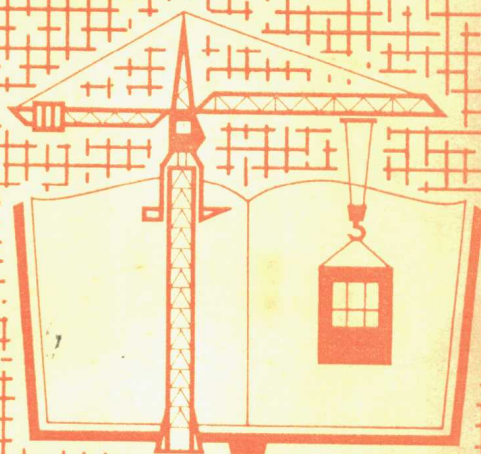


# 合成树脂

上海化工学院玻璃钢教研室



高等学校试用教材

中国建筑工业出版社

高等学校试用教材

# 合 成 树 脂

上海化工学院玻璃钢教研室

中国建筑工业出版社

本书系根据高等学校“玻璃钢”专业的教育计划中规定的“合成树脂”课程编写的。

本书内容包括高分子化学和物理学与合成树脂两大部分。高分子化学和物理学部分包括高分子化合物的基本概念、高聚物的结构和物理状态、合成反应的原理以及有关的物理化学特性，也适当地介绍了聚合物降解和交联的原理。合成树脂部分以介绍热固性的聚酯树脂、酚醛树脂和环氧树脂为主，也适当介绍常用的热塑性树脂和其他类型的热固性树脂，重点是介绍各类树脂的合成原理和固化机理。

本书为高等学校“玻璃钢”专业教课书，亦可供有关厂、校及研究单位的工作人员参考。

高等学校试用教材  
合 成 树 脂  
上海化工学院玻璃钢教研室

\*  
中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)  
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售  
中国建筑工业出版社印刷厂印刷

\*  
开本：787×1092毫米 1/16 印张：21 1/2 字数：522 千字  
1979年12月第一版 1979年12月第一次印刷  
印数：1—4,630册 定价：2.20元  
统一书号：15040·3742

## 前 言

玻璃纤维增强塑料（又名玻璃钢）是由合成树脂与玻璃纤维一起制成的复合材料。这种复合材料由于具有许多优异的性能，已在国民经济各个领域获得了广泛应用。玻璃钢的许多物理、化学性能（如力学、热学、电学以及耐化学介质腐蚀等）在很大程度上取决于合成树脂，所以在玻璃钢专业中“合成树脂”这门专业课程具有重要地位。目前国内有关高等学校的玻璃钢专业尚缺乏统一的“合成树脂”教材，因此在建筑材料工业部的直接领导下编写了这本教材。

本书由上海化工学院玻璃钢教研室编写，编者有胡春圃（第二、三、四、六、八、九、十一、十二、十三章）、姚希曾（第一、五、七、十章）、赵玉庭（第二章）。武汉建材学院玻璃钢教研室和哈尔滨建工学院玻璃钢教研室的有关同志一起参加了教材大纲的制订。

本书由复旦大学于同隐教授（主审）、府寿宽和李善君同志审查，清华大学、西北工业大学、北京化工学院、武汉建材学院、哈尔滨建工学院、中国科学院北京化学研究所、北京玻璃钢研究所、上海玻璃钢结构研究所、上海合成树脂研究所等单位的有关同志参加了本书的审稿会议。对他们提出的宝贵意见我们表示深切的谢意。

