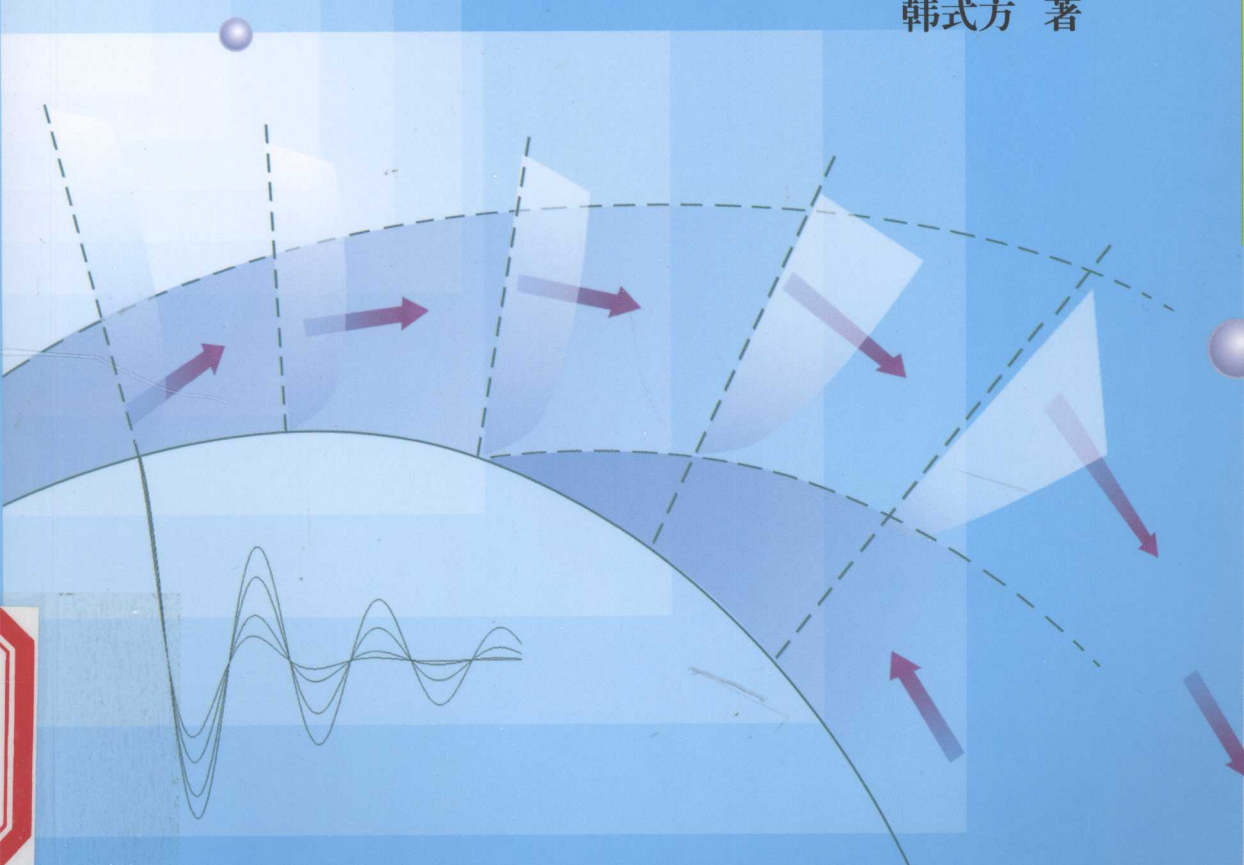


各向异性非牛顿流体 连续介质力学

——液晶高分子流变学

韩式方 著



科学出版社

www.sciencep.com



国家自然科学基金委员会资助出版

各向异性非牛顿流体连续介质力学

——液晶高分子流变学

韩式方 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书首先介绍非牛顿流体力学基本理论, 其中有限变形理论, 各向同性流体本构方程, 拉伸流动等, 液晶高分子流变学和低分子液晶连续介质理论. 本专著主要阐述作者创建的各向异性黏弹流体—液晶高分子共转型本构理论, 以及应用于其流动规律研究成果, 其中在共转导数和张量分析基础上构建本构方程, 流体中的非对称应力行为, 液晶分子取向对表观黏度和法向应力差等的影响, 液晶高分子纺丝工艺中的剪切—拉伸流动, 拉伸黏度分岔以及剪切—拉伸流动不稳定性等. 其中本构理论、拉伸流动研究, 研究稳定性的方法, 计算机符号运算技术、纳米液晶高分子流变学及其复合材料问题均有普遍意义, 对一般基础科研教学有参考意义.

本书可供化工、石油、生物工程、轻工、食品、纺织、材料科学、流变学及计算机应用等的科研和工程技术人员及高等院校有关专业教师 and 研究生参考.

