中 国 科 学 (B 辑)
第23卷 第9期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1993年9月

高分子固化分布函数的内禀对称性*

李泽生 肖兴才 孙家钟 唐敖庆
(吉林大学理论化学研究所,理论化学计算国家重点实验室,长春 130023)

摘 要

本文研究了高分子固化的分布函数,找到了分布函数的内禀对称性,这种对称性揭示了凝胶点前的化学变化和凝胶点后的化学变化有内在联系,即掌握了前者的变化规律,就可以得到后者的变化规律. 文中还讨论了这种对称性的重要应用.

关键词 分布函数、内禀对称性

用概率方法研究高分子固化问题,首先由 Flory[1] 和 Stockmayer[2] 提出了著名的数量分布函数. 应用这种分布函数,可以得到凝胶化条件,数均、重均和 Z-均分子量等,这方面前人做了不少有价值的工作[3—7]. 唐敖庆等[8—11] 和李泽生等[12, 13] 在高分子固化领域也曾经开展了系统的研究.

本文在深入分析各种类型高分子固化分布函数的基础上,找到了分布函数的内禀对称性. 这种对称性揭示了凝胶点前的化学变化和凝胶点后的化学变化有内在的联系,即掌握了前者的变化规律,就可以得到后者的变化规律. 作为分布函数内禀对称性的应用,本文深入讨论了高分子 k-次矩的变化规律.

1 数量分布函数的内禀对称性

对给定的高分子固化体系,参与反应的单体用 A_a, B_b, C_c 等来表示,其中 A_a 单体含有 a 个官能团,B_b 单体含有 b 个官能团等等 (对较复杂体系,一个单体可能有两种官能团,则表示为 A_aB_b). 体系中这些单体的数目分别为 N_a, N_b, N_c 等,溶胶中的这些单体的数目分别为 N_a', N_b', N_c' 等. 从概率描写固化反应,通常用总的反应程度 $\{P\}=\{P_a, P_b, P_c, \cdots\}$ 和溶胶中的反应程度 $\{P'\}=\{P_a', P_b', P_c', \cdots\}$ 作为变量,其中

$$P_a=\frac{(aN_a)^*}{aN_a},\quad P_b=\frac{(bN_b)^*}{bN_b},\quad P_c=\frac{(cN_c)^*}{cN_c}, \tag{1}$$

$$P_a'=\frac{(aN_a')^*}{aN_a'},\quad P_b'=\frac{(bN_b')^*}{bN_b'},\quad P_c'=\frac{(cN_c')^*}{cN_c'}, \tag{2}$$

1993-01-28 收稿.
*国家自然科学基金和霍英东基金资助课题.

对其中的符号，只解释 P_a 和 P_a'，其它量的解释类似．aN_a 代表体系中 A_a 单体的总官能团数，$(aN_a)^*$ 代表 aN_a 中已经起反应的官能团数，aN_a' 代表溶胶中 A_a 单体的官能团数，$(aN_a')^*$ 代表 aN_a' 中已经起反应的官能团数，在固化过程中，$\{P\}$ 的变化要经过凝胶点，用符号 $\{P_c\}=\{P_a^c, P_b^c, P_c^c, \cdots\}$ 代表凝胶点．在凝胶点以前，没有凝胶出现，$\{P\}=\{P'\}$，$\{P\}$ 和 $\{P'\}$ 的变化范围都是从 $\{0\}$ 变到 $\{P_c\}$．在凝胶点以后，有凝胶出现，$\{P\}$ 的变化范围是从 $\{P_c\}$ 变到 $\{1\}$，而 $\{P'\}$ 的变化范围是从 $\{P_c\}$ 变到 $\{0\}$．

用概率方法描写固化过程，Flory[1] 和 Stockmayer[2] 等引入了数量分布函数

$$P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\}), \tag{3}$$

特别要注意到数量分布函数用总的反应程度 $\{P\}$ 作为变量．(3)式中 $\{n\}=\{m, 1, k\cdots\}$ 表示在 $(m+1+k+\cdots)$-聚物中，A_a 的数目为 m，B_b 的数目为 1，C_c 的数目为 k，…，$\{N_x\}$ 可具体表示为 $\{N_x\}=\{N_a, N_b, N_c, \cdots\}$．数量分布函数(3)有两种定义，一种是：在固化反应过程中，当 $\{P\}$ 一定时，体系内溶胶中 $(m+1+k+\cdots)$-聚物的数目，因此数量分布函数满足下式：

$$\sum_{\{n\}} P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\}) = \text{溶胶中 1-聚物，2-聚物，} \cdots \text{ 的总数，} \tag{4}$$

