

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

浙江理工大学

学报

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

自然科学版

Natural Sciences Edition

2018年 第39卷 第3期

Vol.39, No.3 May 2018

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA

浙江理工大学学报

第三十九卷 第三期

二〇一八年

ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

目 次

材料科学与技术

- 水热时间和低温热处理对 δ - MnO_2 电容性能的影响
 杜文浩, 王一帆, 史伊媛, 粟 晨, 胡益彰, 王 驹(259)
- $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米片阵列材料的制备及锂离子电池性能研究
 赵永林, 袁永锋, 郭绍义, 尹思敏, 王莹莹(268)
- 热处理工艺对 PTFE 微孔带蠕变性能的影响研究
 蒋中原, 王 峰, 朱海霖, 郭玉海(273)
- 无规和嵌段聚丙烯酸酯类温敏共聚物的转变行为研究 糜 磊, 钟 齐, 王际平(278)
- 纤维素基絮凝-脱色复合功能材料制备及其处理染料溶液效果评价
 田洋名, 姚菊明, 张 勇, 王卫杰, 金 旭(284)
- 耐热型高温热膨胀微球的制备及其发泡行为研究
 刘金霖, 杨少平, 李 胜, 杨 林, 孙阳艺, 戚栋明, 曹志海(292)
- PEO/SA 生物活性玻璃支架的制备和生物活性研究
 张 立, 刘 涛, 张丽香, 瞿园兴, 丁新波(299)

机械与动力工程

- 近自由面的超空泡流动的数值模拟研究 张亚涛, 施红辉, 卫康云(304)
- 绕过带凹槽的圆盘空化器的超空泡流的研究 孙亚亚, 施红辉, 叶少东(312)
- 牛顿流体液滴成形过程及断裂原因研究 林培锋, 刘友菊(319)

电子与信息技术

- 基于改进 YOLOv2 网络的遗留物检测算法
 张瑞林, 张俊为, 桂江生, 高春波, 包晓安(325)
- 基于张量特征分解的三维网格模型降噪 夏 锋, 李 重, 沈 益(333)
- 基于扩展分形模型的织物组织设计方法
 熊宇龙, 张华熊, 鲁佳亮, 林翔宇, 金 耀(341)

生物与生命科学

- 基于高分辨率溶解曲线分析技术鉴别杭白菊和黄山贡菊的初步研究
 陈绍宁, 顾小川, 姜鹏辉, 李晴妍(346)
- 维生素 C 对内皮细胞和平滑肌细胞增殖的影响
 郝 亚, 白 雪, 阮世超, 庄青叶, 陈 岑(352)

数学及应用

- 带有预算的单商品在线定价问题研究 韩曙光, 朱 晨(357)
- 反初等矩阵的一些性质及应用 郭传好, 刘贝贝(362)

建筑与环境工程

- 改进 Asaoka 法反演固结系数方法的研究 程志鹏, 马海龙(367)
- 刚柔性桩加筋垫层复合地基承载性状数值分析 刘开富, 许家培, 曹玲珑(372)
- 生活垃圾降解特性室内试验研究 王樱峰, 张振营, 丁正坤, 方月华(378)

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

(Natural Sciences)

Vol. 39, No. 3 2018

Contents

Materials Science and Technology

- Effects of hydrothermal time and low-temperature heat treatment on supercapacitor properties of δ -MnO₂
..... DU *Wenhao*, WANG *Yifan*, SHI *Yiyuan*, SU *Chen*, HU *Yizhang*, WANG *Tao* (259)
- Preparation of MnO₂/Ni(OH)₂ composite nanosheet array material and study on properties of lithium Ion batteries
..... ZHAO *Yonglin*, YUAN *Yongfeng*, GUO *Shaoyi*, YIN *Simin*, WANG *Yingying* (268)
- Study on influence of heat treatment on creep behavior of PTFE microporous zone
..... JIANG *Zhongyuan*, WANG *Feng*, ZHU *Hailin*, GUO *Yuhai* (273)
- Study on transformation behavior of random and block polyacrylate thermosensitive copolymers
..... MI *Lei*, ZHONG *Qi*, WANG *Jiping* (278)
- Synthesis of cellulose-based flocculation and decolorization composite functional material and its performance
on dye solution treatment TIAN *Yangming*, YAO *Juming*, ZHANG *Yong*, WANG *Wei jie*, JIN *Xu* (284)
- Preparation and foaming behavior of heat proof high-temperature thermally expandable microspheres
..... LIU *Jinlin*, YANG *Shaoping*, LI *Sheng*, YANG *Lin*, SUN *Yangyi*, QI *Dongming*, CAO *Zhihai* (292)
- Preparation and bioactivity of bioactive glass scaffold based on PEO/SA
..... ZHANG *Li*, LIU *Tao*, ZHANG *Lixiang*, ZI *Yuanxing*, DING *Xinbo* (299)

Mechanical and Power Engineering

- Numerical simulation of supercavity flowing near the free surface
..... ZHANG *Yatao*, SHI *Honghui*, WEI *Kangyun* (304)
- Research on the supercavitation flows around disc cavitators with different grooves
..... SUN *Yaya*, SHI *Honghui*, YE *Shaodong* (312)
- Study on droplet formation process and breakage reason for a Newtonian fluid LIN *Peifeng*, LIU *Youju* (319)

Electronics and Information Technology

- Abandoned object detection algorithm based on improved of YOLOv2 network
..... ZHANG *Ruilin*, ZHANG *Junwei*, GUI *Jiangsheng*, GAO *Chunbo*, BAO *Xiaoan* (325)
- Denosing for 3D mesh models based on tensor eigendecomposition XIA *Feng*, LI *Zhong*, SHEN *Yi* (333)
- Fabric-weave design method based on extended fractal model
..... XIONG *Yulong*, ZHANG *Huaxiong*, LU *Jialiang*, LIN *Xiangyu*, JIN *Yao* (341)

Biology and Life Science

- Preliminary study of identification of medicinal material *Dendranthema morifolium* “Hangbaiju”
and *Dendranthema morifolium* “Gongju” based on the HRM technology
..... CHEN *Shaoning*, GU *Xiaochuan*, JIANG *Penghui*, LI *Qingyan* (346)
- Effects of vitamin C on proliferation of endothelial cells and smooth muscle cells
..... HAO *Ya*, BAI *Xue*, RUAN *Shichao*, ZHUANG *Qingye*, CHEN *Cen* (352)

Mathematics and Application

- Online pricing problem of one kind of items with budget HAN *Shuguang*, ZHU *Chen* (357)
- Some properties and applications about anti-elementary matrix GUO *Chuanhao*, LIU *Beibei* (362)

Architectural and Environmental Engineering

- Study on improving inverse calculation of consolidation coefficient with Asaoka method
..... CHENG *Zhipeng*, MA *Hailong* (367)
- Numerical analysis on bearing behavior of rigid-flexible pile composite foundation with reinforced cushion
..... LIU *Kaifu*, XU *Jiabei*, CAO *Linglong* (372)
- Laboratory study on the degradation characteristics of municipal solid waste
..... WANG *Yingfeng*, ZHANG *Zhenying*, DING *Zhengkun*, FANG *Yuehua* (378)

水热时间和低温热处理对 δ - MnO_2 电容性能的影响

杜文浩,王一帆,史伊媛,栗晨,胡益彰,王 驹

(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:以高锰酸钾(KMnO_4)为原料,在不同反应时间下水热法制备 δ - MnO_2 ,同时对不同反应时间制备的 δ - MnO_2 进行 300 °C 低温热处理。通过 SEM 揭示 δ - MnO_2 的生长机理,采用 SEM、TEM 和 XRD 对 δ - MnO_2 的形貌和结晶度进行表征,利用 N_2 吸附-脱附法表征 δ - MnO_2 的比表面积,通过恒电流充放电、循环伏安法和交流阻抗法对 δ - MnO_2 的电化学性能进行测试。实验结果表明:随着水热时间的延长, δ - MnO_2 的结晶度依次增加,比电容逐渐增大;当电流密度为 0.1 A/g 时,10 h 的样品在 1 M Na_2SO_4 电解液中比电容高达 264 F/g,展现出最优的比电容。进一步对水热样品进行 300 °C 低温热处理,结晶度进一步提高的同时物理吸附水大量丢失,导致比电容均出现下降。结果证实了 δ - MnO_2 的结晶度和表面的物理吸附水对电容性能都具有贡献作用,二者缺一不可。 δ - MnO_2 随着结晶度的提高,层状结构越趋稳定,存储离子电荷的能力不断增强,同时材料表面的物理吸附水有助于提高电解液与电极材料之间的浸润性,降低电荷转移电阻,产生较大的赝电容。

关键词: 超级电容器;水热法;低温热处理;结晶性;物理吸附水;电化学性能

中图分类号: O649.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0259-09

0 引 言

进入 21 世纪以来,人们对能源日趋依赖。伴随着化石能源的日益枯竭,人们不得不加快对新能源技术的研发和应用,其中超级电容器作为新型清洁储能装置受到世界的瞩目^[1]。超级电容器依靠电解液与电极的表面或体相之间发生的电化学反应来存储能量,具有很高的比电容和功率密度,是一种新型高效实用的绿色储能设备。目前,学术界对超级电容器的研究主要集中在电极材料和电解质两方面^[2-3]。

超级电容器主要由活性材料、集流体、电解质和隔膜等部件组成,其中活性材料和集流体合称为电极。活性材料具有传输电荷、储存能量的作用,是超级电容器的重要组成部分。活性材料一般包括碳材料、金属氧化物和导电聚合物。根据电荷储存原理,超级电容器可以分为双电层电容(双电层理论)、赝电容(氧化还原反应)和混合型电容。在同等条件

下,赝电容产生的比电容是双电层电容的 10~100 倍^[4-5]。赝电容器的电极材料可大致分为三大类,即金属氧化物、氮化物和导电聚合物^[6]。金属氧化物如 RuO_2 、 IrO_2 电极材料的循环伏安曲线近似于矩形,显示出优越的电容性能。但是考虑到其高昂的成本,具有优良赝电容性能的过渡金属氧化物引起了广泛的关注^[7]。例如,以 MnO_2 作为电极材料除了功率密度大、可逆性好、理论电容高(1300 F/g)等优点外,而且比起贵重金属氧化物如 RuO_2 成本要低廉得多且储量丰富,具备商业化潜力。 MnO_2 当然也存在固有的缺陷,如导电性差,能量密度不高,结构稳定性差,容易被破坏、脱落^[8-9]。

目前研究证明 MnO_2 赝电容材料的电化学性能与它的晶型结构、比表面积以及导电性等相关^[10]。其中,晶型结构尤为相关。 MnO_2 有多种结晶结构类型,如: α - MnO_2 、 β - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 δ - MnO_2 和 λ - MnO_2 。所有这些 MnO_2 结构都是由基于八面体的 MnO_6 构建单元的一系列同素异形形式构成,

收稿日期:2017-09-30 网络出版日期:2017-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51471153)

作者简介:杜文浩(1993-),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要从事超级电容器赝电容材料方面的研究。

通信作者:王 驹,E-mail:taotao571@hotmail.com

氧原子分布在八面体的角位置, Mn 原子位于中心^[11-12]。八面体的 MnO_6 构建单元堆积形成一维、二维、三维的不同孔道结构。研究最多的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 结构为正方形 (2×2) 孔道, 孔道尺寸 0.46 nm。 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的孔道结构为 (1×2), 孔道尺寸为 0.23 nm, 两者从其尺寸上看能够容纳少量的阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 和 H_3O^+ ^[13]。而 $\beta\text{-MnO}_2$ 结构为 (1×1) 孔道, 孔道尺寸 0.189 nm, 不能容纳阳离子, 因此导致其电容性能较差^[14]。而 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有二维层状结构, 层间距达到 0.7 nm。如此大的层间距被认为可以确保电解质阳离子的传输和有效的电荷储存, 同时层间的水分子和外来离子可以有效地支撑层状结构, 能够显著地提高循环寿命。由此可见, 在不同晶型的 MnO_2 赝电容材料中, $\delta\text{-MnO}_2$ 是较理想的电容材料。

在大量的文献报道中, 研究者往往通过提高活性物质的结晶度和比表面积来进一步改善电容性能, 而后期的低温热处理是提高活性物质结晶度和保持原有比表面积的有效策略之一。叶志国等^[15]通过水热法制备出纳米颗粒状 $\gamma\text{-MnO}_2$, 在 5 mA/g 电流密度下, 水热样品比电容达到 112 F/g。经过 300 °C 热处理后, 结晶度获得提高的同时纳米粒子没有发生团聚现象, 比电容进一步升高到 156 F/g。Zhu 等^[16]通过水热 KMnO_4 和十二烷基硫酸钠水溶液制备出片层结构的 $\delta\text{-MnO}_2$, 在 1 A/g 电流密度下, 水热样品比电容达到 158 F/g。经过 400 °C 低温热处理后, 结晶度提高的同时保持原来的片层形貌, 比电容升高到 201 F/g。Shafi 等^[17]通过水热 KMnO_4 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 水溶液制备出针状 $\alpha\text{-MnO}_2$, 在 0.75 A/g 电流密度下, 水热样品比电容达到 95 F/g。经过 450 °C 低温热处理后, 保持针状形貌的同时结晶度获得提高, 比电容升高到 165 F/g。由此可见, 经过低温热处理后, 活性材料的结晶度获得提高, 形貌保持良好即保留原有的比表面积, 电容性能均获得改善。基于此, 本文通过简单的水热反应一步合成 $\delta\text{-MnO}_2$, 获得不同结晶度的花球状 $\delta\text{-MnO}_2$, 并对材料电化学性能进行考察。同时, 探究了低温热处理对材料的结晶度及其电化学性能的影响, 进一步深入探讨材料的结晶度以及后期热处理造成表面的物理吸附水减少对电容性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

高锰酸钾 (KMnO_4 , AR, 上海三鹰化学试剂有

限公司), 无水硫酸钠 (Na_2SO_4 , AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 乙炔黑 (AR, 天津市津东天正精细化学试剂厂), 聚四氟乙烯溶液 (PTFE, AR, 东展塑料有限公司), 泡沫镍 (昆山旷勋电子有限公司), 无水乙醇 (AR, 杭州高晶精细化工有限公司), 超纯水, 盐酸 (HCl, AR, 上海三鹰化学试剂有限公司), 丙酮 (AR, 华东医药股份有限公司)。

1.2 实验仪器

DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司), B3500S-MT 型超声波清洗机 (上海必能信有限责任公司), TGL-10B-C 型高速台式离心机 (上海精宏实验设备有限公司), 85-1 型磁力搅拌器 (上海志威电器有限公司), FA-N/JA-N 型电子天平 (上海民桥精密科学仪器公司), 研钵 (凌源博华玛瑙制品厂), YP-5T 型油压式千斤顶压片机 (上海神模电气有限公司), LGJ-10 型冷冻干燥机 (北京松源华兴科技发展有限公司), SXL-1008 型程控箱式电炉 (上海精宏实验设备有限公司)。

1.3 形貌和电化学性能的表征

采用 JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM, 日本电子公司) 对 $\delta\text{-MnO}_2$ 进行形貌测定; 利用 ARL XTRA 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 美国热电公司) 检测 $\delta\text{-MnO}_2$ 的结晶性; 通过 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 日本日立公司) 对 $\delta\text{-MnO}_2$ 的表面形貌进行表征; 在 NOVA-2200 型比表面积测试仪 (济南润之科技有限公司) 中测试其比表面积; 在 CHI660E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 中对 $\delta\text{-MnO}_2$ 进行电化学性能测试。

1.4 MnO_2 样品的制备

分别量取 40 mL 去离子水加入 6 个反应釜的内衬中, 调节 pH 值为 2, 再向每个内衬中添加 4.0 g KMnO_4 , 在磁力搅拌器下搅拌 10 min。将混合均匀的溶液转移至高压反应釜中, 180 °C 温度下分别反应 1、4、6、8、10 h 和 12 h, 反应结束后自然冷却到室温。将六组反应釜中黑色沉淀物分别用去离子水和无水乙醇各清洗 3 遍, 冷干一夜得到干燥的黑色固体粉末。将 6、8、10 h 和 12 h 水热得到的黑色固体粉末均分成两份, 其中一份备用, 另一份置于电炉中, 在室温条件下以 5 °C/min 升至 300 °C 并保持 2 h, 缓慢降至室温。

1.5 电极的制备

泡沫镍处理: 将 1 cm \times 2 cm 泡沫镍置于烧杯中, 分别在 2 mol/L 盐酸、丙酮、去离子水及无水乙醇中依次超声清洗 10 min, 自然晾干, 称重, 备用。

将水热反应 6 h 得到的 MnO_2 、乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE) 按 8.5 : 1.0 : 0.5 质量比置于研钵中研磨,同时用无水乙醇调节混合物的粘度,研磨均匀后,用毛刷均匀地将黏稠状混合物涂覆在泡沫镍上。按照以上相同的方法,对 8、10 h 和 12 h 以及热处理后的样品进行涂片。将涂覆均匀的泡沫镍置于 105 °C 中真空干燥 6 h,然后在 10 MPa 压力下压片,称重,置于 1 M Na_2SO_4 溶液中活化 3 h。

1.6 电化学性能的测试

采用三电极体系测试电化学性能,三电极体系主要由工作电极、参比电极(甘汞电极)和辅助电极(铂片)三者组成。将充分活化的泡沫镍的空白处夹紧在工作电极上,注意要让涂覆黑色糊状物的泡沫镍全部浸入到电解液中,然后依次将甘汞电极和铂电极分别固定装好,以 1 M Na_2SO_4 溶液为电解液,运行软件,测试 CV、CP 和 EIS,保存数据。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌分析

水热反应 6、8、10 h 和 12 h 制备的 MnO_2 的 SEM 照片如图 1 所示。SEM 照片表明水热法制备的 MnO_2 呈片状,相互交错穿插成球状。图 1(a) 显

示的是 6 h 水热反应得到 MnO_2 ,球状边缘较为模糊,说明片层结构生长不够充分。图 1(b) 显示 8 h 反应得到的 MnO_2 ,比起 6 h 边缘地带更加清晰,片层结构和片层孔隙基本上可以清晰地看到,球形基本形成。图 1(c) 显示 10 h 水热反应得到 MnO_2 的 SEM 照片,可以清楚地看到花球状清晰的边界和片层之间的空隙,完整的球状体之间较为分散,同时,球状体进一步增大。据报道^[18],良好的分散性有利于电解液与球状体之间充分接触,同时大量的片层缝隙可以让电解液进一步浸入到片层结构中。同时,材料表面的物理吸附水可以改善电解液与片层结构之间的浸润性,更加有利于离子电荷在电解液与片层结构之间更加快捷的传递,有效地提高电化学性能。同时可以从图 1 中估测出水热制备的 MnO_2 球状体直径大约在 400~700 nm 之间,以上结果与之前 Devaraj 等^[19]报道用水热法合成片状 MnO_2 的形貌相似。图 1(d) 表明,当反应时间延长至 12 h,可以观察到 MnO_2 局部出现板结现象,片状结构出现明显的坍塌和融合,分散性明显降低。板结的出现预示着后期作为电极材料,比表面积将会减少,进而导致电化学活性位点也会随之减少,对于材料的电化学性能可能是不利的。

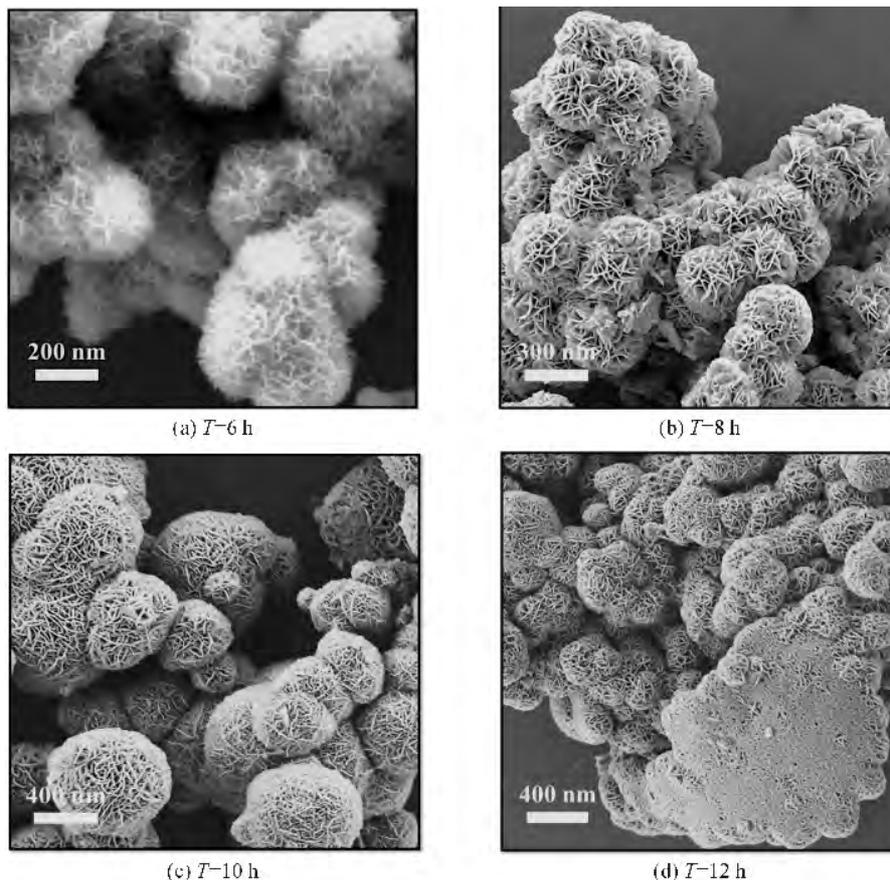


图 1 不同水热时间制备的 MnO_2 的 SEM 照片

将 10 h 样品进行 TEM 表征,结果如图 2 所示。图 2(a)是低倍率下的 TEM 照片,在样品的边缘地带可以观察到明暗不一的条带,表明该片状的 MnO_2 呈现出横纵地无规延伸生长,片层结构可以提供更多的离子通道,对于提高电容性能是非常有利的。图 2(b)是高倍率下的 TEM 照片,显示样品的晶面间距为 0.725 nm,对应的是 $\delta\text{-MnO}_2$ 的(001)面。

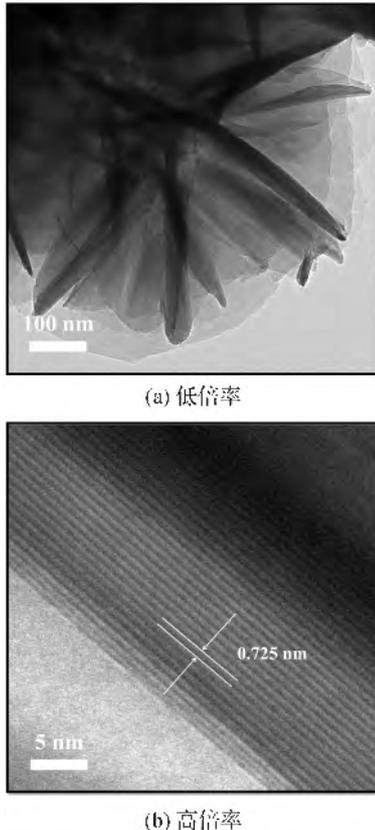


图 2 10 h 水热制备 MnO_2 的 TEM 照片

2.2 SEM 照片揭示生长机理

通过 SEM 对不同生长阶段的产物进行分析,结果如图 3 所示。180 °C 下水热合成花球状 MnO_2 的生长过程可用 ostwald 熟化机理来解释^[20],在水热 1 h 的初始阶段, KMnO_4 分解产生大量的 MnO_2 纳米晶核,反应方程式如下^[21]:



由于极小的纳米晶核存在较大的表面能,导致晶核大量团聚,如图 3(a)所示。当反应时间延长到 4 h 的过程中,较小的纳米晶开始溶解,同时在较大的晶核表面以纳米薄片的形式继续生长,形成直径 150 nm 的球状锥形,片层结构较为模糊,如图 3(b)所示。随着纳米片无规地纵横生长,球状体进一步变大,同时片层之间的孔隙开始增多并且逐渐清晰,如图 3(c)所示。当反应时间延长至 12 h,片层的边缘地带和孔隙结构非常清晰,孔隙结构分布均匀,如

图 3(d)所示。上述过程与 Li 等^[22]描述花球状二氧化锰的 ostwald 熟化过程非常吻合。

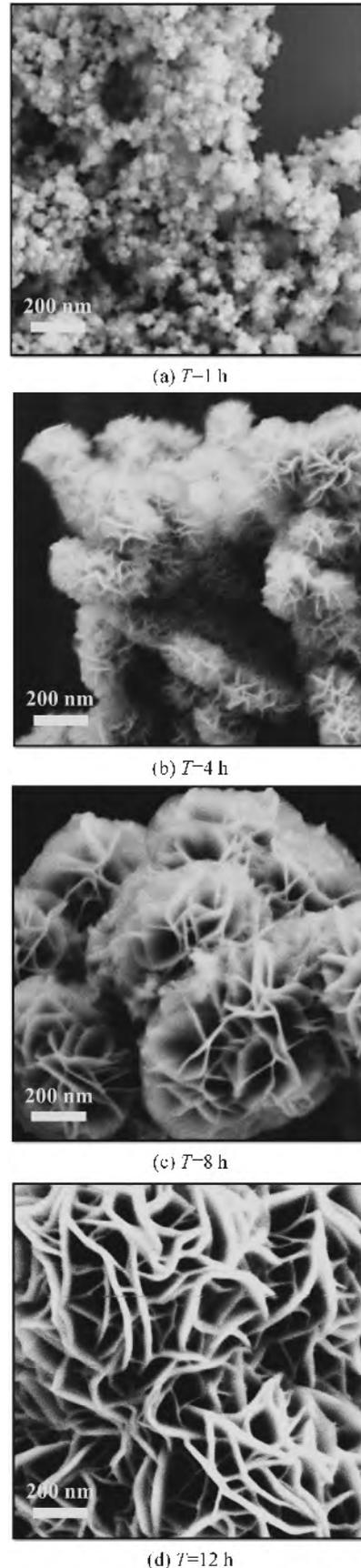


图 3 不同水热时间下制备 MnO_2 的 SEM 照片

2.3 低温热处理后的 SEM 照片分析

图 4(a)–(d)显示的是 6、8、10 h 和 12 h 的样品经过 300 °C 低温热处理后的电镜照片。显然,样品经过低温热处理后,形貌未受到破坏,保持原有的

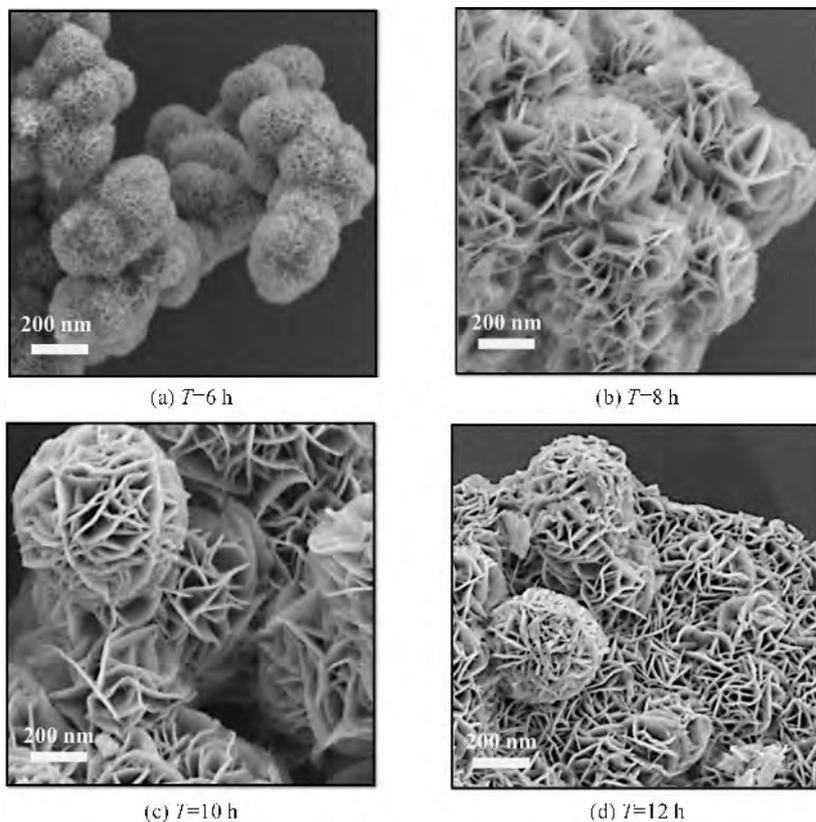


图 4 样品 300 °C 低温热处理的 SEM 照片

2.4 样品的 XRD 图和比表面积测试分析

图 5 是不同水热时间以及 300 °C 低温热处理后 MnO_2 的 X 射线衍射图。从图 5 中可以清晰地看到,在 $2\theta=12.2^\circ$ 、 24.8° 、 37.0° 和 65.4° 出现特征峰,并且与标准谱基本吻合,表明该水热法合成的 MnO_2 为多层的片状 δ - MnO_2 ,与文献中报道的基本一致^[23]。产物的结晶度随着水热时间依次增强,暗

球状形状和片层结构。但是,低温热处理会使材料失去表面的物理吸附水,使材料与电解液的浸润性变差,进而降低材料表面的活性位点,这可能会对电容性能产生一定的负面影响。

示着储存离子电荷的能力不断提高。10 h 之后衍射峰不再出现变化,说明在 180 °C 水热条件下结晶充分,10 h 之后继续延长水热时间不会提高结晶度。对比 300 °C 低温热处理后,材料整体的结晶度进一步提高,晶型结构没有发生改变。同时还可以发现,经过低温热处理后,特征峰的半峰宽变窄,意味着晶粒变大,可能会造成比表面积减小^[24]。

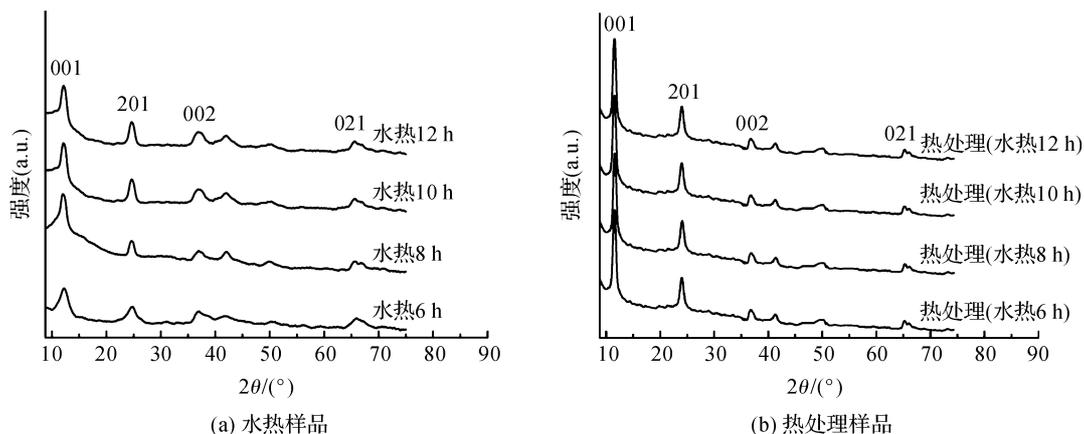


图 5 不同水热时间和低温热处理制备 MnO_2 的 XRD 曲线

为了研究不同水热时间和低温热处理样品的比表面积,进行了 N_2 吸附-脱附测试。比表面积测试结果如表1所示,可发现随着水热时间的延长,比表面积出现微弱减小,这可能是由于水热时间的延长导致片层结构由薄变厚。当水热时间延长至12 h时,由于板结熔融造成比表面积迅速下降到 $3.71 \text{ m}^2/\text{g}$,比表面积的下也伴随着电化学活性位点的减少,对电化学性能是极其不利的,在下文电化学测试中会进一步证实此结论。当样品经过 300°C 低温热处理后,发现比表面积出现略微下降。这是由于热处理导致结晶度提高,晶粒变大,晶粒之间的间隙减少,与前文推测一致。