图书在版编目(CIP)数据

各向异性非牛顿流体连续介质力学: 液晶高分子流变学/韩式方著. —北京: 科学出版社, 2008

ISBN 978-7-03-020398-4

I. 各… II. 韩… III. 非牛顿流体—连续介质力学 IV. O357.1 033

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 031084 号

责任编辑: 陈玉琢 / 责任校对: 宋玲玲

责任印制: 赵德静 / 封面设计: 王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

天时彩色印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 5 月第 一 版 开本: B5(720 × 1000)

2008 年 5 月第一次印刷 印张: 20 3/4

印数: 1—2 500 字数: 392 000

定价: 58.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈明辉〉)

作者简介



韩式方,中国科学院成都计算机应用研究所研究员(教授),1960年毕业于苏联莫斯科大学.1984~1992年任中国科学院成都数理科学研究所副主任.中国化学会、力学学会流变学委员会委员,四川省力学学会常务理事.1987年在成都主持召开了第二届全国流变学会议.1982~2004年,以洪堡基金(AvH)研究学者身份,先后10次到德国大学访问,与著名学者 E. Becker, K. G. Roesner 和 J. Zierp 教授合作研究非牛顿流体力学.韩式方从事新兴边缘科学-非牛顿流体力学研究28年,负责和完成国家自然科学基金研究项目共五项,其中负责重点基金一项;并完成中国科学院基础研究基金和国家重点项目三级课题等三项.韩式方对我国非牛顿流体力学研究做出了突出和重要贡献,主要有:将计算机符号处理技术与流变物理模型和数学方法相结合,提出了计算机智能解析方法,并成功地应用于研究非牛顿流体力学和流变学问题;创建扰动本构方程理论,建立和发展了与经典理论显著区别的非牛顿流动新稳定性理论;在共转随体导数观点基础上,发展了新的各向异性黏弹流体-液晶高分子共转型本构方程连续介质理论,开拓了液晶高分子流变学及其流体力学研究的新方向,为高新技术材料加工提供了新的理论基础.关于长江三峡滑坡涌浪的研究结论被长江三峡工程论证报告引用,获得中国科学院科技进步一等奖(1989,主研)、中国科学院自然科学三等奖(1990)和四川省科技进步三等奖(2000).

出版专著有:《各向异性非牛顿流体连续介质力学》(2008);《非牛顿流体本构方程和计算解析理论》(2000);《非牛顿流体连续介质力学》(1988).联合主编《英汉流变学词汇》(1990)和《流变学进展 1988》.在国际非牛顿流体力学杂志等国外核心刊物以及力学学报等国内核心刊物公开发表研究论文140余篇.经常应邀在国内、外学术会议上作特邀报告、任会议主席,经常在国内、外大学讲学,是国内、外具有较高知名度的流变学专家.

前 言

一般的流体力学和非牛顿流体力学研究已经取得了较大进展,但是主要研究集中于各向同性流体力学研究,而对于各向异性流体力学研究较少.在工业流程及自然界存在不少各向异性材料和物质,例如,液晶、纤维悬浮液、生物材料、地幔构造及宇宙物质等.因此,研究各向异性材料的科学不仅涉及液晶科学的问题,而且还对其他领域或材料具有更广泛的理论指导意义.本书论述各向异性流体的流变特性和本构理论及其流体力学,目前,在国内、外这是第一部关于这一专题的专著.

国家自然科学基金委发展战略研究报告“高分子材料科学”中强调指出了加强和做好关于液晶高分子的基础和应用基础研究工作的重要性:“液晶高分子是一片科学的沃土,值得精心耕耘”(美国科技顾问委员会报告,1990).国际流变学界长期以来较为重视对液晶高分子流变学的研究,并取得了一系列研究成果.在第11届(1992)~第14届(2004)国际流变学学术会议上,均有相当数量的液晶高分子流变学论文.我国自1987年召开了8届液晶高分子全国性学术会议和一次国际会议,促进了液晶高分子科学在我国的发展和在工程中的应用.在我国,从流变学和非牛顿流体力学理论研究液晶及液晶高分子的力学-流变学行为起步甚晚,为实现液晶高分子科学与力学、流变学交叉,发展流变学的前沿方向,在国家自然科学基金资助下于1999年开始的液晶高分子流变学及其流体力学的研究,并取得了重要进展.

虽然液晶高分子的重要应用是生产高强度高模量纤维和广泛用于显示技术及其复合材料中,然而液晶高分子的流变学基础和应用基础研究远落后于其开发和应用的的发展,例如,液晶高分子材料的本构性质、加工和共混中的流变学问题、生产纤维的高强度高模量的机理以及液晶高分子材料不同于一般高分子材料的特殊性质,这些均有待进一步研究.

液晶是一类典型的各向异性非牛顿流体(材料),它的流变特性显著区别于一般的各向同性的材料或流体.在外力(场)作用下,液晶材料既可以产生流体的运动,也可以产生向矢(分子取向)的取向运动.两类运动不是独立的,而是相互影响.在流变学和材料科学研究中,本构方程或本构理论具有决定性意义,是该学科的理论基础.材料的流动和变形理论是建立在本构方程或本构理论基础上的.作者认为,经典的Leslie-Ericksen连续介质理论成功地解释了低分子液晶材料的一些特殊现象,并已被化学界认可,将Leslie-Ericksen理论发展至液晶高分子-各向异性黏弹流体情形的连续介质理论,同样有很强的生命力和广阔的前景.

