

数学期望法在高聚物共混体系辐射交联中的应用

张万喜 王谋智 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要 本文首次把数学期望法推广应用于多组分非线性交联反应, 系统地研究了凝胶点前后体系部分性质与反应几率的关系。将重均分子量及凝胶化条件归结为简单的矩阵运算, 各矩阵元的物理意义清晰、明确, 可直接写出。由此导出了较为普遍的凝胶化条件, 作为这些结果的重要应用, 着重处理了二元高聚物共混体系的辐射交联。讨论了溶胶重均分子量和溶胶分数与吸收剂量间的关系, 初步探讨了凝胶点、凝胶分数与体系组成之间的关系, 给出了初始聚合物为 Flory 分布时, 其溶胶分数与反应几率的关系式。

关键词 高聚物共混体系的辐射交联, 溶胶分数与剂量间的关系, 数学期望法

在处理非线性交联反应中, 人们已经提出很多方法。但它们或是需要导出繁琐的分子量分布^[1-6], 或是需要较为抽象的数学知识, 使得这些方法在多组分体系中的应用中受到限制。Macosko等人提出的数学期望法^[7-9], 比较简明、直观, 它在处理部分小分子体系和星型聚合物中取得了成功^[10]。本文首次将数学期望法推广应用于多组分体系非线性交联反应, 导出了多元共混体系的凝胶化条件。作为这些结果的重要应用, 讨论了二元共混体系的辐射交联。

一般结果

首先考虑一个较为简单的 r 组分体系: 每种组分分子反应前只含一种结构单元, 每个结构单元也仅含一个可交联单元。设第 i 组分的结构单元和可交联单元皆为 A_i , 称 l 个结构单元 A_i 的母体为组分 i 的 l 体, 设 l 体占组分 i 的重量分数为 ω_{il} , 而该组分占整个体系的重量分数为 $\bar{W}_i$, 并令 ω_{il} , $\bar{W}_i$ 已归一化。则:

$$\sum_{l=1}^{\infty} \omega_{il} = 1 \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^r \bar{W}_i = 1 \quad (2)$$

为了行文简洁, 求和号 Σ 上只注明求和角标, 范围为所有可能的范围, 上式可写为:

$$\begin{aligned} \sum_l \omega_{il} &= 1 \\ \sum_i \bar{W}_i &= 1 \end{aligned} \quad (i = 1, 2, \dots, r)$$

定义 i 组分重均官能度 σ_i 为:

$$\sigma_i = \sum_l l \omega_{il} \quad (3)$$

在推导过程中使用 Flory 的假定^[11]并多次应用有关条件概率运算的两个基本公式^[12]。

$$\text{全概率公式} \quad P(A) = \sum_i P(A|B_i)P(B_i) \quad (4)$$

$$\text{全数学期望公式} \quad E_\xi = \sum_i E(\xi|B_i)P(B_i) \quad (5)$$

令 B_l 为某组分任选一结构单元, 它属于 l 体这样一事件, 且 ω_l 为组分中 l 体的重量分数 ($l=1, 2, \dots, \infty$) 则对任意一事件 A 和任一随机变量, 式(6)、(7)成立:

$$P(A) = \sum_l \omega_l P(A|B_l) \quad (6)$$

$$E_\xi = \sum_l \omega_l E(\xi|B_l) \quad (7)$$

1. 凝胶点前体系性质

在凝胶点前体系性质中, 只讨论重均分子量与反应几率间关系。高聚物重均分子量可用下式给出:

$$\bar{M}_w = E_\xi \quad (8)$$

E_ξ 就表示 ξ 的期望。令 ξ_i 为任取一质量单元为结构单元 A_i , 它所属分子质量。由式(5)可得:

$$\bar{M}_w = \sum_i \bar{W}_i E_{\xi_i} \quad (9)$$

由式(7)知,

$$E_{\xi_i} = \sum_l \omega_{li} E(\xi_i|B_l) \quad (10)$$

式中, $E(\xi_i|B_l)$ 表示任选结构单元 A_i 所属分体为 l 体时, 所连质量期望值。由等活性假设, 设任给一结构单元 A_i , 沿母体向外所连质量期望值为 $E\eta_i$, 随机变量 η_i 就表示结构单元 A_i 沿母体向外所能达到的质量。因而有

$$E(\xi_i|B_l) = l m_i + l E\eta_i \quad (11)$$

m_i 为结构单元 A_i 的质量。将式(11)、式(10)代入式(9), 整理得:

$$\bar{M}_w = \sum_i \bar{W}_i (m_i + E\eta_i) \sigma_i \quad (12)$$

设 A_i 与 A_j 反应的几率为 P_{ij} , 由式(5)得

$$E\eta_i = \sum_j P_{ij} E(\eta_i|A_j) \quad (13)$$

$E(\eta_i|A_j)$ 表示已知 A_i 和 A_j 反应后, 它沿 A_i-A_j 键向外所连质量的期望值, 由式(7)知,

$$E(\eta_i|A_j) = \sum_l \omega_{lj} E(\eta_i|A_{jl}) \quad (14)$$

其中, $E(\eta_i|A_{jl})$ 可用下式表示(参见式(11)):

$$E(\eta_i|A_{jl}) = l_{mj} + (l-1)E\eta_i \quad (15)$$

将式(15)、(14)代入(13)式中, 得

$$\sum_j [\delta_{ij} - P_{ij}(\sigma_j - 1)] E\eta_i = \sum_j P_{ij} m_j \sigma_j \quad (i=1, 2, \dots, r) \quad (16)$$

式中,

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (17)$$

式(16)是一个关于 $E\eta_i$ 的 r 元线性方程组。若令矩阵 $A = (a_{ij})_{r \times r}$, $B = (b_i)_{r \times 1}$, $X = (x_i)_{r \times 1}$ 中矩阵元 $a_{ij} = \delta_{ij} - P_{ij}(\sigma_j - 1)$, $b_i = \sum_j P_{ij} m_j \sigma_j$, $x_i = E\eta_i$, 则式(16)可写成矩阵形式

$$AX = B \quad (18)$$

通常 P_{ij} 为反应时间 t 的单值递增函数。反应前, $t=0$, $P_{ij}=0$ 。于是 $a_{ij}=\delta_{ij}$, $b_i=0$, $x_j=0$, 代入式(12)可得

$$\bar{M}_w(t=0) = \sum_i \bar{W}_i \sigma_i m_i \quad (19)$$

由线性方程组一般理论知式(18)存在唯一的有限解, 因而 $\bar{M}_w$ 亦存在唯一的有限解, 但随 t 增加, 若存在点 $t=t_g$, 使得 $\det A=0$, 此时必有 $\bar{M}_w \rightarrow \infty$, 定义此时各反应几率为凝胶点。

2. 凝胶点后体系性质-凝胶溶胶分配规律

(1) 有限长链的概率 定义 F_i 为结构单元 A_i , 背向母体, 向外所连质量为有限。 F_i 发生概率为 E_i 。同式(13)推导, 可得

$$E_i = 1 - \sum_j P_{ij} + \sum_j P_{ij} P(F_i | A_j) \quad (20)$$

式中, $P(F_i | A_j)$ 表示当 A_i 和结构单元 A_j 反应后, 向外所连质量为有限时的概率, 由式(6)得

$$P(F_i | A_j) = \sum_l \omega_{jl} P(F_i | A_{jl}) \quad (21)$$

由 E_i 定义的一般性, 有

$$P(F_i | A_{jl}) = E_j^{l-1} \quad (22)$$

将式(22)、(21)代入式(20)得

$$E_i = 1 - \sum_j P_{ij} + \sum_j P_{ij} \left[\sum_l \omega_{jl} E_j^{l-1} \right] \quad (i=1, 2, \dots, r) \quad (23)$$

