程的常数，但是在量纲上几乎是与黏度是一样的（但是：幂指数方程的黏度常数、赫尔薛一巴尔克方程的黏度常数略有不同，因为其幂指数的 n 值处于 0.8~1.0 之间，但 n 总是小于 1，因此在量纲上就有点区别的）。

如果本节表 2 中的 3 号的幂指数方程的  $n$  为 1, 也就与 1 号的牛顿方程一样。如果本节表 2 中的 4 号的赫尔薛一巴尔克方程的  $n$  为 1, 又去除屈服应力  $\tau_0$  也就与 1 号的牛顿方程一样。因此 3、4 号方程也是以牛顿方程为基础而演变而来的。仅仅从 3、4 号方程而言。实验结果的统计学处理结果是, 所有病例的血液均具有明显的屈服应力  $\tau_0$ 。具有正数值, 为此两者相比, 就排除了血液不能够接纳 3 号的幂指数方程, 两者相比应该接纳 4 号的赫尔薛一巴尔克方程为妥。此外本节表 2 中 5 号的卡松方程而言, 如果除去屈服应力  $\tau_0$  也就与 1 号的牛顿方程一样, 因此它也是由牛顿方程为基础而发展出来的。实验结果的统计学处理结果是, 所有病例的血液均具有明显的卡松方程屈服应力  $\tau_0$  的正数值, 为此就排除了血液的流变学方程不能够接纳 1 号的牛顿方程, 两者相比应该接纳 5 号的卡松方程为妥。上述的理由就排除了 1 号的牛顿方程与 3 号的幂指数方程的选择。剩下的 3 个方程那个最优的选择方法是用统计学回归数值来确定: 看看那个方程被计算出的回归相关系数  $R$  值最接近于 1, 即是 5 号的卡松方程; 再看看计算出的标准估计误差值那个方程为最小, 这也是 5 号的卡松方程。如此作者实验室认为 5 个方程中, 应该是卡松方程为最优。根据我们的研究结果, 国内成都仪器厂就把卡松方程的回归及其应用纳入该厂的黏度计的销售软件中去。国际上美国 **BROOK FIELD** 公司和国内成都仪器厂一贯在黏度计的销售软件中也含有卡松方程的回归及其应用的程序。为此可以用卡松方程的两个参数(屈服应力  $\tau_0$  和卡松方程参数卡松黏度  $\eta_c$ ) 对血液流变学行为进行描述是比较合适的。这一结果既为血液流变学的标准化测定做出了贡献, 又给流变学测定中的合格或不合格产品做出了判别标准。这两个方程参数既是评定血液流变学行为的客观指标, 也是考察流变学测定仪器是否合格的标志。

