

随机支化过程理论与分子量分布函数*

陈 志 清

(大连工学院化工系)

摘 要

本文运用随机支化过程理论于多元反应体系,应用矢量变量、矢量概率再生函数及关于函数 Lagrange 多元展开的一项定律,简捷地推导了 $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i}$ 及 $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i} + B_{b_1} + B_{b_2} + \cdots + B_{b_i}$ 两种一般化反应类型的分子量分布函数,结果与 Stockmayer 用组合理论所得结果相同。本文所用方法较之采用图论的推导方法为简便。

Flory^[1] 和 Stockmayer^[2] 最早推导了 A_n 反应体系(A 基间能发生反应,初始反应物含 A 基数目为 a)的分子量分布函数,30 余年来,针对分子量分布函数不断进行着讨论^[3-7,17],虽然存有争论^[4],但分子量分布函数的正确性得到多种推导方法的严格证明^[3,5-7,17]。反应物具初始分布的两种反应类型 $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i}$ (A 基间能发生反应)及 $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i} + B_{b_1} + B_{b_2} + \cdots + B_{b_i}$ (A 基与 B 基间能发生反应)的分子量分布函数为 Stockmayer^[8] 所推导。由于应用了古典的组合理论方法,推导步骤冗长繁复。Gordon 等^[10,11]将 Good^[9] 关于随机支化过程理论的结果应用于高分子物系,用此法推导分子量分布函数时,仅限于 Good^[3] 关于 A_n 物系及 Gordon 等^[11] 关于 $A_{a_1} + A_{a_2}$ 物系的工作。我们曾指出^[12]: 诸如一种共聚物或两种均聚物的交联反应及许多缩聚反应等反应系统,可以在一般概率论概念基础上系统而简捷地处理其胶凝化前后的全过程,而无须经过分子量分布函数或借助于随机支化过程理论。本工作将表明,应用该理论推导分子量分布函数,则简便有效。本文推广应用 Good^[3] 和 Gordon^[11] 的方法于多元物系,采用矢量变量和矢量函数(概率再生函数),并运用 Good^[13] 一项关于函数 Lagrange 多元展开的定律,重新推导了 Stockmayer^[8] 所处理的两种反应类型的分子量分布函数,获得完全相同的结果。不久前, Yan^[13] 对 $A_{a_1} + \cdots + A_{a_i}$ 物系进行了处理,指出 Gordon^[10] 对该物系的处理无法得出正确的重均分子量表达式及初始分布,作为改进, Yan^[13] 沿用了 Gordon^[10] 一项条件概率表达式而增加了“无序化”处理,得到复合分布形式的分子量分布函数,而没有重现 Stockmayer^[8] 的结果。本文将指出: Gordon 处理该多元物系时所采用的一项条件概率表达式原则上是不妥当的。本工作完成后,我们见到 Durand 和 Bruncan^[14] 应用图论推导 $A_{a_1} + \cdots + A_{a_i} + B_{b_1} + \cdots + B_{b_i}$ 类型分子量分布函数的工作,该作者认为应用随机支化过程理论推导分子量分布函数颇难予以应用。

* 1980 年 12 月 23 日收到。

理 论 基 础^[3,11,15]

文献上多数理论处理基于以下假设: i) 所有同种反应基团具有相同反应活性; ii) 分子内环化反应可予忽略; 本文假设与此相同。对于 A_s 反应体系, 按随机支化过程理论, 可以将反应系统中存在的 Z 聚物视作一“树”, 其“根”由一个 A_s 分子构成, 根即此树的零级再生。反应物在零级的数量概率再生函数 ($p.g.f.$) 为:

$$F_0(u) = (1 - p_A + p_A u)^s \quad (1)$$

p_A 为 A 基反应程度, u 为一辅助变量; 而第一级、第二级、……的 $p.g.f.$ 为

$$F_1(u) = F_2(u) = \cdots = (1 - p_A + p_A u)^{s-1} \quad (2)$$

变量 u 与再生变量 θ 之间满足以下函数关系:

$$u = \theta \cdot F_1(u) \quad (3)$$

对化学反应体系, Z 聚物的重量分布 w_Z 由其 $p.g.f.$ $W(\theta)$ 给定:

