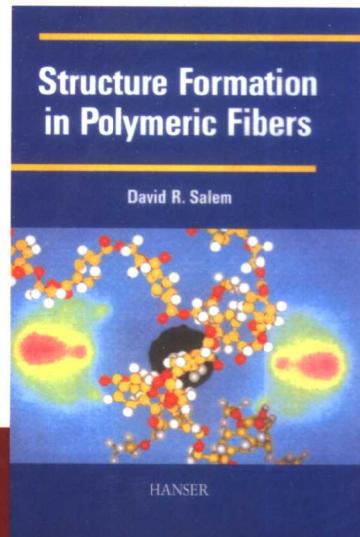




国外优秀科技著作出版专项基金资助

# 聚合物纤维结构的形成

[阿根廷] 大卫 R. 萨利姆 著  
高绪珊 吴大诚 等译



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心



# 国外优秀科技著作出版专项基金资助

# 聚合物纤维结构的形成

[阿根廷] 大卫 R. 萨利姆 著

高绪珊 吴大诚 等译



化 工 出 版 社  
材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物纤维结构的形成 / [阿根廷] 萨利姆 (Salem, D. R.) 著; 高绪珊, 吴大诚等译. —北京: 化学工业出版社, 2004. 8

书名原文: Structure Formation in Polymeric Fibers  
ISBN 7-5025-6089-0

I. 聚… II. ①萨… ②高… ③吴… III. 合成纤维  
IV. TQ342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 090042 号

Structure Formation in Polymeric Fibers/by David R. Salem  
ISBN 3-446-18203-9

Copyright © 2001 by Carl Hanser Verlag. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Carl Hanser Verlag.  
本书中文简体字版由 Carl Hanser 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2004-0727

---

聚合物纤维结构的形成

[阿根廷] 大卫 R. 萨利姆 著

高绪珊 吴大诚 等译

责任编辑: 宋向雁

责任校对: 郑 捷

封面设计: 潘 峰

\*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行  
材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发 行 电 话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新 华 书 店 北京 发 行 所 经 销  
大 厂 聚 鑫 印 刷 有 限 责 任 公 司 印 制  
三 河 市 延 风 装 订 厂 装 订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 28 1/4 字数 528 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6089-0/TQ·2074

定 价: 60.00 元

---

版 权 所 有 违 者 必 究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF  
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY  
(FFBEST)

## 管理委员会名单

名誉主任：成思危 全国人大常委会副委员长  
主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会会长  
副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪  
潘德润 朱静华 王印海 龚七一  
俸培宗 魏然

### 委员（按姓氏笔画顺序排列）：

王子镐	王光建	王行愚	申长雨
冯霄	冯孝庭	朱家骅	刘振武
杨晋庆	李彬	李伯耿	李静海
吴剑华	辛华基	汪世宏	欧阳平凯
赵学明	洪定一	徐静安	黄少烈
曹光	盛连喜	葛雄	焦奎
曾宝强	戴猷元		

秘书长：魏然

副秘书长：徐宇

中国石油化工集团公司协助出版

## 本书译者

序	高绪珊	
第1章	高绪珊	
第2章	周静宜	
第3章	高绪珊	侯双燕
第4章	高绪珊	侯双燕
第5章	赵国樑	
第6章	姚永毅	吴大诚
第7章	杨军平	高绪珊
第8章	陈英	
第9章	李宏伟	
第10章	童俨	侯双燕
第11章	童俨	侯双燕
第12章	赵国樑	
第13章	杨建斌	朱谱新
第14章	吴大诚	

## 前　　言

本书期望对纤维成形科学提供一个综合和关键的评价与回顾。它的焦点涉及成形条件与大分子性质之间关系的微观结构（从纳米到微米尺度的范围内）的进展，并且研究了纤维结构与其宏观性能间的联系。本书对于对聚合物的形变、取向和结构形成的综合现象感兴趣者也是有价值的。