## 2.2 对于血液如何进行本构方程的回归计算

将上述表 1 这一例血液标本的切应力数据回归结果如图 5 所示。

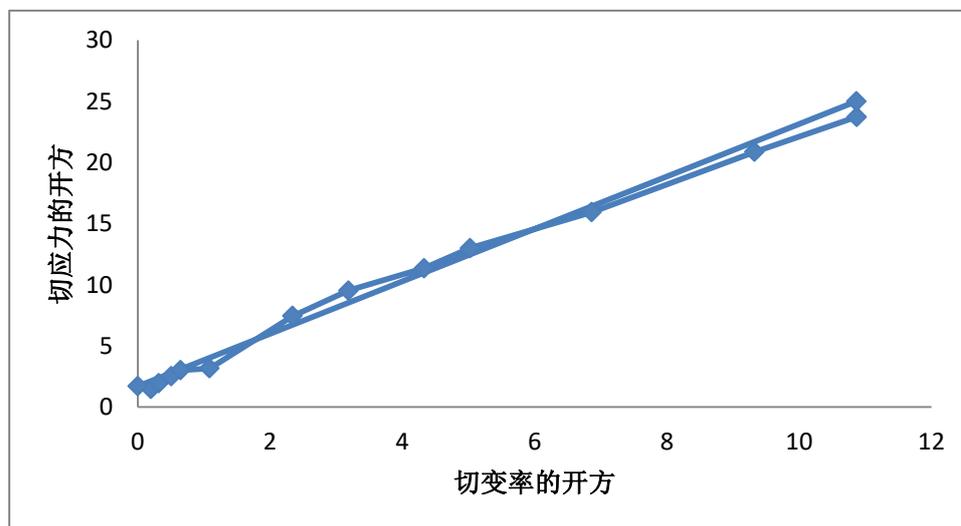


图 5 卡松方程拟合结果与原实验数据的比较(直线为卡松方程的拟合结果, 其卡松屈服应力值  $\tau_0=2.49$  mPa (其开方值为 1.57, 即直线与纵坐标的交点), 卡松黏度值  $\eta_c=4.19$  mPa  $\cdot$  s (其开方值为 2.046, 即直线的斜率, 即  $\tan \alpha = 2.046$ ), 拟合的相关系数  $R=0.995$ , 说明拟合很好, 此两个参数即决定了方程直线的走向, 代表了全部实验数据(全部点子的切应力与切变率)的综合结果。靠近直线的点子以及其连线为原实验数据值, 也示拟合结果是一致的)。

### 2.3 对于具有不同红细胞压积的血液标本的卡松方程的回归拟合计算

图 6 示来自 39 位健康人的血液标本，每个标本调整为血细胞压积从 16%至 66%浓度的 36 个亚标本的卡松方程回归直线的分布图。每条直线是根据其卡松屈服应力值开方值（即直线与纵坐标的交点），卡松黏度值的开方值（即作为直线的斜率）而制作的。

