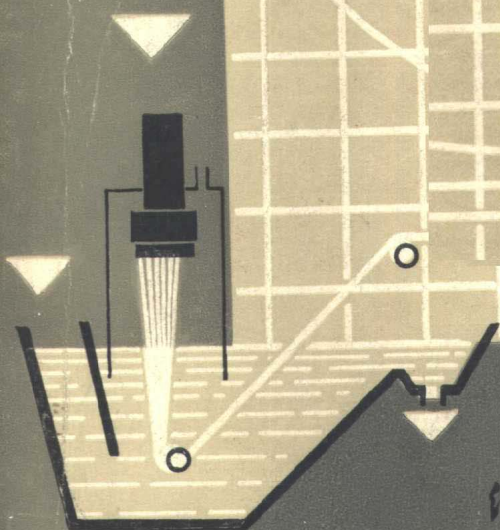


〔苏〕K·E·彼列彼尔金著

华东纺织工学院化纤教研组 译校

# 化学纤维成形过程的 物理化学基础



纺织工业出版社

# 化学纤维成形过程的 物理化学基础

〔苏〕 K. E. 彼列彼尔金 著  
华东纺织工学院化纤教研组 译校

纺织工业出版社

## 内 容 简 介

本书详细叙述了成纤高聚物的结构, 高聚物的溶液、熔体的基本性能, 由溶液(湿法和干法)、熔体、塑化高聚物纺制化学纤维的物理化学基础以及取向强化过程和热处理过程。介绍了制取纤维及纤维材料的新方法。还详细地讨论了化学纤维制备过程、结构和性能之间的相互关系。

本书可供从事化学纤维工业以及高聚物物理化学方面的科技人员阅读, 亦可用作高等院校化学纤维专业师生的教学参考书。

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ФОРМОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

К.Е.ПЕРЕПЕЛКИН

### 化学纤维成形过程的物理化学基础

(苏) К.Е.彼列波尔金 著

华东纺织工学院化纤教研组 译校

纺织工业出版社出版

(北京阜成路3号)

保定地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092 1/32 印张: 12<sup>20</sup>/<sub>32</sub> 字数: 281千字

1981年6月 第一版第一次印刷

印数: 1—5,000 定价: 1.55 元

统一书号: 15041·1073

## 译 者 的 话

本书系根据苏联化学出版社1978年版，K.E.彼列彼尔金著《化学纤维成形过程的物理化学基础》译出的。

作者从物理化学观点出发，以大量实验资料论证了各种化学纤维和类纤维材料制备过程的基本规律；在理论上对化学纤维的研究成果进行了有关数学分析和科学总结。本书是一本较系统地阐述化学纤维制备过程理论基础的新著，它对发展我国化学纤维科学研究和工艺生产有一定的参考价值。

本书由华东纺织工学院化纤教研组翻译。参加译校工作的有：陈稀、郭曼丽、穆淑华、顾利霞、吴宗铨、刘兆峰、李荣康。在翻译过程中孙桐同志给予了指导，并审阅了大部分篇章。全书的校审工作由陈稀和郭曼丽担任。

华东纺织工学院化纤教研组

## 序

化学纤维制造是高聚物材料加工工艺领域中的一个分支。与其他的高聚物材料不同，化学纤维具有很小的纤度（约 $5 \sim 100$ 微米），同时在结构和性能上具有很大的各向异性。这些特点显然是和成纤高聚物的链结构和单轴取向密切相关的。正因为这样，纤维具有较高的强度，并在许多性能上有别于其他的高聚物材料。应该指出，单轴取向的薄膜与纤维在性质及制备过程方面是有共同点的。

确定高聚物结构、成形过程和纤维物理-机械性能（强度、延伸度、疲劳、热力学、吸附、热和电物理等性能）三者之间的相互关系乃是制备取向高聚物材料（首先是化学纤维）过程中的最重要的理论问题之一。

