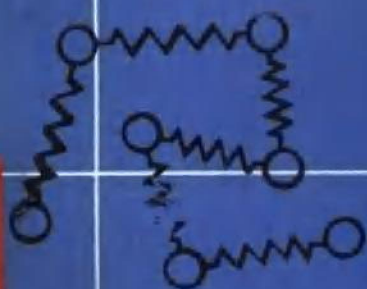


· 现代高分子科学丛书 ·

吴大诚 主编

高分子结构流变学

许元泽 著



四川教育出版社

现代高分子科学丛书

高分子结构流变学

许元泽 著

四川教育出版社

一九八八年·成都

责任编辑：胡宇红

封面设计：邱云松

版面设计：唐 瑛

现代高分子科学丛书

高分子结构流变学

四川教育出版社出版
四川省新华书店发行

(成都盐道街三号)
成都印刷一厂印刷

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 8.75 字数 210 千
1988年6月第一版 1988年6月第一次印刷

印数： 1—760册

ISBN 7-5408-0368-1/G·351

定价： 3.13元

丁41187/26

内容简介

高分子物理中的一个基本问题是：高分子物质为什么异于传统材料，表现出如此丰富多彩的流动形变特性；关于这些性质的规律及其与高分子结构关系的知识构成高分子工程和工艺技术的科学基础。

《高分子结构流变学》对这一高分子物理学和流变学中蓬勃发展的领域作了循序渐近的系统介绍。力图使读者能立足于连续介质力学和高分子物理的当代水平来理解高分子流体的流变性质，又不需要太多的预备知识。按照物理图象与定量数学形式统一、理论和实验结果统一的要求着重总结了柔性链高分子稀溶液、浓溶液和熔体的流变性质基础研究的成果。综合上述主题，书中也扼要介绍了流变测量法及其应用和聚合物本构方程的构成法及其应用，因此也是一本相对完整的聚物流变学的著作。书中介绍了200余篇有关文献包括近20篇作者等在本领域发表的研究文章。

本书可供高分子科学和工程、材料科学、力学工程等专业的研究生阅读，可为高校有关专业的教学参考书。对有兴趣于流变学和高分子科学的科研技术人员也有参考价值。

序

Herman Staudinger 是本世纪最富有独创精神的化学家之一，由于他坚韧不拔的努力，高分子化学终于在20年代后期作为一门独立学科而诞生了。尔后，愈来愈多的合成化学家、物理化学家和物理学家参加了高分子科学的研究工作，逐渐形成了包括高分子化学、物理化学和物理学的完整知识体系。在过去的半个多世纪中，出现了一代伟大的开拓者，除公认的奠基者 Staudinger 之外，其中的杰出代表还有 Carothers、Natta、Kirkwood、Kramers、Kuhn、Debye 和 Flory。今天，十分遗憾，上面提及姓名的各位大师都已谢世，他们的同龄人中，健在者也已经停止研究工作。由这些先驱所建立的高分子科学已经发展到比较完善的程度，可以称之为经典高分子科学 (Classical Polymer Science)，其内容充分反映在国内外繁多的教材和专著中。

高分子材料工业自30年代后期开始跃进，天然高分子在生命现象中的重要性，也是高分子科学发展的动力和源泉。目前，这些领域的研究并非山穷水尽；相反，仍然有许多挑战性问题摆在科学界面

前，这些问题中，有一些用经典理论并不能很好解释，甚至完全不能解释。例如，高分子物理化学中最有影响、目前仍然流行的 Flory-Huggins 晶格模型就是一种“经典”的平均场理论。借鉴于固体物理学中对临界现象和相变研究的发展历史，可以肯定，“近代”理论的兴起并取代“经典”理论是一种必然的趋势。在分子科学的其他分支领域中，也有这种趋势，只是在近代与经典理论之间的界限很难如此明确划分。或许，唯一可以肯定的仅仅是：近代高分子科学 (Modern Polymer Science) 的大厦已经破土动工。

这套丛书不可能对近代高分子科学作完整介绍，仅约请中国科学院化学研究所、生物学部、复旦大学、中国科学技术大学和成都科技大学数位中年科学家和教授执笔撰写，介绍近代高分子科学的部分主要内容，涉及到高分子流体的动力学和分子理论、高分子的断裂、天然大分子的晶体结构、高分子合金、聚合物中的孤子、高分子的分离、开环聚合与体积膨胀、高分子液晶以及高分子科学中的计算机模拟。本丛书仍然涉及到众多不同领域，作者的专业背景不尽相同，写作风格也因人而异。每位作者在各自专门领域中显然有更大的发言权，他们对于选材的取舍拥有充分的自由，主编者对此不作过多限制。值得提出的是，本丛书作者中有的自1979年

