

全国高校自然科学优秀期刊
科学引文数据库 (SCD) 收录期刊
中国学术期刊 (CAJ-N) 网络首发期刊
中国学术期刊 (光盘版) 全文数据库收录期刊
中国核心期刊 (遴选) 数据库收录期刊
万方数据数字化期刊群收录期刊
中国科技期刊数据库收录期刊

浙江理工大学学报

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

自然科学版

Natural Sciences Edition

2018年 第39卷 第2期

Vol.39, No.2 Mar. 2018

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA



ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

目次

纺织与服装工程

数码提花色阶归并的对称多阈值误差扩散方法

..... 陈洁,梅帆,李泽华,王远远,周华(125)

两件 20 世纪初欧美棉色织物劣化情况分析

..... 朱婵娟,吴子婴,赵丰,张国伟,胡玉兰(131)

双亚苄基醌式噻吩染料对涤纶的染色性能研究

..... 张丽,江华,崔志华,陈维国,安源,孙岩峰(139)

材料科学与技术

活性碳纤维负载喹啉铁活化 PMS 氧化染料的研究

..... 柏青海,苏健,解忍杰,柳秀丹,姚玉元(145)

活性炭纤维织物负载 Cu_2O 的制备及其对甲基橙脱色性能研究

..... 王彪,王健,金达莱,王龙成(152)

纤维素-丝胶全降解绿色絮凝材料制备及其混凝性能评价

..... 王卫杰,张勇,金旭,田洋名,崔科丛,姚菊明(157)

间苯二酚-甲醛树脂基碳球的可控制备与应用

..... 周文翠,马佳慧,杨静,贾亚茹,蔡玉荣(163)

介孔镂空生物玻璃微球调控及形成机制

..... 鞠凤宇,刘涛,张丽香,訾国兴,丁新波(171)

CNT 环绕生长 NiO 纳米片材料的制备和锂离子电池性能研究

..... 王莹莹,郭绍义,袁永锋,尹思敏,赵永林(176)

机电控制与自动化

电磁轴承实现振动姿态解耦的转子不平衡抑制

电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩的测量

基于动态迟滞单元的磁流变阻尼器建模与辨识

非接触式断纱检测系统设计

电子与信息技术

云制造环境下资源受限的同类机调度问题

基于 Hadoop 的产品制造过程的碳足迹核算研究

..... 江绪宇,李仁旺,方旭斌,陈昆昌,贾江鸣(211)

基于多种群进化算法的测试用例优先级排序研究

..... 张娜,胡国亨,金瑜婷,史佳炳,包晓安(218)

基于 LSTM 的智能家居机器学习系统预测模型研究

..... 包晓安,常浩浩,徐海,董亮亮,张娜(224)

化学及应用

含不饱和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中 SO_2 的吸附与分离行为的分子模拟研究

..... 魏秋云,沈崇斌,孔哲,张丽(232)

兼具荷电和亲水的 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的制备及其抗蛋白质污染性能研究

..... 石星星,陈锋涛,陈小兵,朱锦桃(242)

核壳复合催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu(II)}$ 的制备及催化降解甲基橙的研究

..... 江银枝,袁辉强,李静,王天琦(251)

期刊基本参数 CN 33-1338/TS*1979*m*A4*134*zh*P*¥10.00*1000*20*2018-03

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

(Natural Sciences)

Vol. 39, No. 2 2018

Contents

Textile and Clothing Engineering

- Symmetric multi-threshold error diffusion method for image color merging of digital jacquard woven fabric
..... CHEN Jie, MEI Fan, LI Zehua, WANG Yuanyuan, ZHOU Hua (125)
- Analysis of the deterioration of two cotton fabrics from Europe and America in the early 20th century
..... ZHU Chanjuan, WU Ziying, ZHAO Feng, ZHANG Guorwei, HU Yulan (131)
- Dyeing property of difluorenylidene quinoidal thiophene on polyester
..... ZHANG Li, JIANG Hua, CUI Zhihua, CHEN Weiguo, AN Yuan, SUN Yanfeng (139)

Materials Science and Technology

- Study on activation of PMS oxidation dyes by 8-hydroxyquinoline iron loaded by activated carbon fiber
..... BAI Qinghai, SU Jian, XIE Renjie, LIU Xiudan, YAO Yuyuan (145)
- Study on preparation of Cu_2O coated with carbon network and its decolorization performance for methyl orange
..... WANG Biao, WANG Jian, JIN Dalai, WANG Longcheng (152)
- Preparation of Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin and evaluation of its coagulation
..... WANG Weijie, ZHANG Yong, JIN Xu, TIAN Yangming, CUI Kecong, YAO Juming (157)
- Controllable preparation and application of carbon spheres based on resorcinol-formaldehyde resin
..... ZHOU Wencui, MA Jiahui, YANG Jing, JIA Yaru, CAI Yurong (163)
- Control and formation mechanism of mesoporous hollow bioactive glass nanospheres
..... JU Fengyu, LIU Tao, ZHANG Lixiang, ZI Yuanxing, DING Xinbo (171)
- Preparation of CNT surrounded nionanosheet material and study on properties of lithium ion batteries
..... WANG Yingying, GUO Shaoyi, YUAN Yongfeng, YIN Simin, ZHAO Yonglin (176)

Electromechanical Control and Automation

- Unbalance suppression by vibration attitude decoupling in active magnetic bearing-rotor systems
..... YUE Caipei, JIANG Kejian, ZHOU Yuan (182)
- Measurement of the swing driving torque of the electro-magnetic selector
..... XIANG Hongnian, YUAN Yanhong, XIANG Zhong (189)
- Modeling and identification of magnetorheological damper based on dynamic hysteresis operator
..... ZHAO Xinlong, WU Shuangjiang, PAN Haipeng (195)
- Design of non-contact yarn break detection system REN Yao, YUAN Yanhong, XIANG Zhong (200)

Electronics and Information Technology

- Resource-constrained uniform parallel machine scheduling in cloud manufacturing
..... LIU Shudan, JIANG Yiwei, ZHOU Tianhe (206)
- Research on the carbon footprint accounting of product manufacturing process based on Hadoop
..... JIANG XuYu, LI Renwang, FANG Xubin, CHEN Kunchang, JIA Jiangming (211)
- Research on test cases prioritization based on multi-population evolutionary algorithm
..... ZHANG Na, HU Guoheng, JIN Yuting, SHI Jiabing, BAO Xiaolan (218)
- Research on LSTM-based prediction model of smart home machine learning system
..... BAO Xiaolan, CHANG Haohao, XU Hai, DONG Liangliang, ZHANG Na (224)

Chemistry and Application

- Molecular simulation study on adsorption and separation of SO_2 in flue gas by metal organic frameworks
with unsaturated metal sites WEI Qiuyun, SHEN Chongbin, KONG Zhe, ZHANG Li (232)
- Preparation of PVDF/PVDF-g-PMABSA composite membranes with electrical charge and hydrophilicity and study
on its protein fouling resistance SHI Xingxing, CHEN Fengtao, CHEN Xiaobing, ZHU Jintao (242)
- Preparation of core-shell catalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu(II)}$ and study on its catalytic degradation of methyl orange
..... JIANG Yinzhi, YUAN Huiqiang, LI Jing, WANG Tianqi (251)

数码提花色阶归并的对称多阈值误差扩散方法

陈洁,梅帆,李泽华,王远远,周华

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘要:针对数码提花工艺所能表达的色阶数有限,织物图像容易出现色阶过渡不匀的问题,在图像色阶归并处理的过程中,引入误差扩散算法,提出一种适用于数码提花机织物图像色阶归并的对称多阈值误差扩散方法。该方法能够改善图像色阶归并的效果,并避免传统误差扩散方法带来的图像偏移现象。对该方法的应用效果进行客观分析和进一步的实际织造验证,结果表明该方法能够在不改变现有组织结构和织造工艺的基础上,在视觉上改善图像色彩的归并效果。该方法应用方便,具有可行性和实用性,为数码提花机织物图像色阶归并提供新途径。

关键词:数码提花机织物;色阶归并;对称;多阈值;误差扩散

中图分类号: TS105.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0125-06

0 引言

传统的提花织造工艺一般利用多组经纱或纬纱进行编织,色纱数十分有限,织物图案色彩以表现色纱固有色为主,不能满足色彩日益丰富的现代纺织品的织造需求^[1]。数码提花技术的产生极大地改善了传统提花工艺的弊端,丰富了织物图像的色彩效果,在一定程度上满足人们对于提花产品色彩的需求^[2-4]。

数码提花织物作为机织物的一种,其最终的色彩呈现取决于纱线颜色和织物组织结构^[5]。根据色彩混色理论,织物所能表达的颜色总数与色纱基色数及基色色阶数有关: $S=U^N$ (其中 S 表示颜色总数, U 表示基色色阶数, N 表示色纱基色数)。在色纱数和组织结构确定的情况下,色阶数与织物的组织循环大小有关,组织循环越大,单位循环内可产生的变化组织数即色阶数越多,织物所能表达的颜色总数也越丰富,但组织循环的增大会降低织物图像的分辨率。因此在实际应用中,考虑到工艺限制和织物图像分辨率,织物组织循环大小会受到限制,从而限制了织物所能表达的色阶数。为了满足织造工

艺条件,在进行织造前,工艺师们通常要将设计图分色后的单基色灰阶图像根据织物组织对应的色阶数进行色阶归并。但是这样织造出的织物图像会产生明显的马赛克效应,同时造成图像色彩的大量丢失,使织物图像严重失真。为了消除这种现象,工艺师们通常使用 Photoshop 等软件对分色后的单基色灰阶图像进行抖动、模糊或 256 色索引扩散处理,但这些做法会影响织物图像的清晰度、造成更严重的颜色丢失。

针对上述数码提花机织物图像色阶数远小于图像本身色阶数带来的色阶归并问题,本文引入误差扩散算法,提出一种对称多阈值误差扩散方法,力图在不改变图像清晰度的情况下,利用现有数码提花织造工艺,在视觉上大大增加目前数码提花技术的色彩表现力,并有效避免传统误差扩散算法带来的目标图像偏移现象。

1 传统误差扩散算法原理

误差扩散算法是图像数字半色调技术中常用的一种方法,最早由 Floyd 和 Stainberg^[6]提出,一般用于灰度图向二值图像的转换上。该算法简单且效

果显著,在印刷等行业应用广泛。其核心思想是在图像色阶归并的过程中,将当前像素点产生的量化误差按照一定的比例和方向扩散到相邻未被处理的像素点上,使图像局部的量化误差在这些像素点上得到补偿,最终整幅图像的累计误差接近于零。^[7]传统误差扩散算法的工作原理为:给定一个阈值 T ,设原图像某一像素点灰度值输入为 A ,输出为 B ,则量化误差为 $h = A - B$;原图像被转换为二值图像的 $[0,1]$ 范围内,对整幅图像按照从左到右、从上到下的顺序逐点转换,每一像素点的值均与阈值 T 相比较,若大于或等于阈值,则该点置为 1,否则置为 0。^[8-9]每次比较所产生的量化误差 h 按照一定的比例扩散到相邻未被转换过的点上。对于后续点,首先叠加上扩散而来的量化误差,再与阈值 T 相比较,并将新的量化误差扩散至尚未被转换的点上,如此重复进行,直至所有点转换完毕。^[10-11]

误差扩散是一种邻域处理算法,图像处理后会产生产生于局部灰度值的随机散点,由于人眼视觉的低通滤波特性和空间混色特点,观察者在一定距离外观察时,会将图像上空间分布相近的几个或更多点视为一个整体,并将其灰度的平均值作为该区域整体的灰度值,从而在整体上形成连续色调的效果,在视觉上增加图像的色阶数。^[12-14]

误差扩散算法中产生的误差只能向未处理的像素点扩散,其扩散方向通常为右、右下、下、左下四个非对称的方向^[15],因此经传统误差扩散处理后的图像会向某一方向偏移。由于数码提花机织物的组织点尺寸较大,即使一两个像素的偏移量,在织造出的织物图案上也会表现出明显的偏移,影响纺织品图像的质量。

2 对称多阈值误差扩散方法原理

针对目前数码提花技术织造前期图像色阶归并存在的问题,本文提出一种对称多阈值误差扩散方法。该多阈值误差扩散方法按照基色分色后的各单基色图像逐点逐行依次扫描进行。其实现原理为:将分色后的各单基色图像从 m 级压缩至 n 级(n 为整数且 $1 < n < m$, n 由所选用的织物组织确定),首先根据所选用的织物组织实际织造测得的灰阶值,确定 n 级图像各色阶所对应的颜色灰度值,并将其作为阈值 $T_i (i = 1, 2, 3, \dots, n)$;将各单基色图像中的像素点逐点与 T_i 相比较,用最接近像素点值的阈值 T_i 代替当前像素点的颜色灰度值,并将对比产生

的量化误差按照一定的方向和比例扩散到相邻未被处理过的像素点上;如此逐点逐行依次进行,直至各单基色图像内所有像素点处理完毕,最终获得 n 级色阶图像。

为了避免图像的偏移,本文同时提出多阈值误差扩散方法的对称扩散方法,即将误差扩散分两次完成,两次误差扩散处理的方向相反,且在相应方向上的扩散比例相同,以使得两次误差扩散的效果对称,避免单次误差扩散后出现图像偏移的现象。例如第一次误差扩散的处理顺序为从左到右、从上到下,误差扩散方向为右、右下、下、左下四个方向;对应的第二次误差扩散的处理顺序则为从右到左,从下到上,误差扩散方向为左、左上、上、右上四个方向,正好与第一次误差扩散的方向相反。两次多阈值误差扩散的目标色阶级数和阈值有所不同:第一次误差扩散时,目标色阶级数为 $2n-1$,为第二次误差扩散提供误差修正空间,所对应的颜色灰度值即阈值取目标色阶灰度值及其两两之间的中间值;第二次误差扩散的目标色阶级数为 n ,阈值为所选用织物组织实际织造的灰阶值。对于误差在各扩散方向的扩散比例根据图像实际的误差扩散效果而定,本文各扩散方向的扩散比例采用 $7/16 : 3/16 : 3/16 : 3/16$ 。对称多阈值误差扩散的过程可以归纳为两步:a) 阈值化,产生量化误差;b) 将量化误差按照一定的方向和比例扩散到相邻未被处理过的像素点上^[16]。如图 1 所示为本文提出的对称多阈值误差扩散方法的方向、比例及效果示意图。

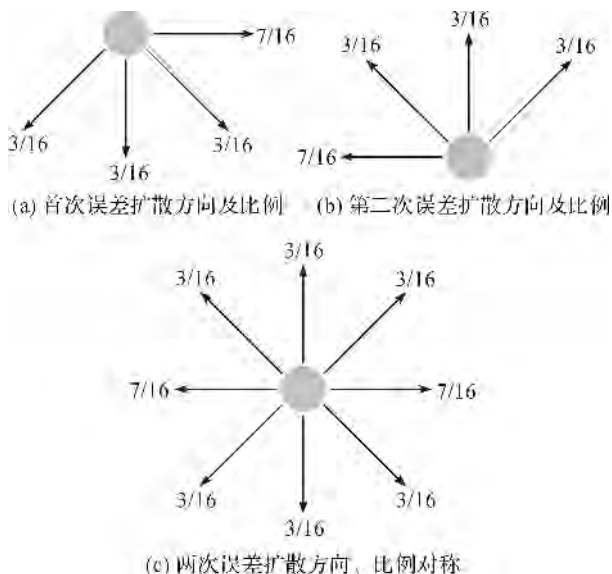


图 1 两次误差扩散的方向、比例及效果示意图

为进一步表明本文提出的对称误差扩散方法能够有效改善传统误差扩散方法带来的图像偏移问题,本文以图 2(a)所示的圆形渐变图为例来说明。分别使用传统误差扩散方法和本文提出的对称误差扩散方法对原图(a)进行色阶归并,将归并完成后的图像和原图导入 Photoshop 软件中,以原图(a)的圆心位置为基准建立纵横向参考线,将各图放大至最大倍数(3200 倍),其部分效果呈现如图 2 中(b)、

(c)、(d)图所示。在相同参考线下观察归并处理后的图 2(c) — (d),可见:经传统误差扩散方法处理后,图 2(c)图像圆心位置较图 2(b)原图圆心位置向下发生了 3 个像素量的明显偏移,而对称误差扩散方法处理后的图 2(d)的圆心位置与图 2(b)相接近,基本没有偏移量。由此可见,本文提出的对称误差扩散方法能够更好地改善传统误差扩散方法带来的图像偏移现象。

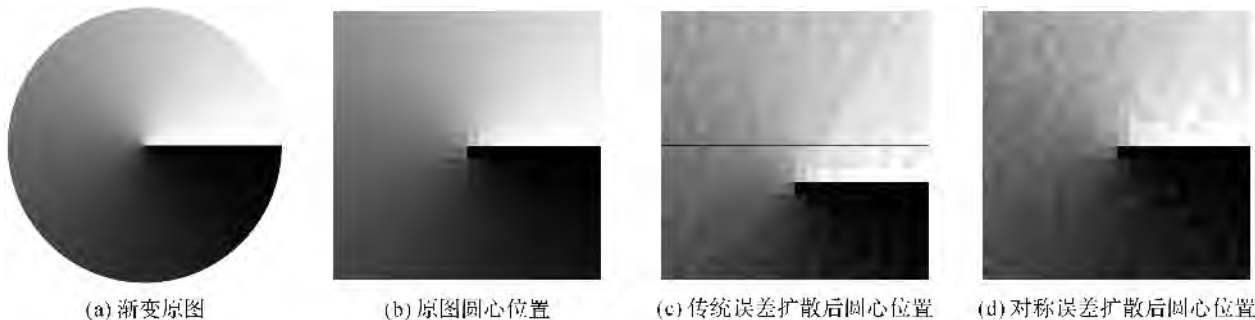


图 2 两次误差扩散图像偏移量对比

3 应用分析与讨论

3.1 应用分析

下文举例详细说明该对称多阈值误差扩散方法的应用效果。对于图 3(a)所示渐变图像,按照传统数码提花技术的色阶归并方法,将图像由 256 级归并至 14 级,可以得到如图 3(b)所示的效果,色阶过渡效果非常不好。图 3(c)为使用本文提出的对称

多阈值误差扩散方法的处理结果,较图 3(b)有明显的改善,视觉效果接近原图。值得注意的是,使用传统的 256 色索引扩散方法对图像进行归并处理,图像经抖动扩散后在视觉上的效果也近似于原图,但是图像颜色总数被限制在 256 种索引颜色内,图像色彩信息有较严重的丢失;而使用本文提出的方法对图像处理,可达到的实际颜色数依然为 14^4 种。

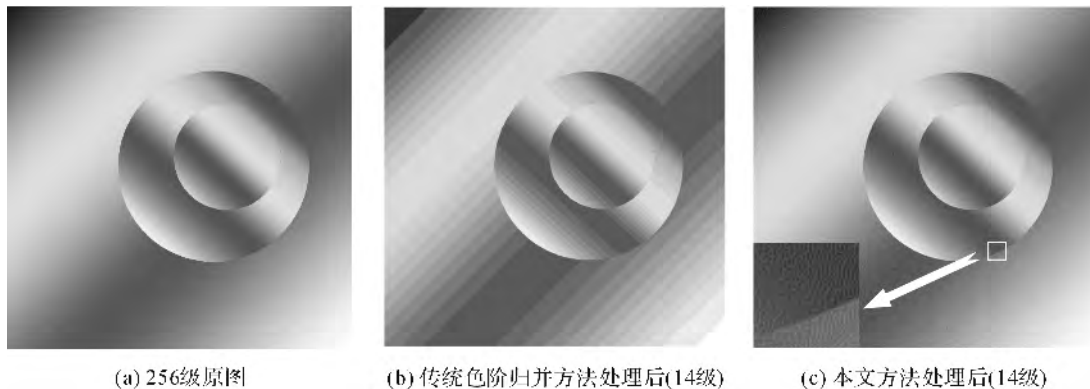


图 3 渐变图像

将图 3 中各分图导入 Photoshop 软件中,得到图像色彩信息相应的灰阶直方图,如图 4 所示。图 4 中直方图横轴代表图像亮度从全黑到全白的渐变,表示图像的灰阶渐变,具有 256 个等级;纵轴为频数,代表各灰阶等级的像素数量^[17]。理论上,横轴坐标峰数越多,峰与峰之间分布越连续,则图像的色彩数越多,色阶连续性越好,图像色彩越丰富。

图 4 中(a)图峰-峰分布连续,表示原图具有丰富的色阶数;经不同方法归并后的(b)、(c)两图都只剩余 14 个峰,即均具有 14 级灰度,表示图像经传统色阶归并方法和本文提出的对称多阈值误差扩散方法处理后的色阶数相同,对于织造工艺的要求也相同。

视觉效果分析:根据误差扩散原理,图像处理后的视觉呈像是利用人眼的低通滤波特性来实现图像

的连续色调呈现的^[9]。因此,本文使用 Photoshop 中的高斯模糊模拟人眼的低通滤波特性,调整模糊半径,达到将误差扩散像素散点模糊掉形成连续色调,但又不明显降低图像清晰度的效果。高斯模糊半径取 1.5,分别对图 3 中(b)、(c)两图进行高斯模糊处理,得到新的灰阶直方图,如图 5 所示。

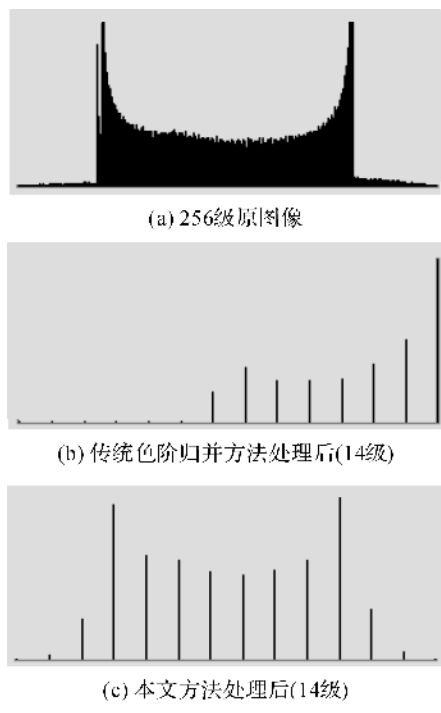


图 4 各图像对应的灰阶直方图

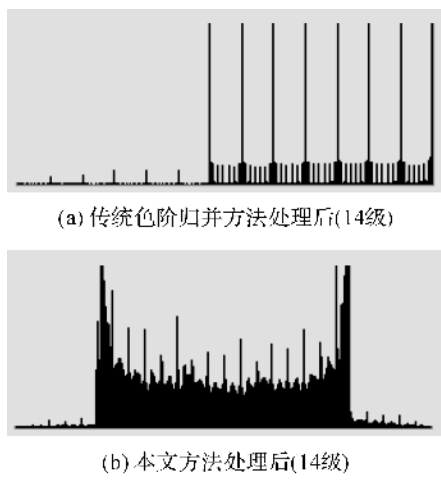


图 5 高斯模糊处理后各 14 级图像对应的灰阶直方图

对比图 4、图 5 中的直方图可以看出,图 5(b)的视觉色阶数明显增多,色阶连续性大大优于图 5(a),在色阶分布上更加接近原图的色阶分布(图 4(a)),而图 5(a)仍表现出跳跃、不连续的色阶分布。由此说明,本文提出的对称多阈值误差扩散方法能够在保持图像归并后色阶数不变(即织造工艺不变)的情

况下,在视觉上丰富图像色彩,使图像视觉效果更接近于原图。

3.2 应用实践

为了更好地验证该对称多阈值误差扩散方法的实际应用效果,实际织造如图 6 所示的渐变图。



图 6 实例渐变原图

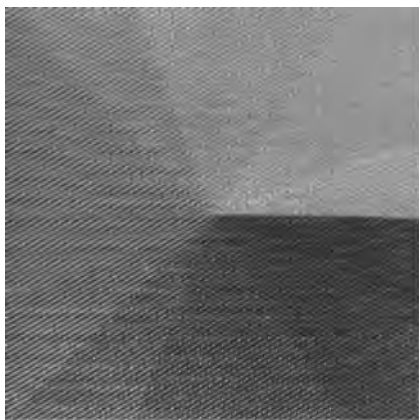
本例选用青(C)、品红(M)、黄(Y)、黑、白(K,K 包含黑白两色)几种色纱,其中白纱作经纱,其余色纱作纬纱进行织造。所选用的组织是以 16 枚缎纹组织为基础组织的全显色组织,其对应的基色色阶级数为 14 级,即 C、M、Y、K 的渐变均包含十四种变化。实际织造图像前,首先根据所选用的织物组织织造相应的基色灰阶色卡,用于测量获得各色阶对应的颜色灰度值,便于图像色阶归并时使用。通过测量灰阶色卡得到的各色阶相应的颜色灰度值(阈值 T_i)如表 1 所示。

表 1 本文实例应用中的色阶等级及相应的颜色灰度值

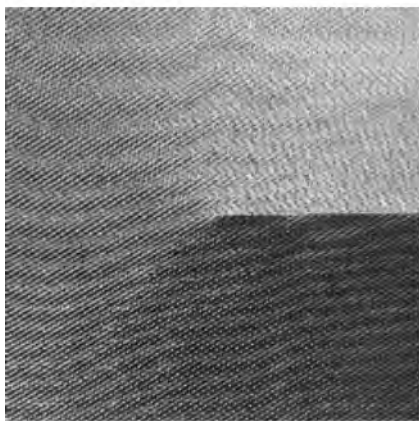
色阶等级	颜色灰度值(阈值 T_i)	色阶等级	颜色灰度值(阈值 T_i)
1	0	8	53.85
2	7.69	9	61.54
3	15.18	10	69.23
4	23.08	11	76.92
5	30.77	12	84.62
6	38.46	13	92.31
7	46.15	14	100.00

将实例图像经过 CMYK 基色分色后,得到 C、M、Y、K 四基色灰度图,对各单基色灰度图分别使用本文提出的对称多阈值误差扩散方法和传统色阶归并方法进行色阶归并,并按照与织造灰阶色卡相同的工艺参数织造图像,其成品实物效果如图 7 所示。需要说明的是,由于本例选用的全显色组织的

织造特点是所有色纱均参与显色,所以实物布面白色部分由于空间混色效应呈现出灰白色。但是无论实物的色彩效果如何,通过对比表明,本文提出的对称多阈值误差扩散方法的应用对于数码提花机织物图像色彩过渡有明显的改善效果,能够在不改变织造工艺(色纱、组织循环数、密度等)的情况下,实现视觉上的图像色彩丰富化。



(a) 传统色阶归并方法处理后(14级)



(b) 本文方法处理后(14级)

图7 实例渐变14级图像实物图

4 结 论

本文针对数码提花技术可呈现的颜色色阶数有限,使用传统图像色阶归并方法带来的色阶过渡不均匀问题,提出一种新的适用于数码提花机织物图像色阶归并方法,主要结论如下:

a) 引入误差扩散算法,提出多阈值误差扩散方法,改善了数码提花机织物图像由较高色阶数向较低色阶数归并的效果,实现织物图像色彩在视觉上的层次丰富化;

b) 通过对称误差扩散处理,消除了传统误差扩散带来的目标图像偏移现象;

c) 利用高斯模糊方法模拟人眼的低通滤波特性,客观对比分析应用效果,表明图像使用本文提出的方法处理后,其视觉效果接近原图;

d) 通过实际织造效果的对比验证,表明该方法能够在不改变织造工艺的情况下,实现图像色彩在视觉上的丰富化,具有较好的实用性和可行性。

参考文献:

- [1] 李加林,陶永政. 数码仿真彩色丝织技术及其应用[J]. 纺织学报,2004,25(1):123-125.
- [2] 周赳,龚素娣. 电子提花彩色像景织物的设计原理[J]. 丝绸,2001,38(9):31-37.
- [3] 李启正,周赳. 数码多色经提花织物设计的色彩模型[J]. 丝绸,2005,42(5):14-16.
- [4] 李加林. 高密度全显像数码仿真彩色丝织物[J]. 现代纺织技术,2011,19(3):52.
- [5] 周赳,吴文正. 数码提花织物创新设计的实质[J]. 纺织学报,2007,28(7):33-37.
- [6] Floyd R, Stainberg L. An adaptive algorithm for spatial gray scale[J]. Society for Information Display,1976,17(2):75-77.
- [7] 张寒冰,袁昕. 数字半色调技术中的误差扩散算法的研究[J]. 计算机应用,2010,3(4):925-928.
- [8] 张大宁. 基于视觉差反馈的误差扩散半色调算法[D]. 西安:西安电子科技大学,2012.
- [9] 王晓红,刘丽丽,陈豪,等. 一种基于动态误差扩散系数的数字半色调算法[J]. 包装工程,2017,38(13):199-203.
- [10] Metaxas P T. Optimal parallel error-diffusion dithering[J]. SPIE, 1998,3648:485-494.
- [11] Ostromoukhov V. A simple and efficient error-diffusion algorithm [C]//Proceedings of the 28th Annual Conference on Computer Graphics and Interactive Techniques. New York:ACM,2001:567-572.
- [12] 冯伟. 多级半色调技术研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2014.
- [13] 于晓庆. 浅谈几种常用的数字半色调算法[J]. 印前技术,2009,59(2):16-18.
- [14] 叶玉芬. 数字半色调技术中的误差扩散算法研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2006.
- [15] 白高峰. 半色调数字水印算法研究[D]. 天津:天津大学,2005.
- [16] 半色调技术简介[EB/OL]. [2017-08-30]. <http://blog.csdn.net/majinlei121/article/details/49335693>.
- [17] 万钦. Photoshop 色阶直方图在数码照片处理中的应用[J]. 电子商务,2013(6):62-63.

Symmetric multi-threshold error diffusion method for image color merging of digital jacquard woven fabric

CHEN Jie, MEI Fan, LI Zehua, WANG Yuanyuan, ZHOU Hua

(The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 320018, China)

Abstract: The number of colors expressed by digital jacquard technology is limited, and the color of the fabric is prone to be uneven. For the above problems, error diffusion algorithm was introduced in the process of image color merging, and a symmetric multi-threshold error diffusion method was proposed for digital jacquard woven fabric. The method can improve the effect of color gradation merging, and avoid the image offsetting caused by traditional error diffusion method. The objective analysis and practical weaving verification of the method show that the method can improve the effect of color merging without changing the existing fabric structure and weaving technology. The method is convenient, feasible and practical, providing a new way for image color merging of the digital jacquard woven fabric.

Key words: digital jacquard woven fabric; color merging; symmetric; multi-threshold; error diffusion

(责任编辑:唐志荣)

两件 20 世纪初欧美棉色织物劣化情况分析

朱婵娟¹, 吴子婴¹, 赵 丰², 张国伟², 胡玉兰¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 中国丝绸博物馆丝织品文物保护国家文物局重点科研基地, 杭州 310002)

摘 要: 中国丝绸博物馆收藏的 18 世纪末到 20 世纪欧美时装藏品包罗万象, 其中包含了许多棉色织物, 时间跨度达 300 余年。该批文物藏品保存环境基本一致, 但保存状态不同。部分棉织品劣化情况人眼难以识别, 需借助现代科技方法对其加以判定, 并根据其劣化程度不同, 采取有针对性的保护措施。以两件棉色织文物为样品, 采用光学显微镜和扫描电子显微镜观察样品中纤维的横截面和纵向表观形态, 测定纱线的单纱强力、纤维热重性能; 采用 X 射线衍射仪对纤维结构进行分析并计算其结晶度。根据测试结果对该批织物样品的劣化情况进行分析, 得知该批棉色织物样品保存状况基本良好, 但是部分开始劣化, 需采取相应措施进行保护。

关键词: 棉色织物; 劣化分析; 纺织文物; 热重分析; X 射线衍射

中图分类号: TS116

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0131-08

0 引 言

19—20 世纪西方时装史是服装史的重中之重, 西方时装起源于北非、南欧和西亚, 此后近两千年左右主要在欧洲发展, 美国在 19 世纪随着工业革命大批量生产服装, 直到 20 世纪后期, 美国的时装才崭露头角, 纽约成为一个时尚中心^[1]。国内外文献多从服装艺术设计角度, 如时装的款式设计、时装流行趋势及面料搭配等的变化, 阐述时装发展过程, 鲜有记载和分析时装面料特性的信息。中国丝绸博物馆收藏的美国收藏家丽蒂娅·葛顿(Lydia Gordon)历经多年收聚的欧美时装藏品高达 40000 件, 除包括 18 世纪末的服装约 10 件外, 19 世纪服装数量很大, 有数百件之多, 其余藏品收藏时间则以 20 世纪上半叶为主^[2]。丰富的藏品为研究该时期纺织品和时装提供不可多得的实物。刘美玲^[3]分析该批藏品中的缝纫线及花式线; 闫惠娜等对藏品中的厚重织物进行了分析和研究, 并鉴别出文物中的部分麻织物纤维品种^[4-5]。

中国丝绸博物馆馆藏的 19—20 世纪初欧美时

装用织物中包含许多棉色织物。对这批棉织物藏品进行调查, 发现部分棉织品文物存在褪色严重、局部纱线断裂缺损、白纤维黄化、个别棉色织物受霉菌侵蚀残留黄色斑点等情况, 博物馆人员对可人眼识别的劣化程度较严重的棉色织物已加以保护, 但还有许多棉色织物无法凭借外观判断劣化情况, 需采用科技手段进行调查分析, 采取有针对性的保护措施延缓文物老化。

本文基于纺织品文物保护的角度对该批藏品中的棉色织物样品进行测试分析, 应用光学显微镜和扫描电子显微镜观察织物样品中纤维的表观形态, 分析单纱强力、纤维热重特性及纤维结晶度, 分析推断该批棉色织物文物保存状况, 以及初步分析染色情况对收藏品的劣化影响, 从而提出合理有效的保护措施, 为今后制定棉纺织品文物的保护方案提供参考依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料: 由中国丝绸博物馆收藏的 18 世纪末到

20 世纪欧美时装藏品春夏面料中挑选 2 件 20 世纪初色织条纹小样,分别记为 M1 和 M2;色牢度实验用棉标准贴衬织物,记为 B1;1 件现代棉色织物,记为 B2。

仪器:Y172 型纤维切片器(常州纺织仪器厂),Axio Scope A1 型偏光显微镜(德国 ZEISS 公司),JCM-6000 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司),INSTRON 5940 型电子万能材料试验机(美国 INSTRON 公司),TGA TG 209F1 型热重分析仪(德国 Netzsch 公司),ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(美国 Thermo ARL 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 外观形貌观察

横向:用黏胶包埋少许纤维样品于纤维切片器中,应用刀片等工具制得显微切片。将切片置于光学显微镜下观察,放大 400 倍时拍取纤维截面照片。

纵向:将纤维样品贴于样品台上镀金后放入扫描电镜观察,在高真空、15 kV 加速电压条件下,放大 3000 倍和 4000 倍时拍取纤维纵向照片。

1.2.2 单纱强力测试

抽取织物中单根纱线,采用电子万能材料试验机测试其拉伸断裂强力,隔距 10 mm,测试速度 1 mm/min。由于文物样品限制,每一试样只取单向

纱线测试,每种纱线测三组数据求平均值。

1.2.3 纤维 TG 测试

抽取织物中多根同色纱线制成粉末,采用热重分析仪测试,测试速度 20 K/min,测试范围 30 ~ 500 °C。

1.2.4 纤维 XRD 测试

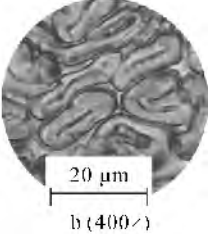
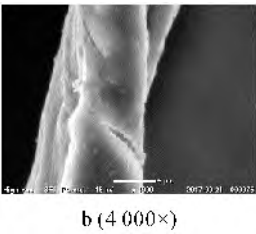
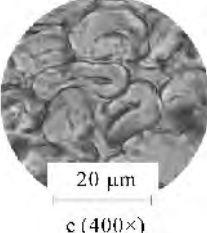
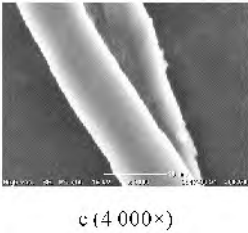
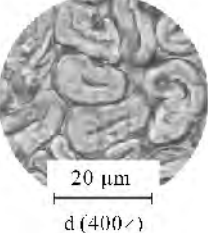
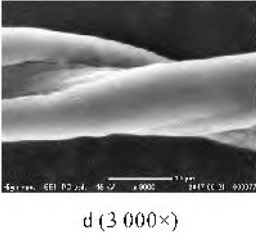
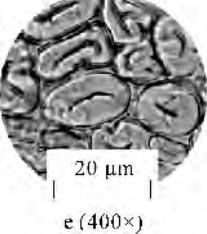
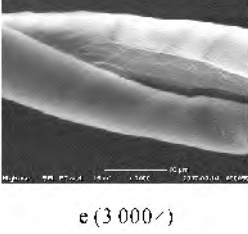
剪取织物中单色部分,长宽比为 1 : 1,沿中心线对折两次成 4 层织物后,放入实验箱测试。测试范围 5°~60°,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 5°/min。

2 结果与讨论

2.1 纤维形貌观察

M1 样品包含红色纱和蓝色纱,分别用 a 和 b 表示,M2 样品包含棕色纱和白色纱,分别用 c 和 d 表示,B1 样品只含白色纱,用 e 表示,B2 样品只含红色纱,用 f 表示。应用光学显微镜拍取 400 倍的纤维横截面图像,用 400×表示;应用扫描电镜拍取 3000 倍或 4000 倍的纤维纵向图像,用 3000×和 4000×表示。通过观察横纵向纤维表观形态,判定 M1 和 M2 所用纤维为棉纤维。同时根据横纵向的裂痕及凹槽定性判断 M1 和 M2 的纤维劣化情况,结果如表 1 所示。

表 1 各样品纱线中纤维表观形貌

横向形貌	纵向形貌	横向形貌	纵向形貌
 a (400×)	 a (4 000×)	 b (400×)	 b (4 000×)
 c (400×)	 c (4 000×)	 d (400×)	 d (3 000×)
 e (400×)	 e (3 000×)	 f (400×)	 f (3 000×)

纤维表面形态能真实反映纤维自身的劣化程度^[6-7]。表 1 中 a 的纤维横截面存在较多裂痕,纵向凹槽多且明显,纤维劣化情况较其他纤维严重。b 的纤维截面有裂痕,纵向有稍浅的裂槽,表明纤维已开始劣化。c、d 的纤维横截面基本完整,c 的纤维纵向个别有较浅裂纹,劣化不明显。e、f 横纵向均未有劣化迹象。

对比样品 e 和 f,e 为白棉,f 染成红色,两者横纵向形貌无差异,表明正常的棉纤维在染色之初其表面形貌与白棉无明显差异,故排除染色之初纤维已劣化的可能。M1、M2 是两件色织条纹织物,在基本相同条件下保存百余年后,二者的劣化差异较为明显,因其染有不同颜色,故推测在染色棉纤维保存过程中,不同染料对染色棉纤维劣化过程的影响有所差异。a 纱线褪色现象较严重。染色纺织纤维在辐照作用下易色变劣化^[8],棉纤维在潮湿、通风不良、高温氧化等条件下易受损劣化^[9],这批文物通常为室内保管,排除日晒的可能性,但仍有受空气氧化、环境潮湿、通风不良等影响发生劣化的可能性。

2.2 单纱强力测试与分析

采用实体显微镜测量各织物的纱线直径,并转化成细度指标。在电子万能材料试验机上测试单根纱线拉伸断裂强力和伸长率,用字母“Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ”分别代表样品 M1-红、M1-蓝、M2-棕、M2-白、B1、B2 的单纱,如图 1 所示。

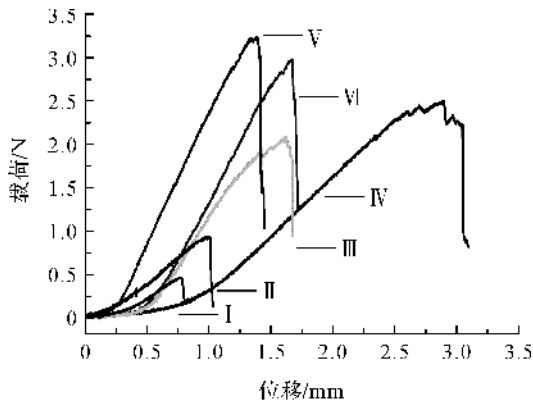


图 1 各纱线的位移-载荷曲线

比强度 I_p 即比应力,是指单位线密度纤维所能承受的最大拉力^[10]。棉纤维为中强低伸型纤维,棉纱的拉伸力学特性与棉纤维相似(图 1)。应力-应变曲线开始斜率较小,负荷上升缓慢,纤维变形较快,进入屈服区,随后斜率变大,负荷上升较快,纤维变形缓慢,进入强化区,载荷和位移之间呈正相关,直至纱线断裂,因此所测文物纱线依然保持着天然纤维纱线的力学性能。如图 1 中曲线Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ所示,单

纱依次在位移 0.8、1.2、3.0 mm 处断裂,曲线Ⅲ、Ⅴ、Ⅵ对应单纱在位移 1.5 mm 前后断裂,其中单纱 d 断裂伸长率最大。纱线在拉伸断裂过程中的位移增量与纱线加工条件有关,纱线的粗细、捻度、捻向及选用的棉纤维种类、生长条件、纤维大分子链段结构等因素均对纤维的拉伸曲线产生影响。纺织纤维由于内部结构和外形尺寸的不均匀性,特别是天然纤维,使各根纤维的拉伸曲线存在较大差异,也与纤维之间产生的抱合力不匀,纤维滑移过程中的摩擦不匀及纤维细度不匀有关。纱线强力测试结果表 2 所示。

表 2 纱线细度及强力测试结果

样品名称	细度 T_t/tex	均值 F/N	比强度 $I_p/(\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1})$	方差 $\delta(\times 10^{-2})$
M1-红	45.60	0.52	11.60	2.89
M1-蓝	64.00	1.36	21.67	3.78
M2-棕	63.90	2.27	36.23	16.58
M2-白	63.90	2.24	35.76	10.78
B1	24.60	2.93	121.49	6.22
B2	75.80	2.82	37.95	7.78

由表 2 知,M1-红的单纱强力最小,不到 12 cN/dtex;M1-蓝的单纱强力次之,约 22 cN/dtex;M2-黄、M2-白的单纱强力较好,约 36 cN/dtex,与现代棉色织物相近;国标棉贴衬 I_p 值高约 121 cN/dtex。单纱强力测试结果与 2.1 纤维表面劣化分析结果基本一致。

M1-红单根纱线能承受的载荷最小且拉伸位移也最小,表明 M1-红纱中棉纤维聚集态结构已发生变化,纤维沿轴向的主价键作用力减弱,无定形区一些横向次价键有可能已发生较大变形或者发生键的断裂,纤维内部结晶度下降,折叠链片晶发生改变,纤维薄弱节增多,使得其宏观力学性能减弱,导致其抗拉强度和伸长率均比正常纤维降低许多。内部结构的变化需经其他相关测试加以验证。

2.3 纤维 TG 测试

应用热重分析仪测得各织物的纤维 TG-DTG 图。TG 曲线包括初始裂解、主要裂解阶段和残渣裂解 3 个阶段。初始阶段表现为水分等杂质挥发造成质量损失;主要阶段表现为纤维大分子链中共价键断裂,分子链间相互作用力减弱,结晶区遭到损坏,无定形区扩大,分子链分解加速;残渣阶段即氢氧不断损失,碳含量不断增加的过程^[11]。DTG 曲线是将 TG 曲线对时间或温度直接一阶微商获得,在某一温度下,DTG 曲线的峰高直接等于该温度下的反应速率^[12]。各棉纤维的 TG-DTG 曲线图如图 2 所示。

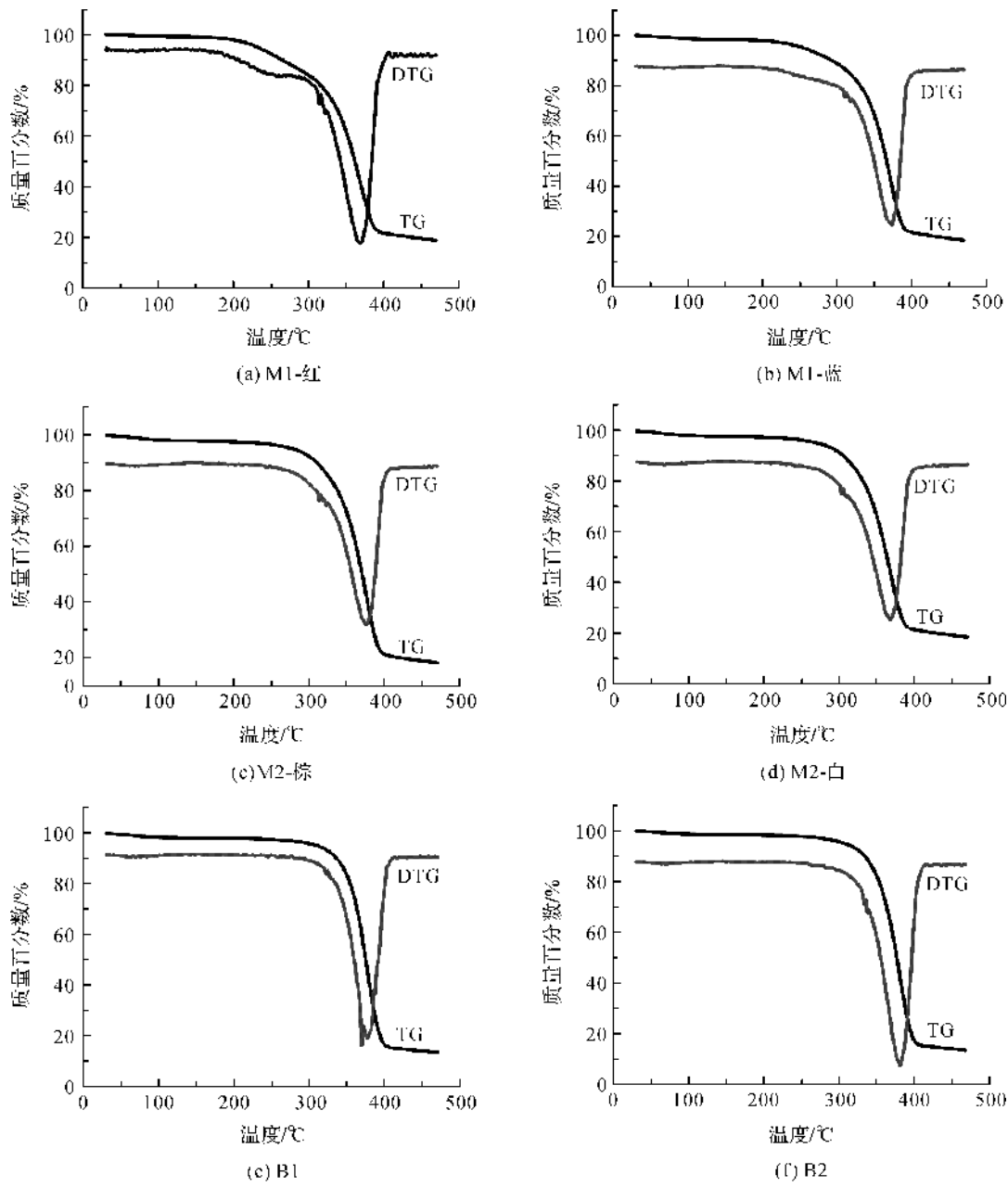


图2 各纤维的TG-DTG图

由DTG曲线知,样品a、b、c、d最低反应速率对应温度为小于e、f,表明试样M1、M2较B1和B2有纤维降解迹象,棉纤维的最低反应速率a小于b,c小于d,f小于e,因此同一样品不同色纱纤维劣化情况不一,需结合TG图进一步说明,TG相关数据总结在表3中。由TG曲线知样品的失重率和最大失重速率温度如表3所示。

表3 样品的失重率和最大失重速率温度

样品	M1-红	M1-蓝	M2-棕	M2-白	B1	B2
失重率/%	1.97	1.89	1.85	1.81	1.58	1.59
最大失重速率温度/°C	399	406	408	410	415	415

表3中棉纤维初始裂解阶段样品的失重率和最大失重速率温度与文献[13]提供的紫外线辐照对棉纤维影响的TG实验数据吻合,故该文物有因光照受损的可能,需注意光照(含紫外波段的灯光或日照等)对棉纤维劣化的影响。M1-红的最大失重速度温度与B1相差16℃,热稳定性明显下降,这显然与M1-红试样的棉纤维已开始劣化,内部结构发生降解,大分子共价键断裂,结晶区减少,无定形区增加有直接关系。TG测试结果与2.1中纤维表面劣化分析结果相一致。也足以解释2.2单纱强力测试中M1-红单纱的拉伸断裂强力明显下降的测试结果。初始裂解阶段试样失重率小,也表明织物含杂

少,可不采用损伤纺织文物的粉末制样方法,直接对棉织物试样进行 XRD 测试。

2.4 纤维 XRD 测试

测量纤维素结晶度最主要的测试手段是 XRD 法,因为 XRD 法测定结晶度具有明确的物理意义^[14]。应用 Segal 指数法^[15]和 Jade6.0 分峰拟合法^[16]对同

一数据进行分析,获得结晶度值。Segal 指数计算公式用 C_I 表示,Jade6.0 面积法计算结果用 C_J 表示。应用分峰法计算结晶度有一定的随意性,结晶度值偏大,只能相对比较^[17]。测试上述样品得 X 射线衍射图,Segal 指数法如图 3 所示,Jade6.0 分峰拟合法如图 4 所示。

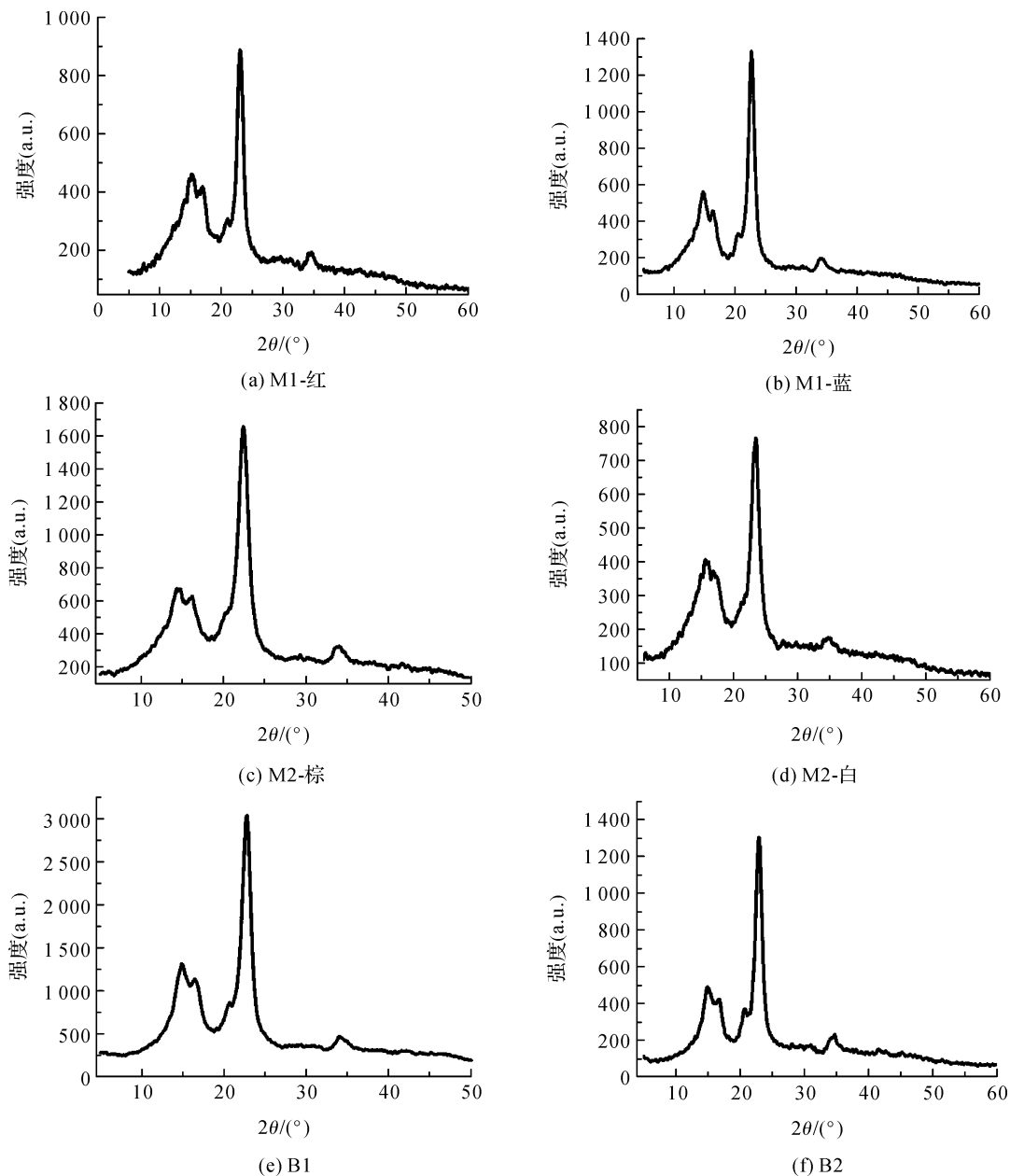


图 3 各纤维 X 射线衍射图(Segal 指数法)

由图 3 和图 4 知,棉纤维的主晶面衍射峰在 $2\theta = 22.6^\circ$ 附近,为(002)晶面,次衍射峰在 $2\theta = 16.5^\circ$ 、 14.9° 和 34.5° 附近,分别对应(10 $\bar{1}$)、(101)、(040)三个晶面。红色棉 B2 比白棉 B1 衍射峰峰位后移 0.2,偏移不是特别明显,与白棉和染色棉纤维都属于纤维素 I 型,为单斜晶系的结论^[18]一致,即染色

初对棉纤维的晶体结构,如晶面间距或者大分子键间距等,未产生特别大影响。染色棉纤维在前处理时经受高温和精炼过程,除去纤维上大部分天然杂质^[19],碱处理会使棉纤维的晶型由纤维素 I 转为纤维素 II,棉纤维的结晶度下降,上染率增加^[20],棉纤维经染色后细度变粗,回潮率增加,染色棉纤维大分

子、取向度、结晶度会有不同程度的降低^[21],染色纤维 B2 峰高明显小于原棉 B1,如 B1 主衍射峰峰高为 3029.34, B2 只有 1299.39,表明染色过程中,染料分子与棉纤维无定形区中大分子链段间确实发生反

应,链段发生重排,纤维晶粒尺寸增大。染料分子自身对光氧湿热等环境影响十分敏感,可能会加剧纤维长时间存放过程中的劣化降解速度,使染色棉比白棉更易在存放过程中发生劣化降解。

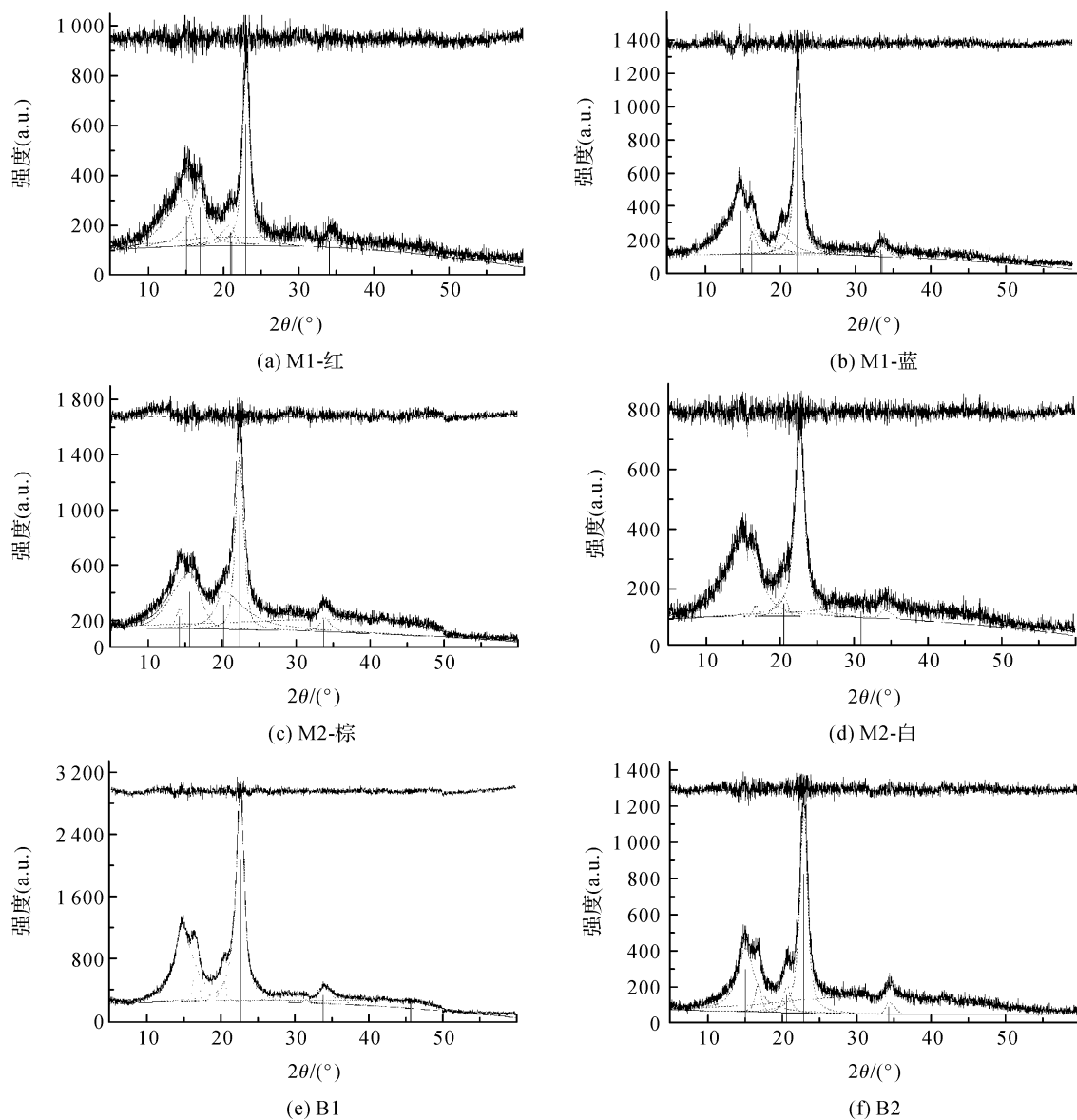


图4 各纤维 X 射线衍射图(Jade6.0 分峰拟合法)

Segal 结晶经验算法用 I_{am} 表示非晶峰时参与结晶度计算,选择合适非晶峰峰位非常重要^[22]。刘治刚等^[16]对无定型区峰位选择作了详细说明, 2θ 为 $17^\circ \sim 19.5^\circ$ 时,结晶度重复性很好,相对标准偏差 RSD 为 0.32%。选取 $16.5^\circ \sim 19.5^\circ$, 每 0.5° 为一档,计算样品结晶度,结果如表 4 所示。由表 4 知, $2\theta = 16.5^\circ \sim 17.0^\circ$ 时,纤维结晶度最大为 72.0%,随着 2θ 的增加,纤维结晶度值出现增大的趋势,纤维的结晶度最大值出现在 $18.0^\circ \sim 19.0^\circ$ 之间,随后下降。

Segal 结晶公式是一种快速简单的经验算法^[22],此法选 18° 附近峰高表示非晶峰 I_{am} 的峰高,峰的重

叠发生在纤维素衍射图中的 18° 附近,所以用 I_{am} 表示非晶峰的峰高导致很大的误差,且计算出的样本结晶度往往大于纤维素本身的含量。棉纤维结晶度在 65%~72%^[23]。因本实验的原材料、样品制备、实验仪器和实验条件与其他文献的差异,非晶峰峰位也有所差异。表 4 显示峰位在 16.5° 、 17.0° 时,结晶度小于 72%。选取 $2\theta = 16.0^\circ \sim 17.0^\circ$ 峰位附近的峰高值参与结晶度计算。计算结果如表 5 所示。由表 5 知, $C_r I$ 和 $C_f I$ 规律一致, $C_r I$ 值较 $C_f I$ 值小。M1-红的结晶度最小, M1-蓝的结晶度次之, M2-棕和 M2-白的结晶度居中, B1、B2 的结晶度最大,且 B2

的结晶度略小于 B1 的结晶度。B1 是色牢度实验用棉标准贴衬织物,其结晶度应在 70% 以上。计算结果显示 C_J 值偏大,但更接近 B1 结晶度的真实值。

表 4 不同非晶峰的峰位所得结晶度值

样品结晶度	样品不同非晶峰的 2θ 角/(°)					
	16.5	17.0	17.5	18.0	18.5	19.5
M1-红	57.5	59.3	59.3	64.7	72.0	73.8
M1-蓝	67.7	68.9	80.1	81.9	85.4	81.2
M2-棕	64.9	72.0	75.6	78.3	77.9	78.2
M2-白	64.9	63.9	71.3	60.6	82.8	85.2
B1	61.4	66.7	76.5	81.1	82.2	80.9
B2	64.1	67.8	81.5	86.0	84.8	85.5

表 5 基于两种算法的 X 射线衍射结晶度值

样品	I_{002} 峰坐标	I_{am} 峰坐标	$C_r I/\%$	$C_J/\%$
M1-红	(23.05,884.85)	(16.93,409.17)	53.76	57.76
M1-蓝	(22.72,1323.38)	(16.38,452.33)	65.82	66.88
M2-棕	(22.28,1652.78)	(16.14,624.22)	62.23	70.05
M2-白	(23.03,1421.00)	(16.91,496.34)	65.07	70.94
B1	(22.74,3029.34)	(16.47,1129.94)	62.70	77.41
B2	(22.95,1299.39)	(16.75,413.96)	68.14	74.78

3 结 论

通过对两件馆藏文物样品进行测试与分析可知:

a) 两件色织织物文物试样所用原料均为棉纤维。其中一件保存基本完好,另一件有劣化迹象。

b) 同一织物不同颜色的色纱劣化情况差异较大,暖色系的色纱劣化速度快,应采取避光保护措施。

c) 纤维表观形态和 XRD 试验符合纺织文物微量无损测试要求,可表征棉文物的劣化情况,后者需选取合适的数据处理方法。

参考文献:

[1] 中国丝绸博物馆. 一瞥惊艳:19—20 世纪西方服饰精品[M]. 上海:东华大学出版社,2015:6-12.

[2] 刘美玲,赵丰,张国伟,等. 两种近代美国时装用圆金线结构与能谱测试研究[J]. 浙江理工大学学报,2016,35(4):492-497.

[3] 刘美玲. 19 世纪末美国时装用缝纫线及花式线的研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2016.

[4] 闫惠娜. 19—20 世纪初欧美时装用厚重织物的研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2017.

[5] 闫惠娜,赵丰,邢梦阳,等. 两种文物麻类纤维的鉴别研究[J]. 浙江理工大学学报,2017,37(2):185-189.

[6] 邢梦阳,徐铮,赵丰,等. 晚清世博会参展棉纺织品的分析[J]. 浙江理工大学学报,2015,33(4):457-463.

[7] 张殿波,赵丰,刘剑,等. 蚕丝织物上茜草染料的光老化[J]. 纺织学报,2011,32(8):67-71.

[8] 王延荣. 棉织物老化性能的研究[D]. 西安:西安工程大学,2011.

[9] 孔繁荣,陈莉娜,赵春生. 有机棉纯纺机织面料的性能研究[J]. 纺织导报,2014(3):59-61.

[10] 于伟东,储才元. 纺织物理[M]. 上海:东华大学出版社,2001:72.

[11] 于忠玺,高善民,许璞,等. 纤维素的酸处理及醋酸酯化表面改性研究[J]. 化学与生物工程,2009,26(7):83-88.

[12] 王富耻. 材料现代分析测试方法[M]. 北京:北京理工大学出版社,2006:281.

[13] 李涛,张涛,张开瑞,等. 紫外线辐照对棉纤维结构与性能的影响[J]. 纺织学报,2014,35(3):52-56.

[14] 莫志深,张宏放. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射[M]. 北京:科学出版社,2003:181-204.

[15] Segal L C, Creely J, Martin A E J, et al. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer [J]. Textile Research Journal,1959,29(10):786-794.

[16] 刘治刚,高艳,金华,等. XRD 分峰法测定天然纤维素结晶度的研究[J]. 中国测试,2015,41(2):38-41.

[17] 朱育平,陈晓. 分峰计算结晶度的问题探讨[J]. 实验室研究与探索,2010,29(3):41-43.

[18] Chen H L, Alex Y. X-ray diffractometric study of microcrystallite size of naturally colored cottons [J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,76(9):1466-1471.

[19] 刘玉森,孙卫国,宋红,等. 棉纤维染色工艺的探讨[J]. 印染整理,2001(6):42-44.

[20] 赵小平,王建坤,王储,等. 棉纤维碱处理后的微观特征和染色性能[J]. 印染,2011,37(6):12-15.

[21] 丁小瑞,杨建忠,沈兰萍. 染色棉与本色棉纤维性能的对比如分析[J]. 西安工程大学学报,2010,24(4):421-424.

[22] 蔺焘,郭文静,方露,等. 3 种方法计算棉秆纤维素结晶度的比较分析[J]. 东北林业大学学报,2013,41(2):89-92.

[23] 姚穆. 纺织材料学[M]. 北京:中国纺织出版社,2009:56.

Analysis of the deterioration of two cotton fabrics from Europe and America in the early 20th century

ZHU Chanjuan¹, WU Ziyang¹, ZHAO Feng², ZHANG Guowei², HU Yulan¹

(1. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Key Scientific Research Base of Textile Conservation, State Administration for Culture Heritage, China National Silk Museum, Hangzhou 310002, China)

Abstract: The European and American fashion collections which date from the late 18th century to the 20th century (approximately 300 years) in China National Silk Museum are all-encompassing, including large quantities of dyed cotton fabrics. Although the preservation environment is similar, the preservation states of the cultural relics are different. As the deterioration state is difficult to be identified by human eyes, it is necessary to determine the fibers with the help of modern techniques. Next, the corresponding protection measures would be taken according to various degradation degrees. Two pieces of dyed cotton fabrics which are cultural relics were taken for examples. the cross-section and longitudinal appearances of the fibers were observed by using optical microscopy and scanning electron microscopy. The single yarn strength and the thermal gravimetric property of the fiber were also measured. Besides, X-Ray diffraction was employed to analyze the fiber structure and calculate the fiber crystallinity. Based on the above results, we can draw the conclusion that the preservation condition of these dye cotton fabric samples are fairly good, though partial samples have been undergoing deterioration. They need to be protected.