由于纤维材料、类纤维材料以及单轴取向薄膜的应用范围日益扩大，这就向研究工作者和工艺师们提出了一系列的课题：如何使现有的工艺过程更加完善？如何寻求新的成形加工方法？以及如何预测与结构、成形加工条件密切相关的材料性能等。

近年来，出版了一些这方面的书籍。

于1967~1969年出版了由马克(Г.Марк)、阿特拉斯(С.Атлас)和契尔尼阿(Э.Черниа)主编的三卷《人造纤维理论与工艺》。其中包括许多著名专家写的关于成形过程的理论和工艺方面的综述性文章。然而，这个论文集没有谈到的成形理论问题还很多，而且在不同的作者论文里有不少

相互矛盾的意见。

1970年出版了扎比茨基(А. Забицкий)的专著《纤维成形的基础》，这是研讨化学纤维成形普遍性问题的第一本书，并于1976年在英国再版。1972年曾出版了两本极好的专著——帕普科夫(С. П. Папков)的《人造纤维和合成纤维成形过程的物理-化学基础》和帕克什维尔(А. Б. Пакшвер)的《化学纤维工艺学的物理-化学基础》。

罗果文(З. А. Роговин)的《化学纤维工艺学的化学基础》一书中关于化学纤维成形的许多普遍性问题都有详尽的论述，这本书的最新两卷已于1974~1975年出版。

于1975年同时还出版了由谢尔科夫(А. Т. Серков)主编的论文集《化学纤维成形的理论》。

随着化学纤维工业的蓬勃发展，不但化学纤维的品种层出不穷，而且制备纤维的过程也日新月异。在这一领域中理论研究的飞速进展和留存的许多争论问题，无疑地，要求人们继续对已有的知识进行更深入的探讨和总结。

鉴于上述想法，作者写这本书的目的是结合制备各种化学纤维过程概括其基本规律。除了探讨制备化学纤维过程的一般理论基础外，我们还特别注意到那些已经出版的书籍里不够详细或极少涉及到的问题，尤其象新的成形方法、取向和松弛过程、化学纤维新品种的结构形成和性能的特点等问题。关于结构，力学、热、电、光诸性能对结构的依赖性以及不同介质对化学纤维的作用等问题，作者将在下一本准备出版的《纤维结构与性能》一书中再加以阐述。

显然，在一个有限篇幅的专著里要以同一深度来阐述所有的问题是困难的。所以作者希望这本专著能与其他书籍相配合，从物理化学的观点较详细地讨论化学纤维和类纤维材

料的制备过程。

作者写这本书是为了献给化学纤维成形理论的奠基者、自己的老师和同事——卡尔金(В.А.Каргин)、康金(А.А.Конкин)、麦奥斯(А.И.Меос)、米哈依洛夫(Н.В.Михайлов)、莫吉列夫斯基(Е.М.Могилевский)、帕克什维尔、帕普科夫以及罗果文等。作者十分感激他们参加讨论化学纤维成形方面的许多问题，并对自己的巨大帮助。

在讨论一系列问题时，作者受到许多同志和同行等的友好建议和支持，他们是阿伊津什泰恩(Э.М.Айзенштейн)、别列斯特涅夫(В.А.Берестнев)、沃利弗(Л.А.Волф)、格列尔(Б.Э.Геллер)、兹维列夫(М.П.Зверев)、库德里亚符切夫(Г.И.Кудрявцев)、纳钦金(О.И.Начинкин)、帕克什维尔、佩图霍夫(Б.В.Петухов)、萨维茨基(А.В.Савицкий)、谢尔科夫、斯卢茨克尔(А.И.Слущер、Л.И.Слущер)、乌捷符斯基(Л.Е.Утевский)、哈利托诺夫(В.М.Харитонов)、法伊恩别尔格(Э.З.Файнберг)、弗赫曼(В.Д.Фихман)、弗伦克利(С.Я.Френкель)、契戈利(А.С.Чеголи)、尤金(А.В.Юдин)等。作者同季阿奇克(И.Диачик)、扎比茨基、克拉西格(Х.Красиг)、鲁谢尔(Х.Рушер)、亚勃里赫(М.Ямбрих)进行了座谈，并同他们对许多有争论性的问题进行了讨论，这对准备本书的材料有重大的价值，特此表示衷心的感谢。

