

关于“凝胶化理论的新概念”一文的讨论

编辑同志:

读过岳国粹同志在贵刊 1988 年第 4 期发表的“凝胶化理论的新概念——一种新的划环方法”(以后简称岳文)后,我们有如下看法,提请编辑部考虑。

关于凝胶化理论的判据,自 Flory^[1] 和 Stockmayer^[2] 在 40 年代初期提出来,已广为流传并被多数科学家所接受。岳国粹同志对前人的工作提出质疑,这种勇于探索的精神无可非议。另外,岳文参考了我们过去的工作^[3],提出了“划环”方法,这是迄今为止最为简洁的方法,对此应予以肯定。但是岳文在反应机率的表达上却存在着问题。

众所周知,缩聚反应是在官能团之间发生的。凝胶理论的统计依据应是官能团的相对数量。以 A_{s_i} ($i = 1, 2, \dots, s$) 和 B_{t_j} ($j = 1, 2, \dots, t$) 为例,在体系中找到一个 A 官能团,它在单体 A_{s_i} 上的机率为:

$$\frac{a_i N_{A_i}}{\sum_i a_i N_{A_i}} \quad (1)$$

而不是岳文中的

$$\frac{N_{A_i}}{\sum_i N_{A_i}} \quad (2)$$

同理,要找到一个 B 官能团,它在单体 B_{t_j} 上的机率为:

$$\frac{b_j N_{B_j}}{\sum_j b_j N_{B_j}} \quad (3)$$

而不是岳文中的

$$\frac{N_{B_j}}{\sum_j N_{B_j}} \quad (4)$$

如果用(1)和(3)两式,再结合“划环”的技巧,就能得到凝胶化条件为:

$$1 - (\bar{a} - 1)(\bar{b} - 1)p_A p_B = 0 \quad (5)$$

式中

$$\bar{a} = \frac{\sum_i a_i^2 N_{A_i}}{\sum_i a_i N_{A_i}}, \quad \bar{b} = \frac{\sum_j b_j^2 N_{B_j}}{\sum_j b_j N_{B_j}} \quad (6)$$

(5) 式是人们熟知的 Stockmayer 公式^[2], Flory 的结果^[1]则是(5)式的一个特例,他们的工作在推导上都是正确的。关于这些理论结果和实验不甚相符,主要原因是理论中引入了无分子内环化反应的假定。基于 Flory 和 Stockmayer 的理论,经考虑分子内环

化反应的影响后,理论值和实验值会更为接近^[4]。相反,按照岳文的方式,再加入内环化改正后,所得理论值将高于实验值。(下略)

请贵刊将此函摘要发表,顺致

撰安

唐敖庆 汤心颐

1988年2月10日

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3083, 3091.
- [2] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **1946**, 11, 45.
- [3] 唐敖庆、江元生、王铭钧, *高分子通讯*, **1963**, 5, 35.
- [4] 郑福安、汤心颐, *宇航学报*, **1984**, (4), 1.