

· 人物 ·

## 唐敖庆先生与高分子反应统计理论

王海军<sup>1\*</sup> 吕中元<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>河北大学化学与材料科学学院 保定 071002)

(<sup>2</sup>吉林大学化学学院 长春 130012)

**摘要:** 高分子反应统计理论是揭示聚合体系的反应进程与高分子物理量之间定量关系的方法。吉林大学的唐敖庆先生自 1956 年即已开始相关研究。到 20 世纪末,由唐先生所主导的高分子反应统计理论已经形成了完整的理论体系。本文追溯了这一理论的发展历程,分阶段回顾了各个时期前辈学者们的杰出贡献。纵观这 50 年的历史,在唐先生的引领下,研究团队展现出的勇于创新、团结协作和持之以恒的精神不仅彰显了鲜明的时代特色,更产生了深远的历史影响。可以预见,这种精神典范将激励更多的学者在学术道路上不断奋进。

**关键词:** 唐敖庆教授; 统计理论; 聚合反应体系; 高分子物理量

## Statistical Theory of Polymeric Reactions Initiated by Professor Tang Au-Chin

WANG Hai-jun<sup>1\*</sup>, LÜ Zhong-yuan<sup>2\*</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Material Science, Hebei University, Baoding 071002)

(<sup>2</sup>College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012)

**Abstract:** This review is dedicated to the memory of Prof. Tang Au-Chin (Jilin University) due to his distinguished contributions in the development of statistical theory for polymeric reactions. The objective of this theory is to quantify the relationship between average properties of polymers and the extent of reaction in a polymerization system, thereby regulating and controlling the practical preparation of polymeric materials. In China, this theory was initiated by Prof. Tang in 1956, and now it had become a systematic theory for various polymerization systems. We summarize the development process of the theory and address some significant contributions made by Prof. Tang and collaborators. For clarity, three main stages since 1950's are involved in its development history over the past 50 years. During the period, Prof. Tang and his group exemplified the spirit of innovation, cooperation, and perseverance. This paradigm not only was of important historical significance but also gave rise to a profound effect on many scientists and young scholars.

**Keywords:** Prof. Tang Au-Chin; Statistical theory; Polymerization systems; Polymeric physical quantities

引用: 王海军, 吕中元. 唐敖庆先生与高分子反应统计理论. 高分子通报, 2026, 39(3), 493–502.

**Citation:** Wang, H. J.; Lv, Z. Y. Statistical theory of polymeric reactions initiated by Professor Tang Au-Chin. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(3), 493–502.

庆祝中国化学会高分子学科委员会成立 70 周年; 2025-11-03 收稿, 2025-12-23 录用, 2026-01-28 网络出版  
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22133002), 河北省中央引导地方科技发展资金(项目号 236Z7601G)

\* 通信联系人: 王海军, E-mail: whj@hbu.edu.cn; 吕中元, E-mail: luzhy@jlu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.318

唐敖庆先生有关高分子反应统计理论的研究始于1956年,至1966年已针对加聚、共聚、缩聚、交联和裂解等主要反应类型进行了多方面的开创性工作,取得了令人瞩目的成果<sup>[1,2]</sup>。期间,在唐先生的引领下,吉林大学先后有许多前辈学者从事过相关的理论和实验研究,成就斐然。自1966~1976年的10年间,此项研究因客观原因曾一度中断,1976年以后,相关工作得以继续。在1978年3月举行的全国科学大会上,成果“高分子反应统计理论”获得重大科技成果奖<sup>[2]</sup>。此后,“高分子固化理论”和“交联与接枝高分子的表征”两项成果又分获1985年度和1988年度国家教育委员会的科技进步奖二等奖<sup>[2]</sup>。在此基础上,随着在有关主题上取得新突破,成果“高分子缩聚、加聚和交联反应的统计理论”又获得1989年度国家自然科学奖二等奖<sup>[2]</sup>(图1)。至2000年,高分子反应统计理论已经形成了完整的理论体系。



图1 “高分子缩聚、加聚和交联反应的统计理论”获国家自然科学奖二等奖证书

**Figure 1** Certificate of the National Natural Science Award (Second-Class) due to the work of “statistical theory for polycondensation, addition polymerization and crosslinking reaction”

高分子反应统计理论始于Flory和Stockmayer的原创性研究<sup>[3-6]</sup>,此后出现了Good的随机支化方法<sup>[7,8]</sup>、唐先生和江元生先生提出的直解动力学方程方法<sup>[9,10]</sup>、Gordon的概率生成函数方法<sup>[11,12]</sup>、Fukui和Yamabe的连接图法<sup>[13]</sup>、Miller和Macosko的条件概率方法<sup>[14,15]</sup>及统计热力学方法等。高分子反应统计理论是揭示聚合反应进程与高分子平均性质之间定量关系的方法之一。对聚合反应体系而言,反应程度是描述反应进程的序参量,因而体系的平均高分子物理量(数均、重均和Z-均

分子量以及均方回转半径等)多以其作为变量予以表征<sup>[3-15]</sup>。鉴于高分子产物总是具有一定的分子量分布和序列结构等特点,因此统计理论自然成为研究聚合反应体系的有力工具。在反应统计理论的框架下,聚合体系的动力学和热力学条件对体系的调控可在平均高分子物理量随反应程度的变化中得以充分体现。

通常,聚合反应体系依据是否能发生凝胶化现象可以划分为凝胶化和非凝胶化2类。在凝胶化体系中存在着依赖于单体特征和反应条件的凝胶点(临界反应程度)。当反应程度超过凝胶点后,凝胶相产生,是为溶胶-凝胶转变(sol-gel transition)。此时,溶胶相和凝胶相处于两相共存状态。若反应程度继续提高,则溶胶相将逐渐转化为凝胶相,体系的平均性质亦随之改变。在物理上,溶胶-凝胶转变作为一类特殊相变曾引发了多角度和多层次的探索。在化学上,溶胶-凝胶转变在相关材料制备中的作用十分关键。因此,有效调控聚合体系的凝胶点及揭示凝胶化的本质兼具重要的理论意义和应用价值。