本专著主要论述各向异性流体-液晶高分子连续介质理论,其中包括本构方程

理论及其流体运动规律. 本书的特色之一是在 Oldroyd 共转随体时间导数的基础上, 研究各向异性材料 (流体物质) 的本构方程. 这是本书与一般各向同性流体力学理论的重要区别之一. 本构方程的概念和理论成为非牛顿流体力学理论, 特别是各向异性流体力学理论的不可缺少的重要组成部分. 而在一般流体力学中, 本构关系不会形成实质性问题. 本书较系统地介绍了各向异性流体本构方程理论, 特别重点讨论了作者在共转随体导数基础上建立和发展的各向异性流体本构方程理论. 另外本书应用以上发展的本构方程研究各向异性流体拉伸剪切流动及其稳定性、反挤出胀大等. 在以上两方面研究中均应用计算机符号运算技术, 如 Maple 和 Matlab 计算机软件完成各项符号运算和结果的可视化.

第 1 章介绍了典型的各向异性材料液晶性质, 并论述了取向流体-液晶高分子特征、流变学区域特征, 同时以大量液晶高分子熔体或溶液的流变学实验研究结果为基础, 阐明液晶高分子与普通高分子显著区别的流变学特性. 第 2 章介绍有限变形理论, 该章引出的基本变形张量不仅是一般非牛顿流体理论基础, 而且也是各向异性流体本构理论的基本张量. 第 3 章重点论述了非牛顿流体, 主要是黏弹流体本构方程的各种类型. 第 4 章介绍适应于低分子液晶的 Leslie-Ericksen 连续介质理论, 在守恒定律和热力学定律基础上导出取向流体连续介质理论的基本方程和本构方程以及在此基础上得到的低分子液晶力学现象. 本书作者的创新性研究成果集中论述在第 5~9 章. 第 5 章论述本书作者创立的各向异性黏弹流体-液晶高分子共转型本构方程连续介质理论最新进展以及在此基础上提出的各向异性流体小振幅振荡流动新理论. 第 6 章是作者应用第 5 章的共转型本构方程连续介质理论研究非横观各向同性 LCP-Qs 流体模型及其物质函数. 第 7 章应用 LCP-Qs 模型研究各向异性黏弹流体挤出-拉伸流动及其向矢旋转的影响. 第 8 章是作者发展的研究剪切-拉伸流动稳定性扰动本构方程, 并着重研究了各向异性黏弹流体剪切拉伸流动的不稳定性. 应当指出, 本章所发展的稳定性理论研究和方法不仅可应用于各向异性流动稳定性研究, 而且也可应用于一般非牛顿流体力学和流体力学中的稳定性研究. 第 9 章研究各向异性流体取向运动的不稳定性. 第 10 章介绍 Volkov 和 Kulichikhin 在取向线性黏弹理论上研究各向异性松弛时间对本构方程的影响, 同时介绍纳米液晶高分子和一般高分子的复合材料, 这是极有发展前景的新方向.

本书的第 5~9 章是本书作者在国家自然科学基金资助下, 2000 年至 2008 年来独立完成的各向异性黏弹流体-液晶高分子本构方程理论及其非牛顿流体力学方面的创新性研究成果的总结, 其中不包含任何他人工作结果, 因此对第 5~9 章的内容拥有完全自主知识产权. 本书的第 1 章的大部分、第 4 章和第 10 章是引用了大量国内、外文献资料内容, 并对其进行一定改编后而写成的, 书后参考文献中均列举了这些文献, 为此特向这些文献作者的贡献表示谢意和敬意! 第 2 章和第 3 章是关于非牛顿流体力学的基本理论, 是本书作者在前人的工作和多年为

研究生授课基础上创造性编写的,其中包含本人独特的论述,本书这一部分较专著(韩式方,2000)有关部分有较多补充和修改.本书相当一部分内容是第一次发表,其图形是作者应用计算机软件独立设计和绘制的.

作者首先感谢国家自然科学基金委员会(NSFC)的支持.本书是以下国家自然科学基金资助项目研究工作的总结,即① 19832050(重点项目)液晶高分子流变学及其流体力学研究;② 10372100 非各向同性黏弹共转流体挤出-拉伸流动及其不稳定性研究;③ 10772177 非对称应力状态下的各向异性粘弹流体流动研究;国家自然科学基金委数理学部委托项目(A0524205)资助出版本专著,创造了作者完成一系列研究成果和本书出版的最重要的基本条件,在此衷心表示感谢!

在德国洪堡基金会(Alexander von Humboldt Stiftung)的支持下,作者多次到德国进行研究工作,以及与K.G.Roesner教授、E. Becker和J. Zierep教授合作,推动了作者在非牛顿流体力学方面的研究进展.感谢科学出版社的出版和支持!

在本书稿完成过程中,王毓宾研究员对全书稿进行了认真的、仔细的校阅,且给予了多方面的支持,在此表示感谢!

本书经作者几年的努力力求完善,倘若读者发现不妥之处或错误,欢迎指正.

