

不同分子量阻燃剂迁移行为的数学模型

王帮容, 谭 丽

(四川理工学院理学院, 四川 自贡 643000)

摘 要: 文章采用熵值法和平滑算法进行数据预处理, 由回归分析建立了分子量影响阻燃剂迁移的数学模型。结果表明, 阻燃剂的分子量对其迁移影响很大, 随烘烤时间的迁移呈幂函数关系, 分子量越大的阻燃剂迁移得越慢。

关键词: 熵值法; 平滑算法; 数据预处理; 回归分析; 阻燃剂; 数学模型

中图分类号: O212.1

文献标识码: A

引 言

软质聚氨酯泡沫塑料(以下简称软泡)因其诸多优良特性被广泛用于多个领域, 而软泡又极易燃烧, 所以其阻燃问题就非常重要。工业生产中通过添加液体阻燃剂达到阻燃的目的, 但液体添加型阻燃剂受多种条件的影响会发生迁移, 本文根据获取的实验数据, 旨在建立不同分子量阻燃剂的迁移行为的数学模型。

未经阻燃的软泡中不含有磷元素, 而阻燃软泡中由于添加阻燃剂 TCPP、TCEP 或 V6 而含有磷元素, 本文通过测定软泡中磷元素的含量来定量分析阻燃剂的迁移情况。

1 数据预处理

由于所获取的数据均是测量结果, 试验过程中必然存在系统误差和随机误差, 从而使数据产生变异甚至发生错误。错误的数据会导致昂贵的操作费用和漫长的响应时间, 影响数据集中抽取模式的正确性和所建立模型的准确性。因此, 为了保证所建模型的准确度, 数据预处理就非常必要^[1-2]。

由于本文中所获取的数据是珍贵的小样本数据, 不宜采用删除法直接剔除^[3]。所以用熵值法首先对数据进行预处理, 若经判断某数据为异常数据, 则将其剔除。对剩下的数据采取同样的方法进行计算、判别和剔除,

直到不再有异常数据为止。而被剔除掉的异常数据, 则用多项式移动平滑算法计算出其平滑值, 用该平滑值代替被剔除的异常值, 以保证数据的完整性。

1.1 熵值法

就阻燃剂迁移行为的数据预处理而言, 如果磷含量的变化越大, 则说明某环境条件对阻燃剂的迁移行为有较大的影响, 而对应的信息熵较大; 如果磷含量的变化很小, 或者几乎不变, 则说明相应的环境条件对阻燃剂的迁移没有多大的影响, 而对应的信息熵较小。因此, 以信息熵为工具, 结合随各种环境条件而改变的磷含量, 来判断所获取的数据是否含有粗大误差。

由于所获取的为小样本数据, 不能将概率估计用统计频数代替, 这时采用秩估计的方法进行熵估计。熵值法进行阻燃剂迁移行为数据预处理的主要步骤如下^[4]:

(1) 将磷含量 x_1, x_2, \dots, x_N 按从小到大的顺序排成新的序列 $x_{(1)}, x_{(2)}, \dots, x_{(N)}$ 。

(2) 定义秩

$$r_k = \int_{-\infty}^{x_{(k)}} P'(x) dx = \int_{-\infty}^{x_{(k)}} dP(x) = P(x_{(k)}) \quad (1)$$

其中, $P(x)$ 为 x 的概率分布函数, $P(x_{(k)})$ 的估计是:

$$\overline{P(x_{(k)})} = \overline{r_k} = \frac{k}{N+1} \quad (2)$$

(3) $H(x)$ 的估计

$$\overline{H(x)} = - \sum_{k=1}^N \ln \left[\frac{\Delta P(x_{(k)})}{\Delta x_{(k)}} \right] \Delta P(x_{(k)}) =$$

收稿日期: 2010-04-22

基金项目: 四川省人工智能重点实验室项目(2008RQ004); 四川省人工智能重点实验室项目(2008RK008)

作者简介: 王帮容(1974-)女, 四川内江人, 讲师, 主要从事应用数学和智能信息处理方面的研究。

$$- \sum_{k=1}^N \ln \left[\frac{\overline{r_{k+1}} - \overline{r_k}}{x_{(k+1)} - x_{(k)}} \right] (\overline{r_{k+1}} - \overline{r_k}) \quad (3)$$