显然以上的总数目是随高分子固化过程而改变的．数量分布函数的另一种定义是

$$\sum_{\{n\}} P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\}) = (\text{溶胶中 1-聚物，2-聚物，} \cdots \text{ 的总数})/(\text{体系中单体总数} \quad N_a+N_b+N_c+\cdots). \tag{5}$$

要注意到(4)式和(5)式所定义的数量分布函数相差一个常数 $N_a+N_b+N_c+\cdots$．本文所讨论的数量分布函数是由(4)式所定义的．

下面举几个数量分布函数的例子：

(1) A_a 交联反应的数量分布函数为

$$P_n = N_a C_n (P_a)^{n-1}(1-P_a)^{an-2n+2}, \tag{6}$$

式中

$$C_n = \frac{a(an-n)!}{n!(an-2n+2)!}. \tag{7}$$

(2) A_a-B_b 缩聚反应的数量分布函数为

$$P_{ml} = N_a C_{ml} (P_a)^l (P_b)^{m-1}(1-P_a)^{am-m-l+1}(1-P_b)^{bl-l-m+1}, \tag{8}$$

式中

$$C_{ml} = \frac{a(am-m)!\,(bl-l)!}{m!\,l!\,(am-m-l+1)!\,(bl-l-m+1)!}. \tag{9}$$

(3) $A_a < \begin{matrix} B_b \\ C_c \end{matrix}$ 缩聚反应的数量分布函数为

$$P_{mlkii'} = N_a C_{mlkii'} (r_b)^l (r_c)^k (P_b)^i (P_c)^{i'} (1-P_a)^{am-i-i'} \cdot (1-P_b)^{bl-i}(1-P_c)^{ck-i'}, \tag{10}$$

其中

$$C_{mlkii'} = \frac{a(am-m)!(bl-l)!(ck-k)!(m-1)!}{m!\,l!k!\,(i-l)!(i'-m)!(bl-i)!(ck-i')!(am-i-i')!}. \tag{11}$$

(10)式中的 r_b 和 r_c 称为配料比，定义如下：

$$r_b = \frac{bN_b}{aN_a}, \quad r_c = \frac{cN_c}{aN_a}. \tag{12}$$

高分子固化过程，是用分布函数 $P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\})$ 来描写的．总反应程度$\{P\}$在凝胶点前变化范围是从$\{0\}$变到$\{P_c\}$，在凝胶点后变化的范围是从$\{P_c\}$变到$\{1\}$．在凝胶点前，$\{P\}=\{P'\}$，$\{N_x\}=\{N_x'\}$，因此分布函数自然有下列关系：

$$P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\})=P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\}) \qquad \text{凝胶点前，} \tag{13}$$

本文提出，在凝胶点以后，虽然有凝胶出现，$\{P\}\neq\{P'\}$，$\{N_x\}\neq\{N_x'\}$，仍有与(13)式对应的关系成立，即

$$P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\})=P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\}) \qquad \text{凝胶点后，} \tag{14}$$

由(13)和(14)式成立，说明了在固化全过程，既可以用分布函数 $P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\})$ 描述，也可以用分布函数 $P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\})$ 描述，前者用总的反应程度$\{P\}$和$\{N_x\}$作为变量，后者用溶胶反应程度$\{P'\}$和$\{N_x'\}$作为变量．(13)式中数量分布函数的关系和(14)式中数量分布函数的关系是一样的．换句话说，这种分布函数的关系在凝胶点前和凝胶点后是不变的．这种不变性就是数量分布函数的内禀对称性．(14)式等号右方分布函数 $P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\})$ 是经过下列的变数代换而得到的，即

$$\begin{array}{c} \text{凝胶点前} \qquad\qquad\qquad \text{凝胶点后} \\ P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\}) \longrightarrow P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\}). \\ \text{凝胶点前的}\{P\}\text{和}\{N_x\} \\ \text{换为凝胶点后的}\{P'\}\text{和}\{N_x'\} \end{array} \tag{15}$$

