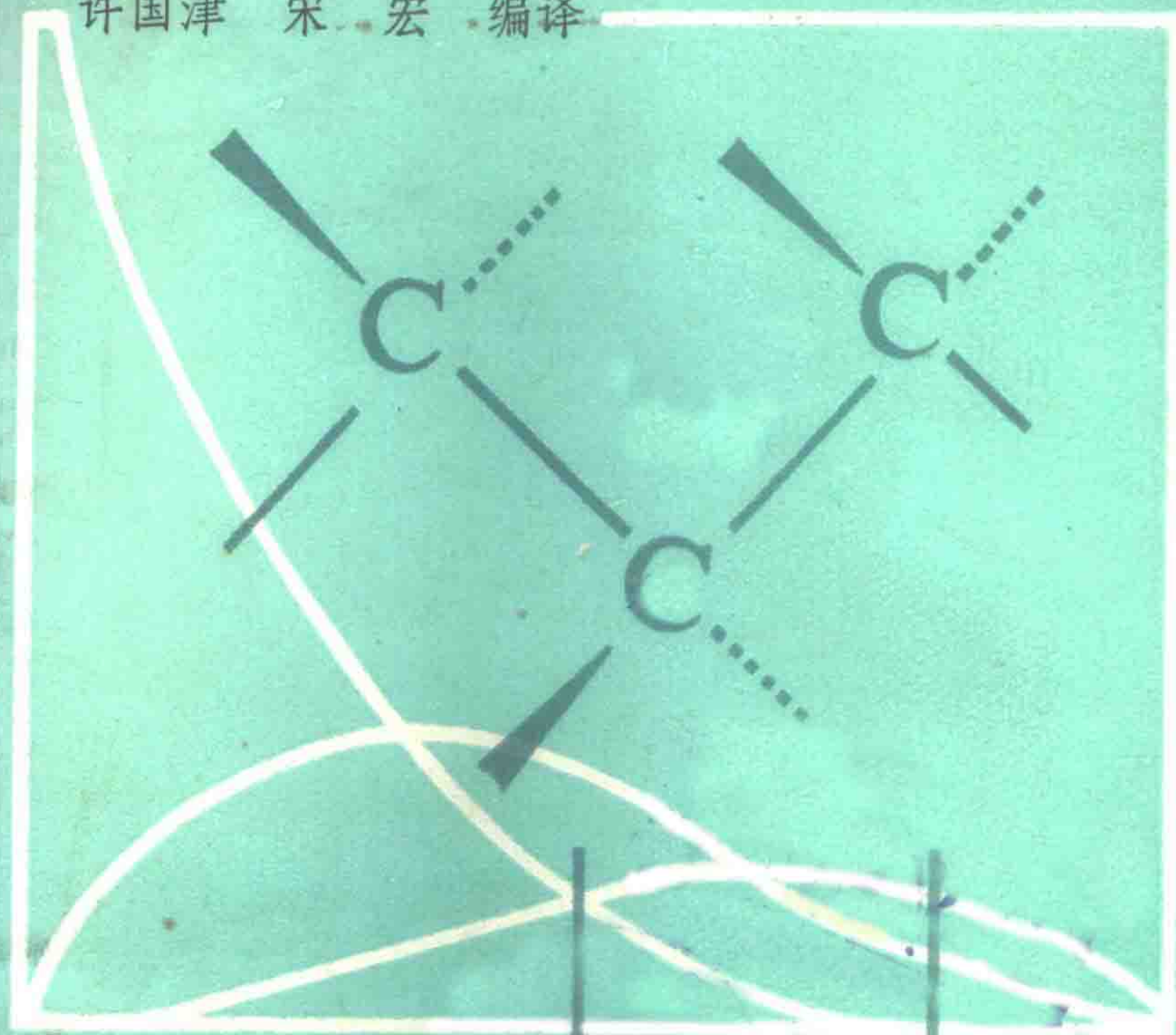


许国津 宋 宏 编译



概 率 论

聚 合 过 程 中 的 应 用

大连工学院出版社

概率论在聚合过程中的应用

许国津 宋 宏 编译

大连工学院出版社

一九八八年

本书根据1980年 JOHN WILEY & SONS 出版的 Jack L.Koenig 的著作: "Chemical Microstructure of Polymer Chains" 第二、三、四、十各章编译。

