



高等学校试用教材

耐蚀非金属材料及应用

华南工学院等合编
陈正钧 杜玲仪 主编

化学工业出版社

TB327

2

3

高等学校试用教材

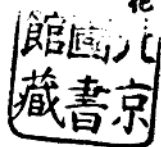
耐蚀非金属材料及应用

华南工学院等合编

陈正钧 杜玲仪 主编

BW72/25

化学工业出版社



B 141813

内 容 提 要

全书共分三篇。第一篇为耐蚀高分子材料,第二篇为耐蚀硅酸盐及其他材料。主要介绍耐蚀非金属材料的物理化学基础,力学性能和热性能等,全面、系统地阐述了材料的耐蚀性能,并介绍了各种常用的耐蚀非金属材料。第三篇着重从耐蚀非金属材料在防腐工程的应用角度,讨论了粘合的理论基础,非金属覆层,非金属整体设备以及非金属管道的安装、使用等。

高等学校试用教材
耐蚀非金属材料及应用

华南工学院等合编
陈正钧 杜玲仪 主编

责任编辑:李志清
封面设计:李玉芳

化学工业出版社出版
(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 $23 \frac{3}{4}$ 字数592千字印数1—7,170

1985年6月北京第1版1985年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3713(K-278)定价3.70元

前言

腐蚀与防护的问题已日益为各部门所重视。对于腐蚀的定义，国内外不少学者认为：所有金属和非金属受环境作用产生的恶化变质都是腐蚀。当然就目前而言，无论是对腐蚀问题的研究，还是在工程领域里所使用的材料，就其数量、腐蚀损失和科研经费来说仍以金属方面居多。然而，不得不承认，非金属材料已越来越占据重要的地位。其品种之多，数量增长之快，牵涉范围之广，都是可以同金属匹敌的。以塑料为例，从1967年至1980年世界塑料消耗量的增长率超过金属材料这一事实出发，人们估计到1983年世界塑料产量（体积）将达到钢铁产量，以后还要超过。图0-1，表0-1为世界上重要材料的增长对照。

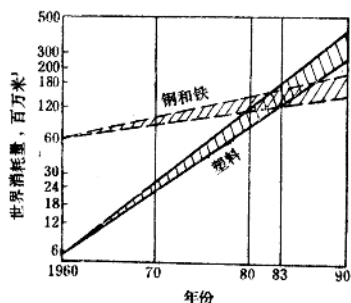


图 0-1 主要塑料与钢和铁的世界消耗量对照图

但是，也不能不看到，非金属材料较普遍地应用在工业上的历史还不很长，以塑料应用到化学工业上作结构材料来说，最早也只能追溯到三十年代。而非金属材料腐蚀机理的研究，综合物理机械性能的提高，施工技术的改进，则还处于初期发展的阶段。

正因如此，就需要更多人去从事这方面的工作，特别是理论方面的研究。高等院校腐蚀与防护专业应肩负这样的重任，应像对待金属问题一样，对学生讲授非金属材料的腐蚀机理、材料性能以及应用技术等。编写本教材

的目的旨在从材料的结构去阐述非金属材料的主要物理机械性能和腐蚀行为，并试图从施工原理去指导应用。

表 0-1 世界上重要材料的增长（按体积计，百万米³）

年 份	塑 料	钢	铝	铜	锌
1966	14.2	60	2.9	0.6	0.6
1970	27.8	72	4.2	0.7	0.7
1975	43.0				
1980	87.0	115	11.9	1.0	1.0
1985	205.0	145	20.0	1.1	1.2
1990	365.0	179	33.0	1.5	1.5
2000	1480.0	287	93.0	2.2	2.1

全书共分三篇。第一篇是耐蚀高分子材料，共五章。在简要讲述高分子材料物理化学基础上，系统介绍了高分子材料的力学性能、热性能和耐腐蚀性能。在腐蚀介质中使用的高分子材料，除要满足一定的力学性能和热性能外，最主要的是要满足耐蚀的条件，故本篇所详细讨论的高分子材料的耐腐蚀性乃是本教材区别于一般高分子物理教材的特点之一。另外，还介绍了各种常用的耐蚀高分子材料。第二篇是耐蚀硅酸盐材料及其他，共三章，重点讲述

了硅酸盐材料的结构、性能，并较广泛地介绍了许多常用的耐蚀硅酸盐及其他材料。第三篇是非金属防腐工艺学，共四章，以粘合理论及表面性质为基础进而分别介绍了覆盖层保护技术、整体设备及管道安装使用等。

