

# 关于辐射交联的溶解度理論\*

桂祖桐 王作新

## 前 言

目前关于辐射交联理論存在着爭論,主要表现在唐教庆<sup>[1-5]</sup>与 Charlesby<sup>[6-8]</sup>关于高聚物辐射交联的溶解度理論的分歧上。他們都假定辐射交联是无規的,又当高聚物原始分子量为 Poisson 型分布时,各自得到的溶解度关系式是:

$$\text{Charlesby: } S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S)^2}, \quad \gamma_{s \rightarrow 1} = 0.5 \quad (1.1)$$

$$\text{唐教庆: } S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S^2)^2}, \quad \gamma_{s \rightarrow 1} = 0.25 \quad (1.2)$$

若辐射交联过程同时进行裂解,且假定交联度  $q$  与裂解度  $p$  和辐射剂量  $R$  成綫性关系,即:

$$q = cR \quad (1.3)$$

$$p = p_0 + bR \quad (1.4)$$

式中  $p_0$  为原始高聚物的裂解度,  $c$  和  $b$  为常数。将(1.3), (1.4)式代入(1.1), (1.2)式,即可得到溶胶量函数  $f(S)$  与  $R$  的关系:

$$\text{Charlesby: } f(S) = S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{c} \cdot \frac{1}{R} + \frac{b}{c} \quad (1.5)$$

$$\text{唐教庆: } f(S) = (1 + S)(S + \sqrt{S}) = \frac{p_0}{c} \cdot \frac{1}{R} + \frac{b}{c} \quad (1.6)$$

两者从不同角度出发,得到不同关系式,若用两者关系式处理实验数据,所得結論也不相同。由于辐射交联理論的重要性,值得作进一步的探討。

我們认为辐射交联理論的爭論应分为两方面問題:(一)理論本身的問題,即理論基本假定,計算方法及其結果的合理性問題;(二)理論与实验結果的一致性問題。后者曾在另文中<sup>[11]</sup>談到,事实上对不少数据用 Charlesby 和唐教庆关系式(1.5)(1.6)来处理时,都只在一定剂量范围存在綫性关系。由于(1.5)和(1.6)式是引入經驗近似关系(1.3)和(1.4)得到的,实验精确度的限制和辐射过程的复杂性等,至今尚难依据实验数据从(1.5)和(1.6)式的綫性关系优劣对两个理論正确性作出评价。但是我們认为依据已知的凝胶结构知識和理論自身的假定及其推論,对理論本身合理性就可以作出判断。本文即从这个角度探討两理論本身的問題以及用理論处理实验数据时所采用的方法問題。

\* 参加本文討論的尙有何毅同志。

本文曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子論文报告会(成都)上宣讀。

## 溶胶量定义和溶解度关系式

溶胶量定义是辐射交联溶解度理论的基础, 溶解度关系式以及其他重要推论都是由此出发, 现比较一下两个定义。Charlesby 的定义是:

$$S = \frac{\sum n P_{nl} S^l}{N_0} \quad (2.1)$$

式中  $P_{nl}$  为辐射后具有  $l$  个交联单体的原始高聚物中  $n$  聚物分子数, 具有  $l$  个交联单体的原始  $n$  聚物分子(以后简称为  $P_{nl}$  型分子)进入溶胶的几率是  $S^l$ , 这是以原始高聚物分子来定义溶胶量的。唐敖庆的定义则是:

$$S = \frac{\sum n P'_{nl} S'^l}{N_0} \quad (2.2)$$

式中  $P'_{nl}$  是具有  $l$  个交联键的, 已交联成  $n$  聚物分子(以后简称  $P'_{nl}$  型分子)的分子数, 它进入溶胶的几率是  $S'^l$ 。这是以交联高聚物分子来定义溶胶量的。

下面我们由定义(2.1)式出发, 改用加和计算法推求(1.1)式, 进而推求 Schulz 型分子量分布的溶解度关系式。

(i) Flory 型分子量分布的原始高聚物。

为了比较, 我们先从 Flory 型分子量分布出发, 即

$$P_{n0} = N_0 p^2 (1-p)^{n-1} \quad (2.3)$$

当  $p \rightarrow 0$  时, 它就变为 Poisson 型分布。按上面规定则有

$$P_{nl} = N_0 p^2 (1-p)^{n-1} \frac{n!}{(n-l)! l!} q^l (1-q)^{n-l} \quad (2.4)$$