Key words: deterioration analysis; cotton fabric; textile relics; TGA; XRD

(责任编辑: 廖乾生)

双亚苄基醌式噻吩染料对涤纶的染色性能研究

张丽¹, 江华¹, 崔志华¹, 陈维国¹, 安源¹, 孙岩峰²

(1. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018; 2. 浙江吉华集团股份有限公司, 杭州 311227)

摘要: 利用双亚苄基醌式噻吩结构具有高摩尔消光系数的特点, 研制双亚苄基醌式噻吩染料 **D1**, 探讨其光谱吸收特性、分散性能及对涤纶的染色性能等。确定染料 **D1** 与分散剂 NNO 的质量比为 1:2, 研磨 24 h 后染料粒径为 260 nm, 达到染色要求。采用高温高压染色法进一步研究染料 **D1** 对涤纶织物的染色性能, 结果表明: 染料用量为 1% owf 时, 染料 **D1** 的上染率为 64%, 染色织物的色深值(K/S)为 9.0。与常规偶氮类染料相比, 染料 **D1** 的上染速率更慢, 需要的温度更高。热力学研究表明, 染料 **D1** 对涤纶纤维的吸附类型属于 Nernst 型吸附。染料 **D1** 的耐摩擦色牢度高于 4 级; 耐皂洗和耐升华色牢度的变色牢度高于 4 级, 沾色牢度在 3 级以上; 耐日晒色牢度则偏低。

关键词: 双亚苄基醌式噻吩结构; 染料; 分散; 涤纶; 染色性能

中图分类号: TS190.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0139-06

0 引言

杂环类分散染料由于具有色光鲜艳、发色强度高、染色性能良好等优点, 已成为当前分散染料领域的研究热点之一^[1]。大部分杂环类小分子本身不具颜色, 通常需要借助偶合反应使其成为偶氮杂环类化合物, 或者通过并环方式拓展其共轭体系, 使其具备所需颜色才能作为染料化合物^[2-3]。近年来, 在染料分子结构设计方面, 噻吩等含硫杂环显示出众多优越性能而越来越受到重视。Almousawi 等^[4]报道一系列噻吩并苯并吡喃类偶氮分散染料, 色谱齐全、色牢度高; Qian 等^[5]报道含噻吩结构的双杂环偶氮分散染料, 并发现该类染料对不同种类织物的变色现象。而基于噻吩衍生物为母体的非偶氮类染料的研究则较少报道。

醌式噻吩染料在光电材料领域受到广泛研究, 具有众多不同于常规噻吩染料的特殊性质^[6-7], 譬如, 高度分子平面性与骨架刚性, 在可见光区域的超强吸光能力^[8-9]等, 但目前尚未见醌式噻吩结构在纺织品染料领域应用的报道。

双亚苄基醌式噻吩染料 **D1** 是一类新型醌式噻吩染料, 染料 **D1** 的摩尔消光系数可达到 $7.33 \times 10^4 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})^{[10]}$ 。理论上, 只要染料能够以单分子形式进入纤维内部, 并且染料与纤维具有良好的亲和力(溶解度参数), 染料对纤维就具有可染性^[11]。染料 **D1** 具有中等分子量(410), 其溶解度参数值为 $24.8 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$, 接近涤纶纤维的溶解度参数值 $(21.7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5})^{[12]}$ 。因此, 该类染料上染纤维具有理论上的可行性。本文将双亚苄基醌式噻吩染料 **D1** 作为分散染料, 用于对涤纶纤维的染色, 探究该染料在水介质中的分散性及在高温高压条件下的染色性能, 以期揭示醌式染料平面性结构特征与染色性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验药材及仪器

实验材料: 188T 75D×75D 涤纶织物(嘉兴耀翔纺织有限公司)。

实验药品: 9-苄酮、2,5-二溴噻吩、氯化亚锡、正丁基锂、四氢呋喃、二氯甲烷、净洗剂 209、保险粉、

收稿日期: 2017-09-04 网络出版日期: 2017-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(51763176); 浙江省自然科学基金项目(LY16B060006)

作者简介: 张丽(1992-), 女, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事精细化学品方面的研究。

通信作者: 江华, E-mail: jh@zstu.edu.cn

分散剂 NNO、分散蓝 UNSE(浙江龙盛公司),以上试剂均为市售分析纯。

实验仪器:FTNMR Digital 核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司)、UV-2600 紫外分光光度计(日本岛津公司)、Zetasizer Nano S 纳米粒度及分子量分析仪(英国马尔文仪器有限公司)、DYE-24 可调向式打色机(上海千立自动化设备有限公司)、SF600X 测色配色仪(美国 Datacolor 公司)、Y571L 染色摩擦色牢度仪(莱州常电子仪器有限公司)、YG611M 日晒气候色牢度仪(温州方圆仪器有限公司)、熨烫升华色牢度试验仪 YG605D(温州市大荣纺织仪器有限公司)、SW-241 耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 染料 D1 的合成

在氮气保护、 $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,向含有 2,5-二溴噻吩(1.62 g, 5 mmol)的四氢呋喃(30 mL)溶液中逐滴加入正丁基锂(6.875 mL, 11 mmol)的正己烷溶液,

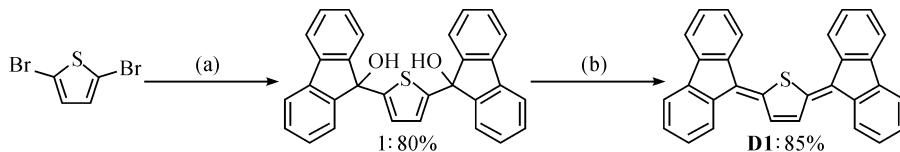


图1 染料 D1 的合成路线

1.3 染料 D1 的紫外-可见光谱吸收曲线及在丙酮中的标准工作曲线制定

准确称取 50 mg 提纯后的染料 D1, 分别用 DMF、丙酮和甲苯溶液将其定容至 250 mL 作母液待用, 然后取母液逐层稀释等梯度浓度。选取同一梯度浓度, 采用紫外-可见分光光度计测定三种溶液下 D1 的紫外-可见吸收光谱, 得到三条吸收光谱曲线。再采用紫外-可见分光光度计测定 D1 在不同浓度梯度丙酮溶液中的紫外-可见吸收光谱, 记录 D1 在最大吸收波长处的吸光度值, 作吸光度值与溶液浓度的关系曲线, 进行线性回归, 则拟合后曲线即为染料 D1 的标准工作曲线^[13]。

1.4 分散性能测试方法

为提高研磨效果, 本文选取, 较细的粒径为 0.2 mm 的锆珠, 将水、染料、分散剂和研磨介质, 按一定比例混合后, 加入到实验室微型研磨机中采用一定转速进行研磨, 每隔 1 h 取样 0.2 mL, 稀释 10 倍, 静置 15 min, 取上层液, 采用纳米粒度分析仪测定染料颗粒的平均粒径, 具体方法参考文献^[14]。

1.5 染色方法

分散染料染色工艺: 分散染料, $x\%$ owf; 分散剂 NNO 1 g/L; pH 值 4~5(醋酸); 染色温度, $130\text{ }^{\circ}\text{C}$;

保持低温反应 30 min 后, 加入 9-苄酮(1.982 g, 11 mmol), 随后自然升温至室温, 并搅拌 6 h。反应结束, 加水淬灭, 用二氯甲烷萃取, 合并有机相并用饱和食盐水洗涤, 以无水硫酸镁干燥后过滤, 旋转蒸发除去有机溶剂, 残留物经硅胶柱色谱分离(洗脱剂为石油醚/乙酸乙酯体积比 4:1)后得到中间体 1(白色固体, 1.75 g, 收率为 80%)。

将上述中间体 1 溶于氯仿溶液(50 mL)中, 加入二氯化锡(3.7 g), 室温搅拌过夜。反应结束后将有机溶剂旋干, 所得固体用四氢呋喃溶解, 并用硅藻土过滤, 滤液旋干, 再用乙醇清洗, 得到最终产物 D1(墨绿色固体, 1.35 g, 收率为 85%), 合成路线见图 1。表征如下: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.34~7.51(m, 8H), 7.76~7.79(m, 4H), 8.01~8.03(m, 2H), 8.22~8.44(m, 4H); ESI-MS m/z calc. $[\text{M}+\text{H}]^+$: 411.12, found: 411.23; Anal calc: C 87.77; H 4.42; S 7.81, found: C 86.48; H 4.42; S 7.78。

浴比 1:50。 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 入染, 以 $1\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 速度升温至 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 60 min 后降温至 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; 取出试样后水洗, 还原清洗, 水洗, 烘干。具体方法参考文献^[15]。

还原清洗工艺: NaOH 2 g/L; 保险粉 2 g/L; 浴比 1:30, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 5 min。

1.6 染色性能测试方法

1.6.1 上染率测试

根据残液法测定上染率, 分别将染色前及染色后(包括还原清洗)染液稀释一定的体积, 并采用紫外-可见分光光度计测定其在最大吸收波长处的吸光度值, 上染率计算公式如下:

$$W/\% = 1 - \frac{A_i}{A_o} \times 100 \quad (1)$$

式中: W 为上染率, %; A_o 为染液染前稀释的吸光度; A_i 为染液染后稀释的吸光度。

1.6.2 表面深度 K/S 测试

采用 Datacolor 600 计算机测色配色仪在 D_{65} 光源和 10° 视角下测定染色织物在不同波长(400~700 nm)下的反射率曲线, 记录最大吸收波长处的 K/S 值, 每个试样测量 3 次取平均值。按照 Kubelka-Munk 理论, 计算公式如下:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

式中: K 为吸收系数; S 为散射系数; R 为样品的光谱反射率。

1.6.3 上染速率曲线

配制多份染料浓度相同(1% owf)的染液,浴比为1:50,织物重0.5 g,设置30℃始染,以1℃/min升温至130℃并保温60 min,对涤纶织物进行染色。测定不同时间段的上染百分率。以上染百分率为纵坐标,时间为横坐标,绘制上染速率曲线。

1.6.4 吸附等温线测试

配制不同染料浓度(% owf)的染液,设置30℃始染,浴比1:1000,织物重0.2 g, pH4~5,升温至130℃,达到染色平衡保温150 min。染色结束后,织物用少量DMF进行多次剥色,直至织物呈白色,最后将所有剥色液定容至50 mL容量瓶中,用紫外-可见分光光度计测其最大吸收波长下的吸光度,根据朗伯-比尔定律可计算出纤维上的染料量,从而得到纤维上的染料浓度 $[D]_f$;染色后残液经过测其吸光度可得到染液中的染料浓度 $[D]_s$ 。以 $[D]_f$ 为纵坐标, $[D]_s$ 为横坐标,绘制染料D1的吸附等温曲线。

1.6.5 色牢度测试

耐洗色牢度:参照GB/T 3921—2008《纺织品色牢度试验 耐皂洗牢度》测试方法;耐摩擦牢度:参照GB/T 3920—2008《纺织品色牢度试验 耐摩擦牢度》测试方法;耐日晒牢度:参照GB/T 8427—2008《纺织品色牢度试验 耐日晒牢度》测试方法;耐升华牢度:参照GB/T 6152—1997《纺织品色牢度试验 耐升华牢度》测试方法。

2 结果与讨论

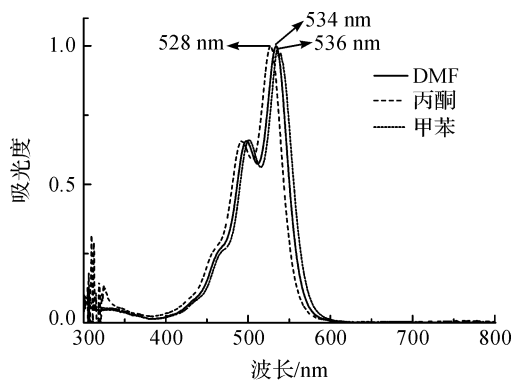
2.1 染料D1的光谱吸收特性

将染料D1溶解在DMF、丙酮和甲苯中,获得颜色鲜艳的红色溶液,测试其紫外-可见吸收光谱如图2所示,染料D1在DMF、丙酮和甲苯溶液中的吸收峰均位于450~600 nm,最大吸收波长稍有差异,分别为534、528 nm和536 nm。这种差异可能是由于不同极性溶剂的溶剂化效应造成的。染料D1在丙酮溶液中最大吸收波长下的吸光度与浓度呈线性关系,经拟合相关系数达到0.99924,符合Lambert-Beer定律。其标准工作曲线方程为:

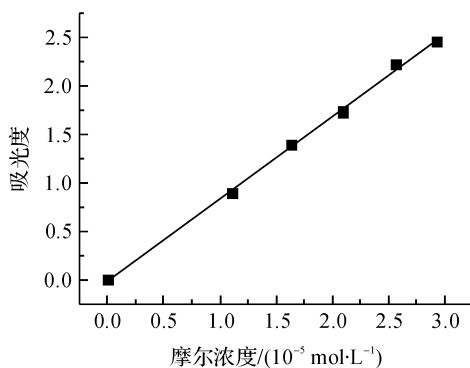
$$y = 0.85273x - 0.01999 \quad (3)$$

式中: y 为吸光度; x 为染料浓度, 10^{-5} mol/L。

根据标准工作曲线得到染料D1在丙酮溶液中的摩尔消光系数为85273 L/(mol·cm),表明染料D1在单分子状态时具有较强的光谱吸收能力。



(a) D1在DMF、丙酮和甲苯中的吸收曲线



(b) 染料D1在丙酮中的工作曲线

图2 染料D1的紫外-可见光谱和标准工作曲线

2.2 染料D1的分散性能

本文采用NNO作为分散剂,考察分散剂用量及研磨时间对分散体系中染料粒径的影响,结果如图3所示。在研磨初期,体系中存在众多较大的染料颗粒,其分散所需能量较小,此时粒径随研磨时间增加而急剧减小;随着染料大颗粒的减少,染料颗粒的分散过程和分子的聚集过程逐渐趋于平衡,染料颗粒的粒径趋于定值。研磨24 h后,染料/分散剂用量比为1:1、1:2和1:4的染料平均粒径分别为318、260和248 nm,从对应的PDI分布图看出染料粒径集中分布在300~500 nm,对应测得的PDI值分别为0.446、0.283和0.263,说明分散液体系随着平均粒径的降低,分散均匀性也得到提高,也表明分散剂用量增加有利于降低染料粒径^[16]。这是因为染料D1的分子平面性极好,易发生聚集。当分散剂用量较小时,分散剂不足以对染料表面进行完全包覆并形成稳定双电层结构,因此裸露的染料表面易发生相互吸引造成团聚现象,影响研磨效果^[17]。同时发现,当染料/分散剂用量比为1:1时,分散体系在静置存放1 d后即会有明显沉淀出现。而当染料/分散剂用量比为1:4时,虽然大大增加了与染料的接触面积,有助于溶解更多染料提高分散性,但消耗大量的分散剂。而当染料/分散剂用

量比为 1:2 时,所得分散体系具有较好的分散性以及适当的稳定性,能够满足对涤纶织物的染色要求^[18]。

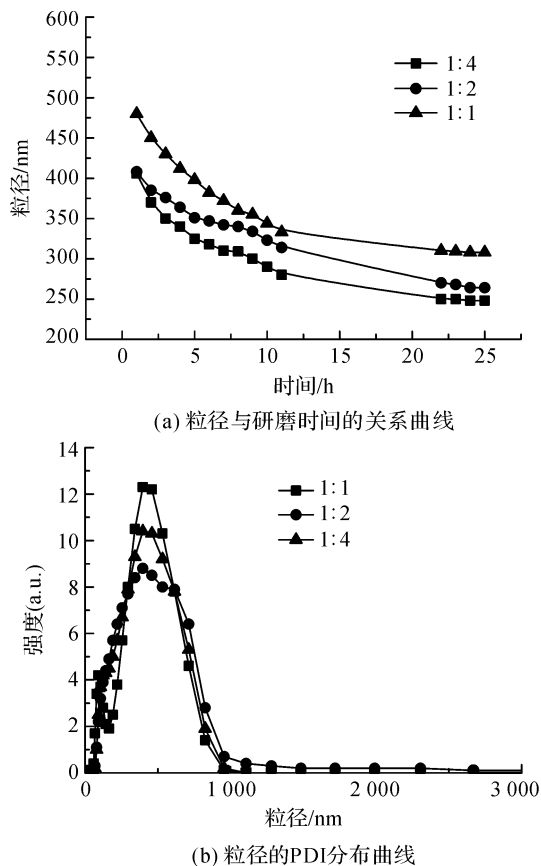


图3 染料 **D1** 粒径随时间变化图和研磨 24 h 后的粒径 PDI 分布图

2.3 染浴 pH 值对染料 **D1** 上染的影响

分散染料的染色通常需要适宜的 pH 缓冲环境,以保证染色织物的色泽、提升性和色牢度^[19]。为了探究染料 **D1** 在不同 pH 染液中的稳定性及其对上染的影响,测试不同染浴中的 pH 值(3.5~6.0)时染料 **D1** 的上染率以及对应的 K/S 曲线,结果如图 4 所示。上染率随 pH 值变化波动较小,pH 值为 4~5 时的上染率略高;染色织物的 K/S 曲线也几乎不随 pH 变化而变化,表明染料 **D1** 具有很好的结构稳定性,pH 的变化对染色布样的色光影响较小。当染浴 pH 值为 4~5 时,染料 **D1** 的上染率为 63%~65%,此时染色织物的 K/S 值达到 13.5,因此染浴 pH 值也符合常规分散染料染色时 pH 值范围。

2.4 染料 **D1** 的上染速率曲线

采用高温高压染色工艺对涤纶染色,控制上染时间和升温速率,测定染料 **D1** 在不同时间段上染涤纶的上染百分率,绘制染料 **D1** 的上染速率曲线如图 5 所示。以选取一只偶氮类商品染料分散蓝

UNSE 与染料 **D1** 做对比,染料 **D1** 的上染速率明显慢于分散蓝 UNSE,染料 **D1** 直到 130 °C 时才能达到染色平衡,分散蓝 UNSE 在 120 °C 时即已达到染色平衡。2 种染料上染速率的差异可能是由于酞式噻吩染料相互之间存在着非常大的相互作用力,染色过程中需要更多的能量来产生单分子染料^[20],而上染纤维。因此,酞式噻吩染料染色应当需要更高的温度,同时还应当严格控制升温速率。另外,在该染色条件下,染料 **D1** 的平衡上染率只有 64%,尚不及分散蓝 UNSE(92%)。染色平衡时染料 **D1** 的染色织物 K/S 值为 9.0。

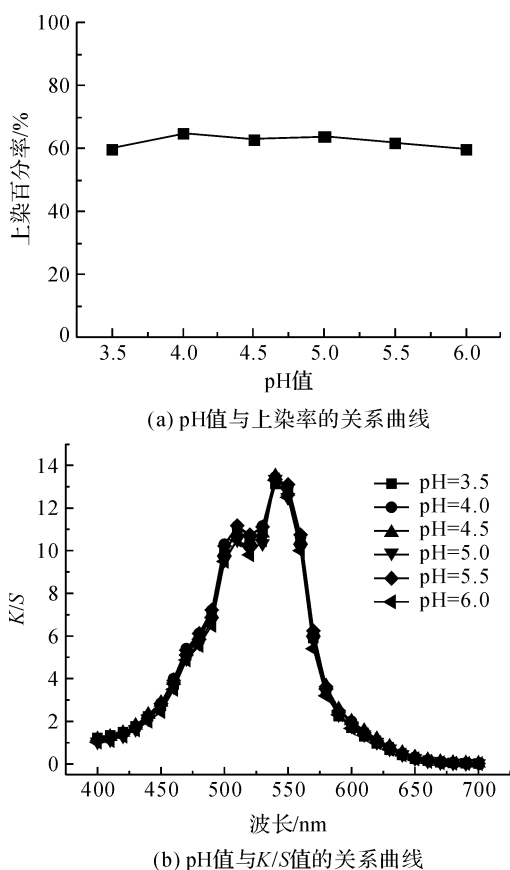


图4 pH 值对染料 **D1** 上染涤纶的影响

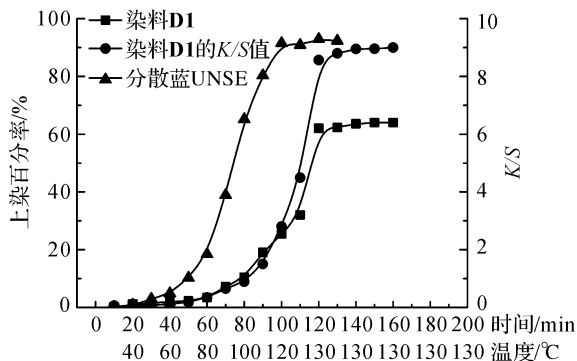


图5 染料 **D1** 和分散蓝 UNSE 的上染速率曲线

2.5 染料 D1 上染涤纶的吸附等温线

吸附等温线表示上染达到平衡时纤维上染料浓度和染液中染料浓度的关系,反映染料与纤维之间的相互作用,对于测定染料对涤纶纤维上染特性有着重要意义^[20]。非离子型染料如分散染料上染聚酯纤维、聚酰胺纤维及聚丙烯腈纤维时,基本符合 Nernst 型吸附等温模式。Nernst 方程如下所示:

$$\frac{[D]_f}{[D]_s} = K \quad (4)$$

式中: $[D]_f$ 为染色平衡时纤维上染料的浓度, mg/g; $[D]_s$ 为染色平衡时染液中染料的浓度, mol/L; K 为 Nernst 吸附等温系数。

一般把分散染料对纤维的上染作为染料溶解在固体纤维的无定形区看待^[20],则染料与纤维之间的亲和力对于上染性能有重要的影响。染料对纤维的染色亲和力为:

$$\Delta\mu^0 = RT \ln \frac{[D]_f}{[D]_s} = RT \ln K \quad (5)$$

式中: $\Delta\mu^0$ 为标准化学位, kJ/mol; R 为气体常数, J/(K · mol); T 为绝对温度, K。

根据染料 D1 在涤纶纤维上达到平衡时,染料在纤维和溶液中的量,制作染料 D1 对涤纶上染的吸附等温线,如图 6 所示。当染色达到平衡时,涤纶纤维上的染料浓度与染液中的染料浓度呈现良好的线性关系,相关系数为 0.994,线性方程如下所示:

$$y = 0.25253x + 0.85303 \quad (6)$$

式中: y 为涤纶纤维上的染料浓度, mg/g; x 为染液中染料的浓度, 10^{-3} mol/L。

由此可知,染料 D1 在涤纶纤维上的吸附属于 Nernst 吸附,说明染料 D1 是以范德华力、氢键作用与涤纶纤维发生吸附,进而遵循自由体积模型,扩散到纤维内部。并且由吸附等温线的分配系数通过式(5)计算得到染料 D1 的标准亲和力为 18.5 kJ/mol。

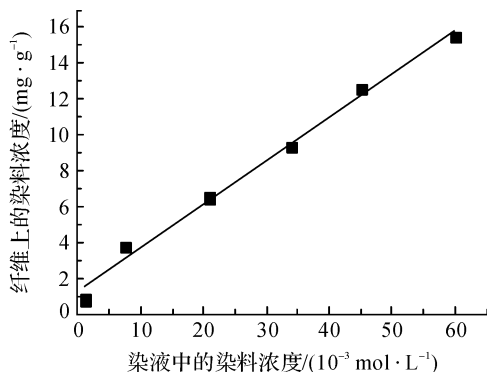


图 6 染料 D1 上染涤纶的吸附等温线

2.6 染色织物的色牢度

染料 D1 对涤纶织物染色的各项色牢度测试结果如表 1 所示。染料 D1 的耐皂洗色牢度和耐升华色牢度中变色牢度均能达到 4~5 级,干湿摩擦色牢度均在 4 级以上,表明绝大多数染料均难以从纤维内部迁移出来。这可能是由于染料之间的相互作用力较强,单分子染料在纤维内部重新发生了聚集,阻碍了染料的迁移,从而有利于色牢度的提升^[21]。然而仍然不可避免的有少量染料重新以单分子形式迁移出来,由于染料 D1 与涤纶纤维的亲和力较好,与棉的亲和力没有涤纶好,从而使得对涤沾色和变色牢度比对棉稍差。染料 D1 的耐日晒牢度只有 2 级,可能是因为染料 D1 分子结构上电子云密度较大,在涤纶纤维上容易发生光氧化反应^[22]所致。

表 1 染料 D1 染色涤纶织物的色牢度

染料	耐皂洗牢度			耐摩擦牢度		耐升华牢度			耐日晒牢度
	变色	沾色		干摩擦	湿摩擦	变色	沾色		
		涤	棉				涤	棉	
D1	4~5	3	4~5	4~5	4	4~5	3~4	4	2

3 结 论

本文合成一只具有高摩尔消光系数的双亚苄基醌式噻吩染料 D1,表征其光谱吸收特性,优化其在水介质中的分散性能,并评估其对涤纶织物的染色性能,研究结果可为进一步设计基于醌式杂环结构的高发色染料提供有益的参考价值。具体研究结果如下:

a) 染料 D1 在可见光 450~600 nm 区域有较强吸收,测得在丙酮中的摩尔消光系数为 85273 L/(mol · cm)。

b) 采用分散剂 NNO 对染料 D1 进行研磨,确定染料与分散剂 NNO 质量比为 1:2,研磨 24 h 后染料粒径为 260 nm,制得满足染色要求的分散液。

c) 采用高温高压染色法将染料 D1 上染涤纶织物,染料用量为 1 %owf 时,上染率达到 64%, K/S 值为 9.0;吸附等温线证明染料 D1 对于涤纶纤维的吸附属于 Nernst 型吸附,主要以范德华力、氢键作用上染涤纶纤维。与分散 UNSE 相比,再结合二者上染速率曲线,染料 D1 强烈的分子间相互作用力使其对涤纶纤维上染速率更慢,需要更高的温度。

d) 染色后涤纶织物耐皂洗、耐摩擦和耐升华变色牢度均在 4 级以上,由于染料对涤亲和力较好,所以对棉沾色牢度低一级,耐日晒牢度稍差。

参考文献:

- [1] 梁秋雯,徐弋凯,邹盼盼,等.近10年有关分散染料研究的一些进展[J].染料与染色,2014(5):13-20.
- [2] 余童魁,管雪明,商丽娟,等.吡啶酮类双偶氮分散染料的制备及性能研究[J].染料与染色,2015(4):5-9.
- [3] 罗彤,智双,李海玉,等.苯并二呋喃酮类分散染料的合成及近期发展[J].染料与染色,2001,38(3):15-18.
- [4] Almousawi S M, Elapasery M A. Synthesis of some monoazo disperse dyes derived from aminothienochromene[J]. Molecules, 2013, 18(8): 8837-8844.
- [5] Qian H F, Zhao X L, Dai Y, et al. Visualized fabric discoloration of bi-heterocyclic hydrazone dyes[J]. Dyes & Pigments, 2017, 143: 223-231.
- [6] Burrezo P M, Zafra J L, Navarrete T L, et al. Quinoidal/aromatic transformations in π -conjugated oligomers: vibrational raman studies on the limits of rupture for π -bonds[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 120(9): 2250-2259.
- [7] Casado J, Rocio P O, Juan T, et al. Quinoidal oligothiophenes: new properties behind an unconventional electronic structure [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 43(45): 5672-5686.
- [8] Colella L, Brambilla L, Nardone V, et al. Outside rules inside: the role of electron-active substituents in thiophene-based heterophenanthrenes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(16): 10426-10437.
- [9] Jiang H, Oniwa K, Xu Z, et al. Synthesis and properties of dicyanomethylene-encapped thienopyrrole-based quinoidal S, N-heteroacenes[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2017, 90(7): 789-797.
- [10] Kawata S, Pu Y J, Satio A, et al. Singlet fission of non-polycyclic aromatic molecules in organic photovoltaics [J]. Advanced Materials, 2016, 28(8): 1585-1590.
- [11] 王江波,张兆谈,罗敏亚,等.分散染料上染涤纶的研究[J].染整技术,2014,36(1):22-23.
- [12] Karst D, Yang Y Q. Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide [J]. Applied Polymer Science, 2005, 96(2): 416-422.
- [13] 孟娇,崔志华,陈维国,等.可碱洗羧酸异丙酯分散染料 AC-1 的合成及应用[J].浙江理工大学学报,2017, 37(2): 159-164.
- [14] 赵涛.染整工艺学教程:第二分册[M].北京:中国纺织出版社,2005:36-39.
- [15] 沈羽.节能型偶氮类分散染料的工艺研究[D].上海:华东理工大学,2012:58-62.
- [16] 张署光,房宽竣,付少海,等.分散染料的超细化及其染色性能研究[J].印染,2007,33(3):8-9.
- [17] 庄占兴,路福绥,郭雯婷,等.分散剂萘磺酸盐甲醛缩合物对氟铃脲悬浮剂流变性的影响[J].农药学报, 2017, 19(1): 100-106.
- [18] 晓琴,章杰.我国分散染料发展趋势[J].印染,2006, 32(10): 44-48.
- [19] 刘昌龄.染浴 pH 在获得用分散染料对聚酯一次正确染色中的重要性[J].印染译丛,2000(1):15-18.
- [20] 赵涛.染整工艺与原理:下册[M].北京:中国纺织出版社,2009:27-31.
- [21] Zhan Y, Zhao X, Wang W, et al. Synthesis of phthalimide disperse dyes and study on the interaction energy[J]. Dyes and Pigment, 2017, 146: 240-250.
- [22] 徐兰,黄丽萍,陈景文,等.蒽醌化合物的光解动力学及定量结构-性质关系[J].环境化学,2007, 26(3): 294-297.

Dyeing property of difluorenylidene quinoidal thiophene on polyester

ZHANG Li¹, JIANG Hua¹, CUI Zhihua¹, CHEN Weiguo¹, AN Yuan¹, SUN Yanfeng²

(1. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Jihua Group Co., Ltd., Hangzhou 311227, China)

Abstract: Difluorenylidene quinoidal thiophene dye **D1** was synthesized by utilizing high molar coefficient feature of difluorenylidene quinoidal thiophene structure. In this paper, the spectral absorption characteristics, dispersibility and dyeing properties of polyester were studied. When the mass ratio of dye **D1** to dispersant NNO was 1 : 2, and after grinding for 24 h, the dye size was 260 nm, the dyeing requirements were met. The high pressure dyeing method was employed to further study the dyeing property of Dye **D1** on polyester fabric. The results show that when dosage of the dye was 1% owf, the dye uptake of Dye **D1** was 64% and the K/S value of dyeing fabric was 9.0. Compared with conventional azo dyes, Dye **D1** had a slower dyeing rate and needed higher temperature. The thermodynamic study shows that the adsorption isotherm of Dye **D1** on polyester fiber was convinced to be Nernst type. The color fastness to rubbing of Dye **D1** was higher than Grade 4; color change fastness to soaping and sublimation was higher than Grade 4 and staining fastness was above Grade 3; light fastness was relatively low.

Key words: difluorenylidene quinoidal thiophene structure; dye; dispersion; polyester; dyeing property

(责任编辑:廖乾生)

活性碳纤维负载喹啉铁活化 PMS 氧化染料的研究

柏青海¹, 苏健², 解忍杰¹, 柳秀丹¹, 姚玉元¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 通标标准技术服务有限公司, 杭州 310018)

摘要:以活性碳纤维(Activated carbon fibers, ACFs)为催化载体,制备出负载喹啉铁(8-hydroxyquinoline iron, QuFe)的催化材料 QuFe@ACFs。采用活性艳红 195(RR 195)染料为探针化合物,以过一硫酸氢盐(Peroxymonosulfate, PMS)为氧化剂进行催化氧化实验,探究 QuFe@ACFs 在不同因素对催化活性的影响。实验结果表明:QuFe 负载到活性碳纤维上,极大地提高其催化活性;在 PMS 存在时,QuFe@ACFs 具有良好的持续催化性能;当 PMS 用量为 0.5 mmol/L 时,QuFe@ACFs/PMS 体系的催化活性增加,但是当 PMS 用量低于或者高于 0.5 mmol/L 时,QuFe@ACFs/PMS 催化活性降低;随着反应温度的升高,对染料 RR 195 去除效率加快。利用醇类捕获技术检测到 QuFe@ACFs/PMS 体系中的活性氧种是羟自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),并推测可能的催化氧化反应机理。QuFe@ACFs 合成方法简单、实用性强,拓宽传统芬顿催化剂活化 PMS 的 pH 使用范围,解决传统铁离子活化 PMS 技术中存在的二次污染问题。

关键词: 8-羟基喹啉铁;活性碳纤维;PMS 活化

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0145-07

0 引言

近十多年来,在处理难降解有机废水领域中,硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)受到越来越多的关注^[1-2]。与传统的高级氧化技术中产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$, $E^0 = +1.8 \sim +2.7 \text{ V/NHE}$)相比,硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E^0 = +2.5 \sim +3.1 \text{ V/NHE}$)具有更高的氧化能力,能以近似于扩散的速度与大多数的有机物发生氧化反应,并且 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 可以通过各种方式活化过一硫酸氢盐而产生^[3]。过硫酸氢盐(Peroxymonosulfate, PMS)在常温下一般是固体,易于储存和运输,在环境中相对比较稳定,水溶性好,且其氧化还原电位(1.82 V)比 H_2O_2 (1.776 V)高,因此 PMS 在处理难降解有机废水领域中越来越受重视。在未活化的情况下 PMS 对其他有机物的氧化能力是有限的,在活化的条件下, PMS 分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 或者是其他

强的活性种氧化能力,能快速氧化降解污染物^[4-6]。因此,寻找经济、高效且环境友好的 PMS 活化方式是当前研究的热点之一。目前研究较多的 PMS 活化方式有紫外光活化、过渡金属活化^[7-10]。紫外光活化是一种相对比较绿色的活化方式,能快速的活化 PMS 产生强的活性氧种 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[7],也可以跟其他活化方式联合来提高活化 PMS 的效率^[8],但是紫外光的加入不可避免地会增加降解成本^[9]。很多过渡金属,如钴、铁、锰、镍等都可活化 PMS 产生一些氧化性强的活性种,其中, Co^{2+} 对 PMS 催化效果最好^[7],但是 Co^{2+} /PMS 催化体系中存在钴离子无法回收利用,容易造成二次污染等缺点,且由于钴离子毒性大,若进入人体会严重危害人体健康^[10]。

铁是最常见的金属元素之一,由于其廉价、无毒且高效等特点而被广泛应用于各类催化反应^[10]。

收稿日期: 2016-08-19 网络出版日期: 2017-12-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51133006);浙江省公益技术研究项目(2016C31076)

作者简介: 柏青海(1990-),男,湖南道县人,硕士研究生,主要从事催化纤维方面的研究。

通信作者: 姚玉元, E-mail: yyy0571@126.com

近年来,铁离子也被广泛用于活化 PMS 催化氧化有机污染物^[10-11]。然而,活化 PMS 极易受环境中 pH 的影响,只能在酸性条件下进行,但当环境中的 pH 接近中性或者达到碱性时铁离子会和水中氢氧根发生水解反应而形成沉淀,致使催化剂活性降低甚至失去活性。此外,反应后溶液中残留有大量的铁离子淤泥,容易造成二次污染,这限制二价铁离子活化 PMS 的进一步发展。

与碳纤维和纤维素纤维等其他纤维相比,活性碳纤维(Activated carbon fibers, ACFs)具有比表面积大、孔径分布均匀的特点,而且 ACFs 为纤维结构,易于加工成型更具实用性,是喹啉铁(QuFe)非均相化的理想载体^[12]。本文选择以活性碳纤维为载体负载 8-羟基喹啉铁,制备负载型催化材料 QuFe@ACF,探究 QuFe@ACFs 活化 PMS 去除活性艳红 195(RR 195)的性能及影响因素,并且初步研究 QuFe@ACFs 催化反应的机理。

1 实验部分

1.1 实验与仪器

活性碳纤维(1600 m²/g,江苏苏通碳纤维有限公司);氢氧化钠(AR,上海麦克林生化有限公司);染料活性艳红 195(RR 195)(工业品,河北鸿泽县淄泽染料化工有限公司);5,5-二甲基-1-氧化吡咯啉(5,5-Dimethyl-1-pyrrolineN-oxide, DMPO)(AR,百灵威科技有限公司);六水合氯化铁和过一硫酸氢钾(KHSO₅·0.5KHSO₄·0.5K₂SO₄),均为 AR,由阿拉丁试剂有限公司(中国上海)提供;无水乙醇、异丙醇、甲醇,均为 AR,天津永大化学试剂有限公司提供;实验用水为自制去离子水。

场发射扫描电镜(JSM-5610LV,日本 JEOL 公司);原子吸收光谱仪(Sollar M6,美国热电(Thermo)公司);紫外可见光谱仪(Hitachi U-3010,日本 Hitachi 公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9038A,上海精宏实验设备有限公司);水浴恒温振荡器(DSHZ-300 A,江苏培英实验设备有限公司);pH 计(FE20-FiveEasy PlusTM,瑞士 Mettler Toledo 公司);磁力搅拌器(SH23-2,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)。

1.2 QuFe@ACFs 的制备

将 1.35 g FeCl₃·6H₂O 和 2.18 g 8-羟基喹啉(Qu)分别溶解在 50 mL 和 250 mL 无水乙醇中。将配好的溶解有 FeCl₃·6H₂O 的乙醇溶液逐滴加入到 Qu 溶液中,并不断搅拌,得到 QuFe(C₂₇H₁₈

FeN₃O₃)溶液;称取 5 g 活性碳纤维,将其浸没于 QuFe 溶液中静置吸附 24 h,再取出活性碳纤维,用无水乙醇、去离子水洗涤数次,置于 60 ℃干燥箱中烘干获得催化活性碳纤维(QuFe@ACFs)。

1.3 QuFe@ACFs 的表征

1.3.1 原子吸收光谱

本文采原子吸收光谱测定 QuFe@ACFs 中 Fe 的含量。

准确称量 0.5 g QuFe@ACFs 样品,置于 10 mL 浓硝酸溶液中,静置 24 h,取 1 mL 溶液转移至 25 mL 容量瓶中定容待测,用原子吸收光谱测试铁元素的含量。

1.3.2 场发射扫描电镜和能谱仪

将 ACFs 和 QuFe@ACFs 用导电胶粘在干净的硅片上,通过场发射扫描电镜观察它们的形貌,工作电压为 1 kV。EDS 能谱制样方法与扫描电镜相同。

1.4 催化性能测试

1.4.1 QuFe@ACFs 催化去除染料的性能测试

QuFe@ACFs 催化去除染料的性能测试如下,催化反应是在 40 mL 的试剂瓶中进行,向其中加入一定量的 RR 195(RR 195 的初始量为 56.75 mg/L)、催化剂和 PMS 等物质,在自然光条件下并采用恒温水浴振荡器控制反应温度,通过紫外-可见分光光度计测试 RR 195 在其特征峰 531 nm 处的吸光度的变化。在催化反应过程每隔 1 min 取样,然后测其吸光度。结合 Lambert-Bill 定律,溶液中的 RR 195 的剩余率(C/C₀)可以通过以下公式(1)^[13]得到:

$$C/C_0 = A/A_0 \quad (1)$$

其中:C₀为 RR 195 的初始浓度;C 为反应一定时间的 RR 195 浓度;A₀为 RR 195 初始吸光度,A 为反应一定时间的 RR 195 的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表面形貌表征

利用场发射扫描电镜观察到 ACFs 和 QuFe@ACFs 的表面形貌,结果如图 1 所示。图 1(a)中 ACFs 表面比较光滑,而图 1(b)中纤维表面变得粗糙,表面有许多不规则的小颗粒附着。ACFs 和 QuFe@ACFs 中元素分析结果如表 1 所示,QuFe@ACFs 的表面有 Fe 元素存在,这表明 QuFe 已经负载到 ACFs 上。采用原子吸收光谱法测定 QuFe@ACFs 中铁元素的负载量为 99.30 μmol/g。

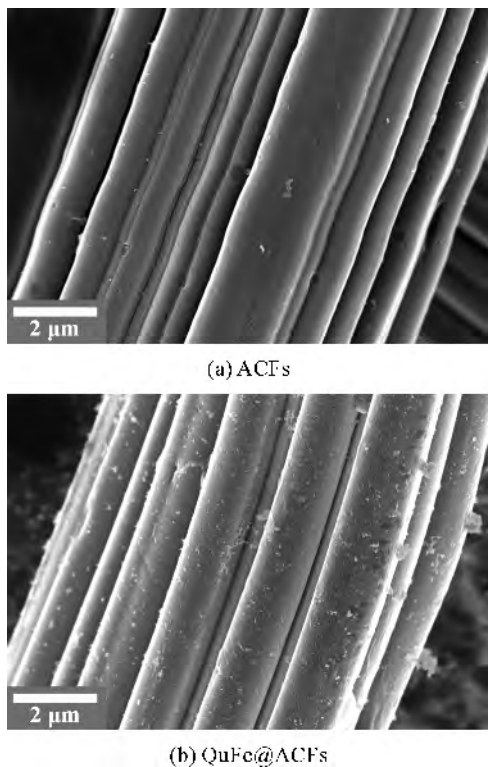


图 1 ACFs 和 QuFe@ACFs 的 FE-SEM 图像

表 1 ACFs 和 QuFe@ACFs 的 EDS 能谱数据表

物质	元素	重量百分比/%	原子百分比/%
ACFs	C	91.76	93.69
	O	8.24	6.31
QuFe@ACFs	C	83.18	89.00
	O	12.46	10.00
	Fe	4.36	1.00

2.2 QuFe@ACFs 对 RR 195 的催化性能

以 RR 195 为探针化合物,考察 QuFe@ACFs 的催化性能。在仅有 QuFe@ACFs 或者 ACFs 存在的条件下,30 min 内只有大约 10.2%和 8.9%的 RR 195 被去除(图 2),其原因可能是由于 ACFs 的吸附作用,将染料 RR 195 分子从水溶液转移到纤维上。而在仅有 PMS 存在时,30 min 内只有 7.4%的 RR 195 被去除(图 2),说明单独的 PMS 并不能去除 RR 195。当 PMS 和 ACFs 共同存在时,30 min 内 RR 195 的去除率为 11.1%,这表明单独的 ACFs 几乎不能活化 PMS 不能去除 RR 195(图 2)。当 QuFe 和 PMS 共同存在时,30 min 内染料 RR 195 的去除率达到 24.6%,表明 QuFe 在一定程度上能活化 PMS 去除染料 RR 195。而当 QuFe@ACFs 和 PMS 共同存在时,8 min 内 RR 195 的去除率高达 97.4%(图 2),表明 QuFe 负载到活性碳纤维上,其催化性能大大提高。其原因可能是 QuFe 负载到活性碳纤维上,相比均相 QuFe,通过活性碳纤维的

引入,大大提高 QuFe 的分散性,增强催化性能;ACFs 上的自由电子传递给 QuFe,从而加快了 QuFe^{III}到 QuFe^{II}的转化,进而提高铁催化循环速率,增强其催化活性^[13]。

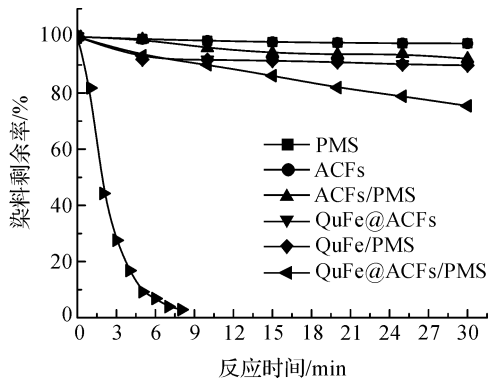


图 2 不同实验条件下 RR 195 的剩余率随时间的变化曲线

2.3 QuFe@ACFs 催化性能的影响因素分析

2.3.1 PMS 用量的影响

氧化剂 PMS 的用量对催化材料的催化性能有重要的影响^[12]。因此,本文考察 PMS 的用量从 0.05 mmol/L 到 5.0 mmol/L 对 QuFe@ACFs 催化性能的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中可知,PMS 用量从 0.05 mmol/L 增加到 0.5 mmol/L 的过程中,8 min 测定时间内 RR 195 的去除率逐渐增大,而当 PMS 的用量大于 0.5 mmol/L 时,随着 PMS 用量的增大,8 min 测定时间内 RR 195 的去除率逐渐减小,这是因为产生的 SO₄^{·-}会和 PMS 反应,消耗了部分 SO₄^{·-},导致体系的染料 RR 195 去除率降低。为进一步说明 PMS 用量对催化性能的影响,在图 3 的基础上,求得 QuFe@ACFs/PMS 体系在不同 PMS 用量下的反应速率,结果如图 4 所示。由图 4 可知,在 QuFe@ACFs/PMS 体系中,PMS 用量为 0.5 mmol/L 时去除 RR 195 反应速率达到最高,为 0.46847 min⁻¹。因此,在 QuFe@ACFs/PMS 体系中,选取氧化剂 PMS 用量为 0.5 mmol/L。

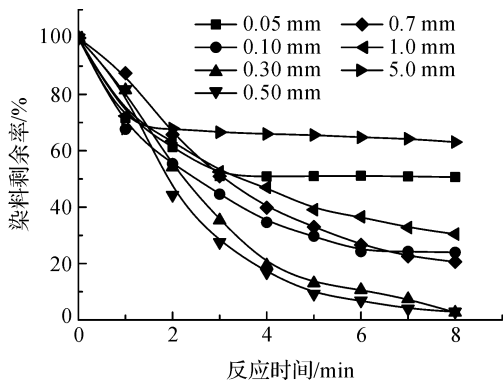


图 3 不同 PMS 用量下对 RR 195 的去除率

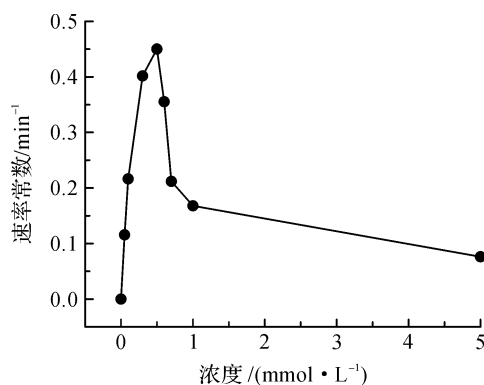


图4 不同PMS用量下对RR 195去除的速率

2.3.2 反应温度的影响

温度对催化剂的催化性能起着至关重要的作用^[14],本文进一步考察温度对QuFe@ACFs/PMS体系的影响,结果如图5所示。从图5可知,当温度为25℃时,RR 195在8 min测定时间内几乎被完全去除;当温度升高到为35℃时,RR 195在5 min内几乎被完全去除;当温度进一步升高到45℃时,RR 195在4 min内被完全去除;当温度达到55℃,RR 195能在3 min内被完全去除。实验结果表明,随着温度的升高,RR 195的去除速率加快。如图6所示,根据阿伦尼乌斯方程^[15](方程(2)),计算得到QuFe@ACFs/PMS体系的催化反应活化能为32.5 kJ/mol。

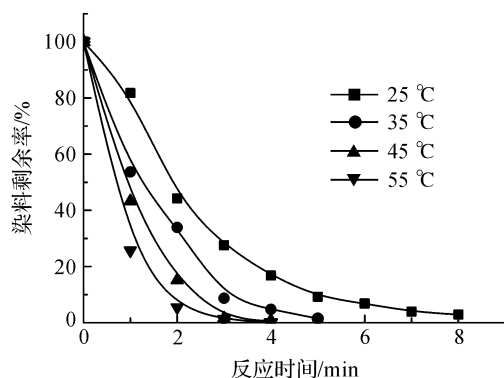


图5 温度对QuFe@ACFs催化去除RR 195的影响

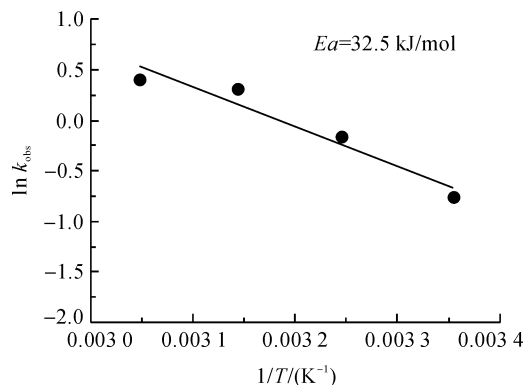
图6 QuFe@ACFs/PMS体系在不同温度下
 $\ln k_{\text{obs}}$ 随 $1/T$ 的变化

表2是不同催化体系的活化能,与表2中各金属和非金属催化体系^[16-20]相比,QuFe@ACFs/PMS体系活化能更低,表明QuFe@ACFs/PMS体系可以在相对更低的温度下进行。

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

其中: E_a 是反应活化能; R 是通用气体常数; T 是反应温度; A 是指前因子。

表2 不同体系的活化能

催化剂	有机物	活化能/(kJ · mol ⁻¹)	参考文献
Co ₃ O ₄	Phenol	66.20	[16]
CoFe ₂ O ₄ /TNTs	Rhodamine B	70.56	[17]
Mn ₃ O ₄ /rGO	Orange II	49.50	[18]
NG(N-rGO)	Phenol	96.65	[29]
Co ²⁺	Biphenol A	52.10	[20]
QuFe@ACFs	RR 195	32.50	本实验

2.4 QuFe@ACFs对RR 195的催化性能分析

2.4.1 QuFe@ACFs的持续催化性能

在工业用中,催化剂的持续催化性也是衡量一个催化剂重要的指标^[15]。因此,本文设计以下实验来考察QuFe@ACFs的持续催化性能。在每次反应结束后向反应体系中加入一定量的RR 195和PMS,使其与初始的RR 195和PMS浓度相同,依次重复8次。QuFe@ACFs持续催化去除RR 195的效果如图7所示,由图可知,QuFe@ACFs在7次循环后对染料RR 195去除率仍能达到80%以上,这表明在PMS存在的条件下QuFe@ACFs具有稳定的持续催化性能。

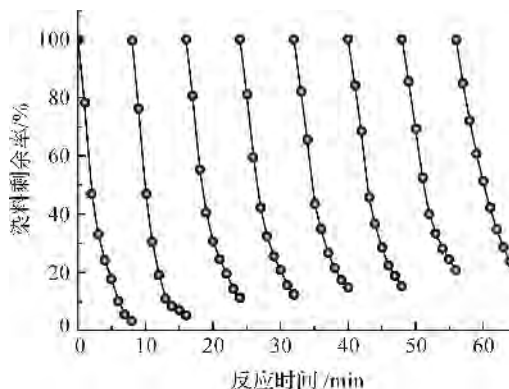


图7 QuFe@ACFs活化PMS去除RR195持续催化性能

2.4.2 QuFe@ACFs的原位再生性能

QuFe@ACFs在吸附染料RR 195到达饱和状态后再加入PMS的原位再生性能,结果如图8所示。由图8可知,在只加QuFe@ACFs时,10 min后RR 195的去除率远低于5%,随着时间的增加,RR 195去除率基本保持不变,这说明QuFe@ACFs

对 RR 195 的吸附能力已经到达饱和状态。因此,在 QuFe@ACFs 吸附 RR195 10 min 时加入一定量的 PMS,溶液中 RR 195 的浓度快速降低,18 min 后 RR 195 的去除率高达 99% 以上。上述结果表明在有 PMS 的情况下,QuFe@ACFs 能将吸附在纤维上的 RR 195 有效地催化氧化,并且将其几乎彻底去除,因此 QuFe@ACFs 具有良好的原位再生能力。

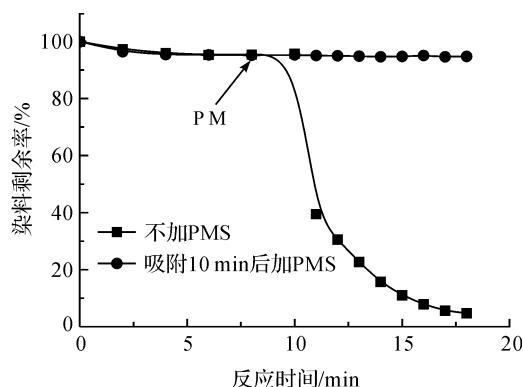


图8 加入 PMS 前后 RR 195 随时间的浓度变化

2.5 QuFe@ACFs/PMS 去除染料机理研究

为探究 QuFe@ACFs/PMS 体系去除 RR 195 的机理,本文选择甲醇(MA)和异丙醇(IPA)两种自由基捕获剂。IPA 是一种良好的 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,而相比 IPA,MA 能同时捕获 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [21-22]。图 9 为 IPA 对 QuFe@ACFs/PMS 体系的影响,当 IPA 加入到催化反应中,催化反应受到明显的抑制,并且随着 IPA 浓度的升高,抑制效果越明显,这表明 QuFe@ACFs/PMS 体系在催化去除 RR 195 的反应中可能产生 $\cdot\text{OH}$ 。MA 对 QuFe@ACFs/PMS 体系的影响,结果如图 10 所示。当该体系中加入 MA 后,相同浓度下,加入 MA 比加入 IPA 更能抑制催化反应的进行。由此可见,QuFe@ACFs/PMS 体系在催化去除 RR 195 的反应过程中也产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。上述结果表明,QuFe@ACFs/PMS 体系产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

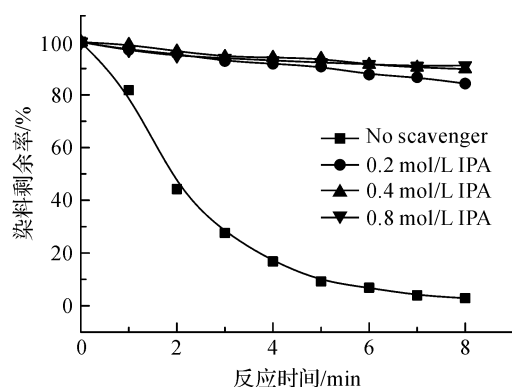


图9 异丙醇对去除 RR 195 的影响

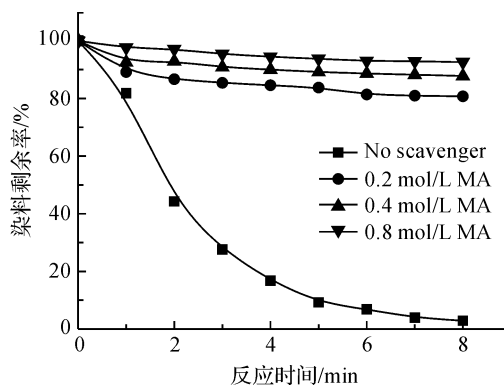


图10 甲醇对去除 RR 195 的影响

基于上述的醇捕获实验的结果与分析,推导一个可能的催化去除染料 RR 195 机理,如图 11 所示。首先染料 RR 195 从水溶液中被吸附到 QuFe@ACFs 上,QuFe@ACFs 有效活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而原位去除吸附在纤维上的染料 RR 195,这样 QuFe@ACFs 不断吸附并原位去除染料 RR 195。

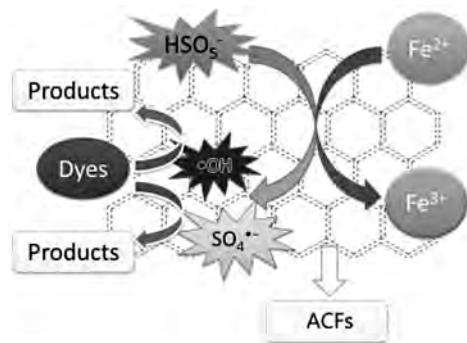


图11 QuFe@ACFs 催化去除 RR 195 可能的机理图

3 结论

本文通过一种简单的方法制备得到 QuFe@ACFs 催化剂,并用于活化 PMS 去除染料,探究一些因素对其催化性能的影响和分析其催化去除染料的机理,得出以下结论:

a) QuFe 负载到活性碳纤维上,提高 QuFe@ACFs/PMS 体系的催化活性,QuFe@ACFs 也具有良好的持续催化性能和原位再生能力。

b) 在 25 °C、pH 值为 10.0、QuFe@ACFs 用量为 2 g/L、PMS 用量为 0.5 mmol/L 的条件下,QuFe@ACFs 可快速去除染料,去除率高达 97.4%;QuFe@ACFs/PMS 体系的具有一个相对较低催化反应活化能(32.5 kJ/mol),表明 QuFe@ACFs/PMS 体系可以在相对更低的温度下进行。

c) 由醇类捕获技术得到的实验结果可以表明 QuFe@ACFs/PMS 体系中的活性种为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。

参考文献:

- [1] Rosenfeldt E J, Linden K G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(20):5476-5483.
- [2] Spanggord R J, Yao D, Mill T. Kinetics of aminodinitrotoluene oxidations with ozone and hydroxyl radical[J]. *Environmental science & technology*, 2000, 34(3):450-454.
- [3] 杨世迎, 陈友媛, 胥慧真, 等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. *化学进展*, 2008, 20(9):1433-1438.
- [4] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions[J]. *Advances in Environmental Research*, 2004, 8(3):501-551.
- [5] Anipsitake G P, Dinoysiou D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20):4790-4797.
- [6] Bandala E R, Pelaez M A, Dinoysiou D D, et al. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 186(2):357-363.
- [7] Anipsitake G P, Dinoysiou D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 54(3):155-163.
- [8] Subramanian B, Yang Q, et al. Photodegradation of pentachlorophenol in room temperature ionic liquids[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, 192(2):114-121.
- [9] Chan K H, Chu W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process[J]. *Water Research*, 2009, 43(9):2513-2521.
- [10] Rodriguez A, Ovegero G, Otero J L, et al. Heterogeneous Fenton catalyst supports screening for mono azo dye degradation in contaminated wastewaters [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 49(2):498-505.
- [11] Cheng M, Ma W, Li J, et al. Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-loaded resin in the presence of H₂O₂ at neutral pH values [J]. *Environmental science & technology*, 2004, 38(5):1569-1575.
- [12] Gong F, Wang L, Li D, et al. An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxymonosulfate for organic contaminants removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 267:102-110.
- [13] 白志飞. 活性碳纤维负载喹啉铁催化降解染料的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- [14] 龙智勇. 催化氧化去除油品中二苯并噻吩的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [15] 何生. 根据阿伦尼乌斯方程用时间-温度指数图模拟[J]. *地质科学译丛*, 1992, 9(3):37-45.
- [16] Saptutra E, Muhammalad S, Sun H, et al. A comparative study of spinel structured Mn₃O₄, Co₃O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 407:467-473.
- [17] Du Y, Ma W, Liu P, et al. Magnetic CoFe₂O₄ nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe₂O₄/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308:58-66.
- [18] Yao Y, Xu C, Yu S, et al. Facile synthesis of Mn₃O₄-reduced graphene oxide hybrids for catalytic decomposition of aqueous organics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(10):3637-3645.
- [19] Wang C, Kang J, Sun H, et al. One-pot synthesis of N-doped graphene for metal-free advanced oxidation processes[J]. *Carbon*, 2016, 102:279-287.
- [20] Huang Y F, Huang Y H. Behavioral evidence of the dominant radicals and intermediates involved in bisphenol A degradation using an efficient Co²⁺/PMS oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1):418-426.
- [21] Buxton G V, Greenstock C L, HELMANN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$ / $\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2):513-886.
- [22] Eibenberger H, Steenken S, O'Neill P, et al. Pulse radiolysis and electron spin resonance studies concerning the reaction of SO₄^{•-} with alcohols and ethers in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(6):749-750.

Study on activation of PMS oxidation dyes by 8-hydroxyquinoline iron loaded by activated carbon fiber

BAI Qinghai¹, SU Jian², XIE Renjie¹, LIU Xiudan¹, YAO Yuyuan¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. SGS Hangzhou Inc., Hangzhou 310018, China)

Abstract: Activated carbon fibers (ACFs) was used as the catalytic carrier to prepare the catalytic material QuFe@ACFs of 8-hydroxyquinoline iron (QuFe). The reactive brilliant red 195 (RR 195) dye was used as the probe compound, and Peroxymonosulfate (PMS) was used as the oxidant to do the catalytic oxidation experiment so as to explore the catalytic activity of QuFe@ACFs under the influence of various factors. The experimental results show that QuFe was loaded onto activated carbon fibers, which greatly improved its catalytic activity. QuFe@ACFs had good sustained catalytic performance in the presence of PMS. The catalytic activity of the QuFe@ACFs/PMS system increased when the PMS was 0.5 mmol/L, but the catalytic activity of the QuFe@ACFs/PMS system lowered when the PMS usage was lower than or higher than 0.5 mmol/L. With the increase of reaction temperature, the removal efficiency of dye RR 195 was enhanced. Moreover, alcohol capturing technology was employed to confirm that hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) and sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) served as the active species in the QuFe@ACFs/PMS system. Meanwhile, the possible mechanism of catalytic oxidation was speculated. The synthesis method of QuFe@ACFs is simple, and it has strong practicability. At the same time, it broadens the pH range of the traditional Fenton catalyst activated PMS, and solves the secondary pollution problem in the traditional iron activated PMS technology.

Key words: 8-hydroxyquinoline iron; activated carbon fibers; PMS activation

(责任编辑: 廖乾生)

活性炭纤维织物负载 Cu_2O 的制备 及其对甲基橙脱色性能研究

王彪,王健,金达莱,王龙成

(浙江理工大学材料工程中心,杭州 310018)

摘要:采用高温碳化法制备活性炭纤维织物(Carbon network,CNW)。以CNW为基底采用电沉积法制备CNW/ Cu_2O 复合材料。利用X射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、电子单纱强力仪、紫外-可见分光光度计(UV-vis)等分别对样品进行物相结构表征、微观结构表征、机械性能及脱色性能测试。结果表明:所得 Cu_2O 薄膜产物纯净、晶粒大小均匀、尺寸为200~400 nm;CNW/ Cu_2O 复合材料表现出良好的机械拉伸性能;CNW/ Cu_2O 复合材料初次对甲基橙溶液的脱色率高达96.2%,重复使用10次,脱色率衰减14.3%。

关键词:活性炭纤维织物;电沉积; Cu_2O ;脱色率

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0152-05

0 引言

随着全球工业飞速发展,环境污染问题也越发突出,环境污染逐渐成为全球各国共同关注的问题之一。活性炭纤维(Activated carbon fiber, ACF)是随着碳纤维工业的发展而衍生,具备稳定性好、比表面积大、孔隙丰富、导电性好、易再生等特点,可用于空气中气体、颗粒,液体中重金属离子、有机分子等物质的吸附处理和回收。ACF在用于一氧化氮、甲苯、二氧化硫等大气污染物^[1-3]及罗丹明B、敌草隆、亚甲基蓝等水体污染物^[4-6]的吸附处理时,体现出吸附速度快、吸附容量大等优点。但随着物理吸附过程的进行,ACF会趋于饱和,吸附能力下降甚至完全丧失,难以满足工业上对持续大量污染物处理需求。对ACF改性来获得更大吸附容量或与其他环境治理技术结合是解决这一问题的有效途径。

在环境治理方法中,光催化降解法与其他传统处理方法相比,具有高效、稳定、降解彻底、可利用太阳光等优点。目前常用的光催化剂为 TiO_2 和 ZnO ,

但是它们的禁带宽度较宽,仅能利用太阳光中波长小于400 nm的紫外部分,太阳光利用率低。 Cu_2O 是一种P型半导体,其禁带宽度约为2 eV左右,可吸收利用太阳光中大部分可见光。自1998年Hara等^[7]首次利用 Cu_2O 作光催化剂在可见光下将 H_2O 分解以来, Cu_2O 在光催化领域逐渐成为研究者们关注的热点。李锋等^[8]采用溶剂热法制备立方形貌微晶 Cu_2O ,在100 min内对亚甲基蓝溶液降解率达到98%。苏晓艳等^[9]采用水解法制备粉体 Cu_2O ,对甲基橙溶液在1 h后的降解率达到94.6%;然而粉末状和颗粒状光催化剂存在分散性差、不易回收造成二次污染、容易沉积团聚等缺点,限制了其实际应用。将粉体光催化剂负载在固态基底上可有效解决这些问题^[10-12]。本文采用高温碳化法制备活性炭纤维织物(Carbon network,CNW),利用CNW良好的导电性,采用电沉积法制备CNW/ Cu_2O 复合材料。期望在其对有机污染物处理中,能解决粉体光催化剂分散和固定的问题,同时使光催化降解过程与物理吸附过程协同作用,提升材料的脱色速率和脱色能力。

收稿日期:2017-09-17 网络出版日期:2017-12-11

作者简介:王彪(1989-),男,湖北荆州人,硕士研究生,主要从事光电、光催化材料方面的研究。

通信作者:金达莱,E-mail:jindl@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料

无水硫酸铜(CuSO_4 , 上海振欣试剂厂), 乳酸($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, 杭州双林化工试剂厂), 氢氧化钠(NaOH , 杭州萧山化学试剂厂), 氯化钾(KCl , 宁波市化学试剂有限公司), 甲基橙($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NaSO}_3\text{Na}$, 国药集团化学试剂有限公司), 无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 安徽安特食品股份有限公司), 纬平纹添纱组织棉织物(市售), 蒸馏水(实验室自制), 实验所用试剂均为分析纯。

1.2 CNW 的制备

将纯棉织物(纬平纹添纱组织)浸泡在 1 mol/L 的 KCl 水溶液中进行预处理, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 2 h 。将预处理后的样品在高纯氩气保护下进行高温碳化反应, 升温速度为 $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 先升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 0.5 h , 再升温至 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h 。反应结束, 待炉冷却后, 取出样品。用无水乙醇、蒸馏水反复清洗样品, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥, 即获得活性炭纤维织物(CNW)。所得 CNW 电阻参数为 $5\sim 10\text{ }\Omega/\text{cm}$ 。

1.3 CNW/ Cu_2O 复合材料的制备

采用电沉积法在 CNW 表面负载 Cu_2O 薄膜。电解液由硫酸铜溶液和乳酸组成, 物质质量浓度分别为: $0.4, 1.0\text{ mol/L}$, 用 4 mol/L NaOH 调节 pH 至 10。采用三电极体系进行电化学沉积, CNW ($10\text{ mm}\times 20\text{ mm}$) 作为工作电极, 纯铂片 ($20\text{ mm}\times 30\text{ mm}$) 作辅助电极, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{饱和氯化钾}$ 电极作参比电极, 恒电压沉积电位设 0.4 V , 沉积时间为 10 min , 沉积温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 。将产物用蒸馏水反复清洗, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温干燥, 得到 CNW/ Cu_2O 复合材料。

1.4 材料表征

采用 X 射线衍射仪(美国 Bruker D8, 铜靶 $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=0.154178\text{ nm}$) 对样品进行物相表征, 扫描范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$; 采用 S-4800 场发射扫描电镜(日本日立公司)观察样品形貌; 采用 XS(08)SD-10 电子单纱强力仪(上海旭赛仪器)测试样品的应力-应变性能。

1.5 材料脱色性能表征

采用 N4 紫外-可见分光光度计(上海仪电科学仪器股份有限公司)对样品脱色性能进行分析。将样品 ($10\text{ mm}\times 20\text{ mm}$) 完全浸泡于 10 mg/L 甲基橙溶液中, 分别在遮光和白光 LED 灯照射下(样品处光功率为 $35\text{ mW}/\text{cm}^2$) 进行脱色试验。脱色过程中, 对甲基橙溶液等间隔时间取样, 进行吸光度-波

长扫描并测量其最大吸收波长 (460 nm) 处吸光度 (Abs), 由公式(1)计算脱色率:

$$\text{甲基橙溶液脱色率}/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: A_0 和 A_t 分别为脱色前和脱色时间 t 时甲基橙溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 物相表征分析

图 1(a) 为 CNW 的 XRD 图谱, 图谱中衍射峰为低强度馒头峰, 证明所得 CNW 以无定形碳方式存在, 与陈社等^[13]报道一致。图 1(b) 为 CNW/ Cu_2O 复合材料的 XRD 图谱, XRD 图谱中位于 29.5° 、 36.4° 、 42.3° 、 61.3° 、 73.5° 和 77.3° 处的特征衍射峰与标准卡片(JCPDS 05-0667)完全吻合, 分别对应面心立方结构 Cu_2O 晶体的 (110)、(111)、(200)、(220)、(311)、(222) 晶面, 并在 (111) 晶面择优取向生长。图 1(b) 中并未出现 Cu、CuO 等物质的杂质峰, 证明 CNW 表面所负载的 Cu_2O 薄膜为单一纯净产物。

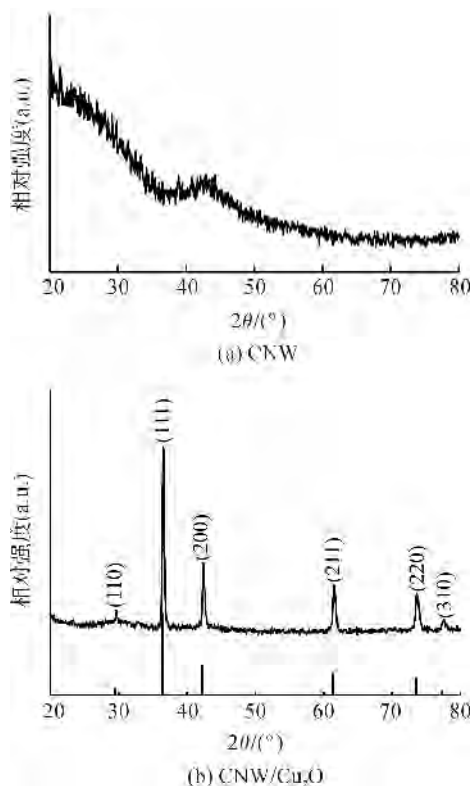


图1 CNW 和 CNW/ Cu_2O 复合材料的 XRD 图谱

2.2 形貌表征分析

采用电子显微镜对 CNW 和 CNW/ Cu_2O 进行形貌观察。图 2(a) 为 CNW 的 SEM 照片, 由图分

析, CNW 完整地保留棉织物的编织结构(纬平纹添纱组织); 图 2(a) 右上角图, 呈现出了棉花基活性炭纤维典型的扁平、扭曲、表面粗糙、内部中空的状态^[10], 纤维直径约为 $10\ \mu\text{m}$ 。图 2(b) 为 CNW/ Cu_2O 的 SEM 照片, 由图可以观察到活性炭纤维表面的 Cu_2O 薄膜均匀致密, 未出现脱落或过包覆等不良现象。图 2(c) 是 CNW 表面 Cu_2O 薄膜高倍电镜照片, 图中显示 Cu_2O 薄膜完整紧密, 晶粒呈现为三面金字塔状, 晶粒大小均匀, 尺寸为 $200\sim 400\ \text{nm}$ 。当电解液 pH 较高时, Cu_2O 薄膜氧原子密度最高的 (111) 晶面, 择优生长逐渐消失; 氧原子密度相对较低的 (100) 晶面, 生长缓慢裸露出来^[14], 与 XRD 图谱结果一致。图 2(d) 为 CNW/ Cu_2O 复合材料中, 单根纤维剖面照片。图中 Cu_2O 薄膜厚度约为 $400\ \text{nm}$, 是垂直于活性炭纤维壁生长的单层薄膜, 与活性炭纤维紧密结合。

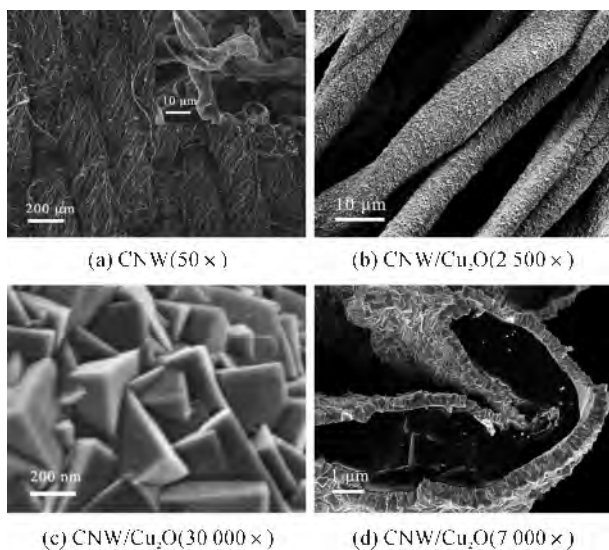


图2 CNW 和不同放大倍数的 CNW/ Cu_2O 的 SEM 照片

2.3 力学性能测试分析

图 3 为 CNW 和 CNW/ Cu_2O 复合材料的应力-应变曲线, 由图可观察到, CNW 负载 Cu_2O 前后均表现出一定的拉伸性能。这主要来源于: 一方面, ACF 为弯曲松弛的状态, 具有径向拉伸的可能; 另一方面, CNW 保留了棉织物纬平纹添纱组织结构, 在纬向上具有很大的应变空间^[10] (如图 2(a) 所示)。负载 Cu_2O 薄膜后样品断裂伸长率由 29.1% 降低为 22.6% , 但其拉伸强度则从 $0.11\ \text{MPa}$ 大幅增加到 $0.15\ \text{MPa}$ 。原因是 Cu_2O 薄膜具有较大的刚度, 在应变过程中能吸收较大负荷, 增大了复合材料整体机械强度。CNW/ Cu_2O 复合材料断裂伸长率相对降低, 可能是由于负载 Cu_2O 薄膜后, ACF 内应力

增大导致其缺陷扩展, 更易断裂。负载 Cu_2O 前后, 材料的应力-应变曲线的变化进一步证明了 CNW 与 Cu_2O 有较好的结合性, 与图 2(b) 和图 2(d) 所呈现一致。

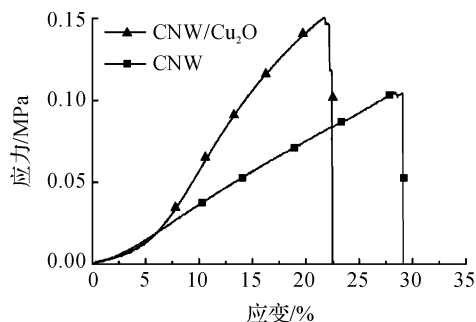


图3 CNW/ Cu_2O 与 CNW 的应力-应变曲线

2.4 脱色性能及稳定性测试分析

图 4 为 CNW/ Cu_2O 复合材料脱色处理过程甲基橙溶液吸光度-波长扫描图, 图中可见, 随着脱色过程的进行, 吸光度曲线逐渐降低, 但最大吸收波长均在 $460\ \text{nm}$ 附近, 并无新的波峰出现, 证明 CNW/ Cu_2O 复合材料脱色处理过程中, 并无其他有色中间产物的生成。图 5 分别为等面积 CNW 遮光条件下、CNW/ Cu_2O 复合材料在光照及遮光条件下, 对等量甲基橙溶液的脱色率-时间曲线。由 CNW 遮光条件下的脱色率曲线可见, 前 $1.5\ \text{h}$ 脱色速率较快, $1.5\ \text{h}$ 后曲线逐渐平缓, $4\ \text{h}$ 时脱色率达到 39.6% 。活性炭纤维物理吸附性能主要得益于其丰富的孔隙结构, 随着孔隙逐渐被甲基橙分子填满, 活性炭纤维吸附趋于饱和, 吸附能力下降导致脱色速率下降。相对于 CNW, CNW/ Cu_2O 复合材料在遮光条件下对甲基橙溶液的脱色曲线斜率有所下降, $4\ \text{h}$ 时脱色率为 29.8% 。这可能是因为, 负载 Cu_2O 薄膜后, ACF 外表面部分孔径被覆盖, 减小 CNW 与溶液的接触面积, 最终导致 CNW/ Cu_2O 复合材料对甲基橙分子的吸附速率及吸附容量下降。由 CNW/ Cu_2O 复合材料光照下脱色曲线可见, 前 $1.5\ \text{h}$ 脱色率超过 80% , $4\ \text{h}$ 时脱色率高达 96.2% 。CNW/ Cu_2O 复合材料受光照射时, CNW 吸附过程与 Cu_2O 光催化降解过程协同作用, 大幅提高了对甲基橙溶液的脱色速率和最终脱色率。CNW/ Cu_2O 复合材料脱色曲线 $1.5\ \text{h}$ 后斜率逐渐减小。这可能是因为: 一方面, 随着脱色过程的进行, 活性炭纤维趋于饱和, 吸附能力下降; 另一方面, $1.5\ \text{h}$ 后甲基橙浓度大幅下降, 甲基橙分子扩散速率下降, Cu_2O 光催化降解甲基橙速率随之下降。重复利用同一 CNW/ Cu_2O 复合材料, 对等量甲基橙溶液进行脱色处理, 光照时

间均保持4 h。图6为CNW/ Cu_2O 对甲基橙溶液的脱色率衰减图,由图5可看出,重复使用的CNW/ Cu_2O 复合材料脱色率缓慢降低,前三次脱色率下降较快,重复使用十次仍保持脱色率81.9%。Wu等^[15]认为这主要由于 Cu_2O 在降解甲基橙时产生光腐蚀现象,导致其对有机染料的光催化性能降低。

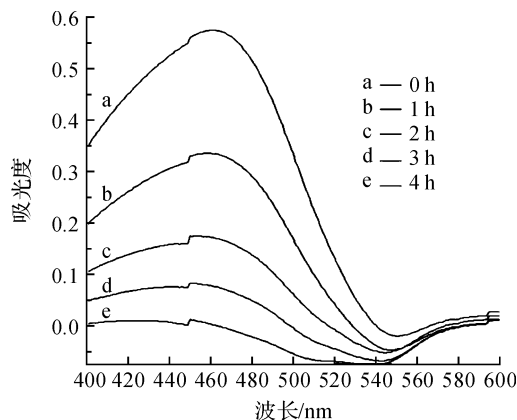


图4 CNW/ Cu_2O 脱色处理后甲基橙溶液的吸光度-波长扫描图

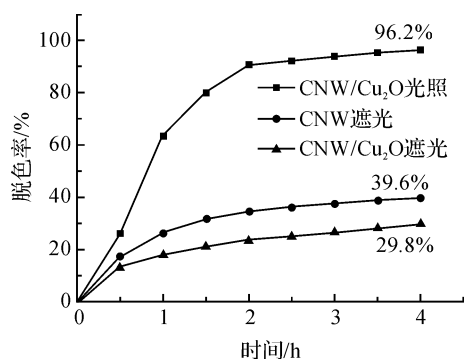


图5 CNW与CNW/ Cu_2O 分别对甲基橙的脱色率

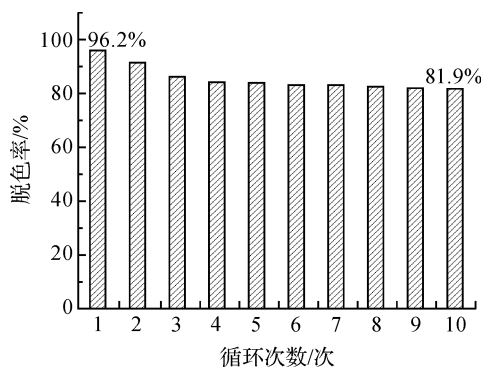


图6 CNW/ Cu_2O 对甲基橙溶液的脱色率衰减图

3 结论

本文利用高温碳化法得到活性炭纤维织物,采用电沉积法在活性炭纤维表面沉积 Cu_2O 薄膜,获得CNW/ Cu_2O 复合材料。 Cu_2O 薄膜均匀致密与CNW紧密结合,具有良好的机械拉伸性能;CNW

与 Cu_2O 复合解决了CNW物理吸附能力有限,粉体光催化剂分散性差、不易回收造成二次污染、容易沉积团聚等问题;同时使活性炭纤维的物理吸附和 Cu_2O 的光催化降解协同作用,体现出对酸性甲基橙溶液优良的脱色效果。初次光照4 h后脱色率高达96.2%;重复使用十次后脱色率仍保持81.9%,仅衰减14.3%,表现出良好的稳定性。

参考文献:

- [1] 杨辉,刘豪,周康,等. 活性炭纤维吸附脱除NO过程中NO氧化路径分析[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(8): 1002-1008.
- [2] 胡志军,王志良,李建军,等. 活性炭纤维吸附-蒸汽脱附回收甲苯工程实例[J]. 环境科技, 2016, 29(5): 40-42.
- [3] 张东辉,宋存义,张雷,等. 近绝热饱和温度对聚丙烯腈基活性炭纤维脱除烟气中 SO_2 的影响[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(2): 196-201.
- [4] 施超,冯景伟,彭书传,等. 活性炭纤维对水中罗丹明B的吸附性能[J]. 环境化学, 2013, 32(3): 394-401.
- [5] 徐建华,孙亚兵,冯景伟,等. 两种形态的活性炭纤维对水中敌草隆吸附性能的对比如[J]. 环境科学学报, 2012, 32(1): 144-149.
- [6] 保佳媛,李峻峰,张钱丽,等. 活性炭纤维对亚甲基蓝的吸附动力学和热力学研究[J]. 苏州科技学院学报, 2015, 32(3): 30-35.
- [7] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation[J]. Chemical Communications, 1998, 3(3): 357-358.
- [8] 李锋,王桂燕,张岩,等. Cu_2O 微晶的可控制备及可见光催化亚甲基蓝降解性能[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(7): 1351-1357.
- [9] 苏晓艳,肖举强. 纳米 Cu_2O 光催化氧化降解甲基橙的实验研究[J]. 工业催化, 2009, 17(3): 71-74.
- [10] 陈社. 活性炭纤维网状体复合材料的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 19-20.
- [11] 陈善亮,应鹏展,顾修全,等. Cu_2O 薄膜的制备及其光催化活性[J]. 化工环保, 2011, 31(5): 469-473.
- [12] 王丽,王广振. 聚苯胺二氧化钛复合材料的制备及其光催化性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(1): 138-140.
- [13] 陈社,金达莱,王龙成,等. 活性炭纤维织物负载网状 NiCo_2O_4 纳米线及其电化学性能[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(3): 348-353.
- [14] 杨静静. 氧化亚铜薄膜的电化学沉积及其光电性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014: 29-30.
- [15] Wu L, Tsui L, Swami N, et al. Photoelectrochemical Stability of Electrodeposited Cu_2O Films[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(26): 11551-11556.

Study on preparation of Cu_2O coated with carbon network and its decolorization performance for methyl orange

WANG Biao, WANG Jian, JIN Dalai, WANG Longcheng

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Carbon network(CNW) was prepared through high temperature carbonization. Then CNW/ Cu_2O composite was prepared with electrodeposition by taking CNW as the substrate. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), electron single yarn strength machine and ultraviolet-vis spectrophotometer(UV-vis) were used for structural characterization, morphology observation, mechanical property test and decolorization performance test of CNW/ Cu_2O composite, respectively. The results indicate that the Cu_2O film is pure, with even grain size(200~400 nm). CNW/ Cu_2O composite showed good mechanical tensile properties. The decolorization rate of methyl orange reached 96.2% during the first use of the CNW/ Cu_2O composite. The decolorization rate decreased by 14.3% after reuse for ten times.

