

研究生教学用书

教育部研究生工作办公室推荐

# 高分子材料流变学

*Polymer Rheology*

吴其晔 巫静安

4-43 高等教育出版社

## 内容提要

本书共十章,涵盖高分子结构流变学、高分子加工流变学、流变测量学三方面内容。具体有:奇异流变现象,基本物理量与基本流变函数,非线性粘弹流体的本构方程,高分子流变本构方程的分子理论,重要流变测量仪器原理,高分子典型加工过程流变分析,注射模具计算机辅助设计的流变学问题,熔体流动不稳定性及壁滑现象,高分子基多相体系的流变行为等。

本书供高分子化学与物理学,材料学,材料加工工程,材料化学与物理,化工过程机械,机械设计与理论等专业研究生使用。部分章节也可供高分子专业本科生使用,供从事高分子科学与工程的研究人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

高分子材料流变学/吴其晔 巫静安. —北京:高等教育出版社,2002.10

ISBN 7-04-011582-4

I.高... II.①吴... ②巫... III.高分子材料—流变学 IV.TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 048237 号

高分子材料流变学

吴其晔 巫静安

---

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市东城区沙滩后街 55 号  
邮政编码 100009  
传 真 010-64014048

购书热线 010-64054588  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所  
印 刷 国防工业出版社印刷厂

开 本 787×960 1/16  
印 张 24.5  
字 数 410 000

版 次 2002 年 10 月第 1 版  
印 次 2002 年 10 月第 1 次印刷  
定 价 33.60 元

---

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

**版权所有 侵权必究**

## 序 言

高分子流变学作为高聚物加工工艺的基础科学其重要性自不待言。但这门与高分子工业有着密切关系的学科,对许多从事高分子工业和科学研究的人员而言却存在一定的距离。很多人不清楚流变学的研究范畴和内容,或认为测量粘度就是流变学,或仅知道流变学大概与聚合物的加工有关。很多人也曾想学习流变学,但许多从化学、化工学科出身的工作人员在遇到书中推出的一大堆数学公式时往往就易于迟疑而停顿不前。这就联想到需要有一本适合于人们阅读的、系统介绍高分子流变学的专著。很早之前我就阅读过吴其晔教授撰写的《高分子材料流变学导论》,可以说该书在国内外众多介绍高分子流变学的著作中有其鲜明的特色。

本书的特点之一是尽管篇幅不大,但却清晰而系统地介绍了高分子材料尤其是高分子液体众多的流变现象,例如,各种非线性粘弹性质及诸多流变本构模型和方程;流变测量法,流变方法在理论研究和工程计算分析中的应用;以及多相高分子体系的流变性质等。使人们可用不多的时间迅速了解高分子流变学研究的基本内容和方法的全貌。特点之二是作者充分运用其坚实的物理学知识,对高分子流变学中众多难以理解的现象和概念,诸如液体为何具有弹性?固体与液体的区别和联系,高分子液体非线性粘弹性的本质,牛顿型流体与非牛顿型流体的差别,以及流变本构方程分子模型的构思及构造特色等,作者均以清晰和流畅的语言给予简明而深刻的论述。其中关于数学公式的运用和陈述也是清晰、透彻的。特点之三是作者在系统介绍流变学基本内容的同时,也介绍了作者本人多年来的研究工作及其成果。我们看到,这种理论与实践相结合的著述方式是有利于读者深刻领会流变学知识的精髓和鼓舞读者运用流变学的知识来解决科研和工程中的实际问题。还要指出的是,本书对于已进入研究生学习阶段的读者而言,不失为一本既有理论深度,又具实践意义的优秀教材和参考书。

在阅读了本书的底稿后对我颇有启示的是:现代高分子科学的发展和深化,特别需要多学科交叉融会,高分子界也特别需要其他学科的人才加入,共同切磋,取长补短,联合攻关。高分子科学是从化学学科中衍生出来并得到迅速成长的新型科学,但高分子科学的发展和进步离不开其他学科科学家的贡献。在科学研究迅猛发展的新世纪,在不断开拓新

