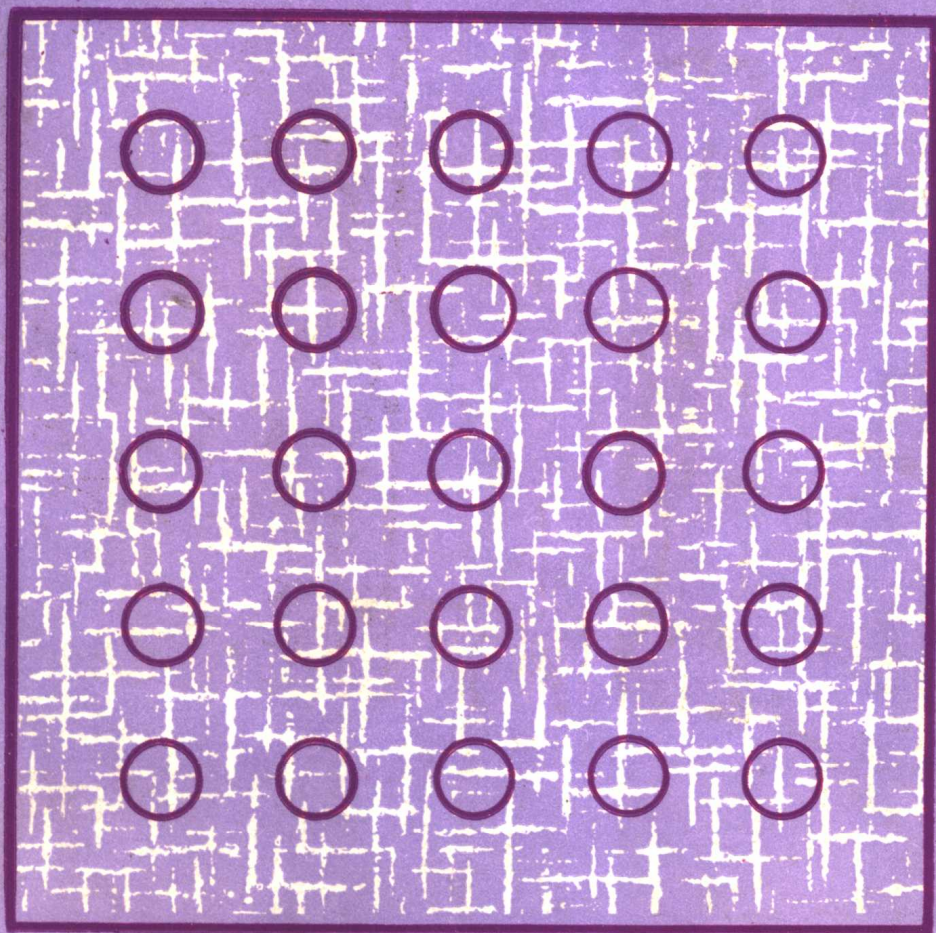


《复合材料科学与工程》之一

复合材料基体与界面

赵玉庭 姚希曾 编著



华东化工学院出版社

《复合材料科学与工程》之一

复合材料基体与界面

赵玉庭 姚希曾 编著



华东化工学院出版社

内 容 提 要

《复合材料基体与界面》是在高分子化学、高分子物理基础上进一步论述复合材料中由于聚合物基体不同、增强基的不同以及它们之间粘结界面的不同而对复合材料性能的重大影响。本书从聚合物结构出发,论述了不饱和聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、其他类型的热固性树脂及热塑性聚合物等的性能,以及它们与不同增强基组成的复合材料中的粘结性能,界面状态对复合材料性能的影响。从基本原理出发、密切结合目前常用的各类复合材料进行剖析论述,还结合介绍了编者在复合材料方面的研究成果和国外新成果。

本书可作高等院校复合材料专业教材,也可供从事复合材料研究与应用的科技人员参考。

责任编辑 沈瑞祥

责任校对 金慧娟

复 合 材 料 基 体 与 界 面

Fuhe Cailiao Jiti yu Jiemian

赵玉庭 姚希曾 编著

华东化工学院出版社出版

(上海市梅陇路130号)

新华书店上海发行所发行

常熟市第四印刷厂印刷

开本787×1092 1/16 印张16 字数395千字

1991年4月第1版 1991年4月第1次印刷

印数1-3000册

ISBN 7-5628-0134-7/TQ·16 定价: 4.20元

前 言

随着科学技术的进步，对材料性能的要求也日趋苛刻。复合材料既有取长补短、综合各类材料优良特性的特点，又有可设计性和易加工性的特点。它适应了这方面的要求，并已在农业、工业、国防和科技等各领域得到了迅速的发展和广泛的应用。