(4)判断是否含有异常数据点

$\Delta x = \pm 0.75e^{H(x)}$, 那么有:

$$\Delta x_i = x_i - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (4)$$

如果 Δx_i 超过 Δx 的范围, 则判定 Δx_i 含有粗大误差, 视为异常数据点, 并将其剔除。

1.2 多项式移动平滑算法

多项式移动平滑算法^[5]是一种可选择窗口长度的平滑算法, 是对传统曲线拟合方法的改进。设待处理的表征阻燃剂含量的磷含量序列为:

$$Y = [\beta_1 \beta_2 \dots \beta_N]^T$$

其处理过程为:

(1)对于初始 M 个磷含量 ($k = 0, 1, \dots, M - 1$):

$$\beta_k = [1 \quad l \quad l^2 \dots l^p] \{ [H^T H]^{-1} \quad [H^T Y] \} \quad (5)$$

$$Y = [\beta_0 \quad \beta_1 \dots \beta_M]^T, \quad l = k$$

(2)对于初始 M 个磷含量 ($k = N - M + 1, \dots, N$)

$$\beta_k = [1 \quad l \quad l^2 \dots l^p] \{ [H^T H]^{-1} \quad [H^T Y] \} \quad (6)$$

$$Y = [\beta_{N-M} \quad \beta_{N-M+1} \dots \beta_N]^T, \quad l = k + M - N$$

(3)对于其余磷含量 ($k = M, \dots, N - M$)

$$\beta_k = [1 \quad M \quad M^2 \dots M^p] \{ [H^T H]^{-1} \quad [H^T Y] \} \quad (7)$$

$$Y = [\beta_{k-M} \dots \beta_k \dots \beta_{k+M}]^T$$

$$H = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 2 & 2 & \dots & 2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & M+1 & (M+1)^2 & \dots & (M+1)^p \end{bmatrix} \quad (8)$$

其中, p 为拟合多项式的阶数。

平滑多项式的阶数可根据阻燃剂的迁移情况进行调整。本文中由于可选的点数范围较小 (1-15), 所以采取了固定阶数 (3阶), 调整点数的办法对阻燃剂分子量影响阻燃剂迁移进行预处理。

2 回归分析方法建模

回归模型分为线性回归模型和非线性回归模型。一般先通过散点图进行直观分析, 当散点图大致成一直线时, 使用线性回归模型; 当散点图成一曲线时, 将它与我们常见的曲线类型进行比对, 选择恰当的曲线类型, 并通过适当的变量替换, 把非线性回归转化为线性回归。

当回归方程建立起来之后, 需要对其进行显著性检验。常用的检验方法有 T 检验法、F 检验法和判定系数

检验法三种, 而前两种检验方法在本质上是一致的, 所以本文采用了 F 检验法和判定系数检验法两种。将总的离差平方和 SST 分解为 $SST = SSE + SSR$, 其中: SSE

$$= \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2 \text{ 为残差平方和; } SSR = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \text{ 为回归平方和。}$$

对于一组观测值, 总离差平方和 SST 是固定的。从分解公式可以看出, 若回归平方和 SSR 所占的比重越大, 则残差平方和 SSE 所占比重就越小, 这意味着建立的回归方程很好的描述了变量之间的因果关系。所以可用回归平方和占总离差平方和的比重来检验回归方程的可靠性, 这个指标称为判定系数, 用 R^2 表示, 利用 Matlab 软件编程实现, 将输出判定系数 R^2 和 F 统计量, R^2 越接近于 1, F 统计量越大, 则残差平方和 SSE 越接近于 0 即模型对客观数据的拟合误差越小, 故用判定系数 R^2 和 F 统计量来衡量模型的拟合优度^[6]。

3 模型建立

3.1 数据来源和数据预处理

实验中, 将添加了阻燃剂 TCER、TCPP 和 TDCPP (俗称 V6) 的样品 (分子量分别为 327.57、285.5 和 582.96) 在 90℃ 恒温烘烤一定时间, 然后测定阻燃剂的含量。其测定方法是: 首先采用 $H_2SO_4 - HNO_3$ 湿灰化方法将软质聚氨酯泡沫塑料分解制成溶液, 然后使用磷钼蓝分光光度比色法^[7]测定磷含量。实验结果见表 1。

表 1 烘烤时间对不同分子量阻燃剂含量的影响

烘烤时间 (天)	TCPP (%)	TCER (%)	V6 (%)
0	1.0501	0.7202	1.0954
0.5	0.9169	0.7165	1.08595
1	0.8012	0.7032	1.0363
2	0.6703	0.6848	0.9738
3	0.6077	0.6694	0.8834
4	0.4673	0.6508	0.8581
5	0.4298	0.6491	0.8134
6	0.3855	0.6485	0.7883
8	0.3458	0.6455	0.7647
10	0.3291	0.6479	0.7539
12	0.3102	0.6282	0.7339
15	0.2813	0.6335	0.7256
18	0.2685	0.6031	0.7195

