

化学纤维加工原理

(上册)

主编 王延伟
副主编 辛长征

教学改革试点专业教材

化 学 纤 维 加 工 原 理

(上 册)

主 编 王延伟

副主编 辛长征

甘肃文化出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

化学纤维加工原理/王延伟主编. —兰州：甘肃文化出版社，2004. 9

ISBN 7 - 80714 - 031 - 3

I. 化… II. 王… III. 化学纤维 - 加工 - 高等学校：技术学校 - 教材 IV. TQ340. 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 102695 号

化学纤维加工原理 (上)

主 编 王延伟

责任编辑 周桂珍

出版发行 甘肃文化出版社

印 刷 郑州九州印务有限公司

开 本 787 × 1092 1/16

字 数 268 千字

印 张 11. 63

版 次 2004 年 10 月第 1 版

印 次 2004 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 7 - 80714 - 031 - 3

定 价 25. 00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等印装错误，请与印刷厂联系调换。

版权所有 侵权必究 联系电话：5780469

前 言

本书为高职高专教学改革试点专业教材，由河南纺织高等专科学校化纤教研室负责组织编写，供高职高专化学纤维专业的学生使用，并兼顾企业工程技术人员需求。本书是结合高分子物理的发展及纤维加工原理，经整合、修改、完善而成，其特点是融聚合物性能与纤维加工原理为一体、理论与实践为一体、常规纺丝理论与新技术纺丝理论为一体，是基础性、理论性、实用性强的一部教材。与本书配套的教材有《化学纤维加工原理》（下册）。

《化学纤维加工原理》（上册）共分五章，其中第一章和第三章由王延伟编写，第二章由辛长征编写，第四章由杨秀琴编写，第五章由宋会芬编写。

全书由辛长征审核，王延伟教授统稿。

由于编者水平所限，书中缺点和错误在所难免，恳请广大读者批评指正。

编 者

2004 年 9 月

目 录

第一章 聚合物链的结构	(1)
第一节 聚合物的结构层次及特点.....	(1)
一、聚合物的结构层次.....	(1)
二、聚合物结构特点.....	(2)
第二节 高分子链的近程结构.....	(3)
一、结构单元的化学组成.....	(3)
二、键接结构.....	(5)
三、分子链的构型.....	(6)
四、支化与交联.....	(8)
五、共聚物的结构.....	(10)
第三节 高分子链的远程结构.....	(11)
一、高分子的大小与分布.....	(11)
二、高分子链的形态.....	(12)
三、高分子链的柔顺性.....	(15)
四、高分子链的构象统计.....	(19)
五、均方末端距的几何计算法.....	(20)
六、高分子链的均方旋转半径.....	(21)
七、高分子链柔性的定量表征.....	(22)
第二章 高分子的聚集态结构.....	(23)
第一节 高聚物分子间的作用力.....	(23)
一、范德华力与氢键.....	(23)
二、内聚能密度.....	(25)
第二节 高聚物的非晶态结构.....	(26)
第三节 高聚物的晶态结构.....	(27)
一、晶体结构的基本概念.....	(27)
二、晶态高聚物的结晶结构.....	(30)
三、晶态高聚物的结晶形态.....	(32)
四、晶态高聚物的结构模型.....	(37)
五、结晶度的含义及测定.....	(39)
第四节 聚合物的结晶动力学.....	(41)
一、高分子结构与结晶的能力.....	(41)