聚合方法、深化高分子凝聚态物理研究、开发新的功能高分子材料以及对新型的高分子组装材料和新的加工技术的研究中,如果有物理学、数学、生物学、力学,甚至工程界人士共同参与,可以相信,这将大大促进高分子科学和工程的发展。吴其晔教授是物理学出身的,他进入高分子科学界不到二十年已取得了若多的研究成果和提出了许多值得进一步思考的科学问题,就是一个典型的例子。为此,我愿为本书作序。

中国科学院 理化技术研究所 吴世康

# 前 言

自从法国科学家 de Gennes 在诺贝尔奖颁奖典礼上发表关于“软物质”(soft matter)的讲演以来,高分子材料科学,特别是高分子凝聚态物理学的研究和探索上升到一个新高度和新境界。所谓“软物质”,指在人们熟知的固体和液体之间,尚存在着—类特殊物质。它们最大的特点不只是“软”,而是相对于弱的外界刺激,能作出相当显著的响应和变化。流变学研究的主要对象正是这类“软物质”,尤其高分子溶液和熔体,它们会因微弱的外力扰动而改变其流动或变形状态,也会因微弱的结构异化而表现出完全不同的流变和其他功能特性。显然,关于高分子流变问题的研究直接涉足于当代高分子材料科学的研究前沿。

众所周知,高分子流变学研究成果对高分子凝聚态物理、乃至高分子科学基础理论发展具有重要价值;高分子材料在成型加工中流变状态的变化不仅决定制品外观形状和质量,而且对分子链结构、超分子结构和织态结构的形成和变化有极其重要影响,是决定高分子制品最终结构、性能的中心环节。然而多年来高分子流变学研究的深度和广度总体上滞后于高分子科学其他分支的发展。化学出身的研究者往往受阻于流变模型中的数学“壁垒”,数理出身的研究者又陌生于高分子材料多重复杂结构及千奇百怪的形态和性能。虽然国内外已出版多种介绍高分子材料及加工流变学的专著,然而就作者近二十年研究工作及为研究生、本科生讲授流变学课程的体验而言,至今尚缺乏结构严谨、深浅适度、循序渐进,适用于研究生、大学生教学及从事高分子科学与工程研究人员阅读的,系统介绍高分子流变学基础理论的著作。这或许是高分子流变研究步履艰难的背景之一,也正是作者成书出版的初衷。

1994年,作者曾出版“高分子材料流变学导论”。在论及著作目的及特色时,曾着重强调如下几点:

1. 希望尽早促进国内理工类大学高分子流变学教学形成科学完整的体系。这个体系应当包含高分子流变学基本概念、基础理论、基本公式和应用基础理论解决科研和生产实践问题的路线和方法。具体内容至少应包括:基本流变物理量及高分子液体基本流变性质,非线性粘弹液体本构方程,高分子流变学分子理论,流变测量原理及方法,高分子材料典型加工过程流变分析,高分子基多相体系流变行为等。

2. 强调物理思想讲解,突破高分子流变学课堂教学和个人自学中困难的数学“壁垒”。尽可能以清晰的逻辑,简明的语言,最基本的数学知识,详细诠释关于流变学抽象概念和基本物理量的确切物理意义,帮助读者尽快领会高分子流变学真谛。例如,关于固体、液体的区别和联系,液体的弹性,材料变形的时间依赖性,有限形变简单、恰当的定义,牛顿型流体与非牛顿型流体应力状态的差别,流变本构方程推广原理及方法,各种分子模型的构思精华及构造特色,高分子液体奇异流变行为的实质等,均应给予简明深刻的论述。

3. 引导读者将流变学原理及方法应用于高分子科学研究与工程设计实践。理论上,高分子流变性和流变本构方程研究务必汇入流变学基本原理及高分子合成、高分子凝聚态物理研究的主流,融为其有机组成部分;实践中,鼓励结合具体问题迅速开展目的性明确的专题研究,将流变学方法运用于包括分子设计、材料设计、配方设计、工艺设计、模具及机械设计等高分子工程实践过程。

