

WILEY

聚合物黏弹性引论 解读及习题详解

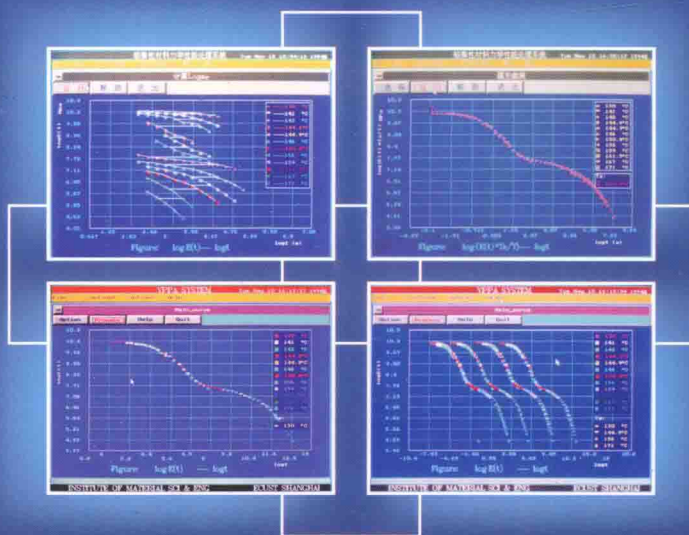
原著第一版

约翰·J·阿克洛尼斯 (John J. Aklonis)

[美] 威廉·J·马克尼特 (William J. Macknight) 著

沈明琦 (Mitchel Shen)

李怡宁 译解



中国石化出版社

WILEY

聚合物黏弹性引论解读及习题详解

(原著第一版)

约翰·J·阿克洛尼斯 (John J. Aklonis)

[美] 威廉·J·马克尼特 (William J. Macknight) 著

沈明琦 (Mitchel Shen)

李怡宁 译解



中国宇航出版社

· 北 京 ·

Translation from the English language edition: *Introduction to Polymer Viscoelasticity* by John J. Aklonis, William J. Macknight and Mitchel Shen

Copyright © 1972, by John Wiley & Sons, Inc.

Authorised translation from the English language edition published by John Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with China Astronautic Publishing House and is not the responsibility of John Wiley & Sons Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, John Wiley & Sons Limited. All Rights Reserved.

本书中文简体字版由著作权人授权中国宇航出版社独家出版发行, 未经出版者书面许可, 不得以任何方式抄袭、复制或节录本书中的任何部分。

著作权合同登记号: 图字: 01-2015-3100 号

版权所有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

聚合物黏弹性引论解读及习题详解: 原著第1版 /
(美) 阿克洛尼斯 (Aklonis, J. J.), (美) 马克尼特
(Macknight, W. J.), (美) 沈明琦 (Shen, M.) 著; 李怡
宁译解. --北京: 中国宇航出版社, 2015.6

书名原文: Introduction to polymer
viscoelasticity

ISBN 978-7-5159-0960-8

I. ①聚… II. ①阿… ②马… ③沈… ④李 III.
①聚合物—黏弹性 IV. ①O345

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 146746 号

责任编辑 赵宏颖

封面设计 文道思

出版

发行 **中国宇航出版社**

社址 北京市阜成路8号

邮编 100830

(010)60286808

(010)68768548

网址 www.caphbook.com

经销 新华书店

发行部 (010)60286888

(010)68371900

(010)60286887

(010)60286804(传真)

零售店 读者服务部

(010)68371105

承印 北京画中国画印刷有限公司

版次 2015年6月第1版

2015年6月第1次印刷

规格 787×960

开本 1/16

印张 29.5

字数 415千字

书号 ISBN 978-7-5159-0960-8

定价 88.00元

本书如有印装质量问题, 可与发行部联系调换

内容提要

本书为读者了解聚合物固体材料各力学理论提供分子黏弹性方面的基础训练，也是进入黏弹性材料各力学领域的一把钥匙。

本书的特点是用连续体力学方法和分子方法描述聚合物固体材料的黏弹性。详细地提出了所有的推导，同时，在特别注意假设、简化和局限性的前提下提出模型和概念，并将连续体力学方法推导的结果与分子方法的推导结果加以比较，使物理概念更加深化。重点是介绍分子方法的成果。