二、描述等温结晶过程的 Avrami 关系.....	(42)
三、结晶速度与温度的关系.....	(44)
四、非等温结晶动力学的描述.....	(45)
五、影响结晶速度的其它因素.....	(46)
第五节 聚合物的结晶热力学.....	(49)
一、结晶聚合物的熔融特点.....	(49)
二、分子结构对熔点的影响.....	(49)
三、结晶条件对熔点的影响.....	(52)
四、影响熔点的其它因素.....	(54)
五、玻璃化温度与熔点的关系.....	(56)
第六节 聚合物的取向态结构.....	(56)
一、聚合物的取向.....	(56)
二、聚合物取向度的表征及测定.....	(58)
第七节 高聚物的液晶态结构.....	(61)
一、液晶的分子结构.....	(61)
二、液晶的特性及应用.....	(62)
第八节 聚合物的共混物织态结构.....	(63)
一、聚合物共混物的概念.....	(63)
二、高分子的相容性.....	(63)
三、不相容共混物系典型的相形态特征.....	(64)
第三章 聚合物的分子运动.....	(65)
第一节 聚合物分子的热运动.....	(65)
一、聚合物分子运动的特点.....	(65)
二、聚合物的热转变与力学状态.....	(67)
三、聚合物的次级弛豫.....	(69)
第二节 聚合物的玻璃态.....	(70)
一、玻璃化转变现象及转变温度 T_g 的测定.....	(70)
二、玻璃化转变的机理.....	(72)
三、影响玻璃化温度的因素.....	(73)
第三节 聚合物的高弹态.....	(76)
一、高弹态分子运动的特点.....	(76)
二、橡胶态形变的热力学分析.....	(77)
第四节 聚合物的粘流态.....	(78)
一、聚合物粘性流动的特点.....	(78)

二、影响粘流温度 T_f 的因素.....	(81)
第五节 聚合物的粘弹性.....	(83)
一、引言.....	(83)
二、聚合物的力学弛豫现象.....	(84)
三、描述聚合物粘弹性的力学模型.....	(90)
四、弛豫时间谱和推迟时间谱.....	(92)
五、WLF 方程的应用——叠合曲线.....	(93)
第四章 聚合物流体的流变性质.....	(95)
第一节 流变学基础概念.....	(95)
一、流变学的一般概念.....	(95)
二、基本流动流谱的类型.....	(95)
第二节 聚合物流体性质的表征.....	(96)
一、牛顿流体及非牛顿流体.....	(96)
二、切力变稀流体的流动曲线.....	(100)
三、切力变稀的原因.....	(101)
四、流动曲线对化学纤维生产工艺的意义.....	(102)
第三节 影响纺丝流体剪切粘性的因素.....	(104)
一、高聚物的分子量和分子量分布.....	(104)
二、高聚物的浓度.....	(107)
三、温度.....	(109)
四、溶剂的性质.....	(111)
五、粒子填充剂.....	(113)
六、流体静压.....	(114)
第四节 纺丝流体的拉伸粘性.....	(115)
一、拉伸粘度与剪切粘度间的关系.....	(115)
二、拉伸粘度与拉伸应变速率的关系.....	(115)
三、拉伸粘度与温度的关系.....	(116)
四、拉伸粘度与分子量及其分布的关系.....	(119)
第五节 切粘度的实验测定方法.....	(119)
第六节 纺丝流体的弹性.....	(122)
一、纺丝流体弹性的表现和表征.....	(122)
二、稳定流动时纺丝流体弹性的测定原理.....	(124)
三、影响纺丝流体弹性的因素.....	(125)
第七节 纺丝流体在孔道中的流动参数.....	(129)

一、孔道中的剪切应力 σ_{12}	(129)
二、孔道中的流动线速度 $v(r)$	(130)
三、平均流出体积速度 Q	(131)
四、孔道壁上的切变速率 $\dot{\gamma}$	(131)
五、非牛顿性指数 n	(131)
六、入口校正.....	(132)
第五章 熔体纺丝工艺原理.....	(135)
第一节 概述.....	(135)
一、熔体纺丝工艺的一般特点.....	(135)
二、纺丝过程的基本规律和主要参数.....	(136)
第二节 纺丝流体的可纺性.....	(137)
一、可纺的概念.....	(137)
二、可纺性理论.....	(138)
三、纺丝工艺中的可纺性问题.....	(140)
第三节 纺丝流体的挤出及细流的类型.....	(141)
一、液滴型.....	(141)
二、漫流型.....	(142)
三、胀大型.....	(143)
四、破裂型.....	(143)
第四节 熔体纺丝的运动学和动力学.....	(145)
一、概述.....	(145)
二、纺丝线上的直径变化和速度分布.....	(146)
三、纺丝线上的力平衡.....	(149)
四、纺程上力分析的意义.....	(153)
第五节 熔体纺丝的温度分布.....	(156)
一、熔体纺丝线上的温度分布曲线.....	(156)
二、纤维表面温度分布方程.....	(157)
三、熔体纺丝线冷却长度 L_k	(158)
四、影响纤维表面温度分布的因素.....	(159)
五、丝条冷却的传热系数.....	(159)
六、熔体纺丝线上的温度径向分布.....	(161)
第六节 熔体纺丝过程的模拟计算法.....	(162)
一、涤纶纺丝过程的数学模拟及其求解.....	(162)
二、涤纶纺丝过程中的数学模拟.....	(163)