作者特别感谢帕普科夫和谢尔科夫对本书手稿提出的宝贵意见。

无疑地，本书尚存在一些缺点，作者诚意接受读者们提出的意见。

# 目 录

## 第一篇 成纤高聚物及其性质

|                      |        |
|----------------------|--------|
| 第一章 成纤高聚物的基本性质       | ( 1 )  |
| 一、对成纤高聚物的一般要求        | ( 1 )  |
| 二、成纤高聚物的温度特性         | ( 3 )  |
| 三、成纤高聚物的热稳定性         | ( 9 )  |
| 四、高聚物的结晶能力           | ( 11 ) |
| 五、大分子链的结构对成纤高聚物性能的影响 | ( 16 ) |
| 六、成纤高聚物的改性(变性)方法     | ( 19 ) |
| 参考文献                 | ( 25 ) |
| 第二章 成纤高聚物熔融、塑化和溶解的规律 | ( 27 ) |
| 一、高聚物向粘流态转变的基本原理     | ( 27 ) |
| 二、高聚物的熔融             | ( 30 ) |
| 三、影响高聚物溶胀和溶解的基本因素    | ( 33 ) |
| 四、制备高聚物溶液时溶剂的选择      | ( 38 ) |
| 五、高聚物-溶剂的相平衡         | ( 42 ) |
| 六、高聚物溶胀和溶解的动力学       | ( 48 ) |
| 参考文献                 | ( 53 ) |
| 第三章 高聚物熔体和溶液的性质      | ( 55 ) |
| 一、高聚物液体的结构和流变性质      | ( 55 ) |
| 二、粘度和流动条件的关系         | ( 60 ) |
| (一) 粘度和温度、压力的关系      | ( 60 ) |

|                                        |         |
|----------------------------------------|---------|
| (二) 流变性质和流动时间的关系 .....                 | ( 64 )  |
| 三、高聚物液体的粘度与其结构及组成的关系 .....             | ( 66 )  |
| (一) 粘度和高聚物结构的关系 .....                  | ( 66 )  |
| (二) 溶液粘度和溶剂性质的关系 .....                 | ( 68 )  |
| (三) 高聚物溶液粘度和浓度的关系 .....                | ( 71 )  |
| (四) 高聚物液体老化时的粘度变化 .....                | ( 72 )  |
| (五) 改变高聚物液体流变性质的可能性 .....              | ( 75 )  |
| 四、各向异性的高聚物溶液 .....                     | ( 76 )  |
| 五、高聚物熔体和溶液的表面性质 .....                  | ( 81 )  |
| 参考文献 .....                             | ( 85 )  |
| 第四章 纺丝熔体及溶液在纺前准备过程中的物理<br>化学的规律性 ..... | ( 87 )  |
| 一、在纺丝熔体和溶液中的外来杂质以及它们的<br>去除方法 .....    | ( 87 )  |
| 二、在高聚物液体中的气体 .....                     | ( 90 )  |
| 三、纺丝熔体和溶液的脱泡 .....                     | ( 95 )  |
| 四、泡沫形成及破坏的规律性 .....                    | ( 106 ) |
| 参考文献 .....                             | ( 109 ) |

## 第二篇 化学纤维的成形过程

|                         |         |
|-------------------------|---------|
| 第五章 成形的基本原理和方法 .....    | ( 111 ) |
| 一、纤维成形和后加工过程的一般特征 ..... | ( 111 ) |
| 二、成形的基本方法 .....         | ( 114 ) |
| (一) 熔体和软化高聚物的成形 .....   | ( 114 ) |
| (二) 溶液和塑化的高聚物干法成形 ..... | ( 115 ) |
| (三) 高聚物溶液的湿法成形 .....    | ( 117 ) |