$$W(\theta) = \sum_Z w_Z \theta^Z = \theta \cdot F_0(u) \quad (4)$$

应用(1)–(4)式及 Lagrange 单元展开, Good^[3] 推导了 Flory-Stockmayer^[1,2] 分布函数。

对于多元物系, 例如 $A_{s_1} + A_{s_2} + \cdots + A_{s_i}$, 有 i 种反应物, 变量 u, θ 均变成矢量变量 $\mathbf{u}, \boldsymbol{\theta}$, 各有 i 个分量:

$$\mathbf{u} = (u_1, u_2, \cdots, u_i) \quad (5)$$

$$\boldsymbol{\theta} = (\theta_1, \theta_2, \cdots, \theta_i) \quad (6)$$

矢量概率再生函数 $F_0(\mathbf{u}), F_1(\mathbf{u})$ 也各有 i 个分量:

$$F_0(\mathbf{u}) = (F_{01}(\mathbf{u}), F_{02}(\mathbf{u}), \cdots, F_{0i}(\mathbf{u})) \quad (7)$$

$$F_1(\mathbf{u}) = (F_{11}(\mathbf{u}), F_{12}(\mathbf{u}), \cdots, F_{1i}(\mathbf{u})) \quad (8)$$

又 $\mathbf{u}(\boldsymbol{\theta})$ 中的 i 个分量满足:

$$\mathbf{u}(\boldsymbol{\theta}) = \boldsymbol{\theta} \wedge F_1(\mathbf{u}) \quad (9)$$

又

$$W(\boldsymbol{\theta}) = \sum_Z w_Z \cdot \boldsymbol{\theta}^Z = \boldsymbol{\theta} \wedge F_0(\mathbf{u}(\boldsymbol{\theta})) \cdot \mathbf{m} = W(\boldsymbol{\theta}) \cdot \mathbf{m} \quad (10)$$

(10)式中矢量 $\mathbf{Z}$ 有 i 个分量

$$\mathbf{Z} = (Z_1, Z_2, \cdots, Z_i) \quad (11)$$

它表示由 Z_1 个 A_{s_1} 、 Z_2 个 A_{s_2} 、……、 Z_i 个 A_{s_i} 所构成的一个分子。又

$$\mathbf{m} = (m_1, m_2, \cdots, m_i) \quad (12)$$

$$\mathbf{N} = (N_1, N_2, \cdots, N_i) \quad (13)$$

$$\mathbf{M} = (M_1, M_2, \cdots, M_i) \quad (14)$$

$\mathbf{m}$ 表示反应系统中各反应物的重量分率, $\mathbf{N}$ 表示各反应物的克分子数目, $\mathbf{M}$ 表示各反应物的分子量。则有

$$M_q = N_q M_q / \sum_{q=1}^i N_q M_q \quad (15)$$

以上式(5)–式(14)由 Gordon^[11] 给出, 求导分子量分布函数仅限于二元物系, Lagrange

二元展开应用的是一项偏微分表达式(文献[11], 39 页, (50)式)。对于 $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i}$ 物系, Gordon^[10] 采用单元变量 θ 和 u 及单元概率再生函数, 结果导出的重均分子量表达式有误。我们认为对于这类多元物系, 应该采用矢量变量及矢量概率再生函数, 并正确设置这些变量和函数。为使问题得解, Lagrange 展开的偏微分表达式难以满足要求, 本文应用的是 Good^[15] 关于 Lagrange 多元展开的一项定理定理(9):

若变量 $\theta_\mu = \frac{u_\mu}{f_\mu(u)}$, 函数 $f_\mu(u)$ 在原点附近为解析, $f_\mu(0) \neq 0$, $\mu = 1, 2, 3, \cdots$, 而函数 $h(u)$ 在原点附近为亚纯函数, 则函数 $h(u(\theta))$ 中 θ^z 项的系数等于函数

$$h(u)(f(u))^z \cdot \left\| \delta_\mu^z - \frac{u_\mu}{f_\mu(u)} \cdot \frac{\partial f_\mu(u)}{\partial u_r} \right\| \quad (16)$$