将(2.4)式代入(2.1)式即得:

$$\begin{aligned} S &= \frac{\sum n P_{nl} S^l}{N_0} \\ &= \sum_{n,l} n p^2 (1-p)^{n-1} \frac{n!}{(n-l)! l!} q^l (1-q)^{n-l} S^l \\ &= \frac{1 - q(1-S)}{[1 + \gamma(1-S) - q(1-S)]^2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

当  $q \rightarrow 0$  时得:

$$S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S)^2} \quad (1.1)$$

凝胶点是:

$$\gamma = \lim_{S \rightarrow 1} \frac{\sqrt{\frac{1 - q(1-S)}{S}} - [1 - q(1-S)]}{1 - S} = \frac{q+1}{2} = \frac{1}{2-p} \quad (2.6)$$

当  $p \rightarrow 0$  或  $q \rightarrow 0$  时,  $\gamma = 0.5$ 。

以上结果都与 Charlesby 的相同, 此外加和计算可直接得到溶解度关系式(2.5), 说明(1.1)的推求并不需过早引入  $p \rightarrow 0$  的假定, 由(2.5)式到(1.1)式必须同时  $p \rightarrow 0$  和  $q \rightarrow 0$ 。

(ii) Schulz 型<sup>[9-10]</sup>分子量分布的原始高聚物。

Schulz 分布是：

$$P_{n0} = N_0 \frac{n^{\alpha+1} \lambda^{\alpha+1} e^{-\lambda n}}{\Gamma(\alpha+1)} \quad (2.7)$$

式中  $\alpha$  与  $\lambda$  是与平均聚合度(或裂解度)以及分布宽度有关的二个参数, 其中  $p = \frac{\lambda}{\alpha}$ 。辐射后有：

$$P_{nl} = N_0 \frac{n^{\alpha+1} \lambda^{\alpha+1} e^{-\lambda n}}{\Gamma(\alpha+1)} \cdot \frac{n!}{(n-l)! l!} q^l (1-q)^{n-l} \quad (2.8)$$

由此得溶胶量：

$$\begin{aligned} S &= \frac{\sum n P_{nl} S^l}{N_0} = \sum_{n,l} \frac{n^{\alpha} \lambda^{\alpha+1} e^{-\lambda n}}{\Gamma(\alpha+1)} \cdot \frac{n!}{(n-l)! l!} q^l (1-q)^{n-l} S^l \\ &= \frac{\lambda^{\alpha+1}}{\Gamma(\alpha+1)} \sum_n n^{\alpha} e^{-\lambda n} (1-q + qS)^n \end{aligned} \quad (2.9)$$

令

$$(1-q + qS)e^{-\lambda} = x \quad (2.10)$$

将(2.10)式代入(2.9)式, 再利用积分

$$\int_0^{\infty} x^n n^{\alpha} dx = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\left(\ln \frac{1}{x}\right)^{\alpha+1}} \quad (2.11)$$

即得

$$q = \frac{1 - e^{-\lambda(S \frac{1}{1+\alpha} - 1)}}{1 - S} \quad (2.12)$$

当  $p = \frac{\lambda}{\alpha} \rightarrow 0$ , 且同时  $q \rightarrow 0$  时, 则(2.12)式简化为：

$$q = \frac{\lambda(S \frac{1}{1+\alpha} - 1)}{1 - S}$$

或

$$S = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} - \frac{\gamma}{\alpha} S\right)^{\alpha+1}} \quad (2.13)$$

凝胶点为：

$$q = \lim_{S \rightarrow 1} \frac{1 - e^{-\lambda(S \frac{1}{1+\alpha} - 1)}}{1 - S} = \frac{\lambda}{\alpha + 1}$$

或

$$\gamma_{S \rightarrow 1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (2.14)$$

当 Poisson 分布时,  $\alpha = 1$  则有

$$S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S)^2} \quad \gamma_{S \rightarrow 1} = 0.5$$