|                          |         |
|--------------------------|---------|
| 三、各种成形方法的比较·····         | ( 121 ) |
| 参考文献·····                | ( 125 ) |
| 第六章 高聚物液体在喷丝孔中的流动及细流的形   |         |
| 成·····                   | ( 126 ) |
| 一、在喷丝孔道中的流动·····         | ( 126 ) |
| 二、从喷丝孔挤出时高聚物液体细流的形成····· | ( 129 ) |
| 三、高聚物液体细流的稳定性、液体的“可纺性”   |         |
| ·····                    | ( 133 ) |
| 四、在喷丝孔出口处细流的挤出胀大·····    | ( 138 ) |
| 五、细流流动的连续性的破坏·····       | ( 141 ) |
| 参考文献·····                | ( 143 ) |
| 第七章 纤维成形时的传递过程·····      | ( 144 ) |
| 一、纤维和周围介质间的热交换·····      | ( 144 ) |
| 二、纤维和周围介质间的质量交换·····     | ( 150 ) |
| 三、熔纺成形时纤维的冷却·····        | ( 154 ) |
| 四、溶液干法成形时的热量和质量交换·····   | ( 158 ) |
| 五、湿法成形过程的质量交换·····       | ( 161 ) |
| 参考文献·····                | ( 171 ) |
| 第八章 纤维成形时的相转变和结构形成·····  | ( 173 ) |
| 一、纤维成形时新相析出的一般规律·····    | ( 173 ) |
| 二、熔体成形时纤维的结构形成·····      | ( 179 ) |
| 三、干纺时纤维结构的形成(干法)·····    | ( 183 ) |
| 四、应用凝固剂成形时纤维的结构形成·····   | ( 186 ) |
| (一) 湿法成形时高聚物的沉析·····     | ( 186 ) |
| (二) 纤维结构的形成·····         | ( 191 ) |
| (三) 结构形成条件对纤维特性的影响·····  | ( 201 ) |
| 参考文献·····                | ( 204 ) |

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| 第九章 纤维成形过程的流变学·····                | ( 206 ) |
| 一、纤维成形过程的运动学·····                  | ( 206 ) |
| (一) 成形过程的基本运动学特性·····              | ( 206 ) |
| (二) 沿成形区长度的速度和速度梯度的分布·····         | ( 211 ) |
| 二、纤维成形时高聚物液体流变性质的变化·····           | ( 215 ) |
| 三、成形时的取向和松弛过程·····                 | ( 219 ) |
| 四、改变成形运动学条件对纤维性质的影响·····           | ( 222 ) |
| 参考文献·····                          | ( 229 ) |
| 第十章 纤维成形过程的外部流体和气体动力学<br>·····     | ( 231 ) |
| 一、成形时流体介质和气体介质动力学条件的一<br>般特性·····  | ( 231 ) |
| 二、纤维和丝条在介质中轴向运动的规律性·····           | ( 234 ) |
| 三、湿纺时介质的流体动力学·····                 | ( 239 ) |
| 四、熔纺和干纺时介质气体动力学的特性·····            | ( 245 ) |
| 参考文献·····                          | ( 248 ) |
| 第十一章 成形过程的稳定性及纤维中缺陷的形成<br>·····    | ( 249 ) |
| 一、纺丝熔体和溶液中外来杂质对成形及纤维性<br>质的影响····· | ( 249 ) |
| (一) 胶块和固体杂质的影响·····                | ( 249 ) |
| (二) 气泡的混入·····                     | ( 251 ) |
| 二、成形时的液-气相转变及其对过程稳定性的<br>影响·····   | ( 253 ) |
| 三、成形过程中气体的析出·····                  | ( 255 ) |
| 四、成形时纤维的不均匀性·····                  | ( 260 ) |
| 参考文献·····                          | ( 266 ) |

