

教育部推荐工科研究生教材

于伟东 储才元 编著

# Textile Physics

# 纺织物理

【第二版】

東華大學出版社

教育部推荐工科研究生教材

# 纺 织 物 理

(第二版)

于伟东 储才元 编著

東華大學出版社

## 内 容 提 要

本书系统地介绍了纺织纤维的微细结构及其理论,纤维的吸放湿、力学、电学、光学、声学、热学、表面性质和纤维弱节特征及其与纤维结构间的关系,纱线的几何结构,纤维集合体的结构理论及其力学行为;织物结构与性能,织物风格和舒适性的基本概念与表征方法。全书共分12章,内容不仅涉及纺织材料科学和技术领域中的经典理论与阐述,而且引入了许多近代和现代的观点和应用实例。

本书为纺织科学与工程学科硕士研究生教材,并可作为纤维科学和高分子材料专业的参考用书,亦可供本学科和其他相关学科的教师、研究生和专业技术人员的自学参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

纺织物理/于伟东 储才元编著. —2 版—上海: 东  
华大学出版社, 2009. 8

ISBN 978 - 7 - 81111 - 525 - 3

I . 纺… II . ①于… ②储… III . 纺织纤维—物理  
性能—研究生—教材 IV . TS102. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 091896 号

责任编辑 杜亚玲  
封面设计 新 树

## 纺 织 物 理

(第二版)

于伟东 储才元 编著  
东华大学出版社出版

(上海市延安西路 1882 号 邮政编码: 200051)  
新华书店上海发行所发行 江苏省句容市排印厂印刷  
开本: 787×1092 1/16 印张: 27.5 字数: 687 千字  
2009 年 9 月第 2 版 2009 年 9 月第 1 次印刷  
ISBN 978 - 7 - 81111 - 525 - 3 /TS · 125  
定价: 49.00 元

## 作者介绍



储才元教授,博士生导师。1937年生,江苏武进人。华东纺织工学院纺织材料专业研究生毕业,澳大利亚新南威尔士大学访问学者。中国纺织工程学会会员。长期从事纺织材料专业的教学与科研工作。主讲硕士研究生的“纺织物理”、“纤维集合体结构力学”、“Textile Physics”等课程。编有《纤维力学》、《纱布力学》、《纺织物理(英文版)》等讲义,参加《纺织材料实验教程》的部分编写和《辞海》、《大辞海》的“天然纤维与测试”词目、《大百科全书》的“天然纤维、纱线”词目的编写工作。主持和参加多项“国家自然科学基金”、“国家教育部”和“上海市教委”的科研项目。先后在国内外国际学术会议上宣读论文10余篇,在国内外杂志上发表论文120余篇。



于伟东博士,教授,博士生导师。1956年生于浙江定海,山东莱阳人。英国 UMIST 材料科学中心访问学者,澳大利亚新南威尔士大学理学博士。中国纺织工程学会会员,全国纺织品标准化委员会委员,Textile Res. J. 编委会委员。一直从事纤维及其集合体结构与性质、纤维表面与复合材料界面表征、等离子体技术、防护材料和智能纤维材料等研究。在国内外杂志和国际学术会议上发表论文400余篇,专利70余项,多年从事研究生“纺织物理”、“纺织应用技术物理”、“Textile Material Science”、“Textile Physics”等课程的教学。主编《纺织材料学》,参编《纤维增强复合材料》、《纺织材料实验教程》、《纤维材料学导论》。

# 前　　言

20世纪中,纺织材料在诸多方面有了飞速的发展,这不仅体现在构成纺织材料基础的纤维及其加工方法的不断进步,而且表现在纤维制品及其用途的迅猛扩展。

作为纤维材料本身,从原来的天然纤维的再生利用和一般合成纤维,到20世纪后半叶开始的纤维改性处理,差别化、功能化和高性能纤维的开发与应用,甚至近年来的智能化和仿生学纤维材料的研制,使人们原来概念中的纤维及其应用,发生了很大的变化。

作为纤维制品的加工,由原来传统的纺纱织布,发展到结构和复合纺纱加工、成网固着的非织造加工、复合层叠和三维编织的特殊复合材料,以及无污染、无破坏的清洁化纺、织、染、整加工处理,使纺织材料的用途和在应用领域所占的比例发生了巨大变化。纺织材料的概念绝非仅限于以往的穿衣问题,而是各种工程和技术用、装饰和防护用、医用乃至人体器官用材料以及航天、航空、运输和动力传递器械与构件等的基本或直接用材。

