

〔苏〕K.E.彼列彼尔金 著

纤维的 结构与性能

中国石化出版社

纤维的结构与性能

〔苏〕K. E. 彼列彼尔金 著

徐静宜 韩淑君 译

董纪震 校

中国石化出版社

内 容 提 要

本书在总结纤维结构与性能方面所积累的材料的基础上,介绍了纤维结构和性能的相互关系。其中包括成纤高聚物和纤维的结构,纤维的机械性能,液体、蒸汽和温度对纤维的影响等。书中探讨了单轴取向高聚物的结构的形态学和能量特征,液体介质、蒸汽和温度作用下纤维性质的变化。

本书可供从事纤维研究、生产、加工和应用的工程技术人员和有关专业师生参考使用。

Структура и свойства волокон

К.Е.Перепелкин

Москва《Химия》1985

纤维的结构与性能

〔苏〕К.Е.彼列彼尔金 著

徐静宜 韩淑君 译

董纪霞 校

*

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码:100029)

海丰印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 7³/₄印张 15.4千字 印1—1400

1991年3月北京第1版 1991年3月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-126-6/TQ·075 定价:3.80元

译者前言

本书是根据苏联1985年版, K. E. 彼列彼尔金著《纤维的结构与性能》译出的。它是K.E. 彼列彼尔金继1978年版《化学纤维成形过程的物理化学基础》的又一新著。

该书阐述了纤维结构的最新概念, 包括成纤高聚物的分子结构、超分子结构和微观结构(形态结构), 讨论了纤维的性能以及在液体、蒸汽和温度作用下纤维性能的变化。

关于纤维的结构与性能是纤维(尤其是化学纤维)科技工作者致力研究的中心。但以前关于这方面的专著大多仅涉及此课题的某一方面或分别研究纤维的结构和性能。而K.E. 彼列彼尔金将近年来在纤维结构与性能领域中积累的丰富资料进行归纳、总结, 找出了纤维结构与性能之间的关系。这在理论上, 尤其在实用上都有着重要的意义。它对我国化学纤维的科学研究和生产无疑有一定的参考价值, 是化学纤维理论著作中的一本少见的好书。

本书第一、二章由徐静宜翻译, 第三章由韩淑君翻译, 全书由董纪震教授审校。

因译者水平有限, 错误在所难免, 恳请读者批评指正。

译者

一九八八年八月

序 言

纤维和纤维材料在我们生活中起着重要的作用。它们可以保证人们的衣着需要，在生活、工业、农业、医学以及其它用途方面的各种各样制品都得到了广泛的应用。除已有千年生产和使用历史的天然纤维外，在今天，化学纤维具有重大的意义。化学纤维已成为高聚物化学中产量最高的产品之一。1983年其世界产量超过1600万吨，大致与天然纤维产量相当。据预测，化学纤维的产量还要增长，而天然纤维的生产则受到资源生长的限制。

目前苏联和其它一些国家正以天然的和合成的碳链和杂链聚合物为原料，大量生产一系列普通用途和工业用的纤维。以工业规模开发并生产着多种新型纤维和改性纤维，它们都具有给定的结构和宽广的机械、物理及化学性能。其中包括卫生性能和使用性能接近天然纤维的合成纤维；强度达到5000MPa并具有高弹性模量的超强纤维；开发了具有各种特殊性能的纤维；变形模量低于50MPa而断裂伸长为700~900%的弹性纤维；持续使用温度为250~300℃的耐高温纤维；能经受温度达到2000~2500℃的耐热和耐火纤维；化学稳定、生物稳定的纤维；具有化学和生物学活性的纤维以及其它等等。

近年来大家都很关注高聚物的针状结晶，它可看作是具有一定高度规整结构的纤维的变态。

在世界上，包括在苏联，之所以能大力发展纤维生产，是

由于确定了一些重要的科学技术任务，以生产具有预定综合性能和高质量指标的纤维，研究加工工艺的最优化以及纤维的合理使用。近年来在完成这些任务方面取得了很大成就，但还遗留许多不清楚的问题，只有对纤维的结构与性能的关系有了足够的知识才可能解决这些问题。

纤维与其他高聚物材料相比有一系列特性，这些特性是由它们具有小的几何尺寸（细度 $5\sim 100\mu\text{m}$ ）以及结构和性能存在显著的各向异性所决定的。后者与成纤高聚物大分子的链状或层状结构、单轴取向和高度有序结构有关。因此纤维在轴向有高的强度和刚性（在横向常较小），有高的柔曲性，质量交换过程迅速。在其它高聚物材料中，性质最接近纤维的为单轴取向的薄膜。