因此，本书是聚合物固体材料（如工程塑料、合成橡胶、非金属基复合材料、火箭固体推进剂以及新建筑材料等）各分支的力学工作者以及材料的研究、制造、应用者的基础参考书。

译者的话

由于 2005 年美国出版的原著的第三版提高了起点，第一版许多章节的详细论述压缩在附录中，所以增加了学习的难度。特别是第一版只有 31 个习题，而第三版习题增加到 85 个。这些习题的范围从比较直接使用书中给出的方程到需要更详细的分析和采用需要使用计算机的数值方法。有些习题甚至适合作为科研项目课题。它们给学生提供了研究、设想、估计和创新的机会。为了帮助学习第三版，有必要再版第一版中译本，因为第一版对第三版的结论性论述讲清了所以然。

1975 年到 1987 年，我先后给国防科技大学五系五〇三专业的本科生和研究生开设了本课程。当时的 1972 级学生是工农兵学员，在下厂开门办学时，为结合型号需要我给他们讲解了美国科技报告 AD-408799《装药结构完整性分析的工程方法》，基础涉及到黏弹性理论和黏弹性断裂力学理论。于是，我翻译了原著的第一版和美国 R. A. Schapery 1975 年发表在《International Journal of Fracture》上的文章《黏弹介质中裂纹开始和增长的理论》。并给学生开设了“固体聚合物材料黏弹破坏分析的力学基本知识”和“固体聚合物材料黏弹性破坏分析的理论概要”的专题讲座。1981 年我给研究生全面开设了本课程，由于当时的研究生多是从工农兵大学毕业生招来，数学基础差别很大。为使每个阶级兄弟不掉队，我在讲课时采取了细密解读的方法，全面的对书中的公式进行了详细推导。在上习题课时，让学生爬黑板并进行课堂讨论，同时我根据当时学生数学的不足之处在课堂讲授时，给学生补了一些数学知识。在讲课时我尽

量降低起点，以使数理基础差的同学也能跟上，也能自己做习题，达到强化训练的目的。当时进行课堂讲授时，我给学生提供了一些国防科技大学图书馆能借到的参考书。由于年代久远，现在已无法按照出版要求列出书目。就让它保持原貌得了。读者也可以从中了解当时教学的情况。

大约是 2004 年前后，过去选过我课的学生要求我到他们研究院去讲课，可是这时我已经是血透七年的尿毒症病人，当时十一五计划十五专业组给了我一点科研费正承担着一个科研任务，也无法抽身。九院院长焦继革希望我把当年的解读稿印出来给他们看看。2006 年我完成了承担的科研任务。在给有关院所培训人员的过程中，尽管我把所有的文献资料、科研报告、用户指南源程序等毫无保留的都转交给他们，但是还是给不上力，他们缺少的正是本书的基础训练。特别是 2005 年美国又出的原著的第三版提高了起点。第三版中译本出版后许多战斗在固体推进剂和高分子材料科研第一线的读者反映看不懂、做不出习题。在这种情况下，我决定再版第一版中译本，作为本书第一部分；第二部分收入了我的解读稿的第 2 章和第 5 章，第三部分是第一版和第二版的习题详解。目的是抛砖引玉，作者希望有更多的读者认真学习第三版中译本并完成第三版中译本的全部习题。

原著的作者 J. J. Aklonis 是美国南方加州大学（University of Southern California）的教授、W. J. Macknight 是马萨诸塞州大学（University of Massachusetts）的教授、沈明琦是加州大学伯克莱分校（University of California Berkeley）的教授。美籍华人沈明琦教授曾任伯克莱分校的校长。20 世纪 60 年代，他们都是高分子物理方面的著名学者 A. V. Tobolsky 教授的研究生。本书是她们为各自任教学校的研究生开设的课程。沈教授曾于 1979 年春应邀来复旦大学讲授黏弹性理论。回美国后不幸因癌症于 1979 年秋逝世，享年 48 岁。他在橡胶弹性理论、嵌段共聚物的力学性质的理解以及等离子体聚合等各领域作出了重要而最新的贡献，他超凡的科学研究能

力令人崇敬，英年早逝，十分可惜！

第三版中译本由李怡宁译、张德雄校，徐懋审，上海华东理工大学出版社 2012 年出版。

华东理工大学邵志清教授审阅了第 2 章解读和第 2 章习题详解的部分内容。特此致谢！

李怡宁

2013 年于上海华东理工大学

前 言

聚合物材料的黏弹性响应这一课题在过去二十多年里得到了广泛的发展，今后也仍然需要努力进行研究。从大量的聚合物物质可作为工程塑料，以及更多的可用做弹性体这一观点来看，就不难理解把这一课题作为重点的理由了。聚合物的力学性能对时间和温度的依赖关系同金属之类的其他结构材料相比要高出几个数量级，它的重要性就在于此。因此，了解黏弹性就成为恰当地利用聚合物的基础。