虽然聚合物纤维的性能、加工和应用已经变得多种多样，我认为本书可以作为较好的可以覆盖本学科的专业单册书。本书采取的方式为首先对加深加强基本原理及其最新的进展方面的关键领域加以回顾和描述，为在阅读少而精的中心主题时提供必需的基础资料。虽然每一章都自成体系并且可以独立的被阅读，但它们已被排成一定的序列，对那些具有足够耐心从始至终进行阅读的读者，随时提供一个思考问题的方向和判断的指导。

从本书中可以清楚地看出，最近 40 年，在工业化及实验室研究中，进行了大量卓有成效的聚合物取向和纤维成形物理方面的生产实践研究，因此保持了其进一步发展的经济地位。对于那些与 21 世纪将要开发的课题相关的领域，本书将提供必要的知识和文献作为基础。本书适用于所有进行纤维成形（以及其他聚合物的形变）研究的工程实践的科学家和工程师，它也适合于高分子物理、聚合物工程、材料科学与工程和化学工程专业的大学生、毕业生作为参考书。

我要感谢图福斯大学 Martin Sussman 教授对我写这本书的支持，由于个人的一些情况，Martin 教授不能亲自参与这本书的工作，但他的信任一直是激励我的精神力量。

我想对本书的各位作者的工作质量以及他们的积极性和热情承诺表示真挚的感谢。审阅人对原稿的详细认真审查也是应予肯定的重要的成绩，他们是 Petar Barham, Henry Chanzy, Dan Edie, John Hearle, Karl Jacob, Maurits Northolt, Ludwing Rebenfeld 和 Andrzej Ziabicki。

本著作达到目前的水平，若没有我的家庭全身心的支持是不可能或至少是有困难的。这是本人的幸运，出版这本书是我的妻子 Dana 的最大心愿，她去世后，我的女儿 Julia 成了我的坚强支柱，我深深地感谢她们。我还要感谢 Besty 和 Levianton 对我精神上和具体工作的支持，从而在有限的时间内使这本书得以出版。

大卫 R. 萨利姆  
2000 年 10 月于普林斯顿

## 译者前言

本书是最新的聚合物纤维工程学的经典著作。本书作者及校阅者人数不少，几乎囊括了当今世界化纤界（包括纺织界）的一些顶级学者。

纤维工程学科的历史回顾显示，1963年R. W. Moncrieff的《人造纤维》是化学纤维界早期的经典著作，当时化学纤维作为高科技的工业化新产品突入了纺织界，并得到迅速发展，它引起了工程技术界的巨大兴趣，不少邻近学科和行业的学者和技术人员改行投入了这一学科和行业。到了1976年，A. Ziabicki的“纤维成形的基本原理”的出版，被誉为标志着化学纤维学科正式建立的又一经典著作，它也是20世纪80年代我国统编高等学校教材《合成纤维工艺学》的依据著作。此后化纤工业及理论持续不断地进展，化学纤维生产量已趋于饱和，正在向高性能和绿色、环保型材料发展，纤维科学也有了长足的进步，纤维成形理论、纤维性能和结构模型都有巨大进展和重大革新，已进入了必须用高科技和新理论来改造和提升传统的纤维、纺织技术和理论的新时代，只有这样才能适应世界科学技术和经济发展竞争的新形势。大卫R.萨利姆博士的著作《聚合物纤维结构的形成》就是在此形势下应运而生的，也是1976年以后世界化学纤维界的最新名著，它应是化学纤维界第三部里程碑式的经典著作。

本书既有应用基础理论包括各种机理和公式、模型的历史发展回顾及现状的描述，又包括大量的、有重要意义的实验和工业化实例，但以上所有的内容都覆盖在聚合物纤维结构形成的框架中。本书的大部分内容是国际纤维和高分子材料科学与工程界在研究、工程和教学中引证最多最重要的参考资料。

用高科技提升传统的纤维产业是译者终生为之奋斗的事业，但它离不开有关理论的研究进展以及重要的实验和工业实践的艰辛努力，这也是一个崎岖的科技高峰的攀登。译者在本书的翻译过程中，对纤维科学形成和发展的历程赞叹不已，又一次引发了我们研究纤维科学的激情，如能在驶向高科技领域的科学航船中，增加一份搏击的力量，也将是我们的幸福和荣誉。