作者至今初衷不改,并始终认为抓准这几点是普及、提高流变学知识,并促其广为应用的正确途径。为此在本书中,作者一方面关注研究生教材应有的理论性、系统性、严谨性和可讲授性,期望本书能适于用作高分子化学与物理、高分子材料学、高分子材料成型加工、高分子加工机械和模具设计及其他相关专业研究生学分课程的主要参考书,而其选读章节(\*),可供大学本科高分子材料专业教学之需。另一方面注意科研专著与科研、生产实践的紧密结合,通过精心选题,融会贯通,既介绍流变学应用于工程实际的原理和方法,又简捷地介绍几十年来诸位流变学大师的研究精华和当代高分子流变学研究最新成果及研究前沿,以满足不同层次读者的要求。

书中也选择性介绍了作者十几年来的研究和教学心得,包括三项国家自然科学基金项目,国家“九五”重点科技攻关项目,国际合作项目的研究结果。其中对高分子亚浓溶液流变状态方程理论的优化,Cox-Merz关系式的意义和应用,高分子材料松弛时间谱的实验测定和计算,弯毛细管流变仪的测量原理,零长毛细管测量硬PVC凝胶度,异径辊筒压延机流场分析,关于壁滑、挤出畸变、熔体破裂等熔体流动不稳定性的认识,共混型热塑性弹性体的流变性质,聚合填充法改善超高分子量聚乙烯困难的挤出流动性等,都是以流变学原理为指导,结合不同领域生长出新的研究点。不仅显现出理论研究的指导价值,有些已应用于生产,创造出经济效益。

高分子流变学自诞生以来就是一门实践性强、理论深邃的实验科学,

又是一门涉及多学科交叉的边缘科学。正因为其理论和实践高度结合,常使人产生“高处不胜寒”之叹。但也正因为其处于多学科交叉的边缘,所以也最引人入胜并为攀援者提供展现身手的广阔天地。事物最活跃的部分大多在其边缘,科学往往在各学科交叉处展现最强劲发展势头。愿本书为选择高分子科学为终生事业的青年学子提供一架攀援阶梯,涉足边缘探求未知,为我国高分子科学和工业的蓬勃发展不断开拓创新。

本书第七、八章由巫静安教授执笔,其余章节由吴其晔教授执笔,并由后者统一审阅、定稿。书中引证国内外诸多专家学者的研究成果,有些不及面询允肯,敬请海涵。由于作者学识浅陋,文笔粗涩,书中缺漏之处在所难免,恳请诸位师长及读者朋友不吝指正。

本书成稿之时,本人愿再次向引导自己迈过流变学门槛的联邦德国 Stuttgart 大学 H.G.Fritz 教授和 Aachen 理工大学 P. Schümmer 教授致以衷心谢意,书中介绍的部分研究工作就是与两位教授合作的结果。我还要感谢中国科学院感光化学研究所吴世康教授,二十年前是他将我引向高分子科学的殿堂。感谢联邦德国 Aachen 理工大学 W. Michaeli 教授,及 Hengstler 公司 H. Müller 教授,中国科学院化学研究所漆宗能教授,他们在不同方面指导研究工作和鼓励我的研究热情。感谢中国国家自然科学基金委员会、国家计委及原化学工业部“九五”重点科技攻关项目领导机构、世界大学欧洲联络部(World University Service in Wiesbaden)、联邦德国 Carl Duisberg 基金会(C. D. G.)、中国石油化学工业总公司、齐鲁石油化学工业公司等单位,十多年来正是他们的项目支持和愉快合作,才使今日有著书的可能。感谢青岛科技大学(原青岛化工学院)教务处、研究生处,北京科技大学材料科学与工程学院所给予的精神和物质上的鼓励帮助。青岛科技大学高分子结构与性能研究室的同仁及多年来我所教授过的王新博士、阎业海博士,以及博士研究生高卫平、吴俊涛、方鲲和硕士研究生肖源、李守平、崔陇兰、李勇、肖建彬、王维等人都是本书的合作者和支持者,他们在课题选项研究、材料组织打印诸方面付出艰辛劳动,作者谨此一并表示真诚的谢意。