复合材料中主要有聚合物基复合材料、金属基复合材料和无机非金属基复合材料三个大类。就我国目前工业水平来讲主要还是以聚合物基复合材料为主，且使用的增强材料也是以玻璃纤维为主，至于碳纤维和其他特种纤维则为数不多。为此：结合上述实际，我们编写了《复合材料基体与界面》一书，以供复合材料专业学生和有关从事复合材料研究和生产的技术人员学习和参考。

本书内容，力求结合国情，理论联系实际，并反映国内外先进经验和技術；在文字叙述上也力求深入浅出，便于自学。但编者上述这些主观努力，是否能符合读者的客观要求，尚有待于读者日后评议。复合材料是一门基础与应用相关的学科，且涉及面较广，包括化学、化工、电子、物理等多门学科。限于编者水平，难以达到满意的要求，书中错误和不妥之处在所难免，恳请广大读者指正。

本书的编写分工为：赵玉庭副教授编写绪论，第1章4，5节，第7章1，2，3，4节，第8，11章。姚希曾副教授编写第1章1，2，3节，第2，3，4，5，6章，第7章5，6节，第9，10章。

本书在编写过程中参照了《合成树脂》、《玻璃钢工艺学》等有关著作和文献资料，在此特向各书编作者深致谢意。

编 者

17AG73/07

目 录

0 绪论	(1)
0.1 复合材料的发展简史及其在国民经济中的作用.....	(1)
0.2 复合材料的定义及分类.....	(2)
0.3 复合材料的特点和性能.....	(2)
0.4 复合材料的应用及展望.....	(4)
1 聚合物结构与性能	(6)
1.1 高分子化合物的化学结构与几何形状.....	(6)
1.2 高分子化合物的多分散性与分子量.....	(8)
1.3 高分子化合物的物理状态.....	(11)
1.4 热固性树脂的基本性能.....	(17)
1.5 热塑性树脂的基本性能.....	(22)
2 不饱和聚酯树脂	(25)
2.1 不饱和聚酯树脂的合成.....	(25)
2.2 不饱和聚酯树脂的固化.....	(32)
2.3 不饱和聚酯树脂的增粘特性.....	(46)
2.4 其他类型的不饱和聚酯树脂.....	(47)
3 环氧树脂	(55)
3.1 概 述.....	(55)
3.2 缩水甘油醚类环氧树脂.....	(57)
3.3 缩水甘油酯类环氧树脂.....	(60)
3.4 缩水甘油胺类环氧树脂.....	(62)
3.5 脂环族环氧树脂.....	(63)
3.6 脂肪族环氧树脂.....	(64)
3.7 含其他元素的环氧树脂.....	(66)
3.8 环氧树脂通过逐步聚合反应的固化过程.....	(67)
3.9 环氧树脂通过离子型聚合反应的固化过程.....	(83)
3.10 环氧树脂通过其他反应的固化过程.....	(88)
3.11 环氧树脂的固化程度和一些常用固化剂体系的特性.....	(88)
3.12 环氧树脂稀释剂、增韧剂.....	(90)
4 酚醛树脂	(96)
4.1 酚醛树脂的合成原理.....	(96)

4.2	热固性一阶酚醛树脂的合成原理	(97)
4.3	热塑性酚醛树脂的合成原理	(98)
4.4	酚醛树脂的合成	(100)
4.5	酚醛树脂的固化	(102)
4.6	酚醛树脂的改性	(111)
5	其他类型的热固性树脂	(123)
5.1	脲醛树脂	(123)
5.2	三聚氰胺甲醛树脂	(130)
5.3	呋喃树脂	(134)
5.4	1,2-聚丁二烯树脂	(139)
5.5	丁苯树脂	(143)
5.6	有机硅树脂	(145)
6	热塑性聚合物	(153)
6.1	聚乙烯	(153)
6.2	聚丙烯	(153)
6.3	聚酰胺	(155)
6.4	聚对苯二甲酸乙二醇酯(涤纶)	(158)
6.5	聚氯乙烯	(160)
7	增强材料及表面处理	(163)
7.1	概述	(163)
7.2	玻璃纤维	(163)
7.3	玻璃纤维及其织物的表面处理	(172)
7.4	碳纤维	(186)
7.5	其他纤维	(193)
7.6	填料	(197)
8	复合材料粘结与界面	(201)
8.1	概述	(201)
8.2	粘结理论	(201)
8.3	聚合物与粘结	(205)
8.4	复合材料的界面	(210)
9	混杂纤维增强复合材料	(213)
9.1	混杂的技术及形式	(213)
9.2	混杂纤维增强复合材料的性能	(214)
9.3	纤维的混杂铺层方式与性能的关系	(217)
10	金属基复合材料	(218)
10.1	概述	(218)