高绪珊 吴大诚  
2004年4月于北京

## 内 容 提 要

本书是继 1976 年 A. Ziabicki 的“纤维成形的基本原理”一书之后最新的聚合物纤维工程学的经典著作。其作者和校阅者囊括了当今世界化学纤维、纺织界的一些顶级学者。全书共分 14 章，包括熔融纺丝纤维结构的形成，在（纺丝）线动力学的进展，柔性链结构的形成，PE 超高分子量的凝胶纺丝和超拉伸，静电纺纱，液晶纺丝，纤维素纤维溶液纺丝，碳纤维，导电纤维，共聚、共混纤维，热机械加工与纤维结构、性能，微结构表征，复合纤维成形的复杂科学。

本书包括跨材料学科，物理、化学学科的基础理论阐述，也有大量的实验和工业化实例。可供高分子物理、化学，高分子材料和纤维、纺织工程领域的研究人员、工程技术人员、高校教师、研究生和高年级大学生阅读和参考。

## Contributors

**Norman Aminuddin**, KoSa, P. O. Box 4, Highway 70W, Salisbury, N. C. 28147, USA

**Donald G. Baird**, Department of Chemical Engineering, Polymer Materials and Interfaces Laboratory, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061-0211, USA

**Cees W. M. Bastiaansen**, ETH Zürich, Institut für Polymere, ETH Zentrum, UNO C15 Universitätstrasse 41 CH-8092 Zurich, Switzerland

**John Blackwell**, Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland OH 44106-7202, USA

**Stephen Z. D. Cheng**, Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, Ohio 44325-3909, USA

**Bernd Clauss**, Institut für Chemiefasern, Korschtalstr. 26, D-73770 Denkendorf, Germany

**John A. Cuculo**, North Carolina State University, Fiber and Polymer Science—Graduate Program, Raleigh, North Carolina 27695-8301, USA

**Hao Fong**, Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325 USA

**Margaret W. Frey**, Champlain Cable Corporation, 12 Hercules Dr. Colchester, VT 05446, USA

**Richard V. Gregory**, School Fiber and Polymer Science, Clemson University, Clemson, SC, USA

**Frank W. Harris**, Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA

**John W. S. Hearle**, The Old Vicarage, Mellor, Stockport SK6 5LX, U. K.

**Joseph F. Hotter**, PPG Industries, 473 New Jersey Church Road, Lexington, NC 27293, USA

**David J. Johnson**, Fiber Science, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, U. K.

**Rajendra K. Krishnaswamy**, Department of Chemical Engineering, Polymer Materials and Interfaces Laboratory, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061-0211, USA

**Piet J. Lemstra**, Dutch Polymer Institute/Eindhoven University of Technology,

Faculty of Chemical Engineering and Chemistry, P. O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

**Christopher Y. Li**, Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA

**Fuming Li**, Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA

**Kevin W. McCreight**, Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA

**N. Sanjeeva Murthy**, Honeywell International Inc. Morristown, NJ 07962, USA

**Sanjay Rastogi**, Dutch Polymer Institute/Eindhoven University of Technology, Faculty of Chemical Engineering and Chemistry, P. O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

**Darrell H. Reneker**, Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325, USA

**David R. Salem**, TRI Princeton, 601 Prospect Avenue, P. O. Box 625, Princeton NJ 08542, USA

**Jerold M. Schultz**, Department of Chemical Engineering and Materials Science Program, University of Delaware, Newark, DE 19716, USA

**Joseph E. Spruiell**, Department of Materials Science and Engineering, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996-2200, USA

**Nadarajah Vasanthan**, TRI/Princeton, 601 Prospect Avenue, P. O. Box 625, Princeton, NJ 08542, USA

**Yeocheol Yoon**, Maurice Morton Institute and Department of Polymer Science, The University of Akron, Akron, OH 44325-3909, USA

