

共聚反应的 Monte Carlo 模拟和竞聚率的概率估算*

石明孝 裘武军

(浙江大学分析测试中心, 杭州, 邮政编码: 310027)

陈意秋 徐 锋

(浙江大学应用数学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

摘 要

本文利用 Monte Carlo 方法模拟了二元共聚反应的链增长过程, 并给出了估计竞聚率的概率统计处理。从统计观点上讲, 这是一种在参数空间对每个栅格点计算后验概率密度的 Bayesian 统计, 采用平滑函数对不规则的后验概率密度曲面 (PPDS) 进行平滑化, 从而在置信的 95% 区域评价共聚反应竞聚率 (r_1, r_2)。本方法用于计算苯乙烯-丙烯酸丁酯二元共聚反应时, 所计算的竞聚率 (r_{St}, r_{BA}) 与文献结果甚为一致。

关键词 Monte Carlo 模拟、概率统计处理、竞聚率、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物

在进行共聚反应时, 单体的竞聚率是最基本的动力学参数, 从单体的竞聚率, 人们可以知道共聚反应的类别及单体在大分子链中的微结构。因此, 自 1944 年 Mayo 和 Lewis 等分析了游离基二元共聚反应, 从四个链增长反应推导出共聚物的组成以来, 对单体竞聚率的测定, 方法很多^[1], 而用 Monte Carlo 概率统计估算共聚单体的竞聚率, 最近才由 Duever 等人首先报道^[2]。

本文利用 Monte Carlo 方法模拟了共聚反应的链增长过程^[3], 并给出了估计竞聚率的概率统计处理。此法用于苯乙烯和丙烯酸丁酯共聚反应时, 所估算的 r_{St} 和 r_{BA} 与文献结果完全一致^[4,5]。

1. 共聚物组成方程式 (Mayo-Lewis 式)

Mayo-Lewis 式假定, 含有两种单体 M_1 和 M_2 的二元共聚, 具有下列四个链增长反应:



* 1990 年 5 月 24 日收到。

由上述四个方程可知,单体 M_i 与增长链 $M_i \cdot (i, j = 1, 2)$ 的结合过程,只与增长链的末端单体有关。

由反应式(1)~(4)可得到共聚反应的共聚物组分的微分方程:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{M_1(r_1[M_1] + [M_2])}{M_2(r_2[M_2] + [M_1])} \quad (5)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (6)$$

式中 $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ 即共聚物中两种单体链节组成比例; $[M_1]$ 、 $[M_2]$ 是当时单体的浓度; r_1, r_2

为竞聚率; k_{ij} 是反应速率常数。

一般,要求出这种微分方程的分析解是比较困难的。当用适当的边界条件求解后,就可以由共聚反应的单体配比 (M_1/M_2) 和竞聚率 (r_1, r_2) 去预测共聚物的组成。

$$\text{设: } F_i = \frac{d[M_i]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad f_i = \frac{[M_i]}{[M_1] + [M_2]} \quad i = 1, 2$$

式中 F_i 和 f_i 各表示共聚物组分中和反应物中单体 M_i 的克分子分数。它们应满足条件:

$$F_1 + F_2 = 1 \quad f_1 + f_2 = 1$$

于是由方程式(5)推导出:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (7)$$

应用(7)式,能容易地根据 r_1, r_2, f_1 的值估算共聚物的组成。反之,如果想由实验数据 (f_{1i}, F_{1i}), $i = 1, 2, \dots, n$ 去估计竞聚率 r_1, r_2 , 则可采用非线性回归分析的方法。作者曾根据(7)式,对苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物的实验值(见表1),在参数范围 $\{(r_1, r_2) | 0 \leq r_1 \leq 1, 0 \leq r_2 \leq 1\}$ 内,采用正交试验法原理,搜索计算模拟试验优化的估计值 ($\hat{r}_1, \hat{r}_2$), 得到 $\hat{r}_1 = 0.80, \hat{r}_2 = 0.13$ 。