表1 不同时间处理样品的比表面积 m^2/g

| 样品 | 不同处理时间 | | | |
|-------|--------|------|------|------|
| | 6 h | 8 h | 10 h | 12 h |
| 水热样品 | 8.62 | 7.23 | 6.17 | 3.71 |
| 热处理样品 | 7.82 | 6.41 | 5.21 | 3.23 |

2.5 MnO_2 的电化学性能测试分析

本文中利用电化学工作站和三电极体系(工作电极、铂电极和甘汞电极)对6、8、10、12 h和 300°C 低温热处理的样品在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中进行电化学性能测试,分别测得循环伏安特性曲线、恒电流充放电曲线和交流阻抗曲线,结果如图6(a)–(f)所示。

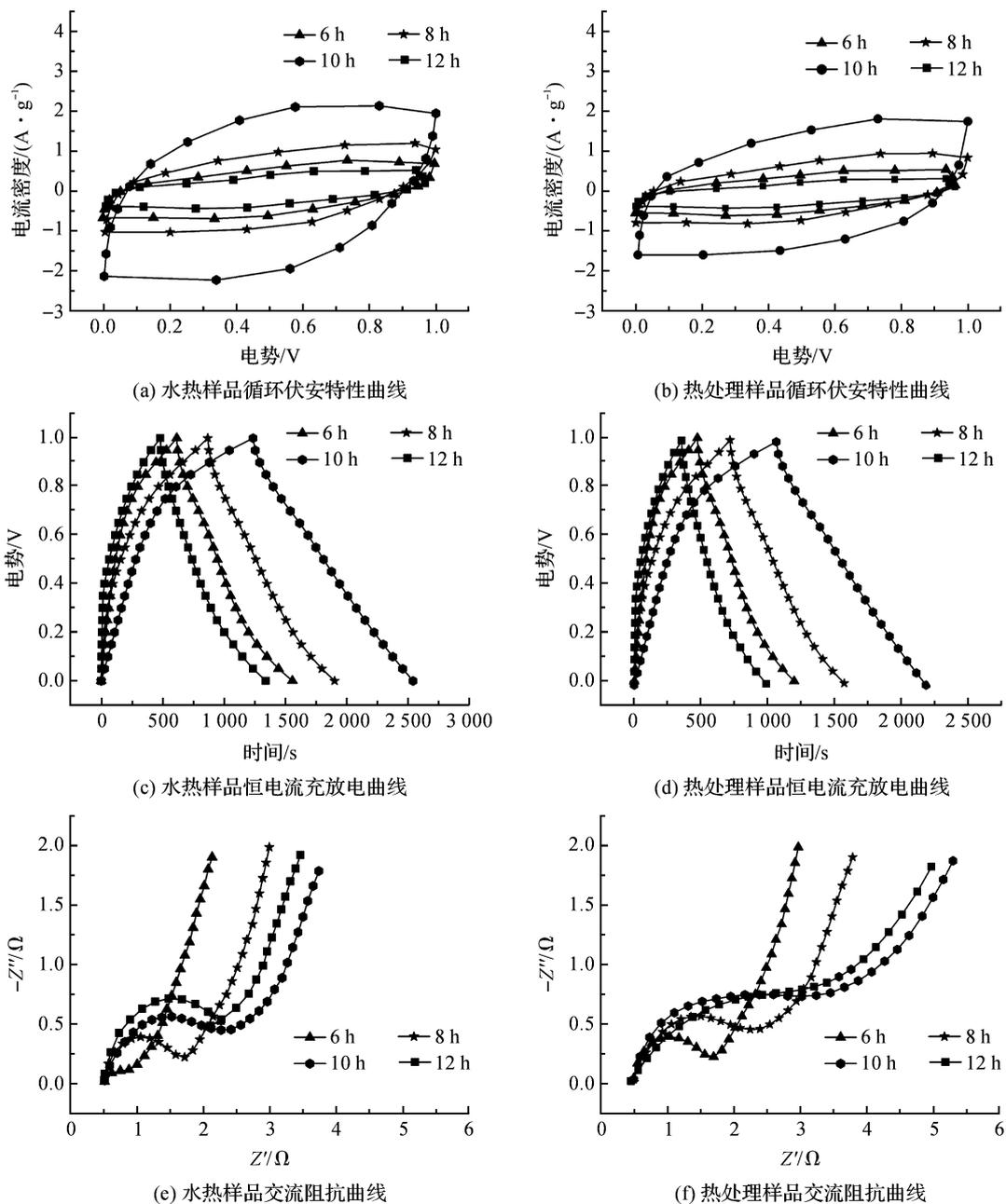
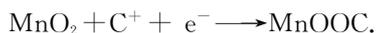


图6 水热样品和热处理样品的电化学性能测试

图6(a)—(b)是不同水热时间和300℃低温热处理样品的循环伏安特性曲线(CV),各个样品均呈现近似矩形,无明显的氧化还原峰,阴极极化曲线和阳极极化曲线均呈现镜像对称,说明电极材料具备良好的可逆性和恒定的充放电速率。电解质中的阳离子在外加电场的作用下能够快速可逆地吸附/脱附和嵌入/脱出MnO₂表相和体相,进而产生优良的表相赝电容和体相赝电容,其储能机理可表示为:



其中,C⁺代表电解液中碱性阳离子(Li⁺, Na⁺, K⁺)。在充电过程中,从负极出来的电子进入正极材料MnO₂晶格中,Mn(IV)被还原成Mn(III),同时1M Na₂SO₄中性电解液中的Na⁺进入晶格生成MnOONa。在放电过程中,MnOONa失去电子并释放Na⁺,被氧化成MnO₂,即Mn(III)被氧化成Mn(IV)。通过Mn(IV)与Mn(III)之间的相互转化来完成超级电容器的充电和放电过程。

从图6(a)中可以看出,在5mV/s扫描速率下,由于10h样品的响应电流最大导致曲线积分面积最大,根据循环伏安特性曲线计算比电容公式: $C_s = S/2vm\Delta V$ (S为CV曲线积分面积, v 为扫描速率, m 为活性材料的质量, ΔV 为电压窗口)^[25],10h水热时间得到的 δ -MnO₂展现出最大的比电容。结合XRD分析结果和电化学测试结果可以进一步判断出随着结晶度的增加,电容性能不断提高,这是因为晶体结构趋向完整,层状结构越趋稳定,存储离子电荷的能力不断增强^[26]。同时材料表面的物理吸附水进一步提高了电解液与电极材料的浸润性,增加电化学活性位点。当水热时间为10h时,比电容达到最大。12h的结晶性与10h几乎相同,比电容之所以出现下降,是因为纳米球团聚板结导致比表面积减少,进而导致电解液不能与活性材料充分接触,电化学活性位点也随之减少,最终导致比电容下降。进一步对比图6(a)—(b),当样品经过300℃低温热处理后,样品形貌保持良好,比表面积未出现下降,结晶度进一步提高即存储电荷的能力进一步提高,但是比电容均出现下降。这是由于样品经过300℃低温热处理后,材料表面的物理吸附水大量丢失,导致电解液与材料之间的浸润性变差,电化学活性位点减少,最终导致比电容出现下降^[27]。

图6(c)—(d)是不同水热时间和低温热处理得到的恒电流充放电曲线图(GC)。从图6中可以明显地发现,充放电曲线在设定的电压区间几乎对称,电位与时间呈现较好的线性关系,无明显的欧姆降,

说明此 δ -MnO₂展现出良好的电容特性。进一步分析图6(c),可以发现随着结晶度的增加,放电时间不断增加。根据恒电流充放电电容计算公式 $C_s = I \cdot \Delta T / m \cdot \Delta V$ (I 为恒定电流, ΔT 为放电时间, m 为活性材料的质量, ΔV 为电压窗口)计算得知^[28],在0.1A/g电流密度下,1M Na₂SO₄电解液中,6、8、10h和12h制备的MnO₂的比电容分别为156、188、264F/g和135F/g。当6、8、10h和12h样品经过300℃低温热处理后,比电容分别下降到120、155、224F/g和105F/g,计算结果进一步证实CV曲线分析结果。随着水热时间的延长, δ -MnO₂结晶度逐渐提高,层状结构越趋稳定,存储电荷的能力不断增强,物理吸附水进一步增加材料与电解液的浸润性,比电容逐渐提高,10h样品展现出最大比电容。但继续延长水热时间不会提高结晶度反而会造板结融合,比表面积下降,电化学活性位点减少,导致电容性能出现下降。样品经过低温热处理后,结晶度进一步提高,但是片层结构的物理吸附水大量丢失,进而导致电解液与材料之间的浸润性变差,电化学活性位点也随之减少,这会对电容性能造成一定的负面影响。

为了进一步探究结晶性和低温热处理对 δ -MnO₂电化学反应动力学的影响,图6(e)—(f)给出交流阻抗曲线图(EIS)。电极的交流阻抗曲线都是由高频区的半圆和低频区的斜线组成,其中半圆直径对应电荷穿过电极/电解液两相界面的电荷转移电阻(R_{ct}),半圆直径越小,转移电阻越小。直线斜率对应离子电荷嵌入/脱出的扩散电阻(R_w),斜率越大,扩散电阻越小^[29]。从图6(e)对比交流阻抗曲线图可以发现,随着水热时间的延长,半圆直径依次增大。这是由于随着水热时间的延长,比表面积逐渐降低,电解液与电极材料的接触面积减少,电荷转移电阻变大。同时对比6(e)—(f),发现经过低温热处理后,半圆直径进一步增大,这意味着物理吸附水的丢失导致电解液与材料接触浸润性变差,导致电荷转移电阻随之增大。

3 结论

本文以高锰酸钾为原料,180℃水热制备球状 δ -MnO₂,球形表面呈现大量片层结构和孔隙结构,这为电解质阳离子提供更多的离子通道。该 δ -MnO₂随着水热时间的延长,结晶性依次增加,10h之后样品的结晶度不再变化,12h样品开始板结熔融,导致比表面积出现迅速下降。样品经过300℃低温

热处理后,结晶性进一步提高,形貌保持良好,但是比电容均出现下降。电化学测试表明,随着水热时间的延长,比电容逐渐增大,在 0.1 A/g 电流密度下,10 h 样品的比电容高达 264 F/g,展现出最优的电容性能。12 h 样品因为板结熔融导致比表面积下降,离子通道随之减少,进而导致比电容下降到 135 F/g。样品经过 300 °C 低温热处理后,结晶度提高的同时比表面积未出现明显下降,但是材料表面的物理吸附水大量丢失,导致比电容均出现下降。

本文的研究进一步证实 δ -MnO₂ 的结晶度和表面的物理吸附水对电容性能都具有贡献作用,结晶度的提高伴随着容纳电荷能力的提高,表面的物理吸附水可以增加电极材料与电解液的浸润性,降低电荷转移电阻,二者缺一不可。本文在水热反应 10 h 条件下,获得结晶度最高的 δ -MnO₂ 具备最佳的电容性能。

参考文献:

- [1] Lu X, Yu H, M H, et al. Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7 (7): 2160-2181.
- [2] Yang P, Mai W. Flexible solid-state electrochemical supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2014, 8(6): 274-290.
- [3] 邱照远. 赝电容材料用作超级电容器电极材料的研究 [D]. 厦门: 华侨大学, 2013: 2-87.
- [4] 余丽丽, 朱俊杰, 赵景泰. 超级电容器的现状及发展趋势 [J]. *自然杂志*, 2015, 37(3): 188-196.
- [5] 胡传跃, 郭军, 汪形艳. 锂离子电池 Li(Ni_(3/8)Co_(3/8)Mn_(2/8))O₂ 层状正极材料的制备与电化学性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(9): 1721-1726.
- [6] Zhu B, Tang S, Vonehr S. Hierarchically MnO₂-nanosheet covered submicrometer-FeCo₂O₄-tube forest as binder-free electrodes for high energy density all-solid-state supercapacitors [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(7): 4762-4770.
- [7] 王旭珍, 周泉, 任素贞. 溶剂热法制备 Fe₃O₄/氧化石墨烯复合材料及其性能研究 [J]. *功能材料*, 2015, 46(3): 3045-3049.
- [8] Radhamani A V, Shareef K M, Rao M S R. ZnO@MnO₂ core-shell nanofiber cathodes for high performance asymmetric supercapacitors [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 30531.
- [9] 庞旭, 马正青, 左列. Sn 掺杂二氧化锰超级电容器电极材料 [J]. *物理化学学报*, 2009, 25(12): 2433-2437.
- [10] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 845-854.
- [11] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2008, 112(11): 4406-4417.
- [12] Prodi A, Gilioli E, Gauzzi A, et al. Charge, orbital and spin ordering phenomena in the mixed valence manganite (NaMn³⁺)(Mn₂³⁺Mn₂⁴⁺)O₁₂ [J]. *Nature materials*, 2004, 3(1): 48-52.
- [13] Ma Z, Shao G, Fan Y, et al. Construction of hierarchical α -MnO₂ nanowires@ ultrathin δ -MnO₂ nanosheets core-shell nanostructure with excellent cycling stability for high-power asymmetric supercapacitor electrodes [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(14): 9050-9058.
- [14] Wang X, Li Y. Selected-control hydrothermal synthesis of α - and β -MnO₂ single crystal nanowires [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(12): 2880-2881.
- [15] 叶志国, 黄广斌, 刘华英. 热处理对超级电容器 MnO₂ 电极电化学性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(09): 13-16.
- [16] Zhu T, Zheng S J, Chen Y G, et al. Improvement of hydrothermally synthesized MnO₂ electrodes on Ni foams via facile annealing for supercapacitor applications [J]. *Journal of materials science*, 2014, 49(17): 6118-6126.
- [17] Shafi P M, Bose A C. Structural evolution of tetragonal MnO₂ and its electrochemical behavior [C]// AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2016, 1731(1): 050038.
- [18] Qu D, Wang L, Zheng D, et al. An asymmetric supercapacitor with highly dispersed nano-Bi₂O₃ and active carbon electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 129-135.
- [19] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2008, 112(11): 4406-4417.
- [20] Zhu M, Hu Y, Li Y, et al. Effect of magnetic field on phase morphology transformation of MnO₂ nanostructures in a hydrothermal process [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2012, 9(1): 122-127.
- [21] Sun Y G, Liu Y Z, Truong T T, et al. Thermal transformation of δ -MnO₂ nanoflowers studied by in-situ TEM [J]. *Science China Chemistry*, 2012, 55(11): 2346-2352.
- [22] Li Y, Zhou X, Zhou H, et al. Hydrothermal preparation

- of nanostructured MnO₂ and morphological and crystalline evolution [J]. *Frontiers of Chemistry in China*, 2008, 3(2):128-132.
- [23] Jia H N, Lin J H, Liu Y L, et al. Nanosized core-shell structured graphene-MnO₂ nanosheet arrays as stable electrodes for superior supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21):10678-10686.
- [24] 杨杨. 超级电容器电极材料用二氧化锰的合成及其电化学性能的研究[D]. 吉林大学, 2013:4-60.
- [25] Devaraj S, Munichandraiah N. Effect of crystallographic structure of MnO₂ on its electrochemical capacitance properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2008, 112(11):4406-4417.
- [26] 丁锐. 超级电容器 MnO_x 基电极材料及其电化学性能 [D]. 湘潭大学, 2007:7-53.
- [27] Song Y, Liu T, Yao B, et al. Ostwald ripening improves rate capability of high mass loading manganese oxide for supercapacitors [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(8):1752-1759.
- [28] Peng R, Wu N, Zheng Y, et al. Large-scale synthesis of metal-ion-doped manganese dioxide for enhanced electrochemical performance [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(13):8474-8480.
- [29] 黄晓宇, 马换梅, 汪天洋, 等. 量子点敏化太阳能电池 FTO/CoS/CuS 对电极的制备与性能 [J]. *精细化工*, 2017, 34(9):961-966.

Effects of hydrothermal time and low-temperature heat treatment on supercapacitor properties of δ -MnO₂

DU Wenhao, WANG Yifan, SHI Yiyuan, SU Chen, HU Yizhang, WANG Tao

(Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: δ -MnO₂ was prepared with hydrothermal method under different reaction time by using KMnO₄ as the raw material. Besides, low-temperature heat treatment (300 °C) was carried out for δ -MnO₂ prepared under different reaction time. The growth mechanism of δ -MnO₂ was revealed by SEM. The morphology and crystallinity of δ -MnO₂ were characterized by SEM, TEM and XRD. Furthermore, the specific surface area of δ -MnO₂ was characterized by N₂ adsorption-desorption method. The electrochemical performance of δ -MnO₂ was tested by galvanostatic charge-discharge, cyclic voltammogram and AC impedance spectroscopy. The experimental results indicate the crystallinity of δ -MnO₂ increased and specific capacitance gradually increased with the extension of hydrothermal treatment time. When current density was 0.1 A/g, the specific capacitance of samples was as high as 264 F/g in 1 M Na₂SO₄ after 10 h, which was the best specific capacitance. The samples were further treated under 300 °C. The crystallinity further increased, and physically-absorbed water lost a lot, thus leading to the decline of specific capacitance. The results verify both the crystallinity of δ -MnO₂ and physically-absorbed water make contributions to capacitive performance, and both are dispensable. With the rise of crystallinity, the stratified structure of δ -MnO₂ becomes more stable. Meanwhile, the ability to store ionic charge continuously strengthens. Physically-absorbed water on the surface contributes to enhancing wettability between electrolyte and electrode material, reducing charge transfer resistance and generating large faradaic pseudocapacitance.

Key words: supercapacitor; hydrothermal method; low-temperature heat treatment; crystallinity; physically-absorbed water; electrochemical performance

(责任编辑:唐志荣)

MnO₂/Ni(OH)₂ 复合纳米片阵列材料的制备及锂离子电池性能研究

赵永林,袁永锋,郭绍义,尹思敏,王莹莹

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘要:采用水浴法在泡沫镍基底上生长 MnO₂/Ni(OH)₂ 复合纳米片阵列材料,并通过恒流充放电和循环伏安法研究所得 MnO₂/Ni(OH)₂ 的电化学性能。利用 X 射线衍射仪(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析产物的物相组成和微观形貌。结果表明:泡沫镍基底表面垂直生长着多孔纳米片阵列,纳米片间围成 150~300 nm 的小孔;在电流密度为 200 mA/g 时,所得纳米片阵列材料的首次放电比容量可达 1575.4 mAh/g,库伦效率为 95.6%,100 次循环材料的平均放电比容量达到 1052.2 mAh/g;这表明该复合材料具有较高的比容量和良好的循环性能。

关键词: MnO₂/Ni(OH)₂; 锂电池; 水浴法; 纳米片阵列

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0268-05

0 引言

锂离子电池具有能量密度大、循环寿命长、无记忆效应等优势,广泛用于笔记本电脑、数码相机、手机、移动电源以及电动工具等领域^[1-3]。负极材料是影响锂电池电化学性能的主要因素。与传统石墨负极材料相比,过渡金属氧化物包括 Fe_xO_y^[4-5]、NiO^[6]、Ni(OH)₂^[7] 和 Mn_xO_y^[8] 等作为锂电池负极材料具有能量密度大、循环性能优异等优点^[9-10],其中 MnO₂ 具有成本低廉、制备方法多样的优势。李连霞^[11]采用模版法制备出介孔 MnO₂ 电极材料,在电流密度为 50、250 mA/g 和 500 mA/g 下,材料的放电比容量分别为 430.3、344.5 mAh/g 和 291.8 mAh/g,表现出一定的倍率性能,但该介孔 MnO₂ 材料的比容量较低。近年来,研究者主要利用其它材料,如 NiO、Ni(OH)₂、碳材料和石墨烯等,对 MnO₂ 进行修饰或掺杂,或者将 MnO₂ 制成多孔结构获得较大的比表面积,从而提高其电导率^[12],获得比容量较高的电极材料。Li 等^[13]采用水热法获得了棒状 MnO₂/RGO 复合材料,在电流密度 100 mA/g 下,55 次循环后 MnO₂/

RGO 复合材料和纯 MnO₂ 材料的放电比容量分别为 528.7 mAh/g 和 276.5 mAh/g,表明 MnO₂/RGO 的比容量是纯 MnO₂ 材料比容量的 1.9 倍,复合后的 MnO₂ 电极材料可表现出较高的比容量。

Ni(OH)₂ 本身为空原子轨道结构,可以接受其它基团或者原子所提供的游离电子后形成中间体,从而可以提高 Ni(OH)₂ 的电催化性能^[14-15]。因此本文尝试利用 MnO₂ 结合 Ni(OH)₂ 合成复合材料制备成锂电池,研究其电化学性能,期望得到比容量较高、循环性能较好的电极材料。通过采用水浴法制备出 MnO₂/Ni(OH)₂ 复合纳米片阵列材料,在泡沫镍基底材料上获得比表面积较大的复合材料,并利用 XRD、SEM、循环伏安测试和恒流充放电测试研究其晶体结构、微观形貌和锂电池性能。

1 实验

1.1 MnO₂/Ni(OH)₂ 复合材料的制备

称取 0.79 g 高锰酸钾(KMnO₄,上海三鹰化学试剂有限公司)溶解于 50 mL 去离子水中,然后将清洗干净的泡沫镍(Ni,纯度大于或等于 96.0%,上

海伟帝金属材料有限公司)圆片(直径 1.2 cm)浸入溶液中,再把溶液放到电热恒温水槽中进行避光反应。水浴温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 24 h 后将泡沫镍取出用去离子水清洗 3 次,再用无水乙醇清洗,置于干燥箱中 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后即得 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料。

1.2 锂离子电池的组装

使用 CR2025 型号电池壳,在氩气气氛的手套箱里组装锂电池。以 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料为负极,金属锂片为对电极,隔膜为聚乙烯复合膜,电解液为 1 mol/L LiPF_6 溶液。将封装好的电池,静置 24 h 后进行电化学性能测试。

1.3 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的结构表征和电化学测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,DX-2700,德国布鲁克公司)对样品进行结构表征,设置扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$,工作管电压为 40 kV 。用场发射扫描电镜(FESEM,FEI Sirion-100,德国蔡司公司)表征材料的微观形貌,测试条件时真空度小于 $5.00\times 10^{-3}\text{ Pa}$,加速电压为 3 kV 。用普林斯顿电化学工作站(PARSTAT2273)和新威电池测试仪(CT-2001A)进行电化学性能测试。循环伏安测试条件为:扫描电位窗口 $0.005\sim 3.000\text{ V}$,扫描速率 0.1 mV/s ;恒流充放电测试条件为:电流密度分别为 $100、200、500、1000、2000\text{ mA/g}$,工作电压为 $0.05\sim 3.00\text{ V}$ 。

2 结果与分析

2.1 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的物相表征

由于复合材料在泡沫 Ni 表面的负载量相对较少,只能通过超声波把 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料从泡沫 Ni 表面震离下来获得复合材料粉末样品,再对其进行 XRD 物相分析,结果如图 1 所示。XRD 曲线在 2θ 为 44.8° 和 52.1° 处出现两个明显的强衍射峰,与 Ni 的标准卡片(JCPDS No. 04-0850)一致,对应于 Ni 的(111)和(200)晶面,这是由于从泡沫 Ni 上超声剥离 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的过程中,复合材料连带撕裂了泡沫 Ni 上的部分 Ni。在 2θ 为 $21.5^\circ、33.7^\circ$ 和 37.2° 处的衍射峰与 MnO_2 的标准卡片(JCPDS No. 42-1316)一致,分别对应 MnO_2 的(101)、(301)、(111)晶面。此外,活性物质的衍射峰还出现在 2θ 为 $10.8^\circ、24.5^\circ$ 和 57.4° 处,与 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的标准卡片(JCPDS No. 38-0715)基本一致,对应于 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的(003)、(006)和(110)晶面。XRD 物相分析可表明泡沫 Ni 上生长的材料是 MnO_2 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的复合物。另外,在 XRD 曲线中没有发现其它衍射峰,说明制备所得 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的纯度较高。

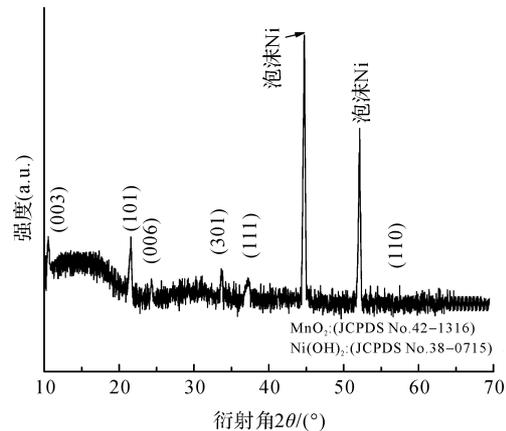
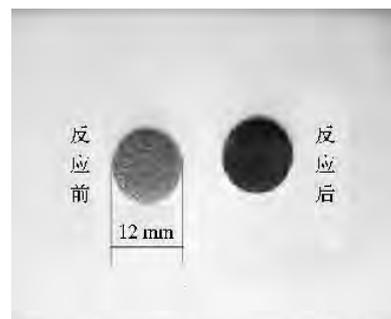


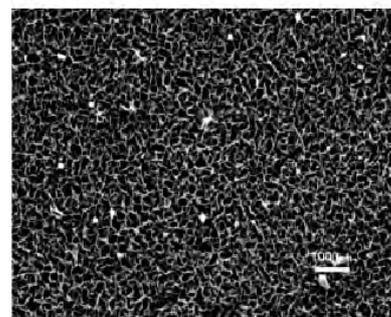
图 1 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的 XRD 图谱

2.2 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的形貌表征

图 2(a)为泡沫 Ni 生长 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料前后的数码照片。泡沫镍从反应前的灰色变成反应后的褐色,表明反应后泡沫镍表面有新物质生成。对该新物质进行扫描电镜观察,如图 2(b)所示。可以发现在泡沫镍表面完整覆盖了一层垂直生长的纳米片阵列,使得纳米片和泡沫 Ni 之间形成一体化的复合材料,提高复合材料的导电性。纳米片之间彼此交错形成网状阵列结构,增大了材料的结构强度。纳米片之间形成孔径大小为 $150\sim 300\text{ nm}$ 的小孔,使得纳米片的两侧分别与电解液充分接触,有利于电解液电极内快速传递,并缩短 Li^+ 在纳米片内的扩散路径,提高复合材料的电化学活性。



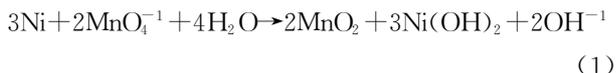
(a) 泡沫镍生长 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前后数码照片



(b) $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的扫描电镜照片

图 2 泡沫镍生长 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料前后的数码照片和 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的扫描电镜照片

结合 XRD 物相分析可知,该纳米片阵列是 MnO_2 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的复合材料。在反应过程中 KMnO_4 把泡沫镍的表层金属 Ni 氧化成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,同时 KMnO_4 自身被还原成 MnO_2 ,且 MnO_2 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 以纳米域的形式均匀混合生长成为纳米片,纳米片相交错形成多孔纳米片阵列,该反应过程如式(1)所示。SEM 照片中散落着一些小颗粒状物质,是由于 KMnO_4 见光分解成 MnO_2 洒落在复合材料纳米片阵列表面,该反应过程如式(2)所示。



2.3 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的电化学性能测试

图 3 为 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在扫描速率为 0.1 mV/s 条件下前三次 CV 曲线。首次扫描时,复合材料的 CV 曲线显示出两个氧化峰(1.43 V 和 2.31 V)和两个还原峰(0.22 V 和 0.55 V)。其中,较强的还原峰(0.55 V)对应着 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 还原成金属 Ni,较弱的还原峰(0.22 V)对应着 MnO_2 还原成 Mn 纳米颗粒。CV 曲线中较强的氧化峰(2.31 V)对应着金属 Ni 被氧化成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$,另一个氧化峰(1.43 V)对应着 Mn 纳米颗粒被氧化成 MnO_2 。说明两种物质均参与了电化学反应, MnO_2 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的氧化还原反应如式(3)~(5)所示。第二次循环扫描,位于 1.43 V 和 2.31 V 处的氧化峰左移至 1.21 V 和 1.54 V ,位于 0.22 V 和 0.55 V 处的还原峰右移至 0.51 V 和 1.44 V ,氧化还原峰电位差减小,说明 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极材料的极化减小了^[16]。第三次循环中的 CV 曲线相对于第二次循环过程中的 CV 曲线变化较小,说明 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的内部结构趋于稳定。

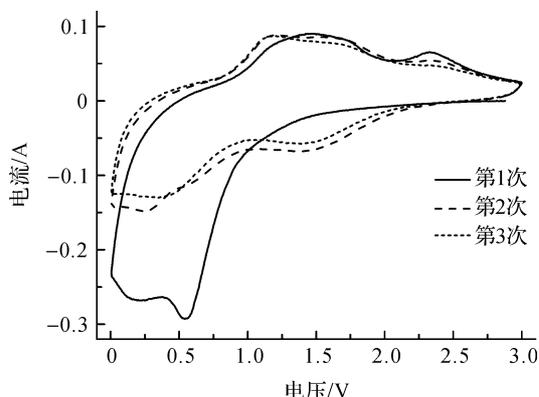
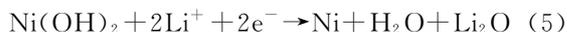
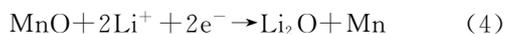
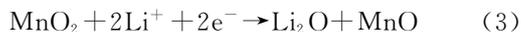


图 3 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米片阵列的循环伏安曲线

图 4 为 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米片阵列在电流密度 200 mA/g 下的恒流充放电曲线。首次充放电比容量分别为 1506.2 mAh/g 和 1575.4 mAh/g ,库伦效率为 95.6% ;第 2 次充放电比容量分别为 1329.9 mAh/g 和 1402.5 mAh/g ,库伦效率为 94.8% ;第 10 次充放电比容量分别为 1279.6 mAh/g 和 1358.5 mAh/g ,库伦效率为 94.2% ;第 50 次充放电比容量分别为 1185.5 mAh/g 和 1249.9 mAh/g ,库伦效率为 94.8% 。表明该复合材料具有稳定的库伦效率,表现出优异的电化学性能。另外,第一次充放电过程中,复合材料的充放电平台的电位差为 0.83 V ,第二次充放电过程中,复合材料的充放电平台的电位差为 0.98 V ,第二次的电位差比第一次增大 0.15 V ,且第 10 次和第 50 次的电位差依次为 1.08 V 和 1.10 V ,二者的电位差比较接近,随着充放电次数的增加,材料的极化程度也趋于稳定。

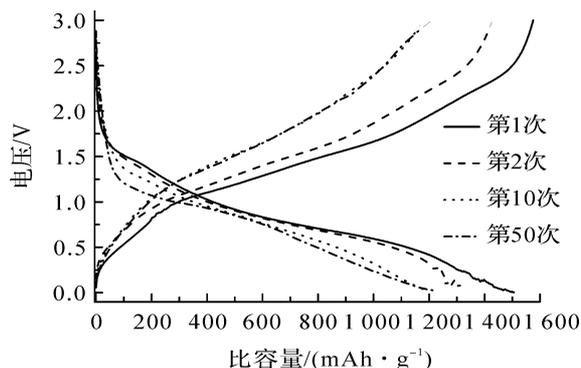


图 4 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米片阵列的恒流充放电曲线

图 5 为 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米片阵列的倍率性能测试结果。在电流密度大小为 100 mA/g 下,复合材料的首次充放电比容量分别为 1586.2 mAh/g 和 1483.6 mAh/g ,第 5 次充放电比容量分别为 1186.3 mAh/g 和 1153.8 mAh/g ,相对首次充放电的比容量损失率分别为 26.3% 和 23.4% 。前 5 次不可逆容量的衰减是由于电解液的分解以及电极材料表面形成一层 SEI 膜引起^[17],第 6~10 次的平均放电比容量为 1148.9 mAh/g ;电流密度增大到 200 mA/g 时,其比容量保持率为 100 mA/g 时的 90.2% ;电流密度增大到 500 mA/g 时,其比容量保持率为 200 mA/g 时的 85.6% ;电流密度增大到 1000 mA/g 时,其比容量保持率为 500 mA/g 时的 86.3% ;电流密度增大到 2000 mA/g 时,其比容量保持率为 1000 mA/g 时的 80.2% ;在不同的电流密度下,前 50 次的比容量保持率均维持在 80% 以上,说明复合材料具有很高的倍率性能。当电流密度重新回