本书前言由华南工学院陈正钧、杜玲仪编写；第一章由南京化工学院于景范编写；第二章至第四章由原在北京化工学院工作的周卫华编写；第五章由华南工学院杜玲仪编写；第六章和第七章第1、3节由华东化工学院吴志英编写；第七章第2、4、5、6节和第八章由南京化工学院顾雷英编写；第九章至第十二章由华南工学院陈正钧编写。主编为陈正钧、杜玲仪。

南京化学工业公司杨永炎、天津大学李治崇担任主审。

参加本书审稿会议的除上述编、审者外，还有化工部教育司、北京化工学院、天津大学、南京化工学院、华东化工学院、浙江工学院、四川化工学院、华南工学院以及化工出版社的有关同志。原在华南工学院工作的陈明亦曾编写过第九、十章的初稿。在此，谨向他们表示衷心的感谢。

鉴于本书所涉及的题材是一个新兴的学科领域，从章节设置到内容安排均还值得探讨，限于编者水平、缺点错误在所难免，望读者批评指正。

编者 1983年12月

目 录

前 言

第一篇 耐蚀高分子材料

第一章 高分子化学物理基础	1
第一节 高分子化合物	1
一、基本概念	1
二、聚合物的命名	2
三、聚合物的分类	3
四、聚合物的分子量及其分布	3
第二节 加聚反应	5
一、加聚反应的特点与分类	5
二、自由基型加聚反应	6
三、离子型聚合与定向聚合	14
四、共聚合反应	18
五、聚合反应的实施方法	24
第三节 缩聚反应	26
一、线型缩聚反应	26
二、体型缩聚反应	29
第四节 聚合物的结构	32
一、大分子链的结构	33
二、大分子链的柔顺性	36
三、聚合物的聚集态结构	38
四、链间作用力及其影响	41
第五节 聚合物的力学状态及其转变	42
一、无定形聚合物的力学状态及其转变	42
二、玻璃化转变	43
三、结晶聚合物的力学状态及其转变	45
四、结晶聚合物的熔点	46
五、体型聚合物的力学状态及其转变	47
第六节 聚合物的高弹性、粘流性和粘弹性	47
一、聚合物的高弹性	47
二、聚合物的粘流性	49
三、聚合物的粘弹性	53
主要参考资料	57
第二章 耐蚀高分子材料的力学性能	58

第一节 高分子材料的力学特性	58
第二节 应力-应变	58
一、拉伸过程与力学性能	58
二、断裂形态	60
第三节 强度理论	61
一、高分子材料的断裂与强度理论	61
二、结构的不均一性和实际强度	63
第四节 影响抗拉强度的因素	65
一、高聚物的结构对抗拉强度的影响	65
二、温度的影响	69
三、增塑剂的影响	72
四、玻璃纤维填料对强度的影响	72
第五节 长期强度	75
一、拉伸速度与抗拉强度	75
二、长期强度	76
第六节 冲击强度	79
一、冲击强度的测定	79
二、缺口的影响(刻痕效应)	81
三、高聚物结构对冲击强度的影响	81
四、改善冲击强度的方法	83
第七节 其他力学性能	86
一、疲劳	86
二、硬度	88
三、摩擦与磨损	88
主要参考资料	92
第三章 高分子材料的耐腐蚀性能	93
第一节 高分子材料的耐腐蚀类型	93
第二节 介质的渗透扩散作用	94
一、介质在聚合物内的渗透扩散	95
二、影响渗透性能的因素	99
三、渗透速度与衬里	106
第三节 溶胀和溶解	111
一、高聚物的溶解过程	111
二、高分子材料的耐溶剂性	114
三、影响高分子材料耐溶剂性的因素	121
第四节 介质与大分子进行化学反应引起的腐蚀	121
一、氧化反应	122
二、水解与其他介质的裂解作用	126
三、取代基的反应	131
四、交联反应	132