Key words: carbon network; electrodeposition; Cu_2O ; decolorization rate

(责任编辑:唐志荣)

纤维素-丝胶全降解绿色絮凝材料制备及其混凝性能评价

王卫杰,张 勇,金 旭,田洋名,崔科丛,姚菊明

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要:通过戊二醛化学改性交联竹浆纤维素和丝胶蛋白,并通过改变反应温度、pH、时间、戊二醛的用量比和丝胶的用量比来控制反应条件,制备出纤维素-丝胶全降解绿色絮凝材料(Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin, BPC-g-SS)。采用傅立叶红外吸收光谱(FT-IR)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和 Zeta 电位分析仪对最优 BPC-g-SS 产品进行表征分析,并进一步用 BPC-g-SS 对高岭土模拟废水进行了混凝研究。结果表明:在反应温度 37 ℃、反应 pH 值为 4.5、反应时间 8 h、戊二醛用量 0.4 g、丝胶用量 1.2 g 条件下得到最优产品;该 BPC-g-SS 的混凝效果随废水 pH 值、絮凝剂和助凝剂用量有较大变化;采用最优产品对高岭土模拟废水和实际工业印染废水进行混凝处理, CaCl_2 用量 0.4 mg/mL、pH 值为 4,高岭土废水平均浊度去除率可达 98.4%,印染废水平均浊度去除率达到 95.3%,印染废水 COD 去除率达到 97.0%。在土壤提取液中 90 d 后, BPC-g-SS 的降解率达到 92.8%。

关键词:纤维素;丝胶;全降解;绿色絮凝材料;混凝性能

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0157-06

0 引 言

混凝沉淀是污水处理中十分重要的一个环节,絮凝剂的选择与使用直接关系着污水混凝效果。常规絮凝剂存在用量大、絮体松散、混凝效率低、混凝污泥不可生物降解,且对环境、土壤造成二次污染等问题^[1-2]。随着高分子絮凝剂的研究发展和人们对更加环境友好和可持续化学技术的需求,绿色环保的天然高分子絮凝剂日益受到社会和学者们的关注^[3-4]。

纤维素是地球上储量最为丰富的生物有机高分子材料,并且其表面富含活性羟基、便于化学改性,同时具有廉价、可再生、无毒和可生物降解等特点,具有广阔的应用前景^[5-8]。丝胶蛋白是丝绸工业的副产品^[9-10],作为一种生物相容性好、无毒、无污染、无刺激性、可生物降解的天然蛋白质,其富含氨基、羧基等活性基团,易于化学改性^[11-14]。迄今为止未见利用戊二醛交联纤维素与丝胶蛋白制备全降解

絮凝材料的报道。如利用戊二醛的醛基分别与纤维素中高反应活性的羟基和丝胶蛋白中的氨基进行半缩醛和席夫碱反应,制备一种将丝胶蛋白接枝到纤维素大分子上并可完全生物降解的绿色絮凝材料,进而有效提高传统絮凝剂的混凝效果^[11]。

本文以戊二醛为交联剂将丝胶蛋白和纤维素接枝共聚,制备一种新型纤维素基全降解绿色絮凝材料(Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin, BPC-g-SS),以高岭土悬浊液和实际工业印染废水处理效果为评价指标,对 BPC-g-SS 产品进行混凝性能评价。并与传统有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺的絮凝和降解性能相比较。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

1.1.1 试 剂

毛竹浆板(分子量 12.6 万 Da)由贵州赤天化纸

收稿日期:2017-10-10 网络出版日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(61571002,51672251);浙江省公益技术应用研究项目(2017C31034,2015C32098);浙江省公益技术研究项目(GF18C160004)

作者简介:王卫杰(1990-),男,河南开封人,硕士研究生,主要从事生物基材料应用于水处理方面的研究。

通信作者:张 勇, E-mail: zhangyong@zstu.edu.cn

业股份有限公司提供,采用微型植物粉碎机打碎,经80~100目筛网过滤,得到粒径在150 μm 左右的竹浆纤维备用;丝胶蛋白(分子量8000 Da)由湖州奥特丝生物化工有限公司提供;戊二醛、浓盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、无水氯化钙(CaCl_2)、聚丙烯酰胺(PAM)、高岭土(平均粒径11 μm)、无水乙醇等购自杭州米克化工仪器有限公司。

1.1.2 仪器

FZ102微型植物粉碎机(天津泰斯特仪器有限公司),iS50傅立叶红外光谱仪(美国Nicolet公司),S4800场发射扫描电镜分析(日本Hitachi公司),Nano ZS90 Zetasize电位分析仪(美国Malvern公司),Turb 550浊度仪(德国WTW公司),COD测定仪(美国哈希公司),HJ-5型多功能搅拌器(郑州长城科工贸有限公司)。

1.2 BPC-g-SS合成

将1.0 g竹浆纤维素用100 mL的去离子水浸泡36 h得到溶胀纤维素,称取1.2 g丝胶蛋白粉末加入到上述溶液内得到纤维素-丝胶蛋白混合液,调节pH值至4.5后,将其加入单口烧瓶中,在37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温磁力搅拌水浴锅中搅拌10 min,加入0.4 g戊二醛,反应8 h得到交联产物,在截留分子量8000~12000透析袋中透析5天至中性,冷冻干燥得到BPC-g-SS产品。

1.3 混凝工艺优化

将0.5 g高岭土加入到1 L去离子水中,剧烈搅拌10 min,配制成500 mg/L高岭土悬浊液。围绕影响BPC-g-SS絮凝材料混凝高岭土悬浊液的主要因素,设计4因素3水平正交实验(如表1所示),混凝处理上述高岭土悬浊液,以静置30 min上清液浊度作为衡量指标,确定BPC-g-SS产品的最佳混凝工艺条件。

表1 $L_9(3^4)$ 正交实验因素水平表

因 子	水 平		
	1	2	3
CaCl_2 用量(A)/(mg $\cdot$ mL $^{-1}$)	0.2	0.4	0.6
BPC-g-SS 用量(B)/(mg $\cdot$ mL $^{-1}$)	0.1	0.2	0.3
搅拌时间(C)/min	3	6	9
混凝 pH(D)	4	7	10

混凝实验过程中,调节高岭土悬浊液pH至所需条件,在磁力搅拌300 r/min下向高岭土悬浊液中加入一定量 CaCl_2 助凝剂,搅拌3 min,降低转速至100 r/min并向悬浊液加入BPC-g-SS,搅拌表1相对应的时间,静置30 min,取上清液测定浊度^[15],按公式(1)计算浊度去除率 R_T :

$$R_T/\% = \frac{T_o - T_f}{T_o} \times 100 \quad (1)$$

其中: T_o 为废水初始浊度, T_f 是经混凝处理的上清液浊度。

1.4 BPC-g-SS产品在土壤提取液中的降解率的测定

在200 mL的去离子水中加入100 g新鲜土壤,并在搅拌器上强力搅拌20 min后,6000 r/min下离心15 min,过滤除去土壤中的细小颗粒及杂质,将得到的滤液用去离子水稀释到200 mL待生物降解实验用^[16]。将BPC-g-SS絮凝剂和PAM放入80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘干至恒重,烘干的产物用粉碎机粉碎后待后续实验使用。

分别称取0.2 g的BPC-g-SS和PAM粉末加入到上述200 mL的土壤提取液中,放入37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养箱中培养。分别降解5、10、20、30、40、50、60、75、90 d后取出样品,并用100 mL的无水乙醇浸泡以除去产物表面的杂物,然后烘干称量质量。通过测定其质量的变化来测定其降解率^[17],按公式(2)计算降解率 R_D :

$$R_D/\% = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

其中: R_D 是样品的降解率, W_i 是第*i*天的样品残余质量, W_0 是原始样品的质量。

2 结果与讨论

2.1 BPC-g-SS合成及表征

BPC-g-SS的合成反应路径^[11]如图1所示,交联剂戊二醛的醛基分别与竹浆纤维素的羟基和丝胶蛋白的氨基发生半缩醛和席夫碱反应,生成BPC-g-SS产品。

图2为BPC-g-SS的FTIR谱图,其中BPC-g-SS在1640 cm^{-1} 处峰强明显增大,由于共聚物中的席夫碱基团($\text{C}=\text{N}$)和半缩醛($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动^[11],因此戊二醛成功把纤维素和丝胶交联在一起。

图3为竹浆纤维素接枝丝胶前后的场发射扫描电镜对比图,从图3(a)可以看出,原始的竹浆纤维素表面粗糙而又干瘪。在图3(b)中,BPC-g-SS表面变得蓬松,其原因可能是由于丝胶蛋白的接枝使原有纤维素的晶区遭到破坏导致。

图4为不同pH值对竹浆纤维素、丝胶蛋白和BPC-g-SS Zeta电位的影响,结果表明pH值在3~11范围内BPC-g-SS的电位都呈现负值,并且处于竹浆纤维素和丝胶蛋白之间,进一步说明丝胶蛋白的成功交联。

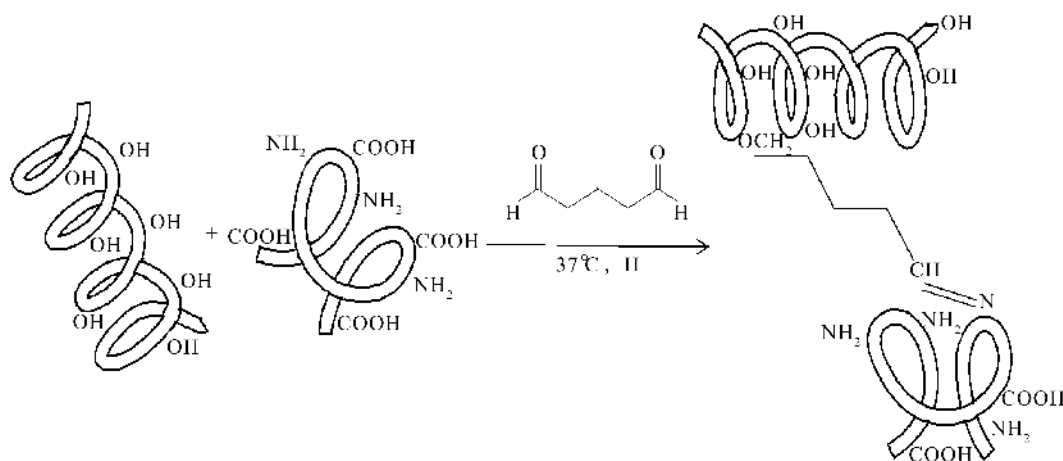


图1 BPC-g-SS合成路线示意图

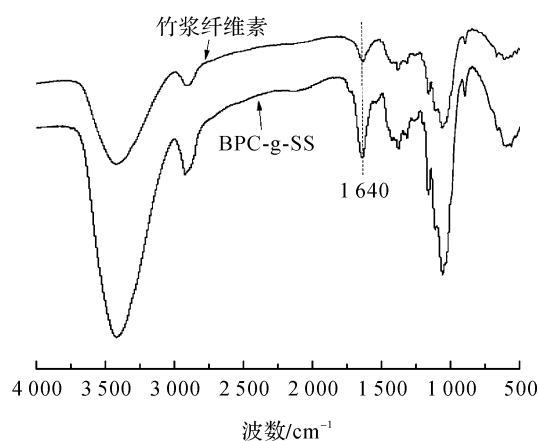


图2 竹浆纤维素和BPC-g-SS的红外光谱图

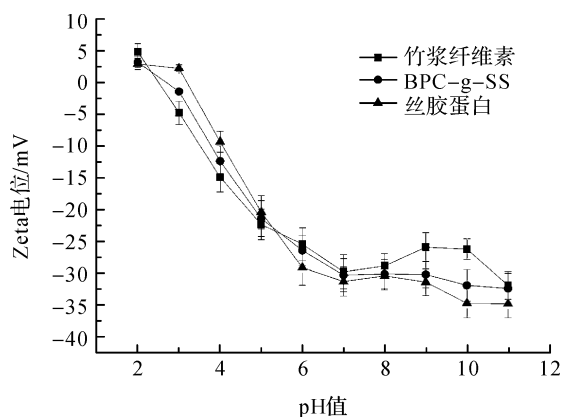


图4 不同pH值对竹浆纤维素、丝胶蛋白和BPC-g-SS Zeta电位的影响



(a) 原始竹浆纤维素(5000×)



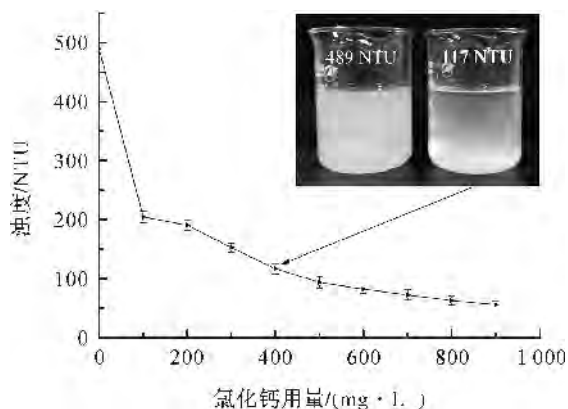
(b) BPC-g-SS(5000×)

图3 竹浆纤维素和BPC-g-SS的场发射扫描电镜照片

2.2 BPC-g-SS 混凝性能评价

图5是高岭土上清液的浊度随氯化钙用量的变化图,研究 CaCl_2 用量对高岭土悬浊液助凝效果的影响。结果表明:原始的高岭土悬浊液与添加了 0.4 mg/mL CaCl_2 的高岭土悬浊液相比,上清液浊度由 489 NTU 降低至 117 NTU ,说明 CaCl_2 对高岭土悬浊液具有较为明显的助凝效果;同时考虑实际运行成本,在后续混凝性能优化正交实验中,选取 CaCl_2 用量 0.2 、 0.4 、 0.6 mg/mL 进行探讨。

以 500 mg/L 高岭土悬浊液为处理对象,采用4因素3水平正交实验优化BPC-g-SS的最佳混凝工艺,实验结果和极差分析分别如表2和表3所示。结果表明,混凝条件对BPC-g-SS产品混凝效果的影响主次顺序为: $D > C > B > A$,即影响从大到小依次为絮凝pH值、搅拌时间、BPC-g-SS用量、 CaCl_2 用量。因此,确定BPC-g-SS的最佳混凝工艺为 $A_2 B_3 C_3 D_1$,即助凝剂 CaCl_2 用量 0.4 mg/mL 、BPC-g-SS用量 0.3 mg/mL 、搅拌时间 9 min 、pH值为4。

图5 高岭土上清液浊度随 CaCl_2 添加量的变化曲线表2 $L_9(3^4)$ 正交实验设计及实验结果

序号	A/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	B/($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	C/min	D	T/NTU
1	0.2	0.1	3	4	22.7
2	0.2	0.2	6	7	144.0
3	0.2	0.3	9	10	58.6
4	0.4	0.1	6	10	77.0
5	0.4	0.2	9	4	9.4
6	0.4	0.3	3	7	90.0
7	0.6	0.1	9	7	74.0
8	0.6	0.2	3	10	84.0
9	0.6	0.3	6	4	22.8

注: T 为浊度。

表3 $L_9(3^4)$ 正交实验结果极差分析

因子	A	B	C	D
K_1	75.100	57.900	65.567	18.300
K_2	58.800	79.133	81.267	102.667
K_3	60.267	57.133	47.333	73.200
R	16.300	22.000	33.934	84.367
影响因素主次顺序	$D > C > B > A$			
优化组合	$A_2 B_3 C_3 D_1$			

注: K 为均值; R 为极差。

为验证 BPC-g-SS 最佳混凝工艺的实际处理效果, 选用 3 组高岭土悬浊液进行最佳工艺混凝实验, 测得其处理后的上清液浊度分别为 7.2 NTU、8.1 NTU 和 7.6 NTU, 平均浊度去除率达到 98.4%。图 6 为高岭土悬浊液处理前后效果直观图, 如图 6(b) 所示, 经 BPC-g-SS 混凝处理后, 高岭土悬浊液上清液清澈透明, 混凝沉淀效果明显。

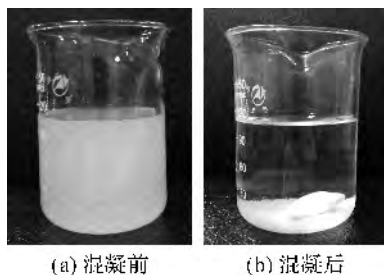


图6 高岭土混凝处理效果直观图

为进一步验证 BPC-g-SS 处理实际工业废水性能, 采用 BPC-g-SS 在上述最优工艺下混凝处理实际印染废水, 同时采用商业聚丙烯酰胺(PAM)进行混凝性能对比, 实验结果如图 7 所示。结果表明, 经商业 PAM 和 BPC-g-SS 混凝处理的印染废水视觉上较为接近, 均具有优异的絮凝沉淀效果, 上清液澄清透明, 絮凝污泥呈现出较大的絮体颗粒且与上清液明显分离。

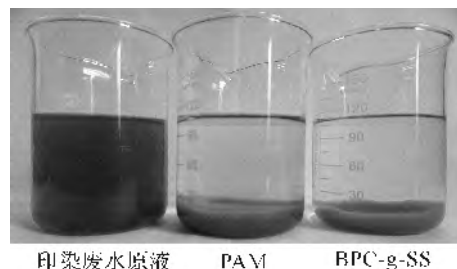


图7 印染废水经商业 PAM 和 BPC-g-SS 处理前后的效果对比照片

如图 8 所示, 从浊度测定结果看, 印染废水原液浊度 84.6 NTU, 经 BPC-g-SS 混凝处理的印染废水上清液浊度分别为 3.4、4.8 NTU 和 3.8 NTU, 平均浊度为 4.0 NTU, 对应浊度去除率分别为 96.0%、94.3% 和 95.5%, 平均浊度去除率 95.3%。商业 PAM 混凝处理印染废水后上清液浊度为 8.5 NTU, 浊度去除率 90.0%。印染废水原始 COD 为 3260 mg/L, 经 BPC-g-SS 混凝处理后 COD 降为 98 mg/L, COD 去除率达到 97.0%, 经商业 PAM 混凝处理后 COD 降为 109 mg/L。表明该 BPC-g-SS 产品对印染废水具有良好的混凝沉淀性能, 优于传统商业 PAM 产品。

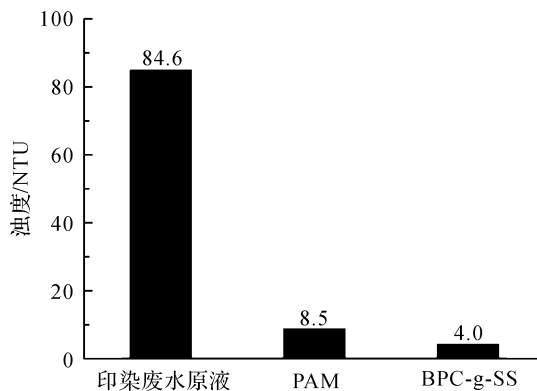


图8 实际印染废水经 BPC-g-SS 混凝处理前后的浊度变化情况

图 9 是 BPC-g-SS 絮凝剂与聚丙烯酰胺(PAM)在相同温度(37 °C)、相同环境(土壤提取液)中降解 90 d 的降解对比, 该土壤提取液的 pH 值为 7.72。

从图中可以看出 BPC-g-SS 絮凝剂在 5 d 内便可以降解自身重量的 42.5% 以上,起始时样品中可利用的有机氮源-丝胶蛋白含量较多,微生物活性较高,数量较多,生长较快,且样品中可能还含有未接枝的均聚物,这些残留物易溶于水,因而初始降解速度较快,随后变慢。在 30 天内降解自身重量的 75.4% 左右,之后降解速率逐渐趋于平缓,90 d 内的降解速率可达 92.8%,几乎完全降解。将样品 PAM 的降解率曲线与 BPC-g-SS 的曲线作对比,可以看出 BPC-g-SS 的降解率远高于 PAM 的降解率,表明所制得的 BPC-g-SS 絮凝剂与传统有机高分子絮凝剂相比具有更好的降解性能,90 d 内接近完全降解。

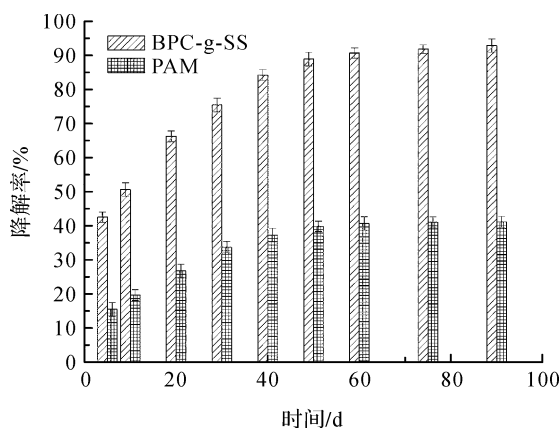


图9 降解率随时间的变化情况

3 结论

通过戊二醛交联竹浆纤维素与丝胶蛋白成功制备 BPC-g-SS 全降解绿色絮凝材料,并采用红外光谱、场发射扫描电镜和 Zeta 电位分析仪对 BPC-g-SS 产品进行表征分析,主要结论如下:

a) 戊二醛与竹浆纤维素和丝胶蛋白分别发生半缩醛反应和席夫碱反应,实现二者结构交联。

b) 以混凝处理后的高岭土上清液浊度为衡量指标,优化获得 BPC-g-SS 的最佳混凝工艺并将其应用于实际印染废水的混凝处理。

c) 以 500 mg/L 高岭土悬浊液为模拟废水时,其平均浊度去除率可达 98.4%;将该 BPC-g-SS 应用于混凝沉淀实际印染废水,其平均浊度去除率达到 95.3%,COD 去除率达到 97.0%,混凝效果优于传统的商业 PAM 产品。说明本研究优化合成的 BPC-g-SS 产品对印染工业废水混凝效果显著,结合其环境友好性,有望将其推广应用于其它工业废水的混凝沉淀过程。

d) 在 37 °C 下将 BPC-g-SS 产品置于土壤提取

液 30 d 可降解自身重量的 75.4%,90 d 降解率可达 92.8%,且 BPC-g-SS 的降解率远高于 PAM,表明所制得的 BPC-g-SS 絮凝剂与传统有机高分子絮凝剂相比具有更好降解性能。

参考文献:

- [1] Ho Y C, Norli I, Alkarkhi A F M, et al. Characterization of biopolymeric flocculant(pectin) and organic synthetic flocculant(PAM): A comparative study on treatment and optimization in kaolin suspension[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4): 1166-1174.
- [2] Liimatainen H, Sirviö J, Haapala A, et al. Characterization of highly accessible cellulose microfibrils generated by wet stirred media milling[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 83(4): 2005-2010.
- [3] Nakason C, Wohmang T, Kaesaman A, et al. Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 81(2): 348-357.
- [4] 胡智锋,彭振华,徐灏龙. 新型有机高分子絮凝剂的合成及在造纸废水处理中的应用[J]. *中国造纸*, 2009, 30(8): 42-44.
- [5] Klemm D, Philipp B, Heinze U, et al. Comprehensive cellulose chemistry. volume 1: Fundamentals and analytical methods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121(37): 8677.
- [6] Schurz J. A bright future for cellulose[J]. *Progress in Polymer Science*, 1999, 24(4): 481-483.
- [7] Klemm D, Heublein B, Fink H P, et al. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358-3393.
- [8] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(24): 5438-5466.
- [9] Kundu S C, Dash B C, Dash R, et al. Natural protective glue protein, sericin bioengineered by silkworms: potential for biomedical and biotechnological applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(10): 998-1012.
- [10] Lamboni L, Gauthier M, Yang G, et al. Silk sericin: a versatile material for tissue engineering and drug delivery [J]. *Biotechnology Advances*, 2015, 33(8): 1855-1867.
- [11] Lamboni L, Li Y, Liu J, et al. Silk sericin-functionalized bacterial cellulose as a potential wound-healing biomaterial [J]. *Biomacromolecules*, 2016, 17(9): 3076-3084.
- [12] Terada S, Sasaki M, Yanagihara K, et al. Preparation of silk protein sericin as mitogenic factor for better mammalian cell culture[J]. *Journal of Bioscience and*

- Bioengineering, 2005, 100(6): 667-671.
- [13] Xie H, Yang W, Chen J, et al. A silk sericin/silicone nerve guidance conduit promotes regeneration of a transected sciatic nerve [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2015, 4(15): 2195-2205.
- [14] Martínez-mora C, Mrowiec A, GARCÍA-VIZCAÍNO E M, et al. Fibroin and sericin from Bombyx mori silk stimulate cell migration through upregulation and phosphorylation of c-Jun[J]. *Plos One*, 2012, 7(7): e42271.
- [15] 南军, 贺维鹏, 宋娟娟. 水处理变速絮凝工艺优化设计探讨[J]. *环境科学与技术*, 2010, 33(12): 196-198.
- [16] Phang Y N, Chee S Y, Lee C O, et al. Thermal and microbial degradation of alginate-based superabsorbent polymer[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2011, 96(9): 1653-1661.
- [17] Tao S, Liu J, Jiu K, et al. Preparation and characterization of triple polymer-coated controlled-release urea with water-retention property and enhanced durability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 120(4): 2103-2111.

Preparation of Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin and evaluation of its coagulation

WANG Weijie, ZHANG Yong, JIN Xu, TIAN Yangming, CUI Kecong, YAO Juning

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Bamboo pulp cellulose-g-silk sericin (BPC-g-SS) was synthesized by the glutaraldehyde chemical modification and cross-linking of cellulose and silk sericin and controlling reactions conditions including reaction temperature, pH, time, the dosages of glutaraldehyde and silk sericin. The resultant BPC-g-SS product was characterized by Fourier infrared absorption spectrum (FTIR), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and zeta potential analyzer, respectively. Its flocculation performance to kaolin suspension was further investigated. The results show that the optimal synthetic process of the BPC-g-SS is that: reaction temperature 37 °C, reaction pH 4.5, reaction time 8 h, the dosage of glutaraldehyde 0.4 g and silk sericin 1.2 g. The coagulation effect of BPC-g-SS changes a lot with the change in pH value and dosage of flocculating agent and coagulant aid. The optimal product was used for coagulation treatment of kaolin model wastewater and actual industrial printing and dyeing wastewater. When the dosage of CaCl_2 was 0.4 mg/mL and pH value was 4, the average turbidity removal rate of kaolin wastewater reached 98.4%; the average turbidity removal rate of the industrial dyeing wastewater reached 95.3%; the COD removal rate of the industrial dyeing wastewater also reached 97.0%. After 90 days in the soil extract, the degradation rate of BPC-g-SS reached 92.8%.

Key words: cellulose; sericin; full degradation; green flocculation material; coagulation performance

(责任编辑: 廖乾生)

间苯二酚-甲醛树脂基碳球的可控制备与应用

周文翠,马佳慧,杨 静,贾亚茹,蔡玉荣

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要:以间苯二酚和甲醛为原料,利用预聚合-水热处理的两步法制备苯二酚/甲醛树脂(resorcinol-formaldehyde resin, RF)微球,考察各反应参数对树脂微球尺寸的影响,并将所制得的树脂微球经高温碳化制得碳球,将碳球用作牺牲模板制备其他中空材料。结果表明:以间苯二酚和甲醛为原材料可制备出单分散且尺寸均匀的树脂微球,其中催化剂的浓度、间苯二酚添加量、预聚合温度、乙醇/水的体积比等均会对所制得的树脂微球的尺寸产生影响;通过选择反应参数,可以使得树脂微球直径在255~1500 nm范围内调整;碳化后的RF树脂微球尺寸略有减小,球形度好,可以用作牺牲模板来制备二氧化锰和氧化锌等中空材料。通过该研究可开发出制备尺寸跨度大且单分散的RF树脂微球的简便方法,所得到的微球可以被转变成单分散碳球,在牺牲模板等领域具有广泛的应用前景。

关键词:水热法;单分散;RF树脂微球;碳球

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0163-08

0 引 言

单分散碳球具有很好的生物相容性、化学稳定性以及低成本和可调整孔隙率等优点,在牺牲模板^[1-2]、电化学^[3-4]、催化^[5-6]、吸附剂^[7-8]等领域具有广泛的应用,发展单分散碳球的可控合成方法也成为近年来的研究热点之一。目前碳球的合成方法主要有化学气相沉积法^[9]、模板法、溶胶-凝胶聚合^[10]、微乳液法^[11]和水热法^[12-13]等。其中,利用聚合合法先制备有机微球,再将微球隔氧碳化,是比较便捷的制备单分散碳球的方法之一^[14]。目前已可成功制备的有机微球种类较多,包括聚苯乙烯球、聚甲基丙烯酸甲酯球、聚羟乙基甲基丙烯酸酯球等,但这些聚合物的热稳定性较差,经过热裂解处理后,残碳率较低,不能被转变成球形度很好的单分散碳球^[15-17]。酚醛树脂是最早的商业合成树脂,经由苯酚和甲醛经过一步法聚合生成,具有较高的残碳率,已被用来制备纳米结构的碳材料,用作吸附剂、超级电容器、锂离子电池电极、药物输送载体和催化剂的支撑材料等^[18]。但是用酚醛树脂制备单分散微球的技

术却不如其他聚合物微球的制备技术成熟,制备过程中往往需要使用模板或表面活性剂,所得有机微球尺寸分布不均匀,且多在微米量级,不能满足制备单分散、粒径均匀且尺寸可调整的碳球的使用需求^[19-22]。

本研究以间苯二酚和甲醛为原料,利用预聚合然后再水热处理的两步法制备间苯二酚/甲醛树脂(Resorcinol-formaldehyde resin, RF)微球。通过调控各个工艺参数,获得平均粒径可在255~1500 nm范围内调整且尺寸分布均匀的单分散树脂微球,并以碳化后的微球作牺牲模板,制得氧化锌和三氧化二锰中空微球。

1 材料和方法

1.1 实验材料

实验用氨水(湖州奥特斯生物化工有限公司)、间苯二酚(杭州米克化工仪器有限公司)、无水乙醇(杭州汇普化工仪器有限公司)、含50%水溶液的甲醛(上海阿拉丁试剂有限公司)、氯化高铁(杭州米克化工仪器有限公司)、氯化锌(杭州米克化工仪器有限公司)、乙酸锰四水合物(杭州米克化工仪器有限

收稿日期:2017-06-01 网络出版日期:2017-11-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51372226);浙江省自然科学基金项目(LY16E020013)

作者简介:周文翠(1991-),山东东营人,硕士研究生,主要从事生物医用材料和生物传感器方面的研究。

通信作者:蔡玉荣,Email:caiyu@zstu.edu.cn

公司)、无水醋酸锌(杭州米克化工仪器有限公司),均为分析纯试剂,使用前未经进一步处理。

1.2 实验方法

a) RF 树脂微球的制备

在乙醇和水的混合液中加入 25 wt% 的氨水,搅拌 1.5 h 后加入间苯二酚固体,再搅拌 30 min 后加入甲醛溶液,置于恒温箱中搅拌 24 h 完成预聚合反应;上述所得的混合物倒入聚四氟乙烯反应釜中,

在 100 ℃ 恒温箱中聚合 24 h,反应完成后用去离子水离心清洗所得到的树脂微球,并在 100 ℃ 的恒温箱中干燥,即得 RF 树脂微球。为了探讨氨水浓度、间苯二酚浓度、乙醇和水的体积比以及预聚合温度等工艺参数对 RF 树脂微球尺寸的影响,实验在固定其他参数不变的条件下,改变其中一个工艺参数,考察了该工艺参数对所得 RF 树脂微球的影响。各工艺参数设置的详细方法如表 1 所示。

表 1 不同工艺参数设定

样品	影响因素	预聚合温度/℃	氨水浓度/(mol·L ⁻¹)	乙醇/mL	水/mL	间苯二酚浓度/(mol·L ⁻¹)	甲醛/mL
1		30	0.05	16	40	0.05	0.56
2		30	0.10	16	40	0.05	0.56
3	氨水浓度	30	0.15	16	40	0.05	0.56
4		30	0.20	16	40	0.05	0.56
5		30	1.00	16	40	0.05	0.56
6		30	0.10	16	40	0.05	0.56
7	间苯二酚浓度	30	0.10	16	40	0.10	0.56
8		30	0.10	16	40	0.15	0.56
9		30	0.10	16	40	0.20	0.56
10	乙醇和水添加量	30	0.10	0	56	0.05	0.56
11		30	0.10	24	32	0.05	0.56
12		30	0.10	32	24	0.05	0.56
13	预聚合温度	30	0.10	16	40	0.05	0.56
14		45	0.10	16	40	0.05	0.56
15		60	0.10	16	40	0.05	0.56

b) 碳球的制备

碳球的制备方法具体为:取少量树脂微球于磁舟中,在管式炉中,以 2 ℃/min 的速率升温至 900 ℃,保温 2 h 后再以 5 ℃/min 的速率降温至室温,即可得到所需碳球。

c) Mn₂O₃ 及 ZnO 中空球的制备

Mn₂O₃ 及 ZnO 中空球的制备方法参考文献[23],具体为:配置无水乙醇和水的混合溶液 60 mL,其中乙醇/水的体积比为 3:1,取 14.7 g 乙酸锰四水合物溶于上述混合溶液中,再加入 300 mg 所制备的碳球,超声分散 15 min 后在 30 ℃ 的水浴中反应 6 h;用无水乙醇将得到的悬浮液离心清洗三次,将所得沉淀放在 80 ℃ 的恒温箱中干燥 12 h,再在 500 ℃ 的马弗炉中煅烧 2 h,得到 Mn₂O₃ 中空球;用 5.5 g 无水醋酸锌替换上述反应中的 14.7 g 乙酸锰四水合物,重复上述步骤,可制得 ZnO 中空球。

1.3 性能分析测试

采用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和马尔文激光粒度仪,对所制得的微球的尺寸及分散情况进行测定^[24];采用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪对样品结构及官能团进行测定,测定波数范围为 4000~800 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹;采用 RU-200BVH 型

X 射线衍射仪对制备的中空球的成分进行验证,扫描角度从 0°到 80°,扫描速度为 4°/min。

2 结果与讨论

2.1 RF 树脂微球的制备及成分表征

a) 氨水浓度对微球尺寸影响

RF 树脂的形成过程属于典型的羰基化合物的缩合反应,间苯二酚因其特殊的结构使得其 2,4,6 位上的电子云密度明显增大,酚羟基与甲醛首先发生加成反应,形成羟甲基官能团,随后再进一步生成酚醛树脂^[25]。在该缩合过程中,各个工艺参数,包括:催化剂的量、预聚合反应、聚合反应的温度和时间等,都可影响到最终所得树脂小球的量、尺寸及均匀性等^[26-28]。在本反应中,在 0.05 mol/L 间苯二酚、16/40 乙醇和水体积比的条件下,改变氨水的浓度,在 30 ℃ 的预聚合温度下预聚合 24 h 后再在 100 ℃ 的温度下聚合 24 h,氨水浓度为 0.05 mol/L,树脂微球尺寸约为 280 nm,树脂微球间发生很严重的团聚(图 1(a));随着氨水浓度的增加,树脂微球分散性变好,但其尺寸越来越大,不均匀性逐渐增大(图 1(a)—(e))。当氨水浓度从 0.05 mol/L 增至 0.1 mol/L,RF 树脂微球的尺寸从 280 nm 增加至 480 nm(图 1(b))。当氨水浓度进一步增加至 0.2 mol/L 时,RF 树脂微球的尺寸增大至 550 nm(图 1(d))。在此反应中,氨水作

为催化剂,对 RF 树脂缩合度有较大影响,当其含量较少时,RF 树脂缩合度较低,即亚甲基太少,不利于反应的快速进行和小球尺寸的快速增大。反之,氨水的含量增加时,加快反应的进行和产物的产生,因此可以制

得较大的 RF 树脂小球;但在氨水浓度增加到足够大条件下,RF 树脂微球的尺寸反而减小,本实验中氨水浓度为 1.0 mol/L,微球尺寸约为 255 nm(图 1(e)),其原因可能是由于体系中形核数量增加所导致。

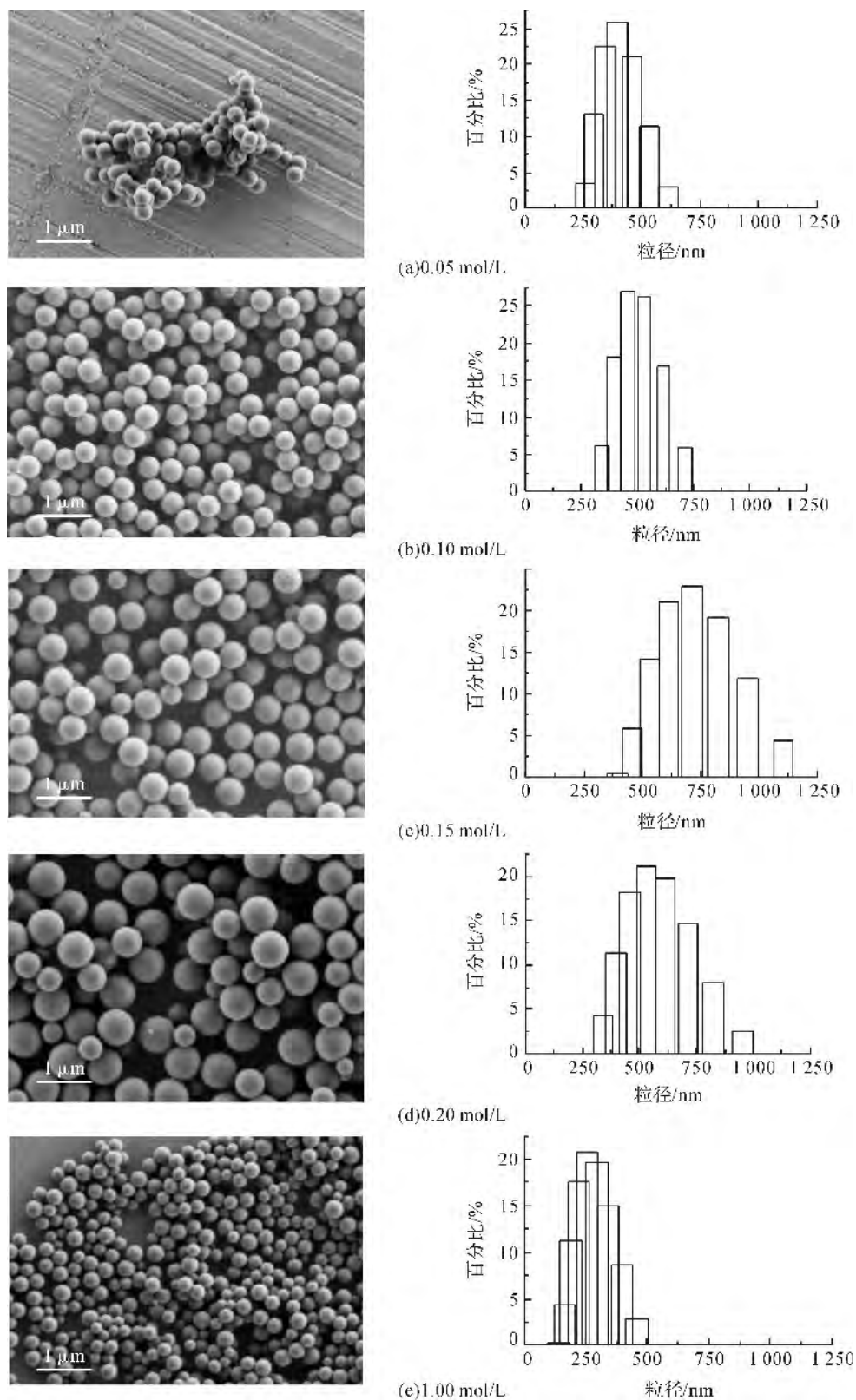


图 1 不同氨水浓度条件下制得 RF 树脂微球的 SEM 图(左)和 DLS 图(右)

b) 间苯二酚浓度对微球尺寸影响

在聚合过程中,当体系中甲醛含量较高时,将首先形成羟甲基中间产物,再进一步缩合成缩合度较高的网状体型酚醛树脂,间苯二酚含量较高时,产生不含羟甲基的中间产物,随后再继续缩合形成线型酚醛树脂^[29]。本实验在反应体系的合成条件为:氨水浓度 0.1 mol/L,预聚合温度 30 °C,预聚合时间 24 h,聚合温度 100 °C,聚合时间 24 h 和乙醇和水的体积比 16/40,研究间苯二酚含量对所得酚醛树脂小球的影响,结果如图 2 所示。当反应体系中的间苯二酚浓度

为 0.05 mol/L 时,所得到的 RF 树脂小球的直径约为 480 nm(图 2(a))。当间苯二酚浓度增大至 0.1 mol/L 时,RF 树脂小球直径增大至约 650 nm(图 2(b))。随着间苯二酚浓度继续增大至 0.2 mol/L 时,RF 树脂小球的尺寸也继续增大至约 1.5 μm (图 2(d)),但得到的小球出现严重团聚现象,其球形度也有下降。这是由于原料间苯二酚含量增加,有足够的反应物参与成核过程和聚合过程,生长成较大的颗粒,并且反应物浓度的增加加快反应速度,使反应的稳定性下降,导致颗粒的尺寸均匀性和球形度下降。

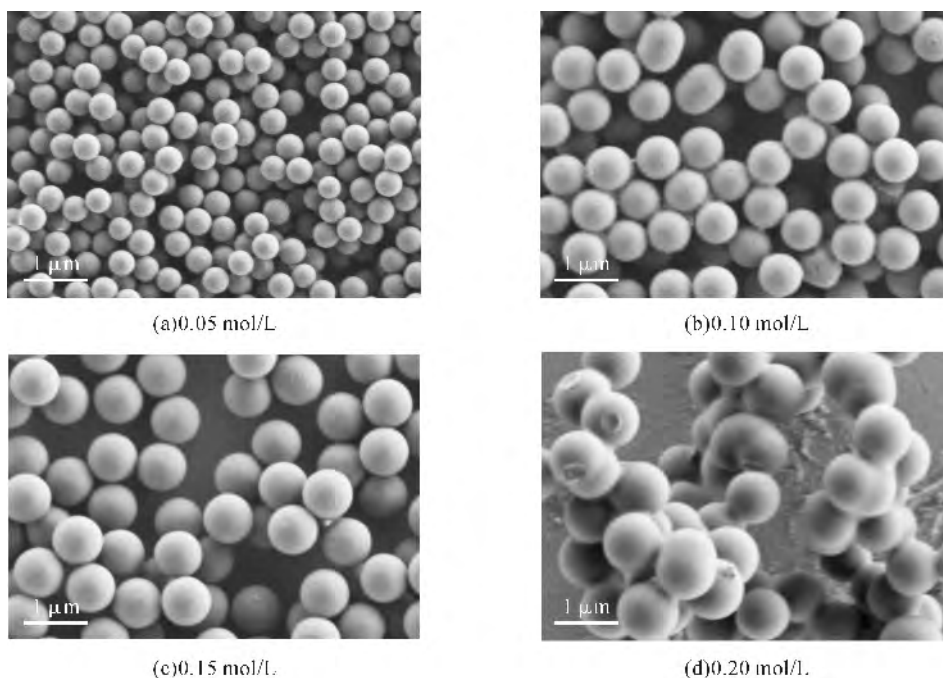


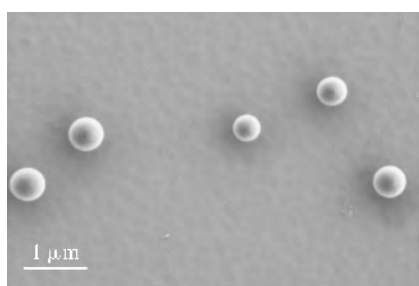
图 2 不同间苯二酚浓度条件下制得 RF 树脂微球的 SEM 图

c) 预聚合温度对微球尺寸影响

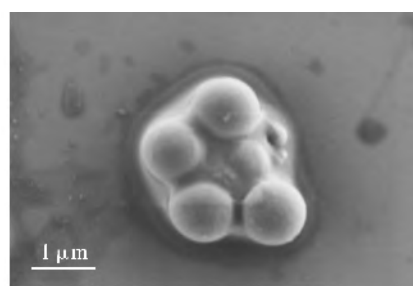
在实验合成条件为间苯二酚浓度 0.05 mol/L、氨水浓度 0.10 mol/L、预聚合时间 24 h、聚合温度 100 °C、聚合时间 24 h、乙醇和水的体积比 16/40 的情况下,进一步考察预聚合温度对酚醛树脂小球形成的影响,结果如图 3 所示。预聚合温度由 30 °C 提升至 45 °C,树脂微球尺寸变化不明显(图 3(a)),预聚合温度继续升高至 60 °C 时,树脂微球尺寸有较明显的增大(图 3(b))。预聚合温度为 60 °C,树脂微球间发生严重的融合,而且小球的尺寸均匀性下降,其原因可能是因为预聚合温度影响着预聚合过程中晶核的形成及数量。预聚合温度较高,不但有利于形核,而且有利于晶核的迅速长大,因此 60 °C 预聚合温度获得较大的酚醛树脂小球,但由于树脂微球较高的生长速度使得反应的稳定性下降,导致制备样品的均匀性下降。

d) 乙醇和水的体积比对微球尺寸影响

在预聚合过程中,水的百分比含量会对乳液液滴的表面张力造成影响,进而决定 RF 树脂微球的尺寸,图 4 为调控乙醇和水的体积比所得到 RF 树脂微球的 SEM 图。在合成条件为间苯二酚浓度 0.05 mol/L、氨水浓度 0.10 mol/L、预聚合温度 30 °C、预聚合时间 24 h、聚合温度 100 °C、聚合时间 24 h 的反应体系中,不加入乙醇,RF 树脂微球尺寸分布很宽,大小不均一(图 4(a))。随着乙醇加入量的增大,树脂微球尺寸逐渐增大,且尺寸比较均一。当乙醇/水的体积比为 2/5,树脂微球分散性较好尺寸分布较窄,其粒径约为 480 nm(图 4(b));当乙醇/水的体积比为 3/4,树脂微球的尺寸微量增加(图 4(c)),而乙醇/水的体积比为 4/3,树脂微球的尺寸明显增大,但尺寸分布呈现不均匀性(图 4(d))。

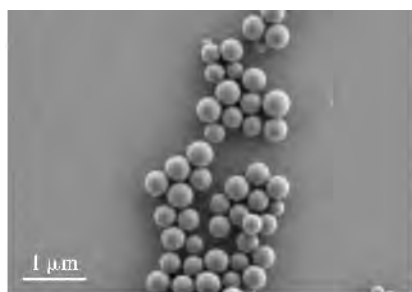


(a)45 °C

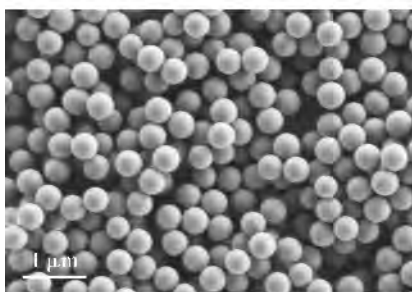
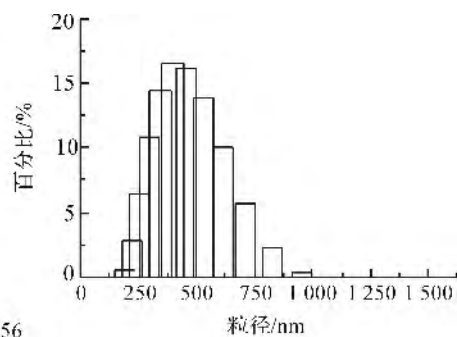


(b)60 °C

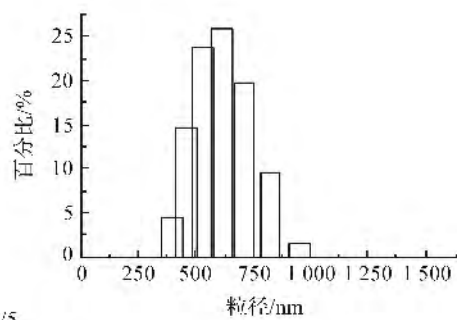
图 3 不同预聚合温度条件下制得 RF 树脂小球的 SEM 图



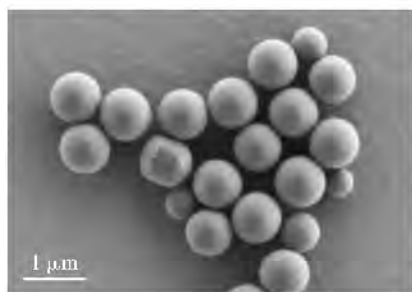
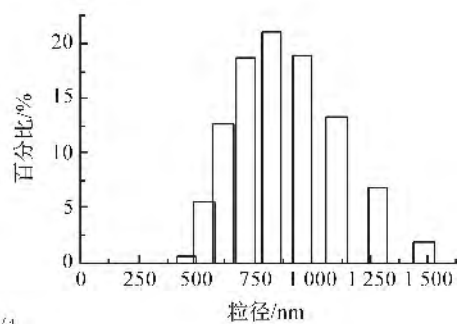
(a)0/56



(b)2/5



(c)3/4



(d)4/3

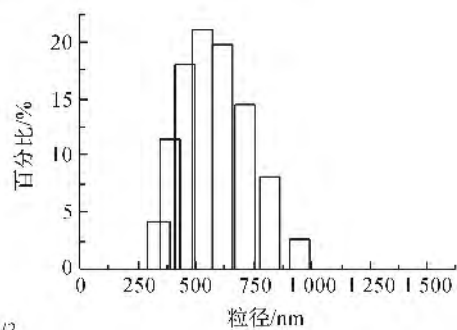


图 4 不同体积比(乙醇/水)下制得 RF 树脂微球的 SEM 图(左)和 DLS 图(右)

e) RF 树脂微球红外表征

对按照表 1 中样品 2 的工艺参数制备的 RF 树脂微球进行 FTIR 分析,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出:3330 cm^{-1} 处的宽吸收峰是 O—H 键所形成的;2873 cm^{-1} 为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的伸缩振动吸收峰,此处峰很小,表示亚甲基含量较少;苯环上的碳碳双键振动吸收峰在 1610 cm^{-1} 和 1478 cm^{-1} 处均有体现;1237 cm^{-1} 是酚的 C—O 键的伸展吸收峰,醚键伸缩振动产生的吸收峰表现在谱图上为 1005 cm^{-1} 处。综上所述,以间苯二酚和甲醛为原料,在水热釜中聚合所得到的小球为 RF 树脂微球。

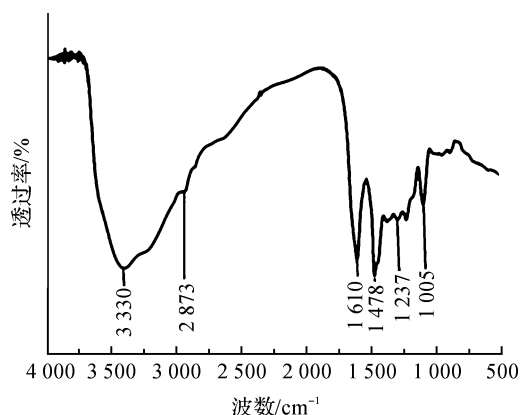


图 5 RF 树脂微球的 FTIR 图谱

2.2 RF 树脂微球的碳化

为了观察 RF 树脂微球碳化前后的尺寸变化,取实验方案中的 2 号样品进行碳化(该样品碳化前的平均粒径为 480 nm),并对碳化后的样品分别进行 SEM 测试和 DLS 分析。图 6 为碳化后样品,平均尺寸约为 300 nm。通过与碳化前的样品对比,可知碳化后的样品的尺寸减小至原尺寸的 62.5%。高温碳化过程中,微球内树脂的—H 和—OH 基团脱除,微球尺寸减小。碳化后的微球尺寸均匀,球形度完整,说明利用 RF 树脂微球制备碳球的方法是可行的。

2.3 碳化后的 RF 树脂微球用作牺牲模板制备 Mn_2O_3 和 ZnO 中空球

以图 6 中的碳球为模板,通过金属乙酸盐在乙醇/水混合溶液中水解的方法,在碳球表面包裹上一层金属氧化物;空气中热处理去除碳球模板,获得中空的金属氧化物微球。以碳球做模板制备的 Mn_2O_3 中空球的形貌如图 7(a)所示,中空球分散性良好,尺寸均匀,直径大约为 400 nm,呈现很好的球形度,因此碳球模板的形貌基本得以保持。图 7(a)右上角放大图中可以看到破损的 Mn_2O_3 微球,这进一步证明样品具有中空结构;样品的 XRD 分析结果如图 7(b)所示,该样品的衍射峰与 Mn_2O_3 的 XRD 标准

图谱 PDF # 41-1442 基本一致,衍射峰尖锐,且没有杂质峰出现,说明所制得的产物是 Mn_2O_3 晶体,产物的结晶性较好,且没有残留炭。图 7(c)是利用碳球做牺牲模板制得的 ZnO 微球的形貌照片,微球尺寸约为 300 nm,粒径分布均匀,球形度较好。相比于 Mn_2O_3 中空球,制得的 ZnO 微球的粒径大大缩小,可能是由于所使用的反应物醋酸锌的量较少,而生成氧化锌晶体密度较大的缘故;该样品 XRD 分析结果表明,其晶体的衍射峰与 ZnO 晶体的 XRD 标准图谱 PDF # 99-0111 基本一致,且峰形尖锐,说明利用该方法制备得到的是较纯净的 ZnO 晶体。

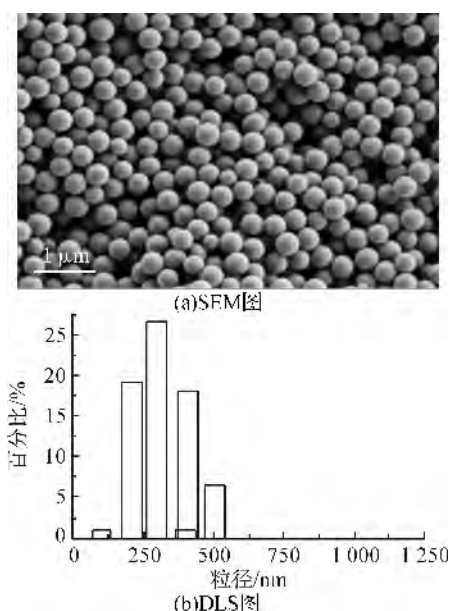
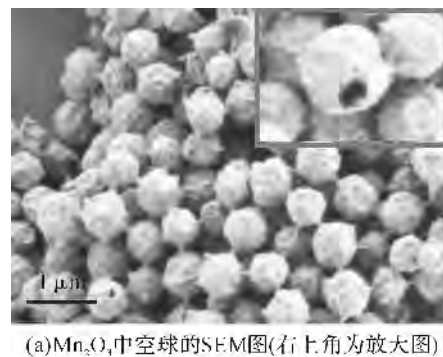
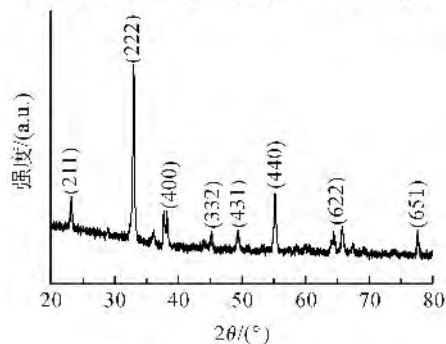


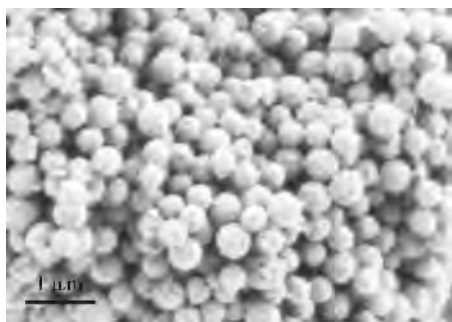
图 6 RF 树脂微球碳化后的 SEM 图和 DLS 图



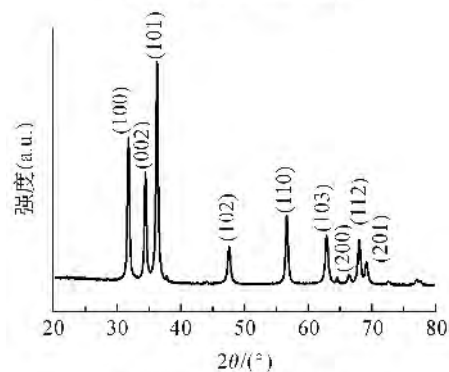
(a) Mn_2O_3 中空球的 SEM 图(右上角为放大图)



(b) Mn_2O_3 中空球的 XRD 谱图



(c) ZnO中空球的SEM图



(d) ZnO中空球的XRD谱图

图7 Mn_2O_3 和 ZnO 中空球的 SEM 图和 XRD 谱图

3 结论

本文以间苯二酚和甲醛为原料,利用预聚合然后再水热处理的两步法制备得到单分散、尺寸分布均匀且球形度好的间苯二酚/甲醛树脂微球。通过调节间苯二酚、氨水、乙醇/水的添加量以及预聚合温度等反应参数,可调整所制得的微球的直径在255~1500 nm之间变化;该树脂微球可被碳化成尺寸略小但是具有较好球形度的碳球;所制得的碳球可用作牺牲模板,用于中空 Mn_2O_3 和 ZnO 中空微球的制备。本文提供制备单分散碳球的方法,为碳球在生物传感器、染料吸附和牺牲模板等领域的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] 任斌. 基于碳球模板法的功能型纳米材料的合成与应用[D]. 重庆:重庆大学,2016.
- [2] 徐伟,杜芳林. 二氧化锰空心微球的制备及表征[J]. 青岛科技大学学报,2014,35(1):30-33.
- [3] Wen Z H, Wang Q, Zhang Q, et al. Hollow carbon spheres with wide size distribution as anode catalyst support for direct methanol fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(8): 1867-1872.
- [4] 罗雯,黄磊,关豆豆,等. 空心碳球负载二硫化硒复合材

- 料作为锂离子电池正极材料[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(8):1999-2006.
- [5] 杨维佳,郝亚敏,闫翊鹏,等. 多孔碳微球负载纳米银的制备及抗菌性能[J]. *太原理工大学学报*, 2014, 45(3): 285-290.
- [6] 林茜颖,吕荣文,曹安民. 介孔碳球的制备及其催化性能研究[J]. *中国科学:化学*, 2016, 46(10):1126-1130.
- [7] Cheng K, Zhou Y M, Sun Z Y, et al. Synthesis of carbon-coated, porous and water-dispersive Fe_3O_4 nanocapsules and their excellent performance for heavy metal removal applications[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41(1):5854-5861.
- [8] 李雪娜. 空心碳球的可控制备及其在 CO_2 吸附领域的研究[D]. 北京:北京工业大学,2016.
- [9] 郭燕川,徐海涛,张兵,等. 新型酞菁高温热解沉积法制备燃料电池专用纳米碳球载铂催化剂[J]. *科学通报*, 2003, 48(22):2338-2342.
- [10] Tamon H, Ishizaka H, Mikami M. Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde [J]. *Carbon*, 1997, 35(6):791-796.
- [11] Wang J T, Chen Q J, Liu X J, et al. Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129(3):1035-1041.
- [12] 杨莹,王萌,任素珍,等. 新型碳微球制备和电化学性质研究[J]. *大连理工大学学报*, 2014, 54(4):403-407.
- [13] Tanaka S, Nakao H, Mukai T, et al. An Experimental investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double-layer capacitor by using monodisperse carbon spheres with microporous structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2012, 116(51):26791-26799.
- [14] Wang J T, Chen Q J, Liu X J, et al. Hard-templating synthesis of mesoporous carbon spheres with controlled particle size and mesoporous structure for enzyme immobilization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129:1035-1041.
- [15] Kim M H, Im S H, Park O O. Rapid fabrication of two- and three-dimensional colloidal crystal films via confined convective assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15:1329-1335.
- [16] Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, et al. Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(11):849-853.
- [17] Yi G R, Moon J H, Yang S M, et al. Ordered

- macroporous particles by colloidal templating [J]. Chemistry Materials, 2001, 13(8): 2613-2618.
- [18] 张慕诗. 多孔酚醛树脂微球的制备[J]. 精细石油化工进展, 2013, 14(5): 45-49.
- [19] Arico A S, Bruce P, Scrosati B. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices[J]. Nature Materials, 2005, 4: 366-377.
- [20] Liang C D, Dai S. Synthesis of mesoporous carbon materials via enhanced hydrogen-bonding Interaction [J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128(16): 5316-5617.
- [21] Liu J, Qiao S Z, Liu H, et al. Extension of The Stober Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(26): 5947-5951.
- [22] Chang B B, Guo Y Z, Li Y C, et al. Graphitized hierarchical porous carbon nanospheres: simultaneous activation/graphitization and superior supercapacitance performance[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(1): 9565-9577.
- [23] Tang G G, Liu S S, Tang H, et al. Template-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of novel TiO_2 hollow nanostructures [J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 4969-4974.
- [24] 叶宪曾, 张新祥. 仪器分析教程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2007: 193-194.
- [25] 周莹, 唐永建, 王朝阳. 碳/掺杂气凝胶及其研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(4): 30-33.
- [26] 覃小红, 申明霞, 张辉, 等. 间苯二酚-甲醛树脂合成反应的影响因素[C]// 第二届全国橡胶工业用织物和骨架材料技术研讨会论文集. 青岛: 橡胶工业编辑部, 2003: 241-243.
- [27] 余盛, 张勇, 姚菊明, 等. 致孔剂对多孔羟基磷灰石微球的孔结构的影响[J]. 浙江理工大学学报, 2015, 33(4): 468-474.
- [28] Al-muhtaseb S A, Ritter J A. Preparation and properties of resorcinol-formaldehyde organic and carbon gels[J]. Advanced Materials, 2003, 15(2): 101-114.
- [29] Takeyama T, Matsui J. Recent developments with tire cords and cord-to-rubber bonding[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1969, 42(1): 159-256.

Controllable preparation and application of carbon spheres based on resorcinol-formaldehyde resin

ZHOU Wencui, MA Jiahui, YANG Jing, JIA Yaru, CAI Yurong

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Resorcinol-formaldehyde resin(RF) microspheres were prepared with prepolymerization and hydrothermal treatment by using resorcinol and formaldehyde as raw materials. The influence of reaction parameters on the size of the resin microspheres was investigated. The carbon spheres were prepared by high temperature carbonization of the RF microspheres. Then, the carbon spheres were used as sacrificial templates to prepare other hollow materials. The results show that the monodisperse and uniform RF resin microspheres could be prepared through the method. The size of RF microspheres could be influenced by the concentration of the catalyst and the resorcinol, the prepolymerization temperature, the volume ratio of ethanol/water, etc. The size of RF microspheres could be adjusted within 255~1500 nm through choosing reaction parameters. The size of RF microspheres slightly decreases after carbonization, but the degree of sphericity is good. They may be used as the sacrificial template to prepare hollow materials such as manganese sesquioxide and zinc oxide. The research offers a simple method to prepare monodisperse RF microspheres with large range of size. The microspheres can be transformed into monodisperse carbon spheres which have wide application prospect in the field of sacrificial templates.

Key words: hydrothermal treatment; single dispersion; RF resin microspheres; carbon spheres

(责任编辑: 廖乾生)

介孔镂空生物玻璃微球调控及形成机制

鞠凤宇^a, 刘 涛^b, 张丽香^a, 訾园兴^a, 丁新波^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 科技与艺术学院, 杭州 310018)

摘 要:以十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)为软模板剂, 结合溶胶-凝胶法, 制备介孔镂空生物玻璃球(Mesoporous hollow bioactive glass, MHBG); 改变十六烷基三甲基溴化铵的添加量来调控所得介孔镂空生物玻璃微球的表面微观形态、粒径大小以及孔径尺寸。采用透射电镜、场发射电镜、能谱分析、氮气吸附脱附测试、X射线粉末衍射仪和傅里叶红外光谱测试表征介孔镂空生物玻璃微球的外观形貌、内部结构、分散状态及元素组成。结果表明: 添加不同质量的十六烷基三甲基溴化铵可以制备不同粒径和孔径, 内部呈中腔镂空状、壳层含纳米孔道, 分散均匀的镂空介孔生物玻璃微球。所制备的样品具有良好的生物活性, 在药物载体和骨组织修复领域具有潜在应用。

关键词:介孔镂空生物玻璃; 形成机制; 模板法; 溶胶凝胶法; 形貌控制

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0171-05

0 引 言

生物活性玻璃是无机活性材料的一个重要分支, 主要成分以 SiO_2 和 CaO 为基础, 是一种特殊组成和结构的硅酸盐玻璃材料^[1-2]。自20世纪70年代初利用熔融法成功制备了生物玻璃45S5以来^[3], 生物玻璃已成为材料学、医学以及生物化学等领域的研究热点^[4-7]。生物玻璃具有良好的生物相容性, 对人体无毒副作用; 能够促进骨细胞增殖, 修复缺损的骨组织, 对骨形成具有诱导作用; 随着骨组织的生长, 生物玻璃在体内也不断降解成正常的代谢产物排出体外, 具有生物降解性; 生物玻璃组分可调, 可以掺入Fe、Na、Zn等其他元素复合应用。

随着纳米技术的发展, 具有新型结构的生物玻璃材料逐渐引起了研究者的注意。Liu等^[8]以聚丙烯酸PAA为模板, 成功制备了中空生物玻璃, 其在模拟体液环境下具有良好的生物活性, 可应用于骨修复治疗。Wang等^[9]以三嵌段共聚物P123为基础, 采用一步法合成功能化多级复合孔生物活性玻

璃, 具有很好的载药性能。Duan等^[10]通过水热合成法制备中空介孔生物玻璃球(HMBG), 并研究了HMBG、MCM-41及SBA-15对纳米铝粒子的装载效果, 结果发现: MCM-41、SBA-15载药率分别为14%和8%, 而HMBG载药率达到39.24%, 是介孔生物玻璃MCM-41、SBA-15的3~4倍。与传统的生物玻璃材料相比, 介孔镂空型生物玻璃不仅具有良好的生物活性、生物降解性和生物相容性, 而且还具有介孔孔道以及明显的内部空腔结构, 具有高比表面积, 大的孔容; 其表面活性位点多, 流动性好^[11-12], 可作为装载抗癌药物(阿霉素)^[13-14]、生物大分子(多肽、DNA、RNA)^[15-16]等的载体材料, 应用于药物运输、药物缓释及骨修复等领域。

本文以阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为软模板剂, 通过熔融-凝胶法并控制生物玻璃组分的摩尔比来制备介孔镂空生物玻璃球。进一步利用EDS、XRD、FE-SEM、TEM等测试方法对介孔镂空生物玻璃的形貌及组成成分进行测试表征, 考察了模板剂CTAB添加量的多少对介孔镂空

收稿日期: 2017-10-24 网络出版日期: 2017-12-08

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY16E020012); 浙江省教育厅科研项目(Y201534618)

作者简介: 鞠凤宇(1992-), 女, 山东诸城人, 硕士研究生, 主要从事现代纺织技术及新产品研究与开发。

通信作者: 丁新波, E-mail: dxblt@zstu.edu.cn

生物玻璃球空腔尺寸及孔径排布的影响。

1 材料与方法

1.1 实验药剂

十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB, 分析纯); 无水乙醇(Absolute ethyl alcohol, EtOH, 分析纯); 去离子水(Deionized water, DW); 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 浓度为 33%); 正硅酸乙酯(Tetraorthosilicate, TEOS, 分析纯); 磷酸三乙酯(Triethylphosphate, TEP, 分析纯); 四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaNT, 分析纯)。

1.2 介孔镂空生物玻璃微球的制备

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为软模板剂, 正硅酸乙酯(TEOS)为硅源, 磷酸三乙酯(TEP)为磷源, 四水硝酸钙(CaNT)为钙源制备介孔镂空

生物玻璃微球, 其中硅源、磷源、钙源的摩尔比分别为 80 : 5 : 15。首先, 常温条件下将一定量的 CTAB 溶于 78 mL 无水乙醇和 165 mL 去离子水混合溶液中, 搅拌均匀至澄清后, 加入 3 mL 氨水, 磁力搅拌 2 h 后再加入 2.79 g 正硅酸乙酯(TEOS), 搅拌 2 h, 得到有白色沉淀生成的溶液。然后, 加入 0.30 g 磷酸三乙酯(TEP), 搅拌 2 h 至完全混合均匀后, 加入 0.59 g 四水硝酸钙(CaNT), 持续搅拌 4 h, 得到白色溶胶混合液。然后, 将其进行离心处理, 用无水乙醇、去离子水洗涤, 重复离心清洗 3 次后, 在 70 °C 条件下干燥 12 h。将得到白色粉末置于马氟炉中以 5 °C/min 的升温速率于 600 °C 煅烧 8 h, 完全去除模板剂, 即得介孔镂空生物玻璃微球。在制备过程中, 通过调控 CTAB 的添加量, 来考察对微球粒径及孔径的影响。相对应的溶液组成如表 1 所示。

表 1 样品和相应的溶液组成

样品	CTAB/g	无水乙醇/mL	去离子水/mL	氨水/mL	TEOS/g	TEP/g	四水硝酸钙/g
MHBG1	0.20	78	165	3	2.79	0.30	0.59
MHBG2	0.40	78	165	3	2.79	0.30	0.59
MHBG3	0.50	78	165	3	2.79	0.30	0.59

1.3 表征及性能测试

1.3.1 X 射线粉末衍射仪(XRD)

采用粉末法, 在放射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 工作电压电流分别为 45 kV、45 mA 条件下, 以 0.02° 的扫描步长, 在 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 扫描范围内利用 D8 discover 型 X 射线粉末衍射仪(布鲁克 AXS 有限公司, 德国)对样品的晶体结构和组成进行进行广角晶体结构分析(WAXRD)。

1.3.2 傅里叶红外光谱(FT-IR)

采用溴化钾压片法, 在玛瑙研钵中以 1 : 100 的配比加入适量样品和溴化钾, 进行充分研磨, 用压片机压成透明或半透明的薄片, 利用 Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪(热电公司, 美国)对样品的化学组成成分进行扫描测试, 扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} , 扫描若干次。

1.3.3 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和能谱分析(EDS)

取适量待测样品超声分散在溶剂无水乙醇中, 分散均匀后, 用毛细管吸取少量分散液滴在干净的硅片上; 然后用导电胶粘贴在样品台上, 置于红外灯下干燥数小时。在加速电压为 3 kV 条件下, 利用 HITACHI S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日立公司, 日本)对样品的表面形貌及粒径尺寸进行测试分析。在加速电压为 10 kV 条件下, 利用附带的电

子能谱仪进行测试分析对样品的元素组成进行测试分析。

1.3.4 透射电子显微镜(TEM)

取适量待测样品超声分散在溶剂无水乙醇中, 用毛细管吸取分散好的溶液滴在铜网上, 然后将其放在红外灯下干燥数小时。在 200 kV 加速电压条件下, 通过日本 JEOL-2100 型透射电子显微镜(电子公司, 日本)对样品的微观结构形貌进行测试分析。

1.3.5 氮气吸附脱附测试

将样品在烘箱内干燥 24 h 后, 置于 ASAP2020 型物理吸附仪(麦克公司, 美国)上, 以 220 °C 温度真空脱气 5 h, 然后在 77 K 条件下, 以液氮为吸附介质, 对样品的比表面积和孔径分布进行测试表征^[17]。

2 结果与讨论

2.1 介孔镂空生物玻璃微球的结构和形貌分析

介孔镂空生物玻璃的各组分元素分析如图 1 所示。由图 1 可知, 在 0.54、1.76、1.98 keV 及 3.72 keV 处出现了明显的特征衍射峰, 相对应的分别为 O 元素, Si 元素, P 元素和 Ca 元素, 表明生物玻璃的主要成分 Si、Ca 和 P 元素已经负载, 即该微球表面壳层为由 SiO_2 -CaO- P_2O_5 三组分构成的生物玻璃。

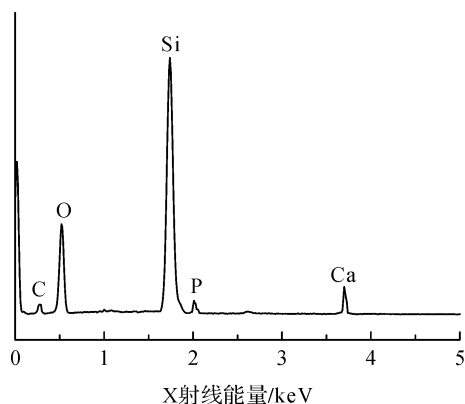


图1 介孔镂空生物玻璃微球的能谱分析图

图2和图3分别为介孔镂空生物玻璃微球的红外光谱图和X射线衍射图。由图2可知,谱图中出现了硅基纳米材料特征峰,在 468 cm^{-1} 处的峰是Si—O—Si对称弯曲振动峰, 796 cm^{-1} 处是Si—O对称伸缩振动峰、 1082 cm^{-1} 处是Si—O—Si不对称伸缩振动峰、 1605 cm^{-1} 附近的峰是P—O的弯曲振动峰。这些都是生物玻璃的特征峰吸收峰,说明

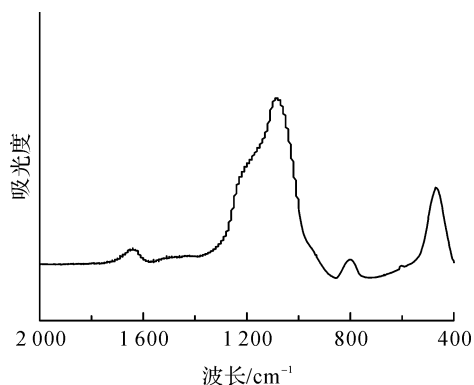


图2 介孔镂空生物玻璃微球的红外光谱图

制备样品符合生物玻璃内部结构特征。由图3可知,在 $2\theta=22^\circ\sim 25^\circ$ 的低衍射角区出现了一个馒头峰,随后衍射强度逐渐衰减平滑,没有出现晶体的特征峰,表明所制备的复合粒子的表层为非晶态,即在有机成分CTAB的表面已成功包覆无机成分。

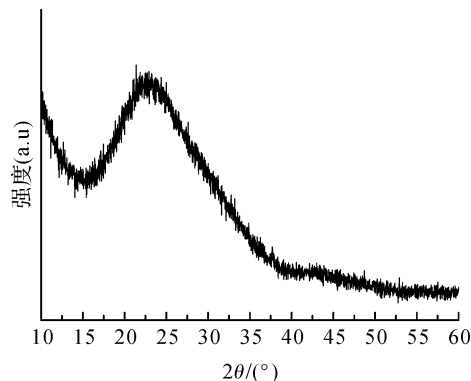


图3 介孔镂空生物玻璃微球的X射线衍射图

介孔镂空生物玻璃微球的场发射扫描电镜(FESEM)和透射电镜图(TEM)分别如图4和图5所示。从图4可以看出,介孔镂空生物活性玻璃微球的外观形貌为表面光滑的球体,粒径均一,无明显团聚现象,分散性良好。如图5所示,制备所得的生物活性玻璃微球呈明显的核-壳结构,其中中腔由实体部分的 SiO_2 和煅烧去除模板剂后留下的蠕虫状微孔,呈镂空状;壳层为密度较高的生物活性玻璃。当其他合成条件不变,模板剂CTAB的添加量分别为0.20、0.40 g和0.50 g时,样品MHBG1、MHBG2和MHBG3的平均粒径分别为283.30、232.80 nm和180.30 nm。由此表明,随着CTAB添加量的增加,样品粒径逐渐减小,且球形规则,分散均匀。

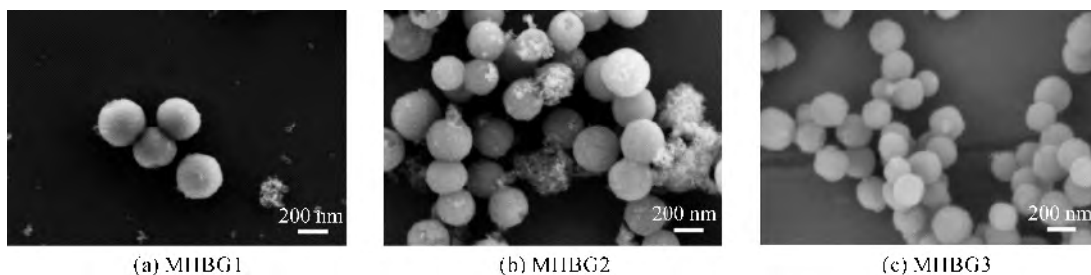


图4 不同粒径的介孔镂空生物玻璃球的场发射电镜图



图5 不同粒径的介孔镂空生物玻璃球的透射电镜图

图6为介孔镂空生物玻璃微球的孔径分布曲线图。从图6可以明显看出,制备的介孔镂空生物玻璃微球的整体孔径主要集中在大尺寸范围,以大孔形式存在,分布均匀;在小尺寸区域有少量的孔径存在,主要以微孔形式存在。当其他合成条件不变,模板剂CTAB的添加量分别为0.20、0.40 g和0.50 g时,样品MHBG1、MHBG2和MHBG3的比表面积分别为88.88、128.99 m^2/g 和167.43 m^2/g ;平均孔径为14.83、

19.21 nm和24.41 nm;孔容为0.33、0.62 cm^3/g 和0.90 cm^3/g 。实验表明,改变模板剂CTAB添加量对生物玻璃微球的比表面积及孔径大小有显著的影响,介孔镂空生物玻璃微球的比表面积和孔径尺寸随着CTAB添加量的增大而增大。制备的介孔镂空生物玻璃微球具有大的比表面积以及良好的介孔结构,可以作为合成多壳层结构纳米粒子的基础,也可以作为载体材料负载输送药物、生物大分子等应用于生物医药等领域。

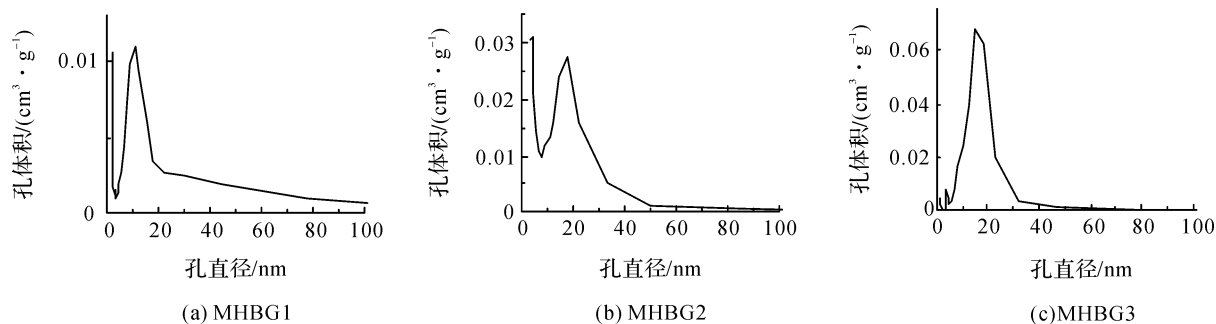


图6 介孔镂空生物玻璃球的孔径分布曲线

2.2 介孔镂空生物玻璃微球形成机理分析

介孔镂空生物玻璃微球的制备原理如图7所示。首先,将带正电的阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲铵(CTAB)溶于无水乙醇、去离子水混合溶液中形成胶束,通过自组装形成球状囊泡。利用氨水进行调节混合溶液pH值,使混合溶液 $\text{pH} > 3.7$,加入硅源,使得正硅酸乙酯(TEOS)在氨水催化作用下水解缩合形成 SiO_2 纳米粒子,其表面的硅

羟基($\text{Si}-\text{OH}$)带负电荷,由于静电吸附作用, SiO_2 吸附到CTAB胶束表面发生聚合交联形成混合相。然后,再添加一定量的磷源、钙源,在界面区域通过静电自组装包覆在微球表面,形成CTAB@BG复合微球。最后,通过离心水洗,烘干煅烧完全移除模板剂,得到介孔镂空生物玻璃微球。同时,可以通过改变软模板剂CTAB的添加量来调控生物活性玻璃微球的粒径及孔径尺寸。

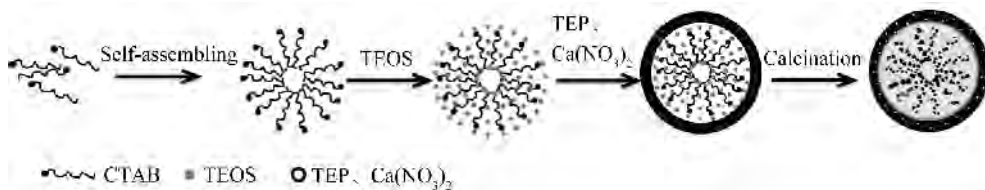


图7 介孔镂空生物玻璃微球的制备原理

3 结论

以CTAB为软模板剂,结合溶胶-凝胶法,通过控制生物玻璃组分的摩尔比来制备介孔镂空生物玻璃微。制备的介孔镂空生物玻璃微球微观形貌特征为核-壳结构,其核呈中空镂空状、壳层为含介孔孔道的生物玻璃,且其组分可调、粒径尺寸可控。主要研究结论如下:

a) 通过以阳离子表面活性剂溴化十六烷基三甲铵(CTAB)为模板剂,利用改进的溶胶-凝胶制备方法,CTAB胶束通过协调自组装形成球状囊泡,加入硅源、钙源和磷源发生聚合交联形成生物玻璃微

球,然后离心水洗,煅烧烘干去除模板剂,得到介孔镂空生物玻璃微球。

b) 利用TG、EDS、XRD、FE-SEM、TEM以及氮气吸附-脱附等对介孔镂空生物玻璃微球的结构组成、微观形貌及性能进行表征分析。研究发现,所制备的样品为中空镂空状、壳层为蠕虫状孔道,粒径均一,比表面积大,表面光滑,分散性良好,壳层成功包覆 $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 三组分的介孔镂空生物玻璃微球。

c) 通过改变模板剂CTAB的添加量,对所得样品的粒径大小及孔径尺寸产生一定影响。随着CTAB添加量的增加,所制备样品的粒径逐渐减小,孔径逐渐增大,表面积及介孔孔道也逐渐增大。

参考文献:

- [1] Jiang P P, Lin H M, Xing R, et al. Synthesis of multifunctional macroporous-mesoporous TiO_2 -bioglasses for bone engineering[J]. Sol-gel Science and Technology, 2012, 61(2): 421-428.
- [2] 轩肖娜, 朱海霖, 陈建勇. 丝素蛋白/生物玻璃复合多孔支架的结构与性能[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 226-231.
- [3] Hench L L. Genetic design of bioactive glass[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(7): 1257-1265.
- [4] Jones J R. Review of bioactive glass: From Hench to hybrids[J]. Acta Biomaterialia, 2013, 9(1): 4457-4486.
- [5] Sepulveda P, Jones J, Hench L L. In vitro dissolution of melt-derived 45S5 and sol-gel derived 58S bioactive glasses[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2002, 61(2): 301-311.
- [6] 姜达君, 贾伟涛, 张长青. 生物玻璃在骨修复中的研究[J]. 中国修复重建外科杂志, 2017, 31(12): 1-5.
- [7] Xia W, Chang J, Lin J P, et al. The pH-controlled dual-drug release from mesoporous bioactive glass/polypeptide graft copolymer nanomicelle composites [J]. Science Direct, 2008, 2(69): 546-552.
- [8] Liu T, Li Z H, Ding X B, et al. Facile synthesis of hollow bioactive glass nanospheres with tunable size[J]. Materials Letters, 2017, 190(3): 99-102.
- [9] Wang D, Lin H L, Jiang J J, et al. One-pot synthesis of magnetic, macro/mesoporous bioactive glasses for bone tissue engineering[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2013, 14(2): 1-9.
- [10] Duan H, Diao J J, Zhao N, et al. Synthesis of hollow mesoporous bioactive glass microspheres with tunable shell thickness by hydrothermal-assisted self-transformation method[J]. Materials Letters, 2016, 167(15): 201-204.
- [11] Li X F, Jiang J J, Qu F Y, et al. Synthesis of hierarchically porous bioactive glasses using natural plants as template for bone tissue regeneration [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 3(63): 416-424.
- [12] 李鑫. 负载纳米金星的中空硅纳米颗粒的制备及其肿瘤多模态诊疗应用[D]. 上海: 东华大学, 2017: 2-12.
- [13] Fang X L, Zhao X J, Fang W J, et al. Self-templating synthesis of hollow mesoporous silica and their applications in catalysis and drug delivery[J]. Nanoscale, 2013, 5(6): 2205-2218.
- [14] Wu C T, Fan W, Chang J. Functional mesoporous bioactive glass nanospheres: synthesis, high loading efficiency, controllable delivery of doxorubicin and inhibitory effect on bone cancer cells [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 82(21): 2675-2782.
- [15] 王祎帆. 氨基功能化的大孔介孔二氧化硅纳米粒子的合成[D]. 吉林: 吉林大学, 2013: 3-40.
- [16] 梁樱, 马莹, 陈霞. 高负载中空介孔二氧化硅微粒的可控药物释放[J]. 东华大学学报, 2017, 43(1): 64-70.
- [17] 李智慧, 张立, 刘涛, 等. 中空生物玻璃形貌结构及其活性研究[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(5): 737-741.