当均一分布时,  $\alpha = \infty$  此时

$$S = e^{-\gamma(1-S)} \quad \gamma = 1$$

在这两个特定分布下得到的结果均与 Charlesby 和 Flory<sup>[12]</sup> 曾经得到的结果一致。

## 两种溶胶量定义推出的交联高聚物的两种内部关系

我们认为正确的定义及其结论不仅要满足交联高聚物的总单体数, 总交联单体数和总分子数的加和关系:

$$N_0 = \sum_n n P_{nl}$$

$$N_0 q = \sum_n l P_{nl}$$

$$N_0 p = \sum_n P_{nl}$$

而且还应符合交联高聚物的各种内部关系, 即溶胶和凝胶的基本结构及其相互关系, 交联单体和裂解单体在交联高聚物中的分布情况等。为此我们引入表征辐射交联体系特性的四个参量:

定义 (i)  $q(s)$  为单体于溶胶中的交联几率

$$\text{即 } q(s) = \frac{\text{溶胶中交联单体数}}{\text{总单体数}}$$

(ii)  $p(s)$  为单体于溶胶中的裂解几率

$$\text{即 } p(s) = \frac{\text{溶胶中分子数}}{\text{总单体数}}$$

$$\text{(iii) } \gamma(s) \text{ 为溶胶的交联指数即 } \gamma(s) = \frac{q(s)}{p(s)}$$

$$\text{(iv) } \gamma(g) \text{ 为凝胶的交联指数即 } \gamma(g) = \frac{q - q(s)}{p - p(s)}$$

其中  $q$  是总交联度,  $p$  是总裂解度。由定义知  $\frac{q(s)}{q}$  和  $\frac{p(s)}{p}$  分别是交联单体及裂解单体存在于溶胶中的几率。

我们从 Flory 型分布出发, 按定义(2.1)式利用加和算法推求了上述四个参量, 同时根据唐教庆原文算法按定义(2.2)式, 计算了这四个参量, 结果列于表 1 中(详细计算参看附录)。

由表 1 看出, 两种定义得到的溶解度关系式和内部关系也不同, 这样就有可能从比较内部关系的合理性, 对两个理论作出判断。我们将从凝胶基本结构及其形成过程, 阐明表 1 中第一列结果是合理的而第二列不合理。

### (1) 凝胶的基本结构

按 Flory 三向缩聚反应的凝胶化理论<sup>[12]</sup>, 当反应产物的重均分子量为无限大时, 即达到了凝胶点, 此时产生了分子量为无限大的交联网结构分子——凝胶分子。

辐射交联溶解度理论中关于凝胶分子结构和凝胶点的概念, 实际与三向缩聚凝胶化

表 1. 按不同溶胶量定义, 对 Flory 型分子量分布所求得的内交联高聚物内部关系

溶 胶 量 定 义	$S = \frac{\sum n P_{nl} S^l}{N_0}$	$S = \frac{\sum n P'_{nl} S'^l}{N_0}$
$p(s)$	$p\sqrt{S}$	$pS$
$q(s)$	$qS^2$	$qS$
$r(s)$	$rs\sqrt{S} \leq \frac{1}{2}$	$r$
$r(g)$	$\frac{r(1-S^2)}{1-\sqrt{S}} \geq 2$	$r \geq \frac{1}{4}$
$S$	$S = \frac{1}{(1+r-rS)^2}$	$S = \frac{1}{(1+r-rS^2)^2}$

理論基本相同, 所以綫型高分子因辐射交联而产生的凝胶必須有  $r(g) \geq 2$ , 即組成凝胶的每原始分子平均至少含有两个交联单体。

关于辐射交联中的凝胶点問題, 我們做了如下分析; 必須指出, 辐射交联統計理論实际上都暗含着高分子是处于无規排列的假定, 此外原始高聚物总含有大量綫型分子, 因此对原始分子而言, 只有分子間外交联, 可忽略其內环化。假定高分子中的所有单体有相同的交联反应能力, 且內外交联动力学都是二級的<sup>[1]</sup>, 則对于  $P'_{nl}$  型分子有:

$$\begin{aligned} \frac{\text{內交联反应速度}}{\text{外交联反应速度}} &= \frac{\frac{1}{2} K [n - 2l']^2 [P'_{nl}]^2}{K \sum_{i,j} [n - 2l'] [i - 2j] [P'_{nl}] [P'_{ij}]} \\ &= \frac{\frac{1}{2} [n - 2l'] [P'_{nl}]}{\sum_{i,j} [i - 2j] [P'_{ij}]} \\ &= \frac{\frac{1}{2} \times P'_{nl} \text{ 型分子中非交联单体总数}}{\text{交联高聚物中非交联单体总数}} \approx 0 \end{aligned}$$