三、对三个微分方程的电算求解.....	(164)
第七节 非稳态纺丝.....	(167)
一、概述.....	(167)
二、熔纺丝条在冷却气流中的扰动.....	(169)
第八节 熔体纺丝过程中纤维结构的形成.....	(170)
一、熔体纺丝过程中的取向作用.....	(171)
二、熔体纺丝过程中的结晶.....	(173)

第一章 聚合物链的结构

第一节 聚合物的结构层次及特点

一、聚合物的结构层次

物质的结构是指在平衡态时分子中原子之间和分子之间在空间的几何排列。分子中原子或基团之间的几何排列称为分子内结构。对于聚合物称为聚合物链的结构；分子之间的几何排列称为分子间结构，对于聚合物称为聚合物的聚集态结构。

高分子链的结构又称一级结构，指的是单个分子的结构和形态，它研究的是单个分子链中原子或基团的几何排列情况。链结构又包含一次结构和二次结构两部分内容。

高分子的一次结构研究的范围为高分子的组成和构型，指的是单个高分子内一个或几个结构单元的化学结构和立体化学结构，故又称化学结构或近程结构。

高分子的二次结构研究的是整个分子的大小和在空间的形态(构象)。例如：是伸直链、无规线团还是折叠链、螺旋链等(如图 1-1 所示)。这些形态随着条件和环境的变化而变化，但分子中化学键仍保持不变，且固定单个高分子上所有结构单元之间的关系，故又称远程结构。



图 1-1 高分子的二次结构

高分子的聚集态结构又称二级结构，是指具有一定构象的高分子链通过范德华力或氢键的作用，聚集成一定规则排列的高分子聚集体结构。其结构形态有无规线团胶团、线团交缠结构、缆状胶束、折叠链晶体、超螺旋结构等(如图 1-2 所示)。由这些微观的结构向宏观结构过渡，成为晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构和织态结构。前四者是描述高分子聚集体中分子之间是如何堆砌的，又称三次结构。织态结构是指不同高分子之间或高分子与添加剂分子的排列或堆砌结构，又称高次结构。例如：高分子合金和复合材料的结构。