凝胶点前，$\{P\}$从$\{0\}$变到$\{P_c\}$，凝胶点后，$\{P'\}$从$\{P_c\}$变到$\{0\}$，$\{P\}$和$\{P'\}$的变化范围是一样的．凝胶点前，$\{N_x\}$是随投料而改变的，$\{N_x\}$的改变是影响固化的，因此将$\{N_x\}$看作变量，它的变化范围是$\{N_x\}\geqslant\{0\}$．凝胶点后，$\{N_x'\}$是在一定投料下，随化学变化而改变的，$\{N_x'\}$的变化范围是$\{N_x\}\geqslant\{N_x'\}\geqslant\{0\}$．显然，经过(15)式中的变数代换，凝胶点前的 $P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\})$ 和凝胶点后的 $P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\})$ 的函数形式是不变的．(13)，(14)和(15)式说明，掌握了凝胶点前化学变化的规律，也就掌握了凝胶点后化学变化的规律．

以下举例说明分布函数的内禀对称性，即(14)式成立．

(1) A_a 交联反应

在凝胶点前

$$\begin{aligned} P_n &= N_a C_n (P_a)^{n-1}(1-P_a)^{an-2n+2} \\ &= N_a' C_n (P_a')^{n-1}(1-P_a')^{an-2n+2}, \end{aligned} \tag{16}$$

上式显然成立(即(13)式成立)，因在凝胶点前，$P_a=P_a'$，$N_a=N_a'$．

在凝胶点后

$$\begin{aligned} P_n &= N_a C_n (P_a)^{n-1}(1-P_a)^{an-2n+2} \\ &= N_a' C_n (P_a')^{n-1}(1-P_a')^{an-2n+2}. \end{aligned} \tag{17}$$

在凝胶点后，$P_a\neq P_a'$，$N_a\neq N_a'$，上式成立不是显然的，需要证明，证明如下：

对 A_a 交联反应，作者们曾得到溶胶分数 S 为[11]

$$S=(1-P_a+P_aS^{(a-1)/a})^a, \tag{18}$$

$$S=\left(\frac{1-P_a}{1-P_a'}\right)^a. \tag{19}$$

溶胶分数 S 的定义为

$$S=\frac{N_a'}{N_a}, \tag{20}$$

由(18)和(19)式可得

$$\frac{P_a}{1-P_a}=\frac{P_a'}{1-P_a'}S^{(1-a)/a}, \tag{21}$$

$$(1-P_a)=(1-P_a')S^{1/a}, \tag{22}$$

将(21)和(22)式代入(17)式中的第一个式子，再利用(20)式，就可得到(17)式中的第二个式子，这就证明了(17)式成立，因此对 A_a 交联反应，(14)式成立.

(2) A_a-B_b 缩聚反应

在凝胶点前

$$\begin{aligned}P_{ml}&=N_aC_{ml}(P_a)^l(P_b)^{m-1}(1-P_a)^{am-m-l+1}(1-P_b)^{bl-l-m+1}\\&=N_a'C_{ml}(P_a')^l(P_b')^{m-1}(1-P_a')^{am-m-l+1}(1-P_b')^{bl-l-m+1},\end{aligned} \tag{23}$$

上式显然成立，即(13)式成立，因在凝胶点前，$P_a=P_a'$, $P_b=P_b'$, $N_a=N_a'$.

