中 国 科 学
1991年8月 B 辑 第8期

阴离子型共聚合反应产物分子链的序列结构

胡孝东 颜德岳 徐祥铭

(上海交通大学应用化学系，上海 200030)

摘 要

本文采用非稳态动力学方法研究了阴离子型共聚合反应产物的序列结构. 经严格求解动力学微分方程组，推导出在恒定的共聚单体比条件下共聚物的序列分布函数、平均序列长度以及多元组浓度的解析表达式，并将这些结构参数与反应初始条件和时间联系起来，因而可根据聚合条件预测共聚物的微观结构.

关键词：序列分布，链结构，共聚合反应

关于阴离子型共聚合反应前人已做了大量的试验研究[1,2]，但有关此类反应的理论研究工作则很少见到报道. 70年代初，Ray[3]采用非稳态动力学方法研究了阴离子型共聚合反应，在恒定的共聚单体比条件下得到产物分子量分布函数的表达式. 一些试验结果业已表明：如果在共聚合反应中保持共聚单体比例恒定则能控制共聚物分子链具有较均匀的化学组成[4,5]. 然而我们知道，共聚物不仅表现出分子量的多分散性，更重要的是由于两种单体单元的不同排列所体现出分子链结构的不均一性. 因而具有同样化学组成的共聚物可能因为具有不同的微观结构而表现出不同的物理性能. 虽然已有很多关于一般共加聚反应的研究见诸报道[6,7]，但文献中大多工作涉及到共聚物的化学组成问题；而至于少数有关共加聚产物的序列结构的研究工作[8,9]，由于研究者采用了几率方法，因此受统计稳态假定的限制，所得结果仅适用于共聚物分子链达到无限长的情况，即适合于自由基共聚合反应. 所以，研究阴离子型共聚合反应产物的序列分布，准确描述这类共聚物的微观结构甚为重要.

作者曾用非稳态动力学方法处理了聚合物中链接异构序列问题[10－12]. 本工作采用同样方法研究阴离子型共聚合反应产物分子链的序列结构，通过严格求解动力学微分方程组，推导出恒定共聚单体比条件下共聚物的序列分布函数、平均序列长度以及多元组浓度的解析表达式，并将这些重要的分子参数与聚合初始条件及反应时间联系起来，然后借助电子计算机，在给定条件下描述了共聚物的结构参数随时间的变化情况，为实际过程预测和控制这类共聚物的微观结构提供了理论依据.

本文1990年3月8日收到，1991年2月11日收到修改稿.

一、动力学微分方程组及其解

瞬时引发的阴离子共聚合反应方程是

$$A^*_{n-1} + A \xrightarrow{k_{aa}} A^*_n$$

$$A^*_n + B \xrightarrow{k_{ab}} A'_n + B^*_1$$

$$B^*_{m-1} + B \xrightarrow{k_{bb}} B^*_m$$

$$B^*_m + A \xrightarrow{k_{ba}} B'_m + A^*_1 ,$$

这里 A 和 B 代表两类不同的共聚单体，A^*_n 和 B^*_m 表示两种末端序列；而 A'_n 和 B'_m 则是相应的非末端序列，k_{aa}，k_{ab}，k_{ba} 和 k_{bb} 是相应的链增长速率常数. 于是可以写出相应上述反应的动力学微分方程组如下：

$$\frac{dA^*_1}{dt} = k_{ba}A \cdot \sum_{m=1}^{\infty} B^*_m - k_{aa}A \cdot A^*_1 - k_{ab}BA^*_1 , \tag{1}$$

$$\frac{dA^*_n}{dt} = k_{aa}A \cdot A^*_{n-1} - k_{aa}A \cdot A^*_n - k_{ab}B \cdot A^*_n , \tag{2}$$

$$\frac{dA'_n}{dt} = k_{ab}BA^*_n , \tag{3}$$

$$\frac{dB^*_1}{dt} = k_{ab}B \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A^*_n - k_{bb}B \cdot B^*_1 - k_{ba}A \cdot B^*_1 , \tag{4}$$

$$\frac{dB^*_m}{dt} = k_{bb}B \cdot B^*_{m-1} - k_{bb}B \cdot B^*_m - k_{ba}A \cdot B^*_m , \tag{5}$$

$$\frac{dB'_m}{dt} = k_{ba}A \cdot B^*_m . \tag{6}$$

由方程(1)—(6)可得

$$\frac{d\sum_{n=1}^{\infty} A^*_n}{dt} = k_{ba}A \cdot \sum_{m=1}^{\infty} B^*_m - k_{ab}B \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A^*_n , \tag{7}$$

$$\frac{d\sum_{m=1}^{\infty} B^*_m}{dt} = k_{ab}B \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A^*_n - k_{ba}A \cdot \sum_{m=1}^{\infty} B^*_m , \tag{8}$$

