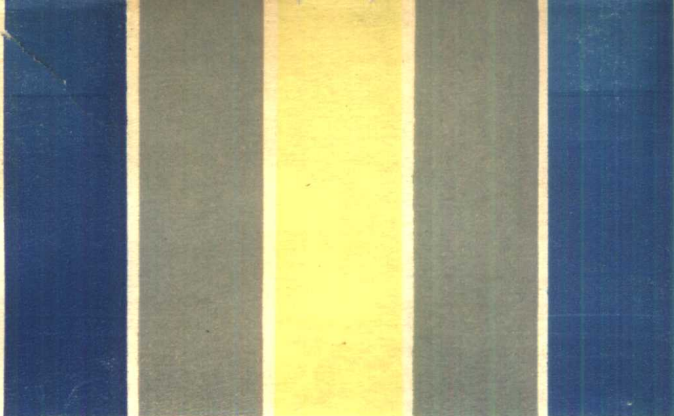




高技术纤维

GAOJISHUXIANWEI/GAOJISHUXIANWEI

陈时达 王健 等译
吴宏仁 校



纺织工业出版社



高 技 术 纤 维

迈纳琴·莱温 主编
杰克·泼累斯顿
陈时达 王 健 等译
吴宏仁 校

纺织工业出版社

(京) 新登字037号

特约编辑: 曹鸿林

责任编辑: 詹 珪

High Technology Fibers (Part A)

Menachem Lewin Jack Preston

高技术纤维

迈纳琴·莱温 主编
杰克·泼累斯顿

陈时达 王 健 等译

吴宏仁 校

•

纺织工业出版社出版

(北京东直门南大街4号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

•

850×1168毫米 1/32 印张: 12 20/32 字数: 326 千字

1992年3月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,000 定价: 12.30元

ISBN 7-5064-0698-5/TS·0665

内 容 提 要

本书着重介绍多种用特种工艺生产的、具备新用途的和在不远的将来可能会取得明显经济效益的新化学纤维。如碳纤维、芳香族聚酰胺纤维等高性能纤维；聚合物共混体纤维、聚氨酯弹性纤维等一般民用纤维；以及某些具特种用途的纤维材料，如生物-医学用的纤维材料和可生物降解的聚合物等。书中阐述了“高技术纤维”的基础知识、基本原理、制造技术、性能及最终用途等，借以向读者展示近30年来化学纤维生产方面的新进展。

本书可供从事化学纤维开发、研究、生产和加工的工程技术人员阅读，也可供有关院校的师生参阅。

译 校 说 明

由迈纳琴·莱温(Menachem· Lewin)和杰克·泼累斯顿(Jack·Preston)组织各相应学科领域公认的专家们编写的本书是《纤维科学与技术手册》的第三卷,又是国际合作编纂的《纤维科学与技术丛书》的第五卷。

本书书名原文为“High Technology Fibers”,我们把它直译为“高技术纤维”,其含义乃指用特种工艺生产的某些化学纤维。它既有别于所谓的“高性能纤维”(High Performance Fibers),但它又把某些高性能纤维包括在内,因为本书所强调的只是它应用了某些特种的生产工艺。所得到的纤维,既可能属高性能的,如碳纤维、芳香族聚酰胺纤维、聚苯并咪唑纤维和聚苯硫醚纤维等;但也有不属高性能的,如聚合物共混体纤维、聚氨酯弹性纤维、吸收性纤维,以及生物-医学用的纤维材料等。在本书中作者把它们统称为“高技术纤维”。

本书单位未采用国际单位,下面为书中所用单位与国际单位间的换算关系:

$$1\text{tex} = 9\text{旦} \quad 1\text{g/旦} = 0.088\text{N/tex} \quad 1\text{ft} = 0.3048\text{m}$$

$$1\text{mmHg} = 133.3\text{Pa} \quad 1\text{lb} = 0.454\text{kg} \quad 1\text{in} = 25.4\text{mm}$$

