复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 27 卷 第 5 期 10 月 2010 年
Vol. 27 No. 5 October 2010

文章编号：1000-3851(2010)05-0007-06

高聚物增强木质基复合材料的结构与性能

李永峰[1]，刘一星*[1]，王逢瑚[1]，王向明[2]

(1. 东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室，哈尔滨 150040；
2. FPInnovations－Forintek Division，Quebec，QC，G1P 4R4，Canada)

摘 要： 为探索性能优异的高聚物增强木质基复合材料的制备方法，以大青杨木材为研究对象，选用双功能性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和丙烯酸类单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)，通过加热引发聚合的方式制得P(GMA－co－MMA)/木材复合材料。利用 SEM、FTIR 和 XRD 表征其结构，并测试其相关性能。结果表明：GMA 的加入，使高聚物与木材细胞壁紧密接触，界面相互作用力增强；GMA 一端的环氧基团，与木材细胞壁上的羟基充分发生了化学反应，其双键与 MMA 单体发生自由基共聚合反应，从而使 P(GMA－co－MMA)接枝在木材细胞壁上，并且主要以无定形态存在。与未改性的木材相比，P(GMA－co－MMA)/木材复合材料的静曲强度(MOR)、尺寸稳定性、防腐性能和热稳定性依次提高 90.53%、54.05%、92.85%和 31℃。

关键词： 高聚物；木质基复合材料；结构；性能；甲基丙烯酸缩水甘油酯；甲基丙烯酸甲酯

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Structure and properties of polymer reinforced wood-based composites

LI Yongfeng[1], LIU Yixing*[1], WANG Fenghu[1], WANG Xiangming[2]

(1. Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. FPInnovations－Forintek Division, Quebec, QC, G1P 4R4, Canada)

Abstract: In order to prepare a polymer reinforced wood-based composite with excellent properties, a fast-growing wood, Populus ussuriensis Kom, and glycidyl methacrylate (GMA) as a difunctional monomer and methyl methacrylate (MMA) as an acrylate monomer were selected, and the monomers were impregnated into the porous structure of wood and further initiated by a catalyst-thermal treatment for their in situ polymerization. The composite's structure was characterized by SEM, FTIR and XRD, and its corresponding properties were also tested. The results show that the contact between polymers and wood cell walls is tight, and the interfacial interaction is strengthened after adding GMA. GMA fully reacts with the hydroxyl group on wood cell walls by its epoxy group, and reacts with MMA in a free radical copolymerization form by its double bond. The copolymer, P(GMA－co－MMA) is finally grafted onto wood cell walls in an amorphous form. The testing results of its properties show that the modulus of rupture (MOR), the dimensional stability, the decay resistance and the thermal stability of P(GMA－co－MMA)/wood are increased by 90.53%, 54.05%, 92.85% and 31℃ compared with those of untreated wood, respectively.

Keywords: polymer; wood-based composite; structure; property; glycidyl methacrylate (GMA); methyl methacrylate (MMA)

木材是一种具有蜂窝状多孔结构的天然生物质结构材料，具有较高的强重比、优异的环境学特性，同时也是当今四大原材料(木材、钢铁、水泥和塑料)中唯一可再生的天然生态环境材料。然而，当今大量使用的速生木材力学性能较差，耐久性欠佳，大大限制了木材的应用范围。

为充分利用木质结构材料的特性和优点，并拓宽其应用范围，研究人员探索了将乙烯类、丙烯酸类单体浸注入木材，通过原位引发聚合的方式制备高聚物/木材复合材料[1-3]。但遗憾的是，单官能团乙烯类、丙烯酸类高聚物由于自身性能所限，对木材的力学性能、热稳定性等改善不显著[4-9]；而且

收稿日期： 2009-04-24；**收修改稿日期：** 2009-09-03
基金项目： 黑龙江省"十一五"科技攻关重点项目(GB06B501)；国家自然科学基金重点项目(30630052)
通讯作者： 刘一星，教授，博士生导师，主要研究方向：木质环境学与木质复合材料 E-mail：yxl200488@sina.com