注: 表 1 的数据来源于国家自然科学基金项目组 (60672183)

对所获取的数据, 先用熵值法判别出含有粗大误差的异常数据, 并将它们剔除; 然后针对所有的异常数据, 用多项式移动平滑算法计算出相应的平滑值, 用平滑值代替被剔除掉的异常数据, 以保证数据的完整性。具体结果见表 2。

表 2 含粗差的数据及其对应的平滑值

阻燃剂	Δx	异常数据	对应的平滑值
TCPP	0.086	0.6277	0.6024
TCEP	0.021	0.6031	0.6217
V6	0.022	0.9738	0.9453

3.2 模型建立

对经过数据预处理的数据,采用回归分析方法建立数学模型,模型建立的具体步骤为:

Step1: 根据数据预处理后的数据,通过 Matlab 编程画出散点图。

Step2 通过散点图进行直观分析,散点图都大致呈幂函数关系,设为 $y = \alpha x^\beta$, 令 $Y = \ln y$; $X = \ln x$, 则有 $Y = \ln \alpha + \beta X$, 记为 $Y = \beta_0 + \beta_1 X$, 把非线性回归转化为线性回归。

Step3 Matlab 编程实现得到线性化回归方程的系数、判定系数和 F 统计量,再转化为非线性化回归方程,得到一定温度下不同分子量阻燃剂随烘烤时间迁移的回归模型,并绘制出图形。

建模结果见表 3 由判定系数 R^2 和 F 统计量可知模型成立。并绘制出 90℃ 下不同分子量阻燃剂随烘烤时间迁移的图形,如图 1 所示。

表 3 不同分子量阻燃剂随烘烤时间迁移的模型

	TCPP	TCEP	V6
R^2	0.9647	0.9590	0.9739
F	327.6	428.9	367.1
y	$0.7215x^{-0.3181}$	$0.6984x^{-0.0393}$	$0.9772x^{-0.1036}$

4 结束语

通过图形的变化趋势和对数据的定量分析,可得如下结论:

当环境温度恒定时,对相同分子量的阻燃剂而言,阻燃剂随时间的迁移呈幂函数关系;对不同分子量的阻燃剂而言,分子量越大的阻燃剂迁移得越慢。

参考文献:

- [1] 邵明豪. 数据预处理的具体实现形式研究 [J]. 网络安全技术与应用, 2009(6): 52-53.
- [2] 李晓菲. 数据预处理算法的研究与应用 [D]. 重庆: 西南交通大学, 2006.
- [3] 曾黄麟. 智能计算 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 2006.
- [4] 黄锐, 张信启. 利用小样本数据预处理技术提高效能指标精度 [J]. 西安文理学院学报, 2009, 12(3): 53-54.
- [5] Zeng Huanglin, Zeng Xiaohui Reasoning Decision Rules of an Uncertain System. The Fourth International Conference on Rough Sets and Knowledge Technology [C] // Proceeding of RSKT 2009, Australia Springer Verlag Berlin Heidelberg 2009, 634-642.
- [6] 边馥萍, 侯文华, 梁冯珍. 数学模型方法与算法 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [7] 夏祖西, 苏正良, 张鹏, 等. 磷钼蓝分光光度法测定聚氨酯泡沫塑料中磷含量 [J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(4): 1-2.

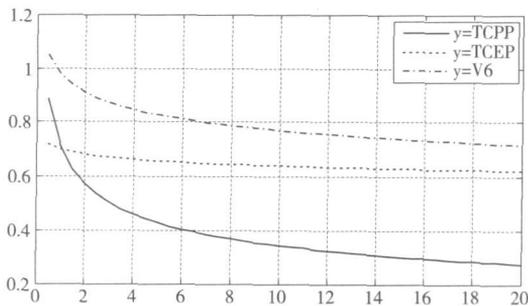


图 1 不同分子量阻燃剂随烘烤时间的迁移行为

Mathematic Models for Migration Behavior of Flame Retardant Based on Various Molecular Weights

WANG Bang-rong, TAN Li

(School of Science, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract After the data preprocessing based on entropy method and smoother algorithm, according to regression analysis, mathematic models for migration behavior of flame retardant based on various molecular weights are builded up in this paper. The results show that migration of flame retardant is deeply influenced by its molecular weights. When other environment conditions does not change, migration of flame retardant of various molecular weights appears power function and flame retardant of bigger molecular weights migrates more slower.

Key words entropy method; smoother algorithm; data preprocessing; regression analysis; flame retardant; mathematic model