在聚合反应体系中,聚合产物因其聚合度上的差异自然地呈现出多分散性。因此,高分子的平均物理性质将取决于其数量分布(尺寸分布)<sup>[3-13]</sup>。在描述高分子平均性质的诸多物理量中,数均、重均和Z均分子量最为关键。若进一步关注高分子的平均尺寸,则基于均方回转半径可以定义相应的数均、重均和Z均回转半径<sup>[12]</sup>,其中Z均回转半径可通过光散射实验予以测定。这些物理量与体系的溶胶分数和凝胶分数一起构成了描述聚合体系物理量的基本集合。

需要指出的是,早期的聚合反应统计理论大多基于理想聚合条件而进行<sup>[3-15]</sup>,亦即,需要采用聚合反应的3条经典假设:(1)忽略环化效应;(2)同类基团具有相同反应活性;(3)各基团的反应彼此独立。事实上,尽管这些假设在某些反应体系中可以接受,但更多时候会导致理论和实验之间的偏差。这主要归因于如下因素:对绝大多数聚合反应体系而言,环化反应总是不可避免地发生并影响高分子的平均性质;同时,各类反应基团的反应活性也因浓度涨落、分子尺寸、扩散限制和空间位阻等因素的存在而不尽相同;此外,在一定的浓度范围内,基团间的竞争作用亦可使其在反应过程中表现出一定的相关性。因此,对上

述这些因素予以校正也十分必要。

由于反应体系中的凝胶相已具备作为材料的基本结构特征，因此厘清网络结构参数与力学性能之间的定量关系成为高分子反应统计理论的基本任务。分析网络结构及其缺陷可知，凝胶的剪切模量和损耗模量等依赖于材料的弹性有效链密度、交联点密度和悬吊链密度等。因此，建立体系总的反应程度和溶胶相反应程度之间的关系，进而明确溶胶分数和凝胶分数的演化十分关键。在此基础上，可对凝胶网络的拓扑结构进行全面解析，借此得到网络结构参数与反应程度的关系，进一步可与凝胶材料的物理性质建立关联。

上述主题系唐先生及其合作者在1985年以前针对典型高分子反应类型所开展的主要研究内容。作为二十余年理论研究成果之集成——专著《高分子反应统计理论》于1985年由科学出版社出版<sup>[1]</sup>(图2)。此书初稿成于1966前后，后于1978年加以修改，并于1983年由汤心颐、陈欣方、沈家骢和颜德岳4位先生整理定稿。在初稿的撰写过程中，王霞瑜(湘潭大学)和王逢利(河北大学)参加了部分工作；在定稿过程中，吉林大学的郑福安和杨梅林参与了部分整理工作。1990年以后，在原有工作的基础上，高分子反应统计理论又取得了显著进展，同时被拓展到了新领域和新体系。值得指出的是，期间，颜德岳先生在超支化高分子体系的统计理论方面取得了重要进展，并受到国际上的普遍关注。

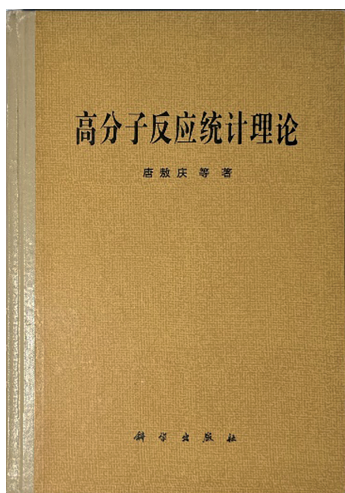


图2 专著《高分子反应统计理论》

Figure 2 Picture of the monograph named *Statistical Theory of Polymeric Reactions*

为了全面展现唐先生在高分子反应统计理论这一领域的奠基性作用和探索精神，本文依循历史脉络进行梳理，分阶段对高分子反应统计理论的主要历程予以追溯。以2000年作为标识，将其研究时段分为初期、中期和后期3个阶段，重点关注唐先生署名的工作。同时，为了阐述其影响，进一步聚焦在该领域传承于唐先生的学者，概述他们在新世纪以来所取得的重要进展。

## 1 高分子反应统计理论的初期(1956~1966年)

1956年，唐先生和江元生先生<sup>[9]</sup>一起率先开展了高分子反应统计理论的研究工作。此项工作针对3种典型的线性缩聚体系，基于动力学微分方程得到了聚合物的数量分布，给出了不同解聚程度下反应程度随时间的变化关系。在此基础上，他们计算了数均、重均和Z均分子量，指出这些平均分子量与反应程度、反应速率常数及相关参数的依赖关系。他们指出，尽管高分子的数量分布在不同解聚程度下均为Flory分布，但解聚程度却可影响平衡时的平均分子量。1958年，2位先生<sup>[10]</sup>进一步探讨了3种典型的非线性缩聚反应体系(可凝胶化体系)，通过求解动力学微分方程给出了凝胶点前高分子的数量分布和平均分子量，明确了3类体系的凝胶化条件。

此间，唐先生在1957年细致地分析了自由基加聚反应的动力学过程，指出了“稳态假定”的本质所在，给出了产物的数量分布和平均分子量<sup>[16]</sup>。1961年，唐先生<sup>[17]</sup>提出了加聚反应动力学的统计理论，又与沈家骢先生探讨了活性聚合体系中各组分的分子量分布及反应动力学问题，指出瞬时引发和持续引发活性中心数目的影响<sup>[18]</sup>。随后，唐先生进一步研究了加聚反应的动力学和统计特征<sup>[19,20]</sup>，给出了活性聚合、含终止过程以及引发剂浓度可变等条件下的数量分布和平均分子量，将描述体系动力学过程的相关参数与实验上的可测物理量建立关联。结果表明，由概率统计方法导出的数量分布满足体系的动力学方程。