Control and formation mechanism of mesoporous hollow bioactive glass nanospheres

JU Fengyu^a, LIU Tao^b, ZHANG Lixiang^a, ZI Yuanxing^a, DING Xinbo^a

(a. College of Materials and Textiles; b. Keyi College, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The mesoporous hollow nanospherical bioactive glasses (MHBG) were prepared through using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the soft template and sol-gel method. The surface morphology, particle and cavity size of the mesoporous hollow nanospherical bioactive glasses were controlled via adjusting the addition of CTAB. The surface morphology, internal structure, dispersion state and composition of the mesoporous hollow nanospherical bioactive glasses were characterized by transmission electron microscopy, scanning electron microscope, energy dispersive spectroscopy, N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction and Fourier transform IR spectroscopy. The results show that evenly dispersed mesoporous hollow nanospherical bioactive glasses with different particle size and hole size whose shell layer contains nanometer hole channel can be prepared by adding different concentration of CTAB. These samples exhibit good bioactivity which may have potential applications in drug delivery and bone tissue regeneration.

Key words: mesoporous hollow bioactive glass; formation mechanism; template method; sol-gel method; morphology control

(责任编辑: 唐志荣)

CNT 环绕生长 NiO 纳米片材料的制备和 锂离子电池性能研究

王莹莹,郭绍义,袁永锋,尹思敏,赵永林

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘 要: 通过化学浴沉积技术在碳纳米管(Carbon nanotube, CNT)表面均匀环绕生长氧化镍(Nickel oxide, NiO)纳米片,采用 X 射线衍射仪和场发射扫描电镜测试方法观察其晶体结构和微观形貌,测试表明: CNT 作为核心骨架, NiO 纳米片在 CNT 表面均匀地立体生长。通过循环伏安与恒流充放电测试发现: NiO/CNT 复合材料作为锂离子电池负极材料的比容量和循环性能有明显改善,在 100 mA/g 电流密度下 NiO/CNT 首次放电比容量 1990 mAh/g,比纯 NiO 的 1560 mAh/g 提高了 27.6%,循环 30 次后比容量仍保持在 1500 mAh/g,而 NiO 衰减到 285 mAh/g。其比容量和循环性能的改善,是由于 CNT 提高了复合材料整体的导电性能, NiO 纳米片环绕生长在 CNT 表面上,促进活性材料与电解液的有效接触,增强 NiO 的电化学活性。

关键词: NiO; CNT; 锂离子电池; 纳米片

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0176-06

0 引 言

锂离子电池(Lithium ion battery, LIB)因具有高比能量、低自放电、优越的循环性能、无记忆效应和绿色环保等优点,是目前最具发展前景的高效二次电池和发展最快的化学储能电源,获得人们广泛关注^[1]。负极材料是影响锂离子电池电化学性能的重要因素之一,目前商业化负极材料石墨因较低的理论比容量(372 mAh/g)而在实际应用中受到限制,不能满足移动电子设备的发展要求^[2],所以寻找新的负极材料一直是人们研究的热点。Poizot 等^[3]报道,纳米尺寸的过渡金属氧化物 MO(M=Co、Ni、Cu、Fe 等)作为锂离子电池负极材料具有良好的电化学性能,之后该类负极材料逐渐进入人们的视野。NiO 具有较高的贮锂容量(718 mAh/g)、低成本、环保和储量丰富等优点^[4],是一种理想的负极材料,但由于较差的导电性(室温下小于 $10^{-13}/(\Omega \cdot \text{cm})$)和较大的体积效应会导致 NiO 部分粉化,引发锂电池容量快

速衰减,从而使循环稳定性变差^[5]。解决这个问题,一种方法是制备 NiO 纳米结构,例如纳米颗粒^[6]、纳米片^[7]、纳米线^[8]等,提高 NiO 的比表面积,缩短锂离子扩散的路径。Liu 等^[9]利用模板法制备出 NiO 空心纳米管,该材料能在 200 mA/g 电流密度下 100 次循环后保持在 600 mAh/g,性能有较大的提高。另一种方法是将 NiO 与碳材料结合,如 CNT^[10]、石墨烯^[11]、纳米纤维^[12]等,既提高 NiO 的导电性,也在一定程度上缓解 NiO 的体积效应,有利于改善电池的循环稳定性。CNT 具有优越的导电性能、孔隙率高和良好的抗压性能,对 NiO 来说是一个优良的复合对象^[13],因此将 NiO 与 CNT 复合能有效地提高材料的电化学性能。

本文采取化学浴沉积配合煅烧处理,将 NiO 纳米片包覆生长于 CNT 上,获得 NiO/CNT 纳米结构复合材料,并利用 XRD、SEM、循环伏安和恒流充放电等测试方法研究 NiO@CNT 复合材料的晶体结构、微观形貌和电化学性能。

1 实验部分

1.1 NiO/CNT 复合材料的制备

取 7.27 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 先进技术有限公司) 和 30.00 g 尿素 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 分别溶于 50 mL 去离子水, 溶解均匀后, 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液倒入尿素溶液中, 再将 0.20 g 酸化过的 CNT (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 放入混合溶液中继续搅拌至均匀。将上述溶液超声分散 40 min 后, 放入 80 °C 恒温水浴中继续搅拌, 保温 2 h, 再冷却至室温, 静置 8 h。将产物离心分离后分别用酒精和去离子水多次清洗, 于 60 °C 真空烘干 12 h。最后将产物置于马弗炉中 350 °C 煅烧 2 h, 得到 NiO/CNT 复合材料。对比材料 NiO 采用相同方法制备, 但没有使用 CNT。

1.2 锂离子电池制作

将制备得到的活性材料、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯按 8 : 1 : 1 的质量比混合在一起, 1-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂溶解混合物形成浆状, 利用刮浆法均匀黏涂在泡沫镍上, 100 °C 真空烘干 10 h 得到电极片。锂离子电池以金属锂片作为对电极, 聚苯烯薄膜为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 溶液为电解液, 溶剂是体积比 1 : 1 的碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯, 在手套箱中装配成 CR2025 型纽扣式半电池。每片电极上活性材料质量约 1.00 mg。

1.3 材料表征和电化学测试

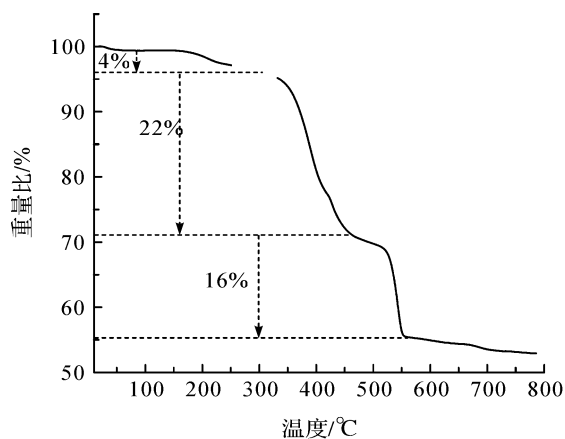
使用 D8 Discover X 射线衍射仪 (德国 Bruker 公司) 对产物进行 XRD 物相分析, 测试条件: Cu K α 射线, 波长 $\lambda = 0.154056$ nm, 扫描速度 5 °C/min, 2θ 扫描范围 20°~80°。使用 TG209F3 型热重分析仪 (耐驰公司) 对产物进行热重 (Thermogravimetry, TG) 分析, 温度设定为从室温到 800 °C, 空气条件, 升温速率 10 °C/min。使用 ULTRA-55 场发射扫描电镜 (德国 Zeiss 公司) 观察材料形貌和相关尺寸。采用两电极体系进行循环伏安 (Cyclic voltammetry, CV)、电化学阻抗谱 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 和恒流充放电测试: 以测试样品为工作电极, 金属锂片为对电极。采用普林斯顿电化学工作站 (PARSTAT2273) 电化学工作站, 扫描电位窗口 0.01~3.00 V, 扫描速率 20 mV/s, 对复合材料进行循环伏安 (CV) 测试; 在频率范围 0.1 Hz~100 kHz, 交流振幅为 5 mV 条件下进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试; 采用 NEWARE 电池测试系统 (CT-3800 W) 电池测试系统对纽扣式半电池进行恒

流充放电测试, 电位窗口为 0.01~3.00 V, 电流密度为 100、200、500 mA/g 和 1000 mA/g。

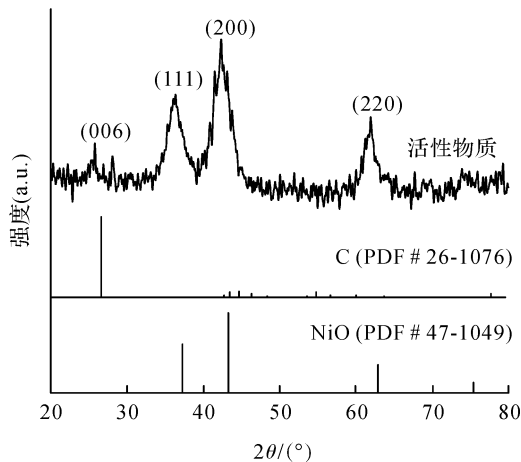
2 结果与分析

2.1 材料表征分析

为获得 NiO 和 CNT 的含量, 对化学浴沉积产物 (NiO/CNT 前驱体) 进行 TG 分析, 结果如图 1 (a) 所示。可以看出前驱体失重阶段有三个: a) 室温到 200 °C 失重约 4%, 是材料失去吸附水所致; b) 300 °C 到 450 °C 失重约 22%, 源于前驱体分解成 NiO/CNT; c) 500 °C 到 550 °C 失重约 16%, 归因于 CNT 分解。温度继续升高质量变化幅度变小, 表明前驱体已基本分解完全, 可以得出 CNT 在前驱体含量为 16 wt%, NiO/CNT 在前驱体含量为 74 wt%, 通过计算得到 CNT 在 NiO/CNT 的比重为 22 wt%。为分析实验制备的样品的物相, 对样品进行 XRD 分析, 如图 1 (b) 所示, XRD 衍射峰有三个强峰, 分别位于 $2\theta = 37.2^\circ$ 、 43.3° 、 62.9° 的位置, 与 NiO 的标



(a) NiO/CNT前驱体的TG曲线



(b) NiO/CNT复合材料的XRD图谱

图1 前驱体的热重分析及样品的 XRD 图谱

准卡(JCPDS Card No. 48-1049)一致,分别对应NiO的(111)、(200)、(220)晶面;样品材料还有一个弱峰位于 $2\theta = 26.6^\circ$,与C的标准卡(JCPDS Card No. 26-1076)相对应。这说明样品是由NiO和CNT构成。因CNT比重较少,由TG分析可知为22 wt%,所以其衍射峰不明显。

通过SEM对CNT复合NiO前后的微观结构进行观察,结果如图2所示。图2(a)是酸化的CNT的SEM照片,CNT直径30~40 nm,长度3~5 μm 。图2(b)是NiO/CNT的SEM照片,通过化

学浴沉积配合煅烧处理将NiO纳米片均匀生长在CNT表面,可以看出NiO纳米片均匀环绕生长在每根CNT上,使CNT直径扩展到约400 nm,即CNT上NiO纳米片的生长高度约180 nm。纳米片之间空隙较大,有利于每个NiO纳米片充分接触到电解液,提高NiO的电化学活性。图2(c)是对比材料纯NiO的SEM照片,结果显示NiO呈颗粒状团聚在一起,无NiO/CNT的立体结构。通过XRD、TG和SEM表征方法证实上述制备的样品为NiO/CNT复合材料。

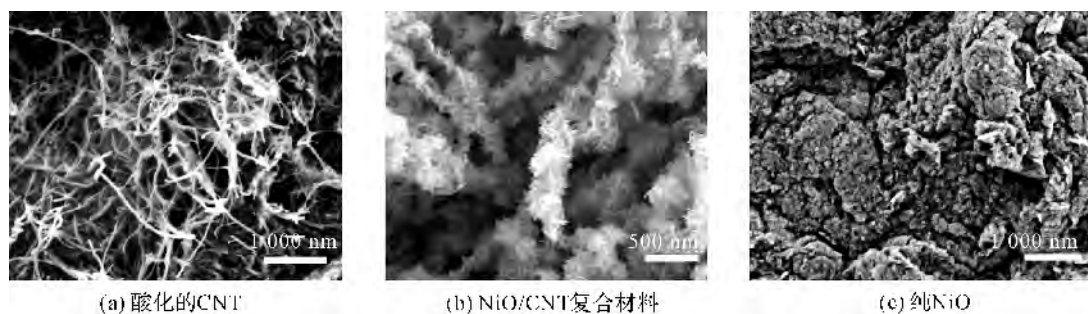


图2 CNT、NiO/CNT及纯NiO的SEM照片

2.2 电化学性能测试

图3是电压窗口为0.01~3.00 V,扫描速率为0.2 mV/s的NiO和NiO/CNT材料的循环伏安曲线,图中结果表明:NiO/CNT复合材料的CV曲线与NiO的CV曲线相似,两种材料都分别有两对氧化还原峰,NiO/CNT的一对强氧化还原峰为0.87 V和1.59 V,相比纯NiO的0.85 V和1.55 V,两者极化相差不大,这表明NiO/CNT的复合对材料的极化影响较小。相比纯NiO,复合材料的循环伏安曲线的面积明显扩大,峰电流明显增加,表明与CNT的复合促进NiO的电化学活性,CNT的加入提高电导率,提高NiO的电动学反应动力,从而使NiO的比容量有较大的提高。

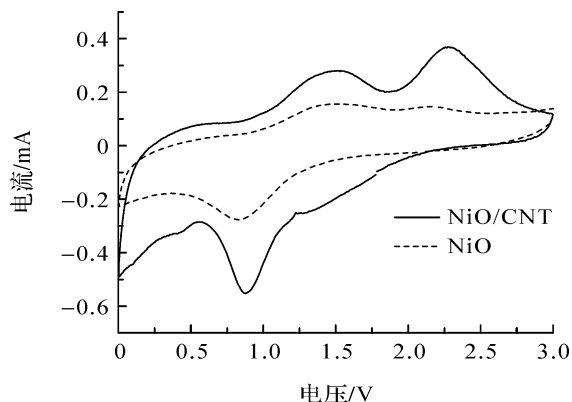
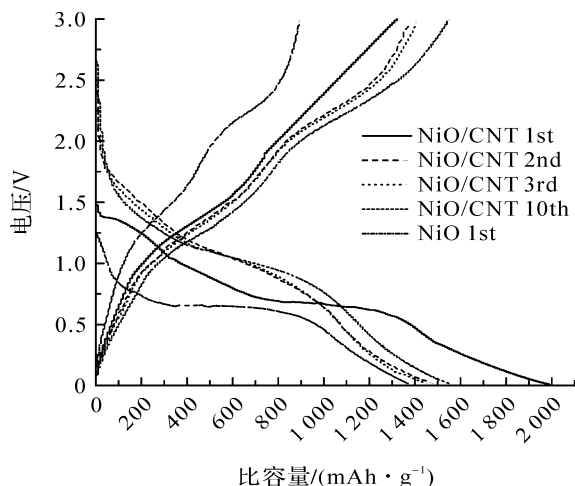
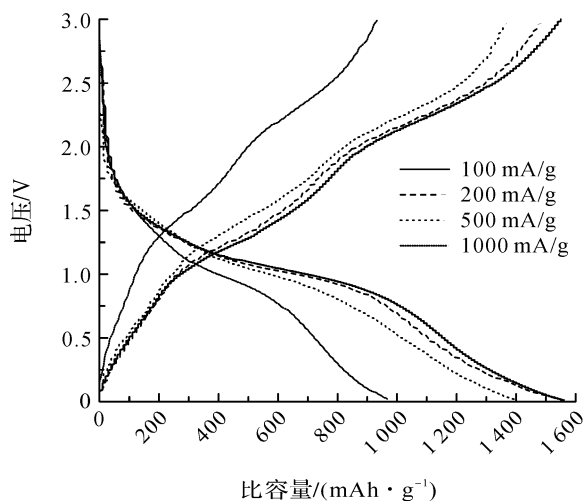


图3 NiO/CNT和纯NiO在扫描速率为0.2 mV/s的CV曲线图

恒流充放电测试是衡量电极材料电化学性能的重要方法^[14]。图4(a)是NiO/CNT和纯NiO在100 mA/g电流密度的充放电曲线。NiO/CNT首次充放电比容量是1335/1990 mAh/g,首次不可逆容量损失是因为锂离子电池的极性非质子溶剂在电极与电解液界面上反应,形成覆盖在电极表面上的钝化薄膜,即固体电解质相界膜(SEI膜)造成的^[15]。与纯NiO对比材料相比,NiO/CNT的首次充放电比容量有明显提高,分别增加46.7%和44.5%。NiO/CNT和纯NiO都显示有两对充放电平台,可看出NiO/CNT的充电平台比起纯NiO明显降低而放电平台有所升高,充电平台的降低有利于材料充电效率的提高,放电平台的升高有利于放电效率、能量的增加,同时充放电平台高低也与材料内阻有关^[16],这表明NiO复合CNT后降低复合材料的内阻,改善材料的性能。图4(a)进一步显示NiO/CNT第2、3和10次循环的充放电曲线,充放电曲线形状和比容量都比较接近,这表明NiO/CNT具有良好的循环稳定性。图4(b)是NiO/CNT在100、200、500 mA/g和1000 mA/g电流密度下的充放电曲线,放电比容量分别是1560、1555、1407 mAh/g和967 mAh/g,200 mA/g和500 mA/g的充放电曲线形状和比容量都比较接近,因此NiO/CNT具有一定的倍率性能。



(a) NiO/CNT和纯NiO在100 mA/g电流密度下的充放电曲线



(b) NiO/CNT在100、200、500 mA/g和1000 mA/g电流密度下的充放电曲线

图4 NiO/CNT和纯NiO的充放电曲线

循环性能是评价电极材料应用价值的重要指标^[17]。图5是NiO/CNT复合材料和纯NiO在电流密度100 mA/g的30次恒流充放电循环性能,首次循环NiO/CNT的充放电比容量是1335/1990 mAh/g,前10个循环充放电比容量增加到1500/1580 mAh/g,比容量增加是由于NiO纳米片在CNT上立体生长,促进NiO纳米片与电解液接触,提高材料活化程度。库伦效率一直保持在100%左右,表明NiO/CNT具有良好的库伦效率。在接下来的30个循环充放电比容量稳定在1489/1500 mAh/g左右。对比材料纯NiO的首次放电比容量是861/1369 mAh/g,前8个循环比容量衰减较慢,随后快速下降,到第30个循环只有292/285 mAh/g,比容量快速衰减的原因是较大的体积效应导致NiO部分粉化。与纯NiO相比,NiO/CNT的放电比容量和循环稳定性均有明显提高。

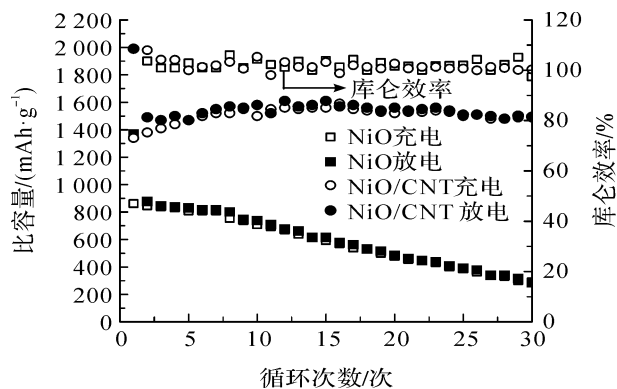


图5 NiO/CNT和纯NiO在电流密度100 mA/g的30次循环性能

图6是NiO/CNT和纯NiO的倍率性能对比图,NiO/CNT和纯NiO材料分别在0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 C和0.1 C(1.0 C=718 mAh/g)的倍率下进行恒流充放电10次,复合材料的平均放电比容量分别为1907、1611、1182、708、315、1612 mAh/g,大于纯NiO的1002、701、393、172、85、620 mAh/g,分别是纯NiO的1.90、2.26、3.00、4.10、3.70、2.60倍,这表明NiO/CNT复合材料倍率性能得到较大改善。电流密度由2.0 C恢复到0.1 C时,NiO/CNT比容量为初始0.1 C比容量84%,纯NiO的初始保持率为62%,因此NiO/CNT复合材料具有更好的循环稳定性。NiO/CNT循环性能和倍率性能改善的原因与复合结构紧密相关,高导电的CNT作为复合材料的骨架提高整体的电导率^[18];NiO纳米片围绕CNT的原位立体生长使每片NiO都暴露于电解液,加大与电解液接触面积,缩短离子的嵌入和脱出路径;纳米片的尺寸效应减小NiO充放电反应中体积变化的绝对值^[19],因此复合材料的锂电池性能有明显改善。

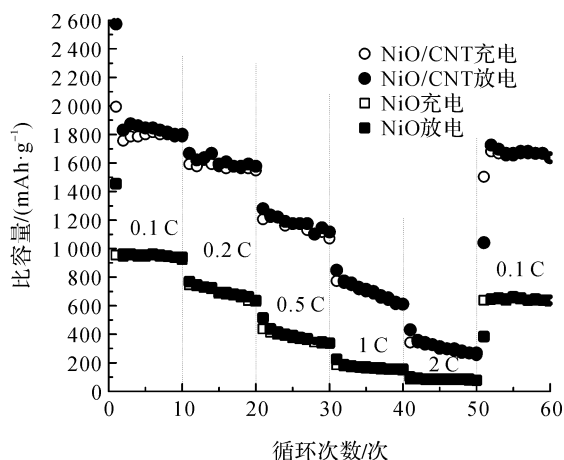


图6 NiO/CNT和纯NiO倍率性能对比

为探索 NiO/CNT 作为锂电池负极材料的电化学特征,在电压振幅 5 mV,频率范围 0.1 Hz ~ 100.0 kHz 的条件下对纯 NiO 和 NiO/CNT 进行电化学阻抗谱测试(EIS),图 7 是两种材料的阻抗对比图,两条曲线在高频区与实轴的交点代表着材料的溶液电阻,用 R_s 表示,从图 7 可以看出,两条曲线与横轴的交点几乎重合,说明两种材料的 R_s 基本相同。中频区是一个半圆弧,与锂离子在电解液/SEI 膜界面传递的电荷转移有关,相比于纯 NiO, NiO/CNT 复合材料的半圆弧曲线半径更小,表明复合材料的电荷传递阻抗(R_a)更小,反映电解液离子转移中所受阻力减小,原因是 CNT 作为基体提高导电性,有利于 NiO 内部电子的传递^[20]。低频区为一条倾斜的直线,直线的斜率与电化学体系的电容性质有关,表明电解液在电极材料内部的转移能力,斜率越大,越有利于转移, NiO/CNT 的直线斜率明显大于纯 NiO,其原因可能是 NiO 均匀包覆在 CNT 上有效地缩短 Li^+ 的扩散路径和转移速率。综上所述, NiO/CNT 有效减少材料间的阻抗,提高材料的电化学性能。

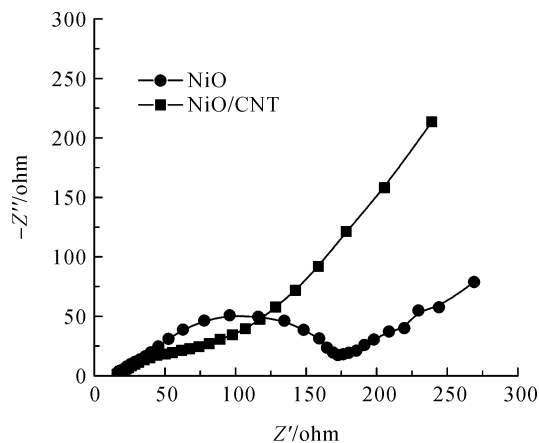


图 7 NiO/CNT 及纯 NiO 材料的电化学阻抗谱

3 结 论

本文采用化学浴沉积法成功制备出均匀生长在 CNT 上的 NiO 纳米片复合材料与纯 NiO 材料, NiO/CNT 展现出高的比容量、良好的倍率性能和较稳定的循环性能;高导电的 CNT 作为材料的核心骨架提高复合材料 NiO/CNT 整体的导电性; CNT 原位生长的 NiO 纳米片能充分有效接触电解液,提高活性,纳米尺寸也缓解体积效应。因此,均匀生长在 CNT 表面的 NiO 纳米片复合材料是一种有潜力的锂离子电池负极材料,在实际中有较大的应用前景。

参考文献:

- [1] Zou Y, Wang Y. NiO nanosheets grown on graphene nanosheets as superior anode materials for Li-ion batteries [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(5): 2615-2620.
- [2] Paek S M, Yoo E, Honma I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO_2 /graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure [J]. *Nano Letters*, 2008, 9(12): 72-75.
- [3] Poizot P, Grugeon S, Dupont L, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature*, 2000, 407(4): 496.
- [4] 冯传启, 马军, 李丽, 等. NiO/碳纳米管复合材料的制备与电化学性能 [J]. *电源技术*, 2009, 33(6): 458-461.
- [5] Zhou J P, Mi H Y, Wang J D, et al. Preparation and lithium storage performance of NiO/C @ CNT anode material [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44(9): 2109-2113.
- [6] Cheng M Y, Pan C J, Wang H. Highly-dispersed and thermally-stable NiO nanoparticles exclusively confined in SBA-15: Blockage-free nanochannels [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(6): 5193-5196.
- [7] Hara M, Kondo T, Komoda M, et al. Cu_2O as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation [J]. *Chemical Communications*, 1998, 3(4): 357-358.
- [8] Kim K Y, Lee S H, Yan Y W. Controlled synthesis of aligned Ni-NiO core-shell nanowire arrays on glass substrates as a new supercapacitor electrode [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(7): 8281-8283.
- [9] Liu L X, Guo Y Y, Wang Y P, et al. Hollow NiO nanotubes synthesized by bio-templates as the high performance anode materials of lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114(8): 42-47.
- [10] Wu J, Yin W J, Liu W W, et al. High performance NiO nanosheets anchored on three-dimensional nitrogen-doped carbon nanotubes as a binder-free anode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(6): 10940-10947.
- [11] Xu Y, Shi G, Duan X. Self-assembled three-dimensional graphene macrostructures: synthesis and applications in supercapacitors [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(6): 1666-1675.
- [12] Li X, Chen Y, Zhou L, et al. Exceptional electrochemical performance of porous TiO_2 -carbon nanofibers for lithium ion battery anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(9): 3875-3880.
- [13] Lu H W, Li D, Sun K, et al. Carbon nanotube reinforced NiO fibers for rechargeable lithium batteries [J]. *Solid State Sciences*, 2009, 11(7): 982-987.

- [14] 郭丙焜, 徐徽, 王先友, 等. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 23-27.
- [15] Dunn B, Kamath H, Tarason J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. Science, 2011, 334(6058): 928-935.
- [16] Roy P, Srivastava S K. Nanostructured anode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(6): 2454-2484.
- [17] Mai Y J, Xia X H, Chen R, et al. Self-supported nickel-coated NiO arrays for lithium-ion batteries with enhanced capacity and rate capability[J]. Electrochimica Acta, 2012, 67(7): 73-78.
- [18] Zhang B, Kang F, Tarascon J M, et al. Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage[J]. Progress in Materials Science, 2016, 76(3): 319-38.
- [19] Liu X J, Zhao J C, Cao Y J, et al. Facile synthesis of 3D flower-like porous NiO architectures with an excellent capacitance performance [J]. RSC Advances, 2015, 5(3): 47506-47510.
- [20] Jia F, Song L L, Wei W, et al. Facile one-pot method synthesis CNT-GeO₂ nanocomposite for high performance Li ion battery anode material [J]. New Journal of Chemistry, 2015, 39(6): 689-695.

Preparation of CNT surrounded nionanosheet material and study on properties of lithium ion batteries

WANG Yingying, GUO Shaoyi, YUAN Yongfeng, YIN Simin, ZHAO Yonglin

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Nickel oxide (NiO) nanosheet grew evenly on the surface of carbon nanotube (CNT) by chemical bath deposition method. X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (SEM) were used to observe the crystal structure and microstructure. The result show that CNT is used as the core framework and NiO nanosheet uniformly grows on the surface of CNT. The cyclic voltammetry and galvanostatic charging-discharging tests show a significant improvement of specific capacity and cycle performance when NiO/CNT composites were used as the negative electrode materials of lithium ion batteries. At the current density of 100 mA/g, initial discharge specific capacity of NiO/CNT was 1990 mAh/g increasing by 27.6% than the 1560 mAh/g of pure NiO material. After 30 cycles, the specific capacity remained at 1500 mAh/g, while that of pure NiO was reduced to 285 mAh/g. The improvement of specific capacity and cycle performance results from the improvement of electrical conductivity of the composites by CNT. The NiO nanosheet grows on the surface of CNT to expand the contact of active materials and electrolyte and enhance electrochemical activity.

Key words: NiO; CNT; lithium ion battery; nanosheet

(责任编辑: 廖乾生)

电磁轴承实现振动姿态解耦的转子不平衡抑制

岳彩培,蒋科坚,周元

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

摘要: 为了抑制电磁轴承—转子系统的不平衡振动,提高旋转精度,提出了一种采用电磁轴承的转子振动姿态解耦的不平衡抑制方法。该方法首先通过振动识别获取转子的质心轴向位置,然后根据质心轴向位置对转子振动姿态进行平动和锥动解耦,最后以自适应迭代搜索的方式生成电磁轴承的精确补偿力和补偿力偶,对转子振动的平动和锥动实现独立控制。通过控制性能测试实验,对控制前后的振动信号进行了时域和频域分析,结果显示:转子轴心轨迹明显向中心收拢,转速频率的振动能量显著下降。这表明该方法能够有效抑制转子不平衡振动。

关键词: 主动电磁轴承;不平衡补偿;质心位置;姿态解耦

中图分类号: TH133

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0182-07

0 引言

主动电磁轴承具有无摩擦、无需润滑、适用高速场合、可实现转子振动主动控制等优良特性,发展前景十分广阔。由于加工精度以及材质不均匀等原因,实际转子或多或少地存在质量不平衡。转子不平衡力与转速的平方成正比,随着转速增大,不平衡力使得转子的旋转精度无法得到保证,甚至影响到电磁轴承转子系统的安全运行。因此,对磁悬浮转子的不平衡振动控制进行研究显得尤为重要。Vahedforough 等^[1]提出了一种改进的自适应强制平衡方法,该方法能够同时对正弦干扰的幅值和频率进行估算。Schuhmann 等^[2]提出利用卡尔曼滤波器和最优反馈的方法对转子进行不平衡控制。Jiang 等^[3]通过识别转子的不平衡质量,使电磁轴承生成相应的控制信号对转子进行不平衡补偿,该方法对转速变化不敏感,控制相对稳定。房建成等^[4]对含多振动源的磁悬浮刚性转子进行动力学建模,并总结出主动振动控制所需完成的任务。黄立权等^[5]建立了以转子振动响应为指标、磁极线圈电流

幅值和相位为寻优参数的寻优控制模型,并提出相位整周搜寻算法。韩辅君等^[6]提出了考虑电磁力影响的转子系统整体动平衡方法,实验结果表明平衡精度得到提高。蒋科坚等^[7]通过施加试探信号并检测位移响应变化,直接识别出不平衡干扰的傅里叶参数。王秋晓等^[8]提出了一种能够分离平动与摆动的振动测量机构,将弱的离心力从强的力矩中分离出来,并且避免了振动中心不确定问题。章琦等^[9]通过坐标变换让 PD 控制算法直接对质心坐标进行调节,并通过仿真证明该方法可对锥动和平动模态进行解耦控制,但实际中质心位置往往未知,且 PD 参数不易调节。徐宾刚等^[10]提出了测点模态比的概念,分析了测点模态比获取的可能性及方法,并将测点模态比应用于结构非对称柔性转子的全息动平衡。Shahgholi 等^[11-12]的研究表明,弯曲刚度、质偏心以及外阻尼等对非对称转子的动态性能有显著影响。徐鑫莉^[13]对质偏的各种测量方法及精度进行了分析,并着重研究了复摆测量法。

在电磁轴承转子的运动解耦控制的文献中,往往在假设转子的质心轴向位置已知的前提下设计控

收稿日期: 2017-06-29 网络出版日期: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(11272288);浙江省公益技术应用研究项目(2015C31063);浙江省自然科学基金项目(LY18E050017);浙江理工大学研究生创新项目(YCX15019,XX-CX16006)

作者简介: 岳彩培(1993-),男,安徽宿州人,硕士研究生,主要从事主动电磁轴承控制方面的研究。

通信作者: 蒋科坚, E-mail: jkjozfzju@163.com

制算法,而实际中很难直观确定质心位置。本文提出了一种基于振动姿态解耦的电磁轴承转子补偿控制方法,首先通过振动识别获取转子的质心轴向位置,然后根据质心轴向位置进行平动和锥动姿态的解耦,其次依据这两种振动姿态对补偿信号进行搜寻,最后用电磁轴承产生的力和力偶分别予以控制,达到抑制不平衡振动的目的。

1 转子不平衡补偿原理

主动电磁轴承-转子控制系统原理图如图1所示,控制器根据 x 和 y 方向位移传感器检测的转子实时位置信号,产生相应的控制信号驱动功率放大器及电磁轴承,形成相互正交的可调电磁力,最终使得转子悬浮在轴承中心位置。

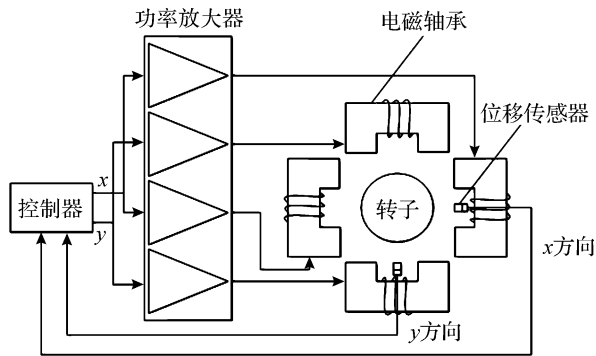


图1 主动电磁轴承-转子控制系统原理

在转子运行时,不平衡质量形成沿轴向分布的空间离心力系。刚性转子的离心力系可以向质心简化为一个不平衡力和一个不平衡力偶^[14]。从而,转子的振动分解为质心的平动和绕质心的锥动。

在主动电磁轴承的应用中,可以将功率放大器和电磁轴承视作电磁力执行装置,通过在功放输入端叠加补偿信号来对转子施加补偿电磁力。当在电磁轴承 x 和 y 方向的功放输入端分别叠加余弦和正弦激励信号时,会对转子形成一个旋转矢量电磁力。而转子不平衡力同样为旋转矢量,故可通过协调补偿信号来控制补偿电磁力大小、方向和旋转速度,最终抵消不平衡力和不平衡力偶对转子的影响。不平衡力消除的表现平动消除,不平衡力偶消除的表现锥动消除。因此,转子不平衡补偿问题在本质上可归结为分别以平动和锥动偏移量为寻优目标,补偿信号的幅值和相位作为寻优参数的寻优控制问题。

2 振动姿态解耦控制模型

根据转子动力学理论,刚性转子在空间的运动

可描述为在2个径向和1个轴向的平移以及绕这3个轴的旋转。图2为刚性转子的空间运动姿态模型,设 O 是转子质心投影到形心轴上的点, z 轴为理想的转子旋转轴,质心到两个轴承面的距离分别为 l_a 和 l_b ,两轴承间距为 $l=l_a+l_b$,径向电磁轴承的等效刚度和阻尼分别为 k_e 和 d_e 。设转子广义位移 $\mathbf{q}=(x,\beta,y,-\alpha)^T$,其中 x,y 是转子在对应方向上的位移, β 是转子绕 y 轴的逆时针转角, α 是转子绕 x 轴的逆时针转角。另设两端磁轴承的转子位移 $\mathbf{q}_B=(x_a,x_b,y_a,y_b)^T$,悬浮控制器提供的电磁力为 $\mathbf{f}=(f_{xa},f_{xb},f_{ya},f_{yb})^T$,令 $\mathbf{K}_e=\text{diag}(k_e,k_e,k_e,k_e)$, $\mathbf{D}_e=\text{diag}(d_e,d_e,d_e,d_e)$,则

$$\mathbf{f}=\mathbf{K}_e\mathbf{q}_B+\mathbf{D}_e\dot{\mathbf{q}}_B \quad (1)$$

$$\mathbf{q}=\mathbf{T}\mathbf{q}_B \quad (2)$$

式中 $\mathbf{T}$ 为位移变换矩阵:

$$\mathbf{T}=\frac{1}{l}\begin{bmatrix} l_b & l_a & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & l_b & l_a \\ 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}.$$

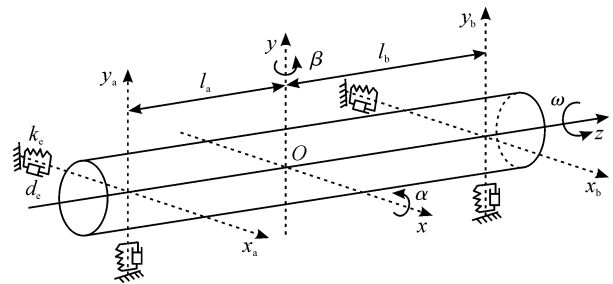


图2 刚性转子空间运动姿态模型

设转子质量为 m ,转子旋转角速度为 ω ,赤道转动惯量为 J ,极转动惯量为 J_z , x 方向的外力和外力矩分别为 F_x 和 M_x , y 方向的外力和外力矩分别为 F_y 和 M_y 。转子运动方程可表示为:

$$\mathbf{M}\ddot{\mathbf{q}}+\omega\mathbf{G}\dot{\mathbf{q}}=-\mathbf{L}\mathbf{f}+\mathbf{U} \quad (3)$$

式中: $\mathbf{U}=(F_x,M_x,F_y,M_y)^T$; $\mathbf{M},\mathbf{G},\mathbf{L}$ 分别为转子质量矩阵、陀螺矩阵、力臂矩阵:

$$\mathbf{M}=\begin{bmatrix} m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & J & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J \end{bmatrix}, \mathbf{G}=\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & J_z \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -J_z & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{L}=\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ l_a & -l_b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & l_a & -l_b \end{bmatrix}.$$

将式(1)、(2)代入(3),整理可得:

$$M\ddot{\mathbf{q}} + (\mathbf{D} + \omega\mathbf{G})\dot{\mathbf{q}} + \mathbf{K}\mathbf{q} = \mathbf{U} \quad (4)$$

式中: $\mathbf{D} = \mathbf{L}\mathbf{D}_e\mathbf{T}^{-1}$, $\mathbf{K} = \mathbf{L}\mathbf{K}_e\mathbf{T}^{-1}$.

下面讨论振动姿态解耦控制的补偿电流的施加方式。设 $\mathbf{i}_B = (i_{xa}, i_{xb}, i_{ya}, i_{yb})^T$, $\mathbf{K}_i = \text{diag}(k_i, k_i, k_i, k_i)$ 分别为径向电磁轴承的振动补偿电流, 电流刚度系数矩阵。则施加振动补偿电流后的转子运动方程为:

$$M\ddot{\mathbf{q}} + (\mathbf{D} + \omega\mathbf{G})\dot{\mathbf{q}} + \mathbf{K}\mathbf{q} = \mathbf{U} + \mathbf{L}\mathbf{K}_i\mathbf{i}_B \quad (5)$$

等式两端分别为转子广义位移和振动补偿电流的函数。

本文在式(5)的基础上, 以转子广义位移最小化为目标, 搜寻产生振动补偿电流。基于转子广义位移 $(x, \beta, y, -\alpha)^T$, 定义平动和锥动价值函数:

$$\epsilon_p = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (6)$$

$$\epsilon_z = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \quad (7)$$

搜寻算法将 $\mathbf{q}$ 作为输入信号, 依据 ϵ_p 和 ϵ_z 的变化情况搜寻质心处转子广义位移对应的补偿电流信号 $\mathbf{i}$ 。由于力臂矩阵 $\mathbf{L}$ 的作用是将两端电磁轴承信号转化为作用于转子质心的力矩信号, 反之, 搜寻算法得到的质心处补偿信号可通过其逆阵 $\mathbf{L}^{-1}$ 分配到两端电磁轴承, 故 $\mathbf{i}_B$ 具有如下形式:

$$\mathbf{i}_B = \mathbf{L}^{-1}\mathbf{i} \quad (8)$$

从物理意义的角度分析, 因为实际中的控制信号必须通过两端电磁轴承施加, 所以矩阵 $\mathbf{L}^{-1}$ 的作用是将质心处的控制信号转化为两端电磁轴承的控制信号。

通过以上分析可知, 振动姿态解耦控制模型的整体思路是先通过坐标变换将两端轴承处位移转化为质心处转子广义位移, 从而控制算法可分别对质心处转子广义位移中的平动成分和锥动成分进行调节, 之后再通过坐标变换将质心处控制信号分配到两端轴承处。振动姿态解耦控制模型如图3所示, 图中 $\mathbf{i}_B'$ 为 $\mathbf{i}_B$ 在功率放大器输入端的等效信号。

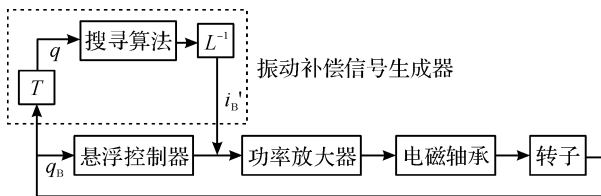


图3 振动姿态解耦控制模型

3 质心轴向位置的获取

由于转子不平衡质量的随机分布和转子系统结构的非对称设计等原因, 转子的质心轴向位置往往偏移两轴承的轴向中点, 但位移变换矩阵和力臂矩

阵都需要确定质心轴向位置。本文提出基于振动识别的转子的质心轴向位置获取方法。已有的研究表明, 当转子处于静态悬浮时, 两个互相垂直的径向平面之间的运动耦合可以忽略, 并结合式(1), 此时式(3)可表示为:

$$M\ddot{\mathbf{q}} = -\mathbf{L}(\mathbf{K}_e\mathbf{q}_B + \mathbf{D}_e\dot{\mathbf{q}}_B) + \mathbf{U} \quad (9)$$

在转子静态悬浮下对 x 方向径向平面进行激振测试, 根据式(9), 转子系统在 x 方向的运动方程为:

$$\begin{cases} m\ddot{x} = -(d_e\dot{x}_a + k_e x_a) - (d_e\dot{x}_b + k_e x_b) + F_x \\ J\ddot{\beta} = -(d_e\dot{x}_a + k_e x_a)l_a + (d_e\dot{x}_b + k_e x_b)l_b + M_x \end{cases} \quad (10)$$

其中: 第一式是平动方程; 第二式是转动方程。设质心轴向偏移为 Δl , 且 $l_a = 0.5l + \Delta l$, $l_b = 0.5l - \Delta l$, 又根据式(2)可得 $x = (l_b x_a + l_a x_b)/l$, 代入式(10)第一式, 整理可得:

$$m \left[\frac{1}{2}(\ddot{x}_a + \ddot{x}_b) - \frac{\Delta l}{l}(\ddot{x}_a - \ddot{x}_b) \right] + d_e(\dot{x}_a + \dot{x}_b) + k_e(x_a + x_b) = F_x \quad (11)$$

式中激励力和转子响应在激振测试中是已知量, 在一端轴承处向转子施加正弦激励力, 记作:

$$F_x = \alpha_F \sin \Omega t + \beta_F \cos \Omega t \quad (12)$$

式中: Ω 是正弦激励力的角速度; α_F 和 β_F 是其傅里叶系数。转子位移响应记作:

$$\begin{cases} x_a = \alpha_a \sin \Omega t + \beta_a \cos \Omega t \\ x_b = \alpha_b \sin \Omega t + \beta_b \cos \Omega t \end{cases} \quad (13)$$

式中: α_a 和 β_a 是位移响应 x_a 的傅里叶系数; α_b 和 β_b 是位移响应 x_b 的傅里叶系数。将式(12)、(13)代入式(11), 可得:

$$\begin{cases} \left(k_e - \frac{m}{2}\Omega^2 \right) (\alpha_a + \alpha_b) + \frac{\Delta l}{l} m \Omega^2 (\alpha_a - \alpha_b) - d_e \Omega (\beta_a + \beta_b) = \alpha_F \\ \left(k_e - \frac{m}{2}\Omega^2 \right) (\beta_a + \beta_b) + \frac{\Delta l}{l} m \Omega^2 (\beta_a - \beta_b) + d_e \Omega (\alpha_a + \alpha_b) = \beta_F \end{cases} \quad (14)$$

如果在原激励力 $[\alpha_F, \beta_F]$ 值上试探性的叠加一个预设改变量 $[\Delta\alpha_F, 0]$, 且因此产生的位移响应改变量为 $[\Delta\alpha_a, \Delta\beta_a]$, $[\Delta\alpha_b, \Delta\beta_b]$, 则根据式(14)第一式, 有:

$$\begin{aligned} & \left(k_e - \frac{m}{2}\Omega^2 \right) (\alpha_a + \Delta\alpha_a + \alpha_b + \Delta\alpha_b) + \\ & \frac{\Delta l}{l} m \Omega^2 (\alpha_a + \Delta\alpha_a - \alpha_b - \Delta\alpha_b) - \\ & d_e \Omega (\beta_a + \Delta\beta_a + \beta_b + \Delta\beta_b) = \alpha_F + \Delta\alpha_F \end{aligned} \quad (15)$$

式(15)与式(14)第一式的两端同时相减, 可得:

$$\begin{aligned} & \left(k_e - \frac{m}{2}\Omega^2 \right) (\Delta\alpha_a + \Delta\alpha_b) + \frac{\Delta l}{l} m \Omega^2 (\Delta\alpha_a - \Delta\alpha_b) - \\ & d_e \Omega (\Delta\beta_a + \Delta\beta_b) = \Delta\alpha_F \end{aligned} \quad (16)$$

即可获得转子的质心轴向偏移:

$$\Delta l = \frac{\Delta\alpha_F + d_e \Omega (\Delta\beta_a + \Delta\beta_b) + \left(\frac{m}{2} \Omega^2 - k_c \right) (\Delta\alpha_a + \Delta\alpha_b)}{m \Omega^2 (\Delta\alpha_a - \Delta\alpha_b)} l \quad (17)$$

4 搜寻算法

为了兼顾搜索精度与搜索速度,采用变步长方案,即振动较大时采用大步长提高搜索速度,振动较小时采用小步长提高搜索精度。定义搜寻步长矢量:

$$\begin{cases} Q = S \angle \psi \\ S = \mu \epsilon \end{cases} \quad (18)$$

式中: ϵ 为振动偏移量, μ 为步长因子, S 为搜寻步长, ψ 为搜寻方向。搜寻方向按固定的顺序 $(0, \pi/2, \pi, -\pi/2)$ 在四个方向依次轮序调节。

设 n 时刻补偿参数矢量为 C_n , n 时刻步长矢量为 Q_n , n 时刻振动偏移为 ϵ_n 。设置初始值 $C_0 = 0, Q_0 = S \angle 0$, 原始偏移量为 ϵ_0 。在 C_n 上叠加 Q_n 得到 $n+1$ 时刻的补偿参数矢量 C_{n+1} , 即:

$$C_n + Q_n = C_{n+1} \quad (19)$$

获取 C_{n+1} 对应的偏移量 ϵ_{n+1} , 若 $\epsilon_{n+1} < \epsilon_n$, 表明搜寻方向正确, 继续执行上一个步长向量; 若 $\epsilon_{n+1} \geq \epsilon_n$, 表明搜寻方向错误, 更改步长向量的方向。具体的执行策略如下:

$$\begin{cases} \psi_{n+1} = \psi_n & \epsilon_{n+1} < \epsilon_n \\ \psi_{n+1} = \psi_n + (\pi/2) & \epsilon_{n+1} \geq \epsilon_n \end{cases} \quad (20)$$

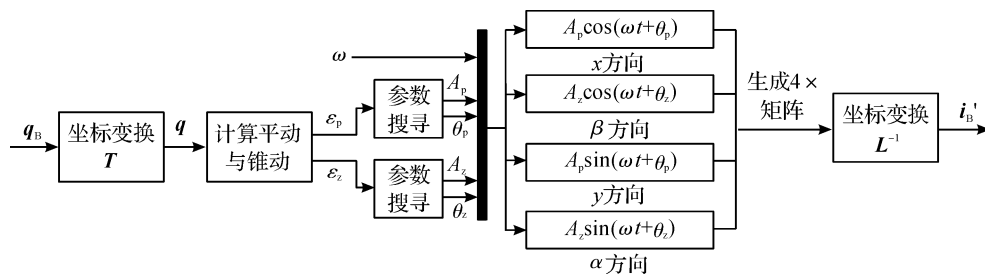


图5 振动补偿信号生成器

补偿信号 i_B' 经过功率放大器与电磁轴承两个环节后, 在转子两端形成旋转矢量电磁力, 最终消除转子的平动和锥动。其实质是利用可控电磁力对转子不平衡力和不平衡力偶分别予以补偿, 达到不平衡振动解耦控制的目的。

5 实验与结果分析

5.1 实验平台

实验平台为主动电磁轴承转子系统, 如图6所

补偿参数矢量尖端的搜寻轨迹如图4所示, 搜寻轨迹最终会在目标矢量尖端的周围形成边长为2倍搜寻步长的方形轨迹。搜寻步长的取值与实际位移等效到系统中的取值范围有关, 搜寻步长的选取原则是尽量取小值, 有益于提高补偿参数的精度, 但要求大于系统噪声值, 以保证叠加的步长矢量能被检测到。本文实验在此原则的基础上取得了良好的补偿效果。

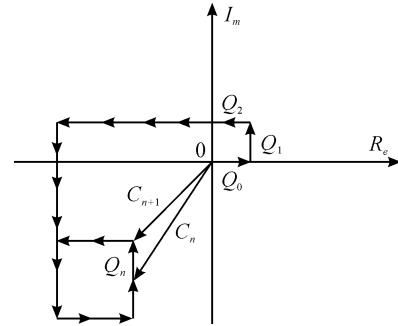


图4 复平面上参数搜寻示意图

图5为振动补偿信号生成器, 图中 A_p 和 θ_p 为根据 ϵ_p 搜寻得到的幅值和相位, A_z 和 θ_z 为根据 ϵ_z 搜寻得到的幅值和相位。生成器输出的振动补偿信号 $i_B' = (i_{xa}', i_{xb}', i_{ya}', i_{yb}')^T$, 可表示为:

$$\begin{bmatrix} i_{xa}' \\ i_{xb}' \\ i_{ya}' \\ i_{yb}' \end{bmatrix} = \frac{1}{l} \begin{bmatrix} l_b A_p \cos(\omega t + \theta_p) + A_z \cos(\omega t + \theta_z) \\ l_a A_p \cos(\omega t + \theta_p) - A_z \cos(\omega t + \theta_z) \\ l_b A_p \sin(\omega t + \theta_p) + A_z \sin(\omega t + \theta_z) \\ l_a A_p \sin(\omega t + \theta_p) - A_z \sin(\omega t + \theta_z) \end{bmatrix} \quad (21)$$

示, 该转子系统为粗短结构, 其弯曲模态远高于工作转速, 可视为刚性转子系统。转子径向由左右两个电磁轴承支承, 轴向通过柔性联轴器与驱动电机相连。两端轴承的 x 和 y 方向分别放置电涡流位移传感器来检测转子位移信号。悬浮控制器采用4自由度的分散PID控制, 控制和测量系统的采样频率为10 kHz。转子的质量 $m = 9.92$ kg, 悬浮气隙为0.5 mm, 电流刚度系数 $k_i = 40.3$ N/A, 两轴承间距 $l = 300$ mm。电磁轴承 x 方向在20 Hz频率下的等效

刚度 $k_e = 2.32 \times 10^5 \text{ N/m}$, 等效阻尼 $d_e = 325 \text{ N} \cdot \text{s/m}$ 。实验分为转子质心轴向位置测量实验和不平衡补偿实验两部分。

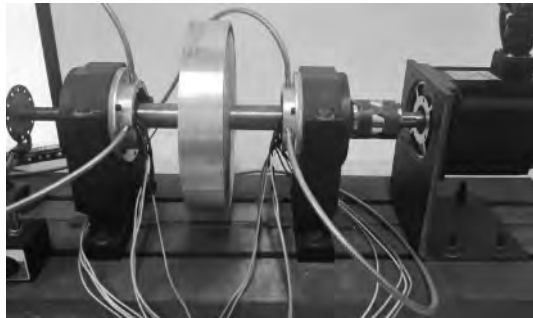


图6 主动电磁轴承转子系统实验平台

5.2 转子质心轴向位置测量实验

转子质心轴向位置测量实验需要前后两次对转子施加激励力, 本文选取 $\Omega = 40\pi \text{ rad/s}$ (20 Hz) 的正弦激励力。通过一端磁轴承向转子施加第一次激励力, 检测转子两端轴承处的位移响应, 记录第一次激励和响应数据; 改变激励力的傅里叶系数, 向转子施加第二次激励力, 检测转子两端轴承处的位移响应, 记录第二次激励和响应数据; 计算两次激励力的以及两次位移响应的傅里叶系数之间的差值。实验数据如表1所示。

表1 测量实验中的激励力与位移响应数据

激励 与响应	$[\alpha, \beta]$		$[\Delta\alpha, \Delta\beta]$
	第一次	第二次	
F_x/N	[3.5, 2.0]	[4.0, 2.0]	[0.5, 0.0]
$x_a/(10^{-7}\text{m})$	[183.0, 101.0]	[209.0, 100.0]	[26.0, -1.0]
$x_b/(10^{-7}\text{m})$	[46.0, 32.0]	[52.0, 34.0]	[6.0, 2.0]

将实验数据代入式(17), 获取转子的质心轴向偏移 $\Delta l = 0.04l$, 从而可得 $l_a = 0.54l$, $l_b = 0.46l$ 。

5.3 转子不平衡补偿实验结果

本实验的目的是验证本文提出的方法对不平衡抑制的有效性。经测试, 转子系统在 1500 r/min (25 Hz) 转速下的平动和锥动都较为明显, 故为取得较好的实验效果, 不平衡补偿实验选择工作转速为 1500 r/min。

补偿参数的搜寻过程可以通过振动幅值的变化轨迹来反映, 补偿参数与振动幅值是一一对应的, 振动的收敛意味着补偿参数的收敛。

图7为转子平动与锥动的控制收敛过程。图7(a)

中的两条实线分别对应两端轴承处的平动幅值下降过程, x, y 轴表示相应方向上的平动幅值, 虚线绘制的大小圆柱分别对应控制前后的平动偏移量。图7(b)中的两条实线分别对应两端轴承处的锥动幅值下降过程, x, y 轴表示相应方向上的锥动幅值, 虚线绘制的大小倒锥分别对应控制前后的锥动偏移量。可见, 平动与锥动得到有效补偿, 即补偿参数最终收敛。

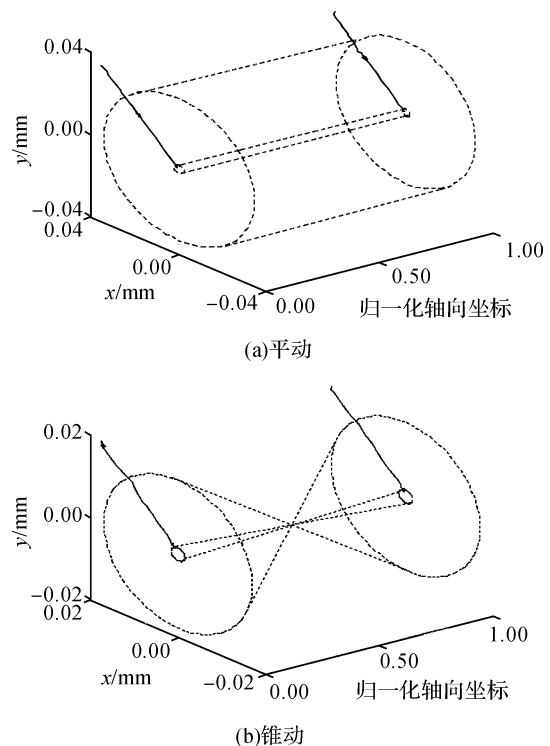


图7 两种振动姿态的控制收敛过程

不平衡振动的控制效果可以依据转子的运动轨迹以及振动功率谱的幅值进行量化评价。

图8是转子转速 1500 r/min 下, 左侧轴承处位移传感器检测到的转子运动轨迹。不平衡补偿前, 转子在 x 和 y 方向都有振动分量, 这使得转子轴心轨迹呈现环形, 位移波动峰一峰值达 0.12 mm。不平衡补偿后, 转子轴心的运动轨迹明显向中心收拢, 补偿效果相当显著。因右侧轴承处的转子运动轨迹与之类似, 不再赘述。

图9是不平衡补偿前后的转子振动功率谱图。可见, 实施补偿前, 振动功率谱在转速频率 25 Hz 处出现明显峰值, 峰值大小为 -11 dB。实施补偿后, 转速频率处的振动幅值降低到噪声水平, 约下降了 40 dB。这说明转子不平衡抑制达到了很好的效果。

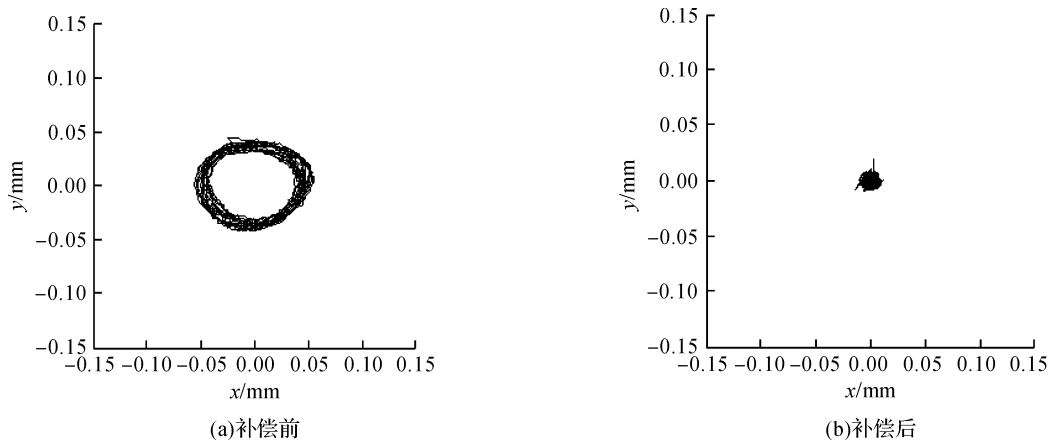


图8 不平衡补偿对转子轴心运动轨迹的影响

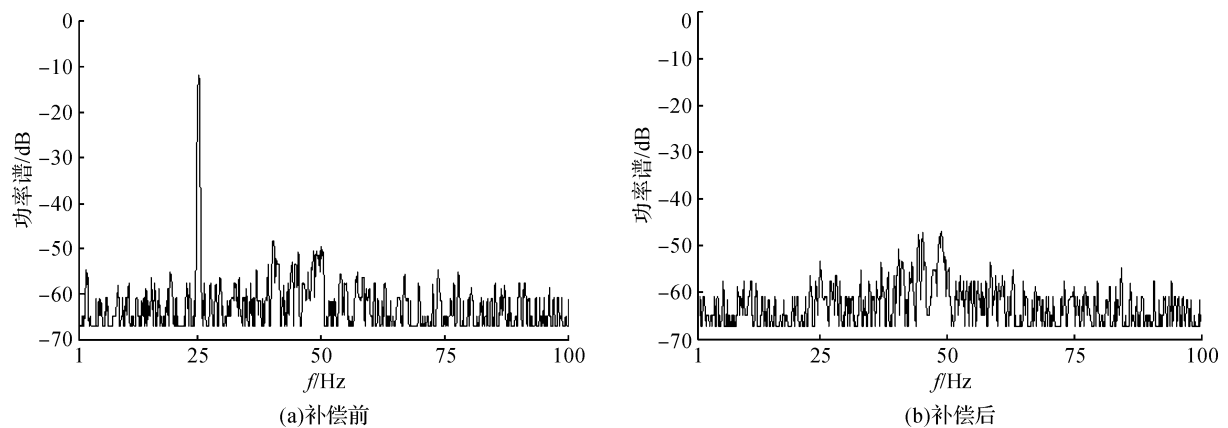


图9 不平衡补偿对振动功率谱的影响

6 结 论

本文提出了一种新的主动电磁轴承转子系统不平衡振动控制方法,该方法可以获取转子的质心轴向位置,能够对转子振动的平动和锥动进行解耦控制,通过对电磁轴承施加自适应调节的试探性补偿信号,同时检测转子两端位移响应中的平动和锥动变化,以迭代搜寻的方式产生精确的补偿信号,最终使转子的不平衡振动得到有效抑制。

在主动电磁轴承支撑的转子系统上进行实验,结果表明,本文提出的电磁轴承实现振动姿态解耦控制的方法能有效抑制转子的不平衡振动,显著提高了转子的旋转精度。

参考文献:

- [1] Vahedforough E, Shafai B, Beale S. Estimation and rejection of unknown sinusoidal disturbances using a generalized adaptive forced balancing method [C]// Proceedings of the 2007 American Control Conference. IEEE, 2007: 3529-3534.
- [2] Schuhmann T, Hofmann W, Werner R. Improving

operational performance of active magnetic bearings using Kalman filter and state feedback control[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2012, 59(2): 821-829.

- [3] Jiang K, Zhu C, Chen L. Unbalance compensation by recursive seeking unbalance mass position in active magnetic bearing-rotor system[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2015, 62(9): 5655-5664.
- [4] 房建成, 张会娟, 刘虎. 磁悬浮刚性转子系统振动机理分析与动力学建模[J]. 控制理论与应用, 2014, 31(12): 1707-1713.
- [5] 黄立权, 王维民, 苏奕儒, 等. 基于电磁自愈力的转子自动平衡方法与实验研究[J]. 振动与冲击, 2011, 30(1): 208-212.
- [6] 韩辅君, 房建成. 磁悬浮飞轮转子系统的现场动平衡方法[J]. 航空学报, 2010, 31(1): 184-190.
- [7] 蒋科坚, 祝长生. 主动电磁轴承转子系统自适应不平衡补偿控制[J]. 浙江大学学报(工学版), 2011, 45(3): 503-509.
- [8] 王秋晓, 汪飞, 孔波. 一种改进的卫星旋转载荷动平衡的振动结构[J]. 振动与冲击, 2016, 35(3): 204-208.
- [9] 章琦, 祝长生. 电磁悬浮飞轮转子系统的模态解耦控制[J]. 振动工程学报, 2012, 25(3): 302-310.

- [10] 徐宾刚,屈梁生.非对称转子的全息动平衡技术[J].西安交通大学学报,2000,34(3):60-65.
- [11] Shahgholi M, Khadem S E. Primary and parametric resonances of asymmetrical rotating shafts with stretching nonlinearity[J]. Mechanism and Machine, 2012,51(5):131-144.
- [12] Shahgholi M, Khadem S E. Internal, combinational and sub-harmonic resonances of a nonlinear asymmetrical rotating shaft[J]. Nonlinear Dynamics, 2014, 79(1): 173-184.
- [13] 徐鑫莉.回转体质偏测量方法研究及精度分析[D].长春:长春理工大学,2013.
- [14] 钟一谔,何衍宗,王正,等.转子动力学[M].北京:清华大学出版社,1987:207-211.

Unbalance suppression by vibration attitude decoupling in active magnetic bearing-rotor systems

YUE Caipei, JIANG Kejian, ZHOU Yuan

(School of Information Science and Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: For purpose of suppressing unbalance vibration of electromagnetic bearing-rotor system and improving the rotating precision, an unbalance suppression method of vibration attitude decoupling of rotor by adopting electromagnetic bearing was proposed. The working principle of this method is to obtain the centroid axial position of rotor by means of vibration identification, then perform translational and conical decoupling of vibration attitude of rotor according to the centroid axial position, and generate fine compensation force and compensating couple of electromagnetic bearings by means of iterative search, to realize independent control of translation and conical motion of rotor vibration. Time-domain and frequency-domain analyses were made on vibration signal before and after control via control performance testing experiment, and the results show that that the rotor axis trajectory obviously converges to the center and the vibration energy of rotational frequency significantly decreases. This indicates that the method is effective to suppress unbalance vibration of rotor system supported.