在凝胶点后

$$\begin{aligned}P_{ml}&=N_aC_{ml}(P_a)^l(P_b)^{m-1}(1-P_a)^{am-m-l+1}(1-P_b)^{bl-l-m+1}\\&=N_a'C_{ml}(P_a')^l(P_b')^{m-1}(1-P_a')^{am-m-l+1}(1-P_b')^{bl-l-m+1}.\end{aligned} \tag{24}$$

在凝胶点后，$P_a\neq P_a'$, $P_b\neq P_b'$, $N_a\neq N_a'$，上式成立不是显然的，需要证明，证明如下：

对 A_a-B_b 缩聚反应，作者们曾得到溶胶分数 S_a 和 S_b 为[12]

$$S_a=(1-P_a+P_aS_b^{(b-1)/b})^a, \tag{25}$$

$$S_a=\left(\frac{1-P_a}{1-P_a'}\right)^a, \tag{26}$$

$$S_b=(1-P_b+P_bS_a^{(a-1)/a})^b, \tag{27}$$

$$S_b=\left(\frac{1-P_b}{1-P_b'}\right)^b, \tag{28}$$

式中溶胶分数 S_a 和 S_b 的定义分别为

$$S_a=\frac{N_a'}{N_a}, \quad S_b=\frac{N_b'}{N_b}. \tag{29}$$

由(25)—(28)式可得

$$\frac{P_a}{1-P_a}=\frac{P_a'}{1-P_a'}S_b^{(1-b)/b}, \tag{30}$$

$$\frac{P_b}{1-P_b}=\frac{P_b'}{1-P_b'}S_a^{(1-a)/a}, \tag{31}$$

$$1-P_a=(1-P_a')(S_a)^{1/a}, \tag{32}$$

$$1-P_b=(1-P_b')(S_b)^{1/b}, \tag{33}$$

将(30)—(33)式代入(24)式中的第一个式子，再利用(29)式，就可得到(24)式中的第二个式子，这就证明了(24)式成立. 因此对 A_a-B_b 缩聚反应，(14)式成立.

(3) $A_a\begin{matrix}\diagup B_b\\ \diagdown C_c\end{matrix}$ 缩聚反应

在凝胶点前

$$P_{mlkii'}=N_aC_{mlkii'}(r_b)^l(r_c)^k(P_b)^i(P_c)^{i'}(1-P_a)^{am-i-i'}\cdot(1-P_b)^{bl-i}(1-P_c)^{ck-i'}$$
$$=N_a'C_{mlkii'}(r_b')^l(r_c')^k(P_b')^i(P_c')^{i'}(1-P_a')^{am-i-i'}\cdot(1-P_b')^{bl-i}(1-P_c')^{ck-i'},\quad(34)$$

式中的r_b'和r_c'是溶胶中的配料比,定义为

$$r_b'=\frac{bN_b'}{aN_a'},\ r_c'=\frac{cN_c'}{aN_a'}.\quad(35)$$

(34)式显然成立,因为在凝胶点前,$P_a=P_a'$, $P_b=P_b'$, $P_c=P_c'$, $N_a=N_a'$, $N_b=N_b'$, $N_c=N_c'$.

在凝胶点后

$$P_{mlkii'}=N_aC_{mlkii'}(r_b)^l(r_c)^k(P_b)^i(P_c)^{i'}(1-P_a)^{am-i-i'}\cdot(1-P_b)^{bl-i}(1-P_c)^{ck-i'}.$$
$$=N_a'C_{mlkii'}(r_b')^l(r_c')^k(P_b')^i(P_c')^{i'}(1-P_a')^{am-i-i'}\cdot(1-P_b')^{bl-i}(1-P_c')^{ck-i'},\quad(36)$$

凝胶点后,$P_a\neq P_a'$, $P_b\neq P_b'$, $P_c\neq P_c'$, $N_a\neq N_a'$, $N_b\neq N_b'$, $N_c\neq N_c'$, $r_b'\neq r_b'$, $r_c'\neq r_c'$. 上式成立不是显然的,需要证明. 现证明如下:

对$A_a\begin{matrix}B_b\\C_c\end{matrix}$缩聚反应,作者们曾得到溶胶分数$S_a$, S_b, 和S_c为[13]

$$S_a=(1-P_a+r_bP_bS_b^{(b-1)/b}+r_cP_cS_c^{(c-1)/c})^a,\quad(37)$$

$$S_a=\left(\frac{1-P_a}{1-P_a'}\right)^a,\quad(38)$$

$$S_b=(1-P_b+P_bS_a^{(a-1)/a})^b,\quad(39)$$

$$S_b=\left(\frac{1-P_b}{1-P_b'}\right)^b,\quad(40)$$

$$S_c=(1-P_c+P_cS_a^{(a-1)/a})^c,\quad(41)$$

$$S_c=\left(\frac{1-P_c}{1-P_c'}\right)^c,\quad(42)$$

式中溶胶分数S_a, S_b, S_c的定义分别为

$$S_a=\frac{N_a'}{N_a},\ S_b=\frac{N_b'}{N_b},\ S_c=\frac{N_c'}{N_c}.\quad(43)$$

由(37)—(42)式可得

$$\frac{P_b}{1-P_b}=\frac{P_b'}{1-P_b'}S_a^{(1-a)/a},\quad(44)$$

$$\frac{P_c}{1-P_c}=\frac{P_c'}{1-P_c'}S_a^{(1-a)/a},\quad(45)$$

$$1-P_a=(1-P_a')(S_a)^{1/a},\quad(46)$$

$$1-P_b=(1-P_b')(S_b)^{1/b},\quad(47)$$

$$1-P_c=(1-P_c')(S_c)^{1/c},\quad(48)$$

将(44)—(48)式代入(36)式中的第一个式子,再利用(43)式,就可得到(36)式中的第二个式子,这就证明了(36)式成立. 因此对$A_a\begin{matrix}B_b\\C_c\end{matrix}$缩聚反应,(14)式成立,作者曾对许多类型的高分子固化反应的数量分布函数进行了分析,这些分布函数也都具有内禀对称性.

2 内禀对称性的应用

上一节讨论了描写分布函数内禀对称性的(13), (14)和(15)式,并指出在(13)和(14)式成立的情况下,将(13)式中凝胶点前的分布函数的变量$\{P\}$和$\{N_x\}$换成凝胶点后的变量$\{P'\}$和$\{N_x'\}$就得到(14)式中的分布函数$P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\})$,即(15)式成立. 这一节应用凝胶点前和凝胶点后分布函数的内在联系,即(15)式,深入讨论只要掌握了凝胶点前一些物理量的变化规律,也就掌握了凝胶点以后这些物理量的变化规律. 实际上,只需计算凝胶点前这些物理量的表征式,利用(15)式,就可得到凝胶点后这些物理量的表征式,这就在很大程度上简化了物理量的计算,因为凝胶点后物理量的计算是相当复杂的.

在高分子固化过程中,表征固化过程的物理量$F_k(\{P\}, \{N_x\})$,可写成如下形式:

$$F_k(\{P\}, \{N_x\})=\sum_{\{n\}}(a(\{n\}))^k P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\}), \qquad k=0, 1, 2, \cdots, \tag{49}$$

其中物理量$a(\{n\})$与$\{P\}$和$\{N_x\}$无关,即$a(\{n\})$不随$\{P\}$和$\{N_x\}$的变化而变化. $F_k(\{P\}, \{N_x\})$涉及到$(a(\{n\}))^k$对分布函数的求和,因此$F_k(\{P\}, \{N_x\})$可以看作是$(a(\{n\}))^k$的统计值,它随固化过程$\{P\}$和$\{N_x\}$的改变而改变.

在凝胶点前,$F_k(\{P\}, \{N_x\})$可以表为

$$F_k(\{P\}, \{N_x\})=\sum_{\{n\}}(a(\{n\}))^k P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\}) \qquad \text{凝胶点前,} \tag{50}$$

根据分布函数的内禀对称性(15)式,只要将(50)式中的分布函数$P_{\{n\}}(\{P\}, \{N_x\})$的变量$\{P\}$和$\{N_x\}$换成凝胶点后的变量$\{P'\}$和$\{N_x'\}$,就可得到凝胶点后的$F_k(\{P]\}, \{N_x'\})$,即

$$F_k(\{P'\}, \{N_x'\})=\sum_{\{n\}}(a(\{n\}))^k P_{\{n\}}(\{P'\}, \{N_x'\}) \qquad \text{凝胶点后.} \tag{51}$$