五、影响大分子化学反应能力的因素	133
第五节 动态条件下的耐腐蚀性能	137
一、介质的流动速度对腐蚀性能的影响	137
二、温度梯度对腐蚀性能的影响	137
三、应力作用下的浸渍增重	137
四、介质中的蠕变	139
五、交变应力下的耐腐蚀性	141
第六节 环境应力开裂	142
一、环境应力开裂现象	142
二、环境应力开裂机理	142
三、影响环境应力开裂的因素	144
第七节 耐候性与耐辐射性	146
一、耐候性	146
二、耐辐射性	149
第八节 腐蚀试验	151
一、静态浸渍试验	151
二、浸渍前后试样力学性能的测定	152
三、介质中的蠕变试验	152
四、介质中的应力松弛试验	153
五、环境应力开裂试验的其他方法	156
主要参考资料	157
第四章 高分子材料的热性能	158
第一节 高分子材料的膨胀与导热性能	158
一、线膨胀系数	158
二、导热性能	159
第二节 高分子材料的耐热性	160
一、耐热性与形变的关系	160
二、结构对耐热性的影响	161
三、耐热性与使用温度	162
四、改善材料耐热性的方法	163
第三节 耐低温性	167
第四节 高分子材料的热稳定性	168
第五节 塑料的难燃性	171
主要参考资料	173
第五章 耐腐蚀高分子材料	174
第一节 常用树脂	174
一、酚醛树脂	174
二、环氧树脂	178
三、不饱和聚酯	183
四、呋喃树脂	185

五、复合树脂	186
第二节 常用塑料	188
一、聚氯乙烯	188
二、聚丙烯	190
三、聚乙烯	192
四、氟塑料	194
五、氯化聚醚	196
六、聚苯硫醚	197
第三节 橡胶	198
一、天然橡胶	198
二、氯化橡胶	199
三、氯丁橡胶	199
四、氯磺化聚乙烯橡胶	199
五、丁苯橡胶	200
六、丁腈橡胶	200
主要参考资料	200

第二篇 耐蚀硅酸盐材料及其他

第六章 硅酸盐材料的基础知识	201
第一节 硅酸盐的聚集状态	201
一、硅酸盐的晶体状态	201
二、硅酸盐的玻璃体状态	203
三、硅酸盐的胶体状态	205
第二节 硅酸盐材料的一般特性	206
一、物理机械性能	206
二、硅酸盐材料的耐蚀性能	206
第三节 硅酸盐材料的特性指标及测试方法	208
一、粘附性	208
二、孔隙度与吸水率	208
三、不渗透性	209
四、热稳定性	209
五、化学稳定性(耐蚀性)	209
主要参考资料	210
第七章 耐蚀硅酸盐材料	211
第一节 天然耐蚀硅酸盐材料	211
一、花岗岩	211
二、石英岩	212
三、安山岩	212
四、文石	212
五、石棉	212

第二节 铸石	213
一、铸石的应用	213
二、铸石的生产工艺	214
三、铸石的化学组成及物理化学性质	214
第三节 化工陶瓷	216
一、陶瓷的分类与化工陶瓷的组成和构造	216
二、化工陶瓷的性能	217
三、化工陶瓷的安装与使用	217
四、高铝陶瓷和氮化硅陶瓷简介	218
第四节 玻璃	220
一、玻璃的主要原料及其对玻璃性质的影响	220
二、化工玻璃的种类及性能	221
三、玻璃衬里(钢衬玻璃)	224
四、微晶玻璃简介	226
五、化工玻璃产品介绍	226
第五节 化工搪瓷	227
一、瓷釉层及其在钢铁表面上的搪烧	228
二、化工搪瓷设备的性能	230
三、化工搪瓷设备的维护与修补	231
四、化工搪瓷产品	232
第六节 水玻璃耐酸胶凝材料	233
一、水玻璃耐酸胶凝材料的凝结硬化过程	233
二、水玻璃耐酸胶凝材料的原料	234
三、水玻璃耐酸胶凝材料制品的酸化处理	239
四、水玻璃耐酸胶凝材料的性能	239
五、水玻璃耐酸胶凝材料的应用	240
主要参考资料	241
第八章 其它耐蚀材料	242
第一节 不透性石墨	242
一、石墨的结构和性能	242
二、不透性石墨的种类	245
三、不透性石墨的性能	248
第二节 以硫磺为胶结剂的耐蚀材料	249
一、硫磺胶结材料的主要成分	250
二、硫磺胶结材料的配制和硬化	251
三、硫磺胶结材料的性能	252
主要参考资料	253