到 500 mA/g 时,放电比容量恢复到原来 500 mA/g 时的 81.2%,电流密度重新回到 200 mA/g 时,放电比容量恢复到原来 200 mA/g 时的 71.2%,电流密度重新回到 100 mA/g 时,放电比容量恢复到原来 100 mA/g 时的 78.6%,说明复合材料的可逆性得到了显著提高。这与纳米片阵列形成网状结构有关,纳米片两侧与电解液充分接触,缩短了 Li^+ 离子的扩散路径,增大了电化学反应活性,揭示了复合材料具有优异的倍率性能和循环稳定性^[18]。

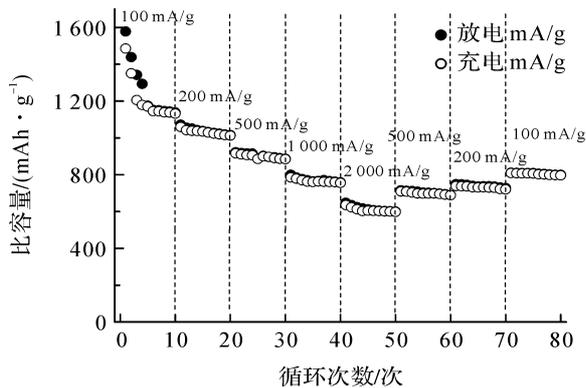


图5 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米片阵列的倍率性能

图6为 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料的循环性能测试结果。在电流密度为 200 mA/g 条件下进行 100 次循环性能测试,其初始充放电比容量分别为 1595.4 mAh/g 和 1506.2 mAh/g,库伦效率为 94.4%,表现出较高的比容量。在前 5 次循环中比容量衰减速度较快,归因于 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的内部结构发生不可逆变化^[19]。第 6 次循环后比容量开始趋于稳定,直到第 100 次循环比容量为 998.2 mAh/g,相对于第 6 次比容量保持率为 91.0%,经过 100 次循环材料的平均放电比容量达到 1052.2 mAh/g,表现出较大的比容量和稳定的循环性能。复合材料的电化学性能得到改善的原因与材料的内部结构密切相关^[20],由于 MnO_2 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 之间是互相交错生长成纳米片,使得 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料与泡沫 Ni 之间具有一定的结构稳定性。

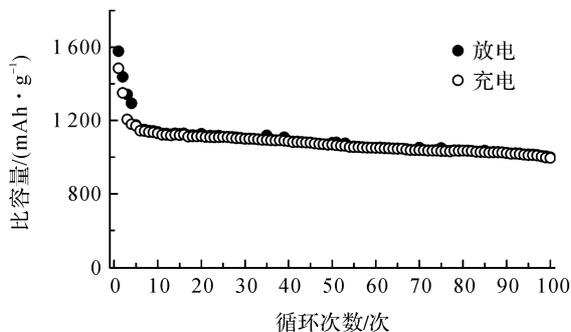


图6 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合纳米片阵列的循环性能

3 结论

本文采用水浴法成功地在泡沫镍表面制备出 $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 复合材料纳米片阵列,经过 100 次循环,锂电池的平均放电比容量仍维持在 1052.2 mAh/g,表现出优异的循环性能和较高的比容量。纳米片和泡沫镍基底之间形成一体化的纳米片阵列,纳米片之间彼此交错形成网状结构,提高了复合材料的结构强度,且纳米片两侧充分与电解液接触,缩短了 Li^+ 的扩散路径,提高了复合材料的离子电导率。

参考文献:

- [1] Shang X, Li X, Yue H, et al. Interconnected porous $\text{NiO}@\text{MnO}_2$ nanosheets as anodes with excellent rate capability for lithium-ion batteries[J]. *Materials Letters*, 2015,157(16):7-10.
- [2] Wu T, Liang K. Caterpillar structured $\text{Ni}(\text{OH})_2 @ \text{MnO}_2$ core/shell nanocomposite arrays on nickel foam as high performance anode materials for lithium ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2016,6(19):15541-15548.
- [3] 王传宝,孔继周,张仕玉,等. 锂离子电池过渡金属氧化物负极材料改性技术的研究进展[J]. *材料导报*, 2012, 26(7):36-40.
- [4] Chen X, Zhang N, Sun K. Facile fabrication of CuO mesoporous nanosheet cluster array electrodes with super lithium-storage properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012,22(27):13637-13642.
- [5] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. *Nature*, 2000,407(6803):496-499.
- [6] Varghese B, Reddy M V, Zhu Y, et al. Fabrication of NiO nanowall electrodes for high performance lithium ion battery[J]. *Chemistry of Materials*, 2008,20(10):3360-3367.
- [7] Cai F, Zhang G, Chen J, et al. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tubes with mesoscale dimensions as positive-electrode materials of alkaline rechargeable batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2004,43(32):4212-4216.
- [8] 王国卿. 高比能量密度锰基复合材料在锂电池中的应用研究[D]. 杭州:浙江大学, 2016:52-58.
- [9] Kim S W, Seo D H, Ma X, et al. Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: potential alternatives to current lithium-ion batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012,2(7):710-721.
- [10] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*,

- 2010,195(4):939-954.
- [11] 李连霞. 介孔二氧化锰电池材料的可控合成及其电化学性能研究[D]. 武汉:中国地质大学,2010:30-33.
- [12] Wang N, Zhai Y, Ma X, et al. Rationally designed hierarchical $\text{MnO}_2 @ \text{NiO}$ nanostructures for improved lithium ion storage[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(75): 61148-61154.
- [13] Li Z, Liu H, Ruan H, et al. In situ synthesis rodlike MnO_2 /reduced graphene oxide composite as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(23):1-7.
- [14] 李芬芬. 氢氧化镍复合纳米材料的制备和电化学性能研究[D]. 金华:浙江师范大学,2013:7-10.
- [15] Hutton L A, Vidotti M, Patel A N, et al. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(5): 1649-1658.
- [16] Ren Y, Gao L. From three-dimensional flower-like $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ nanostructures to hierarchical porous NiO nanoflowers: microwave-assisted fabrication and supercapacitor properties[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 93(11):3560-3564.
- [17] Li X, Li D, Qiao L, et al. Interconnected porous MnO nanoflakes for high-performance ion battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 9189-9194.
- [18] Dong S, Chen X, Gu L, et al. One dimensional MnO_2 /titanium nitride nanotube coaxial arrays for high performance electrochemical capacitive energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3502-3508.
- [19] Tang Z, Tang C H, Gong H. A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /carbon nanotube electrodes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(6):1272-1278.
- [20] Reddy A L, Shaijumon M M, Gowda S R, et al. Coaxial MnO_2 /carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(3):1002-1006.

Preparation of $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ composite nanosheet array material and study on properties of lithium ion batteries

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

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

Abstract: The $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanosheet arrays were grown on a foam Ni substrate by water bath method, and the electrochemical performance of $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ was studied by constant current charging-discharging and cyclic voltammetry. The phase composition and microstructure of the product were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The results showed that the porous nanosheet arrays were perpendicularly grown on the surface of nickel foam substrate, and the nanoscale holes with the diameter of 150~300 nm were surrounded by nanosheets. When the current density was 200 mA/g, the first discharge specific capacity of the nanostructured array material could reach 1575.4 mAh/g, and the coulombic efficiency was 95.6%; the average discharge specific capacity of the material for 100 cycles reached 1052.2 mAh/g. This indicates that the composite owns high specific capacity and good cycling performance.

Key words: $\text{MnO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$; lithium ion battery; water bath method; nanosheet array

(责任编辑: 刘国金)

热处理工艺对 PTFE 微孔带蠕变性能的影响研究

蒋中原,王 峰,朱海霖,郭玉海

(浙江理工大学, a. 浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室; b. 材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要:以聚四氟乙烯(PTFE)微孔带为研究对象,采用热处理工艺对其进行加工处理,考察淬火温度、退火温度和保温时间等参数对其结晶度与蠕变性能的影响。结果表明:随淬火温度或退火温度的升高,PTFE 微孔带的结晶度先增加后减少,蠕变量先减小后增加;当淬火温度为 290 °C 或退火温度为 320 °C 时,微孔带的结晶度最大,蠕变量最小且不易蠕变。淬火和退火工艺相比,后者可赋予 PTFE 微孔带较好的抗蠕变性能。保温时间越长,PTFE 微孔带的结晶度越高,蠕变量越低使得其抗蠕变性能越好。

关键词:热处理;PTFE;微孔带;结晶度;蠕变

中图分类号: TB324;TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0273-05

0 引 言

聚四氟乙烯(PTFE)材料具有优异的耐温、耐腐蚀等特点,已被广泛用于航空航天领域,如航空密封垫、密封圈等。然而,PTFE 分子链高度对称,分子链间作用力较小,导致其回弹性差、易蠕变,极大地限制了其应用领域。目前,对 PTFE 进行抗蠕变处理的研究引起了国内外研究者的广泛关注。

国内外有关 PTFE 抗蠕变处理的方法主要包括填充改性、共混改性和化学改性等。填充改性方法简单,并且填充剂价格低廉,常用的填料有石墨^[1-2]、玻璃纤维^[3]、碳纤维^[4-5]、青铜粉等^[6],但是填充改性削弱了其抗冲击强度和表面光泽度,并且当填充量过大时,其强度大大降低。共混改性与填充改性原理相近,常将 PTFE 与其他有机聚合物共混,例如:聚苯酯、聚丙烯腈、聚氨酯等^[7-9]。共混改性同样具有填充改性的缺点,并且操作复杂,加工难度大。化学改性常用的方法是交联反应,在特殊的条件下,用 γ 射线或电子束对 PTFE 辐照,可使 PTFE 发生交联反应,得到交联 PTFE^[10],大大增强了其抗蠕变性能,但是化学改性条件苛刻,操作困

难。随着研究的发展,国内外出现了一些通过热处理的方法来改善 PTFE 抗蠕变性能的研究,此方法工艺简单,操作方便^[11-12]。

本文采用由退火或淬火工艺组成的热处理方法来制备低蠕变 PTFE 微孔带,研究淬火温度、退火温度和保温时间等参数对其结晶度及蠕变柔量的影响。

1 实验部分

1.1 PTFE 微孔带的热处理

将 PTFE 微孔带(250.00 mm × 50.00 mm × 0.04 mm,浙江格尔泰斯环保特材科技股份有限公司)固定于自制模具后静置于不同温度(150、200、250、290、300、310、320、330 °C)的马弗炉(HDX-18-10,洛阳宏达炉业有限公司)中,保温处理 5 min 后,从马弗炉中取出样品,自然冷却至室温,即淬火处理。另取相同 PTFE 微孔带同上处理,保温处理结束后关闭马弗炉开关,样品随马弗炉冷却至室温后取出,即退火处理。另取相同 PTFE 微孔带固定于自制模具后静置于温度为 290 °C 的马弗炉中,保温处理不同的时间(1、5、10、15、20 min)后关闭马弗炉

开关,样品随马弗炉冷却至室温后取出。

1.2 PTFE 微孔带拉伸蠕变性能的测定

采用美国 TA 公司的 DMA-Q800 型动态热力学分析仪测定 PTFE 微孔带的拉伸蠕变性能,设定试样尺寸为 $90.00\text{ mm} \times 6.40\text{ mm} \times 0.04\text{ mm}$,载荷为 1.5 MPa ,加载时间为 10 min ,回复时间为 10 min 。

1.3 PTFE 微孔带的 DSC 测试

采用美国 Perkin Elmer 生产的 DSC-2C 型差示扫描量热仪测试 PTFE 微孔带的 DSC 曲线,测试时称取试样 $5\sim 10\text{ mg}$,在 N_2 气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将样品从室温 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 加热到 $380\text{ }^\circ\text{C}$,保温 5 min 消除热历史后,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率将测试温度从 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 。

DSC 法测定的结晶度(X_c)由下式计算:

$$X_c/\% = \Delta H/\Delta H_{\text{mo}} \times 100 \quad (1)$$

式中: ΔH_{mo} 为完全结晶试样的熔融热,经验值为 69 J/g ; ΔH 为试样的熔融热, J/g 。

2 结果与讨论

2.1 热处理对 PTFE 微孔带结晶度的影响

2.1.1 淬火温度的影响

图 1 是结晶度与淬火温度的关系曲线图,由图可知,随着淬火温度的升高,PTFE 微孔带的结晶度先增加后减小,当淬火温度为 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时,结晶度最大,可达到 31.75% 。这是因为淬火工艺中的冷却过程中没产生结晶或结晶很少,只在保温段内进行等温结晶。一般而言,等温结晶速度温度曲线呈单峰形,当温度为 $0.85T_m$ (熔点) 时,结晶速度出现极大值^[13]。PTFE 的熔点在 $327\text{ }^\circ\text{C}$ 附近,可推算在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 附近理论结晶速度出现极大值,进而推算出本实验中 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 出现结晶速度极大值。综上,随着淬火温度的升高,微孔带的结晶度先增加后减少,当淬火温度为 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 时,微孔带的结晶度最大。

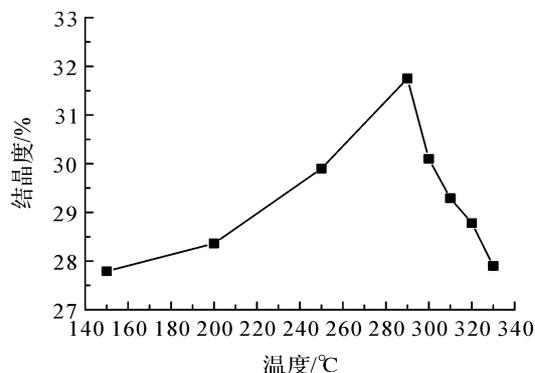


图 1 结晶度与淬火温度的关系

2.1.2 退火温度的影响

图 2 是结晶度与退火温度的关系曲线图,由图可知,随着退火温度的升高,PTFE 微孔带的结晶度先增大再减小,当退火温度为 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 时,结晶度最大,最大值为 39.09% 。这是因为在相同冷却速率下,退火的温度越高,冷却至室温的时间越长,微孔带结晶时晶核生成与晶核生长的时间越长,其结晶将越充分,结晶度也越大^[14]。另外一方面,退火温度越高,高分子链段越活跃,进而减少分子链之间的缠结和消除加工过程中产生的缺陷,而这也更有利于结晶。然而当热处理温度达到 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 时,部分 PTFE 发生熔融(PTFE 的熔点在 $327\text{ }^\circ\text{C}$ 左右),其导致样品成核困难使其结晶度下降。

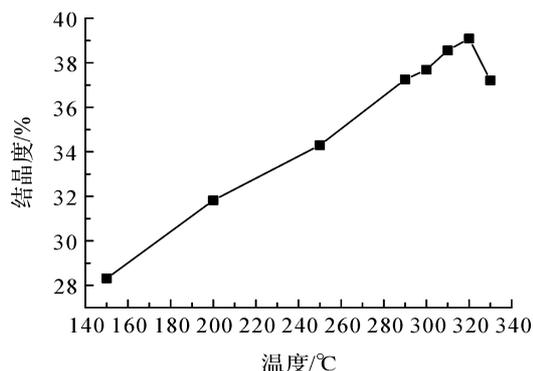


图 2 结晶度与退火温度的关系

比较图 1 和图 2 可知,同一温度下,退火样品的结晶度较高。这是因为退火处理样品的冷却速率较小,分子链有更多的时间规整排列至晶格中。同时,退火工艺中,长时间的结晶过程导致 $290\text{ }^\circ\text{C}$ 并未出现结晶度下降的现象。

此外,经淬火和退火处理的样品与原样品相比,均发现其结晶度大于原样品的结晶度 (25.96%)。这是因为与原样品相比,热处理可以消除 PTFE 微孔带在加工过程中产生的缺陷和一些缠结,使分子链可以更容易进入晶格中,从而导致热处理后样品的结晶度高于原样品的结晶度。

2.1.3 保温时间对结晶度的影响

图 3 是结晶度与保温时间的关系曲线图,由图可知随着保温时间的延长,微孔带的结晶度逐渐增大。在保温时间低于 5 min 时,微孔带结晶速度较快,而保温时间超过 5 min 后,其结晶速度逐渐变慢。这是因为保温时间越长,微孔带进行晶核生成与晶核生长的时间就越长,结晶就越充分,因而其结晶度就越大^[14]。而随着保温时间的延长,易规整排列结晶的分子链越来越少,这将使微孔带的结晶速度越来越慢。当保温时间设定为 1 min 时,大部分

分子链还未进行结晶就被冻结,因而造成 PTFE 微孔带的结晶度相对最小。

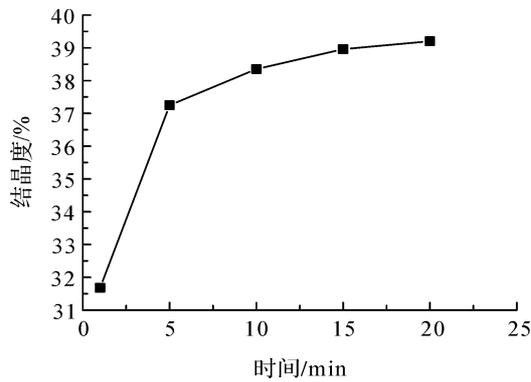


图 3 结晶度与保温时间的关系

2.2 热处理对 PTFE 微孔带蠕变性能的影响

2.2.1 淬火温度对蠕变性能的影响

图 4 是蠕变量与淬火温度的关系曲线图,由图可知,随着淬火温度的升高蠕变量先减少后增加,当淬火温度为 290 °C 时,蠕变量最小,仅仅为 0.47%。这是因为,PTFE 的晶粒可以看作是物理交联点,交联的作用主要是阻止分子链之间的滑移,同时也妨碍交联点附近的链段运动,但是 PTFE 分子链之间的作用力较小,容易发生晶层的滑移,有实验表明,PTFE 的最佳刚性所对应的结晶度为 75%~80%,高于这个结晶度则抗蠕变性随结晶度的进一步增加而减小^[15],而本实验中的 PTFE 结晶度都低于 75%,所以在本实验中随着结晶度的提高,抗蠕变性增强。由图 1 已知,随着淬火温度的提高,结晶度先增加后减小,淬火温度 290 °C 时,结晶度最高,这说明 PTFE 微孔带的抗蠕变性能先增加后减小,因而当淬火温度 290 °C 时,微孔带的抗蠕变性能最好。

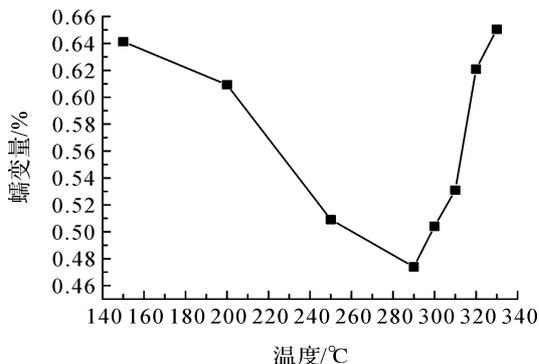


图 4 蠕变量与淬火温度的关系

2.2.2 淬火对回复性能的影响

图 5 是原样品和在 290 °C 进行热处理并且保温 5 min 的淬火样品蠕变回复曲线,由图可知原样品的回复率为 51.20%,淬火样品的回复率为 59.28%,蠕变减少量为 24.17%。这是因为,与原样品相比淬

火样品的结晶度更高,PTFE 晶区有塑性形变,当去掉拉伸应力以后,产生可逆回复,所以淬火样品回复率较高。

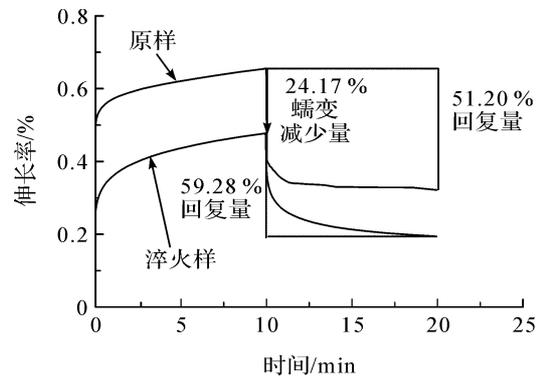


图 5 原样品和淬火样品的蠕变回复曲线

2.2.3 退火温度对蠕变性能的影响

图 6 是 PTFE 蠕变量与退火温度的关系曲线图,由图可知,随着退火温度的升高,蠕变量先减小后增大,当退火温度为 320 °C 时,蠕变量最小,最小值为 0.16%。理由同图 4 解释,随着退火温度的升高,微孔带的抗蠕变性能先增大后减小。因而,当退火温度为 320 °C 时,微孔带的抗蠕变性能最好。

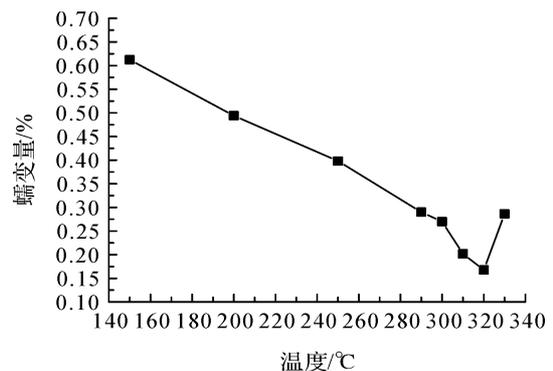


图 6 蠕变量与退火温度的关系

2.2.4 退火对回复性能的影响

图 7 是原样品和在 290 °C 进行热处理并且保温 5 min 的退火样品蠕变回复曲线,由图可知原样品的回复率为 51.20%,退火样品的回复率为 67.38%,蠕变减少量为 52.73%。这是因为,退火处理提高了样品的结晶度,而 PTFE 晶区有塑性形变,当去掉拉伸应力以后,产生可逆回复,因而退火处理后回复率较高。

比较淬火样品和退火样品的回复率和蠕变减少量,前者都要小于后者。这是因为,退火样品结晶完善度要大于淬火样品,缺陷更少,而结构的破坏一般从有缺陷的地方开始,因而退火样品抗蠕变性能更好。

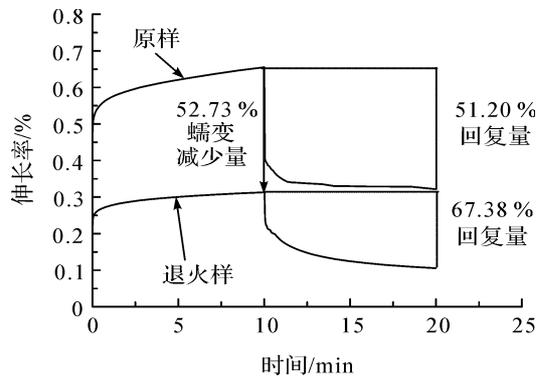


图7 原样品和退火样品的蠕变回复曲线

2.2.5 保温时间对蠕变性能的影响

图8蠕变量与保温时间关系曲线图,由图可知保温时间越长,蠕变量越低,其中保温时间从1 min增至5 min时,蠕变量急速减低,而当保温时间从5 min增至20 min时,蠕变量则缓慢减少。这是因为保温时间越长,微孔带的结晶度越高,与物理交联点相似的交联点越多,进而造成微孔带的蠕变量越低,其抗蠕变性能则越好。

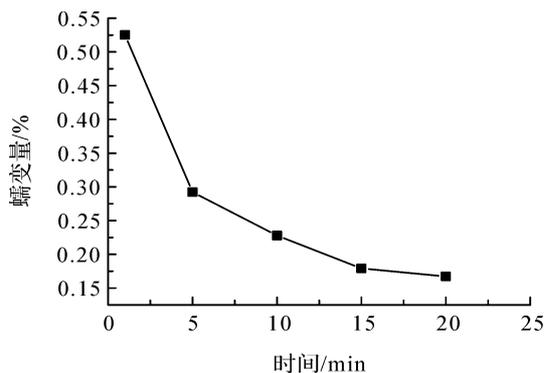


图8 蠕变量与保温时间的关系

3 结论

本文采用热处理工艺对PTFE微孔带进行加工处理,考察了淬火温度、退火温度和保温时间等参数对PTFE微孔带结晶度与蠕变性能的影响,得出以下结论:

a) 与原样相比不同的热处理温度都使得PTFE结晶度增加和蠕变量降低。随着热处理温度的升高,PTFE结晶度先增加后减少,蠕变量先减小后增加,当淬火温度为 290°C 或退火温度为 320°C 时,结晶度均最大,蠕变量最小。

b) 热处理温度 290°C 和保温时间5 min时,与原样相比两种热处理工艺都使PTFE回复率增加和蠕变量减小。淬火样品的回复率为59.28%,蠕变减少量为24.17%,退火样品的回复率为67.38%,蠕变减少量为52.73%,原样品的回复率为51.20%。

三者相比,退火样品的抗蠕变性能最好。

c) 与原样相比不同的保温时间都使PTFE结晶度增加和蠕变量降低。保温时间越长,PTFE结晶度越高,蠕变量越低,所以抗蠕变性能越好。

参考文献:

- [1] 袁海根,曾金芳,杨杰. 聚四氟乙烯改性研究进展[J]. 塑料工业,2005,33(8):7-11.
- [2] 单昆仑,向定汉. 短玻璃纤维和石墨填充PTFE的摩擦磨损特性研究[J]. 润滑和密封,2006,31(5):88-90.
- [3] 程先华,薛玉君,谢超英,等. 稀土处理玻璃纤维填充PTFE复合材料的滑动磨损性能[J]. 复合材料学报,2003,20(3):108-112.
- [4] Zhang Z, Klein P, Friedrich K. Dynamic mechanical properties of PTFE based short carbon fibre reinforced composites: experimental and artificial neural network prediction [J]. Composites Science and Technology, 2002,62(7/8):1001-1009.
- [5] 何春霞,万芳新,张静,等. 纳米碳黑与纳米石墨填充PTFE复合材料摩擦磨损性能比较研究[J]. 润滑与密封,2008,3(12):49-51.
- [6] 周波,陈晔. 纤维改性聚四氟乙烯密封材料的制备及性能研究[J]. 滑与密封,2006,34(6):70-73.
- [7] 王宏伟. PTFE/POB共混材料的压缩回复和耐磨性能研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(12):80-84.
- [8] 李亮,肖长发,黄庆林,等. PTFE/PAN共混中空纤维膜的制备与性能[J]. 材料工程,2013(1):12-15,20.
- [9] 周冰. 有回复性的聚四氟乙烯/聚氨酯复合薄膜的制备与研究[D]. 北京:北京化工大学,2007.
- [10] Schwartz C J, Bahadur S. Studies on the tribological behavior and transfer film-counterface bond strength for polyphenylene sulfide filled with nanoscale alumina particles[J]. Wear,2000,237(2):261-273.
- [11] Sun H L, Cooke R S, Bates, et al. Supercritical CO_2 processing and annealing of polytetrafluoroethylene (PTFE) and modified PTFE for enhancement of crystallinity and creep resistance[J]. Polymer,2005,46(20):8872-8882.
- [12] 张海峰,杨坚,王鸿灵,等. 淬火工艺对聚四氟乙烯结晶度、拉伸性能和硬度的影响[J]. 材料科学与工程学报,2012(2):267-270.
- [13] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社,1990,243-356.
- [14] 刘晓霞. 聚四氟乙烯的取向与摩擦学性能关系的研究[D]. 上海:复旦大学,2005:29-47.
- [15] Speratic A, Starkweather H W. Fluorine-containing Polymers. II. Polytetrafluoroethylene [M]. Berlin: Fortschritte Der Hochpolymeren-Forschung,1961:465-495.

Study on influence of heat treatment on creep behavior of PTFE microporous zone

JIANG Zhongyuan, WANG Feng, ZHU Hailin, GUO Yuhai

(a. Zhejiang Province Key Laboratory of Fiber Materials and Manufacturing Technology;
b. College of Materials and Textiles, Zhejiang Sic-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effects of quenching temperature, annealing temperature and holding time on the crystallinity and creep properties of PTFE microporous zone were investigated by using PTFE microporous zone as the research object. The results show that with the increase of quenching temperature or annealing temperature, the crystallinity increases first and then decreases, and the creep quantity decreases first and then decreases. When the quenching temperature is 290 °C or the annealing temperature is 320 °C, the crystalline is the largest, the creep variable is the smallest, and the microporous zone is difficult to creep. Compared with the quenching process, the annealing process can give PTFE microporous zone good creep resistance property. The longer the holding time, the higher the crystallinity, the lower the creep, so the better the creep resistance.