实际上,将凝胶点前的物理量$F_k(\{P\}, \{N_x\})$中的变量$\{P\}$和$\{N_x\}$换为凝胶点后的变量$\{P'\}$和$\{N_x'\}$,就得到了凝胶点后的物理量$F_k(\{P'\}, \{N_x'\})$. 因此,知道了物理量在凝胶点前的表征式(50),立刻得到物理量在凝胶点后的表征式(51). 这是应用内禀对称性的结果. 与(15)式相对应,凝胶点前和凝胶点后物理量间的关系可用下式表示:

$$\begin{array}{ccc} \text{凝胶点前} & & \text{凝胶点后} \\ F_k(\{P\}, \{N_x\}) & \xrightarrow[\substack{\text{凝胶点前的}\{P\}\text{和}\{N_x\} \\ \text{换为凝胶点后的}\{P'\}\text{和}\{N_x'\}}]{} & F_k(\{P'\}, \{N_x'\}) \end{array} \tag{52}$$

下面举例说明数量分布函数内禀对称性的应用.

(1) A_a交联反应的k-次矩

应用A_a交联反应的数量分布函数P_n(见公式(6)),从$F_k(\{P\}, \{N_x\})$的定义(49)式,可以写出A_a交联反应的k-次矩为

$$M_k=\sum_n n^k P_n(P_a, N_a), \tag{53}$$

上式对P_a微商,可得计算k-次矩的循环公式为

$$M_{k+1}=\frac{1}{1-(a-1)P_a}\left[(1+P_a)M_k+P_a(1-P_a)\frac{\mathrm{d}M_k}{\mathrm{d}P_a}\right], \quad k=0, 1, 2, \cdots. \tag{54}$$

这个循环公式对凝胶点前和凝胶点后都适用,但利用分布函数的内禀对称性,只要计算出凝

胶点前的 M_k,就可得到凝胶点后的 M_k. 从循环公式(54)可以看出,知道 M_k,就可从公式计算出 M_{k+1}. 为行文简便,只给出 M_0, M_1 和 M_2 的结果.

凝胶点前

$$M_0=N_\alpha-\frac{1}{2}aN_aP_a, \tag{55}$$

$$M_1=N_a, \tag{56}$$

$$M_2=\frac{N_a(1+P_a)}{1-(a-1)P_a}, \tag{57}$$

根据分布函数的内禀对称性,应用物理量在凝胶点前和凝胶点后的关系式(52),只需将(55),(56)和(57)式中的 P_a 换成 P_a', N_a 换成 N_a',就立刻得到了凝胶点后的M_0, M_1, 和 M_2,即

凝胶点后

$$M_0=N_a'-\frac{1}{2}aN_a'P_a'=N_aS-\frac{1}{2}aN_aSP_a', \tag{58}$$

$$M_1=N_a'=N_aS, \tag{59}$$

$$M_2=\frac{N_a'(1+P_a')}{1-(a-1)P_a'}=\frac{N_aS(1+P_a')}{1-(a-1)P_a'}, \tag{60}$$

以上3个式子中的第二个等式用到了溶胶分数 S 的定义式 $S=N_a'/N_a$(见公式20).

(2) A_a-B_b 缩聚反应的 k-次矩

应用 A_a-B_b 缩聚反应的数量分布函数 P_{ml}(见公式(8)),定义 A_a-B_b 缩聚反应的 k-次矩 M_k 为

$$M_k=\sum_{m,\,l}(mm_a+lm_b)^kP_{ml}(P_a,\ P_b,\ N_a),\quad k=0,\ 1,\ 2,\ \cdots, \tag{61}$$

式中 m_a 和 m_b 分别为 A_a 单体和 B_b 单体的质量. (61)式两端分别对 P_a 和 P_b 偏微商,可得计算 A_a-B_b 缩聚反应 k-次矩的循环公式为

$$M_{k+1}=\frac{1}{D}\left[FP_a(1-P_a)\frac{\partial M_k}{\partial P_a}+IP_b(1-P_b)\frac{\partial M_k}{\partial P_b}+(I+FP_a)M_k\right],$$
$$k=0,\ 1,\ 2,\ \cdots \tag{62}$$

式中

$$D=1-(a-1)(b-1)P_aP_b, \tag{63}$$

$$F=m_b+m_a(b-1)P_b, \tag{64}$$

$$I=m_a+m_b(a-1)P_a. \tag{65}$$

循环公式(62)对凝胶点前和凝胶点后都适用,但利用分布函数的内禀对称性,只要计算出凝胶点前的 M_k,就可得到凝前点后的 M_k,从循环公式(62)可以看出,知道 M_k,就可从公式计算出 M_{k+1}. 在计算过程,要注意到 $N_b=N_aN_b/N_a=N_aaP_a/bP_b$. 为行文简便,只给出 M_0, M_1, 和 M_2 的结果.

