

高分子结构流变学的进展

I. 非缠结柔性链高分子溶液

许元泽

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 高分子结构流变学研究流变性质与长链高分子结构的关系。本文总结了非缠结的柔性链高分子稀溶液与亚浓溶液的结构流变学理论的基本方法与线索、新近的结果和前沿问题。着重介绍微结构动力学方法和标度理论概念。指出珠簧链模型抓住了无规线团长链分子的自相似本质, 构成本领域理论发展的主流和进一步发展的基础。在稀溶液范围它能从分子结构解释和预测基本流变性能, 具有实用意义。

关键词 结构流变学、高分子稀溶液与亚浓溶液、微结构动力学、珠簧链模型、标度理论

一、流变学中鼎立的三足

高分子物质异于传统材料, 表现出丰富而独特的流动形变特性。例如: 粘度剪切变稀; 在剪切流中流线总倾向于缩短, 即有横向推力, 称为法向应力效应; 异常高的拉伸粘度与剪切粘度比; 各种粘弹性响应; 各种次级流动和触变性等。关于这些性质的规律是流变学的研究对象。

如果我们要问, 为什么长链高分子表现出这些特性, 能否与大分子的结构与相互作用联系起来并得到本质的物理理解? 这就是结构流变学的任务。

结构流变学

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原子分子尺度($\text{\AA}$), 微观(亚微米)和细观(微米以上)的不同层次, 一些“分子模型”中往往包含布朗运动与流体力学相互作用的悬浮体假设, 不妨统称为结构流变学。它是流变学中的物理部分, 它与一般分子动力学的区别是它不但要解决大分子的运动, 还要解决微观分子运动与宏观流变性质的联系。在作者新近著作中有较详细介绍^[1]。本文是一个提

纲式的总结, 强调了基本思想线索。

大家知道, 流变学中三足鼎立的不可分割的组成部分是连续介质力学^[2]、流变测量学和结构流变学。高分子结构流变学近年来有较大发展与前二者的发展是密切联系的。

连续介质力学

连续介质力学从一些公理性的原理出发, 确定描写连续介质的力学量, 然后再对本构方程提出大致的形式与限制性的框架。我们可择要归结以下几点: (1) 用应力张量描写介质内受力状态, 用运动学张量如应变和应变速率来描述物质内部的形变。(2) 设连续介质中某点的应力是由其周围无限小区域的形变历史单值地决定并且不随观察参考系的选择而改变客观性, 这样的流体称为简单流体。由此, 流体的性质可用微分方程或积分方程的形式表达的本构关系来描述。

(3) 为研究大形变中非线性粘弹性行为, Oldroyd指出, 在随物质一起流动和形变的坐标系中力学本构关系本是简单的, 他并建立了从随动坐标系到空间坐标系的变换规则, 这样建立的方程具备客观性。由于包含应力的时间导数, 称为率型的。微分型、积分型和率型三类方程是相通的。前者是后二

者在弱记忆范围的近似。

用唯象方法建立的宏观本构方程中参数的物理意义并不清楚。各种方程孰优孰劣还要从实验中针对特定对象来检验,这样其普适性往往不清楚,我们从普遍的理性的出发点又陷入局部的经验,这是许多流变学者转而研究结构流变学的重要原因,即希望从物质的物理本质出发找到普适的、其参数有明确物理意义的本构方程。

流变测量学

流变测量学的任务有两个方面:(1)建立难以直接测量的物质内部应力应变状态与直接测定的边界量(扭矩、压力、转速、流量等)联系的数学关系,为此要选择简单流动方式(剪切或拉伸),并且确定形变的历史(例如定速率的稳态、正弦振动的动态和速率台阶式跃变的瞬态方式)。此时物质的响应特性就可直接测定。它们一般不是常数,而是由物料的本性决定的函数,因此称物料函数。例如在稳态剪切流中有粘度函数和第一、第二法向应力函数。通过形变方式和形变历史的组合,这样的物料函数有30多个^{[1,1-4]节}。(2)在技术上实现物料函数的测量,并且从可控结构试样的测量来总结流变性质与大分子结构的关系。实验归纳得到的最重要结论是:长链高分子的化学结构对物料函数的形式很少直接影响,起关键作用的是大分子的长链结构特点,如分子量与分子量分布,链的刚性,支化和交联,以及在浓