表1 红外光谱测定 St-BA 共聚物的组成^[3]

$f_{St}(\text{mol}\%)$	95.9	91.7	87.5	83.1	78.0	74.2	64.8	55.2	45.1	23.5
$F_{St}(\text{mol}\%)$	95.4	90.4	87.9	82.9	78.3	76.5	70.2	61.5	59.8	47.0

在电子计算机上,用 Monte Carlo 随机模拟法模拟聚合物分子的链增长过程,然后用概率统计方法处理模拟试验的数据,对竞聚率 (r_1, r_2) 作出估算,这也是一种有效的方法。

2. 二元共聚反应的概率模型和 Monte Carlo 模拟

在生成一个共聚物大分子的链增长反应过程中,若用 Z_n 表示第 n 个增长链末端的单体分子的类型:

$$Z_n = \begin{cases} 1, & \text{当末端为 } M_1, \\ 2, & \text{当末端为 } M_2, \end{cases}$$

则 Z_n 是只有两个可能值的随机变量, $\{Z_n, n = 1, 2, \dots\}$ 是一个随机序列。由反应式 (1)–(4) 知, 在任何一步反应中单体 M_i 与增长链 $M_i\cdot$ 的结合过程只与增长链的末端的分子状态有关, 这就是说, Z_{n+1} 的状态只依赖于 Z_n 的状态, 而与第 n 步以前的历史状态无关, 所以 $\{Z_n, n = 1, 2, \dots\}$ 是一个齐次的 Markov 链, 它的状态空间为 $E = \{1, 2\}$ 。

因在共聚反应中, 单体 M_i 连接在增长链 $M_i\cdot$ 后面的概率仅依赖于单体 M_i 的竞聚率 r_i 和配料比中单体 M_i 的克分子分数 f_i , 所以可定义如下的转移概率:

$$P_{ij} = \frac{1}{1 + r_i f_i / (1 - f_i)} = \frac{f_j}{r_i f_i + f_j}, i \neq j, \text{ 且 } P_{ii} + P_{ij} = 1, i, j = 1, 2$$

或者写成: $P_{ii} = \frac{r_i f_i}{r_i f_i + f_j}, P_{ij} = 1 - P_{ii}, i \neq j, i, j = 1, 2$ 对于给定的 r_1, r_2, f_1 及 $f_2 = 1 - f_1$, 能方便地计算出齐次 Markov 链 $\{Z_n\}$ 的转移概率矩阵:

$$P = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{bmatrix}$$

如果给出初始分布, 再利用这些转移概率和一个随机数发生器, 就可以在电子计算机上完成这个 Markov 链的 Monte Carlo 模拟, 生成有任意指定链长的共聚物大分子。其基本步骤如下:

假定 Markov 链的初始分布律为 $\{P_1, P_2\}$, X 是 $[0, 1]$ 上均匀分布的随机变量。

(1) 令:
$$Z_1 = \begin{cases} 1, & \text{当 } 0 < X \leq P_1 \\ 2, & \text{当 } P_1 < X \leq 1 \end{cases}$$

则 Z_1 是一个以 $\{P_1, P_2\}$ 为分布列的随机变量。

由计算机模拟产生一个 $[0, 1]$ 上均匀分布的随机数 X_1 , 它是 X 的第一个采样值。于是就可得到变量 Z_1 的一个采样值 z_1 :

$$z_1 = \begin{cases} 1, & \text{若 } 0 < X_1 \leq P_1 \\ 2, & \text{若 } P_1 < X_1 \leq 1 \end{cases}$$

(2) 对上述给定的 $Z_1 = z_1$ 和转移概率 $\{P_{z_1 j}, j = 1, 2\}$,

令:
$$Z_2 = \begin{cases} 1, & \text{当 } 0 < X \leq P_{z_1 1} \\ 2, & \text{当 } P_{z_1 1} < X \leq 1 \end{cases}$$