由于对纤维（作为取向度的规整度最大的高聚物材料）的研究有巨大的实用价值和科学意义，故试验研究和在纤维结构与性能方面发表的文献数量不断增加，范围不断扩大。其中大多是研究纤维和纤维材料的物理-化学的材料学和探讨结构与性能的相互关系，而在纤维性能的结构归属性方面的综述较少。现有关于高聚物材料的专著所涉及的只是这个专题的个别问题。有关纤维和薄膜的结构与性能方面的大多数书籍似乎都是分“结构”和“性能”两方面来写的。将迄今在结构与性能方面所积累的材料综合出纤维结构与性能相互关系的现状，也就是本书的基本内容。

本书作者在早些时候出版了专著《化学纤维成形过程的物理化学基础》。本书可作为前书的续集，书中探讨了关于单轴取向高聚物结构的形态学和能量特征，纤维结构与性能的相互联系，纤维的性质以及在液体介质、蒸汽和温度作用下性能变化等基本概念。

本书的写成有赖于与在许多科研机构中、在纤维领域从事广泛研究的许多学者的多年联系。这些机构有：《化学纤维》科研生产联合体（НПО《Химволокно》）、列宁格勒化纤科学研究所（Лен НИИ Волокно）、全苏合成纤维科学研究所（ВНИИСВ）、列宁格勒纺织轻工业学院（ЛИТЛПим. С. М. Кирова）、莫斯科纺织工学院（МТИим. Косыгина）、莫斯科科学院信息计算系统（ИВС АН СССР）、ФТИ АН СССР им. А. Ф. Иоффе、ВУХВ（ЧССР）等等。

作者对建议并支持撰写本书的帕普科夫（С. П. Папков），对审阅原稿并提出许多宝贵意见的布德尼茨基（Г. А. Будницкий），沃尔夫（Л. А. Вольф）和加利勃拉伊赫（Л. С. Гальбрайх）表示衷心感谢。作为纺织工业中对纤维性能和应用方面的专家，彼列彼尔金娜（М. Д. Перепелкина）在本书的写作过程中给了很大帮助。

在一本篇幅较小的书里不可能说明纤维结构与性能方面的全部问题。但作者希望将本书与一系列专著相结合，能对从事研究纤维和其它取向高聚物材料的物理化学基础及其生产、加工和应用的专家们或对此感兴趣的人们有所帮助。

书中难免有不足之处，对给予指正并提出自己的意见和要求以便改进的所有读者，作者将表示感谢。

绪 论 纤维结构与性能的关系

现今生产的大量纤维的区别在于：始用高聚物的种类和结构、生产方法、纤维性能、品种和应用的领域不同。这些纤维的大多数是由天然产的具有线型结构的有机高聚物（多糖类和蛋白质）制取的，或者由不同脂族系或芳族系的低分子化合物为原料合成的高聚物而制得，下面将进行详细探讨（见第一章第一节）。

化学纤维的结构与性能决定于纤维的制造方法和条件，包括由高聚物的熔体、溶液或分散液纺丝、取向拉伸、热加工和后整理工序^[1]。

天然纤维主要品种（棉、韧皮纤维和丝）的结构形成完全按另一种方式进行^[2~4]，在其生长过程与高聚物生物合成的同时，形成结构。在此情况下即得到所需要的综合性能。这些天然纤维，如蚕丝和蛛丝的成形过程，原则上与湿法制取化学纤维相似^[5~6]，但在溶液中丝朐的结构特点及其状态，使在取向结晶过程中能立即得到高规整度的无张力的结构。

取向高聚物（其中包括纤维）的性能决定于两类结构因素：

1. 形态学，即几何特性和结构单元的相互位置；
2. 结构单元间的相互作用，即结构的能量特征或力的特征。

在研究成纤高聚物和纤维结构的形态特征时，一般分成

三级：分子结构、超分子结构和微细结构（显微级）。

大多数纤维的结构特征是构造的周期性，这是由于大分子中单体链节的有规律排列以及在超分子组织——原纤（由具有三维有序的取向区晶体及无定形夹层交替形成）中大分子的有序排列所致〔7~9〕。纤维结构在各级结构中的不均一性和缺陷也有重要意义，它们决定于高聚物的合成条件、随后发生的聚合物相似转化和裂解过程以及在纤维成形和后处理时结构的形成。

