

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.017

灰色预测模型在 PMMA 材料吸水率预测中的应用*

陈奎¹, 张天云², 刘善春¹, 郑小平¹

(1. 兰州城市学院机械监测与故障诊断研究所, 兰州 730070; 2. 兰州城市学院信息技术与应用研究所, 兰州 730070)

摘要: 针对灰色理论只能预测等时间间隔的系统发展变化规律这一不足, 构建了改进的灰色 GM(1,1) 模型, 以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/ 蒙脱土纳米复合材料在硫酸溶液、氢氧化钠溶液和蒸馏水中的吸水率预测为例, 研究所建模型在 PMMA 及其复合材料吸水率预测中的适用性。结果表明, 所建模型在三种介质中的吸水率的预测精度等级均为 1 级, 模拟值与实际值的相对误差最大为 10.11%, 可用于 PMMA 及其复合材料吸水率的预测。

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯; 吸水率; 预测; 灰色理论

中图分类号: TQ320.77

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0076-04

Application of Improved Grey Prediction Model on Water Absorption Rate Prediction of PMMA and Its Composites

Chen Kui¹, Zhang Tianyun², Liu Shanchun¹, Zheng Xiaoping¹

(1. Institute of Mechanical Detection and Fault Diagnosis, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China; 2. Institute of Informational Technology and Application, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China)

Abstract: Referring to the shortcoming that GM (1,1) model can only predict system development and change at intervals of equal time, improved GM (1,1) model was constructed according to Grey Theory. Regarding water absorption rate prediction of PMMA/MMT nanocomposites under 0.1 mol/L H₂SO₄ solution, 0.1 mol/L NaOH solution and deionized water respectively as an example, applicability of the constructed model in water absorption rate prediction of PMMA and its composites was researched. The results show that the prediction accuracy grades of the constructed model in three mediums are all one, the maximum relative error between simulation value and actual value is 10.11%, and the constructed model can be used to predict water absorption rate of PMMA and its composites.

Keywords: PMMA; water absorption rate; prediction; grey theory

极性侧甲基的存在,使得聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 具有较明显的吸水性^[1]。吸水不仅使 PMMA 性能下降,严重时还会使其发生变形,影响 PMMA 制品的安全使用^[2]。因此,某些工况下,吸水率数据的采集是 PMMA 及其复合材料工业化应用前非常重要的一项工作。虽然从理论上讲,这项工作可以通过实验完成,但大量的实验不仅浪费资源,而且某些工况下,实验耗时长,因而并不现实。

近年来,建立数学模型根据相关实验数据对材料的性能变化预测已成为研究人员关注的热点^[3-5]。众多的预测方法中,基于灰色理论的灰色 GM(1,1) 模型具有要求历史数据少、运算方便、易于检验等优点^[6],已在多领域得到了应用^[7-9]。但该模型基于相等时间间隔的实验数据,只能预测相等时间间隔点的性能。针对这一现象,笔者在灰色 GM(1,1) 模型的基础上,构建能预测未来任意时刻性能的改进的

灰色 GM(1,1) 模型,并以 PMMA/蒙脱土 (MMT) 纳米复合材料的吸水率预测为例,研究所建模型在 PMMA 及其复合材料吸水率预测中的适用性。

1 模型的建立

1.1 灰色 GM(1,1) 模型

设相等时间间隔的原始数据序列 $X^{(0)}$ 有 n 个非负实际值,即 $X^{(0)} = \{x^{(0)}(1), x^{(0)}(2), \dots, x^{(0)}(n)\}$,由式 (1) 生成一次累加序列 $X^{(1)}$, $X^{(1)} = \{x^{(1)}(1), x^{(1)}(2), \dots, x^{(1)}(n)\}$ 。

$$x^{(1)}(k) = \sum_{i=1}^k x^{(0)}(i), k = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

* 国家自然科学基金项目 (11164012), 教育部科学技术研究重点项目 (210230), 甘肃省自然科学基金项目 (1010RJZA168), 甘肃省教育厅基金项目 (1111B-03)

