

# BP 神经网络-FTIR 方法测定苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物中单体含量

常勇<sup>①</sup>

(沈阳工业大学辽阳校区石油化工学院 辽宁省辽阳市 111003)

**摘要** 利用红外特征峰波数偏移值与单体含量间的非线性定量关系, BP 人工神经网络-FTIR 法在较宽的含量范围(10%—90%之间)之内, 准确测定了苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物中丙烯酸丁酯单体含量, 回收率在 97.3%—101.8% 之间。

**关键词** 人工神经网络, 傅里叶变换红外光谱, 苯乙烯, 丙烯酸丁酯。

中图分类号: O657.33 文献标识码: B 文章编号: 1004-8138(2006)03-0574-03

## 1 前言

在 高 分 子 领 域, 非 极 性 单 体 (如 苯 乙 烯) 和 极 性 单 体 (如 丙 烯 酸 酯) 的 共 聚 物 由 于 包 含 极 性 不 同 的 两 种 单 体, 有 特 殊 的 性 质 和 潜 在 的 应 用 价 值, 已 经 引 起 广 泛 关 注<sup>[1-3]</sup>。 常 用 的 分 析、表 征 手 段 是 <sup>1</sup>H NMR 方 法<sup>[4]</sup>、和 裂 解 色 谱 法 等<sup>[5]</sup>。

候 琼 等 采 用 Suzuki 偶 合 方 法 合 成 9,9-二 辛 基 芴 和 噻 吩 的 共 聚 物 (一 种 新 型 发 光 材 料) 的 过 程 中, 发 现 随 着 聚 芴 主 链 中 噻 吩 含 量 的 增 加, UV 最 大 发 光 波 长 发 生 红 移<sup>[6]</sup>。 作 者 利 用 FTIR 表 征 苯 乙 烯-丙 烯 酸 丁 酯 无 规 共 聚 物 时, 也 发 现 类 似 情 况: 随 丙 烯 酸 丁 酯 含 量 逐 渐 增 加, 苯 乙 烯、丙 烯 酸 丁 酯 的 特 征 峰 (苯 环 峰 和 羰 基 峰) 波 数 发 生 了 非 线 性 偏 移 (当 共 聚 物 中 丙 烯 酸 丁 酯 质 量 百 分 含 量 从 4% 增 加 到 97% 时, 丙 烯 酸 丁 酯 的 羰 基 特 征 峰 波 数 从 1726.9 偏 移 到 1732.1 cm<sup>-1</sup>, 苯 乙 烯 的 苯 环 特 征 峰 从 696.96 偏 移 到 701.54 cm<sup>-1</sup>), 偏 移 值 与 单 体 含 量 存 在 非 线 性 定 量 关 系。 鉴 于 此, 本 文 采 用 BP 人 工 神 经 网 络-FTIR 结 合, 利 用 特 征 峰 波 数 与 单 体 含 量 间 的 非 线 性 定 量 关 系, 测 定 了 苯 乙 烯-丙 烯 酸 丁 酯 共 聚 物 中 丙 烯 酸 丁 酯 含 量, 取 得 了 令 人 满 意 的 结 果。

## 2 原理与方法

在 红 外 分 析 中 采 用 最 多 的 校 正 方 法 为 偏 最 小 二 乘 法 和 主 成 分 回 归 法, 这 些 方 法 在 光 谱 参 数 与 化 学 量 测 值 为 线 性 关 系 时, 取 得 的 结 果 令 人 满 意。 但 是 当 光 谱 参 数 与 化 学 测 量 值 存 在 非 线 性 关 系 时, 采 用 上 述 方 法 很 难 达 到 理 想 的 效 果。 但 人 工 神 经 网 络 是 解 决 非 线 性 问 题 的 有 效 手 段<sup>[7]</sup>。