结构的能量特性决定于结构单元中分子内和分子间的相互作用。成纤高聚物和纤维是多相动力学结构的典型代表，有带不同能量的两种键，即原子间键——能量级 $200\sim 500\text{kJ/mol}$ 和分子间键——能量级 $4\sim 40\text{kJ/mol}$ 。多相动力学性质的程度取决于大分子结构和在超分子结构单元中大分子的敛集。在晶区和非晶区中这种程度有着本质的区别〔10~12〕。

主要的相转化温度和松弛转化温度（决定于大分子的柔性和分子间相互作用的强度）是成纤高聚物和纤维的最重要指标。这些温度决定于在不同超分子结构区域内分子活动性的程度，同时也决定于高聚物中大分子的能量特性和热运动强度（热贮备的大小）之间的关系。

成纤高聚物的结构、纤维的制备及其应用条件、试验条件和纤维性能之间的相互关系是非常复杂的，一般可用下图说明相互关系的特征：

研究纤维结构与性能的相互关系时，必须强调分子结构的决定性作用，制取纤维的可能条件、超分子结构和微结构的形成，而得到给定性能的纤维全依赖于分子结构。这在比较大分子且具有线型结构、层状结构和三维结构的纤维时所列举的数据中就可看得很明显（表1）〔11, 12〕。

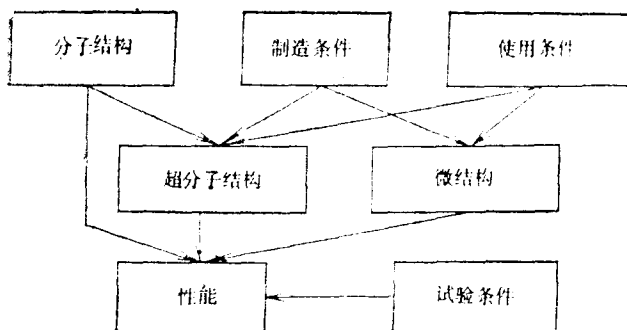


图 1 成纤聚合物的结构、纤维的制备、应用、试验条件与纤维性能的关系

物理-机械性能有高度的各向异性是大多数纤维的特征，这种特征决定于形态的各向异性（大分子的线型结构和在纤维轴向优先取向）和多相动力学特性，后者由大分子内原子间键能和其间的分子间键能的不同密度所决定。

在所有各级结构中，除了一般的结构组织外，纤维结构的缺陷和不均一性对形成某些纤维性能都会带来很大影响，这对某些机械性能如断裂强度和断裂变形特别明显。

多年来一直争论的一个问题，是化学纤维与天然纤维在结构和性能方面有哪些相同之处和不同之处。天然纤维有一系列的重要特性：棉和亚麻的特点是在湿态下强度有所提高且变形模量保持不变；羊毛具有高吸收特性并有保暖功能；某些蜘蛛丝在断裂前具有高的变形功。不应忘记，自然界本身在自然淘汰过程中形成了纤维的最佳综合性能，这是由生物机能完成的。所以在比较化学纤维与天然纤维的结构时，不仅可能解释其性能的相似处和不同点，而且还可指出使化学纤维的某些性能接近天然纤维的途径，首先是赋予化学纤维以卫生特性，并保留其在耐磨性、弹性和其它性能方面

表 1 不同纤维结构与性能的特征

指 标	聚酰胺纤维	碳 纤 维	玻璃纤维
分子结构	线 型	层状(片状)	三 维
原子间键(能量, kJ/mol)	C—C; C—N; C—O (250~350)	C=C (460~525) C=C (620~630)	Si—O (400~450)
极性官能团	—NHCO—; —NH ₂ ; —COOH	—OH; —COOH (在表面)	—OH (在表面)
大分子刚性	小(柯恩链段 1.7nm)	大	大
超分子结构	非结晶—结晶	非结晶—结晶	非结晶
分子取向	大	大	小
密度, g/cm ³	1.14	1.6~2.0	2.5~2.6
空隙度, cm ³ /g	0.01~0.02	0.05~0.1	0.005~0.01
玻璃化温度, °C	45~60	—	350~500
熔点温度, °C	215	3600	700~900
拉伸变形模量, GPa	3~10	100~700	50~100
拉伸强度, MPa	400~1000	500~5000	1500~4500
断裂伸长, %	16~40	0.5~1.0	1.0~2.0
耐多次弯折性, 千次	800~1500	脆(碎)	脆(碎)
回潮率, % (空气的相对湿度为65%时)	4~5	0.05~0.1	0.03~0.05