**Qiang Zhou**, North Carolina State University, Fiber and Polymer Science—Graduate Program. Raleigh. NC 27695-8301, USA

# 目 录

1 单轴取向论题的发展（绪言）：关于纤维成形的过去、现在和未来.....	1
2 熔体纺丝中纤维结构的形成 .....	5
2.1 概念和理论 .....	5
2.1.1 概述 .....	5
2.1.2 纺丝过程的工程解析 .....	7
2.2 实验结果及讨论.....	24
2.2.1 聚烯烃.....	24
2.2.2 聚酯.....	41
2.2.3 聚酰胺.....	53
2.2.4 其他均聚物.....	60
2.2.5 特殊用途的共聚物发展.....	62
2.2.6 聚合物共混物及双组分纤维.....	66
2.3 结论.....	70
2.4 致谢.....	70
2.5 参考文献.....	70
3 增强纤维性能的纺程动力学控制的进展.....	77
3.1 引言.....	77
3.2 在卷绕速度增加到超过设置界限后的动向.....	77
3.2.1 主要的力.....	78
3.2.2 冷却和结晶.....	79
3.2.3 瞬变效应.....	81
3.3 最近的开发方向和成绩.....	82
3.3.1 理论拉伸强度和巨大的提高潜力.....	83
3.3.2 理想的一步纺丝工艺.....	83
3.3.3 纤维熔融纺丝专利权的进展.....	84
3.4 审慎控制纺程动力学的更可取的路线.....	86
3.4.1 对根本性改变的审慎控制.....	86
3.4.2 纺程动力学的响应.....	87

3.4.3 崭新的初生纤维的性能.....	89
3.4.4 伸直链和增强分子联结的概念.....	90
3.5 潜在应用和未来发展.....	91
3.6 参考文献.....	92
<b>4 柔性链聚合物中拉伸诱导结构的形成.....</b>	<b>94</b>
4.1 引言.....	94
4.2 应力-应变-结构关系的概要 .....	96
4.2.1 变形方式.....	96
4.2.2 恒定拉伸速率变形.....	97
4.2.3 恒定力变形 .....	105
4.3 取向诱导结晶 .....	106
4.3.1 一般概念 .....	106
4.3.2 聚对苯二甲酸乙二酯的实例 .....	107
4.3.3 其他聚合物 .....	116
4.4 理论与模型 .....	117
4.4.1 应力-应变-取向性能 .....	117
4.4.2 结晶作用 .....	124
4.4.3 分子动力学模拟 .....	125
4.5 形态结构 .....	127
4.5.1 排序范围 .....	127
4.5.2 三相模型 .....	127
4.6 结构-性能关系 .....	129
4.6.1 拉伸模量、强度、屈服和断裂伸长 .....	130
4.6.2 尺寸稳定性 .....	131
4.6.3 渗透扩散 .....	132
4.7 高性能纤维 .....	133
4.7.1 非极性聚合物 .....	133
4.7.2 极性聚合物 .....	134
4.8 参考文献 .....	138
<b>5 超高分子量聚乙烯的溶液（凝胶）纺丝及超拉伸 .....</b>	<b>145</b>
5.1 引言 .....	145
5.2 柔性高聚物的极限刚度及极限强度 .....	146
5.2.1 极限拉伸模量 .....	146