开始陆续在国外进修并学成归国，有的目前仍在海外工作，各书中介绍的基础理论和最近发展，就是他们多年来潜心研究的心得，包括一部分他们自己的最新成果。本丛书适于高分子专业及相邻学科的大学高级学生、研究生、教师以及科学工作者和工程技术人员学习参考。

在本丛书即将陆续发排付印之际，主编者愿借此机会，向具有精深学术造诣并表现友好合作精神的各位作者，向为出版丛书而付出辛勤劳动的四川教育出版社的同志，表示衷心的感谢。

当然，与其他任何书籍一样，这套丛书中的各本著作，其缺点和错误也绝不能幸免，尤其当论及一些最新结果时，论点的正确与否还有待时间的考验。但是，阅读手稿的经验使我深信，本丛书的读者从这里肯定可以更快了解到近代高分子科学中一些飞速发展的前沿。

吴大诚

1985年9月23日

作 者 序

在 高 分 子 物 理 学 中，有 关 大 分 子 及 其 凝 聚 态 的 运 动 规 律 是 在 理 论 和 实 际 应 用 中 十 分 重 要 的 方 面。20 世 纪 80 年 代 高 分 子 材 料 的 发 展 达 到 了 一 个 历 史 转 折。一 方 面，高 分 子 材 料 在 体 积 上 已 超 过 所 有 金 属 材 料 的 总 和，高 分 子 工 程 正 成 为 规 模 最 大 的 材 料 工 程；另 一 方 面，随 着 高 分 子 科 学 的 发 展，以 化 学 合 成 的 可 能 性 来 统 率 材 料 发 展 的 局 面 已 逐 渐 让 位 于 利 用 结 构 和 性 能 关 系 的 知 识 来 进 行 分 子 设 计、材 料 设 计 和 工 艺 设 计 的 新 境 界。流 变 学 作 为 研 究 高 分 子 在 外 力 作 用 下 的 形 变 和 流 动 特 性 的 科 学，在 高 分 子 工 程 和 工 艺 的 科 学 化 和 新 型 材 料 的 开 发 中 是 重 要 的 科 学 基 础。

结 构 流 变 学 又 称 微 观 流 变 学 或 分 子 流 变 学。由 于 其 中 结 构 的 考 虑 往 往 包 括 分 子、微 观 和 细 观 的 不 同 层 次，本 书 中 统 称 为 结 构 流 变 学。近 年 来 联 系 高 分 子 结 构 与 聚 合 物 流 变 性 质 的 理 论 研 究 是 流 变 学 中 有 显 著 进 展 的 方 面。在 稀 溶 液 范 围 内，高 分 子 结 构 与 流 变 性 质 的 基 本 联 系 已 经 沟 通，定 量 预 测 成 为 可 能；在 浓 体 系 中，由 于 缠 结 理 论 的 新 发 展，也 得 到 了 较 符 合 实 际 的 本 构 方 程。这 些 突 破 鼓 舞 了 许 多 新 的 努 力。大 量 的 工 作 是 结 合 聚 合 物 的 开 发，以 实 验 方 法 为 主 总 结 高 分 子 各 种 结 构 和 聚 集 状 态 对 各 种 流 变 性 质 影 响 的 规 律。在 此 我 们 应 强 调 连 续 介 质 力 学 方 法 和 微 观 物 理 本 质 的 结 合，理 论 和 实 验 的 结 合。这 也 正 是 该 发 展 中 的 领 域 近 年 来 研 究 工 作 的 主 流。本 书 着 重 于 对 柔 性 链 高 分 子 流 体 的 系 统 介 绍。不 拟 涉 及 诸 如 刚 性 链 及 液 晶 高 分 子、共 混 与 加 填 聚 合 物 流 体、生 物 高 分 子 溶 液 及 凝 胶 等 很 重 要 的 对 象，对 此 我 们 正 在 以 极 大 的 兴 趣 进 行 研 究。

近年来作者曾应邀为中国科学院、中国科技大学和石油部院校不同专业的研究生讲授高分子流变学课程。我感到高分子专业的教育往往知识重于技能，在分子这一众多学科的汇集点上，学生习惯于处处承认结果，收起了想象力和创造力的翅膀。而数理力学的学生在走出“和谐”和“理性”的狭小园地，面对五光十色而又“纷乱”的高分子世界望而却步。看来很需要一些思路清晰的书，使不同背景的学生能在知识爆炸的今天，不需太多背景知识的准备，就能迈过必要的门槛，尽快登上研究之路。