(2) 溶胶分数 定义 i 组分溶胶分数 S_i 为该组分在溶胶部分重量占其总重量的分数。 S_i 等于任取一结构单元 A_i , 它属于溶胶分子的概率。由式(6)知:

$$S_i = \sum_l \omega_{il} P_{il} \quad (24)$$

P_{il} 为任选 A_i 母体为 l 体后, 它属于溶胶分子的概率, 有

$$P_{il} = E_i^l \quad (25)$$

将式(25)代入式(24), 得

$$S_i = \sum_l \omega_{il} E_i^l \quad (i=1, 2, \dots, r) \quad (26)$$

在实际测量中, 一般得到的是体系总的凝胶分数 S , 它也可被认为是体系中, 任取一质量单元属于溶胶分子的概率, 由式(3)和 S_i 定义, 得

$$S = \sum_i \bar{W}_i S_i \quad (27)$$

联立式(23)、(26)和(27), 可得到凝胶点后体系凝胶溶胶分配的规律。

r 元均聚物共混体系的辐射交联

我们先考虑一个更为广泛的体系, 设体系中, 含 r 种结构单元, 其中第 i 种结构单元为 A_i , 质量为 m_i , 所有 A_i 质量占体系重量分数为 $\bar{W}_i$, 每个 A_i 只含一个可交联单元, 这些结构单元可以任意数量或方式组合构成母体。设含 l_1 个 A_1 , l_2 个 A_2 , $\dots$, l_r 个 A_r 的母体占体系的重量分数为 $\omega_{1, \dots, l_r}$, $\omega_{1, \dots, l_r}$ 满足归一化条件

$$\sum_{1, \dots, l_r} \omega_{1, \dots, l_r} = 1 \quad (28)$$

其中,符号 $\sum_{i_1, \dots, i_r}$ 表示所有可能的 $i_1 \dots i_r$ 值求和。 r 元均聚物共混体系类似上述体系,令其中第 i 种组分的重量分布函数为 ω_{i1} ,重量分数为 $\bar{W}_i$,起始重均聚合度为 σ_i 。应用类似上节的推导方法,可得到下述结果。

1. 重均分子量

溶胶部分重均分子量由下式给出

$$\bar{M}_w = \bar{M}_w^0 + WX \quad (29)$$

式中, $\bar{M}_w^0$ 为体系初始重均分子量,由下式求出

$$\bar{M}_w^0 = \sum_{i_1, \dots, i_r} \left(\sum_i l_i m_i \right) \omega_{i_1, \dots, i_r} \quad (30)$$

W 是起始母体重均官能度矩阵, $W = (W_1, W_2, \dots, W_r)_{r \times 1}$

$$W_i = \sum_{i_1, \dots, i_r} l_i \omega_{i_1, \dots, i_r} \quad (31)$$

上式也可写成

$$W_j = \bar{W}_i \sigma_i (j=1, 2, \dots, r)$$

X 是线性方程组 $AX=B$ 的解。其中, $A=I-P(T-I)$, I 为单位阵, P 为反应几率阵,其矩阵元为反应几率 P_{ij} , T 为各结构单元之间相关阵,其矩阵元为 t_{ij} ,可以通过(32)式计算

$$t_{ij} = \sum_{i_1, \dots, i_r} \frac{\omega_{i_1, \dots, i_r}}{\bar{W}_i} \frac{l_i l_j m_i}{\sum_k l_k m_k} \quad (32)$$

或 $t_{ij} = \sigma_i \delta_{ij} \quad (i, j=1, 2, \dots, r)$

而 $B=PCW^T$ 。其中, $C=\text{diag}(m_1/\bar{W}_1, m_2/\bar{W}_2, \dots, m_r/\bar{W}_r)$