黏弹性是一个在概念上充满争议的非常复杂的课题。对这一课题，可能有两种基本的研究方法，即连续介质力学方法和分子方法。前者试图用与物体的分子结构无关的数学分析方法来描述物体的黏弹特性，而后者则试图从分子结构推论出整体的黏弹性质。连续介质力学方法在处理大量问题时已经被证明是非常成功的，因而具有非常大的重要性。然而，在本教科书中我们不想严格地讨论这个方法，相反，我们将讨论分子方法。试图提出一个读者可藉以继续深造的基础。用分子方法所遇到的基本困难在于聚合物材料都是结构非常复杂的大分子。这些结构太复杂了，以致即使对它们有足够详细的了解，也不适于作数学分析，何况一般来说，对它们还知道得不够详细。因此必须求助于简化了的结构模型，但从这些模型推论出来的结果就必然受到模型本身正确性的限制。

关于分子的黏弹性，已有几篇优秀论著（见第1章参考文献）。尤其是费里（Ferry）教授的著作有一个透彻而全面的阐述。因此读者可能会提出一个问题：为什么还需要另外一本教科书，而在这本

教科书里又只局限于本体无定形聚合物? 这样一个问题必然会使作者中的每一个人立即站出来寻找一个正面的、有分寸的辩白。问题的答案就在标题中使用的“引论”一词上, 我们所努力做的是在基本概念方面提供详细的基础训练。例如, 本书非常详细地介绍所有的推导, 介绍概念和模型时, 特别注意到假设、简化和条件限制; 并且在每一章的末尾提供说明教科书要点的习题。数学难度是一般有学士学位的化学家所能够理解的。需要更高数学技巧的地方, 例如变换技巧, 都在教科书中提出了必要的方法。

在努力描绘这本书是什么样的书之后, 读者就可以了解到, 首先, 它不是一个全面的论述——书中没有对结晶高聚物、溶液性能、流体流变学以及极限性质等课题进行讨论。其次, 它也不是从连续介质力学的方法来写的, 因此在数学上是不完善的。最后, 它不是聚合物科学的入门书, 它假定读者已熟悉了这个领域的基本概念。

作者们最初接触聚合物黏弹性能的文献时得到的感受, 非常像文学艺术方面的初学者第一次读到詹姆斯·乔伊斯的《芬尼根的苏醒》^①时所经受的那样。也就是说, 一个人面对着一部伟大著作, 很显然, 在达到鉴赏它之前, 更不用说精通它之前, 必须掌握它的语言艺术。乔伊斯的学者们认识了问题的本质, 采取的办法是进行分析, 为研究《芬尼根的苏醒》这部巨著提供一把万能钥匙。适当地利用这把万能钥匙将打开那十分难懂的杰作的大门。为分子黏弹性方面的文献提供一把同样的万能钥匙是我们的目的。我们究竟能取得多少成功, 必须留待读者来评判。

感谢我们各自学院的学生们, 他们接受了我们把本书的内容分不同阶段以紧凑连贯的形式进行讲授所作的尝试。他们的评论和意见已经促成了一些重要的改进。我们也感谢威廉·乔克逊 (William

^① 詹姆斯·乔伊斯 (James Joyce, 1882—1941 年), 英国作家, 是 20 世纪颓废文学的典型代表。《芬尼根的苏醒》(Finnegan's Wake, 1939 年) 是乔伊斯的最后一部小说, 故事说的是酒店老板埃维克尔在梦中所见的事物和醒来以后的思想情况的混合体, 写得十分难懂, 被认为是“无法理解的咒文”——译者注。

Jackson) 夫人，她把许多粗糙的草图画成完美的图样。很难期望这种性质的工作能够避免错误。我们已经尽可能地消除错误，对于残留下的错误，当然我们承担全部责任。

约翰·J·阿克洛尼斯

威廉·J·马克尼特

沈明琦

于加利福尼亚州

洛杉矶市

总 目 录

第一部分 聚合物黏弹性引论 (原著第一版)

第 1 章 引 言	7
参考文献	13
第 2 章 黏弹性的唯象学论述	14
2.1 弹性模量	14
2.2 瞬变试验	16
2.3 动态试验	19
2.4 玻尔兹曼 (Boltzmann) 迭加原理	25
2.5 蠕变柔量和应力松弛模量之间的关系	29
2.6 静态和动态性质之间的关系	32
附录 1 张力和剪切参数之间的关系式	34
附录 2 波勒尔 (Borel) 定理	37
习 题	38
参考文献	39
第 3 章 时间—温度等效原理	40
3.1 黏弹性行为的 4 个区域	40
3.2 时间—温度迭加原理	47
3.3 主曲线	50
3.4 WLF 方程	51
3.5 黏弹性响应的分子解释	56