体系中链的缠结等等。

二、高分子稀溶液

柔性链高分子稀溶液的结构流变学模型是以珠簧链模型为主线索的。先驱的工作由Rouse(1953)与Zimm(1956)进行的。他们采用了现在称为微结构动力学(Kinetic Theory)的方法^[4]。

微结构动力学

微结构动力学的方法可以简明地以弹性哑铃的例子来解释。柔性高分子链如同无规行走链,在平衡态服从高斯分布。由于形变时构象熵减小,产生回复到平衡态的熵弹性。其弹性力近似与形变成正比,类似虎克定律,因此熵弹性抽象为虎克弹簧。而大分子在溶剂中的运动受到粘滞力,象刚性球在粘性介质中的运动,符合Stokes定律。这样就组成了弹性哑铃,如图1所示。该哑铃在介质中还受到布朗运动力。再通过假定分子构象变化是连续的,符合连续性方程,就得到哑铃模型的扩散方程。扩散方程的求解是动力学理论的关键步骤。但这里一切都是微观的运动,没有同宏观的应力、应变等连续介质力学量联系。这就要通过统计来计算弹性张力对应力的贡献,扩散方程与应力表达式的结合就可得到本构方式。这一理论的结构示意于图1。

弹性哑铃模型可以导得Oldroyd B模

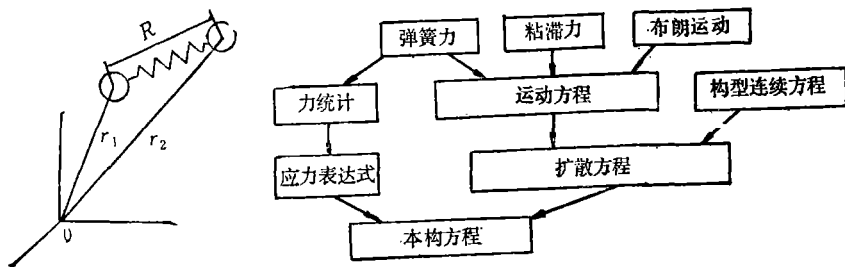


图1 弹性哑铃模型及其理论结构

型,其最大缺点是只有一个松弛时间,与实际高分子的粘弹性响应相距甚大。因为它将柔姿万千的高分子简化为一弹簧,保留了熵弹性却忽略了大量分子内的自由度。下面讨论这些自由度的来源。

高分子链的自相似性

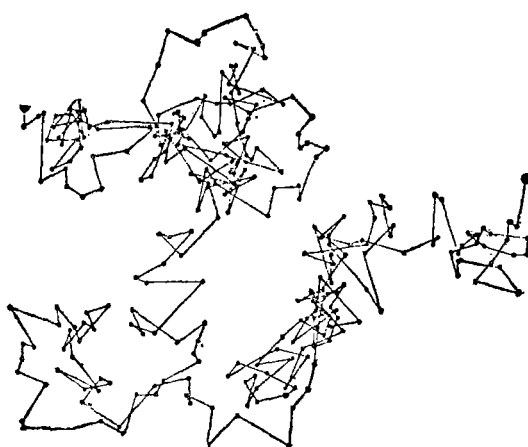
高分子链的自相似性是柔性长链高分子的更重要特点,简单地说即高分子链的局部形状与整体形状是相似的,这一特性又称为标度不变性。标度(Scaling)就是我们去衡量事物的空间或时间尺度,当这种尺度改变时其基本物理性质不变,则称为物质不变性。基于此概念发展出高分子的标度理论和重态化群理论等数学方法,对高分子物理产生全面深远的影响,也包括分子动力学^[4,5],我们后面还将讨论。

Rouse 在30多年前虽然没有明确提出自相似的概念,但他天才地应用了这一点。他提出了统计链段的概念,每一链段由于熵弹性可抽象为一弹簧,整个分子链就成为一根由许多这样弹簧串联起来的珠链,如图2所示。图中a是一个二维无规行走模型,它可以是粒子布朗运动轨迹,也常用来表示高分子链。但如果我们考虑了自相似特点,每一步中也是一个无规分布图形。考虑到范围越小,分子运动频率越高,高分子链段以极大的概率处于最可几的蜷曲状态,这样图2b的模型更符合实际。这样的图形用珠簧链来描述是有坚实的物理基础的。

