1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第五辑

德热纳

SOFT INTERFACES

THE 1994 DIRAC MEMORIAL LECTURE

软界面

——1994年狄拉克纪念讲演录

P. G. 德热纳 著 吴大诚 陈谊 译

高等教育出版社



CAMBRIDGE

014014581

04
424





1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第五辑

SOFT INTERFACES

THE 1994 DIRAC MEMORIAL LECTURE

RUAN JIEMIAN

——1994 NIAN DILAKE JINIAN JIANGYANLU

软界面

——1994年狄拉克纪念讲演录

P. G. 德热纳 著 吴大诚 陈谊 译

北京航空航天大学 藏书 图书馆

04
424

CAMBRIDGE

北航 C1701371

高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

01420181

图字：01-2013-7410 号

Soft Interfaces: The 1994 Dirac Memorial Lecture, 1st Edition, ISBN-13: 9780521020350, by Pierre-Gilles de Gennes, first published by Cambridge University Press 2005.

All rights reserved.

This simplified Chinese translation edition for the People's Republic of China is published by arrangement with the Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.
© Cambridge University Press & Higher Education Press Limited Company, 2013

This book is in copyright. No reproduction of any part may take place without the written permission of Cambridge University Press or Higher Education Press Limited Company. This edition is for sale in the mainland of China only, excluding Hong Kong SAR, Macao SAR and Taiwan, and may not be bought for export therefrom.

此版本仅限于中华人民共和国境内（但不允许在香港、澳门特别行政区和中国台湾地区）销售发行。不得出口。

图书在版编目（CIP）数据

软界面：1994 年狄拉克纪念讲演录 /（法）德热纳著；吴大诚，陈谊译. — 北京：高等教育出版社，2014. 1

书名原文：Soft interfaces: the 1994 DIRAC memorial lecture

ISBN 978-7-04-038693-6

Ⅰ. ①软… Ⅱ. ①德… ②吴… ③陈… Ⅲ. ①物理学—研究 Ⅳ. ① O4

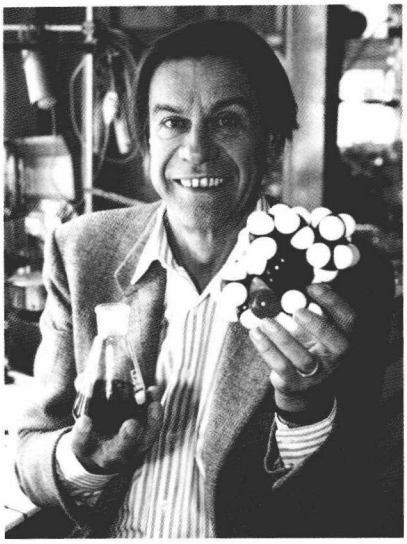
中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 298473 号

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社　　址	北京市西城区德外大街 4 号	网　　址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印　　刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
开　　本	787mm × 1092mm　1/16		http://www.landraco.com.cn
印　　张	11.25		
字　　数	71 千字	版　　次	2014 年 1 月第 1 版
插　　页	1	印　　次	2014 年 1 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定　　价	39.00 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

物 料 号　38693-00



皮埃尔－吉耶·德热纳（Pierre-Gilles de Gennes），著名法国物理学家，1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎。十二岁前仅接受家庭教育，之后以第一名成绩考入巴黎高等师范学院，1955 年毕业后入法国原子能中心，任研究工程师，开始研究中子散射和磁学，1957 年获博士学位。1959 年赴美，在加州大学伯克利分校做博士后。在法国海军服务 27 个月后，1961 年任巴黎大学副教授并领导 Orsay 超导体研究组开展超导体研究，1968 年转入液晶研究。1971 年任法兰西公学院物理学教授，参与并领导法国三大实验室的高分子物理学联合研究，1980 年起开始研究界面现象，尤其是润湿动力学和黏合的物理化学，大力倡导对“软物质”的深入探索。1991 年获诺贝尔物理学奖。1992—1994 年在全法 200 多所高中宣传讲解“软物质”，这些讲话后来汇集成一本有名的科普书《软物质与硬科学》于 1994 年出版。1976—2002 年他兼任巴黎工业物理和化学高等学校校长。2002 年退休后在巴黎居里研究所任教授，研究细胞的黏附及大脑的功能等生物物理学问题。2007 年 5 月 18 日，德热纳在 Orsay 去世，享年 74 岁。

德热纳一生的研究横跨物理学、化学和生物学等广泛的领域，涉及从固体物理到液晶物理、高分子物理等重大研究方向，以及软物质物理学和生物物理学的许多新课题。在这些研究方向上，德热纳均以其独具的风格作出了许多重大贡献，受到国际学术界的高度评价。诺贝尔基金会在对他的授奖理由中称：德热纳“把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地推广到更为复杂的物质形态，特别是液晶和高分子”，“证明了研究简单体系而发展的数学模型，同样可以应用到如此复杂的体系。他发现物理学中仿佛完全不相关的不同领域是有联系的，过去还无人明白这些关联”。他们将德热纳誉为“当代的牛顿”。

德热纳生前是法国科学院、德国科学院、美国国家艺术与科学院、美国国家科学院等的院士，以及英国皇家学会会员。他先后荣获的主要荣誉还有：法国和英国物理学会联合霍尔维克奖、法国科学院安培奖、法国国家科研中心金质奖章、意大利科学院马特西奖章、以色列哈维奖和沃尔夫奖、德国艺术和科学院洛伦兹奖、美国化学会和美国物理学会的高分子奖等。

本专辑包含了德热纳的主要学术著作，它们均为学术界公认的经典之作。除此之外，他生前还出版了自选的论文集《凝聚态物质的简单图像》（1980，1998，2003）；他去世后，他的亲密同事从他研究过的 15 个领域的 500 多篇原始论文中，精选评注编辑成了两集论文选《P. G. 德热纳对科学的影响，卷 I 和卷 II》（2009）。这些都是他宝贵的学术遗产。



德热纳于1991年12月9日所作的诺贝尔演讲题目叫作“软物质”（Soft Matter）。在演讲的最后，他引用了下面这首诗，它是有名的法国雕版画“肥皂泡”（上图）的附诗。这首诗从某种程度上表明了德热纳对人生和科学事业的态度。

Amusons-nous. Sur la terre et sur l'onde
Malheureux, qui se fait un nom!
Richesse, Honneurs, faux éclat de ce monde,
Tout n'est que boules de savon.

德热纳的英译：

Have fun on sea and land
Unhappy it is to become famous
Riches, honors, false glitters of this world
All is but soap bubbles

中文可会意如下：

游戏海洋，游戏陆上；
不幸啊，一举天下名扬。
富贵世上，虚假闪亮；
到头啊，都是皂泡一场。

译者序

已故著名法国物理学家、1991 年诺贝尔物理学奖获得者——皮埃尔-吉耶·德热纳 (Pierre-Gilles de Gennes) 无疑是 20 世纪后半叶最伟大的科学家之一，他曾被诺贝尔基金会誉为“当代牛顿”。一些有识之士断言，德热纳的学术著作在科学史上将成为里程碑，他关于“软物质”的著作必将成为经典，一代又一代的学子会从中得益匪浅。我想，随着时间的推移，这一点将会愈来愈明显地被证明。现在，高等教育出版社向国外出版社引进德热纳全部学术专著中

译本的版权, 隆重推出德热纳著作专辑, 令人十分敬佩, 这不仅使年轻的中文读者受惠, 同时也是在中国向这位对中国文化抱有敬意的科学天才表示纪念的最好的方式。

德热纳 1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎, 从小在家由母亲指导自学, 好读书, 喜欢参观博物馆, 但从来没有进过正规的小学和中学。1951 年他以第一名成绩考入巴黎高等师范学院 (École Normale Supérieure), 1955 年毕业后入法国原子能中心 (Atomic Energy Center), 开始研究中子散射和磁学, 1957 年获博士学位 (师从 A. Herpin, A. Abragam 和 J. Friedel), 后任研究工程师。1959 年赴美, 在加州大学伯克利分校做博士后 (师从 C. Kittel)。在法国海军服务 27 个月后, 1961 年任巴黎大学 (奥尔赛) 副教授, 领导超导体小组开展超导体研究, 1968 年转入液晶研究。1971 年任法兰西公学院 (College de France) 物理学教授, 领导 STRASACOL (Strasbourg, Saclay 和 College de France) 联合小组的高分子物理学研究, 1980 年起更多研究界面现象, 尤其是润湿动力学和黏合

的物理化学, 全面倡导“软物质”这一新领域。1991 年获诺贝尔物理学奖。1992—1994 年在全法 200 多所高中宣传讲解“软物质”。1976—2002 年他还兼任巴黎工业物理和化学高等学校 (École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles, 简称 ESPCI) 校长。2002 年退休后在巴黎居里研究所 (Institut Curie) 任教授, 研究细胞的黏附及大脑的功能等生物物理学问题。2007 年 5 月 18 日, 德热纳在奥尔赛去世, 享年 74 岁。

诺贝尔基金会在授奖理由中曾称: “德热纳把在研究简单系统中有序现象而创造的方法, 成功地推广到更为复杂的物质形态, 特别是液晶和高分子 …… 证明了研究简单体系而发展的数学模型, 同样可以应用到如此复杂的体系。他发现物理学中仿佛完全不相关的不同领域是有联系的, 过去还无人明白这些关联。” 他们特别将德热纳誉为“当代的牛顿”, 这是从未有过先例的殊荣。

德热纳是法国科学院、德国科学院、美国国家艺术与科学院、美国国家科学院等的院士, 以及英

国皇家学会会员。他先后荣获的主要荣誉还有：法国和英国物理学会联合霍尔维克奖、法国科学院安培奖、法国国家科研中心金质奖章、意大利科学院马特西奖章、以色列哈维奖和沃尔夫奖、德国艺术和科学院洛伦兹奖、美国化学会和美国物理学会的高分子奖等。

德热纳一生的研究横跨物理学、化学和生物学等广泛领域，主要涉及从固体物理到液晶物理、高分子物理等重大研究方向，以及从“软物质”到生物物理学的许多新选题。他的主要学术成果总结于本丛书，按英文原版时间顺序为：《金属与合金的超导电性》(1966, 1999)、《液晶物理学》(1974, 1993)、《高分子物理学中的标度概念》(1979)、《高分子动力学导引》(1990)、《软界面——1994 年狄拉克纪念讲演录》(1997) 和《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》(2005)。除此之外，还有他生前自选的论文集：《凝聚态物质的简单图像》(1980, 1998, 2003)；他去世后，他的亲密同事从他研究过的 15 个领域中的 500 多篇原始论文中，精选

评注编辑成了两集论文选:《P. G. 德热纳对科学的影响, 卷 I 和卷 II》(2009)。这些都是他宝贵的学术遗产。

在这套德热纳著作专辑中, 主要涉及高分子的有三本之多, 蒙出版社编辑委托, 由我任主译, 本人甚为感动。三本中有两本是早前已有的由我们翻译的中译本, 第一本是《高分子物理学中的标度概念》, 中文版在 2002 年由化学工业出版社出版; 第二本是《高分子动力学导引》, 中译本更早在 1992 年由贵州教育出版社刊行。这两本译著的原版都是德热纳友好赠送的, 也是在他的鼓励下译成中文的, 他还热情地为这些中译本认真写好了序言, 言简意赅, 对我们很有帮助。第三本就是《软界面——1994 年狄拉克纪念讲演录》, 这个中译本是第一次面世, 我个人的目的之一也想借此对这位良师益友表示怀念, 只可惜德热纳先生——这位“物理学绅士”(《德热纳传》法文版副标题的称谓), 再也不能为他的思想在中国更好地传播而为中译本写序了。为纪念这位学术领袖, 我把德热纳在高分子物理学中的最重要的

成就,集中加以介绍,以充作这三本高等教育出版社中文版共同的译序。

1971 年,作为当时最年轻的法国物理学界的领军人物,德热纳当选为声望崇高的法兰西公学院的物理学教授。法兰西公学院以自己一位教授——哲学家毛利斯 · 梅里奥–朋帝 (Maurice Merleau-Ponty)——的语录作为校训:“法兰西公学院自成立以来肩负的任务,不是给予听众已经获得的真理,而是赋予他们一种自由研究的精神。”因此,那里的教授公开讲授的不是已经成熟的知识,而是正在创造的知识。其实,这种自由研究的精神,正是创生新知识的武器。对于德热纳说来,这种自由研究的精神也许是与生俱来的品质,他小时候没有进过正式的学校,反而更发扬光大了这种品质。从他在法国原子能中心从事第一项科研、撰写博士论文时,就养成采用简单直观概念来研究物理本质的良好风格,在整个研究生涯中一如既往地强调简单性和直观性。后来,他在巴黎大学先后领导了著名的 Orsay 超导小组和 Orsay 液晶小组,由于继承发扬

了这种风格,很快连续出版了两部影响很大的专著,使他一举成名。在法兰西公学院上任后,德热纳在他的研究计划中设想了新的方向,主要包括二维体系和流体动力学这样的学科分支,进一步具体到单分子层和膜,如肥皂一样的各种表面活性剂的两亲分子,还有气泡、悬浮液、胶体粒子、液体在固体表面上的散布、胶黏现象,当然还有分子形状像面条一样的高分子。在传统上这些都是化学家和工程师的天地,德热纳为什么急于介入呢?他回忆起当时的心情:“在我刚起步研究工作时,整个都聚焦到原子和量子水平的描绘。然而,经过这些岁月,我才感觉到了更高尺度模型的重要性和普适性。”那时,德热纳已经做好了准备,要向介观尺度“新物理学”的方向航行;所以,在法兰西公学院他的研究室就自然成为“软物质”这门新兴交叉学科的“摇篮”。“软物质”真是包罗万象,应当如何下手?十分幸运,德热纳首先在高分子的研究中取得了决定性的突破。

什么是高分子?众所周知,高分子 (polymer),又称大分子 (macromolecule),指的是一个分子具有很

大的相对分子质量, 例如 10^4 至 10^6 道尔顿, 甚至更高。早在 20 世纪 70 年代, 世界的高分子生产就形成了极其庞大的产业, 按体积计算超过了金属。更进一步, 对所有人而言, 高分子都不仅仅是一种可用材料, 其实人之所以为人, 你之所以为你自己, 都是因为你自己有某些特殊的生物高分子, 它们是你与生俱来的。放眼看一下你的四周: 此处、彼处、无论何处, 都充满了天然和人工合成的高分子, 它是人类日常生活中最不可缺少的物质, 也是生命科学和材料科学中的主角。目前, 据说化学家中有一半主要从事高分子的研究, 生物学家就更不必说了。

然而, 作为一门现代科学, 高分子的正确概念从问世到现在, 还不到一百年, 比诺贝尔奖的诞生还晚 20 多年呢! 高分子并不是众多原子任意堆砌而成, 它是由多价原子彼此呈线型排列, 用共价键连成的一个巨大的分子。这一正确概念的建立, 主要应归功于德国化学家斯陶丁格 (Staudinger), 他在 20 世纪 20 年代几乎是孤军奋战, 捍卫他的新观念, 他在学术界所面对的反对派的势力之强大, 只需看一下

他们的阵营: 其中诺贝尔化学奖得主就不下五六位呢! 当然, 真理是不会惧怕任何头衔的, 这就是真正的科学史! 斯陶丁格的观念终于在 20 世纪 30 年代中期被公认, 后来他也荣获了 1953 年的诺贝尔化学奖。另一位值得推崇的是美国高分子科学和工程的先驱卡罗泽士 (Carothers), 他用酯化和酰胺化这类机理确切的反应, 采用双官能单体, 证明这样必然会得到线型聚酯和聚酰胺的高分子, 最终导致杜邦公司生产出了尼龙丝袜, 引发了合成高分子的革命, 是"高分子时代"重要的标志之一, 科学史家经常把它列为影响人类历史的 100 大发明之一。可惜卡罗泽士因患忧郁症而自杀, 没有享受到应有的荣誉。

虽然斯陶丁格高分子化学结构的观念是正确的, 后来也受到了应有的巨大褒奖, 但是他对大分子在物理学上的认识却长期是错误的。直观说来, 斯陶丁格的大分子模型是一条刚棒, 就像一根根的木棍, 今天还陈列在位于慕尼黑的德意志博物馆。从 20 世纪 30 年代开始, 几位训练有素的物理化学家和物理学家, 很快接受了这种长链化学结构概念, 他

们开始紧张地配合高分子合成化学的各位先驱的研究工作,把高分子合成化学的单一研究扩充为多学科的协同研究。首先,瑞士物理学家库恩 (Kuhn) 根据化学键内旋转的概念,提出了高分子链的无规行走模型,他认为高分子链的整体是柔性的,就像一个线团,与斯陶丁格的刚棒大相径庭。稍后,物理学家迈耶 (Meyer)、古思 (Guth) 及马克 (Mark) 与库恩等分别将此柔性链的概念用于解释了橡胶的熵弹性,从而开创了高分子物理学。大约与此同时,美国物理化学家弗洛里 (Flory) 也更全面进行了高分子物理化学的理论和实验研究,展开了高分子研究的黄金岁月——高分子科学史家所称的“弗洛里纪元” (Flory Era)。多年之后,弗洛里最终荣获了 1974 年诺贝尔化学奖,因为单项成就太多,这也仿佛成为了他的终身成就奖。弗洛里的巨大贡献涉及很多方面,简单说来,最基本的是:他发现溶液中高分子的形状可以用温度或溶剂品质来调控,在良溶剂中高分子链可用自避无规行走模型表示,是一种溶胀的线团,这就是库恩所谓的“排除体积效应”;改变环境

与高分子的相互作用, 可使其收缩达到一种无扰状态, 即弗洛里状态, 其模型退化为普通无规行走。例如, 用温度变化达到这一点, 就称为弗洛里温度, 这一点正好对应于气体的玻意尔温度。弗洛里的研究大大推进了对高分子的基本认识。假如高分子的聚合度是 N, 单体单元长度是 a, 高分子线团的尺寸则为 $R \sim aN^{\alpha}$, 这里指数 α 十分重要, 普通无规行走和自避无规行走的 α 值分别为 1/2 和 3/5, 后者又称弗洛里指数, 以纪念他用极简单的方法求得了这一重要参数。除此之外, 弗洛里在高分子现代教育中也有不可磨灭的贡献, 1948 年他应德拜 (Debye) 邀请, 在康乃尔大学化学系作贝克 (Baker) 讲座, 在此基础上撰写出《高分子化学原理》(1953 年) 一书。在高分子文献中, 这是一部里程碑式的著作, 弗洛里本人认为这是他“对化学界最大的冲击”。这本书早已有俄、日文译本, 这些版本弗洛里都曾赠我, 以供中译参考, 可惜迄今尚未有中译本问世, 对此深感遗憾! 当然, 这只是弦外之音罢了。

正如牛顿的 1666 年, 爱因斯坦的 1905 年, 德

热纳也有自己的幸运之年 (Anno Mirabilis), 这就是 1971—1972 年。高分子这样广阔而绚丽的舞台, 正在召唤德热纳这样的天才。“机会总是降临于有准备的头脑”! 在他的幸运之年, 德热纳正式登上了高分子科学的舞台, 首先成就了如下两方面的基本贡献。

第一, 是自避无规行走与临界现象的关系。当时, 威尔逊 (Wilson) 正在研究重正化群的展开, 他散发预印本给同行, 这是一篇很高深难懂的论文。德热纳读后, 马上悟出, 当把序参数矢量分量的数目 n 设为 0 时, 描绘的状态正好就是自避无规行走。他使用完全不同的方法, 求出了弗洛里指数的精确数值应为 $\alpha = 1.195/2$; 后来, 他更进一步证明弗洛里的结果只是一种平均场近似, 用平均场近似处理临界现象通常会得出错误的结果, 但弗洛里推导中两项重大误差的符号相反而刚好抵消, 幸运得到了实验结果完全支持的正确数值。德热纳这篇仅两页 (更准确说来是 1.5 页) 的论文现在已成为经典, 被称为“$n = 0$ 之发现”, 开创了高分子物理学与临界现象对

应关系的确定。具有戏剧性的是, 德热纳的这篇论文甚至比威尔逊给他看的重正化群展开的论文公开发表更早, 由此可见他工作的节奏。威尔逊的新理论意义非凡, 按他的框架, $n=1$ 对应于气体, 而 $n=3$ 对应于铁磁体, 他把这些临界现象统一起来了, 解决了一个重要难题, 这是他荣获 1982 年诺贝尔物理学奖的重要依据。高分子不是相变, 也没有瞬时对称破缺 (spontaneous symmetry breaking), 但是重正化对称的本质可以解决高分子的排除体积问题, 把统计物理学中看来仿佛更完全不相关的两类重要的难题进一步统一起来了, 这就是德热纳的贡献, 对统计物理学和高分子科学二者都产生了巨大的冲击。理解重正化群的展开需要高深的数学物理知识, 对于理论小圈子外部的人是很难的。德热纳又一次表现出他作为教育者的才能, 他把重正化群翻译成了化学语言: 要了解一条长链的性质, 可以把它分解为若干段, 每段又有若干单体单元, 德热纳称这种段为链滴 (blob), 链滴内部有一定的组织, 从这种链滴可进一步用不同的规则再组织成高分子链, 可以正确表

现出它在不同环境下的行为。德热纳就这样把高分子画为一串的圆圈,在解决受限几何条件下高分子以及聚电解质的构象等问题,都起了相当大的作用,这在 20 世纪 80—90 年代成为高分子学术期刊上的风景线,受到高分子学术界的热烈响应。

第二,在英国物理学家爱德华兹 (Edwards) 高分子链管道模型基础之上,德热纳提出高分子链的蛇行 (reptation) 理论,这个英文单词也是他从希腊文创造的。德热纳的蛇行理论对高分子动力学产生了深远的影响,它主要有三个关键概念: (1) 缠结线型高分子的蛇行; (2) 由于近邻链的运动引起限制点的释放; (3) 缠结支化高分子支臂 (arm) 的回缩。德热纳的概念引起与他合作的法国高分子化学家的极大兴趣,继而对整个世界的高分子学术界形成轰动的效应。德热纳也把他的解说才能发挥到了极致,如采用日常生活中常见的物品命名了“蘑菇链、刷状链、煎饼链”等,巧妙说明高分子与表面的相互作用的形象特征,给死板的学术论文带来一点轻松。

经过几年悉心研究,德热纳很快写出了最重要

的一部专著:《高分子物理学中的标度概念》,在1979年由美国康奈尔大学出版社发行。无独有偶,高分子科学的另一部最重要专著——上面已经提到的弗洛里的《高分子化学原理》,也是由康奈尔大学出版社在多年前发行的。现在已经十分清楚,这两部专著都经得起时间的考验,目前都已成为高分子科学家引证最多的经典著作。

也刚好在1979年,蒙恩师钱人元先生的热情介绍,我有幸加入弗洛里在美国加州斯坦福大学化学系的研究小组,在他直接指导之下从事高分子液晶和构象的研究。与我同时进修的美国教授和博士们背后都亲切简称弗洛里为"PJ",而把《原理》一书称为高分子科学的"圣经"(the Bible),当然没有想到"年轻人"德热纳(他的朋友简称他"PGG")的《高分子物理学中的标度概念》这本新书,在一二十年后就能与《高分子化学原理》并驾齐驱,成为高分子学子书架上必不可少的参考著作。现在,每当我看到德热纳赠我的这本书,特别是在扉页上他亲绘的那线条流畅的舞者,题寓"生命中的缠结",就情

不自禁地想到: 对今天和将来若干代高分子学子而言,《原理》可视为“旧约”, 而《标度概念》真可比拟为“新约”。弗洛里 (PJ), 德热纳 (PGG) 和高分子 (Polymer) 都是字母 P 开头, 也是天意铸成吧!