第三篇 非金属防腐工艺学

第九章 粘合及其在防腐上的应用	254
-----------------	-----

第一节 粘合的基本概念	254
一、粘合的特点	254
二、胶粘剂的分类	255
第二节 粘合的基本理论	256
一、粘接面的结构及其破坏类型	256
二、胶粘剂对被粘物表面的浸润	257
三、粘附机理	259
第三节 影响粘合性能的因素	263
一、胶粘剂和粘接界面的性质	263
二、被粘物表面的特性	266
三、粘合工艺因素	268
第四节 被粘物表面的处理	271
一、钢铁表面的处理	271
二、塑料表面的处理	278
三、水泥表面的处理	280
主要参考资料	281
第十章 耐蚀非金属材料覆盖层	282
第一节 涂料覆盖层	282
一、涂料在防腐工程上的应用	282
二、涂层的保护机理和涂层的破坏	282
三、涂料的组成及各成分的作用	285
四、常用的树脂类及橡胶类防腐蚀涂料	290
五、几种有特殊性能的防腐蚀涂料	291
六、涂料的合理选用	296
第二节 玻璃钢衬里	296
一、玻璃钢衬里层的结构	296
二、玻璃钢衬里的破坏形式	297
三、玻璃钢衬里用材和施工的基本原则	299
第三节 橡胶衬里	303
一、橡胶衬里技术的发展及衬里的性能	303
二、橡胶衬里工序	305
三、橡胶衬里施工技术要点	305
四、橡胶衬里技术的提高	308
第四节 砖板衬里	309
一、砖板衬里的一般问题	309
二、砖板衬里的基本结构和衬里材料	310
三、砖板衬里的技术要点	312
四、膨胀胶泥和预应力衬里技术	316
主要参考资料	317
第十一章 耐蚀非金属材料整体设备	319

第一节 非金属整体设备概述.....	319
一、非金属整体设备的分类.....	319
二、对非金属整体设备的基本要求.....	320
第二节 硬聚氯乙烯塑料设备.....	320
一、硬聚氯乙烯设备结构.....	320
二、硬聚氯乙烯塑料设备的制作.....	322
三、硬聚氯乙烯塑料设备的外部加强.....	335
第三节 玻璃钢整体设备.....	336
一、玻璃钢整体设备的层间结构.....	336
二、玻璃钢整体设备的制作.....	337
第四节 不透性石墨设备.....	348
一、不透性石墨热交换器简介.....	348
二、不透性石墨设备的制作.....	352
主要参考资料.....	355
第十二章 耐蚀非金属管道的安装与使用	356
第一节 概述.....	356
一、耐蚀非金属管道的分类及其主要形式.....	356
二、耐蚀非金属管道常见的破坏原因.....	357
第二节 管路的热胀冷缩及其补偿.....	358
一、管路热胀冷缩的应力分析.....	358
二、温度补偿装置.....	360
第三节 管道的连接.....	361
一、热焊对接.....	361
二、包缠对接.....	362
三、承插式连接.....	362
四、套管连接.....	363
五、法兰连接.....	363
六、螺纹连接.....	365
七、粘合连接.....	365
第四节 管道的支撑和固定.....	365
一、非金属管道支撑的要点和结构.....	365
二、管道支架跨距的计算.....	367
主要参考资料.....	368

第一篇 耐蚀高分子材料

第一章 高分子化学物理基础

第一节 高分子化合物

一、基本概念

高分子化合物一般是指分子量很大的一类化合物，它又可分为无机高分子化合物和有机高分子化合物。本章只研究有机高分子化合物。

低分子化合物和高分子化合物之间并无严格界限，通常把分子量低于1000或1500的化合物称为低分子化合物；分子量在10000以上的称为高分子化合物；介于其间的是分子量中等的化合物。高分子化合物的分子量虽然高达 $10^4 \sim 10^6$ ，构成的原子数可达 $10^3 \sim 10^5$ ，但一个大分子往往可以由许多结构简单的结构单元通过共价键重复连接而成。例如聚乙烯分子就是由许多乙烯结构单元重复连接而成的：



上面 $\sim\sim\sim$ 指的是碳链骨架，简化上式常可写为：



这就是聚乙烯的结构式。由于端基只占大分子中很小一部分，故可略去不计。其中 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 是重复结构单元（简称结构单元）。由重复结构单元连接成的线形大分子，象一条链子，可以很长。因此有时又将重复单元称做链节。