参加本书翻译的人员有:王健(第一章和第二章);范东生(第三章和第四章);丁亦平(第五章和第八章);陈时达(第六章和第七章);於蔚炎(第九章)。

全书由吴宏仁统稿和校定。

限于译校者的水平和本书所涉及的专业面比较广泛,因此译文难免有不足之处,敬请读者批评指正。

译校者

1987年8月

前 言

本书属《纤维科学与技术手册》第三卷。《纤维科学与技术手册》共分五卷，它们是：纤维及其织物的化学加工、纤维化学、高技术纤维、纤维及纤维集合体的物理学与力学和纤维结构。该手册力图总结人类在该学科涉及的广阔领域内所积累起来的知识中的所有重要部分，特别是向读者展示了近30年来该学科的最新发展。

在最近30年间，聚合物科学的发展打开了人们认识纤维结构的大门，使人们有可能应用多种天然的和合成的高分子物制取各种丰富多彩的纤维；织物和纤维的化学加工方法发生了具有深远影响的变化，发明、设计和采用了一系列织物加工和进行功能性整理的新方法；纤维集合体的复杂性能及其与个别纤维原有特性之间的依赖性被揭示出来和对这些集合体行为的深入了解，将有助于在非织造物和制毯技术方面取得引人注目的进展。近年来，一系列崭新的、高级的特种纤维，为满足特定的需要已被制造出来。可以预计，高技术领域今后还将不断地获得开发。

本书不着眼于高生产量的和已被工业化生产的纤维，而着重于介绍近期内纤维制造方面的发展，以及那些在不远的将来可能会取得经济效益的纤维，即仅仅讨论那些具备新用途的纤维。因此，读者通过本书，可以了解到在各自领域里从事研究工作的专家们就高模量纤维、耐热和耐化学试剂纤维、生物医学用纤维、弹性纤维以及聚合物共混体纤维等所获得新进展的信息。阐述的重点放在纤维制备、性能及其最终的应用方面。尽管目前还不能通过改性生产出生物降解纤维，但这种纤维具有潜在的重要性，故书中专设一章，单独对这类聚合物进行探讨。

由于书中各章都是由各相应学科领域内公认的专家们撰写的，所以对于希望了解这些纤维现状及其将来发展进程的读者来说，是一本不可多得的参考书。本书的续篇还将讨论光导纤维、陶瓷纤维、用于分离气体与液体的中空纤维以及金属纤维等。本书编写的目的，不是为了提供加工制造这些纤维的具体过程，而是期望能对纤维科学与技术领域所涉及到的基础知识、基本原理、机械设备与加工方法等确立一个正确的认识 and 了解。编者由衷地感谢各位专家奉献出自己的学识、从而使本书得以完成；同时编者希望，本书所指出的工艺技术领域的迅速发展，将极大地促进纤维应用领域的扩展。

迈纳琴·莱温

杰克·波累斯顿

1985年

目 录

第一章 聚合物共混体纤维	(1)
第一节 引言.....	(1)
第二节 聚合物共混体的分类.....	(3)
第三节 聚合物共混体纤维的成形.....	(7)
第四节 区分相容与不相容聚合物共混体 的技术.....	(15)
第五节 聚合物共混体的力学性能与热性能.....	(22)
第六节 聚合物共混体纤维的应用.....	(31)
缩略词注释.....	(47)
第二章 聚氨酯弹性纤维	(49)
第一节 展望与综述.....	(49)
第二节 产品与性能.....	(57)
第三节 制造工艺.....	(61)
第四节 弹性织物的织造.....	(70)
第五节 Spandex的应用.....	(81)
第六节 需要与可能.....	(88)
第三章 生物医学用的纤维材料	(89)
第一节 引言.....	(89)
第二节 对医用纤维的要求.....	(89)
第三节 医用纤维材料的种类和形式.....	(90)
第四节 表征生物医学用纤维材料的基本测试方 法概述.....	(94)
第五节 将纤维制成生物医学用品的包装和消毒.....	(97)
第六节 纤维材料在生物医学方面的主要应用.....	(98)
第四章 可生物降解的聚合物	(125)
第一节 引言.....	(125)

