

來 函

高分子通訊編委會：“交联高分子溶胶-凝胶分配問題”的补正

关于“交联高分子溶胶-凝胶分配問題”*

一文我們提出下面的补正

一、几率法推导重均分子量

按照上文的討論,交联高分子重均分子量的推导在于計算 $\sum_{n_1, \dots, n_r} (n_1 + \dots + r n_r)^2 P_{n_1 n_2 \dots n_r}$ 的和。此和的意义为溶胶中的鏈段自身相联以及与其它鏈段相联的方式数。对于交联反应,情况与縮聚反应不同。它包括两部分的貢獻: 其一是体系固有的相联方式数,因为当不发生交联时,鏈段已經通过綫型聚合而相联,这种固有的相联方式数,对整个体系而言为 $\sum_i i^2 N'_i = N'_i \sum_i i x'_i$, 对一个鏈段而言为 $\sum_i i x'_i$ (綫型分子重均鏈长); 其二,则是由于交联反应所产生的相联方式数。全部相联方式数等于这两部分貢獻的乘积。这种情况与縮聚反应不同,后者不存在体系或鏈段固有的相联方式数。前文中的計算正是忽略了这两者的差别,遺漏了鏈段固有相联方式数的考虑。正确的結果应加入这一部分的貢獻,即在(9')式中乘以因子 $\sum_i i x'_i$ 。相应地,所有重均分子量 M_w 表示式中的 W , 应改为 M_w^0 ——起始綫型分子重均分子量。

二、Shultz 分布

前文中关于 Shultz 分布的溶胶量公式(25)式,需作下列补充:

1. 当交联度 $q \rightarrow 0$, 且 $\beta = \sigma\alpha \approx 0$ (α 为起始綫型分子裂解度), 亦即起始数均分子量很大时,(25)式还原为

$$S = \frac{1}{\left[1 + \frac{\gamma}{\sigma}(1-S)\right]^{\sigma+1}} \quad (25')$$

式中 $\gamma = q/\alpha$ 。

2. 当 $q = 1$ 时,应用 $S \approx 0$ 的近似,得到

$$(S)_{q=1} = \left(\frac{2\beta}{\sigma+1}\right)^{\sigma+1} \quad (25'')$$

表明极限溶胶量与 β 及 σ 有关。一般情况, $(S)_{q=1}$ 并不真正为 0, 只有对均一分布,由于 $\sigma \rightarrow \infty$, 才会有 $(S)_{q=1} = 0$ 。

唐敖庆 江元生

1964年8月10日

* 唐敖庆,江元生,高分子通讯 6 卷 1 期, 13 (1964)。