则 Z_2 是一个以 $\{P_{z_1 1}, P_{z_1 2}\}$ 为分布列的随机变量。再利用计算机模拟产生一个 $[0, 1]$ 上均匀分布的随机数 X_2 , 它是 X 的第二个采样值, 于是得到 Z_2 的一个采样值 y_2 :

$$y_2 = \begin{cases} 1, & \text{若 } 0 < X_2 \leq P_{z_1 1} \\ 2, & \text{若 } P_{z_1 1} < X_2 \leq 1 \end{cases}$$

(3) 重复上述步骤, 就可产生一个样本列 $\{z_1, z_2, \dots, z_k, \dots\}$, 它就是以 $\{P_1, P_2\}$ 为初始分布, 以 $P = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} \\ P_{21} & P_{22} \end{bmatrix}$ 为转移概率矩阵的齐次 Markov 链 $\{Z_n, n = 1, 2, \dots\}$ 的一个现实。如计算过程为有限步 (如为 n 步), 则生成了一个链长为 n 的共聚物大分子。在这个大分子中, 单体 M_1 的分子个数就是样本列 $\{z_1, z_2, \dots, z_n\}$ 中的采样值 $z_i = 1$ 的个

数。当 M_1 的分子个数为 n_1 时, $F_1^c = \frac{n_1}{n}$ 表示由模拟生成共聚物大分子中单体 M_1 的克分子分数。

3. 竞聚率估算的数学模型

在 Mayo-lewis 模型中,可用一组具有实验误差的 f_1 值代入(7)式来求解 F_1 。所描述的 Monte Carlo 模型是与两个未知参数 (r_1, r_2) 有关联的,我们可写出一般表示式:

$$F_{1i} = \eta(\theta, f_{1i}) + \varepsilon_i \quad (8)$$

上式中下算 i 是第 i 次的实验值。因此 F_1 是实验观测值矢量, θ 是与未知参数 (r_1, r_2) 有关的矢量, f_1 是独立实验中自变量取值的矢量, η 是在 θ 和 f_1 的条件下,由 Monte Carlo 模拟值表示的矢量, ε 是实验误差矢量,假定 $\varepsilon \sim N(0, V)$, 协方差矩阵为 $V = I\sigma^2$, 其中 σ^2 是方差。

用计算机模拟二元共聚反应的 Markov 链增长过程时,对每个点 $\theta_k = (r_1, r_2)_k$ 及初始值 f_1 的向量 $(f_{11} \cdots, f_{1i} \cdots, f_{1n})^T \triangleq XF$, 可得模拟结果 F_1^c 的向量 $(F_{11}^c \cdots, F_{1i}^c \cdots, F_{1n}^c)^T \triangleq FC$, 实验值 F_1 的向量是 $(F_{11} \cdots, F_{1i} \cdots, F_{1n})^T \triangleq FF$, 故可得 $\theta_k = (r_1, r_2)_k$ 的后验概率密度值 $Df(\theta_k | FF) = C \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{F_{1i}^c - F_{1i}}{\sigma} \right)^2 \right]$ 。由于只在有限个离散点上做 Monte Carlo 模拟, 因此得到一个不规则的后验概率密度曲面 $Df(\theta | FF)$ 见图 1。为了对上述的曲面进行平滑处理,我们记:

$$Y_R = -2 \ln \left[\frac{1}{C} Df(\theta_k | FF) \right] = \sum_{i=1}^n \left[\frac{F_{1i} - F_{1i}^c}{\sigma} \right]^2$$

其中 $\theta_k = (r_1, r_2)_k, k = 1, 2, \cdots, m$,

如对固定的 θ_k ,

$$\text{设: } SF_i = F_{1i} - F_{1i}^c, i = 1, 2, \cdots, n, SA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n SF_i$$

$$\text{令: } \hat{\sigma}_k^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (SF_i - SA)^2$$