Key words: heat treatment; PTFE; microporous zone; crystalline; creep

(责任编辑:唐志荣)

无规和嵌段聚丙烯酸酯类温敏共聚物的转变行为研究

糜磊, 钟齐, 王际平

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

摘要:以2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)和聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)为单体,以1:1的比例采用原子转移自由基聚合(Atom transfer radical polymerization, ATRP)法合成分子量分布较窄的温敏无规共聚物(P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀))和嵌段共聚物(P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀))。利用核磁共振氢谱(¹H NMR)、凝胶渗透色谱仪(GPC)表征其结构;通过紫外-可见光分光光度计(UV-Vis)分析聚合物在水溶液中的转变行为;采用白光干涉仪测试位于硅基底表面的温敏高分子薄膜的膜厚随温度的变化和薄膜的温敏性能。结果表明:具有不同链结构的温敏聚合物的转变行为存在显著的差异,P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)仅具有单一的低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST),而P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)则显示出两个LCST;P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)在薄膜中均表现出更宽的温度转变区间。

关键词:温敏高分子;无规共聚物;嵌段共聚物;薄膜;丙烯酸酯

中图分类号: TQ317.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0278-06

0 引言

温敏聚合物能够对温度的改变做出响应,该响应在很短的时间就能完成,并且在整个过程中不需要添加其他化学助剂;温敏聚合物已经受到人们越来越多的关注,在生物医药、纺织工程和基因工程等领域有着广泛的应用前景^[1-3]。Chen等^[4]将温敏聚合物接枝到棉织物上制备智能透气,透湿纺织品;当外界温度改变时,接枝在棉织物上的聚合物的亲疏水性会发生转变,导致聚合物的体积发生改变,从而影响织物的孔隙,使织物具备透气,透湿的功能。这种智能纺织品可穿着性与原棉织物差距不明显。目前有关温敏聚合物的研究大部分是针对无规共聚物而展开的,无规共聚物由于聚合物单体在链中随机排列,其只含有一个低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST),对应的聚合物只有两种存在状态,即温度高于LCST和温度低于LCST^[5-7]。嵌段共聚物由于结构的原因,能在溶液当中形成胶束结构,因嵌段聚合物在转变过程中存在自组装行为,

对应的聚合物将存在更多可能的状态。

本文研究嵌段温敏聚合物在溶液中和薄膜上的温敏性能及转变行为,并和无规聚合物作比较,期望得出两者温敏性能的区别。以2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA)和聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)为单体,以1:1的比例采用原子转移自由基聚合(ATRP^[8-10])法合成分子量分布较窄的温敏无规共聚物P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和嵌段共聚物P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)^[11-12]。利用¹H NMR, GPC对其结构进行表征;通过UV-Vis研究聚合物在水溶液中的转变行为;采用白光干涉仪测试温敏高分子薄膜的膜厚随温度的变化,研究薄膜的温敏性能。

1 实验部分

1.1 化学试剂和仪器

化学试剂:2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯(MEO₂MA, 95%)、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀, 95%)均来自Sigma Aldrich公司;2-溴

异丁酸乙酯(EBiB, 98%)、N,N,N',N'',N'-五甲基二乙烯基三胺(PMDETA, 98%)、苯甲醚(分析纯)、氘代氯仿(CDCl₃, 分析纯)均来自阿拉丁公司;溴化亚铜(CuBr, 98.5%)来自上海强顺化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF, 分析纯)、正己烷(分析纯)、1,4-二氧六环(分析纯)来自杭州高晶精细化工有限公司。

化学仪器: ML104/02 型电子天平(Mettler Toledo 公司), N-1200B 型旋转蒸发器(上海爱朗仪器有限公司), DZF-7000 型真空干燥箱(杭州蓝天化验仪器厂), Lambda 35 型紫外-可见分光光度计(Perkin Elmer 公司), Waters-breeze 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), F20 型白光干涉仪(Filmetrics 公司)

1.2 实验过程

1.2.1 温敏无规共聚物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 的合成

无氧环境下向干燥洁净的试管中依次加入单体 MEO₂MA(0.554 mL, 3.00 mmol)、OMEOMA₃₀₀(0.857 mL, 3.00 mmol)、配体 PMDETA(38 μL, 0.18 mmol)、溴化亚铜 CuBr(17.2 mg, 0.12 mmol)、引发剂 EBiB(17.2 μL, 0.12 mmol)和苯甲醚(5.000 mL), 密封试管中 70 °C 反应 2 h。反应结束后, 将试管取出后置于冰水浴中, 并放置 20 min, 接着向上述试管中加入 2 mL 四氢呋喃; 以四氢呋喃为流动相, 经过中性氧化铝柱子, 四氢呋喃淋洗 3 次, 除去催化体系, 得到无色黏稠的液体。通过旋转蒸发除掉大量的四氢呋喃(THF)溶剂, 并加入正己烷沉淀, 反复以四氢呋喃和正己烷溶解-沉淀纯化 3 次, 最后进行真空干燥至恒重, 得到无色透明的黏稠状物质 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)。

1.2.2 温敏嵌段共聚物 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 的合成

以单体、引发剂、配体、催化剂之比为 50.0 : 1.0 : 1.5 : 1.0 为例, 在手套箱中, 向试管中依次加入单体 OEGMA₃₀₀(2.860 mL, 10.00 mmol)、配体 PMDETA(63 μL, 0.30 mmol)、催化剂 CuBr(29.0 mg, 0.20 mmol)、引发剂 EBiB(34.0 mg, 0.20 mmol)和苯甲醚(5.000 mL); 试管密封后其手套箱中取出, 并且在 70 °C 油浴中反应 2 h, 处理产物(POEGMA₃₀₀-Br)方式与无规共聚物一致。以遥爪预聚物 POEGMA₃₀₀-Br 作为大分子引发剂, 通过 ATRP 法合成嵌段共聚物 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)。取约 0.6 g 遥爪预聚物 POEGMA₃₀₀-Br 于密封管中, 将密封管转移到手套箱中, 向密封管加入 3.000 mL 苯甲醚, 待预聚物完全溶解后依次加入第二单体 MEO₂MA(4.00 mmol, 740 μL)、

PMDETA(0.12 mmol, 25 μL)、CuBr(0.08 mmol, 12.0 mg), 苯甲醚(3.000 mL)。将密封管移出手套箱, 70 °C 油浴反应, 反应时间为 4 h。用上述方式处理产物 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)。

1.2.3 薄膜样品的制备

将尺寸为 2.5 cm × 2.5 cm 的硅片整齐地放置于聚四氟乙烯卡槽中, 将硅片置于二氯甲烷中, 并升温到 46 °C, 煮 30 min 后, 取出硅片并静置于去离子水中, 然后将 33 mL 双氧水(30%)、33 mL 氨水(30%~35%)和 380 mL 去离子水混合, 制备获得碱性水溶液并对其加热。待水溶液温度升高到 66 °C 时把硅片放入其中, 并继续升温至 76 °C, 2 h 后取出硅片静置于去离子水中。制备薄膜样品前, 用镊子取出泡在去离子水中的硅片并用大量去离子水清洗, 清洗完后用氮气吹干^[13]。将温敏聚合物分别配置浓度为 10、15、20 mg/mL 的 1,4-二氧六环溶液, 通过旋涂仪把样品旋在清洗好的硅片上。旋涂时转速控制在 3000 r/min, 时间为 30 s, 以保证浓度相同的高分子每次旋涂的薄膜厚度一致。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱

以氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂, 室温下用超导傅里叶数字化核磁共振波谱仪(Avance AV 400 MHz, Bruker)测定聚合物的¹H NMR 谱图。

1.3.2 凝胶渗透色谱仪

以四氢呋喃(THF)为流动相, 聚苯乙烯为标样, 流速为 1 mL/min, 温度为 30 °C, 通过凝胶渗透色谱仪(GPC, Waters-breeze, 美国 Waters 公司)测定得到产物的分子量和聚合物分散性指数(Polymer dispersity index, PDI)。

1.3.3 紫外吸收光谱测试

将温敏聚合物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)溶于去离子水中分别配置浓度为 4 mg/mL 和 8 mg/mL 的水溶液, 在连有恒温控制仪的紫外-可见分光光度计上测定高分子水溶液在 500 nm 处的透光率。

1.3.4 白光干涉仪

在薄膜转变行为测试过程中, 首先将 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)和 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)薄膜分别置于定制的铝合金样品室内, 并将温度控制在 LCST 以下。而后在样品室的水槽中注入纯净水, 使薄膜处在饱和的水蒸汽环境下膨胀。在薄膜膨胀过程中, 薄膜厚度的测试频率为 1 min/次。待膨胀达到平衡后(注入水后约 120 min), 利用水浴循环

槽对样片室进行升温。在升温过程中,每升高 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后需等待 15 min ,以使温度达到平衡值,然后测量薄膜厚度,直到温度高于 LCST。

2 结果与讨论

2.1 温敏聚合物的表征

2.1.1 核磁谱图分析

图 1 为 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 的核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 图,图 2 为 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 的核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$) 图,图中 $\delta = 0.67 \sim 1.3$ (图中 f, f' 表示 H, -C-H); $\delta = 1.75 \sim 2.0$ (图中 e, e' 表示 $\text{H, -C-CH}_2\text{-C}$); $\delta = 3.3 \sim 3.4$ (图中 d 表示 H, -O-CH_3); $\delta = 3.5 \sim 3.8$ (图中 b, c 表示 $\text{H, -O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$); $\delta = 4.0 \sim 4.25$ (图中 a, a' 表示 $\text{H, -COO-CH}_2\text{-}$)^[14]。通过对比两种聚合物的核磁氢谱,发现谱图无明显差异,因为合成单体一致,核磁氢谱无法体现单体在聚合物中的排列方式,并且谱图中无明显杂峰,以上结果表明,合成的聚合物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 的纯度较高。

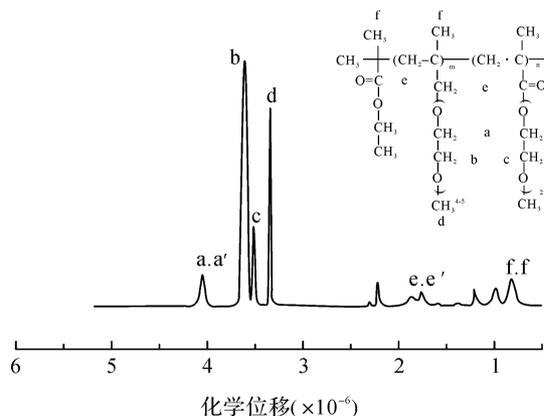


图 1 无规共聚物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 的核磁氢谱图

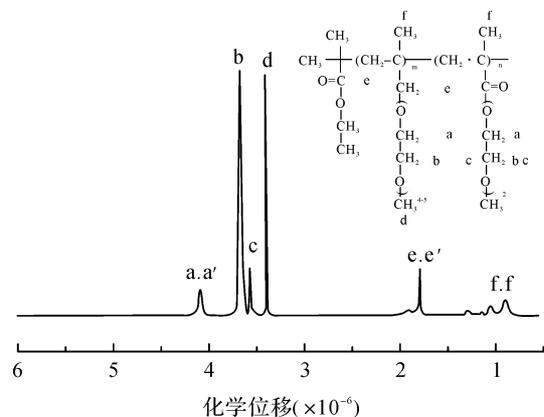


图 2 嵌段共聚物 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 的核磁氢谱图

2.1.2 分子量表征

$\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 的数均分子量为 9001,重均分子量为 13033。 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 的数均分子量为 13666,重均分子量为 9938。两者的 PDI 分别为 1.44 和 1.45,均小于 1.50。因此采用 ATRP 合成的聚合物分子量分布较窄,LCST 值固定,符合本实验要求。

2.2 温敏聚合物水溶液的转变行为分析

图 3(a)是 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 水溶液透光率随温度的变化曲线,根据 4 mg/mL 的 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 溶液的透光率曲线可知,当温度低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,透光率接近 100% ,当温度超过 $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,溶液的透光率急剧下降,当温度到达 $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,透光率降到 0% 因此, 4 mg/mL 的 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 水溶液的 LCST 为 $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当溶液浓度升高到 8 mg/mL 时,LCST 值与 4 mg/mL 的值相比略微降低。在低浓度时,溶液中高分子含量较少,需要较高的温度以加剧分子的热运动,使得分子与分子更容易发生碰撞而聚集,从而发生相转变。当浓度提高时,单位体积溶液中所含高分子个数显著增大,只需要较低的温度,高分子就能实现碰撞而发生聚集,并进而形成较大的颗粒,表现为 LCST 值降低^[15]。

图 3(b)是 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}b\text{-OEGMA}_{300})$ 水溶液透光率随温度的变化曲线,与 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 的透光率随温度的变化曲线不同的是其有两个转变温度,即两个 LCST (LCST₁ 和 LCST₂)。当温度低于 LCST₁ 时,透光率接近 100% (溶液呈透明),当升高温度使得温度大于 LCST₁ 小于 LCST₂ 时,透光率降低 (溶液呈半透明),当温度大于 LCST₂ 时,透光率降低到 0% (溶液变浑浊),此时 POEGMA₃₀₀ 链段由亲水转变为疏水,整个高分子链收缩,高分子开始聚集,形成尺寸为几百纳米的较大颗粒,从而透光率急剧降低。并且,随着溶液浓度的升高,LCST 值呈现下降的趋势。

2.3 温敏聚合物薄膜的膨胀与转变行为分析

图 4(a)为 $\text{P}(\text{MEO}_2\text{MA-}co\text{-OEGMA}_{300})$ 薄膜在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水汽环境下薄膜厚度 (膜厚与起始膜厚的比值) 随着时间变化的曲线。向铝合金样品室中注入水后,在短时间内,铝盒内湿度迅速升高,高分子与水容易形成氢键,从而使得水蒸汽进入薄膜,使得膜厚增加^[16]。起始膜厚为 75 nm 的薄膜,在 10 min 到 20 min 阶段,薄膜厚度膨胀率增长明显,由 100

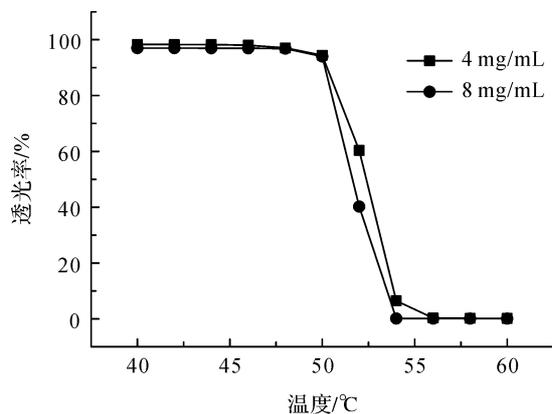
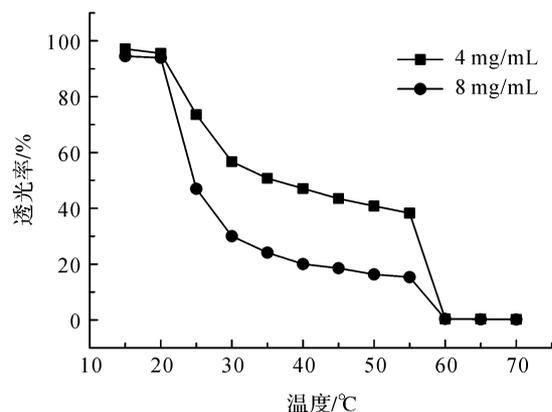
(a) P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)(b) P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)

图3 两种聚合物透光率随温度变化的曲线

增加到 140 左右,在 20 min 至 120 min 阶段,增长趋于平缓直至 120 min 趋于稳定。50 nm、75 nm 和 100 nm 的在饱和水汽环境下膜厚随时间的变化曲线的结果表明,不同厚度的薄膜的最大膨胀倍数是不同的,随着薄膜厚度的增加,最大膨胀倍数降低。图 4(b)为 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜在 20 °C 水汽环境下薄膜膨胀率(膜厚与起始膜厚的比值)随着时间变化的曲线,与图 4(a)对比可知,相同起始膜厚的 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜最终膨胀率高于 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 薄膜。该行为可能与其嵌段结构有关,之前有学者对温敏高分子与水分子的相互作用做过研究,表明高分子的链结构对其水合作用有影响^[17-19],具体的影响为水分子与侧链上的 C=O 中的氧原子形成氢键,对于嵌段聚合物来说,在某一个嵌段链上,水分子与一个侧链形成氢键后,会导致侧链的构象发生变化,从而导致其邻近的位置会形成空隙,使得邻近的侧链与水分子更容易形成氢键。此过程类似于日常生活中的“拉链”行为。而对于无规聚合物来说,由于邻近的侧链长短不一,所以该“拉链”行为会受到影响^[20]。

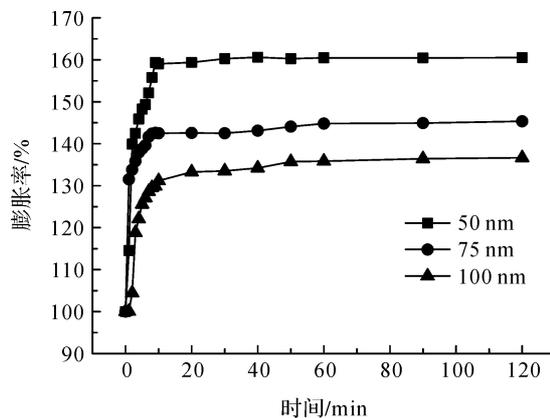
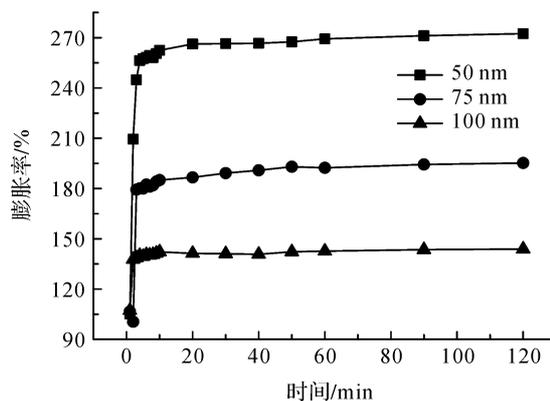
(a) P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)(b) P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)

图4 两种聚合物薄膜在饱和水汽环境下膜厚随时间的变化曲线

图 5(a)为 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 薄膜在达到膨胀平衡状态后,升高温度,薄膜厚度的变化。以起始膜厚为 75 nm 的薄膜为例,当温度升高并接近其 LCST 时,薄膜厚度逐渐降低;当温度到达其 LCST 时,聚合物薄膜厚度减少的程度最大;继续升高温度,膜厚逐渐趋于稳定。并且根据图像可知,薄膜的转变温度(即曲线变化最大处)随着膜厚的增加而降低。图 5(b)为 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜在达到膨胀平衡后,升高温度,薄膜厚度随温度的变化曲线。与图 5(a)的 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 薄膜不同,P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜并未呈现出一个比较清晰、明显的转变区间,只能观察到薄膜厚度随着温度升高而降低。

3 结论

运用 ATRP 法合成不同结构的温敏聚合物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 和 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀), 分析聚合物在溶液中,薄膜上的温敏性能。研究发现无规共聚物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 和嵌段共聚物 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 具有不同的温

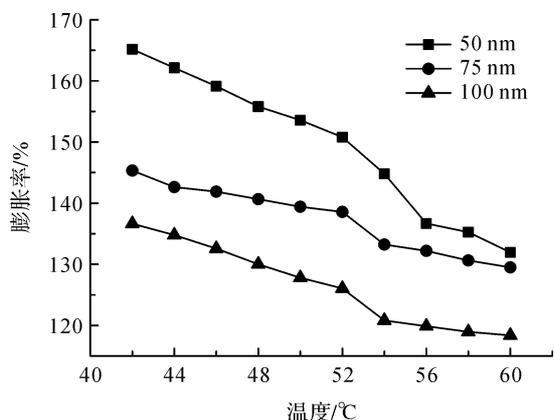
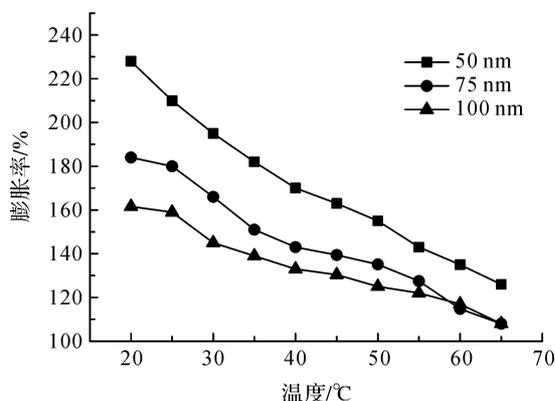
(a) P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀)(b) P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀)

图5 两种聚合物薄膜厚度随温度的变化曲线

敏性能和转变行为,主要结果如下:

a) ATRP法适用于聚丙烯酸酯类温敏聚合物的合成,且合成的聚合物分子量分布较窄,产率较纯净。

b) 在溶液中无规共聚物 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 只含有一个 LCST,而嵌段共聚物 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 含有两个 LCST。并且两种聚合物的 LCST 值均随着浓度的提高而降低。

c) 制成薄膜后,相同起始膜厚的 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜的膨胀性能高于 P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 薄膜。升高温度, P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) 薄膜具有明显的转变区间,在该区间内薄膜厚度显著降低;而 P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) 薄膜厚度随温度的变化仅仅表现出逐渐降低的行为,并未观察到明显的转变区间。

因此在实际应用当中,可以根据实际所需要的功能选择不同的温敏高分子。

参考文献:

[1] 万智勇,张磊,卢子瑄,等. 温敏药物缓释栓塞剂行兔肝动脉栓塞的实验研究[J]. 介入放射学杂志,2011,20

(7):559-562.

- [2] 李爱华. 温敏聚合物复合材料的制备以及在生物检测和药物缓释方面的应用[D]. 济南:山东大学,2016:60-64.
- [3] 李敏. 温敏型生物降解水凝胶载体防龋基因疫苗经不同途径免疫新西兰大白兔的实验研究[D]. 遵义:遵义医学院,2013:934-938.
- [4] Chen Y, AN J, Zhong Q. Smart control of cotton fabric comfort by cross-linking thermo-responsive poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate) [J]. Textile Research Journal, 2016,87(13):1620-1630.
- [5] Chen T, Fang Q, Zhong Q. Synthesis and thermosensitive behavior of polyacrylamide copolymers and their applications in smart textiles[J]. Polymers,2015,7(5):909-920.
- [6] 吴金丹,钟齐,王际平. 温敏智能纺织材料的研究进展[J]. 中国材料进展,2014,33(11):649-660.
- [7] Diehl C, Schlaad H. Thermo-responsive polyoxazolines with widely tuneable LCST [J]. Macromolecular Bioscience,2009,9(2):157-161.
- [8] 牟思阳,郭静,于春芳,等. ATRP 大分子引发剂的合成及应用[J]. 化学进展,2015,27(5):539-549.
- [9] Acik G, Tasdelen M A. Synthesis and characterization of sugar-based methacrylates and their random copolymers by ATRP[J]. Express Polymer Letters,2017,11(10):799-808.
- [10] Katja S, Julliane K, André L. Design, synthesis, and aqueous aggregation behavior of nonionic single and multiple thermoresponsive Polymers [J]. Langmuir, 2007,23(1):84-93.
- [11] Cody R B, Fouquet T. Paper spray and kendrick mass defect analysis of block and random ethylene oxide/propylene oxide copolymers [J]. Analytica Chimica Acta,2017,989(5):38-44.
- [12] Rebeck N T, Li Y F. Poly(phenylene oxide) copolymer anion exchange membranes [J]. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2013, 51(24):1770-1778.
- [13] 刘红艳,万关良,闫志瑞. 硅片清洗及最新发展[J]. 中国稀土学报,2003,21(1):144-149.
- [14] Lutz J F, Hoth A. Point by point comparison of two thermosensitive polymers exhibiting a similar LCST: is the age of poly (NIPAM) over? [J]. Macromolecules, 2005,39(2):893-896.
- [15] Furyk S, Zhang Y J, Ortiz-Acosta D. Effects of end group polarity and molecular weight on the lower critical solution temperature of poly (N-isopropylacrylamide) [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,

- 2006,44(4):1492-501.
- [16] 陈杨轶. 基于聚丙烯酸酯类温敏聚合物的柔性智能纺织品的研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2017:38-58.
- [17] 管淑琳. 具有线性响应特征的温敏微凝胶的结构设计及其响应机理研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2016:81-81.
- [18] Maeda Y, Nakamura T, Ikeda I. Changes in the hydration states of poly (Nalkylacrylamide) s during their phase transitions in water observed by FTIR spectroscopy[J]. *Macromolecules*,2002,34(23):1391-1399.
- [19] Okada Y, Tanaka F. Cooperative hydration, chain collapse, and flat LCST behavior in aqueous poly(N-isopropylacrylamide) solutions[J]. *Macromolecules*,2005,38(4):4465-4471.
- [20] Jeong B, Gutowska A. Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications [J]. *Trends Biotechnology*,2002,20(7):360-360.

Study on transformation behavior of random and block polyacrylate thermosensitive copolymers

MI Lei, ZHONG Qi, WANG Jiping

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;
b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: 2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate (MEO₂MA) and Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate(OEGMA₃₀₀) with a molar ratio of 1 : 1 were applied as monomers to synthesize random copolymer poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) and block copolymer poly(2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-block-poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) by applying atom transfer radical polymerization (ATRP). The copolymers had narrow molecular weight distribution. ¹H NMR and GPC were applied to characterize their structure. UV-Vis spectroscopy was used to investigate the transition behaviors in aqueous solution. White light interferometry was used to test the change of thermo-responsive polymer film located on the surface of silicon substrate in film thickness with the temperature and thermosensitivity of the film. The results show that, the transition behaviors of thermo-responsive polymers with different chain structure have significant differences. P (MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) only has single Lower critical solution temperature (LCST), while P(MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) shows LCST;P(MEO₂MA-co-OEGMA₃₀₀) and P (MEO₂MA-b-OEGMA₃₀₀) present wider temperature transformation internal in the film.

Key words: thermo-responsive polymer; random copolymer; block copolymer; thin film; acrylate

(责任编辑: 廖乾生)

纤维素基絮凝-脱色复合功能材料制备 及其处理染料溶液效果评价

田洋名,姚菊明,张 勇,王卫杰,金 旭

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要: 在聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM)改性膨润土(Bentonite)中加入竹浆纤维素(Bamboo pulp cellulose, BPC),通过自由基聚合制备纤维素基絮凝-脱色复合功能材料(BPC-g-PAM-bent),将其应用于染料溶液和实际印染废水的絮凝脱色处理,同时采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)和Zeta电位仪等表征BPC-g-PAM-bent产品的结构与性能。结果表明:BPC与PAM的自由基共聚反应引入了酰胺基团(-CONH-),使得PAM通过醚键与纤维素骨架连接;BPC-g-PAM-bent产品在pH 2~12范围内始终呈现出负电性,且负电性随着pH增大而增强。BPC-g-PAM-bent产品的絮凝-脱色效果与改性时间、反应时间、PAM用量、Bentonite用量和引发剂用量有较大关联,优化条件下产品对酸性橙2、碱性红46、活性蓝19染料溶液的去除率分别可达98.5%、99.0%、99.9%,对实际印染废水的色度去除率为97.4%,浊度去除率为98.3%,COD_{Cr}去除率为87.1%。

关键词: 竹浆纤维素;膨润土;聚丙烯酰胺;絮凝-脱色;染料溶液

中图分类号: X52

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0284-08

0 引 言

纺织印染是我国的传统产业,每年排放大量的印染废水。印染废水主要成分包括染料、浆料、助剂、酸碱、纤维杂质及无机盐等,有成分复杂、浓度和色度高、难降解、单一手段难以处理等特点^[1-3]。目前,印染废水的处理方法包括生化法、离子交换法、絮凝沉淀法、吸附法等^[4]。其中,絮凝沉淀因工艺简单、费用低廉、处理容量大等优势而被广泛应用^[5]。目前,高分子絮凝剂对印染废水中固体悬浮物具有较好的沉降效果^[6-8],但对于溶解性染料的脱除效果不佳^[9-11]。吸附法则是通过吸附剂吸附废水中溶解性污染物进而去除染料分子,但其对废水中的固体悬浮物去除效果不佳^[12]。若能将絮凝沉淀法和吸附法的优势有效结合,制备针对印染废水处理的絮凝-吸附双功能材料,则可实现两种处理方法的优势

互补,提升印染废水的处理效率和效果。

聚丙烯酰胺(Polyacrylamide, PAM)是目前最广泛应用的一类絮凝剂,可通过自由基聚合得到,絮凝沉淀效果出色;但其生物可降解性较差,残余单体对人体有毒害作用^[13-14]。纤维素是自然界储量最丰富的有机高分子化合物,其每个葡萄糖单元中含有3个羟基,可以进行一系列化学反应如氧化、醚化、酯化等^[15]。蔡涛等^[16]利用羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺,制备羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺共聚物,应用于亚甲基蓝污水的处理,脱色率可以达到60%;黄一绥等^[17]利用苄酰亚胺接枝纤维素,应用于橙黄G和结晶紫脱除,有较好的染料脱除能力;沈昕等^[18]利用碱纤维与3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵反应,经过醚化接枝得到季铵型阳离子纤维素,对直接染料的吸附容量达到92%。

膨润土(Bentonite)作为一种良好的吸附剂,具

收稿日期:2017-11-21 网络出版日期:2018-03-06

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:田洋名(1992-),男,湖南怀化人,硕士研究生,主要从事生物基材料应用于水处理的研究。

通信作者:姚菊明, E-mail: yaoj@zstu.edu.cn

有较大的比表面积并伴随巨大的表面能,但未经改性的 Bentonite 对印染废水的处理效果并不明显^[19-22]。任海贝等^[23]分别采用十六烷基三甲基溴化铵(Cetyl trimethyl ammonium bromide, CTMAB)和阳离子聚丙烯酰胺(Cationic polyacrylamide, CPAM)改性钠基膨润土,并用 CPAM 二次改性 CTMAB 插层膨润土,处理活性艳红模拟印染废水时脱色率可达 90% 以上。

因此,本文利用 PAM 改性 Bentonite,同时加入 BPC,通过自由基聚合制备纤维素基絮凝-脱色复合功能材料(BPC-g-PAM-bent),将该材料应用于印染工业广泛使用的酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19 配制染料溶液的絮凝-脱色处理,评价该 BPC-g-PAM-bent 产品对常规染料的絮凝-脱色能力。

1 实验

1.1 实验原料

毛竹浆板,购自贵州赤天化纸业有限公司;Bentonite(应用在中等到高等极性溶剂)、聚丙烯酰胺(PAM,分子量 1200 万,分析纯)、过硫酸铵(APS,分析纯),以上原料购自上海阿拉丁(Aladdin)生化科技股份有限公司;聚合氯化铝(PAC,分析纯)、酸性橙 2(染料含量大于 85%)、碱性红 46(强度为 250%)、活性蓝 19(强度为 100%),购自上海麦克林生化有限公司,其中三种染料的分子结构如图 1 所示;印染废水,来自万事利集团有限公司。

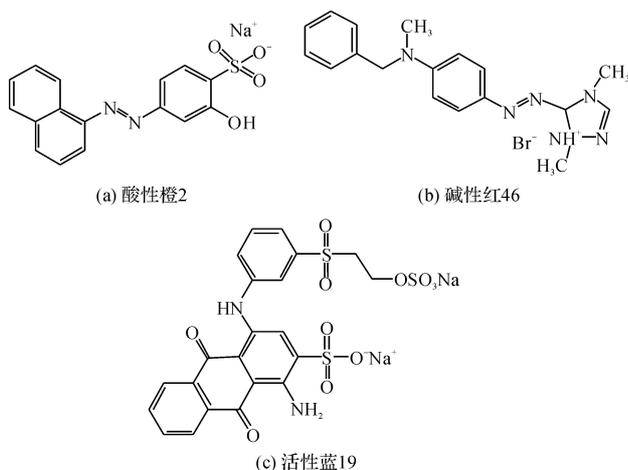


图 1 三种染料的化学结构式

1.2 实验方法

1.2.1 BPC-g-PAM-bent 的制备

先将毛竹浆板剪成块状,再采用植物粉碎机将毛竹浆板粉碎,经过 220 目筛网过滤,得到竹浆粉末。将 1.00 g 竹浆粉末溶于 25.00 g 含 7 wt% NaOH

和 12 wt% 尿素的混合溶液中,搅拌 5 min,置于 -12 °C 冰箱中冷冻 1.5 h,得到黏稠透明的竹浆纤维素(Bamboo pulp cellulose, BPC)溶液。将 4.00 g Bentonite、0.15 g PAM、25 mL 去离子水置于三口烧瓶中,60 °C 恒温水浴 300 r/min 搅拌 2.0 h,得到改性膨润土 PAM-Bentonite(PAM-bent)。将水浴温度调节至 50 °C,加入 0.30 g 引发剂 APS,转速降至 100 r/min 搅拌 10 min,将 BPC 溶液加入三口烧瓶中,过硫酸铵引发纤维素链,引发后的纤维素链上的羟基接枝聚丙烯酰胺,接枝聚合时间 1.5 h,所得悬浮液用去离子水洗涤数次至中性,用 300 mL 乙醇沉析 3 次,冷冻干燥,得到 BPC-g-PAM-bent 产品。将其溶于去离子水中配成 10 wt% BPC-g-PAM-bent 溶液,用于后续絮凝-脱色实验。

1.2.2 染料溶液配置

分别配置 200 mg/L 酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液,作为 BPC-g-PAM-bent 絮凝-脱色实验的模拟废水。全波长扫描酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液,分别得到三种染料溶液的最大吸收波长。分别配置 200.000、100.000、50.000、25.000、12.500、6.250 mg/L 和 3.125 mg/L 的三种染料溶液,在不同浓度下测定最大吸收波长处的吸光度,每组浓度测 3 次,取平均吸光度。分别根据测得的 7 个数据点做出吸光度-浓度关系图,得到三种染料溶液的标准曲线,用于计算色度去除率。