### 第三篇 纤维的强化及热处理

|                                |         |
|--------------------------------|---------|
| 第十二章 纤维取向拉伸及热处理的基本原理和方法        | ( 268 ) |
| 一、制备纤维过程中强化和松弛的一般规律            | ( 268 ) |
| 二、取向强化过程和热处理过程的热力学             | ( 272 ) |
| 三、取向拉伸及热处理的方法和流程               | ( 276 ) |
| 四、连续取向拉伸及热处理的运动学和动力学           | ( 282 ) |
| 参考文献                           | ( 288 ) |
| 第十三章 纤维的取向拉伸                   | ( 289 ) |
| 一、高聚物单轴变形的取向理论                 | ( 289 ) |
| 二、纤维取向拉伸时松弛过程和流变性质的变化          | ( 294 ) |
| 三、取向拉伸过程中的结构变化                 | ( 300 ) |
| 四、物理-机械性能的变化                   | ( 309 ) |
| 五、未拉纤维结构及其历史对取向过程的影响           | ( 313 ) |
| 六、发生局部变形的取向拉伸过程                | ( 315 ) |
| 七、取向拉伸过程中纤维的缺陷和纤维性能不均<br>匀性的变化 | ( 318 ) |
| 参考文献                           | ( 322 ) |
| 第十四章 纤维的热处理                    | ( 325 ) |
| 一、热处理时松弛过程的规律性                 | ( 325 ) |
| 二、热处理时纤维平衡程度的变化                | ( 331 ) |
| 三、热处理时纤维结构的变化                  | ( 333 ) |
| 四、纤维物理机械性质的变化                  | ( 338 ) |

|                      |         |
|----------------------|---------|
| 五、干燥时纤维结构和性质的变化····· | ( 340 ) |
| 六、热定型时的自发伸长和取向·····  | ( 342 ) |
| 参考文献·····            | ( 346 ) |

## 第四篇 制取纤维和纤维材料的新方法

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| 第十五章 纤维成形的新方法·····            | ( 348 ) |
| 一、利用相分离过程的溶液干法成形·····         | ( 348 ) |
| 二、通过空气层的纤维湿法成形(“干-湿”法成形)····· | ( 349 ) |
| 三、从混合高聚物制取纤维·····             | ( 351 ) |
| 四、双组分和卷曲纤维的成形·····            | ( 353 ) |
| 五、反应成形·····                   | ( 356 ) |
| 参考文献·····                     | ( 359 ) |

|                                  |         |
|----------------------------------|---------|
| 第十六章 不定粗细纤维和类纤维材料的成形方法<br>·····  | ( 360 ) |
| 一、纤维的无喷头法成形·····                 | ( 360 ) |
| 二、在高聚物细流自由拉伸条件下的纤维成形<br>·····    | ( 362 ) |
| 三、静电场中成形·····                    | ( 363 ) |
| 四、纤状高分子粘结物在横向速度梯度的流体动力学场中成形····· | ( 367 ) |
| 五、薄膜原纤化法制取纤维·····                | ( 369 ) |
| 六、获得高聚物取向结构的新方法·····             | ( 370 ) |
| 参考文献·····                        | ( 375 ) |

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| 第十七章 制备高强度和高模量纤维的特点·····           | ( 377 ) |
| 一、用作高强度和高模量纤维的高聚物对其结构和性质的基本要求····· | ( 377 ) |

|                          |         |
|--------------------------|---------|
| 二、制备高强度和高模量纤维的特点 .....   | ( 380 ) |
| (一) 以柔性链高聚物为基础的纤维 .....  | ( 380 ) |
| (二) 以刚性链高聚物为基础的纤维 .....  | ( 381 ) |
| 三、应用聚合度相似转化制备高取向纤维 ..... | ( 384 ) |
| 四、高温拉伸 .....             | ( 386 ) |
| 参考文献 .....               | ( 389 ) |

# 第 一 篇

## 成纤高聚物及其性质

### 第一章 成纤高聚物的基本性质

#### 一、对成纤高聚物的一般要求

化学纤维的性质既决定于所采用的高聚物的性质，又决定于成形和后处理的条件。

不论用熔纺、干纺或湿法纺制化学纤维，所采用的高聚物都必须在熔融时不分解或者能溶解在容易得到的溶剂中。它们必须具有足够的成纤性\*，且纺成纤维后具有足够的强度，同时保证成品纤维具有一定的综合的性能。