相应上述方程组的初始条件是：

$$A_1^*|_{t=0}=A_1^0,\ A_{n\geqslant 2}^*|_{t=0}=0,\ B_1^*|_{t=0}=B_1^0,\ B_{m\geqslant 2}^*|_{t=0}=0,$$

$$A'_{n\geqslant 1}|_{t=0}=B'_{m\geqslant 1}|_{t=0}=0,$$

且 $A_1^0+B_1^0=I_0$，I_0 为引发剂浓度.

令

$$x=\int_0^t k_{ab}B\,dt, \tag{9}$$

$$\rho_1=\frac{k_{aa}A}{k_{ab}B},\quad \rho_2=\frac{k_{bb}B}{k_{ba}A},\quad r=\frac{k_{ba}A}{k_{ab}B},$$

当单体浓度比恒定时，ρ_1，ρ_2，和 r 皆为常数.

通过变数变换和线性微分算子技术(见附录)，最终得到

$$A_n^*=I_0\rho_1^{n-1}e^{-(1+\rho_1)x}\left\{\frac{c}{(1+\rho_1)^n}\sum_{j=n}^{\infty}\frac{[(1+\rho_1)x]^j}{j!}+\frac{r}{(\rho_1-r)}(c-a)\sum_{j=n}^{\infty}\frac{[(\rho_1-r)x]^j}{j!}+\frac{ax^{n-1}}{(n-1)!}\right\}, \tag{10}$$

这里 $a=A_1^0/I_0$，$c=\dfrac{r}{1+r}$

(10)式积分为

$$A'_n=I_0\rho_1^{n-1}e^{-(1+\rho_1)x}\left\{\frac{1}{(1+\rho_1)^n}\left[a+c\left(c-a+x-\frac{n}{1+\rho_1}\right)\right]\sum_{j=n}^{\infty}\frac{[(1+\rho_1)x]^j}{j!}-\frac{c(c-a)}{(\rho_1-r)^n}\sum_{j=n}^{\infty}\frac{[(\rho_1-r)x]^j}{j!}+\frac{cx^n}{(1+\rho_1)(n-1)!}\right\}, \tag{11}$$

因此序列 A_n 应为

$$A_n=A_n^*+A'_n, \tag{12}$$

同样，可得

$$B_m^*=I_0(r\rho_2)^{m-1}e^{-r(1+\rho_2)x}\left\{\frac{c}{(r+r\rho_2)^m}\sum_{m=j}^{\infty}\frac{[(r+r\rho_2)x]^j}{j!}+\frac{a-c}{(r\rho_2-1)^m}\cdot\sum_{m=j}^{\infty}\frac{[(r\rho_2-1)x]^j}{j!}+\frac{(1-a)x^{m-1}}{(m-1)!}\right., \tag{13}$$

$$B'_m=I_0(r\rho_2)^{m-1}e^{-r(1+\rho_2)x}\left\{\frac{1}{(r+r\rho_2)^m}\left[1+c\left(a+c-1+x-\frac{m}{r+r\rho_2}\right)\right]\right.$$

$$\sum_{j=m}^{\infty}\frac{[(r+r\rho_2)x]^j}{j!}-\frac{(a-c)(1-c)}{(r\rho_2-1)^m}\sum_{j=m}^{\infty}\frac{[(r\rho_2-1)x]^j}{j!}+\frac{(1-c)x^m}{(1+\rho_2)(m-1)!}\Bigg\} \tag{14}$$

和

$$\mathrm{B}_m=\mathrm{B}_m^*+\mathrm{B}_m', \tag{15}$$

于是得到了两种序列分布函数的解析表达式.