我们再来提一下《高分子动力学导引》一书, 它虽然篇幅很小, 可看成《高分子物理学中的标度概念》中动力学部分纲要的浓缩本, 而且包含有更广泛的其他几个论题, 彼此互不相干, 德热纳在专门为中译本撰写的序言中把它们称为“拼布”, 它们共同的特点是都可以从简单概念用标度律的框架加以研究。对于偏爱短篇书籍的读者, 它们的确都是很好的导引, 简明扼要, 但包括了德热纳处理问题方法的精华。

《高分子物理学中的标度概念》一书完成后, 德热纳并没有就此却步, 终结他对高分子的研究工作。这与超导和液晶专著完成后, 就立即扬帆去发现新大陆稍有不同。其原因可能是高分子领域内还有大量工作可做吧。例如, 德热纳特别关注高分子的黏合现象, 它有极大的实用价值, 对于高分子的黏

合理论他也提出了许多与众不同的见解。由于黏合与表面密切相关，石油危机更显对于微乳液等一系列相关研究的重要，因而他又转入研究传统上是表面和胶体化学的这些对象，当然它们也与高分子明确相关。这大概就是德热纳最后两本专著写作的初衷。在这两本著作之中，一本就是《软界面——1994年狄拉克纪念讲演录》。大家知道，德热纳的诺贝尔讲演题目叫“软物质”，但这之前，“软物质”这一名词还鲜为人知。软界面也一样，开始大家也不这样叫，是他应爱德华兹之邀作1994年狄拉克纪念讲演后，才流传开的。这本书就是在讲稿的基础上大幅扩充而成的，除去对该研究领域的现状作清楚描述外，还指出了将来应该研究的方向和问题，不仅令初学者掌握入门要领，甚至资深学者也会受益良多。他这本小书的影响也很大，其后即在物理学中出现了“软……”热，许多传统领域加上软字头，就加上了新的内容，例如软凝聚态、软纳米技术、软微粒、软机械、软装置、软复合材料……，真令人振奋。

德热纳1991年获诺贝尔奖后，优先做了两件事。

一件是立即在法国 200 多所高中访问，向中学生们宣传讲解软物质，取得了显著的社会影响，也表现出一位科学家强烈的社会责任感，讲演内容后来汇集成一本有名的科普书《软物质与硬科学》，于 1994 年出版。从这些和其他一些讲演中，德热纳传递出许多有深远意义的信息："软物质是人类未来技术中的重要组成部分，也是生命不可或缺的基石。没有软物质可能就没有生命，每一个生命结构包含遗传密码、蛋白质和生物膜的分子都建立在这个基础之上。活物质的基础是软物质，但更微妙的是，软物质常常又超出物理学王国。事实上，让人感兴趣的是它的逆向联系，生物体系一经阐明，它就能提供给我们全新的思想，来引导我们的新发明，因而物理学往往受惠于生物学的研究。"另一件事就是紧张投入了润湿和反润湿动力学的研究工作，这些现象在日常生活中随时随处都可见，而且密切相关于纺织、印刷、汽车、宇航等工业，意义重大。根据这些研究，他与亲密的合作者共同完成了最后一部学术专著《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面

波》的法文版和英文版。

从上述记录不难清楚看到，德热纳一系列学术专著的出版，正好完全反映了他丰富学术生命的轨迹。作为物理学圈子外部的人，我自己猜想，主流的物理学也许更强调正规，更重视形式上的规范性和数学化，正规的理论家可能认为量纲分析这种“粗糙”的原始方法只可用于工程，对由此导出的标度律不以为然。但是，对于如此丰富而复杂的介观尺度的对象，德热纳的处理方法已经是再好不过了，如果还有更好的“物理学”，为什么还不肯现身呢？在专门为中译本写的序言中，德热纳本人这样来评论这种方法：“在描述物理现象中，要将全部细节融为一体，极为经常是既无望又无用的。我们需要的正是一种简单的标度公式，其中的系数可取用独立的实验点来加以调整。那样一种公式极其优美的价值是使我们能简单理解：何谓过程？何谓根本因素？我真心希望，这种精神将会扩散至以理解敏锐著称的中国公众。”由此可见，他对这种方法抱有极大的信心，可以说这种处理方法对复杂现象具有普适性。

尽管如此，也许在20世纪前半叶中，理论物理学家群星的光环确实太过于耀眼，德热纳多次自贬为“半理论家”，虽然他是一米九几的高个子，还戏称从事“软物质”研究的物理学家就像寓言中的“小矮人”，当然这些都只是笑谈而已。

德热纳堪称是20世纪后半叶物理学的全才之一，德热纳生前以不能与朗道和费曼有缘深交而倍感遗憾。也许，德热纳从感情和风格上与费曼更近，受的激励更多，他曾说：“就我而言，因为养育于一种法国方式，对于正规化总有盲目尊重，游戏的改变者就是费曼的《物理学讲义》；我们这一代，他那套书中的信息，它的批判性，它的爆发力量，都给人一种朝圣之旅的经历”。这些切身的经验对于今天的物理学子，仍有教益。德热纳在他的写作中，也实践了这种简单而直观的表现方式，这就跳出了“纯粹”理论家的小圈子。但是，德热纳有他自己的特点，这是完全不同于他人的。我个人认为最突出的有三点：其一，德热纳选择的是日常生活中常见尺寸中的物理对象，它们虽常见，但太复杂，传统正式的物理学

家认为是不“纯粹”的，因而无法下手，这反过来从而成就了他。德热纳之前的物理学大师，关注的尺度不是太大就是太小，完全忽视了极其重要的这种介观的领域。其二，德热纳特别推崇科学的艺术性，提倡灵活、实用、简洁的风格。德热纳告诫大家：不要绝对相信只有依赖昂贵仪器才能进行科学研究的说法，简朴的实验也可以产生伟大的科学思想，他热忱地称之为“富兰克林 (Franklin) 精神”。富兰克林在湖面上散布油滴以形成一层单分子膜，就可以计算出分子尺寸，德热纳认为这才是真物理学。正因如此，他对所谓“大科学”，则始终持有异议，认为它对真正的科学少有贡献。第三，德热纳不是象牙塔中的书呆子，他对产业和社会的实际问题有深刻的洞察力。他说：要能做到可以解决一个重大意义的实际问题，“与能求解统计物理学中一道高雅正式的难题相比，我会感到更自豪”。他担任了通用电气 (General Electric)、埃克森石油公司 (Exxon)、罗纳普朗克公司 (Rhone Poulenc) 和罗地亚公司 (Rhodia) 等一些全球著名公司的科学顾问或董事会成员，对他

们的一些决策据说也有重要影响,只是目前仍不能公开而已。

德热纳是一位才华横溢的人,凡与他有过交往的人都有这种共同的感觉。德热纳多才多艺,善于素描,这是他从少年时期起就养成的爱好,最新出版的《P. G. 德热纳对科学的影响,卷 I》封面上的素描就出自其手笔,是他 1991 年在斯德哥尔摩领取诺贝尔奖期间从雕塑临摹创作的。1988 年在成都讲学期间,我专门请了一位著名画家陪他参观四川画院的中国画展,他表现出了极大的兴趣,后来他赠我一幅他的自画像,据我所知,这也是德热纳唯一的一幅自画像。在《高分子动力学导引》中译本中我曾怀着敬意加以转印。德热纳极善于与人口头和书面交流,充满了高尚的情趣,是一位真正的文化人,他能够把许多东西恰当地纳入不同文化的范畴。他说:“高分子同样涉及文化,巴赫就古钢琴所为,正是库恩和弗洛里对高分子所为”。对于高分子科学的基础理论而言,如果说弗洛里他们是巴赫,德热纳就是当之无愧的贝多芬,我们要了解高分子,不可不听他们的天

籁之音,这些旋律就是高分子科学的真谛,它将会伴随一代又一代高分子科学家和工程师的成长。

2007 年 5 月 18 日清晨,德热纳像往日一样坐到了他的书桌前,准备开始一天的工作,但他再也不能站起来了,从此永别了这个“软物质”的世界,他的家人把他与钟爱的双亲合葬于巴黎郊外蒙鲁日堡墓园中的石棺里。德热纳没有留下任何遗言,但他还想说点什么呢?回溯至 1991 年,还是这十二月的隆冬季节,在斯德哥尔摩,德热纳即将从国王手中接到金质奖章之前夕,极其豪华的讲演大厅里灯火辉煌,面对包括几十位诺贝尔奖获得者在内的几百名听众,他发表了著名的题为“软物质”的诺贝尔物理学讲演,最后他离开了讲稿,也离开了物理学,大声用英文朗诵出了与“软物质”密切相关的一首法国小诗:

游戏海洋,游戏陆上;

不幸啊,一举天下名扬。

富贵世上,虚假闪亮;

到头啊,都是皂泡一场。

三百多年前, 牛顿曾发出感叹, 自喻为海滩上玩耍的孩童, 找到一颗颗美丽的卵石; 今天, "当代牛顿"——德热纳——这位"顽童", 吹出了一个个美丽的皂泡, 它们同样也是那样五光十色! 这些卵石和皂泡, 除了使人想到科学上牛顿的刚体和德热纳的"软物质"外, 它们是否还向世人昭示些什么呢?

在写完这长篇译序后, 译者如释重负, 首先向读者的耐心阅读表示诚恳的谢意。同时, 还想对两位好友表示感谢, 他们是物理学家陆坤权教授 (中国科学院物理研究所) 和刘寄星教授 (中国科学院理论物理研究所), 二位学兄也是德热纳先生的物理学思想在中国最积极的宣传者, 他们关于"软物质"的教材 (《软物质物理学导论》, 北京大学出版社, 2006) 已广为流传。

最后, 借此机会向美国麻省大学阿默斯特分校的美国国家高分子研究中心前主任、高分子科学与工程系 Shaw Ling Hsu (徐晓林) 教授多年的帮助表示感谢, 正是他于 1987 年伴译者同赴美国华盛顿的世界银行中国项目办公室, 才促成了德热纳与中国

内地的一面之缘。

吴大诚

2012 年 12 月 14 日

于美国麻省阿默斯特

原　序

狄拉克是专注他那个时代各种难题的人。他的主要兴趣是量子力学基础和基本粒子。但是，有一次偶然，大约是在 1938 年，他确实写过一篇文章，走到了完全相反的极端，用非常简单的量纲分析，讨论了宇宙的大小和寿命；那些数据迄今依然有用，仍不失为思想的养分。

几个世纪已经逝去，物理学家当然总是要转移到尚存重大问题的那些方向；若看一下迄今为止物理学的进展，我想，我们可以说：在 20 世纪 40 年代，

他们肯定专注于非常小的东西 —— 原子和小的分子。在 20 世纪 50 年代, 然后 60 年代, 这一时期中, 已经意识到物理学的方法, 可以应用于其他的尺寸区域, 它超过了原子的尺度, 我们可以说是日常生活的尺度 —— 但低于通常想到的流体动力学现象的尺度。这是一种介观物理学, 一种中间的尺度, 这里物理学的观念和方法仍可有所作为, 并取得进展。这一领域的一位领先的工作者, 一位先知先觉者, 就是 P. G. 德热纳。在最近几十年中, 他产生的无数的思想, 已经直接可应用于实验界, 这些思想真是已经统治了我们实验界的研究。这些领域之中有一个就是他要在这儿讲演的。

他是一位已经获得许多奖誉的人, 对于外界或许认为他的诺贝尔奖是这些奖誉的高峰。我可以非常骄傲地说, 因为某人获诺贝尔奖后任何一所大学都可能授予名誉博士, 而在他获诺贝尔奖之前, 本校就授予了他名誉博士。我认为, 十分清楚, 这是对他天才表示的适当的尊重。我非常高兴, 现在有请

P. G. 德热纳, 作 1994 年狄拉克纪念讲演。

Sam Edwards

剑桥大学教授、英国爵士

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010)58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010)82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

策划编辑 王 超

责任编辑 王 超

封面设计 王 洋

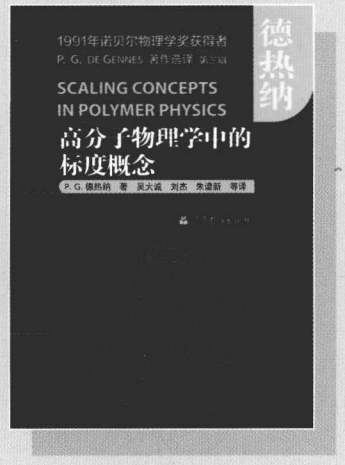
版式设计 马敬茹

插图绘制 尹 莉

责任校对 孟 玲

责任印制 韩 刚

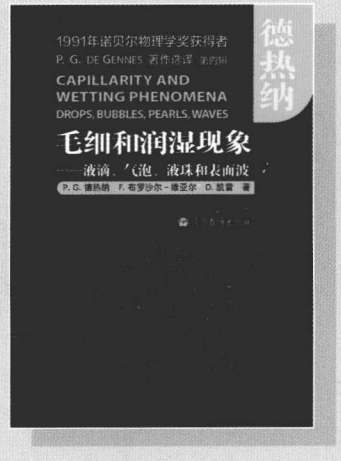
德热纳专辑暨软物质物理学名著选译



《高分子物理学中的标度概念》

ISBN: 978-7-04-038291-4

本书是德热纳的代表作之一，是国际高分子科学界在研究和教学中引证最多、最重要的参考书。全书以标度概念为主线阐述了高分子的静态构象，动力学和计算方法，共计十一章：单链，高分子熔体，高分子良溶液，不相容性和分凝，高分子凝胶，单链动力学，多链体系：呼吸模式，缠结效应，自洽场和无规相近似，高分子统计学与临界现象之间的关系，重正化群理论简介。本书的基础是简单的概念和标度律，所讨论的主要问题均概括于标度的统一理论框架之中，避免了理论物理学所需的艰深且繁杂的数学表示，目前已为高分子科学界广泛接受和采用。本书可供从事化学和化学工程、物理学、生物学、材料科学等相关科学技术领域的广大科研工作者、高校教师、研究生和高年级大学生参考。



《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》

本书是由德热纳和表面和界面科学领域的著名科学家Françoise Brochard-Wyart和David Quéré共同编著的，已被译成多种语言发行。本书阐述了日常生活中，以及作者在与工业界合作交流中发现的，与毛细和润湿现象相关的重要科学问题。作者借助简单的物理体系，并通过较少的数学工具，向读者介绍了基本物理概念和方程；其目的是阐述结论而非深入详细地推导，更多地依靠物理化学而不是统计物理知识。这种方法能使读者更清晰地抓住物理现象的本质和要点。本书内容丰富、语言简洁、物理图像清晰，涵盖了毛细和润湿现象的各个分支领域。可作为高等学校物理、化学、材料和生物专业的本科生和研究生教学参考书，也可供教师及其他相关学科的科研人员参考。

目　录

译者序 i

原序 i

第一章　地理学与探险 1

第二章　可迁移的边界: 润湿 (或反润湿) 的动力学 5

2.1　部分润湿的动力学 7

2.2　完全润湿 11

2.3　分子图景 13

第三章 已修饰的边界: 固体与高分子熔体之间的滑移 17

译者对本章的后记 40

第四章 黏合原理 45

4.1 黏合的静电模型 48

4.2 玻璃态高分子的断裂能 52

4.3 由柔性连接件增强的耗散 56

4.4 黏合能的远场分布 69

4.5 推广到“胶黏剂” 78

第五章 高分子/高分子热熔接 83

5.1 A/A 界面的愈合 86

5.2 A/B 界面 95

第六章 结论 99

6.1 待决的问题 99

6.2 关于风格的两点评论 107

附录 1 在高分子熔体中运动的悬链上的阻力 111

评论 118

参考文献 121

附录 2　软物质——1991 年诺贝尔物理学奖
讲演稿 . . . . . P. G. 德热纳　125

第一章

地理学与探险

伟大帝国之间的边界通常居住着最有趣的部族. 与之类比, 物质本体两种形式之间的界面会发生某些最意想不到的作用. 当然, 有时边界是冻结的(如中国的万里长城); 但是在许多地域中, 交界区是**迁移的**、**弥散的**及**活性的**(如罗马帝国的中东边界、奥地利与俄国之间有争议的小国、或意大利……).

按一定简单的标准, 这些区别可以转送到两种不同形式物质之间的物理界面.

(1) 金属、离子固体或半导体的冻结的硬表面可以在高真空条件下加以研究. 使用电子束、或其他的辐射、或甚至用中性原子, 允许我们从表面激发出电子来探测这些表面. 在我们今天这个时代, 探测的结果是这些坚固城堡要塞的高度精致的知识.

(2) 液体、高分子、有机固体、或去污剂可以构建出软界面, 它们的探测要困难得多. 通常, 高真空是不能采用的. 而且, 甚至假定可以采用, 探测光束也可能损伤界面. 长时间以来, 软界面的主要情报源自力学的研究: 黏合、滑移、磨损 …… 在过去的 50 年中间, **电学性质**同时也是很有帮助的——特别是水与固体之间的电 "双层".

最近以来, 有一些新的工具可以利用, 如:

(a) **反射技术**, 所使用的是短波辐射, 如 X 射线或中子束;

(b) **原子力显微镜**, 它甚至可用于有液体存在的情况;

(c) **“环境”扫描电镜**, 它在有一定水压之下也可以操作, 允许我们保持湿表面的原始结构 (我刚发现在卡文迪什实验室这里有这种仪器).

从软界面物理学的观点看来, 现在这个时代是幸运的: 关于摩擦学 (磨损) 或 “胶体”(超细可分物质) 的经验知识已经累进了上百年, 所关联的详尽结构数据已达 10Å 的水平. 对我特别高兴的是在剑桥提及这一点, 此地完成了摩擦学的**主要**进展——由 F. P. Bowden、D. Tabor 和他们的同事完成的. 当然, 我并不试图详尽描述这部分工作. 我将说明软界面某些总的特征, 在开头已经提到了: 软界面的这种边界可能是**迁移的**、**弥散的**及**活性的**.

第二章

可迁移的边界: 润湿 (或反润湿[①]) 的动力学

自 Thomas Young 的时代开始, 我们已经知道, 当一滴液体 (L) 滴在不可渗透固体平板表面 (S) 时,

① 反润湿 (dewetting) 是一种新研究的表面现象, 本章只在标题中提出, 主要的讨论都在下一章, 请进一步参阅译者写的对第三章的后记. —— 译者注

可能出现两类平衡行为: 部分润湿 (图 1a) 或完全润湿 (图 1b). 选择哪种决定于界面能 $\gamma_{\mathrm{SL}}, \gamma_{\mathrm{SA}}$ 和 γ_{LA} (下标中 A 代表空气①).

当组合:

$$S = \gamma_{\mathrm{SA}} - (\gamma_{\mathrm{SL}} + \gamma_{\mathrm{LA}}) \tag{1}$$

为正值时, 固体/空气界面的能量因插入一层平面液膜而降低; 这对应于完全润湿. 然而, 当 S 为负值时, 液滴不会铺展在固体上, 液滴最终形成楔形, 有一明确定义的接触角 θ_{e} (图 1). 我们称之为部分润湿.

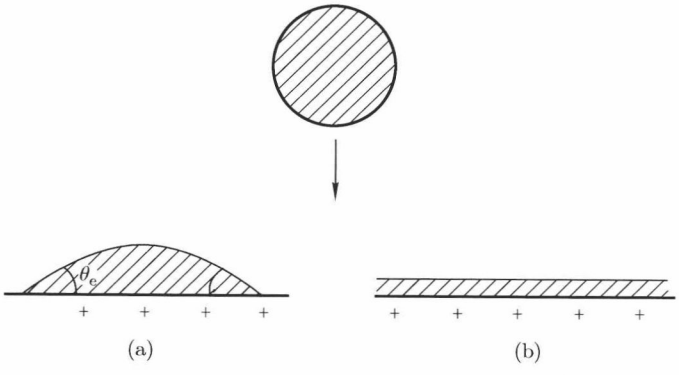


图 1 (a) 部分润湿 (b) 完全润湿

① 在以下正文中, 我们常用简化 $\gamma_{\mathrm{LA}} = \gamma$ 来表示液体的表面张力.

表面张力 γ 沿固体表面投影方向定义了允许运动的方向, Young 基于表面张力的平衡, 发现了美妙的关系式:

$$\gamma_{\mathrm{SA}} - \gamma_{\mathrm{SL}} = \gamma_{\mathrm{LA}} \cos\theta_{\mathrm{e}} \tag{2}$$

2.1 部分润湿的动力学

方程式 (2) 在平衡时成立. 当我们离开平衡, 例如对平面上液滴施加外力, 或图 2 所示的其他试验时, 会发生什么? 让我们就部分润湿情况加以讨论 [1].

假若图 3 中的接触线以速度 V 移动, 我们预测单位长度的耗散为:

$$T\dot{S} = FV \tag{3}$$

式中 F 是未补偿的 Young 力:

$$\begin{aligned} F &= \gamma_{\mathrm{SA}} - \gamma_{\mathrm{SL}} - \gamma_{\mathrm{LA}} \cos\theta_{\mathrm{d}} \\ &= \gamma_{\mathrm{LA}}(\cos\theta_{\mathrm{e}} - \cos\theta_{\mathrm{d}}) \end{aligned} \tag{4}$$

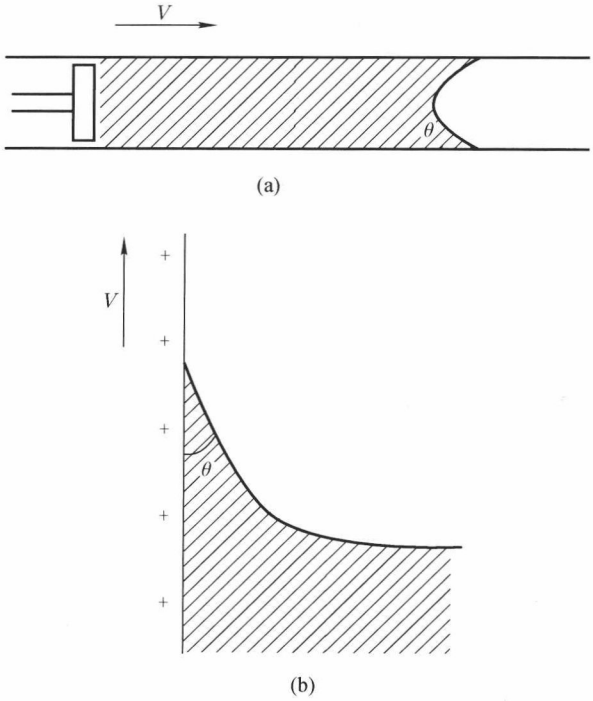


图 2　讨论部分润湿两种实验的示意图

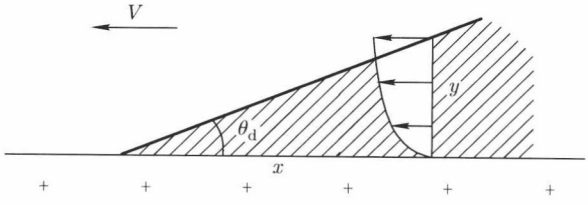


图 3　以速度 V 移动的液楔

式中 θ_d 是动态接触角. 假若我们可能发现耗散机理, 就可以得出驱动力与速度之间的关系.

损耗可能有不同的起源: 或是非常接近接触线附近的分子过程, 或是整体运动流体的黏性流过程. 第一种对组成液体和固体分子的化学细节可能很敏感; 第二种则更普适. 当黏性流必须占主导时, 即当动态接触角很小 ($\theta_{\mathrm{d}} \ll 1$) 时, 这里有一个极限. 从下述讨论中我们会理解到这一点.

在图 3 中运动液楔的内部, 速度 v 从自由面上的 $v \sim V$ 到下表面上的 $v \sim 0$ 之间的范围内变动. 所以黏性耗散能的数量级是:

$$T\dot{S} = \int \mathrm{d}x\eta \left(\frac{V}{y}\right)^2 y \tag{5}$$

式中 $y = \theta_{\mathrm{d}} x$ 是局域的厚度. 式 (5) 给出对数型积分 $l = \ln(x_{\max}/x_{\min})$. 代入正确的系数可得:

$$T\dot{S} = 3l\frac{\eta V^2}{\theta_{\mathrm{d}}} \tag{6}$$

对数因子 l 的典型数值为 12; 它多年以来一直困扰流体力学专家. 但是在式 (6) 中它并不是主导因子, 真正重要的一项是分母中存在的 θ_{d}. 在小楔形角情况下, 黏性耗散变得很大, 超过整个分子过程而占优势.

仔细的读者也许会反对这种简化的讨论, 因为这里隐含有一个假定: 在 L 附近运动液体的速度分布仍然采用简单的楔形 ($y = \theta_{\mathrm{d}} x$). 实际上, 它可能会更加异常吗? 从 Cox 的奇异摄动计算[2], 或从更简单的一些方法, 我们可得知解答. 其实, 对于简单的楔形, 其形式为:

$$y = \theta_{\mathrm{d}} x \left(1 + k \frac{V\eta}{\gamma} \ln \frac{x}{x_{\min}}\right) \tag{7}$$

式中 k 是常数, $x_{\min}$ 依赖于分子特征, 或依赖于长程力的存在[3]. 这里起决定性的参数是毛细数 $\mathrm{Ca} = V\eta/\gamma = V/V^*$. 在实际上, 有意义的速度 V 总是有下列数量级:

$$V \sim V^* \theta_{\mathrm{d}}^3 \ll V^* \tag{8}$$

所以, 对于 $F(V)$ 的讨论, 与速度分布的关联并不特别重要. 然而, 由 E. Dussan 及其同事[4] 的直接光学观察中, 已经看到这些关联.

现在回到式 (3) 和式 (6), 我们以对部分润湿的基本动力学公式而结束:

$$F \equiv \gamma(\cos\theta_{\mathrm{e}} - \cos\theta_{\mathrm{d}}) = 3l\eta V/\theta_{\mathrm{d}} \tag{9}$$

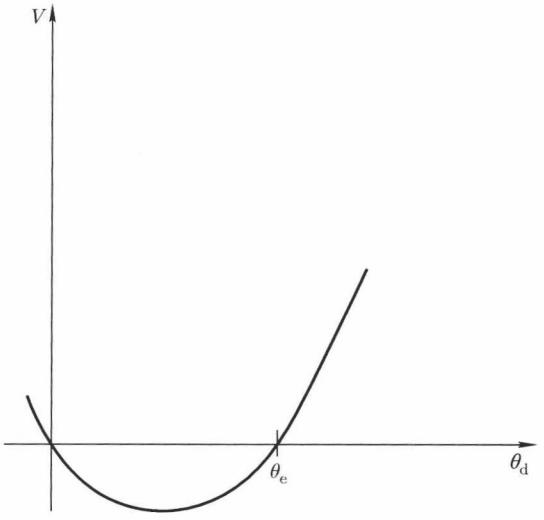


图 4 动态接触角 θ 与速度 V 的关系

此式对于 $\theta_d \ll 1$ 成立. 无数实验 (某些示于图 2) 从这几项就可简单理解[1].

图 4 表示部分润湿中 V 与 θ_d 之间的关系. 当然, 在平衡角 $V(\theta_e) = 0$ 时, V 趋于零. 然后在 θ 较小, 这里的耗散较大, V 同样也趋于零.