由于我们水平有限，更兼时间短促，因此书中不妥和错误之处一定很多，希望同志们批评指正。

编 者

1979年3月

# 目 录

第一章 绪论 .....	1	§ 4-4 线型缩聚产物的分子量分布 与平均分子量 .....	51
§ 1-1 引言 .....	1	§ 4-5 线型缩聚反应产物分子量 的控制方法 .....	54
§ 1-2 高分子化合物的化学结构 与几何形状 .....	3	§ 4-6 影响缩聚反应的因素 .....	56
§ 1-3 合成高分子化合物一般方法 .....	5	§ 4-7 体型缩聚反应 .....	58
§ 1-4 合成树脂的分类和命名 .....	7	§ 4-8 缩聚反应的实施方法 .....	62
§ 1-5 高分子化合物的多分散性、 分子量 .....	9	第五章 加聚反应 .....	64
第二章 高聚物的结构和物理 状态 .....	12	§ 5-1 引言 .....	64
§ 2-1 引言 .....	12	§ 5-2 游离基聚合反应 .....	64
§ 2-2 高聚物的结构 .....	12	§ 5-3 游离基聚合反应历程 .....	67
§ 2-3 高聚物大分子链中链节与 链段的概念 .....	13	§ 5-4 游离基聚合引发剂 .....	73
§ 2-4 高分子链节的内旋转 .....	14	§ 5-5 游离基聚合的阻聚作用和 缓聚作用 .....	82
§ 2-5 高分子链间的相互作用 (范德华力和氢键) .....	16	§ 5-6 单体结构与高聚物结构 .....	84
§ 2-6 高聚物的相态和聚集态 .....	18	§ 5-7 游离基聚合反应动力学 .....	85
§ 2-7 高聚物的结晶 .....	18	§ 5-8 动力学链长与平均聚合度 .....	91
§ 2-8 非晶态线型高聚物的三种 力学状态 .....	21	§ 5-9 影响游离基聚合反应的 因素 .....	95
第三章 聚合物溶液 .....	26	§ 5-10 离子型聚合反应 .....	97
§ 3-1 引言 .....	26	第六章 共聚反应 .....	112
§ 3-2 聚合物的溶解过程 .....	26	§ 6-1 引言 .....	112
§ 3-3 溶剂的选择原则 .....	27	§ 6-2 共聚组成方程式与竞聚率 .....	113
§ 3-4 增塑作用 .....	30	§ 6-3 单体和游离基的结构和 反应能力 .....	117
§ 3-5 聚合物溶液的渗透压及 分子量测定 .....	32	§ 6-4 共聚物组成及控制 .....	121
§ 3-6 聚合物溶液的粘度及分子量 测定 .....	34	§ 6-5 离子型共聚 .....	123
§ 3-7 测定聚合物分子量的其它 方法 .....	38	§ 6-6 嵌段与接枝共聚 .....	129
第四章 缩聚反应 .....	42	第七章 聚合物降解与交联 .....	133
§ 4-1 引言 .....	42	§ 7-1 降解和交联与老化的关系 .....	133
§ 4-2 线型缩聚反应的历程 .....	43	§ 7-2 热解作用 .....	133
§ 4-3 线型缩聚反应动力学 .....	47	§ 7-3 解聚反应动力学及历程 .....	134
		§ 7-4 光降解反应 .....	137
		§ 7-5 高能辐射作用 .....	139
		§ 7-6 机械力作用 .....	143
		§ 7-7 聚合物防老化 .....	143