中 u^z 项的系数。 θ^z 的意义为 $\theta_1^{z_1} \cdot \theta_2^{z_2} \cdot \cdots \cdot \theta_i^{z_i}$ 。

$A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i}$ 反应类型的分子量分布函数

对于本反应物系, 当 $q = 1, 2, \cdots, i$ 时, 均有

$$F_{0q}(u) = \left(1 - p_A + p_A \left(\sum_{q=1}^i x_{Aq} u_q \right) \right)^{a_q} \quad (17)$$

$$F_{1q}(u) = \left(1 - p_A + p_A \left(\sum_{q=1}^i x_{Aq} u_q \right) \right)^{a_q-1} \quad (18)$$

式中 x_{Aq} 为反应物 A_{aq} 中的 A 基数目在系统 A 基总数中的分率

$$x_{Aq} = N_{qaq} / \left(\sum_{q=1}^i N_{qaq} \right) \quad (19)$$

由于有 (17)、(18)、(9) 诸式, 满足 Good^[15] 定理(9)的条件, 这里各 $F_{0q}(u)$ 式, 即为该定理叙述中的各 $f_\mu(u)$ 式, $F_{0q}(u)$ 即为 $h(u)$ 式。在解出 (16) 式中的行列式以后, 即可通过求函数 $F_{0q}(u)(F_1(u))^z$ 有关项的系数而确定函数 $F_{0q}(u(\theta))$ 中有关项的系数。由 (18) 式, (16) 式中的行列式为:

$$\begin{aligned} & \left\| \delta_\mu^z - \frac{u_\mu}{f_\mu(u)} \cdot \frac{\partial f_\mu(u)}{\partial u_r} \right\| \\ &= \left\| \begin{array}{ccc} 1 - \frac{u_1(a_1-1)p_A x_{A1}}{J(u)} & - \frac{u_1(a_1-1)p_A x_{A2}}{J(u)} \cdots & - \frac{u_1(a_1-1)p_A x_{Ai}}{J(u)} \\ - \frac{u_2(a_2-1)p_A x_{A1}}{J(u)} & 1 - \frac{u_2(a_2-1)p_A x_{A2}}{J(u)} \cdots & - \frac{u_2(a_2-1)p_A x_{Ai}}{J(u)} \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ - \frac{u_i(a_i-1)p_A x_{A1}}{J(u)} & - \frac{u_i(a_i-1)p_A x_{A2}}{J(u)} \cdots & 1 - \frac{u_i(a_i-1)p_A x_{Ai}}{J(u)} \end{array} \right\| \\ &= 1 - \frac{p_A}{J(u)} \left(\sum_{q=1}^i x_{Aq} (a_q - 1) u_q \right) \quad (20) \end{aligned}$$

(20)式中

$$J(\mathbf{u}) = \left(1 - p_A + p_A \cdot \left(\sum_{q=1}^i x_{Aq} u_q\right)\right) \quad (21)$$

由式(17)、(18)并应用 Lagrange 多元展开定律, 矢量函数 $F_0(\mathbf{u}(\theta))$ 任一分量 $F_{0q}(\mathbf{u}(\theta))$ 中 θ^Z 项的系数等于函数

$$(J(\mathbf{u}))^{(\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1)+z_q)} \left\{1 - \frac{p_A}{J(\mathbf{u})} \left(\sum_{q=1}^i x_{Aq}(a_q-1)u_q\right)\right\} \quad (22)$$

中 $\mathbf{u}^Z$ 项的系数。由多项式公式及不多的代数运算便可以确定函数 (22) 中 $\mathbf{u}^Z$ 项的系数为:

$$\frac{\left(\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) + a_q - 1\right)! \cdot a_q}{\left(\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) - \sum_{q=1}^i z_q + a_q\right)!} \prod_{q=1}^i \frac{(x_{Aq} p_A)^{z_q}}{z_q!} \cdot (1 - p_A)^{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) - \sum_{q=1}^i z_q + a_q\right]} \quad (23)$$