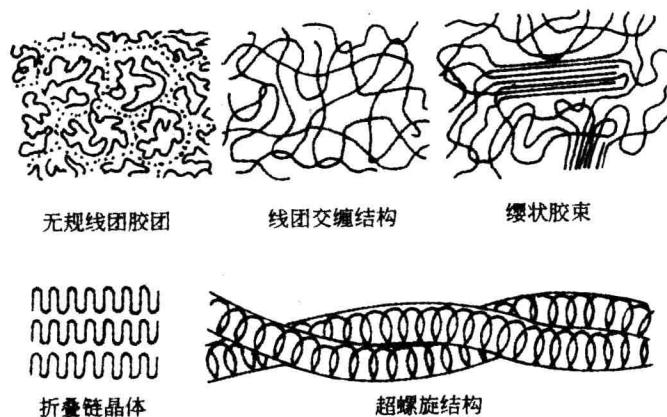


图 1-2 高分子的三次结构

聚合物的结构层次如图 1-3。

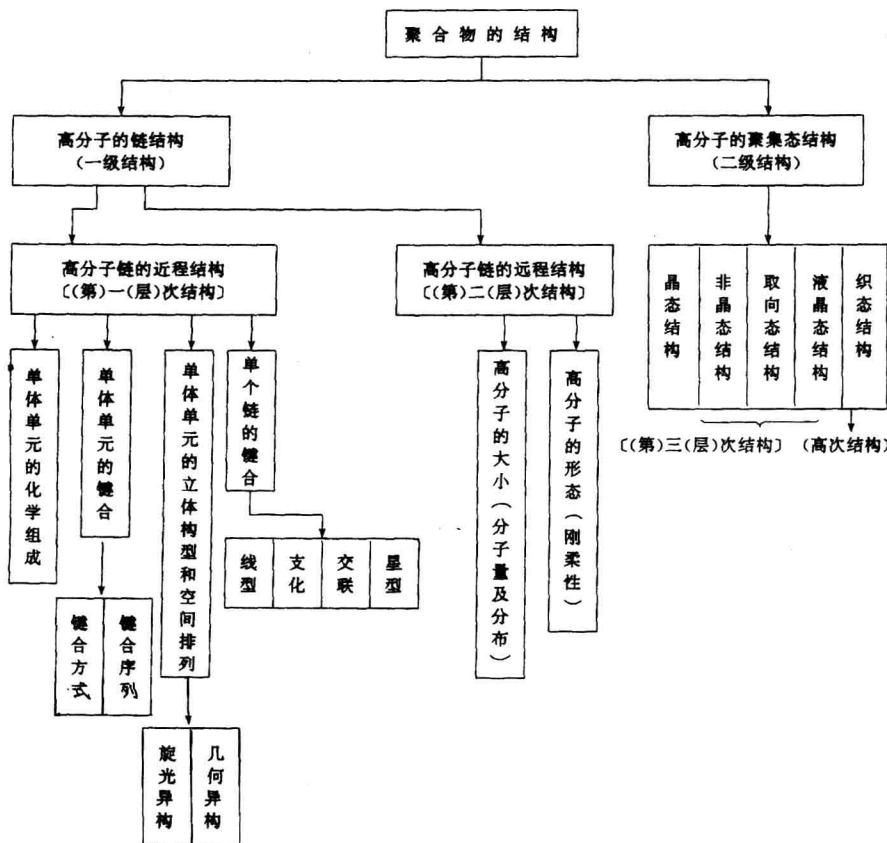


图 1-3 聚合物的结构分类

二、聚合物结构特点

材料的物理性能是分子运动的反映。结构是了解分子运动的基础。研究高分子结构的意义在于了解分子内和分子间相互作用的内在联系，掌握了结构与性能的关系，就有可能

合成具有指定性能的聚合物或改善现有聚合物的性能，使其更能满足实际需要，并为聚合物的分子设计和材料设计打下科学基础。

聚合物的结构是非常复杂的，与低分子物质相比有如下的几个特点：

1. 聚合物是由很大数目的结构单元组成，分子量比小分子高出约 $10^3\sim10^5$ 数量级，这些结构单元可以是一种（均系物），也可以是几种（共聚物），它们以共价键相连，形成线型、支化、网状形态等。

2. 一般聚合物的长链都有一定的内旋转自由度，可以使主链弯曲而具有柔性，并由于分子的运动，柔性链的形状可以不断改变。

3. 分子量及分子尺寸的多分散性。

由于聚合反应过程的统计特性，至今所有合成聚合物的分子量都是不均一的，存在着不同程度的分子量多分散性。分子量的多分散性及分子链的内旋转，使聚合物分子尺寸也就不同。这可以理解为同一分子在不同的时刻可能具有不同的尺寸，也可理解为分子量相同的不同分子之间在同一时刻可具有不同的尺寸，所以高分子的尺寸也只能是某种意义上的统计平均值，即具有多分散性。

4. 结构的不均一性。

高分子结构的不均一性又是一个显著的特点，即使是在相同条件下的反应产物，除分子量有差异以外，单体单元的键合顺序，空间构型的规整性、支化度、交联度及共聚物的组成和序列结构都存在着差异。除此之外，高分子的聚集态结构有晶态和非晶态，由于大分子移动比较困难，分子的几何不对称性又大，使聚合物的晶态比小分子的晶态有序程度差很多，并存在许多缺陷。而聚合物的非晶态却比小分子液态的有序程度高。许多聚合物的聚集态结构是两相共存的，它们是决定材料使用性能的主要因素。

对于这样复杂的聚合物结构，我们可以从两个方面由浅入深地进行研究。一是高分子链结构，指的是单个高分子的化学结构和立体化学结构，以及高分子的大小和形态；二是高分子聚集态结构，指的是聚合物材料本体的内部结构，包括晶态结构、非晶态结构、取向结构、液晶态结构和织态结构。