第八章 不饱和聚酯树脂.....145	§ 10-10 环氧树脂通过其它反应的 固化过程.....255
§ 8-1 引言.....145	§ 10-11 环氧树脂的固化程度和 一些常用固化剂体系的特性.....255
§ 8-2 不饱和聚酯树脂的合成.....145	§ 10-12 环氧树脂稀释剂、增韧剂.....257
§ 8-3 不饱和聚酯树脂的固化.....156	第十一章 其它类型的热固性树脂.....263
§ 8-4 不饱和聚酯树脂的增粘 特性.....165	§ 11-1 脲醛树脂.....263
§ 8-5 其它类型的不饱和聚酯 树脂.....167	§ 11-2 三聚氰胺甲醛树脂.....270
第九章 酚醛树脂.....175	§ 11-3 呋喃树脂.....274
§ 9-1 引言.....175	§ 11-4 1,2-聚丁二烯树脂.....278
§ 9-2 酚醛树脂的合成原理.....175	§ 11-5 丁苯树脂.....282
§ 9-3 酚醛树脂的合成.....183	§ 11-6 有机硅树脂.....284
§ 9-4 酚醛树脂的固化.....187	第十二章 热塑性树脂.....293
§ 9-5 酚醛树脂的改性.....196	§ 12-1 聚酰胺.....293
第十章 环氧树脂.....208	§ 12-2 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (涤纶).....304
§ 10-1 引言.....208	§ 12-3 聚氯乙烯.....312
§ 10-2 缩水甘油醚类环氧树脂.....210	§ 12-4 聚丙烯.....319
§ 10-3 缩水甘油酯类环氧树脂.....225	第十三章 聚合物的粘结性.....326
§ 10-4 缩水甘油胺类环氧树脂.....228	§ 13-1 引言.....326
§ 10-5 脂环族环氧树脂.....229	§ 13-2 有关粘结的一些基本概念.....326
§ 10-6 脂肪族环氧树脂.....232	§ 13-3 金属、非金属之间的胶接 原理.....330
§ 10-7 含其它元素的环氧树脂.....233	§ 13-4 树脂与玻璃纤维之间的粘 结性.....331
§ 10-8 环氧树脂通过逐步聚合 反应的固化过程.....235	§ 13-5 树脂与玻璃纤维之间的界面.....334
§ 10-9 环氧树脂通过离子型聚合 反应的固化过程.....250	

# 第一章 绪 论

## § 1-1 引 言

玻璃钢是一种复合材料，它的全名为玻璃纤维增强塑料，是由玻璃纤维和粘结剂这两种材料复合而成，粘结剂的主要成分是合成树脂。

合成树脂就加工性能的不同，可以区分为热塑性树脂和热固性树脂两大类。由热塑性树脂制成的玻璃钢称为热塑性玻璃钢；由热固性树脂制成的玻璃钢称为热固性玻璃钢。在玻璃钢中，玻璃纤维起着增强作用，是增强材料，而以树脂为主的粘结剂则是基体材料，树脂的含量为20~60%。在玻璃钢的成型过程中，增强材料几乎没有变化，而合成树脂则要经过一系列复杂的物理-化学变化，把增强材料粘结成一个整体。因此合成树脂的特性直接影响着玻璃钢的性能，而树脂的工艺性能，特别是其中的固化性能则决定着玻璃钢成型方法和工艺参数的选择。由于目前热固性玻璃钢的生产比重占绝大部分，因此，本书的讲述也偏重于热固性树脂。合成树脂对玻璃钢性能的影响如下：

### 1. 力学性能

树脂的力学性能，相对于玻璃纤维，无论是强度还是弹性模量都差的多，见表1-1。

常用热固性树脂的力学性能

表 1-1

性 能	树 脂				E 玻 璃 纤 维
	酚醛树脂	聚酯树脂	环氧树脂	有机硅树脂	
比 重	1.30~1.32	1.10~1.46	1.11~1.23	1.70~1.90	~2.54
拉 伸 强 度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	420~640	420~710	~850	210~490	~35000
拉 伸 弹 性 模 量 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	~3.2×10 <sup>4</sup>	2.1~4.5×10 <sup>4</sup>	~3.2×10 <sup>4</sup>	—	~7.2×10 <sup>5</sup>
伸 长 率 (%)	1.5~2.0	1.3	1.7	—	2.5~3.5
压 缩 强 度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	880~1100	920~1900	~1100	640~1300	—
弯 曲 强 度 (公斤/厘米 <sup>2</sup> )	780~1200	600~1200	~1300	~690	—

由此可见，一般认为玻璃钢的强度主要来源于玻璃纤维的说法是对的，但不够全面。就拉伸强度来说，玻璃钢的拉伸强度主要来源于玻璃纤维，这是毫无疑问的，但也不能完全忽视树脂的作用，因为树脂通过它和玻璃纤维粘结成一整体，起着传递载荷和均衡载荷的作用，如果树脂的这一作用发挥得不好，势必影响玻璃纤维整体强度的充分发挥。此外，由于树脂的断裂伸长率和玻璃纤维的不一致，当受外力作用时，由于树脂的伸长率低而首先开裂破坏，从而导致整个玻璃钢结构的破坏，这说明树脂断裂伸长率的大小将直接影响玻璃纤维拉伸强度的充分发挥。