10.2	金属基复合材料用纤维	(220)
10.3	金属基复合材料的制法及其特点	(222)
10.4	金属基复合材料的界面	(224)
11	复合材料的基本性能	(227)
11.1	概述	(227)
11.2	复合材料的力学性能	(228)
11.3	复合材料的热性能	(232)
11.4	复合材料的电性能	(234)
11.5	复合材料的光学性能	(237)
11.6	复合材料的耐腐蚀性能	(241)

0 绪 论

0.1 复合材料的发展简史及其在国民经济中的作用

人类为了谋求生存和进步，企求理想材料制成新工具的愿望总是随着历史的发展不断探索不断前进的。因此，人类发展的历史就和材料发展的历史息息相关，历史学家也把人类的发展史按石器时代、陶器时代、青铜器时代、铁器时代来划分。研究人类历史的人们都可以清楚地看到，人类历史上各方面的进步是与新材料的创造、出现和应用分不开的。

材料一般可分为无机材料（包括水泥、砖瓦、陶瓷、玻璃等）、金属材料、高分子聚合物材料（包括塑料、橡胶、涂料、合成纤维等）及复合材料四大类。

从泛义来讲复合材料的范围极广，其发展和应用可追溯到人们使用草杆粘土、纸筋石灰材料的时代，但复合材料作为一门学科、一种新兴的材料工业，直到本世纪40年代初才出现。现代科学技术的发展已进入一个各种材料综合使用的新阶段。有人预测21世纪将是复合材料的新时代。

材料科学家们认为：就世界范围而论，从1940年开始到1960年，这20年是玻璃纤维增强塑料（GFRP）的时代，可称为复合材料发展的第一代。而60年代开始到现在是玻璃纤维增强塑料（我国简称为玻璃钢）的成熟和完善时期。在这一时期中，同时出现了硼纤维增强塑料（BFRP）和碳纤维增强塑料（CFRP）。到了70年代是Kevlar纤维增强塑料（KFRP）、碳化硅纤维增强塑料（SFRP）和氧化铝金属纤维增强塑料（AFRP）以及它们各自的金属基复合材料（SFRM、AFRM）等，这些先进复合材料相继出现的时代。由1960年到1980年，这20年间是先进复合材料的开发时期，称为复合材料发展的第二代。而从1980年开始直到2000年，这20年将是先进复合材料得到充分发展的时期，在这一时期中，不仅是在宇航及飞机材料中应用，而是在所有的工业领域中都得到应用，这一时期可以认为是先进复合材料的成熟时期。在这一时期中，不仅是纤维增强塑料（FRP），就连纤维增强金属（FRM）也将作为各种结构材料而被实用化了。这一时期称为复合材料发展的第三代。

材料、能源和信息并列，是当代社会发展的三大科技支柱，也是工业先进的标志，由于单一材料性能的局限性，往往需要具有各种特性的材料进行复合，以弥补其局限性，因此，复合材料的发展将是不可限量的，它对人类进步的贡献也将是不可限量的。

复合材料可以在很大程度上改善和提高单一常规材料的力学性能、物理性能和化学性能，并且可以解决在工程结构上采用常规材料无法解决的关键性问题。因此，不仅飞机、火箭、导弹、舰艇、坦克和人造卫星这些军工产品离不开它，而且运输工具、建筑材料、机器零件、化工容器和管道、电子材料、原子能工程结构材料，以及医疗器械、体育用品和食品包装等民用产品也离不开它，由此可见，复合材料在国民经济中的作用显得十分重要，要使工业和国防现代化，没有新型复合材料的开发和应用是不可能的。

0.2 复合材料的定义及分类

复合材料是由两种或两种以上的固相组分，以微观或宏观的形式组成的（在加工成型时可有一个从液相转变为固相的过程）；并具有与其组成物质不同的新的性能。也就是说，复合材料是一种由不同的材料结合在一起的结构较复杂的材料，这种材料的组成成分应保持其一致性，而且在性能上必须有重要的改进或不同于原来组成成分的性质。例如：玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）、人造板、橡皮轮胎、竹材等都广泛地统属复合材料范畴。但在工业上，主要是指一种物质材料以某种人工方法与另一种物质材料结合在一起，并具有综合性能的材料。通常是使高强度、高模量、脆性的增强材料和低强度、低模量、韧性的基体材料经过一定的成型加工方法制成的复合材料。

现代材料科学所讨论及研究的复合材料一般是指纤维增强、颗粒物增强或自增强的高分子聚合物基、陶瓷基（即无机非金属基）或金属基的复合材料。现代复合材料学科包括树脂基体、增强基材、界面粘结、结构设计、成型工艺、性能测定等方面并逐步形成了一门与化学、物理、力学及各种应用学科有关的跨学科性的、有着广泛的内在联系并互相渗透和互相推动的材料科学。

