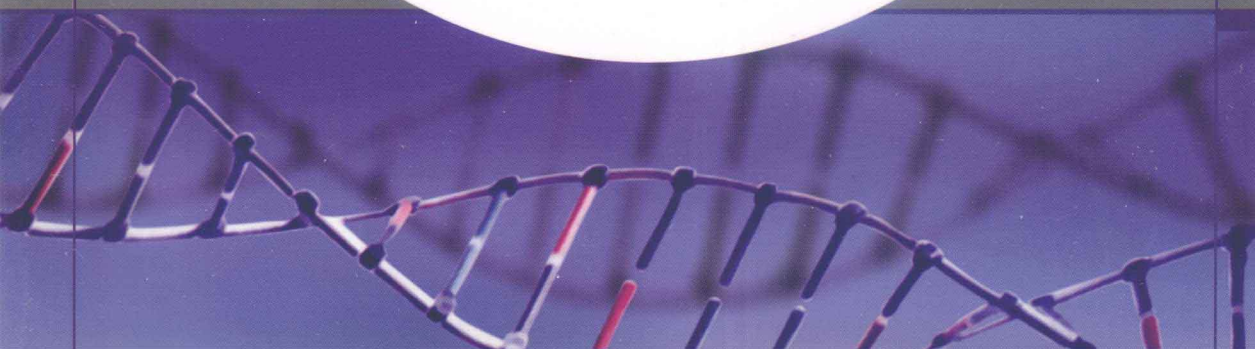


当代材料科学与工程译丛

Introduction to Polymer Viscoelasticity

聚合物黏弹性引论

(原著第三版)



[美] M.T.Shaw W.J.MacKnight © 原著

李怡宁 © 译 张德雄 © 校 徐懋 © 审



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

当代材料科学与工程译丛

Introduction to Polymer Viscoelasticity

聚合物黏弹性引论

(原著第三版)

[美] M.T.Shaw¹ W.J.MacKnight ◎ 原著
李怡宁 ◎ 译 张德雄 ◎ 校 徐懋 ◎ 审



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

聚合物黏弹性引论/(美)肖,(美)麦克耐特著;李怡宁译. —上海:
华东理工大学出版社,2012.5
(当代材料科学与工程译丛)
ISBN 978-7-5628-2900-3

I. ①聚… II. ①肖… ②麦… ③李… III. ①聚合物-黏弹性-
研究 IV. ①0345

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 189226 号

本书由 Wiley 公司授权华东理工大学出版社在中国大陆地区出版发行中文简体版。
著作权合同登记号:图字 09-2007-623 号。

当代材料科学与工程译丛

聚合物黏弹性引论

原 著 / M. T. Shaw
W. J. MacKnight

译 者 / 李怡宁

校 订 / 张德雄

审 阅 / 徐 懋

责任编辑 / 郭 艳

责任校对 / 周永斌

封面设计 / 裘幼华

出版发行 / 华东理工大学出版社

社 址:上海市梅陇路 130 号,200237

电 话:(021)64250306(营销部) (021)64252174(编辑室)

传 真:(021)64252707

网 址:press.ecust.edu.cn

印 刷 / 上海展强印刷有限公司

开 本 / 710 mm×1000 mm 1/16

印 张 / 17

字 数 / 409 千字

版 次 / 2012 年 5 月第 1 版

印 次 / 2012 年 5 月第 1 次

书 号 / ISBN 978-7-5628-2900-3/TB·36

定 价 / 58.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

本书配有光盘,也可登陆本社网站下载试用。

献给 A.V. Tobolsky,是他首先给人们介绍了
聚合物黏弹性的奥秘和科学研究的艺术。

译者的话

本书的第一版 1972 年出版,中译本由国防科大李怡宁译李仲伯校。1984 年宇航出版社出版。第二版 1982 年出版,中译本由中科院化学所吴立衡译徐懋校,1986 年科学出版社出版。这本书的中译本一问世,新华书店很快就买完了,很受专业人士欢迎。因为本书为读者了解聚合物固体材料各力学理论提供了分子黏弹性材料各力学领域的一把万能钥匙。提出了一个读者可藉以深造的基础。

2005 年,美国又出了本书的第三版。在第二版问世的 30 年后,第三版有很大的发展,1972 年的第一版只有 31 个习题,而第三版习题增加到 85 个。学习本书一定要多做习题,唯有这样才能吃透本书的理论并将它应用于制品的开发和研究中去。译者希望有更多的科技工作者乐此不疲。