高分子化合物通常又称做聚合物，二词常常混用。聚合物是指由许多大分子所组成的物质。如组成大分子的重复单元数很多，增加或减少几个单元并不显著影响其物理性质，则一般称该聚合物为高聚物。如组成该大分子的结构单元数较少，增加或减少几个单元对其物理性质有显著影响的聚合物，则称为低聚物。应注意，从广义上说，聚合物是总的名称，既包括低聚物，也包括高聚物。高分子化合物中很大一部分是聚合物，但也有一些高分子化合物不是由重复单元连接而成，仅仅是分子量很高的物质，不能称为聚合物。但有时也混用。

通常还把能够形成聚合物的低分子物质叫做单体。聚乙烯结构单元和乙烯单体相比，除了电子结构改变以外，原子相同，这种单元又可称做单体单元。对聚乙烯一类聚合物，结构单元、重复单元、单体单元都是相同的。上式中括号表示重复连接的意思， n 表示重复连接数，又称为聚合度。重复单元的结构式可以代表高分子的结构。聚合度是衡量高分子大小的一个指标。

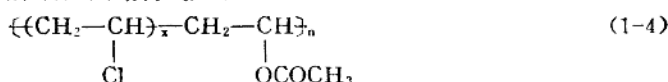
从上式(1-2)很易看出，聚合物的分子量 M 是重复单元分子量 M_0 与聚合度 DP （或重复单元数 n ）的乘积。

$$M = DP \cdot M_0 \quad (1-3)$$

例如常用的聚氯乙烯分子量为5~15万，其重复单元分子量为62.5，由此可算得平均聚

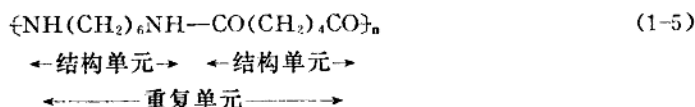
合度为800~2400,也就是说,一个聚氯乙烯分子是由800~2400个氯乙烯单体构成。

聚合物是由一种或几种单体通过聚合反应来合成的。我们把由一种单体合成的聚合物叫均聚物,由二种或二种以上的单体共同聚合而成的聚合物叫共聚物。前者如聚乙烯、聚氯乙烯。后者如氯乙烯-醋酸乙烯共聚物,其结构式如下:



大部分共聚物中的单体单元往往是无规则排列的,很难指出正确的重复单元,式(1-4)只能代表大致的结构。

又如尼龙-66有另一类特征的结构式:



式(1-5)的重复单元由 $-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}-$ 和 $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$ 两种结构单元构成。它们比其单体己二胺和己二酸要少一些原子,这是因为在聚合反应时失去了一个分子水的结果。这种结构单元不宜再称做单体单元。

有些书刊,将上类聚合物的两种结构单元的数目称做聚合度(DP)。这样,式(1-5)的聚合度将是重复单元数的二倍,即 $\text{DP}=2n$ 。

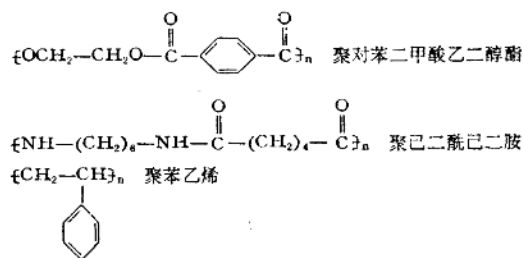
二、聚合物的命名

当前对聚合物的命名很不一致,有时一种聚合物有几种名称。虽然国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)曾提出以结构为基础的系统命名法,但至今还没被广泛采用。

下面仅就常见的以聚合物的化学结构和起始原料为基础的命名作一介绍。

1. 以聚合物的化学结构命名

这种命名方法是以聚合物链节的化学组成和结构来命名的。可以有两种方式:一是通常采用的按其结构特点来命名;二是按有机化合物的系统命名法来命名。前一种命名法是要指出链中的特征基团,如聚酯、聚酰胺、聚烯烃等等。



如按有机化合物系统命名方法,则上述三例分别称为聚氧乙撑氧对苯二甲酰、聚亚胺六甲撑亚胺己二酰、聚苯基乙撑。

前种方法较为直观,后者较正规,但都较为繁琐。

2. 以聚合物的原料单体命名

这种命名法实际上是以聚合物的链节所含单体结构单元的名称来命名,即在所用单体名称之前冠以“聚”字。如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯。也有些聚合物并不

具体命名,而直接称为 $\times\times$ 树脂。如酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂、聚氨酯等等。这种命名十分简单,但缺点是容易混淆。因为同一种高聚物可用不同原料制造,如按此法命名,其名称可有很多个。