韩式方

2008年3月于成都

目 录

前言

第 1 章 各向异性流体 — 液晶高分子流变学	1
1.1 液晶 — 典型的取向流体	2
1.2 剪切流动的流变学区域	5
1.3 物质函数实验结果	7
1.4 剪切流不稳定状态	16
1.5 液晶高分子熔体反挤出胀大	21
1.6 液晶高分子流体流变学特性研究	22
1.7 流变光学性质	27
第 2 章 有限变形理论	33
2.1 有限变形概念	33
2.2 变形梯度张量	34
2.3 流体变形分解原理	39
2.4 变形速度	42
2.5 n 阶 Rivlin-Ericksen 张量	43
2.6 Cauchy-Green 张量分量形式	47
2.7 n 阶 Rivlin-Ericksen 变形张量分量	48
2.8 基本流动的运动学	51
第 3 章 各向同性流体本构方程基本理论	56
3.1 本构方程理论原理	56
3.2 各向同性简单流体概念	60
3.3 随体时间导数	62
3.4 线性黏弹流体模型	68
3.5 各向同性流体速率型本构方程	71
3.6 小振幅振动剪切流动	81
第 4 章 各向异性液晶连续介质理论	86
4.1 各向异性流体本构方程研究进展	86
4.2 各向异性流体守恒方程	88
4.3 取向液晶本构方程理论	96
4.4 向列型液晶黏度系数	99

4.5	黏度系数关系式	101
4.6	曲率弹性:Oseen-Zoecher-Frank 方程	103
4.7	液晶变形	105
4.8	向错 — 取向有序性的破坏	107
第 5 章	各向异性流体共转型本构方程	110
5.1	各向异性简单流体概念	110
5.2	各向异性黏弹流体本构方程连续介质理论	118
5.3	非对称剪切应力	128
5.4	取向运动对非对称黏度的影响	132
5.5	各向异性流体小振幅振动剪切流动	138
第 6 章	液晶高分子准横观各向同性流体	158
6.1	准横观各向同性流体模型	158
6.2	LCP-Qs 流体模型本构方程分量形式	159
6.3	准横观各向同性流体剪切流动	162
6.4	LCP-Qs 流体物质函数表达式	165
6.5	物质函数的特殊流变学行为	170
第 7 章	各向异性黏弹流体挤出-拉伸流动	180
7.1	剪切-拉伸流动概念	180
7.2	基本拉伸运动学和拉伸黏度	183
7.3	挤出-拉伸流动	197
7.4	挤出-拉伸流动基本方程	199
7.5	拉伸黏度及其分岔	200
7.6	挤出-拉伸流动计算解析理论	218
7.7	挤出-拉伸过程中反挤出胀大机制	226
第 8 章	各向异性流体剪切-拉伸流动不稳定性	230
8.1	扰动本构方程一般理论	230
8.2	剪切-拉伸流动扰动本构方程	235
8.3	拉伸薄板稳定性准则	241
8.4	各向异性流体剪切-拉伸薄板不稳定性	250
8.5	取向对拉伸薄板稳定性影响	253
8.6	向矢偏离主拉伸方向的不稳定性	263
8.7	熔体薄板断裂准则	274
第 9 章	各向异性流体取向运动不稳定性	276
9.1	取向运动稳定性 —— 特殊的稳定性类型	276
9.2	取向运动 3 维输运方程	277

9.3	非定常剪切-取向运动	279
9.4	拉格朗日方法研究拉伸 — 取向流动稳定性	284
9.5	取向运动二维扰动理论	288
第 10 章	液晶高分子流变学其他进展	295
10.1	液晶高分子液体非对称黏弹性	295
10.2	纳米液晶高分子流变学	301
10.3	高分子复合材料	302
10.4	纳米高分子复合材料基础理论方法	305
参考文献		310

第 1 章 各向异性流体——液晶高分子流变学

液晶 (LC) 高分子是 20 世纪 90 年代迅速发展起来的一类新型高分子材料, 它独特的优异性能引起世界各国的高度重视. 已有一系列液晶高分子投入生产, 并成为高新技术的新材料. 国家自然科学基金委员会发展战略报告“高分子材料科学”(1994) 中指出:“材料是科学和工业技术发展的基础”. 流变学是研究材料和物质流动和变形的科学, 是材料科学重要的基础理论. 液晶高分子是一类新型高分子材料, 它具有高强度、高模量、耐高温、低热膨胀系数、低成型收缩率、低比重、良好的介电性、阻燃性和耐化学腐蚀性等一系列优异的综合性能, 已广泛应用于高新技术领域和工业部门. 报告进一步指出:“为了加速发展我国的液晶高分子材料, 关键是加强和做好关于液晶高分子的基础和应用基础研究工作……” 以上论断虽已有 10 余年, 但其重要意义仍存在.