相应地,人们对纤维及其制品的结构、性质、成形及其间相互关系的认识和研究,也有了诸多进展和突破,并成为纺织材料工业和技术发展的支柱与基础。

《纺织物理》是纺织科学与工程学科硕士研究生的专业基础课,自1982年以来,一直采用《纺织物理》讲义。由于原有的讲义大都为外文专著和文献资料的组合,给研究生专业基础教学和学习带来许多不便。该课程经过近二十年的教学实践与积累,教学内容已与原讲义有很大的差异。为此,作者在集众多文献、专著、教学实践和理论研究的基础上,完成了纺织材料结构和物理性能的系统介绍与描述。重点对纤维结构理论及发展,纤维各项物理性质和表面性质,纱线结构理论和性质,织物结构、织物手感风格与织物结构和性质的关系,织物的舒适性的基本概念和内容等进行了详细地阐述。并在各章提供参考文献(按正文中的编号直接索引)和列出可供进一步阅读的一般参考书。

本书的目的有二:一是使学生能了解纺织材料的结构、性能及其相互关系的基本理论和掌握相应的实用分析方法;一是克服以往系统阅读和理解的不便,使学生有更充裕的时间精读自学。尤其是在授课时数较少的情况下(36~54学时),作者编著此书的第二目的显得更为重要。

在实际授课中,应合理运用和讲授本书的内容。若以54学时讲授为基本要求,建议:第一~三章17学时,第四~七章18学时,第八、九章10学时,第十~十二章12学时。36学时讲授,则建议:第一章4学时,第二章2学时,第三章4学时,第四~七章各3学时,第八、九章6学时,第十~十二章8学时。其中共性疑难问题可穿插在课堂教学中解决,但学生的自学时间必须保证在36学时以上。

全书共分12章,第一、四、五、七、八、十章和第六章第二节、第十二章第四节由伟东执笔;第二、三、九、十一章和第十二章前三节由储才元执笔;第六章的第一、四、五节由俞建勇执笔,第三节由伟东和俞建勇共同完成。全书由伟东和储才元统稿完成。

全书编写过程中得到东华大学纺织学院的硕士、博士研究生,同事和老师的帮助,并得到东华大学研究生部的大力支持,在此表示感谢。

**严灏景**教授对本书进行了全面地审阅,提出了建议,在此表示衷心地感谢。

由于作者水平有限,本书可能存在不足或错误之处,欢迎读者提出宝贵意见。

作　者

2009年7月

# 目 录

<b>第一章 纤维的结构 .....</b>	<b>1</b>
<b>第一节 纤维结构理论 .....</b>	<b>2</b>
一、缨状微胞理论 .....	2
二、缨状原纤理论 .....	5
三、折叠链片晶理论 .....	6
四、纤维结构的其他理论 .....	7
五、纤维的弱节结构理论 .....	8
<b>第二节 纺织纤维结构特征与表征 .....</b>	<b>11</b>
一、纺织纤维结构的一般特征 .....	11
二、纤维结构的表征 .....	11
三、纤维弱节结构的表征 .....	14
<b>第三节 常用纤维的实际结构 .....</b>	<b>15</b>
一、天然纤维素纤维 .....	15
二、天然蛋白质纤维 .....	18
三、人造纤维 .....	25
四、合成纤维 .....	26
五、弹性纤维 .....	34
<b>第四节 特种纤维结构一般概述 .....</b>	<b>35</b>
一、聚合物共混体纤维结构 .....	35
二、聚四氟乙烯纤维结构 .....	36
三、碳纤维的结构 .....	37
四、液晶及芳纶高聚物的结构 .....	39
五、功能化及差别化纤维的结构 .....	43
<b>一般参考书 .....</b>	<b>44</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>45</b>
<b>第二章 纤维的吸湿性 .....</b>	<b>47</b>
<b>第一节 纤维的吸湿平衡 .....</b>	<b>47</b>
一、纤维吸湿与时间的关系 .....	47
二、纤维的吸湿指标和测试方法 .....	48
三、纤维回潮率与相对湿度间的关系 .....	50
<b>第二节 纤维的吸湿热 .....</b>	<b>52</b>
一、吸湿热指标 .....	52
二、影响纤维吸湿热的因素 .....	53

三、纤维吸湿热的测试方法 .....	54
<b>第三节 纤维材料的吸湿速率.....</b>	<b>56</b>
一、纤维吸湿的水分子扩散方程及其近似解 .....	56
二、影响纤维材料吸湿平衡速率的主要因素 .....	57
<b>第四节 吸湿与纤维性能间的关系.....</b>	<b>59</b>
一、对质量的影响 .....	59
二、吸湿膨胀 .....	59
三、对纤维密度的影响 .....	60
四、对力学性能的影响 .....	60
五、对热、光、电学性能的影响 .....	61
<b>第五节 纤维的吸湿机理与理论.....</b>	<b>61</b>
一、纤维材料的吸湿机理 .....	61
二、环境对纤维吸湿性的影响 .....	63
三、吸湿理论 .....	65
四、亲水性合成纤维 .....	69
<b>一般参考书.....</b>	<b>70</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>70</b>