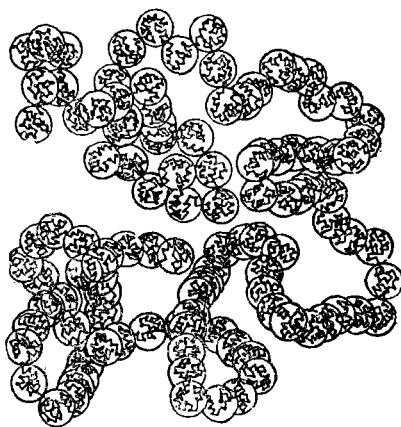
Rouse-Zimm模型

Rouse-Zimm模型的理论方法基本类似于弹性哑铃模型,其改进主要有两点:

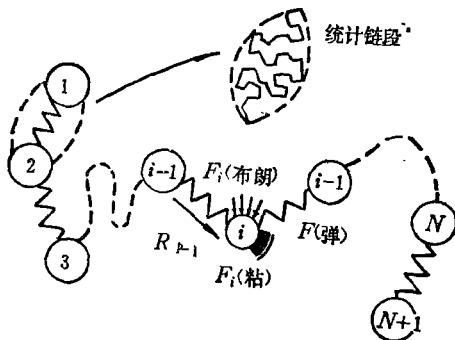
(1) 各珠的运动方程是缔合的,经过正则变换可以线性化,这样,高分子链的运动由一组松弛时间决定。(2) 其他链段的存在对速度场的干扰可以用流体力学相互作用的Oseen形式表示,它只影响松弛时间谱的位置。由这样的模型我们就得到一个积分型的本构方程:



(a)



(b)



(c)

图2 无规线团高分子的模型化

$$S = \underbrace{-PI}_{\text{各向同性压力}} + \underbrace{2\eta_s D}_{\text{溶剂贡献}} + \underbrace{\int_{-\infty}^t M(t-t') G(t,t') dt}_{\text{高分子贡献}}$$

式中 S 为应力张量, I 为单位张量, η_s 为溶剂粘度, D 为应变速率张量, $M(t-t')$ 称为记忆函数, G 为形变历史。这种方程形式也可以从连续力学加适当的假设导出。但是, 现在记忆函数中的参数都具有确切的物理意义了。

R-Z模型的主要结果

R-Z模型的主要结果^{[6][1,第2条]}可概括如下: (1) 松弛时间谱的本征值计算表明, 当链段数大于10时, 粘度、第一法向压力差与最大松弛时间等与分子量的关系都符合标度律, 这转折点相当于分子量为1.3万。在此分子量以上得到各种流变性质的解析表达式。例如: Mark-Houwink 方程 $[\eta] = KM^a$ 。

(2) 对非聚电解质柔性高分子溶液, 当 $M > 1.3 \times 10^4$ 时, 成立经验关系: $\log(K_0/K) = 4 \left(a - \frac{1}{2} \right)$ 。式中, K 、 a 都是 M-H

方程的参数。由此可估算链段的分子量 M , 约为 1.3×10^3 。在 θ 条件均方根链段直径约为 $20 \text{ \AA}$, 由此可得到各种流变性质的表达式, 其中只有代表刚性的参数 K_0 , 溶剂能力 a 和分子量 M 。方程中没有模型调节参数, 这样 R-Z 模型成为实用化, 建立了流变性质与分子结构参数及流变性质之间的关系。

(3) 理论指出链段的扩张等价于流体力学相互作用, 并确定 Flory-Fox 普适常数 $\Phi_0 = 2.82 \times 10^{23}$ 。这就沟通了动力学性质与热力学性质。在分子统计热力学基础的双参数理论中^[7], 两个基本参数是扩张因子和 θ 条件下均方末端距 $\bar{h}_0$, 与动力学理论是一致的。上述模型在低速直至平衡态行为和线性粘弹性行为等方面得到广泛成功, 展示