第三版中译本由李怡宁译张德雄校徐懋审。上海航天局杜磊教授多方给予支持和指导。在打印手稿时邵明玉同学对初稿译文中的不妥之处给予了改正,特此致谢。

第三版前言

自《聚合物黏弹性引论》第二版出版以来已经过去 20 多年了。虽然该领域的许多基本方面保持不变,然而已经有了许多重要的发展。许多发展的取得在于测试仪器和数据采集与分析方面的革新。这场革新在很大程度上归因于 PC 机的兴起与各种仪器的联合开发。

基于对这些变化的认识,我们在更新对经典试验方法描述的同时,还介绍了研究分子运动的更前沿的技术。前者的一个例子是更详细的描述通常使用的测量力学响应的各种几何体的优点和缺点的新附录,以及包括这些几何体物理方程的表格。熟悉较早版本的人会注意到本版本增强了剪切性质,由于能够测量简单剪切黏弹性质的仪器已经可以广泛获得,所以相应的测量变化也是可理解的。此外,我们尽可能使用按照流变学会推荐的术语,并修订了所有的图以增加可读性和一致性。

低廉的计算硬件与易于得到的软件不仅影响了粘弹数据的获得而且影响了数据的解释。基于这些影响变化,第三版编入了许多涉及数值模拟和分析的问题和例子,颇具特色。为了解除学生数据输入的痛苦,本书提供了一张 CD 光盘,刻录了大部分数值问题的数据文件。

作者的经验表明:精通教科书中材料的非常有效的方法是尽可能的做许多习题,因此第三版强化了这个方面。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/或采用数值方法的极具挑战性的问题,有些习题甚至适合作为项目课题。要求使用

计算机的习题都清楚的被标示出来。那些没有“确切”答案的自由回答的习题也同样被标示出来。这种类型的习题是许多大学课程所要求的,它们提供学生研究,设想,估计和创新的机会。正如过去的版本一样,附录里提供了许多习题的答案,这些答案形成了本书的重要组成部分,而且包含某些涉及主题现象的更详细的情况。

本书介绍了像界面极化,热释电(TSC),高导电聚合物的阻抗频谱,核磁共振(NMR)松弛技术,以及弹性体的物理松弛这样的新课题。由于阻抗频谱作为一个工具还没有被广泛地使用于研究聚合物运动,这个不长的章节只是解释了这种频谱与相关的介电谱之间的不同和相同。另一方面,NMR 技术在过去几十年经历了迅速的发展。不仅在如生物大分子结构的高分辨和图象研究这样的领域中,而且也作为研究聚合物松弛行为的一个工具,尤其是作为确认给定松弛过程的分子运动的一个工具。尽管描述 NMR 技术的章节必然是介绍性的,但我们企图以直观的方式比较 NMR 与介电谱和力学谱的能力。

至于其他的变化,我们以相当大的惶恐步骤把材料形变的描述从一维变成三维。或许这样做的主要动力是为了简化以前版本中拉伸性质和剪切性质之间关系式的相当复杂的解释。在可能的情况下,现在我们在几个章节中使用了双下标变量。然而,我们避开了可能更适合高级教程的非线性应变理论。

在一本篇幅不长且花费不大的引入性教材中适当的选择取舍材料总是一个困难的任务。由于上述课题的讨论和黏弹性唯象学的稍微扩展的论述,我们认为删除关于化学应力松弛的章节是适当的。适得其所,这个课题的讨论已经包含在名为“聚合物的转变与松弛”的一章中,并且当然,包括在这一章的末尾的几个习题中。

阿克洛尼斯教授未能参加第三版的准备工作,但是,正如第二版时沈教授的情况,他的影响是显而易见的。我们非常乐于向他致谢。

许多个人和组织参与了第三版的编撰工作。我们感谢詹尼弗·茱蒂夫人(Ms. Jennifer Chudy)和阿尔文·阿尔塔米拉诺先生(Mr.

Alvin A Altamirano)在数据录入和公式编辑上所做的帮助。感谢马克·波里克斯博士(Dr. Mark Poliks)、劳·麦德森博士(Dr. Lou Madsen)以及马歇尔·乌兹教授(Prof. Marcel Utz)严格地审阅了NMR部分,感谢安东尼奥·塞雷多先生(Mr. Antonio Senador)核对了部分习题解以及杰拉尔德·林先生(Mr. Gerald Ling)为向经典出版物作者复制图表引用许可这一挑战性的任务提供了帮助。我们特别要感谢我们的爱人 Maripaz N. Shaw 和 Carol B. MacKnight 在这个艰难又漫长的项目中表现出极大的耐心。