二、其他结构参数

要计算共聚物其他分子参数，如平均序列长度和各种多元组浓度，必须先求得各阶统计矩数. 根据前述的序列分布函数可得到：

$$\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}_n'=I_0\{cx+(1-c)(a-c)[1-e^{-(1+r)x}]\}, \tag{16}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}_n=I_0\{a+cx+c(c-a)[1-e^{-(1+r)x}]\}, \tag{17}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty}n\mathrm{A}_n=I_0\{a+c(1+\rho_1)x+(1-c)(a-c)(\rho_1-r)[1-e^{-(1+r)x}]\}, \tag{18}$$

$$\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}_m'=I_0\{cx+c(c-a)[1-e^{-(1+r)x}]\}, \tag{19}$$

$$\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}_m=I_0\{1-a+cx-(1-c)(c-a)[1-e^{-(1+r)x}]\}, \tag{20}$$

$$\sum_{m=1}^{\infty}m\mathrm{B}_m=I_0\{1-a+c(1+\rho_2)x+(1-c)(c-a)(r\rho_2-1)[1-e^{-(1+r)x}]\}. \tag{21}$$

根据平均序列长度的定义可得

$$\overline{l_a}=\sum_{n=1}^{\infty}n\mathrm{A}_n\Big/\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}_n$$

$$=\frac{a+c(1+\rho_1)x+(1-c)(a-c)(\rho_1-r)[1-e^{-(1+r)x}]}{a+cx+c(c-a)[1-e^{-(1+r)x}]}, \tag{22a}$$

$$\overline{l_b}=\sum_{m=1}^{\infty}m\mathrm{B}_m\Big/\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}_m$$

$$=\frac{1-a+c(1+\rho_2)x+(1-c)(c-a)(r\rho_2-1)[1-e^{-(1+r)x}]}{1-a+cx-(1-c)(c-a)[1-e^{-(1+r)x}]}. \tag{22b}$$

共聚物的组成比则为

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty}n\mathrm{A}_n}{\sum_{m=1}^{\infty}m\mathrm{B}_m}=\frac{a+c(1+\rho_1)x+(1-c)(a-c)(\rho-r)[1-e^{-(1+r)x}]}{1-a+c(1+\rho_2)x+(1-c)(c-a)(r\rho_2-1)[1-e^{-(1+r)x}]}, \tag{23}$$

另外,还可求得各种多元组浓度的表达式. 若让$f(\mathrm{AA})$, $f(\mathrm{BB})$和$f(\mathrm{AB})$分别代表 3 种不同的二元组数量分数,则有

$$f(\mathrm{AA})=\sum_{n=2}^{\infty}(n-1)\mathrm{A}_n/\Sigma D=\frac{c\rho_1 x+(1-c)(a-c)\rho_1[1-e^{-(1+r)x}]}{(\Sigma D/I_0)}, \tag{24}$$

$$f(\mathrm{BB})=\sum_{m=2}^{\infty}(m-1)\mathrm{B}_m/\Sigma D=\frac{c\rho_2 x-(1-c)(a-c)r\rho_2[1-e^{-(1+r)x}]}{(\Sigma D/I_0)}, \tag{25}$$

$$f(\mathrm{AB})=\left(\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}'_n+\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}'_m\right)\Big/\Sigma D=\frac{2cx-(1-c)(a-c)(r-1)[1-e^{-(1+r)x}]}{(\Sigma D/I_0)}, \tag{26}$$

这里 $\Sigma D=\sum_{n=2}^{\infty}(n-1)\mathrm{A}_n+\sum_{m=2}^{\infty}(m-1)\mathrm{B}_m+\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}'_n+\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}'_m$

$$=I_0\{(2+\rho_1+\rho_2)cx+(1-c)(a-c)(1+\rho_1-r-r\rho_2)[1-e^{-(1+r)x}]\}.$$

同理,可以求得 6 种三元组浓度如下:

$$(\mathrm{AAA})=\sum_{n=3}^{\infty}(n-2)\mathrm{A}_n=I_0\rho_1^2\left\{\frac{cx}{1+\rho_1}+\frac{(a-c)(1-c)}{\rho_1-r}[1-e^{-(1+r)x}]\right.$$
$$\left.+\frac{r-a(1+\rho_1)}{(\rho_1-r)(1+\rho_1)^2}\cdot[1-e^{-(1+\rho_1)x}]\right\}, \tag{27}$$