本书反映了作者等近年来在柔性链高分子稀溶液及浓体系的流变学方面的一些研究结果和心得。蒙吴大诚教授盛情相邀，不揣粗陋，在工作之余匆促就书，以期抛砖引玉之效。错误与不当之处恳请读者指正。

成稿之时，我深切感谢将我引向本研究领域的中国科学院化学研究所钱人元教授和德国亚琛技术大学力学工程系 P. Schümmmer 教授。书中介绍的研究工作前几年得到德国研究协会 (DFG) 和洪堡基金会 (AvH Stiftung) 的支持，后半段得到中国科学基金会的支持，都是分别与上述两位教授的合作项目。尤其钱人元先生多年来创导了化学所的高分子流变学研究方向。近五年来，我们有幸请到北京大学陈文芳 (C.F. Chan Man Fong) 教授为我们流变学实验室的兼职教授，使我得益匪浅，陈教授并审阅了本书全稿，提出多处指正和建议。书中也包含了实验室其他同事的劳动，没有大家的支持和帮助是不可能这本小书的。最后我必须感谢四川教育出版社的合作，由于我的时间紧张增加了出版社的工作量。

许元泽

1987年10月于中关村

目 录

序	i
作者序	5
第一章 绪论——宏观流变学基础	1
1.1 聚合物特征流动现象	1
1.2 粘弹体连续介质力学基础概念	8
1.2.1 应力的描述	9
1.2.2 运动的描述	11
1.2.3 形变的描述	13
1.2.4 形变速率的描述	17
1.3 构成本构方程的宏观方法概要	20
1.3.1 宏观物理系统的基本方程	20
1.3.2 简单流体	21
1.3.3 积分型和微分型本构方程	25
1.3.4 率型本构方程(Oldroyd方法)	27
1.3.5 各类本构方程的相互关系	32
1.3.6 从本构方程求物料函数	36
1.4 物料函数和流变测量法	42
1.4.1 简单流动	43
1.4.2 测粘流动中的物料函数	46
1.4.3 线性粘弹性	63
1.4.4 剪切流中的非线性粘弹性	81
1.4.5 拉伸流动	86
1.4.6 用复杂流动表征聚合物流体	95
参考文献	101

第二章 柔性链高分子稀溶液	105
2.1 微结构动力学方法——弹性哑铃的例子	105
2.1.1 弹性哑铃分子模型	105
2.1.2 哑铃对应力张量的贡献	108
2.1.3 弹性哑铃的本构方程	111
2.2 珠簧链 (Rouse-Zimm) 模型	112
2.2.1 模型基本物理假设	113
2.2.2 珠簧链基本方程	116
2.2.3 松弛时间谱——正则坐标变换	118
2.2.4 聚合物对应力张量的贡献	119
2.2.5 本构方程	120
2.3 珠簧链模型的物料函数及其和实验的比较	122
2.3.1 Rouse-Zimm 模型的物料函数	122
2.3.2 本征值函数	125
2.3.3 流变性质解析表达式	129
2.3.3.1 特性粘数	130
2.3.3.2 Flory 普适常数	131
2.3.3.3 法向应力系数	133
2.3.3.4 柔量	134
2.3.3.5 最大松弛时间	136
2.3.4 链段参数的估算	139
2.3.4.1 Θ 条件下的链段参数	139
2.3.4.2 非 Θ 条件下链段常数的确定	140
2.3.5 实用化珠簧链模型及其与实验结果的对照 ...	150
2.3.5.1 用可测结构参数表示的流变性质	150
2.3.5.2 对稀溶液平衡性质的预测	150
2.3.5.3 动态力学性质	156
2.3.6 小结	164
2.4 高分子稀溶液结构流变模型的进一步发展	164