液晶高分子是近代迅速发展的一类新型功能性高分子材料, 有广泛的发展前景(周其凤和王新久, 1994; 施善定等, 1993; 张其锦, 1994; 吴大诚等, 1987). 液晶高分子可用于制造高拉伸强度和拉伸模量的纤维, 如 Kevlar 型纤维. 液晶分子的一个重要应用领域是高性能复合材料, 它独特的一系列优异的性能, 例如高强度、高模量、耐高温、良好的介电性、耐化学腐蚀等, 和其他材料复合, 有效而经济的途径是共混. 液晶高分子与玻璃纤维、热塑性的通用塑料、工程塑料等共混, 可实现优化各向异性、降低成本和提高综合性能, 形成有优异性能的新材料, 其较大的应用价值引起世界各国的高度重视. 目前已有一系列液晶高分子投入生产, 并成为 IT(信息) 产业等高新技术的新材料. 近年来, 液晶高分子纳米复合材料得到迅速发展. 由于液晶的各向异性特征, 使它得到广泛应用, 例如在显示技术中的应用. 液晶显示的优点使便携式计算机迅速发展, 并引起彩色电视机制造技术向轻型和薄型发展的革命性变化. 液晶广泛应用于各类型的显示器件, 如液晶电子钟表、计算器、游戏器、仪表显示及公共场所广告显示屏、液晶计算机显示器、液晶大屏幕显示、高分子分散液晶大屏幕投影显示等, 使液晶显示技术得到了迅速的发展. 液晶显示技术的低功率和低工作电压优点是其他显示技术无可比拟的. 可以认为, 液晶材料的应用不仅限于以上领域, 随着科学技术的发展它将在材料科学、工程技术领域, 如能源工程、信息技术、航天工程中得到更广泛的应用.

液晶高分子是一类各向异性非牛顿流体(材料), 它的流变特性显著区别于一般的各向同性材料或流体. 因此, 国际流变学界长期以来极为重视对液晶高分子流变学的研究, 并取得了一系列研究成果. 在第 11 届(1992) 和第 13 届(2000) 国际

流变学会议上,均有液晶高分子流变学的分组,并有相当数量的论文.我国很重视液晶高分子理论研究及其应用,1987年在上海召开了首次高分子液晶态学术会议.自1989~2000年先后召开了七次高分子液晶态学术会议.2002、2005年又分别召开了第八次和第九次高分子液晶态与超分子有序态学术会议,其中包括流变学研究论文.然而,我国在液晶高分子流变学研究方面起步甚晚,仍然较为薄弱.

本章首先从结构出发,介绍了取向流体-液晶高分子特征,流变学区域特征,同时以大量液晶高分子熔体或溶液的流变学实验研究结果为基础,阐明液晶高分子与普通高分子显著区别的流变学特性.这些特性包括物质函数,如表观黏度、第一、第二法向应力差、熔体挤出拉伸、反挤出胀大、各向异性彩色结构图像、剪切流动中产生的向矢翻转、动态小振幅振荡剪切流动、流变光学实验等.由此看出,液晶高分子-各向异性黏弹流体包含十分丰富的研究内容.因此本章对于专著“非牛顿流体本构方程和计算解析理论”(韩式方,2000)中的相关内容有极大的充实和发展.

1.1 液晶 — 典型的取向流体

在工业流程及自然界存在不少各向异性材料和物质,例如液晶、生物材料、地幔构造及宇宙物质等.纤维悬浮液也是一类各向异性流体(Altan, Guceri, Pipes, 1992),纤维在流体中的取向影响聚合物的特性.因此,研究各向异性材料的科学不仅涉及液晶科学的问题,而且还对其他领域或材料具有更广泛的理论指导意义.然而,液晶是一类典型的各向异性液体,有广泛前景的新型功能性高分子材料,周其凤(1994)系统地阐述了高分子液晶的特殊性能.在一般情形下物质有气态、液态和固态远程有序.我们所讨论的物质是液态和晶体之间的一种中间态,称为液晶态,它既有液体的流动性,又有晶体的特性,有时称它为流动的晶体.简单地说,液晶是一类取向有序流体,一方面它是流体,另一方面它又是具有双折射等各向异性的晶体.流体一般是透明的,而液晶往往是混浊的,这也是液晶区别于液体的一个主要特征.由于液晶分子取向的变化产生强烈的光散射,引起液晶混浊现象.液晶中的光散射比在各向同性液体中高达100万倍.由于液晶各向异性特征,使它得到广泛应用,例如在显示技术中的应用.

按照化学结构,大多数液晶分子是由棒状分子或长条状分子组成的,但是盘状分子也可形成液晶,它们可以是低分子量的或高分子量的.另一类液晶是双亲性分子的溶液.双亲性分子呈一长蝌蚪形态,它的一端是亲水型极性头,而另一端是疏水性的非极性链.例如,肥皂(正壬酸钾)的一端是 $\text{COO}^- \text{K}^+$ 亲水型极性基团,易溶于水,而其另一端是 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$,难溶于水.按分子量液晶又分为低分子液晶和高分子液晶.高分子液晶往往是由低分子液晶键合而成的.棒状或盘状液晶分子,或双亲分子和复杂的二维至三维形状分子均可以构成这类基元.如果液晶基元

位于主链之中, 则称为主链型液晶高分子, 若液晶基元作为支链链段悬挂在主干链上, 则称为侧链型液晶高分子 (图 1.1).