第二节 高分子链的近程结构

一、结构单元的化学组成

人们通过长期的实践和研究，证明高分子为链状结构。一般合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的，高分子链中重复的单体结构单元数目称为聚合度，重复的基本结构单元称为链节。高分子链的化学组成不同，聚合物的化学和物理性质也不同。按化学组成不同，聚合物可分成下列几类：

(一) 碳链高分子

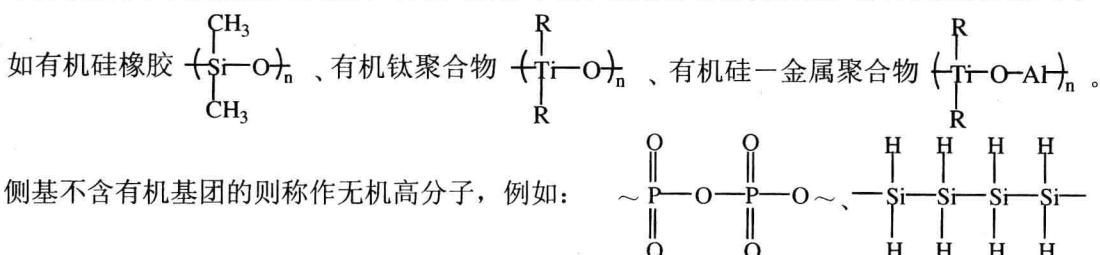
分子链全部由碳原子以共价键相连接而组成，它们大多由加聚反应制得，如常见的聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈等，它们的结构差别仅在于侧基的不同，而主链完全一样。

(二) 杂链高分子

分子主链上除碳原子以外，还含有氧、氮、硫等两种或两种以上的原子并以共价键相连接而成。它们主要由缩聚反应和开环聚合反应制得，例如：聚酯、聚醚类聚合物主链上含有氧原子，聚酰胺类聚合物主链上含有氮原子，聚砜类聚合物主链上含有硫原子。

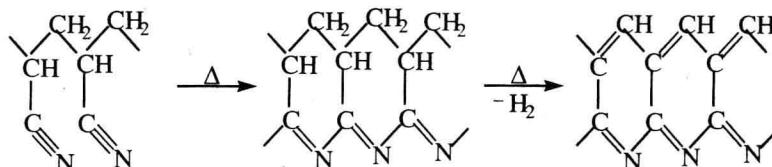
(三) 元素高分子

分子主链中由硅、磷、锗、铝、钛、砷、锑等元素以共价键结合而成的高分子。主链不含碳原子，而是由上述元素和氧组成的分子链，侧基含有有机基团，称有机元素高分子，

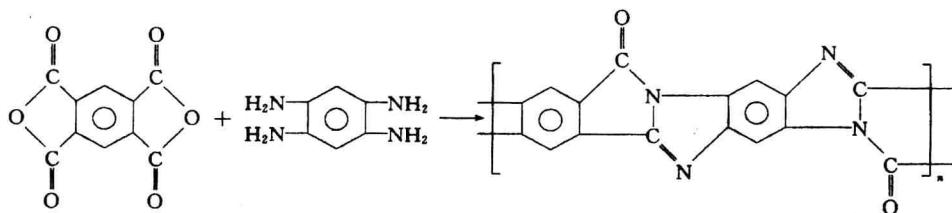


(四) 梯形和双螺旋形高分子

分子的主链不是一条单链而是像“梯子”和“双股螺线”那样的高分子链。例如聚丙烯腈纤维受热时，在升温过程中会发生环化芳构化而形成梯形结构。继续高温处理则成为碳纤维，可作为耐高温聚合物的增强填料。