就玻璃钢的压缩强度来说，大家知道，一根绳子可以承受相当大的拉力，但是连很小

的一点压力也受不起。同样，玻璃纤维可以承受很大的拉力，但是不能单独承受压力，它只能在树脂的支撑下承受压力。

至于玻璃钢的层间剪切强度，那更明显，它并不取决于玻璃纤维的强度，而主要取决于树脂的强度和界面的粘结性能。

### 2. 耐热性能

合成树脂的耐热性能通常有两种涵义，一种是指树脂在一定温度条件下仍保留其作为基体材料的机械强度，即通常所说的耐温性。另一种则是指树脂发生热老化现象的温度范围，在此温度条件下，树脂发生交联、降解、氧化等化学反应而导致树脂性能迅速变坏，即通常所说的耐热性。

合成树脂的耐热性和耐温性都比玻璃纤维差得多，一般来讲，玻璃纤维软化点高达550°C以上，而合成树脂的热变形温度则低得多。玻璃纤维的长期使用温度可达500~550°C，在此高温条件下，玻璃纤维不被氧化、不引起燃烧、性能是稳定的。相反，树脂在300°C条件下，一般都引起氧化、降解、交联等化学反应而导致性能迅速变坏。

由此可见，要提高玻璃钢的耐热性能，关键在于选择耐热性较好的树脂，近年来发展起来的脂环族环氧树脂、聚酰亚胺树脂和聚苯胍咪唑树脂等，可把玻璃钢的长期工作温度提高到250°C以上。

### 3. 耐化学腐蚀性能

在组成玻璃钢的两种原材料中，玻璃纤维耐水、酸或碱的侵蚀能力是比较差的，但耐有机溶剂的侵蚀能力是很佳的。

与玻璃纤维相比较，树脂耐水、酸或碱水溶液的侵蚀能力一般要比玻璃纤维强一些，而耐有机溶剂的侵蚀能力要比玻璃纤维为差，同时，树脂的耐化学腐蚀能力随其化学结构和几何形状的不同可以有很大的差异。所以，玻璃钢的耐化学腐蚀性能与所选用树脂的类别有很大的关系。

### 4. 介电性能

合成树脂的介电性能良好。

合成树脂的介电性能与其化学结构有密切联系，树脂的介电性能见表1-2。

常用热固性树脂的介电性能

表 1-2

性 能	树 脂			
	酚醛树脂	聚酯树脂	环氧树脂	有机硅树脂
比 重	1.30~1.32	1.10~1.46	1.11~1.23	1.70~1.90
体积电阻率(欧姆·厘米)	$10^{12} \sim 10^{13}$	$10^{14}$	$10^{16} \sim 10^{17}$	$10^{11} \sim 10^{13}$
击穿强度(千伏/毫米)	14~16	15~20	16~20	7.3
介电常数, 60赫	6.5~7.5	3.0~4.4	3.8	4.0~5.0
功率因数, 60赫	0.10~0.15	0.003	0.001	0.006
耐电弧性(秒)	100~125	125	50~180	—

由上表数据可知，合成树脂的介电性能与玻璃纤维相比，二者属于同一数量级范围，因此，一般来讲，要制得具有良好介电性能的玻璃钢，既需要选择电绝缘性能较好的玻璃纤维作增强材料，又需要采用介电性能良好的树脂作基体材料。

综上所述，玻璃钢的各种性能，除与玻璃纤维有关外，还取决于合成树脂。在玻璃纤



维增强材料选定后，则玻璃钢的性能随所选用的树脂不同而异。

合成树脂是一类由人工合成的分子量比较大的聚合物，通常也称之为高分子化合物，又称聚合物。

在有机同系列化合物中，随着分子量的增大，其物理性质也随之而改变。当分子量增大到一定程度，则引起凝集状态和力学性质的变化。以脂肪烃为例，甲烷是气体，从C<sub>5</sub>开始的烷烃是液体，从C<sub>30</sub>以上的高级脂肪烃则是蜡状固体，而C<sub>1000</sub>以上的聚乙烯，则已是具有一定机械强度的有机材料。