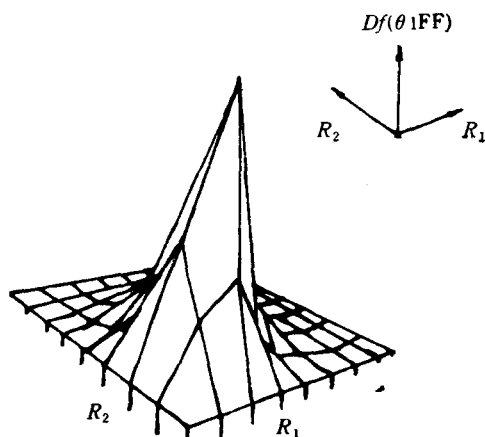


图 1 不规则的后验概率密度曲面

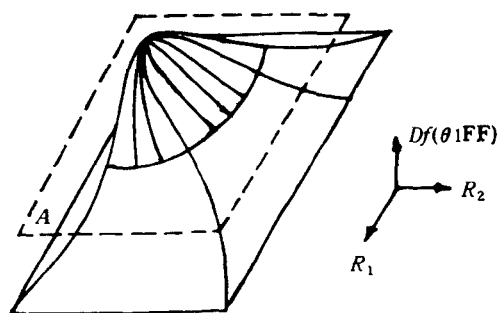


图 2 平滑化后的后验概率密度曲面

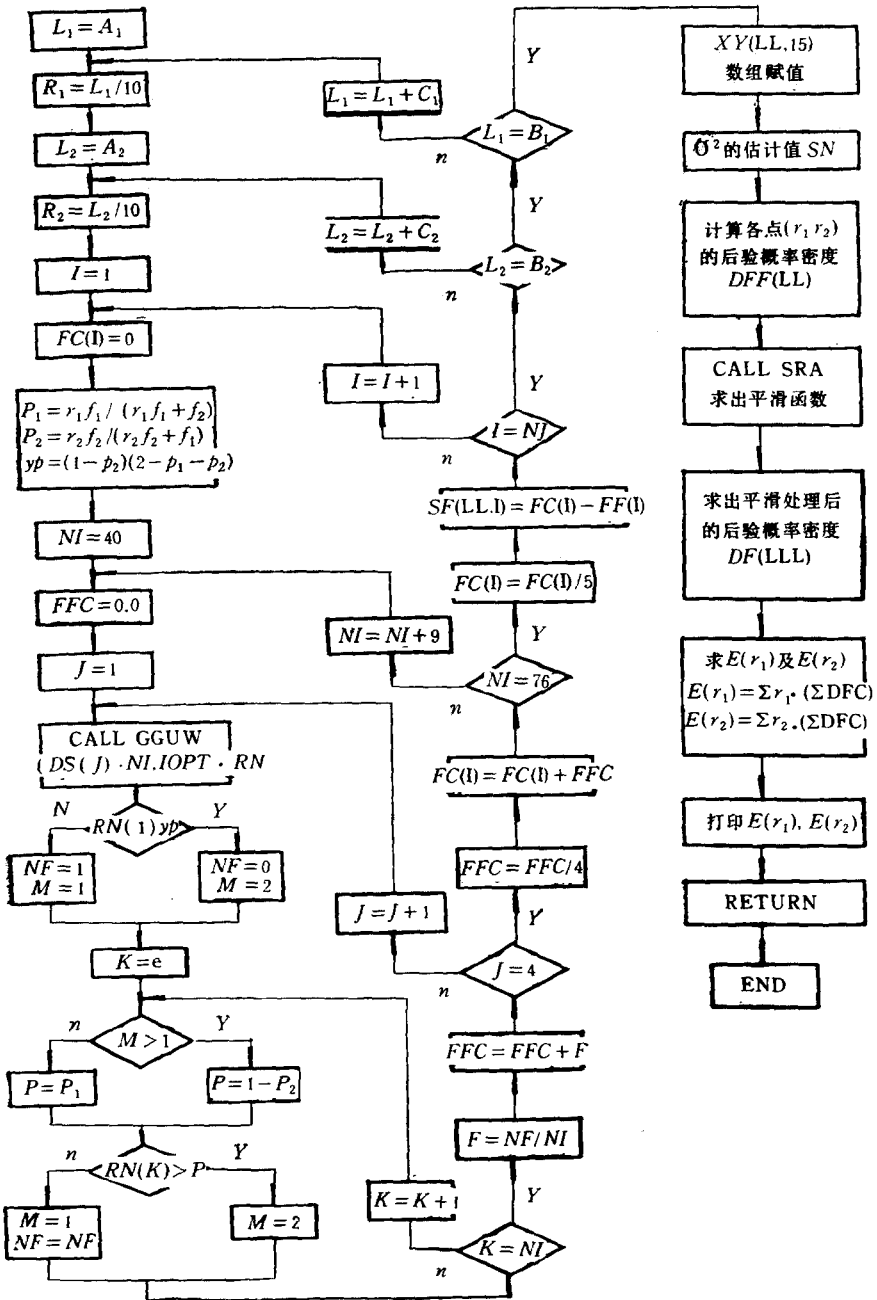


图 3 计算机计算二元共聚物竞聚率的流程图

则可计算 $\hat{\sigma}^2 = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \hat{\sigma}_k^2$, 用 $\hat{\sigma}^2$ 作为 σ^2 的估计值. 这样就得到数组 (Y_k, θ_k) , $k=$

$1, 2, \dots, m$, 对它采用逐步回归分析的方法, 用多项式拟合, 就可求得一个 Y 关于 $\theta=(r_1,$

$r_2)$ 的二元多项式的回归方程式:

$$Y = \text{Polynomial}(r_1, r_2)$$

并且能计算出所求的回归方程的复相关系数 R 和拟合标准误差 S 。所以, 平滑化后的后验概率密度曲面为 $Df(r_1, r_2|FF) = C \exp\left\{-\frac{1}{2} \text{Polynomial}(r_1, r_2)\right\}$ 见图 2。由此可得竞聚率 r_1, r_2 的估计值:

$$\hat{r}_1 = E[r_1|FF] = \iint r_1 Df(r_1, r_2|FF) dr_1, dr_2$$

$$\hat{r}_2 = E[r_2|FF] = \iint r_2 Df(r_1, r_2|FF) dr_1, dr_2$$

我们根据上述设计的计算竞聚率的流程图(见图 3), 只要输入实验值 $(f_{1i}, F_{1i}), i = 1, 2, \dots, n$ 和参数空间中的栅格点的取法, 就可计算出二元共聚反应的竞聚率 (r_1, r_2) 。