在有关交联反应的统计理论中，无论是在辐射交联还是化学交联体系中，唐先生重点关注体系中溶胶-凝胶分配问题<sup>[21~25]</sup>。在相关工作中，溶胶-凝胶分配理论逐渐被拓展到各类复杂的反

应体系中,这种基于纯概率统计的方法与基于数量分布的计算结果完全一致。有鉴于此,可以通过概率统计的方式计算各种平均分子量,从而避免了求解动力学微分方程后再以数量分布进行计算的复杂步骤。以此为基础,仅需通过重均分子量发散的条件可直接获得体系的凝胶点(均聚体系)和凝胶化条件(共聚体系)。此后,江元生先生<sup>[26]</sup>利用概率统计方法导出了各类复杂共缩聚反应体系中高分子的数量分布,计算了各种平均分子量并给出了各类体系的凝胶化条件。

在1962年,唐先生即已关注高分子的裂解反应<sup>[27]</sup>。在有关裂解反应的理论中,方法难易程度彼此有别,但往往难以符合实际测量结果。唐先生在研究多链高分子体系的裂解反应时,首先利用组合数学方法处理单链自身的裂解问题,然后以概率统计方法处理整个体系高分子的裂解问题,从而提出了删繁就简的处理方案。该方案可以便捷地用于处理无规裂解、超声裂解以及弱点裂解等反应类型,亦为后期有关高分子降解的研究提供了借鉴。

1963年以后,唐先生和江元生先生继续研究了存在初始分布下高分子的溶胶-凝胶分配问题<sup>[28-30]</sup>(图3)。至此为止,高分子反应统计理论的框架体系基本建立,其主要包括构建和求解聚合反应的动力学微分方程、利用概率方法计算平均分子量、解析溶胶-凝胶分配、计算凝胶网络结构参数等。此外,唐先生和钱保功先生等<sup>[31-33]</sup>还对高分子体系的固态反应动力学进行了丰富的研究。由于该理论框架几乎涵盖了当时的主要反应类型,从而成为研究聚合反应的系统化理论工具。



图3 唐敖庆先生与江元生先生一起指导学生论文  
Figure 3 Prof. Tang Au-Chin and Prof. Jiang Yuan-Sheng guiding a postgraduate in scientific manuscript

在研究上述各类聚合反应体系时,溶胶-凝胶分配问题和凝胶化过程已经引起了强烈关注<sup>[30]</sup>。这一问题既关系到高分子物理量的实验表征,也关系到高分子材料的具体制备。众所周知,在复杂的共聚体系中,各物种间的化学计量比和各类基团的反应程度共同决定了体系的凝胶化条件(凝胶化区域和范围)。有鉴于此,建立意义明确、图像清晰、内涵深刻且计算简洁的方法用以获得凝胶化条件尤为重要。为此,唐先生和江元生先生等在Flory工作的基础上提出了一种同心环方法<sup>[28]</sup>。在数学上,同心环算法在本质上等效于转移矩阵,其将大分子的凝胶化的本质类比为级数发散问题进而使之完全具象化。在物理上,同心环图像与因聚合所致的径向分布函数的变化直接相关,从而赋予凝胶化现象以非常清晰的物理图像。这也是迄今为止计算重均分子量的最简单的方法。

与此同时,关于溶胶-凝胶转变的问题也引发了学界的浓厚兴趣。彼时,标度理论在研究相变与临界现象的方法中崭露头角<sup>[34,35]</sup>,其重点关注相变系统在临界点附近涨落和关联特征,从而替代了此前的平均场理论。标度理论指出,在体系的相变临界点附近,关联长度发生突变,体系的自由能表现为齐次性,因而可进行重整化处理。相应地,在相变临界点附近,某些物理量呈现出依赖于广义特征尺度的幂律行为(标度指数),即标度特征。进一步,通过研究这些物理量在临界点附近的标度行为可以获得广义标度律(标度指数间的约束关系)、明确物理量之间关联,借此深刻地揭示了不同相变的内在本质。尽管溶胶-凝胶转变问题饶有趣味,然而由于客观原因,这一主题及其相关问题的理论研究却不得不在1966年暂时中断了。

## 2 高分子反应统计理论的中期(1976~1990年)

1976年以后,国际上有关高分子反应统计理论的主题已经发生了很多变化。1970年以来,利用重整化群和标度理论研究相变和临界现象使有关工作达到了更深的层次。在此基础上,Stauffer等<sup>[36]</sup>指出聚合反应中的溶胶-凝胶转变在本质上是一种相变过程,进而掀起了研究热潮,内容涉及溶胶分数、凝胶分数、平均分子量和Z均回转半

径等在凝胶点附近的标度行为。此外,聚合反应导致体系相态和聚集态结构的改变如聚合致相分离(含微相分离)等也相继见诸报道。这使得原有关于聚合反应的统计理论也拓展到了高分子物理等更多领域。

鉴于以上的进展状况,在这一阶段,唐先生在逐步完善十年以前工作的基础上,经过不断努力也开启了攻关高分子标度理论的新规划(1986年),并于1989年受国家教委委托在吉林大学举办“高分子标度理论”讲习班<sup>[2]</sup>(图4和图5)。在此期间,除了高分子聚合体系的标度理论取得突破性进展外,凝胶化区域理论也日臻完善,并得到了实验证实和国际同行的认可。同时,在共聚反应的链段序列分布、活性聚合的图形化处理、星形高分子的统计特征以及内环化反应的统计理论等方面均取得了显著进展。以下一一予以概述。



图4 唐敖庆先生与全国高分子标度理论学习班学员合影  
Figure 4 A group photo of Prof. Tang Au-Chin with the participants of the national workshop on the scaling theory in polymer science



图5 唐敖庆先生在全国高分子标度理论学习班上授课  
Figure 5 Prof. Tang Au-Chin giving lectures at the national workshop on the scaling theory in polymer science