概率论在聚合过程中的应用

Gailulun Zai Juhe Guocheng ZhongDe Yingyong

许国津 宋 宏 编译

大连工学院出版社出版
(大连市甘井子区凌水河)

大连凌山印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 2⁵/₈ 字数: 47千字
1988年6月第一版 1988年6月第一次印刷
印数: 0001—1570册

责任编辑: 张亚军
责任校对: 水 舟

封面设计: 羊 戈

ISBN 7-5611-0061-2/O·11

定价: 0.55元

前 言

目前，在高分子材料的研究中，高聚物微观结构的分析占有极重要的地位。所采用的手段包括各种谱仪（如红外，拉曼和核磁共振等），还有各种化学方法（降解，环化等）。Jack L. Koenig 为美国 Case Western Reserve University 教授，其著作 “Chemical Microstructure of Polymer Chains”，John Wiley & Sons(1980)，比较全面地总结了高聚物链化学微观结构的现状。全书共十一章，但贯穿在这些分析方法中的数学基础是概率论。我们节译了其中第二、三、四、十等章。主要是为了介绍概率论在这些研究中的作用。本书可作为高分子学科教师及研究生参考教材，也可供从事高聚物微观结构工作的科技人员参考。

译 者

1987.6.16

目 录

概 述

第一章 Bernoulli链、Markov链

统计及分布函数的计算..... 2

1.1 概率论基础..... 2

1.2 Bernoulli链段过程..... 8

1.3 Markov 链的统计 21

参考文献..... 25

第二章 概率与二元、多元共聚..... 27

2.1 概率与二元共聚..... 27

2.2 概率与多元共聚..... 43

参考文献..... 51

第三章 概率与立体定向异构聚合..... 53

3.1 立体定向异构概述..... 53

3.2 有规立构序列的一般关系式..... 56

3.3 有立体定向结构高聚物的微观结构..... 61

3.4 立体定向聚合机理的求取..... 70

参考文献..... 77

概 述

聚合物链的生成是由于一系列竞争反应相互作用的结果。聚合物链的结构与长度决定于这些过程的本质。聚合过程是随机过程，它受概率定律所支配。本书重点讨论概率方法在聚合过程中的应用，特别是有关分布函数的计算问题。共分三章：Bernoulli 链、Markov 链统计及分布函数的计算；概率与二元及多元共聚；概率与立体定向异构现象。

第一章 Bernoulli链、Markov链

统计及分布函数的计算

1.1 概率论基础

概率论是用于处理大于一种可能结果的“情况”，并设法回答有不同可能结果的问题。“情况”被人们称为某一“实验”，而实验的结果被称为某一“事件”。对聚合过程来说，聚合反应即本实验，而事件包括了增长反应、终止反应或转移反应。

概率论可回答如下问题：某一事件在某一情况或实验中发生的可能性怎样？我们对某一给定实验事件的知识使我们有可能计算该事件的概率。

为了进行概率计算，有必要采用某些基准，目前我们采用相对频率基准。其中某一事件E的概率可由事件E与总事件的比值得出，即

$$P(E) = \frac{N_E}{N} \quad (1.1)$$

这里 N_E 为E事件发生数， N 为事件总数。

这就意味着事件E的概率等于事件E发生的分数数值，分数数值与概率常常交替使用。

由于采用这种基准，所有概率都限定在一定分数范围内（包括端点 0、1，0 代表不可能情况，1 代表全可能情况）。这种方法仅限于互不相容事件，即对每一实验，仅一种事件能发生；另一前提是本事件必须属于完备群，即实验时，若干个随机事件中至少有一事件发生。