本书所讨论的主要是以聚合物为基体的复合材料。这是一种多组分多相高分子材料。这类复合材料大致可分为用聚合物填充的材料和用增强材料填充的聚合物材料两种。也有将这类材料与高分子共混材料一起都称为聚合物基复合材料。

如上所述，聚合物基复合材料其基体由包括共混的聚合物组成，增强剂（包括一维的纤维、二维的片状料及三维的颗粒料），同时也可加入其他用作改进性能的某些组分。这样一类的复合材料，习惯上把增强剂的名称放在前面，基体的名称放在后面来命名和分类的，例如以玻璃纤维和聚丙烯塑料构成的复合材料称为“玻璃纤维增强聚丙烯基复合材料”或简称为“玻璃纤维聚丙烯复合材料”或“玻璃纤维/聚丙烯复合材料”。又例如以碳纤维和环氧树脂构成的复合材料称为“碳纤维增强环氧树脂基复合材料”或简称为“碳纤维环氧复合材料”或“碳纤维/环氧复合材料”。它们的分类即为玻璃纤维增强复合材料类和碳纤维增强复合材料类，这两大类复合材料是目前应用最为广泛的复合材料。应该指出的是，我国称谓“玻璃钢”的复合材料，一般是指玻璃纤维和不饱和聚酯树脂构成的复合材料。

复合材料的命名和分类，除按上述以增强剂名称分类外，由于目前复合材料中仍以聚合物基复合材料为主，因此也有按基体结构的不同加以分类，例如：热固性聚合物基复合材料，或称热固性树脂基复合材料；热塑性聚合物基复合材料，或称热塑性塑料基复合材料。还有以组分分类的，如单组分聚合物基复合材料和共混聚合物基复合材料。

此外，目前在我国及其他一些国家的规定中，往往是采用以材料应用来分类的方法。聚合物基复合材料可以分为结构复合材料（纤维增强复合材料都属于这个范畴）及功能复合材料（包括磁性材料、导电材料、耐烧蚀材料等）。

0.3 复合材料的特点和性能

A 特点

复合材料由单一种基体和基材组成，也可由几种基体和几种基材组成，它是一类由各种

组成材料取长补短复合而成的具有各种材料综合性能的新材料，其性能一般由组成的基体和基材的性能，以及它们之间的界面状态所决定，作为产品还与成型工艺和结构设计有关。因此，复合材料的共同特点是：

(1) 可综合发挥各种组成材料的优点，使一种材料具有多种性能，具有天然材料所没有的性能。例如，玻璃纤维增强环氧基复合材料，既具有类似钢材的强度，又具有塑料的介电性能和耐腐蚀性能。

(2) 可按对材料性能的需要进行材料的设计和制造，例如，对方向性材料强度的设计，针对某种介质耐腐蚀性能的设计等。

(3) 可制成所需的任意形状的产品，可避免多次加工工序，例如，可避免金属产品的铸模、切削、磨光等工序。

B 性能

聚合物基复合材料在我国已得到广泛的应用和迅速发展，其主要性能如下：

a 比强度、比模量大

玻璃纤维复合材料有较高的比强度、比模量，而碳纤维、硼纤维、有机纤维增强的聚合物基复合材料的比强度由表0-1可见，相当于钛合金的3—5倍，它们的比模量相当于金属的4倍之多，这种性能可由纤维排列的不同而在一定范围内变动。

表 0-1 各种材料的比强度和比模量

材 料	密 度 (g/cm ³)	抗张强度 (10 ³ MPa)	弹性模量 (10 ⁵ MPa)	比 强 度 (10 ⁷ cm)	比 模 量 (10 ⁹ cm)
钢	7.8	1.03	2.1	0.13	0.27
铝 合 金	2.8	0.47	0.75	0.17	0.26
钛 合 金	4.5	0.96	1.14	0.21	0.25
玻 璃 纤 维 复 合 材 料	2.0	1.06	0.4	0.53	0.20
碳纤维 II / 环氧复合材料	1.45	1.5	1.4	1.03	0.97
碳纤维 I / 环氧复合材料	1.6	1.07	2.4	0.67	1.5
有机纤维/环氧复合材料	1.4	1.4	0.8	1.0	0.57
硼纤维/环氧复合材料	2.1	1.38	2.1	0.66	1.0
硼纤维/铝复合材料	2.65	1.0	2.0	0.38	0.57