吴其晔<sup>①</sup>

2001年12月于青岛石老人国家旅游度假区科大花园

---

<sup>①</sup> E-mail: qywu@public.qd.sd.cn

# 目 录

* 第一章 绪论 .....	1
1. 流变学概念 .....	1
2. 高分子材料流变学研究的内容和意义 .....	3
3. 高分子液体的奇异流变现象 .....	5
3.1 高粘度与“剪切变稀”行为 .....	6
3.2 Weissenberg 效应 .....	7
3.3 挤出胀大现象 .....	8
3.4 不稳定流动和熔体破裂现象 .....	8
3.5 无管虹吸, 拉伸流动和可纺性 .....	9
3.6 各种次级流动 .....	9
3.7 孔压误差和弯流压差 .....	10
3.8 湍流减阻效应 .....	10
3.9 触变性和震凝性 .....	11
4. 高分子材料粘流态特征及流动机理 .....	12
第二章 基本物理量和高分子液体的基本流变性质 .....	15
1. 引言 .....	15
2. 基本物理量 .....	16
2.1 应力与偏应力张量 .....	16
2.2 形变和形变梯度张量 .....	21
2.3 速度梯度和形变率张量 .....	27
* 3. 粘度与法向应力差系数 .....	31
3.1 表观剪切粘度函数 .....	31
3.2 第一、第二法向应力差函数 .....	32
3.3 拉伸粘度函数 .....	34
* 4. 非牛顿型流体的分类 .....	36
4.1 Bingham 塑性体 .....	36
4.2 假塑性流体 .....	37
4.3 胀流性流体 .....	43
5. 关于剪切粘度的深入讨论 .....	43
* 5.1 温度 $T$ 的影响 .....	44

---

\* 本章或节可供大学高分子材料专业本科生教学用, 余目录同。



* 5.2	剪切速率和剪切应力的影响	49
5.3	“时温等效原理”在流动曲线上的应用	51
5.4	压力的影响	54
* 5.5	配合剂的影响	56
* 6.	关于“剪切变稀”行为的说明	59
6.1	高分子构象改变说	59
6.2	类橡胶液体理论	60
* 7.	高分子液体弹性效应的描述	61
7.1	可恢复形变量 $S_r$	62
7.2	挤出胀大比及口型出口压力降	62
7.3	第一、第二法向应力差系数	64
8.	高分子液体的动态粘弹性	65
8.1	小振幅振荡剪切流场的数学分析	65
8.2	动态粘弹性与稳态流变性的关系	67
<b>第三章</b>	<b>非线性粘弹流体的本构方程</b>	<b>73</b>
1.	本构方程概念	73
2.	速率型本构方程	75
2.1	经典的线性粘弹性模型——Maxwell 模型	75
2.2	空间描述法和物质描述法	77
2.3	广义 Maxwell 模型	79
2.4	Rivlin - Ericksen 二阶流体模型	87
3.	积分型本构方程	88
3.1	Boltzmann 叠加原理	88
3.2	Maxwell 模型的积分形式	90
3.3	Lodge 网络理论——类橡胶液体理论	91
3.4	Meister 模型和 Bird - Carreau 模型	94
4.	流变模型对高分子科学和高分子工程问题的意义	97
<b>第四章</b>	<b>高分子流变本构方程的分子理论</b>	<b>100</b>
1.	高分子稀溶液和浓厚体系	100
2.	孤立分子链的粘弹性理论	104
2.1	Debye 珠 - 链模型的主要观点	104
2.2	Rouse - Zimm 模型的主要假定及处理方法	106
2.3	Rouse - Zimm 模型的显式本构方程	110
2.4	流体动力学相互作用, Zimm 的修正	111
2.5	非仿射变形假定和带滑动函数的 Rouse - Zimm 模型	114
3.	高分子浓厚体系的流变模型和本构方程	121
3.1	高分子浓厚体系的性质	121
3.2	缠结高分子的模型化——蠕虫模型	124