第二节	加聚型聚合物的生物降解	(128)
第三节	缩聚型聚合物的生物降解	(137)
第四节	嵌段和接枝共聚物的生物降解	(145)
第五章	碳素纤维与石墨纤维	(168)
第一节	引言	(168)
第二节	碳素纤维与石墨纤维的制备	(169)
第三节	碳纤维的结构	(183)
第四节	碳纤维的强度	(194)
第五节	表面处理	(198)
第六节	结语	(210)
第六章	聚苯并咪唑纤维	(211)
第一节	引言	(211)
第二节	聚合物的结构	(215)
第三节	纺丝过程	(229)
第四节	聚苯并咪唑的物理性能	(236)
第五节	应用	(252)
第六节	结语	(254)
第七章	吸收性纤维	(255)
第一节	引言	(255)
第二节	棉花	(256)
第三节	再生纤维素纤维	(266)
第四节	木浆	(276)
第五节	改性合成纤维	(289)
第六节	高吸湿纤维	(292)
第七节	吸收特性的机理和测量	(296)
第八节	吸收性纤维的生产和消费	(306)
第八章	聚苯硫醚纤维	(307)
第一节	引言	(307)
第二节	聚苯硫醚	(308)

第三节	纤维性能.....	(311)
第四节	应用.....	(318)
第九章	高性能芳香族聚酰胺纤维.....	(320)
第一节	引言.....	(320)
第二节	分子结构和合成.....	(320)
第三节	芳香族聚酰胺纤维的成形.....	(335)
缩略词注释		(359)
参考文献		(360)

第一章 聚合物共混体纤维

北卡罗来纳州、洛利城、北卡罗来纳州立大学 纺织学院，
S.P.Hersh

第一节 引言

本章所要讨论的聚合物共混体纤维或称合金纤维，是指通过两种或多种聚合物，在到达喷丝头以前经充分混合后纺成的纤维。尤其需要着重强调的是这种纤维已经达到了工业化的水平。现已了解到，许多（但非全部）这种纤维的结构中，是以一种聚合物的原纤维，镶嵌在另一种聚合物的基体之中。如果两种独立的聚合物的液流，只在被输送到喷丝头之前才被混合在一起所形成的纤维，通常称为双组分纤维或复合纤维，除非它们的纤维结构也出现有共混纤维的特征，否则本章将不予论及。笔者无意提供给大家文献中报导的所有从聚合物混合体制取的这些纤维的综合情况，而只是想引述一些制备这种纤维以获得某些特殊性质的典型实例，同时向读者展示已投入工业化生产的聚合物共混体纤维的广阔领域。

历史上，研究聚合物的科学家们一开始都是遵循着传统的模式，只要有可能，就尽量使用“初级的”均匀的和无定形的体系。确实，针对这些材料的研究，使获得了许多早期的进展和对聚合物行为的认识；然而，越来越明显的事实是：大多数在化学上被认为是均匀的聚合物，在从亚微观或者甚至微观尺度上观测时，按物理学观点是非均相的，如大多数结晶聚合物中存在着晶区与无定形区的混合区域就是一例。这种不均匀性也可包括形成

诸如球状的、伸直链的、折叠链的以及纤维状的等不同结晶形态。事实上, Frank作这样的考虑可能是有用的^[1]; 即使是那些按化学观点属均匀的聚合物、而其内部仍是含有结晶与非结晶的混合结构, 而且正是这种不均匀性导致生产出有价值的材料。Barham和Arridge又推广了这个概念^[2], 他们发展成了这样一个模型: 即一种取向了的结晶状原纤被镶嵌于另一种较柔顺的基体中以形成一种复合的、双组分的纤维材料。类似的概念还被应用于模拟冷拉伸过程^[3]。