b 耐疲劳性能好

金属材料的疲劳破坏常常是没有明显预兆的突发性破坏，而聚合物基复合材料中纤维与基体的界面能阻止材料受力所致裂纹的扩展。因此，其疲劳破坏总是从纤维的薄弱环节开始，逐渐扩展到结合面上，破坏前有明显的预兆。大多数金属材料的疲劳强度极限是其抗张强度的30%—50%，而碳纤维/聚酯复合材料的疲劳强度极限可为其抗张强度的70%—80%。

c. 减震性好

受力结构的自振频率除与结构本身形状有关外，还与结构材料比模量的平方根成正比。复合材料比模量高，故具有高的自振频率。同时，复合材料界面具有吸震能力，使材料的振动

阻尼很高。由试验得知：轻合金梁需9秒才能停止振动时，而碳纤维复合材料梁只需2.5秒就会停止同样大小的振动。

d 过载时安全性好

复合材料中有大量增强纤维，当材料过载而有少数纤维断裂时，载荷会迅速重新分配到未破坏的纤维上，使整个构件在短期内不致于失去承载能力。

e 具有多种功能性

(1) 耐烧蚀性好。聚合物基复合材料可以制成具有较高比热、熔融热和气化热的材料，以吸收高温烧蚀时的大量热能。

(2) 有良好的摩擦性能，包括良好的摩阻特性及减摩特性。

(3) 高度的电绝缘性能。

(4) 优良的耐腐蚀性能。

(5) 有特殊的光学、电学、磁学的特性。

f 有很好的加工工艺性

复合材料可采用低压手糊成型、模压成型、缠绕成型、注射成型和挤拉成型等各种方法制成各种形状的产品。

但是复合材料还存在着一定缺点，如耐高温性能、耐老化性能及材料强度一致性等有待于进一步研究提高。

0.4 复合材料的应用及展望

复合材料范围广、产品多，在国防工业和国民经济各部门中都有广泛的应用。

目前应用的复合材料主要有金属基、陶瓷基和聚合物基三个大类，金属基复合材料，如铝合金系列和钛和铁系列的纤维增强复合材料，主要用作耐热温度高于300℃的材料；陶瓷基复合材料是一种耐热、耐磨损、耐腐蚀的高性能材料，其耐热温度可高达400℃以上，有的可达1200℃左右，但上述两类复合材料价格昂贵，主要用于宇航、航空工业部门，一般工业应用尚不多见。

在三类复合材料中，聚合物基复合材料的应用最广，发展也最快。例如在汽车、船舶、飞机、通讯、建筑，电子电气、机械设备、体育用品等各个方面都有应用。

我国的聚合物基复合材料是从1958年以玻璃钢产品开始应用发展的，它们目前已在石油化工、交通运输、建筑材料、环境保护、农业水利以及国防军工等各个方面推广应用。

A 在石油化工方面应用

不饱和聚酯树脂基复合材料（玻璃钢）具有耐酸、碱、油、有机溶剂等腐蚀性能，大大优于钢材、铜、铅、硬木等，因此用作各种化工管道、阀门、泵、贮槽、塔器及反应器内衬等，现已成为石油化工设备防腐蚀重要材料。

B 在交通运输方面应用

玻璃纤维增强的复合材料具有重量轻、比强度高，抗微生物作用以及制造工艺简单等优点，已在造船、汽车、铁路车辆，航空、宇航等工业部门有了日益广泛的应用。

例如，制造小型船艇（巡逻艇）船体，扫雷艇和深水探测器，渔船等。在汽车工业上已用SMC复合材料制成轿车外壳及配件。铁路车辆上已制成车身、窗门、窗框、水箱等。在飞

机上的应用如后部构件，喷嘴，油箱，螺旋桨等等。

C 在电气工业方面应用

玻璃纤维增强的复合材料具有优良的电绝缘性能，可以制成各种开关装置，电缆输送管道，高频绝缘子，印刷电路板，电机防腐绝缘材料，以及电讯工程上制造各型雷达罩等。

D 在建筑材料方面应用

玻璃纤维增强复合材料是一种轻质高强的结构材料，具有隔热、透光、防水等特点，已成为现代新型建筑结构材料，如用作农业透光暖房的透明玻璃钢瓦楞板（波形瓦），蜂窝材料增强的透明玻璃钢隔墙板以及一般门窗框架，落水斗管，人造大理石、人造玛瑙全套卫生间浴缸和各种器具等。