由于有

$$\mathbf{w}(\theta) = \theta \wedge F_0(\theta) \quad (10-A)$$

即其分量

$$w_q(\theta) = \theta_q \cdot F_{0q}(\theta) \quad (10-B)$$

函数 $w_q(\theta)$ 中 θ^Z 项的系数为函数 $F_{0q}(\theta)$ 中 $\theta_1^{z_1}, \theta_2^{z_2}, \dots, \theta_q^{z_q-1}, \dots, \theta_i^{z_i}$ 项的系数, 即:

$$\frac{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1)\right]!}{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) - \sum_{q=1}^i z_q + 2\right]!} \cdot \prod_{q=1}^i \frac{(x_{Aq} p_A)^{z_q}}{z_q!} \cdot (1 - p_A)^{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) - \sum_{q=1}^i z_q + 2\right]} \cdot \left(\frac{a_q z_q}{x_{Aq} p_A}\right) \equiv \{I\} \left(\frac{a_q z_q}{x_{Aq} p_A}\right) \quad (24)$$

由于有

$$\mathbf{w}(\theta) = \sum_Z \mathbf{w}_Z \theta^Z = \mathbf{w}(\theta) \cdot \mathbf{m} \quad (10-C)$$

所以由 z_i 个 A_{s_1} 、 z_2 个 A_{s_2} 、 $\dots$ 、 z_i 个 A_{s_i} 构成的 Z 聚物的重量分率为:

$$w_Z = \{I\} \times \frac{\left(\sum_{q=1}^i N_q \cdot a_q\right)}{p_A} \cdot \frac{\left(\sum_{q=1}^i z_q M_q\right)}{\left(\sum_{q=1}^i N_q M_q\right)} \quad (25)$$

Z 聚物的克分子数目为:

$$N_Z = \{I\} \times \frac{\left(\sum_{q=1}^i N_q a_q\right)}{p_A} \quad (26)$$

A_s 反应类型^[1-3,5,7,17]及 $A_s + A_2$ 反应类型^[11]的分子量分布函数作为特例而被包括。

Gordon^[10] 对本节讨论的反应类型曾采用以下 $p.g.f$ 函数:

$$F_0(u) = \sum_{q=1}^i x_{A_q} (1 - p_A + p_A u)^{a_q} \quad (G-34)$$

$$F_1(u) = \sum_{q=1}^i x_{A_q} (1 - p_A + p_A u)^{a_q-1} \quad (G-35)$$

并有

$$\theta = u/f_1(u) \quad (G-38)$$

Yan^[13] 指出 Gordon 所求得重均分子量表达式有误,且按 Gordon 的处理方式不能正确地还原出初始分布。我们认为 Gordon 采用的两个条件概率表达式 (G-34)、(G-35) 并不符合 Good^[9] 随机支化过程理论的结果(定理及推论 4),按这一理论,如前所述,成立的是 (9)、(17)、(18) 诸式,对比式 (17) 及式 (G-34),可见 (G-34) 式中的

$$u = \sum_{q=1}^i x_q u_q$$

按本文前述,有

$$\theta_q = u_q / F_{1q}(u) \quad (9)$$

对 $q = 1, 2, \dots, i$, 均成立,于是有

$$\sum_{q=1}^i x_{A_q} \theta_q F_{1q}(u) = \sum_{q=1}^i x_{A_q} u_q = u$$

成立,若要有 (G-38) 式成立,除非 $\theta_1 = \theta_2 = \dots = \theta_i = \theta$, 然而这是不可能的,因为 $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$ 是独立的再生变量,具有各自的物理含义。即根据随机支化过程理论,在给定了 (G-34)、(G-35) 式以后, (G-38) 式不能成立。Gordon 的 (G-34)、(G-35)、(G-38) 式也与他们处理 $A_s + A_2$ 类型时^[11]的相应式不符。

$$A_{a_1} + A_{a_2} + \dots + A_{a_i} + B_{b_1} + B_{b_2} + \dots + B_{b_j}$$

反应类型的分子量分布函数

推导分子量分布函数的原理及步骤与前述相同。不同之处在于: 现在有第 $1, 2, \dots, i$ 种含有 A 基的反应物(第 q 种反应物含 A 基数目为 a_q)及第 $i+1, i+2, \dots, i+j$ 种含 B 基的反应物(第 $i+l$ 种反应物含 B 基数目为 $b_l, l = 1, 2, \dots, j$), 所以矢量变量 u, θ 各有 $i+j$ 个分量

$$u = (u_1, u_2, \dots, u_i, u_{i+1}, u_{i+2}, \dots, u_{i+j}) \quad (27)$$

$$\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i, \theta_{i+1}, \theta_{i+2}, \dots, \theta_{i+j}) \quad (28)$$