BP 网 络 是 一 种 多 层 前 馈 神 经 网 络, 其 神 经 元 的 变 换 函 数 是 S 型 函 数, 它 可 以 实 现 从 输 入 到 输 出 的 任 意 的 非 线 性 映 射。 由 于 权 值 的 调 整 采 用 反 向 传 播 (Back Propagation) 的 学 习 算 法, 因 此 也 常 称 其 为 BP 网 络。 在 确 定 了 BP 网 络 的 结 构 后, 利 用 输 入 输 出 样 本 集 对 其 进 行 训 练, 也 即 对 网 络 的 权 值 和 阈 值 进 行 学 习 和 调 整, 以 使 网 络 实 现 给 定 的 输 入 输 出 映 射 关 系。 经 过 训 练 的 BP 网 络, 对 于 不 是 样 本 集 中 的 输 入 也 能 给 出 合 适 的 输 出, 这 种 性 质 成 为 泛 化 (generalization) 功 能。 从 函 数 拟 合 的 角

① 联系人, 电话: (0419) 5366178(宅); (0419) 5365299(办); 手机: (0) 13019668377; E-mail: changyongok@163.com

作者简介: 常勇 (1971—), 男, 辽宁省辽阳市人, 讲师, 在读博士, 从事光谱分析及其他仪器分析方法的研究和应用。

收稿日期: 2006-01-20; 接受日期: 2006-02-20

度看,这说明 BP 网络具有插值功能。BP 网络通常有一个或多个隐含层,隐含层中的神经元均采用 S 型变换函数,输出层的神经元采用纯线性变换函数,那么整个网络的输出可以取任意值,经过训练能够很好地逼近任意函数<sup>[8,9]</sup>。

### 3 实验部分

#### 3.1 聚合与 FTIR 表征

##### 3.1.1 仪器设备

4D 型水浴锅(辽阳市恒温仪器厂);TG328A 光学读数天平(湖南长沙市湘仪天平仪器厂);Nexus470 智能型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)。

##### 3.1.2 主要试剂

苯乙烯(分析纯);丙烯酸丁酯(分析纯);过氧化苯甲酰(分析纯)。

##### 3.1.3 实验方法

采用过氧化苯甲酰作引发剂,不同配比(丙烯酸丁酯质量百分含量以 3% 步进,从 4% 增加到 97%)的苯乙烯、丙烯酸丁酯,在 90℃ 水浴中聚合 2h。

##### 3.1.4 表征

使用红外光谱仪对聚合物切片进行测量。

#### 3.2 软件与硬件

本研究的人工神经网络程序用 MATLAB 编写,计算在 129—8M 内存,奔腾 4 处理器的个人电脑上完成。

### 4 结果与讨论

#### 4.1 训练样本

分别合成 32 份不同配比的共聚物,其中丙烯酸丁酯质量百分含量以 3% 步进,从 4% 增加到 97%,分别在 Nexus470 智能型傅里叶变换红外光谱仪上测量苯环峰和羰基峰的波数,取其中 4 份作为分析样本,其他 28 份作为训练样本,进行网络训练,确定最佳参数。参数确定后,输入 4 份分析样本的特征峰波数值,预测单体含量,计算回收率。

#### 4.2 参数的确定

参数将影响人工神经网络的性能,学习速率、动量项、以及网络节点数等,都是应用神经网络时必须确定的。

##### 4.2.1 隐含层的节点数

本研究中,将隐含层的节点数分别设定为 1 到 10 之间,比较在不同节点数,神经网络的预测误差变化。图 1 所示,随隐含层节点数的不断增加,网络预测误差不断下降,但节点数过大,收敛速度减慢。从图 1 中可以看出,当隐含层节点数为 5 时,神经网络预测误差最小,故本文研究中,取隐含层节点数为 5。

##### 4.2.2 迭代次数

当预测误差达到要求后,增加迭代次数对网络性能影响不是很大,但过多的迭代会造成不必要地浪费时间,而且有时会出现随迭代次数增加,预测误差反而增大的现象。本文研究中迭代 292 次时就达到了预测误差,随迭代次数增加,预测误差变化不明显,故本文确定迭代次数为 350 次,见