2.2 完全润湿

对于完全润湿, 其驱动力 (总是从 Young 方程的

讨论得出) 为:

$$F = S + \gamma(1 - \cos\theta_{\mathrm{d}}) \tag{10}$$

在最有意义的极限下 ($\theta_{\mathrm{d}} \ll 1$), 这个力几乎为恒定值:

$$F = S + \frac{1}{2}\gamma_{\mathrm{LA}}\theta_{\mathrm{d}}^2 \cong S \tag{11}$$

从实验上, 对铺展的液滴或可润湿管道中驱动的液体的一系列实验, 都表明最终速度 V 事实上不依赖于 S! 所观察的铺展定律是:

$$V = (\mathrm{const})V^*\theta_{\mathrm{d}}^3 \tag{12}$$

对于这种反常行为[5], 其解释可基于存在一种**前**驱膜 (图 5), 它是 Hardy (1919) 在优雅的实验中首次观察到的. 由于在前驱膜内部有高剪切的流动, 用 S 描述的自由能被 "燃烧" 掉了: 宏观上的液楔只是由剩余力 $F - S = \frac{1}{2}\gamma\theta_{\mathrm{d}}^2$ 驱动的. 采用这种变换的形式, 加上耗散公式 (6), 很容易得出式 (12).

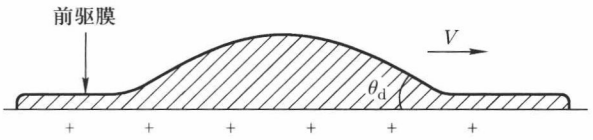


图 5 Hardy (1919) 首次观察到的前驱膜

2.3 分子图景

上述所有讨论本质上只是宏观的 (除前驱膜内部结构之外, 那里固体产生的长程范德瓦尔斯引力起了主导作用). 事实上, 分子图景可能以各种不同外观显示出来.

(a) 在动态角 θ_d 很大情况下, 流体动力学损耗不必占优势. 在非常接近接触线的附近, 分子过程变得很重要. 图 6 表示出一种这样的过程, 图中有一个分子从液滴中通过蒸气相, 偶然跳到相邻的固体表面. 十分清楚, 这里最决定性的参数是蒸发能 E_v, F 与 V 之间一种假定的关系现在可以写为如下形式:

$$V = kF \exp\left(\frac{-E_v}{kT}\right) \tag{13}$$

至此, 我们还没有去完全估算指前因子 $k(\theta_d)$.

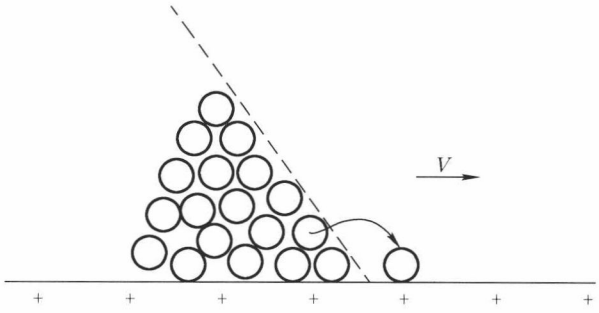


图 6 接触线附近的分子过程

(b) 当观察到非常细小的液体微滴 (或薄的前驱膜), 通常会出现**梯田状结构** (或译液梯结构[①]) —— 尤其当液体分子或多或少为球形时[6], 更是如此. 第一个液梯平台 (液体在固体表面上的单分子层) 可能以不同形式而存在: 或两维气体; 或两维液体 (还有分开两相的共存线同样也可出现). 在这里, 我们仅限于每一层的行为像不可压缩液体的那种情况.

液梯微滴动力学相关的两种基本过程示于图 7.

① 此处原文为 terraced structure, 下文中由此转意译出液梯平台 (terrace) 和液梯微滴 (terraced droplet). —— 译者注

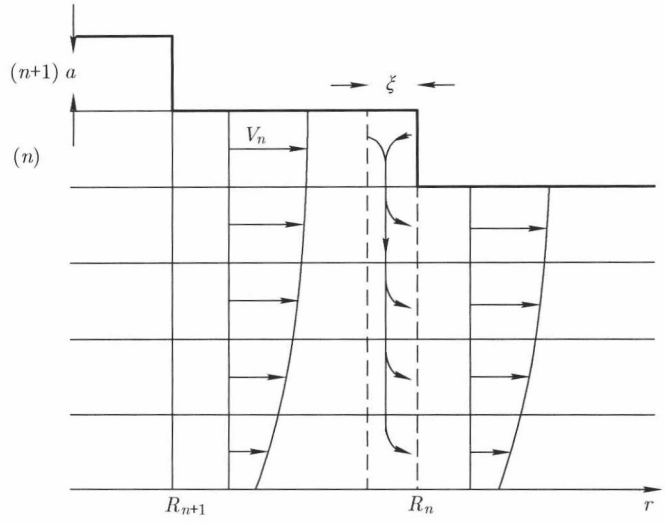


图 7 液梯微滴的动力学

当然, 第一种是以不同速度移动相邻层之间的**摩擦**. 第二种是**渗透**, 其中分子从一层移动到下一层, 流动速率正比于化学势的局域差. 当这两种要素均考虑进去[7], 可以发现, 渗透仅发生在一条细的带条中, 其微观的宽度为 ξ, 带条位于每一个台阶附近 (图 7). 归根到底, 对于远大于 ξ 的液梯平台, 可以把一种边界条件代入详尽的渗透过程: 在每一台阶附近, 两相关层的化学势是相等的.

对于双层体系 (其半径为 R_1, R_2), 底层向外展

布 ($\dot{R}_1 > 0$), 同时, 顶层因渗透而收缩 ($\dot{R}_2 < 0$). 这两层之间的内部 ($r < R_2 - \xi$) 可预示是完全静止的! 我们还没有直接的实验证明这一点. 但是, 采用短的环状硅氧烷 ("四聚体"), 这是一种球状分子[8], 对这种增长的定律已经获得某些证明. 然而, 这里有一种复杂因素, 在第一层中四聚体的密度不完全是恒定的——我们真正要处理的是一种可压缩的二维液体.

当液梯平台不止两个, 而是更多时, 可能有更多的动力学行为, 依赖于初始条件, 同样还依赖于固体与第 n 层液体之间的长程能量 W_n 的详细形式. 这种膨胀的有趣的微区, 由实验及模拟两种方法都可描绘.

第三章

已修饰的边界: 固体与高分子熔体之间的滑移

我更喜欢采用实例来工作, 而不是一般的叙述. 所感兴趣典型的边界见图 8 所绘:

(a) 在简单固体上面衬高分子的熔体;

(b) 接枝链修饰的固体;

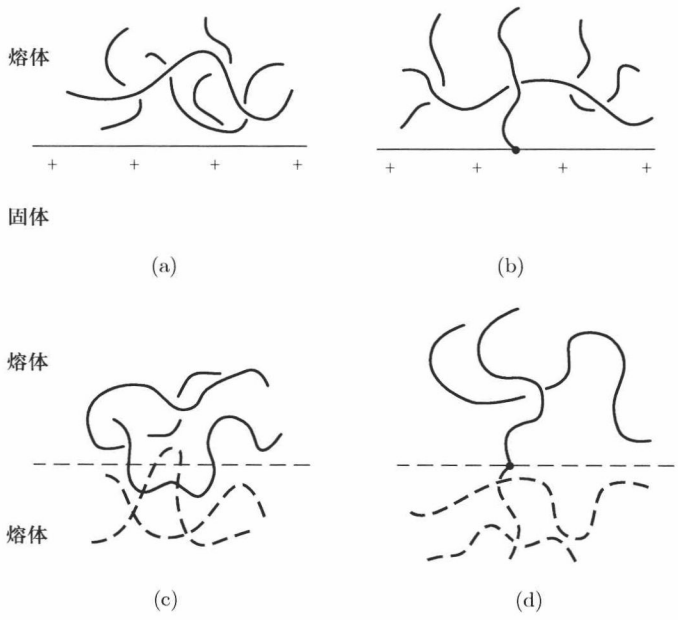


图 8　各种边界: (a) 高分子熔体与简单固体之间; (b) 由接枝链修饰的固体; (c) 两种高分子熔体之间的裸界面; (d) 穿插于两种高分子之间的嵌段共聚体

(c) 两种高分子熔体 A 和 B 之间的裸界面, 假若 A 和 B 在化学上相类似, 界面同样有某种扩散;

(d) 有一种智能的 “动物”, 即我们所称的嵌段共聚体, 在两种高分子熔体之间形成插层.

图 9 表示出另外一种有趣的情况, 有两种网络 (或橡胶) 彼此贴面. 有某些可迁移的链加入此网络,

它们可在附近游移. 在某些时刻瞬间, 它们可以在两面之间架上**瞬时的桥键**. 在橡胶工业中有时这一点很有趣, 当你希望把两片胶粘在一起, 自由链会自然出现在弱硫化橡胶中. 在更小得多的尺度上, 它同样也有用, 当你有乳胶粒子, 并希望它们熔结, 从而产生保护涂层.

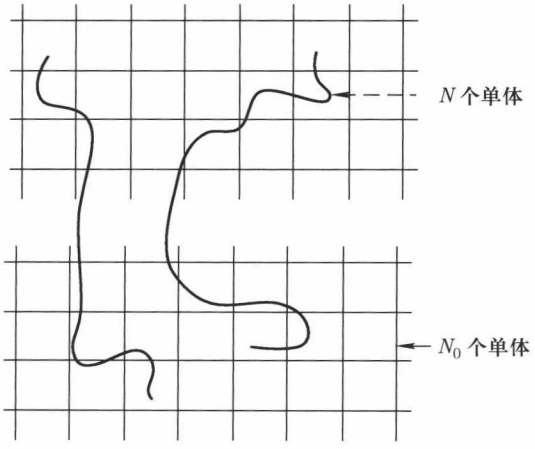


图 9　相互贴面的两种网络 (或橡胶)

让我们来看贴面有高分子熔体的普通固体 (图 10), 并来讨论滑移. 这似乎是一种简单的情况, 然而其实并不简单. 在我们年轻时, 曾学习过经典力学 (经典力学用强硬而坚定的语言, 这是科学界所采用

的), 我们被告之: **在边界上速度场是连续的**. 假若固体是零速度, 而在上面的流体有某种流动, 那么流体的速度在界面上将趋近于零.

当然, 现在我们应当有保留地接受这一点. 假若我们从分子水平来想象简单液体, 我们意识到这种边界并不是真正尖锐的; 它是模糊的, 至少在组成液体的原子或分子尺度上是如此. 所以, 我们预期, 可能会存在有某一较小的外推长度. 其实我们可以讨论, 如图 10 所示, 外推长度 b 是液体黏度 η 与表面摩擦系数 k 之比值:

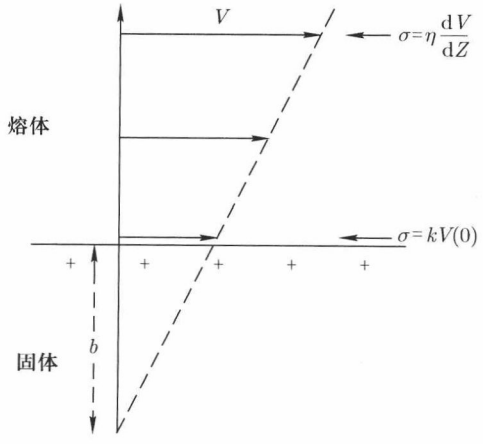


图 10　一种简单固体表面衬有一层高分子熔体

$$b = \frac{\eta}{k} \tag{14}$$

式中 k 由应力与表面速度之间的关系 $\sigma = kV(0)$ 可以定义. 对于一种简单液体, 长度 b 可以与分子尺寸 a (几个 Å) 相互比较, 在绝大多数实验中我们都不可能看到它.

但是, 假若我们转到高分子的情况, 并假定高分子熔体衬于一种惰性的表面, 你会意识到, 情况可能变得非常不同. 我所称的惰性表面, 是指它有一定的特性: 与表面间没有化学键; 有一平滑的表面; 没有强烈的范德瓦尔斯相互作用, 从而不会使表面附近液体形成玻璃层.

高分子液体有巨大的黏度 (因为它是缠结体系), 但是它不必有很大的摩擦系数. 作用于高分子链任何单元上的壁摩擦力, 仍然精确同等于对应单体的简单液体的摩擦力. 假若 a 是单体单元的尺寸, 于是:

$$k = \frac{\eta_{\text{mono}}}{a} \tag{15}$$

这样一来, 你可以得出: 外推长度应包含有 a, 以及缠结熔体与单体液体之黏度的比值:

$$b = a\frac{\eta_{\text{melt}}}{\eta_{\text{mono}}} \tag{16}$$

在经典的蛇行模型中 (按照基本单体尺寸量度的高分子的长度 N 和缠结距离 N_{e}), 上述比值形式为:

$$\frac{\eta_{\text{melt}}}{\eta_{\text{mono}}} \sim \frac{N^3}{N_{\text{e}}^2} \tag{17}$$

这一黏度比值巨大. 选择高分子的长度, 你可调整此值, 它可能的范围是 10^6 至 10^9. 所以, 你可以设想, 这些理想的惰性表面必定表现出巨大的滑移.

在 Naples 举行的一次流变学会议[9] 上, 我首次陈述了这一点, 反应是欢乐与恐惧参半, 其原因十分明显. 听众中有许多人长期用毛细管测定高分子熔体的黏度, 我的陈述对这些测定有所质疑. 然而, 经过一段时间之后, 十分清楚, 在绝大多数实际条件下, 在弱流动中, 当你使用任意一根毛细管 (不管它由金属、玻璃或某种类似的材料制造), 它都是如此之脏, 以至我上面陈述的理想表面性质并不能加以

应用. 然而, 仍有少数几种情况, 你确实可以看到滑移, 在以下的图 11 至图 13, 我描绘出三种相关的实验. 从科学史的观点, 我喜欢这些实验, 尤其是第一个实验.

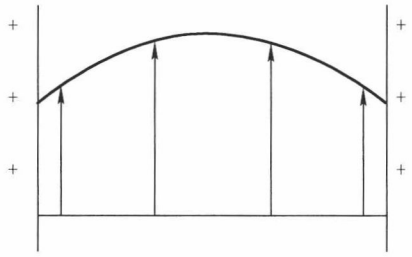


图 11　Bryce Maxwell 滑移实验的简单图示

Bryce Maxwell 是 Princeton 的一位著名教授, 他是第二次世界大战后岁月中美国塑料科学的奠基人之一. 他的兴趣是用一种方式来 "挤出" 高分子的熔体 (即用一种笨重的机械体系, 用螺杆在高压之下推动高分子熔体), 并希望看到在这一过程中究竟发生了什么? 他有足够的才能, 制造出了透明的挤出机, 虽然是由玻璃制造的, 然而可以承受由挤出机产生的高压 (400 atm). 一旦他制造出了这种挤出机, 加入一些细小的微粒来标记其踪迹, 他可以看到流动.

他发现, 在其透明的模具中, 他经常会有一种有限的滑移速度 (图 11). 现在, Princeton 已是力学的相当著名之胜地, Bryce 邀请许多同行来观察这一现象. 他们拒不相信有这种现象. 实际上, Bryce 在发表他的论文时, 遇到了很大的困难. 最后, 它刊于某一鲜为人知的塑料杂志上, 但它是一段重要的历史.

表现出滑移的第二类实验相关于液滴的铺展. 有一些高分子液滴, 当它们散布于固体表面时, 表现出有一种反常的 "脚"(图 12). Françoise Brochard 已将这种 "脚" 解释为滑移的后果. 这些实验是很有意义的, 因为它们涉及非常缓慢的速度 (液滴的铺展大约要一个星期).

在非常干净 (硅烷化) 的表面上, 由**反润湿** (图 13) 可以得到类似的 (但更精确的) 信息. 在一种典型的反润湿实验中, 干斑在固体表面上生长, 液体聚集在一个液环中. 假若液环的高度 h 远大于其长度 b, 可以期待一个典型的反润湿形态 (如上一节中所叙述), 它由液环两个边缘的损缺所控制, 与液环的尺寸无关. 这导致干斑以恒定速度增长. 另一方

面, 假若 $h < b$, 液环中的流动是一种柱塞流, 它在固体上的总摩擦力正比于液环的宽度, 会随收集水量的增加而增大, 所以反润湿速度不再恒定, 而是随时间的减小的函数. 采用高相对分子质量的聚硅氧烷和很好的表面, 以获得较高 b 值, C. Redon 和 F. Brochard-Wyart[10] 最近已经观察到这种现象.

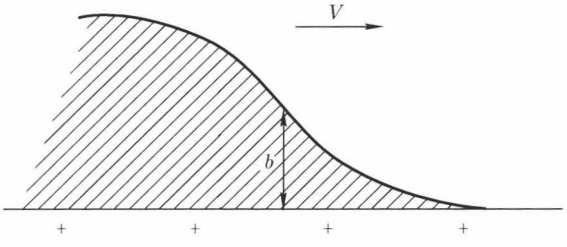


图 12　高分子液滴的滑移实验

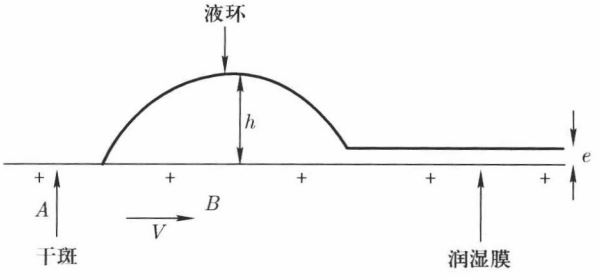


图 13　反润湿实验

最后, 有一个实例是采用平板流变仪, 这归功于一个英国学派 (图 14). 你在两块铜板之间放入聚苯

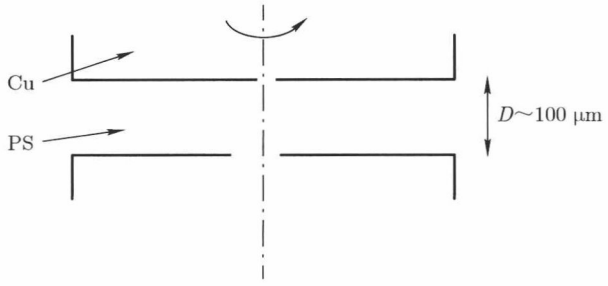


图 14　两个铜块之间聚苯乙烯的滑移实验

乙烯, 你会发现随板间间隙减小体系的表观黏度将降低. 这使 Andrew Keller 十分吃惊, 他开始做这个实验, 是为另一个完全不同的原因, 涉及高分子熔体的凝胶化 [11]. 他设想: 接近于表面会产生凝胶, 假若你把铜板推到一块, 这些凝胶会连接到一起, 于是将有极其巨大的黏度. 然而并非如此, 而是与此正好完全相反! 事实上, 从这一类实验中, 你可以推测, 对于这种特定的体系——铜板、聚苯乙烯以及一定的边界条件——你会有达 50 μm 的滑移长度, 与原子尺度相比, 这太大了①.

① 在这个实验中, 涉及的表面速度不小, 我们可能会讨论非线性区域, 该区域中长度 b 会随速度而快速增大 (请参见下文).

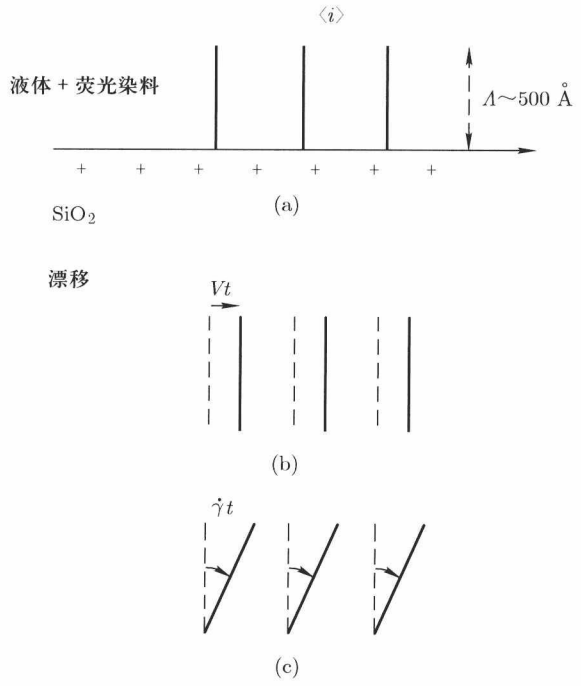


图 15　基于光学技术的现代滑移实验的示意图①

这些都是早期的实验, 我们现在已有新的仪器, 可以探索出更多的结果. 这一仪器基于一种光学技术. 假若你让高分子熔体沿一表面作水平流动, 如图 15(a) 所示. 在这种熔体中, 采用某种光学上透明的染料, 你可以印出格点, 或称光栅. 然而, 你制造

① 图 (c) 中的 $\dot{\gamma}$ 是剪切速率. ——译者注

的这种光栅, 并不是通常外延干涉花样的光栅; 这种光栅是基于损耗波, 像射线一样发散, 通过总反射而形成花样. 这样一来, 线条长度 Λ 尺寸大概是 500Å, 或更确切的是 $\lambda/4\pi$, 这里 λ 是光波的波长. 因此, 你有一个小的光栅, 而且你让流动携带着这个光栅一起向前. 假若此流动是一种有滑移的流动, 会推动光栅以恒定速度向右流动, 如图 15(b) 所示. 另一方面, 假若流动是一种剪切流, 在壁上没有速度, 它会使光栅转动, 如图 15(c) 所示.

你应该怎样来比较这两种情况呢? 首先你带来一个周期性完全相同的探测光栅, 把它移到熔体中的光栅的上面. 在情况 (b), 你会发现, 在你的信号中出现尖锐的极大与极小; 而在情况 (c), 只要一旦出现一定值的倾斜角, 你基本上将得到恒定的信号. 于是, 你可以很好分辨是滑移或是无滑移.

这种光学技术允许你在非常接近表面处进行速度测定. 虽然经典激光测速仪可距表面 30 μm 处工作; 而这种方法可距表面十分之一 μm 处工作. 所以, 这种方法可以给出完全不同的近似估算, 而且它非

常有用.

使用这种仪器, L. Léger 及她的同事 [12] 观察了一种体系, 如图 16 所示. 这里, 我们的固体表面紧贴着一层高分子流体 (聚甲基硅氧烷, 简称 PDMS).

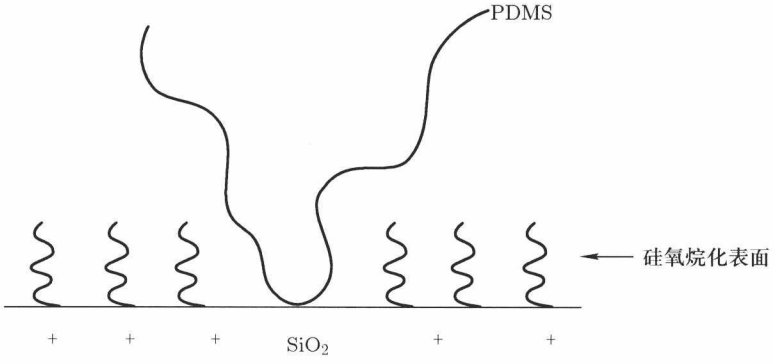


图 16　紧贴一层高分子流体的固体表面

此表面是接枝了的, 它绝大多数点是惰性的, 但是仍然有一点空穴. 某些 PDMS 链可以牢固地连接到这些空穴. 从另外一些实验中, 我们知道, 硅氧烷可以结合到二氧化硅的表面, 于是我们可以制造出一种表面, 它含有某些固定的分子链, 但不是太多. 在几年前, 我引入的一个猜想中, 我们有一种 “蘑菇链” 的区域, 该区域只有不多的几个蘑菇链, 散布在

不同的部位上——这与被我们称之为 “刷状链” 的浓密体系相反.

这是研究的起点. 当然, 我这样说的时候, 这是一个典型的理论家的说法——这些表面的制备并非如此简单, 在图 16 中简单的图画代表了三年的工作! 然而, 只要一旦你知道了这一点, 你就可以看出在不同速度表面上水平流动的外推长度 b. 一个实例示于图 17.

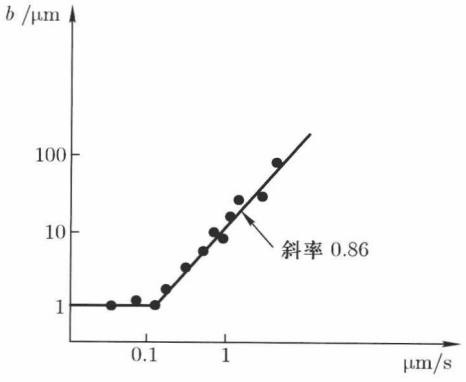


图 17　表面上不同速度水平流动的外推长度 b

在非常低的速度下, 外推长度较小, 这意味着没有滑移. 但是, 当你超过了一定的阈值 (对于这个特例, 其值大约是十分之一 μm/s), 你会发现, 滑移长

度累进地增加 (可达 4 个数量级). 于是, 这里有一个滑移转变, 虽然它不是一个尖锐的跃变, 仅是由幂律所决定的, 其指数的量级为 0.86——可能应等于 1.

乍看起来, 对这种观察, 可能有许多解释. 例如, 你可以想象, 是固定链的简单撕开 [图 18(a)]. 但是, 撕开解释并不令人满意, 因为它不可能给你滑移长度累进的增大. 于是, 你可转到另外一种解释: 在低速度中, 涉及的链是无扰的蘑菇链; 而在高速度中, 它们在流动中发生弯曲, 如图 18(b) 所示.