的全部优点。

在研究纤维的结构与性能时, 一些因素如温度、纤维内低分子物质的存在、机械作用的大小和持续时间起着非常重要的作用。

纤维结构与性能的变化和体系热力学特性变化的符号和大小有关。在大多数情况下, 在纤维内所进行的过程可以看作是等压-等温的, 由于与周围介质的热交换迅速, 所以过

程是在恒压恒温（或很少变化）下进行的。在此情况下，体系的吉布斯（Gibbs）自由能的变化起着重要作用：

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

式中 H ——热焓；

T ——绝对温度；

S ——熵。

在体积恒定时过程的进行用亥姆霍兹自由能的变化来表征：

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (2)$$

式中 U ——内能。

如果数值 $\Delta G < 0$ 和 $\Delta F < 0$ ，则过程可能自发地进行。这样的过程有结晶、内应力和变形的松弛（收缩、自发伸长）、吸附作用、膨化和其它。根据这些过程热效应的大小，可以评价能量变化和熵的变化，这些变化与纤维和周围介质的相互作用机理有关。

当 $\Delta G > 0$ 或 $\Delta F > 0$ 时，则过程不可能自发地进行，为使过程进行必须消耗外部功。例如，在外部力场的作用下，纤维的形变过程需要做功，此功决定于由热力学第一定律和第二定律得出的下列方程式：

$$-A'_{\max} = \Delta G = \Delta H - T \Delta S = \Delta U - T \Delta S + p \Delta V \quad (3)$$

式中 $A'_{\max}$ ——最大有效功；

p ——压力（或机械张力）；

V ——体系的容积。

在外部条件（温度、周围介质、机械张力和其它因素）变化的影响下，纤维结构与性能变化的动力学对表征纤维的行为有很重要的意义。结构重建过程（如二次结晶）、松弛过程（如回缩）、低分子物的吸附过程等的速度都属于纤维的

动力学特性。所有这些过程都有热起伏性质，且通常在运动力（内应力、浓度差异等）及时减小的情况下等温地进行，其极限是纤维的新状态接近于平衡。如果这些过程按一种机理进行，且不受发生的其它过程干扰，则相应特征的变化速度近乎指数函数关系。这些过程速度的温度依赖性也具有指数函数性质，这将在下文讨论。

责任编辑：赵 怡

封面设计：孙德藩

ISBN 7-80043-126-6/TQ·0

定价：3.80元

目 录

绪论 纤维结构与性能的关系

第一章 成纤高聚物和纤维的结构	1
第一节 成纤高聚物的分子结构	1
一、大分子的化学结构	1
二、分子量的特征	14
三、大分子的柔性及其构象特征	16
第二节 取向高聚物(纤维和薄膜)的超分子结构	18
一、关于超分子结构的基本概念	18
二、晶体结构	29
三、非晶区结构	36
四、纤维结构的一般特征——各向异性和非均相动力学特性	43
第三节 纤维的微细结构	50
一、纤维的形状和表面特征	50
二、纤维截面的不均一性	53
三、纤维的孔隙度	57
第四节 成纤高聚物和纤维的温度特性	59
一、热起伏本性	59
二、特征温度	64
三、主要的松弛转变——玻璃化	68
四、熔融	72
第二章 纤维的机械性能	75

第一节 纤维形变的基本规律性	75
第二节 纤维的轴向形变	86
一、在小张力下的形变特征	86
二、松弛特性	88
三、形变时的热效应	97
四、结构与形变性能的相互关系	100
第三节 纤维的强度与破坏	112
一、强度、耐久性和破坏机理	112
二、强度统计理论——比例效应	123
三、试验条件对强度和耐久性的影响	128
四、结构与强度的相互联系	131
第四节 纤维机械性能的各向异性	138
一、横向压缩	138
二、形变性能的各向异性	142
三、强度的各向异性	145
第五节 多次形变时纤维的耐疲劳性能	146
一、多次拉伸形变时的耐久性	146
二、耐多次折挠性	151
三、疲劳时强度的变化	154
四、耐疲劳性能和破坏特征与结构的依赖关系	157
第三章 液体、蒸汽和温度对纤维的影响	159
第一节 纤维同液态和气态介质相互作用的 一般规律	159
第二节 纤维同液体和蒸汽不发生化学结构变化 的相互作用	165
一、用液体润湿	165
二、吸附蒸汽	170

三、在液体中的溶胀和溶解	184
第三节 老化过程和热对纤维作用的一般特征	195
第四节 低于分解温度下温度对纤维的作用	198
一、结构老化	198
二、收缩和工作(使用)温度极限	203