## 2.1 凝胶化区域理论

1976年以后,唐先生和汤心颐先生等<sup>[37~39]</sup>继续专注于非线性聚合体系的溶胶-凝胶分配问题,阐明了多种反应体系的凝胶化条件(凝胶化区域和凝胶化范围),并辅以相应的实验加以验证,使凝胶化区域理论得以确立并获得学术界的高度肯定。对照凝胶化条件的理论和实验结果,他们发现并指出了环化反应对凝胶点的影响,从而为深入探索环化反应提供了直接证据。在研究中,溶胶反应程度的引入使得溶胶-凝胶分配问题变得十分清晰。在此期间,汤心颐先生和王逢利等<sup>[37]</sup>从理论和实验角度聚焦环化问题。此后,张万金和郑福安也进行过非常细致的研究。

## 2.2 共聚反应的链段分布

1978年,唐先生和王霞瑜<sup>[40]</sup>阐明了共聚物的末端效应、次链节、三链节及四链节效应对链段分布和平均性质的影响。随后,唐先生、沈家骢先生和颜德岳先生<sup>[41]</sup>针对烯类高聚物的序列分布进行研究,通过严格求解反应体系的微观动力学方程得到了序列分布及各序列的平均长度和重量分数。此外,3位先生还解决了烯类高聚物的序列分布形成的判别问题<sup>[42]</sup>。在此基础上,他们又研究了乙烯聚合反应中的伯努利过程<sup>[43]</sup>。进一步,唐先生和沈家骢先生等<sup>[44]</sup>还得到了二元活性共聚体系的统计特征。

## 2.3 加聚反应的图形化处理

1978年,唐先生和沈家骢先生等<sup>[45]</sup>对活性高聚物体系的反应动力学与分子量分布予以研究,得到了不同引发速率下的分子量分布,并予以实验验证。1981年,沈家骢先生等<sup>[46]</sup>研究在有单体链转移的活性聚合体系时,引入了图形分析(以不同图形表示引发、增长和终止过程所对应的概率)。此后,沈家骢和颜德岳2位先生等<sup>[47]</sup>又进一步对有单体链终止的加聚反应进行了图形化处理,从而奠定了加聚反应图形化方法的基础<sup>[1]</sup>。

## 2.4 星形高分子的统计特征

1981年,唐先生、颜德岳先生和陈欣方先生<sup>[48,49]</sup>利用概率统计方法对偶联星形聚合物的结构进行了系统分析,得到了偶联产物的分子量分布、平均分子量、平均支化度等重要结构参数。随后,唐先生和陈欣方先生及其合作者<sup>[48~55]</sup>利用概率生成函数方法研究偶联接枝共聚物的统计特

征,其中涉及了非等活性效应和取代效应等的影响。至此,相关研究已被扩展到多元体系,且涵盖了接枝和嵌段结构的分析。

### 2.5 溶胶-凝胶转变的标度理论

1986年以后,尽管唐先生已赴京就任国家自然科学基金委员会主任,但仍然通过信件往来密切关注高分子反应统计理论的进展。在“高分子反应体系的标度理论”方面,国内当时的研究已明显晚于国际上的同类工作。尽管如此,唐先生以“十年磨剑”的不懈努力很快与国际水平并驾齐驱,在某些方面甚至处于领先地位。针对高分子固化反应过程的溶胶-凝胶转变问题,孙家钟和汤心颐2位先生均从不同角度提出很多见解,然后以李泽生为主开展了一系列有关溶胶-凝胶转变的标度理论研究,并取得了突破性进展<sup>[56-62]</sup>。主要内容涉及凝胶分数、 $k$ -阶高分子矩和各种平均分子量在凝胶点附近的标度行为及相应的广义标度律。同时,他们还考虑了包含环化效应的均聚和共聚体系,创新性地引入了溶胶和凝胶环化反应程度,导出了高分子尺寸分布和各种平均分子量,揭示了它们在临界点附近的标度行为,得到了考虑环化效应的凝胶化条件<sup>[63,64]</sup>。

此外,唐先生和陈欣方先生<sup>[65]</sup>还就长链高分子交联结构的表征与评价问题进行了细致的分析,内容涵盖溶胶分数、溶胶相的数均和重均分子量以及凝胶点后平均高分子物理量的表征等。后来,他们又解决了聚合反应体系的重均分子量与数学期望问题<sup>[66]</sup>。在1984年,唐先生和颜德岳先生等<sup>[67]</sup>还探究了平衡聚合反应体系的调控机制。

## 3 高分子反应统计理论的后(1991~2000年)

1991年,在唐先生的指导下,李泽生等<sup>[68,69]</sup>继续深入探索各类反应体系中环化反应问题,确认了引入溶胶和凝胶环化反应程度的必要性。同时,李泽生和巴信武<sup>[70]</sup>在 $k$ -阶均方回转半径的标度理论也取得了重要进展。他们发现通过分解数量分布中的组合因子可以导出高分子的均方回转半径。相较于此前的方法(Kramers分解方法和Gordon的断键方法),这一全新算法的意义更加明确,图像更加清晰。他们同时给出了 $k$ -阶均方回转半径在临界点附近的标度指数及其广义标度

律。此后,他们又进一步扩展到其他反应体系和相关问题<sup>[71-74]</sup>,指出这一特征在聚合反应体系中具有普适性。至此,唐先生在“高分子标度理论”方面完成了包括凝胶分数、 $k$ -阶高分子矩和 $k$ -阶均方回转半径等的系统性研究,可被统一地用于描述聚合反应的全过程。