尽管Frank的观点可能代表的是一种极端情况, 但为了生产商品化的塑料、弹性材料, 故意使用某些聚合物的共混体已有许多年; 而近年来某些具有使用性能的纤维已不可能应用单一聚合物而获得, 而这些性能在有些情况下是根本不可能得到的。自1971年以来, 出版的专门围绕这一主题的书籍与论文集的“过剩”^[4~13], 在一定程度上说明了共混对于聚合物科学与技术所具有的重要意义。对于由成纤聚合物共混体制得的纤维性能的最早的系统测试大约始于1956年^[14], 而且自1965年以来, 随之出现了若干种综合性的见解^[15~19]。Koch已把复合纤维和聚合物共混体纤维开列在已经工业化生产的纤维表内^[20, 21]。

混合聚合物, 通常指“聚合物共混体”, 它是具有不同结构的均聚物或共聚物的均匀的或不均匀的混合物^[22]。目前也有用“聚合物合金”这一术语来描述这一体系。但是它必须与其他有关的复合聚合物体系相区别, 诸如: 嵌段共聚物, 接枝共聚物, 交联聚合物, 由单体或齐聚物的混合物赋予增塑效果的聚合物, 以及添加了硅石、盐类、粘土及铝粉等一些硬性填充剂(大多为无机物)的聚合物。Sperling把由两种链节构成的聚合物分成为33种不同的类型^[5]。根据这一区分, 接枝共聚物与共混聚合物的区别就在于: 若两种聚合物之间主要是以化学键连接的, 则为接枝或嵌段共聚物; 若两种聚合物之间不是以化学键连接的, 则为聚合物共混体。

聚合物共混的目的，或是为了改善其加工性能，或是通过在尽可能不影响其他性能的情况下赋予其一种乃至多种优良的性能，以期获得适合于某种特殊需要的材料。可以预期，聚合物共混体的行为将依赖于其中各组分的行为、有关的性质、不均匀的程度、两个组分之间界面的性质以及共混体的结构和形态。小心地控制这些参数，就可以成功地开发许多工业化产品。

最重要的非均相共混体系，很可能是腈橡胶与聚苯乙烯或苯乙烯与丙烯腈共聚物的共混体，以及聚丙烯与丁丙橡胶或乙丙橡胶的共混体等耐高冲击性的塑料制品。最重要的均相共混体系是属聚合物增塑剂与聚氯乙烯的混合物，它可在不降低乙烯基聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 的情况下于低温下进行加工。通过共混还可对聚合物进行预定的其他方面的改性，如提高刚性、强度、尺寸稳定性、韧性、热变形温度和力学性能的衰减，降低成本和易燃性，以及改善其电性能等。在扼要地叙述了聚合物共混体的分类和制备，以及论及如何通过共混以影响聚合物的力学与热性能之后，将对这种纤维上述特性的某些应用及其他涉及的有关原理介绍于后。

第二节 聚合物共混体的分类

根据聚合物共混体的物理性质，即基于它们的相容性，非均相的形态及两种组分的相对比例，相应有三种分类方法。聚合物共混体也可根据其基本的制备技术，诸如熔体混合、溶液混合及胶乳或乳液混合等加以分类^[16,22]；但此种分类方法本书将不作讨论。

一、相容性

对于两种可混溶的聚合物，它们间的相互作用自由能一定是负值^[23]。由于两种分子的混合通常都是吸热过程，而且大分子链的混合熵变很小，故混合自由能很少能呈现负值。因此，使聚