矢量函数 $F_0(u)$ 及 $F_1(u)$ 也各有 $i+j$ 个分量, 由于反应只能发生在 A 基与 B 基之间, 并具有交叉的性质, 我们有当 $q = 1-i$ 之间时:

$$F_{0q}(\mathbf{u}) = \left(1 - p_A + p_A \left(\sum_{l=1}^j x_{B_l} u_{i+l}\right)\right)^{a_q} \quad (29)$$

$$F_{1q}(\mathbf{u}) = \left(1 - p_A + p_A \left(\sum_{l=1}^j x_{B_l} u_{i+l}\right)\right)^{a_q-1} \quad (30)$$

当 $q = i + 1 - i + j$ 之间时:

$$F_{0q}(\mathbf{u}) = \left(1 - p_B + p_B \left(\sum_{q=1}^i x_{A_q} u_q\right)\right)^{b_l} \quad (31)$$

$$F_{1q}(\mathbf{u}) = \left(1 - p_B + p_B \left(\sum_{q=1}^i x_{A_q} u_q\right)\right)^{b_l-1} \quad (32)$$

以上当 $q = i + 1 - i + j$ 之间时, $q = i + l$, $p_B(p_A)$ 为系统中 B 基 (A 基) 的反应程度, x_{B_l} 为反应物中 B_{b_l} 中 B 基数目在全部 B 基总数中的比率:

$$x_{B_l} = N_{i+l} b_l / \sum_{l=1}^j N_{i+l} b_l \quad (33)$$

由(29)–(32)式, 函数(16)式中的行列式为:

$$\left\| \delta_{\mu}^{\tau} - \frac{u_{\mu}}{f_{\mu}(\mathbf{u})} \cdot \frac{\partial f_{\mu}(\mathbf{u})}{\partial u_{\tau}} \right\|$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & & & & 0 & \cdots & \frac{x_{B_1} u_1 (a_1 - 1) p_A}{J_A(\mathbf{u})} & \cdots & \frac{x_{B_j} u_j (a_j - 1) p_A}{J_A(\mathbf{u})} \\ & 0 & 1 & \cdots & 1 & & \frac{x_{B_1} u_1 (a_1 - 1) p_A}{J_A(\mathbf{u})} & \cdots & \frac{x_{B_j} u_j (a_j - 1) p_A}{J_A(\mathbf{u})} \\ & & & & 1 & & \frac{x_{A_1} (b_1 - 1) u_{i+1} p_B}{J_B(\mathbf{u})} & \cdots & \frac{x_{A_i} (b_i - 1) u_{i+j} p_B}{J_B(\mathbf{u})} \\ \cdots & & & & & & \vdots & & \vdots \\ \frac{x_{A_1} (b_1 - 1) u_{i+1} p_B}{J_B(\mathbf{u})} & \cdots & \frac{x_{A_i} (b_i - 1) u_{i+j} p_B}{J_B(\mathbf{u})} & & 1 & & 0 & \cdots & 0 \\ & & & & & & \vdots & & \vdots \\ \frac{x_{A_1} (b_1 - 1) u_{i+1} p_B}{J_B(\mathbf{u})} & \cdots & \frac{x_{A_i} (b_i - 1) u_{i+j} p_B}{J_B(\mathbf{u})} & & 0 & \cdots & \cdots & & 1 \end{vmatrix}$$

← 共 i 列 共 j 列 →

$$= 1 - \frac{P_A P_B}{J_A(\mathbf{u}) J_B(\mathbf{u})} \left(\sum_{q=1}^i x_{A_q} (a_q - 1) u_q \right) \left(\sum_{l=1}^j x_{B_l} (b_l - 1) u_{i+l} \right) \quad (34)$$