图 2。

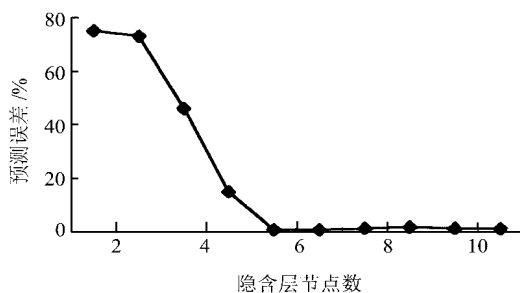


图 1 预测误差%与隐含层节点数之间的关系

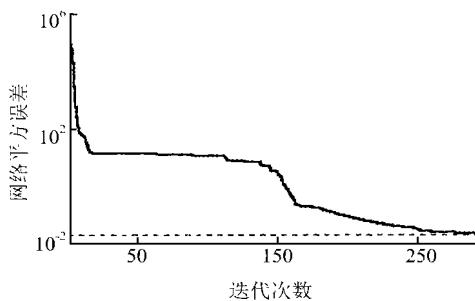


图 2 迭代 292 次(epoch)网络平方误差 (sum-squared error) 变化曲线

#### 4.2.3 学习速率和动量项

学习速率是人工神经网络的重要参数,通过改变学习速率,确定学习速率为 0.02 时,网络性能最好。由于学习速率是个很小值,网络不会出现大的震荡,故选动量项为 0。

#### 4.3 预测结果

在上述参数确定的前提下,将预测样本的特征峰波数值输入到训练好的神经网络计算得到丙烯酸丁酯含量,结果如表 1 所示。

No.	样本值	预测值	回收率(%)
1	10.05	10.231	101.8
2	31.03	30.192	97.3
3	61.10	60.489	99.0
4	91.07	89.613	98.4

### 5 结论

(1) 本研究成功地采用 BP 人工神经网络-FTIR 结合的手段,利用红外特征峰波数与单体含量间的非线性定量关系,测定了苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物中丙烯酸丁酯含量。

(2) 在较宽的含量范围(10%—90%之间)内,都能进行准确测量。

### 参考文献

- [1] 邹友思,邱志平,庄荣传等. 甲基丙烯酸丁酯和苯乙烯的原子转移自由基共聚[J]. 合成化学, 1998, 6(1): 1—3.
- [2] 廖正福,许东颖,赵建青等. 结构可控 PBMA-*b*-PSi 嵌段共聚物的合成及结构表征[J]. 桂林工学院学报, 2002, 22(1): 59—62.
- [3] 王晓松,应圣康. 二十一世纪新材料合成技术——“活性”自由基聚合的发展与前景[J]. 合成橡胶, 1998, 21(3): 129—134.
- [4] 陆志豹,吴平平,朱清仁等. 核磁共振法测定苯乙烯和甲基丙烯酸正丁酯竞聚率的研究[J]. 高分子学报, 1996, (1): 47—53.
- [5] 徐正炎. 裂解色谱法分析苯乙烯-丙烯酸酯共聚物[J]. 分析化学, 1991, 19(7): 796—798.
- [6] 侯琼,牛于华,杨伟等. 苋与噻吩发光共聚物的合成及其电致发光性能[J]. 高分子学报, 2003, (2): 161—164.
- [7] 王艳斌,袁洪福,陆婉珍等. 人工神经网络用于近红外光谱测定柴油闪点[J]. 分析化学, 2000, 28(9): 1070—1073.
- [8] 楼顺天,施阳. 基于 MATLAB 的系统分析与设计—神经网络[M]. 西安: 电子科技大学出版社, 1999, 10.
- [9] 黄华江. 实用化工计算机模拟—MATLAB 在化学工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 278.

## Determination of Monomer in Phenylethylene-Butyl Acrylate Copolymer by BPANN-FTIR Method

CHANG Yong

(College of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang, Liaoning 111003, P. R. China)

**Abstract** Monomer of phenylethylene-butyl acrylate copolymer was determined by BPANN-FTIR method based on a nonlinear relationship of characteristic Infrared absorption wavelength and content of the monomer in wide range (content of monomer: 10%—90%) with recoveries of 97.3%—101.8%.

**Key words** BPANN; FTIR Spectroscopy; Phenylethylene; Butyl Acrylate