合物进行混合时，通常得到的都是不相容的、非均相的共混物。相容的聚合物共混体的获得常常少于非均相共混体，因为前者必需使其混合热较小或呈现负值。然而这种情况的发生，必须是两种聚合物之间有特殊的相互作用：例如氢键、立体异构体或者强极性的相互作用等。Olabisi等人推广了聚合物混合热力学的概念，提出了选择相容性聚合物的方法和提高聚合物相容性的技术^[11]，并列举了206个可相容聚合物混合的实例。对比之下，早期所发表的关于聚合物混合物相容性的文献，曾报导在由两种聚合物共混所构成的794个组合体中，17个在室温条件下可以任何比例进行混溶；25个是在一定条件之下可以混溶；其他157个聚合物组合体，指出它们在室温下可能相容、必然相容，或有条件地相容，似尚缺乏有说服力的数据^[24]。在选择聚合物共混组合体时，已经考虑到利用象表面张力和Hildebrand溶解度参数这样一些相容性因素，借以获得能增强其力学性能的纤维^[25]。

在Sperling的分类方法中^[5]，不相容的聚合物共混体被分为非结晶的和结晶的两个亚组。相应双组分纤维及双成分纤维则属结晶亚组。至于它们之间的差别将决定于两个不相容组分的性质，将在下一节中论述。

二、内含相的形态

非均相的聚合物共混体可根据其两相形态的不同而进一步加以分类。通常认为有三种不同的形态类型：（1）该混合体可能为含有属连续相的本体和属不连续相的粒子所组成；（2）该不连续相可能是呈纤维状的；（3）两相也可能呈相互连续。后一种形态被认为是属互相贯穿聚合物网络（IPN型）共混体^[26]。在前两种类型中，随着“添加”聚合物浓度的增加，可能发生相转变，连续相有可能变成不连续的分散相。

如上所述，Sperling认为：双组分纤维和双成分纤维是属结晶性聚合物共混体的两个不同的类别。根据他提出的、已被人们接受并且广泛使用的定义^[21,27~32]，沿着纤维轴向的截面上，双

组分纤维含有两种能被分成两个明显区域的组分，典型的例子是并列型和皮-芯型复合纤维。另一方面，双成分纤维系由一种性能相近的共混体所构成，其中组分之一为少量，它或多或少嵌入在连续的第二组分基体之中成为不连续的原纤。这些结构形态示于图1-1中。后一种形态〔图1-1 (c)〕是由非均相聚合物共混体所纺得纤维的典型代表，因为所需的拉伸操作将导致拉长分散的组分，并使其沿纤维轴向排列。事实上，正如所预期的那样，提高由共混体纺得的纤维的拉伸比，能导致所得原纤的直径减小^[33]。由于双组分纤维不是两种不同性能聚合物的紧密混合体，所以可根本不认为双组分纤维是属聚合物共混体纤维。

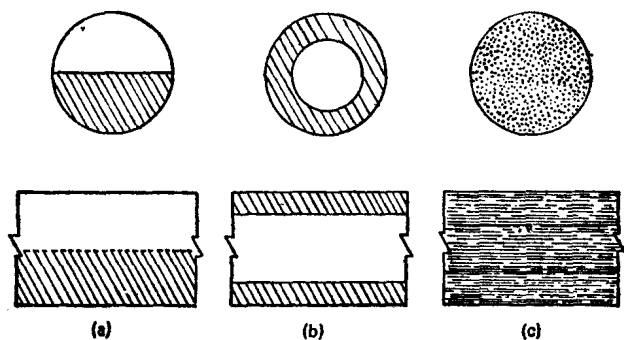


图1-1 用两种聚合物制取的三类纤维的

纵断面与横截面示意图

(a) S/S (并列型) (b) C/C (同心皮-芯型)

(c) M/F (海岛型)

1975年，美国联邦贸易委员会(FTC)规定：对于两种或两种以上不同种属的聚合物，在挤出时或挤出前以物理方式结合或混合的，使用术语“双成分”^[34]。推而有之，对于以两种在物理学及化学上不同的、但属同一种属的聚合物构成的纤维，则使用术语“双组分”。双组分纤维与双成分纤维之间的区别，主要基于该双组分在化学上究竟是属于相同种属还是不同种属（而不