获得梯形高分子的另一条途径是选择适当的单体进行聚合，如以均苯四甲酸二酐和四氨基苯聚合可得全梯形结构。



从分子链结构特点上看，除了梯形结构的高分子外，还有把梯形链段以单键连接而成的半梯形高分子以及把高分子链连接成平面结构的片状高分子等其它一些特殊类型。

链的不同组成将赋予高分子以不同的化学与物理性能，从而为高分子材料满足各种应用提供了保证，碳链高分子一般具有优良的可塑性，主链的非极性结构使其不易水解。杂链高分子因主链的极性而易发生水解、醇解、酸解等作用，其结构的规整性和很强的分子间作用力使其耐热性和机械强度一般比碳链高分子高，可作为工程塑料等材料使用。无机高分子常有易水解、稳定性不好的缺点，但耐热性一般很好；元素有机高分子一般兼具有机和无机高分子的特性。目前这类聚合物发展得还很不充分，产品数量有限，大多数尚处于研究阶段，已有的结果表明，元素高分子的发展前景是十分广阔的。梯形高分子的显著特点是其优异的热稳定性。因为一根链断裂时，高分子可靠另一根链来维持，整个高分子并不降解，只有两条主链在同一梯格或螺圈里同时断裂时才发生降解使分子量下降，而这种情况发生的概率与不同处断裂相比是极其小的。梯形高分子的不足是加工性能差，半梯形高分子在热性能方面要较全梯形高分子差些，但可使加工性能得到明显改善。

除了结构单元的组成以外，端基对聚合物性能的影响也不容忽视。合成高分子链的端基取决于聚合过程中链的引发和终止机理，端基可能来自单体、引发剂、溶剂或分子量调节剂，其化学性质与主链很不相同。

端基对聚合物的热稳定性影响很大，链的断裂可以从端基开始，所以有些高分子需要封头，以提高耐热性。可以在聚合过程中加入单官能团的化合物，既可封头提高其耐热性，又可控制分子量。

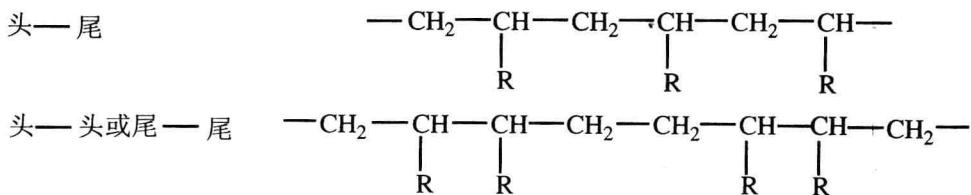
通过对端基研究，可以得到有关合成机理的信息。同时，在适当条件下，还可用端基分析法测定分子量和文化度。

二、键接结构

尽管高分子链的化学组成相同，如果结构单元在高分子链中的键接方式不同，聚合物的性能也会有很大的差异。在缩聚反应和开环聚合中，结构单元连接的方式一般都是明确的。但在加聚反应中，单体的键接方式可以有所不同。现分别对单烯类和双烯类单体加聚时的键接方式加以讨论。

(一) 单烯类单体形成聚合物的键接方式

对于聚乙烯由于单体分子完全对称，单体在分子链中的键接方式只有一种。而对于不对称的单烯类单体，例如 $\text{CH}_2=\text{CHR}$ ，如果把有取代基的一端称作“头”，把有亚甲基的一端称作“尾”，它的聚合物就有可能有头—尾键接和头—头（或尾—尾）键接两种方式：



当然也有可能是两种方式同时出现的无规键接。这种由结构单元间的连接方式不同所产生的异构体称为顺序异构体。

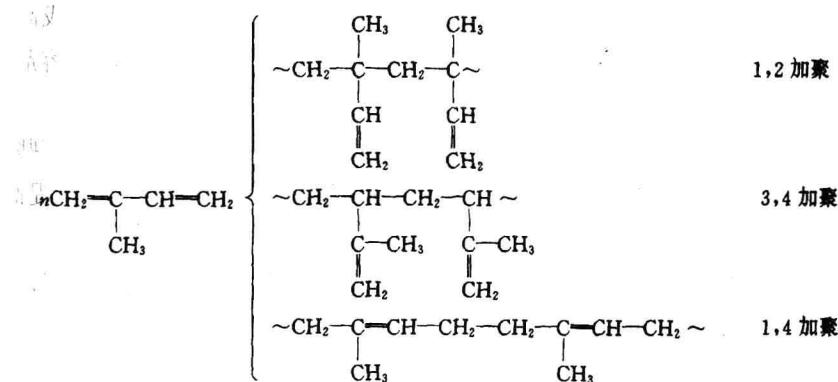
对于烯类高分子而言，虽然头—尾键接方式占压倒优势，但也不能排除头—头键接结

构的存在，例如聚醋酸乙烯酯中就含有少量的头-头键接；聚偏氟乙烯中头-头键接含量为8%~12%；聚氟乙烯中头-头键接含量可高达16%。通常当位阻效应很小以及链生长端（自由基、阳离子、阴离子）的共振稳定性很低时，会得到较大比例的头-头（或尾-尾）结构。