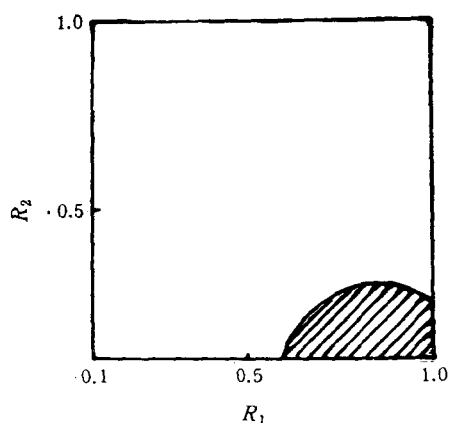


图 4 竞聚率 (r_1, r_2) 的 95% 的后验概率区域

如用一个平面 A 去截图 2 中的曲面, 使得这个曲面的 95% 的概率在这个平面的上方, 就得到参数 (r_1, r_2) 的 95% 置信阴影区域见图 4。

4. 计算结果分析

对于苯乙烯和丙烯酸丁酯共聚物, 作者根据这共聚物的竞聚率的经验范围 $\{(r_1, r_2) | 0 < r_1 < 1, 0 < r_2 < 1\}$, 用步长 $\Delta_1 = \Delta_2 = 0.1$ 作栅格点, 在每个栅格点 $\theta_k = (r_1, r_2)_k$ 上, $k = 1, 2, \dots, 100$ 都做了 Monte Carlo 模拟。由表 1, 对每个取定的点 $\theta_k = (r_1, r_2)_k$, 用 $f_1 = f_{1i}, i = 1, 2, \dots, 10$ 的 10 个不同的值, 也

分别进行 Monte Carlo 模拟。并且对每组条件 $(\theta_k, f_{1i}), i = 1, 2, \dots, 10$, 考虑到聚合物分子量从 5000 至 8000, 把链长 $n = (n_1 + n_2)$ 取在从 40 到 77 范围内, 对不同长度的分子链, 以步长 $l = 9$ 都做了模拟试验, 算得相应的单体 M_1 的平均克分子分数 $F_{1i}^c, i = 1, 2, \dots, 10$, 求出了 100 个点上的后验概率密度值。并用逐步回归分析法, 求得一个二元四次多项式回归方程, 使后验概率密度平滑化。每次模拟的初始概率分布, 根据(7)

式, 取 $P_1 = F_1 = \frac{P_{21}}{P_{12} + P_{21}}, P_2 = 1 - P_1$ 。所求的回归方程的复相关系数

$$R = \sqrt{1 - \frac{\theta}{S_{yy}}} = 0.9983,$$

拟合的剩余标准误差 $S = 4.92$ 。

回归前 $\hat{r}_1 = E[r_1|FF] = 0.8025, r_2 = E[r_2|FF] = 0.1434$

回归后 $F_2 = 4\hat{r}_1 = E[r_1|FF] = 0.8583, r_2 = E[r_2|FF] = 0.2224$

与文献结果 $V_{st} = 0.84, r_{BA} = 0.22(70^\circ)^{(4,5)}$ 甚为一致。

参 考 文 献

- [1] 应圣康, 余丰年, “共聚原理”, 化学工业出版社, 1984, P. 149.
- [2] Duever T. A., O'Driscoll K. F. and Reilly P. M., *J. polym. sci., Part A, Polym. Chem.*, 1988.

26, 965.

[3] 中国科学院计算中心概率统计组编著, “概率统计计算”, 科学出版社, 1979.

[4] Luskin L. S. and Myers R. J., “Encyclopedia of Polym. Sci. and Tech.”, 1964, 1, 246.

[5] 石明孝、丁悠丹、储全全、陈领花, 光谱学与光谱分析, 1984, 4(5), 14.

MONTO-CARLO-SIMULATION OF COPOLYMERIZATION REACTION AND PROBABILISTIC ESTIMATION OF KINETIC PARAMETERS

SHI Mingxiao, QUI Wujun

(Instrument Analysis and Research Centre, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

CHEN Yiqiu and XU Feng

(Department of Applied Mathematics, Zhejiang University, Post code: 310027)

ABSTRACT

Simulation of chain propagation process of binary polymerization reaction with Monte-Carlo method and statistical probability treatment of estimating kinetic parameters were made. From statistical point of view, this is a Bayesian one in which a posterior probability density surface (PPDS) is calculated for points on a grid in the parameter space. A smoothing function is fitted to the PPDS, then reactivity ratios (r_1 , r_2) are calculated for confidence region. When this method was used to estimate reactivity ratios of styrene-butyl acrylate copolymer, it was in good agreement with that obtained by normal calculating kinetic parameter method.

Key words Mont-Cario simulation, Statistical probability treatment reactivity ratio, Styrene-butyl acrylate copolymer