2.4.1	Rouse-Zimm模型的局限性	164
2.4.2	高频特性的改善——内粘性理论	165
2.4.3	高分子稀溶液剪切变稀的物理解释	169
2.4.4	带介质滑移的Rouse-Zimm模型(SRZ模型)	175
	参考文献	185
第三章	高分子浓溶液和熔体	190
3.1	从稀溶液到浓体系	190
3.1.1	高分子溶液结构状态随浓度的变化	190
3.1.2	流变性质随浓度的变化	194
3.1.2.1	粘度随浓度的变化	194
3.1.2.2	非缠结溶液的结构流变模型	196
3.1.2.3	线性粘弹性的变化	197
3.1.2.4	溶剂的影响	199
3.1.2.5	熔体粘度的温度依赖性	200
3.1.2.6	非线性粘弹性行为	201
3.2	网络模型	203
3.2.1	基本物理模型	204
3.2.1.1	橡胶弹性理论的假设	204
3.2.1.2	形变自由能的计算	204
3.2.1.3	瞬时交联点的浓度	207
3.2.2	本构方程和物料函数	208
3.2.3	网络模型的进一步发展	210
3.2.3.1	Carreau B模型	210
3.2.3.2	Kaye模型	211
3.2.3.3	Yamamoto理论	211
3.2.3.4	Tanner-Simmons网络断裂模型	212
3.2.3.5	非仿射的网络模型	212
3.2.3.6	从网络模型到K-BKZ类型方程	214
3.3	蠕虫模型	215

3.3.1 缠结高分子的模型化	216
3.3.1.1 缠结高分子流动的管式蠕动概念	216
3.3.1.2 松弛时间和粘度——标度理论的估算 ...	217
3.3.2 Doi-Edwards 模型	221
3.3.2.1 形变和流动中的简化链运动	221
3.3.2.2 本构方程	223
3.3.3 物料函数及其与实验的比较	226
3.3.4 Doi-Edwards 理论的初步评价	234
参考文献	237
符号索引 (一)	242
符号索引 (二)	254
符号索引 (三)	261
名词索引	263

第一章 绪论——宏观流变学基础

1.1 聚合物特征流动现象

所有教科书上都写道：流变学是关于物质流动和形变的科学。但是关于粘性流体和弹性固体的力学发展已久，可以追溯到300年前牛顿和虎克的工作。流变学之所以在半世纪前应运而生并得到蓬勃发展，是因为现代工业与工程技术所接触的大量物质和发现的越来越多的自然界物质既非虎克固体又非牛顿流体，它们在外力作用下呈现奇特而复杂的形变和流动特性。因此流变学是研究复杂流变性物质的科学，其中最大的一类就是高分子物质。

下面我们以一些最简单的实验来举例说明高分子流体与牛顿流体的定性差别。(1-2)

(1) 管流与剪切变稀现象

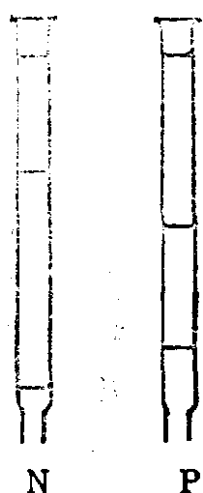


图1.1 管流中剪稀现象的演示

图1.1所示垂直双管中分别放置牛顿流体(N)，例如甘油的水溶液，和高分子溶液(P)，例如聚丙烯酰胺水溶液。 t_1 时液面相平。打开下阀使流体流出。 t_2 时P流得较快，液面低于N，但当管中只剩下少量液体的 t_3 时，N液面低于P，并且先流空。这现象的解释是：高液位的高剪切应力下高分子溶液由于剪切变稀，粘度变得比N小，液面下降较快。但随着液面下降，剪切力变小，使P的粘度超过N，下降变慢，最后反

而迟流完。

(2) 爬杆现象和法向应力

上述流体分别放在烧杯中，以杆插入并旋转，如图1.2所示。受离心力作用，流体 N 液面向内凹，但对流体 P ，液面却呈凸起形，顺着旋转杆往上爬。这种爬杆现象也称为魏森伯(Weissenberg)效应。(1)若将流体 P 置于两个圆盘间，当下盘旋转时，上盘受到一个向上的推力，这个力与流动平面垂直(法向)，称为法向应力。(图1.2b)魏森伯效应是一种法向应力效应。若在上盘的不同直径处插一系列细管(图1.2c)，流体受剪切时，位于中间的细管的液面高于周围，这反映了法向应力的分布情况。初学者往往觉得法向应力效果难以捉摸，这里介绍一个有用的直观理解，即流线总倾向于缩短。在旋转时流线呈一组同心圆，在剪切场中它们被拉伸了，总是象橡皮圈似的倾向于缩短。流线缩短产生的