一般可通过选择催化剂控制聚合反应，使之主要只生成一种结构。然而，在正常的聚合条件下，必须考虑少数结构单元会发生异常反应，使高分子链中存在少量其它的键接结构，例如聚氯乙烯中有双键的存在；聚苯乙烯中有醌基结构的存在等。高分子链中的这些异常结构，有可能影响聚合物的热稳定性。

（二）双烯类单体形式聚合物的键接方式

双烯类聚合物的键接结构更为复杂，如异戊二烯在聚合过程中有1,2加聚、3,4加聚和1,4加聚，分别得到如下产物：



以上各种加聚方式均可有头-尾、头-头（或尾-尾）键接，在1,4加聚中，又有顺式和反式等各种构型。

分子链中结构单元的连接方式往往对聚合物的性能有比较明显的影响，用来作为纤维的聚合物，一般都要求分子链中单体单元排列规整，使聚合物结晶性能较好，强度高，便于抽丝和拉伸。例如用聚乙烯醇作维纶，只有头尾连接才能使之与甲醛缩合生成聚乙烯醇缩甲醛。如果是头-头相接的，羟基就不易缩醛化，使产物中保留一部分羟基，这是维纶缩水性较大的根本原因。而且羟基的数量太多，会使纤维的强度下降。

三、分子链的构型

构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列。这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。与低分子的有机化合物一样，高分子的构型也有旋光异构和几何异构两种。

（一）旋光异构（空间立构）

饱和碳氢化合物分子中的碳，以4个共价键与4个原子或基团相连，形成一个正四面体，当4个基团都不相同时，该碳原子称作不对称碳原子，以C*表示，这种有机物能构成互为镜影的两种异构体（如图1-4所示），表现出不同的旋光性，称为旋光异构体。例如：

结构单元为 $\text{--CH}_2-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}} \text{H}--$ 的高分子，在每一个结构单元中都有一个不对称碳原子 C^* ，这样每一个链节就有两种旋光异构体，它们在高分子中有三种键接方式，即将 $\text{C}-\text{C}$ 链成锯齿状放在一个平面上， H 和 R 分别处于平面的上下侧。当取代基全部处于主链平面的一侧或者说高分子全部由一种旋光异构单元键接而成，则称全同立构（或等规立构）；取代基相间地分布于主链平面的两侧或者说两种旋光异构单元交替键接，称为间同立构（或间规立构）；当取代基在平面两侧作不规则分布或者说两种旋光异构单元完全无规键接时，称为无规立构。图 1-5 表示这种取代的乙烯聚合物分子的三种立体构型。