<b>第三章 纤维的力学性质.....</b>	<b>71</b>
<b>第一节 纤维的拉伸性质.....</b>	<b>71</b>
一、拉伸曲线及拉伸性质指标 .....	71
二、纤维代表性拉伸曲线及其绘制 .....	75
三、纤维结构对力学性能的影响 .....	76
四、提高纤维强伸性能的途径 .....	77
五、纤维结构不匀对拉伸性能的影响 .....	78
<b>第二节 纺织纤维的粘弹性力学性质.....</b>	<b>79</b>
一、纤维的粘弹性力学现象及其分子解释 .....	79
二、线性粘弹性力学模型(线性粘弹性的微分表达式) .....	82
三、线性粘弹性行为的积分表达式——玻尔兹曼叠加原理 .....	88
四、纤维的动态力学性质 .....	89
五、线性粘弹性函数间的数学关系 .....	92
六、非线性粘弹性及其力学模型 .....	94
<b>第三节 粘弹性能的测量及其应用.....</b>	<b>95</b>
一、纤维粘弹性的测试方法 .....	95
二、纤维粘弹性测量的应用 .....	99
<b>第四节 纤维的弹性模量和回弹性 .....</b>	<b>106</b>
一、虎克弹性 .....	106
二、橡胶弹性 .....	106
三、纺织纤维的弹性模量 .....	112
四、纤维的回弹性 .....	113

第五节 纤维的断裂与疲劳破坏 .....	117
一、纤维的强力和断裂特征 .....	117
二、纤维的疲劳破坏 .....	120
第六节 纤维的其他力学性质 .....	122
一、冲击性能 .....	122
二、纤维的力学各向异性 .....	125
三、纤维的弯曲、扭转和压缩性能 .....	126
一般参考书 .....	130
参考文献 .....	130
<b>第四章 纤维的电学性质 .....</b>	<b>131</b>
第一节 纤维的导电性 .....	131
一、纤维的导电机理 .....	131
二、影响纤维导电性的因素 .....	133
三、纤维导电性的测量与表征 .....	137
第二节 纤维的介电性能 .....	139
一、介电常数 .....	139
二、介电损耗与介电松弛现象 .....	143
三、影响介电常数的因素 .....	146
四、介电击穿性 .....	150
第三节 纤维的静电性质 .....	151
一、静电现象 .....	152
二、静电产生的原因 .....	152
三、电荷散逸的途径与静电消除 .....	156
四、纤维及其制品的静电性质的表征 .....	157
第四节 导电高聚物的导电性质 .....	159
一、导电高分子及其理论的产生与进展 .....	159
二、本征型导电高分子的导电载流子与机制 .....	160
三、导电高分子的导电模型 .....	164
一般参考书 .....	165
参考文献 .....	166
<b>第五章 纤维的光学和声学性质 .....</b>	<b>169</b>
第一节 纤维的反射与折射性质 .....	170
一、光与纤维 .....	170
二、纤维的折射率 .....	171
三、纤维的反射与光泽 .....	172
四、纤维的散射与不透明 .....	173
第二节 纤维的双折射与测量 .....	174
一、纤维的双折射及其现象 .....	174

二、影响纤维双折射值的因素 .....	179
三、纤维双折射的测量 .....	183
第三节 纤维对光的吸收及光老化 .....	189
一、纤维对光的吸收 .....	189
二、纤维的光致发光现象 .....	191
三、纤维的光降解和光老化 .....	192
第四节 红外光谱与红外二色性 .....	198
一、红外光谱技术的一般概念与应用 .....	198
二、纤维结晶性的表征 .....	199
三、纤维的取向度表征及红外二色性 .....	199
四、纤维表面结构与性质的红外表征 .....	201
第五节 纤维的声学性质概述 .....	202
一、声波与纤维的作用 .....	202
二、声波在纤维中的传播速度 .....	203
三、纤维对声波的吸收 .....	205
四、超声和纤维隔音材料的应用 .....	206
一般参考书 .....	206
参考文献 .....	207
 第六章 纤维的热学性质 .....	209
第一节 纤维的热力学状态与性质 .....	209
一、纤维的热力学状态与转变 .....	209
二、纤维高聚物的玻璃化转变 .....	211
三、纤维高聚物的多重转变 .....	215
第二节 纤维的导热性质 .....	216
一、物质的热传导 .....	216
二、热传导方程与热阻 .....	219
三、导热机理与表达 .....	223
四、纤维材料的热传导机理 .....	227
第三节 纤维的燃烧性质 .....	231
一、纤维的燃烧性 .....	231
二、纤维的热裂解和燃烧过程 .....	232
三、纤维燃烧性的测量与表征 .....	234
四、影响纤维燃烧性能的因素与阻燃 .....	236
第四节 纤维的热分析技术 .....	238
一、热分析技术概述 .....	238
二、差热分析和差示扫描量热法 .....	239
三、静态和动态热机械分析法 .....	243
四、热重分析法 .....	245
第五节 纤维的热定形 .....	246