因此, 对具有一定程度內交联的交联分子中, 綫型分子也只有經過很多次交联才能达到环化目的。

按上述分析, 完全可以忽略內环化作用, 于是凝胶点时, 凝胶分子絕大部分将由溶胶分子外交联形成, 即凝胶点时應該有  $r(g) = 2$  关系存在, 凝胶分子中每个原始分子平均含有两个交联单体。

綜上所述, 正确的辐射交联理論关于凝胶和凝胶点性質必須滿足关系:

$$r(g) \geq 2 \quad \left( \text{或 } r(s) \leq \frac{1}{2} \right)$$

和

$$r(g) = 2$$

(3.1)

对照表 1 可以看出, Charlesby 的結果滿足 (3.1) 式关系, 唐敖庆的結果  $r(g) \geq 1/4$  和  $r(g) = 1/4$  則表明凝胶分子中仍含有大量低交联度的分子, 甚至是綫型分子, 这显然与上述基本概念矛盾。

## (2) 溶胶的内部关系

凝胶点之后,任一单体存于溶胶的几率是  $S$ ,但对交联单体而言,存于溶胶的几率将不是  $S$ ,可从凝胶形成过程来说明这个问题:由于原始高分子在交联时的内环化可忽略,交联只在原始高分子链间进行,则  $P_{nl}$  型分子进入溶胶的几率与  $S^l$  成正比。因此,高分子链长相同时,交联单体数  $l$  越多,则它存于溶胶的几率越小,换言之,交联单体存于溶胶的几率必须小于单体存于溶胶的平均几率  $S$ ,即

$$\frac{q(s)}{q} < S \quad (3.2)$$

事实上溶胶中的交联键是联结两个溶胶中的非交联单体而成的,所以交联单体存于溶胶的几率是

$$\frac{q(s)}{q} = S^2 \quad (3.3)$$

相反,较长高分子平均含有较多的交联单体,易于进入凝胶,因而裂解单体存于溶胶的几率必须大于  $S$ ,即

$$\frac{p(s)}{p} > S \quad (3.4)$$

再对照表 1 可以看出,Charlesby 结果与上述概念和结论一致,而第二列结果  $q(s) = qS$  和  $p(s) = pS$  表明交联单体和裂解单体在溶胶与凝胶之间是平均分布的,这是不合理的。

## 凝胶生成动力学方程

为了进一步探讨凝胶形成过程,考虑凝胶点后某瞬间,观察交联高聚物内部因吸收辐射剂量  $dR$  而增加交联度  $dq$  所引起的变化。

增加交联度  $dq$ , 相当于  $N_0 dq$  个非交联单体变为交联单体,它们在溶胶与凝胶中的分布和所起的作用如下:

$$N_0 dq \text{ 新交联单体} \begin{cases} N_0 S dq \text{ 于溶胶中} \begin{cases} N_0 S^2 dq \text{ 个于溶胶内部进行交联} \\ N_0 S(1-S) dq \text{ 个与凝胶部分交联单体交} \\ \text{联将溶胶分子带出溶胶} \end{cases} \\ N_0(1-S) dq \text{ 于凝胶中} \begin{cases} N_0 S(1-S) dq \text{ 个与溶胶部分交联单体} \\ \text{交联,将溶胶分子拖入凝胶} \\ N_0(1-S)^2 dq \text{ 个于凝胶内部交联} \end{cases} \end{cases}$$

可以看出,溶胶中有  $N_0 S(1-S) dq$  新交联单体与凝胶中的  $N_0 S(1-S) dq$  个单体交联,结果溶胶中交联高分子被带入凝胶,使溶胶量变小。因此,若知道交联单体所联系的溶胶中交联高分子的链长,就能求出  $dS$  与  $dq$  之间的关系。