$$(\mathrm{AAB})=\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}'_n+\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}'_m-2\mathrm{A}'_1=2I_0\rho_1\left\{\frac{cx}{1+\rho_1}+\frac{(a-c)(r-\rho_1+2c\rho_1)}{2\rho_1(\rho_1-r)}\right.$$
$$\left.\cdot[1-e^{-(1+r)x}]+\frac{r-a(1+\rho_1)}{(\rho_1-r)(1+\rho_1)^2}[1-e^{-(1+\rho_1)x}]\right\}, \tag{28}$$

$$(\mathrm{ABA})=\mathrm{B}'_1=I_0\left\{\frac{cx}{1+\rho_2}+\frac{c(a-c)}{r\rho_2-1}[1-e^{-(1+r)x}]+\frac{r\rho_2}{r\rho_2-1}\right.$$
$$\left.\cdot\left[1-a-\frac{1}{r(1+\rho_2)}\right][1-e^{-r(1+\rho_2)x}]\right\}, \tag{29}$$

$$(\mathrm{BAB})=\mathrm{A}'_1=I_0\left\{\frac{cx}{1+\rho_1}-\frac{(1-c)(a-c)}{\rho_1-r}[1-e^{-(1+r)x}]+\frac{\rho_1}{\rho_1-r}\right.$$
$$\left.\cdot\left(a-\frac{r}{1+\rho_1}\right)[1-e^{-(1+\rho_1)x}]\right\}, \tag{30}$$

$$(\mathrm{BBA})=\sum_{n=1}^{\infty}\mathrm{A}'_n+\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}'_m-2\mathrm{B}'_1=2I_0\rho_2\left\{\frac{cx}{1+\rho_2}+\frac{(a-c)(r\rho_2-1-2cr\rho_2)}{2\rho_2(r\rho_2-1)}\right.$$

$$\cdot\ [1-e^{-(1+r)x}]+\frac{1-r(1-a)(1+\rho_2)}{r-(\rho_1-r)(1+\rho_2)^2}\ [1-e^{-r(1+\rho_2)x}]\Big\}, \tag{31}$$

$$(\mathrm{BBB})=\sum_{m=3}^{\infty}(m-2)\mathrm{B}_m=I_0\rho_2^2\Big\{\frac{cx}{1+\rho_2}+\frac{cr(c-a)}{r\rho_2-1}\ [1-e^{-(1+r)x}]$$

$$+\frac{1-r(1-a)(1+\rho_2)}{(r\rho_2-1)(1+\rho_2)^2}\ [1-e^{-r(1+\rho_2)x}]\Big\}. \tag{32}$$

而任一种三元组的数量分数则可根据下式求得

$$\text{某一种三元组的数量分数}=\frac{\text{这种三元组的浓度}}{\text{三元组的总浓度}}, \tag{33}$$

式中三元组的总浓度表示上述 6 种三元组浓度之和. 将(27)—(32)式分别代入(33)式,则可得到各种三元组数量分数的表达式,此处从略. 更高元组的浓度也可依此推导,但其表达式更为复杂,在此不再赘述.

三、计　算　结　果

所有的共聚物微观结构参数均与参变量 x 有关. 因此要描述这些结构参数在聚合过程中的变化情况,首先必须建立 x 与反应时间 t 的关系. 由方程(9)和(21)可得

$$t=\frac{1}{k_{ab}}\int_0^x\frac{dx}{\mathrm{B}^0-I_0\{1-a+c(1+\rho_2)x+(1-c)(c-a)(r\rho_2-1)[1-e^{-(1+r)x}]\}}. \tag{34}$$

这里 B^0 为单体 B 的初始浓度. 通过电子计算机,不难从单体和引发剂的初始浓度、聚合时间等求得 x 值,再从 x 值和反应初始条件即可计算共聚物的微观结构参数,这样在给定的反应条件下就能够根据实际需要预测乃至控制共聚物的微观结构.

图 1 — 4表明共聚物分子链中两种序列随反应时间的变化. 由图可见,随着聚合反应的进行,序列分布逐渐变宽. 图5 和图 6 分别反映了二元组和三元组的数量分数与反应时间的依赖关系. 由图可见,在聚合反应初期,各元组的数量分数变化显著;经过一般时间,其数量分数趋于恒定.