一、纤维材料定形的一般概念 .....	246
二、热定形的物理原理 .....	246
三、定形的动力与类型 .....	247
一般参考书 .....	250
参考文献 .....	250
<b>第七章 纤维的表面性质 .....</b>	<b>252</b>
第一节 纤维的摩擦性质 .....	252
一、纤维摩擦参数及其相互关系 .....	252
二、摩擦机理 .....	256
三、摩擦理论 .....	257
第二节 纤维的浸润性质 .....	261
一、概述 .....	261
二、纤维的平衡浸润性 .....	261
三、纤维的铺展浸润 .....	267
四、纤维集合体的浸润性 .....	270
第三节 纤维的粘结性 .....	272
一、粘结理论 .....	272
二、粘结中的形态作用 .....	275
三、粘结中的化学和力学作用 .....	277
一般参考书 .....	278
参考文献 .....	278
<b>第八章 纱线的几何结构 .....</b>	<b>281</b>
第一节 纱线的加捻与纤维的排列形式 .....	281
一、纱线的加捻及其表征 .....	281
二、纱中纤维的排列与密度 .....	288
三、纱中纤维的实际排列状态 .....	291
第二节 纤维在纱中的转移与分布 .....	292
一、纤维的转移与表征 .....	292
二、纤维的转移机理 .....	298
三、纤维在纱截面中的径向分布 .....	304
第三节 纱线几何结构的不匀 .....	307
一、纱线不匀的构成和影响因素 .....	307
二、纱线理论不匀 .....	308
三、纱条不匀表征中的问题 .....	309
一般参考书 .....	312
参考文献 .....	313

<b>第九章 纱线的力学性质 .....</b>	315
第一节 平行纤维束的力学性质 .....	315
一、由单纤维拉伸性能预测束纤维拉伸性质 .....	315
二、由束纤维拉伸曲线预测单纤维力学性能 .....	318
第二节 长丝纱的力学性能 .....	319
一、应力分析法 .....	319
二、能量分析法 .....	326
三、长丝纱拉伸断裂过程特征 .....	329
第三节 短纤维纱的力学性能 .....	331
一、短纤维纯纺纱的力学性质 .....	332
二、混纺纱的力学性质 .....	338
第四节 纱线的弯曲性能 .....	341
一、加捻纱线的理论弯曲刚度 .....	341
二、纱线弯曲刚度的测定方法 .....	342
一般参考书 .....	344
参考文献 .....	345
<b>第十章 织物的结构与性能 .....</b>	346
第一节 织物的类型与结构表征 .....	346
一、织物的结构分类与名称 .....	346
二、复合和层合织物 .....	347
三、常用织物的结构特征 .....	349
四、特殊织物的结构特征 .....	350
五、织物结构的作用与不均匀性 .....	351
第二节 织物的几何结构与表征 .....	353
一、机织物的几何结构 .....	354
二、针织物的几何结构 .....	358
三、非织造布几何结构 .....	361
第三节 织物的基本性能 .....	364
一、织物的基本力学性能 .....	364
二、织物的耐久性 .....	369
三、织物的易护理性能 .....	371
四、织物的其他性能 .....	371
一般参考书 .....	372
参考文献 .....	372
<b>第十一章 织物的风格 .....</b>	374
第一节 织物风格的概念 .....	374
一、风格的概念 .....	374
二、织物手感的评价方法 .....	375

第二节 织物手感的主观评定 .....	375
一、分档评分法 .....	375
二、秩位评定法 .....	375
第三节 织物手感的客观评定 .....	378
一、概述 .....	378
二、织物手感客观评定的方法 .....	379
第四节 织物的视觉风格 .....	388
一、织物的光泽与光泽感 .....	388
二、织物的形态风格——悬垂性 .....	392
三、织物风格评价的数学方法概述 .....	394
一般参考书 .....	399
参考文献 .....	400
 第十二章 织物的舒适性 .....	401
第一节 服装舒适性的概念 .....	401
一、舒适性的概念 .....	401
二、人体生理和舒适性条件 .....	402
三、服装热、湿舒适性的试验研究方法 .....	403
第二节 织物的热传递性能 .....	404
一、织物热传递的基本方式与理论 .....	404
二、织物隔热性能的测试方法与指标 .....	405
三、影响服装、织物热传递性能的因素 .....	406
四、服装热、湿传递性能的测试方法 .....	408
第三节 织物的湿传递性能 .....	408
一、织物的湿传递方式 .....	408
二、织物传湿性能的测试方法与指标 .....	408
三、影响织物湿传递性能的因素 .....	412
四、织物的动态热、湿舒适性 .....	413
第四节 织物的接触舒适性 .....	416
一、触觉舒适性与皮肤构造 .....	416
二、织物的刺痒感 .....	418
三、织物刺痒感的评价与消除 .....	420
四、触觉舒适性的其他内容 .....	423
一般参考书 .....	423
参考文献 .....	424