交联单体与  $P'_{nl}$  型分子联系的几率,不仅与  $P'_{nl}$  型分子数目有关,而且与该分子的非交联单体数  $(n - 2l')$  有关,因此  $P'_{nl}$  型分子与任一交联单体联结所贡献的链长为:

$$\frac{(n - 2l') P'_{nl}}{\sum (n - 2l') P'_{nl}} \cdot n$$

当  $q \rightarrow 0, n \gg l$ , 成为  $\frac{n^2 P'_{nl}}{\sum n P'_{nl}}$ , 所以每个交联单体所联系的是溶胶中交联高分子的重均

链长, 即  $\frac{\sum n^2 P'_{nl}}{\sum n P'_{nl}}$  由此得凝胶形成动力学方程:

$$-\frac{dS}{dq} = S(1-S) \times \text{溶胶中交联高分子重均链长} \quad (4.1)$$

或

$$-\frac{1}{S(1-S)} \cdot \frac{dS}{dq} = \text{溶胶中交联高分子重均链长} \quad (4.2)$$

对 Flory 型分布高聚物, 当  $q \rightarrow 0$  根据(1.1)式可得

$$\text{溶胶中交联高分子重均链长} = \frac{2}{P(1+\gamma-3\gamma S)} \quad (4.3)$$

在凝胶点, 即  $S \rightarrow 1$ ,  $\gamma \rightarrow \frac{1}{2}$  时, 上式重均链长趋于无限大, 而  $S \rightarrow 0$  时, 则  $\gamma(S) = S\sqrt{S} \rightarrow 0$ , 表明溶胶中绝大部分是线型分子, 于是此时分子量分布为

$$P_{no} = N_0 p^2 (1-p)^{n-1} (1-q)^n \quad (4.4)$$

可以证明, 用(4.4)式并当  $S \rightarrow 0$  时, 所算出的在溶胶中交联高分子的重均链长与(4.3)式一致, 等于  $\frac{2}{p(1+\gamma)}$ 。上述表明 Charlesby 溶解度关系式是符合(4.2)式的。

我们还推得溶胶部分的高分子数均链长为:

$$\frac{S}{p \left( \sqrt{S} - \frac{1}{2} \gamma S^2 \right)}$$

综上所述, 从定义(2.1)出发, 可得出凝胶与溶胶性质必须满足的关系(3.1), (3.2) 和(3.4)式, 而且它符合凝胶形成动力学方程(4.2)式, 特别是符合(3.1)和(4.2)式的事实, 证实了 Charlesby 定义是合理的, 而由溶胶量定义(2.2)式所得到的结论都不满足上述关系, 同时可以指出, 定义(2.2)中的  $P'_{nl}$  是已交联分子, 但是当  $n, l$  为有限值时, 按定义它仍然对凝胶有贡献, 这显然与凝胶分子是分子量趋于无限大分子的概念相矛盾。

## 辐射交联溶解度理论的应用条件

根据上节的讨论, Charlesby 理论是合理的, 那么他的溶解度与剂量间的关系(1.5)式为什么仅在一定剂量范围内才有线性关系? 这主要是由于真实辐照体系性质远较理论假定复杂的缘故。从理论本身而言, 以下三点值得注意:

(i) 真实高聚物分子量分布与 Poisson 型分布有偏离, 所以在低剂量范围内  $f(S)$  与  $1/R$  的关系与线性关系常会偏离较大, 我们认为当确切知道真实高聚物分子量分布, 按下式处理, 结果会好些, 即

$$f(S) = \frac{1}{a} \frac{1-S}{S^{-\frac{1}{a+1}} - 1} = \frac{p_0}{c} \cdot \frac{1}{R} + \frac{b}{c} \quad (5.1)$$

(ii) Charlesby 溶解度关系式不仅要在  $p \rightarrow 0$  而且要在  $q \rightarrow 0$  时才成立, 亦即线型高分子链必需很长, 以致少量交联键就足以产生大量凝胶时, 这个关系才成立。通常利用(1.5)式求  $b/c$  时, 都采用外推  $1/R$  到零或  $q \rightarrow 1$  的方法, 根据上述概念, 这只是数学处理手段, 缺乏物理意义。