Key words: active electromagnetic bearing; unbalance compensation; centroid position; attitude decoupling

(责任编辑:康 锋)

电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩的测量

项宏年,袁嫣红,向忠

(浙江理工大学浙江省现代纺织装备技术重点实验室,杭州 310018)

摘 要: 电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩是决定选针频率和选针稳定性的重要因素。为了满足高速针织设备高频率选针的要求,需要通过驱动力矩的测量和分析对高性能选针器进行优化设计。设计了一种基于 STM32 嵌入式微处理器的电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩的测量系统。针对数量级在 1~30 g 的微小力测量,设计了高精度的信号处理电路和数值处理方法,以准确测量选针刀头在摆动过程中各位置的驱动力矩。通过人机交互方式实现测量,将所测得数据以文本的形式保存至 SD 卡中,用于后期驱动力矩与选针位置关系的研究。

关键词: 电磁选针器;驱动力矩;STM32 嵌入式微处理器;测量系统

中图分类号: TS183.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0189-06

0 引 言

随着电子产业的飞速发展,人们不断改进针织机械的工作方式,将针织机械与电子技术进行深度融合,提出机电结合的选针方案^[1]。大部分圆纬机采用电磁选针器或压电陶瓷式选针器进行选针。随着圆纬机运转速度的提高和机号的增大,与其相匹配的电磁选针器需要更高的响应速度和稳定性才能达到正常运行的要求^[2-3]。

电磁选针器通过被励磁线圈磁化的铁芯与两块永磁体分别产生吸力和斥力,两者的合力驱动选针刀头绕旋转轴摆动以实现选针。该合力与选针刀头到旋转轴的距离相乘,即为本文所研究的电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩(简称驱动力矩)。由于驱动力矩是决定选针频率和选针稳定性的一个重要因素,因此对电磁选针器性能的优化需分析选针刀头的驱动力矩。近年来,有关选针器性能的研究,设计的测量系统以选针频率作为研究对象,如利用频闪成像原理进行选针频率的检测^[4]。以驱动力矩作为研究对象,仅仅是理论上的分析,缺少测量系统的实际测量。廖炜等^[5]通过高斯计测量气隙处的磁感应

强度,用公式运算得到驱动力矩。该方法测量和计算过程复杂,需简化参数,从而造成较大误差。卢怡等^[6]采用经验公式与电磁场有限元分析软件相结合的方法来实现电磁选针器的优化。虽然该方法对电磁选针器的优化设计有一定帮助,但是经验公式的局限性使得优化结果可能与实际情况差别较大。文献^[7-9]仅采用有限元软件对选针器的性能进行仿真与分析。因此,通过测量实际驱动力矩,将实际结果与仿真结果进行比较,从而辅助设置更合适的仿真参数,使得仿真结果与实际结果更接近,以利于电磁选针器的优化设计。

基于上述情况,本文设计了一套电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩的测量系统。该测量系统采用三级架构的设计思想,方便维护与使用。针对数量级在 1~30 g 微小力的测量,设计了高精度的信号处理电路和数值处理方法。运用本套测量系统可以测量选针器在摆动过程中各位置的驱动力矩,全面掌握驱动力矩的变化情况,为优化设计电磁选针器的结构和驱动方式提供了基础。除此之外,测量的实际结果为优化选针器仿真分析提供验证条件,使得建立的仿真模型更符合实际情况。

收稿日期: 2017-08-25 网络出版日期: 2017-12-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(51605443, U1609205)

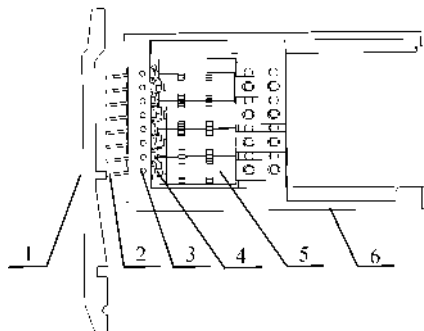
作者简介: 项宏年(1993-),男,浙江温州人,硕士研究生,主要从事纺织设备方面研究。

通信作者: 袁嫣红, E-mail: yyh@zstu.edu.cn

1 测量对象与原理

1.1 测量对象

电磁选针器的结构如图1所示。永磁体4受铁芯工作端的电磁力作用而绕着旋转轴3摆动,进而带动其固连的选针刀头2摆动。选针刀头2的摆动控制圆纬机的提花片1的工作位置,从而达到选针的目的。本套测量系统的测量对象为选针刀头2,测量其从一端摆至另一端的驱动力矩大小。



1. 提花片;2. 选针刀头;3. 旋转轴;4. 永磁体;
5. 绕有线圈的铁芯;6. 选针器壳体

图1 电磁选针器整体结构

1.2 测量原理

由于所测量力的数量级在1~30 g,本系统选用量程范围为0~30 g的悬臂梁压力传感器。悬臂梁压力传感器由弹性体、电阻应变片、电缆线等组成,其内部电路采用惠更斯电桥,内部电路如图2所示。

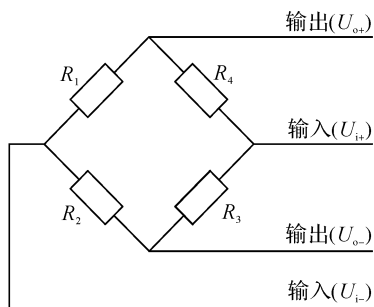


图2 悬臂梁压力传感器内部电路

基于悬臂梁压力传感器的测量装置示意如图3所示,当悬臂梁压力传感器的弹性体受外部压力 F 作用产生变形时,传感器上端电阻应变片随弹性体受到拉伸,下端电阻应变片随弹性体受到压缩,使得电阻阻值发生变化,造成电桥失衡,产生相应的差动信号。差动信号的电压值与电阻阻值变化近似线性关系,压力变化与输出电压变化成线性对应关系。差动信号经过信号处理电路后即可接入ADC采样接口。通过测量处理后的电压,参照压力与输出电压的对应关系,即可得出所加载的压力值。

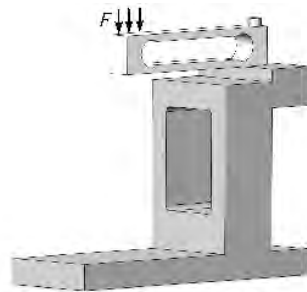


图3 基于悬臂梁压力传感器的测量装置示意

2 测量系统硬件设计

2.1 系统整体结构

电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩的测量系统采用分级式架构,由交互级、控制级、执行级三级架构,其整体框架如图4所示。

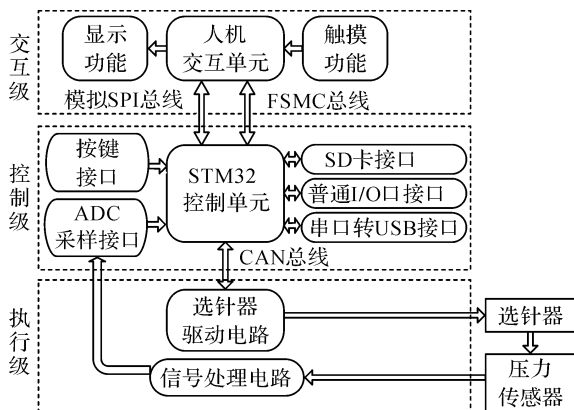


图4 测量系统的整体框架

交互级由液晶屏和触摸屏组成,通过FSMC总线和模拟SPI总线与控制级进行数据与信号的传输。交互级主要用于设定参数、反馈采样信息、传输命令等。

控制级是以STM32控制单元为核心,扩展了按键接口、ADC采样接口、串口转USB接口、SD卡接口、普通I/O接口。控制级是测量系统的核心部分,向上控制人机交互界面,向下进行驱动模块的控制和采样的处理。

执行级由选针器驱动电路、信号处理电路组成。控制级通过CAN总线将摆动指令传至执行级,使得选针刀头进行上下摆动。选针刀头通过压力传感器将力矩转化成电压信号,经过信号处理电路后接入控制级的ADC采样接口,得到采样值。通过对采样值进行数值处理,即可得到选针刀头的驱动力矩。针对不同的执行级,如其它微小被测对象,只需修改与设计执行级即可。

2.2 系统硬件设计

2.2.1 显示面板

本套测量系统采用秉火3.2寸的显示面板,该

显示面板将液晶屏和触摸屏整合在一起,并且带有相关驱动电路,节省了设计驱动电路时间。液晶屏驱动芯片 ILI9341 最高能够控制 18 位来描述像素点。为了方便传输数据,本系统采用 16 位控制模式,即 R、G、B 三原色描述的位数分别为 5 : 6 : 5, 足以满足显示屏的显示要求。

2.2.2 STM32 控制单元

STM32 控制单元是控制级的核心部件,本系统采用以 Cortex-M3 为内核的 STM32F103ZET6 芯片。该芯片最高时钟频率为 72 MHz,内置 512 KB 的 Flash 和 64 KB 的 SRAM,满足本套系统的设计。按键接口与 STM32 微处理器的外部中断引脚连接,用于触发微处理器的外部中断,从而执行相应的功能。ADC 采样接口用于采集输出的电压信号,得到电压采样值。STM32 微处理器具备 12 位精度的 ADC 采样模块,其最小量化单位 LSB 为 0.806 mV,采样时间 t 最短为 1 μ s,满足本套系统的采样工作。串口转 USB 接口将调试信息和采样信息传输到计算机端,便于信息查看。SD 卡接口用于与存储介质 SD 卡连接,存储电压采样值,用于后期驱动力矩与选针位置关系的研究。

2.2.3 信号处理电路

压力传感器将压力转化为模拟电压信号,输出的模拟电压信号单位为毫伏级,并且数值较小。如果直接对该模拟电压信号进行 ADC 采样,则采样结果不准确,误差较大。因此,为了提高采样精度,需对模拟电压信号进行适当放大。信号放大电路采用 LM358 芯片,其具有高增益、低功耗、内部频率补偿等特点,适合对压力传感器的信号处理。信号处理电路如图 5 所示,该信号处理电路分为两级,第一级电路对输入差分信号进行比例运算,第二级电路对第一级电路的输出电压进行放大。结合加减运算电路,将电阻 R_1 和电阻 R_2 设置为 10 k Ω ,将电阻 R_3 和电阻 R_4 设置为 100 k Ω ,使得参数对称,实现对输入差分信号的比例运算。第一级电路的计算公式为 $u_{o1} = R_3 \times \left(\frac{u_1}{R_1} - \frac{u_2}{R_1} \right)$ 。第二级电路采用同相比例运算电路,故使得电路具有高输入电阻、低输出电阻的优点。为了使得两级放大倍数可达 100 倍,故设置电阻 R_7 为 100 k Ω ,电阻 R_5 和电阻 R_6 为 10 k Ω 。第二级电路的计算公式为 $u_{o2} = u_{o1} \times \left(1 + \frac{R_7}{R_6} \right)$ 。联合两级电路的计算公式,可得 $u_{o2} = R_3 \times \left(\frac{u_1}{R_1} - \frac{u_2}{R_1} \right) \times \left(1 + \frac{R_7}{R_6} \right)$ 。电路中的电容用于过滤电源杂波与高频信

号的干扰,设置 C_1 、 C_2 为 0.1 μ F,设置 C_3 为 1.0 nF。该信号处理电路实现信号的滤波与放大,将处理后的信号送入电压变送器,使其输出电压符合 STM32 微处理器的 ADC 采样电压范围。

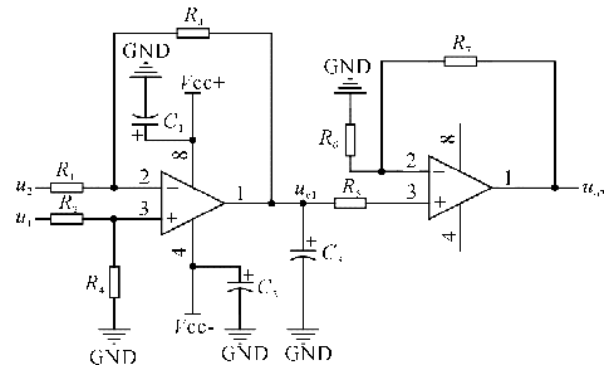


图 5 信号处理电路

2.2.4 电磁选针器驱动电路

电磁选针器主要结构由线圈、铁芯、永磁体等组成,有向上摆动或向下摆动的两种运动状态,故采用双电源的形式。电磁选针器驱动电路采用以 STM32F103C8T6 为核心的微处理器,通过 CAN 总线的方式与控制级进行数据交互。该驱动电路选用大功率的光耦元件,有效地起到信号隔离的效果,增强电路的稳定性^[10]。驱动电路如图 6 所示。

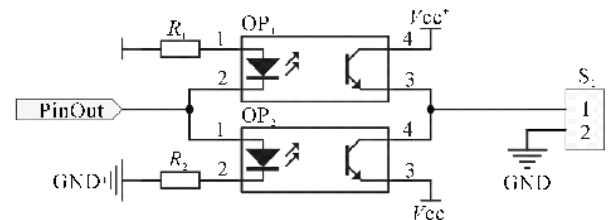


图 6 电磁选针器驱动电路

2.2.5 SD 卡接口

为了能在 PC 端对所得数据进行处理,设计 SD 卡接口。通过移植小型的文件系统程序,对 SD 卡进行文件管理,以文本的形式进行存储数据。通过对 SD 卡中的数据进行处理,可得出电压值-摆动位置的曲线。SD 卡模块电路如图 7 所示。

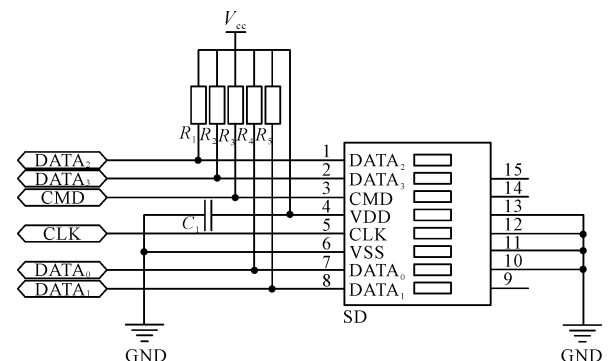


图 7 SD 卡模块电路

3 嵌入式测控软件开发

电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩测量系统的人机界面是通过基于 STemWin 的软件平台进行开发。在整个软件设计过程中运用模块化方式进行设计。根据实际需求,分类封装不同的功能函数,便于添加功能与维护系统。

选针刀头驱动力矩测量流程如图 8 所示。系统开机后,首先进行触摸屏的屏幕校准,方便后续参数的输入。屏幕校准结束后进入选针刀头驱动力矩测量系统的欢迎界面,欢迎界面包含该本系统的版本号与修订日期,随后进入工作界面。在工作界面上,首先需对测量过程中所需的参数进行设置,例如区间划分 n 、采样次数 m 、力臂数值 l 等。区间划分 n 表示将电磁选针器选针刀头的摆动区间等角度划分为 n 份。采样次数 m 表示电磁选针器选针刀头在各个摆动位置进行采样的次数。当每一轮采样结束后,采用中位值平均滤波法对数值进行处理,降低测量误差。经过数值处理后所得的数值即为在该摆动位置的采样值。力臂数值 l 表示选针器选针刀头到旋转轴的距离,单位为 mm。

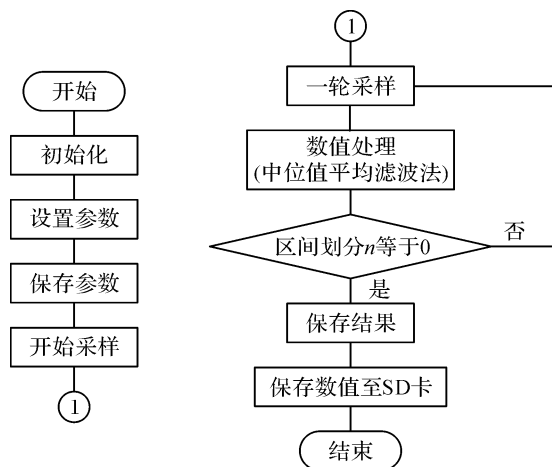


图 8 电磁选针器选针刀头驱动力矩的测量流程

在软件开发过程中,重点在于数值处理的方法。本套系统采用中位值平均滤波法,又称防脉冲干扰平均滤波法。首先,根据采样次数 m 动态分配 m 字节的内存空间。然后,将每次采样的结果依次保存至该空间内。接着,去掉 $m/4$ 个结果中最大值和 $m/4$ 个结果中最小值。最后,计算剩余 $m/2$ 个数值的平均数,该值即为此位置的最终采样值。该方法融合了中位值滤波法和算术平均滤波法,可消除偶然出现的采样值偏差。

4 系统测试与分析

测试系统实物照片如图 9 所示,压力传感器固定在一端,电磁选针器安装在一个可移动的平台,可以快速准确地实现相对位置的调整。

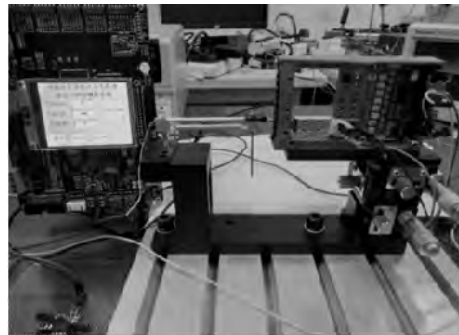


图 9 测试系统实物照片

在系统设计完成后,首先需要进行系统标定。利用精密砝码,可得到压力传感器关于采样电压值-压力值的关系曲线。如图 10 所示,压力传感器的输出电压与压力成线性比例关系,得采样电压值-压力值的关系公式:

$$U = 0.0102 * F - 0.0005.$$

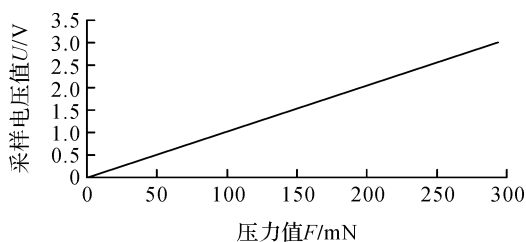


图 10 力传感器的标定结果

如表 1 所示,将采样电压值与理论值进行对比,求得测量系统的最大误差为 3.71%,满足选针器驱动力矩的测量精度要求。

表 1 压力值转化为电压的理论值和实际采样值

压力值 F/mN	理论值 U_1/V	实际采样值 U_2/V
50	0.5295	0.5098
100	1.0571	1.0192
150	1.5847	1.5302
200	2.1123	2.0381
250	2.6399	2.5435
300	3.1675	3.0656

完成标定工作后,开始对驱动力矩进行测量。第一步,设置测量参数。将区间划分 n 设为 40,采样次数 m 设为 500,力臂数值 l 设为 11。设置完成后,点击“实时监测”按钮进入 ADC 实时采样界面。第二步,确定测量驱动力矩的初始位置。首先按下实物按键 1 使得选针刀头受驱动力矩向上摆动,然

后调整可移动平台并观察 ADC 采样实时界面,使得压力传感器和选针器刀头处于正好接触位置。调整完成后,返回主界面。第三步,开始测量选针刀头摆动到各位置的驱动力矩。按下实物按键 2 使得选针刀头受驱动力矩作用向下摆动。点击“开始采样”按钮进行本次位置的测量。等到弹出“本次位置采样结束”的窗口时,说明该位置采样结束。接下来,按照“区间划分 n ”进行等角度调整可移动平台,改变选针刀头的摆动位置。每次调整摆动位置完成后,点击“开始采样”按钮进行本次位置的测量。当调整位置的次数等于 n 时,测量完毕后会弹出“本轮采样结束”的窗口,说明本轮各个位置的采样全部结束。第四步,保存数据。点击“保存结果”按钮将本轮所得数据以文本的形式保存到 SD 中。通过电脑的 Excel 软件或者 Matlab 软件处理,可得到“驱动力矩-摆动位置”的曲线图,如图 11 所示。

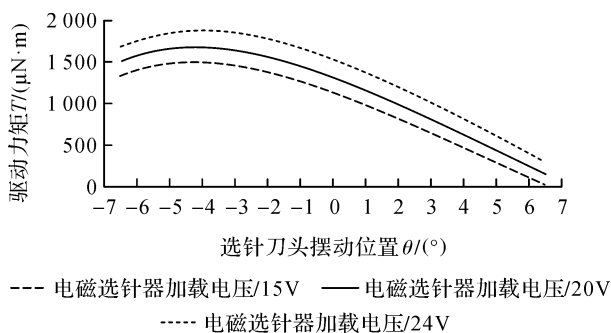


图 11 电磁选针器选针刀头驱动力矩与摆动位置的关系曲线

由图 11 可知,当选针器选针刀头进行摆动的时候,其初始位置的驱动力矩比摆动到位的位置的驱动力矩大,这符合选针器在工作时的要求,即选针刀头需在最短的时间内进行摆动,较大的初始驱动力矩能够使得选针刀头有较大的初始角加速度,从而使得选针刀头快速摆动到位。在摆动过程中,驱动力矩先上升后下降进行变化。在线圈上加载不同的电压值,其驱动力矩不同,且在同一位置,当线圈加载电压越大,其驱动力矩也越大。因此,在优化设计电磁选针器结构时,尽可能增大初始驱动力矩,使其最大的驱动力矩处于初始位置,有利于提高选针器的响应速度。

根据电磁选针器工作特性,选择摆动初始位置和摆动到位位置进行分析,如图 12 所示。无论是在初始位置还是在摆动到位位置,选针刀头的驱动力矩与所加载的电压值成线性关系。除此之外,初始位置的驱动力矩随电压变化的速度相对于摆动到位时的速度较快。结合图 11 和图 12,在驱动方面进行优化时,首先需要选择合适的电压值,然后在选针

刀头开始摆动时,将电源电压全部加载在选针器上,增大初始驱动力矩。待选针刀头摆动到位时,将电压降低到合适的电压来保持驱动力矩,从而可在提花不出错的前提下达到节能省电的效果。

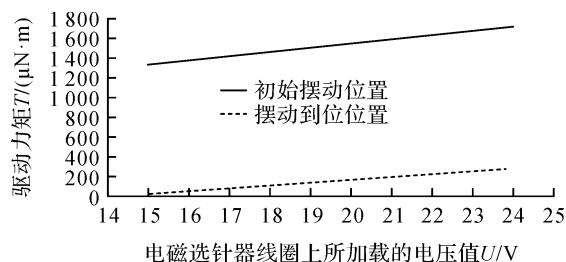


图 12 电磁选针器选针刀头在始末位置的驱动力矩曲线

5 结 语

针对无直接可用的选针器驱动力矩测量仪器的现状,本文采用三级架构的设计思想,设计了一种电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩的测量系统,用于数量级在 1~30 g 微小力的测量。该系统采用三级架构,方便软硬件的管理与维护。本套测量系统同样适用于其它微小力被测对象,具有通用性。

通过对标定结果的分析,测量系统的测量误差小于 3.71%。本文完成的测量系统能方便准确地测量电磁选针器在选针过程中各位置的驱动力矩。经过实际测量,电磁选针器选针刀头在初始位置的驱动力矩比摆动到位的驱动力矩大,且在摆动过程中,驱动力矩有着先上升后下降的变化。另外,选针刀头的驱动力矩在始末位置与所加载的电压值成线性关系。这些测量结果,既可作为选针器仿真模型和仿真参数正确性的一个验证,又为优化电磁选针器的结构和驱动方式指明方向。

参考文献:

- [1] 张智明,梅顺齐,张建钢,等. 基于压电陶瓷的电脑提花圆纬机选针器的研制[J]. 针织工业,2007(11):6-7.
- [2] 龙海如. 针织圆纬机技术与产品发展动态[J]. 针织工业,2016(2):1-4.
- [3] 马磊. 国内外纬编装备技术的最新发展:2014 中国国际纺织机械展览会暨 ITMA 亚洲展览会纬编机械评述[J]. 纺织导报,2014(12):51-56.
- [4] 李军,朱方明,周炯,等. 应用频闪原理的选针器频率检测系统设计[J]. 纺织学报,2017,38(3):138-142.
- [5] 廖炜,钟瑞麟,曾建平. 一种基于高斯计的新型砝码磁参数测量系统[J]. 厦门大学学报(自然科学版),2012,51(6):969-973.
- [6] 卢怡,徐刚,居伟骏,等. 电脑提花圆机用电磁式选针电磁铁的研究[J]. 针织工业,2017(3):15-19.

- [7] 吴晓光, 张建钢, 张成俊, 等. 压电陶瓷片受力分析及选针器设计[J]. 针织工业, 2008(2): 19-21.
- [8] 李红, 袁嫣红, 项宏年. 基于 AnsoftMaxwell 的电磁选针器瞬态特性分析[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(1): 92-98.
- [9] 居伟骏, 徐刚, 卢怡, 等. 基于有限元分析的圆纬机选针电磁阀参数设计[J]. 磁性材料及器件, 2016, 47(2): 37-41.
- [10] 陈春松. 多路数圆型纬编针织机控制系统设计[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013: 14-18.

Measurement of the swing driving torque of the electro-magnetic selector

XIANG Hongnian, YUAN Yanhong, XIANG Zhong

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Modern Textile Machinery,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The swing driving torque of the electro-magnetic selector is an essential factor for the frequency and the stability of needle selection. In order to meet the requirement of the high-frequency needle selection of the high-speed knitting equipment, it is necessary to carry out optimal design of high-performance needle selector by measuring and analyzing the driving torque. The paper designs a measurement system of the driving torque of the electro-magnetic selector, which is based on the STM32 embedded microprocessor. For 1~30 g tiny force measurement, the paper designs a high-precision signal processing circuit and numerical method to accurately measure the driving torque of the head of needle selector in each position of swing. By means of human-computer interaction, the driving torque can be conveniently measured, and the measured data can be saved to the SD card in the form of text for researching the relation between the driving torque and the position of the needle selection.

Key words: electro-magnetic selector; driving torque; STM32 embedded microprocessor; measurement system

(责任编辑: 康 锋)

基于动态迟滞单元的磁流变阻尼器建模与辨识

赵新龙,吴双江,潘海鹏

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘 要: 磁流变阻尼器(Magnetorheological damper,简称MR阻尼器)在振动控制方面具有很好的应用前景,但是由于MR阻尼器固有的非线性的迟滞特性会影响控制精度,因此需要对磁流变阻尼器进行建模分析。首先提出了改进的动态迟滞单元(Modified dynamic hysteresis operator,MDHO),MDHO能够描述不同的输出幅值;然后在MDHO的基础上提出了MR阻尼器的迟滞模型,在该模型中磁流变阻尼器的输出阻尼力表示为MDHO的滞变阻尼力与粘滞力两部分;最后利用改进的粒子群算法(Modified particle swarm optimization,MPSO)进行模型参数辨识。实验结果表明,基于动态迟滞单元的磁流变阻尼器的迟滞模型能够有效模拟MR阻尼器的实际特性。

关键词: 磁流变阻尼器;改进动态迟滞单元;迟滞模型;改进粒子群算法

中图分类号: TP20

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0195-05

0 引 言

磁流变阻尼器被认为是最具应用前景的振动控制智能驱动器,但是由于本身固有的非线性的迟滞特性限制了它在很多方面的应用。因此要充分利用磁流变阻尼器的低功耗、高阻尼力、响应速度快等优点,需要建立较精确的数学模型。已有研究中模型一般可以分为两大类:参数化模型和非参数化模型。

MR阻尼器的参数化模型是将线性和非线性的弹簧模块、阻尼器以及其他的物理元件集合在一起,基于该类结构的迟滞模型能够模拟磁流变阻尼器非线性的特性^[1-6]。已有的MR阻尼器的参数化模型包括:宾汉模型(Bingham model)^[1]以及改进的宾汉模型^[2]、非线性双粘性模型^[3]、非线性滞回模型、Bouc-Wen模型^[4-5]、LuGre模型^[6]。宾汉模型^[1]的结构是将库伦元件和粘塑性模块结合在一起。该模型能够较好地描述MR阻尼器的位移和阻尼力的关系,已被广泛运用于迟滞的建模中,但是在低速下并不能较好地描述速度和阻尼力的关系。改进的宾

汉模型^[2]的预测结果与实验结果的差异明显,且数值计算较复杂耗时,不利于工程应用。非线性滞回模型^[3]是非线性双粘性模型的改进,由四条线构成的滞环模型,它的局限性在于无法描述阻尼力饱和和区域速度和阻尼力的特性。Bouc-Wen模型^[4-5]的粘塑性模块和混合的弹簧结构能够较好反映MR阻尼器的动态特性,因此该模型运用非常广泛,但是模型参数需要进行辨识,参数辨识结果对模型影响很大。LuGre模型^[6]是一种基于MR阻尼器内部磁流变液流动粘滞状态行为的阻尼器模型,利用动静力摩擦较准确地解释了磁流变液的粘性特性,但是该模型参数确定非常困难。参数化模型是在理想化的假设条件下提出的,可能会造成质量为负值等与实际不符的结果。

非参数化模型是对数据进行分析 and 训练,从而模拟实际磁流变阻尼器特性的模型。非参数化模型包括神经网络模型^[7-8]、模糊模型^[9-10]等。Chang等^[11]提出了一种多层神经网络微分最优的方法,Wang等^[12]提出了一种递归的神经网络模型。以上

两种基于神经网络的方法均能够高精度地描述 MR 阻尼器的特性,但是神经网络的架构和训练过程很复杂。Truong 等^[9]提出了基于模糊理论的非参数化的黑箱模型,该模型根据映射方式对 MR 阻尼器的特性进行了估计;Liem 等^[13]提出了基于自调节的模糊机理的非参数化模型。非参数化模型能够较好地描述磁流变阻尼器的动态特性,但是该类模型存在实现过程复杂的缺点。

本文提出了一种基于动态迟滞单元的参数化的磁流变阻尼器迟滞模型。首先改进了动态迟滞单元,增加了调整参数,从而改变迟滞特性的高度和偏移,以适应磁流变阻尼器固有的非线性特性,使得模型具有较好的灵活性;然后利用改进的粒子群算法对模型参数进行辨识。实验结果表明,该模型能精确表达磁流变阻尼器的力-速度特性,适合磁流变阻尼器控制器的设计。

1 改进动态迟滞单元

本文提出了改进的动态迟滞单元(Modified dynamic hysteresis operator, MDHO),其结构如图 1 所示。

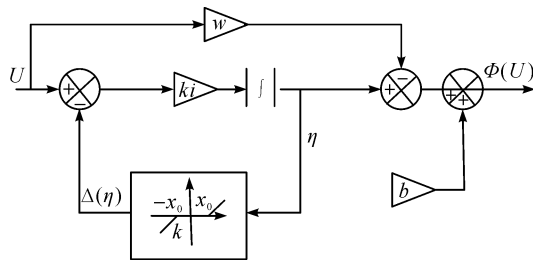


图 1 改进的迟滞单元结构

该动态迟滞单元表达式为:

$$\begin{aligned}\Phi(U) &= \eta - wU + b, \\ \dot{\eta} &= ki[U - \Delta(\eta)], \\ \Delta(\eta) &= \begin{cases} k(\eta - x_0), & \eta > x_0 \\ 0, & |\eta| \leq x_0 \\ k(\eta + x_0), & \eta < -x_0 \end{cases}\end{aligned}$$

其中: U 是速度作为模型输入; $\Phi(U)$ 是迟滞单元的输出; η 是状态参数; ki 是积分系数; k 是死区特性的斜率; x_0 是死区宽度; b 是迟滞环的偏置。实际情况中磁流变阻尼器在不同的电流下其阻尼力是不同的,表现为迟滞的幅值不同。为了表达不同幅值的迟滞现象,本文增加了死区宽度 x_0 。

在 x_0 不同的情况下,当输入 $U = 10 * \sin(2\pi t/30)$,其迟滞环幅值的变化如图 2 所示。从图 2 可以

看出,当 $x_0 = 1, 2, 3$ 时,即随着死区宽度的增加,迟滞环的输出幅值逐渐增大。另外参数 k, ki 对迟滞环的影响如图 3、图 4 所示。

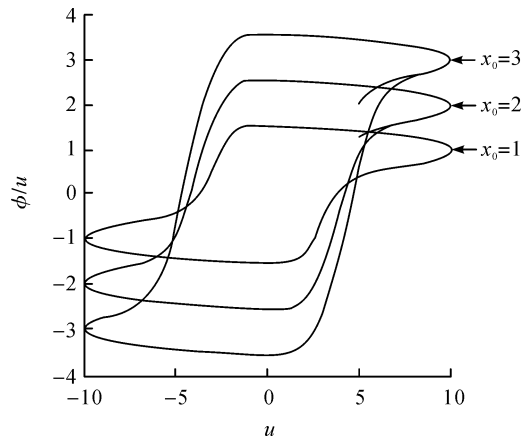


图 2 $ki=1, k=2$ 时参数 x_0 对迟滞环的影响

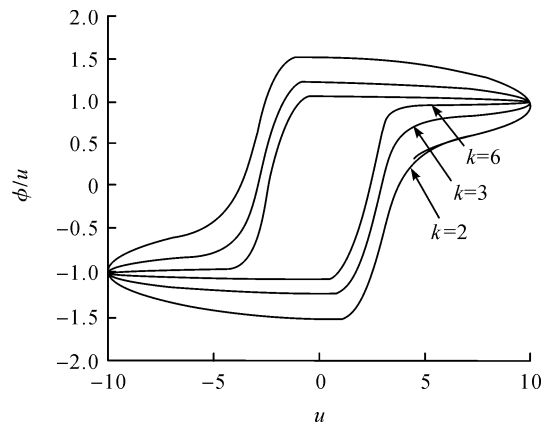


图 3 $ki=1, x_0=1$ 时参数 k 对迟滞环的影响

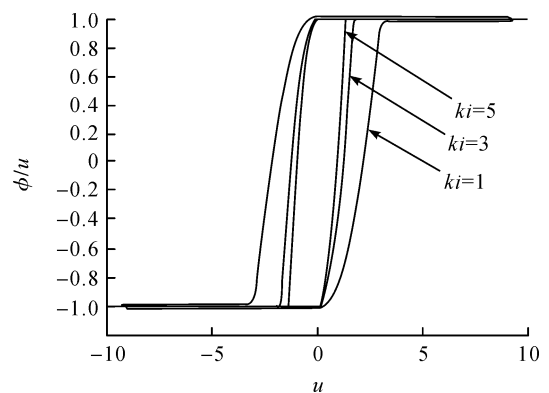


图 4 $x_0=1, k=15$ 时参数 ki 对迟滞环的影响

$\Phi(U)$ 为迟滞单元的输出,由图 3 可以看出,死区的斜率可以改变迟滞环小范围的高度和宽度。由图 4 可以看出,积分系数 ki 可以改变迟滞环的宽度。

文献[14]中的动态单元输出幅值是限定的,而实际情况下磁流变阻尼器中不同电流对应不同的输

出幅值,不能直接用于磁流变阻尼器的建模。本文与文献[14]所提出的迟滞单元不同,通过改变死区宽度 x_0 来改变输出的幅值,从而更精确地表达不同电流下的阻尼力-速度的关系。

2 模型结构

本文提出的磁流变阻尼器模型结构如图 5 所示。磁流变阻尼器的输出阻尼力为改进迟滞单元的滞变阻尼力与粘滞力之和,该模型的数学表达式为:

$$F = \Phi(U) + c_0 \dot{x},$$

其中: $\Phi(U)$ 是改进迟滞单元的滞变阻尼力输出; $c_0 \dot{x}$ 是粘滞力输出; x 是位移; F 是阻尼力,为模型输出。

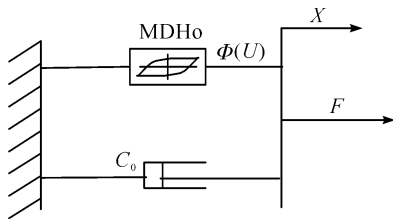


图 5 基于动态迟滞单元的模型结构

电流和速度均会影响磁流变阻尼器的输出,为了使得模型在变电流的情况下能够适应速度的变化,需要确定模型参数和电流的关系。这样,模型参数 $x_0, ki, k, \omega, b, c_0$ 可表示为:

$$x_0 = x_{01} + x_{02}r,$$

$$k = k_1 + k_2r,$$

$$ki = ki_1 + ki_2r,$$

$$\omega = \omega_1 + \omega_2r,$$

$$b = b_1 + b_2r,$$

$$c_0 = c_{01} + c_{02}r,$$

其中: $x_0, ki, k, \omega, b, c_0$ 分别表示电场为零时的粘滞阻尼力、积分系数、屈服强度、前馈系数、偏置力系数、粘滞阻尼系数; r 是中间变量,与电流 i 的关系可以用一阶微分方程表示为:

$$\dot{r} = -\alpha(r - pi - q),$$

从而建立参数 $x_0, ki, k, \omega, b, c_0$ 与电流 i 的联系。因此,模型中有 $x_{01}, x_{02}, ki_1, ki_2, k_1, k_2, \omega_1, \omega_2, b_1, b_2, c_{01}, c_{02}, \alpha, p, q$ 共 15 个参数需要辨识。

3 改进的粒子群算法

粒子群算法中,所有的粒子都被用于寻找最优解,每个粒子寻找最优解的速度跟它当前的位置和全局的位置是相关的,传统的粒子群算法表示为:

$$V_i^{kg+1} = \omega V_i^{kg} + c_1 r_1 (p_{ibest}^{kg} - X_i^{kg}) + c_2 r_2 (g_{ibest} - X_i^{kg}),$$

$$X_i^{kg+1} = X_i^{kg} + V_i^{kg+1},$$

其中: $kg=1,2,3,\dots,N$, N 代表粒子群中粒子的数量, ω 是权重, V_i^{kg+1} 和 V_i^{kg} 分别表示是最大速度和粒子当前的速度, c_1, c_2 为设定的学习因子, r_1, r_2 为在 0 到 1 之间的随机数, X_i^{kg} 表示粒子当前的位置。

然而,传统的粒子群算法容易陷入局部最优解、收敛速度慢,因此本文对粒子群算法进行了改进,其表达式为:

$$V_i^{kg+1} = \omega_m (V_i^{kg} + c_1^{kg} r_1 (p_{ibest}^{kg} - X_i^{kg})) + c_2^{kg} r_2 (g_{ibest} - X_i^{kg}),$$

$$\omega_m = \omega_{\max} - \omega * rand_1,$$

$$\omega_a = \omega_{\min} + ((\omega_{\max} - \omega_{\min}) * i) / N,$$

$$c_1^{kg} = c_{1\max} - ((c_{1\max} - c_{1\min}) * N) / kg,$$

$$c_2^{kg} = c_{2\max} - ((c_{2\max} - c_{2\min}) * N) / kg,$$

其中: $V_i^{kg+1}, V_i^{kg}, X_i^{kg}, N$ 跟传统粒子群算法中一样, $\omega_{\min}$ 和 $\omega_{\max}$ 分别表示为权值的最大值和最小值, ω_a 是中间变量, ω 是权值, c_1^{kg}, c_2^{kg} 分别是第 kg 个粒子的学习因子, $c_{1\min}, c_{2\min}, c_{1\max}, c_{2\max}$ 分别表示学习因子的上限和下限, $rand_1$ 是 0 到 1 之间的随机数。

改进的粒子群算法主要有两点优势,首先增加的 ω_m 作为 V_i^{kg} 和 $c_1^{kg} r_1 (p_{ibest}^{kg} - X_i^{kg})$ 共同的权值,传统粒子群算法中容易陷入局部最优是由于没有对局部最优解取权值,改进的粒子群算法在 $c_1^{kg} r_1 (p_{ibest}^{kg} - X_i^{kg})$ 中包含 p_{ibest}^{kg} , p_{ibest}^{kg} 能够反映局部搜索情况,对其取权值能克服陷入局部最优的问题;另外 c_1^{kg} 和 c_2^{kg} 用于保证收敛速度^[15],随着搜寻的进行,学习因子随着采样次数的变化而减小,所以改进粒子群算法有更快的收敛速度。

4 实验验证

本实验选用美国 Lord 公司型号为 RD-1005-3 的磁流变阻尼器。验证的电流频率为 15 Hz,粒子个数 $N=500$,学习因子 c_1 的最大值和最小值分别为 $c_{1\min}=1.1, c_{1\max}=1.3$; c_2 的最大值和最小值分别为 $c_{2\min}=1.4, c_{2\max}=1.9$ 。权值的最大值和最小值分别为 $\omega_{\min}=0.4, \omega_{\max}=0.9$ 。利用改进的粒子群算法辨识出参数分别为 $x_{01}=0.2910, x_{02}=0.0030, ki_1=14.9237, ki_2=-0.1479, b_1=0.0265, b_2=-0.0003, c_{01}=0.0582, c_{02}=0.0006, k_1=12.4830, k_2=0.1064, \omega_1=0.6738, \omega_2=0.0074, Z=-38.0000, p=-9.8500, q=12.0000$ 。实验结果与模型输出的比较如图 6 所示。图 7 分别是实际输出和模型输出的比较,图 8 为建模误差,可以看出,该模型能比较精确的逼近实

际输出,由实验结果可知相对误差均在7.8%以下,满足控制建模的要求。

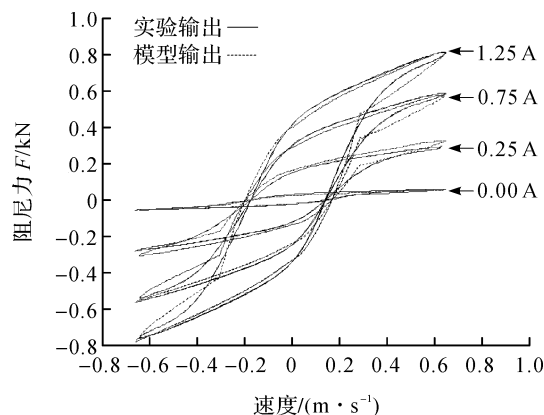


图6 实验数据与模型输出

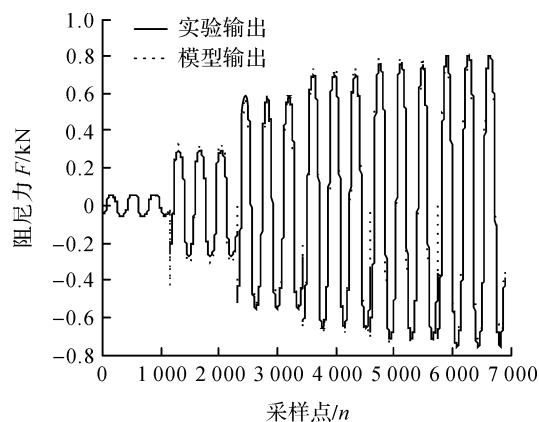


图7 实际阻尼力与模型输出阻尼力

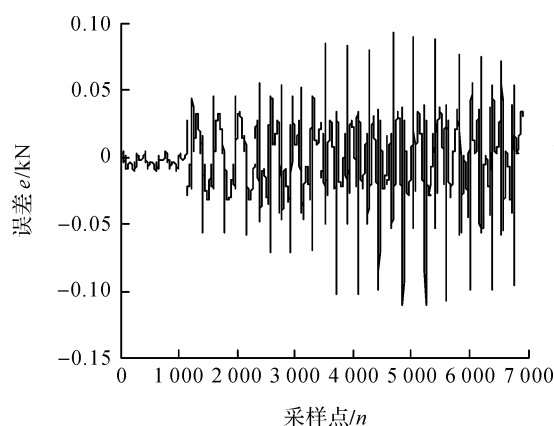


图8 模型误差

5 结论

本文提出了一种迟滞单元与粘塑性模块结合的磁流变阻尼器模型,将磁流变阻尼器的阻尼力分解成滞变阻尼力与粘滞力之和。改进的迟滞单元通过增加死区宽度来调整输出的幅值,从而更加适应磁流变阻尼器的迟滞特性。运用改进的粒子群算法来辨识模型参数,克服了传统算法容易陷入局部最优

和速度慢的缺陷。该模型能精确表达变电流的情况下阻尼力-速度的关系,结构简单,易于分析,便于控制器设计。

参考文献:

- [1] Hong S R, Wereley N M, Choi Y T, et al. Analytical and experimental validation of a nondimensional Bingham model for mixed-mode magnetorheological dampers[J]. Journal of Sound & Vibration, 2008, 312(3): 399-417.
- [2] Hu W, Wereley N M. Rate-dependent elastoslide model for magnetorheological damper[J]. Journal of Guidance Control & Dynamics, 2015, 31(3): 479-489.
- [3] Yang M G, Li C Y, Chen Z Q. A new simple non-linear hysteretic model for MR damper and verification of seismic response reduction experiment[J]. Engineering Structures, 2013, 52(9): 434-445.
- [4] Dominguez-gonzalez A, STIHARU I, SEDAGHATI R. Practical hysteresis model for magnetorheological dampers[J]. Journal of Intelligent Material Systems & Structures, 2014, 25(8): 967-979.
- [5] Domínguez A, Sedaghati R, Stiharu I. Modelling the hysteresis phenomenon of magnetorheological dampers[J]. Smart Materials & Structures, 2004, 13(6): 1351.
- [6] Shirazi F A, Mohammadpour J, Grigoriadis K M, et al. Identification and control of an mr damper with stiction effect and its application in structural vibration mitigation[J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology, 2012, 20(5): 1285-1301.
- [7] Witters M, Swevers J. Black-box model identification for a continuously variable, electro-hydraulic semi-active damper[J]. Mechanical Systems & Signal Processing, 2010, 24(1): 4-18.
- [8] Ekkachai K, Tungpimprut K, Nilkhamhang I. Force control of a magnetorheological damper using an elementary hysteresis model-based feedforward neural network[J]. Smart Materials & Structures, 2013, 22(11): 5030.
- [9] Truong D Q, Ahn K K. Nonlinear black-box models and force-sensorless damping control for damping systems using magneto-rheological fluid dampers[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2011, 167(2): 556-573.
- [10] Truong D Q, Ahn K K. Identification and application of black-box model for a self-sensing damping system using a magneto-rheological fluid damper[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2010, 161(1/2): 305-321.
- [11] Chang C C, Roschke P. Neural network modeling of a magnetorheological damper[J]. Journal of Intelligent Material Systems & Structures, 1998, 9(9): 351-358.
- [12] Wang D H, Liao W H. Modeling and control of

- magnetorheological fluid dampers using neural networks [J]. *Smart Materials & Structures*, 2004, 14(1): 111-126.
- [13] Liem D T, Truong D Q, Ahn K K. Hysteresis modeling of magneto-rheological damper using self-tuning Lyapunov-based fuzzy approach[J]. *International Journal of Precision Engineering & Manufacturing*, 2015, 16(1): 31-41.
- [14] Friedland B, Gurfil P. New simple model of dynamic hysteresis[J]. *Transactions of the Institute of Measurement & Control*, 2003, 25(3): 202-216.
- [15] Khadhraoui T, Ktata S, Benzarti F, et al. Features selection based on modified PSO algorithm for 2d face recognition[C]//*International Conference on Computer Graphics, Imaging and Visualization. IEEE*, 2016: 99-104.

Modeling and identification of magnetorheological damper based on dynamic hysteresis operator

ZHAO Xinlong, WU Shuangjiang, PAN Haipeng

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Magnetorheological(MR) damper has promising application prospect in terms of vibration control. However, since the inherent nonlinear hysteresis of MR damper will affect control precision, modeling analysis is required for MR damper. Firstly, modified dynamic hysteresis operator-MDHO was proposed, which could describe different output amplitude. Then the hysteresis model of MR damper was presented on the basis of MDHO. In the model, output damping force of the magnetorheological damper consists of hysteresis damping force and viscous force. Finally, the modified particle swarm optimization (MPSO) was proposed to identify the model parameters. The results show that, the hysteresis model of MR damper based on dynamic hysteresis operator can effectively simulate actual characteristics of MR damper.

Key words: magnetorheological damper; modified dynamic hysteresis operator; hysteretic model; modified particle swarm optimization

(责任编辑: 康 锋)

非接触式断纱检测系统设计

任 尧,袁嫣红,向 忠

(浙江理工大学浙江省现代纺织装备技术重点实验室,杭州 310018)

摘 要:针对机械式断纱检测装置容易被飞絮、油污卡死及摩擦引起纱线磨损等缺点,设计了一种基于光电传感式的非接触式断纱检测系统。采用红外传感的方式,将纱线运动信号转化为电信号,通过示波器测量出感应区无纱线、纱线静止、纱线运动三种状态下的感知信号,并对其变化规律进行分析。结合纺织设备的工艺要求,总结了断纱判断依据,并设计了红外光电检测电路和信号分析处理系统。该断纱检测器采用通孔结构将纱线约束在感应区,有纱线经过的地方都可以安装,普适性较强。对完成的系统进行了试验,结果发现该系统可以准确地完成断线检测报警功能。

关键词:非接触式;断纱检测;光电检测;红外传感

中图分类号: TS 111.9

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0200-06

0 引 言

纺织工业是我国的重点支撑产业,有着非常广阔的发展前景。纺织机械上有纱线经过的地方通常需要有适当的张力调节装置和断纱检测装置^[1]。国内有多家研究机构在进行环锭纺细纱断纱检测技术的研究,但是与国外先进检测技术相比,我国细纱断纱检测技术还有很大提升空间。

纱线断裂是纺织过程中最常见的故障之一^[2]。在纺纱过程中,当纺纱张力过大或纺纱突变时容易出现断头,不仅浪费原料,而且增加工作量,也降低了成纱质量^[3-4]。断纱检测系统可以检测到断纱位置,把断纱信息传递给机器主控。断纱检测分为接触式断纱检测和非接触式断纱检测,其中接触式断纱检测有两种。常用的一种是运用机械式杠杆原理控制电路中的开关,再利用采集电路接收开关量信号来实现断纱检测^[5]。这种方式容易沾染粉尘、油污,造成开关触点接触不良,引起误报警或不报警。另一种是利用纱线在压电陶瓷上摩擦产生静电的原

理来实现断纱检测,这种方式对纱线磨损较大,容易影响织物的质量。常见的非接触式断纱检测有两种。一种是利用 CCD 工业相机作为检测设备,通过图像处理判断断纱与否。该方式对纱线没有磨损,误报警率低,但是成本高^[6]。另一种利用光电传感的方式^[7],将纱线的运动信号转化为微弱的电信号,并对其进行放大处理从而分析是否断纱,这种方式成本低、适用范围广。总体上看,非接触式断纱检测可以避免由于机械问题造成的误报警或断纱不报警,其检测的是纱线的运动状态,当纱线的运动状态发生改变时,就有感应信号输出,大幅提高了断纱检测的准确度。

目前国内断纱检测领域,光电传感断纱检测方式有着广泛的应用。例如,在赛络纺中,利用光电检测探头进行粗纱断纱检测,具体实现过程为:气圈形态的变化引起挡光时间的变化,进而影响检测头前方形成的方波信号宽度,通过检测方波宽度变化判断是否断纱^[8]。环锭纺纱过程中,有两种光电传感断纱检测方式。方式一:纱线运动带动钢丝圈在钢

收稿日期:2017-08-04 网络出版日期:2017-11-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51605443,U1609205)

作者简介:任 尧(1992-),男,四川眉山人,硕士研究生,主要从事纺机电控方面的研究。

通信作者:袁嫣红,E-mail:yyh@zstu.edu.cn

领轨道上运动,断纱后钢丝圈停止运动,光电传感器可以通过感知钢丝圈的运动进行检测,从而实现断纱判断^[9]。方式二:利用光电传感方式,将纱线运动信号转化为电信号,再经过双运算放大器处理成脉冲信号,脉冲信号与单片机的输入端口相连,通过脉冲计数与预设脉冲数进行比较来判断是否断纱^[10]。以上几种光电传感的应用针对性比较强,能较好地实现各自领域范围内纱线断纱检测。

本文设计了一种非接触式断纱检测系统,该系统包含断纱检测器电路、信号处理与分析电路以及断纱检测控制器。该系统主要利用光电转换原理,将纱线运动信号转化为微弱变化的电信号,再通过放大电路、滞回比较电路把纱线运动信号转化为脉冲信号,以纱线在感应区运动、不运动以及无纱线三种状态下的脉冲密度为依据,结合工况要求实现断纱的判断。

1 传感器及感知信号分析

1.1 信号感知分析

纺织设备一般24小时工作,白天可见光较强,夜间日光灯光线较强,为了避开可见光的干扰,本系统采用红外光作为传感器光源。断纱检测器感应区上下各有一个孔约束纱线,确保纱线经过感应区。

纺织工艺过程中,存在三种状态:纱线正常运动、纱线静止、纱线断裂。纱线断裂又分为断裂后感应区有纱线和断裂后感应区无纱线两种情况。对于纱线感应区而言,只存在如图1所示的三种状态,即无纱线、纱线静止、纱线运动,对于这三种状态,光敏芯片将产生不同的输出电压。通常情况下纱线非常细,纱线引起的电压变化非常小,需要将此电压信号放大处理,从而实现纱线运动信号的感知。纱线断裂感知的及时性是断纱检测性能的一个重要指标,因此本文通过软硬件组合的方式,实现断纱检测的快速准确响应。

1.2 感应区设计及信号分析

感光元件选择有两路输出的红外光敏元件,其感光区由两个红外光敏二极管并联组成。如图1所示,红外光线照射在感光区时,两个红外光敏二极管的阻值瞬间大幅度减小,此时图2中电阻 R_1 和 R_2 的分压将增大很多。如图1(c)所示,断纱检测器正常工作时,红外光均匀地照射在感光区,纱线在光通道中运动时,会不规则地遮挡住部分红外光,使得图2中两个红外光敏二极管接收红外光的强度有所差异,从而使得芯片两路输出的电压值有差异。差分信号经过差分放大电路和滞回比较电路处理后,转化为可供单片机直接处理的脉冲信号。

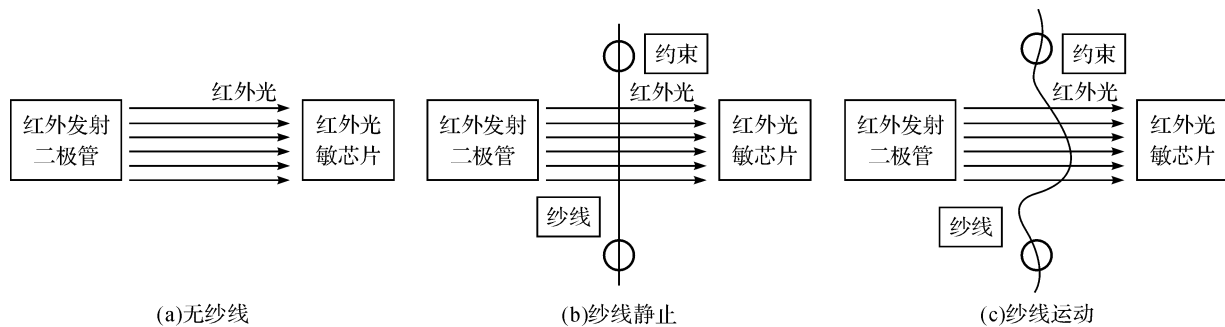


图1 感应区纱线运动状态

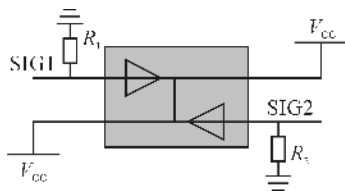


图2 感光元件结构

无纱线、纱线静止和纱线运动三种状态下,示波器测出SIG1和SIG2的信号图如图3所示。当感应区无纱线时,SIG1和SIG2电压信号保持水平不变,且处于最大值,如图3(a)所示。当纱线静止在感应区中部时,SIG1和SIG2电压下降一定值,并保

持水平不变,如图3(b)所示。当纱线在感应区运动时,SIG1和SIG2的电压均不断变化,且两路电压变化趋势有时相同有时相反,如图3(c)—(d)所示。这是由于纱线的晃动具有不规则性的特点,如果纱线从红外发射管往红外光敏芯片运动(或与之相反方向),SIG1和SIG2两路信号的变化趋势保持一致,则呈现出如图3(d)所示的电压变化图。如果纱线平行于感应区,从光敏芯片上一个光敏二极管区域向另一个光敏二极管区域运动(或与之相反方向),SIG1和SIG2两路电压呈现出此消彼长的变化趋势,如图3(c)所示。

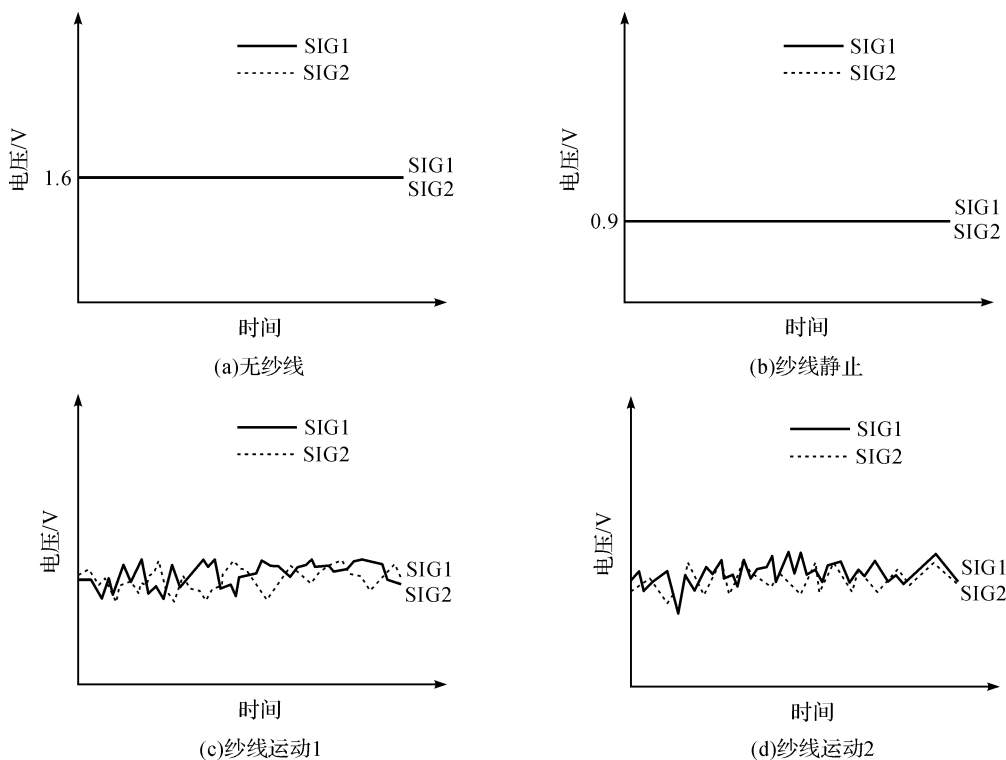


图3 SIG1和SIG2信号变化图

2 信号处理电路

2.1 差分放大电路计算分析

纱线在感光区运动时,红外感光芯片输出差分信号,差分信号经过如图4所示的差分放大电路,把两路信号的差值放大一定的倍数。

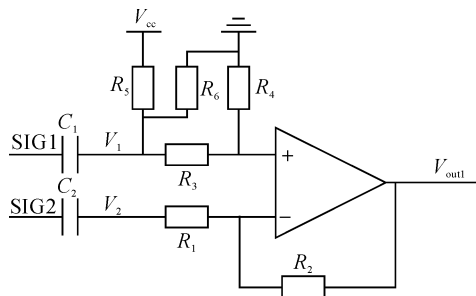


图4 差分放大电路

如图4所示,SIG1和SIG2是红外光敏芯片输出的两路信号,经过电容 C_1 、 C_2 滤掉直流信号,然后将SIG1和SIG2的交流分量与 $V_{cc} \times R_5 / (R_5 + R_6)$ 耦合 V_1 、 V_2 , V_{out1} 是经过放大器的输出信号。他们之间的关系可用公式表示为:

$$V_{out1} = \left(\frac{R_4}{R_3 + R_4} \right) \times \left(\frac{R_1 + R_2}{R_1} \right) \times V_2 - \frac{R_2}{R_1} \times V_1 + \left(\frac{R_5}{R_5 + R_6} \right) \times V_{cc} \quad (1)$$

其中: V_{out1} 为输出电压; V_{cc} 为电源电压。若 $R_1 = R_3$ 且 $R_2 = R_4$,则式(1)简化为:

$$V_{out1} = \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \times (V_2 - V_1) + \left(\frac{R_5}{R_5 + R_6} \right) \times V_{cc} \quad (2)$$

由式(2)可知,经过图4的差分放大电路之后,输出电压 V_{out1} 等于输入信号 V_2 与 V_1 的差值放大 R_2/R_1 倍后加上 $V_{cc} \times R_5 / (R_5 + R_6)$ 。这样 V_1 和 V_2 的差值的放大倍数可以通过调节 R_1 和 R_2 的比值来确定,放大倍数越大则断纱检测器的灵敏度也越高,但是也不能放大太多,否则信号会失真。由于放大器供电电压为正电压,放大器参考地是0V,为了防止放大后的信号底部失真,所以加入 $V_{cc} \times R_5 / (R_5 + R_6)$ 的直流电压与输入信号进行耦合。

2.2 滞回比较电路

经过放大电路的输出的信号 V_{out1} 用一个滞回比较电路可以将其变成脉冲信号 V_{out2} ,如图5所示。 V_{ref} 为参考电压可用下式计算:

$$V_{ref} = \left(\frac{R_{13}}{R_{13} + R_{14}} \right) \times V_{cc}$$

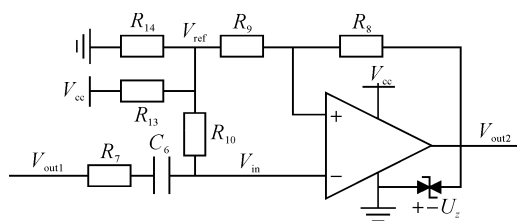


图5 滞回比较电路

滞回比较器电压传输特性曲线如图6所示。

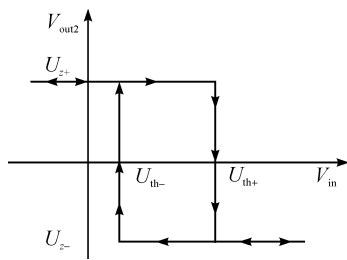


图6 电压传输特性曲线

上门限电压:

$$U_{th+} = \left(\frac{R_8}{R_8 + R_9} \right) \times V_{ref} + \left(\frac{R_9}{R_8 + R_9} \right) \times U_z \quad (3)$$

下门限电压:

$$U_{th-} = \left(\frac{R_8}{R_8 + R_9} \right) \times V_{ref} + \left(\frac{R_9}{R_8 + R_9} \right) \times (-U_z) \quad (4)$$

图5电路中由于放大器参考地为0V,所以下阈值 $(-U_z)=0$;由于 V_{out2} 是脉冲信号,此信号直接给断纱检测器的MCU处理,所以上阈值 $U_z=5$ V。则回差电压:

$$(U_{th+}) - (U_{th-}) = 5 \times \left(\frac{R_9}{R_8 + R_9} \right) \quad (5)$$

由式(5)可知,调节电阻 R_9 和 R_8 的大小,可以改变回差电压。回差电压不能选太大,否则会大大降低断纱检测的灵敏度。回差电压也不能太小,否则轻微的噪音干扰就会有脉冲信号输出。可通过实际测试确定一个可靠的回差电压,以保证电路工作时能正常输出脉冲。

3 信号处理实验测试

前面两部分中,通过对感知信号的分析,总结出了感知信号的特点;感知信号经过信号处理电路最终转化为了脉冲频率的变化。感知信号是断纱检测的根基,信号处理电路是断纱检测系统的重要环节,以下是信号处理电路实验测试。将差分放大电路和滞回比较电路合并,如图7所示。

感应区无纱线,感应区纱线静止,感应区纱线运动三种状况下,示波器测出SIG1、SIG2和 V_{out2} 三个信号变化如图8所示。

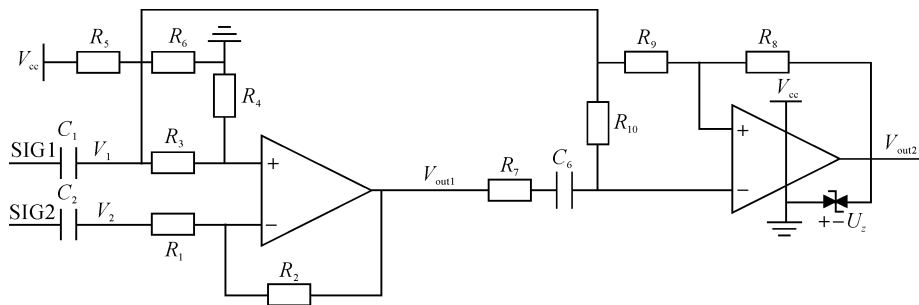


图7 双运放电路

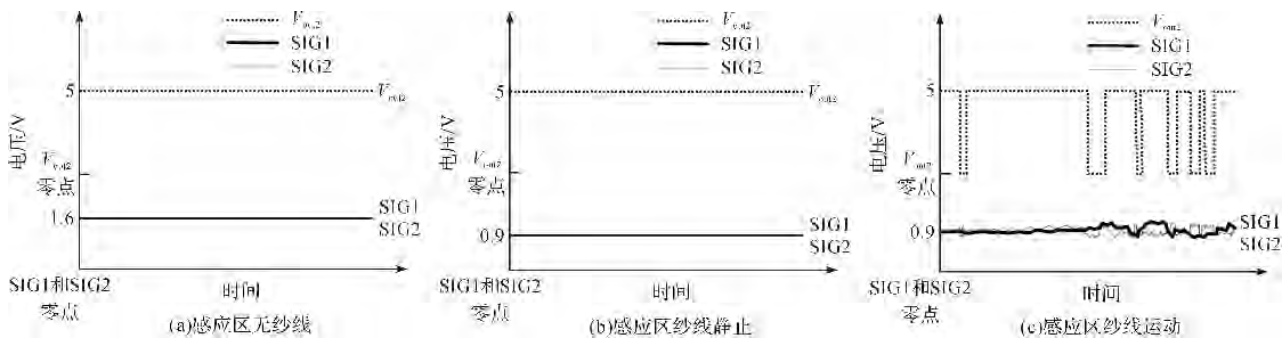


图8 SIG1、SIG2和 V_{out2} 波形图

当纱线在感应区运动时,断纱检测器的MCU(Microcontroller unit,单片机)会接收到频率变化的脉冲信号;当纱线不运动时,断纱检测器的MCU不会接收到脉冲信号或者接收到少量的脉冲信号;断纱后如果感应区无纱线则MCU不会接收到脉冲信号;断纱后如果感应区有纱线,则MCU可能接收

到少量的脉冲信号。这样就有了断纱的判断依据:正常送纱过程中,断纱检测器不断采集脉冲,如果一段时间内脉冲消失或很少,可初步判定为断纱;纺织过程中,某路纱线某段时间不需要送纱,此时感应区纱线处于静止状态,则这段时间内该路断纱检测器不需要进行断纱检测。

4 检测系统

纺织生产过程中,大多纺织机械上都需要多路纱线同时送纱,每路纱都需要一个断纱检测器。因此,本系统采用一个断纱检测控制器通过 RS-485 总线同时连接多个断纱检测器的方式,来实现多路纱线的断纱检测。RS-485 通信协议传输速率高、距离远,可实现一对多通信的目的,构造简单、方便维护、成本低^[11]。断纱检测系统框架如图 9 所示。

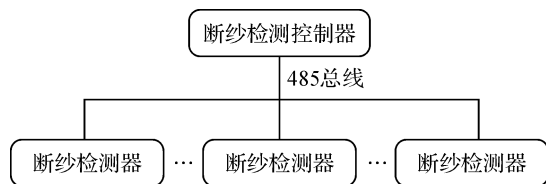


图 9 断纱检测系统

断纱检测过程中,纱线的运动状态转化为脉冲信号后,需要通过分析脉冲个数,及时准确判断出纱线状态并把状态信息传输给设备的主控系统,达到断纱检测的目的。为了更加准确及时地判断断纱情况,断纱检测系统工作过程中还需要结合实际工况来进行断纱判断,如送纱速度、纱线粗细等。

断纱检测系统由断纱检测器和断纱检测控制器组成。可独立运行,或可以通过通信方式与设备的主控系统相连接。断纱检测控制器主要负责工艺参数的设置,各路纱线运行状态的收集、显示和报警。在实际应用中,先通过断纱检测控制器设置好基本的工艺参数(也可通过通信接口从设备的主控系统接收工艺参数),软件根据工艺要求完成正常脉冲值范围的分析确定;正常工作时判断在各送纱时间段内脉冲个数是否在容错值范围内,如超过容错值范围判定为断纱,反之正常。断纱后,断纱检测器上红色指示灯常亮,断纱检测控制器上提示。图 10—图 11 是实际断纱检测试验台照片,界面上显示“断纱报警”,报警编号为 1,同时断纱检测器上红色指示灯亮,如图 11 所示。

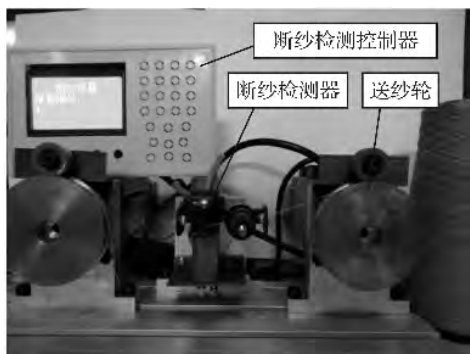


图 10 断纱检测试验台

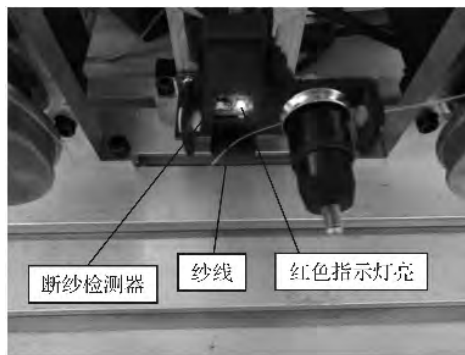


图 11 断纱时断纱检测器状态

5 结 语

本文提出了一种以红外光作为信号载体的非接触式断纱检测系统,包括了断纱检测器电路、断纱检测控制器设计。利用光电传感的方式,将纱线的运动信号放大并转化为频率变化的脉冲信号来实现断纱判断。分析了纱线运动对光敏芯片输出信号的影响,并结合工况要求,总结了断纱判断依据。本系统采用断纱检测控制器与断纱检测器相结合的方式,能根据具体工况设置断纱检测器的参数,同时断纱检测控制器可实时显示各断纱检测器参数信息和断纱报警信息,满足简单方便的人机交互。经过实际测试,该系统达到了准确断纱检测的要求。

参考文献:

- [1] 高山. 电子导纱电眼[J]. 针织工业, 2010(5):24.
- [2] Chen G F, Sun H C, Zhai L L, et al. A Capacitance based circuit design for yarn breaking detection[J]. Advanced Materials Research, 2012, 562-564: 1840-1843.
- [3] 倪士敏. 降低细纱断头的技术与管理措施[J]. 棉纺织技术, 2010, 38(12): 7-11.
- [4] 杨艺, 李强, 刘基宏. 细纱断纱远程监控系统设计与应用[J]. 自动化仪表, 2016, 37(2): 45-53.
- [5] 黄世梅, 傅金枝. 针织大圆机断纱故障检测方法[J]. 实验室研究与探索, 2014, 33(4): 2-3.
- [6] Eldar M. Line-laser-based yarn shadow sensing break sensor[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 49(3): 313-317.
- [7] 顾金华. 光电反射式细纱机纱线断头检测机构: 201220014375. X [P]. 2012-01-13.
- [8] 李强, 杨艺, 刘基宏, 等. 赛络纺粗纱断纱在线检测[J]. 纺织学报, 2016, 10(37): 2-4.
- [9] 宋晓亮, 杨艺, 张慧灵, 等. 光电式断纱检测头性能试验研究[J]. 棉纺织学报, 2015, 3(43): 2-5.
- [10] 宋晓亮, 刘建立, 徐阳, 等. 光电式锭断纱在线检测系统[J]. 纺织学报, 2014, 35(8): 94-103.
- [11] Holiss J, Williams M, Hoenmans S. The future of land seismic[J]. Harts E&P, 2005, 78(11): 77-81.

Design of non-contact yarn break detection system

REN Yao, YUAN Yanhong, XIANG Zhong

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Modern Textile Machinery,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The mechanical broken yarn detecting device is easy to be stuck by oil or dust and cause yarn wear by friction. For these defects, a non-contact yarn break detection system based on photoelectric sensor was designed. The infrared sensing method was used to transform the yarn movement signal into electrical signal. Electrical signals in three states of induction zone without yarn, static yarn and yarn movement were measured through the oscilloscope, and the variation law was analyzed. Combined with the technological requirements of textile equipment, the judgment basis of broken yarn was summarized. The infrared photoelectric detection circuit and signal analysis and processing system were designed. The yarn break detector adopted two through holes to restrict the yarn into the induction zone, and the detector can be arranged in the place where the yarn passes, so its adaptability is stronger. The system test result shows that the system can accurately complete yarn break detection and warning function.