1.2.3 絮凝-脱色实验

在 100 mL 酸性橙 2 染料溶液中,先将 pH 调为中性,然后加入 2 wt% PAC 溶液 8 mL,于 200 r/min 下搅拌 3 min 后,加入上述 BPC-g-PAM-bent 溶液 10 mL,于 100 r/min 搅拌 5 min,并静置 10 min。碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液重复上述方法进行絮凝-脱色实验。取上清液测吸光度,根据标准曲线方程计算处理后的染料溶液浓度,色度去除率按式(1)进行计算:

$$R/\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: R 为色度去除率; C 为处理后的染料溶液浓度,mg/L; C_0 为处理前的染料溶液浓度,mg/L。

1.3 结构与性能表征

1.3.1 红外光谱(FTIR)分析

使用美国热电公司的 Thermo Scientific Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪测定样品的红外谱图,设定扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。

1.3.2 热重(TGA)分析

使用美国 PerkinElmer 公司的 Pyris Diamond 1 型热重分析仪测定样品的 TGA 和 DTG 曲线,在 N_2 保护氛围下,以 20 K/min 升温速率从 30 $^{\circ}C$ 升温至 800 $^{\circ}C$ 。

1.3.3 扫描电镜(SEM)分析

采用日本日立公司 S-4800 型扫描电镜(SEM)观察 Bentonite、PAM-bent 和 BPC-g-PAM-bent 的表面形貌,测试前需要将样品进行冷冻干燥后做镀金处理。

1.3.4 Zeta 电位分析

采用英国马尔文公司的 Zetasizer Nano ZS90 Zeta 电位分析仪测定酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19、2 wt% PAC 溶液和 BPC-g-PAM-bent 溶液的 Zeta 电位,测试时样品配置成 0.1 wt% 的均匀溶液,并加入 0.1 mol/L 盐酸或 0.1 mol/L 氢氧化钠调节 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 BPC-g-PAM-bent 的优化制备

分别以酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 三种染料溶液的色度去除率为衡量指标,采用 $L_{16}(4^5)$ 正交实验对 BPC-g-PAM-bent 的制备工艺进行优化,正交

实验表如表 1 所示,根据表 1 测得的实验结果汇总在表 2,根据表 2 计算得到的正交实验极差分析如表 3 所示。从表 3 中得到针对不同染料溶液的优组合:酸性橙 2($A_3B_4C_4D_2E_4$)、碱性红 46($A_2B_3C_4D_3E_3$)、活性蓝 19($A_1B_2C_4D_1E_4$)。

综合考虑表 3 中的极差大小顺序和实际运行成本,最终得出 BPC-g-PAM-bent 最优制备工艺 $A_1B_3C_4D_2E_4$,即改性时间 20.0 h,每 1.00 g 竹浆纤维素粉末中 PAM 用量为 0.15 g、Bentonite 用量为 4.00 g,反应时间 1.5 h,每 1.00 g 竹浆纤维素中 APS 用量为 0.30 g。采用酸性橙 2、碱性红 46、活性蓝 19 染料溶液进行絮凝-脱色验证实验,得到平均色度去除率分别为 95.6%、99.2% 和 99.2%,说明在最优工艺下制备的 BPC-g-PAM-bent 对常规染料具有明显的去除效果。

表 1 BPC-g-PAM-bent 优化制备 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表

| 水平 | 改性时间 (A)/h | PAM 用量 (B)/g | Bentonite 用量(C)/g | 反应时间 (D)/h | APS 用量 (E)/g |
|----|---------------|-----------------|----------------------|---------------|-----------------|
| 1 | 2.0 | 0.05 | 1.00 | 1.0 | 0.15 |
| 2 | 2.5 | 0.10 | 2.00 | 1.5 | 0.20 |
| 3 | 3.0 | 0.15 | 3.00 | 2.0 | 0.25 |
| 4 | 3.5 | 0.20 | 4.00 | 2.5 | 0.30 |

注:PAM、Bentonite 和 APS 用量均以 1.00 g BPC 质量为基准计算得到。

表 2 BPC-g-PAM-bent 优化制备 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表结果

| 实验 | 改性时间 (A)/h | PAM 用量 (B)/g | Bentonite 用量 (C)/g | 反应时间 (D)/h | APS 用量 (E)/g | 酸性橙 2 去 除率/% | 碱性红 46 去 除率/% | 活性蓝 19 去 除率/% |
|----|---------------|-----------------|-----------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| 1 | 2.0 | 0.05 | 1.00 | 1.0 | 0.15 | 65.5 | 98.9 | 99.8 |
| 2 | 2.0 | 0.10 | 2.00 | 1.5 | 0.20 | 86.1 | 99.0 | 99.8 |
| 3 | 2.0 | 0.15 | 3.00 | 2.0 | 0.25 | 72.1 | 99.7 | 99.2 |
| 4 | 2.0 | 0.20 | 4.00 | 2.5 | 0.30 | 96.2 | 99.1 | 99.8 |
| 5 | 2.5 | 0.05 | 2.00 | 2.0 | 0.30 | 73.9 | 99.1 | 99.9 |
| 6 | 2.5 | 0.10 | 1.00 | 2.5 | 0.25 | 52.0 | 99.1 | 99.8 |
| 7 | 2.5 | 0.15 | 4.00 | 1.0 | 0.20 | 90.4 | 99.1 | 99.8 |
| 8 | 2.5 | 0.20 | 3.00 | 1.5 | 0.15 | 87.3 | 98.2 | 97.6 |
| 9 | 3.0 | 0.05 | 3.00 | 2.5 | 0.20 | 90.3 | 99.1 | 99.7 |
| 10 | 3.0 | 0.10 | 1.00 | 2.0 | 0.15 | 73.9 | 98.9 | 99.3 |
| 11 | 3.0 | 0.15 | 4.00 | 1.5 | 0.30 | 95.6 | 99.1 | 99.6 |
| 12 | 3.0 | 0.20 | 2.00 | 1.0 | 0.25 | 95.3 | 99.0 | 99.7 |
| 13 | 3.5 | 0.05 | 4.00 | 1.5 | 0.25 | 96.7 | 99.2 | 99.3 |
| 14 | 3.5 | 0.10 | 3.00 | 1.0 | 0.30 | 96.8 | 98.9 | 99.7 |
| 15 | 3.5 | 0.15 | 2.00 | 2.5 | 0.15 | 74.6 | 98.8 | 94.8 |
| 16 | 3.5 | 0.20 | 1.00 | 2.0 | 0.20 | 76.5 | 98.8 | 94.5 |

注:酸性橙 2、碱性红 46 和活性蓝 19 染料溶液浓度 200 mg/L;PAM、Bentonite 和 APS 用量均以 1.00 g BPC 质量为基准计算得到。

表 3 BPC-g-PAM-bent 优化制备 L₁₆(4⁵)
正交实验表极差分析结果

| | | A | B | C | D | E | |
|------------|----------------|--|----------------|----------------|----------------|----------------|--|
| 酸性 橙 2 | k ₁ | 80.0 | 81.6 | 70.0 | 87.0 | 75.3 | |
| | k ₂ | 75.9 | 77.2 | 82.5 | 91.4 | 85.8 | |
| | k ₃ | 88.8 | 83.2 | 86.6 | 74.1 | 79.0 | |
| | k ₄ | 86.2 | 88.8 | 94.7 | 78.3 | 90.7 | |
| | 极差 R | 12.9 | 11.6 | 24.7 | 17.3 | 15.4 | |
| | 主次顺序 | | C>D>E>A>B | | | | |
| 碱性 红 46 | 优水平 | A ₃ | B ₁ | C ₄ | D ₂ | E ₁ | |
| | 优组合 | A ₃ B ₁ C ₄ D ₂ E ₁ | | | | | |
| | k ₁ | 99.2 | 99.1 | 99.0 | 99.0 | 98.7 | |
| | k ₂ | 98.9 | 99.0 | 99.0 | 98.9 | 99.0 | |
| | k ₃ | 99.0 | 99.2 | 99.1 | 99.1 | 99.3 | |
| | k ₄ | 98.9 | 98.8 | 99.1 | 99.1 | 99.1 | |
| 极差 R | 0.30 | 0.40 | 0.10 | 0.20 | 0.60 | | |
| 活性 蓝 19 | 主次顺序 | | E>B>A>D>C | | | | |
| | 优水平 | A ₁ | B ₃ | C ₄ | D ₃ | E ₃ | |
| | 优组合 | A ₁ B ₃ C ₄ D ₃ E ₃ | | | | | |
| | k ₁ | 99.7 | 99.7 | 98.4 | 99.8 | 97.9 | |
| | k ₂ | 99.3 | 99.7 | 98.6 | 99.1 | 98.5 | |
| | k ₃ | 99.6 | 98.4 | 99.1 | 98.2 | 99.5 | |
| 极差 R | 2.6 | 1.8 | 1.3 | 1.6 | 1.9 | | |
| 活性 蓝 19 | 主次顺序 | | A>E>B>D>C | | | | |
| | 优水平 | A ₁ | B ₁ | C ₄ | D ₁ | E ₁ | |
| | 优组合 | A ₁ B ₁ C ₄ D ₁ E ₁ | | | | | |

2.2 合成原料和 BPC-g-PAM-Bent 产品的表征

2.2.1 合成原料和 BPC-g-PAM-Bent 产品的红外谱图分析

将 PAM、BPC、Bentonite 和 BPC-g-PAM-bent 进行傅里叶红外测试,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,PAM 在 1650 cm⁻¹处有较强的羰基(C=O)吸收峰;BPC-g-PAM-bent 则在 1667 cm⁻¹和 1627 cm⁻¹处出现了 BPC 和 PAM 没有的吸收峰,说明其引入酰胺基团(-CONH-),实现了 BPC 与 PAM 的成功接枝^[24];在 1469 cm⁻¹处由于 BPC 与 PAM 吸收峰重合,使其强度大幅增加。同时,Bentonite 和 BPC-g-PAM-bent 中 1073 cm⁻¹和处的峰分别是 Si-O 的伸缩振动和 Si-O-Si 的弯曲振动,表现出膨润土的初始结构^[25]。Bentonite 和 BPC-g-PAM-

bent 中存在的 2925 cm⁻¹和 2852 cm⁻¹条带,分别为 -CH₃ 的反对称伸缩振动和 -CH₂ 的对称伸缩振动,而 Bentonite 中 3683 cm⁻¹和 3421 cm⁻¹处及 BPC-g-PAM-bent 中 3683 cm⁻¹和 3408 cm⁻¹处的宽峰,是由测试过程中水分中的 -OH 伸缩振动引起的^[26]。

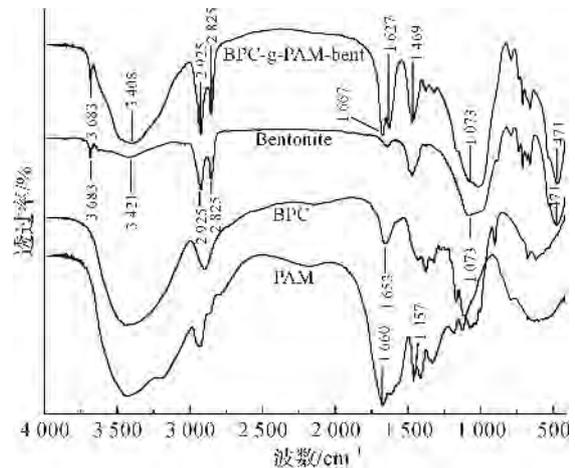


图 2 合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的 FT-IR 谱图

2.2.2 合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的热重分析

合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的热稳定性采用氮气氛围的热重法(TGA)进行分析,图 3 和图 4 分别为 BPC、Bentonite、PAM-bent 和 BPC-g-PAM-bent 的 TGA 和 DTG 曲线,可以看出,Bentonite 最高分解温度高于其它 3 种合成原料及产品。随着 PAM 加入,PAM-bent 最高分解温度降低,可能是由于部分 PAM 插层嵌入 Bentonite 片层^[23],使其最高分解温度下降。PAM-bent 进一步与 BPC 聚合得到 BPC-g-PAM-bent 产品,最高分解温度进一步下降,可能原因是引入竹浆纤维素进行接枝聚合,并且形成大量的醚键(C-O-C),进而导致 BPC-g-PAM-bent 最高分解温度下降^[27-28]。

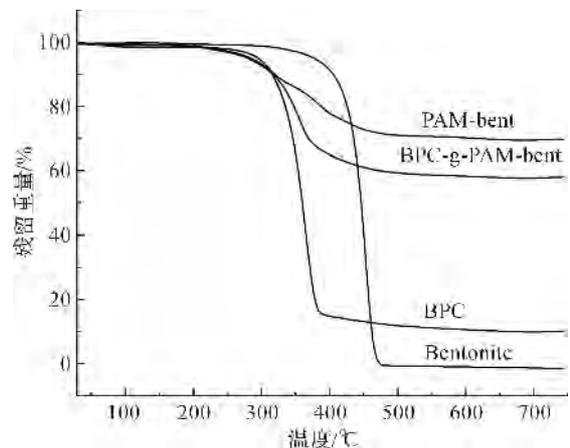


图 3 合成原料和 BPC-g-PAM-bent 产品的 TGA 曲线

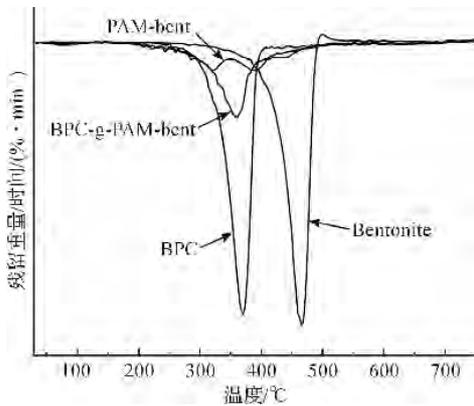


图4 合成原料和BPC-g-PAM-bent产品的DTG曲线

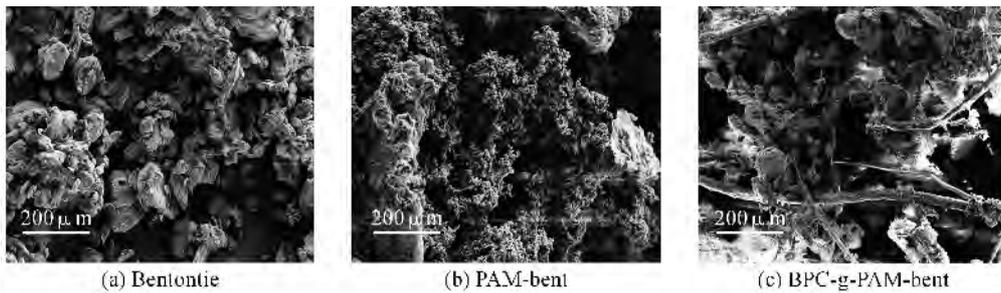


图5 合成原料和BPC-g-PAM-bent产品的扫描电镜图像

2.2.4 染料溶液和BPC-g-PAM-bent产品的Zeta电位分析

图6呈现了3种染料溶液、2 wt% PAC溶液和BPC-g-PAM-bent的Zeta电位。由图6可知,在pH值为2~12广泛范围内,酸性橙2和活性蓝19始终呈现负电性,且其负电性随着pH增大而增强。碱性红46则随着pH增大由微弱正电性转变为负电性。BPC-g-PAM-bent产品在pH值为2~12广泛范围内也始终呈现出负电性,且随着pH增大而增强。2 wt% PAC溶液则在上述pH范围内呈现明显的正电性,起到电荷中和作用,将带有负电性的染料溶液和BPC-g-PAM-bent通过静电吸附连接起来。

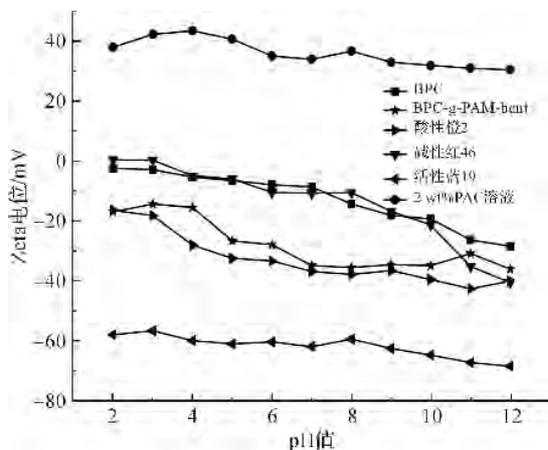


图6 酸性橙2、碱性红46、活性蓝19、2 wt% PAC和BPC-g-PAM-bent溶液Zeta电位随pH值的变化曲线

2.2.3 合成原料和BPC-g-PAM-bent产品的扫描电镜分析

图5为Bentonite、PAM-bent和BPC-g-PAM-bent的扫描电镜照片。其中,图5(a)呈现了Bentonite的表面形貌,可以看到,未经改性的Bentonite表面孔洞较少;图5(b)为PAM-bent,经由PAM改性Bentonite,部分絮状物包裹甚至嵌入膨润土片层;图5(c)为BPC-g-PAM-bent,在PAM-bent基础上引入了BPC,由于BPC与PAM之间的醚键连接进而导致BPC表面由Bentonite包裹,BPC起到分子骨架作用。

2.2.5 BPC-g-PAM-bent絮凝-脱色性能评价

分别采用PAM、Bentonite、BPC-g-PAM和BPC-g-PAM-bent对酸性橙2、碱性红46和活性蓝19染料溶液进行脱色实验,按照1.2.3的实验步骤进行,结果如图7所示。从图7中可以看出,PAM对3种染料的色度去除率分别达到17.6%、12.0%和41.0%;BPC-g-PAM对三种染料的色度去除率分别达到45.2%、23.4%、46.3%;BPC-g-PAM-bent对三种染料的色度去除率分别达到98.5%、99.0%和99.9%。BPC-g-PAM-bent相对于PAM、Bentonite和BPC-g-PAM,对三种染料的色度去除率更高,脱色效果更为显著。

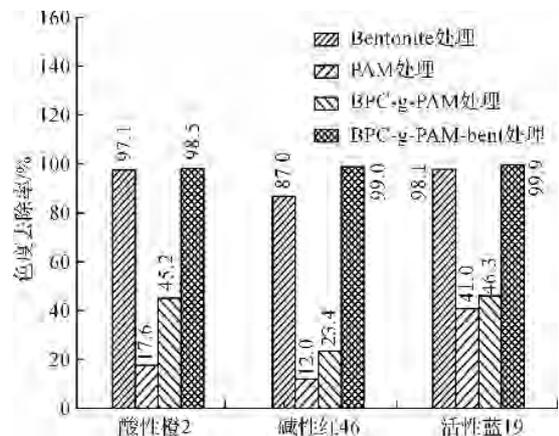


图7 PAM、Bentonite、BPC-g-PAM、BPC-g-PAM-bent对三种染料溶液的色度去除效果

图 8 为采用 PAM、Bentonite、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 分别絮凝 200 mg/L 高岭土溶液的浊度去除效果。从图 8 可以看到,PAM、Bentonite、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 处理高岭土溶液后的上清液浊度分别降为 12.10、139.00、7.46 和 1.83 NTU。浊度去除率分别达到 92.3%、12.0%、95.3%和 98.8%。BPC-g-PAM-bent 保持了 BPC-g-PAM 的絮凝性能且略微增强,表明 BPC-g-PAM-bent 复合材料在提升脱色性能的同时,仍保持着优秀的絮凝性能。

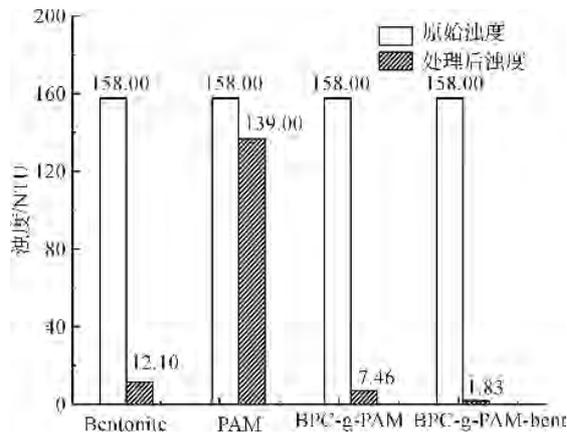


图 8 PAM、Bentonite、BPC-g-PAM、BPC-g-PAM-bent 对标准高岭土溶液的浊度去除效果

2.3 BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的处理

研究 BPC-g-APAM-bent 对实际印染废水的色度去除率、浊度去除效果和 COD_{Cr} 去除效果的优劣。将 Bentonite、Bentonite(不加 PAC 溶液)、PAM、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 分别按照 1.2.3 的实验步骤对实际印染废水进行处理,其中 Bentonite(不加 PAC 溶液)省去添加 PAC 溶液的步骤。分别测得色度去除率、处理后浊度和处理后 COD_{Cr} 值,进行对比,评价 BPC-g-APAM-bent 的综合性能,处理结果如图 9 所示。

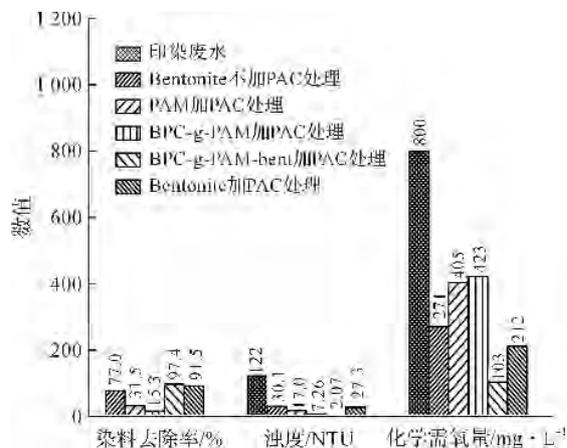


图 9 各材料对实际印染废水的综合去除

从图 9 可以看出,Bentonite、Bentonite(不加 PAC 溶液)、PAM、BPC-g-PAM 和 BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的色度去除率分别为 91.5%、77.0%、31.5%、15.3%和 97.4%;处理后上清液浊度从 122.0 NTU 分别下降为 27.30、30.10、17.00、7.26 NTU 和 2.07 NTU,浊度去除率分别为 77.6%、75.3%、86.1%、94.0%和 98.3%;处理后上清液 COD_{Cr} 从 800 分别降为 212、271、405、423 和 103, COD_{Cr} 去除率分别为 73.5%、66.1%、49.4%、47.1%和 87.1%。

可以发现 Bentonite 对实际印染废水的色度去除率较高,BPC-g-PAM-bent 的色度去除率最高,BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的脱色效果显著。BPC-g-APAM 对实际印染废水的浊度去除率较高,BPC-g-PAM-bent 的浊度去除率最高。BPC-g-PAM-bent 对实际印染废水的絮凝沉淀效果显著。BPC-g-PAM-bent 对印染废水 COD_{Cr} 去除率较高,BPC-g-APAM-bent 对印染废水的 COD_{Cr} 去除效果良好。结果表明 BPC-g-PAM-bent 复合功能材料对实际印染废水的综合去除效果理想。

同时发现,按照 1.2.3 实验步骤对实际印染废水进行处理,添加 PAC 溶液的 Bentonite 和 Bentonite(不加 PAC 溶液)相比,处理实际印染废水时,色度去除率分别为 91.5%和 77.0%,浊度去除率分别为 77.6%和 75.3%, COD_{Cr} 去除率分别为 73.5%和 66.1%,添加 PAC 溶液的 Bentonite 处理实际印染废水的效果相对 Bentonite(不加 PAC 溶液)有所提高。但同样添加 PAC 溶液的 PAM 和 BPC-g-PAM 处理实际印染废水时,色度去除率分别为 31.5%和 15.3%,浊度去除率分别为 86.1%和 94.0%, COD_{Cr} 去除率分别为 49.4%和 47.1%,添加 PAC 溶液的 PAM 和 BPC-g-PAM 处理效果都不佳,说明添加 PAC 溶液对处理结果有一定的影响,但不是主要影响因素。

3 结论

本文利用 PAM 改性 Bentonite,与 BPC 通过自由基聚合制备纤维素基絮凝-脱色复合功能材料 BPC-g-PAM-bent。研究结果表明:BPC 与 PAM 通过醚键实现接枝共聚,并引入酰胺基团(-CONH-)。制备得到的 BPC-g-PAM-bent 对酸性橙 2、碱性红 46、

活性蓝 19 染料去除率分别可达 98.5%、99.0%、99.9%，脱色效果明显；对高岭土溶液进行絮凝，使其浊度去除率达到 98.8%，对实际印染废水的色度去除率、浊度去除率和 COD_{Cr} 去除率分别达到 97.4%、98.3% 和 87.1%，表明 BPC-g-PAM-bent 产品在提升脱色性能的同时，仍保持着优秀的絮凝性能，对实际印染废水的综合处理效果优良，有望将其应用于实际印染工业废水的混凝沉淀处理工段。

参考文献：

- [1] 蒋裕平. 氯化镁处理印染废水的研究[J]. 当代化工, 2016, 45(7): 1401-1404.
- [2] 李红莲, 邱如斌, 卢廷万. 印染废水的复配型脱色剂深度处理[J]. 印染, 2014, 40(6): 30-31.
- [3] 田澍, 顾学芳, 石健. 复合絮凝剂 PCDAC 在印染废水处理中的应用[J]. 印染, 2008, 34(22): 29-31.
- [4] 李俊, 黄玲. 絮凝剂在印染废水处理中的应用[J]. 印染, 2008, 34(16): 43-45.
- [5] 李芙蓉, 贾如琰, 何玉凤. 水处理絮凝剂的应用现状及发展趋势[J]. 甘肃科技, 2007, 23(1): 155-158.
- [6] 孙波. 水处理剂的绿色化及其在印染废水中的应用研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(11): 65-67.
- [7] 刘桂萍, 王明杰, 刘长风, 等. 壳聚糖/铝矾土复合絮凝剂处理染色废水的研究[J]. 纺织学报, 2010, 31(9): 79-83.
- [8] 潘碌亭, 肖锦. 高分子絮凝剂在印染废水处理中的应用进展[J]. 工业用水与废水, 2000, 31(5): 1-3.
- [9] 谢复青. 改性钢渣处理亚甲基蓝染料废水研究[J]. 针织工业, 2006, 28(1): 68-70.
- [10] 张勇, 万金泉. 工业废水污染控制方法的新进展[J]. 工业水处理, 2001, 21(1): 9-12.
- [11] 张文艺, 刘明元, 罗鑫, 等. 双氰胺-甲醛聚合物阳离子印染废水脱色剂的合成及其应用[J]. 过程工程学报, 2010, 10(6): 1217-1221.
- [12] 史会剑, 朱大伟, 胡欣欣, 等. 印染废水处理技术研究进展探析[J]. 环境科学与管理, 2015, 27(2): 74-76.
- [13] 刘娟, 武耀锋, 张晓慷. 水分散型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的絮凝性能及其机理[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 119-124.
- [14] 刘海滨. 聚丙烯酰胺的性质及应用[J]. 国外油田工程, 2001, 17(9): 53-54.
- [15] 王华, 何玉凤, 何文娟, 等. 纤维素的改性及在废水处理中的应用研究进展[J]. 水处理技术, 2012, 38(5): 1-6.
- [16] 蔡涛, 杨朕, 杨琥, 等. 羧甲基纤维素接枝聚丙烯酰胺的制备及其絮凝性能研究[J]. 南京大学学报, 2013, 49(4): 500-505.
- [17] 黄一绥, 杨发福, 郭红玉. 茚酰亚胺接枝纤维素的合成与染料吸附性能[J]. 应用化学, 2014, 31(8): 892-900.
- [18] 沈昕, 施文健, 尹晓航, 等. 季铵型阳离子纤维素吸附直接染料[J]. 化学世界, 2016, 57(10): 653-658.
- [19] 牟淑杰. 改性膨润土吸附处理印染废水的实验研究[J]. 矿冶, 2009, 18(1): 78-80.
- [20] 卢徐节, 刘琼玉, 刘君侠. 膨润土改性及其在印染废水处理中的应用[J]. 江汉大学学报, 2011, 39(2): 31-33.
- [21] Zohra B, Aicha K, Fatima S, et al. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 136(2): 295-305.
- [22] Zhu L, Ma J. Simultaneous removal of acid dye and cationic surfactant from water by bentonite in one-step process[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 139(3): 503-509.
- [23] 任海贝, 李明玉. CPAM 二次改性有机膨润土的脱色性能研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(3): 13-14.
- [24] Liu H, Yang X, Zhang Y, et al. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from Phyllostachys heterocycla: an efficient and eco-friendly flocculant[J]. Water Research, 2014, 59(1): 165-171.
- [25] Yan L, Qin L, Yu H, et al. Adsorption of acid dyes from aqueous solution by CTMAB modified bentonite: kinetic and isotherm modeling[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 211(1): 1074-1081.
- [26] Bouberka Z, Khenifi A, Mahamed H A, et al. Adsorption of supranol yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 162(1): 378-385.
- [27] Biswal D R, Singh R P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 57(4): 379-387.
- [28] Zhu H, Zhang Y, Yang X, et al. One-step green synthesis of non-hazardous dicarboxyl cellulose flocculant and its flocculation activity evaluation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 296(1): 1-8.

Synthesis of cellulose-based flocculation and decolorization composite functional material and its performance on dye solution treatment

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

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

Abstract: Bentonite modified by polyacrylamide (PAM) and bamboo pulp cellulose (BPC) were used to prepare cellulose-based flocculation-decolorization composite functional material (BPC-g-APAM-bent) by free radical polymerization. The composite functional material was applied to flocculation-decolorization treatment of dye solution and the actual dyeing wastewater. The structure and properties of BPC-g-PAM-bent were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analyzer (TGA) and Zeta potentiometer. The results show that the PAM is connected with the cellulose backbone by ether bonds due to the introduction of amide group ($-\text{CONH}-$) in free radical copolymerization of BPC with PAM. BPC-g-PAM-bent shows negative charge all the time in the pH range of 2~12, and its negative charge increases with the increase of pH. The flocculation and decolorization performance of BPC-g-PAM-bent is greatly related to modifying time, reaction time, PAM dosage, bentonite dosage and initiator dosage. Under the optimal conditions, the removal rates of Orange II, Basic Red 46 and Reactive Blue 19 can reach 98.5%, 99.0% and 99.9%, respectively. The color removal rate, turbidity removal rate and COD_{Cr} removal rate of dyeing wastewater are 97.4%, 98.3% and 87.1%, respectively.