此外，在机械工业中用作各种发电机外壳、皮带轮防护罩等，在军工方面用于火箭外壳，导弹壳体，火箭筒，枪托、雷达罩等等。

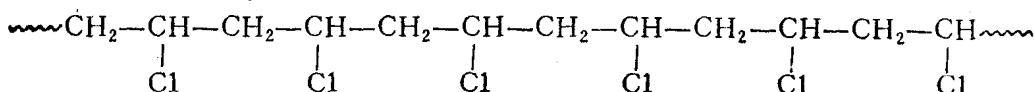
玻璃纤维增强的复合材料（玻璃钢）始于美国40年代，他们的产品品种、产量一直遥遥领先，其产量约占全世界的一半。美国、欧洲、苏联、日本的聚合物基复合材料产量一直在稳步上升，各国工业基础不同其发展重点也不同。由于宇航、航空、军工及体育用品的发展，近年来碳纤维增强复合材料发展很快，并有在航空工业上取代铝合金的趋势，随着科学技术的迅速发展，各种高性能聚合物基结构复合材料和功能复合材料也将不断出现，它们在国防军工和国民经济各部门的应用也将会出现迅速发展的局面。

1 聚合物结构与性能

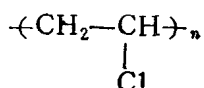
1.1 高分子化合物的化学结构与几何形状

高分子化合物的分子是由成千上万的原子以共价键相互连接起来的大分子所组成，虽然它们的分子量很大，但化学组成却比较简单。

例如：聚氯乙烯的分子结构



这种结构很长的大分子称为“分子链”，可简写作：



可见聚氯乙烯是由氯乙烯分子这样重复的结构单元组成，这种结构单元称之为“链节单位”，简称“链节”。大分子链中重复的结构单元(链节)的数目 n 称为“聚合度”。如果“链节”的分子量 (m) 已知，则大分子的聚合度与分子量 (M) 的关系可表示为：

$$n(\text{聚合度}) = \frac{M}{m}$$

例如，一个分子量为100000的聚氯乙烯，聚合度应为 $n = M/m = 100000/62.5 = 1600$ ，即该聚氯乙烯是由1600个氯乙烯分子连接而成的大分子。

除了上述的由一种“链节”组成的(均)聚合物分子外，还有另一类高分子化合物，它们的分子链不是由单一的“链节”组成，而是由化学组成不相同的两种或两种以上“链节”所组成。这类高分子化合物则称之为共聚物。按组成共聚物的两种或两种以上链节排列方式的不同，又可将共聚物区分为(无规)共聚物，嵌段共聚物和接枝共聚物。

无规共聚物 ...—ABBAABABBAB—...

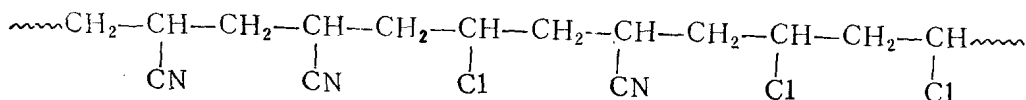
交替共聚物 ...—ABABABABAB—...

嵌段共聚物 ...—AAAAABBBBAAA—...

接枝共聚物 ...—AAAAAAAAAAAAA—...