习 题	58
参考文献	60
第 4 章 无定形聚合物的转变与松弛	61
4.1 玻璃化转变的唯象学	61
4.2 玻璃化转变的理论	66
4.2.1 自由体积理论	66
4.2.2 热力学理论	68
4.3 影响玻璃化转变的结构参数	74
4.4 玻璃态的松弛	80
习 题	84
参考文献	85
第 5 章 聚合物链的统计学	86
5.1 均方末端距	87
5.2 末端距的统计分布	89
5.3 键角限制的影响	94
5.4 统计上等价的随机链	96
5.5 聚合物链的状态方程	97
习 题	100
参考文献	101
第 6 章 橡胶弹性	102
6.1 热力学分析	102
6.2 统计分析	108
6.2.1 推导	108
6.2.2 内能的贡献	116
6.3 唯象学分析	120
6.4 影响橡胶弹性的因素	123
6.4.1 交联度的影响	123
6.4.2 溶胀的影响	125

6.4.3 填充剂的影响	128
6.4.4 应变引起的结晶的影响	132
习 题	134
参考文献	136
第 7 章 黏弹性模型	138
7.1 力学单元	138
7.1.1 麦克斯韦 (Maxwell) 模型	139
7.1.2 沃格特 (Voigt) 模型	144
7.1.3 麦克斯韦—威切尔特 (Maxwell-Weichert) 模型	147
7.1.4 沃格特—凯尔温 (Voigt-Kelvin) 模型	150
7.2 松弛时间和推迟时间的分布	151
7.3 分子理论	154
7.4 柔性链模型在溶液方面的应用	162
7.5 齐姆 (Zimm) 修正	164
7.6 本体聚合物的伸长	166
附录 3	175
习 题	179
参考文献	181
第 8 章 化学应力松弛	182
8.1 方法的确定	182
8.2 双网络理论	183
8.3 不可逆链切断	185
8.4 可逆链切断	188
8.5 化学永久变定	191
8.6 氧化降解	193
8.7 互换网络: 聚硫化物	196
附录 4	201

习 题	203
参考文献	204
习题答案	205
主要符号一览表	224
作者索引	231
主题索引	236

第二部分 聚合物黏弹性引论部分解读

第 2 章 黏弹性的唯象学论述解读	249
第 5 章 聚合物链的统计学解读	294

第三部分 聚合物黏弹性引论第一版、第二版习题详解

第 2 章 黏弹性的唯象学论述习题详解	325
第 3 章 时间—温度等效习题详解	339
第 4 章 无定形聚合物的转变与松弛习题详解	359
第 5 章 聚合物链的统计学习题详解	364
第 6 章 橡胶弹性习题详解	389
第 7 章 黏弹性模型习题详解	401
第 8 章 化学应力松弛习题详解	414
第二版 第 2 章补充习题详解	418
第二版 第 3 章补充习题详解	427
第二版 第 4 章补充习题详解	431
第二版 第 5 章补充习题详解	434
第二版 第 7 章补充习题详解	436
第二版 第 8 章介电松弛习题详解	440
附录 1 介电松弛的概念及理论	445
附录 2 介电系数的分子机理	450

第一部分

聚合物黏弹性引论 (原著第一版)

约翰·J·阿克洛尼斯

[美] 威廉·J·马克尼特 著

沈明琦

李怡宁 译

李仲伯 校

谭自烈 江 瑜 审

目 录

第 1 章 引 言	1—7
参考文献	1—13
第 2 章 黏弹性的唯象学论述	1—14
2.1 弹性模量	1—14
2.2 瞬变试验	1—16
2.3 动态试验	1—19
2.4 玻尔兹曼 (Boltzmann) 迭加原理	1—25
2.5 蠕变柔量和应力松弛模量之间的关系	1—29
2.6 静态和动态性质之间的关系	1—32
附录 1 张力和剪切参数之间的关系式	1—34
附录 2 波勒尔 (Borel) 定理	1—37
习 题	1—38
参考文献	1—39
第 3 章 时间—温度等效原理	1—40
3.1 黏弹性行为的四个区域	1—40
3.2 时间—温度迭加原理	1—47
3.3 主曲线	1—50
3.4 WLF 方程	1—51
3.5 黏弹性响应的分子解释	1—56
习 题	1—58
参考文献	1—60