了用一种较简单的物理图象来进行描述是近似可行的。这就是将分子量及其分布的影响用链段数 N 表示, 溶剂能力或排除体积效应体现在流体力学相互作用因子 h^* 中。其他链段结构特点都用无扰常数 K_0 反映, 这样的结构模型在低速率下尚未受到实质性的挑战。不过在高速剪切场中不管是高频振动还是稳态剪切的响应特征都显著偏离实验结果。

内粘性理论

内粘性理论是针对现有理论的不足, 为改善高频特性提出的^[8]。在珠簧链模型中认为珠间只有熵弹性力, 这无意假设了分子构象的回复是瞬时的, 其实链构象的改变要克服内旋转位垒和周围介质分子的阻滞, 因此阻碍回复的力是一种粘性阻力。内粘性对各种运动模式贡献不同, 越小范围的运动贡献越大, 分子链显得越刚性。这在物理上也是合理的。考虑内粘性后, 高频响应特性符合实验甚好。

高分子稀溶液剪切变稀的原因

高分子稀溶液剪切变稀的原因是30多年来一直困惑着高分子物理学家的问題, 至今还没有结论性的答案, 许多因素都可能造成剪切变稀的效果, 但它们不见得是真实的原因。例如内粘性引起剪切变稀的切速率比实际发生剪切变稀的速率范围高2~3个数量级。又如分子有限拉伸性, 即由于剪切引起分子拉伸偏离高斯分布, 造成粘度下降的假设, 在详细考察后也可排除, 因为在剪切场中分子即形变又旋转形变并不大。但是如认为在剪切场中高分子线团旋转从而轮番受到拉伸压缩, 完全类同动态振动的响应特性, 则应该有 $\eta(\dot{\gamma}) = \eta(\omega) |_{\dot{\gamma}=\omega}$, 实验结果是前者更大, 稳态剪切中的流动双折射随切速率增加与振动时随频率减小的趋势不同。因此简单的振动类比的观念也是片面的。目前比较公认的看法是剪切场使大分子构象变化, 改变了流体力学相互作用。原始 Zimm 模型

中采用Oseen 张量的各向同性平均形式,但实际上随着切速率改变,Oseen 张量变为各向异性。但是这种考虑的数学处理很复杂^[9],近来进行着用数值法求解的努力^[3]。

作者等曾指出^{[1][10]},这种流体力学相互作用的各向异性化也可以等价地用分子周围介质与整个宏观介质的运动之间存在某种运动学滑移,或称为形变的非仿射性来表示,即将复杂的分子形变引起的各向异性流体力学相互作用等价于在与宏观介质的某种滑移坐标系中简单地考虑各向同性流体力学相互作用。这种方法使我们可以简单地搬用Zimm本征值函数,大大简化了理论的数学。

带介质滑移的R-Z模型

带介质滑移的R-Z模型就是这样考虑从而得到本构方程。它与实验的符合相当好,在引入一个普适经验式作为滑移分子的速率依赖性以后就可以从特性粘数预测大形变中的各种物料函数。不过也应该指出,这一途径具有唯象性质,更严格的物理理论应具体考虑剪切场中构象函数的具体变化,这方面的进展还较少。应该指出,在文献中对现有模型的修正还很多,如刚性连结、各向异性阻力系数等等^[3],从唯象角度都是可以的,但作为物理学理论,注意物理图象的正确是重要的。

三、高分子亚浓溶液

亚浓溶液

亚浓溶液是指稀溶液中孤立地存在的无规线团分子随浓度增高,开始互相接触,并发生一定程度的覆盖,这时溶液就成为亚浓(Semidilute)溶液。稀溶液转变为亚浓溶液的浓度称为接触浓度,de Gennes^[4]基于标度理论提出接触浓度的估算公式: $C^* \sim$