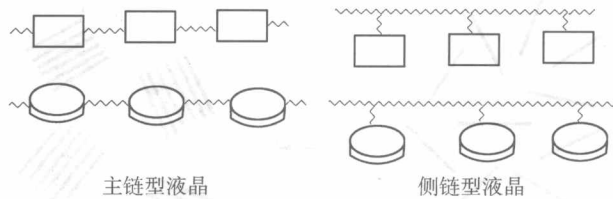


图 1.1 主链型和侧链型液晶高分子

液晶高分子可以交联形成液晶网络, 它同橡胶类似, 在外力作用下可以产生变形, 具有弹性. 物质中一般有两类基本的有序性: 取向有序性和平移有序性. 物质在低温时呈晶体状态, 它的分子或原子都有规律地周期排列, 称为取向和平移均有序. 如果将物质加热可能产生两种结果, 一是保留平移有序, 而取向有序破坏, 成为塑晶一类物质; 另一种结果是平移有序被破坏, 而取向有序被保留, 这就形成了液晶材料. 然而, 在温度升高形成液晶的过程中, 并非完全丧失三维平移有序, 除向列型液晶外, 不同的液晶相均有不同程度的平移对称性. 除上述两类基本有序性外, 键取向有序性也是重要的一类.

液晶高分子是一种各向异性的黏弹性非牛顿流体. 按形成液晶态的物理条件, 可以通过加热或加入溶剂的方法达到液晶态物质, 因此, 又分为热致性液晶和溶致性液晶 (图 1.2). 对于热致性液晶, 通过加热液晶温度达到一定值时, 物质分子呈现有序排列, 出现液晶态, 当温度升高至一定值后, 分子又成为无序状态, 液晶状态终止. 而在溶致性液晶情形, 溶液的浓度增加到一定值时, 出现分子有序排列, 导致液晶态, 当浓度继续增加并达到一定值时, 分子又成为无序状态, 液晶态终止 (图 1.3). 无论是低分子液晶或高分子液晶都可分为热致性和溶致性两类. 棒状分子和盘状分子形成的是热致性液晶, 而双亲性分子大多形成溶致性液晶. 液晶高分子材料可

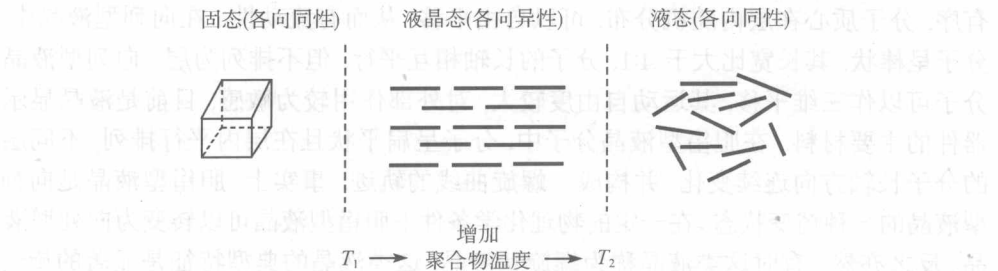


图 1.2 热致性液晶

有以下三类结构: ①近晶型液晶高分子; ②向列型液晶高分子; ③胆甾型液晶高分子等 (图 1.4).

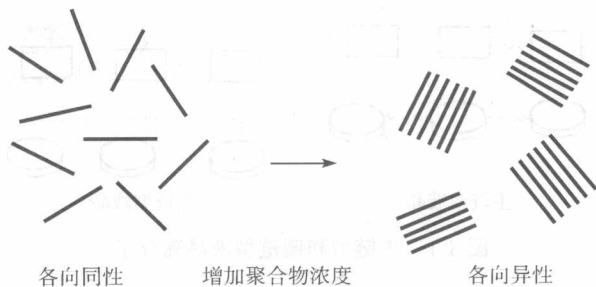


图 1.3 溶致性液晶

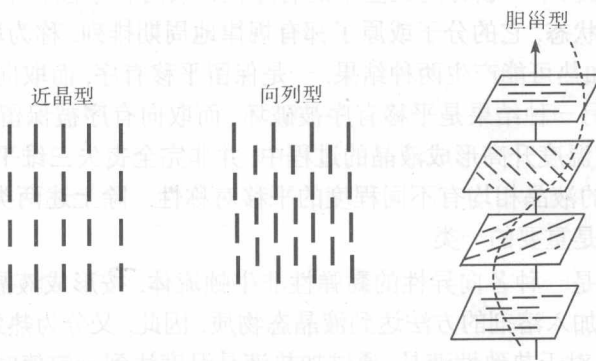


图 1.4 液晶材料三类结构

在近晶型液晶中, 液晶分子趋向于彼此平行排列, 分子平行排列的最大概率方向上的单位矢量定义为向矢. 在这类液晶中, 除分子取向有序外, 还存在在某一方向上平移有序, 从而形成层状结构, 层与层之间没有关联, 可以彼此滑动, 因此分子可以在层内滑动, 但不能在层与层之间运动. 分子排列有序而接近晶体, 具有二维有序, 分子质心在层内随机分布, 可以自由平移, 从而有流动性. 在向列型液晶中, 分子呈棒状, 其长宽比大于 4:1, 分子的长轴相互平行, 但不排列为层. 向列型液晶分子可以作三维平移, 其运动自由度较大, 对外部作用较为敏感, 目前是液晶显示器件的主要材料. 在胆甾型液晶分子中, 分子呈扁平状且在层内平行排列, 不同层的分子长轴方向连续变化, 并构成一螺旋曲线的轨迹. 事实上, 胆甾型液晶是向列型液晶的一种畸变状态, 在一定的物理化学条件下胆甾型液晶可以转变为向列型液晶, 反之亦然. 有时这类液晶称为螺旋状液晶, 这类液晶的典型特征是显著的旋光性、选择光散射等.