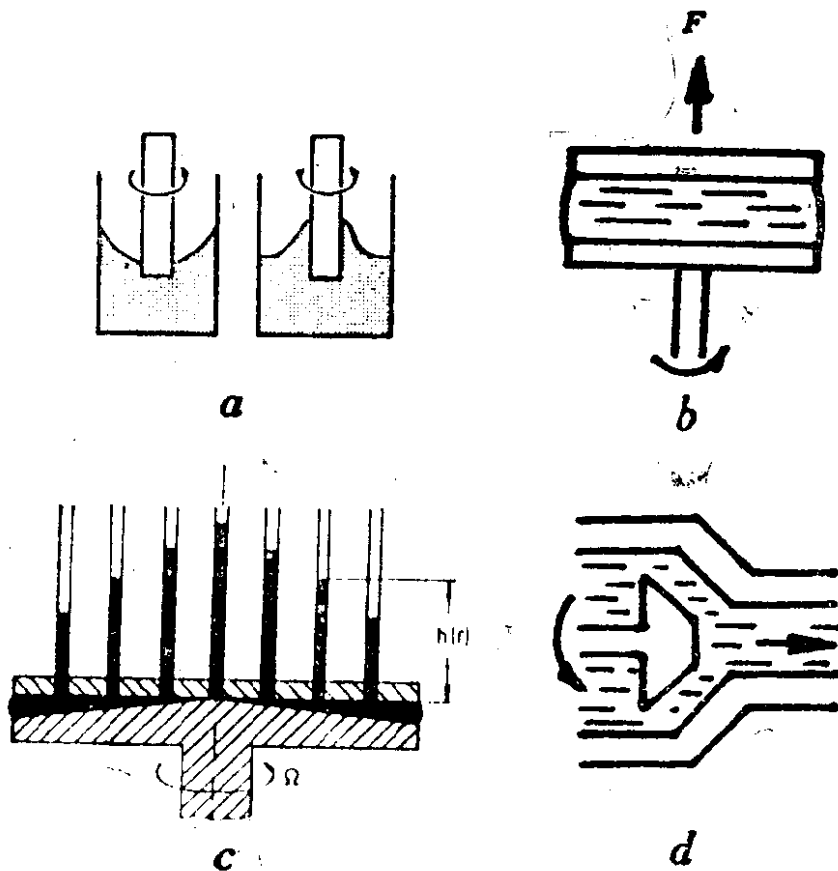


图1.2 魏森伯效应和法向应力的表现

横向力就是法向应力。基于此不难理解上述三种现象。由此我们甚至还可以设计一种泵，如图1.2d所示。它的输运方向与普通离心泵正好相反。

(3) 孔压误差(3)

在管流或狭缝流道中如图1.3安置两个压力传感器。对牛顿流

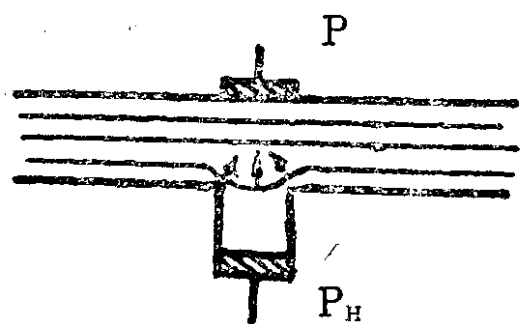


图1.3 孔压误差的图示

体 $P = P_H$ ，对粘弹流体则有 $P_H < P$ 。该效应使得传统流体力学中所采用的在流道中从测点引出管子测压的方法有显著误差，因此称为孔压误差。该效应可理解为：由于孔上方流线下凹，粘弹流体有流线收缩从孔中拉出的倾向而产生向上合力，该力与液压相抵使 P_H 值减小，因此这也是法向应力效应的结果，后来被用来测定法向应力差。

向而产生向上合力，该力与液压相抵使 P_H 值减小，因此这也是法向应力效应的结果，后来被用来测定法向应力差。

(4) 同心套管轴向流和弯曲狭缝流

在图1.4a所示的套管中，由于内外管的曲率不同，对粘弹流体 $P_A > P_B$ 。以后我们将知道，这是第二法向应力差的效果。对牛顿流体 $P_A = P_B$ 。如果流体沿着曲率方向流动，如图1.4b所示，则外壁压力将小于内壁，可以想象这是流线倾向于缩短的结果。因此，这是第一法向应力差的效果，也被用来测定法向应力差。(4)