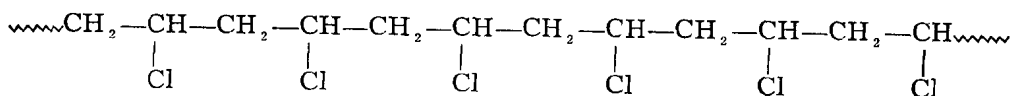
高分子化合物与低分子化合物相比最明显的特征是分子大，分子量高；高分子化合物是由大分子组成，每个大分子是由简单的化学单元按有规或无规的重复而构成的分子。由于其具有很高的分子量和独特的分子结构，且各个大分子间的作用力很大，因此这类物质具有高的机械强度和可塑性。

但是笼统地按分子量大小来划分高分子化合物是有困难的，例如丹宁酸的分子量~1000，是一个典型的低分子化合物；而分子量为~10000的聚乙烯和聚异丁烯则已具备了高分子化合物的一般特性。又如聚氯乙烯，呈现高分子化合物特性的最低分子量为~5000，而聚碳酸酯呈现高分子化合物特性的最低分子量则为~11,000。

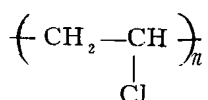
## § 1-2 高分子化合物的化学结构与几何形状

虽然高分子化合物的分子量很大，但化学组成却比较简单。它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。

例如：聚氯乙烯的分子结构



这种很长结构的大分子称为“分子链”，可简写作



可见聚氯乙烯是由氯乙烯分子这样的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100,000的聚氯乙烯，聚合度应为 $n = M/m = 100,000/62.5 = 1,600$ ，即分子量为10万的聚氯乙烯大分子链是由1,600个氯乙烯分子连接而成的。

除了上述的（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。

无规共聚物的大分子链中，不同的“链节”排列得不规则。例如，丙烯腈和氯乙烯的



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、离子交换树脂等。

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、熔点和机械强度则较小。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比化学键的结合能小10~50倍，因此这类高聚物是可以溶解或熔融的；而体型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，加高温度也不能流动，故不溶也不熔。

第三，体型高聚物是非晶态的，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。

但体型高聚物的形成往往分阶段进行，即线型→网型→体型。

### § 1-3 合成高分子化合物一般方法

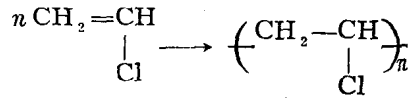
在有机反应中，参加反应的仅是有机化合物分子中具有反应能力的基团，这个基团通常称之为官能团，参加反应的官能团数目或它在化学反应中所具有的反应能力，叫官能度。官能团数不一定等于官能度数，例如在乙酸和乙醇的酯化反应中，乙酸的羧基和乙醇的羟基是1个官能团，也可以讲具有一个官能度，在苯乙烯的聚合反应中，双键是1个官能团，但它具有两个官能度。一个有机化合物的官能团不是固定不变的，例如，苯酚在酯化反应中，羟基是官能团，而在与甲醛反应中，则羟基邻、对位的三个氢原子是官能团。因此有机官能团只有指明一定的反应条件才有意义。两个单官能度的化合物反应只能生成低分子化合物，一个单官能度化合物和一个多官能度化合物反应也只能生成低分子化合物。一个或多个多官能度化合物的反应则有可能生成高分子化合物。因此合成高分子化合物的化学也就是有机多官能度化合物的化学（生成低分子环状化合物除外）。