2. 凝胶化条件

对于给定体系,若存在需最短时间的一组 P_{ij} 值,满足

$$\det A = 0 \quad (33)$$

则此点 $\bar{M}_w \rightarrow \infty$,即为凝胶点。显然 P_{ij} 满足

$$0 \leq P_{ij} < 1 \quad \text{且} \quad 0 \leq \sum_j P_{ij} < 1 \quad (i, j=1, 2, \dots, r) \quad (34)$$

式(33)、(34)并称为凝胶化条件。

3. 溶胶分数

注意到仅当 l_i 中有一个不为0时, $\omega_{i_1, \dots, i_r}$ 不为0,易由方程组(31)得

$$\begin{cases} F_i = 1 - \sum_j P_{ij} + \sum_j P_{ij} \left(\sum_1 F_j^{l-1} \omega_{j1} \right) (i=1, 2, \dots, r) \\ S_i = \sum_1 \omega_{i1} F_i^1 \\ S = \sum_i \bar{W}_i S_i \end{cases} \quad (i=1, 2, \dots, r) \quad (35)$$

方程组(35)描述了 r 元均聚物共混体系的辐射交联规律,它依赖于各组分初始分子量分布。

(1) 起始分布为 Flory 分布 设起始高聚物的分子量分布函数为:

$$\begin{aligned} \omega_{i1} &= l \alpha_i^l (1 - \alpha_i)^{l-1} & (i=1, 2, \dots, r) \\ & & (l=1, 2, \dots, \infty) \end{aligned} \quad (36)$$

将其代入式(35)中,得

$$\begin{cases} F_i = 1 - \sum_j P_{ij} + \sum_j P_{ij} \alpha_j^2 / [1 - F_j(1 - \alpha_j)]^2 \\ S_i = F_i \alpha_i^2 / [1 - F_i(1 - \alpha_i)]^2 \end{cases} \quad (37)$$

考虑到起始高聚物的分子量都很大, $\alpha_i \approx 0$, 可用 P_{ij} 关于 α_i 的马克劳林一级近似式作为方程组(37)的近似解。利用隐函数求导法则和偏微商连续函数的性质, 可导出方程组(38)

$$\sum_j P_{ij}(1 - S_j) = \left(\frac{1}{\sqrt{S_i}} - 1 \right) \alpha_i \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (38)$$

不难看出, 当 $r = 1$ 时, $P = P_1$, $\alpha = \alpha_1$, 上式成为:

$$P = \frac{\alpha}{S + \sqrt{S}} \quad (39)$$

此式即为 Charlesby 式^[13]。

(2) 起始分布为均一分布 设起始聚合物 i 的分子量分布函数为:

$$\omega_{li} = \begin{cases} 1 & l = l_i \\ 0 & l \neq l_i \end{cases}$$

将其代入式(35), 整理得

$$S_i^{1/l_i} = 1 - \sum_j P_{ij} + \sum_j P_{ij} S_j^{1-1/l_i} \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (40)$$

一般来说, l_i 是很大的数, 故 $1/l_i \approx 0$ 。因而, 同式(38)的导出相近, 也可得关于 $1/l_i$ 一级展开结果

$$\sum_j P_{ij}(1 - S_j) = -\frac{1}{l_i} \ln S_i \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (41)$$

4. 交联与裂解同时发生

众所周知, 大多数聚合物在发生主链交联反应时, 同时伴有主链裂解反应。为了简化计算, 仍使用 Charlesby 的有关假定^[14]。在这些假定条件下, 本节中各式均成立, 但式中有关初始体系的性质要换成假设体系经过相同条件辐照后只发生裂解时相应的性质。

当起始体系聚合物分子量分布为 Flory 分布时, 有

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + \alpha_i' \quad (i = 1, 2, \dots, r) \quad (42)$$