事件有时可分为有利和不利两种情况，而它们是相互补充的，有利事件的概率可用 $P(E) = p$ 表出，而给出不利结果实验的概率可写成

$$q = \frac{N - N_E}{N},$$

这样

$$p + q = 1.$$

如若干可能结果($i, j, k, l, \dots$)发生，则某一特殊结果(i)的概率为

$$P(i) = \frac{i \text{ 事件数}}{\text{事件数}} \quad (1.2)$$

如 N_p 为增长数， N_t 为终止数，增长过程的概率为

$$P = \frac{N_p}{N_p + N_t} \quad (1.3)$$

终止过程中有时包括偶合，歧化及链转移，终止过程的概率即偶合，歧化，链转移各概率之和。

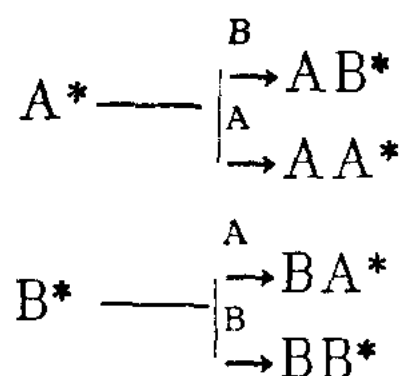
在共聚合中我们有 A、B 为端基的链段。我们必须考虑复合事件所发生的概率，即我们必须回答如果 AA，BA，BB 均能发生，AB 链段发生的复合概率是什么？设 N 为样品中链段数

$$N = N_A + N_B,$$

其中 N_A 及 N_B 为链端是A及B的链段数，以A，B为端基的概率分别为

$$P_A = \frac{N_A}{N}, \quad P_B = \frac{N_B}{N}.$$

在共聚合过程中，我们有A，B加到两不同链端的情况



我们要回答的问题是：如果已知 A^* 已经发生，AB形成的概率是什么？如A事件已发生，B事件再发生的条件概率 $P(B/A)$ 是

$$P(B/A) = \frac{\text{复合AB事件数}}{\text{简单A事件数}} = \frac{N_{AB}}{N_A}, \quad (1.4)$$

这里 N_{AB} 给出了AB事件的发生数，同样

$$P(A/A) = \frac{N_{AA}}{N_A}, \quad P(A/B) = \frac{N_{BA}}{N_B},$$

$$P(B/B) = \frac{N_{BB}}{N_B},$$

如将概率的分子，分母分别除以 N ，可得

$$P(B/A) = \frac{N_{AB}/N}{N_A/N},$$

但 $N_{AB}/N = P(AB)$ ， $N_A/N = P(A)$ ，因此

$$P(B/A) = \frac{P(AB)}{P(A)}.$$

AB事件将发生的复合概率可由简单概率 $P(A)$ 及条件概率 $P(B/A)$ 的乘积得出, 即

$$P(AB) = P(A)P(B/A). \quad (1.5)$$

这个方程被称为概率乘法定理, 同样

$$P(AA) = P(A)P(A/A),$$

$$P(BA) = P(B)P(A/B),$$

$$P(BB) = P(B)P(B/B).$$

但是, 如A, B为独立事件, 条件概率 $P(B/A)$ 简化为简单概率 $P(B)$, 因此

$$P(AB) = P(A)P(B).$$

对独立事件, 条件概率变为

$$P(B/B) = P(B/A) = P(B),$$

$$P(A/B) = P(A/A) = P(A).$$

二独立事件连续发生的概率是其有关概率的乘积

$$P(ij) = P_i P_j. \quad (1.6)$$

讨论概率问题, 我们不可能准确地指定任一变数, 只能指定变数倾向的范围, 以及变数很稀少的范围。这一变数最好选择分布函数, 也就是说, 能代表所有可能结果的概率函数, 数组 $(P_1, P_2, \dots, P_n)$ 即与本实验有关全部可能结果的概率, 被称为实验 $P(x_i)$ 的概率分布。

应用本分布函数, 我们将能对一组特定实验计算其期望值, 如 x 仅能取数 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 和 0, 每一数值的概率为 $P(x_1), P(x_2), \dots, P(x_n)$ 和 $P(0)$, x 的数学期望是

$$E_1(x) = \sum_{i=0}^{\infty} P(x_i) x_i \quad (1.7)$$

由方程(1.1)可写出

$$P(x_i) = \frac{n_i}{N}$$

然后

$$\bar{x}_1(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{n_j}{N} \cdot x_j = \bar{x}$$