当然,书中的错误由作者自己负责。希望我们至少已经发现并纠正了第二版中的某些错误(其中许多错误由朋友们和同事们指出),并且在第三版中避免引入过多的新错误。

M. T. Shaw W. J. MacKnight
2004 年 12 月

第一版前言

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。从大量的聚合物可作为工程塑料,以及更多的可用作弹性体这一观点来看,就不难理解把这一课题倍加强调的理由了。聚合物的力学性能对时间和温度的依赖关系和金属等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又非常复杂的课题。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性质,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。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。这些结构是太复杂了,以致即使对它们有足够详细的了解,也不适于作数学分析,更何况一般来说,人们对此知道得不够详细。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章参考资料)。尤其是费理(Ferry)教授的著作有一个透彻而全面的阐述。因此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”一词中,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掌握的。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,最好还要提醒读者哪些内容本文未曾涉及。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、融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·乔依斯的《菲内根的觉醒》*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。乔依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《菲内根的觉醒》这部巨著提供一把万能钥匙。适当的利用这把万能钥匙将打开那十分难懂的杰作的大门。我们的目的就是为分子黏弹性方面的文献提供一把同样的万能钥匙。我们究竟能取得多少成功,必须留待读者们来评判。

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

* 詹姆斯·乔伊斯(James Joyes, 1882—1941),英国作家,是20世纪颓废文学的典型代表。《菲内根的觉醒》(Finnegan's wake, 1939年)是乔依斯的最后一部小说,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,写的十分难懂,被认为是“无法理解的咒文”。

——译者注

Jockson)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完全不出现错误。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。

J. J. Aklonic W. J. MacKnight 沈明琦

第二版前言

在《聚合物黏弹性引论》第一版问世以来的十年里,我们注意到了许多重要的科学发展。我们也经受了由于沈明琦教授去世所带来的个人悲痛。

在这些重要发展中,有一种称为蛇形理论的研究远程松弛运动的新方法,以及对橡胶弹性的动力学理论的更进一步的阐明。在第二版中,我们试图在与这部作为引论的著作相一致的水平上介绍这些发展的某些内容。我们还增加了有关介电松弛的全新的章节,该技术现在广泛地用于研究极性聚合物的分子运动。最后,我们试图加强并澄清其他几章,以及消除由同事和学生给我们指出的在第一版中的某些错误或不一致的地方。

如同许多珍惜沈教授的友谊并尊敬他的科学的超凡的能力的人一样,我们两人对沈教授的过早地逝世感到深深地惋惜。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聚合等各个领域作出了重要而最新的贡献,这些内容只是一小部分。在第二版的准备中我们已伤心地失去了与他的合作,但是我们感到他的影响仍清楚的保持着,并为此而感到自豪。

我们应该感谢严格地审阅过本书手稿的 R. M. Neumann 博士,同时感谢为本书绘制了许多图的 Teresa M. Wilder 女士,我们也要感谢 Neumann 博士和 L. L. Chapoy 教授为本版本提供了一些新的习题。

我们重申对本书中的任何错误,无论是来自第一版的老错误还是在第二版中可能出现的新错误,我们承担全部责任。

J. J. Aklonis W. J. MacKnight
1982 年 12 月

内 容 提 要

本书为 Montgomery T. Shaw, William J. MacKnight 主编的《Introduction of Polymer Viscoelasticity》(3rd edition) 中文简体版。全书共分 7 章,主要介绍了黏弹性的研究方法、模型,影响黏弹性的因素以及其在聚合物形态转变中的作用与表现形式等内容。同时,还介绍了界面极化,热释电(TSC)高导聚合物的阻抗频谱,核磁共振(NMR)松弛技术,以及弹性体的物理松弛等前沿课题。

本书可作为航天航空领域各学科科研工作者的参考书,也可作为材料类各专业师生的教学用书。

目录

CONTENTS

第1章 引言

建议阅读	4
------------	---

第2章 黏弹性的唯象学论述

A 弹性模量	6
B 瞬变实验	14
C 动态实验	17
D 玻尔兹曼 (Boltzmann) 迭加原理	20
E 应力松弛模量与蠕变柔量之间的关系式	24
F 静态和动态性质之间的关系	24
附录1 用拉普拉斯变换把蠕变柔量和应力松弛模量 联系起来	26
附录2 波勒尔 (Borel) 定理	28
附录3 黏弹性函数测量的几何图形	29
1 轴向几何图形	29
2 旋转几何图形	34
习题	35
参考文献	37

第3章 黏弹性模型

A 力学单元	39
1 麦克斯韦(Maxwell)模型	41
2 沃格特(Voigt)模型	45
3 广义麦克斯韦模型	47
4 沃格特-凯尔文(Voigt - Kelvin)模型	49
B 松弛时间和推迟时间的分布	50