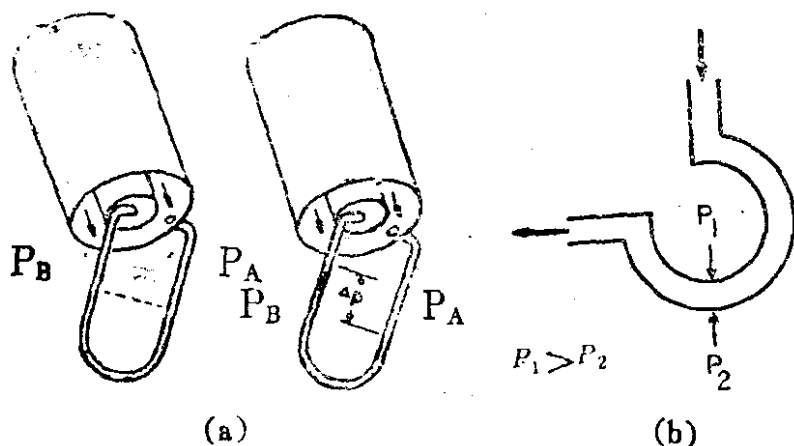


图1.4 同心套管轴向流(a)和弯曲缝流(b)

(5) 各种次级流动

在图1.5所示的各种流场中，在作为主要的旋转流或轴流上叠加了一个附带的流动称为次级流动。对牛顿流体，旋转时的离心力是产生次级流动的原因。而聚物流体中次级流动往往采取相反的方向。考虑到法向应力差引起的流线缩短的效应，图a—c的次级流动图象就变得可以理解。图d中椭圆管中次级流动是由管壁曲率不等引起第二法向应力差造成的，类似图1.4a中的情况。

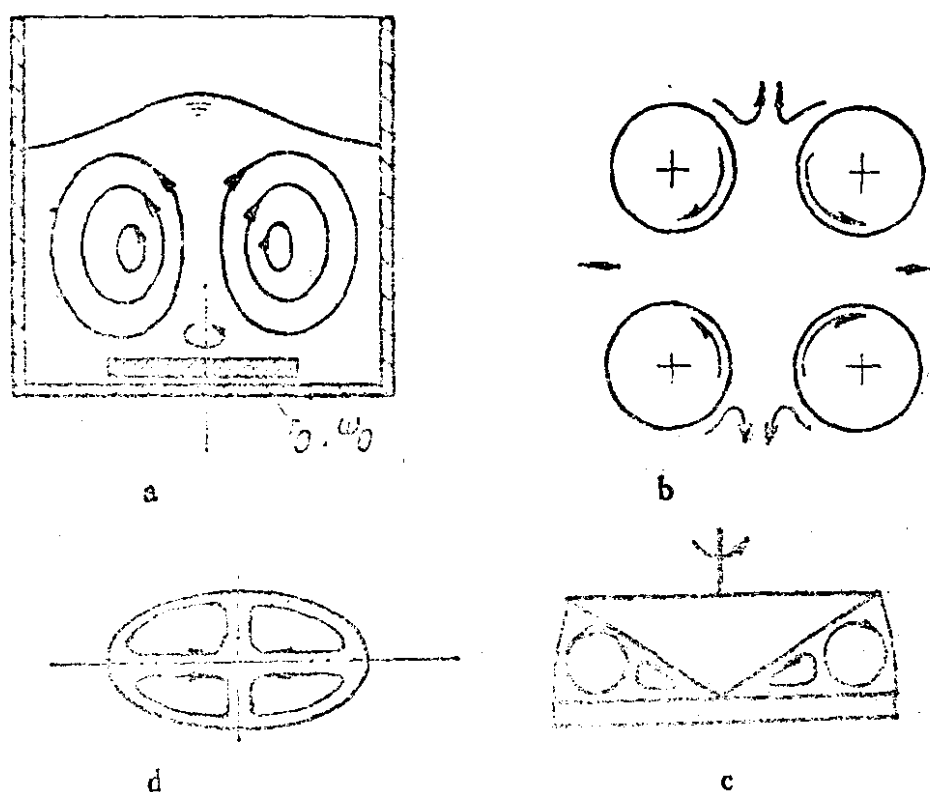


图1.5 各种因惯性和弹性引起的次级流动

(6) 挤出胀大和弹性回复

挤出物直径和挤出口直径之比 B 称为挤出胀大比。对牛顿流体，它依赖于雷诺数，其值约在0.88—1.12之间。而对高分子熔体或浓溶液， B 值大得多，称为Barus效应。尤其对短喷嘴， B 可超过10，表现出要恢复进入收缩口前形状的倾向。当突然停止挤出，并剪断挤出物，挤出物发生回缩（图1.6）。可称为