Key words: non-contact; yarn break detection; photoelectric detection; infrared sensing

(责任编辑:康 锋)

云制造环境下资源受限的同类机调度问题

刘淑丹,蒋义伟,周天和

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要:研究云制造环境下资源受限的同类机调度问题,目标函数为在不超过成本上限的情况下,极小化最大完工时间,每台机器有不同的机器速度和不同的固定加工成本。针对工件长度相同和不同的两种情况分别给出了一个近似算法,并得到算法的最坏情况界。

关键词:资源受限;同类机调度;完工时间;近似算法

中图分类号: O242.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0206-05

0 引言

云制造(Cloud manufacturing)是一种新型制造模式,能够把分散的资源整合在一起,然后经过虚拟化实时发布资源的利用状态,实现资源共享,提高资源的利用率。因此云制造对于我国的经济有着深远的意义。本文主要研究了在云制造背景下资源受限的同类平行机调度问题。机器的所有者通过云制造平台把机器的现有状态包括租用成本、加工速度、机器的使用情况进行虚拟化发布。生产方通过云制造平台获知机器的现有状态,根据自己的成本预算选择最适合自己的机器,并安排工件加工。

本文考虑以下问题:每台机器都有一个加工速度和租用的固定成本,其中固定成本不随加工时间变化而变化,生产方的成本预算(资源)是一个固定常数;目标是在给定的成本预算情形下,租用相应的机器并加工工件使得最大完工时间(Makespan)最小。

目前,云制造资源调度问题已经吸引了国内外众多学者的关注。李伯虎等^[1-3]根据我国工业的发展状况,针对云制造模式在我国的发展提出了一些建议。1999年Noga等^[4]首次在生产调度问题中引

入了加工成本的因素,把每台机器的加工成本设为固定的单位1,证明了在线情况下求机器极小化最大完工时间的问题,在不带释放时间的情况下的竞争比为 $\frac{1+\sqrt{5}}{2}$,带释放时间的情况下的竞争比为

$\frac{6+\sqrt{205}}{12}$ 。2006年Imreh^[5]把机器的固定成本为1

的条件去掉,考虑两种不同加工成本的机器,其中一种机器的成本比另一种机器的加工成本高,在加工工件的时候尽可能多地选择加工成本较低的机器,但是也用一部分成本较高的机器加工工件。Jiang等^[6]研究了可中断情况下的在线调度问题,目标函数是使得总完工时间和机器的加工成本最小,他们假设机器的加工成本与机器的数量是线性相关关系,提出了一个新算法,该算法的竞争比为1.3798,

问题的下界为 $\frac{4}{3}$ 。Dosa等^[7]继续研究了在线调度问题,目标函数是极小化最大完工时间和机器总加工成本,设计了一个新算法,得到问题的下界为 $\sqrt{2}$,而之前的问题下界为 $\frac{4}{3}$,并且得到问题的竞争比为

$\frac{2+\sqrt{7}}{3} \approx 1.5486$,而改进前的算法竞争比为 $\frac{2\sqrt{6}+3}{5}$

收稿日期:2017-09-08 网络出版日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(11571013)

作者简介:刘淑丹(1991-),女,山东枣庄人,硕士研究生,主要从事运筹与组合优化理论方面的研究。

通信作者:蒋义伟,E-mail:ywjiang@zstu.edu.cn

≈ 1.5798 。Rustogi 等^[8]研究了增加机器数目对极小化最大完工时间和总完工时间的影响。Jiang 等^[9]把问题扩展到半在线情况,预先知道工件的总长度,假设购买一台器的成本为单位数量 1,目标是获得极小化总完工时间和最小的购买机器的成本,得到一些结论。He 等^[10]考虑了单台机的平行机调度问题,机器允许拒绝加工的工件,但是要支付一定的拒绝惩罚成本,目标函数一个是在不超过给定的惩罚成本上限的情况下使得总完工时间尽可能的小,另一个是在不超过预先给定的完工时间的情况下使得机器的总惩罚成本最小,提出了一个动态规划算法和完全多项式时间算法。Lee 等^[11]考虑了平行机调度问题中双目标函数问题,一个是总完工时间和机器的总加工成本最小,另一个是机器的最大完工时间和加工总成本最小,提出了启发式算法和最坏情况界。Li 等^[12]研究了每台机器的单位时间加工成本不同的同型机调度问题,目标函数是极小化最大完工时间的调度问题,分为可中断和不可中断两种情况。当工件可中断时,设计出一个最优算法,对于不可中断问题设计一个近似算法,得到问题的最坏情况界为 2。Li 等^[13]研究了同类机的调度问题,目标函数是极小化最大完工时间,假设每个工件的长度为一个固定的常数,每台机器的租用成本是固定的但不相同,不随加工时间的长短发生变化,机器的速度越大,相应的租用加工成本越高,分为可中断和不可中断两种情况,分别设计近似算法并给出算法的最坏情况界。

本文考虑文献^[13]所提问题的两种更一般的情况。第一种情况假设工件的长度不完全相同,机器速度越大,其单位成本速度也越大;第二种情况中工件的长度相同但对机器没有要求。本文分别对上述两种情形给出了近似算法及其最坏情况界。

1 符号定义

本文引入以下符号。

m : 云制造平台提供的的机器数;

n : 云制造平台得到的需要加工的工件数, $n \geq m$;

$M = \{M_i | i = 1, 2, \dots, m\}$: 云制造平台提供的机器集合;

$J = \{J_j | j = 1, 2, \dots, n\}$: 云制造得到的需要加工的工件集合;

p_j : 工件 J_j 的长度;

s_i : 机器 M_i 的加工速度, 即单位时间加工的工件长度;

K_i : 机器 M_i 的加工成本;

$\bar{U}$: 给定的总预算成本;

U : 机器加工工件需要的总成本;

L_i : 机器 M_i 的负载;

$C_{\max}(A)$: 算法 A 的目标函数值(makespan);

$C_{\max}(opt)$: 最优调度的 makespan。

2 工件长度不同的同类机调度问题

假设机器速度越大其单位成本速度也越大, 即

$s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_m$ 且 $\frac{s_1}{K_1} \geq \frac{s_2}{K_2} \geq \dots \geq \frac{s_m}{K_m}$ 。设工件的总

长度为 $P = \sum_{j=1}^n p_j$ 。目标函数是在不超过给定的总

预算成本 $\bar{U}$ 的情况下极小化最大完工时间。为了方便表述, 问题可用三参数法表示为 $Q_m | U \leq \bar{U} | C_{\max}$ 。

对于此类问题, 首先选择租用的机器, 用 M' 来表示选择的机器集合。这些机器的总加工成本 U 不超过给定的成本上界 $\bar{U}$, 即 $\sum_{i \in M'} K_i \leq \bar{U}$ 。注意到有的机器的速度虽快但其加工成本超过了给定的成本上界, 则这些机器就不能被租用。此时用 h 表示第一个不被选择的机器, 这台机器的速度为 s_h , 由假设可知 $s_1 \geq s_2 \geq \dots \geq s_m$, $\frac{s_1}{K_1} \geq \frac{s_2}{K_2} \geq \dots \geq \frac{s_m}{K_m}$, 因此在机器 M_h 之后被选择的机器的速度和不超过 s_h 。用 a 表示集合 M' 中机器的数量。这样问题就可以简化为 $Q_a || C_{\max}$ 。下面设计算法 A_1 来解决这个问题。

算法 A_1 :

1) 令 $U = 0, h = 0, M' = \emptyset, i = 1$ 。

2) 如果 $U + K_i \leq \bar{U}$, 则 $M' = M' \cup M_i, U = U + K_i$ 。

3) $i++$, 若 $i \leq m$, 返回第 2 步; 否则进行到下一步。

4) 令 $h = \arg \min \{U + K_i > \bar{U}\}$ 。

5) 令 $a = |M'|$, 选择的机器集合 $M' = \{M_1, M_2, \dots, M_{h-1}\} \cup \{M_{j_1}, M_{j_2}, \dots, M_{j_k}\}$, 其中 $k + h - 1 = a$ 且 $j_k > j_{k-1} > \dots > j_1 > h$ 。

6) 把工件按照其加工时间从大到小进行排序即 $p_1 \geq p_2 \geq \dots \geq p_n$ 。

7) 令 $j = 1; t_i = 0, L_i = \emptyset$ 。

8) 令 $g = \arg \min_{i=1}^a \left\{ t_i + \frac{p_j}{s_i} \right\}, L_g = L_g \cup p_j, t_g = t_g + \frac{p_j}{s_g}; j = j + 1$ 。

9) 若 $j \leq n$, 则返回第上一步; 否则, 停止。

在给出算法的最坏情况界之前, 首先给出问题

$Q_a \| C_{\max}$ 的最优解 $C_{\max}(opt)$ 的下界和算法 A_1 的目标函数值的上界, 用 $M_{[i]}$ 表示选择的 a 台机器中的第 i 台机器, $s_{[i]}$ 表示对应的加工速度。

$$\begin{aligned} \text{引理 1} \quad (i) \quad C_{\max}(opt) &\geq \frac{P}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i + s_h} \\ (ii) \quad C_{\max}(A_1) &\leq \frac{P + (a-1)p_n}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i} \end{aligned}$$

证明: (i) 令 Γ 表示前 h 台机器的集合, 即 $\Gamma = \{M_1, M_2, \dots, M_h\}$ 。设 M^* 表示最优排序中机器的集合, 根据假设可以得到

$$\sum_{i \in \Gamma} s_i \geq \sum_{i \in M^*} s_i \text{ 又 } C_{\max}(opt) \geq \frac{P}{\sum_{i \in M^*} s_i},$$

故 $C_{\max}(opt) \geq \frac{P}{\sum_{i \in \Gamma} s_i}$, 即

$$C_{\max}(opt) \geq \frac{P}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i + s_h}.$$

(ii) 设工件 J_n 是最后一个加工的工件。用 $C_{[i]}$ 表示在加工工件 J_n 之前的机器 $M_{[i]}$ 的完工时间, $i=1, 2, \dots, a$ 。如果算法把工件 J_n 放在机器 $M_{[k]}$ 上进行加工, $1 \leq k \leq a$, 即 $C_{\max}(A_1) = C_{[k]} + \frac{p_n}{s_{[k]}}$, 则对任意的 $i=1, 2, \dots, a$, 都有

$$C_{\max}(A_1) = C_{[k]} + \frac{p_n}{s_{[k]}} \leq C_{[i]} + \frac{p_n}{s_{[i]}},$$

化简可得

$$C_{\max}(A_1) s_{[i]} \leq C_{[i]} s_{[i]} + p_n.$$

由此可得

$$C_{\max}(A_1) \sum_{i=1}^a s_{[i]} \leq \sum_{i=1}^a C_{[i]} s_{[i]} + ap_n.$$

由 $\sum_{i=1}^a C_{[i]} s_{[i]} + ap_n = \sum_{j=1}^{n-1} p_j + ap_n = \sum_{j=1}^{n-1} p_j + p_n + (a-1)p_n = P + (a-1)p_n$ 可知

$$C_{\max}(A_1) \sum_{i=1}^a s_{[i]} \leq P + (a-1)p_n,$$

因此

$$C_{\max}(A_1) \leq \frac{P + (a-1)p_n}{\sum_{i=1}^a s_{[i]}}.$$

又因为 $\sum_{i=1}^{h-1} s_i \leq \sum_{i=1}^a s_{[i]}$, 可得

$$C_{\max}(A_1) \leq \frac{P + (a-1)p_n}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i}.$$

$$\text{定理 1} \quad \frac{C_{\max}(A_1)}{C_{\max}(opt)} \leq 2 \left(1 + \frac{1}{h-1} \right).$$

证明: 由引理 1 可知

$$\frac{C_{\max}(A_1)}{C_{\max}(opt)} \leq \frac{\frac{P + (a-1)p_n}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i}}{\frac{P}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i + s_h}}.$$

化简可得

$$\frac{C_{\max}(A_1)}{C_{\max}(opt)} \leq \frac{P + (a-1)p_n}{P} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{h-1} s_i + s_h}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i}.$$

又根据 $\frac{P + (a-1)p_n}{P} \leq 2$ 和 $\frac{\sum_{i=1}^{h-1} s_i + s_h}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i} = 1 + \frac{s_h}{\sum_{i=1}^{h-1} s_i} \leq$

$1 + \frac{s_h}{(h-1)s_h} \leq 1 + \frac{1}{h-1}$ 。因此,

$$\frac{C_{\max}(A_1)}{C_{\max}(opt)} \leq 2 \left(1 + \frac{1}{h-1} \right).$$

3 工件长度相同的同类机调度问题

在工件长度相同 ($p_j = p$) 的情形中, 对机器没有约束条件, 即机器速度和固定成本是任意的, 问题表示为 $Q_m | U \leq \bar{U}, p_j = p | C_{\max}$ 。

与上一节的问题类似, 假设租用的机器集合为 B , 则有 $\sum_{i \in B} K_i \leq \bar{U}$ 。用 h 表示第一个不被选择的机器, 这台机器的速度为 s_h 。用 b 表示集合 B 中机器的数目, 问题可以简化为 $Q_b \| C_{\max}$ 。下面设计算法 A_2 来解决这个问题。

算法 A_2 :

1) 把机器按照 $\frac{s_i}{K_i}, i=1, 2, \dots, m$ 的大小进行非增的顺序重新排序, 即满足

$$\frac{s_1}{K_1} \geq \frac{s_2}{K_2} \geq \dots \geq \frac{s_m}{K_m}.$$

2) 令 $U=0, h=0, B=\emptyset, i=1$ 。

3) 如果 $U + K_i \leq \bar{U}$, 则 $B = B \cup M_i, U = U + K_i$ 。

4) $i = i + 1$, 若 $i \leq m$, 则返回第 3 步; 否则进行到下一步。

5) $h = \arg \min \{U + K_i > \bar{U}\}$ 。

6) 令 $b = |B|$, 选择的机器 $B = \{M_1, M_2, \dots, M_{h-1}\} \cup \{M_{j_1}, M_{j_2}, \dots, M_{j_k}\}$, 其中 $k + h - 1 = b$ 且 $j_k' > j_{k-1}' > \dots > j_1' > h$ 。

7) 令 $j=1; t_i=0, L_i=\emptyset$ 。

8) 令 $l = \arg \min_{i=1}^b \left\{ t_i + \frac{p}{s_i} \right\}$, 则 $L_l = L_l \cup p$,

$$t_i = t_i + \frac{p}{s_l}; j = j + 1.$$

9) 若 $j \leq n$, 则返回第上一步; 否则, 停止。

同样地, 首先给出问题 $Q_b \| C_{\max}$ 的最优解 $C_{\max}^*$ 的下界和算法 A_2 的目标函数值的上界。设最优解的机器集合 B^* , 用 $M_{[i]}$ 表示选择的 b 台机器中的第 i 台机器, $s_{[i]}$ 表示对应的加工速度。

$$\text{引理 2 (i)} \quad C_{\max}^* \geq \frac{np}{\sum_{i \in B^*} s_i}.$$

$$\text{(ii)} \quad C_{\max}(A_2) \leq \frac{(n+b-1)p}{\sum_{i=1}^b s_{[i]}}.$$

证明: (i) 由于每个工件的长度都相等为 p , 则 n 个工件的总长度为 np , 显然有 $C_{\max}^* \geq \frac{np}{\sum_{i \in B^*} s_i}$ 。

(ii) 设工件 J_n 是最后一个加工的工件, 它的完工时间决定了最大完工时间。用 $C_{[i]}$ 表示在加工工件 J_n 之前的机器 $M_{[i]}$ 的完工时间, $i=1, 2, \dots, b$ 。如果最后把工件 J_n 放在机器 $M_{[k]}$ 上进行加工, $1 \leq k \leq b$, 即 $C_{\max}(A_2) = C_{[k]} + \frac{p}{s_{[k]}}$, 则对任意的 $i=1, 2, \dots, b$, 都有

$$C_{\max}(A_2) = C_{[k]} + \frac{p}{s_{[k]}} \leq C_{[i]} + \frac{p}{s_{[i]}},$$

化简可得

$$C_{\max}(A_2) s_{[i]} \leq C_{[i]} s_{[i]} + p.$$

由此可得

$$\begin{aligned} C_{\max}(A_2) \sum_{i=1}^b s_{[i]} &\leq \sum_{i=1}^b C_{[i]} s_{[i]} + bp \leq (n-1)p + bp \\ &\leq (n+b-1)p. \end{aligned}$$

即

$$C_{\max}(A_2) \leq \frac{(n+b-1)p}{\sum_{i=1}^b s_{[i]}}.$$

$$\text{定理 2} \quad \frac{C_{\max}(A_2)}{C_{\max}^*} \leq 2(1+\epsilon) \left(1 - \frac{1}{m} \right).$$

证明: 由引理 2 可知

$$\frac{C_{\max}(A_2)}{C_{\max}^*} \leq \frac{\frac{(n+b-1)p}{\sum_{i=1}^b s_{[i]}}}{\frac{np}{\sum_{i \in B^*} s_i}} \leq \frac{(n+b-1)p}{np} \cdot \frac{\sum_{i \in B^*} s_i}{\sum_{i=1}^b s_{[i]}}.$$

算法 A_2 选择的机器数为 b , 且 $b \leq m-1$ 。结合 $n \geq m$ 可得

$$\begin{aligned} \frac{(n+b-1)p}{np} &\leq \frac{(n+b-1)}{n} \leq 1 + \frac{b-1}{n} \leq 1 + \frac{m-2}{n} \\ &\leq 2 - \frac{2}{m}. \end{aligned}$$

根据 1974 年 Horowitz 等^[14]给出背包问题的多项式时间近似方案 (PTAS) 的最坏情况界为 $1+\epsilon$,

$$\begin{aligned} \frac{\sum_{i \in B^*} s_i}{\sum_{i=1}^b s_{[i]}} &\leq 1 + \epsilon. \text{ 由此可证} \\ \frac{C_{\max}(A_2)}{C_{\max}^*} &\leq 2(1+\epsilon) \left(1 - \frac{1}{m} \right). \end{aligned}$$

4 结论

本文主要研究云制造环境下受资源限制的同类机的调度问题, 对工件长度是否相同两种情况进行讨论。当工件长度不相同, 给出了最坏情况界为 $2\left(1+\frac{1}{h-1}\right)$ 的近似算法。当工件长度相同时, 给出了最坏情况界为 $2(1+\epsilon)\left(1-\frac{1}{m}\right)$ 的近似算法。

参考文献:

- [1] 李伯虎, 张霖, 王时龙, 等. 云制造: 面向服务的网络化制造新模式[J]. 计算机集成制造系统, 2010, 16(1): 1-7.
- [2] 李伯虎, 张霖, 任磊, 等. 再论云制造[J]. 计算机集成制造系统, 2011, 17(3): 449-457.
- [3] 李伯虎, 张霖, 任磊, 等. 云制造典型特征、关键技术与应用[J]. 计算机集成制造系统, 2012, 18(7): 1345-1356.
- [4] Noga J. Scheduling with machine cost[C]//International Workshop on Approximation Algorithms for Combinatorial Optimization Problems: Randomization, Approximation, and Combinatorial Algorithms and Techniques. Springer-Verlag, 1999: 168-176.
- [5] Imreh C. Online scheduling with general machine cost functions[J]. Electronic Notes in Discrete Mathematics, 2006, 27(9): 49-50.
- [6] Jiang Y W, He Y. Preemptive online algorithms for scheduling with machine cost[J]. Acta Informatica, 2005, 41(6): 315-340.
- [7] Dosa G, Tan Z Y. New upper and lower bounds for on line scheduling with machine cost[J]. Discrete Optimization, 2010, 7(3): 125-135.
- [8] Rustogi K, Strusevich A V. Parallel machine scheduling: Impact of adding extra machines[J]. Operations Research, 61(5): 1243-1257.

- [9] Jiang Y W, He Y. Semi-Online Algorithms for scheduling with machine cost[J]. Journal of Computer Science and Technology, 2006, 21(6): 984-988.
- [10] He C, Leung YT, Lee K, et al. Scheduling a single machine with parallel batching to minimize makespan and total rejection cost[J]. Discrete Applied Mathematics, 2016, 204(C): 150-163.
- [11] Lee K, Leung YT, Jia Z H, et al. Fast approximation algorithms for bi-criteria scheduling with machine assignment costs[J]. European Journal of Operational Research, 2014, 238(1): 54-64.
- [12] Li K, Zhang X, Leung YT, et al. Parallel machine scheduling problems in green manufacturing industry [J]. Journal of Manufacturing Systems, 2016, 38: 98-106.
- [13] Li K, Zhang H J, Cheng B Y, et al. Uniform parallel machine scheduling problems with fixed machine cost[J/OL]. Optimization Letters, 2016 [2017-09-08]. <https://doi.org/10.1007/s11590-016-1096-3>.
- [14] Horowitz E, Sahni S, Sahni, S. Computing partitions with applications to the knapsack problem[J]. Journal of the Acm, 1974, 21(2): 277-292.

Resource-constrained uniform parallel machine scheduling in cloud manufacturing

LIU Shudan, JIANG Yiwei, ZHOU Tianhe

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, resource-constrained uniform parallel machine scheduling in cloud manufacturing is studied. The goal is to minimize the makespan within a given cost. Each machine has different speed and fixed machining cost. Approximation algorithms are given for both cases of the jobs with same sizes or different sizes, and their worst-case boundaries are gained, respectively.

Key words: resource-constrained; uniform parallel machine scheduling; makespan; approximation algorithm

(责任编辑: 康 锋)

基于 Hadoop 的产品制造过程的碳足迹核算研究

江绪宇¹,李仁旺^{1,2},方旭斌¹,陈昆昌¹,贾江鸣¹

(1. 浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018;2. 浙江科技学院机械与汽车工程学院,杭州 310023)

摘 要:为准确核算产品制造过程中的碳足迹,首先采用 Hadoop 分布式存储技术存储产品加工数据,将碳足迹核算所需的产品实时加工数据进行预处理后,按照规定存储策略存储到分布式文件系统中,解决了碳足迹核算基础数据的来源问题。然后采用 MapReduce 分布式计算作为碳足迹核算的具体核算方式,根据产品各加工阶段的碳排放特性建立准确的碳排放核算模型,并将模型转化成 MapReduce 函数,快速获取制造过程的碳排放量。最后将所提理论应用到阶梯轴粗车阶段的碳足迹核算,结果表明所提理论可行。

关键词:碳足迹核算;HDFS;MapReduce;碳排放

中图分类号: X502

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0211-07

0 引 言

随着全球各个国家工业化进程的不断推进,大量二氧化碳的排放引发的各种环境问题逐渐显现出来。为避免人类生存环境进一步恶化,各国不约而同地将低碳发展、节能环保作为发展绿色经济的准则,越来越多的国家相继制定了碳排放法规,以减少那些能耗大的制造型企业的碳排放^[1]。碳足迹核算作为碳排放规章制度的衡量标准,对其研究具有重要的意义。

目前已有大量学者对产品制造过程碳足迹核算进行了研究。孙良峰等^[2]通过追踪零部件各个生产环节的碳排放,构建了复杂装备的碳足迹核算模型,但对于零部件的各个生产环节的碳排放并未给出相应核算方法。刘琼等^[3]根据产品制造过程与被加工产品之间的对应关系,确定产品制造过程的碳足迹总和,在碳足迹核算时,大多采用了车间的经验数据或者采取平均数据。Fang 等^[4]研究了设备切削速度、产品加工时间与设备功率之间的关系建立碳排放核算模型,但是在核算碳排放时,只考虑了设备运转时的电能消耗,忽略了冷却液等其他设备的碳足

迹核算。张翠侠等^[5]在核算产品碳足迹时,以产品各加工工位为一个碳排放单元,假设某些生产条件成立,给出了每个加工工位的碳排放核算公式。以上产品制造过程碳足迹核算基本上都存在所需基础数据缺乏的问题,这导致核算结果存在一定的误差,同时在碳足迹核算时,大多没有给出具体的数据处理方法。

本文针对以上机械加工车间产品碳足迹核算问题,将采集到的大量实时加工数据,按照以产品自身为核心的存储策略存储到 HDFS(Hadoop 分布式文件系统)中,解决碳足迹核算基础数据缺乏问题;在碳足迹核算时,根据产品制造过程中的碳排放特性,利用 MapReduce 分布式计算进行数据提取和碳排放总量核算,核算出产品不同加工阶段的碳足迹,再将各阶段核算结果累加到一起,从而得到产品整个制造过程的碳排放。运用 Hadoop 技术对提高产品制造过程的碳足迹核算效率和准确度具有重要意义。

1 制造过程数据采集与预处理

1.1 数据采集

为准确测定产品制造过程的碳足迹,需要全面

收稿日期:2017-08-18 网络出版日期:2017-11-09

基金项目:国家自然科学基金项目(51475434);浙江省自然科学基金项目(LY14G010007);浙江省食品物流装备技术研究重点实验室开放基金项目(KF2016003zd)

作者简介:江绪宇(1992-),男,皖六安人,硕士研究生,主要从事制造业信息化方面的研究。

通信作者:李仁旺,E-mail:renwangli@zstu.edu.cn

采集车间实时加工数据,这些数据包括机器的运行数据、加工工艺信息、加工产品自身数据等。将需要采集的数据分为机器运行数据、加工工序信息、产品自身信息、其他信息四大类型,确定其采集周期为 f 。所要采集的主要数据项如图1所示。

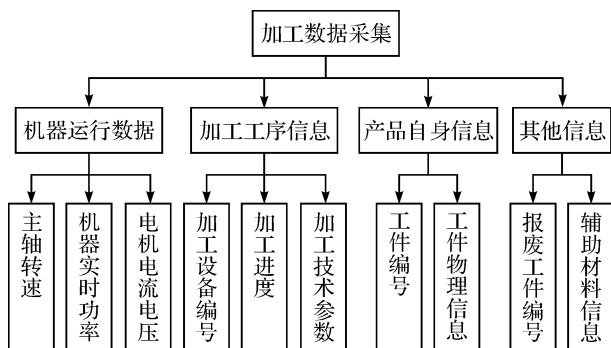


图1 主要采集数据

1.2 数据预处理

因数据直接来源于产品制造过程,实际生产环境、机器设备性能的差异,无法保证数据的洁净度以便于后期测定碳足迹。采集到的数据可能是不准确、含噪声的,这些异常数据不仅占用存储空间,而且对后期碳足迹测定造成不同程度的影响。因此在将数据存储到HDFS之前,需要对数据进行预处理^[6]。通过该步骤,可以使存储到HDFS中的数据符合规范,提高存储效率,同时也为后期碳排放核算做好准备。预处理工作主要有以下两步:

a) 数据清理

数据清理主要是发现采集数据中的一些异常数据,这些问题数据包含空缺值、噪声数据等。发现此类数据之后,可以通过修补、移除等方法来进行处理。通常数据处理包含定义错误类型、搜索错误数据、纠正错误数据、记录错误点和修改结果五个步骤。

b) 数据归约

数据归约的目的主要是为了尽量减少存储空间和保证数据的完整性,同时使用删除冗余或聚类等技术来压缩数据。例如在此阶段完成按照存储策略对数据的打包处理。

根据图1概括的采集数据项,并结合上述预处理技术,可将采集的数据项分为实时数据及固定数据。其中机器运行数据是实时数据,该类数据是时刻变化的,数据量较大,其他三大类数据基本为固定数据,不需要对其进行预处理。因此在数据预处理时主要考虑实时变化的数据,实时数据及固定数据的预处理流程如图2所示。

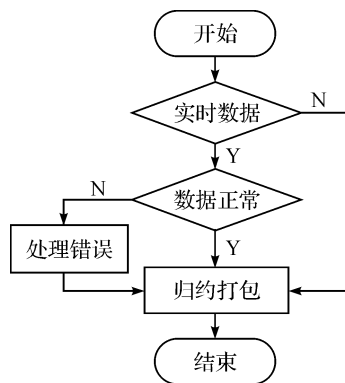


图2 数据预处理流程

2 数据存储与计算

2.1 存储策略

在产品制造过程中,采集到的加工数据类型繁杂且数据量庞大,在将数据存储到HDFS时需要对数据进行分类整理并建立合理的存储策略。结合产品制造过程碳排放的特性,建立了以产品为核心的存储模型。规定每个被加工产品在加工前会优先生成一个唯一ID,在该产品全加工周期中所有采集到的数据都会关联该ID,这样不仅能合理存储数据,也能保证在碳足迹核算时按照产品ID进行数据提取。本文综合以上情况确定数据的存储策略:

a) 所有数据都汇总到文本文件中存储,例如txt格式的文件,数据记录时间需要具体到秒;

b) 机器实时运行数据存储到一个文件,文件中每条数据的格式为:产品ID-机器ID-详细数据-记录时间;

c) 产品加工工序信息存储到一个文件中,文件中每条记录格式为:产品ID-工位信息-工艺参数-记录时间;

d) 产品自身信息存储到一个文件夹中,文件中每条记录格式为:产品ID-产品物理信息-流水信息-记录时间;

e) 其他基础信息存储到一个文件,文件中每条记录格式为:产品ID-详细数据-记录时间。

2.2 数据存储

由于产品制造过程数据的不间断采集,最终产生的数据规模比较大,因此将采集数据存储到HDFS中。HDFS是一种主/从模式的存储系统结构,可以由单台服务器扩展到上千台服务器^[7],其系统结构如图3所示。

NameNode(名称节点)服务器负责管理和维护HDFS目录系统并控制文件的读写操作,它作为整

个存储系统的主机对存储的数据节点进行管理,负责对文件系统树等元数据信息进行维护和管理并提供统一的文件命名空间。DataNode(数据节点)服务器负责存储数据。在 HDFS 中,文件是分块存储的,这些数据块被分散存储在不同的 DataNode 节点上,每个数据块又可以复制两份或多份。

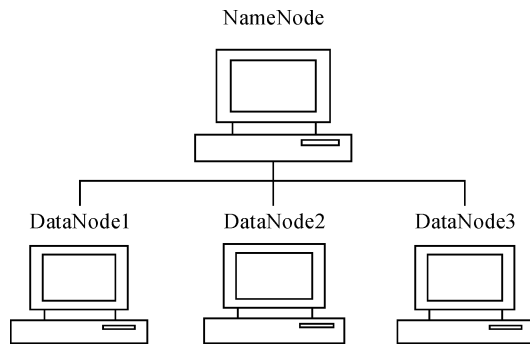


图 3 HDFS 分布式文件系统的结构示意图

2.3 MapReduce 分布式计算

在碳足迹核算模型的基础上,为提高大量生产数据的处理效率,采用 MapReduce 编程模型^[8]。MapReduce 属于 Hadoop 的分布式计算框架,当 Client 发起任务请求时,主节点 JobTracker 负责 Map、Reduce 任务的调度及控制,从节点 TaskTracker 负责任务的执行。MapReduce 有两个阶段:Map 阶段和 Reduce 阶段。两个阶段都以键值对形式作为输入和输出。Map 阶段将任务分割成多个更小的任务,由多个服务器阶段分别处理,此阶段的输入是经过预处理的数据。Map 阶段完成后,将任务结果汇总到 reduce 函数进行处理。MapReduce 运行示意图如图 4 所示。

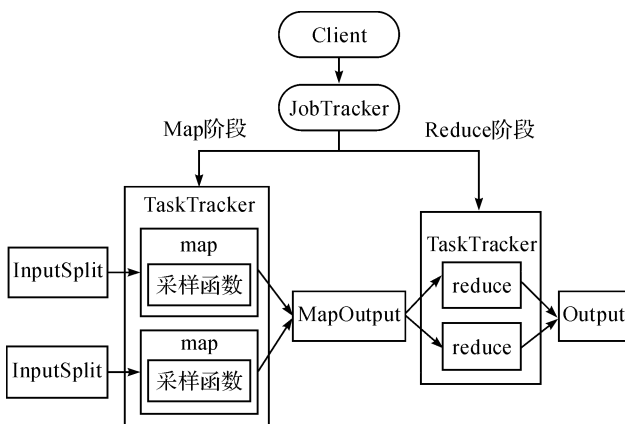


图 4 MapReduce 运行示意图

3 案例

目前产品碳足迹核算边界有四种^[9],分别为从摇篮到坟墓、从摇篮到大门、从大门到大门、从大门

到坟墓。本文讨论的碳足迹是在制造过程中的碳足迹,属于“大门到大门”系统边界。依据物料衡算法^[10],产品制造过程碳排放核算需要确定各个系统消耗的各种能源,然后分别乘以对应的碳排放因子,最后累加即可得到总的碳排放量,常用资源的碳排放因子^[11]见表 1。

表 1 各资源碳排放因子

资源类型	碳排放因子	单位
电能	0.540	kgCO ₂ /(kw·h)
冷却液	5.143	kgCO ₂ /L
钢	3.220	kgCO ₂ /kg

3.1 基础数据存储

按照 2.1 节确定的存储策略,根据 HDFS 的存储原理,在将采集数据保存到 txt 文件中后,需要不断将最新的 txt 文件存储到 HDFS 文件系统中,数据存储的流程如图 5 所示。HDFS 数据存储首先由 HDFS 提供的客户端开发库 Client 定时发起存储请求,当确认请求成功时,NameNode 会建立或刷新关于 txt 文件的元数据并为 Client 分配对应的 DataNode,然后开始以流的方式写入第一个 DataNode,该 DataNode 写入完成之后,再将数据传递给 PipeLine 中的下一个 DataNode,直至最后一个 DataNode 完成存储。该过程涉及到 DistributeFileSystem、FSDataOutputStream 等程序类的操作。在存储容量上,HDFS 能够将多台电脑通过集群搭建在一起,从而实现存储容量的平滑扩容。

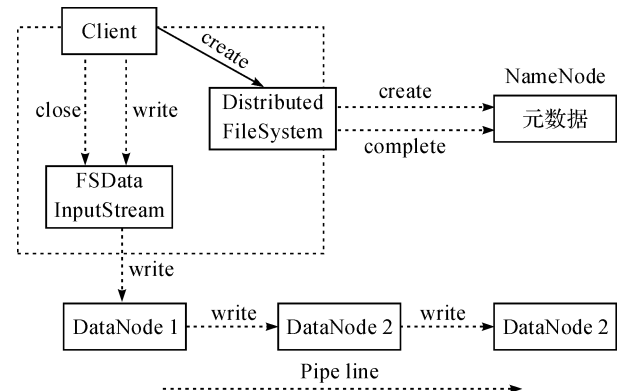


图 5 数据存储流程

3.2 建立碳足迹核算模型

以轴类加工车间阶梯轴加工为例量化分析其粗车加工阶段的碳足迹,该批次轴总数为 n 。根据轴加工实际碳排放特性,确定需要考虑的几种碳排放源,主要包含机床运转电能的碳排放 $W_{lathe,i}$ 、工件去除原材料的碳排放 $W_{mass,i}$ 以及生产辅助材料的碳排放 $W_{adit,i}$ 。因此轴在粗车阶段的碳排放 W_p 为:

$$W_p = \sum_{i=1}^n (W_{\text{lathe},i} + W_{\text{mass},i} + W_{\text{adit},i}) \quad (1)$$

3.2.1 机床电能的碳足迹核算

机床电能的碳足迹核算主要分为机床主传动系统的碳足迹和机床辅助系统的碳足迹,辅助系统的碳足迹核算主要是喷切削液以及灯光照明。该部分碳排放量为:

$$W_{\text{assist},i} = \alpha_e (P_1 \cdot t_1 + P_2 \cdot t_2) \quad (2)$$

其中: P_1 、 P_2 分别为冷却液泵和照明灯的功率, t_1 、 t_2 分别为冷却液泵和照明灯开启的时间, α_e 为电能的碳排放因子。

下面分析机床主传动系统的碳排放量。如图6所示,根据机床能耗特点可获得机床主传动系统输入功率变化折线图。根据图6可将主传动系统的碳排放量分为机床启动预热部分、机床切削加工部分、机床空载部分。

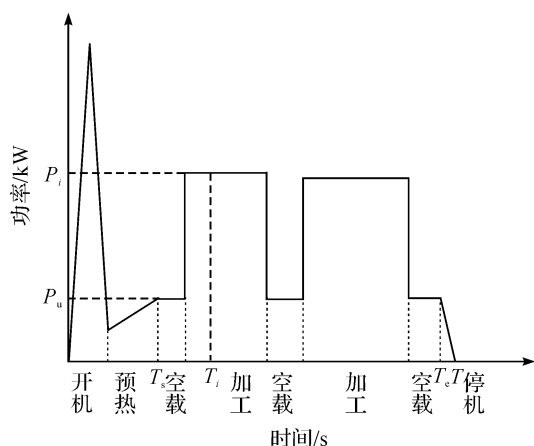


图6 设备运转功率折线图

a) 机床启动预热部分

机床启动是一个非常复杂的过程,功率波动很大,核算结果有一定偏差,但本次核算是一批轴加工的碳排放,只需计入一次启动过程,所以对最后结果影响不大。核算时需要先确定机床启动边界以确定启动时长,启动边界可确定为机床转速从零到稳定在目标转速的过程^[12]。在该启动时长上对功率进行积分即可算得开机预热的碳排放为:

$$W_{\text{start}} = \alpha_e \int_0^{T_s} P_i dt \quad (3)$$

其中: P_i 为 T_i 时刻的机床输入功率, T_s 为启动时长。由于数据采集周期为 f ,其值足够小。所以在核算启动过程碳排放时,可以采用离散求和的方式算得碳排放量,其原理如图7所示。对功率在 $0 \sim t$ 区间的积分可转化为 n 个区间相等且数值为 f 的长方形面积的和。

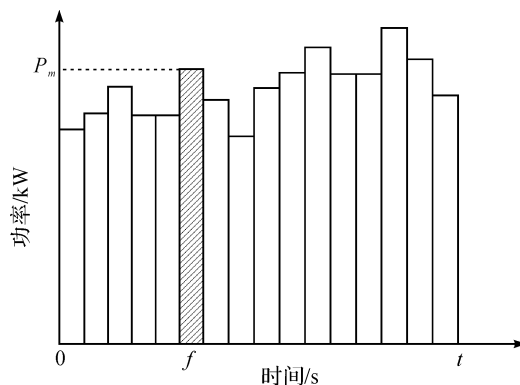


图7 离散求和原理图

根据离散求和的原理,对机床功率再 0 到 T_s 区间的积分即可转化为将采集到的离散功率点求和再乘以机床启动总消耗时间 T_s ,所以式(5)可转换成:

$$W_{\text{start}} = \alpha_e T_s \sum_{m=0}^n P_m \quad (4)$$

其中: n 为启动阶段总共采集到 n 个功率值, P_m 为第 m 个离散点的功率值。

b) 机床切削加工部分

阶梯轴粗车过程的碳排放量,除去开机预热过程,即为单个产品的粗车制造过程,对该过程求积分可得产品 i 的碳排放为:

$$W_{\text{product},i} = \alpha_e \int_{T_s}^{T_e} P_i dt \quad (5)$$

其中: T_s 、 T_e 为粗车产品的开始和结束时间。参考离散求和对式(3)的处理,所以式(5)可转换为:

$$W_{\text{product},i} = \alpha_e (T_e - T_s) \sum_{m=0}^n P_m \quad (6)$$

c) 机床空载部分

机床空载有两种情况,分别为工件切换过程的空载和加工同个工件调整刀具位置的空载。调整刀具位置的空载产生的碳排放已经包含在机床粗车轴部分,因此该部分只需考虑工件切换过程的空载。需要确定的数据为机床空载功率 P_u 和切换工件所需时间。空载过程中机床主轴不受力,所以 P_u 基本为定值,切换工件所需时间跟工人操作熟练度有关,该值可以根据前后两个阶梯轴的加工结束时间和加工开始时间相减得到。

$$W_{\text{idle},i} = \alpha_e P_u (T_{s,i+1} - T_{e,i}) \quad (7)$$

其中: P_u 为机床空载功率, $T_{e,i}$ 为第 i 各阶梯轴的加工结束时间, $T_{s,i+1}$ 为第 $i+1$ 个阶梯轴的加工开始时间。当 $i=n$ 时, $W_{\text{idle},i}$ 为零。

3.2.2 工件材料损耗的碳排放量

工件原材料消耗量可以通过去除材料的质量进行核算,则生产该阶梯轴原材料产生的碳排放核算公式为:

$$W_{\text{mass},i} = (m_1 - m_2) \alpha_m \quad (8)$$

其中: m_1 为工件 i 加工前质量, m_2 为工件 i 加工后质量; α_m 为加工轴材料的碳排放系数。

3.2.3 冷却液的碳排放量

加工车间内目前没有冷却这些消耗品的监测系统,同时这些消耗品使用周期较长。所以在核算时,可以根据车床使用规范,获得这些消耗品一个周期的时间及更换一次的容量,再平均到每个产品上。

$$W_{\text{adit},i} = \alpha_1 \times \left[\frac{L}{T_1} (T_e - T_s) \right] \quad (9)$$

其中: α_1 为冷却液的碳排放因子, L 为更换一次冷却液

的总量, T_1 为一个使用周期的时间长度,以秒为单位。

将式(2)、(4)、(6)—(9)代入式(1)中即可得粗车阶段该批次阶梯轴总的碳排放量:

$$W_p = W_{\text{start}} + \sum_{i=1}^n (W_{\text{product},i} + W_{\text{idle},i} + W_{\text{assist},i} + W_{\text{mass},i} + W_{\text{adit},i}) \quad (10)$$

3.3 碳排放核算

运用 MapReduce 计算同批次阶梯轴总的碳排放量时需要经过两个阶段,分别为数据提取阶段和碳排放核算阶段,因此建立两个 MapReduce 程序,碳排放核算数据流如图 8 所示。

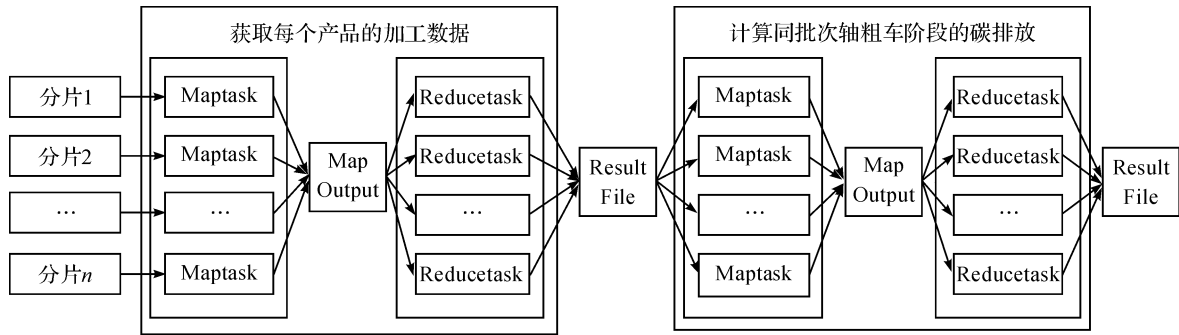


图 8 碳排放核算数据流

在第一个 MapReduce 程序中, Map 程序根据阶梯轴的 ID 提取各个分片中该阶梯轴的相关加工数据并得到 output 文件,各阶梯轴的加工数据会按照 ID 排序依次存储在 output 文件中。当 Map 阶段完成之后, JobTracker 根据 output 文件内容分配任务给各个 reduce 函数, reduce 函数会将同一个阶梯轴的加工数据汇总在一起。第二个 MapReduce 程序用于核算同批次轴粗车阶段的碳排放总量,该阶段首先会根据第一阶段的结果文件, JobTracker

对其进行分片后分配给 map 函数进行计算,该 map 函数会计算各个阶梯轴粗车阶段的碳排放总量并得到 output 文件,再由 JobTracker 根据阶梯轴 ID 分配一定数量的单个阶梯轴碳排放结果给各个 reduce 函数,由 reduce 函数计算得出同批次阶梯轴总的碳排放量。依据 3.2 节所述阶梯轴碳足迹核算模型以及碳排放核算数据流,编写代码进行粗车阶段的碳足迹核算,即可得出同批次阶梯轴的碳排放总量。MapReduce 进行碳排放核算的核心代码块如下:

```
//获取机床辅助设备的碳排放量
int getAssit(int elefactor, List<Integer> assitPowList, List<Integer> assitTimeList){
    int assitresult=0;
    for (int i=0; i<assitPowList.size(); i++){
        assitresult += assitPowList.get(i) * assitTimeList.get(i);
    }
    return assitresult * elefactor;
}

//机床运行过程中的碳排放量
int getLathe(int elefactor, List<Integer> startList, List<Integer> productList, List<Integer> idleList) {
    int latherresult=0;
    for (int i=0; i<startList.size(); i++) {
        atherresult += startList.get(i) * startTime;
    }
}
```

```

    for (int i=0; i < productList.size(); i++) {
        latheresult += productList.get(i) * productTime;
    }
    for (int i=0; i < idleList.size(); i++) {
        latheresult += idleList.get(i) * idleTime;
    }
    return latheresult * elefactor;
}
//轴材料损耗产生的碳排放量
int getMass(int elefactor,int prequility,int aftquility) {
    return elefactor * (prequility-aftquility);
}
//冷却液的碳排放量
int getAdit(int aditfactor,int capacity,int cycleTime) {
    return (capacity/cycleTime) * productTime * aditfactor;
}

```

由于碳足迹核算所用数据包含了零件质量等物理数据、冷却液使用量及周期等数据,可以准确得出工件去除原材料的碳排放以及生产辅助材料的碳排放;同时包含了机床加工过程中的实时功率等数据,并使用离散求和的方式得出机床运转电能的碳排放,考虑了加工过程中的机床功率波动情况。相比文献[2—5]使用经验公式得出机床功率或采取平均算法等其他不精确的核算方法,本文提出的方法可以更精确地核算出产品制造过程的碳足迹。在批量产品的碳排放核算时,按产品 ID 分割 Map 任务同时核算并将结果汇总到一起,即可得出粗车阶段的总碳排放量,实现了碳排放量的自动核算,同时 MapReduce 并行计算技术使计算效率得到了很大的提高。

4 结 语

本文结合产品制造过程碳足迹核算的研究现状,提出将产品制造过程中的生产数据存储到 Hadoop 分布式文件系统中,并将存储的实时加工数据运用到碳足迹核算中,提高了碳足迹核算的准确度。利用 Hadoop 集群技术及其分布式计算核算产品制造过程的碳排放,将碳足迹核算模型转变成具体代码,给出了具体的数据计算方法。最后以阶梯轴加工为例,结合制造过程的碳排放特性给出了碳足迹核算模型,依据碳足迹核算模型编写程序,再提取具体加工过程数据传入程序中得出粗车阶段的碳排放量,在大数据量的提前下也能保证计算速度。由于本文只是讨论碳足迹核算与 Hadoop 结合的可

行性,并未对核算结果进行直观展示,在后面的研究中,可将核算结果存储到 MES 系统中,实现整个车间的碳足迹监控。

参考文献:

- [1] 东艳. 全球气候变化博弈中的碳边界调节措施研究[J]. 世界经济与政治, 2010(7): 65-82.
- [2] 孙良峰, 裴乐森, 张树有, 等. 面向低碳化设计的复杂装备碳排放分层递阶模型[J]. 计算机集成制造系统, 2012, 18(11): 2381-2390.
- [3] 刘琼, 田友全, 周迎东, 等. 产品制造过程碳足迹核算及其优化问题[J]. 中国机械工程, 2015, 26(17): 2336-2343.
- [4] Fang K, Uhan N, Zhao F, et al. A new approach to scheduling in manufacturing for power consumption and carbon footprint reduction[J]. Journal of Manufacturing Systems, 2012, 30(4): 234-240.
- [5] 张翠侠, 刘从虎, 张明玉, 等. 机械加工车间碳足迹监测与预警方法及关键技术[J]. 计算机集成制造系统, 2015, 21(10): 2677-2686.
- [6] 刘莉, 徐玉生, 马志新. 数据挖掘中数据预处理技术综述[J]. 甘肃科学学报, 2003, 15(41): 117-119.
- [7] 栾景超, 马志强, 李昊甦, 等. Hadoop 分布式文件系统资源管理器的设计与实现[J]. 科研信息化技术与应用, 2014, 5(1): 41-52.
- [8] 杨震宇. 基于 MapReduce 框架下的数据挖掘方法研究[J]. 中国高新技术企业, 2017(4): 8-10.
- [9] Spatari S, Betz M, Florin H, et al. Using GaBi 3 to perform life cycle assessment and life cycle engineering[J]. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2001,

- 6(2):81-84.
- [10] 张肖,向晓东,刘汉杰,等. 钢铁行业碳排放量核算方法的实证性研究[J]. 工业安全与环保,2012,38(6):86-88.
- [11] 梁国熙,梁耀彰,陈海寿,等. 香港中小企业碳审计工具箱[EB/OL]. (2010-02-01)[2017-08-18]. http://www6.cityu.edu.hk/aerc/sme/images/sme_chi.pdf.
- [12] 刘飞,刘霜. 机床服役过程机电主传动系统的时段能量模型[J]. 机械工程学报,2012,48(21):132-140.

Research on the carbon footprint accounting of product manufacturing process based on Hadoop

JIANG Xuyu¹, LI Renwang^{1,2}, FANG Xubin¹, CHEN Kunchang¹, JIA Jiangming¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Faculty of Mechanical & Automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023)

Abstract: In order to calculate the carbon footprint of the product manufacturing process accurately, the Hadoop distributed storage technology was firstly applied to store product processing data. After pre-processing of product real-time processing data required by carbon footprint accounting, the data were stored in the distributed file system according to the required storage strategy, which solved the basic data source problem of carbon footprint accounting. Then, MapReduce distributed computing was used as a method of calculating carbon footprint. Accurate carbon emission accounting model was established according to the carbon emission characteristics of each product processing stage, and then the model was converted to MapReduce function to rapidly get carbon emission of manufacturing process. Finally, the theory was applied to calculate carbon footprint in the rough turning stage of stepped shaft, which verified feasibility of the proposed method.

Key words: carbon footprint accounting; HDFS; MapReduce; carbon emission

(责任编辑:康 锋)

基于多种群进化算法的测试用例优先级排序研究

张娜,胡国亨,金瑜婷,史佳炳,包晓安

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

摘要: 为了提升软件测试的效率,加快软件研发的进度,提出了一种基于多种群进化的测试用例排序算法。该算法首先针对单种群遗传算法容易产生早熟收敛的问题,提出了一种多种群并行进化模型,以增强算法的全局寻优能力;然后根据该模型,结合软件需求覆盖和软件缺陷检测率,综合考虑代码覆盖率、测试用例设计信息和历史执行信息三个方面的因素,提出了一种动态调整测试用例优先级的计算方法。实验结果表明:与传统的面向单一目标覆盖的测试用例优先级排序算法相比,该算法的测试速率和软件缺陷检测能力得到一定的提升。

关键词: 回归测试;测试用例优先级;多种群;动态调整

中图分类号: TP311.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0218-06

0 引言

回归测试作为一种基本的测试手段在软件开发的各个阶段扮演着重要的角色。为了节省回归测试的成本,确保软件在每一版本更新后的回归测试用例集仍具有较强的缺陷检测能力,测试用例优先级技术(Test case prioritization, TCP)得到了广泛的关注和发展。

TCP的核心技术是通过调整测试用例执行的次序进而提升测试效率^[1]。一方面,从测试用例满足测试需求的情况研究测试用例优先级问题已有不少研究,如:Wong等^[2]最先将优先级技术运用于回归测试中,根据测试用例对待检测代码的覆盖程度排序,然后依次执行测试用例;Srikanth等^[3]提出根据测试用例覆盖测试需求的情况以及需求的权重设定其优先级;Kavitha等^[4]在Srikanth等的研究基础上,根据需求的实现难度及更迭情况提出基于需求覆盖的测试用例优先级调整策略;Jasz等^[5]则是从测试用例的语句和分支覆盖以及检错能力等,提出了动态信息反馈优先级的排序策略。

另一方面,基于搜索方法解决测试用例的排序

问题近年来也得到国内外许多学者的关注,如:Roethermel等^[6]提出了基于缺陷覆盖的优先级技术,与随机排序等其它优先级技术相比,明显提高了测试的效率。Jeffrey等^[7]研究了基于切片的优先级技术,相比于现存的采用需求覆盖的优先级技术,该技术的缺陷检测性能更优秀。贪婪算法是求解TCP问题的经典方法之一,利用测试用例执行后的覆盖信息对程序中各个代码模块设置相应的权值,在假设提高程序元素的早期覆盖率有助于提高缺陷检测率的条件下应用贪婪法指导测试用例排序,根据是否引入反馈机制,可分为Total策略和Additional策略^[6]。Zheng等^[8]使用贪婪算法、额外贪婪算法和元启发搜索算法(爬山算法和遗传算法)解决TCP调整问题,从软件代码覆盖率、分支覆盖率、语句覆盖率三个方面作为覆盖标准评估比较,实验结果表明:遗传算法和额外贪婪算法具有良好的优化性能,但代码覆盖率不能完全代替代码程序的错误检测能力。Kaur等^[9]提出了遗传算法和粒子群算法相结合的进化方法,以解决回归测试的测试用例优化问题,实验结果从平均错误检测率和代码路径覆盖率两项指标作为评估标准分析验证了该方法的

收稿日期:2017-10-11 网络出版日期:2017-12-12

基金项目:国家自然科学基金项目(61502430,61379036,61562015);浙江理工大学521人才培养计划

作者简介:张娜(1977-),女,浙江奉化人,副教授,硕士,主要从事自适应软件、软件测试与智能信息处理方面的研究。

通信作者:包晓安,E-mail:baoxiaoan@zstu.edu.cn

有效性。Li 等^[10]结合爬山算法,从错误检测率的角度验证了遗传算法用于解决测试用例优化问题的有效性,但局部搜索的效果较差。

李龙澍等^[1]提出了多种群的遗传算法处理测试用例排序问题,实验结果较标准遗传算法具有更强的性能和更高的效率。然而,利用传统遗传算法求解 TCP 问题存在早熟收敛、算法后期寻优效率低等缺陷;此外,当前这些测试用例排序方法对排序标准的选取过于单一,往往只考虑代码覆盖率层面的因素,忽视了需求覆盖与缺陷关联对测试用例执行过程中优先级调整的影响。

本文针对以上不足,在传统遗传算法的基础上,引进多种群进化的模型,优化全局搜索能力,避免早熟现象发生。基于该模型,考虑测试用例与软件需求及软件缺陷的关联影响,提出一种以代码覆盖率、测试用例设计信息、测试用例历史执行信息为多目标导向的动态调整测试用例优先级的策略。

1 测试用例优先级评价准则

测试用例优先级是指依据一定的排序准则,对测试用例集进行排序,使得满足测试要求的测试用例优先被执行。TCP 问题的经典形式化描述为:对于给定的测试用例集 T 中所有可能排序的集合 D ,以及排序目标函数 f (定义域为 D),找出 T' 属于 D ,并且满足:

$$(\forall T'')(T'' \in D)(T' \neq T'')[f(T') \geq f(T'')] \quad (1)$$

其中: f 是衡量排序有效性的定量描述, f 值越大,表明测试用例集排序的效果越显著,检测软件缺陷的能力越强。

相比于与使用随机顺序的测试,经过优先级排序后的测试序列能够更快地检测出软件缺陷。研究人员常采用缺陷检测加权百分比(Average of the percentage of faults detected, APFD)度量标准来验证测试用例排序方法的有效性和优越性,由 APFD 可以计算出测试用例驱动程序所检测到的缺陷累计平均比率。APFD 的计算公式为:

$$T_{APFD} = 1 - \frac{T_{F1} + T_{F2} + \dots + T_{Fm}}{nm} + \frac{1}{2n} \quad (2)$$

其中: n 表示测试用例集 T 中测试用例数目, m 表示该测试用例集可检测软件缺陷的数量, T_{Fi} 表示经过排序后的测试用例集 T' 中首次发现缺陷 i 的测试用例在该序列中的次序。APFD 为非负值,并且 APFD 的值越大,代表该测试排序的检错速度越快。

由于测试人员不可能提前知道测试用例检测的

有效性。通常,测试用例的覆盖率越高,其检测软件缺陷的可能性就越大。因此,可以借用测试用例的覆盖率信息来量化目标。现有的评价标准有块覆盖率(Average percentage block coverage, APBC)、语句覆盖率(Average percentage statement coverage, APSC)和判定覆盖率(Average percentage decision coverage, APDC),这些评价方法的计算公式与 APFD 类似^[1]。以 APBC 计算公式为例,该计算公式可以表示为:

$$T_{APBC} = 1 - \frac{T_{B1} + T_{B2} + \dots + T_{Bm}}{nm} + \frac{1}{2n} \quad (3)$$

其中: T_{Bi} 代表首次覆盖第 i 个代码模块的测试用例在本次执行序列中的次序。

2 基于多种群进化算法的测试用例优先级排序

2.1 模型设计

标准遗传算法(Standard genetic algorithm, SGA)因其自身的优良特性被广泛研究应用,但问题和不足也逐渐暴露出来,最典型的是个体特性同一化、早熟收敛问题。为了改善上述问题,多种群遗传算法(Multiple population genetic algorithm, MPGA)被应运提出。MPGA 在 SGA 的基础上进一步优化,其计算步骤为:初始化时通过引入多个并行进化的种群,扩大了种群规模,进化过程中各子种群根据自身进化趋势的不同,引入特定的遗传算子,达到不同的搜索目的;通过设置迁移算子保证各个种群之间的优良信息的分享交流,保证种群将个体多样性的同时,加快收敛速度;设置合适的人工算子选择并保存进化产生的优秀个体,通过计算各种群中最优个体的最大保持代数,判断算法是否终止,一定程度上避免算法陷入局部最优。本文设计的多种群并行进化模型如图 1 所示。

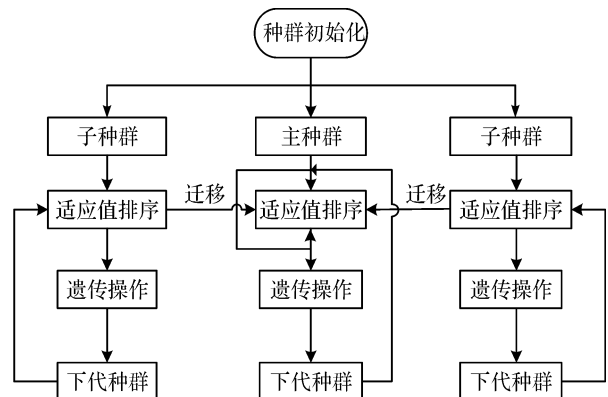


图 1 多种群并行进化模型

本文的多种群模型采用三个种群并行进化的方式搜索最优解,主种群采用基本的遗传搜索方式,并以主种群为基准给不同的子种群设置不同的交叉率和变异率(一个高于主种群,另一个低于主种群),从而统筹局部与全局搜索能力,避免算法陷入早熟收敛。在遗传过程中,两个子种群通过迁移将各自种群内的优良个体移入主种群中,这样具有平衡局部和全局的搜索能力。将不同的子种群替代原来单一种群,而各个子种群并行进化。主种群和两个子种群间相互独立,它们各自进化,遗传操作不受影响。主种群是随机初始化得到,而两个子种群的初始化为其中一个种群随机得到,另一个子种群是由这个子种群中每个的二进制编码取反得到。这样就达到了整个多种群模型的优秀个体共享和主种群多样性高的目的。

2.2 测试用例优先级动态调整计算方法

本文对多目标优化的 TCP 问题已有研究的基础上^[11],从测试需求与软件缺陷关联的角度,进一步结合智能搜索的多种群遗传算法,综合考虑覆盖率、测试用例设计信息和历史执行信息,研究多目标优化条件下的测试用例排序算法。为了更直观的描述 TCP 问题,现对涉及到的概念及相关变量作如下定义:

需求用例关联矩阵 $\mathbf{R}$:可以根据测试用例的相关信息得到测试需求与测试用例之间的关联矩阵 $\mathbf{R}=(\delta_{i,j})_{m \times n}$,矩阵元素 $\delta_{i,j}$ 在测试用例 t_j 满足覆盖测试需求 r_i 时值为 1,否则值为 0。

缺陷用例关联矩阵 $\mathbf{F}$:可以由测试用例的历史执行信息得到测试用例检测软件缺陷的情况,记为 $\mathbf{F}=(\theta_{i,j})_{k \times n}$,若测试用例 t_j 检测到缺陷 f_i ,则在相应位置 $\theta_{i,j}$ 标为 1,否则,标为 0。

2.2.1 基于测试用例设计信息的优先级计算

测试用例覆盖需求的情况取决于测试用例相关设计信息,而测试需求的重要度对于待测软件而言就是某一功能的使用频率,在软件结构测试中可以体现为某一代码块。因此,对于实现不同软件功能的代码块对应不同测试需求,由测试人员根据整个系统各功能的具体情形,将测试需求的重要程度划分为:重要、较重要、一般、几乎不重要。为了方便计算,本文借鉴文献^[11]的数值化处理方式,量化处理为 1.0、0.7、0.4、0.1 与之对应。这样,可得测试需求与测试用例关联的计算矩阵 $\mathbf{C}_{w_i}$ 。

$$\mathbf{C}_{w_i} = \begin{pmatrix} w_1 \delta_{1,1} & \cdots & w_1 \delta_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ w_m \delta_{m,1} & \cdots & w_m \delta_{m,n} \end{pmatrix}_{m \times n} \quad (4)$$

其中: w_i 表示反映测试需求重要程度的权重系数。

为了更早达到测试覆盖率的要求,尽可能优先使用覆盖重要度较高的需求所对应的测试用例。实际上,测试需求的重要程度决定了测试用例的重要程度,因此将第 i 个测试用例所覆盖的各个可能引发软件失效(满足测试需求检测到软件缺陷)的平均值代表基于测试用例设计信息需求覆盖的优先级影响因子 P_{RT}^i ,计算公式为:

$$P_{RT}^i = \frac{\sum_{j=1}^m w_j \delta_{j,i}}{\sum_{j=1}^m \delta_{j,i}} \quad (5)$$

2.2.2 基于测试用例历史执行信息的优先级计算

在软件开发迭代的过程中,必须对每个版本的软件测试评估。一般地,已完成回归测试的结果将影响后续回归测试的检测,历史检测信息对后期的测试具有一定参考价值。因此,在进行优先级排序时可以参考,测试用例历史缺陷覆盖的范围和检测缺陷的稳定程度。

历史缺陷检测能力(History fault proneness, HFP)是指如果一个测试用例在软件的最近一次版本更新中通过回归测试检测到软件的缺陷,那么软件的下一次或未来版本更新中会针对此缺陷引入开发人员的修复代码^[12]。所以,在后续检测时提高该测试用例的优先级不仅能够及时排查对应的缺陷是否修复,还可以测试更新的代码是否植入新缺陷。

根据测试用例的历史检测信息,可以筛选出检测缺陷次数较多的测试用例,这些测试用例所检测的软件功能相对不够完善,因此需提高优先级进一步测试。这样,基于历史执行信息的第 i 个测试用例缺陷检测能力优先级影响因子 P_{HFP}^i 可以按式(6)计算:

$$P_{HFP}^i = \frac{H_{i,j}}{\sum_{i=1}^n H_{i,j}} \quad (6)$$

其中: n 表示全部测试用例的数量, $H_{i,j}$ 表示第 i 个测试用例在最近的 j 次回归测试中检测到缺陷数量。测试用例每一次的缺陷检测情况可由软件迭代更新的缺陷与测试用例关联矩阵 $\mathbf{F}$ 得到。

综合测试用例设计信息和历史执行信息的优先级计算因子,考虑测试用例在结构测试中的路径覆盖率(一般情况下,覆盖更多路径的测试用例检测出软件缺陷的可能性更大,排序的优先级更高),可得动态调整优先级的计算公式:

$$P_{t_i} = \alpha \cdot P_{RT}^i + \beta \cdot P_{HFP}^i + \gamma \cdot \frac{m}{n} \quad (7)$$

其中: m 表示测试用例 t_i 所覆盖目标路径的数目, n 表示结构测试中目标路径集总的的路径数目。而 α, β, γ 分别为基于测试用例设计信息、测试用例历史执行信息和测试用例结构测试的路径覆盖率对应的测试用例优先级计算的权重系数, 其权重系数值之和为 1。

本文实验采取均衡策略, 即 $(\alpha, \beta, \gamma) = (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ 。

2.3 算法步骤

本文所设计的测试用例优先级排序算法步骤描述如下:

a) 初始化三个种群, 对遗传算子的相关参数进行设置;

b) 按式(6)计算每个种群中全部个体的适应度值并进行排序;

c) 将两个子种群的最优个体按一定的迁移间

隔替换主种群的最差个体;

d) 对主种群和子种群分别进行遗传操作, 得到下一代种群;

e) 检验主种群是否满足终止条件(检测出所有的缺陷或达到一定的 APFD 值), 若满足则停止搜索, 输出排序后的最优测试用例序列, 否则返回步骤 b)。

3 实验分析

为了检验本文算法(MPGA)针对测试用例优先级排序问题的有效性, 选取了一组来自 SIR 测试平台的西门子套件的评测程序作为实验基准^[13], 本文实验配置环境为, 处理器英特尔第四代酷睿 i5-4690 @3.50 GHz, 内存 16 GB, 操作系统 Windows 7 64 位, 在 Visual Studio 2013 开发平台上采用 C 语言编程实现。其基本信息如表 1 所示。这些基准程序被广泛用于软件测试中对缺陷检测能力的研究。

表 1 评测程序的基本信息

被测程序编号	程序名称	函数个数	缺陷个数	代码行数	已有测试用例集个数最小值/最大值
PG1	tcas	8	5	138	5/12
PG2	schedule	17	8	374	11/16
PG3	replace	21	11	516	25/32
PG4	print_token	21	15	563	19/28

本文实验验证部分主要从以下两种情况去评价算法的性能。

情况 1: 比较本文算法与单种群进化算法(SGA)求解 TCP 问题的缺陷检测能力。

情况 2: 比较本文算法与采取单一目标的测试用例优先级排序策略的多目标缺陷检测速率。

针对情况 1, 以 APFD 作为缺陷检测能力的评价指标设计了实验 1, 实验中遗传进化的相关参数设置如下: 交叉率 P_c 为 0.8, 变异率 P_m 为 0.15 (由于本文采取的是多种群并行进化, 故控制为主种群交叉率和变异率保持与 SGA 相同, 而另外两个子种群 $\Delta P_c = \pm 0.15$, $\Delta P_m = \pm 0.15$, 迁移代数间隔为 5)。PG1 和 PG2 种群大小设为 30, PG3 和 PG4 种群大小设为 50。进化的终止准则为实现 100% 的缺陷检测率, 即检验出所有缺陷时的 APFD 值。另外, 本文实验部分采用相同的初始测试用例集, 由于选取的测试用例数目越多, 其问题规模复杂度越高, 更能检验算法的有效性, 故选取不同被测程序已有测试用例集的最大用例集作为生成初始种群的待排序目标。而 MPGA 算法与 SGA 算法均采用随机化的初始化过程, 值得说明的是, 虽然 MPGA 算法与

SGA 算法随机化过程生成的父代种群可能不同, 但个体变量的取值服从均匀分布, 故二者的初始化条件本质上是相同的。为了尽可能避免随机因素的干扰, 采取每组实验独立运行 50 次测试, 其实验结果如图 2 所示。

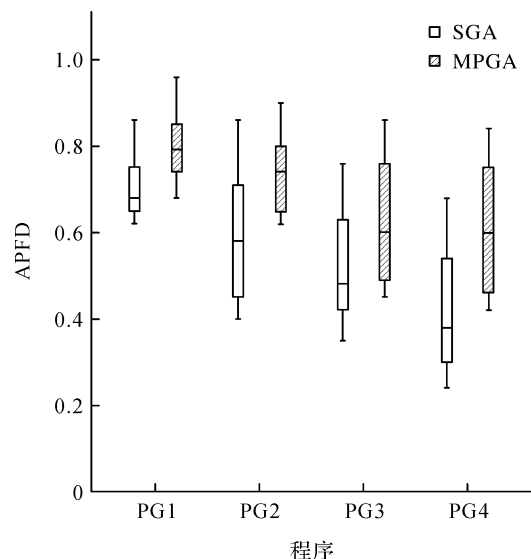


图 2 MPGA 与 SGA 算法针对不同评测程序的 APFD 值实验结果

由图2可以看出:MPGA与SGA算法针对缺陷数目不同、复杂度不同的评测程序进行测试用例优先级排序的缺陷检测能力不同,且随着问题规模增大,MPGA与SGA的APFD值均呈下降趋势;针对同一被测程序(PG1—PG4),本文算法(MPGA)较SGA具有更高的平均APFD值,例如以print_token(PG4)作为基准评测程序实验时,MPGA的APFD均值为0.606,而SGA的APFD均值仅为0.423。另外,就每组50次独立实验的统计结果来看,MPGA与SGA的测试用例优先级排序性能都具有一定波动性,例如以replace(PG3)作为基准评测程序实验时,SGA排序方法的APFD值在0.38到0.76之间,MPGA排序方法的APFD值在0.45到0.86之间,这是由遗传算法本身的随机性所决定的。

针对情况2,以检测到一定数量缺陷所耗费的测试用例数目作为缺陷检测速率的评价指标设计了实验2,一般而言,检测到单位缺陷所执行的测试用例数目越低,其缺陷检测速率越高。本文选取表1中缺陷数目最多的print_token(PG4)作为评测程序,相关参数设置同实验1,这里,测试用例优先级影响因子 (α, β, γ) 的实验取值参考文献[11]的研究工作,实际上这一部分本文主要探讨多目标的TCP排序方法与单一目标的缺陷检测速率性能,为了方便实验便于比较,本文多目标策略中 (α, β, γ) 按均衡策略取值,实验比较了本文方法同单一目标的TCP策略(即 (α, β, γ) 分别取 $(1, 0, 0)$ 、 $(0, 1, 0)$ 、 $(0, 0, 1)$ 作为优先级计算的适应度函数)的缺陷检测情况,其结果如表2所示。

表2 不同方法的目标缺陷检测所耗费的测试用例实验结果

目标 检测 缺陷数	MPGA耗费的测试用例数目 (α, β, γ)			
	单目标 $(1, 0, 0)$	单目标 $(0, 1, 0)$	单目标 $(0, 0, 1)$	本文方法 $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$
5	6	4	4	4
10	12	15	16	8
15	20	22	15	11

由表2的实验结果可以看出:随着目标被测程序待检测缺陷数目的增加,采用多目标和单一目标的MPGA测试用例排序策略进行缺陷检测所耗费的测试用例数目都相应增加;综合考虑覆盖率、测试用例设计信息和历史执行信息的多目标优先级调整策略相对于单目标排序策略而言,其耗费的测试用例数目是更少的,且随着目标缺陷数提高,优势越明显。就比较的三个单目标排序方法而言,基于测试

用例设计信息需求覆盖的单目标排序方法(即 (α, β, γ) 取 $(1, 0, 0)$)与基于测试用例历史执行信息的单目标排序方法(即 (α, β, γ) 取 $(0, 1, 0)$)相比,在目标检测缺陷数较多时所耗费的测试用例数目更少;另外,相较于传统方法中采用路径覆盖率作为评价测试用例检测缺陷能力的单目标排序策略(即 (α, β, γ) 取 $(0, 0, 1)$),MPGA耗费的测试用例数目因目标检测缺陷数而异。总体来说,三种单目标的测试用例排序策略都无法在以不同缺陷数作为检测目标的测试用例耗费方面达到恒优,而采用多目标的MPGA排序策略有助于缩减测试用例耗费数目,降低测试代价。

综上所述,本文提出的多目标MPGA测试用例排序策略相较于传统单目标的测试用例排序策略的缺陷检测能力更具优势,其检测目标缺陷数所耗费的测试用例数目更低;与采用单种群的方法SGA求解测试用例优先级问题相比,本文方法的缺陷检测速率更高。

4 结 语

TCP技术是当前软件测试的研究热点。本文针对白盒测试中的TCP问题,基于多种群的进化模型,综合考虑覆盖率、测试用例设计信息和历史执行信息三方面的因素,提出了一种多目标的MPGA排序策略。实验验证了本文方法较单一目标及单种群的排序方法在缺陷检测能力上更具优势。由于本文方法主要探讨多目标排序方法和单目标排序方法的优先级调整策略,对遗传算法本身的一些参数选取上并没有作过多的优化研究,实际上,由于遗传算法本身具有一定随机性,排序策略的效果可以通过参数优化进一步提高算法的稳定性。另外,本文考虑的多目标排序策略的影响因子是均衡的,未来还将考虑非均衡的带权重的多目标测试用例排序策略,进一步优化缺陷检测能力。

参考文献:

- [1] 李龙澍,李森,廖敏,等.基于多种群遗传算法测试用例优先级技术研究[J].计算机技术与发展,2011,21(4):112-114.
- [2] Wong W E, Horgan J R, London S, et al. A study of effective regression testing in practice[C]//The Eighth International Symposium on Software Reliability Engineering. IEEE,1997:264-274.
- [3] Srikanth H, Williams L. On the economics of requirements-based test case prioritization[J]. Acm Sigsoft Software

- Engineering Notes, 2005, 30(4): 1-3.
- [4] Kavitha R, Kavitha V R, Kumar N S. Requirement based test case prioritization[C]//IEEE International Conference on Communication Control and Computing Technologies. IEEE, 2010: 826-829.
- [5] Jasz J, Lango L, Gyimothy T, et al. Code coverage-based regression test selection and prioritization in WebKit [C]//IEEE International Conference on Software Maintenance. IEEE, 2012: 46-55.
- [6] Rothermel G, Untch R H, Chu C, et al. Prioritizing test cases for regression testing[J]. Software Engineering IEEE Transactions on, 2000, 27(10): 929-948.
- [7] Jeffrey D, Gupta R. Test case prioritization using relevant slices[C]//International Computer Software and Applications Conference. IEEE, 2006: 411-420.
- [8] Zheng L, Harman M, HIERONS R M. Search algorithms for regression test case prioritization[J]. IEEE Transactions on Software Engineering, 2007, 33(4): 225-237.
- [9] Kaur A, Bhatt D. Particle swarm optimization with cross-over operator for prioritization in regression testing [J]. International Journal of Computer Applications, 2011, 27(10): 527-527.
- [10] Li S, Bian N, Chen Z, et al. A simulation study on some search algorithms for regression test case prioritization [C]//International Conference on Quality Software. IEEE, 2010: 72-81.
- [11] 张娜, 姚澜, 包晓安, 等. 多目标优化的测试用例优先级在线调整策略[J]. 软件学报, 2015, 26(10): 2451-2464.
- [12] 包晓安, 谢晓鸣, 张娜, 等. 基于缺陷关联度的 Markov 模型软件优化测试策略[J]. 软件学报, 2015, 26(1): 14-25.
- [13] Do H, Elbaum S, Rothermel G. Supporting controlled experimentation with testing techniques: an infrastructure and its potential impact[J]. Empirical Software Engineering, 2005, 10(4): 405-435.

Research on test cases prioritization based on multi-population evolutionary algorithm

ZHANG Na, HU Guoheng, JIN Yuting, SHI Jiabing, BAO Xiaolan

(School of Information Science and Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the software test efficiency and accelerate the progress of software development, a method based on the multi-population evolutionary algorithm was proposed in this paper to solve the sorting problem of test cases. For the premature convergence problem in single population genetic algorithm, a multi-population parallel evolution model was first introduced to enhance global optimization capacity of the algorithm. Based on this model, this paper proposed a dynamic adjustment calculation method of test cases priority by combining software requirement coverage with software defect detection rate and comprehensively considering code coverage, test case design information, and historical execution information. The experiment results show that compared with the traditional priority sorting algorithm oriented to single target coverage, the test speed and software defect detection ability of this algorithm are improved.