1993年,针对典型的非线性均聚和共缩聚体系,李泽生和肖兴才<sup>[75]</sup>证明了这些体系中高分子的数量分布具有内禀不变性(图6)。1995年,他们进一步就最复杂的缩聚体系证明了数量分布的内禀不变性<sup>[76]</sup>。Miller是此项工作审稿人之一,他曾专门致信并对此工作大加赞赏。信中写道:“鉴于特别欣赏这一精彩的工作,我决定放弃匿名审稿的权利而向你们提前祝贺,……”。高分子数量分布函数的内禀不变性表明,凝胶点前体系中的高分子与凝胶点后溶胶相中的高分子二者具有完全相同的数量分布函数,但变量之间通过仿射变换关联。据此可以证明,由凝胶点前体系的平均高分子物理量直接可得凝胶点后溶胶相的平均高分子物理量,其函数形式完全相同但变量不同。这种不变性为高分子反应统计理论中长期存在的一些论断提供了确凿证据,系统地解决了凝胶点后高分子物理量的表征问题。此后,李泽生和黄旭日等<sup>[77-79]</sup>又关注了其他反应类型,指出内禀不变性的普适性。同样地,在李泽生教授的指导下,我们也证明了自由基加聚反应体系中高分子尺寸分布的内禀不变性<sup>[80,81]</sup>。



图6 唐敖庆先生等参加博士论文答辩

Figure 6 Prof. Tang Au-Chin participating in a doctoral dissertation defense

1997年后,颜德岳先生<sup>[82-84]</sup>在自缩合乙烯基聚合体系的统计理论方面取得了一系列令人瞩目的成果。当时,超支化高分子因其多种优异性能而受到了广泛关注。在其多种合成方法中,自缩合乙

烯基聚合是最具代表性的一种新方法。颜德岳先生<sup>[82,83]</sup>精确求解了该体系的动力学微分方程,得到了超支化高分子的数量分布。1999年,颜德岳先生和周志平等<sup>[85]</sup>又针对含多官能度引发核的自缩合乙烯基聚合体系进行了细致的研究。他们的结果建立了理论和实验结果之间的纽带,从而将反应机理、动力学过程和平均分子量统一地关联在一起。而今,这些工作已成为研究自缩合乙烯基聚合反应体系的经典文献。此外,颜德岳先生和周志平<sup>[86]</sup>还关注了含有多官能度核分子的缩聚超支化体系等,极大地丰富了超支化高分子的理论研究。

#### 4 新世纪以来的高分子反应统计理论(2000年至今)

进入新世纪以来,巴信武等<sup>[87-89]</sup>针对典型的缩聚超支化高分子体系和星形高分子体系开展了高分子的空间尺度随反应程度变化的研究。他们拓展了均方回转半径的计算方案,引入了子链和子链分布的概念,从而使得溶剂效应能被计入进来。在超支化高分子体系中,当反应程度较高时,很多平均高分子物理量也表现出渐近行为,因而具有相应的标度特征。他们指出,当超支化体系在接近反应终点时,其行为应该按照临界现象予以处理。基于这一考虑,他们给出了分布函数的标度指数,从而解决了当时的一般处理所带来的矛盾和不妥之处。

2009年,颜德岳先生和周志平<sup>[90]</sup>考察了三元自缩合乙烯基聚合反应体系的统计特征,对该体系进行了系统的解析。该体系是最具代表性的自缩合乙烯基聚合体系,涵盖了此前的乙烯基自缩合的所有类型。他们基于动力学微分方程导出了超支化高分子的数量分布,指出了各种平均分子量和多分散指数等与反应程度的关系。此外,他们还结合动力学分析的方法考虑了聚合反应过程中的非等活性问题,得到了很多新的结果<sup>[91]</sup>。

在一定意义上讲,唐先生所引领的高分子反应统计理论体系在20世纪末已经形成,有其独特特点和脉络主线。在不同的研究工作中,那些以不同缩写标识的反应类型既可表示真实的反应体系,亦可指代存在反应活性差异的反应类型。唐先生所主导的高分子反应统计理论涵盖了多种

聚合体系和反应类型,研究过程涉及溶胶和凝胶部分,对高分子材料的合成具有重要的理论指导作用。而今,统计力学已被用于研究聚合体系的统计热力学性质,藉此揭示热力学和动力学条件的影响。同时,作为拓展,高分子反应统计理论已被用于研究物理凝胶化系统,如氢键型流体等<sup>[92]</sup>。显然,尽管其理论体系已形成多年,但目前仍然充满活力,展示了其独特的学术价值。

在中华人民共和国成立之初,唐先生即来到吉林大学工作并致力于理论化学研究,50年间矢志不渝,拓荒前行。作为当代中国影响力巨大的理论化学家之一,先生在多个领域都做出了卓越贡献(成果《配位场理论》和《分子轨道图形理论》分获1982年和1987年国家自然科学奖一等奖)<sup>[2]</sup>。唐先生一生培养了很多成就卓著的大师,也启迪了无数后辈对理论化学的由衷热爱。这种始终秉持家国情怀、坚守初心和勇于探索的风格已成为润泽后辈、滋养学壤的精神源泉,其时代意义不言而喻。

必须指出的是,在分子反应统计理论体系逐步建立的几十年中,唐先生的合作者和学生们也进行过大量出色的实验研究。这些实验既对相关的理论予以验证,也以理论为指导成功地制备了多种功能材料。然而,篇幅所限,本文并未选列。同时,对在时间上稍晚的理论工作,文中也仅选择少部分工作列以文献,而非尽集。即便如此,依然难免缺漏。一念及此,顿有遗珠之憾。作为后学,我们怀着崇敬的心情追溯了高分子反应统计理论的发展历程。当脉络逐渐清晰以后,掩卷长思,唯有仰望。我们都曾直接或间接地受教于该领域中的多位先生,从中受益匪浅、获益良多。而今,尤其怀念我们的导师李泽生教授在学业上给予的全方位指导,导师的风范一直是前进的动力。谨以此向以唐先生为首的诸位高分子反应统计理论的先驱们致敬!