因此变数 x 的数学期望值即其平均值为

$$\bar{x} = \sum_{j=0}^{\infty} P(x_j) x_j \quad (1.8)$$

这一类分布也可用阶矩法进行数学处理。在分布曲线上每一点有二坐标相联系 (x_i 和 $P(x_i)$ 分别为横、纵坐标)，其中 x_i 为独立变数，从统计观点，围绕 x_i 原点，这一点的一阶矩为 $P(x_i)x_i$ ，二阶矩为 $P(x_i)x_i^2$ ，三阶矩为 $P(x_i)x_i^3$ 。以分布整体原点为基准，第一阶矩 v_1 可由个别矩平均总和得出

$$v_1 = \frac{\sum_i P(x_i) \cdot x_i}{\sum_i P(x_i)} = \bar{x}_n$$

二阶及更高阶矩（以零为原点）为

$$v_2 = \frac{\sum_i P(x_i) x_i^2}{\sum_i P(x_i)} = (\bar{x}_{r2})^2,$$

$$v_3 = \frac{\sum_i P(x_i) x_i^3}{\sum_i P(x_i)} = (\bar{x}_{r3})^3.$$

但我们感兴趣的平均值为 $\bar{x}_n$ ， $\bar{x}_w$ 和 $\bar{x}_z$ ，即分别为数均，重均和Z均值，这些值能代表不同分布的“重力中心”，也就是说，这些分布 ($\bar{x}_n$ ， $\bar{x}_w$ ，或 $\bar{x}_z$) 一阶矩的总

和必为零，由代数学及定义得知

$$\sum_i P(x_i) [x_i - \bar{x}_n] = 0, \quad \bar{x}_n = \frac{\sum P(x_i) x_i}{\sum P(x_i)},$$

$$\sum_i P(x_i) x_i [x_i - \bar{x}_w] = 0,$$

$$\bar{x}_w = \frac{\sum P(x_i) x_i \cdot x_i}{\sum P(x_i) x_i} = \frac{\sum P(x_i) x_i^2}{\sum P(x_i) x_i},$$

$$\sum_i P(x_i) x_i^2 [x_i - \bar{x}_z] = 0,$$

$$\bar{x}_z = \frac{\sum P(x_i) x_i^2 \cdot x_i}{\sum P(x_i) x_i^2} = \frac{\sum P(x_i) x_i^3}{\sum P(x_i) x_i^2}.$$

注意上述 $\bar{x}_w$, $\bar{x}_z$ 代数式似乎是基于 $P(x_i)$ 或 x_i 以零为基准的二阶及三阶矩，实际上， $\bar{x}_w$, $\bar{x}_z$ 必须看作是对 x_i , $P(x_i)x_i$ 及 $P(x_i)x_i^2$ 分布的“重力中心”。