合成高分子化合物的一般方法可以归纳为两个。一个是加聚反应，一个是缩聚反应。这种归纳虽然存在着缺点和矛盾，亦不够严格，但因渊源已久，至今仍被沿用。

#### 1. 加聚反应

大量的一种或一种以上的单体分子加成在一起生成高分子化合物而不放出小分子的反应称为加聚反应。加聚反应生成的聚合物其化学组成与单体完全相同。

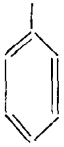
例如：氯乙烯的加聚反应



加聚反应按其反应历程的不同，又可分为连锁加聚反应、逐步加聚反应和开环加聚反应三种类型。

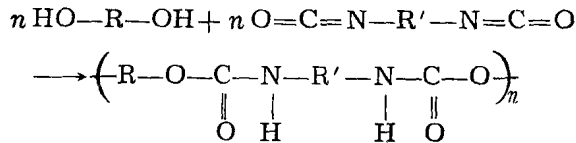
连锁加聚反应，是指具有连锁反应历程的那一类加聚反应。参加这类反应的单体都含有一个或一个以上的不饱和双键。例如：乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ），氯乙烯（ $\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$ ），

苯乙烯（ $\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$ ）等。一些重要的聚合物，例如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等都是



采用这个方法合成的。

逐步加聚反应，是指具有逐步反应历程的那一类加聚反应。在这类反应中，单体分子间或单体分子与中间产物分子间相互结合时发生质子的转移。例如合成聚氨酯的反应历程就是属于这一类反应。

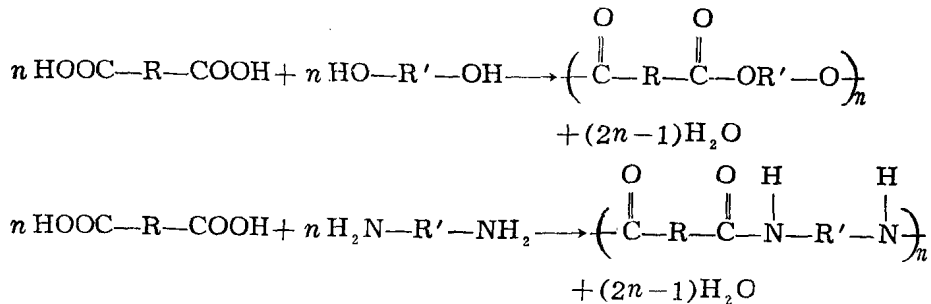


开环加聚反应，是指将环状化合物转变成线型聚合物的那一类加聚反应。

## 2. 缩聚反应

单体分子经由官能团相互缩合成大分子同时放出小分子（例如：水、醇、氨和氯化氢等）的反应称为缩聚反应。因此，缩聚反应生成的聚合物其化学组成与单体不相同。

例如：二元羧酸与二元醇或二元胺的反应，其结果除生成聚酯或聚酰胺外，尚有小分子水放出



一些重要的聚合物，例如涤纶树脂、聚酰胺、聚碳酸酯等都是采用这个方法合成的。

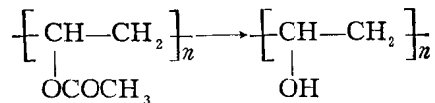
当含有两个以上官能团（度）的化合物进行缩聚反应时，先形成可熔可溶的线型或支链型大分子化合物，其分子量自数百至数千不等。如缩聚反应继续进行，则最后将转变成不熔不溶的体型大分子化合物。这类反应称为体型缩聚反应。

体型缩聚的实施方法可以分为两类，

(1) 第一类是 2~3 或 2~4 官能度体系的缩聚, 如酚醛树脂、脲醛树脂、有机硅树脂等。这类树脂在合成阶段, 使反应进行到生成线型或支链型大分子化合物阶段就停止下来。在树脂应用阶段再加热或加入添加剂使反应继续进行到生成不熔不溶的体型结构的大分子化合物。

(2) 第二类是由 2~2 官能度化合物先缩聚成分子量不大的线型大分子化合物, 在树脂应用阶段再加入固化剂使线型分子交联成体型结构的大分子化合物。如环氧树脂、聚氨酯等。

此外, 还有利用大分子链的反应来合成的, 例如: 聚醋酸乙烯酯水解生成聚乙烯醇的反应。



### § 1-4 合成树脂的分类和命名

合成树脂的种类繁多, 至今仍在不断扩大, 所以需要分类使之系统化, 便于研究。迄今已有不少分类方法, 现将常见的分类方法简述如下:

1. 按高聚物主链结构分类。按照这个分类方法, 可将合成树脂中的(均)聚合物分为三类: 碳链、杂链和元素有机高聚物。

(1) 碳链高聚物 大分子主链是由碳原子构成。表1-3中列出一些碳链高聚物。

一些碳链高聚物

表 1-3

高聚物结构	名称	符号
$\left( \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$	聚乙烯	PE
$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right)_n$	聚苯乙烯	PS
$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	聚丙烯	PP
$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)_n$	聚乙烯醇	PVA
$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right)_n$	聚氯乙烯	PVC
$\left( \text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	聚丙烯腈	PAN
$\left( \text{CF}_2-\text{CF}_2 \right)_n$	聚四氟乙烯	PTFE

续表

高 聚 物 结 构	名 称	符 号
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$	聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}} \right)_n$	聚丙烯酰胺	PAM
$\left( \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	顺丁橡胶	BR
$\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right)_n$	氯丁橡胶	CR

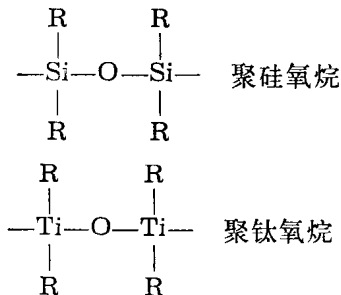
(2) 杂链高聚物 在大分子主链上除碳原子外, 尚含有氧、氮、硫、磷等。表 1-4 中列举几例。

杂 链 高 聚 物

表 1-4

大分子主链含有的特征键型	高 聚 物 结 构	名 称
$- \text{C} - \text{O} - \text{C} -$	$\left[ \text{R} - \text{O} - \text{R}' - \text{O} \right]_n$	聚 醚
$- \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} -$	$\left[ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} - \text{R}' - \text{O} \right]_n$	聚 酯
$- \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} - \text{H}$	$\left[ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} - \text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} - \text{H} - \text{R}' - \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{N} \end{array} \right]_n$	聚 酰 胺
$- \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} - \text{H}$	$\left[ \text{O} - \text{R} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} - \text{H} - \text{R}' - \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\   \\ \text{N} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	聚 氨 酯
$- \text{C} - (\text{S})_x - \text{C} -$	$\left[ \text{R} - (\text{S})_x - \text{R}' - (\text{S})_x \right]_n$	聚硫化合物

(3) 元素有机高聚物 大分子主链中含有硅、钛、铝等元素的原子, 如



2. 按合成树脂的不同加工性能分类: 按这个分类方法, 可以把合成树脂分为两类: 热塑性树脂和热固性树脂。热塑性树脂是指加热后树脂会发生软化, 冷却后又能回复到原来状态的哪一类树脂。如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚酰胺、聚酯等都属于这一类树脂。热

固性树脂是指加热后树脂发生固化交联，转变成不溶不熔的三向体型结构，冷却后不能恢复到原来状态的那一类树脂，不饱和聚酯、环氧、酚醛等则属于这一类树脂。

聚合物的命名方法一般可归纳为四种情况。

1. 由加聚反应生成的聚合物，其命名方法为在单体前冠以“聚”字。例如：由乙烯加聚生成的聚合物称之为聚乙烯，由氯乙烯加聚生成的聚合物称之为聚氯乙烯，……等。

2. 由缩聚反应生成的聚合物，其命名方法为在单体前冠以“聚”字，同时注明生成的聚合物在有机化合物中属于哪一类。例如，由对苯二甲酸和乙二醇缩聚生成的聚合物，在有机化合物分类中属于酯类，因此该聚合物称之为聚对苯二甲酸乙二醇酯。又例如由己二酸与己二胺缩聚生成的聚合物，在有机化合物分类中属于酰胺类，因此该聚合物称之为聚己二酸己二酰胺。