C 分子理论	52
D 柔性链模型对溶液的应用	59
E 齐姆(Zimm)修正	60
F 本体聚合物的伸长	62
G 蛇行理论	71
附录 劳斯(Rouse)矩阵的处理	74
习题	78
参考文献	80

第4章 时间—温度等效原理

A 黏弹性行为的四个区域	82
B 时间—温度迭加原理	88
C 主曲线	90
D WLF 方程	91
E 黏弹性响应的分子解释	95
习题	96
参考文献	98

第5章 无定形聚合物的转变与松弛

A 玻璃化转变的唯象学	99
B 玻璃化转变的理论	102
1 自由体积理论	102
2 热力学理论	105
3 动力学理论	109
C 影响玻璃化转变的结构参数	111
D 玻璃态的松弛	116
E 交联网络中的松弛过程	119
1 物理松弛	119
2 化学松弛过程	120
习题	122
参考文献	125

第6章 橡胶态网络的弹性

A 热力学分析	127
B 统计分析	132
1 推导	132
2 能量贡献	141
C 唯象学分析	144
D 影响橡胶弹性的因素	147
1 交联度的影响	147
2 溶胀的影响	148
3 填充剂的影响	150
4 应变诱导结晶度影响	153
附录1 聚合物链的统计学	154
附录2 聚合物链的状态方程	159
习题	160
参考文献	163

第7章 介电方法和核磁共振(NMR)方法

A 介电方法	165
1 唯象学	166
2 介电常数的分子解释	170
3 界面极化	175
4 在聚合物中的应用	176
5 实验方法	178
6 介电松弛对聚甲基丙烯酸甲酯的应用	182
7 聚合物力学松弛和介电松弛的比较	183
B 核磁共振方法	183
习题	188
参考文献	188
习题答案	190
主要符号一览表	221
CD 文件一览表	228
主题索引	230
作者索引	247

第1章 | 引 言

本书主要讨论当聚合物受到各种外力作用时聚合物呈现的响应。几乎没有例外,许多聚合物都属于称为黏弹体的物质。顾名思义,这些材料对外力的响应形式介于弹性固体和黏性液体的行为之间。为了着手讨论后面的步骤,必须以非常通用的术语描述粘弹体所受到的力的类型。

首先考虑刚性体在空间的运动。这种运动可以认为是由平动和转动组成的。如果没有力作用在该物体上,按照牛顿第一运动定律,该物体将始终保持它原有的运动状态。然而,如果一个单一的力或一组矢量总和不等于零的力作用在物体上,物体将加速,或改变其运动状态。可是还要考虑作用在物体上的力的矢量总和是零,物体无论在运动的平动分量还是转动分量方面都没有经受变化的情况。在这样的情况下,我们说物体受了应力。如果去掉刚性条件,一般说来,这些平衡力施加的结果,将使物体经受变形。如果发生了这种情况,我们说物体发生了应变。应力和应变之间的关系是我们主要关心的问题。根据作用于物体的应力和应变的类型,可以使用这些量来定义最终与物体的化学和物理结构有关的材料性质的一种新的量。这些材料性质称为模量。为明瞭固体模量的物理意义,考虑下面的简单实验。

假定我们有一块 $1/2\text{ cm} \times 1/2\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 的橡胶(例如聚异丁烯)和一块同样大小的塑料(例如聚苯乙烯)。所要进行的实验是在每一种试件下悬挂一个重量(施加的力)为 1 kg 的砝码,如图 1-1 所示。

显然,橡胶的形变将比塑料的形变大得多。利用这个实验我们可以将施加的力 F 除以长度改变 ΔL 定义为弹簧常数 k :

$$k = F/\Delta L \quad (1-1)$$

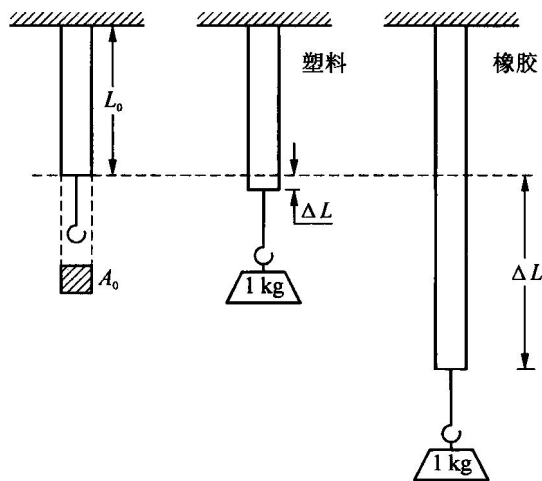


图 1-1 塑料试件橡胶试件变形的比较, 两个试件未变形的形状示于左边作为参照