Key words: bamboo pulp cellulose; bentonite; polyacrylamide; flocculation-decolorization; dye solution

(责任编辑: 刘国金)

耐热型高温热膨胀微球的制备及其发泡行为研究

刘金霖¹,杨少平²,李 胜²,杨 林¹,孙阳艺¹,戚栋明¹,曹志海¹

(1. 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;

2. 浙江精通科技股份有限公司研发部,杭州 311121)

摘 要: 高温热膨胀微球在发泡倍率和高温稳泡性能方面往往难以兼顾,针对这一问题,以低沸点烷烃为发泡剂,丙烯腈为主单体,甲基丙烯酸甲酯、*N,N*-二甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酸为共聚单体,含双乙烯基的高分子化合物为交联剂,氢氧化镁为分散剂,采用悬浮聚合法,制备了发泡温度高于180℃,发泡倍率4~5倍,高温稳泡时间接近30 min的耐热型高温热膨胀微球。通过粒度分析仪、光学显微镜、扫描电子显微镜等表征手段研究了热膨胀微球的粒径、形貌、发泡倍率以及发泡后微球的高温稳泡性能。着重探讨了交联剂类型及用量对热膨胀微球发泡性能的影响,发现高分子型交联剂制备的微球具有最佳发泡倍率和高温稳泡性能。

关键词: 悬浮聚合;热膨胀微球;交联剂;发泡性能

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0292-07

0 引言

由低沸点烃类物质和聚合物壳壁构成的热膨胀微球在加热时体积能膨胀数十倍甚至上百倍^[1]。热膨胀微球在膨胀前后能产生显著体积变化的特点,使其在材料的轻量化、图案化、立体化等方面有重要的应用价值^[2-5]。近年来,对聚氯乙烯等塑料轻量化处理的热膨胀微球的需求逐年增加,对于此类应用,一般要求微球需同时具备高的膨胀倍率以及优良的高温稳泡性能。

目前,热膨胀微球的制备方法已有较多的国内外专利^[6-10]和文献报道^[11-13],主要是以低沸点的烷烃为发泡剂,丙烯腈为主单体,通过悬浮聚合法来制备。热膨胀微球的发泡能力受发泡剂组成、壳壁聚合物组成、发泡剂与壳壁聚合物的比例、微球的尺寸及其分布等众多因素的影响,因此针对微球发泡性能的调控较为复杂^[14-17]。而且高的膨胀倍率和优良的高温稳泡性能往往难以兼顾,因此制备耐热型高温热膨胀微球具有较大的难度。丁婉等^[18]研究了

高温物理发泡微胶囊的制备及影响发泡性能的因素;Jonsson等^[19]研究了交联剂对热膨胀微球在高发泡温度下膨胀特性的影响;朱效杰等^[20]研究了含甲基丙烯酸的高温发泡微球的合成及其发泡性能。上述研究推动了高性能高温热膨胀微球的开发,但大部分研究只侧重对热膨胀微球的发泡温度和膨胀性能的研究,对膨胀后微球的高温稳泡性能研究较少。

本文在前人的研究基础上,通过对壳壁的合理设计,采用悬浮聚合方法,制备兼具高膨胀性能和优良高温稳泡性能的热膨胀微球。采用多种表征手段系统研究交联剂类型和用量这两个关键因素对微球形貌、发泡性能的影响规律,确定最佳的交联剂类型和用量。

1 实验部分

1.1 主要试剂和原料

丙烯腈(AN):CP,浙江精通科技股份有限公司;*N,N*-二甲基丙烯酰胺(DMAA):CP,浙江精通科技股份有限公司;甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA):AR,天津市科密欧化学试剂有限

收稿日期:2017-10-29 网络出版日期:2018-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51573168)

作者简介:刘金霖(1990-),男,湖南邵阳人,硕士研究生,主要从事有机高分子合成方面的研究。

通信作者:曹志海,E-mail:zhcao@zstu.edu.cn

公司;过氧化苯甲酰(BPO)、高分子型交联剂(P1)、二乙烯基苯(DVB)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、异戊烷、十二烷基硫酸钠(SDS);AR,阿拉丁试剂;异辛烷:AR,上海展云化工有限公司;氢氧化钠:AR,无锡市展望化工试剂有限公司;氯化镁:AR,天津市致远化学试剂有限公司;氯化钠:AR,天津市百世化工有限公司。

1.2 主要仪器和设备

高剪切分散乳化机:FA25,上海弗鲁克仪器有限公司;激光粒度分析仪:Mastersizer 2000,英国Malvern公司;扫描电镜(SEM):JSM-5610LV,日本电子(JEOL);光学显微镜:上海舜宇恒平科学仪器有限公司。

1.3 热膨胀微球的制备

将一定量氢氧化钠和氯化钠溶于去离子水中,得到1号水溶液。将一定量六水合氯化镁、SDS和亚硝酸钠溶于去离子水中,得到2号水溶液。用蠕动泵将1号水溶液缓缓滴入2号水溶液中,边滴边搅拌。1号水溶液滴完后,将分散液的pH值调至碱性,作为悬浮聚合体系的水相。按比例将AN、MMA、MAA、DMAA和交联剂混合,形成单体溶液,再将一定量的BPO溶于上述单体溶液中,最后再加入一定量发泡剂异辛烷和异戊烷,混合均匀后得到悬浮聚合体系的油相。将上述水分散液与油相混合,高速剪切分散,制得单体悬浮液。将制得的悬浮液倒入高压反应釜中,密封后加压。当温度达到预设温度后,开始计时,恒温反应20 h后,经冷却、卸压、出料、洗涤、过滤、干燥、筛选等工序后,制得干燥的热膨胀微球。

1.4 热膨胀微球粒径及其分布的测定

取1~2 g热膨胀微球样品,加到20~30 mL去离子水中,超声分散均匀后,用激光粒度仪测定热膨胀微球的平均粒径。粒径分布指数按公式 $(D_{90} - D_{10})/D_{50}$ 计算,其中 D_{90} 、 D_{50} 和 D_{10} 分别表示一个样品的累积粒径分布百分数达到90%、50%和10%时所对应的粒径,它们的物理意义表示尺寸小于该粒径的颗粒数占总颗粒数的量分别为90%、50%和10%。

1.5 热膨胀微球形貌观察

用光学显微镜观察颗粒形态以及用SEM观察热膨胀微球表面形貌和切片样品的形貌。切片样品的制备方法如下:将待测样品置于环氧树脂中进行包埋固化,液氮淬冷,然后在液氮环境下进行冷冻切片。

1.6 微球发泡性能的测试

称取0.1 g干燥的微球样品,置于25 mL的试管中,将装有试样的试管放入不同预热温度的烘箱中,

待微球充分发泡后,记录膨胀后微球的宏观体积,得到微球发泡温度与膨胀微球宏观体积的曲线,将微球达到最大体积的最小发泡温度定为该样品的最佳发泡温度 T_F 。用光学显微镜观察发泡前后的微球样品,并拍摄照片,分别统计200个发泡前后微球的粒径,计算得到相应的数均粒径 d_0 和 d ,并将两者的比值 (d/d_0) 定为微球的发泡倍率。将样品置于185 °C的烘箱中,记录微球开始发泡至出现收缩的时间,将其定义为微球的稳泡时间,用于表征微球在高温下的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 热膨胀微球的颗粒特征

2.1.1 热膨胀微球的粒径及其分布

用激光粒度仪测定了悬浮聚合法制备的热膨胀微球的粒径及其分布,结果见图1。由图1可知,微球的粒径主要分布在20~250 μm 范围内,其 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 粒径分别为32.2、67.4 μm 和148.9 μm 。根据公式 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 计算得到热膨胀微球的粒径多分散指数约为1.7。此外,图1显示在小于10 μm 的区域内有一个小肩峰,说明样品中还存在少量小颗粒;大于250 μm 区域中也出现了一个小肩峰,这可能是因为少量干燥后的微球在再分散处理过程中没有被完全打散所致。

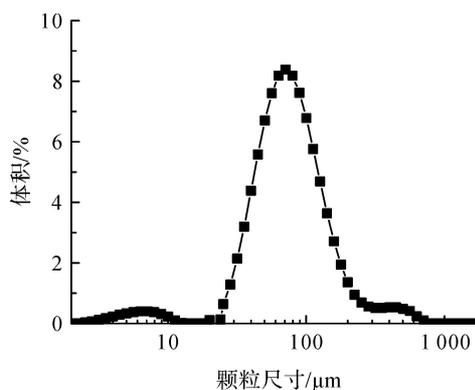
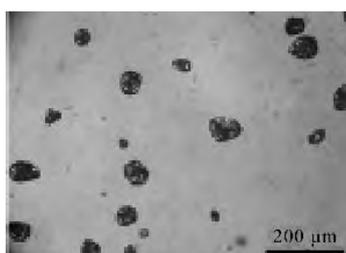


图1 热膨胀微球的粒径分布曲线

2.1.2 热膨胀微球的形貌

图2(a)是热膨胀微球的光学显微镜照片,由图可知,微球为非规则的球体,大部分微球的尺寸在60~70 μm 范围内,此外,样品中还出现了少量小尺寸的颗粒,其尺寸为8~9 μm 。上述结果与粒径测试结果相一致。用SEM进一步研究了热膨胀微球的形貌特征,结果见图2(b)。由图2(b)可知,热膨胀微球的壳壁出现了大量的凹陷和褶皱,这主要是由聚合物壳壁的机械强度和微球内外压强差引起的。当聚合反应结束后,反应体系在一定压力下被

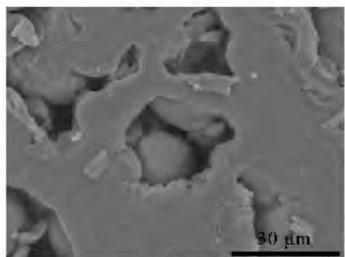
冷却至室温,被包覆在微球内的烷烃体积收缩,微球内压力下降,微球内外产生压差,驱动微球收缩。但须指出的是,微球并未发生均匀的收缩,形成尺寸较小的球体,而是出现了不均匀的收缩,形成了表面凹陷褶皱的颗粒。这是因为热膨胀微球的壳壁主要由丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和能形成氢键的极性单体单元构成,在室温至反应温度的温度范围内,壳壁聚合物部分结晶,且分子间作用力大,因此具有较大的刚性,与弹性球体均匀收缩不同,发生了不均匀的收缩,形成了不规则的球体。图 2(c)是热膨胀微球切片后的 SEM 图,由图可知,热膨胀微球内有一明显的内腔,微球的聚合物壳壁厚度在 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间。综合上述,通过悬浮聚合法成功合成了具有核-壳结构且壳厚度均匀的热膨胀微球。



(a) 光学显微镜图



(b) SEM图

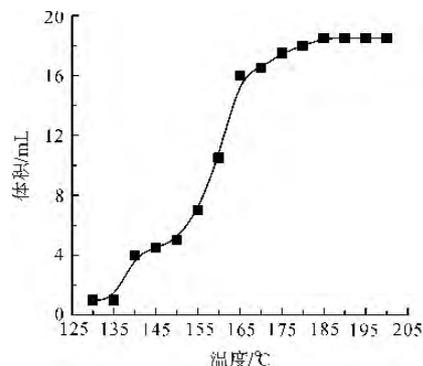


(c) 切片SEM图

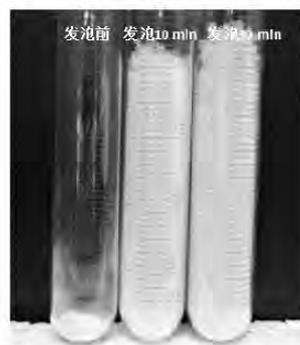
图 2 热膨胀微球的微观形貌图

2.2 热膨胀微球的发泡行为

热膨胀微球的发泡行为如图 3 所示。由发泡温度与膨胀后微球宏观体积的关系曲线(图 3(a))可知,所制微球的起始发泡温度约为 $140\ ^\circ\text{C}$,在 $155\sim 165\ ^\circ\text{C}$ 范围内,膨胀后微球的体积显著增加,当发泡温度达到 $185\ ^\circ\text{C}$ 后,微球的膨胀体积基本保持不变,说明此时微球已达到最大膨胀状态,故将 $185\ ^\circ\text{C}$ 定为该微球的最佳发泡温度 T_F 。



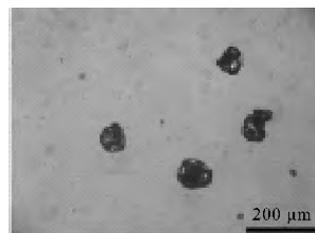
(a) 发泡温度与膨胀后微球宏观体积的关系曲线



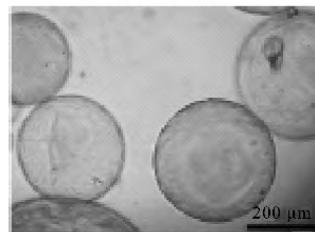
(b) 处于不同发泡阶段的热膨胀微球的照片

图 3 热膨胀微球的发泡行为

为更定量地表征热膨胀微球的发泡性能,根据微球显微镜图片统计得到了微球发泡前后的数均粒径,并将两者的比值定为微球的发泡倍率。热膨胀微球的光学显微镜图见图 4,由图可知,发泡前微球颗粒的数均粒径为 $(68\pm 13)\ \mu\text{m}$,微球在 $185\ ^\circ\text{C}$ 条件下发泡后,数均粒径显著增加到了 $(300\pm 120)\ \mu\text{m}$,可得微球的发泡倍率约为 4.4 倍。



(a) 发泡前



(b) 发泡后

图 4 热膨胀微球的光学显微镜图

对于高温型热膨胀微球,其在发泡后的高温稳泡性能亦是决定其使用性能的重要指标。结合图 3 可知,在 $185\ ^\circ\text{C}$ 的温度条件下,在 10 min 内微球的

膨胀过程基本结束,将发泡时间延长至 30 min,膨胀后的微球只出现了轻微的收缩。综上所述,所制微球的 T_F 为 185 °C,在该发泡温度下微球具有优良的膨胀性能和高温稳泡性能。

2.3 交联剂对热膨胀微球发泡行为的影响

2.3.1 交联剂类型

在保持其他反应参数不变的条件下,考察了交

联剂类型对热膨胀微球发泡行为的影响。由图 2(b)和 5(a)–(c)可知,不同交联剂类型条件下合成的微球均为非规则的球体,表面存在较多的凹陷,交联剂类型对热膨胀微球的形貌影响较小。由图 4(b)和 5(d)–(f)可知,在特定的发泡温度下,这些微球都能受热膨胀,但其发泡倍率与交联剂类型密切相关。

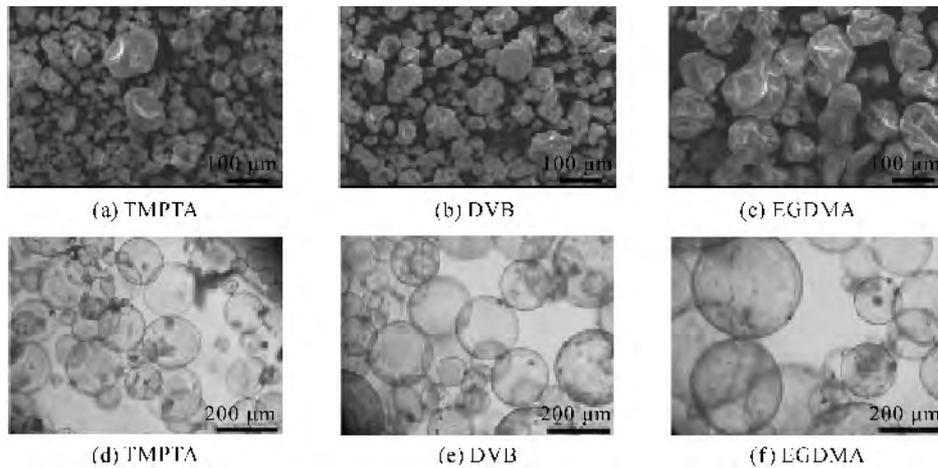


图 5 不同交联剂类型条件下制备的热膨胀微球发泡前的 SEM 图(a–c)及热膨胀微球发泡后的光学显微镜照片(d–f)

表 1 列出了交联剂类型对 T_F 、发泡倍率和稳泡时间等发泡性能的影响。由表 1 可知,以 TMPTA 为交联剂的微球发泡倍率仅为 2.9 倍,明显小于其他交联剂条件下制得的微球。此外,在微球膨胀实验过程中还发现以 TMPTA 为交联剂的微球出现了较多的爆裂现象。上述结果说明,该微球的壳壁弹性不足,膨胀性能较差,这可能是由于 TMPTA 为三乙烯基的交联剂,在相同的交联剂用量条件下,TMPTA 能形成更多的交联点,导致壳壁变硬所致。

基于上述结果,本文又尝试了三种双乙烯基的交联剂,包括 DVB、EGDMA 和高分子交联剂 P1。与 TMPTA 相比,采用双乙烯基的交联剂后,由于交联点密度下降,壳壁弹性增加,膨胀性能变好。以 DVB 为交联剂时,微球的气泡倍率增加至 3.3 倍,但须指出的是,以 DVB 为交联剂的微球在发泡过程中仍存在一定程度的爆裂现象。说明发泡剂的膨胀能力与微球壳壁的形变能力间匹配性仍不足,导致部分微球的壳壁在膨胀过程中破裂。

表 1 交联剂类型对微球发泡性能的影响

| 实验序号 | 交联剂类型 | 用量 ^a /(mol %) | T_F /°C | 发泡倍率/(d/d_0) | 稳泡时间 ^b /min |
|------|------------|--------------------------|-----------|------------------|------------------------|
| 1 | TMPTA | 0.033 | 190 | 2.9 | 9 |
| 2 | DVB | 0.033 | 189 | 3.3 | 8 |
| 3 | EGDMA | 0.033 | 188 | 4.5 | 12 |
| 4 | 高分子型交联剂 P1 | 0.033 | 185 | 4.4 | 27 |

注:a 表示基于单体的总摩尔量;b 表示温度为 185 °C 时,发泡后微球的稳泡时间。

以 EGDMA 和 P1 为交联剂时,微球的气泡倍率显著增加到近 4.5 倍,且在发泡过程中未出现明显的爆裂现象。说明以 EGDMA 和 P1 为交联剂制得的微球壳壁的形变能力优异,且与发泡剂的膨胀能力匹配性较好,因此随发泡剂的膨胀,微球壳壁能均匀地产生形变,微球的气泡倍率显著增加。但需指出的是,以 EGDMA 为交联剂的微球虽有较好的膨胀性能,但其高温稳泡性能不佳。在 185 °C 下,膨

胀后的微球在 12 min 后就会出现明显的收缩。以 P1 为交联剂的微球,不仅有很好的膨胀性能,而且具有优良的高温稳泡性能,膨胀后的微球在 185 °C 的烘箱中放置 27 min 后未出现明显的收缩。以 EGDMA 和 P1 为交联剂的微球在高温稳泡性能上的显著差异可能是因为 P1 为高分子交联剂,因此 P1 交联的分子链间距离要显著大于 EGDMA 交联的分子链。在相同的膨胀倍率下,以 EGDMA 为交

联剂形成的微球壳壁聚合物链所受的内应力要高于以 P1 为交联剂的壳壁聚合物链,因此以 P1 为交联剂的微球具有更好的高温稳泡性能。综上所述,采用高分子型交联剂 P1 为交联剂时,所制热膨胀微球不仅具有高的膨胀性能,还具有优异的高温稳泡性能。

表 2 高分子型交联剂 P1 用量对微球发泡性能的影响

| 实验序号 | P1 用量 ^a /(mol%) | T_F /($^{\circ}\text{C}$) | 发泡倍率/(d/d_0) | 稳泡时间 ^b /min |
|------|----------------------------|-------------------------------|------------------|------------------------|
| 5 | 0 | 184 | — | — |
| 6 | 0.016 | 189 | 4.0 | 12 |
| 7 | 0.049 | 192 | 2.2 | 7 |
| 8 | 0.066 | 195 | 1.6 | 6 |

注:a 表示基于单体的总摩尔量;b 表示温度为 185 $^{\circ}\text{C}$ 时,发泡后微球的稳泡时间。

图 6(a)为不同交联剂用量的样品发泡后的照片,由图可知膨胀微球的宏观发泡体积随 P1 用量增加呈先增大后下降的趋势。为进一步分析交联剂用量对微球发泡性能的影响,用光学显微镜观察了发泡后微球的形貌,结果见图 4(b)和 6(b)–(e)。由图 6(b)可知,未交联的微球样品中,几乎所有的

2.3.2 交联剂用量

表 2 列出了交联剂 P1 用量对 T_F 、发泡倍率和稳泡时间等发泡性能的影响。由表 2 可知,交联剂用量对微球的发泡性能存在较大影响。随着交联剂用量的增加,微球发泡温度上升。

微球均能发泡,但其中也出现了较多不规则的收缩后的微球。说明该样品虽然有较好的发泡能力,但是其中较多发泡后的微球很快出现收缩,这是最终导致微球发泡后宏观体积较小的原因。由于发泡后微球稳泡性能不佳,因此无法通过统计发泡前后微球的粒径来估算该样品的发泡倍率。

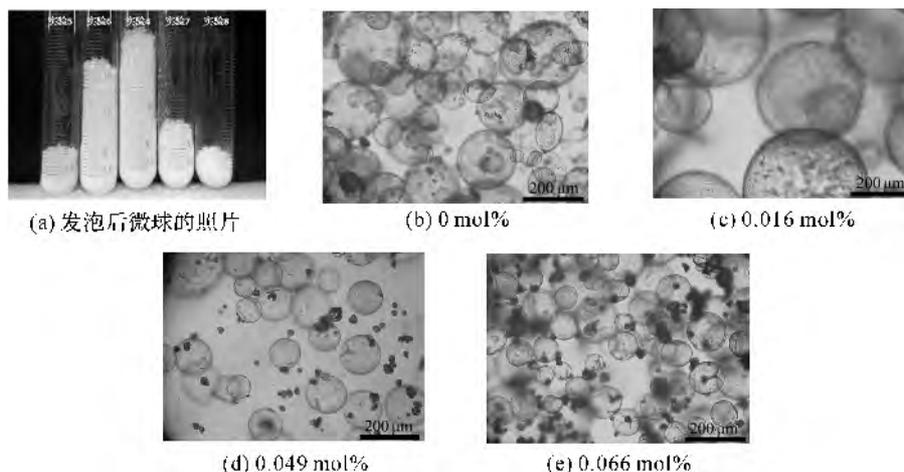


图 6 不同交联剂用量条件下所制微球发泡后的照片和光学显微镜照片

添加 0.016 mol% 的交联剂后,发泡后微球的宏观体积明显增加(图 6(a)),微球的发泡倍率达到了 4.0 倍,说明通过引入少量交联剂后,微球仍具备较好的膨胀能力,同时稳泡性能也有了显著提升。研究发现,最佳的交联剂用量为 0.033 mol%,该微球发泡后具有最大的宏观体积,发泡倍率高达 4.4 倍。此外,该微球的显微镜照片中未发现收缩的微球,发泡后微球的稳泡时间达到了 27 min。进一步增加交联剂用量,宏观发泡体积和微球的发泡倍率均呈下降趋势。显微镜结果图 6(d)和图 6(e)显示高交联剂用量的微球样品中存在一定量的未发泡的微球,比如交联剂用量为 0.049 mol% 和 0.066 mol% 的微球样品中分别约有 30% 和 60% 的微球未发泡。高交联剂用量时,壳层聚合物的交联密度过

大,弹性下降,使得微球发泡难度增加,导致微球的发泡倍率下降,甚至出现大量未能发泡的微球。此外,高交联剂用量的微球,由于发泡倍率小,所以在发泡温度下,微球内发泡剂膨胀所产生的内压较高,因此在微球内外压差的作用下,壳层聚合物始终受到较大的压力作用,最终导致壳壁在较短的时间内出现破裂,表现出较差的高温稳泡性能。

3 结 论

悬浮聚合法能方便地制备微米级的热膨胀微球,所制微球为非规则的球体,表面存在一定程度的凹陷。优化条件下制得的微球发泡温度为 185 $^{\circ}\text{C}$,发泡倍率可达 4.4 倍,膨胀后的微球在发泡温度下稳泡时间接近 30 min,具有优良的膨胀性能和高温

稳泡性能。研究发现交联剂类型和用量对微球发泡能力有较大的影响。与三乙烷基交联剂和小分子双乙烷基交联剂相比,以双乙烷基高分子型交联剂 P1 为交联剂时,所制微球发泡剂膨胀能力和微球壳壁聚合物的形变能力有较好的匹配性,综合发泡性能优异。随高分子型交联剂 P1 用量的增加,微球的膨胀倍率和高温稳泡时间均呈先增加后下降的趋势。

在后续的工作中,将对微球壳壁的组成-发泡温度下壳壁聚合物的粘弹性-微球发泡行为间的对应关系、微球壳壁和烷烃膨胀性能的匹配性等问题展开研究,加深对微球发泡行为的理解,实现对微球发泡行为的精细调控。通过本方法制备的耐热型高温热膨胀微球可用作聚氯乙烯等塑料的添加剂,实现高分子材料的轻量化。

参考文献:

- [1] Jonsson M, Nordin O, Kron A L, et al. Thermally expandable microspheres with excellent expansion characteristics at high temperature [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(1): 384-392.
- [2] Hu J, Zheng Z, Wang F, et al. Synthesis and characterisation of thermally expandable microcapsules by suspension polymerisation[J]. *Pigment & Resin Technology*, 2009, 38(5): 280-284.
- [3] Benita S. *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications*[M]. 2nd Ed. Florida: CRC Press, 2006.
- [4] Whinnery L, Goods S, Even B. Expancel foams: Fabrication and characterization of a new reduced density cellular material for structural applications[R]. Sandia National Labs, Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs, Livermore, CA (US), 2000-08-01.
- [5] Ahmad M. Flexible vinyl resiliency property enhancement with hollow thermoplastic microspheres[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2001, 7(3), 156-161.
- [6] Morehouse D S, Tetreault R J. Expansile thermoplastic polymer particles containing volatile fluid foaming agent and method of foaming the same: US3615972[P]. 1971-10-26.
- [7] 孙伟贤, 刘峰, 陈宝生. 可热膨胀热塑性微球: 201210109302. 3[P]. 2012-04-13.
- [8] Nakayama N, Kida S. Process for preparing a thermo-expandable microspheres: US4287308 A[P]. 1981-09-01.
- [9] Tsuda Y, Uekado K, Nakamoto H, et al. Thermal insulation foamed material having carbon dioxide absorbents and method for manufacturing same: US 5792801[P]. 1998-08-11.
- [10] Satake Y, Asai G. Thermally foamable microsphere and production process thereof: US 7252882 B2[P]. 2007-08-07.
- [11] Hou Z S, Kan C Y. Preparation and properties of thermoexpandable polymeric microspheres[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(9): 1279-1281.
- [12] 何思阳, 齐会民, 刘峰, 等. 丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚低温热膨胀微胶囊的制备与性能[J]. *塑料工业*, 2013, 41(5): 96-100.
- [13] Safajou-Jahankhanemlou M, Abbasi F, Salami-Kalajahi M. Synthesis and characterization of thermally expandable PMMA-based microcapsules with different cross-linking density[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2016, 294(6): 1-10.
- [14] Kawaguchi Y, Itamura Y, Onimura K, et al. Effects of the chemical structure on the heat resistance of thermoplastic expandable microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 96(4): 1306-1312.
- [15] Hou Z, Xia Y, Qu W, et al. Preparation and properties of thermoplastic expandable microspheres with P(VDC-AN-MMA) shell by suspension polymerization [J]. *International Journal of Polymeric Materials & Polymeric Biomaterials*, 2015, 64(8): 427-431.
- [16] Kawaguchi Y, Oishi T. Synthesis and properties of thermoplastic expandable microspheres: The relation between crosslinking density and expandable property [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 93(2): 505-512.
- [17] Jonsson M, Nordin O, Malmstrom E. Increased onset temperature of expansion in thermally expandable microspheres through combination of crosslinking agents[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(1): 369-375.
- [18] 丁婉, 刘峰, 缪克存, 等. 高温物理发泡微胶囊的制备及其对发泡性能的影响研究[J]. *塑料工业*, 2012, 40(6): 244-28.
- [19] Jonsson M, Nordin O, Kron A L, et al. Influence of crosslinking on the characteristics of thermally expandable microspheres expanding at high temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 118(2): 1219-1229.
- [20] 朱效杰, 刘峰, 潘肇琦, 等. 含甲基丙烯酸的高温发泡微球的合成及其发泡性能研究[J]. *塑料工业*, 2013, 41(4): 14-18.

Preparation and foaming behavior of heat proof high-temperature thermally expandable microspheres

LIU Jinlin¹, YANG Shaoping², LI Sheng², YANG Lin¹, SUN Yangyi¹, QI Dongming¹, CAO Zhihai^{1a}

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology and Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang J Color Technologies, Hangzhou311121, China)

Abstract: It is often difficult for high-temperature thermally expandable microspheres to have both high foaming ratio and high stability of expanded microspheres at high temperatures. For this problem, heat proof high-temperature thermally expandable microspheres were synthesized through suspension polymerization by using alkanes with low boiling points as the foaming agent, acrylonitrile as the main monomer, methyl methacrylate, *N, N*-dimethylacrylamide, and methacrylic acid as comonomers, high-molecular compound containing double vinyl groups as the cross-linking agent, and magnesium hydrate as the dispersing agent. The microspheres prepared under the optimized condition could be expanded at temperatures above 180 °C, and the foaming ratio could be as high as 4-5 times. More promisingly, the expanded microspheres could be stored at the foaming temperature for around 30 min. The particle size, morphology, foaming ratio and high-temperature stability of thermally expandable microspheres were characterized by the granulometer, optical microscope, and scanning electron microscope. The effects of type and dosage of cross-linking agents on foaming properties of thermally expandable microspheres were systematically studied. The results show that the microspheres prepared with macromolecule cross-linking agents own the optimal foaming ratio and high-temperature stability.