(iii) 我們曾指出輻射交聯理論要求高分子鏈的排列也必須是無規的, 真實綫型高聚物, 特別是結晶高聚物, 高分子經常集合成為鏈束或折迭成片晶, 此時仍以上述理論處理, 所得結果很大可能不會與理論預見一致。

致謝: 本文承蒙唐教慶, 錢人元和吳冰顏先生熱誠關懷, 謹此致謝。

## 摘 要

(1) 本文認為 Charlesby 與唐教慶關於輻射交聯高聚物溶解度理論的爭論, 應先從理論本身進行探討。我們根據 Charlesby 溶膠量定義  $S = \frac{\sum n P_n S^n}{N_0}$ , 對 Flory 型分子量分布高聚物改用加和計算法, 當  $q \rightarrow 0$  時得到 Charlesby 關係式

$$S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S)^2}$$

此外對 Schulz 型分子量分布高聚物得到:

$$S = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma}{a} - \frac{\gamma}{a} S\right)^{1+a}}, \quad s \xrightarrow{1} \frac{a}{1+a} \quad (q \rightarrow 0)$$

(2) 我們引入了描述高聚物交聯體系內部結構及其相互關係的四個參量:

$$q(s) = \frac{\text{溶膠中交聯單體數}}{\text{總單體數}}, \quad p(s) = \frac{\text{溶膠中分子數}}{\text{總單體數}}$$

$$\gamma(s) = \frac{q(s)}{p(s)}, \quad \gamma(g) = \frac{q - q(s)}{p - p(s)}$$

其中  $q$  是交聯度,  $p$  是裂解度。

按輻射交聯統計理論實際上是三向縮聚反應凝膠化理論的繼續與發展, 凝膠分子的分子量必須為無限大, 從而我們提出: 形成凝膠分子的必要條件是:

$$\gamma(g) \geq 2.$$

根據凝膠形成過程以及交聯單體和裂解單體在溶膠內部分布情況, 對溶膠必須滿足條件:

$$p(s) > p \cdot S, \quad q(s) = q S^2 < q S$$

此外根據新交聯單體在交聯高聚物中分布的分析, 我們得到凝膠形成動力學方程:

$$-\frac{1}{S(1-S)} \cdot \frac{dS}{dq} = \text{溶膠中交聯高分子的重均鏈長}. \quad (4.1)$$

(3) 我們從凝膠形成機理及其基本結構, 以及凝膠形成動力學方程, 證明了 Charlesby 溶膠量定義及其溶解度關係式基本上是合理的。但是由於溶解度關係式是在  $q \rightarrow 0$  時推得, 因而由此得到的關係  $f(S) = S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{c} \cdot \frac{1}{R} + \frac{b}{c}$  中  $f(S)$  與  $1/R$  只能在一段劑量範圍內才有綫性關係。對於有規則排列的綫型高聚物, 不適用於無規交聯統計理論, 數據處理應作適當的修改。

## 附 錄

(1)  $p(s)$ ,  $q(s)$ ,  $\gamma(s)$  和  $\gamma(g)$  的計算:

对 Flory 型分布:

$$p(s) = \frac{\sum P_{nl} S^l}{N_0} = \sum_{n,l} p^2 (1-p)^{n-l} q^l (1-q)^{n-l} S^l \frac{n!}{(n-l)! l!}$$

$$= \frac{p(1-q+qS)}{1+\gamma(1-S)-q(1-S)} \quad (6.1)$$

当  $q \rightarrow 0$  时, 与式(1.1)比较, 得

$$p(s) = p\sqrt{S}$$

$$q(s) = \frac{\sum l P_{nl} S^l}{N_0} = \sum_{n,l} l p^2 (1-p)^{n-l} q^l (1-q)^{n-l} S^l \frac{n!}{(n-l)! l!}$$

$$= \frac{qS}{[1+\gamma(1-S)-q(1-S)]^2} \quad (6.2)$$

当  $q \rightarrow 0$  时, 与(1.1)式比较得  $q(s) = qS^2$

$$\gamma(s) = \frac{q(s)}{p(s)} = \frac{qS^2}{p\sqrt{S}} = \frac{S\sqrt{S}}{S+\sqrt{S}}$$