致谢:感谢中国化学会高分子学科委员会的约稿,使我们有机会能全面回顾吉林大学在分子反应统计理论方面的成就、追溯其发展历程。同时感谢李昊龙教授(吉林大学)多次耐心地协调与沟通。在行文过程中,我们得到了巴信武教授(河北大学)和周志平教授(江苏大学)的大力支持和佐证。没有3位老师的鼓励、帮助和支持,此文不可能在短期内得以顺利完成,在此向他们深致谢忱。

## 参考文献

- 唐敖庆, 等. 高分子反应统计理论. 北京: 科学出版社, 1985.
- 高等化学学报编辑部编. 庆祝唐敖庆教授执教五十年学术论文专辑. 长春: 吉林大学出版社, 1990. 11-14; 15-26.
- Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63(11), 3083-3090.
- Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. II. Trifunctional branching units. *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63(11), 3091-3096.
- Stockmayer, W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers. *J. Chem. Phys.*, 1943, 11(2), 45-55.
- Stockmayer, W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers II. General cross linking. *J. Chem. Phys.*, 1944, 12(4), 125-131.
- Good, I. J. The joint distribution for the sizes of the generations in a cascade process. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1955, 51(1), 240-242.
- Good, I. J. Cascade theory and the molecular weight averages of the sol fraction. *Proc. Roy. Soc. London A*, 1963, 272, 54-59.
- 唐敖庆, 江元生. 缩聚-裂解反应动力学的理论分析. 化学学报, 1956, (4), 271-287.
- 唐敖庆, 江元生. 三向缩聚反应中的凝胶化问题. 科学记录(新辑), 1958, 2(3), 100-105.
- Gordon, M. Good's theory of cascade processes applied to the statistics of polymer distributions. *Proc. Roy. Soc. London A*, 1962, 268, 240-259.
- Dobson, G. R.; Gordon, M. Configurational statistics of highly branched polymer systems. *J. Chem. Phys.*, 1964, 41(8), 2389-2398.
- Fukui, K.; Yamabe, T. A general theory of gel formation with multifunctional interunit junctions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1967, 40(9), 2052-2063.
- Miller, D. R.; Macosko, C. W. A new derivation of post gel properties of network polymers. *Macromolecules*, 1976, 9(2), 206-211.
- Macosko, C. W.; Miller, D. R. A new derivation of average molecular weights of nonlinear polymers. *Macromolecules*, 1976, 9(2), 199-206.
- 唐敖庆, 郑绳安. 自由基型加聚反应动力学的理论分析. 东北人民大学自然科学学报, 1957, (1), 153-164.
- 唐敖庆. 加聚反应统计理论. 中国科学院高分子学术会议会刊, 1961. 3-24.
- 唐敖庆, 沈家骢. 活性高聚物的分子量分布与动力学问题. 中国科学院高分子学术会议会刊, 1961, 163-172.
- 唐敖庆. 加聚反应动力学的统计理论(I). 分子量分布函数和宏观动力学方程. 吉林大学自然科学学报, 1962, (2), 59-69.
- Tang, A. C. Statistical theory of chemical kinetics of addition polymerization. *Scientia Sinica*, 1962, 11(5), 605-628.
- 唐敖庆. 交链高分子化合物的分子量分布和物理性能(I). 辐射交链高分子化合物的分子量分布和溶解度. 科学记录(新辑), 1959, 3(8), 294-302.
- 唐敖庆, 李耀先. 交链高分子化合物的分子量分布和物理性能(II). 辐射交链高分子化合物的分子量分布和溶解度. 科学记录(新辑), 1959, 3(9), 341-347.
- 唐敖庆, 江元生. 交链高分子化合物的分子量分布和物理性能(III). 高分子辐射交链的统计理论. 科学记录(新辑), 1959, 3(11), 448-456.
- 唐敖庆. 辐射交链高分子化合物的分子量分布和溶解度. 吉林大学自然科学学报, 1959, (1), 107-108.
- 唐敖庆. 共缩聚反应的凝胶化理论. 科学记录(新辑), 1959, 3(10), 387-392.
- 江元生. 交链高聚物的分子量分布和凝胶化问题. 吉林大学自然科学学报, 1962, (1), 135-151.
- 唐敖庆. 高分子裂解反应的统计理论. 中国科学院高分子学术会议会刊. 1962, 1-14.
- 唐敖庆, 江元生, 王铭钧. 高分子凝胶化理论. 高分子通讯, 1963, (1), 35-47.
- Tang, A. C.; Kiang, Y. S. On the problem of the sol-gel distribution of the cross-linked long-chain polymers. *Scientia Sinica*, 1963, 12(7), 997-1010.
- 唐敖庆, 江元生. 交联高分子的溶胶凝胶分配问题. 高分子通讯, 1964, 6(1), 13-24.
- 钱保功, 姜炳政, 江元生, 唐敖庆. 高聚体系固态反应(II). 一般的反应动力学. 中国科学院高分子学术会议会刊. 1962, 27-34.
- Chien, P. K.; Tang, A. C. The solid-state reaction in high polymeric systems (I). A geometric kinetic model and its statistical treatment. *Scientia Sinica*, 1966, 15(2), 178-192.
- Chien, P. K.; Tang, A. C. The solid-state reaction in high polymeric systems (II). The kinetics of point-type reaction. *Scientia Sinica*, 1966, 15(2), 193-210.
- Widom, B. Equation of state in the neighborhood of the critical point. *J. Chem. Phys.*, 1965, 43(11), 3898-3905.
- Kadanoff, L. P. Scaling laws for Ising models near  $T_c$ . *Physics*, 1966, 2(6), 263-272.
- Stauffer, D.; Coniglio, A.; Adam, M. Gelation and critical phenomena. *Adv. Polym. Sci.*, 1982, 44, 103-158.
- 王逢利, 马荣堂, 汤心颐, 唐敖庆. 交联中的溶胶凝胶分配问题(I).  $A_a-B_b$ 型缩聚反应. 吉林大学自然科学学报, 1977, (4), 32-38.
- 唐敖庆, 汤心颐, 李玉玮, 赵东辉, 钱保功.  $A_a-B_b, C_c$