凝胶点前

$$M_0=N_a+N_b-aN_aP_a, \tag{66}$$

$$M_1=m_aN_a+m_bN_b, \tag{67}$$

$$M_2=\frac{1}{D}\left[m_bN_b(m_b+m_abP_b+m_b(a-1)P_aP_b)+m_aN_a(m_a+m_baP_a+m_a(b-1)P_aP_b)\right]. \tag{68}$$

应用物理量在凝胶点前和凝胶点后的关系式(52)，只要将(66)，(67)和(68)式中的 P_a, P_b, N_a, N_b 分别换成 P_a', P_b', N_a', N_b', 就得到了凝胶点后的 M_0, M_1 和 M_2，即

凝胶点后

$$M_0=N_a'+N_b'-aN_a'P_a'=N_aS_a+N_bS_b-aN_aS_aP_a', \tag{69}$$

$$M_1=m_aN_a'+m_bN_b'=m_aN_aS_a+m_bN_bS_b, \tag{70}$$

$$M_2=\frac{1}{D'}\left[m_bN_b'(m_b+m_abP_b'+m_b(a-1)P_a'P_b')+m_aN_a'(m_a+m_baP_a'+m_a(b-1)P_a'P_b')\right]$$

$$=\frac{1}{D'}\left[m_bN_bS_b(m_b+m_abP_b'+m_b(a-1)P_a'P_b')+m_aN_aS_a(m_a+m_baP_a'+m_a(b-1)P_a'P_b')\right], \tag{71}$$

其中

$$D'=1-(a-1)(b-1)P_a'P_b'. \tag{72}$$

(69)—(71)式中的第二个等式用到了溶胶分数 S_a 和 S_b 的定义(29)式.

对其它较复杂的固化反应体系，也都可用分布函数的内禀对称性来计算高分子 k-次矩，从而避免了凝胶点后的复杂计算，只需要按(52)式做一简单的代换即可. 特别需要指出，分布函数内禀对称性的应用，不仅仅限于高分子 k-次矩，而是对所有满足(49)式所定义的物理量 $F_k(\{P\}, \{N_x\})$ 都适用，如 k-次高分子回转半径，以及 Gordon 所描述的粘度等[3]，都可用分布函数的内禀对称性直接得到凝胶点后的结果. 关于这些方面，限于篇幅，本文不再作进一步的讨论.

参 考 文 献

[1] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**:3083, 3091, 3096.

[2] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, 1943, **11**:45.

[3] Dobson, G. R., Gordon, M., *J. Chem. Phys.*, 1964, **41**(8):2389.

[4] Macosko, C. W., Miller, D. R., *Macromol.*, 1976, **9**:199.

[5] Miller, D. R., Macosko, C. W., *Macromol.*, 1976, **9**:206.

[6] Spouge, L. J., *Macromol.*, 1983, **16**:121, 831.

[7] Ahmad, Z., Stepto, R. F. T., *Colloid Polym. Sci.*, 1980, **258**:663.

[8] Tang Au-chin, *et al.*, *Macromol.*, 1988, **21**:797.

[9] Tang Au-chin, *et al.*, *Macromol.*, 1989, **22**:3424.

[10] Tang Au-chin, *et al.*, *J. Macromol. Sci-Chem.*, 1988, **A25**(1):41.

[11] Tang Au-chin, *et al.*, *Chem. J. Chinese Univ.*, 1988, **4**(3):70.

[12] Li Ze-sheng, *et al.*, *Macromol.*, 1991, **24**:3696.

[13] Li Ze-sheng, *et al.*, *Chinese Journal of Polymer Science*, 1991, **9**(2):160.