由于其单体极性较弱[10]，聚合形成的高聚物往往与木材细胞壁复合效果欠佳，复合界面存在明显缝隙，成为后续应用中水分和微生物入侵的通道，结果导致耐久性如尺寸稳定性[11]和防腐性能[12]等不够理想[13-14]。

为进一步探索制备性能优异的高聚物/木材复合材料，本文作者借助木材独特的蜂窝状多孔结构，通过联合浸注可聚合的单官能团和双官能团单体，加热引发制备了原位合成的高聚物/木材复合材料；并通过 SEM、FTIR 和 XRD 表征了此种高聚物增强木质基复合材料的结构，通过力学性能实验和耐久性实验测试了它的静曲强度(MOR)、尺寸稳定性、耐久性和热稳定性，以综合反映此种方法制备的木质基复合材料的结构与性能。

1　材料与实验方法

1.1　主要材料

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)，分析醇，南京九龙化工有限公司生产，使用前蒸馏纯化以除去阻聚剂；甲基丙烯酸甲酯(MMA)，分析醇，天津市科密欧化学试剂开发中心生产，使用前经碱洗、干燥后减压蒸馏以纯化；偶氮二异丁腈(AIBN)，上海试剂四厂制造，使用前重结晶；杨木试件，取自黑龙江帽儿山实验林场提供的大青杨(Populus ussuriensis Kom)板材，含水率为 10.4%±0.3%，密度为 0.43 g/cm^3±0.02 g/cm^3，无虫眼、节疤等缺陷。

1.2　实验方法

1.2.1　木质基复合材料的制备

将占单体溶液质量 0.5%的 AIBN 分别溶于 MMA、GMA 及(GMA＋MMA)(摩尔比＝1∶5)溶液中，再依次于－0.08～－0.06 MPa、20 min 和 0.6～0.8 MPa、20 min 条件下将溶液分别浸入杨木试件中；卸压后，用铝箔纸包裹试件于常温下陈放 24 h，使液体较充分均匀地渗透入木材空隙中；然后将包裹的浸渍了单体溶液的杨木试件在80～90 ℃条件下加热 8～10 h，再拆除铝箔纸后继续于 100～110 ℃条件下加热 8～10 h，最后将处理的杨木试件于常温下抽真空至恒重，从而制得 PMMA/木材复合材料(聚合物增重量 55%±3.9%、转化率 50%±4.1%)、P(GMA－co－MMA)/木材复合材料(聚合物增重量 53%±2.2%、转化率 69%±2.6%)和 PGMA/木材复合材料(聚合物增重量 54%±2.9%、转化率 67%±1.8%)。

1.2.2　微观机制分析

SEM(QUANTA200，FEI Inc.)试样分别取自未经丙酮、甲苯抽提的 PMMA/wood 和 P(GMA－co－MMA)/wood 试件；FTIR(Magna IR560，Nicolet Inc.)试验和 XRD(D/max2200，Rigaku Corp.)试验前均先用粉碎机将 3 种木质复合材料试件和未处理杨木试件粉碎成 100 目的粉末，再依次经丙酮、甲苯各抽提 24 h 后烘干至恒重。SEM、FTIR 和 XRD 试验均按各自仪器要求进行。其中：FTIR 试验采用 KBr 压片，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数 40 次；XRD 试验的测试参数为：Cu 靶，40 kV，30 mA，测角(2θ)计转速 4°/min，步距 0.02°。

1.2.3　性能测试

力学性能测试的试样制作与试验方法均参照 GB 1928－1929－91 进行；尺寸稳定性试验的试件尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm，测试各试件在 10 天浸水时间下的平均抗胀率(ASE)；防腐试验参照 LY/T 1283－1998 进行，褐腐菌为密粘褶菌，上述实验值均为 5 次平行实验结果的均值。热稳定性实验按相关 TG 实验仪器操作要求进行。