另一方面，不以零点而以均值为基准的一、二、三阶中心矩，是 $P(x_i)$ 对 x_i 很好的统计表达式，其值如下

$$\sigma_1 = \frac{\sum_i P(x_i) \cdot [x_i - v_1]}{\sum_i P(x_i)} [= 0]$$

$$\sigma_2 = \frac{\sum_i P(x_i) \cdot [x_i - v_1]^2}{\sum_i P(x_i)}$$

$$\sigma_3 = \frac{\sum_i P(x_i) \cdot [x_i - v_1]^3}{\sum_i P(x_i)}$$

二阶矩 σ_2 ，即统计方差，其平方根即统计均方差。 σ_2 总为正值（很少为零），其值愈大，分布愈宽。三阶矩是不

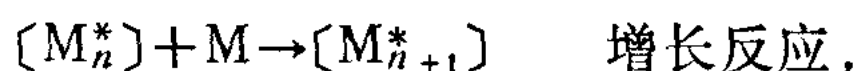
对称性的标志，不对称性方向可由三阶矩符号得出，而不对称性数值由其数值大小得出。

1.2 Bernoulli链段过程

1.2.1 概率论应用于加聚过程

某一活性种增长或终止的概率是什么？

考虑某一聚合体系情况，假如下列反应成立：



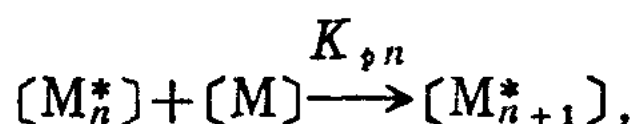
如聚合度较高，引发反应可忽略，增长反应概率可以用单位时间内反应数表示

$$P = \frac{\text{时间 } dt \text{ 内增长数}}{\text{时间 } dt \text{ 内反应数}} = \frac{N_p}{N}, \quad (1.9)$$

同样，终止概率为

$$q = \frac{\text{时间 } dt \text{ 内终止数}}{\text{时间 } dt \text{ 内反应数}} = \frac{N_t}{N}, \quad (1.10)$$

由反应动力学可计算出反应数。对活性种 M_n^* 的增长，我们有



因此活性种 M_n^* 由于聚合消失速率为

$$-d[M_n^*] = K_{pn}[M_n^*][M]dt = N_{pn},$$

这里 N_{pn} 为时间 dt 内 n 活性种增长数。

同样，对终止反应， M_n^* 活性种有如下反应



式中 M_n^* 活性种由于终止而消失。

$$-d[M_n^*] = [M_n^*] \sum_i K_{t,ni} [M_i^*] dt = N_{t,n},$$

因此 M_n^* 活性种的终止数为 $N_{t,n}$ ，对 n 活性种增长概率为

$$P_n = \frac{N_{p,n}}{N_{p,n} + N_{t,n}},$$

在任何已知时间聚合的混合物中，有不同链长度的活性种，我们希望知道聚合混合物中整个过程的情况，因此，对混合物所有活性种加和

$$-\sum_n d[M_n^*] = \sum_n K_{p,n} [M_n^*] [M] dt,$$

$$-\sum_n d[M_n^*] = \sum_n \sum_i K_{t,ni} [M_n^*] [M_i^*] dt.$$

我们必须进一步假定链长对增长及终止过程活性无关，这一假定相当于如下说明

$$K_{p,1} = K_{p,2} = K_{p,3} = K_{p,n} = K_p,$$

$$K_{t,nm} = K_{t,n1} \cdots = K_t.$$

根据上述假定可得出

$$-\sum_n d[M_n^*] = K_p \sum_n [M_n^*] [M] dt,$$

$$-\sum_n d[M_n^*] = K_t \sum_n \sum_i [M_n^*] [M_i^*] dt.$$

于是

$$-d[M^*] = K_p [M^*] [M] dt,$$

$$-d[M^*] = K_t [M^*]^2 dt, \quad (1.11)$$

式中 $M^* = \sum_n M_n^*$ = 活性种浓度。

在时间 dt 我们可得出

$$N_p = \text{增长数} = K_p [M^*] [M], \quad (1.12)$$

$$N_t = \text{终止数} = K_t [M^*]^2, \quad (1.13)$$

$$N = \text{反应数} = \text{增长和终止数} = K_p[M^*][M] + K_t[M^*]^2 \quad (1.14)$$

增长反应的概率

$$P = \frac{K_p[M^*][M]}{K_p[M^*][M] + K_t[M^*]^2} = \frac{K_p[M]}{K_p[M] + K_t[M^*]} \quad (1.15)$$

终止反应的概率

$$q = \frac{K_t[M^*]^2}{K_p[M^*][M] + K_t[M^*]^2} = \frac{K_t[M^*]}{K_p[M] + K_t[M^*]} \quad (1.16)$$