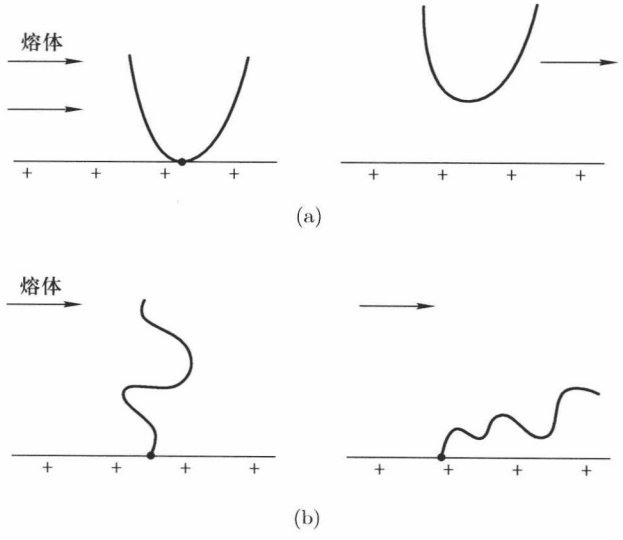


图 18　对滑移转变可能的解释方式

当我还是个小孩时, 大人教我一点英语, 用一本叫《柳树林中的风》(*The Wind in the Willows*) 的书[①]. 因此, 我喜欢这样来描写这种情况: 若是微风, 柳树不会过度受到扰动; 然而, 若是强风, 柳树则会弯曲.

怎样才能把这个工作进行得更详尽? 我们的出发点仍然是一个剑桥的思想, 对于描述这些缠结熔体, 这是非常重要的. 这个 (源于 Sam Edwards 的) 思想是, 熔体中每一条链的行为犹如它是受陷于一根一定的管道 (图 19). 管道的直径相关于我们所称的缠结距离, 即结构中缠结之间的距离, 在典型实例中其值约为 50Å 的样子. 每一条链都受限于它自己的管道中. 通常, 一条链沿管道移动可能逃逸出, 但是, 接枝链做不到这一点, 它有一端是悬挂的. 事实上, 接枝链要逃逸, 须通过相邻链移出在同一区域内自己的管道, 这只有一种方式, 即必须要发生跃迁 (图 20).

---

① 我深深感谢 Barenblatt 教授, 我刚讲完这个讲演, 就给了我这本迷人的小书.

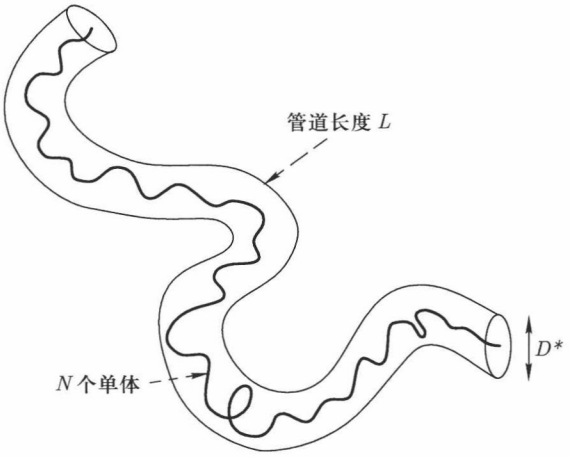


图 19　熔体中一条链的行为犹如它受陷于一根管道

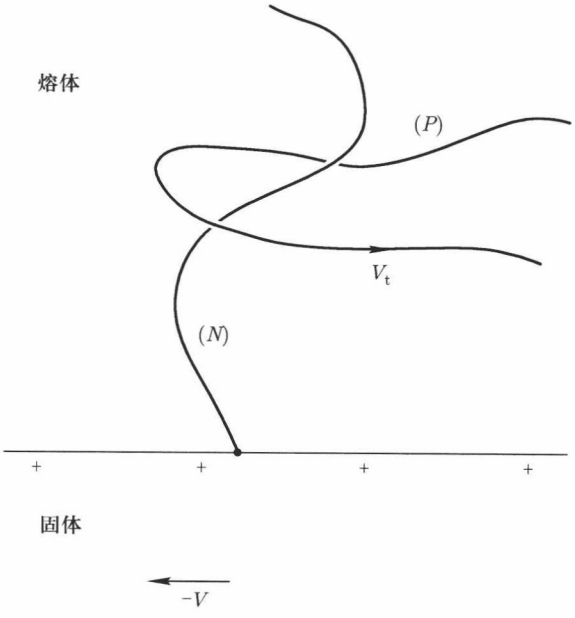


图 20　一条接枝链只有通过周围自由链而逃逸

于是, 当这条接枝链 (含有 N 个单体) 相对于熔体移动了某个量 D^* (管道直径), 熔体的链 (含有 P 个单体) 则必须要移动与其管道总长 L_{t} 相当的长度 (图 19). 这就暗示, P 链的管道速度 V_{t} 必须要远大于 V:

$$\frac{V_{\mathrm{t}}}{V}=\frac{L_{\mathrm{t}}}{D^*}=\frac{P}{N_{\mathrm{e}}}$$

P 链与我们的接枝链相缠结, 所涉及的耗散是:

$$T\dot{S}_1\cong\zeta_1 PV_{\mathrm{t}}^2=\zeta_1\frac{P^3}{N_{\mathrm{e}}^2}V^2=\eta aV^2$$

式中 ζ_1 是单体的摩擦系数, η 是熔体的本体黏度 (在蛇行理论中正比于 P^3/N_{e}^3).

重要问题是求出 "拖曳数" X: 即要使接枝链这根 "柳树" 运动, 要移出多少条迁移链. 在更早期的出版物中, 我们基本上假定, 在进入 "柳树" 链空间中的每条链都参与了. 假若 N 是接枝链的单体数, 所涉及的区域的尺寸是 $R=N^{1/2}a$, 而体积是 $N^{3/2}a^3$. 让我们假定 $P>N$. 于是, 进入这个区域每一条可迁移链所带来的单体数约为 $\sim R^2/a^2=N$. 因此有

$$X=N^{3/2}/N=N^{1/2}$$

"柳树" 链的总摩擦系数 $X \sim \eta$, 它正比于 X 或 R. 这与球体的斯托克斯定律非常相似:

$$f = 6\pi\eta RV \tag{18}$$

[但是, 这种 X 的估算可能不是正确的. 另一种可能性最近已经由 A. Ajdari、F. Brochard-Wyart、C. Gay 和 J. L. Viovy 所讨论过了, 参见附录. 这里我仍然坚持采用式 (18) 这种简单的猜想].

给出式 (18), 就容易确定,"柳树" 链何时将开始强烈弯曲 (图 21). 在高分子科学中, 我们知道, 假若用一定的力 f, 来拖动一条链, 链会开始强烈畸变——从其原始平衡构象开始发生畸变——此时力大约为热能单位 kT 除以无扰尺寸, 换言之:

$$f = \frac{kT}{R} \tag{19}$$

这是一个相当普适的定理, 与这条链统计学细节无关——它可以是理想链; 也可以是复杂相互作用链. 把这种想法代入低速下摩擦力公式, 对所求的阈值估算为

$$V^* \sim \frac{kT}{\eta R^2} \tag{20}$$

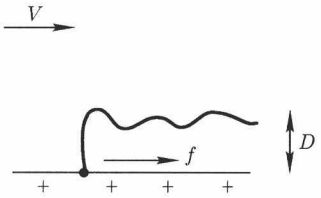


图 21　一条高分子链的强烈畸变

这个速度正是使 "柳树" 链开始弯曲的速度. 所得到的数值非常之小 (因为在分母中有熔体黏度); 它们正如 Miegler、Léger 和 Hervet[12] 所观察到的范围. 最近, 这个小组发现 $V^* \sim N^{-1}$, 正如式 (20) 所预示 [G. Massey, 博士论文, 1995].

超过这一畸变阈值 [13,14], 还有什么会发生? 理解这一点, 还有更加迷人之处. 这里, 有一种非常显著的效应. 你拖动越大, "柳树" 链水平拉伸就越大; 如图 21 所示, 它受限于变得愈来愈细的直径 D 的区域中. 力和直径总是相关的, 其关系首先由 P. Pincus 推导出的:

$$fD = kT$$

最终, 拉伸停止了, 而出现了一个特别的区域. 当直径 D 变小至一条管道的直径 D^* 的时候, 就没有缠结

点留下了, 我们也失去了绝大部分摩擦力. 于是,“柳树” 链立即失去了缠结, 所以它马上就开始反弹回去. 当它反弹后, 它又更变开放, 于是摩擦力又恢复了. 这样一来, 就有一种所谓的体系调整到的**临界状态**, 当 $D \sim D^*$ 就出现了. 临界状态有涉及它的恒定的力. 每条链在这种状态下的力 f^* 与 kT 相关, 也与直径 $D \sim D^*$ 相关, 其关系为:

$$f^* = \frac{kT}{D^*} \tag{21}$$

每条链恒定的力意味着每单位面积上的恒定应力:

$$\sigma^* = \nu f^* \tag{22}$$

式中 ν 是链的数量密度. 因此, 我们这里描述的是这样一种体系, 当超过了一定的临界速度, 体系会产生恒定的剪切应力. 这是一种极端的非线性体系, 其速度与应力之间不再有线性关系了. 但是, 假若代替应力, 你来讨论外推长度, 你会发现, 外推长度必定随速度而线性增大:

$$b = \eta \frac{V}{\sigma^*} \tag{23}$$

或换言之, 按照标度律, 其指数等于 1. 你可能还记得, 从图 17 所绘的线中可见, 实验的指数原始值约为 0.86. 实际上, Léger 等发现, 假若他们同时考虑黏度 η 的剪切变稀, 在 $b(V)$ 作图得到的指数就会回到 1——正如式 (23) 所预期.

应力与速度之间的关系如图 22 中的示意图所示. 应力一般随速度而增大, 然后在临界值 V^* 下达到饱和. 当然, 假若你再至非常高的速度, 甚至达到直线管道, 没有任何缠结, 这里还有某种摩擦力, 这对应于更高的超过 V_2 的支线, 虽然这种支线可能观察不到. 主要的实际特点是 V^* 和 V_2 之间是恒定应

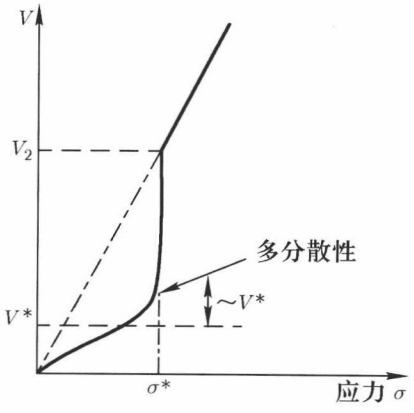


图 22　高分子链剪切应力与速度之间的关系

力的一条长的直线.

对于这种分析, 你可能会担心一个原因, 链的长度并不是固定的, 这儿有一个链长的分布, 正如在图 23 清楚示出. 其实, 这就产生了一个后果, 在临界速度处, 曲线尖锐转变加宽. 但是, 与 V_2 相比较, V^* 实际上如此之小, 使我们得到很大的平台.

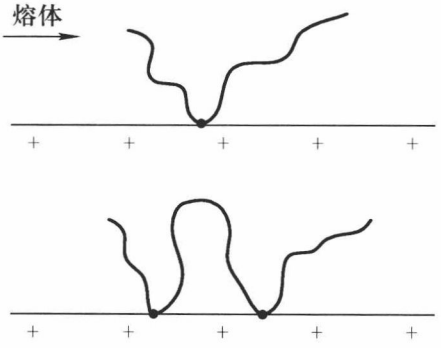


图 23　链长度的分布

对于实际目的, 这个平台是否重要? 坦率说来, 我们还不知晓. 当高分子在模具中流动时, 会发生所有类型的显著的不稳定性——有些不稳定性会产生非常差的材料; 例如 “鲨鱼皮” 不稳定性, 它真会使塑料片材和塑料管材变成劣质品. 我们还不知道, 滑移转变与此有无关联. 但是, 我可以相当肯定, 这

种仪器 (近壁测速仪) 在将来是非常有用的.

法国的学生倾向于把理论看成一件正事, 而实验呢, 只是某种讨厌的烹调手册的操作, 只须在你工作结束时匆忙去做一下而已. 但是, 来看一下数据. 对于 "柳树" 链上的 "风", 或许只需四五个人三个月的工作就提出了理论; 而完成实验呢, 大概要有 4 年进行光学方面的工作, 又有 4 年进行表面方面的工作, 都是由许多不同的人完成的. 所以, 实验才真正是绊脚石呢!

译者对本章的后记

可以想象, 有一个液滴, 在空气中极其缓慢地落到固体表面上, 依照液、气、固三者之间的热力学关系, 可能出现完全润湿、部分润湿和不润湿等三种结果, 随时间发展会出现丰富多样的动力学过程, 在第二章中已经清楚地阐述 (例如请参见图 1), 这些已经成为表面和胶体物理化学通常讨论过的经典物理学图景, 所发表的文献真是浩如烟海, 也有广泛

的实际应用.

同时, 近年来有一类新的表面现象刚开始深入研究, 这就是**反润湿** (dewetting), 但在教材及专著之中谈论甚少, 鲜为人知. 对此现象的理解, 德热纳及合作者做出了基础性的巨大贡献. 一般说来, 反润湿与完全润湿正好是相反的极端: 反润湿涉及基体之上连续的液膜的破裂、生成形态各异的细微液滴的过程, 这里的基体可能是固体, 也可能是液体; 而在完全润湿中, 一个液滴逐渐铺展为连续的液膜. 这种对比正是 "反润湿" 这一术语的由来.

德热纳把反润湿定义为: **液膜在基体表面上的自发回缩** (spontaneous withdrawal), 例如水膜在疏水固体表面上就经常会如此. 对于固体表面上反润湿的最简单状况, 我们可以形象地假想出下列过程: 初始时刻在一个疏水表面上有一薄层均匀的液膜, 在某一时刻突然会在表面上某一处露出极小的圆点, 成为一小块**裸表面**, 小圆点的直径会随时间呈线性逐渐增大, 成为一个发展中的**干斑** (dry patch), 而干

斑边上的液体则可能会陇起, 从而形成一个圆环状的坡岭, 本书的作者在图 13 中把这一个圆环标记为 rim, 其中译本译为 "**液环**". 我们应当注意: 图 13 是剖面图, 但只画出了一半, 在干斑左侧对称的一半被省略了. 从该图上方俯视来看, rim 呈现出一种圆环形, 正是作者借用日常生活中常见的名称作为科学术语的由来. 在作者等于 2002 年出版的关于毛细和润湿现象的一部新书中, 第 7 章对于 "反润湿" 的整个论题作了系统阐述, 该书图 7.6 与本书图 13 一样, 是液膜反润湿现象的图解, 只是在图 7.6 中补上了前面提到的所省去的对称的另一半, 不同的仅是把本书附图中的 rim 在新书相应附图中重新标注称为 ridge. 我这里想向读者明确说明, 实际上二者并不矛盾, rim 是俯视看到的形状, 而 ridge 是强调这个剖面图的轮廓线, 很像一个山脊或坡岭, 可会意译为 "**液脊**". 很明显, 两本书中的 "**液环**" **和** "**液脊**" **其实是一回事**! 在德热纳的那本新书中, 首次系统将反润湿机理界定于**黏性反润湿**、**惯性反润湿**和**黏弹性**

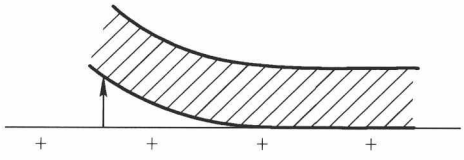
反润湿,很值得参考,有兴趣的读者可见本丛书第四辑: P. G. 德热纳等著,《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》.

第四章

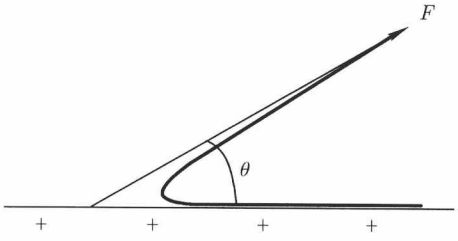
黏合原理

“柳树”林中的“风”，是软界面滑移的一个实例. 现在我喜欢转到另一个不同的情况，要使两个伙伴**彼此分离**——这就是黏合问题 (图 24).

黏合是一门古老的科学 (表 1). 我印象特别深刻的是腓尼基人，他们首先发明了一种材料，它既是黏胶剂、又是密封剂. 十分明显，这正是腓尼基海军成功的基础.



(a) 微观分离



(b) 宏观剥离

图 24 两个分离界面的黏合

虽然, 黏合有光辉的过去; 但对于新手而言, 它可能似乎像是一种烹调科学. 很难教黏合这门课程, 因为它是一种混合物: 包含富于创造性的化学、力学、物理学, 还有其他等等, 可能会统一到高分子科学之中, 因为所有的胶黏剂都是高分子组成的.

同样使人十分吃惊的是所涉及的数量级. 假若我们有一个典型的非胶黏体系, 如像我们的双手之类的东西, 把双手合拢之后我们 (十分幸运地) 可以把它们分开. 所包含的意思是: 当我们把双手分开

表 1　不同年代的黏胶剂

公元前 4500 年	镰刀	[朱迪亚 (古代巴勒斯坦南部地区)]
	木材/焦油/硅石	
公元前 1300 年	**熔融黏胶剂**	
	箭/硫黄/箭头	(埃及)
	黏胶密封材料	
	木材/松脂	(腓尼基人)
	蜡	
	焦油	
	布料/胶乳	(奥梅克)
公元 1040 年	印刷活字	(中国)
	木材/树脂/黏土	
~1900 年	硝酸纤维素 → 鞋	
	橡胶和溶剂	
1912 年	胶木	木材
	(酚醛 → 尿醛)	
1940 年	聚氨酯 → 金属/金属	
	环氧树脂	→ 金属/玻璃
1950 年	**“热熔胶”**	→ 书
		→ 鞋
1960 年	聚酰亚胺	→ 高温黏胶剂

时, 涉及的每单位面积上的能量 G, 是纯粹的范德瓦尔斯能, 其数量级为 50 $\mathrm{mJ/m^2}$. 假若你是一位化学家, 而且想改进黏合作用, 你就会产生一种天真的想法, 你引入强的化学键, 不是自动就成功了吧! 现在, 来做一下计算. 假若在两个砖块之间你有化学键, 而且在每 $(3\mathring{\mathrm{A}})^2$ 面积上就有一个化学键, 这个键的能量是 1 eV. 计算一下, 你要破坏它需要多大的能量, 得到的数量级大约 1 $\mathrm{J/m^2}$ 的样子. 这比上面的值要大得多了, 但仍然算小得很. 因为, 假若你查看一下多年以来黏合配方专家所得到的数值, 你会发现, 今天他们很容易得到 1000 $\mathrm{J/m^2}$.

4.1 黏合的静电模型

这些强大的能量源自何方? Derjagin 的俄国学派提出了一种思想, 其基础是不对称接触的实验观察. 例如, 他们从一个单晶硅片上剥离硝酸纤维素的薄膜. 这给出黏合能量 $G \sim 100$ $\mathrm{J/m^2}$. 在剥离薄膜与固体之间的间隙内部, 他们观察到有电火花生

成. 他们由此得出结论, 静电效应是很重要的. 假若黏合件两面的氧化还原势不同, 在分离的瞬时有些电子发生转移. 这样一来, 净的结果产生了: 一面的电荷密度 σ_{e}, 而另一方面带相反的密度 $-\sigma_{\mathrm{e}}$. 在它们两面之间, 我们就有一个很强的电场:

$$E = 4\pi\sigma_{\mathrm{e}} \tag{24}$$

还有很强的吸引力 F:

$$F = 2\pi\sigma_{\mathrm{e}}^2 \tag{25}$$

假若这一过程持续进行, 直至空气间隙一定的最终厚度 ($h_{\max}$), 这就推导得出分离能量:

$$G = Fh_{\max} \tag{26}$$

其值变得很大. 问题的关键是求出 $h_{\max}$.

于是, Derjagin 回头去查一些经典文献, 涉及电场下气体中的电子雪崩. 假若有一个电子是自由的, 它在电场下加速, 在一定的平均自由程 l 之后, 它碰撞到一个气体分子, 产生出更多的电子 (这种平均自由程本身反比于气体的压力). 当 l 小于间隙厚度 h,

就出现了电子雪崩. 但是, 当 $h \ll l$, 则严重抑制了雪崩. 于是, 在 $h_{\max} \sim l$ 处, 达到了雪崩. 对于大气压下的空气, 推导出的 $h_{\max}$ 值大于原子尺度, 正好为几千 Å. 所得的结论是: 这种雪崩过程可能得到很大的 G 值, 至少对于强不对称体系 (大的 σ_{e}) 是如此.

在世界其他地方, 这种俄国学派的模型并不被很好接受: (a) 在对称结口 (因对称性 $\sigma \equiv 0$) 与不对称性结口之间并没有系统差异; (b) 该模型预示, 在低气压之下应有巨大的 G 值, 但并没有真正观察到这一点.

(模型的) 瑕疵何在? 我推测, 这里决定性 (隐含) 的假设是剥离表面保持为平面. 我们大家都知道, 当透明胶带刚好与固体分离之后, 会显露出一些原纤维. 这可能同样发生于微观尺度: 最终的表面是非常粗糙的, 我们可以期待, 有电荷迁移 (因跃迁过程) 至断面的尖端. 最后, 在这些尖端附近有很大的电荷浓度; 在间隙值 h 仍然很小 (图 25) 的情况下, 从这些端点可能开始放电. 因此, 我倾向于设想: 俄国学派过分估算了静电贡献.

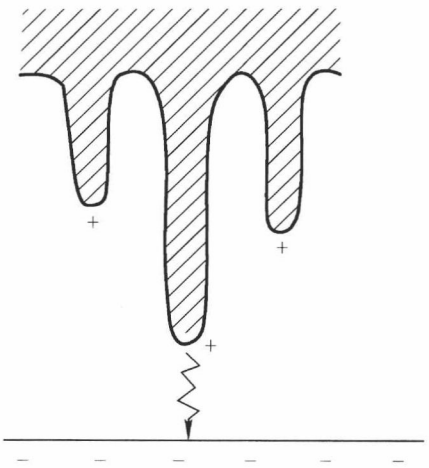


图 25 实验观察与俄国学派模型预示之间出现差别的原因可能是原纤维的放电

但是, 这并不能阻止我们. 我确信, 静电效应可能会起主导的作用, 只要我们计划做仔细的实验, 须满足两项主要的要求:

(a) 选择电荷转移能力很强的不对称体系, 即在每一端面分别接枝适当的电子给体或受体;

(b) 预防断裂剖面的粗糙度, 须选择其形变不太大的胶黏剂.

满足这些附带条件, 我敢断言, 在将来无疑可以显示出静电效应. 然而, 现在让我再回来讨论黏合更

经典的起源.

4.2 玻璃态高分子的断裂能

断裂端点的耗散是黏合能中占优势的起源. 让我选择一个特别的实例, 可以更具体一点, 即在拉伸下**产生银纹**的玻璃态高分子 (典型的例子是聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯). 大家知道, 这些材料相对说来较有韧性, 即它们有更大的断裂能 G. 然而, 对于详细机理只有最近才理解, 这是由剑桥过去的学生 Hugh Brown 完成的.

当我们弯曲一条聚苯乙烯样条的时候, 它会变白, 是由银纹引起的: 对于这一过程紧张的研究已经进行了二十年, 特别是 Kambour 和 Kramer 的研究. 银纹的微结构表示于图 26. 原纤维 (直径 $D \sim 300$ Å) 由玻璃态基体中剥离出来. 在每条原纤维端点附近, 我们发现高的拉伸, 可与其屈服应力 σ_y 相比较; 因此, 这种高分子发生局域流态化, 流动形成了原纤维. 原纤维长度 h 可能达到很高的值 (μm).

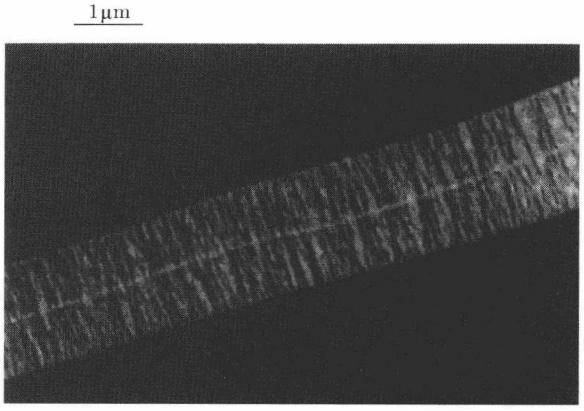


图 26 甲基丙烯酸甲酯–戊二酰亚胺无规共聚体中的银纹

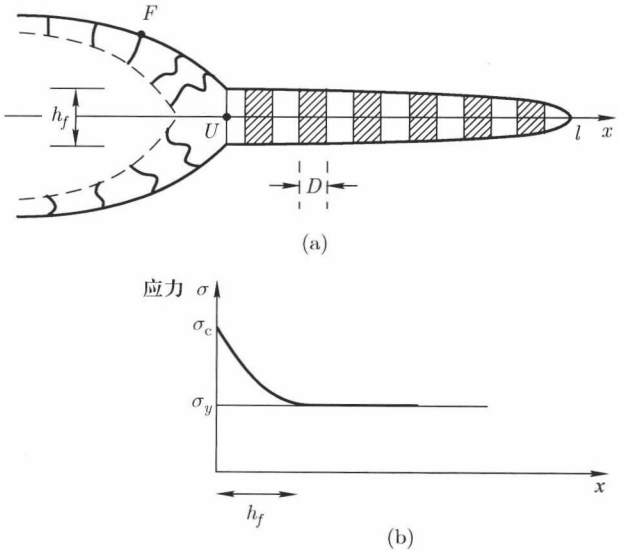


图 27 断裂处原纤维上的应力

最后, 假若我们拉得足够厉害, 原纤维将断裂于某一临界长度 h_c (图 27). 仿照 Brown, 我们采用一

种简单讨论, 可以发现 h_c 的标度律:

(1) 远离断裂的端点, 应力稳定在一恒定值 $\sim \sigma_y$(要拉出原纤维所需要);

(2) 在端点的附近, 我们有一种应力集中, 服从弹性介质的标准定律[15]. 在端点的距离 x 处, 应力按 $x^{-1/2}$ 收敛.