因为  $S \leq 1$ , 所以  $\gamma(s) \leq \frac{1}{2}$ , 且  $\gamma_{s \rightarrow 1} = \frac{1}{2}$ 。

$$\gamma(g) = \frac{q-q(s)}{p-p(s)} = \frac{\gamma(1-S^2)}{1-\sqrt{S}} = \frac{1+S}{\sqrt{S}}$$

所以,  $\gamma(g) \geq 2$ , 且  $\gamma_{s \rightarrow 1} = 2$ 。

(2) 按唐敖庆的定义  $S = \frac{\sum n P'_{nl} S'^l}{N_0}$ , 则  $S_{q \rightarrow 0} = \frac{1}{(1+\gamma-\gamma S^2)^2}$  依原作者的方法计算<sup>[1]</sup>, 已知:

$$\sum_{n,l'} n C_{nl'} p^{2l'+2} (1-p)^{n-l'-1} q^{l'} (1-q)^{n-2l'} \equiv 1 \quad (6.3)$$

$$\sum_{n,l'} 2l' C_{nl'} p^{2l'+2} (1-p)^{n-l'-1} q^{l'} (1-q)^{n-2l'} \equiv q \quad (6.4)$$

$$\sum_{n,l'} C_{nl'} p^{2l'+2} (1-p)^{n-l'-1} q^{l'} (1-q)^{n-2l'} \equiv p - \frac{q}{2} \quad (6.5)$$

令  $(1-p)(1-q) = x, \quad \frac{p^2 q}{1-q} = y$

分别代入(6.3), (6.4)和(6.5)式得

$$\sum n C_{nl'} x^{n-l'} y^{l'} = \frac{1-x}{x^2} \quad (6.6)$$

$$2 \sum l' C_{nl'} x^{n-l'} y^{l'} = q \frac{1-x}{x^2} \quad (6.7)$$

$$\sum C_{nl'} x^{n-l'} y^{l'} = \left(p - \frac{q}{2}\right) \frac{1-x}{x^2} \quad (6.8)$$

式中  $z = z(x, y)$  它满足下列三次代数方程:

$$z^3 - (1-x)z^2 + xy = 0 \quad (6.9)$$

由(6.9)式解出的  $z$  分别代入(6.7)和(6.8)式即得到关于  $x, y$  的恒等式。这时重新设

$$x = (1-p)(1-q), \quad y = \frac{Sp^2q}{1-q} \quad (6.10)$$

它也必然满足(6.6),(6.7)和(6.8)式。将(6.10)代入(6.6),(6.7)和(6.8)式得:

$$\begin{aligned} S &= \sum_{n,l'} n C_{nl'} S^{l'} p^{2l'+2} (1-p)^{n-l'-1} q^{l'} (1-q)^{n-2l'} \\ &= \frac{p^2}{1-p} \frac{1-z}{z^2}, \\ q(s) &= \sum_{n,l'} 2l' C_{nl'} S^{l'} p^{2l'+2} (1-p)^{n-l'-1} q^{l'} (1-q)^{n-2l'} \\ &= q \frac{p^2}{1-p} \cdot \frac{1-z}{z^2} = qS \\ p(s) - \frac{q(s)}{2} &= \sum_{n,l'} C_{nl'} S^{l'} p^{2l'+2} (1-p)^{n-l'-1} q^{l'} (1-q)^{n-2l'} \\ &= \left(p - \frac{q}{2}\right) \frac{p^2}{1-p} \cdot \frac{1-z}{z^2} = \left(p - \frac{q}{2}\right) S \end{aligned}$$

所以

$$p(s) = p \cdot S$$

同时

$$\begin{aligned} \gamma(s) &= \frac{q(s)}{p(s)} = \gamma \\ \gamma(g) &= \frac{q - q(s)}{p - p(s)} = \gamma \end{aligned}$$

### 参 考 文 献

- [1] 唐敖庆, 科学记录 **3**, 294 (1959).
- [2] 唐敖庆, 李耀先, 科学记录 **3**, 341 (1959).
- [3] 唐敖庆, 江元生, 科学记录 **3**, 557 (1959).
- [4] 江元生, 高分子通讯 **3**, 316 (1959).
- [5] 唐敖庆, 江元生, 第三次全国高分子学术会议上的报告。
- [6] A. Charlesby, J. Polymer Sci. **11**, 513 (1953).
- [7] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. **A 222**, 542 (1954).
- [8] A. Charlesby, S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc. **A 249**, 367 (1959).
- [9] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **B 43**, 25 (1939).
- [10] G. V. Schulz, Z. physik. Chem. **B 44**, 227 (1939).
- [11] 桂祖桐, 王克强, “中国科学院高分子学术会刊”, (1961) 科学出版社, 北京, 1963, 页 321.
- [12] P. J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.