很明显

$$P + q = 1.$$

在(1.15)式中，一般聚合条件下 $[M^*]$ 大约为 10^{-8} ， M 接近于1，因此， $K_p[M] > K_t[M^*]$ 。

在增长反应概率中， $K_t[M^*]$ 项速率常数数值高，但自由基浓度低，而 K_p 值稍小，但单体浓度较高。

上述推导是在若干假定的基础上得出的，(1)仅考虑了二个反应，其他皆忽略；(2) P 假定与聚合度、聚合时间无关，并假定等温条件。

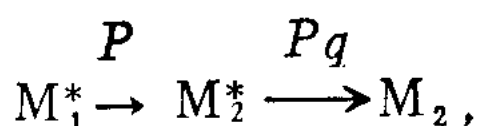
1.2.2 高聚物分子的分布函数

首先必须推导出聚合体系中不同可能链长的概率分布函数，通过计算链长 $n=1, 2, 3$ 概率可得出一般公式，如某一分子具有链长 $n=1$ ，概率以 $P(1)$ 表示为

$$M_1 \xrightarrow{q} M_1 \quad P(1) = q = 1 - P$$

上述反应中引发过程被忽略。

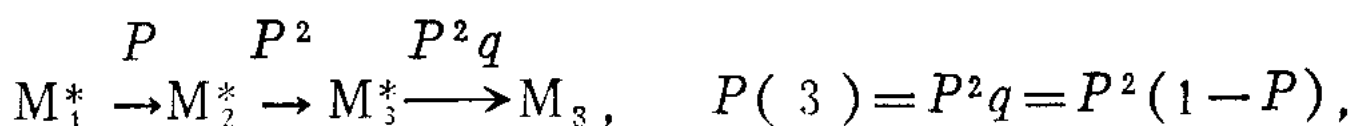
要制备二聚体的反应为



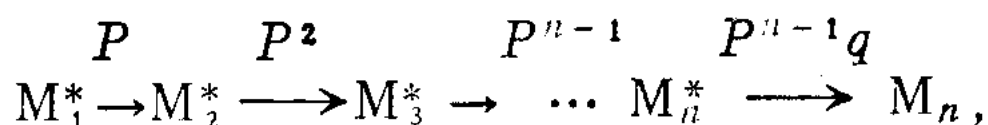
概率为

$$P(2) = Pq = P(1 - P).$$

对于三聚体的反应是：



依此类推，可得



$$P(n) = P^{n-1}q = P^{n-1}(1 - P).$$

这就是聚合体系链长的概率分布函数。

在聚合物系中链长为 n 的分子份数可以个别概率写出

$$x_n = \frac{P(n)}{\sum P(n)}$$

由概率基础可知 $\sum P(n) = 1$ ，

这样

$$x_n = P(n).$$

由上式可知链长 n 高聚物摩尔分数等于混合物中化合物形成的概率，因此我们称

$$P(n) = p^{n-1}(1 - p) \quad (1.17)$$

为摩尔分数分布函数，也即“最大概率”聚合过程，可以看到(1.17)是非连续函数，并限于 n 的正整数值。必须注意到函数的非连续性，因对某些矩计算有时可引入误差，对大的 n 值引入误差较小，对小的 n 值有一定误差引入。

1.2.3 聚合混合物中的平均链长

应用摩尔分数分布函数，我们能计算混合物中高聚物平均链长或聚合度。数均聚合度可写成

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n},$$

式中 N_n 是长度为 n 的分子数。注意 $\sum N_n = N =$ 体系中分子数。 $N_n = N P(n)$ ，因一定长度分子数相当于这一长度分子概率乘以分子总数，代入可得

$$\begin{aligned} \overline{DP}_n &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n N P(n)}{N} = \sum_{n=0}^{\infty} n P(n) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} n P^{n-1} (1-P), \end{aligned} \quad (1.18)$$

进一步计算如下

$$\sum_{n=0}^{\infty} n P^{n-1} (1-P) = (1-P) \frac{d}{dP} \left(\sum_{n=0}^{\infty} P^n \right),$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} P^{n-1} = P(1 + P + P^2 + P^3 + \dots + P^n + \dots),$$

同时注意

$$\frac{1}{1-P} = 1 + P + P^2 + \dots \quad \text{当 } P < 1,$$

因此

$$P \sum_{n=1}^{\infty} P^{n-1} = \frac{P}{1-P},$$

又

$$\frac{d}{dP} \left(\frac{P}{1-P} \right) = \frac{1}{(1-P)^2}.$$