Key words: suspension polymerization; thermally expandable microspheres; cross-linking agent; foaming performance

(责任编辑:唐志荣)

PEO/SA 生物活性玻璃支架的制备和生物活性研究

张立^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: 将生物活性玻璃(Bioactive glass, BG)加入聚氧化乙烯(PEO)/海藻酸钠(SA)混合水溶液中,利用静电纺丝构建生物活性玻璃纤维支架,并将纤维膜浸泡在六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)的甲苯溶液和氯化钙(CaCl_2)水溶液中交联处理,进一步将交联后的纤维膜在模拟体液(Simulated body fluid, SBF)中浸泡1、3、5 d和7 d;通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD)对其形貌结构、元素组成和晶体结构进行表征分析。研究表明:在交联剂中加入2%二月桂酸二丁基锡(DBTDL)作为催化剂使得纤维膜在模拟体液浸泡7 d后仍能保持纤维结构,并伴随羟基磷灰石的生成,因此PEO/SA纳米纤维膜通过上述方法交联处理后具有较好的耐水性能,并具有良好的生物活性。

关键词: 聚氧化乙烯;海藻酸钠;静电纺丝;交联;生物活性玻璃

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0299-05

0 引言

静电纺丝技术在近几十年来已经被广泛研究,是一种简单有效的制备纳米纤维的方法,它生产的纳米纤维直径可达5~500 nm^[1]。静电纺丝主要是通过高聚物和一些具有特殊功能的组分配制成分丝液,将纺丝液倒入注射器中并固定在注射泵上,设定恒定的流速,放置一个接收装置,通过在注射器针头和接收装置之间加上一个高电压,使纺丝液在针头和接收装置之间高速运动,加速纺丝液中溶剂的挥发,在接收装置上形成纳米纤维膜^[2-3]。纳米纤维膜是由大量超细的纤维随机沉积在接收板上,具有高比表面积,这种特性使其能较好地模仿细胞外基质结构并作为理想的组织工程支架^[4-5]。

自生物活性玻璃发现以来,因其具有促进骨修复以及体内硬、软组织结合的能力^[6],引起广大研究者的兴趣,并被大量应用于组织修复领域。海藻酸钠(SA)有着很多特性,包括无毒性、可降解性和细胞相容性,使其被广泛应用于组织工程和骨修复领域^[7]。谢红等^[8]利用聚乙烯醇和海藻酸钠制备出能

缓慢释放药物的伤口敷料。聚氧化乙烯(PEO)是被最广泛应用于静电纺丝的高聚物之一,具有无毒、可降解和生物相容的特点^[9],无论是纯PEO纺丝还是与其他高聚物进行混纺,都已有大量的研究报道^[10]。李晓龙等^[11]利用牛跟腱胶原蛋白和PEO制备出胶原蛋白纳米纤维膜。本文利用PEO易纺性和SA的特性,采用PEO/SA二元组分并掺入生物活性玻璃静电纺丝,并对纤维膜进行交联处理以用于生物活性测试,旨在构建一种合适的生物支架用来装载生物活性玻璃并应用于组织工程领域。

1 实验

1.1 试剂和仪器

正硅酸乙酯(TEOS)、磷酸三乙酯(TEP)、四水硝酸钙(CaNT)、 EO_{20} - PO_{70} - EO_{20} (P123)、无水乙醇、盐酸(HCl)、聚氧化乙烯(PEO)、海藻酸钠(SA)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、氯化钾(KCl)、磷酸氢二钾(K_2HPO_4)、六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化钙(CaCl_2)、硫酸钠(Na_2SO_4)、三羟甲基氨基甲烷(Tris),均购于国药集团化学试剂有限公司;去离子

收稿日期:2017-11-07 网络出版日期:2018-01-06

基金项目:国家自然科学基金项目(LY16E020012);浙江省自然科学基金项目(Y201534618)

作者简介:张立(1994-),男,湖北孝感人,硕士研究生,主要从事现代纺织技术、新产品方面的研究与开发。

通信作者:丁新波,E-mail:dxblt@zstu.edu.cn

水,实验室自制。

DW-P303-1ACFO型高压直流电源(东文高压电源有限公司),S82-1型磁力搅拌器(上海志威电器有限公司),DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司),CP114型电子天平(奥豪斯仪器有限公司),KDS100型微量注射泵(KD Scientific, Inc.)。

1.2 样品制备和实验方法

1.2.1 生物活性玻璃的制备

将 4.00 g P123 和 1.00 g 0.5 mol/L 盐酸加入 60.00 g 乙醇中,搅拌 1 h,其后每次间隔 2 h 依次加入 7.40 g TEOS, 0.68 g TEP, 和 0.98 g 四水硝酸钙,接着加入炭粉 1.47 g,在 40 °C 恒温磁力搅拌器下搅拌 3 d,取出所形成的溶胶液倒入玻璃皿中干燥 7 d;将干燥后的物质研磨,在马弗炉中煅烧 5 h(煅烧温度为 650 °C,升温速率为 2 °C/min),获得生物活性玻璃(BG),保存备用。

1.2.2 静电纺丝纤维的制备

将 0.300 g PEO、0.100 g SA 和 0.015 g 已制备得到的生物活性玻璃一起溶解在 10 mL 去离子水中搅拌 8 h 形成混合均匀的纺丝溶液,并将纺丝液倒入注射器,排除残余气泡。设定注射泵流速为 0.5 mL/h,纺丝电压 12 kV,针头到接收板距离为 12 cm,温度(35±2) °C,湿度低于 30%,在接收板处铺一张锡箔纸用来接收沉积的纤维,进行静电纺丝 12 h,将收集的纤维膜取下并置于干燥皿中放置备用。

1.2.3 纤维膜的交联

通过将纤维膜浸泡在 2% HMDI 的甲苯溶液中 24 h,溶液中含有 2% DBTDL 作为催化剂,接着将其浸泡在 5% CaCl₂ 水溶液中进一步处理 24 h,将处理过后的纤维膜用去离子水清洗 3 次,置于干燥皿中保存。

1.2.4 模拟体液浸泡

模拟体液(SBF)通常用来评估纤维的体外生物活性,其配置方法如下:取 1000 mL 烧杯,加入 800 mL 左右的蒸馏水,并放置一颗磁力搅拌子在烧杯中,将烧杯放于磁力搅拌器上,每隔 15 min 依次称取 4.700 g NaCl、0.350 g NaHCO₃、0.224 g KCl、0.228 g K₂HPO₄、0.305 g MgCl₂·6H₂O、0.278 g CaCl₂、0.071 g Na₂SO₄ 和 6.057 g Tris 加入烧杯。最后用 1 mol/L 的稀盐酸调节溶液的 pH 值到 7.35。

模拟体液浸泡的方法参考文献[12-13],具体方法如下:将交联过后的纤维膜和 SBF 溶液按照 0.03 g/20mL 的比例放置于 37 °C 环境下,分别浸泡 1、3、5 d 和 7 d,将浸泡的纤维膜清洗后保存在干燥皿中。

1.3 表征和性能测试

1.3.1 场发射扫描电子显微镜和电子能谱仪

通过 ULTRA 55 型场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss 公司)观察制备所得纤维的表面形貌,样品经过镀金 30 s,然后在电镜下采用 1~3 kV 电压观察。纤维膜的元素分析通过 INGA-Energy 200 电子能谱仪(英国 Oxford 公司)完成。

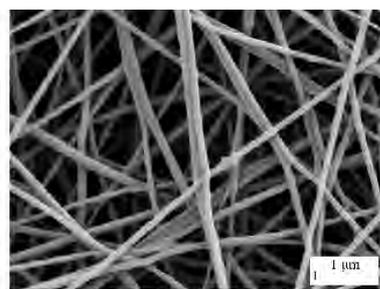
1.3.2 X 射线衍射(XRD)

纤维膜的晶体结构和组成通过 X 射线衍射仪进行检测,X 射线衍射仪所采用的放射源为 Cu 靶 K α 射线,扫描步长取 0.02°,在扫描区间为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 进行广角物相分析。

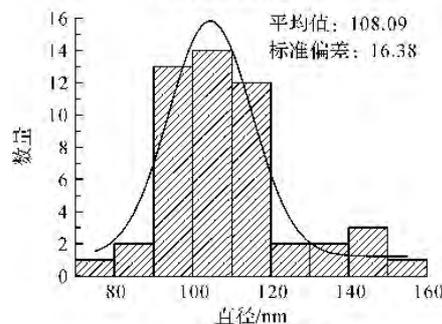
2 结果与讨论

2.1 PEO/SA/BG 静电纺丝纤维膜的形貌观察

图 1 为 PEO/SA/BG 静电纺丝纤维膜的 SEM 图像和纤维直径分布图。从图 1(a)中可以看到纤维分布较为均匀且表面光滑。在 SEM 图中随机选取 50 根纤维进行统计分析,得到图 1(b)所示的纤维直径分布图,纤维平均直径为 108.09 nm,标准偏差为 16.38 nm,直径分布较为集中。在纤维表面并未明显地观察到微球状物质,对纤维表面做 EDS 测试,选取纤维表面区域,如图 2(a)所示,得到图 2(b)所示的 PEO/SA/BG 静电纺丝纤维膜 EDS 谱图,可见在纤维中存在 Si 元素。以上结果表明通过静电纺丝技术,生物活性玻璃被成功地掺入纤维膜中。



(a) 扫描电镜图



(b) 纤维直径分布图

图 1 PEO/SA/BG 静电纺丝纤维膜的扫描电镜和纤维直径分布图

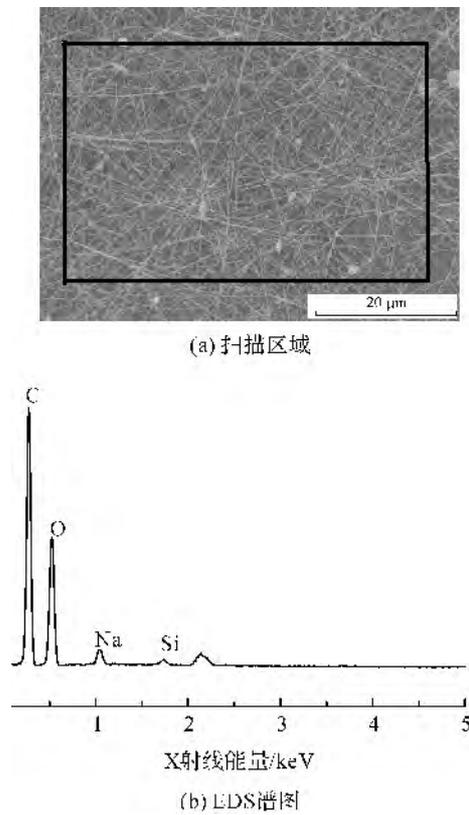
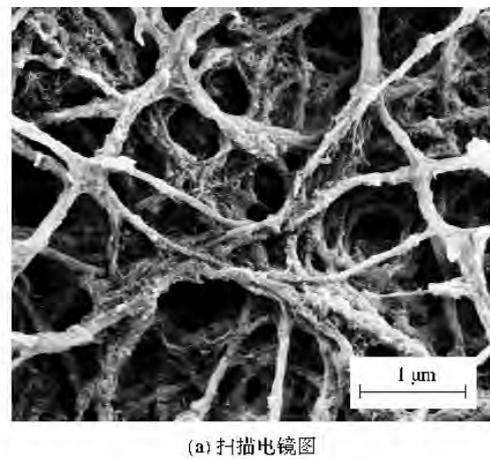
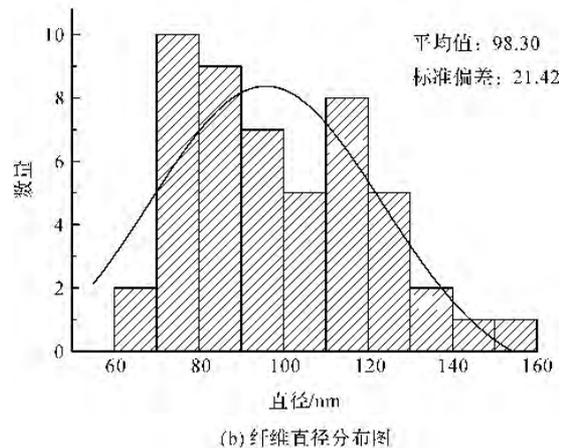


图 2 PEO/SA/BG 静电纺丝纤维膜的 EDS 扫描区域及 EDS 谱图



(a) 扫描电镜图



(b) 纤维直径分布图

图 3 经交联改性后的静电纺丝纤维扫描电镜图和纤维直径分布图

2.2 PEO/SA/BG 静电纺丝纤维的交联分析

由于 PEO 和 SA 都是水溶性材料,为达到在组织工程中的使用要求必须对其水溶性进行有效调控,而交联是常用的方法^[14]。图 3(a)所示是经过交联处理后的纤维膜的 SEM 图,由图可见交联后的静电纺丝纤维仍然保持纤维状,但表面变粗糙。通过随机选取 50 根纤维对其直径统计,得到图 3(b)所示的纤维直径分布图,其平均直径为 98.30 nm,标准偏差为 21.42 nm。对比交联之前的数据,发现直径有所减小,这是在交联过程中纤维的部分溶解造成的。将经过交联的纤维膜浸泡在去离子水中 3 d,纤维膜仍能保持不溶解,可见经过交联后的纤维膜具有抗水性能。

图 4 是在交联过程中加入不同催化剂含量并在 SBF 溶液中浸泡 7 d 的 SEM 图。由图 4(a)–(c)可见,加入 1% 催化剂和 3% 催化剂交联处理过的纤维膜其纤维结构被损毁,而加入 2% 催化剂交联处理的纤维能够保持较完整的纤维结构。其原因可能是是因为当交联剂含量较少时,交联作用和基体水溶同时进行,且基体水溶速度高于交联速度,导致纤维结构损毁严重;而当交联剂过多时,将导致纳米纤维膜硬而脆。因此,采用 2% 催化剂作为静电纺丝纤维交联处理的条件。

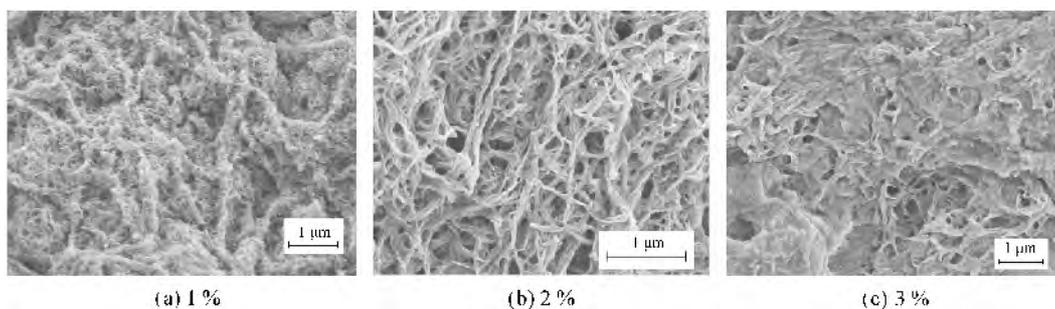


图 4 不同含量催化剂交联后的静电纺丝纤维的 SEM 图

2.3 体外生物活性分析

为进一步研究该生物活性玻璃纤维支架,对2%催化剂交联组进行体外活性分析,将试样在SBF中浸泡1、3 d和5 d,其结果如图5所示。在图5(c)看到类似于花瓣状的晶状物质生成,可见在SBF中,PEO/SA/BG具有沉积羟基磷灰石的能力。为确认PEO/SA/BG复合纤维膜支架的体外活性,进一步进行XRD研究。图6所示为经过交联处理并在SBF溶液中浸泡的XRD图谱,相比未浸泡纤维膜的XRD图谱,经过浸泡的纤维膜在 2θ 值为 29.6° , 32° 和 45.7° 附近出现羟基磷灰石的特征峰,且峰宽较窄,说明所形成的羟基磷灰石具有较好的结晶结构,进一步观察浸泡5 d和浸泡7 d的图谱,发现浸泡7 d的特征峰更为明显,说明浸泡7 d的纤维膜伴随更多的羟基磷灰石生成。以上实验结果表明PEO/SA/BG复合纤维膜具有较好的生物活性。

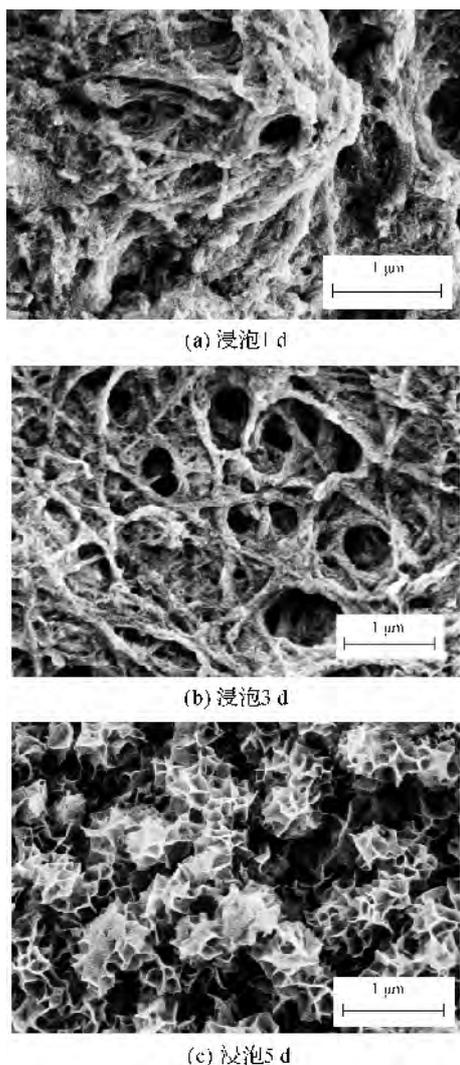


图5 静电纺丝纤维膜在SBF中浸泡的SEM图

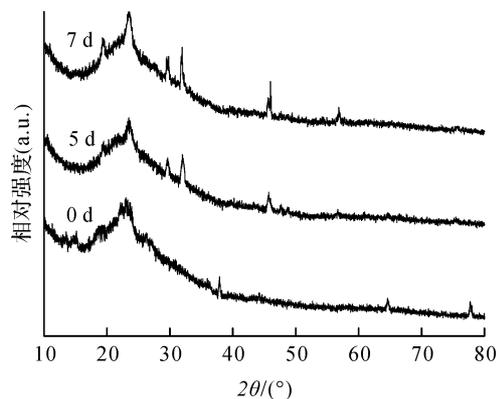


图6 PEO/SA/BG静电纺丝纤维膜的XRD图谱

3 结论

以PEO/SA为原料构建搭载生物活性玻璃的纤维支架,通过无机材料生物活性玻璃、高聚物PEO和SA复合制备静电纺丝纤维膜,并通过交联使其具备一定的抗水性能使PEO/SA/BG复合纤维膜在实际环境中应用,最后分析复合纤维膜在模拟体液中的生物活性,主要结论如下:

a) 生物活性玻璃可以通过和PEO、SA混合,通过静电纺丝的方法掺入静电纺丝纳米纤维中,所制得复合纤维膜直径为 (108 ± 16) nm。

b) 可以通过将静电纺丝纤维膜分别浸泡在含有2%催化剂(DBTDL)的HMDI的甲苯溶液24 h和5%CaCl₂水溶液24 h来对其交联改性,且在催化剂含量为2%时达到最佳的交联效果,得到纤维直径为 (98 ± 21) nm的纤维膜。

c) 所制备的载有生物活性玻璃的静电纺丝膜在模拟体液中能保持完整的纤维结构,在SBF溶液中促进羟基磷灰石的沉积,具备较好的体外生物活性。

参考文献:

- [1] Chen J P, Chang G Y, Chen J K. Electrospun collagen/chitosan nanofibrous membrane as wound dressing[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 313: 183-188.
- [2] Kaassis A Y A, Young N, Sano N, et al. Pulsatile drug release from electrospun poly(ethylene oxide)-sodium alginate blend nanofibres [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2(10): 1400-1407.
- [3] Son W K, Youk J H, Lee T S, et al. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers[J]. Polymer, 2004, 45(9): 2959-2966.

- [4] Lu J W, Zhu Y L, Guo Z X, et al. Electrospinning of sodium alginate with poly (ethylene oxide) [J]. *Polymer*, 2006, 47(23):8026-8031.
- [5] Zhao X, Chen S, Lin Z, et al. Reactive electrospinning of composite nanofibers of carboxymethyl chitosan cross-linked by alginate dialdehyde with the aid of polyethylene oxide [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 148:98-106.
- [6] Liu X, Rahaman M N, Day D E. Conversion of melt-derived microfibrillar borate (13-93B3) and silicate (45S5) bioactive glass in a simulated body fluid [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2013, 24(3):583-595.
- [7] 康祺,于炜婷,吴叶,等.非共价键交联海藻酸钠水凝胶的制备与性能[J].*化学通报*,2015,78(3):236-236.
- [8] 谢红,卢华,黄华,等.载药聚乙烯醇/海藻酸钠静电纺丝纤维的改性及其药物体外释放研究[J].*第三军医大学学报*,2011,33(23):2485-2489.
- [9] 樊亚男,蔡志江,赵孔银.静电纺丝制备海藻酸钠基复合纳米纤维的研究进展[J].*高分子通报*,2013,11(13):70-75.
- [10] Son W K, Youk J H, Lee T S, et al. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly (ethylene oxide) fibers [J]. *Polymer*, 2004, 45(9):2959-2966.
- [11] 李晓龙,陈婷,张兴群. I型胶原蛋白纳米纤维膜的制备及结构表征[J]. *食品与药品*, 2016, 18(2):83-86
- [12] Liu T, Ding X, Lai D, et al. Enhancing in vitro bioactivity and in vivo osteogenesis of organic-inorganic nanofibrillar biocomposites with novel bioceramics [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(37):6293-6305.
- [13] Liu X, Ranaman M N, Day D E. Conversion of melt-derived microfibrillar borate (13-93B3) and silicate (45S5) bioactive glass in a simulated body fluid [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2013, 24(3):583-595.
- [14] Park S A, Park K E, Kim W D. Preparation of sodium alginate/poly (ethylene oxide) blend nanofibers with lecithin [J]. *Macromolecular Research*, 2010, 18(9):891-896.

Preparation and bioactivity of bioactive glass scaffold based on PEO/SA

ZHANG Li^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 bioactive glass (BG) was added into poly (ethylene oxide) (PEO)/sodium alginate (SA) mixed aqueous solution to construct the bioactive glass fiber scaffold by electrospinning. Then the fiber membrane was soaked in hexamethylene diisocyanate (HMDI) toluene solution and CaCl₂ aqueous solution for cross-linking treatment. The cross-linked fiber membrane was soaked in the simulated body fluid (SBF) for 1, 3, 5 and 7 days. The morphology, elemental composition and crystal structure were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) respectively. The results showed that when 2% dibutyltin dilaurate (DBTDL) was added into cross-linking agent as the catalyst, the fiber membrane maintained fiber structure and generated hydroxyapatite after being soaked in simulated body fluid for 7 days. It indicates that PEO/SA nanofibrillar membrane after cross-linking treatment by the above method has good water resistance and biological activity.

Key words: poly ethylene oxide; sodium alginate; electrospinning; crosslink; bioactive glass

(责任编辑:廖乾生)

近自由面的超空泡流动的数值模拟研究

张亚涛,施红辉,卫康云

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘要:为研究物体在近自由面的运动规律,采用 Fluent 软件,选择 VOF 多相流模型和标准 $k-\epsilon$ 湍流模型,针对物体在 26、106、206、406 mm 四个不同水深下分别以 60、100、200 m/s 的初速度运动的超空泡流场进行数值模拟,研究水深对空泡形态的影响,计算出在自由液面上出现的先导波浪。结果表明:随着水深的增加,空泡的对称性越来越好,自由面上的波浪高度逐渐减小,空泡长度和空泡直径的变化与 Logvinovich 空泡截面独立原理所导出的半经验公式拟合曲线更加吻合;随着物体速度的增加,自由面上的波浪高度也在增加。文中分析了先导波的起始距离以及水深对它的影响,可为高速射弹超空泡的形态特性和流体动力学特性研究提供参考。

关键词:空泡形态;先导波浪;自由面;波浪高度

中图分类号: O352;O359

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0304-08

0 引言

超空泡现象在水中高速鱼雷、潜水艇发射战略战术导弹和反鱼雷鱼雷武器系统中有着重要的作用,水中高速运动物体在超空泡状态下运动时,可以减少阻力达 90%。高速鱼雷作为对舰攻击的杀手锏武器,暴露出其在空气和水中连续机动隐身的性能,这也必然涉及超空泡流动。另外,空泡的溃灭又会给机器带来损伤,如产生水泵和水轮机的气蚀问题。因此,详细研究超空泡的流动机理,具有重要的实际意义,且一直是国内外的热门研究课题之一^[1-2]。Chen 等^[3]通过求解 RANS 方程,模拟了超空泡在粘性浅水区域中的各种行为,包括靠近自由面处空泡和自由面的变形,并与实验数据进行了对比。超空泡产生时的空化数一般小于 0.1,实现这个条件有三种途径^[5]:a) 保证航行体的速度大于 45 m/s;b) 降低空泡周围流场压力;c) 采用人工通气的方法增加空泡内压力。水下航行体在高速运行时周围液体汽化,产生包裹航行体的空化泡,即自然超空泡,此时运动体在空泡内运行。在深水时,由于空泡形态受空腔内外

压差及自由面的干扰较小,所以空泡形态才可以看成一个近似的椭球体,但是在接近水面时,自由面的影响将不会被忽略。自由面的波动将会引起空泡表面压力的分布,进而影响航行体的运动轨迹。

近年来,在国防科技技术和海洋领域以及自然科学领域方面,对超空泡的研究一直在不断进行。施红辉等^[4-8]设计了最高速度可达 100~120 m/s 的模拟高速射弹实验装置,开展高速弹体水平入水实验,同时也进行了相关数值模拟,获得水平超空泡流动中自然超空泡的形态特性和一些水动力学特性。施红辉等^[6]采用高速照相机记录了在 280、34、18 mm 三种不同水位下的弹体高速运动的过程,分析了水深对速度衰减的影响。施红辉等^[7]通过大量实验对浅水区域中高速射弹进行研究,获得了近自由面处空泡形态的变化,并与半经验公式进行了对比。陈波等^[8]通过采用 Fluent 软件模拟研究了浅水区时自由面对超空泡形状的影响,以及深水域时空化数对空泡形态的影响。马庆鹏等^[9]对不同头型运动体高速入水的空泡形态进行了数值模拟研究,得到不同头型条件下高速入水运动参数及空泡形态发展规

收稿日期:2017-11-13 网络出版日期:2018-01-11

基金项目:浙江省自然科学基金重点项目(LY16A020003);“十三五”海军装备预研项目(30208)

作者简介:张亚涛(1990-),男,河南商丘人,硕士研究生,主要从事超空泡流动方面的研究。

通信作者:施红辉,E-mail:hhshi@zstu.edu.cn

律和流场的速度分布规律。朱棒棒等^[10]采用 Fluent 软件对不同头型物体高速入水过程进行了数值模拟,分析了入水空泡夹带空气的原因。黄海龙等^[11]通过采用结构化网格对圆盘空化器进行了三维数值模拟,解决了带攻角圆盘空化器形成超空泡的问题,并分析了带攻角圆盘空化器生成超空泡的一些特征。Truscott 等^[12]对入水问题研究现状进行了综述,主要包括实验、理论和数值等方面的研究。

虽然目前国内外超空泡现象的研究已经有了许多研究成果,但是很少有文献考虑在浅水区自由面对超空泡流动及其诱导的波浪的影响。本文利用 Fluent 流体仿真软件,对物体在自由面附近的运动过程进行了数值模拟,将绘制的不同水深下的空泡直径的变化曲线与 Logvinovich 和 Savchenko 等^[13-14]推导出的经验公式拟合的曲线作相关验证,进一步给出无量纲波浪高度随时间变化情况,通过对比不同工况下空泡形态及自由面的波动情况,分析自由面对超空泡流动的影响,给出先导波浪随时间的变化过程。模拟结果可为高速射弹超空泡的形态特性和流体动力学特性研究提供基础和参考。

1 数值方法

1.1 控制方程

本文为了解气、液、汽三相之间的相互作用,对近自由面超空泡流场进行了数值模拟。其中基本控制方程包括^[8]:连续性方程和动量方程,选择 VOF 多相流模型和标准 $k-\epsilon$ 湍流模型;设置气、液、汽三相;采用 Schnerr-Sauer 空化模型。

连续性方程为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i)}{x_i} = 0 \quad (1)$$

动量方程为:

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + S_M \quad (2)$$

其中: μ 表示混合物的动力粘度; ρ 表示混合物的密度; S_M 表示自定义源; u_i 表示混合物的速度, i 和 j 表示各分量的方向。

标准 $k-\epsilon$ 湍流模型基本形式为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k u_i) &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_i}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + \\ &G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M + S_k \quad (3) \\ \frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon u_i) &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \sigma_k \frac{\mu_i}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + \end{aligned}$$

$$C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad (4)$$

其中: G_b 表示浮力湍动能; G_k 表示速度梯度湍动能; Y_M 表示可压缩湍动能耗散率; $C_{1\epsilon}$; $C_{2\epsilon}$; $C_{3\epsilon}$ 为常数。

VOF 模型的体积分数方程的一般形式为^[8]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\rho_q} \left[\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{V}_q) \right] = \\ S_{\alpha_q} + \sum_{p=1}^n (m_{pq} - m_{qp}) \quad (5) \end{aligned}$$

Schnerr-Sauer 空化模型的蒸气传输方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha \rho_v) + \nabla \cdot (\alpha \rho_v \vec{V}) = R_c - R_e \quad (6)$$

其中: α_q 表示 q 相体积分数; ρ_q 表示 q 相密度; \vec{V}_q 表示 q 相速度; S_{α_q} 表示源项; m_{pq} 表示 p 相到 q 相的质量传输; m_{qp} 表示 q 相到 p 相的质量传输; α 表示蒸气体积分数; ρ_v 表示蒸气密度; \vec{V} 表示蒸气速度; R_c 表示气泡增长的质量传输源项; R_e 表示气泡溃灭的质量传输源项。

1.2 数值模拟方法

对于二维流场来说,空泡形态可以用弹体轴线截面处空泡轮廓来描述,陈波等^[8]采用的二维数值模拟方法,其模拟结果验证了二维流场的合理性,因此,本文也采用二维数值模拟方法对超空泡流场进行计算。本文给出了数值计算的物体模型,如图 1 所示。数值模拟中所使用的物体头型统一采用平头型,弹身为圆柱体^[8]。计算区域及其网格划分,如图 2 所示。计算区域所取的是 1900 mm×950 mm 的矩形区域,采用“H”型进行网格加密处理。如图 2 所示,计算区域的左端设置成空气和水速度入口,右端设置成空气和水压力出口,上端设置为 symmetry,下端和弹体周边均为壁面。压力耦合和速度耦合均采用 SIMPLE 算法,而梯度的求解则采用 Least squares cell based(最小二乘法),压力的求解则采用 PRESTO! 算法,至于动量离散则采用 Second order upwind(二阶迎风格式)。

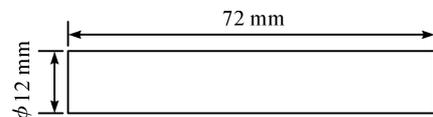


图 1 弹体模型尺寸

2 网格无关性验证

超空泡的形态特征的描述主要是通过空泡直径、空泡长度和空泡外形轮廓三个参数来呈现。图 3 给出了数值模拟结果中波浪高度 H 和水深 h (h 为射

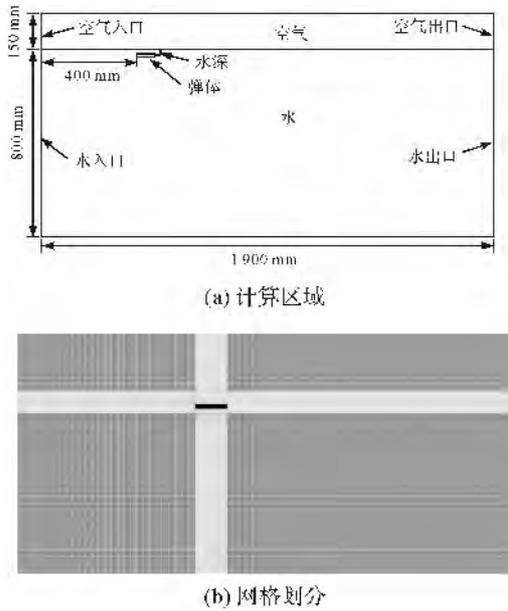


图2 计算区域及网格划分

弹中心线到水面的距离)以及超空泡的长度 L_c 和直径 D_c 的定义。通过对参数的无量纲化定义,可以得到无量纲的空泡长度 \bar{L}_c 为空泡长度 L_c 与弹体直径 D_n 的比值,无量纲的空泡直径 \bar{D}_c 为空泡直径 D_c 与弹体直径 D_n 的比值,无量纲的波浪高度 \bar{H} 为波浪高度 H 与弹体直径 D_n 的比值。

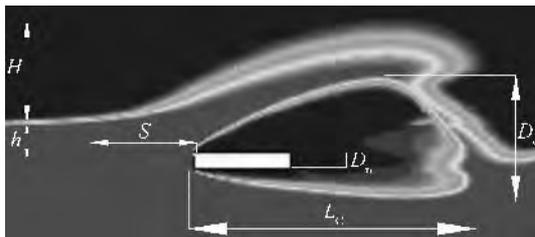


图3 数值模拟结果中波浪高度 H 和水深 h 以及超空泡的长度 L_c 和直径 D_c 的确定

为了验证网格对数值模拟的影响,针对水深 26 mm 的工况,采用对自由面及弹体周围进行网格细化,得到相应的四个工况 case 1、case 2、case 3、case 4,网格数分别是 525832、550792、600712、700552。通过 Fluent 软件及后处理得到这四种工况的水相图,如图 4(a)–(d)所示。

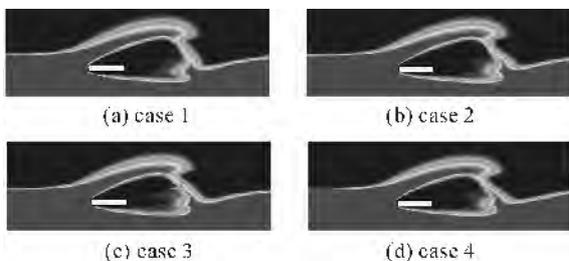


图4 不同网格数的水相图($v=60$ m/s; $t=6.0$ ms)

将数值模拟结果所得的水相图导入到 AutoCAD 软件中,经过多次测量获得波浪高度的数据,将这些数据导入 Origin 软件中,输出无量纲的波浪高度的曲线图,如图 5 所示。通过对不同网格数的数值模拟,从图 5 中可以得出,在相同的水深等条件下,不同网格数对波浪高度的影响;对比四种工况,case 1 和 case 2 有相同的走势;case 3 和 case 4 有相同的走势,从而得证网格无关性。但是考虑到实际计算周期等其他条件的限制,又要为了使计算精度较高,同时又能更好地捕捉自由液面波动,对子弹周围和自由面附近做了网格加密处理,选取网格数为 600712 万,时间步长为 2×10^{-6} s。