是按整个纤维的形态)。这个观点,目前已为某些纺织术语字典所认可^[35,36]。在有些情况下,“双组分”与“双成分”之间的差异,与其说与它们的化学组成有关,毋宁说与发生在它们界面上的粘着作用的程度有关^[37,38]。如上所述,由于术语所表征的科学含义的差别并非总是被注意到,所以在说明以这些术语加以分类的纤维的确切性能时,尤其需要仔细和严谨。在本章中,该术语的定义是根据其形态,不是根据其化学组成或发生在界面上的粘着作用。因此,术语“双成分”与“聚合物共混体”和“聚合物合金”可看作是同义语,意味着该纤维是由两种性能相近的聚合物混合构成的。

并列型和皮-芯型双组分纤维,常常被分别称作S/S型和C/C型(同心皮-芯型)。相应,双成分纤维,则被称作M/F型(海-岛型)。按照FTC的规定,后一类型纤维又被定义为“基体-原纤维型纤维”或“基体纤维”^[34]。

图1-1所示意的相的分布排列代表了最普通的类型。不管在理论上还是在实际上,如图1-2所示,有可能发生偏离于典型结

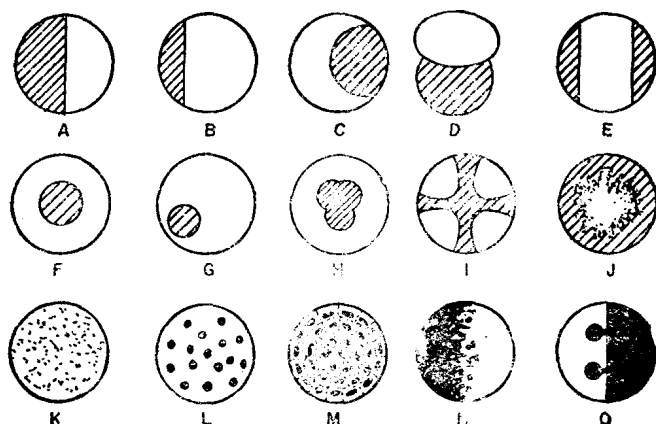


图1-2 图1-1所示双组分纤维各种变型的横截面示意图

构的变异，其中许多已被成熟地用于制取具有特殊用途的纤维，有些将在本章的后面加以讨论。

三、组分比例

根据两个组分的相对比例分类，在很大程度上可以预示出共混体的性能和用途。例如，比连续相具有较高模量的分散相的增加，通常可提高塑料或纤维的模量和强度，且常常用于减少弹性材料的塑性形变。相反，低模量填充剂的增加，通常用于增大刚性塑料的耐冲击性及断裂伸长，或者用于改善象聚氯乙烯类聚合物的可加工性能。

为获得高模量的聚合物，象炭黑或二氧化硅等刚性的无机粒状填充剂，常常被用于添加在弹性聚合物中。但由此所形成的混合物，不应认为是聚合物共混体。应用同样的方法，添加的低分子量添加剂可用作增塑剂、润滑剂、抗静电剂、光和热的稳定剂及阻燃剂等。由于低分子量添加剂可能从混合体的表面渗出或挥发，所以应着力开发不会损耗的、“永久性”的添加剂。对这一工作的延伸，现已开发出了其相容性得到改善的聚合物添加剂^[22,39]。当然，倘若添加的是这样的聚合物，则所得产品理应称作聚合物混合体。

第三节 聚合物共混体 纤维的成形

一、挤压成形

并列型 (S/S) 和皮-芯型 (C/C) 纤维的成形，将涉及到极复杂的控制聚合物液流输送系统的设计与制造，该系统必须能控制输送到经特殊设计的喷丝头去的两股聚合物液流的流动与结合。人们发现，控制两种高粘度聚合物混合体系的流动，较之预测两种粘性体系能不能混合要更困难一些^[40]。尽管该控制系统不需象最初设想的那样严格，但是为制取具有一定结构的双组分