3.3	高分子浓厚体系的流变本构方程, Doi - Edwards 模型	126
* 4.	分子结构参数对流变性质的影响	130
4.1	平均分子量的影响	132
4.2	分子量分布的影响	138
4.3	支化结构的影响	142
4.4	讨论分子结构参数对流变性质影响的意义	145
5.	松弛时间谱及其与材料粘弹性函数间关系	146
5.1	松弛时间谱的定义	146
5.2	松弛时间谱与材料粘弹函数的关系	147
5.3	由实验数据直接求取材料松弛时间谱的方法	149
5.4	影响流变松弛时间谱的因素	154
* 第五章	输运过程的基本方程及基本流动形式	158
1.	连续性方程——质量守恒律	158
2.	运动方程——动量守恒律	160
3.	能量方程——能量守恒律	162
4.	平行板间的等温拖曳流和管道中的压力流	165
4.1	平行板间的等温拖曳流	165
4.2	圆形管道中的压力流	168
5.	输运过程基本方程在直角坐标系和柱坐标系中的形式	171
第六章	流变测量学	173
1.	引言	173
* 2.	毛细管流变仪的测量原理和方法	174
2.1	毛细管流变仪的基本构造	174
2.2	完全发展区内的流场分析	176
2.3	入口区附近的流场分析, Bagley 修正	181
2.4	出口区的流动情形	186
3.	锥-板型转子流变仪简介	189
3.1	锥-板型流变仪测量粘度	190
3.2	锥-板型流变仪测量法向应力差函数	191
3.3	锥-板型流变仪进行动态粘弹性测量	192
* 4.	落球式粘度计的测量原理	193
* 5.	混炼机型转矩流变仪的原理和用途	194
5.1	结构与用途	194
5.2	转矩绝对值及其波动的意义	197
5.3	混炼机型转矩流变仪的流变方程	198
6.	弯毛细管流变仪原理简介	199
6.1	构造与测量原理	199
6.2	运动方程和弯管中的应力分析	200

6.3	弯管中的速度分布与剪切速率分布,粘度的求算	202
6.4	第一法向应力差系数的计算	204
6.5	与实验结果的比较	205
<b>第七章</b>	<b>高分子材料典型加工成型过程的流变分析</b>	<b>208</b>
1.	混炼工艺与压延工艺	208
1.1	引言	208
*1.2	运动方程与润滑近似假定	209
*1.3	速度分布与压力分布公式	211
*1.4	关于辊筒间压力与速度分布的讨论	213
1.5	异径辊筒压延机简介	216
*2.	挤出成型过程	222
2.1	物料在匀化计量段螺槽中的流动	223
2.2	机头口型中物料的流动	226
2.3	理论的修正	229
2.4	实行稳定挤出过程的一些流变学考虑	230
3.	纤维纺丝成型过程	232
3.1	稳态单轴拉伸流动的数学解析	233
3.2	稳态单轴拉伸流动的本构模型描述	235
3.3	纤维纺丝成型原理简述	237
3.4	单轴拉伸粘度的实验测定	238
3.5	物料的可纺性及与分子参数的关系	242
4.	薄膜吹塑成型过程	244
4.1	管形薄膜吹塑成型过程简介	244
4.2	薄膜吹塑成型过程的流变分析	246
4.3	双向拉伸粘度的实验测定	249
<b>第八章</b>	<b>注塑成型过程及注塑模具计算机辅助设计中的流变学</b>	<b>255</b>
	<b>问题</b>	<b>255</b>
1.	注塑成型过程的流变分析	255
1.1	注塑成型过程简介	255
1.2	简化假定和基本方程	257
1.3	充模压力分析	258
1.4	注塑制品中的残余应力及分子取向	261
2.	注塑模具计算机辅助设计的一般要求及步骤	263
2.1	引言	263
2.2	注塑模具的主要功能及一般设计要求	264
2.3	注塑模具 CAD 设计的一般步骤	265
3.	注塑模具流变学参数的 CAD 设计	268
3.1	差分法计算的基本方程	269