对成纤高聚物性质和结构特性的要求，首先必须指出的有下面几点：

1. 高聚物分子的线性结构，即没有明显的支链和大的侧基取代。

2. 在高聚物分子链上有极性基团，极性基团决定了大分子和溶剂的相互作用、大分子之间的相互作用、相转变温度、吸附性和纤维的许多其他性质。

3. 分子链最合适的柔性，决定它们的可溶性，熔体或

---

\* 成纤性即可纺性——译者注

溶液的粘度，结晶能力和纤维的许多其他性质。

4. 特定的分子量大小，它决定可能制得合适的熔体粘度和相当浓的溶液的粘度，它相当于分子链的平均长度200~400纳米\*(nm)。同时，平均分子量越大，制得纤维的强度越高；还应该具有相对均匀的分子量分布，即不含特别低的和高的分子量部分，以保证纤维强度在必要的范围内。

5. 高聚物具有一定的化学和空间结构的规整性，有可能使得形成的纤维具有最合适的超分子结构。

为了制备具有最优良性能的纤维，高聚物必须具有形成非晶态-晶态结构的能力。在高聚物中非晶态结构的存在决定了纤维的柔性(弹性)、染色性、对各种物质的吸附(首先是水蒸气)和一些其他重要的使用性能。

6. 非晶态高聚物的玻璃化温度应该高于使用温度，因为它决定纤维的极限热稳定性。在玻璃化温度低的情况下，高聚物应具有高的结晶度。

7. 高聚物的熔融温度(软化温度)应该大大地高于使用容许的温度。

8. 高聚物应该具有一定的热稳定性及介质稳定性，它既保证加工成纤维的可能性，也保证纤维今后的使用。除了上述基本要求外还有一些要求：

(1) 存在亲水性和吸湿性(有时存在疏水性)，这决定于有(或没有)极性官能团；

(2) 存在特殊官能团，它决定染色性、杀菌性、离子交换和其他性能；

(3) 为了制备具有高的热稳定性、化学稳定性、光稳定性、导电性和具有其他特殊性质的纤维，要有特定的分子结

• 1 纳米 (nm) 等于  $10^{-9}$  米——译者注

构。

加工的方法和使用的要求不同,对成纤高聚物的具体要求有显著的不同,将在下面详细地讨论。

化学纤维的基本类型是由以下类型的线形即没有支链的或者少支链的高聚物制成<sup>(1~3)</sup>;

1) 碳链类高聚物:聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚丙烯腈、聚乙烯醇;

2) 杂链类高聚物:聚己内酰胺、聚庚酰胺、聚酰胺11、聚酰胺610、聚酰胺66、聚对苯二甲酸乙二酯、纤维素、三醋酸纤维素、二醋酸纤维素。

除上述高聚物外,广泛采用不同的共聚物及新的芳属高聚物:聚酰胺、聚酰亚胺、聚噁唑(1,3-氧氮茂)、聚噁二唑(1,2,3-氧二氮杂茂)、聚苯并咪唑(1,3-二氮杂茛)等<sup>(2~8)</sup>。

## 二、成纤高聚物的温度特性

高聚物的温度特性决定高聚物纺制成化学纤维的可能性和纺成纤维的性质。这种温度特性,变化的范围是很大的,它取决于高聚物分子链的结构。高聚物的基本温度特性可按下列方式分为热力学的和动力学的。

| 热 力 学 特 性                                                                       | 动 力 学 特 性                     |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Ⅱ级相变温度( $\alpha$ 、 $\beta$ 和 $\gamma$ 转变,包括玻璃化转变)<br>多形态(多晶型)转变温度<br>Ⅰ级相变温度(熔融) | 脆化温度<br>玻璃化温度<br>流动温度<br>熔融温度 |

当温度增高时,高聚物的Ⅱ级和Ⅰ级相转变的发生和高聚物的动力学温度特性的变化是与出现官能团运动或者高聚物链段运动有关的。