在近晶型和向列型液晶高分子情形下, 分子平行排列, 因此, 取向流体的向矢

为常向量。虽然由于流动可能破坏这类分子的平行排列,而在复杂的流动部分可能转变为胆甾型液晶高分子的或更复杂的排列。但是,我们可以认为,在某些情形下,流动的大部分区域是以分子平行排列为主要结构,即以近晶型和向列型液晶高分子结构为主。因此,可以引入以分子平行排列为主要结构的流动。这代表一类液晶高分子的流动,例如,当雷诺 Re 数较小时的定常管内流动和拉伸流动等。在以下的本构方程中,关于存在常向矢的情形这一以分子分层平行排列为主要结构的流动,具有一定的实际意义。在流动中以分子分层平行排列结构为主的观点是本书作者的一个新观点,这是从液晶高分子的分子结构理论给流体力学理论的一个启示,为液晶高分子流体力学问题提供较广阔的研究空间。

1.2 剪切流动的流变学区域

液晶高分子的流变学性能直接影响其材料的加工和应用,有大量文献报道这一方面的研究工作。关于取向流体的本构理论,最先发展起来的是低分子液晶的 Leslie-Ericksen 理论,它建立在连续介质的基础上 (Ericksen 1960, 1962, 1966, 1976; Leslie, 1966a-b, 1968, 1979; Chandrasekhar, 1977)。Doi (Doi and Edwards, 1986) 的棒状分子理论模型也得到了发展。关于液晶高分子的黏弹性已经超出了 Leslie-Ericksen 的理论范畴。我们将进一步论述液晶,特别是液晶高分子流体流变学性质。

液晶材料由于其特殊的取向特性,其流变性质显著区别于一般高分子材料的流变性质。目前对于某些溶致性高分子液晶的流变性质已有较初步认识。由于热致性液晶高分子在加工中不要求溶剂等,因此它的性质与溶致性液晶高分子之间存在区别。液晶高分子的性质显著地依赖于加工过程中形成的微观结构,例如加工中分子的轴向取向将提供高拉伸强度的液晶高分子。因此,为设计有效的加工液晶高分子的方案,要求预测或计算可能的取向结构以及流体流变学性能对产品性质的影响。

在总结了一系列实验结果后,Onogi 和 Asada (1980) 提出液晶以及液晶高分子显示定常剪切流动有三个不同的流变学区域 (图 1.5)。对于典型的低分子液晶,表观黏度与剪切速率之间的关系曲线,可以分为三个区域 (图 1.5)。在区域 I,表观黏度随剪切速率增加而迅速下降,即低剪切速率下的剪切稀化;区域 II 是平台,或称为牛顿平台,它并不对应零剪切下的极限情形;区域 III 是幂率剪切稀化区。虽然根据一些报道,对于某些黏度曲线不存在区域 I 和区域 II,例如低分子热致性液晶,但是如果在更广泛的剪切速率范围内进行测试,这两个区域仍然会出现。一般来讲,区域 I 的液晶流动状态是非牛顿性质的,区域 II 的流动状态强烈地受液晶的织构、样品制备及其历史过程的影响。

对于高分子液晶,区域 II 将变得很窄,主要显现出幂率流体剪切稀化区,对于一些系统也观察到区域 I 的存在,以后的大量实验证明了这一点。图 1.6 是液晶高

分子溶液定常剪切流动显示的三个流变学区域, 它显著区别于低分子情形.