联系人: 郑小平, 教授, 博士, 主要从事复合材料结构与性能研究

收稿日期: 2013-03-17

由式 (2) 生成 $X^{(1)}$ 的紧邻均值序列 $Z^{(1)}$, $Z^{(1)} = \{z^{(1)}(2), z^{(1)}(3), \dots, z^{(1)}(n)\}$ 。

$$z^{(1)}(k) = 1/2[x^{(1)}(k) + x^{(1)}(k-1)], k=2, 3, \dots, n \quad (2)$$

灰色 GM(1,1) 模型的微分方程 $dX^{(1)}/dt + aX^{(1)} = b$ 中, 参数 a, b 可由下式得到。

$$[a, b]^T = (B^T B)^{-1} B^T Y \quad (3)$$

式中:

$$Y = \begin{bmatrix} x^{(0)}(2) \\ x^{(0)}(3) \\ \vdots \\ x^{(0)}(n) \end{bmatrix}, B = \begin{bmatrix} -z^{(0)}(2) & 1 \\ -z^{(0)}(3) & 1 \\ \vdots & \vdots \\ -z^{(0)}(n) & 1 \end{bmatrix}。$$

求解上述微分方程, 得到如下 GM(1,1) 模型:

$$x^{(1)}(k+1) = [x^{(0)}(1) - b/a]e^{-ak} + b/a, k=1, 2, \dots, n \quad (4)$$

其还原值应满足:

$$\hat{x}^{(0)}(k+1) = \hat{x}^{(1)}(k+1) - \hat{x}^{(1)}(k) = (1-e^a)[x^{(0)}(1) - b/a]e^{-ak}, k=1, 2, \dots, n \quad (5)$$

1.2 灰色 GM(1,1) 模型的改进

设相等时间间隔的原始数据序列 $X^{(0)}$ 中第 1 个数据对应的时间为 t_1 , 相等的时间间隔为 N , 则 $X(0)$ 中的第 k 个数据的序号 k 与时间 t 的关系可用 (6) 式表示:

$$k=(t-t_1)/N+1, t=t_1, N+t_1, 2N+t_1, \dots, (n-1)N+t_1 \quad (6)$$

将式 (6) 带入式 (4), 得到改进的 GM(1,1) 模型的时间响应函数:

$$\hat{x}^{(1)}(t) = [x^{(0)}(1) - b/a] \exp[-a(t-t_1)/N] + b/a, t=t_1, N+t_1, 2N+t_1, \dots, (n-1)N+t_1 \quad (7)$$

相应地, 任意时刻预测值的表达式如下:

$$\hat{x}^{(0)}(t) = (1-e^a)[x^{(0)}(1) - b/a] \exp[-a(t-t_1)/N], t=t_1, N+t_1, 2N+t_1, \dots, (n-1)N+t_1 \quad (8)$$

1.3 误差检验

由式 (9) 计算残差 (即实际值与模拟值之差)。

$$\varepsilon(k) = x^{(0)}(k) - \hat{x}^{(0)}(k), k=1, 2, \dots, n \quad (9)$$

由式 (10) 计算相对误差。

$$\Delta_k \varepsilon = |\varepsilon(k)|/x^{(0)}(k), k=1, 2, \dots, n \quad (10)$$

1.4 模型精度检验

由式 (11)、(12) 计算实际值的均值 $\bar{x}$ 与方差 s_1 。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x^{(0)}(k) \quad (11)$$

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n [x^{(0)}(k) - \bar{x}]^2} \quad (12)$$

由式 (13)、式 (14) 计算残差的均值 $\bar{\varepsilon}$ 与方差 s_2 。

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \varepsilon(k) \quad (13)$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n [\varepsilon(k) - \bar{\varepsilon}]^2} \quad (14)$$

由式 (15) 计算后验差比值 c 。

$$c = s_2/s_1 \quad (15)$$

由式 (16) 计算小误差频率 p 。

$$p = p\{|\varepsilon(k) - \bar{\varepsilon}| < 0.6745s_1\} \quad (16)$$

模型精度由 c 和 p 共同决定。其中 c 值反映实际数据和模拟数据偏离的大小, c 越小偏离量越小。 p 值反映残差与残差平均值的绝对值小于缩定值的概率。 c 越小, p 越大, 预测精度越高^[10]。模型精度等级如表 1 所示。

表 1 模型精度等级

精度等级	模型描述	后验差比值 c	小误差频率 p
1	好	<0.35	>0.95
2	合格	<0.50	>0.80
3	勉强	<0.65	>0.70
4	不合格	≥ 0.65	≤ 0.70