- 共缩聚型固化理论. 高等学校化学学报, **1980**, 1(1), 91-96.
- 39 唐敖庆, 汤心颐, 栗宜明. 化学交联中的溶胶凝胶分配问题-A<sub>a</sub>-B<sub>b</sub>(B'<sub>b</sub>)型缩聚反应. 吉林大学自然科学学报, **1982**, (4), 97-105.
- 40 王霞瑜, 唐敖庆. 共聚反应的统计分析. 吉林大学自然科学学报, **1978**, (3), 44-52.
- 41 颜德岳, 沈家骢, 唐敖庆. 烯类高聚物的构型序列分布. 高等学校化学学报, **1980**, 1(2), 86-98.
- 42 颜德岳, 沈家骢, 唐敖庆. 关于烯类聚合物中构型序列形成过程的判别. 科学通报, **1981**, 26(16), 979-981.
- 43 Yan, D. Y.; Shen, C. C.; Tang, A. C. On the characterization of Bernoullian process forming configurational sequence in vinyl polymerization. *Chin. Sci. Bull.*, **1982**, 27(2), 168-171.
- 44 杨梅林, 沈家骢, 唐敖庆. 二元共聚物的分子量与链段分布(I). 活性共聚体系. 高等学校化学学报, **1984**, 5(3), 427-431.
- 45 吴忠文, 沈家骢, 唐敖庆. 苯乙烯阴离子聚合反应动力学与分子量分布. 吉林大学自然科学学报, **1978**, 16(3), 32-43.
- 46 沈家骢, 杨梅林. 有单体链转移的活性聚合反应的图形分析. 吉林大学自然科学学报, **1981**, 19(3), 72-84.
- 47 沈家骢, 杨梅林, 颜德岳, 关士林. 有单体链终止的加聚反应的图形分析. 吉林大学自然科学学报, **1983**, (3), 75-85.
- 48 陈欣方, 唐敖庆, 颜德岳. 星形聚合物结构的统计分析. 中国科学, **1981**, 11(6), 687-696.
- 49 Chen, X. F.; Tang, A. C.; Yan, D. Y. Statistical analysis for star-shaped polymers. *Scientia Sinica*, **1981**, 24(10), 1379-1390.
- 50 陈欣方, 唐敖庆. 星形聚合物结构的统计分析——不等反应活性效应和星形嵌段. 科学通报, **1981**, 26(17), 1088.
- 51 陈欣方, 唐敖庆. 用母函数法推导接枝聚合物的分子参数. 科学通报, **1984**, 29(2), 94-97.
- 52 Chen, X. F.; Tang, A. C. Statistical theory for grafting reactions of polymers. *Chin. Sci. Bull.*, **1984**, 29(6), 768-772.
- 53 陈欣方, 唐敖庆, 张以群, 张自成. 聚合物的强化辐射交联——理论. 辐射研究与辐射工艺学报, **1985**, 3(3), 1-7.
- 54 陈欣方, 唐敖庆, 关士林. 星形聚合物结构的统计分析——不等取代反应活性和取代效应. 中国科学(B辑), **1986**, 16(1), 9-19.
- 55 李民, 张春山, 陈欣方, 唐敖庆. 三元多嵌段共聚物分子链结构的统计表征. 高等学校化学学报, **1989**, 10(10), 1036-1041.
- 56 李泽生, 汤心颐, 孙家钟, 唐敖庆. 高分子固化理论中的几个问题. 高等学校化学学报, **1987**, 8(8), 746-751.
- 57 Tang, A. C.; Li, Z. S.; Sun, C. C.; Tang, X. Y. Curing theory and scaling study: Crosslinking reaction of the A<sub>a</sub> type. *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **1988**, 25(1), 41-54.
- 58 Tang, A. C.; Li, Z. S.; Sun, C. C.; Tang, X. Y. Curing theory and scaling study-polycondensation reaction of A<sub>a</sub>-B<sub>b</sub> Type. *Chem. J. Chin. Univ. (Eng. Ed.)*, **1988**, 4(3), 70-79.
- 59 Tang, A.; Li, Z. S.; Sun, C.; Tang, X. Y. On the curing theory and the scaling study of the polycondensation reaction of A<sub>a1</sub>...A<sub>as</sub>-B<sub>b1</sub>...B<sub>bt</sub> type. *Macromolecules*, **1988**, 21(3), 797-804.
- 60 唐敖庆, 李泽生, 孙家钟, 汤心颐. 一般的A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>缩聚反应的固化理论I. 溶胶分数和凝胶化条件. 中国科学(B辑), **1989**, 19(5), 449-452.
- 61 唐敖庆, 李泽生, 孙家钟, 汤心颐. 一般的A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>缩聚反应的固化理论II. 高分子矩问题. 中国科学(B辑), **1989**, 19(5), 453-459.
- 62 唐敖庆, 李泽生, 孙家钟, 汤心颐. 一般的A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>缩聚反应的固化理论III. 标度研究. 中国科学(B辑), **1989**, 19(5), 460-466.
- 63 Tang, A. C.; Li, Z. S.; Sun, C. C.; Tang, X. Y. Crosslinking reaction of type A<sub>a</sub> involving intramolecular cyclization. *J. Macromol. Sci. -Chem.*, **1989**, 26(4), 693-714.
- 64 Tang, A. C.; Li, Z. S.; Sun, C. C.; Tang, X. Y. Polycondensation reaction of RA<sub>a</sub>+RB<sub>b</sub> type involving intramolecular cyclization. *Macromolecules*, **1989**, 22(8), 3424-3428.
- 65 陈欣方, 唐敖庆. 交联长链高分子交联结构的表征与评价. 吉林大学自然科学学报, **1980**, (2), 73-85.
- 66 陈欣方, 唐敖庆. 数学期望与高聚物的重均分子量. 吉林大学自然科学学报, **1982**, (2), 127-137.
- 67 Wang, G. S.; Yan, D. Y.; Tang, A. C. Regulation and control of equilibrium polymerization. *Chin. Sci. Bull.*, **1984**, 29(5), 621-627.
- 68 李泽生, 巴信武, 孙家钟, 汤心颐, 唐敖庆. 含内环化的A<sub>a</sub>-B<sub>b</sub>型缩聚反应. 中国科学(B辑), **1991**, 21(2), 118-122.
- 69 Li, Z. S.; Tang, X. Y.; Sun, C. C.; Tang, A. C. On the polycondensation reaction of A<sub>a</sub>-B<sub>b</sub>, C<sub>c</sub> type. *Chinese J. Polym. Sci.*, **1991**, 9(2), 160-165.
- 70 Li, Z. S.; Ba, X. W.; Sun, C.; Tang, X. Y.; Tang, A. A<sub>a</sub>-B<sub>b</sub>-type Stockmayer distribution and scaling study. *Macromolecules*, **1991**, 24(12), 3696-3699.
- 71 李泽生, 巴信武, 孙家钟, 唐敖庆. A<sub>a</sub>-B<sub>b</sub>型缩聚反应的高分子半径和高分子矩. 科学通报, **1991**, 36(7), 511-512.
- 72 Li, Z. S.; Ba, X. W.; Sun, C. C.; Tang, A. C. The kth radius of gyration for a polycondensation reaction with identical structural units of A<sub>a</sub>-B<sub>b</sub>. *Macromol. Chem. Theory Simul.*, **1992**, 1(2), 91-97.