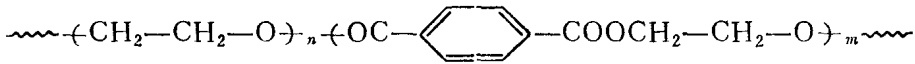


无规共聚物的大分子链中，不同的“链节”其排列为无规则的。例如，丙烯腈和氯乙烯的共聚物，其分子链结构为：

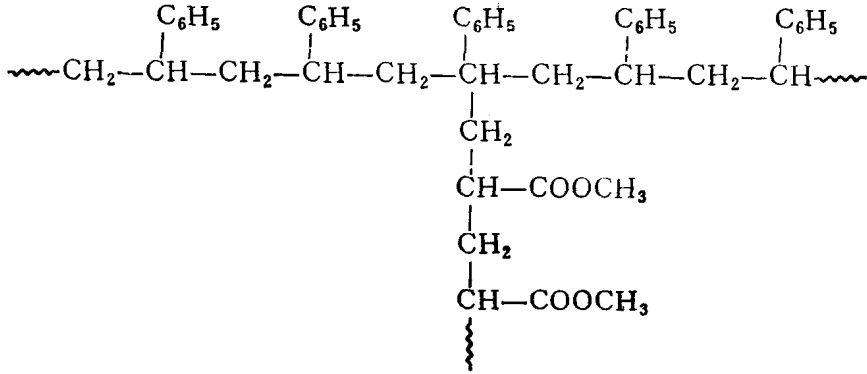


嵌段共聚物的大分子链是由一种“链节”的嵌段和由另一种“链节”的嵌段交替排列而

组成。例如，聚环氧乙烷和聚对苯二甲酸乙二醇酯的嵌段共聚物，大分子链结构为：

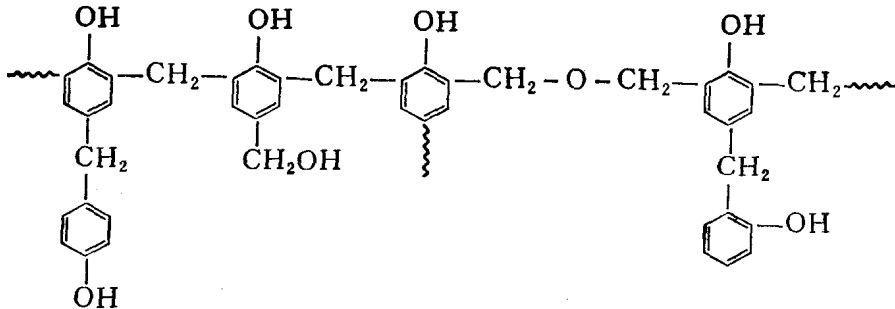


接枝共聚物的大分子链中具有支化结构，其主链由一种“链节”组成，而侧链则由另一种“链节”组成，并且“接枝”在主链上。例如聚苯乙烯和聚丙烯酸甲酯的接枝共聚物，其分子链结构为：



此外，还有少数高分子化合物，在由单体合成大分子时，反应方式很多，因此它们的大分子结构非常复杂，在它们的分子链中已找不到通常所称的“链节”，这类高分子化合物通常称之为树脂。

例如，酚醛树脂，其化学结构为



关于高分子化合物，除了它的化学结构外，大分子链的几何形状也具有很重要的意义。大分子链的几何形状有线型、支链型和体型（交联）三种，如图1-1所示。

线型高聚物：主链是线状长链大分子。线型长链大分子是比较卷曲的。未经硫化的天然橡胶和一些合成树脂如低压聚乙烯、聚丙烯、聚酯（涤纶树脂）等都是线型高聚物。

支链高聚物：是带有侧枝的长链。支链的数量和它的长短是不同的。如高压聚乙烯。

体型（交联）高聚物：是线型或支链型的高聚物间以化学键交联形成的，它具有网状结构，如酚醛树脂、离子交换树脂。

高聚物的几何形状和它的物性有密切关系。例如，线型和支链型高聚物由于大分子形状不同，影响分子间排列和相互作用，所以即使两者具有相同的化学组成和相同的分子量，但物性则各不相同。支链型高聚物因分子间排列较松，分子间作用力较弱，它的溶解度较线型高聚物为大，而密度、熔点和力学强度则较小。且线型和支链型高聚物链之间是通过分子间力（弱的范德华力和氢键力）结合在一起的，这种分子间力的结合能为化学键的结合能的1/10

—1/50，因此这类高聚物是可以溶解或熔融的。长支链对高聚物结晶性能影响不显著，具有短支链的分子比线型分子难结晶。长支链分子对高聚物溶液和熔体的流动性能影响较大，短支链则不显著。体型（交联）高聚物是由共价键将分子链之间相互连接起来而成的庞大的分子，因此它的性质与线型和支链型高聚物完全不同。

首先，体型（交联）高聚物是一个“巨型分子”，分子的体积和分子量都没有一定的限度，分子量对它已失去意义。

第二，由于体型（交联）高聚物中各分子链之间均以共价键相结合，因此要将这类高聚物分散成单独的质点就意味着大分子化学键的破坏。所以它不能被溶剂分子所分散，提高温度也不能流动，故不溶也不熔。

第三，体型（交联）高聚物是非晶态的，是一般热固性树脂固化后的结构，永远处在玻璃态，非常坚硬、性脆、加热不软化，也不能模塑。

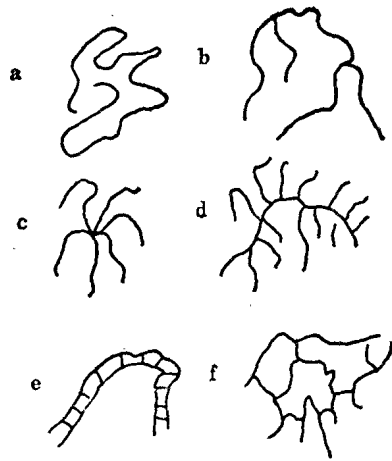


图 1-1 高分子主链结构示意图
 a—线形高分子； b—具有短支链和长支链的支链高分子；
 c—星形高分子； d—接枝共聚高分子；
 e—梯形高分子； f—交联高分子

1.2 高分子化合物的多分散性与分子量

一种结构一定的低分子化合物，分子量则是确定的，然而在高分子化合物中分子量的概念却与之不完全相同，因为即使是一个纯粹的高聚物，也是由化学组成相同、而分子量不等和结构不同的同系聚合物的混合物组成，这个特性就称为高聚物分子量的多分散性和结构的多分散性。