5.2.2 极限拉伸强度 .....	147
5.2.3 无限与有限链 .....	147
5.2.4 链的排列、取向与伸直 .....	148
5.3 链取向和链延伸 .....	151
5.3.1 单一链 .....	151
5.3.2 分子链的集合 .....	152
5.4 聚乙烯的固态拉伸 .....	153
5.4.1 聚乙烯的固态拉伸 .....	153
5.4.2 溶液（凝胶）-结晶聚乙烯 .....	155
5.4.3 UHME-PE 的无溶剂处理；新生态反应粉体 .....	157
5.4.4 拉伸行为模型 .....	163
5.4.5 其他高聚物体系的拉伸行为 .....	168
5.5 聚乙烯纤维的性能（1维与3维） .....	169
5.5.1 拉伸强度（1维） .....	169
5.5.2 复合材料中的聚乙烯纤维（3维） .....	170
5.5.3 UHMW-PE 纤维的其他性能 .....	171
5.6 结论 .....	172
5.7 符号及缩写表 .....	172
5.8 参考文献 .....	173
 6 电纺和纳米纤维的成形 .....	176
6.1 引言 .....	176
6.2 电纺过程 .....	178
6.2.1 射流产生和单根射流的直径 .....	178
6.2.2 射流的弯曲不稳定性和拉伸 .....	179
6.2.3 纳米纤维的直径 .....	182
6.2.4 聚氧乙烯溶液电纺过程的观测：直线段的长度，溶液的流速， 电流和电压 .....	184
6.3 纳米纤维及其独特性质 .....	185
6.3.1 连珠状纳米纤维 .....	185
6.3.2 电纺聚对苯二甲酰对苯二胺 .....	186
6.3.3 纳米纤维增强复合物 .....	187
6.3.4 弹性聚（苯乙烯-丁二烯-苯乙烯）纳米纤维，相的相容性 .....	187
6.3.5 碳纳米纤维 .....	189
6.3.6 纳米纤维在生物医学、过滤、农业和外太空的应用 .....	190

6.4 致谢 .....	192
6.5 参考文献 .....	192
<b>7 液晶高分子纤维 .....</b>	<b>194</b>
7.1 引言：液晶相 .....	194
7.2 液晶高分子的流变性 .....	195
7.3 液晶高分子纤维 .....	198
7.4 溶致性液晶高分子纤维结构的形成及其性能 .....	201
7.4.1 分子参数、纺丝和热处理 .....	202
7.4.2 PPTA 纤维的结构、形态和性能 .....	203
7.4.3 PBZT 和 PBO 纤维的结构、形态和性能 .....	208
7.5 由各向同性溶液态纺制的液晶高分子纤维结构的形成及其性能 .....	213
7.5.1 分子参数、纤维纺丝和热处理 .....	213
7.5.2 有机-可溶的芳族聚酰亚胺纤维的结构、形态和性能 .....	215
7.5.3 Technora® 纤维的结构、形态和性能 .....	220
7.6 热致性液晶聚合物纤维结构的形成及其性能 .....	221
7.6.1 分子参数、纤维纺丝和热处理 .....	221
7.6.2 HBA/PET 共聚酯纤维的结构、形态及性能 .....	223
7.6.3 HBA/HNA 共聚酯纤维的结构、形态和性能 .....	224
7.6.4 Ekonol® 共聚酯纤维的结构、形态和性能 .....	226
7.7 结论 .....	226
7.8 参考文献 .....	227
<b>8 溶剂纺纤维素纤维 .....</b>	<b>233</b>
8.1 结构和性能 .....	233
8.1.1 概述 .....	233
8.1.2 纤维素结构 .....	233
8.2 纤维成形 .....	236
8.2.1 概述 .....	236
8.2.2 液晶状态 .....	241
8.2.3 纤维素的直接溶解 .....	242
8.2.4 纤维的挤出成形和性能 .....	251
8.3 结论 .....	255
8.4 参考文献 .....	256
<b>9 碳纤维 .....</b>	<b>259</b>