# 第一章 纤维的结构

纤维结构是纤维的固有特征，是纤维的本质属性。不同的纤维有其不同的物理、化学性质，其决定着纤维各自的使用特性，而产生和保持这种特性的根本原因在于纤维自身的结构。纤维结构的内涵，可以深入到微观的分子组成与形式，亦可大到纤维本身的宏观整体形貌；可以是纤维表层或表面结构与组成，也可以是纤维内部的组织结构与成分。这些结构基本单元的相互作用及排列形式是影响着纤维各项性质的内在原因。因此人们在探索纤维的基本特性，开发新型纤维材料时，对纤维结构的认识与了解变得极为重要和必要。

纤维的结构多种多样，从宏观到微观的结构层次又有多种划分。但人们较为关注的是一个定义较为模糊的结构层次，即纤维的微细结构(fine structure)。其涉及纤维分子的聚集态结构、织态结构以及组织结构的内容，主要讨论纤维中长链分子在结晶区和非结晶区中的复杂组合和排列形式以及这些结构块的形态和相互堆砌形式。

纤维微细结构的提出与讨论可以追溯到19世纪，但卓有成效的研究和结构理论的提出与验证是在20世纪的上半叶，近50年又在许多纤维结构理论和分析方法上有新的突破。尤其是在高强纤维、高性能和功能纤维、碳纤维、陶瓷纤维等结构理论上以及纤维增强体复合材料结构理论上有较大的进展，导致了这类新纤维材料的出现、发展及广泛应用。

纤维微细结构的研究，涉及许多学科和领域，是一个应用性极强，学科渗透交叉明显，具有理论导前和指导作用的基础研究。其通常采用的研究方法有光学显微术(optical microscopy)和电子显微术(electron microscopy)，包括扫描电子显微镜SEM(scanning electron microscope)和透射电子显微镜TEM(transmission electron microscope)，X射线和电子衍射法(X-ray & Electron diffraction)，红外(infra-red)、紫外(ultraviolet)、荧光(fluorescence)和喇曼光谱法(Raman spectrum)，核磁共振法(nuclear magnetic resonance)，表面分析法(surface analysis)，原子力显微镜AFM(atomic force microscope)或扫描隧道显微镜STM(scanning tunnelling microscope)等方法<sup>[1,2]</sup>。当然，也有从纤维所具有的物理和化学性能中来推测纤维结构的方法，如热分析法(thermal analysis)，动态和断裂力学法，质谱分析法(mass spectrometry)等。这些方法的应用，使人们对纤维结构有了较深刻和全面的了解。并明确了纤维分子在纤维中的堆砌排列形式及其纤维微细结构对纤维物理、化学性能的影响。

纤维结构的研究尽管有许多进展，但至今仍有一些问题的讨论是定性的或者说是不深刻的。有些问题的解释至今还没有取得统一的认识。所使用的定量分析方法，往往受到假设模型的影响，并牵涉到一个统计量的问题。应该说，人们所观察的纤维，只是一极小的部分，是否能代表纤维的本质结构，尚存在疑问。在理论上，很大的困难是纤维的微细结构不能用严格的数据模型和逻辑推理得到。目前所能做到的是实验观察或假设分析，即对纤维微细结构作一些描述，其可能是一段文字，或是一种简单的模型图来表示。但相信随着时间的推移，新方法的出现，观察到的现象的增多，人们对纤维结构的解释会越来越贴近事实，对纤维结构的认识也会越来越深刻。

## 第一节 纤维结构理论

纤维结构的差异和观察方法的不同,导致了对纤维结构的多种解释或假说,其主要是对纤维微细结构的描述与定义,并用此解释纤维的一些物理现象。发展至今,已有多种理论出现,并各具特点与适用范围。

### 一、缨状微胞理论

关于纤维的微细结构理论是从一百多年前 Nägelei 的理论中发展过来的。他认为,在淀粉及植物的细胞膜中,均由亚微观的结晶颗粒所组成。这种颗粒,他称之为微胞(micelle),如图 1-1 所示。在微胞之间,则存在一些不能确定的微胞间质。以后,随着 X 射线衍射法的出现,肯定了在纤维体中存在着这类结晶体。Meyer 和 Mark(1928)<sup>[3]</sup>等提出了一种改进的微胞学说,如图 1-2 所示,所不同的是,Meyer 详细地描述了微胞中的晶体结构。Speakman(1931)<sup>[4]</sup>对羊毛结构的讨论也提出了类似的模型,他的理论与 Nägelei 的没有很大的差别。