式中, α_i 表示聚合物 i 经过一定剂量辐照后的裂解度; α_i^0 是初始裂解度; α_i' 是由于辐照产生的裂解度。通常, 当交联与裂解度不大时, 可假定交联与裂解几率均与吸收剂量成正比, 即

$$P_{ij} = P_{ij}^0 R \quad (43)$$

$$\alpha_i' = \alpha_i'' R \quad (i = 1, 2, \dots, r; j = 1, 2, \dots, r) \quad (44)$$

式中, P_{ij}^0 , α_i'' 分别称为交联和裂解密度; R 为吸收剂量。

二元共混体系的辐射交联

这是一类实际应用很广的体系。共混体系重均分子量的实验是很难测定的, 因此, 本文只讨论凝胶点和溶胶分数, 并只局限于初始体系为 Flory 分布的体系。

1. 凝胶点

设裂解密度不太大, 端基影响可忽略不计, 则可得下列凝胶化条件:

$$\begin{cases} \alpha_1 \alpha_2 - 2(\alpha_1 P_{22} + \alpha_2 P_{11}) + 4 P_{11} P_{12} - 4 P_{12} P_{21} = 0 \\ 0 \leq P_{ij} \leq 1 \quad 0 \leq \sum_j P_{ij} < 1 \quad (i, j = 1, 2) \end{cases} \quad (45)$$

将式(43)、(44)代入式(45), 并简化后得

$$AR^2 + BR + 1 = 0 \quad (46)$$

其中, $A = \beta_{11}^0\beta_{22}^0 - \beta_{12}^0\beta_{21}^0$, $B = -(\beta_{11}^0 + \beta_{22}^0)$

$$\beta_{ij} = (2P_{ij} - \alpha_i''\delta_{ij})/\alpha_i^0$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i=j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$$

β_{ij}^0 的物理意义就是当体系吸收单位剂量时, 每个重均分子中 A_i-A_j 键的净增量。

当 $\beta_{12}^0\beta_{21}^0 = 0$ 时, 即两聚合物间不产生互交联时, 式(45)可写为:

$$(\beta_{11}^0R - 1)(\beta_{22}^0R - 1) = 0 \quad (47)$$

只要方程 $\beta_{11}^0R - 1 = 0$ 或 $\beta_{22}^0R - 1 = 0$ 有正解, 式(47)就有正解。其物理意义就是只要两聚合物之一能产生凝胶, 其共混物就可产生凝胶。凝胶化剂量(R_g)为能交联聚合物的 R_g , 当两者都能交联, 取其较小者。当两者均为裂解型时, 共混体系不产生凝胶。

当 $\beta_{12}^0\beta_{21}^0 \neq 0$ 时, 若 $\beta_{11}^0 < 0$, $\beta_{22}^0 < 0$ 且

$-A = -\beta_{11}^0\beta_{22}^0 + \beta_{12}^0\beta_{21}^0 > 0$ 时, 式(46)无解。除此之外, 式(46)皆有正解:

$$R_g = \frac{2}{\sqrt{B^2 - 4A} - B} \quad (48)$$

这表明, 只要聚合物之间存在互交联倾向, 就有可能得到交联产物, 这包括(裂解型 + 交联型)体系。

若进一步假设, 每种聚合物的自交联与裂解反应不受共混影响, 则可得下式

$$R_g^{-1} = [R_{g1}^{-1} + R_{g2}^{-1}] [1 + \sqrt{1 + C(\omega - 1)}] \cdot \frac{1}{2} \quad (49)$$

式中, $R_{g1} = 1/\beta_{11}^0$ 为单组分时凝胶化剂量; C 为一常数

$$C = \beta_{11}^0\beta_{22}^0/(\beta_{11}^0 + \beta_{22}^0)^2 \quad (50)$$

ω 是与互交联性质相关的数, 与组分比、互溶性, 及其它反应条件均有关。

$$\omega = \beta_{12}^0\beta_{21}^0/\beta_{11}^0\beta_{22}^0 \quad (51)$$

对一定的体系, 可直接测定 R_g , 由式(49)算出。

2. 凝胶点后溶胶分数

设裂解度不太大, 由式(38)可得:

$$\begin{cases} P_{11}(1 - S_1) + P_{12}(1 - S_2) = \left(\frac{1}{\sqrt{S_1}} - 1\right)\alpha_1 \\ P_{21}(1 - S_1) + P_{22}(1 - S_2) = \left(\frac{1}{\sqrt{S_2}} - 1\right)\alpha_2 \end{cases} \quad (52)$$