3.2 方程的求解和程序编写 .....	272
3.3 图解法确定填充图像 .....	274
4. 有限元法绘制填充图像 .....	278
4.1 有限元法绘制填充图的主要步骤 .....	278
4.2 编制有限元程序的基本方程 .....	278
4.3 有限元程序 .....	280
4.4 应用举例 .....	281
<b>第九章 高分子熔体流动不稳定性及壁滑现象 .....</b>	<b>286</b>
* 1. 挤出成型过程中的熔体破裂行为 .....	286
1.1 两类熔体破裂现象 .....	286
1.2 熔体破裂现象的机理分析 .....	288
1.3 影响熔体挤出破裂行为的因素 .....	289
2. 纺丝成型过程中的拉伸共振现象 .....	292
2.1 拉伸共振现象及其机理 .....	292
2.2 影响拉伸共振现象的因素 .....	294
3. 管壁滑移现象及 Uhland 模型 .....	296
3.1 管壁滑移现象 .....	296
3.2 Uhland 模型 .....	297
4. 壁滑, 挤出畸变, 熔体破裂的联系及新认识 .....	302
4.1 关于高分子液体奇异流变性的基本认识 .....	302
4.2 前人关于壁滑、挤出畸变、熔体破裂的认识 .....	303
4.3 关于壁滑、挤出畸变、熔体破裂的新认识 .....	304
<b>第十章 高分子基多相体系的流变行为 .....</b>	<b>317</b>
1. 高分子共混体系的相容性 .....	318
1.1 引言 .....	318
* 1.2 高分子-高分子共混原则 .....	318
1.3 高分子-高分子共混的热力学相容性 .....	320
1.4 结晶型-无定型高分子共混物的相容性 .....	325
* 2. 高分子共混体系的形态及流变行为 .....	326
2.1 高分子共混体系的形态 .....	326
2.2 高分子共混体系的粘性行为 .....	330
2.3 高分子共混体系的弹性行为 .....	335
3. 高分子分散体系的流变行为 .....	339
* 3.1 高分子填充体系的流变行为 .....	339
3.2 塑料溶胶的流变行为 .....	344
3.3 聚合填充法制备聚烯烃基复合材料的流变行为 .....	346
<b>主要参考文献 .....</b>	<b>352</b>
<b>附录 I 主题索引 .....</b>	<b>366</b>

---

附录 II 主要物理量符号说明 .....	373
附录 III 单位换算 .....	376

# \* 第一章 绪 论

## 1. 流变学概念

流变学是一门研究材料流动及变形规律的科学。高分子材料流变学则是研究高分子液体,主要指高分子熔体、高分子溶液,在流动状态下的非线性粘弹行为,以及这种行为与材料结构及其他物理、化学性质的关系。

很久以来,流动与变形是属于两个范畴的概念,流动是液体材料的属性,而变形是固体(晶体)材料的属性。液体流动时,表现出粘性行为,产生永久变形,形变不可恢复并耗散掉部分能量。而固体变形时,表现出弹性行为,其产生的弹性形变在外力撤消时能够恢复,且产生形变时贮存能量,形变恢复时还原能量,材料具有弹性记忆效应。通常液体流动时遵从牛顿流动定律——材料所受的剪切应力与剪切速率成正比( $\sigma = \eta_0 \dot{\gamma}$ ),且流动过程总是一个时间过程,只有在一段有限时间内才能观察到材料的流动。而一般固体变形时遵从胡克定律——材料所受的应力与形变量成正比( $\sigma = E\varepsilon$ ),其应力、应变之间的响应为瞬时响应。

遵从牛顿流动定律的液体称牛顿流体,遵从胡克定律的固体称胡克弹性体。牛顿流体与胡克弹性体是两类性质被简化的抽象物体,实际材料往往表现出远为复杂的力学性质。如沥青、粘土、橡胶、石油、蛋清、血浆、食品、化工原材料、泥石流、地壳,尤其是形形色色高分子材料和制品,它们既能流动,又能变形;既有粘性,又有弹性;变形中会发生粘性损耗,流动时又有弹性记忆效应,粘、弹性结合,流、变性并存。对于这类材料,仅用牛顿流动定律或胡克弹性定律已无法全面描述其复杂力学响应规律,必须发展一门新学科——流变学对其进行研究。由此可见,流变学是人类对自然界深化研究和认识的产物。图1-1的对比表明,所谓“流变