在 $x\to\infty$ 时求极限,方程(24)—(26)简化为几率方法所导出的结果[8]:

$$\lim_{x\to\infty}f(\mathrm{AA})=\frac{\rho_1}{2+\rho_1+\rho_2}, \tag{35}$$

$$\lim_{x\to\infty}f(\mathrm{BB})=\frac{\rho_2}{2+\rho_1+\rho_2}, \tag{36}$$

$$\lim_{x\to\infty}f(\mathrm{AB})=\frac{2}{2+\rho_1+\rho_2}. \tag{37}$$

对三元组分数同样有

$$\lim_{x\to\infty} f(\mathrm{AAA}) = \frac{\rho_1^2}{(1+\rho_1)(2+\rho_1+\rho_2)}, \tag{38}$$

$$\lim_{x\to\infty} f(\mathrm{AAB}) = \frac{2\rho_1}{(1+\rho_1)(2+\rho_1+\rho_2)}, \tag{39}$$

$$\lim_{x\to\infty} f(\mathrm{ABA}) = \frac{1}{(1+\rho_2)(2+\rho_1+\rho_2)}, \tag{40}$$

$$\lim_{x\to\infty} f(\mathrm{ABB}) = \frac{2\rho_2}{(1+\rho_2)(2+\rho_1+\rho_2)}, \tag{41}$$

$$\lim_{x\to\infty} f(\mathrm{BAB}) = \frac{1}{(1+\rho_1)(2+\rho_1+\rho_1)}, \tag{42}$$

$$\lim_{x\to\infty} f(\mathrm{BBB}) = \frac{\rho_2^2}{(1+\rho_2)(2+\rho_1+\rho_2)}. \tag{43}$$

这也证明,前面所推导的结果是正确的.

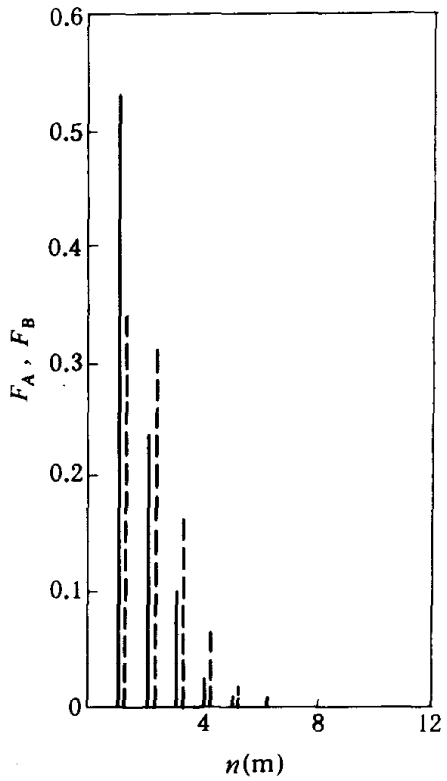


图 1 共聚物的序列分布

($F_A = nA_n / \sum_n nA_n$, $F_B = mB_m / \sum_m mB_m$, $k_{aa}=0.06$ l/ mol · s, $k_{ab}=0.12$ l/ mol · s, $k_{bb}=0.108$ l/ mol · s, $k_{ba}=0.036$ l/ mol · s, $I_0=10^{-2}$ mol/ L, $B^0=1$ mol/ L, $A_1^0/I_0=0.4$, $B_1^0/I_0=0.6$; 反应时间 :10 s; ——— 为 F_A, − − − 为 F_B)

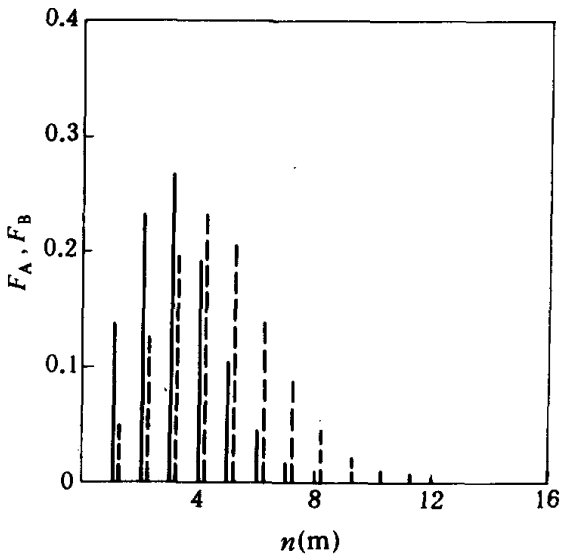


图 2 共聚物的序列分布

(反应时间 :30 s, 其余条件同图 1)