将式(43)、(44)代入式(52), 整理得

$$\begin{cases} P_{11}^0(1 - S_1) + P_{12}^0(1 - S_2) = (1/\sqrt{S_1} - 1) \frac{\alpha_1^0 + \alpha_1''R}{R} \\ P_{21}^0(1 - S_1) + P_{22}^0(1 - S_2) = (1/\sqrt{S_2} - 1) \frac{\alpha_2^0 + \alpha_2''R}{R} \end{cases} \quad (53)$$

可用线性回归法求上式中各参数 P_{ij}^0 , α_i^0 , α_i'' 。

若假设裂解行为与共混无关, 则可把上式改写为:

$$\begin{cases} P_{11}^0 + P_{12}^0 \frac{1-S_2}{1-S_1} = \left(\frac{1}{\sqrt{S_1}} - 1 \right) \frac{1}{1-S_1} \cdot \frac{\alpha_1^0 + \alpha_1'' R}{R} \\ P_{21}^0 + P_{22}^0 \frac{1-S_2}{1-S_1} = \left(\frac{1}{\sqrt{S_2}} - 1 \right) \frac{1}{1-S_1} \cdot \frac{\alpha_2^0 + \alpha_2'' R}{R} \end{cases} \quad (54)$$

根据下式^[14]

$$S_i + \sqrt{S_i} = \frac{\alpha_i''}{P_i^0} + \frac{\alpha_i^0}{P_i^0} \cdot \frac{1}{R} \quad (55)$$

由 $S_i + \sqrt{S_i} \sim 1/R$ 作图可获得 α_i^0 , α_i'' , α_i^0 , α_i'' .

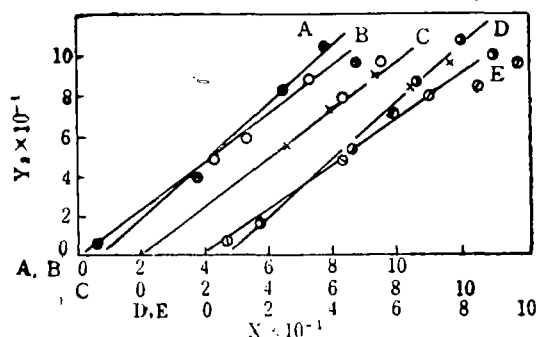


Fig 1. $Y_2 \sim x$ Curves for PDMS/EVA blends
PDMS/EVA: (A) 2/1 (B) 1/2
(C) 1/1 (D) 3/1 (E) 1/3

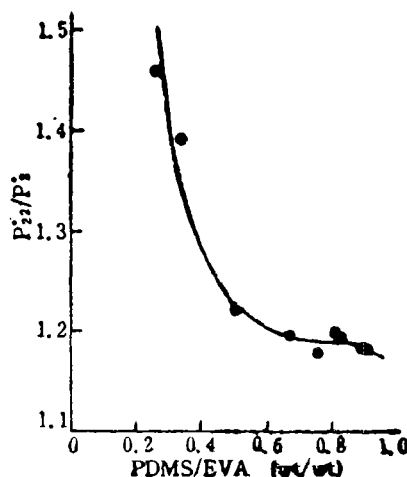


Fig 2. Relationship between self-crosslinking density and composition of the blend