(3) 在第一条原纤维处 ($x \to 0$), 由于达到可接受的极小 $x(x \sim D)$, 这种收敛出现了截止.

(4) 在最后一根原纤维处, 应力达到了破裂临界值时 $\sigma_c \sim U_b/a^3$, 这里 U_b 是键能, U_b/a 是破裂一个键的化学力 (~ 1 nN), 而 a^2 是每个键的平均面积. 于是, 应力的标度如:

$$\sigma(x) = \sigma_c \left(\frac{D}{x}\right)^{1/2} \tag{27}$$

(5) 对于长度 h_c 的原纤维, 应力集中延伸只能达到 $x \sim h_c$ 距离. 这代表了服从拉普拉斯方程的弹性场的普适特征, 这里沿水平轴波长 λ 的调制在垂直方向上贯穿只能至长度 $\sim \lambda$.

于是, 在 $x \sim h_c$ 处, 我们必须过渡到屈服应力

σ_y. 这暗示条件为:

$$\sigma_y = \sigma_c \left(\frac{D}{h_c}\right)^{1/2} \tag{28}$$

这允许我们确定出 h_c, 并最终估算出断裂能 G. 一条给定的原纤维在应力 σ_y 下被拉伸, 由其诞生至拉伸为最终长度 h_c (除端点附近应力集中的较小区域之外). 于是, 拉伸原纤维所做的功 (按单位面积) 为:

$$G \approx \sigma_y h_c = \left(\frac{\sigma_c^2}{\sigma_y}\right) D \tag{29}$$

比值 σ_c/σ_y 粗略为化学能与范德瓦尔斯能之间的比值 (数量级约为 50). 但是, 在 G 的公式中存在有 σ_c^2, 这是令人吃惊的: 它会使 G 非常高. 像聚苯乙烯这类简单塑料有韧性, 许多玻璃态高分子有黏合特性, 要理解这两点, 式 (29) 是一个关键. 在断裂端点附近, 有不可逆的功完成, 这是很好的实例.

还有另外一些实例, 现在我们再来描述一个[16], 这与橡胶有关.

4.3　由柔性连接件增强的耗散

一种典型的情况示于图 20, 其中我们在惰性固体 (例如玻璃) 上面涂橡胶. 假若我们仅如此, 黏合能力会非常之弱——仍由范德瓦尔斯力支配. 然后, 可以搞一个小花样, 把某些链接枝到固体上, 要确定它们可以穿透入橡胶, 产生出我所称的 "蘑菇状" 链. 当然, 我们必须要有化学上与橡胶全同的接枝链, 这样一来它们真能相互混合. 最终的情况可用图 28 表示, 图中橡胶在上端, 玻璃在下端, 而破裂沿它们之间的界面向前推进. 我们乐于求得这种断裂能, 至少在低速之下的情况.

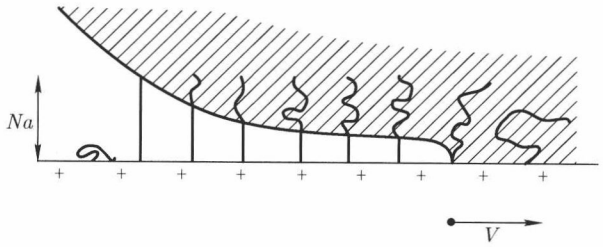


图 28　面涂橡胶的带正电表面上接枝链的混成图景

最初, 这种蘑菇链是静止的. 当破裂发展时, 每

一蘑菇链受拉伸, 直至达到其极大长度; 然后, 它从橡胶中被拉伸出去, 它弹回到表面上, 并且发生塌缩. 要描述这种情况, 你需要知道极大长度 (它正比于接枝链中的单体单元数 N) 和确使链离开它的橡胶的最佳环境并进入空气薄层所需要的力. 要确定后面这个量, 应当注意到这一点, 即对于一条链有两类不愉快的事: 其一是范德瓦尔斯能 (当链被拉出来时, 它失去了与许多近邻的范德瓦尔斯吸引); 其二是熵 (它发生形变, 并且失去了熵). 现在, 在日常生活中, 范德瓦尔斯能与 kT 的大小基本相同了, 它们对力的贡献已相当了, 所以我将忽略这一差别. 于是, 力的标度形式只是简单用范德瓦尔斯能 U 除以单体尺寸 a:

$$f^* = \frac{U}{a} \tag{30}$$

这就是力的阈值. 你一旦得知它的大小, 你就可以算出破裂过程涉及的能量. 在中学里, 我们已经学会许多知识中有一点就是: 功是力与位移之乘积. 在我们的例子中, 力为 f^*, 假定我们 (在低速下) 正好处

于阈值, 而位移是 Na. 这就会给出你已经消耗了的能量 G. 要得出每单位面积上的能量, 你须乘上连接单元的数目 ν:

$$G(V \to 0) = f^* Na\nu = \nu NU \tag{31}$$

从式 (31) 中你可以看到, 分离能将正比于范德瓦尔斯因子和连接链的长度, 后者正是你获得了一个大的因子的原因. 另一方面, 它同样正比于这个稀释区域中连接单元的数目, 假若你没有非常多的连接单元, 你也不可能获得大的增益.

我上面给出的这一段描述, 主要是援自 Elie Raphaël, 规定你只有不多几个连接链, 就可以加以应用, 因为所有的这些链都可以很好进入橡胶, 而不会因有密集度而引起任何问题. 然而, 十分清楚, 你还试图想走得更远, 因为这一问题有其工业上的兴趣, 不是要去检验对较小 ν 值, 但是进一步找到 ν 的最佳值, 可以给你提供最好的黏合.

于是要问, 最佳值是多少? 大概两三年前, 我们对此有一种十分幼稚的想法: 将两个连接链之间的

距离与网络的筛网尺寸相符合, 是最好要做的事情. 但是, 这是不完全正确的, 下面我希望向你说明原因.

转而应讨论的最简单的情况是**橡胶/橡胶相互接触**的情况, 其中连接链可自由移动, 而且在界面上形成桥键 (图 9).

在这里, 第一个问题是应求出: 我可以把自由链合并入橡胶中的极大浓度, 其起点是如下实验, 如图 29 所绘.

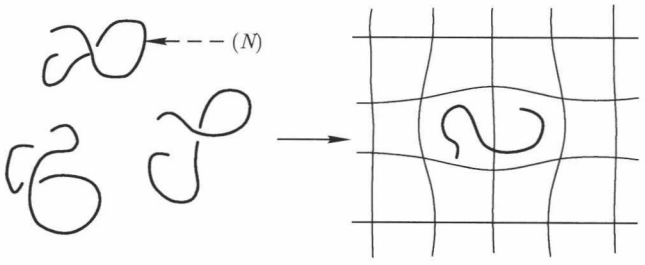


图 29 自由链可能合并入橡胶的极大浓度之求取

我从链的熔体开始, 我将它与有同一化学组成的橡胶接触 (它们是相同的, 因而不再有分凝的危险). 我要问: 这些链是否迁移进入橡胶了吗? 迁移的量是多少? 对此已有长时间的争论, 在那些争论中通常的结论是问题表述很差劲. 你在此处和此时

有一定的网络, 只这样来说是不够充分的, 你还必须十分小心详细说明网络的历史. 例如, 假若是在存在溶剂下使网络交联的, 它就有一定的自然的弛豫态, 或称参考态, 这是一种溶胀态. 假若我使之干燥, 随后再把它放进自由链的储器中, 自由链将会非常自然地进入, 因为这允许橡胶回复到它的弛豫态. 另一方面, 假若橡胶是从干态去交联的, 也就是不用溶剂, 那么要使链进入橡胶就会困难得多. 我将焦点汇于后一种情况.

假若你能强迫链进入橡胶, 所需的弹性能应是多少? 因为网络必须是溶胀的. 这种弹性能首先是由 Paul Flory 计算出的, 关于精确数字, 这里有些争论, 但是理论的结构是简单的, 弹性能 E 正比于 kT (因为它描述的是熵弹性), 除以每一筛网长度的单体单元数目 N_0, 同样再除以一个单体单元的体积 a^3:

$$E \sim \frac{kT}{N_0 a^3} \tag{32}$$

于是, 正如你可以预期, N_0 愈长, 筛网愈弱. 对于我

们正讨论的这种干态情况, 弹性能正好是 ϕ^2 的能量:

$$\hat{F} = \frac{1}{2} E\phi^2 \tag{33}$$

式中 ϕ 是强迫注入链所致的溶胀. 一旦你知道了这一点, 就可以算出, 当每一条链进入 (橡胶) 时, 由于溶胀, 它所需的能量. 使用一种更复杂的语言, 这是这种链化学势的变化:

$$\mu = \frac{\partial \hat{F}}{\partial \left(\dfrac{\phi}{Na^3} \right)} = kT \frac{N}{N_0} \phi \tag{34}$$

这是你不得不去克服的能量: 假若它大于 kT, 链就绝不会进入; 假若它小于 kT, 链就被接受. 于是, 链被接受的溶胀极大值的数量级是:

$$\phi_{\max} = \frac{N_0}{N} \tag{35}$$

我喜欢式 (35), 因为对于高分子所致的凝胶溶胀, 它大大简化了那些令人相当痛苦而繁琐的讨论; 物理学真是全在这儿了! 体现在这种非常简单的公式中 (除去一些次要的对数因子).

现在, 让我们回到我的橡胶问题 (图 30). 当我知道, 在表面层的区域我有多少条链, 我就知道黏合

能. 一旦我知道在本体中允许的极大浓度 $a^{-3}\phi_{\max}$, 反之就能作简单的计算. 于是, 我把这个极大浓度, 乘上表层区域的厚度 $R_0 = N^{1/2}a$ (即是线团尺寸, 正比于 N 的平方根). 当我们完成这一点, 我会发现连接链的极大密度 ν_{m}, 可以得出

$$\nu_{\mathrm{m}} = \frac{\phi_{\max}}{Na^2} R_0 \tag{36}$$

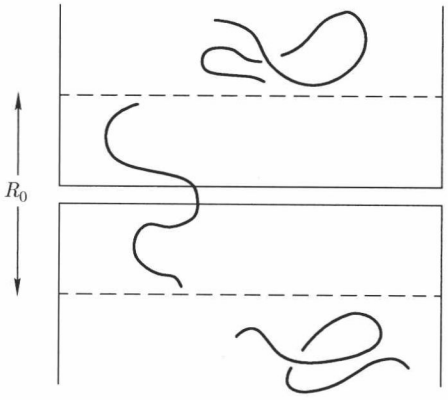


图 30 在表层区域中连接链的计算密度

或改变为无量纲单位 νa^2:

$$\nu_{\mathrm{m}} a^2 = \frac{N_0}{N^{3/2}} \tag{37}$$

ν_{m} 正比于交联点之间的距离 N_0, 它好像反比于相对分子质量的某种幂. 无论何时, 当我们低于这个接枝密度, 链可以真正增强成为我们上述的连接点.

这就可以告诉我们, 希望从可迁移链产生的极大黏合能是多少. 将 $\nu = \nu_{\mathrm{m}}$ 代入式 (31), 我们得出:

$$G_{\max} = \frac{U}{a^2} \frac{N_0}{N^{1/2}} \tag{38}$$

这里, 十分令人惊奇, 使用相当短的连接链 (小的 N), 会更好. 但是, 只有 $N > N_0$, 整个讨论才有意义. 于是, 在这种情况下, 我们希望得到的 $G_{\max}$ 极限值的数量级是 $Ua^{-2}N_0^{1/2}$. 典型的值, $N_0^{1/2} \sim 10$, 而 $G_{\max}$ 并不会增强超越其范德瓦尔斯值太多.

这里, 须给出两点注解:

第一, 由于弹性形变所致网络中的相互作用能量由式 (33) 和 (34) 给出. 它反比于 N_0. 这种能量的结构特点非常类似于下列情况, 即我们把 N 条链溶解于更短链的熔体中——短链的长度实际上是 N_0. 而不是把它们溶解在橡胶中. 正如 Sam Edwards 首先指出, 短链可以**屏蔽**长链之间的排斥相互作用, 这

样会使有效排除体积相互作用以因子 $1/N_0$ 降低. 橡胶基体与熔体基体之间的相似性是非常明显的. 在熔体的情况下, 因短链的平动而引起远程屏蔽, 每个单体的平动熵是 $\sim 1/N_0$. 在橡胶的情况下, 屏蔽因网络链段的形变而产生, 这就给出正比于 $1/N_0$ 的熵 [式 (32)]. 橡胶是屏蔽体.

第二, 只有当橡胶是在干态下交联的, 我们 ν_{m} 和 $G_{\max}$ 的值才能成立. 但是, 假若我们希望, 在网络内部有更自由的链, 这里有一条自然的路线: **在有可移动链存在的情况下**去交联网络, 于是可移动链就自然地固定进入网络里去了. 轮胎的橡胶胶带中正是真正发生这个现象, 轮胎中自由链有一定的分数, 它们相当自然地黏在一块了.

让我们现在回到图 (28) 的接枝链问题. 当接枝密度 ν 较小 ($\nu a^2 N < 1$), 蘑菇链没有交叠, 我们可以放心地加上它们的贡献 [式 (31)]. 当 ν 更高时, 会有什么发生? 在某一瞬时, 接枝链将彼此相互排斥, 正交于表面而伸长, 产生出厚度为 L 的 "刷状" 链.

这些刷状链[17] 的标准方法基于 Flory 型的平均

场计算, 每条接枝链的自由能 F 的形式为 (忽略系数):

$$\frac{F}{kT} = \frac{L^2}{Na^2} + \frac{N}{N_0}\phi \tag{39}$$

式中第一项是弹性能, 同时第二项是橡胶屏蔽的链–链排斥作用. 这里, 在刷状链内部, 接枝链的体积分数 ϕ 为:

$$\phi = \frac{\nu N a^3}{L} \tag{40}$$

假若 $L \geqslant N^{1/2}a$, 即当有显著的拉伸, 则式 (39) 将成立. 然后, 相对于 L 使 F 求最佳化, 我们可得:

$$L = (\nu a^2)^{1/3} N_0^{-1/3} N a \tag{41}$$

这样一下, 当

$$\nu \geqslant \nu_{\mathrm{s}} = a^{-2}\frac{N_0}{N^{3/2}} \tag{42}$$

就开始有拉伸.

应当注意, ϕ 所对应的值, 正好等于对可迁移链式 (35) 中所讨论过的 ϕ 之极限值. 同样十分有趣的是, 可观察到接枝密度有一个区间:

$$\frac{1}{Na^2} < \nu < \nu_{\mathrm{s}} \tag{43}$$

在此区间里, 蘑菇链要交叠; 但是, 因为有 Edwards 屏蔽, 不会有拉伸.

ν 增大超出 $\nu = \nu_s$, 随着 L 和 ϕ 增大, 我们将得到刷状链. 最后, 到某一瞬间, 我们达到了重要的极限点: ϕ 的数量级是 1. 采用通常的术语, 这称之为**干刷状链**极限. 再回到关于 ϕ 的式 (40), 我们明白, 当 $\nu = \nu_{\max}$, 这里有 $\nu_{\max} a^2 = N_0^{1/2}$.

超过这一点, 刷状链与橡胶基体会解脱, 我们将失去绝大部分黏合. 这就告诉我们希望从刷状链得到的极大黏合能: 将 $\nu = \nu_{\max}$ 代入式 (31) 中, 我们得出:

$$G_{\max} = \frac{U}{a^2} \frac{N}{N_0^{1/2}} \tag{44}$$

于是, 假若有 $N \gg N_0^{-1/2}$, 这是一种相当温和的要求, 我们可以期望, 黏合将有明显的增强.

至此, 我们须有三点评论:

第一, 对于连接于网络的悬链, 这种交错接合的动力学是非常之慢的. 只有假若橡胶和接枝表面在一块长时间逐渐发展, 这样一来, 我们所讨论的黏合

情况才会发生.

第二, 我们的讨论仅限于 “非键合” 体系: 例如, 在图 30 所示的情况, 连接链不是化学上键合于橡胶的. 相反的情况同样也是有意义的: 我们可以这样安排, 使连接链端基带有乙烯基, 它可以永久性地连接到橡胶中的某些双键.

“键合” 情况的黏合能与式 (31) 非常相似. 我们需要做的全部就是, 在力的公式 (30) 或能量的公式 (31) 中, 采用化学键能 U_{b} 代替范德瓦尔斯能 U. 在实际上, $U_{\mathrm{b}}/U \sim 40$, 这就使黏合会有重大增强.Gent 及其同事采用非常短的接枝链, 从实验上证实了这种链合引起的增强. 大家都非常希望, 在不久的将来, 可以用更长的接枝链来试验这一点.

第三, 只有当断裂发生于界面上, 而不是在橡胶本体内部的内聚破裂的形式, 式 (31) 才能成立. 决定这一选择的参数是相当复杂的. 但是, 比较相应的断裂能, 可能得出一种粗略的暗示.

采用与式 (31) 相类似的公式, 可以求得本体断裂能; 在本体断裂中, 我们看到有一些串链, 它们会

被本体中一个分割面所切割. 串链含有 N_0 个单体. 它们在切割面附近的厚度为 $\delta \sim N_0^{1/2}a$. 在这一区域中每单位面积上的单体数目是 $a^{-3}\delta = N_0^{1/2}a^{-2}$. 串链的数目 ν_{bulk} 要小 N_0 倍:

$$\nu_{\text{bulk}} = N_0^{-1/2}a^{-2} \tag{45}$$

于是有

$$G_{\text{bulk}} = \nu_{\text{bulk}}U_{\text{b}}N_0 = \frac{U_{\text{b}}}{a^2}N_0^{1/2} \tag{46}$$

对于自由连接链, 在绝大多数情况下, 我们发现 $G < G_{\text{bulk}}$. 这样一来, 我们可以期望, 式 (31) 在系统上是成立的. 但是, 对于键合的连接链, 当超过一种相当低的接枝密度:

$$\nu_{\text{lim}} = N_0^{1/2}N^{-1}a^{-2} \tag{47}$$

G 则将变成高于 G_{bulk}. 这通常都是真实的 (虽然并不是严格需求如此), 断裂会按照涉及最低 G 值的方案来发生. 假若我们接受黏合的这种惯例, 对于键合连接链, 我们会明白, 接枝密度高于 ν_{lim} 是没有意义的.

4.4 黏合能的远场分布

这里, 我们要涉及**弱交联橡胶**的黏合. 这意味着, 在网络内部, 我们有许多链是自由的, 而且还有许多链只交联上了一端. 在如此情况下, (与网络相关的) 低频模量 μ_0 较小. 但是, 高频模量 μ_∞ 则高 (它包含有缠结自由链以及悬链端的效应). 典型的可以得到:

$$\lambda = \frac{\mu_\infty}{\mu_0} \sim 100 \tag{48}$$

Gent 和 Petrich 已经证明, 这种类型的弱交联体系有一种非常反常的 $G(V)$ 曲线 (黏合能/速度作图), 示于图 31. 采用进一步 "硫化", 此时网络有更多交联, 而且 μ_0 上升, 变得可与 μ_∞ 相比较, 于是这种反常就消失了.

这里, 我们试图对此效应给出一种简单的解释. 我们所作的主要理想简化是假定: 网络内部的力学可由一个**单独的**弛豫时间 τ 来描述. 当然, 这是非常粗略的: 悬链端在长度上有一个宽的分布, 等等. 但是, 单弛豫时间的假定, 允许理解有什么会相当容易

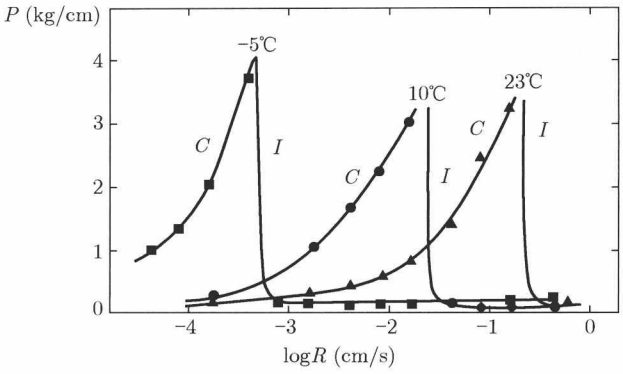


图 31 对于未交联丁二烯–苯乙烯橡胶黏附于 PET 聚酯薄膜, 其剥离力 P 对剥离速率 R 的作图, 符号 C 和 I 分别表示黏接破坏和界面破坏 (见 A. Gent, R. Petrich, PRS London **A310** 433, 1969)

地发生.

对于复数模量 $\mu(\omega)$ 作为频率 (ω) 的函数, 最简单的公式可写为如下:

$$\mu(\omega) = \mu_0 + (\mu_\infty - \mu_0)\frac{\mathrm{i}\omega\tau}{1 + \mathrm{i}\omega\tau} \tag{49}$$

通常, 采用单一的弛豫时间 τ, 我们设想, 我们要应付两个区域, 即 $\omega\tau > 1$ 和 $\omega\tau < 1$. 但事实上, 这里我们有**三个**区域.

(i) 在非常低的 ω, 有 $\mu = \mu_0$, 我们预期有一种**软**

固体.

(ii) 当 $1 > \omega\tau > \lambda^{-1}$, 我们可以得出近似:

$$\mu(\omega) \sim (\mu_\infty - \mu_0)\mathrm{i}\omega\tau = \mathrm{i}\omega\eta \tag{50}$$

模量纯粹是虚数值, 我们涉及的是一种**液体**, 其黏度值:

$$\eta = (\mu_\infty - \mu_0)\tau \sim \mu_\infty\tau \tag{51}$$

(iii) 在高频率 ($\omega\tau > 1$) 的区域, 我们重新获得**硬固体** $\mu = \mu_\infty$.

要转向断裂的情况, 对此有何推论? 当断裂速度 V 不是太小, 以至乘积 $V\tau$ 大于断裂尖端的尺寸, 我们可以设想成一种连续介质, 我们会发现在橡胶中有三个区域 (图 32):

(i) 在接近于断裂尖端, 我们所讨论的是较小的空间尺度, 或短的时间, 我们有一种硬固体.

(ii) 在中等距离, $V\tau < r < \lambda V\tau$, 我们有一种液体, 会给出较大的耗散.

(iii) 在更大的距离 $r > \lambda V\tau$, 我们有一种软固体.

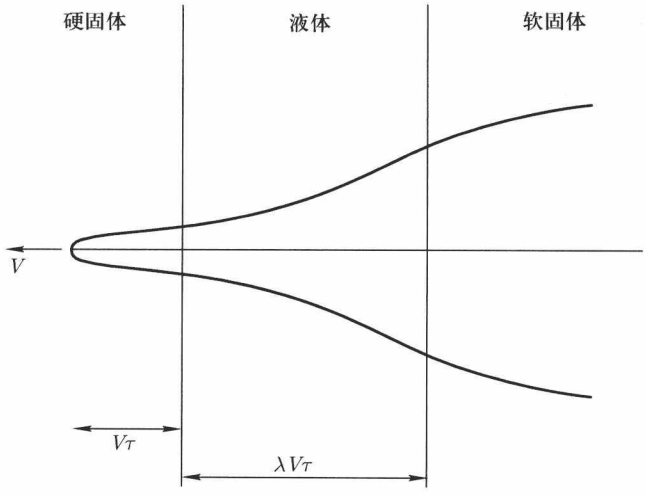


图 32 由三个区域组成的断裂剖面: 硬固体, 液体和软固体

你可能会想, 液体区域的效应不是非常重要的, 因为在此区域应力相对较小——我们远离断裂尖端. 另一方面, 因为 r 值大, 我们有似液体行为的巨大体积, 总的耗散增加. 其结果是, 这个体积因子将占优势.

虽然我们在谈论复杂的黏弹介质, 应力作为距离的函数, 其标度仍然是简单的, 相当于在简单弹性介质中我们有的那种:

$$\sigma(r) \sim K_0/r^{1/2} \tag{52}$$

式中因子 K_0 与黏合能 G_0 有关, 是尖端附近的局域所致. 再次忽略各个系数, 我们得到断裂力学的一种标准关系:

$$G_0 \cong \frac{K_0^2}{\mu_\infty} \tag{53}$$

涉及应力分布我们还要作三点评论:

第一, 公式 (52) 是一种简单的标度律, 它忽略应力不同组分的全部特殊细节: 例如, 在断裂尖端法向应力分量 σ_{zz} 必须全同于零——然而, 另外的分量仍然遵循标度的形式, 即式 (52).

第二, 为什么这种简单形式在黏弹介质中仍然保持有效? 按照密度 ρ 和局域速度 v, 运动方程可简化为:

$$\rho \frac{\mathrm{D}v}{\mathrm{D}t} = -\nabla\sigma \cong 0 \tag{54}$$

式中我们设定 $\mathrm{D}v/\mathrm{D}t = 0$, 因为我们涉及的速度远小于声速: 惯性项可以忽略. 于是, 公式简单变成 $\nabla\sigma = 0$; 对于任何黏弹介质, 公式也是相同的. 应力分量同样必须满足相容条件 (因为它们由同一位移场导出). 然而, 对于任何黏弹介质, 这些几何条件又一次

是相同的.