3. 聚合物的商品名及表示符号

聚合物还有许多常见的商品名称及表示符号,应注意,同一种聚合物的产品在不同国家,或在同一个国家里的不同厂家和研制单位的习惯名称有时也是不一样的。如我国常把由己内酰胺或 ω -氨基己酸制备的聚合物称为锦纶、尼龙6等等。

聚合物名称的缩写符号多以英文名称缩写字头表示,如PE为聚乙烯、PP为聚丙烯、PVC为聚氯乙烯、PS为聚苯乙烯、EVA为聚乙烯-醋酸乙烯酯、PTFE为聚四氟乙烯、ABS为聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯等等。

三、聚合物的分类

随着高分子科学的发展,聚合物的品种日益繁多,并仍在迅速地增加,其分类方法也不少,现仅将几种常见的分类方法简介如下:

1. 按聚合物的主链结构分类

根据聚合物的主链结构,把聚合物分成碳链、杂链、元素有机化合物三类。

(1) 碳链聚合物 这类聚合物的特点是其大分子主链完全由碳原子组成。绝大部分烯类和二烯类聚合物都属于这一类,如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚丁二烯等。

(2) 杂链聚合物 这类聚合物的大分子主链是由多种原子,即除了碳原子外,还含有氧、氮、硫等杂原子,如聚醚、聚酯、聚酰胺、聚胺酯、聚脲、聚硫橡胶等等。应注意,酚醛树脂主链中除碳原子外,还含有芳香环,虽然不含有杂原子,但通常仍将它归入这一类。

(3) 元素有机聚合物 这类聚合物的大分子主链中没有碳原子,主链由硅、铝、硼和氧、氮、硫、磷等原子组成,但其侧基则由有机基团组成,如甲基、乙基、乙烯基、芳香基等。

2. 按聚合物的性能和用途分类

据此可将聚合物分为塑料、橡胶和纤维三大类。

(1) 塑料 它是以合成树脂为主,再加入(或不加入)各种助剂和填料,组成一种可塑制成型的材料。塑料的弹性模量约在 $10^2 \sim 10^3$ 公斤/厘米²之间。其粘度、延展性和弹性模量等均与温度有关。根据塑料受热行为的差异,又可把塑料分为热塑性塑料和热固性塑料,前者受热时软化或熔化,冷却后定型,这一过程可以反复进行。如聚乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯等都属这一类;而后者经加工成型后,再受热也不软化,也不熔融,如酚醛塑料、脲醛塑料均属这一类。

(2) 橡胶 它是具有可逆形变的高弹性聚合物材料。在室温受力时形变很大(可达1000%);外力除去后,能迅速回复原状。弹性模量小,约为 $1 \sim 10$ 公斤/厘米²。常用的橡胶有异戊橡胶(天然橡胶)、丁苯橡胶、顺丁橡胶、硅橡胶等。

(3) 纤维 它是一种纤细而柔韧的织状物材料。弹性模量较大,约为 $10^4 \sim 10^5$ 公斤/厘米²,受力后形变较小,在较宽的温度范围内($-50 \sim +150^\circ\text{C}$),机械性能变化不大。常用的合成纤维有尼龙、涤纶、腈纶、维尼纶等。

四、聚合物的分子量及其分布

低分子化合物都有一个固定的分子量,但聚合物则不同,它是一个分子量不等的同系聚

合物的混合物。如通常分子量为10万的聚氯乙烯，可以由分子量为2万到20万的大小不同分子量的聚氯乙烯混合而成。因此，聚合物的分子量具有多分散性。通常所说的分子量是用某种方法统计的平均值。因此，用不同的统计平均方法所得的平均分子量也就不一样。

聚合物的平均分子量有下列几种表示方法：

1. 数均分子量

数均分子量 $\overline{M}_n$ 是按照分子数分布函数 $N(M)$ 的统计平均分子量。如用冰点降低、沸点升高、渗透压、蒸气压降低等方法测定的分子量都是数均分子量。 $\overline{M}_n$ 等于每种分子的分子量乘其分子分数的总和，即：

$$\overline{M}_n = \sum N_i M_i = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{W}{\sum n_i} \quad (1-6)$$