- 73 巴信武, 李泽生, 唐敖庆.  $A_{a_1}B_{b_1}-A_{a_2}B_{b_2}$  缩聚反应相转变的标度研究. 科学通报, **1993**, 38(24), 2243–2245.
- 74 巴信武, 李泽生, 潘守甫, 孙家钟, 唐敖庆.  $A_{a_1}B_{b_1}-A_{a_2}B_{b_2}$  缩聚反应的分布函数和高分子矩. 中国科学(B辑), **1993**, 23(4), 337–341.
- 75 李泽生, 肖兴才, 孙家钟, 唐敖庆. 高分子固化分布函数的内禀对称性. 中国科学(B辑), **1993**, 23(9), 897–904.
- 76 Xiao, X. C.; Li, Z. S.; Sun, C. C.; Tang, A. C. Invariant property of the distribution of  $A_{a_1}\cdots A_{a_s}-B_{b_1}\cdots B_{b_r}$ -type ideal polymerization. *Macromolecules*, **1995**, 28(8), 2738–2744.
- 77 黄旭日, 肖兴才, 李泽生, 孙家钟, 唐敖庆.  $A_{a_1}, A_{a_2}-B_bC_c$  型缩聚反应的回转半径研究. 科学通报, **1996**, 41(5), 426–429.
- 78 黄旭日, 肖兴才, 李泽生, 孙家钟, 唐敖庆. 含引发剂制  $A_2+A_a$  型缩聚反应的溶胶–凝胶分配理论. 中国科学(B辑), **1996**, 26(3), 243–248.
- 79 肖兴才, 黄旭日, 王海军, 李泽生, 唐敖庆. 非线性缩聚反应的树状胶和环状胶的反应程度. 中国科学B辑, **1998**, 28(2), 97–107.
- 80 王海军, 吕中元, 黄旭日, 李泽生, 唐敖庆.  $A_f-A_g$  型自由基加聚反应的固化理论(I). 分布函数及其不变性. 中国科学(B辑), **1998**, 28(6), 481–497.
- 81 王海军, 吕中元, 黄旭日, 李泽生, 唐敖庆.  $A_f-A_g$  型自由基加聚反应的固化理论(II). 网络结构参数的表征. 中国科学(B辑), **1999**, 29(1), 23–28.
- 82 Müller, A. H. E.; Yan, D. Y.; Wulkow, M. Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. 1. Molecular weight distribution. *Macromolecules*, **1997**, 30(23), 7015–7023.
- 83 Yan, D. Y.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. Molecular parameters of hyperbranched polymers made by self-condensing vinyl polymerization. 2. Degree of branching. *Macromolecules*, **1997**, 30(23), 7024–7033.
- 84 Yan, D. Y. Graphical method for kinetics of polymerization. 4. Living polymerization initiated by trifunctional initiator with nonequal initiation rate constants. *Macromolecules*, **1998**, 31(3), 563–572.
- 85 Yan, D. Y.; Zhou, Z. P.; Müller, A. H. E. Molecular weight distribution of hyperbranched polymers generated by self-condensing vinyl polymerization in presence of a multifunctional initiator. *Macromolecules*, **1999**, 32(2), 245–250.
- 86 Yan, D. Y.; Zhou, Z. P. Molecular weight distribution of hyperbranched polymers generated from polycondensation of  $AB_2$  type monomers in the presence of multifunctional core moieties. *Macromolecules*, **1999**, 32(3), 819–824.
- 87 Ba, X. W.; Wang, H. J.; Zhao, M.; Li, M. X. Conversion dependence of the average mean-square radii of gyration for hyperbranched polymers formed by  $AB_g$  type monomers. *Macromolecules*, **2002**, 35(8), 3306–3308.
- 88 Ba, X. W.; Wang, H. J.; Zhao, M.; Li, M. X. Conversion dependence of the Z-average mean square radii of gyration for hyperbranched polymers with excluded volume effect. *Macromolecules*, **2002**, 35(10), 4193–4197.
- 89 Ba, X. W.; Han, Y. H.; Wang, H. J.; Tian, Y. L.; Wang, S. J. Conversion dependence of the mean size of the star-branched polymers made by  $AB+A_f$  type polycondensation. *Macromolecules*, **2004**, 37(9), 3470–3474.
- 90 Zhou, Z. P.; Yan, D. Y. A general model for the kinetics of self-condensing vinyl polymerization. *Macromolecules*, **2008**, 41(12), 4429–4434.
- 91 Zhou, Z. P.; Yan, D. Y. Effect of multifunctional initiator on self-condensing vinyl polymerization with nonequal molar ratio of stimulus to monomer. *Macromolecules*, **2009**, 42(12), 4047–4052.
- 92 Wang, H. J.; Hong, X. Z.; Ba, X. W. Sol-gel transition in nonlinear hydrogen bonding solutions. *Macromolecules*, **2007**, 40(15), 5593–5598.