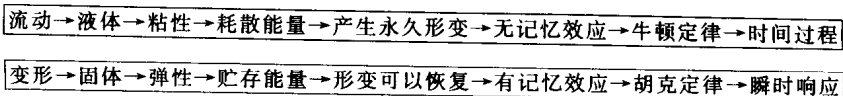


图 1-1 液体流动与固体变形的一般性对比

性”实质就是“固-液两相性”共存,是一种“粘弹性”表现。但这种粘弹性不是在小变形下的线性粘弹性,而是材料在大变形、长时间应力作用下呈现的非线性粘弹性。

广义而言,流动与变形又是两个紧密相关的概念。在时间长河中,万物皆流,万物皆变。流动可视为广义的变形,而变形也可视为广义的流动。两者的差别主要在于外力作用时间的长短及观察者观察时间的不同。按地质年代计算,坚硬的地壳也在流动,地质学中著名的“板块理论”揭示了亿万年来地球大陆板块的变化和运动;另一方面,如果以极快的速度瞬间打击某种液体时,甚至连水都表现了一定的“反弹性”。

尽管古中国和古希腊的哲人们早已有“万物皆流”的思想萌芽,然而科学流变学自诞生至今仅有四分之三个世纪的时间。1928年,美国物理化学家 E. C. Bingham 正式命名“流变学(rheology)”的概念,字头取自于古希腊哲学家 Heraclitus 所说的“πανταρετ”,意即万物皆流。次年成立了流变学会,创办了流变学报(Journal of Rheology),一般将此公认为流变学誕生日。

流变学自诞生以来就是一门实践性强、理论深邃的实验科学,是一门涉及多学科交叉的边缘科学。以高分子材料流变学为例,其研究内容与高分子物理学、高分子化学、高分子材料加工原理、高分子材料工程、连续体力学、非线性传热理论等联系密切;其研究对象的力学、热学性质相当复杂。例如高分子液体(熔体和溶液)流动时表现出典型的粘弹性行为,但这种粘弹性并非普通牛顿粘性和胡克弹性的简单加和,而属于非线性粘弹性。高分子液体的应力、应变响应不呈简单线性关系,也不是一一对应的函数关系。现时应力状态往往与全部形变历史有关,且遥远过去的形变和新近不久的形变对现时应力状态的贡献不同。液体流动时表现出弹性记忆效应,且记忆能力随时间进程而衰退,记忆程度与当时“受刺激”程度相关(加工流变学)。高分子液体的流变性理所当然地还与材料的内部结构(链结构、分子结构、超分子结构、织态结构)和组分(配方)密切相关,特别与材料在流动变形过程中发生的内部结构、形态的变化紧密相关(结构流变学)。对以上这些问题的研究,经典理论显得苍白无力,但是却给高分子流变学带来了十分有趣和丰富多彩的研究课题以及广阔的发展空间。

一则由于工业发展的迫切需要,二则由于科学理论的日趋成熟,几十年来流变学,特别是高分子材料流变学得以突飞猛进的发展。科学理论方面,1945年 M. Reiner 研究流体的非线性粘性理论和有限弹性形变理论指出,欲使爬杆现象的 Weissenberg 效应不出现,必施以正比于转速平

方的压力。而后不久 R. S. Rivlin 得到了著名历史难题, Poynting 效应——不可压缩弹性圆柱体扭转时会沿轴向伸长——的精确解。这两方面的成功鼓舞着流变学家研究非线性本构关系的勇气, 从而开始了对材料的非线性粘弹性和流变本构方程理论的广泛研究, 并取得巨大进展。工业发展方面, 20 世纪中叶以来, 地质勘探领域、化学工业、食品加工、生物医学、国防航天、石油工业, 以及大规模地上、地下建筑工程, 特别是高分子材料合成和加工工业的大规模发展, 为流变学研究带来极其丰富的内容和素材, 提供了广阔的研究领域, 使流变学成为 20 世纪中叶以来发展最快的新科学分支之一, 成果累累。

1991 年, 诺贝尔物理学奖得主, 法国科学家 de Gennes 在研究高分子浓厚体系的非线性粘弹性理论方面作出突出贡献, 提出大分子链的蛇行蠕动模型, 合理处理了“缠结”(entanglement) 对高分子浓厚体系粘弹性的影响。de Gennes 以“软物质”(soft matter) 为题作为其颁奖仪式的演讲题目, 首次提出在人们熟知的固体和液体之间, 尚存在着——类“软物质”的概念。从字面上理解, 软物质是指触摸起来感觉柔软的那类凝聚态物质。严格些讲, 软物质是指相对于弱的外界影响, 比如施加给物质瞬间的或微弱的刺激, 都能作出相当显著响应和变化的那类凝聚态物质。可以看出, 流变学研究的主要对象就是这类“软物质”, 尤其是高分子溶液和熔体, 它们会因微弱的外力变化而改变其流动或变形状态, 也会因微弱的结构变化而表现出完全不同的流变性质。de Gennes 以天然橡胶树汁为例, 在树汁分子中, 只要平均每 200 个碳原子中有一个与硫发生反应, 就会使流动的橡胶树汁变成固态的橡胶。这种如此小的结构变化而引起体系性质的巨大变异, 揭示了高分子这类物质因弱外部作用而发生明显状态变化的软物质特性。从这个观点出发, 高分子流变学的研究必将发展到一个新的层次和高峰。