2 应用实例

以 PMMA/MMT 纳米复合材料在酸、碱及蒸馏水中的吸水率预测为例, 研究上述模型在 PMMA 及其复合材料吸水率预测中的适用性。

少量的无机物 MMT 以纳米级片层均匀无序分散在 PMMA 基体上, 延长了水分子在基体中扩散运动的有效路径, 提高了基体对液体的阻隔性能, 所以吸水率显著降低。表 2 为 MMT 质量分数为 3% 的 PMMA/MMT 纳米复合材料分别在 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液、0.1 mol/L 的 NaOH 溶液以及蒸馏水中浸泡时, 吸水率与浸泡时间的关系。样品制备

表 2 不同浸泡时间下对 PMMA/MMT 纳米复合材料的吸水率

浸泡时间 / min	浸泡液		
	H_2SO_4 溶液	NaOH 溶液	蒸馏水
7	0.5036	0.6241	0.4023
14	0.6224	0.743	0.5212
21	0.7128	0.8334	0.6112
28	0.7623	0.8777	0.6553
35	0.8019	0.922	0.7002
42	0.8473	0.9678	0.7456
49	0.8762	0.9965	0.7753
56	0.9019	1.0229	0.7999
63	0.9125	1.0332	0.8110

参见文献^[11],吸水率的测定方法参见文献^[12]。

首先根据上述模型,模拟计算复合材料在 H_2SO_4 溶液中浸泡 7~63 min 的吸水率。根据表 2 得到的原始数据序列 $X^{(0)}$,由式 (1) 得 $X^{(1)}$ 为 (0.5036, 1.1260, 1.8388, 2.6011, 3.4030, 4.2503, 5.1265, 6.0284, 6.9409); 由式 (2) 得 $Z^{(1)}$ 为 (0.8148, 1.4824, 2.2200, 3.0021, 3.8267, 4.6884, 5.5775, 6.4847); 由式 (3) 得到参数 a 为 -0.0485, b 为 0.6344; 由式 (7) 可得改进的 GM(1,1) 模型的时间响应函数如下:

$$\hat{x}^{(1)}(t) = 13.584012 \exp[0.0485(t-t_1)/N] - 13.080412$$

式中 $t_1=7$, $N=7$,由此模拟得到复合材料在 H_2SO_4 溶液中浸泡 14~63 min 的吸水率如表 3 所示。

由式 (10) 得到实际值与模拟值的相对误差 (见表 3); 由式 (8) 得到任意时刻吸水率预测值的表达式:

$$\hat{x}^{(0)}(t) = 13.584012(1 - e^{-0.0485}) \exp[0.0485(t-t_1)/N]$$

由此预测得到复合材料在 H_2SO_4 溶液中浸泡 64 min 与 68 min 时的吸水率,如表 4 所示(表 4 同时列出了对应的实际测试值)。

由式 (11)~(14) 可得方差 $s_1=0.1379$, $s_2=0.0271$, 由式 (15) 与 (16) 可得 c 与 p 分别为 0.1965 和 1, 结合表 1 可知,模型的预测精度等级为 1 级。

同理,分别对复合材料在 NaOH 溶液和蒸馏水中的吸水率进行模拟和预测,结果见表 3 和表 4。精度检验表明模型的预测精度等级亦均为 1 级。

由表 1 可知,等级越小,则预测精度越高。PMMA/MMT 纳米复合材料在三种介质中的吸水率的预测精度等级均为 1 级,等级最小,预测精度最高;此外,由表 3 可知,三种介质中,所建模型得出的模拟值与实际值的相对误差最大为 10.11%(蒸馏水中浸泡),这样的误差在工程上是可以接受的。上述结果说明所建模型适用于 PMMA 及其复合材料吸水率的预测。