Key words: regression test; test cases priority; multi-population; dynamic adjustment

(责任编辑: 康 锋)

基于 LSTM 的智能家居机器学习系统预测模型研究

包晓安,常浩浩,徐海,董亮亮,张娜

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

摘 要: 为了提高智能家居系统的智能化程度,提出了一种以基于 LSTM 改进的递归神经网络模型为核心的智能家居机器学习系统。该系统以家庭单位作为预测节点,以改进的 LSTM 网络作为基准预测模型;家庭节点的预测模型以基准预测模型为基础,利用新样本更新家庭预测模型,根据输入的环境数据调用预测模型预测出设备的状态。实验结果表明:该系统能够适应多个家庭节点以及新的家庭行为,基准预测模型与 BP 神经网络、一般递归神经网络以及标准的 LSTM 网络相比,其对设备状态的预测准确度高于其他三种模型。该系统方案既为每一个家庭节点建立一个预测模型,又可以根据用户在主动控制设备时生成的新样本数据更新预测模型,有助于匹配不同家庭用户的特点,实现对智能家居产品的智能化控制。

关键词: 智能家居;机器学习系统;预测模型;递归神经网络;LSTM

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0224-08

0 引言

随着移动互联网的迅速发展以及智能设备的普及,人们开始寻求把智能化控制技术应用到更多的领域,以提高自己的生活水平。智能家居作为物联网技术在家庭和生活环境中的一个重要应用,受到了前所未有的关注。据中国产业信息网预测,2017 年我国智能家居市场规模将达到 908 亿元,未来五年平均复合增长率为 48.12%,2018 年市场规模将达到 4369 亿元^[1]。目前智能家居行业对产品智能化程度重视不够,就目前主流的智能家居产品而言,只是简单地做到了如场景选择、条件触发等一些“人为触发”的功能,这很难满足人们对智能家居产品“智能化”的需求。

当前,关于智能家居智能化控制方面的研究已经出现了许多成果。张炜^[2]提出的智能家居机器学习系统是以单隐含层的 BP 神经网络(Back propagation neural network, BPNN)预测模型为核心,来接收环

境数据、预测智能设备状态,预测模型在 UMass Trace Repository 平台 Home A 数据集上的预测准确度只有 85%,这表明 BPNN 对非线性特征学习不充分。毛博等^[3]提出了一种基于深度学习的智能家居控制方案,即 Deep Home 管控模型,采用自编码网络构建设备模型,通过逐层无监督预训练挖掘设备特征,核心控制模型采用五层的 BP 神经网络,对设备进行统一自动化管理,根据环境数据预测设备状态,但是该模型针对的是高度定制化的家庭环境,通用性差。Hussein 等^[4]提出了一种基于 BP 神经网络和递归神经网络(Recurrent neural networks, RNN)的智能家居系统,利用传感器数据预测残疾人的行为,但是其忽视了不同传感器特征数据之间的关联度。Schweizer 等^[5]根据家庭用户的偏好特征,提出了一种针对真实智能家居活动数据的频繁序列模式数据挖掘(Frequent sequential pattern mining, FSPM)算法,构建了一个为用户提供节能建议的推荐系统,该推荐系统可以根据参与者的反

收稿日期:2017-09-23 网络出版日期:2017-12-12

基金项目:国家自然科学基金项目(61379036,61502430);浙江省重大科技专项重点工业项目(2014C01047);浙江理工大学 521 人才培养计划

作者简介:包晓安(1973-),男,浙江东阳人,教授,硕士,主要从事软件测试、智能信息处理方面的研究。

通信作者:张娜, E-mail: zhangna@zstu.edu.cn

馈调整系统参数,但是必须由用户主动将反馈信息上报给系统。Zaouali 等^[6]提出了一种新的数据挖掘方法以预测能源消耗情况、环境参数以及用户行为,针对智能家庭环境提出了一种基于 HMM 的预测模型作为智能控制系统的核心,该系统主要根据 Smart Life 数据库设计预测模型,未考虑不同家庭内用户行为的差异性。Gariba 等^[7]通过组合隐马尔可夫模型(Hidden Markov model, HMM)和朴素贝叶斯分类器(Naive Bayes classifier, NBC)来模拟家庭中人类的行为,建模并预测人类行为对家庭内能源消耗的影响,但是 HMM 必须要预先知道先验概率,且存在目标函数与预测目标函数不匹配的问题。Singh 等^[8]提出了一种改进的 LSTM 网络,采用 3 个真实家庭的人类活动数据,对比 NBC、HMM 以及隐半马尔可夫模型(Hidden semi-Markov model, HSMM)对人类活动的识别准确度,结果表明该改进的 LSTM 网络的识别性能更优,但是它忽略了用户行为的不确定性和家庭环境的可变性。

尽管目前主流的设计方案在一定程度上提高了智能家居的智能化程度,但是存在三个主要问题:第一,针对高度定制化的家庭环境,通用性差,普及难度非常大;第二,忽视了人类行为在家庭环境中的不确定性,预测模型应该根据家庭内人类行为变化产生的新样本数据进行更新或修正,以适应新的家庭行为;第三,忽略了环境数据各个特征之间的关联性,以及先前的数据对当前预测结果的影响。

为此,本文提出了基于 LSTM 网络的智能家居机器学习系统,该系统利用改进的 LSTM 网络的特殊结构,充分挖掘出环境数据特征之间的关联度,使得模型得到充分训练,从而更加准确地预测家庭设备的状态。另外,根据环境数据特征的统一性,该系统为多个家庭提供相同的基准预测模型,又针对不同家庭内部用户行为的差异性,实现了根据新的样本数据更新家庭预测模型的功能,以适应不同的家庭环境。

1 机器学习系统

1.1 系统原理

本文提出的基于 LSTM 网络的智能家居机器学习系统主要由两个部分组成,分别是预测模型和业务逻辑模块。

预测模型分为基准预测模型和家庭预测模型。基准预测模型即本文提出的基于 LSTM 改进的递归神经网络模型,它是基于大量的样本数据训练生

成的,其中样本数据是指家庭内外的环境数据和与之对应的设备状态。之所以称之为基准预测模型,是因为环境数据特征具有统一性,即人们对环境特征(亮暗、冷热、燥湿等)在感官上具有一致性,则对家庭内设备的控制也大体上具备一致性,此模型可以作为各个家庭预测模型的基准。但是,人的个体对环境特征的感官总会存在细小差异,而且家庭环境也会由于地理、季节和气候存在一定的差异,所以机器学习系统要在基准模型的基础上为每个家庭进行个性化定制,即按照现有的家庭环境数据对基准模型进行更新,成为家庭专属的预测模型。所以,本文的机器学习系统为每一个接入系统的家庭建立一个预测模型,家庭预测模型在建立之初,以基准预测模型为基础,之后,由机器学习系统根据新样本数据对相应家庭的预测模型进行更新,使预测模型适应该家庭的环境特征,从而提高对设备状态的预测准确度。

业务逻辑模块分为预测执行模块和模型更新模块。预测执行模块根据输入的环境数据,调用预测模型产生设备状态的预测数据,即预测出当前家庭内各个智能设备的状态,如风扇、灯、插座的开关状态。然后智能家居控制系统就可以根据设备状态的预测数据,生成对应设备的控制指令,完成设备的智能化控制,实现智能场景的无缝切换。模型更新模块的主要功能是根据新样本数据对家庭预测模型进行更新,使预测模型学得新的家庭行为特征,其中新样本数据是用户主动控制设备时采集的新的环境数据和设备状态信息,代表着新的家庭行为特征。所以,本文的机器学习系统具备适应家庭环境差异性的特点。

图 1 表示机器学习系统设备状态预测和预测模型更新流程。环境数据或样本数据在输入机器学习系统之前,进行归一化处理,并添加 family_id 属性,其中 family_id 属性用于区分数据采集于哪一个家庭。当机器学习系统判断出接收到的数据为环境数据后,由预测执行模块解析数据并判断其完整性,然后根据环境数据中携带的 family_id 属性,调用相应家庭的预测模型,以环境数据作为输入,生成关于设备状态信息的预测数据。而当机器学习系统判断出接收到的数据为样本数据后,由模型更新模块解析样本数据并判断其完整性,再根据 family_id 属性获取到对应家庭的预测模型,然后根据样本数据对模型进行更新,机器学习系统对预测模型更新完成之后,对其进行保存,提供给下一轮的预测或者更新操作使用。

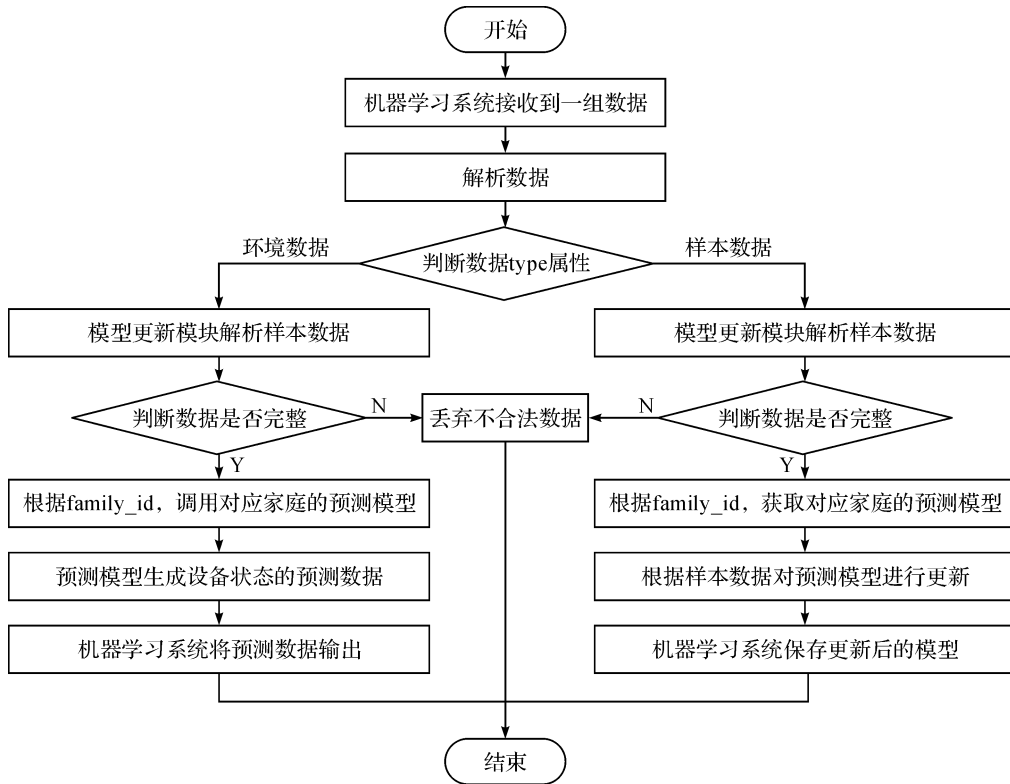


图1 机器学习系统设备状态预测和预测模型更新流程

1.2 预测模型设计与分析

本文提出的智能家居机器学习系统中的预测模型,本质上是基于 LSTM 改进的递归神经网络模型。递归神经网络已经在很多自然言语处理任务中表现出很强的学习能力,特别是能够对序列数据进行很好的建模,充分挖掘出序列中隐藏的信息。其中一般的递归神经网络结构如图 2 所示。

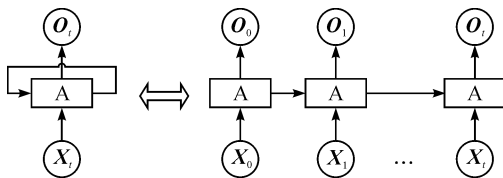


图2 一般的递归神经网络结构

图 2 中, X_t 是第 t 时刻的输入单元, O_t 表示第 t 时刻的输出单元, A 表示一个神经网络模块,对于标准的 RNN 来说, A 表示一个单一的神经网络层,如 tanh 层或 sigmoid 层。但是, RNN 在使用随机梯度下降算法训练时,容易出现梯度消失或者梯度爆发的问题。所以,本文采用基于 LSTM 改进的递归神经网络,利用 LSTM 神经网络模块的特殊结构,避免在迭代次数增加的情况下出现梯度消失或者爆发的问题,保证模型得到充分的训练,从而提高模型的预测准确度。

图 3 展示了标准的 LSTM 神经网络模块的结

构。标准 LSTM 的神经网络模块由 4 个可交互的神经网络层组成,其中 σ 为 sigmoid 层, $\tanh$ 为 tanh 层。每个神经网络模块可以看作一个“记忆细胞”(Memory cell)^[9-11],其中 X_t, C_t, H_t 分别表示第 t 时刻的输入单元、细胞状态和输出单元,而 C_{t-1}, H_{t-1} 分别表示第 $t-1$ 时刻的细胞状态和输出单元。每个“记忆细胞”包含三个“门”结构,分别是:“遗忘门”(Forget gate)、“输入门”(Input gate)和“输出门”(Output gate)^[12]。“遗忘门”决定从细胞状态中“忘记”哪些信息;“输入门”决定将要更新哪些信息到细胞状态中;“输出门”决定将要输出哪些信息。

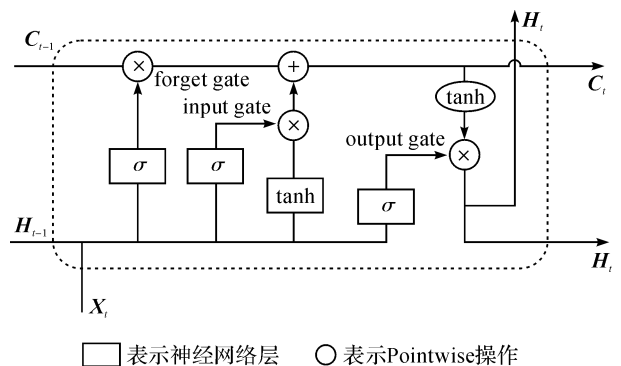


图3 标准的 LSTM 神经网络模块结构

本文基于 LSTM 改进的递归神经网络模块的结构如图 4 所示,与标准四层的 LSTM 神经网络模块相比较,本文所采用的 LSTM 变体只有三个神经

网络层,即 2 个 sigmoid 层和 1 个 tanh 层,同时采用耦合的“遗忘门”和“输入门”,并参考 Gers 和 Schmidhuber^[13]的设计思想,为“输入门”和“输出门”层添加“窥视孔”(Peephole)。

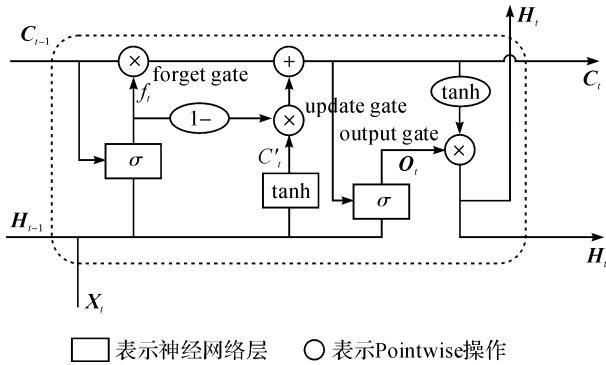


图 4 改进的 LSTM 神经网络模块结构

在本文提出的 LSTM 变体中,“遗忘门”层的输入由三个向量组成,分别是上一时刻“记忆细胞”的状态 C_{t-1} ,上一时刻“记忆细胞”的输出 H_{t-1} 和当前时刻“记忆细胞”的输入 X_t 。用 W_f, b_f, f_t 分别表示“遗忘门”sigmoid 神经网络层的权重、偏移量和输出向量, sigmoid 激活函数如式(1)所示:

$$\sigma(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (1)$$

则“遗忘门”神经网络层的输出向量如式(2)所示:

$$f_t = \sigma(W_f \cdot [C_{t-1}, H_{t-1}, X_t] + b_f) \quad (2)$$

“输入门”层采用与“遗忘门”层耦合的方式对向“记忆细胞”注入的信息进行控制,共同决定细胞状态的更新。用 $\dot{C}_t$ 表示将要注入“记忆细胞”新信息的向量,它为 tanh 神经网络层的输出,分别用 W_c, b_c 表示 tanh 神经网络层的权重和偏移量, tanh 激

活函数如式(3)所示:

$$\tanh(x) = \frac{1 - e^{-2x}}{1 + e^{-2x}} \quad (3)$$

则 $\dot{C}_t$ 的表示如式(4)所示:

$$\dot{C}_t = \tanh(W_c \cdot [H_{t-1}, X_t] + b_c) \quad (4)$$

用 C_t 表示当前时刻“记忆细胞”状态的向量,则 C_t 如式(5)所示:

$$C_t = f_t \cdot C_{t-1} + (1 - f_t) \cdot \dot{C}_t \quad (5)$$

“输出门”层增加了“窥视孔”,这个“窥视孔”输入的向量是“记忆细胞”更新之后的状态 C_t ,因此“输出门”层的输入由三个分量组成,分别是当前时刻“记忆细胞”的状态 C_t ,上一时刻“记忆细胞”的输出 H_{t-1} 和当前时刻“记忆细胞”的输入 X_t ,用 W_o, b_o 分别表示“输出门”sigmoid 神经网络层的权重和偏移量,则当前“记忆细胞”的输出向量 H_t 的表示如式(6)所示:

$$H_t = \sigma(W_o \cdot [C_t, H_{t-1}, X_t] + b_o) \quad (6)$$

本文采用交叉熵函数作为模型的损失函数,如式(7)所示,损失函数值表示模型预测的设备状态与其真实状态的拟合度,值越小表示预测结果越准确。交叉熵可以克服均方差函数在处理神经网络的非线性建模特性时所遇到的参数更新过慢的问题^[14],它具备当误差大的时候,加快权重更新,误差小的时候,减慢权重更新的特点。

$$H_y(y) = - \sum_i \bar{y}_i \log(y_i) \quad (7)$$

其中: y 指模型预测的概率分布, $\bar{y}$ 指实际的概率分布。

预测模型训练算法的主要流程如下:

1. Begin;
2. define *learning_rate*, *input_dimen*, *hidden_features* // 分别定义学习率,输入特征维度和隐含层特征数
3. define *output_gradient*, *num_iter* // 分别定义输出梯度、迭代次数
4. define *x*, *y_* // 分别定义输入、真实设备状态的 placeholder
5. define W, b // 定义权重 W 、偏移量 b
6. define class LSTMCell // 根据式(1)至(6)定义 LSTMCell 类
7. construct $y = \text{LSTMNN}(\text{new LSTMCell}(\text{hidden_features}), x, W, b)$ // 构建 LSTM 神经网络
8. construct *loss* = cross_entropy(*y*, *y_*) // 根据式(7)构建损失函数
9. construct *optimizer* = SGD(*learning_rate*, *loss*) // 构建优化函数
10. input X, Y // 输入环境数据集 X ,设备状态数据集 Y
11. initialize variables
12. while(*num_iter* > 0) // 进行 *num_iter* 次迭代
13. exec train(*optimizer*, X, Y) // 执行训练
14. count *num_iter* -= 1
15. end while // 迭代结束
16. save model
17. End

除了交叉熵函数,本文还使用预测模型在测试集上的预测准确度作为对模型预测性能的评估指标。

2 实验分析

2.1 样本数据

本文的样本数据来自于马萨诸塞大学高级系统软件实验室运营的数据共享平台 UMass Trace Repository,其中关于 Smart Home 的环境数据集和电器设备状态数据集,环境数据是基于对传感器数据采集生成的,这些传感器有室内及室外湿度传感器、室内及室外温度传感器、室内及室外环境光传感器、风速风向传感器、雨量传感器等。

本文首先从电器设备状态数据集中,按照 UTC 时间戳,利用 python 提取出 fan(风扇)设备状态变化的数据,生成数据集。然后,将风扇状态变化的数据集与环境数据集以 UTC 时间戳为标准进行整合,生成样本数据集,其中风扇状态的数据作为样本标签。最后,得到 420496 条样本数据,删掉时间戳维度,每条样本有 33 个特征维度,将所有的样本特征进行归一化处理。采用留出法^[15]将样本数据按照 5:1:2 的比例划分为训练集、测试集和保留数据集,其中保留数据集用作模型更新实验。

2.2 预测模型实验结果与分析

本文的实验均使用 TensorFlow 机器学习平台进行。对于 BP 神经网络,采用三层网络结构,5 个隐藏节点。对于一般的递归神经网络、标准的 LSTM 网络和本文中改进的 LSTM 网络,采用随机梯度下降的优化算法,损失函数为交叉熵函数。

实验对四个模型进行 100 次迭代,在每次迭代完成后计算四个模型的交叉熵,即 loss 值,并且每完成 10 次迭代后计算模型的预测准确度。迭代完成之后,实验结果如图 5—图 7 和表 1 所示。

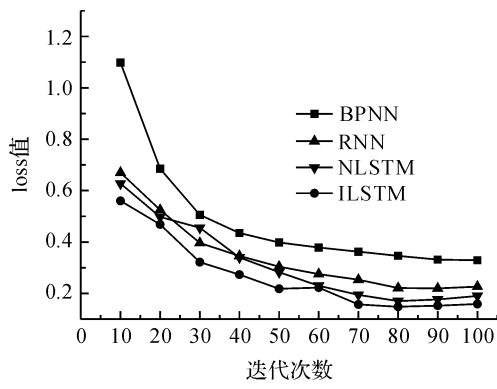


图 5 四种模型的 loss 值随迭代次数变化

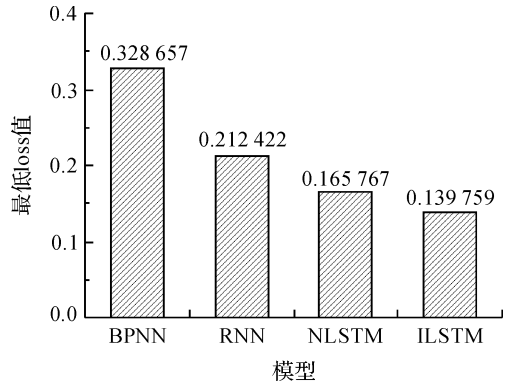


图 6 四种模型的最低 loss 值

表 1 四种模型最低 loss 值对应的迭代次数表

模型	BPNN	RNN	NLSTM	ILSTM
最低 loss 值对应的迭代次数	91	88	78	76

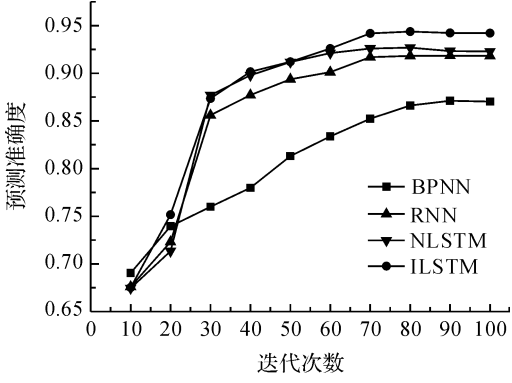


图 7 四种模型预测准确度随迭代次数变化

图 5 反映了四种模型的 loss 值随迭代次数的变化,其中 NLSTM 表示标准的 LSTM 神经网络模型,ILSTM 表示本文中改进的 LSTM 神经网络模型。图 6 反映了四种模型的最低 loss 值。表 1 表示模型在训练过程中,达到最低 loss 值所对应的迭代次数。图 7 反映了四种模型的预测准确度随迭代次数的变化。

结合图 5、图 6 和表 1 分析,BPNN 模型在训练过程中,其 loss 值曲线一直处于下降状态,并趋于平缓,并在第 91 次迭代后出现最小值 0.328657,之后以微小幅度增长。对于递归神经网络模型(RNN),其 loss 值在迭代次数为 88 时,达到最小值 0.212422。对于标准的 LSTM 模型,其 loss 值在训练开始后不断下降,最后趋于平缓,在第 78 次迭代后,loss 值达到最小值 0.165767。对于本文的 LSTM 模型,在第 76 次迭代之后,loss 值达到最小值 0.139759,明显低于其他三个模型最小的 loss 值。根据以上分析结果,再结合图 7,表明本文方法对智能家居设备状态的预测准确度要高于其他三种方法。

相对于递归神经网络模型来说,BP神经网络模型本身就存在对非线性特征学习不充分的先天不足,这一缺陷导致它无法学得多维特征之间的关系,并且随着迭代次数的增加,容易出现过拟合或者学习能力下降的情况。并且,BP神经网络依赖于初始状态,训练时针对不同的初始状态在同样的条件下可能会得出不同的结果。另外,BP神经网络没有记忆信息的能力,存在局部极小值的问题,这会导致模型无法得到充分的训练^[16]。递归神经网络模型引入了时间概念,其隐含层节点的输入分别由上一层节点的输出和上一时刻隐含层节点的输出组成,因此,它可以学得复杂的多维特征之间的关系以及特征在时序上的联系。

本文预测模型采用特殊结构的神经网络模块,相对于标准的LSTM网络模型,它是由上一时刻神经网络模块的输出单元和记忆单元的状态信息以及当前时刻的输入单元,共同决定当前时刻记忆单元状态信息的更新,使得学习更加充分,并且有效避免了在学习过程中出现的梯度消失问题。实验表明,在利用环境数据预测智能家居设备状态方面,本文的基于LSTM改进的递归神经网络模型要优于其

他三种模型。

2.3 机器学习系统实验结果与分析

将上文中改进的LSTM模型作为基准预测模型部署在机器学习系统,从保留数据集中随机选取2个特征维度,并将这两个特征维度对应的数值全部都置为0,以此来表示智能家居中新的用户行为。将处理过的保留数据集按照4:1的比例分为训练集和测试集,训练集模拟用户主动控制设备所采集的样本数据,测试集用来验证模型更新后的预测准确度,即证明智能家居系统对新的用户行为的适应性,预测准确度越高适应性越高。

按照智能家居机器学习系统的设计方法,以基准预测模型为基础构建出家庭A、家庭B、家庭C和家庭D的预测模型,将训练集数据拷贝为4份,分别标记为家庭A、家庭B、家庭C和家庭D的样本数据,然后随机输入智能家居机器学习系统,模拟机器学习系统根据4个家庭的样本数据分别对4个家庭的预测模型进行更新,直到4种类型的新样本数据分别被输入100次,最后在每次模型更新之后,计算新模型在测试集的预测准确度。实验结果如图8和图9所示。

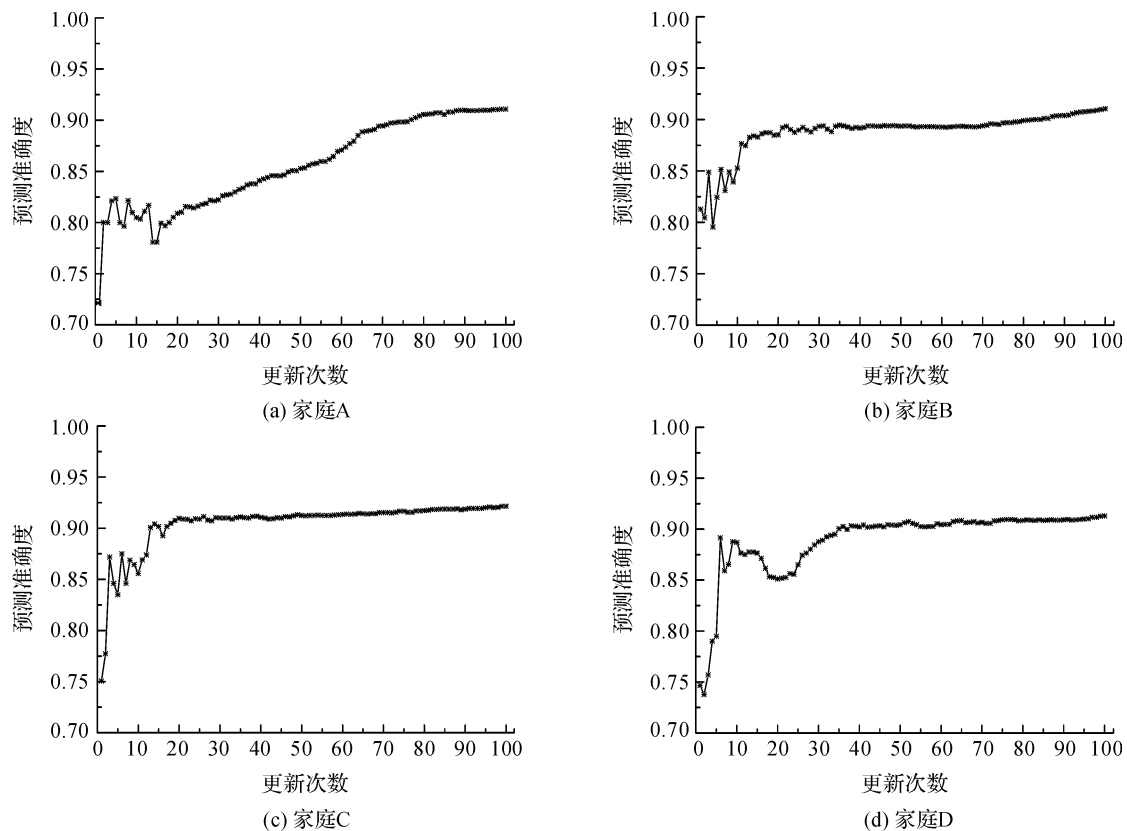


图8 四个家庭的预测模型更新

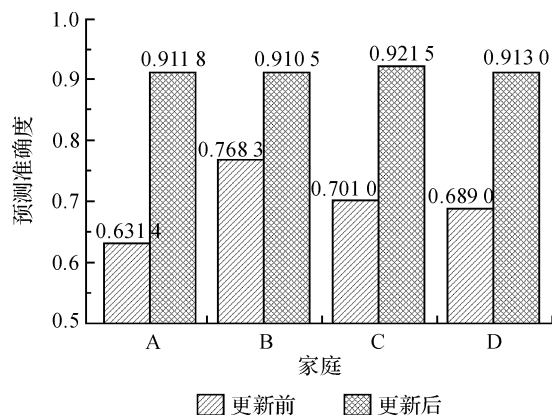


图9 四个家庭的预测模型更新前后预测准确度对比

图8反映了家庭预测模型的预测准确度随更新次数的变化。图9反映了家庭预测模型更新前后预测准确度对比。从图8和图9可以看出,智能家居机器学习系统根据用户主动操作设备产生的新样本数据更新对应家庭的预测模型,在新样本数据基础上对模型进行100次更新之后,模型对家庭内新用户行为的适应度大幅提升。实验结果表明,本文的智能家居机器学习系统能够适用多个家庭节点以及新的家庭行为。

3 结论

本文采用基于LSTM改进的递归神经网络作为智能家居机器学习系统的预测模型,预测模型通过环境数据预测设备状态,通过实验对比BP神经网络模型、一般的递归神经网络模型以及标准的LSTM神经网络模型,结果表明,本文智能家居机器学习系统在根据环境数据对设备状态的预测准确度方面要优于其他三种模型,该系统克服了BP神经网络对初始状态敏感和对非线性特征学习不充分的问题,避免了一般递归神经网络随着学习层次加深而出现的梯度消失问题,并且相对于标准的LSTM网络,更好地利用了LSTM神经网络模块的记忆单元,优化了记忆单元状态信息的更新机制。对于本文提出的基于LSTM改进的递归神经网络作为预测模型的智能家居机器学习系统,通过实验模拟多个家庭节点和新的用户行为,观察每个家庭的预测模型在更新之后的预测准确度,实验结果表明本文提出的智能家居机器学习系统可以适应多个家庭节点和新的家庭行为。

由于本文采用低维度输入特征对神经网络进行训练,无法暴露出神经网络模型对输入特征的敏感性,但是对其利用超高维的输入特征进行训练时,可能会出现损失函数值下降缓慢,甚至无法训练的问题。所以,

如何有效地对大规模的样本数据进行特征提取、特征选择和特征降维,是下一步研究的主要工作。

参考文献:

- [1] 中国产业信息网. 2017年中国智能家居市场规模分析预测[EB/OL]. (2017-02-24)[2017-08-25]. <http://www.chyxx.com/industry/201702/498008.html>.
- [2] 张伟. 基于机器学习的智能家居系统设计与实现[D]. 长春: 吉林大学, 2016: 6-29.
- [3] 毛博, 徐格, 金跃辉, 等. DeepHome: 一种基于深度学习的智能家居管控模型[J]. 计算机学报, 2017, 40(8): 2-12.
- [4] HUSSEIN A, ADDA M, ATIEH M, et al. Smart home design for disabled people based on neural networks[J]. Procedia Computer Science, 2014, 37: 117-126.
- [5] Schweizer D, Zehnder M, Wache H, et al. Using consumer behavior data to reduce energy consumption in smart homes [C]//2015 IEEE 14th International Conference on Machine Learning and Applications(ICMLA). IEEE, 2015: 1123-1129.
- [6] Zaouali K, Ammari M L, Bouallegua R, et al. Incoming data prediction in smart home environment with HMM-based machine learning[C]//Signal, Image, Video and Communications (ISIVC), International Symposium on. IEEE, 2016: 384-389.
- [7] Gariba D, Pipaliya B. Modelling human behaviour in smart home energy management systems via machine learning techniques[C]//Automatic Control Conference (CAC), 2016 International. IEEE, 2016: 53-58.
- [8] Singh D, Merdivan E, Psychoula I, et al. Human activity recognition using recurrent neural networks[C]//International Cross-Domain Conference for Machine Learning and Knowledge Extraction. Springer, Cham, 2017: 267-274.
- [9] Paul J R, Vladimirova T. Blind equalization with recurrent neural networks using natural gradient[C]//Communications, Control and Signal Processing, 2008. ISCCSP 2008. 3rd International Symposium on. IEEE, 2008: 178-183.
- [10] Chherawala Y, Roy P P, Cheriet M. Feature set evaluation for offline handwriting recognition systems: application to the recurrent neural network model[J]. IEEE transactions on cybernetics, 2016, 46(12): 2825-2836.
- [11] Graves A, Mohamed A, Hinton G. Speech recognition with deep recurrent neural networks[C]//Acoustics, Speech and Signal Processing (ICASSP), 2013 IEEE International Conference on. IEEE, 2013: 6645-6649.
- [12] 张亮, 黄曙光, 石昭祥, 等. 基于LSTM型RNN的

- CAPTCHA 识别方法[J]. 模式识别与人工智能, 2011, 24(1):40-47.
- [13] Gers F A, Schmidhuber J. Recurrent nets that time and count[C]//IEEE-Inns-Enns International Joint Conference on Neural Networks. IEEE, 2000, 3:189-194.
- [14] 朱江, 明月, 王森. 基于深度自编码网络的安全态势要素获取机制[J]. 计算机应用, 2017, 37(3):771-776.
- [15] 周志华. 机器学习[M]. 北京:清华大学出版社, 2016: 23-47.
- [16] 陈巧红, 孙超红, 余仕敏, 等. 基于递归神经网络的广告点击率预估研究[J]. 浙江理工大学学报:自然科学版, 2016, 35(6):880-885.

Research on LSTM-based prediction model of smart home machine learning system

BAO Xiaolan, CHANG Haohao, XU Hai, DONG Liangliang, ZHANG Na

(School of Information Science and Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the intelligence level of smart home system, a smart home machine learning system which takes the LSTM-based recurrent neural network model as the core is proposed. The system adopts the family unit as the forecasting node, and the improved LSTM network is used as the baseline forecasting model. The prediction model of the household node is based on the baseline forecasting model, and updates the family forecasting model by the new sample data. And the prediction model is called according to the environment data to predict the status of the device. Experimental results show that the system can adapt to multiple family nodes and new family behavior. Compared with the BP neural network, the general recurrent neural network and the standard LSTM network, the baseline forecasting model has higher prediction accuracy. It not only establishes a prediction model for each family node, but also can update the forecasting model based on the new sample data generated by the user when actively controlling the device, which helps to match the characteristics of different home users and realizes the intelligent control of smart home products.

Key words: smart home; machine learning system; prediction model; recurrent neural network; LSTM

(责任编辑: 康 锋)

含不饱和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中SO₂的吸附与分离行为的分子模拟研究

魏秋云¹,沈崇斌^{1,2},孔哲³,张丽¹

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 北京师范大学附属杭州中学, 杭州 310002;
3. 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 杭州 310018)

摘 要: MOFs(Metal organic frameworks)材料因具有较高的比表面积和孔隙率、可调的孔道以及良好的热稳定性和化学稳定性等优势,被认为是用于硫化物吸附与分离最有前途的新型多孔材料。采用分子模拟方法研究了含不饱和金属位点的 MOFs 材料对烟道气中 SO₂ 的吸附与分离行为,揭示影响吸附/分离性能的因素,研究结果表明:低压下,SO₂ 在 MOFs 材料中的吸附性能取决于 SO₂ 与 MOFs 材料之间的相互作用,MOFs 材料与 SO₂ 之间的相互作用越强,吸附性能越好;高压下,SO₂ 在 MOFs 材料中的吸附性能由材料的比表面积、孔体积决定。金属离子与有机配体构成的角度越大,烟道气中 SO₂ 与 M-DOBDCs 材料(金属离子 M^{II} (Co、Ni、Mg 等)和 2,5-二羧基-1,4-对苯二甲酸(2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate,DOBDC)配体配位形成的微孔材料)中的不饱和金属位点之间接触概率越大,M-DOBDCs 材料与烟道气中 SO₂ 之间的相互作用越强,其对烟道气中 SO₂ 的分离性能越佳。烟道气中 N₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中吸附量相当,不同金属离子对烟道气分离性能差异主要由 CO₂ 与 SO₂ 在不同 M-DOBDCs 中竞争效应不同所致。Zn-DOBDC 是可用于烟道气中 VSA 过程 SO₂ 分离的备选材料。

关键词: 金属有机骨架材料;烟道气;吸附/分离;分子模拟

中图分类号: O647.32

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0232-10

0 引言

随着经济快速发展,烟气中日益剧增的 SO₂ 排放量对环境产生了一系列危害(如形成酸雨、腐蚀建筑物等),此外 SO₂ 排放还对人类和动植物健康产生了极大的危害。因此有效的捕获及分离烟道气中 SO₂ 对改善人类生活质量具有重要意义。目前,烟气脱硫是工业上常用的脱硫方式之一,也是控制 SO₂ 排放最有效途径^[1]。按照脱硫方式和产物形态的不同,烟气脱硫主要分为湿法脱硫和干法脱硫两大类。湿法脱硫主要包括湿法吸收和湿法氧化,其中湿法吸收具有脱硫反应速度快、装置运行可靠性高等优点,在工业上应用广泛,但设备庞大,运营费用高且易造成二次污染;而湿法氧化脱硫效率高,但

反应缓慢。干法脱硫利用粉状或粒状吸收剂、固体吸附剂或催化剂对硫化物进行吸附,以达到脱硫目的。其作用主要依赖固体脱硫剂的孔隙度和渗透率等物理特性。干法脱硫主要采用固体吸附剂实现,常用的固体吸附剂有活性炭^[2]、沸石^[3]、Ca-吸附剂^[4-6]、金属氧化物^[7-9]等。干法脱硫主要包括活性炭法、氧化铁等在内的金属化合物法、分子筛法在内的非金属矿物吸收法^[10]、变压吸附(PSA)法、低温分离法和膜分离法等^[11]。与湿法脱硫相比,该方法因低能耗、操作简单、对设备的腐蚀程度低等优势得到了广泛应用,但是也有一些不足之处,主要包括脱硫效率较低、设备投资大以及吸附剂再生性差等。因此开发更多效率高、成本低、再生性好的固体吸附剂具有重要意义。

收稿日期: 2017-03-15 网络出版日期: 2017-06-21

作者简介: 魏秋云(1989-),女,河南周口人,硕士研究生,主要从事分子模拟方面的研究。

通信作者: 张丽, E-mail: yazi5@163.com

近年来,金属有机骨架材料(Metal organic frameworks, MOFs)作为一种新型多孔材料受到广泛关注。该材料是由金属离子或含氧金属团簇(通常称为次级构造单元)与有机配体通过配位键自组装形成的纳米晶体材料,具有周期性三维网状结构。MOFs材料因具有较高的比表面积和孔隙率、可调的孔道结构以及较高的热稳定性和化学稳定性等优点^[12],目前该类材料在气体吸附与分离^[13-20]、催化^[21-23]、传感^[24-26]、药物输送^[27-30]等方面体现出较好的应用前景。近年来MOFs材料被广泛应用于气体混合物进行吸附与分离领域,如CO₂的捕获^[31]、H₂的储存^[32]、CO₂/C₂H₂^[18]和H₂/CO₂^[20]的分离等。相比其他微孔材料,MOFs材料具有吸附量大、选择性好、稳定性好等优点,因此也被认为是最有前途的可用于硫化物吸附与分离的新型微孔材料。

金属离子与有机配体配位时可以形成饱和金属位点和不饱和金属位点,不饱和金属位点易于和溶剂分子及吸附质分子结合,降低MOFs材料的稳定性或影响吸附质分子在该类MOFs材料中的吸附与分离行为。其中最为典型的不饱和金属位点的MOFs材料为2,5-二羟基-1,4-对苯二甲酸配体(2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate, DOBDC)和金属离子M^{II}(Co、Ni、Mg等)配位形成的微孔材料,即M-DOBDCs系列材料。近年来许多研究表明,M-DOBDCs系列材料中的不饱和金属位点将影响H₂^[33]、CH₄^[34]以及CO₂^[35]等在其中的存储性能,且不饱和金属位点与气体分子之间的相互作用越强,该类材料对气体的捕获能力越强。

近年来,许多研究者致力于研究含不饱和金属位点的MOFs材料对硫化物吸附与分离的影响。例如,Britt等^[36]利用动态突破法测定了室温下6种MOFs材料对SO₂、Cl₂、NH₃等有害气体的捕获与分离性能。研究表明,SO₂在含Zn不饱和位点的MOF-74中动态吸附量(约3.1 mol/kg)最佳,SO₂在MOF-74中的吸附量相比于其在BPL型活性炭中增加了6倍;而SO₂在含Cu不饱和位点的MOF-199(也称Cu-BTC)中的吸附量与其在BPL型活性炭中的吸附量相近。此外,其他几种有害气体在含不饱和金属位点的MOFs材料中的吸附量也有所改善,尤其在MOF-199表现更为显著。该课题组还探讨了烟道气中SO₂在这6种MOFs材料对中的分离行为,研究表明,MOF-74对烟道气中SO₂具有最优的分离效果,其次为MOF-199,即MOFs材料含有的不饱和金属位点有利于提高

SO₂的选择性。这是由于不饱和金属位点可以充当路易斯酸位点,有效增强其与SO₂之间的相互作用,从而导致SO₂在其中的吸附量较大,进而提高了该材料对SO₂的分离性能。Glover等^[37]利用动态突破实验探讨了SO₂、NH₃等有害气体在含不饱和金属位点的M-MOF-74(M=Zn、Co、Ni以及Mg)系列材料中的吸附/分离行为,研究发现,SO₂在M-MOF-74(M=Zn、Co、Ni以及Mg)系列材料中饱和吸附量从大到小依次为:Mg-MOF-74、Co-MOF-74、Zn-MOF-74、Ni-MOF-74,其中在Mg-MOF-74中的最大动态吸附量为1.60 mol/kg。此外,该课题组还利用动态突破曲线探讨室温下SO₂/N₂混合气在M-MOF-74系列材料中的分离性能,研究结果表明,Mg-MOF-74对混合气体中SO₂具有较好的分离效果。由此可见,MOFs材料中不饱和金属位点有利于提高该材料对硫化物的吸附与分离性能。

近年来,随着计算机技术的迅速发展,分子模拟方法广泛用于研究MOFs材料对气体的吸附与分离。例如,Sun等^[38]和Peng等^[39]采用分子模拟方法研究了MOFs和沸石材料对烟道气中SO₂和NO_x的分离性能,研究结果表明:SO₂在含不饱和金属位点的Mg-MOF-74中的工作容量最大,Mg-MOF-74对烟道气中SO₂具有较优的分离效果。最近,Yu等^[40]则进一步采用巨正则蒙特卡罗模拟(Grand canonical Monte Carlo, GCMC)方法评估了烟道气中的SO₂对Cu-BTC捕获CO₂的影响,研究结果发现:高压下烟道气中的SO₂会减小Cu-BTC对CO₂/N₂的选择性,这是由于SO₂与Cu-BTC之间的相互作用更大所致。

综上所述,目前主要通过测定吸附等温线及动态突破实验评估MOFs材料对硫化物的吸附分离性能,对于MOFs材料用于SO₂的吸附与分离的研究仍不够深入,难以从分子尺度上获得微观性质及相互作用机制,例如MOFs材料与硫化物之间的相互作用、硫化物在MOFs材料中吸附位点等问题目前并不清晰。近年发展起来的分子模拟技术可以有效评估MOFs材料对硫化物的吸附与分离性能,还能进一步揭示MOFs材料与吸附质分子之间的相互作用等微观信息,获得MOFs材料的结构与吸附分离性能之间的构效关系。因此本文采用分子模拟来探讨含有不饱和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中SO₂的吸附与分离行为,揭示金属离子对烟道气中SO₂吸附/分离性能的影响,为MOFs材料设计提供理论指导。

1 模型与模拟过程

1.1 MOFs 材料模型及结构性性质

1.1.1 MOFs 材料模型

选择不同金属离子的 M-DOBDCs (M=Zn、Co、Ni 以及 Mg) 系列材料为吸附剂, 探讨金属离子对 SO_2 吸附分离性能的影响。其中, Zn-DOBDC 是最早报道的含有不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料, M-DOBDCs 系列材料由有机配体 2,5-二羟基-1,4-对苯二甲酸与二价金属离子 M^{II} (Mg, Co, Ni 以及 Zn) 自组装而成, 该类材料具有一维六边形的孔道结构。上述 MOFs 材料的晶体结构从英国剑桥数据库 (Cambridge crystallographic data centre, CCDC) 获得, 除去溶剂分子等多余信息, 依据晶体结构数据构建 MOFs 结构, 并利用分子力学方法对该 MOFs 材料的结构进行优化, 具体优化过程为: 优化前先固定 MOFs 材料晶体结构所有原子的位置, 然后以 MOFs 材料的晶胞参数和原子位置为变量, 采用综合法 (Smart minimizer) 进行能量最小化计算, 从而得到较稳定的晶体结构。

1.1.2 MOFs 材料的结构性性质

吸附质在 MOFs 材料中的吸附行为与 MOFs 材料的结构性性质 (孔隙率、比表面积、孔径分布) 密切相关, 本文所探讨 M-DOBDCs 系列 MOFs 材料的结构性性质 (孔隙率、比表面积、孔径分布) 见表 1, 从表中可以看出 Mg-DOBDC 的比表面积最大, 达 $1718 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

表 1 MOFs 材料的结构性性质

MOFs 材料	孔隙率/%	比表面积 /($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
Mg-DOBDC	0.69	1718	1.04
Co-DOBDC	0.70	1158	1.03
Ni-DOBDC	0.68	1112	1.01
Zn-DOBDC	0.70	988.0	0.98

1.2 势能模型与力场参数

吸附质分子与吸附剂以及吸附质分子之间的相互作用能是通过描述范德华非键作用的 Lennard-Jones (LJ) 相互作用势能与静电作用的库仑力势能加和获得的, 具体的数学表达式如式 (1) 所示:

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1)$$

其中: r_{ij} 代表原子 i 和原子 j 之间的距离, ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 分别代表原子的 LJ 势能参数, q_i 和 q_j 分别为原子 i 和原子 j 所带的电荷; ϵ_0 为有效介电常数。不同原子

之间的 LJ 势能参数采用 Lorentz-Berthelot (LB) 混合规则计算^[41]。

MOFs 材料中骨架原子的 LJ 作用参数来自 DREIDING^[42] 力场, 但是对于 DREIDING 力场缺失的原子, 如 Co、Mg、Ni 原子, 其作用参数来自 UFF^[43] 力场。MOFs 材料各骨架原子的 LJ 作用参数及所属力场见表 2。MOFs 材料中骨架各类型的原子的电荷基于仲崇立课题组^[44] 发展的基于原子连接性贡献法 (Connectivity-based atom contribution, CBAC) 获得, M-DOBDCs 材料相同原子所处的环境不同, 电荷不同, 本文对 M-DOBDCs 材料中不同原子类型进行分类并编号, 结果如图 1 所示, M-DOBDCs 骨架结构中不同类型原子的电荷见表 3。对于吸附质分子 N_2 和 CO_2 分子, 其电荷和 LJ 相互作用势能参数均来自 TraPPE 力场, 该力场对于气-液共存体系有很好的适用性^[45], 对于 SO_2 而言, 本文采用 Okolic 等^[46] 发现的三位点的 LJ 模型来描述。在模拟过程中, SO_2 、 N_2 和 CO_2 采用三位点 LJ 位点势能模型, 其 LJ 相互作用势能参数和原子电荷见表 4。

表 2 M-DOBDCs 材料中骨架原子的 LJ 作用参数及所属力场

原子类型	$\epsilon/k_B/K$	σ/nm	力场类型
C	47.90	0.347	DREIDING
H	7.64	0.285	DREIDING
O	48.20	0.303	DREIDING
Zn	27.70	0.404	DREIDING
Co	7.05	0.256	UFF
Mg	55.90	0.269	UFF
Ni	7.55	0.253	UFF

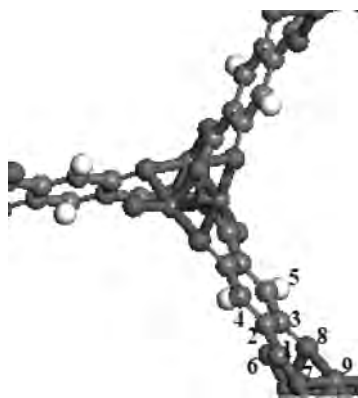


图 1 M-DOBDCs 材料中不同类型原子的示意图

注: 数字 1—4 表示 C 原子, 5 表示 H 原子, 6—8 表示 O 原子, 9 表示金属原子 (M)。

表 3 M-DOBDCs 材料中不同类型原子的电荷

MOFs 材料	原子编号								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg-DOBDC	0.800 (C)	-0.260 (C)	0.490 (C)	-0.280 (C)	0.200 (H)	-0.710 (O)	-0.910 (O)	-0.780 (O)	1.46 (Mg)
Co-DOBDC	0.830 (C)	-0.290 (C)	0.320 (C)	-0.110 (C)	0.180 (H)	-0.680 (O)	-0.650 (O)	-0.730 (O)	1.14 (Co)
Ni-DOBDC	0.710 (C)	-0.240 (C)	0.360 (C)	-0.200 (C)	0.170 (H)	-0.680 (O)	-0.620 (O)	-0.680 (O)	1.10 (Ni)
Zn-DOBDC	0.770 (C)	-0.290 (C)	0.330 (C)	-0.150 (C)	0.170 (H)	-0.660 (O)	-0.670 (O)	-0.700 (O)	1.21 (Zn)

表 4 SO₂、N₂ 和 CO₂ LJ 相互作用
势能参数和原子电荷

组分	位点	$\epsilon/k_B/K$	σ/nm	q/e
SO ₂	S	146.0	0.362	0.471
	O	57.4	0.301	-0.235
N ₂	N	36.0	0.331	-0.482
	com	—	—	0.964
CO ₂	C	27.0	0.280	0.700
	O	79.0	0.305	-0.350

1.3 模拟细节

本文采用巨正则蒙特卡罗模拟方法来研究含不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料对 SO₂ 的吸附与分离行为,混合物中 $M_{SO_2} : M_{N_2} : M_{CO_2}$ 设定为 0.002 : 0.848 : 0.150,与工业中烟道气一致。模拟过程中,温度设置为 313 K。烟道气中 SO₂ 的分离过程采用真空变压吸附(Vacuum pressure swing adsorption,VSA),在 VSA 过程中吸附压力为 1.0 bar,脱附压力为 0.1 bar。LJ 相互作用的截断半径为 1.28 nm,模拟盒子的边长大于截断半径的 2 倍。对于每一个状态点,GCMC 模拟的步长设定为 1×10^5 步获得平衡,再运行 1×10^5 步进行结果统计。模拟过程中,为了评估含有不同金属离子的 M-DOBDCs 系列 MOF 材料对烟道气中 SO₂ 的分离性能,计算了该微孔材料对混合气中 SO₂ 的相对选择性系数,该系数定义如下:

$$S_{a/b} = \frac{x_a/x_b}{y_a/y_b} \quad (2)$$

式中: x_a 和 y_a 分别为物质 a 在吸附相和本体相中的摩尔分数。工作容量(Working capacity,W)是评估分离性能的另一个重要参数,为了评估不饱和金属位点的 M-DOBDCs 系列材料对烟道气中 SO₂ 的分离性能,计算了 VSA 过程中该微孔材料的 SO₂ 工作容量(W_{SO_2}),用数学表达式表示:

$$W_{SO_2} = N_{SO_2}^{ads} - N_{SO_2}^{des} \quad (3)$$

式中: $N_{SO_2}^{ads}$ 和 $N_{SO_2}^{des}$ 分别为吸附压力和脱附压力下

混合气中 SO₂ 在 DOBDCs 系列材料中的吸附量,单位为 mol/kg。

吸附热可以反映吸附质和吸附剂及吸附质与吸附质之间的相互作用的强弱,在模拟过程中统计了吸附热(Q_{st}),吸附热的数学统计式如式(4)所示:

$$Q_{st} = RT - \frac{\langle VN \rangle - \langle V \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (4)$$

式中: V 表示体系的总势能, N 表示蒙特卡罗模拟的分子数,尖括号表示求系综平均。

2 结果与讨论

2.1 金属离子对 SO₂ 吸附性能的影响

为揭示金属离子对 SO₂ 吸附性能的影响,模拟了 313 K 时 SO₂ 分子在 M-DOBDCs (M = Zn、Co、Ni 以及 Mg) 材料中的吸附等温线,结果如图 2 所示。从图 2 中可发现,吸附等温线变化趋势一致,SO₂ 在 M-DOBDCs 中的吸附量随着压力的增加,首先迅速增加,然后逐步达到平衡。当压力小于 0.1 bar 时,SO₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 系列材料中的吸附顺序从大到小依次为 Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC,这可能是因为低压下 Zn-DOBDC 与 SO₂ 之间的相互作用较大的缘故。

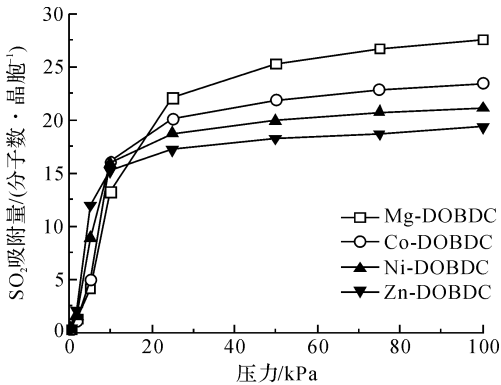


图 2 313 K 时 SO₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 系列材料中的吸附等温线

吸附热大小可以反映吸附质与吸附剂间相互作用的强弱,为了揭示吸附质与吸附剂间相互作用,统计了 313 K 及低压下 SO_2 在 DOBDCs 系列材料中的吸附热,并与该状态下的吸附量进行关联,结果如图 3 所示。从图 3 中可发现,在较低压力时 SO_2 在 M-DOBDCs 系列材料中的吸附量随着其在该材料中的吸附热的增加呈线性增大的趋势,吸附热大小顺序为: Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC,并且 SO_2 在 Zn-DOBDC 中的吸附热高达 40 kJ/mol,这是因为 Zn^{II} 与 DOBDC 配体中的 1,4-对苯二甲酸根离子配位时形成的“夹角”较大(Zn^{II} 、 Ni^{II} 、 Co^{II} 、 Mg^{II} 与上述羧酸根离子配位时形成的“夹角”分别为 153.5° 、 133.2° 、 126.4° 和 91.7°),从而更有利于 V 型分子 SO_2 接近 Zn 不饱和位点。该吸附热变化趋势与图 2 所示吸附量变化趋势相一致,即 SO_2 分子与 MOFs 材料之间的相互作用越大,吸附热越大,其在 MOFs 材料中的吸附量越大。

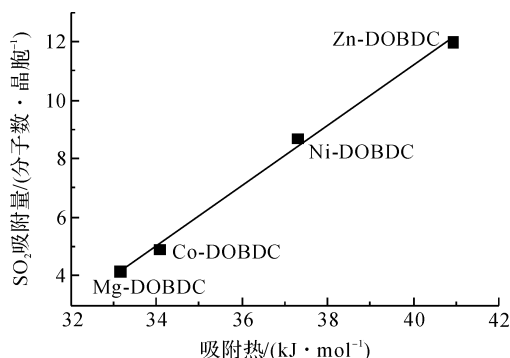
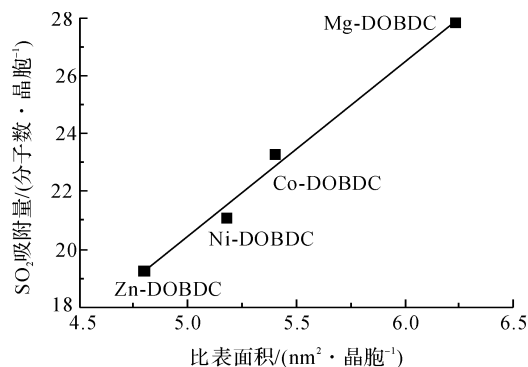


图 3 313 K 及 0.05 bar 时 SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热与吸附量之间的关系曲线

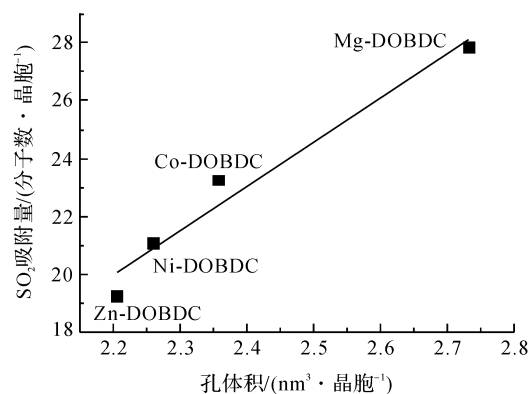
高压下 SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量接近饱和,饱和和吸附量的差异主要与 MOFs 材料的结构性质(比表面积和孔体积)有关。313 K 及 1.0 bar 时 SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量与该类材料结构性质(比表面积和孔体积)之间的关系如图 4 所示。从图 4 不难发现, SO_2 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量随着该类材料的比表面积及孔体积呈线性增加,即 M-DOBDCs 材料的比表面积越大、孔体积越高, SO_2 在其中的吸附性能越好。

2.2 金属离子对烟道气中 SO_2 分离性能的影响

MOFs 材料除应具备较优的吸附性能外,还需具备较好的分离性能。为评估 M-DOBDCs 系列材料对烟道气中 SO_2 分离性能,揭示金属离子对分离性能的影响,本文计算了 313 K 及 0.1 bar 时上述含不同金属离子的 MOFs 材料对烟道气中 SO_2 的相对选择性系数,结果如图 5 所示。由图 5 可以发



(a) M-DOBDCs 材料的比表面积与 SO_2 吸附量的关系曲线



(b) M-DOBDCs 材料的体积与 SO_2 吸附量的关系曲线

图 4 313 K 及 1.0 bar 时不同金属离子的 M-DOBDCs 材料的结构性质与 SO_2 吸附量的关系曲线

现, M-DOBDCs 系列材料对 SO_2 的吸附选择性从大到小依次为: Zn-DOBDC、Ni-DOBDC、Co-DOBDC、Mg-DOBDC, 其中 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO_2 的分离性能最优, 相对选择性系数约为 39.3。 SO_2 在 M-DOBDCs 中的吸附行为受烟道气中 CO_2 及 N_2 组分的影响, 进而影响 M-DOBDCs 材料对 SO_2 选择性。 M-DOBDCs 系列材料对 SO_2 分离性能的差异主要是由于烟道气中 N_2 、 CO_2 与 SO_2 存在竞争所致, N_2 和 CO_2 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中吸附行为不同。

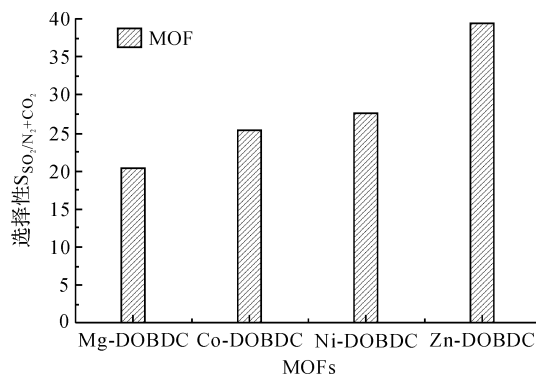


图 5 313 K 及 0.1 bar 下, 不同金属离子的 M-DOBDCs 材料对烟道气中 SO_2 选择性

($M_{\text{SO}_2} : M_{\text{N}_2} : M_{\text{CO}_2} = 0.002 : 0.848 : 0.150$)

为解释不同金属离子对烟道气中 SO₂ 分离性能的影响,本文中进一步统计了烟道气中 SO₂、N₂ 和 CO₂ 各组分在 M-DOBDCs 材料中的吸附量,结果如图 6 所示。研究表明 N₂ 在 M-DOBDCs 材料中的吸附量相当且较低,这是因为 N₂ 分子为非极性分子,不能有效的与不饱和金属位点结合,导致低压下 N₂ 分子在 M-DOBDCs 材料中吸附量较低。而 CO₂ 在 M-DOBDCs 中的吸附量则存在较大差异,例如 CO₂ 在 Zn-DOBDC 中的吸附量最小,在 Mg-DOBDC 吸附量最大,即在 Zn-DOBDC 体系中 CO₂ 与 SO₂ 之间的竞争最小。此外由于烟道气中的 N₂ 分子在 M-DOBDCs 中吸附量较低且数值相当,其对烟道气中 SO₂ 吸附影响不大,而 SO₂ 在 Zn-DOBDC 体系中的吸附量较大,且对其它气体吸附量不高,有效的提高了其对 SO₂ 分离效果。结合表 5 中 0.1 bar 时烟道气各组分(SO₂、N₂ 和 CO₂) 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热可知, N₂ 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热较低(约为 11.5~18.6 kJ/mol),CO₂ 在 Zn-DOBDC 材料中的吸附热(24.5 kJ/mol)小于 CO₂ 在其他 M-DOBDCs 材料中的吸附热,而 SO₂ 在 Zn-DOBDC 中的吸附热(46.7 kJ/mol)最大,即 SO₂ 与 Zn-DOBDC 之间较大的相互作用,增加了其对 SO₂ 的捕获,有效提高了 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO₂ 的分离选择性。该结果从相互作用角度也进一步证明在 Zn-DOBDC 体系中 CO₂ 与 SO₂ 之间的竞争最小。

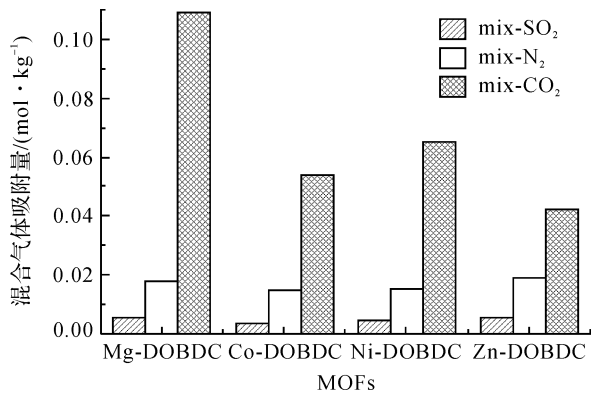


图 6 313 K 及 0.1 bar 下,烟道气中 SO₂、N₂ 和 CO₂ 在不同金属离子的 M-DOBDCs 材料中的吸附量 (M_{SO₂} : M_{N₂} : M_{CO₂} = 0.002 : 0.848 : 0.150)

为揭示 SO₂、N₂ 和 CO₂ 混合气在 M-DOBDCs 材料的吸附机制,以 Zn-DOBDC 为例,在模拟过程中统计了 SO₂、N₂ 和 CO₂ 混合气在该材料中的密度分布,结果如图 7 所示,SO₂、N₂ 和 CO₂ 主要吸附

在不饱和金属位点周围,可见 CO₂、N₂ 及 SO₂ 在吸附位点处存在竞争,但是 CO₂ 的四极矩较大,其与 Zn-DOBDC 之间的相互作用较大,所以 Zn-DOBDC 中烟道气中存在的 CO₂ 对 SO₂ 分离起主要影响。对比图 7(a)和图 7(c),不难发现 SO₂ 与 CO₂ 在 Zn-DOBDC 中吸附构象有所不同,从而造成了其密度分布图的差异。其中由于 SO₂ 分子构型为 V 形分子,Zn-DOBDC 材料中金属离子与其配位的羧酸根离子形成的“夹角”约为 153.5°,SO₂ 分子能够以多种构象靠近不饱和金属原子,增加了 SO₂ 与不饱和金属离子接触概率,因此 SO₂ 分子在 Zn-DOBDC 材料中的密度分布图为环绕状(图 7(a))。而 CO₂ 为直线型分子,在吸附过程中为保证吸附质和吸附剂分子之间具有较大的相互作用,只能以一端“进攻”形式靠近不饱和金属位点(图 7(d)),因此 CO₂ 分子在 Zn-DOBDC 材料中吸附位点较为集中(图 7(c))。随着 M-DOBDCs 材料中金属离子的改变,金属离子与羧酸根离子形成的“夹角”逐渐变小,SO₂ 越来越难靠近吸附位点,而 CO₂ 分子与金属离子接触概率则不会因为该 MOF 材料中金属离子和有机配体之间的夹角改变而改变,反而会因为夹角的逐渐变小,CO₂ 能够与有机配体周围更多的原子接触,相互作用增强(例如 CO₂ 分子与 Mg-DOBDC 之间相互作用较强,表 5)。

表 5 0.1 bar 时烟道气中 SO₂、N₂ 和 CO₂ 在 M-DOBDCs 材料中的吸附热

MOFs 材料	Q _{st} /(kJ·mol ⁻¹)		
	SO ₂	N ₂	CO ₂
Mg-DOBDC	36.9	11.5	28.7
Co-DOBDC	42.7	13.2	26.8
Ni-DOBDC	43.7	13.4	27.4
Zn-DOBDC	46.7	18.6	24.5

在实际应用中,材料除了应具有较好的吸附性能和优良的选择性之外,还需要具有良好的再生性能和较大的处理量。工作容量是反映材料处理量大小及可再生性能优劣的参数,为此文中计算了不同 M-DOBDCs 材料的 SO₂ 工作容量,结果如图 8 所示,可以看出 VSA 过程中, Mg-DOBDC、Zn-DOBDC 具有较高的 SO₂ 工作容量,结合图 4 可知 Zn-DOBDC 对烟道气中 SO₂ 的选择性最大,可见 Zn-DOBDC 适用于 VSA 过程中烟道气中 SO₂ 的分离。



图7 313 K及0.1 bar时烟道气中 SO_2 、 N_2 和 CO_2 在Zn-DOBDC材料中的密度分布以及 SO_2 和 CO_2 在Zn-DOBDC中的瞬时吸附构型

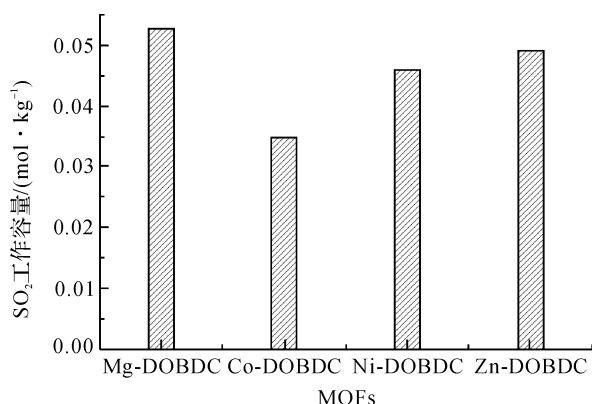


图8 313 K时VSA过程中不同金属离子的M-DOBDCs材料的 SO_2 工作容量

3 结论

本文采用GCMC模拟探讨了含不饱和金属位点的M-DOBDCs材料对 SO_2 的捕获性能,研究结果表明,低压下, SO_2 在M-DOBDCs材料中的吸附性能主要受吸附质和吸附剂之间的相互作用影响, SO_2 与MOFs材料之间的相互作用越大, SO_2 在其中的吸附性能越好;高压下, SO_2 的吸附性能与M-DOBDCs材料的比表面积、孔体积等结构因素密切相关,比表面积、孔体积越大, SO_2 在其中的吸附性能越好。此外,论文进一步揭示了不同金属离子的M-DOBDCs材料对烟道气中 SO_2 的分离性能,研究结果表明,烟道气中 N_2 在不同金属离子的M-DOBDCs材料中吸附量相当且较低,不同金属离子对烟道气分离性能差异主要由 CO_2 与 SO_2 在不同M-DOBDCs中竞争效应不同所致。M-DOBDCs材

料对烟道气中 SO_2 分离性能和MOFs材料与吸附质之间的相互作用有关。金属离子和有机配体中的羧酸根离子配位时所形成的夹角越大, SO_2 与M-DOBDCs中的不饱和金属位点之间接触概率越大,相互作用越强,而对于 CO_2 分子,角度越小则越利于 CO_2 分子靠近不饱和金属离子,最终导致该材料对烟道气中 SO_2 的分离性能越好。对于M-DOBDCs材料,综合考虑其对 SO_2 的吸附量和相对选择系数及工作容量,可知Zn-DOBDC是可用于烟道气中VSA过程 SO_2 分离的备选材料。

参考文献:

- [1] 薛菲,石劲松. 烟气脱硫技术现状与发展建议[J]. 江苏化工,2001,29(2):32-35.
- [2] Davini P. SO_2 and NO_x adsorption properties of activated carbons obtained from a pitch containing iron derivatives[J]. Carbon,2001,39(14):2173-2179.
- [3] Deng H, Yi H, Tang X, et al. Adsorption equilibrium for sulfur dioxide, nitric oxide, carbon dioxide, nitrogen on 13X and 5A zeolites[J]. Chemical Engineering Journal, 2012,188:77-85.
- [4] Ridha F N, Manovic V, Macchi A, et al. The effect of SO_2 on CO_2 capture by CaO-based pellets prepared with a kaolin derived $\text{Al}(\text{OH})_3$ binder[J]. Applied Energy, 2012,92:415-420.
- [5] Lu H, Smirniotis P G. Calcium oxide doped sorbents for CO_2 uptake in the presence of SO_2 at high temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry

- Research, 2009, 48(11): 5454-5459.
- [6] Sun P, Grace J R, Lim C J, et al. Removal of CO₂ by calcium-based sorbents in the presence of SO₂ [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 163-170.
- [7] Peterson G W, Karwacki C J, Feaver W B, et al. Zirconium hydroxide as a reactive substrate for the removal of sulfur dioxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1694-1698.
- [8] Seredych M, Bandosz T J. Effects of surface features on adsorption of SO₂ on graphite oxide/Zr(OH)₄ composites [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(34): 14552-14560.
- [9] Seredych M, Mabayoje O, Bandosz T J. Involvement of water and visible light in the enhancement in SO₂ adsorption at ambient conditions on the surface of zinc (hydr) oxide/graphite oxide composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 442-453.
- [10] 舒欣, 李春光, 任家君, 等. 国内天然气干法脱硫剂的比较研究 [J]. *广东化工*, 2010(1): 89-90.
- [11] 田正山. 新型湿法脱硫催化剂的开发与性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
- [12] Ou H C, Long J R, Yaghi O M. Introduction to metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [13] Gygi D, Bloch E D, Mason J A, et al. Hydrogen storage in the expanded pore metal-organic frameworks M₂(dobpdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(4): 1128-1138.
- [14] Savage M, Da Silva I, Johnson M, et al. Observation of binding and rotation of methane and hydrogen within a functional metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(29): 9119-9127.
- [15] Vieira Soares C, Damasceno Borges D, Wiersum A, et al. Adsorption of small molecules in the porous zirconium-based metal organic framework MIL-140A (Zr): a joint computational-experimental approach [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(13): 7192-7200.
- [16] Zhai Q G, Bu X, Mao C, et al. Systematic and dramatic tuning on gas sorption performance in heterometallic metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(8): 2524-2527.
- [17] Chen Y P, Liu Y, Liu D, et al. Direct measurement of adsorbed gas redistribution in metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2919-2930.
- [18] Foo M L, Matsuda R, Hijikata Y, et al. An adsorbate discriminatory gate effect in a flexible porous coordination polymer for selective adsorption of CO₂ over C₂H₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(9): 3022-3030.
- [19] Luo F, Yan C, Dang L, et al. UTSA-74: A MOF-74 isomer with two accessible binding sites per metal center for highly selective gas separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(17): 5678-5684.
- [20] Fu J, Das S, Xing G, et al. Fabrication of COF-MOF composite membranes and their highly selective separation of H₂/CO₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(24): 7673-7680.
- [21] Li B, Liu J, Nie Z, et al. Metal-organic frameworks as highly active electrocatalysts for high-energy density, aqueous zinc-polyiodide redox flow batteries [J]. *Nano Letters*, 2016, 16(7): 4335-4340.
- [22] Kim D, Whang D R, Park S Y. Self-healing of molecular catalyst and photosensitizer on metal-organic framework: robust molecular system for photocatalytic H₂ evolution from water [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(28): 8698-8701.
- [23] Li P Z, Wang X J, Liu J, et al. A Triazole-containing metal-organic framework as a highly effective and substrate size-dependent catalyst for CO₂ conversion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(7): 2142-2145.
- [24] He H, Song Y, Sun F, et al. Sorption properties and nitroaromatic explosives sensing based on two isostructural metal-organic frameworks [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(4): 2033-2038.
- [25] Shustova N B, Cozzolino A F, Reineke S, et al. Selective turn-on ammonia sensing enabled by high-temperature fluorescence in metal-organic frameworks with open metal sites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(36): 13326-13329.
- [26] Wang Y, Wang L, Chen H, et al. Fabrication of highly sensitive and stable hydroxylamine electrochemical sensor based on gold nanoparticles and metal-metalloporphyrin framework modified electrode [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 18173-18181.

- [27] Levine D J, Runcevski T, Kapelewski M T, et al. Olsalazine-based metal-organic frameworks as biocompatible platforms for H₂ adsorption and drug delivery[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(32):10143-10150.
- [28] Chowdhuri A R, Singh T, Ghosh S K, et al. Carbon dots embedded magnetic nanoparticles @ chitosan @ metal organic framework as a nanoprobe for pH sensitive targeted anticancer drug delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(26):16573-16583.
- [29] Yang Y, Hu Q, Zhang Q, et al. A large capacity cationic metal-organic framework nanocarrier for physiological pH responsive drug delivery[J]. *Molecular Pharmaceutics*, 2016, 13(8):2782-2786.
- [30] Bloch E D, Queen W L, Chavan S, et al. Gradual release of strongly bound nitric oxide from Fe₂(NO)₂(dobdc) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(10):3466-3469.
- [31] Sumida K, Rogow D L, Mason J A, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):724-781.
- [32] Suh M P, Park H J, Prasad T K, et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 112(2):782-835.
- [33] Zhou W, Wu H, Yildirim T. Enhanced H₂ adsorption in isostructural metal-organic frameworks with open metal sites: strong dependence of the binding strength on metal ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(46):15268-15269.
- [34] Wu H, Zhou W, Yildirim T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M₂(dhtp): the important role of open metal sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13):4995-5000.
- [35] Caskey S R, Wong-Foy A G, Matzger A J. Dramatic tuning of carbon dioxide uptake via metal substitution in a coordination polymer with cylindrical pores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(33):10870-10871.
- [36] Britt D, Tranchemontagne D, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(33):11623-11627.
- [37] Glover T G, Peterson G W, Schindler B J, et al. MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(2):163-170.
- [38] Sun W, Lin L C, Peng X, et al. Computational screening of porous metal-organic frameworks and zeolites for the removal of SO₂ and NO_x from flue gases [J]. *AIChE Journal*, 2014, 60(6):2314-2323.
- [39] Peng X, Cao D. Computational screening of porous carbons, zeolites, and metal organic frameworks for desulfurization and decarburization of biogas, natural gas, and flue gas [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(8):2928-2942.
- [40] Yu J, Ma Y, Balbuena P B. Evaluation of the impact of H₂O, O₂, and SO₂ on postcombustion CO₂ capture in metal-organic frameworks [J]. *Langmuir*, 2012, 28(21):8064-8071.
- [41] Yazaydin A O, Snurr R Q, Park T H, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(51):18198-18199.
- [42] Mayo S L, Olafson B D, Goddard W A. DREIDING: a generic force field for molecular simulations [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94(26):8897-8909.
- [43] Rappé A K, Casewit C J, Colwell K S, et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1992, 114(25):10024-10035.
- [44] Xu Q, Zhong C. A general approach for estimating framework charges in metal-organic frameworks [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(11):5035-5042.
- [45] Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen[J]. *AIChE Journal*, 2001, 47(7):1676-1682.
- [46] Okolic F, Guissani Y, Guillot B. Molecular dynamics simulations of thermodynamic and structural properties of liquid SO₂ [J]. *Molecular Physics*, 1985, 56:239-253.

Molecular simulation study on adsorption and separation of SO₂ in flue gas by metal organic frameworks with unsaturated metal sites

WEI Qiuyun¹, SHEN Chongbin^{1,2}, KONG Zhe³, ZHANG Li¹

(1. School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Hangzhou Middle School Affiliated to Beijing Normal University, Hangzhou 310002, China;

3. College of Materials & Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Metal Organic Frameworks (MOFs) is considered as the most promising material for absorbing and separating sulfide compounds for its advantages of high specific surface area and porosity, adjustable pore size, and good thermodynamics and chemical stability. In this paper, molecular simulation method was employed to study the adsorption and separation of SO₂ by MOFs with unsaturated metal sites, to reveal the factors influencing the adsorption/separation properties. The research results suggest that, in case of low pressure, the SO₂ absorption property of MOFs depends on the interaction between SO₂ and MOFs, and great interaction between SO₂ and MOFs means high absorption property; in case of high pressure, the SO₂ adsorption property of MOFs is decided by specific surface area and pore volume. The larger the angle between metal ion and organic ligands is, the larger the probability that the SO₂ in flue gas contacts the unsaturated metal sites of M-DOBDCs (M-DOBDCs refer to cellular materials formed by metal ions of M^{II} (Co, Ni, Mg, etc.) and 2,5-dioxido-1,4-benzenedicarboxylate (DOBDC) by means of ligand coordination) is, the greater the interaction between M-DOBDCs and SO₂ in flue gas is, and the better M-DOBDC performs in separating SO₂ in flue gas. The M-DOBDCs containing different metal ions are of similar property of absorbing N₂ in flue gas, and the difference of M-DOBDCs containing different metal ions in the property of separating flue gas is mainly caused by the difference between CO₂ and SO₂ in competitive effect in M-DOBDCs. Zn-DOBDC is a good candidate for separating SO₂ from flue gas in VSA process.