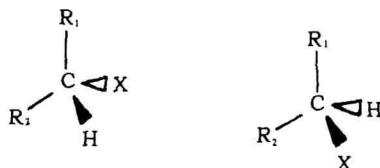


图 1-4 旋光异构示意图

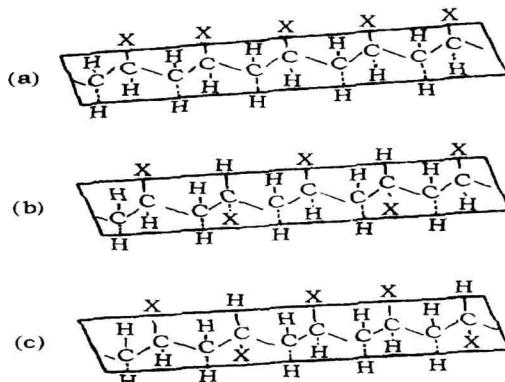


图 1-5 乙烯类聚合物分子的三种立体异构
(a) 全同立构 (b) 间同立构 (c) 无规立构

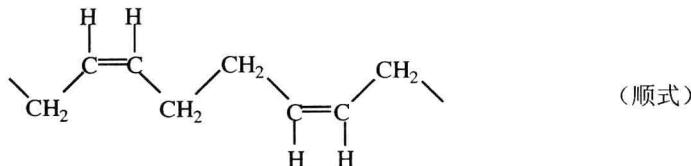
分子的立体构型不同时，材料的性能也不同，例如全同立构的聚苯乙烯结构比较规整，能结晶，熔点为 240°C ，而无规立构的聚苯乙烯不规整，不能结晶，软化温度为 80°C 。全同或间同的聚丙烯结构比较规整，容易结晶，可以纺丝做成纤维，而无规聚丙烯却是一种类橡胶的弹性体。通常自由基聚合的聚合物大多是无规的，定向聚合所得的为有规立构的聚合物。

全同立构和间同立构的聚合物有时统称为“等规聚合物”，等规度是指聚合物中含有全同立构和间同立构的总的百分数。

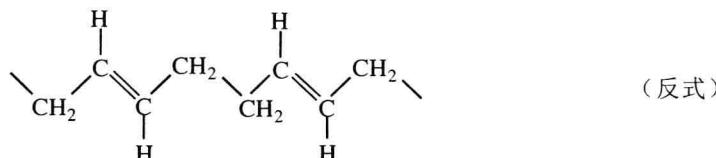
对小分子物质来说，不同的空间构型常有不同的旋光性，高分子链虽然含有许多不对称碳原子，但由于内消旋和外消旋作用，即使空间规整性很好的聚合物，也可以没有旋光性。

（二）几何异构（顺反异构）

在 1, 4 加聚的双烯类聚合物中，由于主链双键的碳原子上的取代基不能绕双键旋转，当组成双键的两个碳原子同时被两个不同的原子或基团取代时，即可形成顺反两种构型，它们称作几何异构体。例如丁二烯用钴、镍和钛催化系统可制得顺式构型含量大于 94% 的聚丁二烯，称作顺丁橡胶，其结构式如下：



而用钒或醇烯催化剂所制得的聚丁二烯橡胶，主要为反式构型，其结构式如下：



顺、反构型的聚合物性能上可有很大的差别。顺式的 1, 4-聚丁二烯，分子链与分子链之间的距离较大，不易结晶，在室温下是一种弹性很好的橡胶；反式的 1, 4-聚丁二烯分子链的结构比较规整，容易结晶，在室温下是弹性很差的塑料。几何构型对某些聚合物性能的影响也是如此，见表 1-1。

天然橡胶含有 98%以上的顺 1, 4-聚异戊二烯及 2%左右的 3, 4-聚异戊二烯， $T_m=28^\circ\text{C}$ ， $T_g=-73^\circ\text{C}$ ，柔软而具有弹性。古塔波胶为反式聚异戊二烯，有两种结晶状态， T_m 分别为 65°C 及 56°C， $T_g=-53^\circ\text{C}$ ，在室温为硬韧状物。

四、支化与交联

一般高分子都是线型的，如等规聚丙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯等。线型的长链分子由于本身的柔顺性和外部条件的不同可以呈各种不同形态，因分子之间没有化学键结合，可以溶解和熔融，易于加工成形，是制备纤维和薄膜的良好材料。

在缩聚过程中，有含三个或三个以上官能团的单体存在；或在双官能团缩聚中有产生新的反应活性点的条件；或在加聚过程中，有自由基的链转移反应发生；或双烯类单体中第二双键的活性等等，都能生成支化或交联结构的高分子，支化和交联高分子可能存在两个以上的端基。图 1-6 所示为几种高分子链的构造。

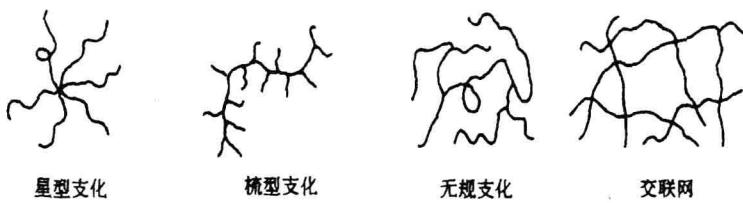


图 1-6 高分子的支化与交联