目前, 国际流变学会议每四年举办一次, 我国国内流变学会议每隔二三年举办一次。每次会议上, 高分子流变学方面的研究特别活跃, 内容十分丰富, 并有大量优秀论文产生。

## 2. 高分子材料流变学研究的内容和意义

高分子材料流变学研究的内容非常丰富, 粗略地分, 可分高分子材料结构流变学和高分子材料加工流变学两大块。结构流变学又称微观流变学或分子流变学, 主要研究高分子材料奇异的流变性质与其微观结构——分子链结构、聚集态结构——之间的联系, 以期通过设计大分子流动



模型,获得正确描述高分子材料复杂流变性的本构方程,沟通材料宏观流变性质与微观结构参数之间的联系,深刻理解高分子材料流动的微观物理本质。这方面研究在近三十年来获得了长足的进步,其中稀溶液粘弹理论发展比较完备,已经能够根据分子结构参数定量预测溶液的流变性质。对高分子浓厚体系和亚浓体系,由于 de Gennes 和 Doi-Edwards 的出色工作,将多链体系简化为一条受限制的单链体系,熔体中分子链的运动视为限制在管形空间的蛇行蠕动,从而使缠结得以处理,计算得以简化,也得到较符合实际的本构方程。结构流变学的进展无疑对高分子材料流变学乃至高分子凝聚态物理基础理论的研究具有重要的价值。

加工流变学属宏观流变学或唯象性流变学,主要研究与高分子材料加工工程有关的理论与技术问题。绝大多数高分子材料的成型加工都是在熔融或溶液状态下的流变过程中完成的,众多的成型方法为加工流变学带来了丰富的研究课题。诸如研究加工条件变化与材料流动性质(主要指粘度和弹性)及产品力学性质之间的关系;材料流动性质与分子结构及组分结构之间的关系;异常的流变现象如挤出胀大现象、熔体破裂现象发生的规律、原因及克服办法;高分子材料典型加工成型操作单元(如挤出、注射、纺丝、吹塑等)过程的流变学分析;多相高分子体系的流变性规律,以及模具与机械设计中遇到的种种与材料流动性与传热性有关的问题等。加工流变学之所以重要并得到飞速发展,是因为人们在科学实践中认识到,高分子材料在成型加工中,加工力场与温度场的作用不仅决定了材料制品的外观形状和质量,而且对材料链结构、超分子结构和织态结构的形成和变化有极其重要的影响,是决定高分子制品最终结构和性能的中心环节。从这个意义来讲,流变学应该成为研究高分子材料结构与性能关系的核心环节之一。事实上,当前流变学设计已成为高分子材料分子设计、材料设计、制品设计及模具与机械设计的重要组成部分。

上述两方面的研究相互之间联系十分紧密,结构流变学提供的流变模型将为材料、模具和设备的设计以及最佳加工工艺条件的确定提供理论基础,而加工流变学研究的问题又为结构流变学的深化发展提供了丰富的素材和内容。本书将在前几章(第二~四章)偏重介绍结构流变学方面的内容,后几章(第七~十章)偏重介绍加工流变学方面的内容。与这两部分均有联系并自成体系的还有流变测量的问题。作为一门实验科学,正确地实施科学的有价值的定量测量无疑对理论发展和正确描述实验事实均具有重要的意义。流变测量不仅涉及一般材料流动过程中与质量、动量和能量传递相关的问题,而且由于高分子材料复杂的流动行为,使流变测量不仅在实验技术上,而且在测量理论本身都有许多值得研究