第三, 在模量为 μ 的一种弹性介质中, 采用式 (52) 描述的应力场, 而位移场 u 可与应力简单用标度律联系:

$$\sigma = \mu \nabla u \tag{55}$$

这要求:

$$u = \frac{K_0}{\mu} r^{1/2} \tag{56}$$

对于沿断裂发展的参数乘积 (σu) (这里 u 现在量度断裂的裂口大小), 假若我们采用标度结构, 我们发现, 它与距离无关:

$$\sigma u = \frac{K_0^2}{\mu} = G_0 \tag{57}$$

式中 G_0 是对应的黏合能. 对于我们更复杂的问题, 从在较大 r 值之下 (在软介质中) 计算出的参数积 (σu), 我们必须再次求出分离能 G: 我们在大的距离下量度, 才能包含全部耗散效应.

现在, 让我们回到图 24, 去找出断裂剖面 $u(x)$ 的总体形状. 在硬固体区域, 我们有经典的抛物线形

状:

$$u = \frac{K_0}{\mu_x} x^{1/2} \tag{58}$$

以及有 $\sigma u = G_0$.

在液体区域, σu 不是恒定的. u 对 σ 关联的标度律基于黏性应力:

$$\sigma = \eta \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}\right) = \eta V \frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}x^2} \tag{59}$$

采用 $\sigma \sim x^{-1/2}$ [式 (52)], 上式给出 $u \sim x^{3/2}$. 这样一来, 乘积 σu 随 x 呈线性增大:

$$\sigma u = G_0 \frac{x}{V\tau} \tag{60}$$

当我们达到软固体区域 ($x = \lambda V\tau$), 我们发现有:

$$\sigma u = \lambda G_0 \tag{61}$$

这为我们得出总的黏合能 G:

$$\frac{G}{G_0} = \lambda = \frac{\mu_\infty}{\mu_0} \tag{62}$$

式 (62) 更严格的推导已由 Hui 给出.

对这一结果可以给出若干个注释. 首先, 应注意到, 黏弹校正产生**多重的**效应, 它们不会再对 G_0

加上一个常数项. 其次, 我们明白, 假若材料是非常轻度交联的 ($\mu_0 \to 0$), 比值 G/G_0 可能是非常大. 为什么在进一步硫化时 G 的增强并不复存在, 这就给予了解释.

对于厚的胶料 (发生本体断裂) 上述所有的讨论均成立. 但是, 胶料更经常的形状是薄带状 (厚度 W), 如图 33 所示. 开口过程在距离 $x \sim W$ 处断开. 于是, 当 $\lambda V\tau > W$, 耗散区限于一定尺寸中, 我们有:

$$G = \frac{G_0 W}{V\tau} \tag{63}$$

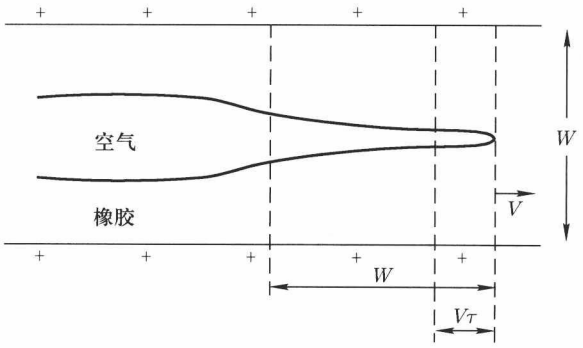


图 33 厚度为 W 的薄胶带

在这个区域中, $G(V)$ 是减函数: 假若速度增大, 剥离力将下降. 在断裂过程中, 这通常会产生力学

不稳定. 我们确信, Gent 和 Petrich 所观察到 $G(V)$ 实验曲线上的峰, 其起源就是这种不稳定性.

当我们有的不是单一弛豫时间 τ, 而是宽的弛豫时间分布, 要得出复数形式的耗散模量 $\mu(\omega)$, 会有什么发生? 多年以前, 许多作者提出了一种自然的方式, 相当于假定 $G(V)$ 正比于频率 $\omega = V/l$ 之下测定的模量 $\mu''(\omega)$, 这里 l 是橡胶网络的某种特征长度. 但是, 正如 Langer 和 Barber 已经指出, 特别是对于一些简单的实例, 这种做法一般说来不是正确的, 它要成立只有一种情况, 即网络正**恰好是在其凝胶点**, 即是在从孤立的团簇与一个无限大团簇再加一些有限大小分子之间的转变点. 在这一转变点, 弹性模量 $\mu(\omega)$ 由标度律给出:

$$\mu'(\omega) = \mu''(\omega) \cong \omega^{\alpha} \tag{64}$$

式中 α 是一定的临界指数. 在这种情况下, 将上述讨论简单推广, 可证明 $G \sim V^{\alpha}$ (弛豫时间分布采用指数 α 来限定). 但是, 这似乎只是一种例外的情况, 邻近连通性阈值的这个区域是 τ 值长、G 值大的区

域, 许多实用材料可能都在这个区域之中.

4.5 推广到 “胶黏剂”

一定的 (未交联的) 高分子熔体是发黏的. 可称之为**胶黏剂**, 对于一定的黏合目的, 这是十分重要的特征. 例如, 假若我们在流态弹性体与金属之间建立相互接触, 我们会发现, 为了使它们分离, 所需要的能量 G 应高于——或远远高于范德瓦尔斯能.

十分引人入胜是, 把这种显著的效应联系到弹性体的黏弹性. 所假定的分离模式如图 34 所绘. 固体上断裂的传递以速度 $V \sim L\theta^{-1}$ 发生, 这里 L 是

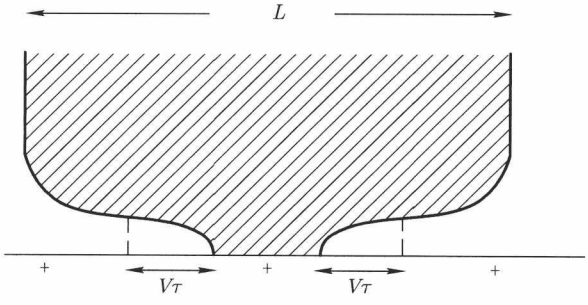


图 34 断裂沿固体的传速, 速度为 $V \sim L\theta^{-1}$, 式中 L 是接触尺寸, θ 是分离时间

接触尺寸, 而 θ 是分离时间. 我们再次有一种液体区域, 从 $x = x_1 = V\tau$ 到 L. 黏合能为:

$$G = \sigma u|_{x=L} = G_0 \frac{L}{x_1} = G_0 \frac{\theta}{\tau} \tag{65}$$

这样一来, 假若 $\theta \gg \tau$, 我们期望有很大的增强. 在此可以给出许多评论:

第一, 这一结果 [式 (65)] 可以有另一种表达式:

$$G = G_0 \frac{\mu_\infty}{|\mu(\omega)|} \tag{66}$$

式中 $\mu(\omega)$ 与式 (49) 相类似, 对于黏弹液体 ($\mu_0 = 0$), 于是:

$$\mu(\omega) = \frac{\mathrm{i}\eta\omega}{1 + \mathrm{i}\omega\tau} \approx \mathrm{i}\eta\omega \quad (\omega\tau \ll 1) \tag{67}$$

而 $\omega = \theta^{-1}$ 是分离频率. 从式 (66) 的形式看来, 这种黏结性 (tack property) 是式 (62) 自然的推广.

第二, 假若弹性体有相当低的相对分子质量 (就有低的 τ 值), 增强因子 θ/τ 很大, 观察到这一点十分重要. 当然, 对此也有一定极限: 假若我们选择的链如此之短, 以至不能缠结, μ_∞ 会下降, 我们就会损失在式 (62) 中的放大因子 μ_∞/μ_0.

第三, 我们的材料是液体: 在很长的时间之内, 液体会因自身重量而塌缩. 塌缩时间 t_c 可以作如下估算, 剪切速率的数量级是 $1/t_c$, 而剪切应力是 η/t_c. 它们必须与重力产生的压力平衡, 对于尺寸为 L 的实例, 压力的数量级是 $\rho g L$(ρ = 密度, g = 重力加速度). 这将给出增强因子的极大值:

$$\left.\frac{G}{G_0}\right|_{\max} = \frac{t_c}{t} \approx \frac{\mu_\infty}{\rho g L} \approx 10^3 \tag{68}$$

然而, 十分可能, 涉及分离过程的加速度 $g_{\text{eff}} \gg g$, 在这种估算中必须使用 g_{eff}. 对于式 (68), 应当注意, 假若 μ_∞ 变小 (因为链长小于缠结长度), 那么增强会消失.

第四, 式 (65) 有一种优良的特点, 它与样品尺寸 L 无关, 甚至假若接触区域破坏为一束弹性体原纤维 (图 35), 这一结果仍然可以保持.

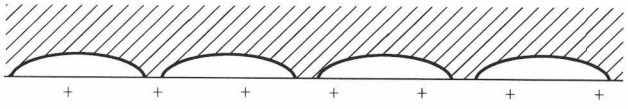


图 35 接触区域破坏为一束弹性体原纤维

大体上说来, 对基于黏弹效应的黏结, 我们已有

吸引大家 (但仍是假设性) 的图景, 还必须将此与可变化 θ 值下的仔细实验相比较.

黏结最主要的实际应用是**快速黏合**, 即我们必须很快将物体黏合的情况 (例如在书籍装订的生产线上). 通常把这种材料称为 “压敏胶”. 压敏胶的基础是 (几乎) 未交联的链 (再加上某些添加剂). 在胶上施加一定微弱的压力, 就可以完成这种黏合连接. 这种压力起什么作用? 它可以改善粗糙固体表面上的接触, 如图 36 所示.

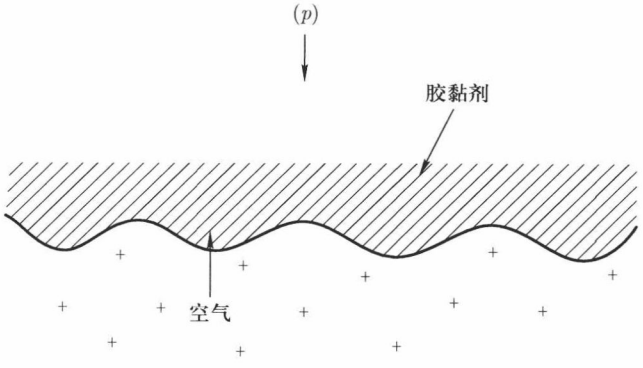


图 36 压力改善粗糙固体表面上的接触

有某些 “空洞” 的区域, 最初这里没有产生接触, 必须有一定的压力 p 来激发这种接触. 对这种填充

过程的早期描述, 都是基于纯黏性模型, 其中胶黏剂像液体一样向空洞区域流动. 最近 (1995), C. Creton 和 L. Leibler 已经指出, 黏弹性特征是根本的, 在此基础上, 才可能更好理解产生良好接触所需时间的长短.

第五章

高分子/高分子热熔接

我们已经明白, 通过 H. Brown[18] 的原创思想, 开始可以理解本体 (玻璃态) 高分子的韧性, 它们在张力下产生银纹. 现在, 我们试图把 Brown 的思路推广到各种不同的 "弱连接" 体系. 两种全同的高分子块样 A/A 之间, 部分愈合的接触, 可能就是这种连接, 如 Lausanne 小组[19,20] 的实验. 另外还有一种

选择, 它也可能是两种不同的高分子 A 和 B 之间的接触.

在我们全部讨论中, 我们都假定, 这些连接是完全的, 即两个部件彼此之间充分接触, 没有间隙. 这些良好接触是否存在, 实验上的讨论已由 Kausch 及同事提出[19].

我们在此的目标是:

(a) 对理论描述这种弱连接给出一种简短的说明;

(b) 证明某些基本力学性质可能与结构相关.

对于 A/A 的情况, 主要结论之一是**链端**起关键作用. 因此, 对于热熔接后 A/A 体系的力学性质, 链端与一个 A 样块的自由表面之间的任何吸引都会有极大的反应.

D. Legrand 和 G. Gaines[21] 采用熔体的系统实验, 首先提出这种类型的吸引, 他们证明, 齐聚体的表面张力 γ 通常低于高聚体的表面张力 γ_∞, 其相关性的形式如:

$$\gamma_\infty - \gamma(N) \sim N^{-x} \tag{69}$$

式中 N 是聚合度, x 是数量级为 2/3 的指数. $x < 1$ 的事实表明, 我们涉及的, 不是链端简单均匀的稀释 (后者应给出的校正为 $\sim N^{-1}$). 要理解 Legrand-Gaines 结果, 最自然的一种方式, 是假定链端被表面吸引. IBM 小组[22] 已经讨论, 当链局限于自由表面附近, 因为链在此被 "反射", 沿链每个典型单体单元会有数量级为 1 的熵损失; 但链端并没有这种损失. 于是, 可以期望, 基于纯粹熵的考虑, 每一链端给表面带来 $\sim kT$ 的自由能增益. 这儿同样有焓的效应, 它可能增大或减小表面的吸引. 但是, 假若整个说来, 每个链端吸引的数量级为 kT, 我们就达到了一个简单区域[23], 在这儿表面上一个回转半径 $R_0 = N^{1/2}a$ 之内的所有链都把它们的链端放置在表面, 而更深层的链是无扰的. 这就推导得出链端的表面分数 ϕ_s 的数量级为:

$$\frac{2}{N} \cdot \frac{R_0}{a}$$

(式中 a 是单体尺寸), 于是在这个区域有:

$$\phi_s = \sim N^{-1/2}$$

(或 $x = 1/2$). 我们将把这个区域称为**正常吸引区域** (Legrand 和 Gaines 所观察到的值 $x = 2/3$, 可能是零吸引与正常吸引之间过渡交叠的结果).

Legrand-Gaines 结果的这种解释仍然是有争论的. 例如, Dee 和 Sauer 解释 $\gamma(N)$ 并不包括链端的效应, 而是从齐聚物 (P,V,T) 状态方程经验 N 依赖性来解释 [此处主要特征是平衡密度 $\rho(N)$ 的改变]. 他们使用界面能的一种标准的平均场分析, 界面能相关于状态方程, 又相关于分子间力的范围 (其大小和范围假定与 N 无关). Dee 和 Sauer 无须包括链端任何空间定域, 就显著符合 Legrand-Gaines 数据! 然而, 在这儿我们须永远记住自由表面附近链端分凝的概率: 我们真的可以看到, 根据正常吸引区域, 而不是零吸引, 更容易理解 A/A 界面部分热熔接的某些中子 (散射的) 数据.

5.1 A/A 界面的愈合

基本的愈合实验可理想化表示于图 37. 我们从

两个完全相同的高分子的样块开始, 称之为 H 和 D (对于一定的实验, D 可能是氘代高分子, 而 H 是普通带质子的样品). 使两个样块紧密接触, 在中等压力之下, 温度接近玻璃化温度 T_g, 持续时间 t. 从 H 和 D 中的高分子链开始相互缠, 对于 D 的浓度 ϕ_D 建立起某一扩散剖面分布 (图 38). 在这儿, 我们主

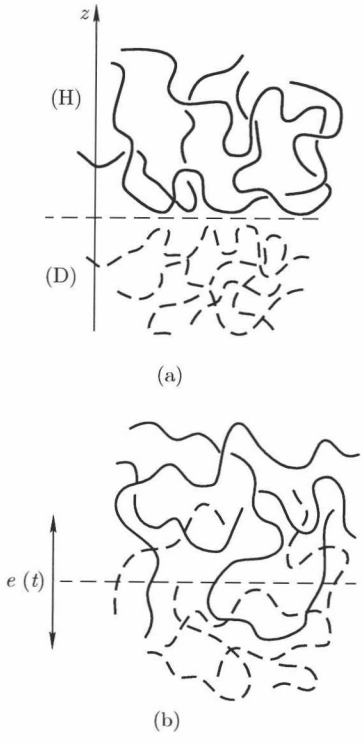


图 37 愈合基础实验的理想化

要兴趣是在这一交错结合的过程, 其时间 t 小于链的蛇行时间 T_{rep}. 这对应于剖面宽度 $e(t)$ 的空间分布, 这一宽度小于线团半径 R_0.

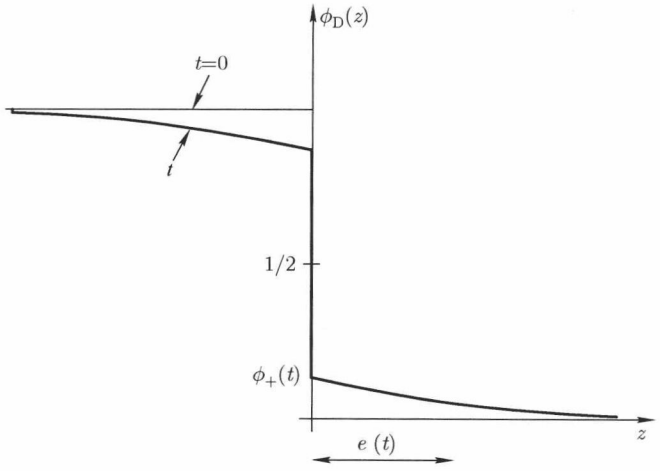


图 38 D 浓度 ϕ_{D} 的剖面分布

绝大多数实验都是用聚苯乙烯完成的, H 和 D 有可相比较的长度: $N_{\mathrm{H}} \cong N_{\mathrm{D}} = N$. 而 N 的选择并非无关紧要:

(a) 我们需要 $N \gg N_{\mathrm{e}}$ (缠结之间的距离);

(b) 我们需要 $N\chi_{\mathrm{HD}} < 1$, 这里 χ_{HD} 是 (小的) Flory 参数, 它表示样品 H 与 D 之间只有很弱的分凝趋向. 当这种条件满足的时候, D 组分不会有明显

的分凝.

N 的数量级典型为 2000 ~ 6000, 而 $N_e \sim 300$. 部分愈合区的厚度 $e(t)$ 在 100 Å 的范围——要采用荷电微粒的前向散射来研究, 这是太小了. 要测定愈合剖面, 所用的主要实验工具是 SIMS 和中子反射.

绝大部分数据都表示, 总的厚度 $e(t)$ 按 $t^{1/4}$ 而增长:

$$e(t) \sim R_0 \left(\frac{t}{T_{\text{rep}}}\right)^{1/4} \quad (t < T_{\text{rep}})$$

在缠结熔体中, 对于一个标记单体的空间运动, 这是一种自然的定律[24]. 经过一定时间 t 之后, 携带这个单体的链沿自己的管道移动了一曲线长度:

$$s(t) = (D_{\text{tube}} t)^{1/2}$$

式中 $D_{\text{tube}}(\sim N^{-1})$ 是管道扩散系数. 当乌鸦无规飞行时, 所对应的距离就是

$$e(t) = (\mathrm{d}s(t))^{1/2} \quad (s > d) \tag{70}$$

式中 $d = N_e^{1/2} a$ 是管道直径, 而式 (70) 与 $e(t)$ 的经验定律也是符合的.

但是, 这种简单的符合忽视了一个重要的事实, 即在接触表面附近, 链本来就是反射的, 于是, 大部分管道运动**不会**给出任何缠绕. 这个问题的理论思考多年前已由不同的作者[25–27] 完成, 可以总结在这儿.

(a) 对于 $N \gg N_e$, 有理由假定, 图 39 所示的 "发针" 过程是可以忽略的. 在点阵模型上, 发针链的熵是自由链的熵之一半, 更一般说来, 发针链不利的因子数量级为 $\exp(-n/2N_e)$, 这里 n 是发针链的围线长度.

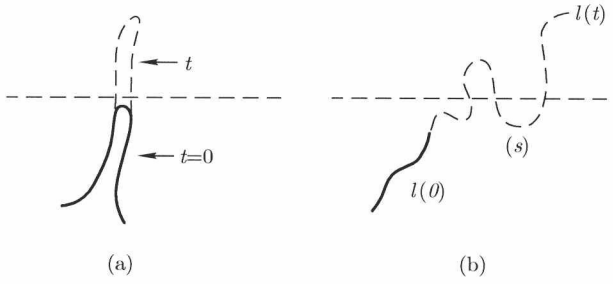


图 39 黏合中的 "发针" 过程

(b) 这样一来, 在有意义的时间里 [当 $e(t) > d$], 所有的交替结合都是因链端运动所致; 一个链端从某一初始位置 [表面的 $e(t)$ 之内] 开始, 可以一次又

一次地穿过界面. 带入界面另一边的单体 (单元) 数目是函数 $s(t)$. 所以, 穿过 (单位面积的) D 单体 (单元) 总数 ν 的形式为:

$$\nu \cong s(t) \int_{-e}^{0} \phi_{\mathrm{e}}(z) dz \tag{71}$$

式中 $\phi_{\mathrm{e}}(z)$ 是链端的初始分布. 在原始的讨论中[25–27], 曾假定 $\phi_{\mathrm{e}}(z)$ 是均一的, 即 $\phi_{\mathrm{e}}(z) = 2/N$. 但是, 今天我们已经知道, 链端可能被块样的初始自由表面所吸引: 正如上面所解释, 在正常吸引条件下, 它对于这个积分将产生另外的 (更占优势的) 贡献, 正比于 $\phi_{s0} = N^{-1/2}$. 于是, 我们有两种情况:

$$\left.\begin{array}{ll} \nu \sim s(t)e(t)N^{-1} & (\text{无吸引}) \\ \nu \sim s(t)aN^{-1/2} & (\text{正常吸引}) \end{array}\right\} \tag{72}$$

(c) 由于链的原始界面上的反射 (对于空间距离大于管道直径 d), 剖面分布是**不连续的**. 它一般的平面形状示于图 38. 在 H 样块一边, 单体单元 D 的浓度 $\phi_{+}(t)$, 当 $z \to 0$ 时, 是有主要意义的. 我们可以写为

$$\nu \sim \phi_{+}(t)e(t) \tag{73}$$

比较式 (72) 与 (73), 使用归一化因子, 代入 $\phi_{s0} \sim N^{-1/2}$, 于是我们可导出:

$$\left.\begin{aligned} \phi_+ &\sim \left(\frac{t}{T_{\text{rep}}}\right)^{1/2} \quad \text{(无吸引)} \\ \phi_+ &\sim \left(\frac{t}{T_{\text{rep}}}\right)^{1/4} \quad \text{(正常吸引)} \end{aligned}\right\} \tag{74}$$

这样一来, 当表面上原始就有许多链端时, $\phi_+(t)$ 更快地升高.

在实验方面, 关于剖面的最新数据来自 Reiter 和 Steiner[28] 的中子反射实验. 他们发现, 其剖面不可以用来描述简单扩散 (由误差函数给出); 而可以描述为**两个**误差函数 E_{slow} 和 E_{fast} 的叠加:

$$\phi_{\text{D}}(z) = 2\phi_+(t)E_{\text{slow}}\left(\frac{z}{e(t)}\right) + (1-2\phi_+)E_{\text{fast}}\left(\frac{z}{\sigma_{\text{c}}(t)}\right) \tag{75}$$

式中误差函数 $E(z)$ 是归一化的, 为 $E(0) = 1/2$, $E(-\infty) = 1, E(+\infty) = 0$.

对于 "快" 组分 (我们所称的不连续性描述的组分), 已发现 $\sigma_{\text{c}}(t)$ 随时间微弱变化, 在时间间隔 $0 < T_{\text{rep}}$ 中, 从 ~ 20 Å 增大至 30 Å. 对于 "慢" 组分, 结果是 $e(t) \sim t^{0.17}$ —— 与式 (70) 差得不太远.

然而, 他们最有意义的结果是相关于 $\phi_+(t)$. 他们发现 $\phi_+(t) \sim t^{0.22}$, 这非常接近式 (74) 对于链端和自由表面之间正常吸引的预示. 并没有任何理论预示带来的偏好, 他们就得到了这一点, 多好啊!

于是, Reiter-Steiner 实验使人想到 (在他们简单分离的条件下), 链端初始是吸引在表面上的.

Kausch 及同事[19,20] 已经测定了部分愈合 A/A 接触的断裂能 G: 经过一定时间 t 的愈合之后, 使样块回到室温, 此时它是玻璃态的, 然后使原接头发生破裂. 在实验上, 在大多数情况下, 断裂能 G 随着愈合时间增长而增大: $G \sim t^{1/2} (t < T_{\text{rep}})$.

上面 [式 (29)] 我们已经得知, 玻璃态高分子本体的韧性可以如何按 H. Brown 的思路加以解释. 现在, 让我们转而将此用于部分愈合的界面.

这里, 每单位面积上桥链的数目可望与 $\phi_+(t)$ 成正比例: 刚好跨过边界的任何一个 D 单体单元都有一定的概率直接连于 D 那一侧. 于是, 为了描述原纤维的化学断裂, 我们必须完成下列变换:

$$\sigma_{\text{c}} \to 2\phi_+(t)\sigma_{\text{c}} \tag{76}$$

式中因子 2 产生于这样一个条件, 即当 $t > T_{\mathrm{rep}}(\phi_+ \to 1/2)$, σ_{c} 要回复到其本体的值. 于是, 式 (29) 给出:

$$G(t) = G_{\mathrm{bulk}} \cdot 4\phi_+^2(t) \tag{77}$$

假若 (也只有假若) 在表面上初始就有许多数目的链端, 我们可以回到式 (74), 并写出 $\phi_+(t) \sim t^{1/4}$, 这可以绘出实验的形式 $G \sim t^{1/2}$. 于是, 结合 Brown 模型, Kausch 定律假设, 当愈合开始时, 在界面上可以提供为数众多的链端.