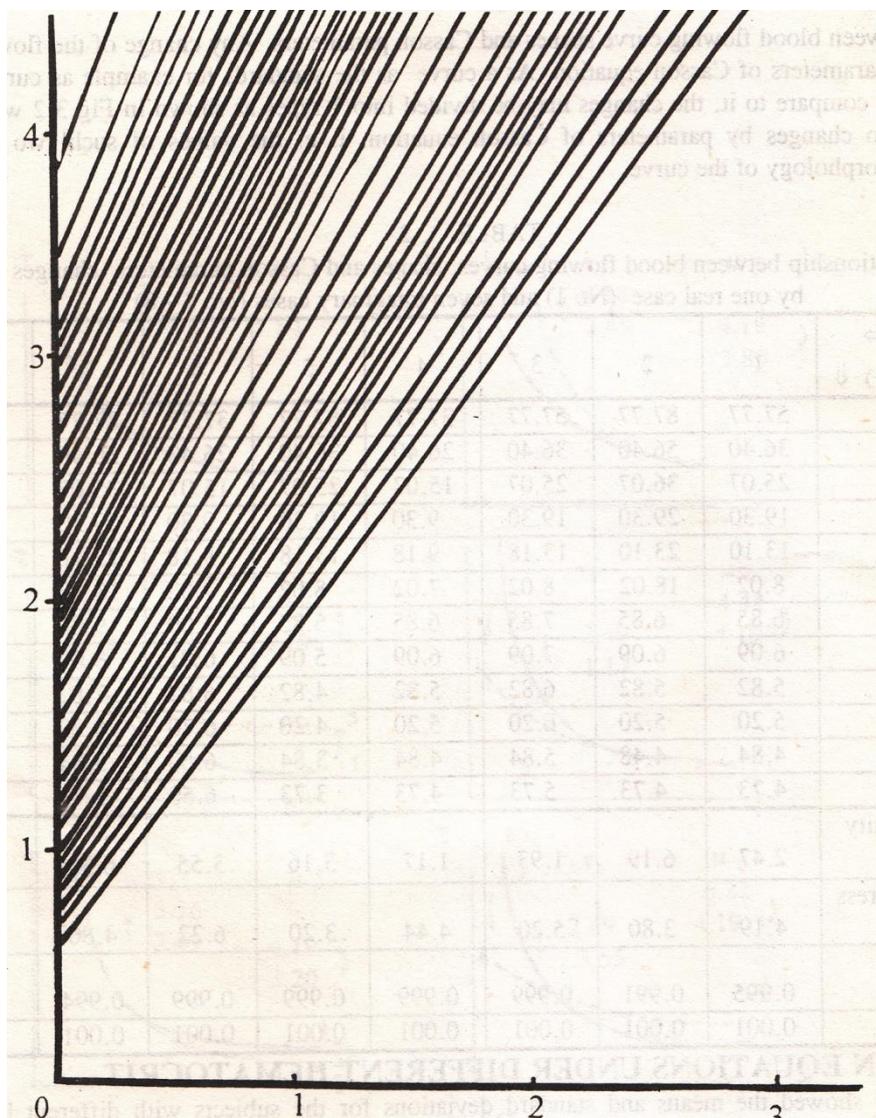


图 6 调整血细胞压积从 16%至 66%的浓度的 36 个血液标本卡松方程回归结果（这里是 36 条卡松方程回归直线的作图。作图的方法是：纵坐标是应力的平方根，横坐标是切变率的平方根。每一根直线在纵坐标上的交点是卡松方程屈服应力的平方根，其斜率是卡松方程黏度项的平方根。每条直线来自 39 个健康人获得的此两个参数的平均值。所调整的血细胞压积百分率自下而上的次序为：16、18、20、22、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、60、66）。可以看出随着血细胞压积百分率由 16%至 66%的顺序过渡，其卡松方程屈服应力的平方根，与其斜率卡松方程黏度项的平方根，也有顺序地慢慢上升。标志着卡松方程对于各种血液标本的可拟合的客观性。以上原始数据所选切变率如同表 1 所示，由意大利米兰 SESTO SAN GIOVANNI 医院血液流变学实验室工作者完成，全部卡松方程的回归由作者在意大利实验室合作时完成的。

从图 6 可以看出, 随着血细胞压积百分率由 16% 至 66% 的顺序依次过渡, 其卡松方程屈服应力的平方根的纵坐标交点, 与其卡松方程黏度项的平方根的斜率, 也有顺序慢慢上升。标志着卡松方程对于所收集的 39 个血液标本分别制成 36 个不同血细胞压积的亚标本可以拟合的客观结果。

#### 2.4 对于一个病例长期卡松方程参数与临床的动态观察

表 3 示一高血压病例从 65 岁至 68 岁期间, 进行了 4 年卡松方程参数的动态观察与记录。当卡松屈服应力明显增加时, 其伴 TIA 发作; 而当卡松屈服应力经过治疗下降, 其 TIA 有所缓解。说明对于临床的疾病预防与治疗有良好的辅助作用。

表 3 临床病例卡松黏度参数与卡松屈服应力参数的动态观察与临床记录

| 性别 | 年龄 | 临床记录                 | 复查时间   | 卡松黏度参数(mPa · s) | 卡松屈服应力参数(mPa) |
|----|----|----------------------|--------|-----------------|---------------|
| 女  | 65 | 高血压                  | 891215 | 4.034           | 3.106         |
|    | 66 | 高血压                  | 900228 | 3.706           | 4.579         |
|    | 66 | 高血压伴 TIA 发作均在屈服应力增高时 | 900523 | 3.639           | 5.609         |
|    | 66 | 高血压伴 TIA 有所恢复        | 901017 | 3.720           | 4.683         |
|    | 67 | 高血压伴 TIA 有所恢复        | 910507 | 3.646           | 4.675         |
|    | 68 | 高血压伴 TIA 发作均在屈服应力增高时 | 920303 | 3.687           | 5.616         |
|    | 68 | 高血压伴 TIA 有所恢复        | 921019 | 3.624           | 3.183         |
|    | 68 | 高血压伴 TIA 有所恢复        | 930323 | 3.502           | 3.312         |

#### 2.5 卡松方程两参数的科学意义

表 2 显示卡松方程两参数的科学意义 (包括物理学、流变学、数学、生化细胞生物学意义), 这对于基础医学与临床医学具有重要的作用。

表 4 卡松方程两参数的物理学、流变学、数学、生化细胞生物学意义

| 卡松黏度参数(mPa · s)                           | 卡松屈服应力参数(mPa)                                   |
|-------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| 这是方程的参数值, 与黏度的量纲是同样的, 相当于是切变率无限大时的表观黏度极限值 | 这是方程的参数值, 与屈服应力的量纲是同样的, 是切变率为零时的应力, 是启动血液流动最小应力 |
| 是切变率无限大时的血液流变学行为                          | 是切变率无限小时的血液流变学行为                                |
| 显示牛顿流体性质行为                                | 显示非牛顿流体性质行为                                     |
| 与红细胞的变形性有关                                | 与红细胞的聚集性有关                                      |
| 示单个红细胞悬浮液的溶液结构                            | 示红细胞聚集为缙钱体块的结构                                  |
| 与血液的流动性有关                                 | 与血液的粘弹性、触变性有关                                   |

#### 2.6 在基础与临床医学应用的情况

在 1993 年作者曾经在意大利米兰 SESTO SAN GIOVANNI 医院血液流变学实验室工作过近一年的时间, 该实验室科技工作者完成、记录与保存了自 1987 年起的同一流变学仪器 (LOW SHEAR 30 (Contraves) 黏度计)、同一流变学切变率系列 (切变率为 0.0404, 0.1015, 0.1015, 0.1015, 0.1015, 0.2550, 0.4170, 1.1820, 5.4900,