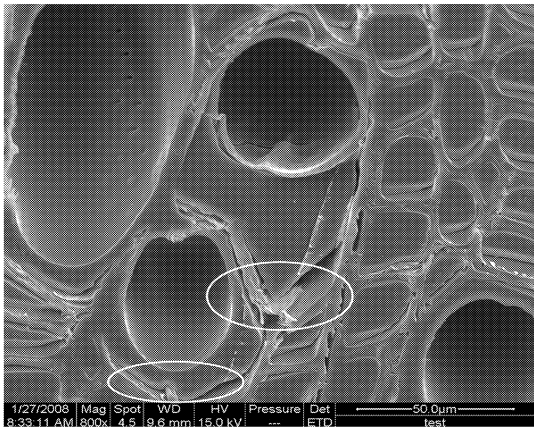
2　结果与分析

2.1　SEM 微观分析

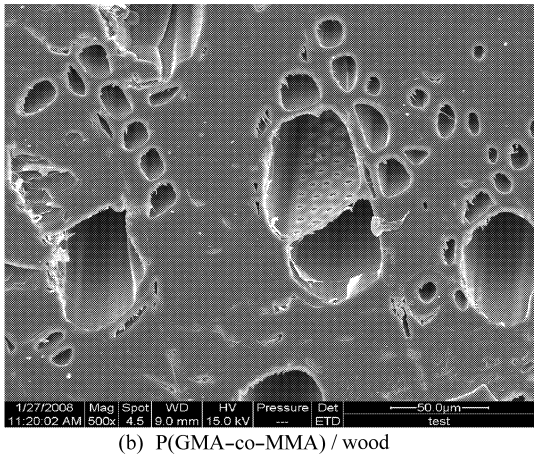
图 1 为经 GMA 改善前后 PMMA/wood 的横切面 SEM 照片。由图 1(a)可清楚地观察到高聚物较均匀地填充在细胞腔中，但高聚物与细胞壁结合不紧密，存在明显的界面缝隙；由此可推知，丙烯酸类单体 MMA 在聚合过程中，并未充分与木材细胞壁发生化学反应，聚合形成的高聚物 PMMA与木材细胞壁间的共价键作用微弱。而由图 1(b)则可清晰地观察到高聚物较充分均匀地填充于木材细胞腔中，而且高聚物与细胞壁紧密接触，无明显界面缝隙；由此可推知，GMA 的加入，使 GMA 与 MMA 单体于木材细胞腔中聚合形成的高聚物 P(GMA－co－MMA)与木材细胞壁间界面相互作用明显增强。

2.2　FTIR 分析

借助 FTIR 谱图可以从分子水平上分析单体在木材内的反应机制及聚合形成的高聚物与木材细胞壁的化学键合情况。由图 2 所示的高聚物/木材复合材料的 FTIR 谱图及表 1 所示的官能团振动吸收峰强度可知，P(GMA－co－MMA)/wood 在基频为 3363 cm^{-1}处的 O—H 伸缩振动峰强度仅比未处



(a) PMMA / wood



(b) P(GMA-co-MMA) / wood

图 1 2 种高聚物增强木质基复合材料的 SEM 观测图

Fig. 1 SEM morphologies of two wood-based composites reinforced by polymer

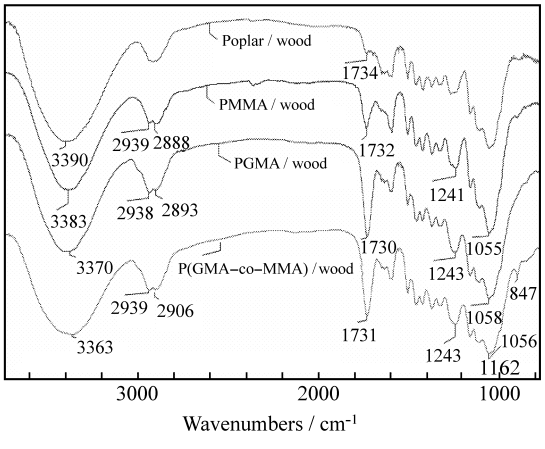


图 2 杨木与 3 种高聚物增强木质基复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of poplar wood and three wood-based composites reinforced by polymer