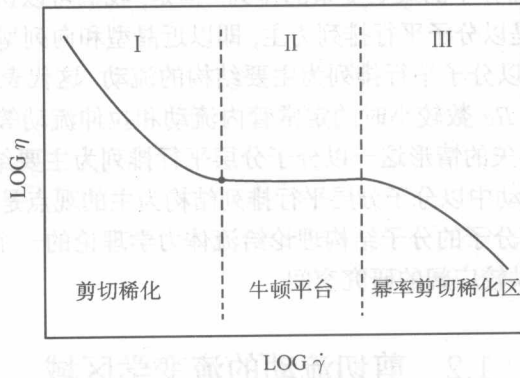


图 1.5 液晶溶液剪切流动的流变学区域

I —— 低剪切速率下的剪切稀化; II —— 牛顿平台; III —— 幂率剪切稀化区

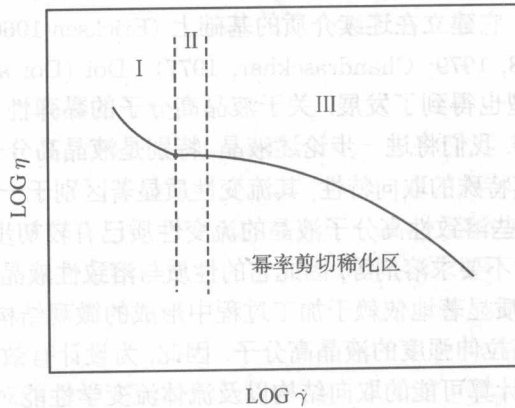


图 1.6 液晶高分子溶液剪切流动的流变学区域

I —— 低剪切速率下的剪切稀化; II —— 牛顿平台; III —— 幂率剪切稀化区

Mewis 和 Moldernaers (1987a-b, 1989, 1990) 关于溶致性液晶高分子的工作证实了 I 和 III 区的存在, 同时也在不同的系统中也观察到了 I 区的存在, 如在 *m*-甲酚中的聚苯甲基-*L*-谷氨酸 (PBLG) 和在水中的羟基丙基纤维素 (HPC) 等 (Baek, Magda, Larson, 1993; Walker, Wagner, 1994). 以上液晶高分子流体的特殊的流变性质, 推动科学家引入“区域结构”(domain structure) 或“缺陷织构”(defect texture) 的概念. 该缺陷织构表征为向列结构的超分子无序. 对于热致性和溶致性液晶高分子, 均有许多关于缺陷织构随剪切作用而演变的光学观察. 因此, 可以假定该缺陷织构和分子无序与流动的耦合控制着上述特殊的剪切稀化现象.

1.3 物质函数实验结果

通过一般高分子熔体和溶液实验,可以证明,在非牛顿黏弹流体运动情形下,存在法向应力差.因此,对于非牛顿流体,一般定义第一法向应力差和第二法向应力差,即存在法向应力差是非牛顿流体与牛顿流体的重要区别之一.第一法向应力差一般为正值,比第二法向应力差大得多.第二法向应力差一般为负值,约为第一法向应力差的 1/10.第一法向应力差较为重要,而第二法向应力差只在一些特殊问题中有显著作用.

然而,通过液晶高分子熔体和溶液实验,得出完全不同的令人惊奇的结果.对一些溶致性液晶高分子实验观察发现,最为惊人的结果是第一法向应力差 N_1 是 $\dot{\gamma}$ 的函数,有两个符号变化,而在热致性液晶的高分子中尚未发现这一现象.产生这一现象的原因尚不清楚,曾认为 (Marrucci and Meffettone, 1989) 在溶致性液晶高分子中的这类现象是剪切流动中的向矢翻转和局部分子取向分布函数结合的结果.分子理论,特别是 Doi 分子理论 (Doi and Edwards, 1986) 预测,向矢 (或局部平均分子取向) 将随流动旋转或翻转,在低剪切速率下 N_1 为正值.根据 Larson 等人研究,在中剪切速率下 (当流量略低于最大分子松弛时间倒数) 非线性效应重要,流动中的向矢翻转和向矢的有序排列 (向列型化) 相互抵制 (抵销),其结果向矢围绕一定常值振动.在这一特有的振动区,局部分子有序显著减弱,因而 N_1 为负值.在高剪切速率下,向矢取向于流动方向, N_1 变为正值.

Baek, Magda 和 Larson (1993) 实验研究了聚苯甲基-L-谷氨酸 (PBLG) 溶液的法向应力差 N_1 和 N_2 的流变学行为,其 *m*-甲酚溶液中的 PBLG 浓度变化范围是 12% ~ 40%. 实验中观察了 PBLG 溶液 (浓度 12% ~ 30%) 第一、第二法向应力差 N_1 和 N_2 随浓度的变化关系,其结果与 Doi(1986) 的分子理论得出的法向应力差与浓度关系之间无很大差别.存在第一法向应力差 N_1 的极大值,其对应的剪切速率极大值 $\dot{\gamma}_{\max}$ 随浓度显著变化.对于所测定的值达 30% 浓度范围内观察到法向应力差的符号由正值变为负值;然而对应第一法向应力差的剪切速率极大值随浓度值平滑单值上升值达该实验的极限.

Baek 和 Larson 等 (Baek, Magda and Cementwala, 1993; Baek, Magda, Larson and Hudson, 1994) 研究了 *m*-甲酚溶液中的羟基丙基纤维素 (HPC) 溶液,其浓度为 20% ~ 55.5%,以及在提高的温度下 HPC 热致性熔体 (浓度 100%). 也研究了浓度为 60% 的聚苯乙烯衍生物 OQO(OEt)₁₀,即由 1, 10-癸烷 (C₁₀H₂₂)-双-氯化苯酰和乙氧基溶入对苯二酚-PBLG, HPC 和 OQO 的分子柔韧度有极大的区别, PBLG 是硬化分子,其相关长度约等于 90nm(毫微米),而 HPC 和 OQO 的相关长度比前面短 5 ~ 20 倍.