另外,由表 4 可见,对于任意时刻三种介质中的预测值与实际值的相对误差最大为 5.23%,这一结

表 3 误差检验表

浸泡时间 / min	H_2SO_4 溶液			NaOH 溶液			蒸馏水		
	实际值	模拟值	相对误差	实际值	模拟值	相对误差	实际值	模拟值	相对误差
7	0.5036			0.6241			0.4023		
14	0.6224	0.6751	8.46%	0.743	0.7929	6.72%	0.5212	0.5739	10.11%
21	0.7128	0.7086	0.59%	0.8334	0.8274	0.72%	0.6112	0.6067	0.74%
28	0.7623	0.7438	2.43%	0.8777	0.8634	1.63%	0.6553	0.6414	2.12%
35	0.8019	0.7808	2.63%	0.922	0.9009	2.29%	0.7002	0.6780	3.17%
42	0.8473	0.8196	3.27%	0.9678	0.9402	2.85%	0.7456	0.7168	3.86%
49	0.8762	0.8603	1.81%	0.9965	0.9811	1.55%	0.7753	0.7578	2.26%
56	0.9019	0.9031	0.13%	1.0229	1.0238	0.09%	0.7999	0.8011	0.15%
63	0.9125	0.9480	3.89%	1.0332	1.0683	3.40%	0.8110	0.8469	4.43%

表 4 预测结果

浸泡时间 / min	H_2SO_4 溶液			NaOH 溶液			蒸馏水		
	实际值	预测值	相对误差	实际值	预测值	相对误差	实际值	预测值	相对误差
64	0.9128	0.9545	4.57%	1.0335	1.0748	4.00%	0.8113	0.8537	5.23%
68	0.9520	0.9814	3.09%	1.0752	1.1013	2.43%	0.8554	0.8812	3.02%

果进一步证明了笔者改进的灰色 GM(1,1) 模型适用于 PMMA 及其复合材料吸水率的预测。

3 结论

(1) 针对某些工况下, PMMA 及其复合材料的吸水率数据难以采集这一问题,根据灰色理论,构建了改进的灰色 GM(1,1) 模型。

(2) PMMA/MMT 纳米复合材料在硫酸溶液、氢氧化钠溶液和蒸馏水中的吸水率预测表明,所建模型的预测精度达到 1 级,可用于 PMMA 及其复合材料吸水率的预测。

(3) 改进的灰色 GM(1,1) 模型在保留灰色 GM(1,1) 模型优点的基础上,解决了灰色 GM(1,1) 模型只能预测等时间间隔的系统发展变化规律这一不足,拓宽了灰色理论的应用范围。

参考文献

- [1] Hyung K G. A PMMA composite as an optical diffuser in a liquid crystal display backlighting unit (BLU)[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(8): 1729-1737.
- [2] Wu Ming. The study on residual stress testing of humidity effect and distribution law for PMMA[J]. Advanced Materials Research, 2012, 631-632: 358-361.

- [3] Dittenber D B, Hota G V S. Evaluation of a life prediction model and environmental effects of fatigue for glass fiber composite materials[J]. Structural Engineering International, 2010, 20(4):379-384.
- [4] Steinke L, Spreckels J, Flamm M, et al. Model for heterogeneous aging of rubber products[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2011, 40(4):175-179.
- [5] Barbero E J. Prediction of long-term creep of composites from doubly-shifted polymer creep data[J]. Journal of Composite Materials, 2012, 43(19):2 109-2 124.
- [6] 刘思峰,党耀国,方志耕,等.灰色系统理论及其应用[M].北京:科学出版社,2004.
- Liu Sifeng, Dang Yaoguo, Fang Zhigeng, et al. Grey system theory and its application[M]. Beijing:Science Press, 2004.
- [7] Jie Gu, Nikhil V, Bilal A, et al. Application of grey prediction model for failure prognostics of electronics[J]. International Journal of Performability Engineering, 2010, 6(5):435-442.
- [8] 李国祯,李希建,施天虎.煤层瓦斯含量影响因素分析及灰色预测[J].工业安全与环保,2011,37(9):53-55.
- Li Guozhen, Li Xijian, Shi Tianhu. Analysis of factors affecting coal seam gas content and its gray prediction[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2011, 37(9):53-55.
- [9] 罗文柯,施式亮,李润,等.灰色预测模型在能源消费需求预测中的应用[J].中国安全科学学报,2010,20(4):32-37.
- Luo Wenke, Shi Shiliang, Li Run, et al. Application of grey prediction model to energy consumption forecasting[J]. China Safety Science Journal, 2010, 20(4):32-37.
- [10] 毕卫国,田岗,张耀庆,等.运用灰色理论预测隧道变形的探讨[J].现代隧道技术,2011,48(6):53-57.
- Bi Weiguo, Tian Gang, Zhang Yaoqin, et al. On grey theory to predict tunnel deformation[J]. Modern Tunnelling Technology, 2011, 48(6):53-57.
- [11] 陈奎,杨瑞成,张天云,等.聚甲基丙烯酸甲酯/纳米有机改性蒙脱土复合材料的制备及其摩擦磨损性能研究[J].摩擦学报,2007,27(2):187-191.
- Chen Kui, Yang Ruicheng, Zhang Tianyun, et al. Preparation and friction and wear behavior of PMMA / OMMT composites[J]. Tribology, 2007, 27(2):187-191.
- [12] 李进娟,肖潇. PMMA / OMMT 复合材料抗吸水性能研究[J].科技资讯,2010(10):68-70.
- Li Jinjuan, Xiao Xiao. Water absorbing resistance study of PMMA / OMMT composites[J]. Science & Technology Information, 2010(10):68-70.