Key words: metal organic frameworks; flue gas; adsorption/separation; molecular simulation

(责任编辑:唐志荣)

兼具荷电和亲水的 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的制备及其抗蛋白质污染性能研究

石星星,陈锋涛,陈小兵,朱锦桃

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要:以对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸(MABSA)为亲水单体,碱化处理的聚偏氟乙烯(PVDF)为疏水性骨架,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用自由聚合法制备了两亲性共聚物 PVDF-g-PMABSA。将 PVDF-g-PMABSA 作为添加剂,采用共混改性技术,通过非溶剂致相转化法(NIPS)制备了 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜。红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(^1H NMR)分析结果表明,PMABS 成功接枝到 PVDF 主链上。利用 X 光电子能谱(XPS)、表面接触角(CA)、Zeta 电位仪、扫描电镜(SEM)等测定技术对复合膜表面结构和性质进行表征。同时研究了复合膜对牛血清蛋白(BSA)溶液的分离效率和抗污染能力。实验结果表明:当聚合物 PVDF-g-PMABSA 添加量为 3.5% 时,复合膜相对原膜,其纯水通量由原膜的 63.37 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$)增加到 136.65 L/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$),通量恢复率由原膜的 34.37% 增加到 85.54%。

关键词: 对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸;PVDF 膜;抗污染改性;两亲性共聚物

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 03-0242-09

0 引言

聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride, PVDF)是一种半结晶性聚合物,其物理化学性质优良,在膜分离应用中,其作为一种优异膜材料受到人们广泛关注^[1],但 PVDF 膜材料本身的疏水性,导致在膜分离过程容易产生吸附污染,将膜孔堵塞,引起膜污染,影响工程的正常进行,从而制约了 PVDF 膜在水相分离体系中的应用^[2-3]。所以对 PVDF 膜进行亲水化改性具有重要的实际意义。当前研究结果发现,对 PVDF 膜亲水改性主要包括两方面^[4-5]:一是在膜制备过程中对膜材料基体进行改性,二是对成品膜的表面进行改性。在各种膜改性技术中,膜材料共混改性法由于其操作简单,逐渐成为膜制备和膜改性过程中常用方法,但由于添加剂通常是亲水的,在膜制备和运行过程中容易流失,导致膜结构和性能不稳定^[6]。基于以上问题,2010 年,林先凯等^[7]通过原子转移自由基聚合(ATRP)的方法直接

在聚偏氟乙烯(PVDF)粉末上接枝了温敏性材料 N-异丙基丙烯酰胺(NIAAm),实验结果表明,单体被成功接枝在 PVDF 主链上并且共聚膜呈现一定的温度敏感性。2016 年,刘京强等^[8]以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为亲水性单体,甲基丙烯酸甲酯(MMA)为疏水单体,采用自由基共聚合法制得了两亲性共聚物 P(AMPS-co-MMA),将共聚物与 PVDF 共混制备了复合膜,实验结果表明,改性复合膜的吸水率增大,表面润湿性能增强。

本文以对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸(P-(methacrylamide) benzenesulfonic acid, MABSA)为亲水性单体,碱化处理后带有双键的 PVDF 作为分子主链,偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用自由基聚合法制备了两亲性的改性剂 PVDF-g-PMABSA。在改性剂的合成中,PVDF 作为聚合物的载体,是为了与基体的 PVDF 共混时相容性好。此外,对-甲基丙烯酰胺基苯磺酸分子结构中含有磺酸基团,因此该改性剂具有良好的亲水性。将改性剂与 PVDF 共混制备不

同浓度的 PVDF 复合膜,并研究和讨论了改性剂对共混复合膜微观结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与设备

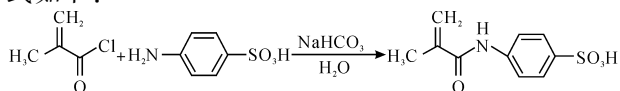
聚偏氟乙烯(PVDF,上海三爱富新科技股份有限公司);氢氧化钾(KOH,GB,杭州高晶精细化工有限公司);磷酸氢二钠(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);磷酸二氢钾(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);牛血清蛋白(BSA,南京奥多福尼生物科技有限公司);N,N-二甲基乙酰胺(DMAC,AR,天津市永大化学试剂有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,AR,天津市永大化学试剂有限公司);对氨基苯磺酸(98.0%, $C_6H_7NO_3S$,上海阿拉丁试剂有限公司);甲基丙烯酰氯(95%, C_4H_5ClO ,上海阿拉丁试剂有限公司)。

YP2001N 电子天平(上海菁海仪器有限公司), Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪(美国热电公司), UV759 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司), Ultra55 热场发射扫描电子显微镜(德国蔡司半导体有限公司), JC2000C 接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 MABSA 单体的合成

向 100 mL 的三口烧瓶中依次加入碳酸氢钠(10.00 g, 0.12 mol)、水(43 mL)、对氨基苯磺酸(8.70 g, 0.05 mol),该反应混合物先在常温下搅拌反应 30 min,然后在冰浴下向反应体系缓慢滴加甲基丙烯酰氯(6 mL, 0.06 mol),继续反应 3 h。通过 TLC 分析直至反应混合物的组分不在发生变化为止,向反应液中滴加几滴浓盐酸,调至 pH=1。加入 25 mL 正丁醇充分搅拌后,静置,分出有机相(4×25 mL)。有机相用无水硫酸钠干燥后,减压浓缩,残留物用水和异丙醇重结晶,得白色固体 9.80 g,收率 78.40%,熔点 82.8~83.2 °C。 1H NMR(400 MHz, DMSO) δ 9.94(s, 1H), 7.70(d, J =8.5 Hz, 2H), 7.59(d, J =8.5 Hz, 2H), 5.86(s, 1H), 5.52(s, 1H), 1.95(s, 3H); ^{13}C NMR(101 MHz, DMSO) δ = 167.33, 143.21, 143.16, 140.63, 140.42, 139.87, 139.73, 126.70, 119.89, 39.89; IR(KBr) ν (cm^{-1}): 3306, 3103, 3067, 1665, 1522, 1205。合成反应方程式如下:



1.2.2 PVDF-g-PMABSA 共聚物的合成

取 20.00 g PVDF 粉置于 100 mL 10%(质量分数)的 KOH 溶液中,于 60 °C 下搅拌反应 10 min, PVDF 粉由白色变为红棕色。将碱化后的 PVDF 粉用去离子水冲洗数次,在 120 °C 烘箱中干燥备用。取 6.00 g 碱化处理的 PVDF 粉在 70 °C 下溶解在 72 mL 的二甲基甲酰胺(DMF)中,磁力搅拌至形成均相溶液,加入 6.00 g MABSA 和 295.2 mg AIBN(偶氮二异丁腈),在 N_2 气氛中反应 12 h。反应完毕后加入过量甲醇析出产物,再用去离子水抽提 24 h 除去固体产物中残余的溶剂、单体及均聚物,即可获得 PVDF-g-PMABSA 共聚物。最后将共聚物在 80 °C 真空干燥 12 h,得产物 6.90 g,收率为 57.50%,接枝率为 13.04%。合成过程如图(1)所示。

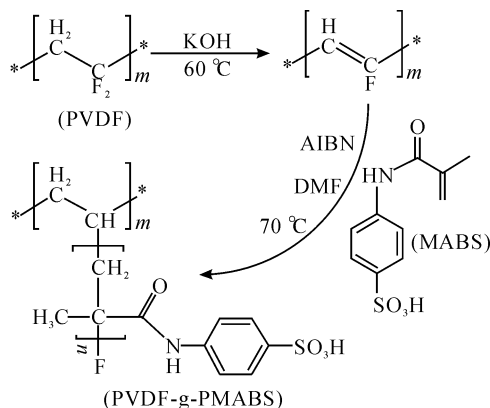


图1 PVDF-g-PMABSA 的合成路线

1.2.3 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的制备

各试样的铸膜液组成见表 1,按表 1 中的比例将 PVDF-g-PMABSA 溶解到 DMAC 中,再加 PVDF 粉,于 60 °C 下加热并搅拌 24 h,得到均一、透明的铸膜液,铸膜液于 20 °C 的真空干燥箱中静置脱泡。调整自动刮膜机刮刀厚度和刮膜速度,均匀地将铸膜液涂布在 PET 无纺布上,在空气中自然蒸发 30 s 后,浸入去离子水中成膜,将制得的膜在去离子水中浸泡 24 h 去除所有溶剂,待用。制备条件为室温(25 ± 1) °C,水浴温度(30 ± 1) °C,相对湿度 75%,膜厚度约为 150 μm 。

表1 铸膜液组成

试样	$W_{PVDF}/\%$	$W_{DMAC}/\%$	$W_{PVDF-g-PMABSA(in DMAC)}/\%$
M0	15.0	85	0
M1	14.5	85	0.5
M2	13.5	85	1.5
M3	12.5	85	2.5
M4	11.5	85	3.5

1.2.4 BSA 溶液的制备

分别称量 0.25 g 磷酸二氢钾和 1.25 g 磷酸氢

二钠,于 1000 mL 去离子水中搅拌溶解,制得 pH 值约为 7.4 的 PBS 缓冲溶液,然后称量 1.00 g 的 BSA 溶解在缓冲溶液中,浓度为 1.0 g/L,即用即配。

2 测试与表征

2.1 接枝率计算

接枝率(GD)计算公式^[9]如下:

$$GD/\% = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

其中: m_1 为纯 PVDF 的质量,g; m_2 为 PVDF-g-PMABSA 的质量,g。

2.2 孔隙率和平均孔径测定

孔隙率采用干湿膜重法测定,取 3 cm×3 cm 的膜样品(M_0, M_1, M_2, M_3 和 M_4),分别称量膜的湿重(m_1)和干重(m_2),测试条件为室温(25 ± 1)℃,膜孔隙率(ϵ)计算公式^[10]如下:

$$\epsilon = \frac{(m_1 - m_2)/\rho_w}{(m_1 - m_2)/\rho_w + m_2/\rho_p} \quad (2)$$

其中: ϵ 为膜孔隙率,%; m_1 为湿膜重量,g; m_2 为干膜重量,g; ρ_w 是纯水的密度; ρ_p 是复合膜的密度; ρ_p 的数值与 PVDF 的密度相近(1.765 g/cm³)。膜平均孔径的计算根据 Guerout-Elford-Ferry 方程式^[11]得到:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon) \times 8\eta LVt}{\epsilon \times A \times \Delta P}} \quad (3)$$

其中: ϵ 是膜的孔隙率,%; μ 是水的粘度(8.9×10^{-4} Pa·s, 20℃); L 是膜的厚度,m; J 是渗透通量,L/(m²·h); ΔP 是过滤实验的操作压力(0.1 MPa)。

2.3 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜水接触角测试

本实验采用躺滴法(Sessile drop method)测量膜表面的亲水接触角,具体实验过程如下:将平板膜在蒸馏水中浸泡 30 min,用氮气吹干并置于 50℃ 真空干燥烘箱中恒温干燥 3 h。将干燥好的膜片用双面胶黏贴在载玻片上,然后再膜片表面滴加一滴纯水,稳定一定时间后,用接触角仪(JC-2000C)测量亲水角。在每张膜片样品上找 5 个不同点测定亲水角,取平均值。测试条件为室温(25 ± 1)℃。

2.4 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜纯水渗透

通量和 BSA 截留率测试

过滤性能测试是在实验室自制的错流过滤评价装置上进行的,该装置膜的有效过滤面积为 23.6 cm²。测试通量时,膜先在 0.2 MPa 下预压 30 min,得到较为稳定的通量后,然后在 0.1 MPa 下进行测试,每 5 min 记录一次渗透液的重量。膜截留率的测定是采用 1 g/L 的 BSA 溶液作为过滤液,测试过程和

测试条件与测试纯水渗透通量相同。紫外可见分光光度计在 280 nm 下测定过滤前后的 BSA 浓度,计算出膜的截留率。

$$j = \frac{\Delta v}{\Delta t A} \quad (4)$$

$$R_{ej}/\% = \left(1 - \frac{C_{出}}{C_{进}}\right) \times 100 \quad (5)$$

纯水通量及截留率公式中: j 为膜通量,L/(m²·h); Δv 为渗透水体积,L; A 为膜有效面积; Δt 为得到 Δv 体积渗透水所需的时间,h; R_{ej} 为截留率,%; $C_{出}$ 和 $C_{进}$ 分别为溶液的进出浓度,g/L。

2.5 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜抗蛋白污染性能测试

2.5.1 BSA 静态吸附试验

取 5 片 3 cm×3 cm 的膜片(M_0, M_1, M_2, M_3 和 M_4)作为样品,将其置于 15 mL 0.5 g/L 的 BSA 溶液中,25℃ 下静置 24 h,测量膜片上 BSA 蛋白分子的残余量。计算公式^[12]如下:

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{S} \quad (6)$$

其中: Q 为膜片上蛋白分子的残余量,μg/cm²; C_0 为 BSA 溶液初始浓度,μg/L; C 为 BSA 溶液被膜片浸泡 24 h 后的浓度,μg/L; V 为 BSA 溶液的体积,L; S 为膜片的表面积,cm²。

2.5.2 BSA 动态吸附试验

配置 1 g/L 的 BSA 溶液,在错流过滤评价装置中,分别用去离子水和 BSA 溶液作为过滤液。记录膜过滤 BSA 的通量以及过滤前后纯水通量, J_0 为膜纯水通量, J_1 为膜 BSA 溶液通量, J_2 为膜经过水力冲洗后的恢复通量。膜阻力计算,根据达西定律^[13-14],过滤膜的过滤通量 J_v 可用下式描述:

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu(R_r + R_{cp} + R_m)} = \frac{\Delta P}{\mu R_t} \quad (7)$$

其中: R_r 为膜污染阻力,m⁻¹; R_{cp} 为浓差极化阻力,m⁻¹; R_m 为膜自身阻力,m⁻¹; R_t 为膜过程总阻力,m⁻¹。测定膜纯水通量 J_0 ,由于 $R_r = R_{cp} = 0$,由公式(7)可得:

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (8)$$

测定膜过滤 BSA 溶液通量 J_1 ,由公式(7)可得:

$$J_1 = \frac{\Delta P}{\mu(R_r + R_{cp} + R_m)} \quad (9)$$

测定膜经过 BSA 污染后,用去离子水冲洗 30 min 后的纯水通量 J_2 ,由公式(7)可得:

$$J_2 = \frac{\Delta P}{\mu(R_r + R_{cp})} \quad (10)$$

由式(8)~(10),以及 J_0, J_1, J_2 的测定值可求出 R_f, R_m, R_{cp}, F_{RR} 。 F_{RR} 计算公式如下:

$$F_{RR}/\% = \frac{J_2}{J_0} \times 100 \quad (11)$$

2.6 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜表面 Zeta 电位的测定

复合膜表面荷电性对膜抗蛋白污染能力有很大影响,本实验采用 SurPASS 固体表面 Zeta 电位分析仪来表征膜表面的流动电位,将 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 的两个待测样品膜片放入可调间隙样品池,调节样品之间的间隙在 $0.10 \sim 0.15\text{ mm}$ 范围内,测试过程中通过调节浓度为 0.001 mol/L 的氯化钾电解质的 pH 值,不同 pH 值下的电解质溶液中膜表面的流动电位值。通过 Helmholtz-Smoluchowski 方程^[15]计算出膜表面的 Zeta 电位 ζ 值。

$$\zeta = \frac{\Delta U_s}{\Delta p} \frac{\mu}{\epsilon \epsilon_0} \kappa \quad (12)$$

其中: ΔU_s 为膜表面流动电位差, V; ΔP 为膜表面实际压差, Pa; ϵ_0 为空白溶液介电常数, F/m; ϵ 为电解质溶液介电常数(无因次); κ 为电解质溶液电导率, S/m。

2.7 结构表征

利用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(^1H NMR)对共聚物 PVDF-g-PMABSA 结构进行表征。通过 X-射线光电子能谱(XPS)研究膜表面化学组成,扫描电子显微镜(SEM),来研究膜样品的表面及断面形貌。

3 结果与讨论

3.1 PVDF-g-PMABSA 共聚物的表征

3.1.1 红外光谱分析

采用红外光谱仪对 PVDF, 碱化 PVDF 和 PVDF-g-PMABSA 进行红外光谱分析,考察 PVDF 粉在接枝前后其化学结构的变化,分析结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, PVDF 粉经过碱化处理后在 1633 cm^{-1} 和 2847 cm^{-1} 较原膜出现新的特征吸收峰,新的特征峰分别为碳碳双键及不饱和碳氢键的伸缩振动峰^[16]。碱化后的聚偏氟乙烯与单体发生共聚反应后在 1517 cm^{-1} 和 1645 cm^{-1} 处出现新的特征吸收峰,分别为苯环骨架的伸缩振动峰和酰胺基团中羰基的伸缩振动峰^[17-18]。从分析结果中可知 PVDF 粉末经碱化处理后有双键生成,与单体发生共聚反应后,单体成功接枝到 PVDF 主链上。

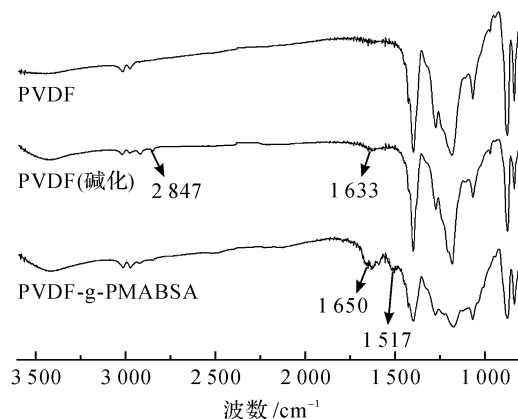


图2 改性前后 PVDF 粉末的红外光谱对比图

3.1.2 核磁共振谱图分析

图 3 分别为 PVDF 和共聚物 PVDF-g-PMABSA 的 ^1H NMR, PVDF 分子链存在“头头结合”(hh)和“头尾结合”(ht)两种构象,因此在 $\delta 2.24$ 和 2.90 分别出现 ht 和 hh 的质子特征峰,水的质子峰出现在 $\delta 3.3$ ^[7]。在 PVDF-g-PMABSA 共聚物的谱线中,共聚物在 $\delta 1.23, 1.90, 7.50$ 和 7.90 分别出现四个新的特征峰,分别为 PMABS 中甲基,亚甲基和苯环上质子的特征峰^[19],表明 MABS 成功接枝到 PVDF 上。

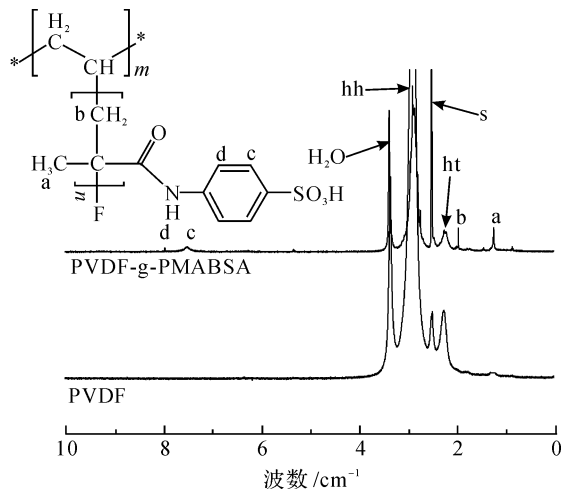


图3 PVDF 与 PVDF-g-PMABSA 的核磁氢谱

3.2 膜表面动态接触角分析

膜的亲疏水性直接影响膜的纯水通量和抗污染性能。PVDF 膜与 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜动态接触角分别如图 4 所示,原膜和共混膜初始接触角分别为 $83.51^\circ, 76.26^\circ, 73.89^\circ, 72.19^\circ, 65.36^\circ$,随着共混膜中共聚物含量的增加接触角在减小,说明膜表面的亲水性在增强。经过 180 s 后,膜接触角分别为 $68.72^\circ, 65.41^\circ, 59.59^\circ, 54.06^\circ, 52.10^\circ$,下降比例分别为 17.69%、15.20%、19.40%、

25.11%、21.65%，可以看出共混膜的润湿效果要优于原膜，对纯水的渗透能力在增强。

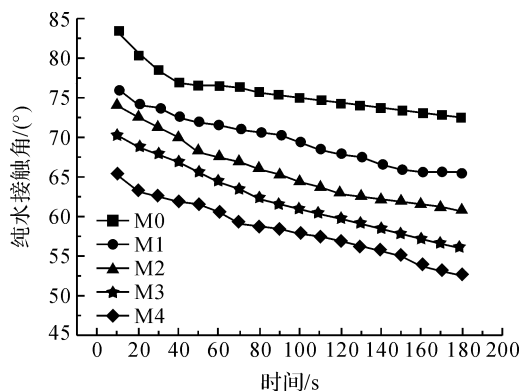


图4 原膜和复合膜纯水接触角随时间的变化

3.3 膜表面荷电性分析

图5显示的是PVDF膜、PVDF/PVDF-g-PMABSA共混膜在不同pH值条件下的zeta电位值。从图中可以看出，pH值在3~9范围内，PVDF膜和PVDF/PVDF-g-PMABSA复合膜表面都荷负电，膜表面电负性随着pH值的增加，而逐步增强^[19]。PVDF膜表面荷负电的原因是因为KCl溶液中Cl⁻在PVDF膜表面的吸附，复合膜负电性增强的原因是因为膜表面有大量的磺酸基团。膜表面的负电荷越强，膜的抗污染性能越好，因为磺酸根作为亲水基团与水作用形成水化层，抑蛋白质分子在膜表面的吸附，从而提高了膜对抗蛋白质污染性能^[20]。

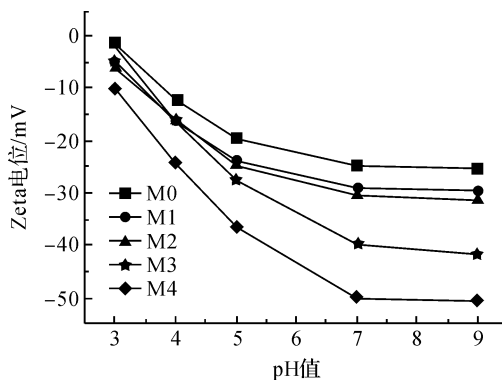
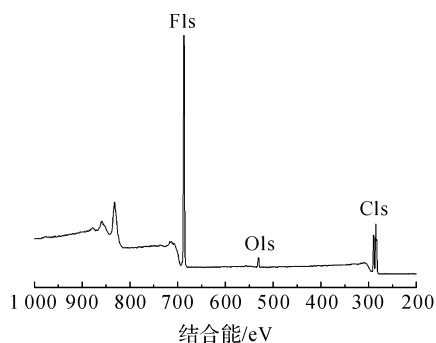


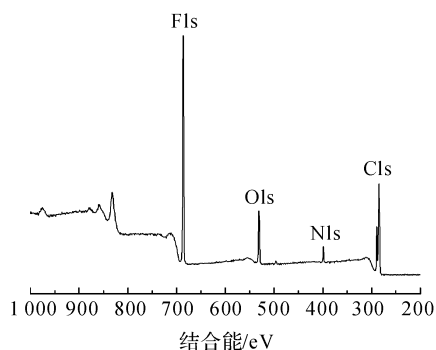
图5 不同pH值条件下膜表面的Zeta电位

3.4 膜表面化学组成分析

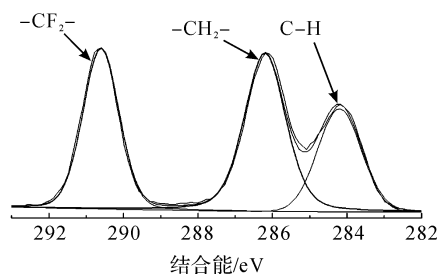
图6分别为原膜和复合膜的XPS分析谱图。从图6(a)和图6(c)的XPS全谱中发现，M1在400 eV出现N元素的信号峰，表明复合膜表面有共聚物的存在。分别对M0和M1进行C 1s的分峰处理，在290.60, 286.30 eV和284.81 eV出现三个信号峰，分别对应—CH₂—，—CF₂—以及C—H。M1在287.40 eV出现一个新的信号峰(见图6(d))，对应的官能团为H—N—C=O^[21]，这表明膜表面有一定量PVDF-g-PMABSA改性剂存在。从表4可知—CF₂—含量由原膜33.05%下降到21.43%，C—H含量由24.18%增大到28.64%，这是由于自由基聚合反应的发生，导致主链上—CF₂—的减少，以及C—H含量增加，这与图1中聚合物结构的变化相一致。



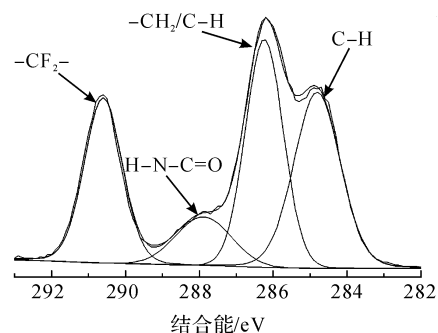
(a)原膜(M0)的XPS总谱



(c)复合膜(M1)的XPS总谱



(b)原膜(M0)的C 1s谱图



(d)复合膜(M1)的C 1s谱图

图6 原膜(M0)和复合膜(M1)XPS谱图

表 2 膜表面化学组成

膜样品	表面元素相对含量/%				表面化学组成相对含量/%			
	C	N	O	F	CH ₂ /C—N	CF ₂	C—H	N—C=O
M0	57.00	—	—	43.00	42.77	33.05	24.18	—
M1	57.80	4.22	9.30	28.22	39.70	21.43	28.64	10.23

3.4 膜结构分析

图 7 分别为 PVDF 膜和 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的断面和表面微观结构 SEM 照片, PVDF 膜和复合膜断面都表现出典型的非对称结构, 由致密的皮层和多孔指状孔结构构成。PVDF 膜孔稀疏且分布不均匀, 皮层较厚, 皮层下存在少量指状孔结构。复合膜皮层较薄, 表面孔分布增多且孔径增大, 皮层下出现大孔结构, 大孔连通性较好, 亚层海绵结构疏松, 这是由于两亲聚合物 PVDF-g-PMABSA 的存在, 加快了溶剂-非溶剂的交换, 发生瞬时液-液相分离形成的大孔结构^[21-22]。此外, 复合膜内部出现大孔结构, 该大孔导致膜纯水通量增加。随着复合膜中 PVDF-g-PMABSA 含量的增加, 内部大孔数量增加, 表面孔径变大, 这与表 2 中通过滤速法测得的空隙率和平均孔径数据一致。

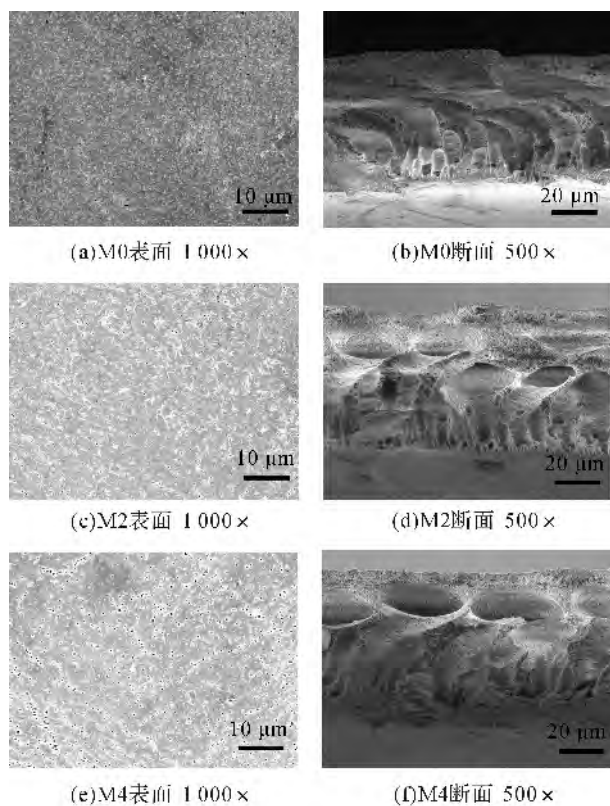


图 7 原膜(M0)和复合膜(M2, M4)表面和断面 SEM 照片

3.5 PVDF-g-PMABSA 对复合膜抗污染性能影响

3.5.1 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜 BSA 静态吸附

由于 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜表面存在亲水性的 PMABS(见图 6), 导致膜亲水性增加, 在膜表面形成水化层, 可有效抵制蛋白质的吸附。图 8 为原膜与复合膜的静态吸附实验结果图, 从图 8 可以看出原膜在 BSA 溶液中浸泡 24 h 后, 其表面吸附量为 $40.00 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, M1 的吸附量为 $14.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。随着共混膜中 PVDF-g-PMABSA 含量的增加, 表面吸附量逐步下降(M4 的吸附量为 $3.33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)。

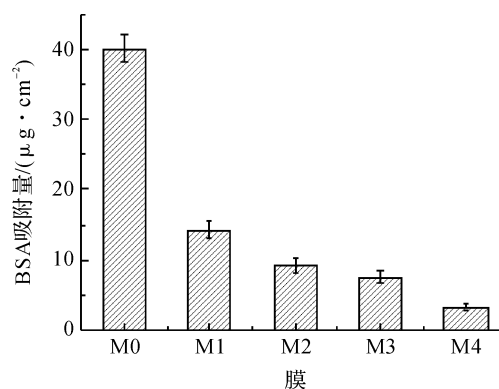


图 8 原膜和复合膜的 BSA 静态吸附

3.5.2 PVDF-g-PMABSA 对 PVDF 膜水通量和截留率的影响

PVDF 膜和 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜纯水通量和 BSA 截留率如图 9 所示, 原膜的纯水通量为 $63.37 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 随着铸膜液中共聚物浓度的增加, 纯水通量逐渐增大, M4 的纯水通量增大到 $136.65 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。但是原膜和复合膜对 BSA 的截留率变化不大, 维持在 97.00% 到 98.00% 之间(见表 2)。纯水通量的增大与复合膜的亲水性和空隙率有关, 一方面随着两亲性共聚物的添加, 膜表面的亲水性提高, 在膜表面形成水化层, 促进水分子的

通过,另一方面膜的孔隙率从基膜的 69.69%增大到 M4 复合膜的 84.99%(见表 3),膜的孔隙率增大意味着水分子透过膜的阻力减小,这与膜阻力计算结果一致(见表 4),所以复合膜的纯水通量逐渐变大。膜对 BSA 截留率变化不大的原因是因为虽然膜的平均孔径在 $0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 之间且逐渐增大,但是复合膜表面负电性越来越强(见图 5),对 BSA 的排斥力越来越大^[20],从而弥补了孔径增大带来的截留率变小的损失。

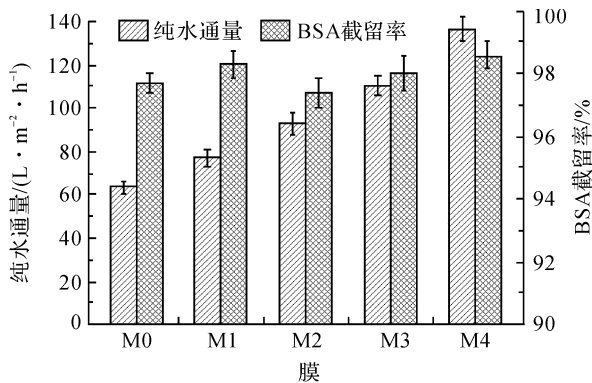


图9 复合膜和原膜纯水通量与 BSA 截留率

表3 原膜与复合膜性能分析

试样	$J_0 / (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$J_1 / (\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	$F_{RR} / \%$	$R_{ej} / \%$	$\epsilon / \%$	R_m / nm
M0	63.37	23.14	38.67	97.70	69.69	22.91
M1	77.14	48.24	72.03	98.29	80.69	23.73
M2	93.24	77.31	90.72	97.41	81.42	25.80
M3	110.51	87.73	96.98	98.01	83.56	27.43
M4	136.34	98.69	95.27	98.60	84.99	29.94

表4 膜动态过滤阻力分析

试样	$R_m / R_t / \%$	$R_{cp} / R_t / \%$	$R_f / R_t / \%$	$R_t \times 10^{12} / \text{m}^{-1}$
M0	38.68	4.52	61.32	16.50
M1	62.19	13.38	24.43	8.40
M2	79.66	12.19	8.14	5.23
M3	79.40	18.13	2.47	4.61
M4	72.21	24.20	3.59	4.09

3.5.2 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜 BSA 动态吸附

由于磺酸基团的存在, PVDF-g-PMABSA 为两亲性聚合物(亲水 PMABS 和疏水 PVDF), PVDF 主链使共聚物与 PVDF 能更好的混溶,而亲水性的 PMABS 段迁移到膜表面,使膜表面呈亲水性且荷负电。改性 PVDF 膜的分离和蛋白质污染性能通过循环错流过滤评价实验。图 10 给出了 PVDF 膜和不同质量比的 PVDF/PVDF-g-PMABSA(0.50%、1.50%、2.50% 和 3.50%)复合膜渗透通量的变化情况,当共聚物的添加量为 3.50% 时,纯水通量是 PVDF 膜的 2.5 倍。通过表 4 膜动态过滤阻力分析可知, PVDF 膜膜阻力(R_m)和膜污染阻力(R_f)分别为总阻力的 38.68% 和 61.32%,膜污染成为 PVDF 膜纯水通量下降的主要影响因素,而复合膜膜污染阻力分别为总阻力的 24.43%、8.64%、2.47% 和 3.59%(见表 4),表明其纯水通量的下降不是 BSA 在膜表面的吸附或堵塞膜孔造成的,主要是由于滤饼层的形成和浓差极化阻力导致。为了测试膜的抗污染性能,对膜清洗后的纯水通量(J_2)进行测试, PVDF 膜与复合膜连续两个循环测试后,通量恢复率分别为 34.37%、68.47%、94.43%、97.82% 和 85.54%(见表 3),从测试结果中可知复合膜相对于 PVDF 膜具有很好的抗蛋白吸附和较强的亲水性,纯水通量始终高于 PVDF 膜,吸附在膜表面的蛋白分子可通过简单水力清洗除去。

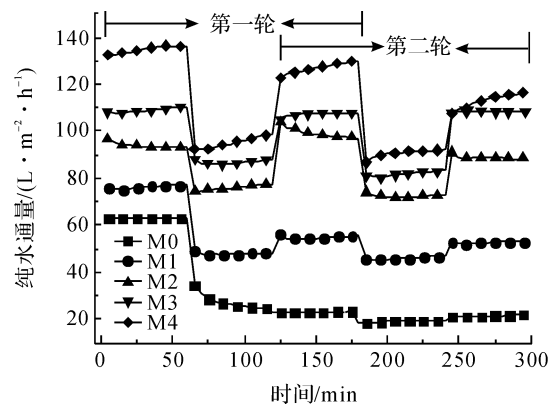


图10 原膜和复合膜的渗透通量随时间的变化

4 结 论

本文中,一种两亲性聚合物 PVDF-g-PMABSA 通过自由基聚合反应成功合成,且红外光谱与核磁

共振谱技术对聚合过程进行表征分析。以聚合物 PVDF-g-PMABSA 作为添加剂,采用共混技术对 PVDF 膜进行改性,制备兼具荷电且亲水的 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜。该复合膜以 PVDF 为分子主链,PMABSA 作为亲水分子刷,且均匀分布于复合膜表面和孔道中。共聚物中的骨架分子 PVDF 与铸膜液中作为基材的 PVDF 具有良好的相容性,有效避免复合膜制备以及膜运行过程中,共聚物因相容性差的缺陷而流失。从 SEM 结果可看出 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜表面多孔,内部有大孔,并且存在指状孔支撑层和相对疏松的海绵状亚层。从接触角和 Zeta 电位测试中发现,复合膜具有良好的亲水性和荷负电性。当聚合物 PVDF-g-PMABSA 添加量为 3.50% 时,其纯水通量由原膜的 63.37 L/(m²·h) 增加到 136.65 L/(m²·h),通量恢复率由原膜的 34.37% 增加到 85.54%,亲水性和抗污染性能都大幅增加。

参考文献:

- [1] Kang G D, Cao Y M. Application and modification of poly (vinylidene fluoride) (PVDF) membranes: A review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463(1): 145-165.
- [2] 李文国,王乐译,张伟政,等. PVDF 膜污染控制及清洗方法探讨[J]. 水处理技术, 2014(3): 91-93.
- [3] 吴文志,陈桂娥. PVDF 膜亲水性改性研究进展[J]. 上海应用技术学院学报(自然科学版), 2013, 13(2): 118-121.
- [4] 湛含辉,罗娟. 聚偏氟乙烯膜亲水改性的研究进展[J]. 湖南工业大学学报, 2011, 25(3): 31-36.
- [5] 邸玉静,赵劲彤,盛晓颖,等. 聚偏氟乙烯膜的亲水化改性研究进展[J]. 上海化工, 2009, 34(11): 24-27.
- [6] 孟晓荣,张海珍,王旭东,等. 聚合物共混对聚偏氟乙烯超滤膜结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(6): 79-83.
- [7] 林先凯,冯霞,陈莉. ATRP 法合成接枝共聚物 PVDF-g-PNIPAAm 及其分离膜的研究[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(2): 402-405.
- [8] 刘京强,崔巍巍,刘立柱,等. 两亲性共聚物 P(MMA-co-AMPS)对聚偏氟乙烯超滤膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2): 7-12.
- [9] 高虹,段月琴,袁志好. 超亲水-水下超疏油 PVDF-g-PAA 多孔膜的制备及油水分离性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(6): 1208-1215.
- [10] Shi F, Ma Y, Ma J, et al. Preparation and characterization of PVDF/TiO₂ hybrid membranes with different dosage of nano-TiO₂ particles [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 427(1): 259-269.
- [11] Liu J, Shen X, Zhao Y, et al. Acryloylmorpholine-grafted PVDF membrane with improved protein fouling resistance [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 52(51): 18392-18400.
- [13] 丁述基. 达西及达西定律[J]. 水文地质工程地质, 1986 (3): 37-39.
- [14] 曹占平,张景丽,张宏伟. 微滤膜过滤阻力机理及模型研究[J]. 膜科学与技术, 2010, 30(1): 18-23.
- [15] Childress A E, Elimelech M. Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes [J]. Journal of Membrane Science, 1996, 119(2): 253-268.
- [16] 闫凯波,郭贵宝,刘金彦. 四乙基氢氧化铵改性聚偏氟乙烯接枝聚丙烯酸油水分离膜的制备[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(8): 1565-1572.
- [17] Bera A, Kumar C U, Parui P, et al. Stimuli responsive and low fouling ultrafiltration membranes from blends of polyvinylidene fluoride and designed library of amphiphilic poly (methyl methacrylate) containing copolymers [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 481: 137-147.
- [18] Sharma P P, Gahlot S, Kulshrestha V. One Pot synthesis of PVDF based copolymer proton conducting membrane by free radical polymerization for electrochemical energy applications[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 20: 239-245.
- [19] 朱孟府,龚承元,苏建勇. 荷电微孔滤膜流动电位测量方法的研究[J]. 医疗卫生装备, 1996(1): 1-4.
- [20] 马旭敏,杜春慧,吴春金,等. 荷电 P(MMA-co-BVIm-Br)/PVDF 共混膜的制备及其抗污染性能研究[J]. 功能材料, 2015(1): 1079-1083.
- [21] Yu J Z, Zhu L P, Zhu B K, et al. Poly (N-isopropylacrylamide) grafted poly(vinylidene fluoride) copolymers for temperature-sensitive membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366(1): 176-183.
- [22] Han Y, Song S, Lu Y, et al. A method to modify PVDF microfiltration membrane via ATRP with low-temperature plasma pretreatment[J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 474-479.

Preparation of PVDF/PVDF-g-PMABSA composite membranes with electrical charge and hydrophilicity and study on its protein fouling resistance

SHI Xingxing, CHEN Fengtao, CHEN Xiaobing, ZHU Jintao

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Amphiphilic copolymer PVDF-g-PMABSA was prepared by means of radical polymerization with P-methylacrylamide benzenesulfonic acid (MABSA) as hydrophilic monomer, alkalized polyvinylidene fluoride (PVDF) as hydrophobic skeleton, and azodiisobutyronitrile (AIBN) as initiator, and PVDF/PVDF-g-PMABSA composite membrane was synthesized with the method of non-solvent phase transformation (NIPS) with PVDF-g-PMABSA as additive and with blending modification technology. The analysis results of infrared spectroscopy (FTIR) and H-NMR indicate that PMABS has been successfully grafted to PVDF backbone. The surface texture and properties of the composite membrane were represented with a series of determination technologies, including X electron spectroscopy (XPS), surface contact angle (CA), Zeta potentiostat, and scanning electron microscope (SEM). Meanwhile, the efficiency of the composite membrane of separating bovine serum albumin (BSA) solution and its fouling resistance were studied. The results suggest that by adding 3.5% PVDF-g-PMABSA, the pure water flux of the composite membrane is increased from 63.37 L/(m² · h) to 136.65 L/(m² · h), and the flux recovery is increased from 34.37% to 85.54%.

Key words: P-methylacrylamide benzenesulfonic acid; PVDF membrane; antifouling modification; amphiphilic copolymer

(责任编辑:唐志荣)

核壳复合催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}(\text{II})$ 的制备 及催化降解甲基橙的研究

江银枝,袁辉强,李 静,王天琦

(浙江理工大学化学系,杭州 310018)

摘 要: 为了高效经济地处理染料废水,以四氧化三铁、多巴胺、醋酸铜为原料,制备核壳复合催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}^{2+}$ 。利用红外光谱、固体漫反射光谱、X射线光电子能谱、X射线衍射光谱对催化剂的组成和结构进行表征。考察温度、双氧水用量、催化剂用量、体系 pH 值和电解质对催化剂活化双氧水降解甲基橙活性的影响,研究不同浓度甲基橙降解动力学过程,并利用高锰酸钾法和高效液相色谱法测定和分析降解液的化学需氧量 COD 和降解产物。还采用自由基抑制实验和自由基捕获实验对机理进行验证。结果表明:温度升高、体系 pH 值增大、双氧水用量增加、催化剂用量增多,有利于甲基橙的降解去除;加入氯化物、硫酸盐、硝酸盐不影响甲基橙的去除效果,而加入溴化物和亚硝酸盐则会抑制甲基橙的降解。甲基橙降解产物中存在草酸、顺丁烯二酸和二氧化碳,降解完成后降解液的 $\text{COD}_{\text{Mn}}=1.5\sim 7.8\text{ mg/L}$ 。制备所得催化剂与染料结合具有饱和性,甲基橙的降解过程符合米氏方程,这说明催化剂具备仿酶活性,能活化双氧水产生羟基自由基,羟基自由基进攻甲基橙分子,实现甲基橙的开环降解直至矿化。该研究结果将为实现多相催化氧化去除染料技术提供理论与实验依据。

关键词: 核壳材料;多相催化;制备;染料降解;自由基机理

中图分类号: O61

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)03-0251-08

0 引 言

治理环境污染是 21 世纪的重大问题,保护水资源是 21 世纪最大的挑战之一。随着工业化的发展,工业废水排放污染对水生生态系统和健康用水影响深远。因此,开发高效便捷的治理废水的新方法刻不容缓。现行方法中物理法^[1-2]、化学法^[3-7]、生物法^[8-10]存在各自的优缺点,难以单独处理各种废水。目前工业处理均是两种或多种方法的联合处理,物理法主要用于深度处理,化学法主要用于预处理,生物法是目前运用较多的主要手段。染料废水^[11]是水污染的重要来源之一,具有良好的光热稳定性,在氧化、水体生物、光照、氯代等条件下稳定,难以去除,且其色度高、COD 高,透光性差,具有“三致”毒性,影响自然景观、水体生物和人类健康。2013 年 1 月 1 日新的《纺织染整工业水污染物排放标准》GB 4287—2012 的实施,

2015 年《水污染防治行动计划》—“水十条”的推进,使得传统的染料废水的去除技术受到了挑战,迫切需要新的方法和技术进行染料的去除。高级氧化技术和生物法(菌法和酶技术)在染料废水处理领域受到了广泛关注。高级氧化技术的热点是开发 O_2 、 H_2O_2 等的活化剂^[12],产生活性氧自由基,进行染料的氧化降解矿化。生物法的热点之一是开发仿生催化剂,即模拟酶技术^[13-14],实现染料的仿生催化降解。过渡金属配合物催化剂的制备及固载和催化性能的研究是这两种技术共同关注的热点。为此本文延续课题组前期研究^[14-15],通过聚多巴胺的黏附作用,纳米磁性核的可回收性能,制备核壳材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$,进一步将金属活性中心 Cu^{2+} 通过配位键负载在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 上,得到催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}^{2+}$ (图 1 所示),本文对其制备、表征和活化双氧水进行甲基橙的降解效率、机理、降解产物进行了探讨。

收稿日期:2017-10-16 网络出版日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21472174,21602201)

作者简介:江银枝(1973—),女,湖北鄂州人,副教授,博士,主要从事配位化学、分析化学等方面的研究。

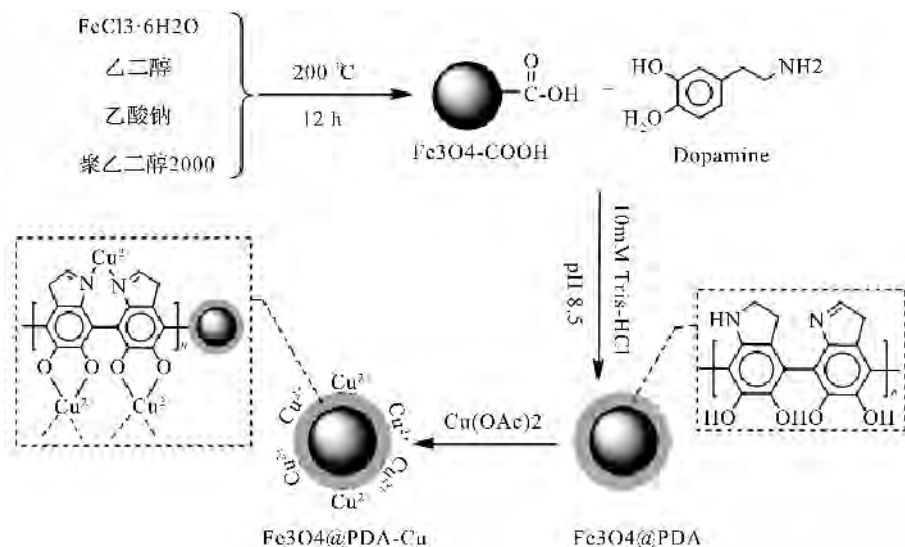


图1 催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}(\text{II})$ 的制备路线

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

GTCS-2014 型水浴恒温振荡器(常州朗越仪器制造有限公司), Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(IR, 美国 Nicolet 公司), DX-2700 型 X 射线衍射分析仪(XRD, 上海精密仪器仪表有限公司), XPS K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔公司), LC-20AT 型高效液相色谱仪(HPLC, 日本岛津公司), UV-2450 型紫外可见分光光度计(上海宝曼生物科技有限公司), UNICO2000 型可见分光光度计(尤尼柯上海仪器有限公司)。

六水合氯化铁, 乙二醇, 乙酸钠, 聚乙二醇, 醋酸铜, 氯化铜, 硫酸铜, 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN), 三羟甲基氨基甲烷(Tris-HCl), 乙二胺四乙酸二钠(EDTA), 双氧水, 甲基橙, 氯化钠, 硫酸钠, 硝酸钾, 溴化钾, 亚硝酸钠等, 所有的试剂均为市售商品, 分析纯, 没有进一步纯化; 水为纯水; 液相色谱所用甲醇为色谱纯。

1.2 催化剂的制备

向反应器中依次加入六水合氯化铁(1.35 g, 5 mmol)、乙二醇(40 mL)、乙酸钠(3.60 g, 45 mmol)、聚乙二醇 2000(2.00 g), 搅拌混匀, 然后将混合物倒入反应釜中, 于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 12 h 后, 冷却至室温, 过滤, 滤饼顺次用水、无水乙醇洗涤, 磁铁分离干燥得 Fe_3O_4 纳米颗粒。

向反应器中依次加入 Fe_3O_4 (0.20 g), Tris-HCl 缓冲溶液($\text{pH}=8.5$, 100 mL), 超声分散后加入盐酸多巴胺(0.20 g), 室温条件下超声反应 12 h

后, 过滤, 滤饼用水、无水乙醇洗涤, 磁铁分离干燥得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 。

向反应器中依次加入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ (0.05 g), Tris-HCl 缓冲溶液缓冲溶液($\text{pH}=8.5$, 100 mL), 超声分散后加入 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 溶液(0.1038 mol/L, 4 mL), $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 6 h 后, 冷却, 过滤, 滤饼用水、无水乙醇洗涤, 磁铁分离干燥得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}$ 。

反应器中准确加入 Cu 量(n_1 , mmol), 反应结束后合并所有滤液和洗涤液, 采用 EDTA 络合滴定, PAN(1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚)为指示剂, 测定合并液中 Cu 量(n_2 , mmol), 则 Cu 的负载量(P , mmol/g)计算如下:

$$P = \frac{n_1 - n_2}{m_{\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}}} \quad (1)$$

1.3 催化剂的表征

用 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪分析表面基团。采用 DX-2700 型 X 射线衍射分析仪对催化剂进行物相分析。利用 UV-2450 型紫外可见分光光度计来分析催化剂表面过渡金属离子及其配合物的结构。催化剂表面的元素分布采用 XPS K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪分析。同时用 LC-20AT 型高效液相色谱仪进行降解产物的跟踪。

1.4 甲基橙的降解

甲基橙浓度为 30 mg/L, 双氧水用量 12 mmol/L, 温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂浓度为 10 mg/L, $\text{pH}=9$, 跟踪波长为 463 nm。

$$\text{脱色率}/\% = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

用 HPLC 分析降解液, 采用外标保留时间定性确定降解产物。HPLC 条件: ODS-SP C18 $5\text{ }\mu\text{m}$

(4.6 mm×150 mm);流动相: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=2:8$;流速:1.0 mL/min;进样量:20 μL ;检测器:SPD-15C型检测器。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的制备

依据表1中所述的工艺条件,在不同条件下进行了催化剂的制备,表1同时给出了不同条件下制备的催化剂的Cu的负载量。对实验编号1、2、3制备的催化剂进行甲基橙的降解实验,结果见图2。对实验编号3、4、5制备的催化剂的催化效果进行实验,实验结果见图3。

表1 催化剂的制备条件与 Cu^{2+} 负载量

实验编号	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	铜盐	Cu^{2+} 负载量/(mmol·g $^{-1}$)
1	60	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1.0
2	70	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1.2
3	80	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$	1.2
4	80	CuCl_2	1.0
5	80	CuSO_4	2.0

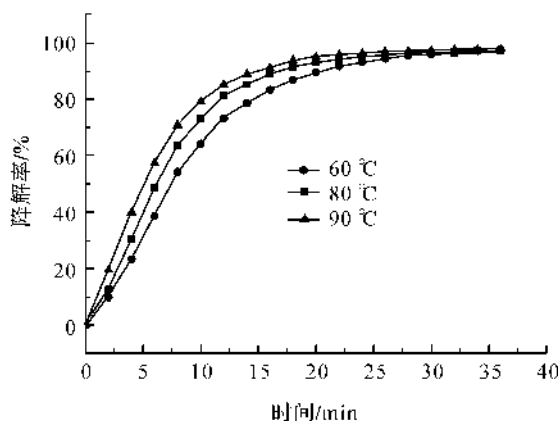


图2 不同温度下制备的催化剂的催化效果

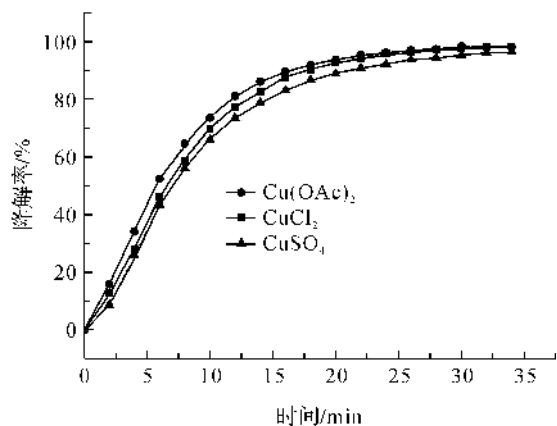


图3 不同铜盐制备的催化剂的催化效果

表1的数据显示不同的温度、不同的铜盐制备的催化剂的铜负载量有差异。温度的升高,有利于

Cu的配位负载。从图2可以发现70 $^{\circ}\text{C}$ 和80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的制备的催化剂Cu负载量一样,但80 $^{\circ}\text{C}$ 条件下的制备的催化剂催化甲基橙的降解效率更好。说明温度升高有利于Cu的负载和催化活性。图3结果显示 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为Cu盐制备的催化剂降解甲基橙的效果最好。综上,选择在80 $^{\circ}\text{C}$ 下以 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 为铜源进行催化剂的制备。

2.2 催化剂的表征

图4、图5分别是制备所得催化剂的红外谱图和固体漫反射图谱,图6是XPS谱图和O的分峰谱图,图7则是催化剂的XRD谱图。

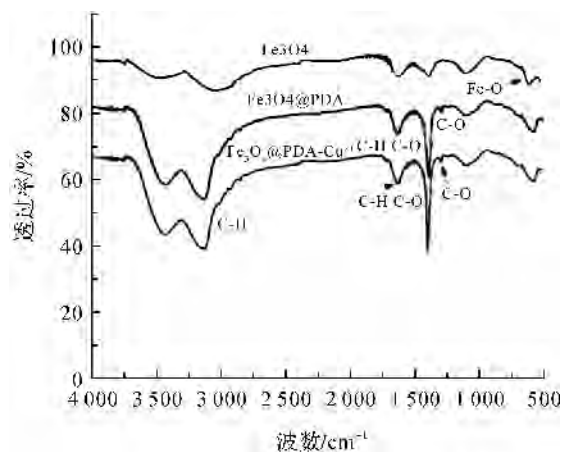


图4 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 的红外光谱图

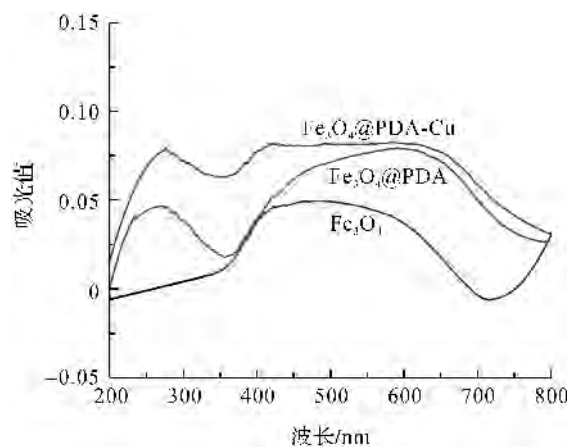


图5 Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 的固体漫反射图

比较 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 的红外谱图(图4)和固体漫反射图谱(图5),发现PDA在 Fe_3O_4 表面覆盖后导致Fe—O的红外吸收峰的红移,并且出现C—O、C=N或C=O伸缩振动吸收峰^[16-17];发现PDA在 Fe_3O_4 表面覆盖后在紫外区200~350 nm之间出现吸收,在350~400 nm之间的吸收增强,600 nm处出现明显的蓝铜吸收。图6可以看出在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 表面只有C、O、N、

Cu 元素, O 的分峰图(图 6)中可发现 O—Cu 键。从图 7 中可以发现 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 在 30° 、 35° 、 43° 、 53° 、 57° 和 63° 处出现归属于 Fe_3O_4 的特征峰^[18], 与结晶性好、面心立方结构的 Fe_3O_4 纳米粒子的标准谱卡一致, 这说明负载以后 Fe_3O_4 的结构没有被破坏。基于以上分析, 可认为 PDA 在 Fe_3O_4 表面包覆生成了核壳结构, Cu 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 上配位负载得到核壳负载型催化剂。

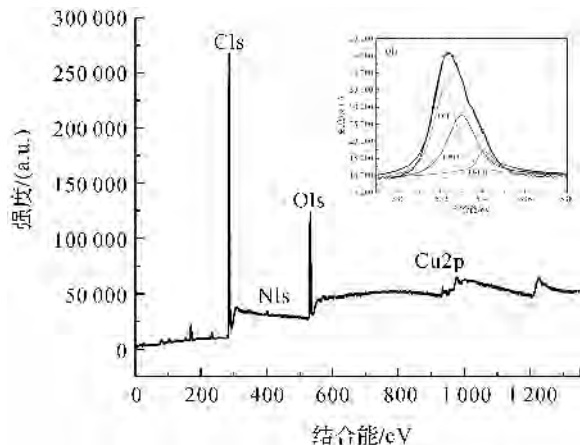


图 6 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 的 XPS 全谱图和 O 元素分峰谱图

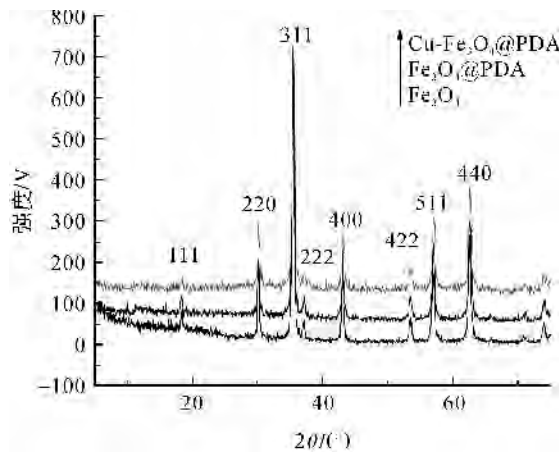


图 7 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 的 XRD 谱图

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 催化降解甲基橙

2.3.1 催化剂的降解效率

以 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 、 PDA-Cu 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 为催化剂进行甲基橙的降解实验, 结果见图 8。

前 25 min 各反应体系不加入双氧水, 发现 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 、 PDA-Cu 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 对染料无吸附脱色现象, 也不能活化 O_2 进行染料的氧化降解。25 min 后体系中加入双氧水, 发现 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA}$ 不能活化双氧水氧化降解染料, 而 PDA-Cu 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 可以活化双氧水实现染料的氧化降解, 其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 效果最好,

10 min 内可实现染料的完全去除。 PDA-Cu 是一种可见活性物质, 将其与 Fe_3O_4 做成核壳复合型催化剂后, 催化剂的活性将进一步增强。

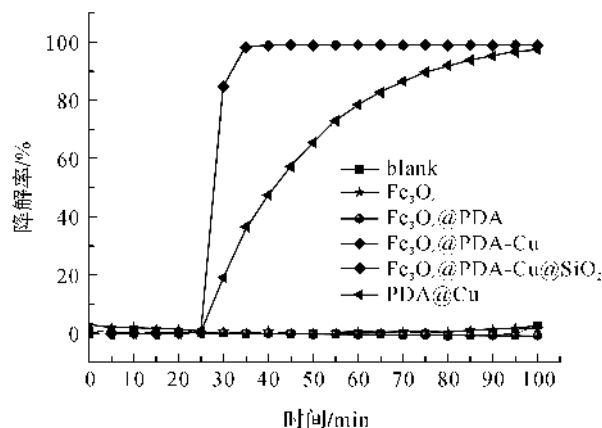


图 8 不同催化剂对甲基橙的催化降解效果

2.3.2 催化剂降解甲基橙的条件优化

改变体系 pH 值、电解质、催化剂用量、反应温度和双氧水浓度进行甲基橙的降解实验, 考察它们对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{PDA-Cu}$ 活化双氧水降解甲基橙的效果, 结果见图 9—图 14。

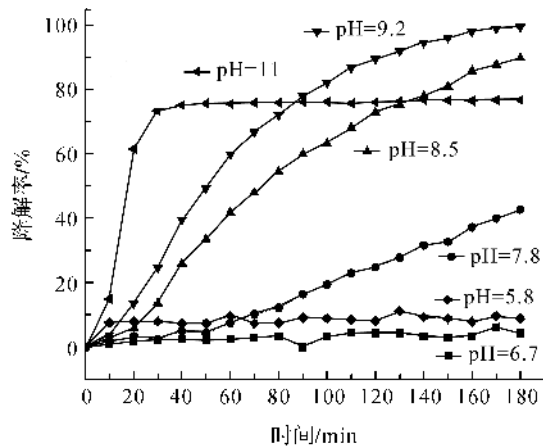


图 9 体系 pH 值对甲基橙降解的影响

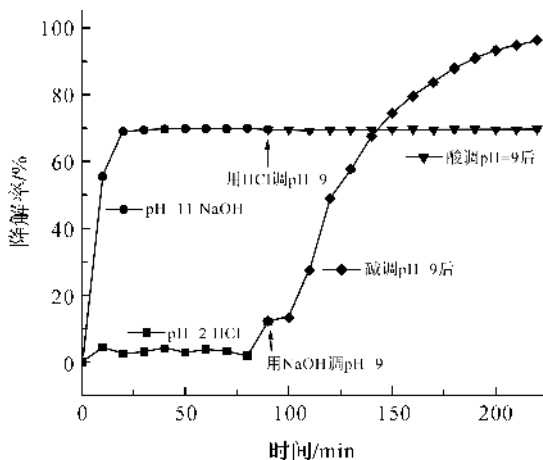


图 10 盐酸和氢氧化钠量对甲基橙降解的影响

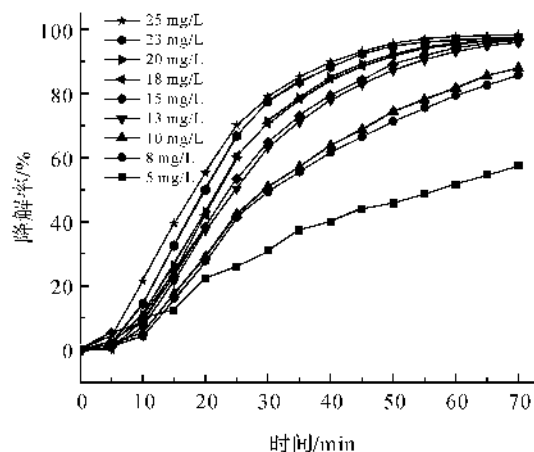


图 11 催化剂用量对甲基橙降解的影响

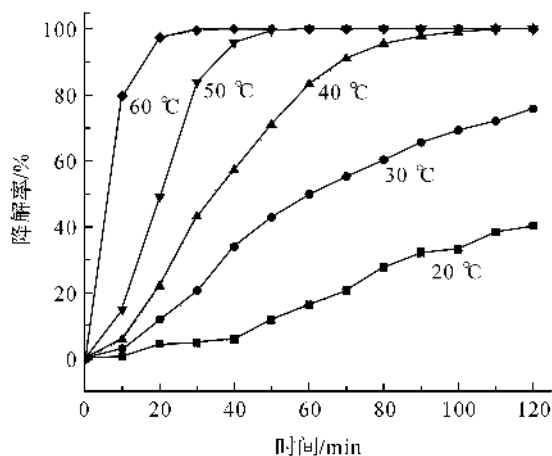


图 12 温度对甲基橙降解效果的影响

图 9 是体系 pH 对甲基橙降解效果的影响,结果显示体系 pH=5~7, 催化剂难以活化双氧水进行甲基橙的降解。pH=7~10 之间, 催化剂可以活化双氧水进行甲基橙的降解, 并可以完全去除。当 pH=11 时, 催化剂可以活化双氧水进行甲基橙的降解, 但难以完全去除。为了进一步探求酸碱对催化效果和催化剂稳定性, 进行了图 10 的实验, 结果显示 pH=2.5 的盐酸体系中催化剂难以活化双氧水进行甲基橙的降解, pH=11 的 NaOH 体系中催化剂可以活化双氧水进行甲基橙的降解, 30 min 后降解达到平衡, 降解率 70%。90 min 以后向 NaOH 降解体系中加盐酸调 pH=9, 继续进行实验, 发现降解平衡不变化, 降解率不变化, 推测催化剂在强碱性条件下出现催化剂中毒或结构被破坏。90 min 后向 HCl 降解体系中加 NaOH 调 pH=9, 继续进行实验, 发现催化降解效果恢复, 去除率达到 100%, 显明催化剂在强酸性条件下结构稳定。所以催化剂的适宜使用是 pH=8~9。图 11、图 12 和图 13 分别是催化剂用量、温度、双氧水用量对甲基橙降解的影响, 结果显示, 温度的升高、双氧水用量增

加、催化剂用量增加有利于催化降解效率。这是因为温度升高、用量增加有利于催化剂与底物的接触和底物之间的接触。图 14 是电解质对甲基橙降解的影响, 结果显示, NaCl 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 的存在不影响催化降解效果; NaNO_2 和 KBr 的存在抑制降解效果。而工业染料生产析晶、纯化和印染固色工艺常用 NaCl 和 Na_2SO_4 , 所以工业染料废水的处理不用进行脱盐处理。图 9—图 14 的结果显示染料浓度为 30 mg/L 时, 在温度为 40 °C, 双氧水用量为 12 mmol/L, pH=8~9, 催化剂用量为 12 mg/L 时, 甲基橙可在 100 min 内去除完全。

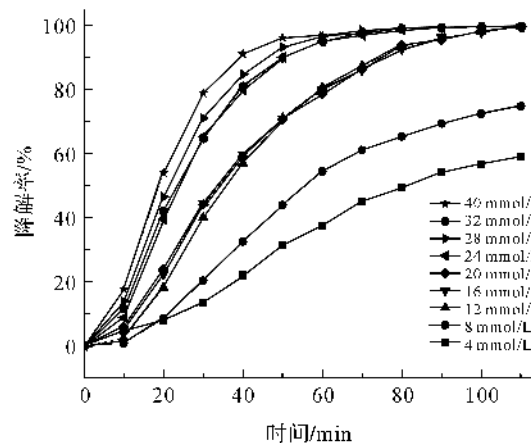


图 13 双氧水用量对甲基橙降解效果的影响

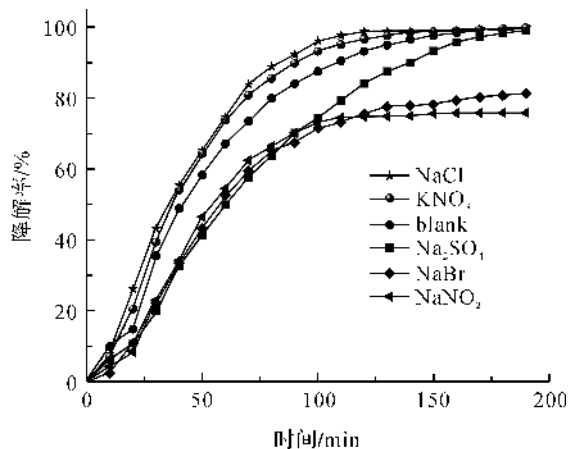


图 14 电解质对甲基橙降解效果的影响

2.3.3 催化剂的循环使用与甲基橙降解动力学

选择在甲基橙浓度为 30 mg/L, 温度为 40 °C, 双氧水用量为 12 mmol/L, pH=8~9, 催化剂用量为 12 mg/L 下进行催化剂的循环使用, 循环 5 次的结果见图 15。改变甲基橙的起始浓度, 考察其降解动力学, 实验结果见图 16。

从图 15 中可以得出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 循环使用 5 次以后, 120 min 后对甲基橙的降解率保持在 90% 以上。图 16 显示不同起始浓度其动力学过程

接近,有促发阶段、线性阶段和底物耗尽阶段,是典型的酶促动力学过程。以线性阶段速率对底物起始浓度作图(图16中小图),按米氏方程拟合,发现符合米氏方程($R^2=0.99$),且 $K_m=3\times 10^{-4}$, (天然酶 $K_m=10^{-2}\sim 10^{-5}$ mol/L^[11]) 范围内,这说明本文中制备的催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}$ 具有模拟酶的活性。

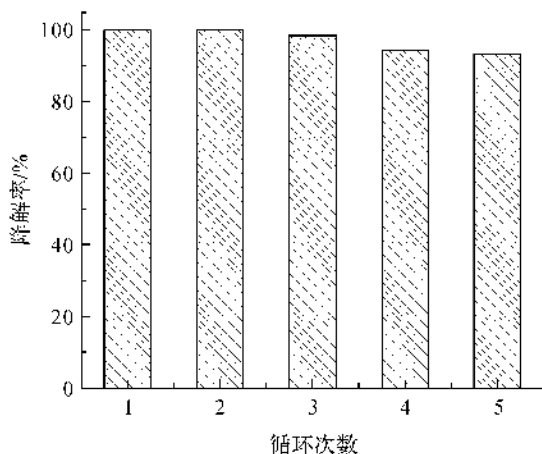


图15 催化剂的循环使用效果

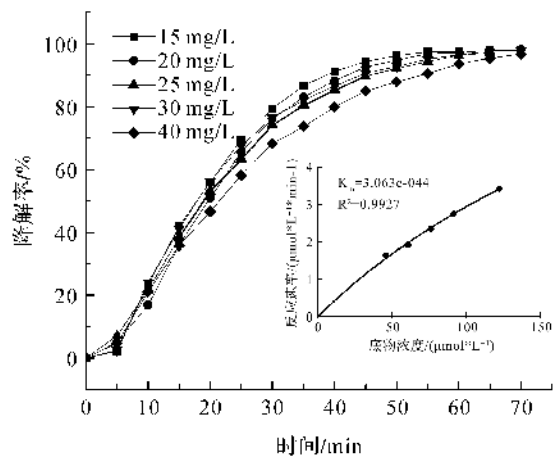


图16 甲基橙降解动力学

2.3.4 甲基橙脱色过程产物分析

用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 吸收降解气体,如图17所示。降解120 min后,对降解液进行 HPLC 分析,并利用高锰酸钾法对降解前后的 COD 进行测定,结果见表2。

图17显示,甲基橙在脱色降解,降解过程中放出的气体可以使 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液浑浊,说明有 CO_2 产生,反应如下:

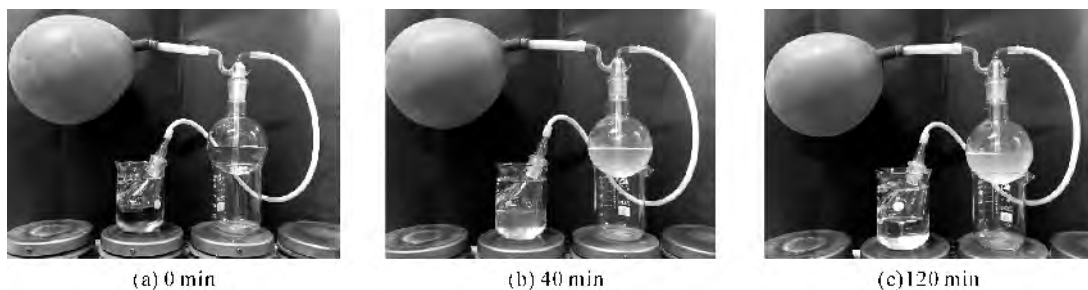


图17 气体吸收装置

表2 甲基橙的降解产物与 COD_{Mn}

标准	HPLC 分析结果		COD_{Mn} 与 UV_{254}			
	保留时间/min	降解液	起始浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	降解过程/min	$\text{COD}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	UV_{254}
草酸	2.0	✓	30	0	33.5	0.54
顺丁烯二酸	2.2	✓		120	1.5	0.08
邻苯二酚	3.2	×				
间苯二酚	2.8	×	150	0	118	2.38
对苯二酚	2.4	×		120	7.8	0.12
苯酚	4.4	×				

注:“✓”表示有,“×”表示无。

由表2可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA-Cu}$ 活化双氧水降解甲基橙染料的降解产物有草酸、顺丁烯二酸;降解过程中 COD 下降和 UV_{254} 下降,说明有机质氧化降解,芳香环开环降解。所有这些说明催化剂活化双氧水进行甲基橙的降解直至矿化。

2.3.5 甲基橙降解机理

为了进一步考察催化剂活化双氧水降解甲基橙的过程,探究其机理,在实验组中加入羟基自由基反应抑制剂叔丁醇(0.5 mL/L)(未加叔丁醇为对照组),实验结果见图18。水杨酸作为羟基自由基的

捕获试剂,采用水杨酸(50 mg/L)代替甲基橙进行实验,HPLC跟踪实验过程,结果见图19。

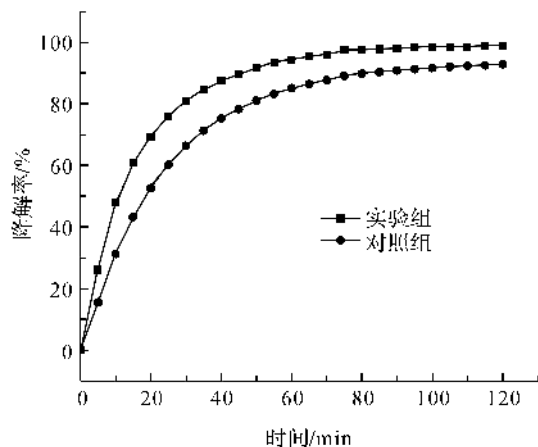


图18 叔丁醇抑制甲基橙的降解

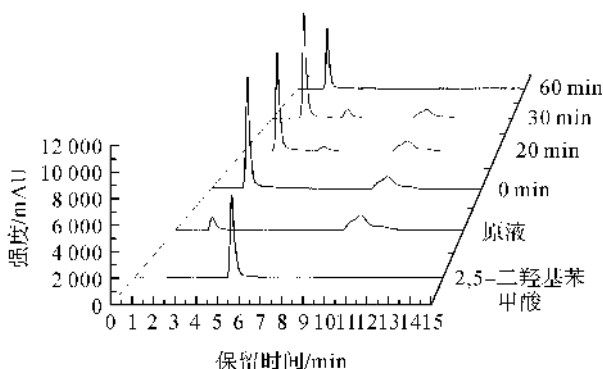


图19 水杨酸捕获羟基自由基

由图18可知,加入叔丁醇的实验组中甲基橙的降解速率和降解程度较之未加叔丁醇的对照组中的都低,说明叔丁醇的加入抑制了甲基橙的降解过程受,这是叔丁醇和甲基橙发生竞争羟基自由基的反应。由图19发现,反应20 min时水杨酸捕获羟基自由基生成2,5-二羟基苯甲酸,随着时间延长,2,5-二羟基苯甲酸的量进一步增加;同时2,5-二羟基苯甲酸进一步捕获羟基自由基被氧化开环降解,在60 min时发现水杨酸和2,5-二羟基苯甲酸都消失。这说明催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 活化 H_2O_2 产生了羟基自由基,羟基自由基进一步进攻甲基橙实现开环降解。

3 结论

a) 制备并表征催化剂及活性中心。制备并表征了核壳复合型催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$,催化甲基橙降解的活性中心是 $\text{PDA}-\text{Cu}$ 。

b) 优化了降解条件。温度升高、双氧水用量增加、催化剂用量增加,有利于甲基橙的催化降解;电解质氯化钠、硫酸钠、硝酸钾存在下,不影响催化活性。确定染料浓度为30 mg/L时催化降解优化条

件:温度为40℃、双氧水用量为12 mmol/L、pH=8~9、催化剂用量为12 mg/L。在此条件下,催化剂循环使用5次以后还有90%以上的效率。

c) 催化降解机理是自由基机理。催化剂活化双氧水产生羟基自由基,羟基自由基进攻甲基橙实现甲基橙氧化脱色;催化剂催化降解机制符合酶促机制, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 活化双氧水进行甲基橙的降解过程符合酶促动力学过程, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}-\text{Cu}$ 具有仿酶活性。

d) 染料分子开环降解直至矿化。降解产物有草酸、顺丁烯二酸、二氧化碳,降解后的 $\text{COD}_{\text{Mn}} < 10 \text{ mg/L}$, $\text{UV}_{254} \leq 0.12$ 。

参考文献:

- [1] 刘玉真,岳钦艳,李倩,等. PDMDAAC 阳离子膨润土处理染料废水的研究[J]. 环境化学,2004,23(1):102-104.
- [2] Barikani M, Oliaei E, Seddiqi H, et al. Preparation and application of chitin and its derivatives: a review[J]. Iranian Polymer Journal,2014,23(4):307-326.
- [3] Nidheesh P V, Gandhimathi R, Ramesh S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2013,20(4):2099-2132.
- [4] 冯勇,吴德礼,马鲁铭. 铁氧化物催化类 Fenton 反应[J]. 化学进展,2013,25(7):1219-1228.
- [5] 李旦振,付贤智. 具有高活性宽光谱响应的新型光催化材料[J]. 中国科学:化学,2012(4):415-432.
- [6] Chowdhury S, Balasubramanian R. Graphene/semiconductor nanocomposites(GSNs) for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014,160/161:307-324.
- [7] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2017,310:41-62.
- [8] 王莉,李琛琛,蒋海兵. Citrobacter sp. LW-3 对偶氮染料甲基橙的降解脱色特性研究[J]. 环境科学学报,2014,34(9):2213-2218.
- [9] 冯娟,覃炎锋,李荷. 漆酶基因 lac1338 在大肠杆菌中的表达条件优化及其染料降解作用[J]. 应用与环境生物学报,2014,20(6):1076-1081.
- [10] Grassi E, Scodeller P, Filieil N, et al. Potential of Trametes trogii culture fluids and its purified laccase for the decolorization of different types of recalcitrant dyes without the addition of redox mediators [J]. International Biodeterioration & Biodegradation,2011,

- 65(4):635-643.
- [11] Siré S I, Brillas E, Oturan M A, et al. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21(14):8336-8367.
- [12] Stoian S A, Xue G, Bominaar E L, et al. Spectroscopic and Theoretical Investigation of a Complex with an $[O=FeIV-O-FeIV=O]$ Core Related to Methane Monooxygenase Intermediate Q [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(4):1545-1558.
- [13] 王海波, 赵猛, 计亮年, 等. 具有非共价相互作用的金属酶模拟物[J]. 化学进展, 2013, 25(4):577-588.
- [14] 江银枝, 时永强, 史银瓶, 等. 双水杨醛缩二乙烯三胺 $Cu(II)$ 配合物的合成及其催化染料降解性能[J]. 中国科学:化学, 2014(10):1528-1535.
- [15] 江银枝, 赵攻城, 时永强, 等. 氨基乙醇席夫碱 $Cu(II)$ 配合物的合成及其催化染料降解[J]. 环境科学学报, 2016, 36(3):893-899.
- [16] An P, Zuo F, Wu Y P, et al. Fast synthesis of dopamine-coated Fe_3O_4 nanoparticles through ligand-exchange method[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(9):1099-1102.
- [17] Feng J, Su L, Ma Y, et al. $CuFe_2O_4$ magnetic nanoparticles: a simple and efficient catalyst for the reduction of nitrophenol [J]. Chemical engineering journal, 2013, 221:16-24.
- [18] Li Y, Dong C, Chu J, et al. Surface molecular imprinting onto fluorescein-coated magnetic nanoparticles via reversible addition fragmentation chain transfer polymerization: a facile three-in-one system for recognition and separation of endocrine disrupting chemicals[J]. Nanoscale, 2011, 3(1):280-287.

Preparation of core-shell catalyst $Fe_3O_4@PDA-Cu(II)$ and study on its catalytic degradation of methyl orange

JIANG Yinzhì, YUAN Huiqiang, LI Jing, WANG Tianqi

(Chemistry Department, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to dispose dye wastewater effectively and economically, the core-shell catalyst, $Fe_3O_4@PDA-Cu^{2+}$ was prepared by taking ferroferric oxide, dopamine and copper ammonia acetate as raw materials. The catalyst was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, solid diffuse reflection spectra, X-ray photoelectron spectroscopy, and X ray diffraction spectrum. The influence of temperature, hydrogen peroxide dosage, catalyst dosage and electrolyte on methyl orange degradation by the catalyst was investigated. Meanwhile, degradation kinetics process was studied with different dosage of methyl orange. The COD of degradation liquid and degradation product were determined and analyzed by potassium permanganate method and HPLC (high performance liquid chromatography). The mechanisms were investigated by free radical inhibition experiments and free radical capture experiments. The results show that the increase of the catalyst, temperature, pH value and the amount of hydrogen peroxide is beneficial to the degradation and removal of methyl orange. The catalytic effect is not affected in presence of chloride, sulfate and nitrate, but inhibited in presence of bromide and nitrite. The degradation products include oxalic acid, maleic acid and carbon dioxide. $COD_{Mn} = 1.5 \sim 7.8$ mg/L after degradation. The catalyst is saturated with the dye. The catalytic degradation process of the catalyst is in accordance with the Michaelis-Menten equation. All these show that the catalyst can activate hydrogen peroxide to form hydroxy radical which attacks methyl orange molecule and achieves open-loop degradation of methyl orange until mineralization. The research results will provide theoretical and experimental basis for dye removal by heterogeneous catalysis.

Key words: core-shell material; heterogeneous catalysis; preparation; dye degradation; free radical mechanism

(责任编辑:唐志荣)



《浙江理工大学学报》第九届编委会成员

主 任	裘松良	常务副主任	陈文兴		
委 员	(以姓氏笔画为序)				
	王 健	王兆青	刘朝马	杜时贵	李加林
	杨云芳	邹奉元	汪亚明	沈满洪	陈文华
	陈文兴	陈改玲	陈建勇	郑旭明	赵辅昆
	胡旭东	胡觉亮	胡剑锋	姚菊明	徐定华
	渠长根	喻擎苍	傅雅琴	蒙兴灿	裘松良
秘 书 长	郑今欢				
主 编	陈文兴				
副 主 编	唐志荣				

浙江理工大学学报

ZHEJIANG LIGONG DAXUE XUEBAO

月 刊 (Monthly)

逢单月 自然科学版

第39卷 第2期 2018年3月

Mar. 2018, Vol. 39 No.2

(1979年9月创刊)

(Started Publication in Sept.1979)

主管单位: 浙江省教育厅

主办单位: 浙江理工大学

出 版: 浙江理工大学杂志社

社 长: 郑今欢

编 辑: 《浙江理工大学学报》编辑部

电话: (0571) 86843739 (兼传真) 86843152

电子信箱: Journal@zstu.edu.cn

网址: <http://xuebao.zstu.edu.cn/>

地址: 杭州下沙高教园区

浙江理工大学 (310018)

主 编: 陈文兴

印 刷: 杭州余杭人民印刷有限公司

(杭州莫干山路勾庄)

订购发行: 浙江理工大学学报编辑部

发行范围: 公开发行

出版日期: 2018年3月10日

Authority in Charge: Department of Education of Zhejiang Province

Sponsor: Zhejiang Sci-Tech University

Published by: Periodicals Agency of Zhejiang Sci-Tech University

Edited by: J. of Zhejiang Sci-Tech University Editorial Dept.

Address: Xiasha Higher Education Zone, Hangzhou 310018, China

Tel: (0571)86843739 86843152

E-mail: Journal@zstu.edu.cn

Website: <http://xuebao.zstu.edu.cn/>

Editor in Chief: Chen Wenxing

Printed by: Hangzhou Yuhang People's Printing Co., Ltd.

(Gouzhuang, Moganshan Road, Hangzhou)

Issue Date: Mar. 10, 2018

中国标准连续出版物号:
ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

定价: 10.00元