有些听众可能会担心下列论点: 在 Kausch 实验中, 因为一个单独样块的断裂, 事实上可得到原始的样块 H 和 D. 当 $t = 0$ 时, 界面上链端的数量会**非常之大吗** (若 $\phi_s > N^{-1/2}$, 有可能 $\phi_s \sim 1$)? 我们并不相信会是这种情况, 如图 40 所解释的那样.

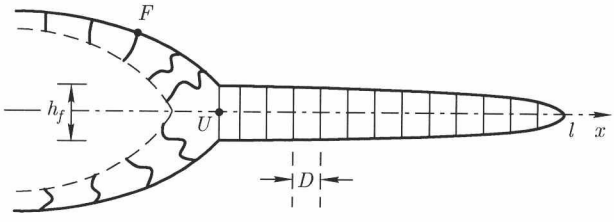


图 40 两个样块因原纤维断裂而分离

两个样块之间的分离是因为原纤维断裂; 但是, 在此之后, 两边上的半段原纤维都还有可能回缩, 在断裂每个边缘 (点 F 周围) 上变成高分子紧密层. 这一层中绝大多数链都是化学上没有破坏的原纤维的一部分. 假若这种回缩达到一种平衡, 我们再次预示有 $\phi_s \sim N^{-1/2}$.

5.2 A/B 界面

A/B 界面定性方面表示于图 41. 从一个尖锐的界面开始, 允许一条 A 链可以伸入 B 侧内部 (图 41), 对此结构可能获得一种简单的理解. 假若有 m 个单体单元参与这一过程, 所需的焓为:

$$\Delta H_m \sim m\chi kT \tag{78}$$

式中 χ 是描述 AB 混合物的 Flory 参数[21]. 对应于 $\Delta H_m \sim kT$, 有一个 m 的平均值, 于是得出:

$$(\bar{m}) = \chi^{-1} \quad (\chi < 1) \tag{79}$$

(我们总是假定, $\bar{m}$ 必须远小于总链长 N).

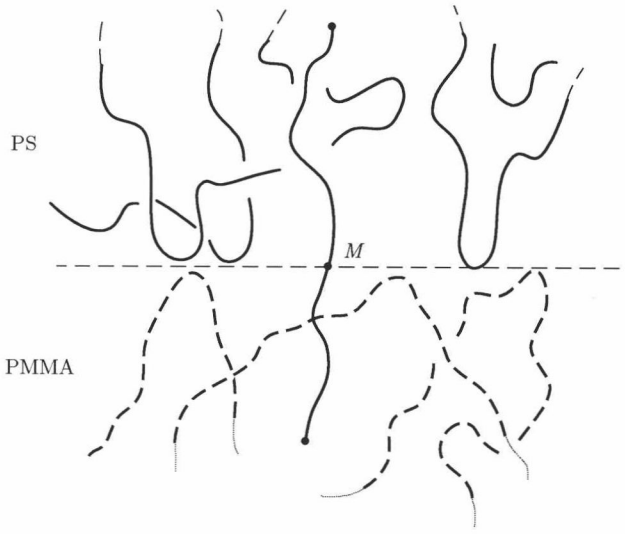


图 41 A 侧中的一条链伸入 B 侧

既然伸入链是一种无规行走, 界面的宽度 e 是这种无规行走的尺寸:

$$e \cong a\bar{m}^{1/2} = a\chi^{-1/2} \tag{80}$$

假若 χ 值小, e 远大于 a, 我们总是注意这种极限. 当然, 结果 [式 (80)] 可以用更严格的方式推导得出, 但是现在采用的这种方法通常是最有启发性的.

m 值的分布是玻尔兹曼指数型的:

$$P_m = \frac{1}{\bar{m}} \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) = \frac{1}{\bar{m}} \exp\left(\frac{-m}{\bar{m}}\right) \tag{81}$$

对于力学性质, 最有意义的是伸入链与周围基体**缠结的**概率. 假若我们定义缠结点之间的平均化学上的长度为 N_{e}, 我们可以写出缠结的概率 f:

$$f = \sum_{N_{\mathrm{e}}}^{\infty} p_m = \exp(-N_{\mathrm{e}}\chi) \tag{82}$$

当然, 这个公式是非常近似的; 因为, 对于 A 和 B 两个组分 N_{e} 并不相同, 对于混合物也不相同, 所以需要一定的权重平均. 但是, 要讨论 A/B 接触的力学, 式 (82) 仍然有理由是讨论的起点.

很早之前, Iyengar 和 Erickson[29] 完成了一系列著名的实验. 他们测定了各种高分子在 PET 上的黏合能 G, 采用是一种 90° 的撕裂实验 (固定速率为 5 cm/s). 结果可以按 Hildebrand 溶度参数 δ 的函数来作图. 他们证明, 当 δ 参数相差大于 1 个单位后, G 极其明显下降.

我们可否将这些数据与考虑到缠结概率的式 (81) 建立起联系? 让我们假定:

(a) G 涉及玻璃态 A/B 接头的银纹后断裂;

(b) 接头中缠结的 A 或 B 链必定要破坏.

然后, 我们应用 Brown 的公式 (29), 规定化学断裂应力 σ_c 可以适当降低: 只有结头上的缠结点才有贡献. 这可以给出:

$$\sigma_c \to \sigma_c f$$

和

$$G = G_0 f^2 = G_0 \exp(-2N_e\chi)$$

这一结果是 $G_{1c}(\chi)$ 作图中会出现指数型下降: Iyengar 和 Erickson 从数据中拟定了不同的定律: $G_{1c} \sim \exp(-k|\delta_A - \delta_B|)$.(对于简单的范德瓦尔斯相互作用, 应记住 $\chi \sim (\delta_A - \delta_B)^2$.)

但是, 这些差别可能并不是非常有意义的:

(a) 如已经解释, 对于所有的 AB 配对, N_e 并非相同, 不必需要普适的 $G_{1c}(\delta)$ 作图.

(b) PET 总是部分结晶的, 这使其图景复杂化.

当 A 和 B 变得非常不同时, 最基本的特点就是 G_{1c} 快速下降.

假若 A 和 B 是强烈不相容的, 在界面上加一些 AB 二嵌段共聚体, 将是增强 AB 界面有用的方法. 对于这类修饰体系已经进行了许多研究.

第六章

结论

6.1 待决的问题

如此冗长的讲座, 都倾向于盲目乐观, 给人一种印象, 认为绝大多数物理问题都解决完了. 现实是不同的: 软界面距离愉快结局还远着呢! 让我们举几个实例: 对于润湿动力学, **分子过程**的作用尚未充分

领会.

(a) 遵循 Black 的思路, 分子过程在某些时候是占优势的 (如在大的动态接触角). 但困难在于它们强烈依赖于表面的原子结构.

(b) 当液体在支承固体上引起真正化学反应时 (例如硅石表面上 OH 基团的硅氧烷化), 驱动力真正的本质是微妙的: 多大一部分反应焓直接转化为热? 又有多大一部分去拉伸接触线?①

(c) 在阿兹台克 (Aztec) 金字塔的情况下, 例如涉及单个分子层从较厚区域向外散布, 把这一层描绘为两维液体, 对此仍有某些质疑: 在某些情况中, 我们可能涉及的是两维气体, 而不是两维液体.

(d) 对于这样一些薄层, 表面的粗糙度是重要的. 铺展的分子有可能跟随表面上的一定优选通道

① **校样时补充说明**: 基于 T. Ondarçuhu 和 Dominguez dos Santos [*Phys. Rev. Lett.*, **75**, p. 2976(1995)] 的实验, 我们现在已经有反应性润湿更加清晰得多的图景. 在文献 F. Brochard-Wyart 和 P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci* (Paris), **321 II**, pp. 285–8 (1955) 中, 可以发现一种理论.

(或台阶), 通道网络的渗透性质可能是很重要的.

(e) 表面活性剂的作用十分重要, 但并未充分理解 (虽然, J. F. Joanny 已经看到某些基本特点): 接触线上的两亲分子从液体/空气界面转移到固体表面, 可能是重要特征 [图 (42)], 我们对此知之甚少——尤其是, 当我们从静态线转到运动线时, 这种转移速率将如何变化?

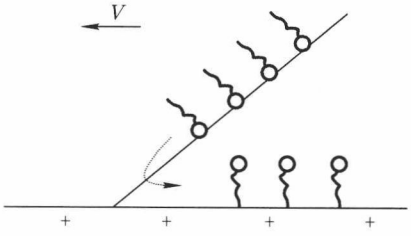


图 42 接触线上的两亲分子从液体/空气界面转移至固体表面

甚至润湿和反润湿的**流体动力学**也产生了许多未解决的问题: 例如, 当我们观察液体薄膜中干斑 (一个空洞) 的产生时, 液环有什么精确的形状? 文献 [1] 的简单图景 (图环的一部分如剖面一样) 是原始的, 对于大接触角的情况肯定不能成立.(正如 F. Brochard-Wyart 所指出, 液环两个边缘的对数切尾

不是相同的, 这与很好的数值预示十分吻合, 甚至对于小的接触角).

更有戏剧性的是, 有些情况下没有液环存在! 在一个稍有不同的问题中, Debregeas 等[①]已经观察到这一点: 他们在非常黏滞的自由悬浮的高分子薄膜上开一个孔. 但是, 当高分子膜悬浮在非黏性液体中时, 同样也会出现类似的特征 (见下页的图 43).

假若去看高分子熔体对于固体壁的**滑移**, 我们甚至可以发现更多的不确定性. 对于可以永久性地限制某些高分子链的壁, 我们希望有一个低速度区域, 其滑脱可以忽略; 还有较高速度区域, 此区有一定的临界应力 σ^*, 以及逐渐增大的滑移长度 b. 然而, 假若我们超过这一点, 我们可能发现另一个令人关注的事件, 即流动的熔体与固定链之间完全的减内聚作用 (decohesion), 或者说与固定链发生了撕开.

同样, 固定链的表面浓度起到不平凡作用. 最近, C. Gay 和 F. Brochard-Wyart 研究了几个区域, 其中固定链不只是简单地加上它们的贡献, 而是有协

① *Phys. Rev. Lett.*, **75**, pp. 3886 – 9 (1995).

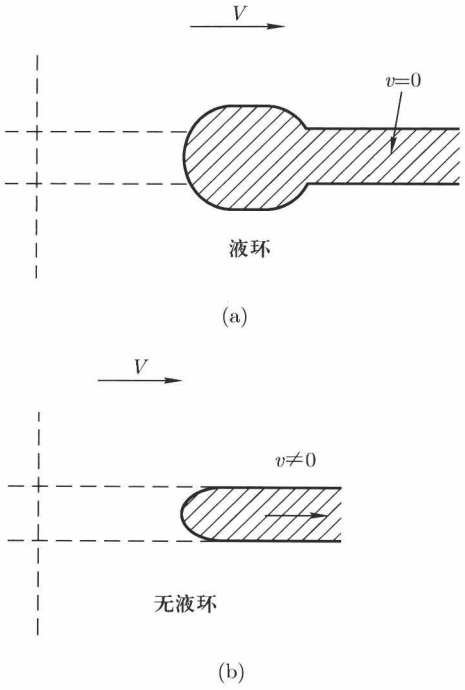


图 43 请比较 (a) 肥皂膜和 (b) 高分子薄膜, 后者悬浮在非黏性液体中并看不到有液环形成

同效应的工作. 这里, 从没有滑移过渡到有滑移的转变需要更高的速度, 十分希望用进一步实验对此加以检验. 然而, 最后来探讨挤出中的壁效应, 我们同样必须协同表面粗糙度和熔体相黏弹性两方面. 这也许要花很长的时间.

黏合科学同样在一定程度上是不成熟的.

(a) 对于玻璃态高分子, 当材料变形产生银纹 (如聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸甲酯), 我们就可以使用 Brown 模型. 但是, 当对强应力有不同的响应时, 我们进入了某一未知的领地. 当断裂出现形变带时有什么发生? 在交联体系中有什么发生? 在部分结晶材料中有什么发生?

(b) 对于软材料, 譬如橡胶或液体增黏剂, 我可以大胆地认为, 我们理解某些基本的黏弹过程 [参看式 (62)]. 但是, 当我们的黏胶剂有真实的弛豫时间分布, 要预示撕裂速度 V 下完整的 $G(V)$ 曲线, 我们还差得很远. 而且, 经常假定的 $G(V)$ 与损耗模量 $\mu''(\omega)$ 之间的比例关系, 一般说来, 不能得到理论证明.

(c) 我们再来讨论连接分子 (如橡胶与固体表面之间, 或两片橡胶之间) 在理论上的作用. 然而, 我们必须提到 L. Léger、M. Deruelle 及同事们最近的实验, 将硅石表面用 PDMS 连接分子来装涂, 然后再与 PDMS 橡胶接触. 当硅石以一种 (假定的) 清洁方式进行接枝时, 这些实验仅表示出一种非常微弱的

黏合作用: 这与我们的模型强烈不相符合! 当我们制备黏合连接时, 有可能接枝链没有与橡胶网络形成交错结合: 其原因是某种意料之外的不兼容性 (两个配对的都是 PDMS), 或是贯穿需要非常长的恒定时间. 但是, 我们至今都不理解这些实验.

(d) 涉及线型高分子的黏性, 我们还急需一些基本的实验: 即用真正**平**的表面来测定黏合能 (应避免由 Creton 和 Leibler 所讨论的粗糙度带来的复杂性). 保温时间和分离时间应**分别**加以控制的数据, 是我们特别需要的.

热熔接问题 (两块相同高分子之间) 同样也有许多困难:

(a) 界面的制备是十分微巧的. Lansanne 小组尽全力使配对件之间初始态达到良好接触. 但是, 我们已经明白在接触面附近链端的原始分布可能极其重要, 而我们迄今为止对此分布并没有一个独立的探测方法.

(b) 在这个讲演中, 我们只讨论对称的情况, 两个样块中的链长是相同的 $N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{B}} = N$. 不对称情

况 $N_A \gg N_B$ 也是相当微妙的. E. Kramer 及同事证明, 最基本特征正是短链相当快地迁移进入长链之中. 然而又进一步产生了复杂性: 因为在较短时间内, 长链行为像凝胶, 只能溶胀到一定极限. 在一种极端的情况下, 短链简单是单体 ($N_B = 1$), 我们又面临一些有趣的问题. 当 A 的玻璃化转变高, 而 B 是液体的时候, 假若我们在中等温度之下进行操作, 我们通常会发现, 渗透前沿不是弥散的, 而以恒定速度移动. 这种 Ⅱ 型扩散已经成为各种不同解释的源泉. Sarti 强调银纹可能的作用; 而 A. Kramer 和 Hui 则从黏性流来考虑, 黏度极其依赖于 B 组分的浓度. 最近, Rossi、Pincus 和我提出了另一种方法, 基础是 A 基体中一个 B 分子的最大跃迁速度. 所有这些思想在适当条件下可以起作用, 但迄今我们离有一致结论还相去甚远.

6.2 关于风格的两点评论

(a) 与量子物理学的巨人相比, 我们软物质理论家看起来就像德国民间寓言中的小矮人. 这些小矮人通常是些矿工, 或是手艺人: 我们同样强烈地受到工业目标的激发. 我们明白, 基本问题孕育于实际问题——漂滑现象导致一种新形式的反润湿, 等等. 然而, 这里还有另一个同等重要的动机: 日常生活的挑战. 让我举一个实例, 这要归功于 Tefal 公司的主任. 目前, 仍然要花大量时间来**熨衣服**: 像英国这样大小的一个国家, 大约有一千万人每周花一小时来**熨衣服**: 假若某个聪明人沉思妙想, 比如说, 从每小时中我们可以省出 6 分钟, 或提高 10%的效率, 我们每天可以节省 10^5 小时–人力——我们对于许多个人的生活提供了不可忽视的改善, 使他们不再耗尽精力. 要能做到这一点, 与能求解统计物理学中一道高雅正式的难题相比, 我会感到更自豪 (可惜的是, 这两点我都没有成功).

(b) 十分明显, 科学是艺术的一种形式, 因为同

样要有发明和质疑. 但是, 有一些主要的差异: 其中之一是交流的困难. 在波哥大 (Bogota) 街道吹奏长笛的一位印第安人发明了一种声调: 在十秒钟内, 任何一个路人可能会因之而留步——也可能会影响他的整个人生. 然而, 在我们这个行业, 一个美妙的发现, 也只能传递给受过长期专业教育的人们. 我们必须尽全力与我们的国民保持接触, 但是我们通常做不到.

附带说一下, 艺术专业要遭遇许多食客: 尤其是艺术批评家和评论家. 幸运的是在我们科学中, 没有与艺术评论家完全对等的人 (虽然有某些审稿人倾向于模仿这种风格).

再随便说说, 化学家与雕刻家之间, 或者物理学家与印刷工人之间, 整个看来, 还是相当接近于可以类比. 量子时代早期的大科学家对整个宇宙描绘出英雄史诗般的图画. 之后, 有一种自然的倾向, 回复到一定的巴洛克形式; 或者回复到精细详尽的艺术家 (我对二者都喜欢). 于是, 有一个时刻, 黑白照相与绘画的相互竞争催化出深刻的变化. 对自然的精

确再现变成了一种标准操作. 在这个阶段中, 所发现的是从图景中抽象出简单景象的兴趣 (和困难) —— 这就是 "**印象派**". 我主张, 在软物质物理学中, 我们有类似的倾向. 模拟和其他数据练习类似于照相. 但是, 我们最需要的是, 对于复杂现象有一种简单的印象派的图像, 要忽略许多细节 —— 在许多情况下, 实际操作只须在标度律水平上进行.

这样一来, 我倾向于把我们软物质理论家的社团与多年前的业余画家相比较 —— 他们在公园里消磨星期天下午, 画出了一点简单的景象 —— 包罗了他们的朋友, 他们的孩子, 还有他们之所爱. 我不能看到有更好的风格了.

附录 1

在高分子熔体中运动的悬链上的阻力

N 个单体的一条链悬系于一个微小胶体粒子, 在高分子熔体 (化学上是完全相同的, 每一条链有 P 个单体) 中以速度 V 被拖动. 这个问题的主要参数是与这条 N 链缠结的 P 链之数目 $X(V)$. 较早对 X 的估算将在这篇附录中加以评论, 其基础是 A. Ajdari、

F. Brochard-Wyart、C. Gay 和 J. L. Viovy (1995) 的工作, 以及假定的新公式: 在 N 值大时 ($N > N_e^2$), 我们导致 Stokes 区域, $X = N^{1/2}$; 同时, 在较小 N 值 ($N < N_e^2$), 我们发现 Rouse 区域, $X = N/N_e$ (这里 N_e 是缠结单体单元数目).

在高分子熔体 (P) 中, 一条长悬链 (含 N 个单体) 的运动是很特殊的: N 链不可能在 P 基体中蛇行. 在星型高分子中也是这样, 同样在两个最新的实验情况中也如此:

(a) N 链接枝到一个胶体粒子 (其尺寸小于 N 链的线团半径 R_N). 这个粒子可以被沉降或光钳所驱动.

(b) N 链接枝到一个平的壁上, 熔体 P 沿切向流过壁 (图 15).(在全部下文中, 我们假定接枝密度非常小, 不同 N 链之间并没有偶合).

问题 (b) 在文献 [30] 中第一次进行理论考虑 (求出 V 的下限). 与 N 链缠结的 P 链有一定的数目 $X(V)$ 是出发点. 最终这个分数可估算如下:

假定 N 链已经移动了一段距离 D^*, 它等于 Ed-

wards 管道的直径 [4]. $D^* = N_e^{1/2}a$, 式中 N_e 是每个缠结的单体数目, a 是单体尺寸 (我们取 $N_e < N \leqslant P$). 为了允许 N 链的这种运动, 与 N 链缠结的每一条 P 链都必须沿它自己的管道 (其长度为 L_t) 移动一段距离, 譬如像 L_t. 于是, 这条 P 链的滑动速度 V_s 不是平移速度 V, 而要大得多:

$$V_s \cong V\frac{L_t}{D^*} = V\frac{P}{N_e} \tag{A1}$$

在绝热熔体中, 由于悬链运动所致的耗散 $T\dot{S}$, 对应于以速度 V_s 运动的 $X(P)$ 个链:

$$T\dot{S} = X\zeta_1 PV_s^2 = fV \tag{A2}$$

式中 $\zeta_1 P$ 是一条 P 链的管道摩擦系数, 而 f 是摩擦阻力. 比较 $T\dot{S}$ 的两项表达式, 我们得出:

$$f = VX(V)a\eta_p \tag{A3}$$

式中 $\eta_p = \zeta_1 a^{-1}P^3N_e^{-2}$, 是 (P) 熔体的蛇行黏度.

于是, 这里决定性的问题是求出 $X(V)$. 甚至在最简单的 $(V \to 0)$ 极限中, 此时 N 链是一个无扰线

团, 这个问题也是很难的, 在不同时间已经拟定出一些不同的答案[14]. 在此, 我们采用所称的双缠结 (binary entanglement model) 模型, 对这一问题加以重新分析. 我们同样也将此与 "集体" 缠结模型相比较. 最后, 我们把这些思想推广到更高的速度.

在低速度下, N 链是一个无扰线团, 尺寸为 $R_N \cong N^{1/2}a$ 而体积为 R_N^3. 平均说来这条链每 N_e 个单元就经受一个缠结. 交错结合在这一体积中的每一条 P 链在这个区域中会使用 $\sim N$ 个单体. 这样一来, 与这个 N 线团交叠的 P 链之数目为 $R_N^3/Na^3 = N^{1/2}$.

在参考文献 [30] 中, 我们简单假定, 所有全部 P 链都有与这条 N 链缠结, 即有 $X(V \to 0) = N^{1/2}$. 四周围绕有 N 链的一条 Edwards 管道 (图 19), 它串联有 N/N_e 个链滴, 其直径为 D^*, 总体积为:

$$\Omega = N/N_\mathrm{e}(D^*)^3 \tag{A4}$$

P 链里有一条会贯穿体积 R_N^3, 它在管道内有 $N\Omega/R_N^3$ 个单体. P 链碰到的滴数目于是为:

$$b = \left(\frac{N}{N_\mathrm{e}}\right)\left(\frac{\Omega}{R_N^3}\right) = \left(\frac{N}{N_\mathrm{e}}\right)^{1/2} \tag{A5}$$

在一个链滴的内部, 存在有 $N_e^{1/2}$ 条链 (包括这条 N 链). 在我们的双缠结模型中, 我们假定, 限制点涉及链滴内部的一个**链对**. 链对的总数目是 $\frac{1}{2}(N_e^{1/2})^2 \sim N_e$. 这样一来, 这个体积内部给定链对发生缠结的概率仅为 $N_e^{1/2}$. 一条 P 链与这条 N 链之间限制点的数目 c 于是为:

$$c = bN_e^{-1/2} = \frac{N^{1/2}}{N_e} \tag{A6}$$

这样一来, 我们可区分两个非常不同的区域:

(1) $N > N_e^2$. 在这种情况中, c 大于 1, 与线团交叠的全部 $N^{1/2}(P)$ 条链都有与 N 链缠结. 于是, 确证了参考文献 [30] 中的一种简单猜想:

$$X = N^{1/2} \tag{A7}$$

我们将此称为 Stokes 区域, 因为摩擦力 [式 (A3)] 具有标度的形式, 对应于在黏度为 η_p 液体内部的 Stokes 小球 (半径为 $N^{1/2}a$).

(2) $N < N_e^2$. 在这种情况中, c 小于 1, 我们不能使用式 (A5). 当 $c \ll 1$ 时, 我们可以说, 一条 P 链 (交

叠于线团) 与这条 N 链之间缠结的概率是 c. 于是有:

$$X = N^{1/2}c = \frac{N}{N_{\mathrm{e}}} \tag{A8}$$

因悬链经受的摩擦与 N 是**线性的**. 虽然, 我均涉及的是另一种缠结体系, 但 N 链仍然用所谓 Rouse 模型描述[31], 而 Rouse 摩擦系数正比于熔体黏度.

我们现在来描述一个相反的极限, 其中一个缠结座位 (一个直径 D^* 的链的) 可以描述为一个非常复杂的纽结, 包含有 $N_{\mathrm{e}}^{1/2}$ 条链; 纽结可使一条链不再能消除其限制点. 假若一条 P 链移出体积 R_N^3 所释放出的限制点数目为 b, b 将会大于 1. 全部这些 $N^{1/2}$ 条 P 链就这样与 N 链耦合.

在这个模型中, 选择 $(N/N_{\mathrm{e}})^{1/2}$ 条 "P 链" 的子集就足够了, 使它们移出, 就能使 N 链弛豫: 既然 $(N/N_{\mathrm{e}})^{1/2}b = N/N_{\mathrm{e}}$, 是必须移去的限制点的总数. 这一评论可以推导出文献 [14] 的预示. 但是, 我们设想, 这种方法并不现实. 当 N 链移动时, 它没有方法可以选择弛豫链的子集: N 链拖动所有的 P 链.

这样一来, 我们有这样的说法, 在协同缠结模型中, $X = N^{1/2}$, 而 Stokes 模型对所有 N 值都是有效的.

在强流动之下, 使用一种最简单的图景[13], N 链变得伸长, 成为雪茄的形状, 其直径为 D 而长度为 $L = R_N^2/D$. 有一种更复杂的描述已经完成[14], 但实际上是完全相当的. 在双缠结模型中, 我们要区分如下两个区域:

(a) **部分限制**: $R_N > D > D^*$. 这里, 简单重复我们在第二章中的讨论, 可以给出:

$$c = \frac{D}{aN_\mathrm{e}} \tag{A9}$$

假若 $N < N_\mathrm{e}^2$, 我们可以说总是在 Rouse 区域 ($X = N/N_\mathrm{e}$).