式中 N_i ——分子量为 M_i 的分子占有的分子分数 $\left(N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}\right)$ ；

n_i ——分子量为 M_i 的分子数目；

W ——全部分子的总重量；

i ——其值可从 $1 \sim \infty$ 。

2. 重均分子量

重均分子量 $\overline{M}_w$ 是按照重量分布函数 $W(M)$ 的统计平均分子量。用光散射法测定的分子量是重均分子量。 $\overline{M}_w$ 值等于每种分子的分子量乘其重量分数的总和。即：

$$\overline{M}_w = \sum W_i M_i = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (1-7)$$

式中 W_i ——是分子量为 M_i 的分子占有的重量分数 $\left(W_i = \frac{W_i}{\sum W_i} = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i}\right)$ ；

n_i ——分子量为 M_i 的分子数目；

i ——其值可从 $1 \sim \infty$ 。

现以下例说明上述两种平均分子量的具体求算。假定一种高聚物有三百个大分子，其中的一百个大分子的分子量是一万，还有一百个大分子的分子量是十万，剩下的一百个大分子的分子量是一百万，则其平均分子量为：

$$\begin{aligned} \overline{M}_n &= \frac{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6}{100 + 100 + 100} \\ &= \frac{(1 + 10 + 100)10^4}{300} \\ &= 3.7 \times 10^5 \\ \overline{M}_w &= \frac{100(10^4)^2 + 100(10^5)^2 + 100(10^6)^2}{100 \times 10^4 + 100 \times 10^5 + 100 \times 10^6} \\ &= \frac{100(10^8)(1 + 10^2 + 10^4)}{100(10^4)(1 + 10 + 100)} \\ &= 9.1 \times 10^5 \end{aligned}$$

从上面计算可见：高聚物中的低分子量级分对 $\overline{M}_n$ 的影响较大，高分子量级分对 $\overline{M}_w$ 的影响较大，只有当高聚物的分子量完全均匀时，它们才能相等，即 $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ 。对分子量不均匀的高聚物，一般 $\overline{M}_w > \overline{M}_n$ 。通常采用 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 的大小表示分子量分布的宽度。典型高聚物的 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 值在1.5~2.0到20~50范围内。

如果两个高聚物的平均分子量相等，由于分子量相等的各部分所占的比例不同，则分子量分布就可能不同。

图1-1是典型的分子量分布曲线。从图中可以看到，数均分子量是处在重量分布曲线顶峰附近，近于最可几的分子量。

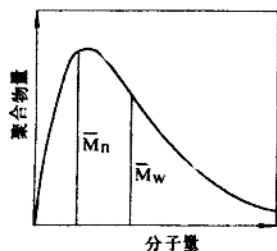


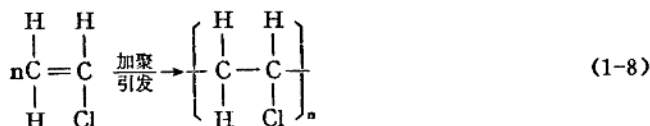
图 1-1 分子量分布

第二节 加聚反应

一、加聚反应的特点与分类

加聚反应是指含有一个或多个双键的低分子化合物（如乙烯、丙烯、丁二烯等），借助于双键打开，自身加成，并在分子间生成新的共价键，最后得到大分子的过程。

例如，氯乙烯在一定的条件下（有引发剂时）能打开双键，生成聚氯乙烯。



在加聚反应中，绝大多数是连锁聚合反应，较少的是逐步聚合反应。

连锁聚合反应的特征是：反应一经开始，反应速度极快，瞬时完成。延长反应时间，不能提高反应产物分子量，只能提高转化率（如图1-2和图1-3所示）。

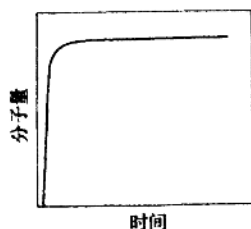


图 1-2 聚合物的分子量与反应时间的关系

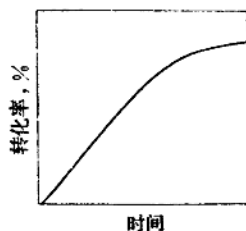


图 1-3 单体转化率与反应时间的关系

从反应机理方面来说，有机反应不外乎有两种：

一是自由基型反应，在这一反应中，共价键断裂为均裂，即X与Y之间的共用电子对均匀分开：



这个带有未成对电子的原子或原子团叫做自由基。

另一个是离子型反应，在这个反应中，共价键的断裂方式是异裂，即X与Y之间的电子对，仅归于其中的一个原子或原子团，如X变为负离子，则Y变为正离子。