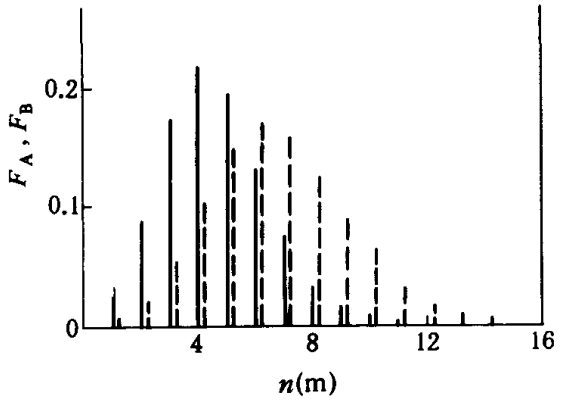


图 3　共聚物序列分布
(反应时间: 50 s，其余条件同图 1)

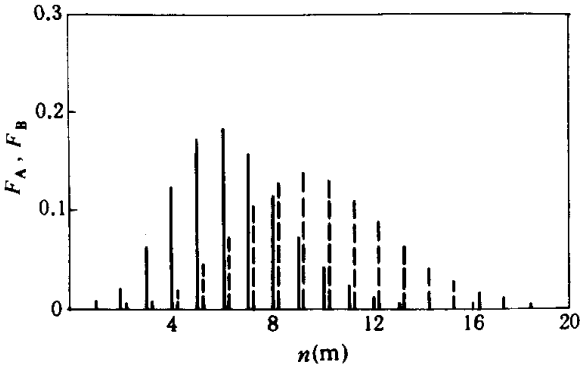


图 4　共聚物的序列分布
(反应时间：70 s，其余条件同图 1)

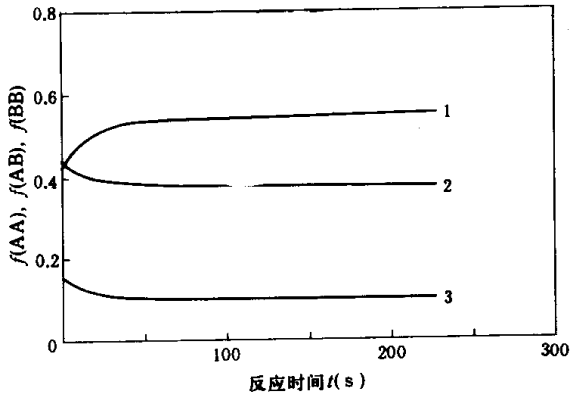


图 5　二元组摩尔分数与反应时间的依赖关系
(1 —— f (BB)，2 —— f(AB)，3 —— f(AA)，
其余条件同图 1)

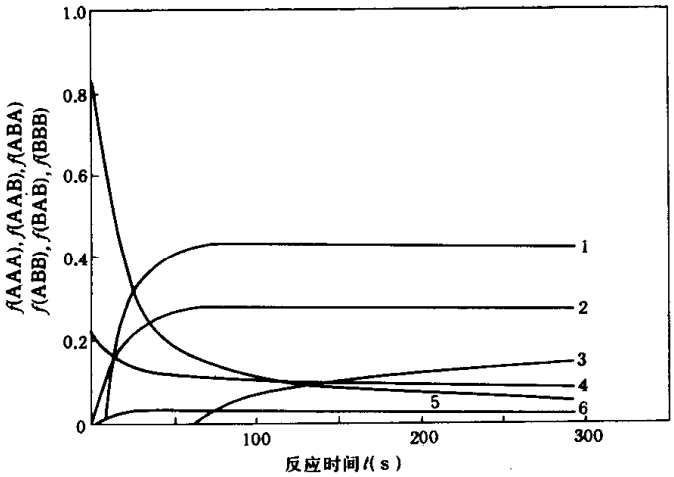


图 6　三元组摩尔分数与反应时间的依赖关系
(1 —— f(AAB)，2 —— f(BBB)，3 —— f(ABB)，
4 —— f(BAB)，5 —— f(ABA)，6 —— f(AAA)，
其余条件同图 1)

最近已有文献报道[13]，甲基丙烯酸甲酯的阴离子型聚合反应的链增长速率常数值与链长有关，而且这种依赖性对低聚物尤为显著．我们曾研究了此类聚合反应产物的分子量分布[14]，得到了令人满意的结果．至于在共聚合反应中若考虑链增长速率常数与链长的依赖性，则问题将变得异常复杂，但仍值得作进一步的研究．