理木材稍低，与 PMMA/wood 大致相当，说明 GMA 与 MMA 组成的单体溶液在加热过程中并未由于反应而大大减少木材细胞壁上的羟基数量，这可能是由于 GMA 和 MMA 与木材细胞壁上的羟基键合微弱所致，也可能是由于 GMA 和 MMA 在与木材细胞壁上的羟基大量键合的同时，又生成了大致等量的新羟基所致；而其波数向低频移动，则说明羟基的位置、种类或状态可能发生了一定的变化，故反应应属后者，即 GMA 的加入使单体与木材羟基发生了一定量的反应，但同时又生成了大致等量的新羟基，因此整体上羟基振动峰强度几乎未发生明显变化，而新羟基受临近基团的影响导致其波数向低频移动。通过分析 2 种单体的结构，结合基频为 1162 cm^{-1} 处增强的 C—O—C 醚键伸缩振动峰可推知，导致上述现象的原因是 GMA 通过自身的环氧基团，在热催化作用下，与(木材)羟基发生了一定的亲核取代反应，使 GMA 分子键合了一定数量木材羟基的同时，其环氧基团开环生成了大致等量的新羟基；这里需要说明的是，GMA 此时的开环反应，既可能包含了其环氧基团与木材羟基的反应，也可能包含了其环氧基团与新生成羟基的反应，而后者会形成与木材细胞壁键联的聚醚链[15]。P(GMA - co - MMA)/wood 在基频为 1731 cm^{-1} 处的 C═O 谱带强度较其他 3 种明显增强，及在基频为 1243 cm^{-1} 和 1056 cm^{-1} 处出现的酯基上的 C(O)—O 伸缩振动峰有所增强，则说明酯基也键合到了木材细胞壁上；再加上 PMMA/wood 的羰基峰增强微弱，可推知 GMA 的加入，对羰基峰的明显增强起主要作用；而表 1 中列出的 PGMA/wood 在 1730 cm^{-1} 处的 C═O 谱带强度大致为 P(GMA - co - MMA)/wood的 C═O 谱带强度的一半，因此可推知，P(GMA - co - MMA)/wood 在 1731 cm^{-1} 处的 C═O 大致来自等量的 MMA 与 GMA，即 GMA 与 MMA 大致等量的在木材细胞腔中发生了共聚合反应。另外，在基频为 847 cm^{-1} 处出现了微弱的环醚振动峰，说明还有少量的 GMA 仅仅参与了聚合反应，而未参与开环反应。此外尚需说明的是，鉴于 GMA 的双官能团、上述分析的可能存在的不饱和聚醚链及与 MMA 共聚反应的发生，从理论上可以推断，GMA 与 MMA 最终反应形成的 P(GMA - co - MMA)共聚物链在与木材细胞壁充分键联的同时，很可能部分以立体交联的形式存在于木材细胞腔中[16]。

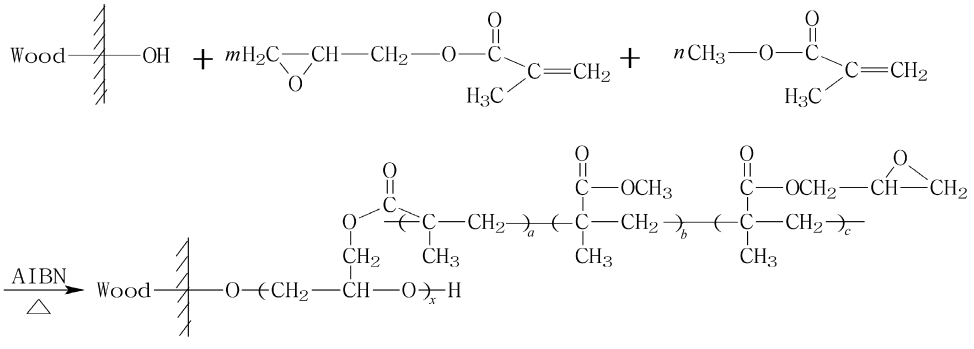
表 1　杨木与 3 种木质基复合材料的重要官能团振动吸收谱带强度对比

Table 1　Absorbance contrast of the main functional groups belonging to poplar wood and three wood-based composites

Samples	—OH		—(C═O)—		Epoxy peak (847 cm^{-1})	
	Revised peak height	Revised peak area	Revised peak height	Revised peak area	Revised peak height	Revised peak area
Wood	0.401	140.809	0.017	0.695	—	—
PMMA/wood	0.334	120.251	0.086	3.680	—	—
PGMA/wood	0.353	123.572	0.184	8.216	0.004	0.189
P(GMA-co-MMA)/wood	0.348	122.713	0.292	15.625	0.014	0.523