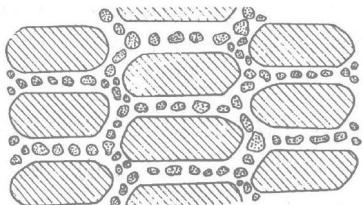


图 1-1 Nägelei 的微胞结构

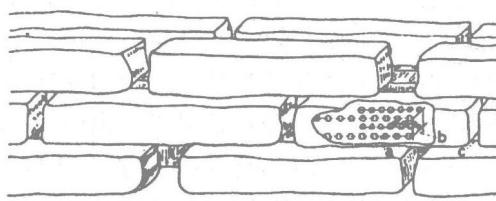


图 1-2 Meyer 的微胞结构及微胞中结晶形式

20世纪20年代末对纤维素分子的结构已有了了解,但是,关于分子的长度尚无准确的说法。1928年,Hengstenberg 和 Mark 等根据 X 射线衍射法所得结果认为,苎麻的微胞约 60 nm 长,5 nm 宽,而粘胶纤维的则为 30 nm 长,4 nm 宽。因为 30~60 nm 与其他方法所得的分子长度估计相接近,故把这个长度作为纤维素分子的长度。这就是说,大分子在一个完整的晶胞中,晶胞之间是分离的,连接是由微胞间质粘合在一起。这就是早期的微胞说(micelle theory)。

Staudinger(1932)发展了这种认识<sup>[5]</sup>,他通过对聚合物的详细测定,得出分子长度尺寸比上述微胞长度要大得多的结论。他认为,如果低相对分子质量聚合物能形成各自的结晶的话,则高相对分子质量聚合物必由一连续的,但不完善的结晶体所组成,如图 1-3 所示。并认为,

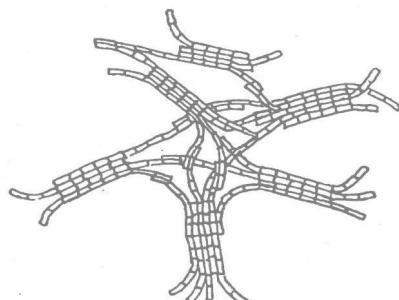


图 1-3 Staudinger 的结晶高聚物的连续结构

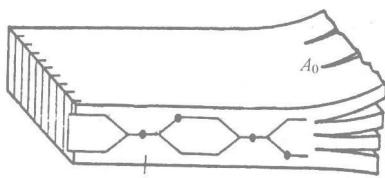
无定形高分子聚合物中,存在着由不均匀分布的分子链所组成的连续网络。Neale(1933)等也认为<sup>[6]</sup>,天然棉纤维素是由连续的单元所组成,它们之间由化学价键所键合,而不是由分离的像砖块一样的微胞单元组合而成。

在 20 世纪 30 年代中,有关争论的焦点是:第一,纤维素及其他聚合物分子的长度的问题。Meyer 认为分子是相当短的,其聚合度约为 200。而 Staudinger 则认为,在天然纤维素中,聚合度在 2 000 以上,在再生纤维素中,约 400~800,分别相当于 1 000 nm 及 200~400 nm 长度。第二是关于纤维究竟是由分离的晶体所组成,还是由连续的均匀的分子所连接而成的问题。

由于纤维分子长度比原来估计的要长得多,因此,对原来分离状的微胞学说,应该说是过时了。但微胞学说的拥护者又提出了“缨状微胞”(fringed-micelle)的理论,如图 1-4 所示。他们假设分子将通过若干个微胞,而在微胞之间则为一非结晶区,或称之为无定形区。通过这些连续的分子网络将微胞结合在一起。长链分子间的规整排列构成结晶微胞,而伸出的无规则排列的分子成为缨状须丛,故称为缨状微胞理论(fringed micelle theory)。



(a) Abitz 等 (1930) 假设



(b) Kratky (1940) 假设

图 1-4 缨状微胞结构

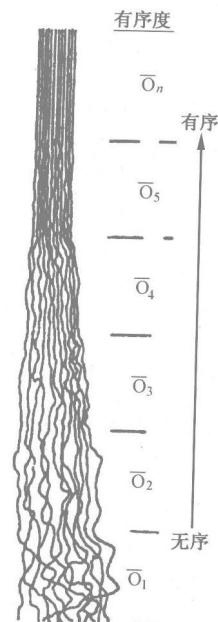
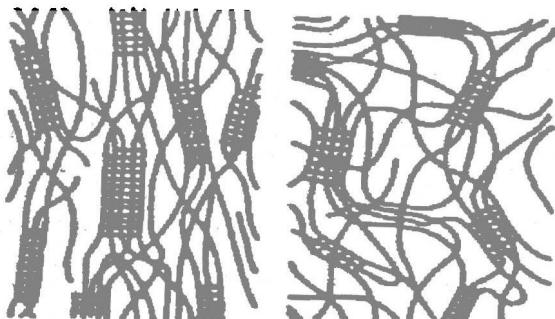
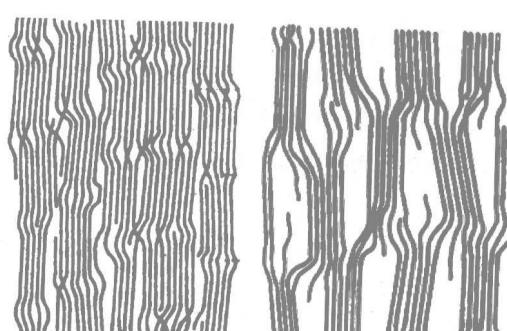