附　录

方程(1)—(8)分别除以(9)式，则变成：

$$[D+\rho_1+1]\ \mathrm{A}_1^*=r\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{B}_m^*, \tag{A1}$$

$$[D+\rho_1+1]\ \mathrm{A}_n^*=\rho_1\mathrm{A}_{n-1}^*, \tag{A2}$$

$$D\mathrm{A}_n'=\mathrm{A}_n^*, \tag{A3}$$

$$[D+r\rho_2+r\ ]\mathrm{B}_1^*=\sum_{m=1}^{\infty}\mathrm{A}_n^*, \tag{A4}$$

$$[D+r\rho_2+r]\mathrm{B}_m^*=r\rho_2\mathrm{B}_{m-1}^*, \tag{A5}$$

$$D\mathrm{B}_m'=\mathrm{B}_m^*, \tag{A6}$$

$$[D+1]\sum_{n=1}^{\infty} A_n^* = r\sum_{m=1}^{\infty} B_m^*, \tag{A7}$$

$$[D+r]\sum_{m=1}^{\infty} B_m^* = \sum_{n=1}^{\infty} A_n^*, \tag{A8}$$

这里符号D表示微分算符d/dx.

解方程(A7)和(A8)给出

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n^* = \frac{rI_0}{1+r} + \left(A_1^0 - \frac{rI_0}{1+r}\right)e^{-(1+r)x}, \tag{A9}$$

$$\sum_{m=1}^{\infty} B_m^* = \frac{I_0}{1+r} - \left(A_1^0 - \frac{rI_0}{1+r}\right)e^{-(1+r)x}, \tag{A10}$$

将方程(A10)代入(A1)式得

$$A_1^* = \frac{cI_0}{1+\rho_1} + \frac{rI_0}{\rho_1 - r}(c-a)e^{-(1+r)x} + \frac{\rho_1 I_0}{\rho_1 - r}\left(a - \frac{r}{1+\rho_1}\right)e^{-(1+\rho_1)x}. \tag{A11}$$

方程(A2)的解为

$$A_n^* = \frac{\rho_1^{n-1}}{[D+\rho_1+1]^{n-1}} A_1^* + \sum_{j=0}^{n-2}\left(\frac{\rho_1}{D+\rho_1+1}\right)^j C_{n-j}\, e^{-(1+\rho_1)x}, \tag{A12}$$

这里C_{n-j}是待定常数. 利用线性微分算子操作技术,最终得到(22)式.

参 考 文 献

[1] Morton, M., *Anionic Polymerization: Principles and Practice*, Chap. 6, Academic Press, New York, 1983.

[2] Sawarc, M. & Smid, J., *Progress in Reaction Kinetics*, Vol. 2, Chap. 5, Macmillan, New York, 1964.

[3] Ray, W. H., *Macromolecules*, **4**(1971), 162.

[4] Ray, W. H., *ibid.*, **2**(1969), 425.

[5] 李志岩、杨震、张庆余, 应用化学, **1**(1984), 32.

[6] a Alfrey, T. Jr. & Coldfinger, G., *J. Chem. Phys.*, **12**(1944), 205; b Mayo, F. R. & Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**(1944), 1594; c Wall, F. T., *ibid.*, **66**(1944), 2025; d Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **13**(1945), 199.

[7] Tacx, J. C. J. F., Linssen, H. N. & German, A. L., *J. Polym. Sci.*, Part A, **26**(1988), 61.

[8] Koenig, J. L., *Chemical Microstructure of Polymer Chain*, Chap. 3, Wiley-Interscience, New York, 1980.

[9] Bovey, F. A., *Chain Structure and Conformation of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1982.

[10] Yan Deyue & Hu Xiaodong, *Polymer*, **29**(1988), 1858.

[11] 胡孝东、颜德岳, 中国科学B辑, 1989, 2:120.

[12] Hu Xiaodong & Yan Deyue, *Polymer*, **31**(1990), 1950.

[13] Tsvetanov, Ch. B., Muller, A. H. E. & Schulz, G. V., *Macromolecules*, **18**(1985), 863.

[14] Yan Deyue, *ibid.*, **22**(1989), 2926.