3. 由两种单体经加聚反应生成含有两种链节的聚合物称为共聚物。例如由氯乙烯和醋酸乙烯两种单体经加聚反应生成的聚合物称之为聚氯乙烯—醋酸乙烯共聚物。

4. 如果两种原料缩聚而成的聚合物结构复杂，则以原料名称命名，并在名称之后加“树脂”二字。如酚醛树脂、脲醛树脂、环氧树脂等。但现在树脂二字的应用范围已扩大，未加工的聚合物，也常称为树脂，如聚氯乙烯树脂、聚乙烯树脂……等。

## § 1-5 高分子化合物的多分散性、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都与之不完全相同，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。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，纵座标表示高聚物中某一种分子量的分子在总分子中占的重量百分数，横座标表示分子量。

图中曲线 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。聚合物的分子量是一个统计平均值。测定聚合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本身的统计性所决定的。下面介绍几种平均分子量，其中最常用的是数均分子量和重均分子量。

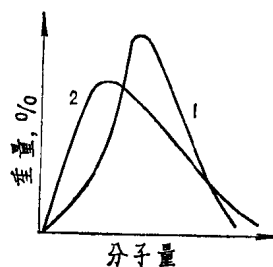


图 1-2 聚合物分子量分布示意图

### 1. 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……，它们的分子数各为 $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ ……，而此每种分子的分子量各为 $M_1$ 、 $M_2$ 、 $M_3$ ……。则此每种分子的总重量各为 $n_1M_1$ 、 $n_2M_2$ 、 $n_3M_3$ ……，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

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

用端基测定，渗透压测定等实验方法所得到的分子量，即以总重量按分子数目平均而得的分子量，即为数均分子量 $\bar{M}_n$ 。

### 2. 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

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{M_1w_1 + M_2w_2 + M_3w_3 + \dots}{w_1 + w_2 + w_3 + \dots} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_iw_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i}\end{aligned}$$

若以 $W_i$ 表示分子量为 $M_i$ 的分子的重重量分数，则

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

除单分散性体系（即分子量均一的聚合物），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 $\frac{1000}{1000+10000} = 0.091$ ；而分子量为10000的则占 $\frac{10000}{1000+10000} = 0.909$ ，所以该样品的数均分子量：

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \sum_{i=1}^{\infty} N_iM_i = \frac{1}{2} \times 1000 + \frac{1}{2} \times 10000 \\ &= 5500\end{aligned}$$



而重均分子量:

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{\infty} W_i M_i = 0.090 \times 1000 + 0.909 \times 10000 = 9181$$

由上列计算可见, 在分散体系中,  $\bar{M}_n$  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。

### 3. 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:

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

式中  $\alpha$  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:

化学法: 端基分析法。

热力学法: 沸点升高及冰点下降法, 渗透压法。

动力学法: 超速离心沉降及扩散法, 粘度法。

其它方法: 光散射法等

各种方法所适用于测定分子量的范围及所得平均分子量的统计意义见表 1-5。

各种测定分子量方法的适用范围

表 1-5

测定方法	适用的分子量范围	分子量的统计意义
端基分析法	$< 3 \times 10^4$	$\bar{M}_n$
沸点升高、冰点下降法	$< 3 \times 10^4$	$\bar{M}_n$
渗透压法	$10^4 \sim 10^6$	$\bar{M}_n$
超速离心沉降及扩散法	$10^4 \sim 10^7$	$\bar{M}_w$
粘度法	—	$\bar{M}_\eta$
光散射法	$10^4 \sim 10^7$	$\bar{M}_w$

### 参 考 文 献

- [1] 上海化工学院高分子化工教研组, 《高分子合成原理及工艺》。
- [2] 上海化工学院玻璃钢教研组, 《常用热固性树脂及其玻璃钢》。
- [3] 上海化工学院, 哈尔滨建工学院, 武汉建材学院, 《玻璃钢工艺学》。
- [4] Polymer Chemistry (Tr from the German), Vollment, Bruno.
- [5] 中山大学编, 《高分子化学》, 人民教育出版社 (1961)。