图 1-5 从结晶到无定形的分子有序度

缨状微胞结构理论,初步统一了关于微胞及连续结构之间的矛盾,形成了两种对立观点的统一。这种纤维的结构由长链分子连续地通过晶区及非晶区的新观点较普遍地被接受。但某些具体解释,还存在分歧。这有两种不同的看法,一是结晶区是由分散的结晶体所组成,在结晶区之间,由无序排列的分子链连接起来,而结晶区与非结晶区的界面是明确的。另一是 Howsmon 和 Sisson(1954)则认为<sup>[6]</sup>,在结晶区与非结晶区之间,不存在着明确的界限,但是确实存在着高序区向低序区的逐步转化,如图 1-5 所示。这两种观点的典型缨状微胞结构的画法如图 1-6(a)、(b)所示。但随后,认为结晶体是分离的砖块结构观点略占上风。



(a) 两相



(b) 有过渡

图 1-6 两种缨状微胞说的画法

20世纪40年代以来,由于电子显微镜技术的发展,可以对纤维的微细结构进行直接的观察,使得问题更为复杂化了。因为,对于不同的纤维,存在着不同的微细结构。试样制备及分离技术不同,结果也不同。

然而,在电子显微镜中,发现在许多天然和再生纤维素纤维中,存在着直径为10 nm数量级的原纤(fibril)组织。Frey-Wissling(1936)<sup>[7]</sup>认为在纤维中,还存在着一种微原纤(microfibril),即纤维状的微细组织,并认为韧皮纤维的微细结构即由这种原纤所组成。他们假设这种微细组织的宽度是40 nm。由于这些发现,对纤维的微细结构构成有了进一步的了解。

缨状微胞理论至今还是很成功的。它适合于纤维素纤维和一些化纤的结构解释。这一理论的主要依据是X射线衍射结果与纤维组织结构形态分析的吻合性。纤维的吸湿和吸收染料性,可以用非结晶区容易被其他分子渗透来加以解释;纤维浸在水中时,所产生的有限的膨胀和X射线衍射图不变的现象,可用晶区的稳定性来说明;纤维密度的不同,可以用不同的结晶区与非结晶区的比例来加以说明;纤维分子的取向度,可用结晶区及非结晶区中分子排列的整齐度来解释;纤维的各向异性,可以用纤维分子的部分取向排列以及微胞尺寸和微胞的取向排列来说明;以及纤维的机械、电学、光学特征,也可用缨状微胞说来解释。电子显微镜观察结果表明,纤维微胞有一定形状和大小,并随纤维不同而变。由于这些原因,缨状微胞说仍是纤维科学研究中一种经典和常用的理论。

然而,电子显微镜对纤维更微细原纤组织的观察及获得的结果,使缨状微胞理论在其认定的解释范围内也发现一些问题,并提出了另外一些解释。

(1) 原纤内的缨状微胞组织的说法: Frey-Wissling认为<sup>[7]</sup>, 韧皮纤维内含有原纤组织, 宽度约40 nm, 而在原纤中, 又由结晶区(约6 nm宽)与非结晶区组成, 但是这种理论在牵涉到具体尺寸时,会碰到问题。用电镜观察到的原纤,其直径为10 nm或更小一些;而用X射线衍射法测得的某些纤维的结晶区至少有5 nm宽。因此,要将一个完整的缨状微胞组织包含在一个直径只有其一倍或更小的原纤中,似乎有些困难。这个问题,只有将缨状微胞的下限尺寸与原纤的上限尺寸相配合时,才有可能。

(2) 原纤即结晶区解释: 另一种极端的考虑,即完全放弃缨状微胞的理论,而代之以原纤即结晶结构的理论。这种观察以Morgan(1954)<sup>[8]</sup>为代表,他认为将纤维结晶分成结晶区与非结晶区的证据是不足的,以聚合物的结晶过程来讲,晶核的形成点是不多的,而形成的结晶区则是较大的。从X射线广角和小角衍射试验结果来看,结构的基本单元是长的、螺旋形结晶体,其尺寸远较缨状微胞理论中的结晶区尺寸为大。这种大的结晶体,按照不同的结构排列组合起来,其间只有一些微小的缺陷和不完善点。对于这种理论,主要有两种不同意见:第一,这种原纤结晶体结构,完全否认了纤维由结晶区及非结晶区组成的两相结构理论。而这种两相结构理论,能够说明纤维的许多性能,并被普遍接受。第二,在这么大和完整的结晶区之间,用什么联接起来,在天然纤维中还可以解释,因为,纤维中还存在一些其他的物质。但在合成纤维中,只有一种结构物质存在,则在结晶区之间没有其他的物质可以把结晶区联接起来。因此,这种理论看来是有缺陷的。