$N^{1-3\nu}$,其中对 θ 溶剂, $\nu = \frac{1}{2}$,在良溶剂中

$\nu = \frac{3}{5}$ 。对一般分子量在 $10^5 \sim 10^6$ 的高分子,其 C^* 值在 $10^2 \sim 10^3$ ppm之间,因此是实用中重要的浓度范围。在 C^* 以上高分子链的相互穿越交叠加剧,最后达到这样的程度,使溶液成为各处链段大致密度均匀的缠结网,这一浓度称为缠结浓度。在亚浓溶液中我们忽略分子间的缠结,此时高分子间的相互作用最主要的效应是引起无规线团的收缩。收缩效应的解释是,线团内链段受到的排除体积效应由于受到周围分子链段的介入而等价地减弱。该效应可更定量地解释为“屏蔽效应”,使分子链的相关长度缩短,这很象空间电荷场中加入电荷引起的屏蔽效应,因而得名。屏蔽效应使分子链更紧缩了。按标度理论,在亚浓范围,分子的均方末端距 $\bar{r}^2 \propto Na^2\phi^{-1/4}$ 。其中 ϕ 为体积分数^[4]。该结果也可从串滴(Blab)模型得到。串滴模型将高分子链视为一串尺寸为相关长度的“滴”,滴中的链不与其他分子链相互作用,只有溶剂排除体积效应起作用,即滴中为溶胀链段。串滴的分布仍服从高斯分布。滴的密度处处大致相等,该概念与良溶剂中稀溶液珠簧链模型有异曲同工之妙。不过这里浓度的增加归结为滴的尺寸即相关长度的减小^[4]。

非缠结的亚浓溶液结构流变模型

非缠结的亚浓溶液结构流变模型由Wang和Zimm在十多年前创立^[11]。他们基于外分子链段的存在改变了屏蔽长度,因而改变了流体力学相互作用,修正Oseen张量的平均式,然后按R-Z模型同样的处理方法发现松弛时间谱由Zimm型转为接近Rouse型。这里应说明,这一变化并不说明流体力学相互作用的消失,只是由于外链段加入,分子内速度场与分子外速度场的区别小了,也不象稀溶液中Rouse链更扩张,这里分子尺寸更缩小了。Wang和Zimm的理论正确预测了半稀溶液的粘弹性。这方面的基于标

度理论的结构流变模型还有待进行。但我们已看到,在未发生缠结这一新的相互作用本质之前,结构流变学理论可以在珠簧链模型基础上改进。

标度理论方法

标度理论方法对于动力学现象在一定程度上也是适用的^[5]。它可以用非常简便的步骤得到有价值的结果,十分富有启发性。这里举两例说明之。(1)最大松弛时间:在稀溶液中我们设松弛时间与溶剂粘度 η_s ,热运动能量 kT ,链段尺寸 b 和链状分子聚合度 N 有关,则:

$$\tau \sim \eta_s^a (kT)^b b^v N^v$$

通过量纲分析(即方程两边两量纲相等)可得松弛时间 τ :

$$\tau = \frac{\eta_s b^3}{kT} f(N)$$

若取 λ 个单体变为一个单元,则分子链有 N/λ 个单元。设在此变换中 τ 值不变,即 τ 符合标度不变性,则有:

$$\frac{\eta_s b^3}{kT} f(N) = \frac{\eta_s b^3 \lambda^{3v}}{kT} f(N/\lambda)$$

因此 $f(N) = \lambda^{3v} f(N/\lambda)$ 。该式要对任意 λ 适用,则 $f(N) \propto N^{3v}$ 。由此得到

$$\tau \propto \frac{\eta_s (N^v b)^3}{kT} \propto \frac{\eta_s R_g^3}{kT}$$

此处旋转半径 $R_g = N^v a$ 。对于Zimm场合 $v = 0.5$ 。Rouse场合 $v = 1$ 。(2)同理,也可得到扩散系数 $D \propto \frac{kT}{\eta_s b} N^{-v} \propto \frac{kT}{\eta_s R_g}$ 。注意上

面推导中使用了自相似性,即 $N \rightarrow N/\lambda$, $b \rightarrow b\lambda^v$,与 $R_g \propto N^v$ 一致。