10.1500, 18.7400, 25.2500, 47.1000, 87.0000, 118.200  $s^{-1}$ ) 全部科学研究资料的上千例数档案, 作者以极大的兴趣阅读、整理与自编计算机程序回归了卡松方程参数, 在 1997 年出版了一本专著, 题为 HORIZONS IN HEMORHEOLOGY, PART III, CONSTITUTIVE CONCEPTS AND THEIR UTILIZATION IN MEDICINE, 由上海科学技术文献出版社出版, 书中涉及的有: 健康人群与不同年龄层次对照人群、高血压病人、心脏病病人、脑血管病病人、红细胞增多症病人、贫血病人、血栓形成病人、巨球蛋白血症病人、糖尿病病人、高胆固醇血症病人、精神也和心理障碍病人、帕金森氏病病人、头晕病人、神经炎病人、新生儿及其母亲的人群、妇科病人、肥胖青少年人群与节食过程的人群、慢性支气管炎病人。这本书概括了卡松方程的基础与临床的血液流变学研究成果供读者可以参阅。从这些资料可以看出, 实验室的持久坚持, 并保存好全部的科技档案资料, 是非常重要的。要做到这一点仪器的设计与长久可用性, 起到决定性的作用。意大利米兰 SESTO SAN GIOVANNI 医院血液流变学实验室应该说, 在世界上是一个非常优秀的实验室, 其所用的仪器是 LOW SHEAR 30 (Contraves) 黏度计, 测量杯是不锈钢材料, 经久耐用, 恒温是双重 (室温是 25°C, 仪器维持 37°C), 人员变动很大, 但操作规程与历史档案记录永久不变。实验室人员很少, 规定测定的项目很多, 分工明确, 管理整齐有条。本人由于尊重自己大学号召, 回国服务。

### 3 关于本构方程的回顾与有关说明

在此作者要对于本节表 2 以及上一节表 1 所列的 5 个本构方程作回顾与说明。这 5 个本构方程均可以写成通式为:  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , 即切变率  $\dot{\gamma}$  是函数  $f$  的自变量,  $\tau$  是函数  $f$  的因变量, 没有时间  $t$  的含入。因此也可以称之“无时间  $t$  依赖性的本构方程”。如何达到无时间  $t$  依赖性的切变率与切应力的测定, 那就是要消除运动惯性与应力滞后的作用。举一个大家都可以容易理解的例子, 就是乘火车, 当火车开动时您的后背肌肉会突然地紧贴坐椅后壁, 当火车停止时您的前胸会突然地往前冲动, 这就是惯性作用与应力滞后。因此测定您坐在火车上承受的平均力不是在火车开动或停止时, 而是火车达到匀速运动的时候, 就消除了惯性作用与应力滞后的作用。因此我们在做流变学的无时间  $t$  依赖性测定的时候, 也不是在切变率施加时或切变率撤销时, 而是中间达到稳定态的时候, 因此这种测定也称为稳态测定。对于本节表 2 以及上一节表 1 所列的 5 个本构方程的实验测定可以说属于稳态测定, 或无时间  $t$  依赖性的本构方程拟合。

是否也存在着“时间  $t$  依赖性的本构方程”, 这是科学家喜欢做的另一个领域。就以乘火车来说, 作为体重很大的人当火车开动时他的后背突然地紧贴坐椅后壁的力量会比瘦子大有不同吗, 当火车停止时其前胸会突然地往前冲动的力量也会比瘦子也会有不同吗, 这当然是肯定的。也就是说这种力量发生的大小与时间的关系, 与乘客的差异有关。因此流变学就引入“时间  $t$  依赖性的本构方程”利用, 这就是将引入以下节次要阐明的: 在切变率三角波作用下的滞后环与屈服应力的确定; 与在切变率矩形波作用下应力滞后的黏弹性及其与 MAXWELL 方程拟合等, 就由“稳态流变学测定”进入“动态流变学测定”(在后几节阐述)。

### 参考文献

- [1] Shi Yong-de: HORIZONS IN HEMORHEOLOGY (PART III. CONSTITUTIVE CONCEPTS AND THEIR UTILIZATION IN MEDICINE). Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House, 1995