(3) 原纤是晶区与非晶区的交替形式: 这种观点认为,最细小的原纤是由一段晶区和一段非晶区交替排列构成。X射线衍射分析提供了这一周期变化,成为证据。但其很难解释人造纤维加工中如何产生这种结构。而且对纤维的吸湿膨胀,原纤之间如何结合等问题,也难说清楚。

(4) 原纤是高有序排列的无定形结构: 这一观点完全不同于上述说法,以前苏联学者Kargin(1958)<sup>[9]</sup>为代表,其认为纤维素纤维是一个排列很不规整的无定形体。理由是衍射图像

有晕斑以及纤维力学性质具有无定形结构特征等。

由于以上各种理论尚不能较好地说明结构与性能以及形态尺寸等的关系,因此,Hearle (1958)<sup>[10,11]</sup>提出了缨状原纤理论(fringed-fibril theory),其目的是将明确的两相结构和单相结构理论结合起来。

## 二、缨状原纤理论

缨状原纤理论,放弃了缨状微胞理论所采用的晶区是微胞的假设。在微胞说中,认为同一分子上的不同结晶区是类似砖块结构的分离微胞所构成。而在缨状原纤理论中,则把结晶区认为是连续的缨状原纤,由许多长链分子组成。这些分子沿着本身的长度方向,在原纤的不同位置上分裂出来,有的进入无定形区,有的重新进入其他的原纤组织中,因此,晶格的缺陷和无序排列是可能发生的。这种原纤往往是曲线状的,时而劈裂成若干分支,如图 1-7 所示。

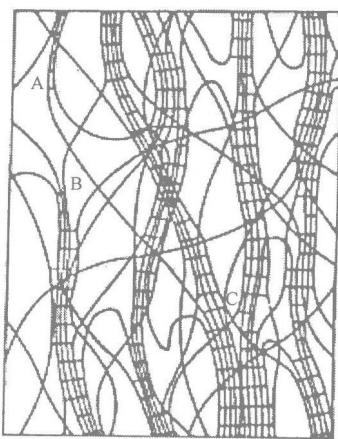


图 1-7 Hearle 的缨状原纤结构

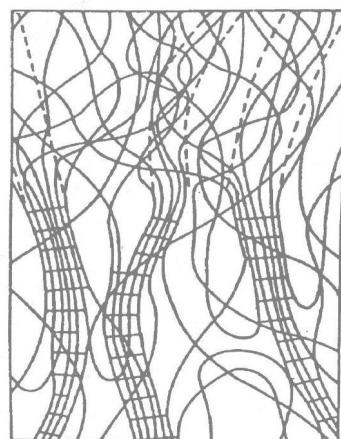


图 1-8 缨状原纤的形成过程

这种缨状原纤的形成,可以由化纤成形过程来解释。当熔体(或高分子溶液)离开喷丝板一定距离后,分子将聚集形成一些晶核,成为后续结晶发展的源。当分子的定向流动和外界的牵伸作用时,晶核会发展而形成原纤化结晶,如图 1-8 所示。但由于分子排列和运动的不规则性,在一个结晶原纤中的分子会分离出去,而进入另一原纤。在进入另一原纤结晶之前,它可以通过非结晶区。这一理论模型表明,原纤并不是一个单独的组织,它不过是许多长链分子构成的连续化结晶和非结晶区的结合。此理论与缨状微胞理论的主要区别是放弃了 Nageli 理论中提到的微胞是非常短的论点。并且认为结晶过程是一个连续的过程,这在天然纤维生长过程中同样存在。但其很难解释熔体高分子的无序排列是如何在出喷丝板时都会伸直形成原纤。

缨状微胞理论可以作为缨状原纤理论的一特殊情况,即当结晶的晶核形成多,结晶的长度非常短的时候。所以,两种理论从本质上来说,主要是一个尺寸上的区别。对这种理论的主要反对意见是结晶区的长度不可能如此长。但 Hearle 认为,一个很长的但并不完善的结晶是可能存在的。他认为,缨状原纤理论的主要特征是原纤是由长的但并不完善的结晶区所组成,而这个长的结晶区是由许多聚合物分子间较短的结晶聚集而成。在受到水解时,往往是有缺陷区先受到侵蚀而分离,此有助于分子的松弛,但结晶区仍可保持其较长的但并不完善的结构。

这种理论目前较普遍地被接受是因为它与电子显微镜观察到的一些纤维微细结构块相一致。而且又能解释诸如纤维的吸湿特性、膨胀各向异性、成形加工中的取向诱导结晶,以及与化