### 报告会上的讨论

唐敖庆问: 在 1959 年, 我们批评了 Charlesby 的溶解度理论公式, 提出了我们的理论。现在看来, 批评是正确的, 但提出的理论是不正确的。在这篇文章中, 桂祖桐同志对 Charlesby 的理论和我们的旧理论作了细致分析, 我同意这个分析。这次我们从分布出发, 以及从几率出发, 严格推导了溶解度公式, 证明 Charlesby 的公式, 只是严格公式的零级近似(参见本期 13 页)。

桂祖桐答: 基本上同意唐教授的意見, 但我们认为对实际的长链高聚物的辐射交链而言, 以  $S = \frac{\sum_n P_{nl} S^l}{N_0}$  来定义溶胶量, 并进而阐明交链高聚物内部结构关系, 已足够确切。

## ON THE THEORIES OF SOLUBILITY OF CROSSLINKED POLYMER INDUCED BY IRRADIATION

KWEI TSU-TONG AND WANG TSOU-SHING

1. Some theoretical considerations about the controversy between Charlesby's and Tang's theories concerning the solubility of crosslinked polymer induced by irradiation are given. Based on Charlesby's definition of the sol fraction, calculations were carried out for the polymer with initial molecular weight distribution (MWD) of the Flory type by method of direct summation; when  $q \rightarrow 0$ , Charlesby's formula of solubility was obtained:

$$S = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma S)^2};$$

and for the polymer with initial MWD of the Schulz type:

$$S = \frac{1}{\left(1 + \frac{\gamma}{\alpha} - \frac{\gamma S}{\alpha}\right)^{1+\alpha}}, \quad \gamma_{S \rightarrow 1} = \frac{\alpha}{1 + \alpha}.$$

2. We introduced four parameters concerning the internal structure of crosslinked polymer, namely;

$$q(s) = \frac{\text{no. of crosslinked units in sol}}{\text{no. of total units}},$$

$$p(s) = \frac{\text{no. of molecules in sol}}{\text{no. of total units}},$$

$$\gamma(s) = \frac{q(s)}{p(s)}, \quad \gamma(g) = \frac{q - q(s)}{p - p(s)}.$$

where  $q$  is the crosslinking density, and  $p$ , the fracture density.

Due to the fact that the statistical theory of random crosslinking induced by radiation is really a continuation of the gelation theory of three dimensional polycondensation, the molecular weight of the gel molecule should approach infinity. It is therefore suggested that the necessary condition for formation of gel molecule must be

$$\gamma(g) \geq 2; \quad \gamma_{S \rightarrow 1}^{(g)} = 2.$$

Based on the process of gel formation as well as the distribution of crosslinking units and fracture units in sol, we obtained  $p(s) > pS$ , and  $q(s) = qS^2 < qS$ .

By analysing the distribution of new crosslinking units in the crosslinked polymer, we obtained a kinetic formula for gel formation:

$$\frac{1}{S(1-S)} \frac{dS}{dq} = \text{the wt. average chain length of crosslinked polymer molecule in sol.}$$

3. From the above discussion of the mechanism and kinetic formula of gel formation, together with some considerations on the gel structure, we proved that Charlesby's definition of sol fraction is the reasonable one, and his solubility formula is obtained

when  $q \rightarrow 0$ . From the solubility-dose formula,

$$f(S) \equiv S + \sqrt{S} = \frac{p_0}{cR} + \frac{b}{c},$$

it is seen that  $f(S)$  is a linear function of  $1/R$ , which is valid only for a restricted range of dose. For an ordered linear polymer, the statistical theory of random crosslinking is not suitable, and therefore, the results obtained by using the above equations may require some modification.