杜邦未来两年将在我国西部建创新中心

20 世纪 80 年代,杜邦成为第一个在我国建立独资企业的美国跨国企业。进入我国市场 29 年来,杜邦亦见证着我国的飞速发展。目前,杜邦的所有主要业务都已经落户我国。杜邦首席营销官介绍说,得益于中国经济和社会的飞速发展,以及在发展工业生产能力和全球市场竞争力方面的努力,杜邦公司在中国实现了快速的增长。

目前,杜邦公司在中国的投资已超过 1.2 亿美元。他们有 40 多家在中国的独资和合资公司,雇用约 7 000 名员工。在 2005 年杜邦中国研发中心正式投入使用,它是杜邦公司在美国本土以外设立的第三大公司级的综合性科研机构。

杜邦公司还计划在 2014 年至 2015 年间在我国设立两个创新中心。而两个创新中心之一将会落户我国西部。在我国西部建立创新中心,体现了杜邦对该地区的承诺。杜邦致力于扩大他们在这一地区的投资,致力于与当地利益相关者建立合作伙伴关系,支持当地发展。(工程塑料网)

帝斯曼逆势而上实现良好开局

全球生命科学和材料科学专业公司荷兰皇家帝斯曼近期公布,第一季度公司息税折旧摊销前利润提高至 3.11 亿欧元,同比和环比均有所提高。

从整体上看,虽然一季度帝斯曼己内酰胺业务亏损 6 500 万欧元,全球宏观经济条件充满不确定性,欧洲经济持续低迷,美国的复苏速度也较为缓慢,唯有亚洲仍保持良好的增长,但生命科学和材料科学专业公司再次实现了增长,材料科学业务除己内酰胺之外均表现良好。帝斯曼树脂与

功能性材料相关的经销活动也在本季度为销售的增长做出了贡献。

目前,帝斯曼与我国福建申远新材料公司签署特许协议,允许该公司拥有两条 20 万 t 生产线的新己内酰胺工厂使用帝斯曼的专利 HPO+TM 技术。目前正在建设中的新己内酰胺工厂在投产之后将把大部分产品供应给帝斯曼。此外,帝斯曼还收购了拜耳中国位于四川成都的客户定制和标准配方维生素预混料业务。

据预计,2013 年帝斯曼对展望保持不变,年度 EBITDA 有望达到 14 亿欧元。(工程塑料网)

北化院聚合物研发引国际关注

在日前召开的美国塑料工程师协会年会(ANTEC)上,北京化工研究院副院长乔金樑做了题为《中国石化聚合物新材料进展》的大会报告。该报告是 4 个大会特邀报告中唯一的华人报告,引起与会同行的极大关注。

ANTEC 年会是国际上规模最大、最重要的塑料技术会议。乔金樑的报告从三个方面介绍了中国石化北京化工研究院在聚合物材料技术方面的创新和进展,即中国聚烯烃工业的发展,中国石化聚烯烃技术及树脂产品开发(重点为非对称外给电子体技术、G 树脂、双向拉伸材料等),以及超细粉末橡胶技术及应用。

年会上,波音公司与北化院技术人员进行了详细交流,卡夫公司(Kraft)对 G 树脂的应用非常感兴趣,沟通了所需的认证手续等。此外,美利肯、普立万、陶氏化学等业内知名公司也对具体项目有合作意向。(工程塑料网)