Samples	C(O)—O— (high frequency)		C(O)—O— (low frequency)		C—O—C	
	Revised peak height	Revised peak area	Revised peak height	Revised peak area	Revised peak height	Revised peak area
Wood	0.065	4.185	0.162	15.001	0.025	1.922
PMMA/wood	0.078	4.505	0.173	15.212	0.034	2.112
PGMA/wood	0.131	8.001	0.210	16.417	0.094	2.998
P(GMA-co-MMA)/wood	0.177	10.449	0.243	17.270	0.108	3.203

据上述分析与推断，用化学式定性表示上述反应机制，最可能发生的反应如下：



(1)

其中：a，b，c，$x\geqslant 0$；$x(a+b+c)\leqslant(m+n)$；$x(a+b+c)$为总聚合度；m 为总的 GMA 分子数；n 为总的 MMA 分子数。

总之，由 FTIR 谱图解析知，GMA 一端通过自身带的碳碳双键，与单体 MMA 发生了自由基共聚合反应，生成了高聚物长链；另一端通过自身带的环氧基团，实现了其与木材细胞壁的充分键合，同时可能也生成了聚醚分支链，使高聚物部分以固态立体交联的形式存在于木材细胞腔中。

2.3　XRD 分析

图 3 为杨木素材与 2 种木塑复合材料在 $2\theta=10°\sim40°$范围内的 XRD 图。由图 3 中 3 条曲线可知，未处理杨木、PMMA/wood 和 P(GMA-co-MMA)/wood 在 $2\theta=22.5°$处出现的代表(002)面的衍射极大峰值依次减弱，在 $2\theta=18.5°$处出现的

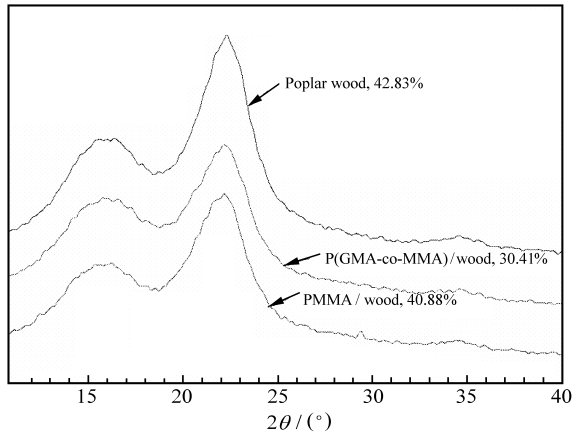


图 3　杨木与 2 种高聚物增强木质基复合材料的 X 射线衍射图

Fig. 3　X-ray diffraction patterns of poplar wood and two wood-based composites reinforced by polymer

代表(101)面无定形区的波谷值依次增加，而在$2\theta=35°$处出现的代表(004)面的衍射峰值则逐渐消失；图 3 中所示的按照 Segal 法经验公式(见式(2))计算得到的 3 种木材的相对结晶度值也依次降低。即它们的 2θ 衍射曲线图形都是相同的，只是强度有所差异。这说明木材结晶部分的晶胞结构并没有发生类型改变，强度的差异只体现为相对结晶程度的改变。而这可能主要由 2 种原因造成：一则可能是 MMA 和 GMA 聚合前后破坏了木材纤维素的结晶度，导致部分“消晶”，从而引起结晶度降低；二则可能是由于聚合物的引入，导致木材整体无定形成分比例增加。然而，无论 MMA 还是 GMA 都无法与纤维素甚至木材细胞壁形成强有效的氢键力；且甲基丙烯酸甲酯的溶度参数[17]为 $\delta_{MMA}=8.7\ cal^{0.5}/cm^{1.5}$，甲基丙烯酸缩水甘油酯的溶度参数经计算[17]为 $\delta_{GMA}=8.79\ cal^{0.5}/cm^{1.5}$，纤维素[17]为 $\delta_{纤维素}=15.62\ cal^{0.5}/cm^{1.5}$，依据溶度参数相近原则可知，MMA 和 GMA 的溶度参数与纤维素相差很大($\gg 2\ cal^{0.5}/cm^{1.5}$)，几乎无法穿透非结晶区进而触及纤维素结晶区，因此，第 1 种可能不成立；峰强度与结晶度值的降低主要是由于 2 种木塑复合材料中均接枝键合了无定形态的高聚物，使其各自的无定形成分比例增加，相对结晶度降低。而 2 种木塑复合材料的结晶度差异，则是由于接枝的无定形高聚物量不同所致；其中，PMMA/wood 的结晶度为 40.88%，仅比未处理杨木(42.83%)略低，说明 PMMA 与木材细胞壁的接枝键合微弱，而 P(GMA－co－MMA)/wood 为 30.41%，均明显低于未处理杨木和 PMMA/wood，说明 P(GMA－co－MMA)与木材细胞壁的接枝键合程度较高，这与前面的 FTIR 分析结果一致。