(34)式中

$$J_A(\mathbf{u}) = \left(1 - p_A + p_A \left(\sum_{l=1}^j x_{B_l} u_{i+l}\right)\right) \quad (35)$$

$$J_B(\mathbf{u}) = \left(1 - p_B + p_B \left(\sum_{q=1}^i x_{A_q} u_q\right)\right) \quad (36)$$

由式(29)–(32)及式(34)–(36), 当 $q = 1 - i$ 之间时

$$F_{0q}(\mathbf{u}) (F_1(\mathbf{u}))^z$$

$$= (J_A(\mathbf{u}))^{\left(\sum_{q=1}^i s_q (a_q - 1) + a_q\right)} (J_B(\mathbf{u}))^{\left(\sum_{l=1}^j s_{i+l} (b_l - 1)\right)} \quad (37)$$

当 $q = i + 1 - i + j$ 之间时

$$F_{0q}(u)(F_1(u))^z \\ = (J_A(u)) \left(\sum_{q=1}^i x_q(a_q-1) \right) (J_B(u)) \left(\sum_{l=1}^j x_{i+l}(b_l-1)+b_l \right) \quad (38)$$

由 Good^[15] 关于 Lagrange 多元展开的定律, 函数 $F_{0q}(u(\theta))$ 中 θ^z 项的系数为函数

$$F_{0q}(u) \cdot (F_1(u))^z \left\{ 1 - \frac{p_A p_B}{J_A(u) J_B(u)} \left(\sum_{q=1}^i x_{Aq}(a_q-1) u_q \right) \right. \\ \left. \times \left(\sum_{l=1}^j x_{Bl}(b_l-1) u_{i+l} \right) \right\} \quad (39)$$

中 u^z 项的系数, 由式 (35)、(36)、(39), 根据多项式定理及不多的代数运算, 容易确定当 $q = 1 - i$ 时, $F_{0q}(u(\theta))$ 中 θ^z 项的系数为

$$\frac{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) + a_q - 1 \right]! \left[\sum_{l=1}^j z_{i+l}(b_l-1) \right]! \cdot a_q}{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) - \sum_{l=1}^j z_{i+l} + a_q \right]! \left[\sum_{l=1}^j z_{i+l}(b_l-1) - \sum_{q=1}^i z_q \right]!} \prod_{q=1}^i \frac{(x_{Aq} p_B)^{z_q}}{z_q!} \\ \cdot \prod_{l=1}^j \frac{(x_{Bl} p_A)^{z_{i+l}}}{z_{i+l}!} \cdot (1 - p_A)^{\left[\sum_{q=1}^i x_q(a_q-1) - \sum_{l=1}^j x_{i+l} + a_q \right]} \\ \cdot (1 - p_B)^{\left[\sum_{l=1}^j x_{i+l}(b_l-1) - \sum_{q=1}^i x_q \right]} \quad (40)$$

由式 (10-A), 矢量函数 $w(\theta)$ 的 $i+j$ 个分量中, 当 $q = 1 - i$ 之间时, 函数 $w_q(\theta)$ 中 θ^z 的系数为

$$\left\{ \frac{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) \right]! \left[\sum_{l=1}^j z_{i+l}(b_l-1) \right]!}{\left[\sum_{q=1}^i z_q(a_q-1) - \sum_{l=1}^j z_{i+l} + 1 \right]! \left[\sum_{l=1}^j z_{i+l}(b_l-1) - \sum_{q=1}^i z_q + 1 \right]!} \right. \\ \cdot \prod_{q=1}^i \frac{(x_{Aq} p_B)^{z_q}}{z_q!} \cdot \prod_{l=1}^j \frac{(x_{Bl} p_A)^{z_{i+l}}}{z_{i+l}!} \cdot (1 - p_A)^{\left[\sum_{q=1}^i x_q(a_q-1) - \sum_{l=1}^j x_{i+l} + 1 \right]} \\ \left. \cdot (1 - p_A)^{\left[\sum_{l=1}^j x_{i+l}(b_l-1) - \sum_{q=1}^i z_{i+l} \right]} \right\} \times \left(\frac{a_q z_q}{x_{Aq} p_B} \right) \\ = \{\Pi\} \times \left(\frac{a_q z_q}{x_{Aq} p_B} \right) \quad (41)$$