若不进行其它测定, 只能得到 α_i''/P_i^0 和 α_i^0/P_i^0 值。为此

$$\begin{cases} Y_i = \left(\frac{1}{\sqrt{S_i}} - 1 \right) \frac{1}{1-S_i} \left(\frac{\alpha_i^0}{P_i^0} \cdot \frac{1}{R} + \frac{\alpha_i''}{P_i^0} \right) \\ x = \frac{1-S_2}{1-S_1} \end{cases} \quad (56)$$

则式(54)可写为: $Y_i = P_{i1}^0/P_i^0 + \frac{P_{i2}^0}{P_i^0} x \quad (i=1, 2) \quad (57)$

以 Y_i 对 x 作图, 可得一直线。由直线斜率可求得

P_{i1}^0/P_i^0 , P_{i2}^0/P_i^0 。若 P_i^0 已知, 则 P_{i1}^0 可求。

3. PDMS/EVA 共混体系辐射交联溶胶分数分析

硅橡胶(PDMS)和乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)的共混物是橡胶-塑料共混体系^[16]。令硅橡胶为组分1, 以便减少误差, 因硅橡胶凝胶分数较大。由于硅橡胶溶胶分数 S_1 的测定相对误差较大。所以, 本文仅讨论 $Y_2 \sim x$ 关系。图1是一系列不同组成样品的 $Y_2 \sim x$ 曲线。由图可见, 在交联反应初期, 均给出良好的线性关系, 这表明本文的交联与裂解模型对反应一段时间内的交联与裂解行为的描述是成功的。至于后一阶段对直线的偏离, 原因可能有两个, 其一是反应机理已变化, 某些假设也不再成立。其二是溶胶分数测定的相对误差已增加。图2给了计算出的自交联密度 P_{22}^0/P_2^0 与共混物组成的关系。

参 考 文 献

- [1] D. Durand et al., Eur. Polym. J., 21, 527(1985).
- [2] R. M. Ziff et al., Macromolecules, 19, 2513(1986).
- [3] V. S. Nanda et al., Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 270, 14(1962).
- [4] T. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., 17, 1884(1962).
- [5] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083(1941).
- [6] P. Flory, Chem. Rev., 39, 137(1946).
- [7] C. W. Macosko, et al., Macromolecules, 9, 199(1976).
- [8] D. R. Miller, et al., Macromolecules, 9, 206(1976).
- [9] D. R. Miller, et al., Macromolecules, 11, 656(1978).
- [10] 陈欣方, 吉林大学自然科学学报, 2, 73(1980).
- [11] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 69, 24(1947).
- [12] 王天威, 概率论与数理统计, 中国科技大学出版社, 合肥, 1980年, 第34—60页.
- [13] A. Charlesby, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 222, 542(1953).
- [14] A. Charlesby and S. H. Pinner, Proc. Roy. Soc., A 249, 367(1959).
- [15] 张月芳, 孙家珍, 辐射研究与辐射工艺学报, 3, 40(1985).

(稿件收到日期: 1990年4月24日)

THE APPLICATION OF MATHEMATICAL EXPECTATION THEOREMS TO RADIATION CROSSLINKING OF POLYMER BLEND SYSTEM

Zhang Wanxi, Wang Mouzhi and Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT This paper extend application of the mathematical expectation to non-linear crosslinking reaction of multi-composition systems. The relationship between reaction probability and some properties such as sol fraction were studied by the expectation method. The general conditions of gelation for the system were derived by summing $\bar{M}_w$ and conditions of gelation up as a simple calculation of matrix in which every matrix element can be written directly, whose physics are clear and certain according to our expectation method.

As a application of these results, we have derived average properties of di-composition polymer blend system and discussed relationship between the molecular weight ($\bar{M}_w$) of sol as well as sol fraction and radiation dose, and relationship between gel fraction as well as gel point and compositions of the systems. The relationship between sol fraction and reaction probability for the blend system with the Flory distribution were established.

KEYWORDS Radiation crosslinking of polymer blend, Relationship between sol fraction and radiation dose, Mathematical expectation theorems