$$C_rI=\frac{I_{002}-I_{am}}{I_{002}}\times 100\% \quad (2)$$

式中：C_rI 为相对结晶度的百分率；I_{002} 为(002)晶格衍射角的极大强度(任意单位)；I_{am} 为 2θ 角近于 18°时非结晶背景衍射的散射强度，I_{am} 与 I_{002} 单位相同。

2.4 性能分析

表 2 为高聚物增强木材复合材料与未处理木材的性能对比。由表 2 对比可知，P(GMA－co－MMA)/wood 的静曲强度(MOR)(弦切面)、连续浸水 10 天后的抗胀率(ASE)、防腐性能(Decay resistance)和热分解初始温度(Initial temperature of pyrogenation)依次较 Wood 对应提高 90.53%、54.05%、92.85%和 31℃。其中，力学性能得到明显改善说明 GMA 和 MMA 在木材细胞腔中聚合形成的高聚物具有较高的抗弯能力和刚性，与木材原位复合后可进一步提高木质结构材料的力学性能。抗胀率 ASE 和防腐性能的大幅度提高，则充分说明高聚物与木材细胞壁实现了接枝，界面相互作用力明显增强，复合界面上羟基的数量大大减少，从而减少了水分和腐朽菌通过复合界面渗透入木材细胞壁的通道，达到了提高拒水和防腐的目的。热分解初始温度的显著提高说明高聚物通过接枝木材细胞壁，一定程度上改善了木材的组分结构，使之具备了较木材原组分更高的热稳定性；同时高聚物自身的热稳定性较高，结合 XRD 反映的无定形结构，可通过排除法一定程度上反映高聚物自身具有体形交联结构[18]，这也部分贡献了木材性能的改善。

表 2 P(GMA－co－MMA)/wood 与 poplar wood 的性能对比

Table 2 Contrast of the properties of poplar wood and P(GMA－co－MMA)/wood

Samples	Modulus of rupture (Tangential section)		Anti-swelling efficiency (ASE)	
	Mean value/MPa	Enhanced times/%	Mean value/%	Enhanced times/%
Poplar wood	57.47	—	—	—
P(GMA－co－MMA)/wood	109.50	90.53	54.05	—
Samples	**Decay resistance (Mass loss)**		**The initial temperature of pyrogenation**	
	Mean value/%	Enhanced times/%	Mean value/℃	Enhanced temperature/℃
Poplar wood	79.28	—	290	—
P(GMA－co－MMA)/wood	5.67	92.85	321	31

3 结　论

(1) PMMA/木材中，高聚物与木材细胞壁间存在明显缝隙，两者共价键作用微弱，界面复合效果差；而P(GMA－co－MMA)/木材中，高聚物与木材细胞壁间界面相互作用力明显增强，两者紧密结合，无明显缝隙，复合效果良好。

(2) GMA一端的环氧基团与木材细胞壁上的羟基键合，其双键与单体MMA发生自由基共聚合反应，使PMMA高聚物链通过“键桥”实现了其与木材细胞壁的化学接枝，形成的P(GMA－co－MMA)共聚物链可能部分以立体交联的形式存在于木材细胞腔中。

(3) PMMA/木材中，少量接枝到木材细胞壁上的高聚物以无定形态存在，结晶度由未处理木材的42.83%降至40.88%；而P(GMA－co－MMA)/木材中，充分接枝的高聚物链主要以无定形态存在，其结晶度仅为30.41%，远比PMMA/木材和未处理杨木(Poplar wood)低。

(4) 性能测试结果表明，P(GMA－co－MMA)/wood的静曲强度(MOR)、尺寸稳定性、防腐性能和热稳定性依次较未处理杨木分别提高90.53%、54.05%、92.85%和31℃。

参考文献：

[1] Sheikh N, Taromi F A. Radiation induced polymerization of vinyl monomers and their application for preparation of wood-polymer composites [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1993, 42(1/3): 179-182.