9.1	碳纤维的形成和结构 .....	259
9.1.1	引言 .....	259
9.1.2	自聚丙烯腈原纤维制备碳纤维 .....	260
9.1.3	自沥青制备碳纤维 .....	264
9.2	碳纤维的结构和性能 .....	266
9.2.1	拉伸模量 .....	266
9.2.2	拉伸强度和抗压强度 .....	267
9.2.3	碳纤维的结构 .....	267
9.2.4	断裂机理 .....	274
9.2.5	碳纤维中的无序结构 .....	277
9.2.6	结构和性能的关系 .....	278
9.3	参考文献 .....	279
<b>10</b>	<b>导电聚合物纤维.....</b>	<b>282</b>
10.1	引言.....	282
10.1.1	聚合物的导电性.....	283
10.1.2	聚合物电导率的测量.....	288
10.1.3	导电聚合物的加工.....	290
10.1.4	纤维成形.....	292
10.2	翠绿亚胺基聚苯胺纤维的成形.....	294
10.2.1	翠绿亚胺基纤维的溶液纺丝.....	297
10.2.2	PANI 纤维的性能 .....	302
10.2.3	PANI 纺丝原液的黏弹性 .....	303
10.2.4	LEB PANI 纤维的热特性 .....	307
10.3	结论 .....	307
10.4	未来的发展趋势 .....	308
10.5	参考文献 .....	309
<b>11</b>	<b>共混和共聚高聚物纤维.....</b>	<b>311</b>
11.1	引言 .....	311
11.2	高聚物共混 .....	311
11.2.1	概述 .....	311
11.2.2	溶混性 .....	311
11.2.3	多相共混物 .....	313
11.2.4	热塑性和热致液晶高聚物的共混物 .....	314

11.3 双组分纤维.....	315
11.4 聚合物共混系纤维.....	316
11.5 用热致液晶聚合物增强的热塑性纤维.....	318
11.5.1 混合物组分同时熔融生产的纤维.....	318
11.5.2 双挤出工艺形成的纤维.....	320
11.5.3 双挤出工艺形成纤维的后加工.....	326
11.6 共聚物.....	328
11.7 弹性纤维.....	329
11.8 参考文献.....	330
<b>12 热机械加工：结构与性能.....</b>	<b>333</b>
12.1 引言.....	333
12.2 工业实践.....	333
12.2.1 概述.....	333
12.2.2 服用纺织品.....	334
12.2.3 帘子线及其他工业应用.....	337
12.3 热机械处理唯象学.....	338
12.3.1 加工过程的力学行为；内应力的产生；热定形.....	338
12.3.2 结晶取向与无定形替代结构的发展.....	343
12.4 纤维结构.....	344
12.4.1 基本结构.....	344
12.4.2 热定形过程中的结晶转变.....	345
12.4.3 取向中间相.....	346
12.5 热处理过程中的结构形成动力学.....	347
12.5.1 取向对结晶速率的影响.....	347
12.5.2 原位研究.....	348
12.5.3 热处理和骤冷研究.....	349
12.6 结语.....	355
12.7 参考文献.....	355
<b>13 微结构表征.....</b>	<b>358</b>
13.1 纤维的广角 X 射线衍射分析 .....	358
13.1.1 引言 .....	358
13.1.2 结晶度 .....	358
13.1.3 取向度 .....	360

13.1.4	微晶尺寸	360
13.1.5	晶体结构测定	361
13.1.6	无规共聚物纤维的非周期性衍射	364
13.1.7	聚合物共混的酯交换形成（HBA/HNA）共聚物	366
13.1.8	非线性和畸变	367
13.1.9	参考文献	369
13.2	小角散射	370
13.2.1	引言	370
13.2.2	SAS 的特点	371
13.2.3	仪器	373
13.2.4	数据分析	373
13.2.5	应用	376
13.2.6	结束语	383
13.2.7	参考文献	383
13.3	密度、双折射、偏振荧光	384
13.3.1	用密度法测定结晶度	384
13.3.2	用双折射法测定分子取向度	385
13.3.3	用偏振荧光法测定分子取向度	387
13.3.4	参考文献	393
13.4	光谱法：红外、拉曼和核磁共振	394
13.4.1	引言	394
13.4.2	红外光谱	396
13.4.3	拉曼光谱	399
13.4.4	核磁共振	401
13.4.5	参考文献	403
<b>14</b>	<b>纤维成形与复杂性科学</b>	<b>406</b>
14.1	引言	406
14.2	结构复杂性的历史概述	407
14.2.1	早期的穗边微束模型	407
14.2.2	普通工作模型	412
14.2.3	另一种连续模型	415
14.2.4	其他的复杂性	416
14.3	复杂性科学	418
14.3.1	远离平衡	418