高聚物分子量的多分散性程度，通常用“分子量分布”表示。一般合成的线型聚合物常是由各种不同链长的大分子组成的，亦即其中分子量不同的分子各占有一定的比例，甚至同一高聚物由于合成方法的不同，操作条件的差异以致产品中所含各种分子量的分子所占的比例亦大不相同，即其中分子量分布有差异。高聚物的分子量和分子量分布与高聚物材料的力学性能有密切的关系。许多重要的力学性能如拉伸强度、冲击强度、弹性模量、硬度和粘合强度等都随着试样分子量的增加而增加，在分子量很大时逐渐接近极限值。特别重要的是高聚物分子量和分子量分布对高分子材料的加工性能有重要影响。所以，要了解高聚物分子量分布的情况，则必须借助分子量分级的实验方法对聚合物中各个不同分子组成进行分析，即将样品按其不同分子量分级为若干组分，再求得各组分所占的比例，由此所得结果用“分子量分布曲线”表示之。图1-2表示两种高聚物分子量分布，纵坐标表示高聚物中某一种分子量的分子在总重量中的百分数，横坐标表示分子量。

图1-2中曲线1表示分子量差别比较小，分子量分布较窄。曲线2表示分子量差别较大，即分子量分布较宽。

由于高聚物具有多分散性的特性，所以一般测得的分子量都是平均分子量。高聚物的分子量是一个统计平均值。测定高聚物分子量的方法很多，每种方法具有它本身固有的统计性。因此，若测定分子量的方法不同时，亦即计算分子量的统计方式不同时，所得的平均分子量数值也就不同。这种分子量测定结果的不同是没有物理意义的，仅仅是因为测定方法的统计性所决定的。下面介绍几种平均分子量：

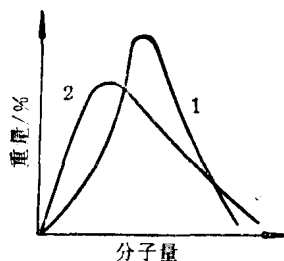


图 1-2 聚合物分子量分布示意图

A 数均分子量

假定高聚物试样的重量为 W ，其中含有单体、二聚物、三聚物……，它们的分子数分别为 n_1 、 n_2 、 n_3 ……，分子量为 M_1 、 M_2 、 M_3 ……，则此每种分子的重量各为 n_1M_1 、 n_2M_2 、 n_3M_3 ……，则该试样的总重量为

$$W = n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} n_iM_i$$

而试样中分子总数为：

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} n_i$$

则数均分子量 \bar{M}_n 为：

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \frac{W}{n} = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + n_3M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_iM_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \end{aligned}$$

若以 N 表示分子数分数，则

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} N_iM_i$$

B 重均分子量

即将样品中所有不同分子量级分的重量（ $W_i = n_iM_i$ ）各乘以其分子量（ M_i ）后的总和并以总重量相除而得，用 \bar{M}_w 表示，即

$$\bar{M}_w = \frac{M_1W_1 + M_2W_2 + M_3W_3 + \dots}{W_1 + W_2 + W_3 + \dots}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i W_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}$$

若以 W_i 表示分子量为 M_i 的分子的重分数，则

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i$$

C Z均分子量

Z均分子量的统计关系式如下：

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i}$$

上述三个平均分子量中，最常用的是数均分子量和重均分子量。除单分散性体系（即分子量均一的聚合物）外，数均分子量和重均分子量的数值不相等，并且 $\bar{M}_w > \bar{M}_n$ 。例如，样品中含有同样数目而其分子量各为1000和10000的两种分子的聚合物，就其中分子数而言各占一半，但按其中分子重量而言，分子量为1000的则占 $\frac{1000}{1000+10000} = 0.091$ ，分子量为10000的则占 $\frac{10000}{1000+10000} = 0.909$ ，所以该样品的数均分子量：

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i = \frac{1}{2} \times 1000 + \frac{1}{2} \times 10000 = 5500$$

而重均分子量：

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i = 0.091 \times 1000 + 0.909 \times 10000 = 9181$$

由上列计算可见，在多分散体系中， \bar{M}_n 易受低分子量组分的影响，因为低分子量组分占总数量虽属不少，而占总重量比例却是很小，致使平均分子量大为降低，反之， \bar{M}_w 主要决定于高分子量的组分。在合成聚合物中， \bar{M}_w/\bar{M}_n 的比值常在1.5—10之间，一些支链聚合物可达20—50，这一比值称为“多分散系数”，此一比值愈大，表明聚合物的分子量愈不均一。

D 粘均分子量

由粘度法测得的平均分子量称为粘均分子量。粘均分子量符合下述统计关系式：

$$\bar{M}_v = \left(\sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i^\alpha \right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

式中 α 为常数，其数值与高分子的大小、形状、溶剂及测定时的温度有关，测定聚合物分子量的方法可分为：