[2] 任重远，李　邦. 聚丙烯酸酯木塑复合材料[J]. 复合材料学报，1994，11(3)：7-12.
Ren Zhongyuan, Li Bang. Polyacrylate wood plastic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1994, 11(3): 7-12.

[3] 程　羽，郭　成，景成芳，等. 木塑复合材料疲劳性能的研究[J]. 复合材料学报，2001，18(4)：119-122.
Cheng Yu, Guo Cheng, Jing Chengfang, et al. Fatigue properties of wood plastic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(4): 119-122.

[4] Couturier M F, George K, Schneider M H. Thermophysical properties of wood-polymer composites [J]. Wood Science and Technology: Historical Archive, 1996, 30(3): 179-196.

[5] Tmimar M C, Pitman A, Mihai M D. Biological resistance of chemically modified aspen composites [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 1999, 43(4): 181-187.

[6] El-Awady N I. Wood polymer composites using thermal and radiation techniques [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1999, 18(15): 1367-1374.

[7] Bakraji E H, Salman N, Al-Kassiri H. Gamma-radiation-induced wood-plastic composites from syrian tree species [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2001, 61(2): 137-141.

[8] Baokraji E H, Salman N, Othman I. Radiation-induced polymerization of acrylamide within Okoume (Aucoumea klaineana pierre) [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 64(4): 277-281.

[9] Ajji Z. Preparation of pinewood/polymer composites using gamma irradiation [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2006, 75(9): 1075-1079.

[10] Yildiz Ümit Cafer, Yildiz Sibel, Gezer Enqin Derya. Mechanical properties and decay resistance of wood-polymer composites prepared from fast growing species in turkey [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(9): 1003-1011.

[11] Bakraji Elias Hanna, Salman Numan. Properties of wood-plastic composites: Effect of inorganic additives [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2003, 66(1): 49-53.

[12] Takeshi Furuno, Tohru Uehara, Susumu Jodai. The role of wall polymer in the decay durability of wood-polymer composites [J]. Mokuzai Gakkaishi, 1992, 38(3): 285-296.

[13] Schneider Marc H, Vasic Svetlana, Lande Stig, Phillips Jonathan G. Static bending and toughness of wood polymer composites (Yellow birch and basswood) [J]. Wood Science Technology, 2003, 37(3/4): 165-176.

[14] Epmeier Hannah, Johansson Marie, Kliger Robert, Westin Mats. Bending creep performance of modified timber [J]. European Journal of Wood and Wood Products, 2007, 65(5): 343-351.

[15] 周亚洲，谭晓明，余国锋，等. 失水甘油烯丙醚预聚体的制备[J]. 高分子材料科学与工程，2000，16(6)：69-74.
Zhou Yazhou, Tan Xiaoming, Yu Guofeng, et al. Preparation of pre-polymer of glycidyl allyl ether [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2000, 16(6): 69-74.

[16] 黄志雄，彭永利，秦　岩，等. 热固性树脂复合材料及其应用[M]. 北京：化学工业出版社，2006：97-147.
Huang Zhixiong, Peng Yongli, Qin Yan, et al. Composite material based on thermosetting resins and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 97-147.

[17] 李华昌，符　斌. 实用化学手册[M]. 北京：化学工业出版社，2006：187-192.
Li Huachang, Fu Bin. Practical chemistry handbook [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 187-192.

[18] 马德柱，何平笙，徐种德，等. 高聚物的结构与性能[M]. 北京：科学出版社，1995：447-465.
Ma Dezhu, He Pingsheng, Xu Zhongde, et al. Structure and property of polymer [M]. Beijing: Science Press, 1995: 447-465.