当 $q = i + 1 - i - j$ 之间, $w_q(\theta)$ 中 θ^z 项的系数为:

$$\{\Pi\} \times \frac{b_l z_{i+l}}{x_{Bl} p_A} \quad (42)$$

由于有式 (10-C), 并注意到对所讨论的系统有:

$$\left(\sum_{q=1}^i N_q a_q / p_B \right) = \left(\sum_{l=1}^i N_{i+l} b_l / p_A \right) \quad (43)$$

就可以得到 Z 聚物的重量分率为:

$$w_Z = \frac{\sum_{q=1}^i N_q a_q}{p_B} \cdot \{\Pi\} \frac{\left(\sum_{q=1}^{i+j} z_q M_q \right)}{\left(\sum_{q=1}^{i+j} N_q M_q \right)} \quad (44)$$

Z 聚物的克分子数目为:

$$N_Z = \frac{\sum_{q=1}^i N_q a_q}{p_B} \cdot \{\Pi\} \quad (45)$$

胶凝点以后溶胶中的分子量分布函数

Stockmayer^[8] 未能将此两项分子量分布函数用于凝胶化以后。由于处理前提有假设 i , 而凝胶一经生成, 其分子内成环反应必然存在, 则对胶凝点以后还可以应用这两项分子量分布函数似不易理解, 然而唐敖庆^[16]关于 $A_{a_1} + \cdots + A_{a_i}$ 类型及笔者^[12]关于 $A_{a_1} + \cdots + A_{a_i} + B_{b_1} + \cdots + B_{b_j}$ 类型凝胶点以后的理论分析表明, 在假设分子内成环反应只存在于凝胶中, 溶胶中成环反应可忽略前提下, 则这两项分子量分布可以适用于凝胶化以后, 恰好描述了溶胶中的分子量分布。

参 考 文 献

- [1] Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press Ithaca N. Y., 1953.
- [2] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **11**, 45(1943).
- [3] Good, I. J., *Proc. Roy. Soc. London., Ser. A*, **272**, 54(1963).
- [4] Whiteway, S. G., Smith, I. B. and Masson, C. R., *Can. J. Chem.*, **48**, 33(1970).
- [5] Cassa, E. F., *J. Polym. Sci., Phys. Eds.*, **12**, 809(1974).
- [6] Luby, P., *J. Polym. Sci., Poly. Symp.* **53**, 23(1975).
- [7] Yan, J. F., *Macromol.*, **11**, 648(1978).
- [8] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.*, **12**, 125(1944).
- [9] Good, I. J., *Proceeding Camb. Phil. Soc.*, **51**, Part. 1, 240(1955).
- [10] Gordon, M., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **268**, 240(1962).
- [11] Gordon, M., Malcolm, G. N., *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **259**, 29(1966).
- [12] 陈志清, 大连工学院学报, 增刊 1, 53 (1981).
- [13] Yan, J. F., *Macromol.*, **12**, 260(1979).
- [14] Durand, D., Bruneau, C. M., *Macromol.*, **12**, 1216(1979).
- [15] Good, I. J., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **56**, 367(1960).
- [16] 唐敖庆, 江元生, 中国科学, **12**, 997 (1963).
- [17] 汤心颐, 丁经绪, 赵长富, 吉林大学自然科学学报, No.1, 85 (1981).

THE THEORY OF STOCHASTIC CASCADE PROCESS AND THE MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION FUNCTIONS

Chen Chihching

(Department of Chemical Engineering, Dairien Polytechnical Institute)

ABSTRACT

The molecular weight distribution functions of the reaction system of $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i}$ (an A group can react with an A group) and of the reaction system of $A_{a_1} + A_{a_2} + \cdots + A_{a_i} + B_{b_1} + B_{b_2} + \cdots + B_{b_j}$ (an AA group can react with a B group) have been derived by using the theory of stochastic cascade process and by using Good's results of multidimensional Lagrange expansion. These distribution functions are identical with those obtained from classical combinational theory which was established by Stockmayer. From the results thus established, two distribution functions may be applied to the range beyond the gel point.