假若 $N > N_\mathrm{e}^2$, 随着速度增加 (D 减小), 我们发现从强耦合到 Rouse 区域的一种过渡.

(b) **临界区域**: 这里雪茄链的直径 D 变得可与 D^* 相比较, 因 N 链而释放的缠结数变得小于 N/N_e. X 的临界值 ($X = X^*$) 实际上由力平衡所决定: 要

达到 D^* 所需的拉伸力为

$$\frac{kT}{D^*} = X^*(V)a\eta_p V \tag{A10}$$

于是, X^* 反比于速度. 有可能加以检查: 对于 $V = V^*$ (临界区域的起始速度), 有 $X^* = N/N_e$, 如 Rouse 区域所示的那样, 有

$$V^* = \frac{kTN_e^{1/2}}{N\eta_p a^2} \tag{A11}$$

评论

(a) 双缠结模型的结果可以总结如下 (对于低速度极限): 缠结链的数目或是 $N^{1/2}$ (与蘑菇链交叠的环绕链数目), 或是 N/N_e (作用于 N 链的限制点数目). 这二者之一会是 X 的上限, 因此 X 是二者中最小的那一个.

(b) 在协同缠结模型中, 我们推导得出 $X = N^{1/2}$. 但是, 我们并不认为协同模型是完全真实的: 复杂的纽结可能起作用, 但是对其行为并无支配的作用. 这样一来, 我们倾向坚持双缠结模型.

(c) 对于一条给定的 P 链 (与蘑菇链交叠) 与 N 链之间的缠结数目, 若讨论它完整的分布函数 $p(n)$, 更是有启发的. 使用平均场的讨论, 可以导出 Poisson 分布. 这给出

$$\begin{aligned} X &= N^{1/2}[1-p(0)] \\ &= N^{1/2}\left[1-\exp\left(\frac{-N^{1/2}}{N_{\mathrm{e}}}\right)\right] \end{aligned} \tag{A12}$$

式 (A12) 是式 (A7) 和式 (A8) 之间的有用的内插.

参考文献

[1] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **39**, 1(1992)

[2] R. G. Cox, *J. Fluid Mech*, **168**, p.169(1966)

[3] P. G. de Gennes, X. Hua, P. Levinson, *J. Fluid Mech.*, **212**, 55(1990)

[4] C. Ngan, E. Dussan, *J. Fluid Mech.*, **118**, 27(1982)

[5] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 827(1985)

[6] F. Heslot, N. Fraysse, A. M. Cazabat, *Nature*, **338**, 1289(1989)

[7] P. G. de Gennes, A. M. Cazabat, *C. R. Acad. Sci.* (Paris), **310II**, 1601(1990)

[8] N. Fraysse, A. M. Cazabat, M. Cazabat, *C. R. Acad. Sci.*, **314II**, 1025(1992)

[9] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.* (Paris), **288B**, 219(1979)

[10] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, H. Hervet, C. Redon, 'Wetting and slippage of polymer melts on semi ideal surfaces', *Langmuir*, **10**, 1566(1994)

[11] R. Burton, M. Folkes, N. Narh, A. Keller, *J. Mat. Sci.*, **18**, 315(1987)

[12] K. Miegler, H. Hervet, L. Léger, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 287(1993)

[13] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, *Langmuir*, **8**, 3033(1992)

[14] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, L. Leibler, J. L. Viovy, M. Rubinstein, *Physica A* **204**, 17(1994)

[15] 例如, 参见 J. F. Knott, *Fundamentals of Fracture*

Mechanics, Wiley (1973)

[16] E. Raphaël, P. G. de Gennes, *J. Phys. Chem.*, **96**, 4002(1992)

[17] P. G. de Gennes, *Macromolecules*, **13**, 1069(1980)

[18] H. Brown, *Macromolecules*, **24**, 2752(1991)

[19] H. Jud, H. Kausch, J. Williams, *J. Mat. Sci.*, **16**, 204 (1981)

[20] H. Kausch, D. Delacretaz, *Proc. of the IBM Symposium on Polymers*, Lech (1990)

[21] D. Legrand, G. Gaines, *J. Colloïd Interface Sci.*, **31**, 162(1969)

[22] A. Harihakan, S. Kumar, T. Russell, *Macromolecules*, **23**, 3584(1980)

[23] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.* (Paris), **307 II**, 1841[1988]

[24] P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572(1971)

[25] P. G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.* (Paris), **B291**, 219(1980)

[26] S. Prager, M. Tirrell, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5194(1981)

[27] R. P. Wool, R. O'Connor, *J. App. Phys.*, **52**, 5953 (1981)

[28] G. Reiter, U. Steiner, *J. Phys.* (Paris), 659(1991)

[29] Y. Iyengar, D. Erickson, *J. App. Polymer Sci.*, **11**, 2311(1967)

[30] F. Brochard-Wyart, P. G. de Gennes, P. Pincus, *C. R. Acad. Sci.*, **314II**, 873(1992)

[31] 对于 Rouse 模型最新的表示, 请参见 P. G. de Gennes, *Introduction to Polymer Dynamics*, Cambridge U. Press (1990); 中译本: 德热纳 P G. 高分子动力学导引. 吴大诚, 文婉元, 译. 北京: 高等教育出版社, 2013.

附录 2
软物质
——1991 年诺贝尔物理学奖
讲演稿

P. G. 德热纳

法兰西公学院, 法国, 巴黎

1991 年 12 月 9 日

何为我们所指的软物质? 美国人宁可称为 “复

杂流体", 但这是一个相当丑陋的名称, 它易于使青年学生望而生畏. 其实软物质有两个主要特征:

(1) **复杂性**. 从一定原始意义上, 我们可以说, 现代生物学已经由简单模型体系 (细菌) 的研究进入复杂的多细胞组织 (植物、无脊椎动物、有脊椎动物 ……). 类似地, 从 20 世纪上半叶原子物理学的爆炸, 一个自然的副产物就是软物质, 其基础是高分子、表面活性剂、液晶, 同样还有胶体粒子.

(2) **柔性**. 我喜欢通过一个早期的高分子实验对此加以解释, 它起源于亚马孙河流域的印第安人: 他们从三叶胶树上收集树汁, 然后涂到脚上, 令其在短时间内干燥. 您瞧, 他们就有了一双**靴子** (图 A.1)! 从微观的观点看来, 起点是一组独立的柔性高分子链. 空气中的氧在链间建立了一些 "桥", 这就带来了惊人的变化: 从液体变化为可以承受拉伸的网络结构——现在称之为**橡胶** (法文为 caoutchouc, 直接采用印第安语词的发音). 在此实验中令人吃惊的是这样的事实, 即非常轻微的化学作用都会导致力学性能激烈的变化——这是软物质的典型特征.



图 A.1　印第安人的靴子①

当然, 利用另外某些高分子体系, 我们易于建造更刚性的结构. 酶是一个重要实例. 酶有氨基酸很长的序列, 它折叠为紧密的球体. 这些氨基酸中为数不多的几个起关键作用: 它们组成了 “活性位置”, 其组建以完成一种特殊形式的催化 (或识别). 一个有趣问题 (多年前由 Jacques Monod 提出) 可叙述如下: 在序列中每一点上有二十种氨基酸可供选择, 希望组建一个受体位置, 这里活性单元应以某种严格方式在空间定位. 我们不能恰好放置这些活性单元, 其原因是: 假若有直接的连接, 各单元就不能实现正确的取向和定位. 因此, 在两个活性单元之间, 我们需

① 原讲稿不包含此图, 它是德热纳亲手绘制的, 摘自 P. G. de Gennes and J. Badoz, Fragile Objects, Copernicus, New York, 1996, p. 4.——译者注

要 “间隔基团”, 它是一组氨基酸序列, 有足够的变化能力, 允许间隔基团两端活性位置可以很好相对定位. Monod 的问题是: 间隔基团的极小长度是多少?

已经证明[1], 答案是相当明确定义的. 具有魔力的数值在 13 ~ 14 附近. 低于 14 个单元, 您通常不能成功得出所需的构象. 高于 14, 您将有许多可以如此的序列. 讨论是很原始的: 考虑到了排除体积效应, 但是没有清楚认识到稳定酶的另一种要求, 即在内部应选择疏水单元组建, 而外表面必须是亲水的. 然而, 我的猜想是: 这对于魔力数值的改变不会超过 1 个单位. 其实, 当我们观察像肌凝朊这样简单球状蛋白质中间隔单元尺寸时, 可以看到它们离魔力数值都不太远.

现在让我们转到溶液中的柔性高分子, 概述一下它们某些奇特的力学性质. 一个很妙的例子是由 Andrew Keller 和同事[2]完成的四辊实验. 此处, 线团稀溶液承受纯纵向剪切. 假若出口轨迹很好选择 (在出口通道的对轴平面上), 分子将长时间承受应力. 所发现的是: 假若剪切速率 $\dot{\gamma}$ 超过一定阈值 $\dot{\gamma}_c$, 将

发生一种突然转变, 介质变成有双折射的. 这就是我已经命名的 "线团–伸直转变"[3]. 当剪切开始使线团打开时, 对于流动的控制就愈强, 于是线团又打得更开 …… 这就导致了一种尖锐的转变. 这里, 我们见到了软物质迷人的另一个方面——在力学和构象之间一种令人惊奇的联系. 其实, Keller 已经证明: (当剪切速率 $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ 时) 链会很快断裂, 发生在十分接近链中点处——这真是引人注意的结果.

稀线团另一个有趣特点是它们降低湍流损耗的能力. 现今称之为 Toms 效应. 但是, 实际上它是在 Toms 之前由 Karol Mysels[4] 发现的. 我十分高兴, 他今天也在场. 与 M. Tabor 合作, 我们试图提出瀑布状湍流中线团的标度模型[5], 但我们在力学界的朋友们认为这是不现实的——将来时间会判断什么是正确答案.

对于高分子我已经讲过许多了. 符合逻辑的是同样来讲胶体, 或者按我所喜欢称呼为 "超分散物质". 然而, 我刚就此题目在哥德堡的诺贝尔讨论会上作了另一次讲演, 故将略去这一话题, 尽管在实践

上它有巨大的重要性.

让我再转到**表面活性剂**——其分子有两部分: 极性的头是亲水的, 脂肪烃的尾是憎水的. Benjamin Franklin 使用表面活性剂完成过一个美妙的实验: 在 Clapham Common 的一个池塘上, 他倾倒入少量的油酸——这是一种天然表面活性剂, 它趋向于在水–空气界面上形成一层紧密的薄膜. 他测量了覆盖整个池塘所需的油酸体积, 知道了面积, 于是就得出了薄膜的厚度——按我们现在的单位大约是 3 nm. 就我所知, 这是分子尺寸的首次测定. 在今天的时代, 我们溺爱一些极其复杂的玩具, 如核反应堆和同步加速器, 我就特别喜欢向我的学生讲述 Franklin 这种风格的实验.

表面活性剂允许我们保护水的表面, 并能产生美丽的肥皂泡, 会使我们的孩子们十分开心. 对于这些肥皂泡, 我们绝大部分的认知都出自于一个著名的研究集体: Mysels, Shinoda 和 Frankel, 他们就这一题目写过一本书[6]. 不幸, 这本书目前已经很难再找到了——我非常渴望能重印此书.

很久之前, Françoise Brochard, Jean-François Lennon 和我[7]对某些**双层**体系产生了兴趣, 这里我们有两层表面活性剂, 每一层都指向近邻的水中. 与此有关 (虽然更复杂) 的这种类型的体系是红血球. 多年来已经知道, 当在相差下观察时, 这些细胞在**闪烁**——有时候大家相信, 这种闪烁反映出非平衡条件下生命体系的不稳定性. 最终看来, 事情很简单, 不溶性双层最根本的性质是: 在固定表面活性剂数目下它们可使其面积最优化. 于是, 能量对于面积是固定的, 而表面张力趋于零. 这就意味着, 这些发生收缩的细胞或 "小泡" 形状的涨落十分巨大: 这种闪烁正好是非常柔性物体布朗运动的一个实例. Jean-François 完成的工作是测定出闪烁的空间时间关联, 然后证明: 使用无表面张力、而仅有弯曲能量、再加上黏性力的一种模型, 就可以理解这些关联. 这是软物质又一个很好的例子.

实际上, 这是对表面活性剂双层 (由 W. Helfrich 开创), 以及更正式说来对随机表面 (尤其见 D. Nelson) 的许多研究的出发点之一. 这一领域中伟大成

就之一是发明了微乳液的 “海绵相”[8,9]. 然而, 总的说来, 更有趣的是向这些人学到了一点, 即在自炫博学的弦论与肥皂的描述之间有一定的交叠!

此刻让我们步入花园的另一个角落——液晶. 这里, 我必须赞颂头两位伟大的先驱: (1) Georges Friedel, 他是精确理解何谓液晶及液晶主要类型的第一个人; (2) Charles Frank, 他 (参考 Ossen 某些早期的工作) 建立了向列相的弹性理论, 同样还描述了它们为数甚多的拓扑缺陷 (“**位错**”). 此处我只谈论近晶相. Friedel 观察到近晶相一定的缺陷 (“聚焦圆锥”), 他能够证明, 这种结构必须是液态的、等距的、可形变的双层之集合[10]. 按照 100 μm 标尺上的观察, 然后他能够推断出 1 nm 标尺上的正确结构——真是令人惊异的成就.

近晶相很自然带出复杂流体的另一个重要特点——即使在我们今天, 有时也可能**创造出物质的新形式**. 上述的海绵相是一个实例. 另一个引人瞩目的例子是由 R. B. Meyer (约 1975 年在 Orsay) 发明的铁电近晶相. 他设想对于手性分子有一定的分

子排列, 它们必定会自动产生带有非零电偶极矩的新相 (即 "C^* 相"). 不到几个月, 我们地区的化学家就合成出正确的分子, 于是第一个铁电液体就诞生了[11]! 当前, 对于显示目的这些材料已经变得非常重要了——它们的转换比我们手表里向列相要快 10^3 倍.

另一个意义远小得多但十分有趣的例子, 是由 M. Veyssié 和 P. Fabre 制备的 "**铁近晶相**". 起点是一种水基铁流体——即非常细的磁体粒子的悬浮体 (铁流体多年前就已由 R. Rosensweig 发明, 具有许多惊人的性质). 这里, 所完成的是制备一种 "多层三明治" 结构:

双层|铁流体|双层

一个与此类似的体系, 在磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下, 更欢喜让 $\boldsymbol{H}$ 平行于双层. 于是, (使用偏光显微镜) 去观察 $\boldsymbol{H}$ 垂直于各层的受扰状态的 "三明治" 结构是很有趣的. 当 $\boldsymbol{H}$ 非常小时, 什么也看不到. 但是, 超出很弱

的确定阈值 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{c}}$ 后, 在视场中生长出像花一样的图形[12]. 我们将此理解为一种两步的过程: (a) 刚超过阈值时, 出现化学波动的不稳定性; (b) 稍后, 出现了聚焦圆锥, 其基本尺寸受原始波动的影响, 但同样也还带有些较小的圆锥 (它们是要准确充满空间所需要的). 这种 "多层三明治" 最终用于检测相当弱的磁场 (约 30 Gs).

请让我继续引述另一种新的 "动物": 这就是 **Janus 微粒**①, 它首次是由 C. Casgrande 和 M. Veyssié 制得的. Janus 神有两副面孔, 而 Janus 微粒也有两面: 一面是非极性的, 而另一面是极性的. 于是, 它们与表面活性剂有一定的共同特点. 但是, 假若我们来讨论由它们制成的薄膜——例如在水–空气界面, 这里也有一点有趣的差别. 传统表面活性剂的紧密薄膜是完全不可穿透的. 另一方面, Janus 微粒的紧密薄膜在粒间总有某些间隙, 允许在两面之间进行化学交换: "皮肤可以呼吸". 这可能会有某种实用

① 音译为杰那斯, 是古罗马神话中看守门户的两面神.——译者注

意义.

用于制备 Janus 微粒的第一项技术基于球状粒子, 它有一半嵌入塑料之中, 而在可及的一半进行硅烷化[13]. 这只能生产极微量的材料. 然而, 在 Goldschmidt[14] 的一个小组研究发明了聪明得多的解决方法: 起点是采集**中空**玻璃球粒 (有商品供应). 将其外表面疏水化, 最后把球粒压碎! 所得的小薄片有一面亲水, 一面憎水. 它们不规则, 但是可以成吨批量生产.

现在我喜欢花几分钟来思考一下软物质研究的风格. 第一个主要特点是有非常简单实验的可能性——符合于 Benjamin Franklin 的精神. 请让我列举两个例子. 头一个涉及**纤维的润湿**. 通常将一根纤维浸入液体然后快速取出, 会出现一串液珠, 于是在一段时间中人们都认为, 绝大多数普通纤维是非润湿性的. F. Brochard 从理论上分析了曲面上的平衡, 并假定对很多实例在纤维上各液滴之间我们应当有一润湿膜. J. M. di Meglio 和 D. Queré 以非常高明的办法[15]确定了薄膜的存在和厚度. 他们创造出

一对相邻的液滴 (一大一小), 并证明: 小滴缓慢淌空而进入大滴 (因为毛细现象要求它这样). 测定了这一过程的速度, 他们反过来求出纤维上连接两个液滴的薄膜之厚度: 薄膜上的泊肃叶流动速率对厚度是非常敏感的.

润湿的另一个精细的实验涉及**接触线**——即固体上液滴边缘的**集合模式**. 假若用某些外界作用使接触线畸变, 它将回复到平衡形状, 其弛豫速率依赖于我们所希望研究的畸变的波长. 但是, 我们怎样才能使接触线畸变呢? 我想出一种非常复杂的笨方法, 利用从梳形蒸发金属膜得到的电场, 或者还有另一些更差的办法. 但是, Thierry Ondarcuhu 想出了一种简单方法. (1) 他首先把一大滴液滴置放于固体上制备出无扰的接触线 L; (2) 然后把纤维浸入同样液体中, 再将它拉出来, (因 Rayleigh 不稳定性) 便得到非常有周期性的液滴串; (3) 把纤维放在固体上, 平行于 L, 在固体上产生了一条液滴线; (4) (将固体倾斜) 推动接触线 L, 直至 L 接触到液滴的那一瞬间, 然后发生并合, 得到了单独一条波动线, 由此可能测

定弛豫速度[16].

我已经更强调实验而胜于理论. 当然, 在思考软物质时, 我们需要某种理论. 而且, 事实上软物质和其他领域之间有时出现某些有趣的理论类比. 一个主要的例子应归功于 S. F. Edwards[17]. 他证明在柔性链构象和非相对论粒子轨迹之间有很美妙的对应关系——链的统计权重对应于粒子的传播函数. 在有外势存在情况下, 这两个体系都由完全相同的薛定谔方程所控制! 此观点已经成为高分子统计学随后一切发展的关键.

另一个有趣的类比联系近晶相 A 和超导体, 它是已故的 W. McMillan (我们大家都怀念的伟大科学家) 和我们同时发现的. 后来, T. Lubensky 及其同事[18] 对此进行了艺术家式的开发. 这里, 我们又一次见到物质的一种新形式正被发明! 大家知道, Ⅱ型超导体在磁场中有量子化涡漩. 这里的类比是我们在其中加入手性溶质的近晶相 A, 手性溶质起磁场的作用. 在某些有利的情况下, 正如 Lubensky 在 1988 年所预示, 这可能产生贯穿有螺旋位错的近晶

相, 即所谓 A* 相, 它只是一年之后才由 Pindak 及同事[19]在实验上发现——真是美妙的成就.

现在请让我结束关于软物质的这种思想感情之旅, 将简要提及我的旅伴. 某些人在半道上相遇, 如 Jean Jacques——液晶的一位伟大发明家, 又如 Karol Mysels——表面活性剂科学中无可争议的大师. 而另一些人伴随我至整个旅程, 如 Henri Benoit 和 Sam Edwards, 他们教导我高分子科学; 又如 Jacques des Cloizeaux 和 Gerard Jannink, 他们就这一题目写出了一本很深入的理论书籍. 最后在旅行伙伴中有一圈内核, 畅游于陆地和海洋的各处, 他们是 Phil Pincus, Shlomo Alexander, Etienne Guyon, Madeleine Veyssié; 最后, 要特别感谢 Françoise Brochard, 她对我的事业至关紧要①.

最后这几行诗不是我的, 而是出自图 A.2 所示

① 这句话德热纳在讲演中是用法语说的, 即 sans laquelle les choses ne seraient que ce qu'elles sont.——译者注



图 A.2　有关软物质的一幅画

的一项软物质实验绘画的作者 Boudin 之手[①]:

① 按照刘寄星研究员的细心考证, 德热纳这里把这幅雕刻画的作者误认为是 19 世纪法国画家 Eugene Boudin (1826—1898) 了, 其实它是 18 世纪法国画家 Daulle Jean 根据 17 世纪法国画家 François Boucher 的画刻制的, 这幅雕刻画现保存在大英博物馆, Boucher 的原画现已丢失.——译者注

“Amusons-nous. Sur la terre et sur l′onde

Malheureux, qui se fait un nom!

Richesse, Honneurs, faux éclat de ce monde,

Tout n′est que boules de savon.”

该诗可会意如下:

游戏海洋, 游戏陆上;

不幸啊, 一举天下名扬.

富贵世上, 虚假闪亮;

到头啊, 都是皂泡一场.

今天, 作为结语, 没有比这更加恰如其分了.

参考文献

[1] P. G. de Gennes, in Pvor. 2nd Conf. "Physique théorique et Biologie". Editions CNRS, 1969 (15 Quai A. France 75007 Paris, France).①

[2] J. Odell, A. Keller, in *Polymer-flow Interactions* (ed. I. Rabin), AIP, New York, 1985; Av. Keller, J. Odell, Coll. Polym. Sci., **263**, 181 (1985).

[3] P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., **60**, 5030 (1974).

[4] 关于历史的评述可参见 K. Mysels, Chem. Eng. Prog., Symposium series, 67, 45, (1971).

---

① 非法语读者索取及阅读此文献 [1] 是很困难的. 实际上, 当德热纳在准备此讲演的初稿时, 在此处所列参考文献 [1] 是另一篇, 他当时写到: "关于这一工作最新出版物可参见《Introduction to Polymer Dynamics》, Chap. II, Lezione Lincei, Cambridge U. Press, 1990". 此英文书的中译本即本丛书第六辑 —— 德热纳 P G 著. 高分子动力学导引. 吴大诚, 文婉元, 译. 北京: 高等教育出版社, 2013. 第2章为 "组装折叠多肽链特定受体所需氨基酸的极小数目", 有兴趣进一步了解的读者可参阅. —— 译者注

[5] M. Tabor, P. G. de Gennes, Europhys. Lett., **2**, 519 (1986). P. G. de Gennes, Physica, **140 A**, 9 (1986).

[6] K. Mysels, K. Shinoda, S. Frankel, *Soap Films*, Pergamon, London (1959).

[7] F. Brochard, J. F. Lennon, J. Physique (Paris), **36**, 1035 (1976).

[8] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau, R. May, J. Physique (Paris), **49**, 511 (1988).

[9] D. Roux, M. E. Cates, Proceedings of the 4th Nishinomya-Yukawa Symposium, Springer (1992).

[10] G. Friedel, Annales de Physique, **18**, 273 (1922).

[11] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, J. Physique L., **36**, 69 (1975).

[12] P. Fabre, C. Casagrande, M. Veyssié, V. Cabuil, R. Massart, "Ferrosmectics : A new Magnetic and Mesomorphic Phase", Phys. Rev. Lett., **64**, 539 (1990).

[13] C. Casagrande, M. Veyssié, C. R. Acad. Sci. (Paris), **306** II, 1423 (1988). C. Casagrande, P. Fabre, M. Veyssié, E. Raphael, Europhys. Lett., **9**, 251 (1989).

[14] B. Grüining, U. Goldschmidt, G. Koerner, G. Rössmy, US Patent No 4, 715, 986 (Dec 1987).

[15] J. M. di Meglio, C. R. Acad. Sci. (Paris), **303** II, 437 (1986).

[16] T. Ondarcuhu, M. Veyssié, Nature, **352**, 418 (1991).

[17] S. F. Edwards, Proc. Phys. Sot. (London), **85**, 613 (1965).

[18] S. R. Renn, T. Lubensky, Phys. Rev., **A 38**, 2132 (1988).

[19] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, J. Am. Chem. Soc., **111**, 8119 (1989).



皮埃尔－吉耶·德热纳（Pierre-Gilles de Gennes，1932—2007），著名法国物理学家。他把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地应用到更为复杂的物质形态，特别是液晶和聚合物的研究中，创立了软物质物理学这门交叉学科，并为推动这一学科的发展作出了重大贡献，从而荣获 1991 年诺贝尔物理学奖。

本书是德热纳应英国剑桥大学之邀所作 1994 年狄拉克纪念讲演的讲稿。德热纳教授是最新交叉学科“软物质”的开拓者和奠基人，被诺贝尔基金会誉为“当代的牛顿”。本书以纲要的形式，用作者大力提倡的简单概念和标度律的处理风格，系统讨论了软界面的各种问题：润湿和反润湿的动力学、固体－高分子熔体间界面的滑移、黏合原理及高分子－高分子的热熔接。本书可供物理学、化学、生物学、高分子科学与工程、材料科学与工程、环境科学与工程、化学工程等多种理工学科的高校教师、研究生、高年级大学生及广大科研人员阅读参考。

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS
www.cambridge.org

学科类别：物理
本书微博：weibo.com/wangchaoher
本书微信：ldjjhwx

ISBN 978-7-04-038693-6

定价 39.00元

academic.hep.com.cn

[General Information]
书名=软界面：1994年狄拉克纪念讲演录
页数=143
SS号=13456652