上述结果同前面微结构动力学方法推导的结果是一致的,也可以用计算机模拟来验证^{〔12〕}。

参考文献

- 〔1〕 许元泽著“高分子结构流变学”,第二章,四川教育出版社,1988.
- 〔2〕 陈文芳著“非牛顿流体力学”,科学出版社,1984.
- 〔3〕 Birb, R. B., H. Hassager, R. C. Armstrong, and C. F. Curtiss, “Dynamics of Polymeric Liquids”, vol. 2, John Wiley & Sons Inc. Second Edition, 1986.
- 〔4〕 de Gennes, P. E., “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell Univ. Press, 1979.
- 〔5〕 Doi, M., S. F. Edwards, “The Theory of Polymer Dynamics”, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- 〔6〕 Hsü, Y. T. (许元泽), and P. Schmitter, *Rheol. Acta*, 1983, 22, 12.
- 〔7〕 Yamakawa, H., “Modern Theory of Dilute Polymer Solutions”, Harper and Row, New York, 1971.
- 〔8〕 Cerf, R., *J. Phys. Radium*, 1958, 19, 122;
Cerf, R., *Adv. Polymer Sci.*, 1959, 1, 382.
- 〔9〕 Fixman, M., *J. Chem. Phys.*, 1966, 45, 793.
- 〔10〕 Hsü, Y. T. (许元泽) and P. Schmitter, *Rheol. Acta*, 1983, 22, 348.
- 〔11〕 Wang, F. W., and B. H. Zimm, *J. Polym. Sci. (phys.)*, 1974, 12, 1619.
- 〔12〕 Ceperley, D., M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz, *Phys. Rev. Lett.*, 1978, 41, 313;
Macromolecules, 1981, 14, 1472.

Developments of Polymer Structural Rheology

I. Polymer Solutions Non-Entangled of Flexible Chain

Xu Yuanze

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Summary The polymer structural rheology studies the relations of rheological properties with long chain structure of polymers. The basic approach—

(下转第63页)

目前系、所至少在下列10个学科领域,正进行着较系统和有成效的研究,并已初步获得国内外同行专家、学者的好评。至于其他应用性开发的题目,则甚多。

1. 阳离子聚合;
2. 阴离子聚合;
3. 配位阴离子聚合;
4. 高分子感光材料;
5. 高分子合金和形态学;
6. 高聚物的结构和性能;
7. 高聚物的流变学;
8. 橡胶加工和塑料制品;
9. 碳纤维和复合材料;
10. 聚合反应工程。

至目前为止,系、所承接部委以上的国家科研项目56个,其中“七五”攻关项目7个,与企业签订科技合同60余项,科研经费每年达150万元以上,1988年超过302万元,1981年以来科研经费总额约1200余万元,尚不计每年研究生的科研拨款经费在内。此外,10年来荣获各种科研成果奖47项,其中国家三等发明奖2项,发明专利3项,省、市、自治区奖27项,部委奖16项。

随着教学活动和科研工作的深入开展,系、所全体师生在论著方面也取得较好成绩。自从1981年以来,他们在国外或国内一

级刊物上发表的论文约90篇,在二、三级杂志上发表的更多;出版专著13种,译著14种,各类教材24种,从而为学校取得了一定荣誉,同时也提高了系、所的知名度。

近年来系、所教师积极参加了国内外学术活动;主办了国际学术会议3次,国内学术会议2次,国外来本学科进修、合作科研的33人次。此外,先后有数十名日、美、英、法、联邦德国、加拿大、苏联、罗马尼亚、匈牙利、保加利亚、捷克斯洛伐克和澳大利亚等国的著名专家和学者,如鹤田、Kennedy、Morton、Sigwalt、Vogl等应邀来访、讲学和参观。

30年来,系、所已培养出各类本科生约2800名,硕士学位研究生80余名,博士学位研究生1名。他们中很多人在全国各地的不同工作岗位上担负着各级领导职务或成为技术骨干力量,大多数毕业生在事业上都有所作为。

尽管我系、所已取得上述初步成绩,然而,这仅仅是开始,道路还遥远,何况与国内兄弟院校的有关系、所相比尚有一定差距;与国内外著名的高等学府比较,则差距更大。兼之我系、所去年7月已被评为全国两个高分子材料重点学科之一,更应再接再厉,不断进取,为深化教学改革和发展科研事业作出更多贡献。

(上接第23页)

ches, new results as well as the frontier problems are reviewed with emphasis on the kinetic theory and scaling concepts. It is demonstrated that the bead-spring chain model where the selfsimilarity nature of flexible chain has been considered, plays central role and forms a basis for the further developments of molecular theory of dilute and semi-dilute solution. Some new results along this line are outlined which allows to explain and even predict rheological properties from measurable molecular parameters in dilute solutions.

Keywords Structural rheology, dilute and semidilute solutions, kinetic theory, bead-spring chain model of Rouse and Zimm, scaling theory