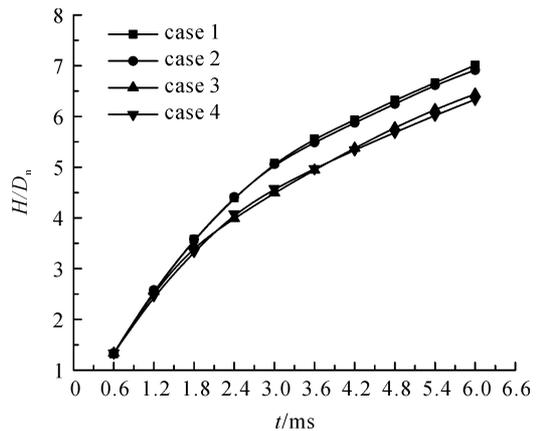


图5 不同网格数下无量纲波浪高度随时间的变化曲线

3 数值模拟结果与分析

3.1 水深 h 的影响

文中计算了四个水深(即 $h=26、106、206、406$ mm)下的超空泡形状及自由面随时间的变化过程。图 6 是四个水深下的水相图。如图 6 所示,深水处的超空泡的外形轮廓是一个上下基本对称的椭球形(见图 6(c)–(d))。然而,近自由面的工况下,自然超空泡为上表面形状出现上凸状态,下表面略显平坦(见图 6(a))。

图 7(a)–(d)给出了在四个水深下的,空泡上下壁面的流线;图 8 给出了了在四个水深下的空泡外形轮廓。比较图 7 和图 8 可知,是空泡形状引起了自由面的抬升,Wang 等^[16]也提出了类似的观点。当然,本文计算也指出,当水深大于 206 mm 后,空泡轮廓对自由面的抬起作用大大减小。

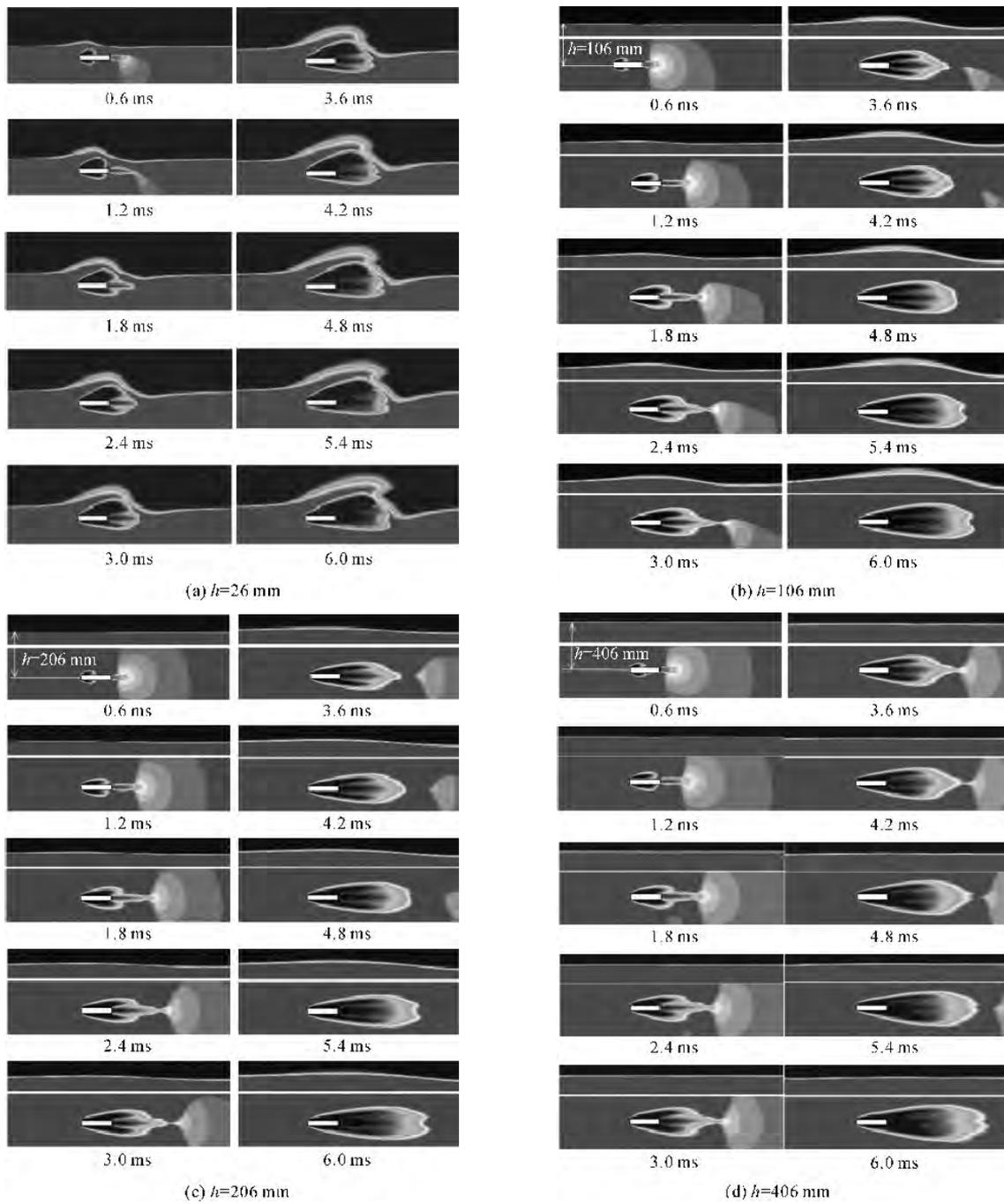
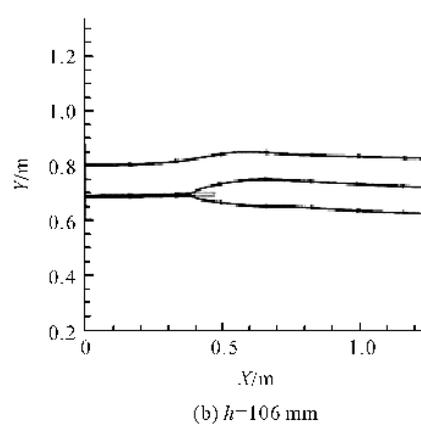
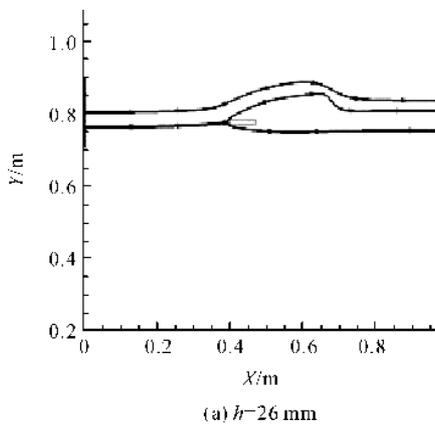


图 6 不同水深 h 下的水相图 ($v=60$ m/s; $t=0.6\sim 6.0$ ms)



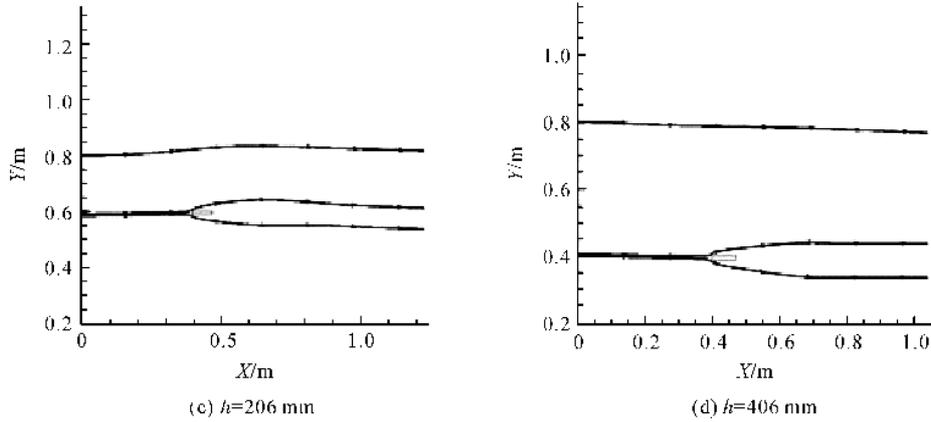


图7 $v=60\text{ m/s}, t=6\text{ ms}$ 时,不同水深下自由面及空泡周围的典型流线

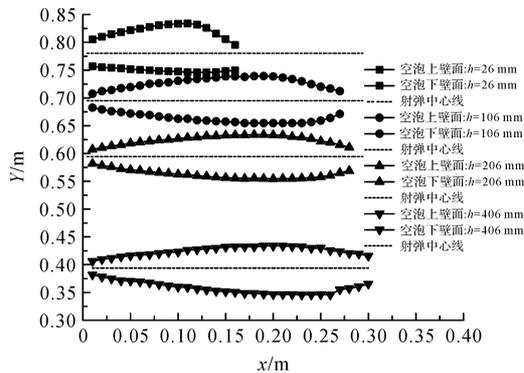
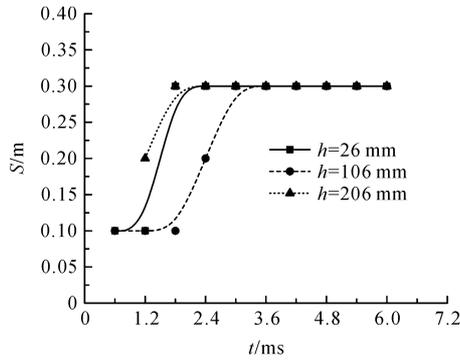
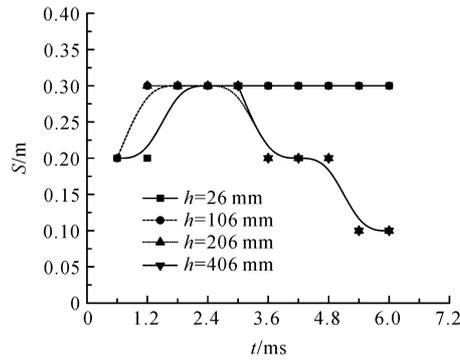


图8 不同水深下,弹体上下两条流线痕迹形状(空泡外形轮廓)的对比曲线($v=60\text{ m/s}; t=6\text{ ms}$)

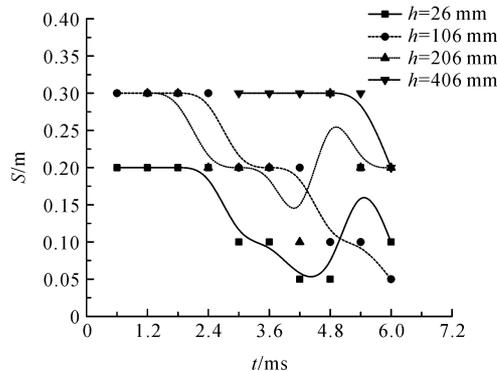
从图6(a)可知,数值模拟算出了超空泡在自由



(a) $v=60\text{ m/s}$



(b) $v=100\text{ m/s}$



(c) $v=200\text{ m/s}$

图9 不同水深 h 和速度 v 下先导波浪随时间的变化曲线

面上拉出了一个倾斜的先导波浪,波浪的前端位置超过了物体或超空泡的前端位置,这是由于快速运动的物体表面形成的超空泡对浅水层挤压造成的。施红辉等^[7]已经通过实验证实这一结论。另外,从图6(a)中的计算结果可知,空泡右上部分的水层已经很薄,预示在实际情况中空泡很可能破裂,而空气进入超空泡中并扩张其尺寸。这一点在实验中也得到了证实^[4]。在图3中给出了自由面上的起波位置的定义,即波前距离 S 。图9(a)–(c)给出了 S 的计算结果,它们大致呈现这样的趋势:随着水深的增加,自由面上的起波位置距离物体头部越远;随着速度的增加,自由面上的起波位置距离物体头部越近。

自由面的变化过程用自由面波动引起的最大高度,即波浪高度 H (见图 3)来描述。图 10 给出了波浪高度随时间的变化,由图中可知:在深水位时,自由面的波动不是太明显,而在浅水区时,自由面的波动很大。针对 $h=26、106、206、406$ mm 四个水深,分别模拟了初速度为 100 m/s 和 200 m/s 的情况,进一步分析速度对自由面的影响,给出自由面引起的波浪高度的曲线图,如图 11(a)–(d)所示。在图 11 中可以得出:在相同水深的条件下,随着速度的增加,自由面的波动较大。所以,通过模拟可以得出:自由面的变化不仅要受到水深的影响,而且还要受到物体速度的影响。由于水的声速为 1500 m/s,当物体运动速度为 200 m/s 时,马赫数只有 0.13,

属于不可压流动。又因为本文采用的理想流体,所以这三种介质的压缩性不用考虑。

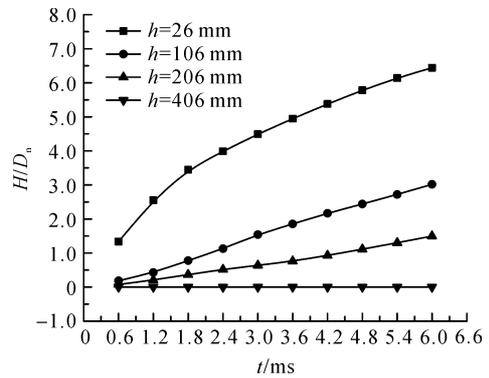
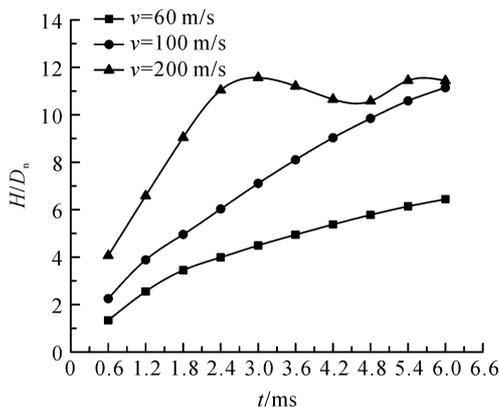
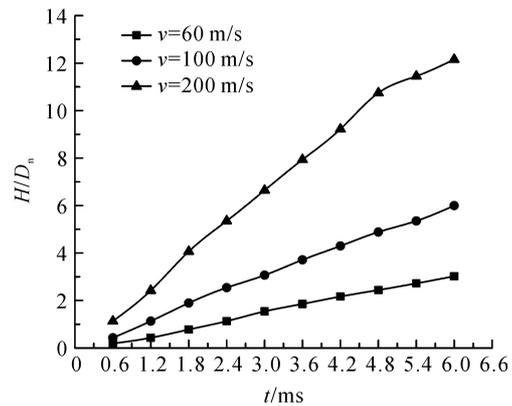


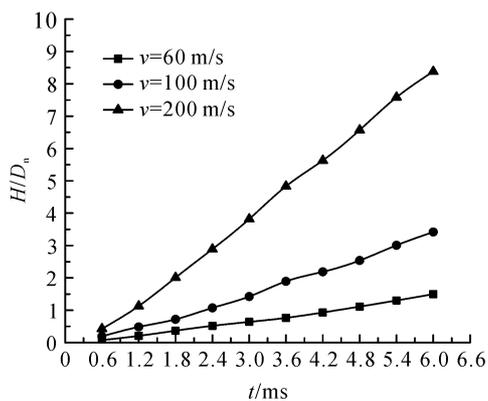
图 10 在 $v=60$ m/s 时不同水深 h 下无量纲波浪高度随时间变化曲线



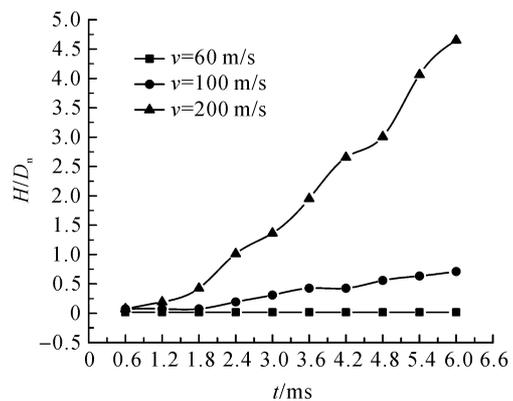
(a) $h=26$ mm



(b) $h=106$ mm



(c) $h=206$ mm



(d) $h=406$ mm

图 11 不同速度 v 下无量纲波浪高度随时间变化曲线

3.2 与半经验公式的比较

超空泡的无量纲直径 \bar{D}_c 和无量纲长度 \bar{L}_c 为

$$\begin{cases} \bar{D}_c = \frac{D_c}{D_n} \\ \bar{L}_c = \frac{L_c}{D_n} \end{cases} \quad (7)$$

σ_v 为空化数^[13],即

$$\sigma_v = \frac{P_\infty - P_c}{0.5\rho v_\infty^2} \quad (8)$$

其中: P_∞ 为周围压力; P_c 为空泡内部压力; v_∞ 为运动体的速度; ρ 为流体的密度。

按照 Logvinovich^[13]提出的空泡截面独立膨胀原理的定义,可以将超空泡的无量纲直径 \bar{D}_c 和无量纲长度 \bar{L}_c 的半经验公式描述为:

$$\begin{cases} \bar{D}_c = \sqrt{\frac{c_{x0}(1+\sigma)}{k\sigma}} \\ \bar{L}_c = \frac{1}{\sigma} \sqrt{c_{x0}(1+\sigma) \ln \frac{1}{\sigma}} \end{cases} \quad (9)$$

其中: $c_{x0}=0.82$; $k=0.9\sim 1.0$ 。该公式适用于空化数 σ 的范围为 $0\sim 0.25$ 。

而根据乌克兰流体研究所的 Savchenko^[14] 提出了适用于空化数范围 $0.012\sim 0.057$ 的经验公式:

$$\begin{cases} \bar{D}_c = \sqrt{3.659 + \frac{0.761}{\sigma}} \\ \bar{L}_c = 4.0 + \frac{3.595}{\sigma} \end{cases} \quad (10)$$

最后,根据 Logvinovich 空泡截面独立膨胀原理推导的空泡外形轮廓公式:

$$\bar{D} = \bar{D}_c \sqrt{1 - \left[1 - \left(\frac{1.92}{\bar{D}_c}\right)^2\right] \left[1 - \frac{2\bar{x}}{\bar{L}_c}\right]^2} \quad (11)$$

其中:无量纲位移 $\bar{x} = \frac{x}{D_n}$, 无量纲空泡直径 $\bar{D} = \frac{D(x)}{D_n}$ 。分别将式(9)和式(10),代入式(11)进行计算。

可以根据公式(8)~(11)绘制 $V=60\text{ m/s}$, $D_n=12\text{ mm}$ 时的超空泡外形轮廓图。根据数值计算的结果,选取 $t=6\text{ ms}$, $h=26, 106, 206, 406\text{ mm}$ 时的数值模拟的空泡图片,导入 AutoCAD 软件中进行测量,得到相关空泡直径的数据,再进行无量纲化处理,在 Origin 软件中绘制超空泡的轮廓曲线如图 12 所示。

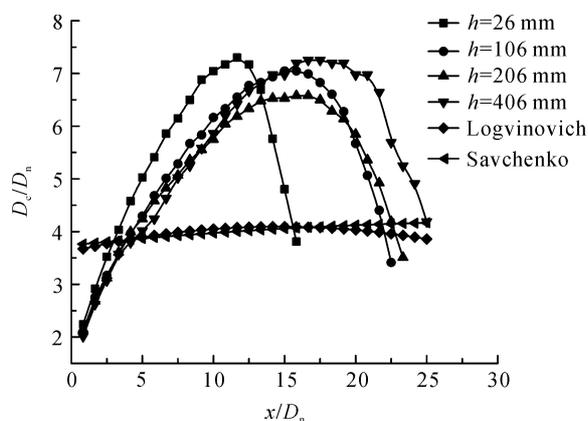


图 12 不同水深 h 下的模拟空泡外形轮廓与 Logvinovich 公式及 Savchenko 公式对比曲线($v=60\text{ m/s}$; $t=6\text{ ms}$)

由图 12 可以得出,在浅水位 $h=26\text{ mm}$ 时,计算出最大空泡直径要明显大于 Logvinovich 和 Savchenko 的半经验公式的值。这是由于当水平运动超空泡经过浅水区时,自由面将向上抬起,空泡形状上下不对称;而且上部薄水层受空泡拉动,不再满

足 Logvinovich 的空泡独立膨胀原理。然而从数值量级上,计算结果与半经验公式的是一致的。

4 结论

本文选择平头射弹模型,计算了水深对超空泡形状的影响。弹体在 $h=26, 106, 206, 406\text{ mm}$ 四种不同水深下高速运行时,随着水深的增加,空泡对称性越来越好。超空泡运动诱发自由面上产生波浪,其最大高度随着水深的增加而减小;随着物体速度的增加而增加。数值模拟还计算出了在自由面上的波浪,是一个先导波浪,即波浪的前端位置超过了物体或超空泡的前端位置,这与施红辉等^[7]的实验结果相吻合。

本文首次分析了先导波的起始距离以及水深对它的影响。在浅水区时,自由面的起波位置靠近空泡前端,速度越大越靠近;在深水区时,自由面的起波位置远离空泡前端,趋于无穷远处,且空泡形状更接近一个椭球体,可为高速射弹超空泡的形态特性和流体动力学特性研究提供参考。

参考文献:

- [1] Saranjam B. Experimental and numerical investigation of an unsteady supercavitating moving body [J]. Ocean Engineering, 2013, 59(2): 9-14.
- [2] 孙士明,陈伟政,颜开. 通气超空泡泄气机理研究[J]. 船舶力学, 2014, 18(5): 492-498.
- [3] Chen X, Lu C J. Properties of natural cavitation flows around a 2-D wedge in shallow water [J]. Journal of Hydrodynamics Ser B, 2011, 23(6): 730-736.
- [4] 施红辉,周杨洁,贾会霞,等. 水深和弹体长径比对超空泡弹体阻力系数及空泡形状影响的实验研究[J]. 兵工学报, 2016, 37(11): 2029-2036.
- [5] 施红辉,周素云,张晓萍,等. 水下超空泡流体机械的机理和技术研究综述[C]//第十五届全国激波与激波管学术会议论文集. 杭州, 2012: 554-564.
- [6] 施红辉,胡青青,胡俊辉,等. 水平运动超空泡在近自由面区域的水动力学特性研究[C]//第九届全国实验流体力学学术会议论文集. 杭州, 2013: 357-365.
- [7] 施红辉,罗喜胜. 可压缩性和高速多相流动[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2014: 228-231.
- [8] 陈波,胡青青,施红辉,等. 离自由面不同水深下水平运动超空泡的数值模拟研究[J]. 浙江理工大学学报, 2015, 33(3): 375-381.
- [9] 马庆鹏,魏英杰,王聪,等. 不同头型运动体高速入水空泡数值模拟[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(11): 24-29.

- [10] 朱棒棒,施红辉,侯健,等. 高速射弹入水时空气携带量的数值模拟[J]. 浙江理工大学学报,2017,37(3):402-408.
- [11] 黄海龙,黄文虎,周峰. 圆盘空化器超空泡形态三维数值模拟研究[J]. 兵工学报,2008,29(1):78-84.
- [12] Truscott T T, Epps B P, Belden J. Water entry of projectiles[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2014,46(1):355-378.
- [13] Logvinovich G V. Hydrodynamics of flow with free boundaries[M]. 施红辉,译. 自由边界流动的水动力学[M]. 上海:上海交通大学出版社,2012,97-111.
- [14] Savchenko Y N. Experimental investigation of supercavitating motion of bodies[C]// RTO-AVT and VKI. Brussels, 2001:43-66.
- [15] 易文俊,王中原,熊天红,等. 水下射弹典型空化器的超空泡形态特性分析[J]. 弹道学报,2008,20(2):103-106.
- [16] Wang Y, Wu X, Huang C, et al. Unsteady characteristics of cloud cavitating flow near the free surface around an axisymmetric projectile [J]. International Journal of Multiphase Flow,2016,85:48-56.

Numerical simulation of supercavity flowing near the free surface

ZHANG Yatao, SHI Honghui, WEI Kangyun

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

Abstract: To study the motion law of the object near the free surface, Fluent software was applied, and VOF multiphase flow model and standard $k-\epsilon$ turbulence model were chosen to carry out numerical simulation of supercavity flow field of the object which moved at the first velocity of 60, 100 m/s and 200 m/s under four different water depths(26, 106, 206 mm and 406 mm) to study the influence of water depth on cavitation morphology. Meanwhile, the Pilot wave was calculated on the free surface. Numerical simulation results show that: as water depth increases, the symmetry of cavitation is getting better and better; the wave height on the free surface decreases gradually; the changes of cavitation length and cavitation diameter are consistent with the semi-empirical formula proposed by Logvinovich and Savchenko. In addition, as the object velocity increases, the wave height on the free surface also increases. This paper analyzes the initial distance of the pilot wave and the influence of water depth on it. It can provide the basis and reference for the study of the morphological properties and hydrodynamic characteristics of high velocity projectile supercavity.

Key words: cavitation morphology; pilot wave; free surface; wave height

(责任编辑:康 锋)

绕过带凹槽的圆盘空化器的超空泡流的研究

孙亚亚,施红辉,叶少东

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘要:采用VOF的方法,对带有不同凹槽数空化器的航行体诱导产生的三维超空泡,进行了数值模拟。分析了圆盘形空化器凹槽数对所形成的三维超空泡形状的影响;将数值模拟的结果与Logvinovich超空泡截面独立扩张原理的结果进行对比,发现数值计算结果与Logvinovich半经验公式计算结果具有较好的一致性;得出航行体的阻力系数随时间变化曲线。研究发现:随着空化器凹槽数的增加,航行体阻力系数以及超空泡的无量纲直径和长度均呈现出减小的趋势;带凹槽空化器产生的超空泡是典型的三维复合型空泡,其特征是:在来流方向上,不同位置处超空泡横截面的形状是不同的;但是超空泡具有很好的自修复特性,能够在较短时间内恢复成光滑椭球形。该研究的计算数据以及结论可为航行体空化器的设计提供参考。

关键词:不同凹槽圆盘空化器;超空泡截面独立扩张原理;VOF方法;阻力系数;自修复特性

中图分类号: O352;O359

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0312-07

0 引言

航行体在水下高速运动时,头部空化器能够诱导产生超空泡,包裹整个航行体,大幅度降低航行体的阻力。但水下航行体超空泡受到扰动流场时,容易溃灭,极其不稳定。Savchenko等^[1]提出一种带有浅凹槽的、多边形的空化器,该空化器能够产生稳定力矩,且具有抗扰动的作用。在此基础上,施红辉等^[2]研究了水下航行体表面开槽数量对超空泡流场影响,发现随着航行体表面的凹槽数的增加,超空泡的最大无量纲直径和长度会减小,但无法确定航行体表面开槽对无量纲尺寸的影响,也未对开槽航行体超空泡水动力学特性进行分析等。所以针对超空泡航行体的主要沾湿部位——头部空化器,进行了深入的研究,能够达到超空泡的最大减阻效果。超空泡减阻增速的优势,已经被美俄等国用于高速水中兵器的设计中,但我国水下超空泡流动的研究仍亟待提高^[3-6],只有夯实超空泡流动技术,才能进入空(气)中到水下连续机动的超空泡兵器开发阶段。

超空泡流动是通过空化器的脱体绕流发生的,因此空化器的几何形状对超空泡流动有着十分重要的影响^[7]。先前研究主要针对圆盘、圆锥、矩形板、卵巢型等空化器形状的空化器,其中圆盘型空化器是应用最为广泛^[8]。针对以上空化器形状,国内外许多专家学者也进行了许多实验、理论和数值模拟方面的研究。如罗格维诺维奇等^[9]在20世纪60年代通过理论和实验研究给出了圆盘空化器阻力系数、空化器直径和空化数与自然超空泡形态的函数关系。Savchenko^[10]在实验基础上研究了锥形空化器,通过外推法给出了空化数趋近于零时的阻力系数,并与近似公式进行了比较。栗夫园等^[11]在水洞试验中研究了锥形空化器,分析了锥形空化器的锥角对航行体流体动力学特性的影响,对圆盘空化器超空泡流体力学特性有待进一步分析。徐清沐等^[12]基于雷诺平均N-S方程和均质平衡流理论对带凹槽和凸起的圆盘空化器进行了数值模拟,并给出了空化数对空泡凹凸形态和阻力系数的影响。金大桥等^[13]分析了水下航行体结构参数对自然超空

收稿日期:2017-11-17 网络出版日期:2018-02-27

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY16A020003);“十三五”海军装备预研项目(30208)

作者简介:孙亚亚(1991-),男,河南永城人,硕士研究生,主要从事水下超空泡流动方面的研究。

通信作者:施红辉,E-mail:hhshi@zstu.edu.cn

泡减阻特性的影响,获得了超空泡航行体的阻力系数变化趋势。牟斌等^[14]利用空化流动隐式求解方法对三维尖锥空化器形成的自然空泡的流场特征进行研究。

为了进一步研究超空泡航行体最大限度的减阻机理,本文选取不同凹槽数的圆盘空化器航行体为研究对象,应用商业软件 Fluent 对其所形成的三维超空泡进行数值模拟,验证三维超空泡的自恢复特性,还分析了空化器凹槽数对航行体流体动力特性的影响。

1 数值模拟方法

1.1 控制方程

对超空泡射弹的数值模拟是基于连续性方程和动量方程,以及湍流模型采用标准 $k-\epsilon$ 模型,多相流模型采用 VOF 模型,空化模型采用 Schnerr-Sauer 空化模型。

空化数表征超空泡的最为重要的无量纲参数之一,其定义为:

$$\sigma = \frac{P_\infty - P}{0.5\rho V_\infty^2} \quad (1)$$

其中: P_∞ 表示境的压强; P 表示空泡内压强; ρ 表示流体密度; V_∞ 表示自由来流速度或者是航行体的航行速度。连续方程为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (2)$$

其中: t 表示时间; $x_j (j=1,2,3)$ 表示笛卡尔坐标; u_j 表示笛卡尔坐标系下的速度分量; ρ 表示混合介质的密度。动量方程为:

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = \rho f_i - \frac{\partial P_m}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right) \right] \quad (3)$$

其中: u_i 和 f_i 表示在 i 方向的速度和质量力; P_m 表示混合压力; μ 表示混合相的动力粘度; ρ 表示混合相的密度,被定义为:

$$\rho = \alpha_v \rho_v + \alpha_g \rho_g + (1 - \alpha_v - \alpha_g) \rho_l \quad (4)$$

其中: α 表示某一相的体积分数; v, g, l 分别表示蒸汽相、空气相和液态水相。

标准 $k-\epsilon$ 模型湍流模型是两方程湍流模型中最具代表性的模型,也被认为是工程应用中最为普遍的模式^[15]。采用湍流动能 k 和湍流动能耗散率 ϵ 来表示涡粘性系数 ν_t ,如式(5)所示:

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (5)$$

其中: $k = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i}$; $\epsilon = \nu \frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \frac{\partial u'_i}{\partial x_k}$, ν 表示粘度(层流和湍流粘度之和); C_μ 表示模型系数,通常取 0.09。

k 的输运方程为:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(C_k \frac{k^2}{\epsilon} + \nu \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + P - \epsilon \quad (6)$$

其中: $P = \nu_t \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial x_i} \right) \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_k}$; $C_k = 0.09 \sim 0.11$ 。

模化后的 ϵ 输运方程为:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(C_\epsilon \frac{k^2}{\epsilon} + \nu \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} P - C_{\epsilon 2} \frac{\epsilon^2}{k} \quad (7)$$

其中各个经验系数取值分别为: $C_\epsilon = 0.07 \sim 0.09$; $C_{\epsilon 1} = 1.41 \sim 1.45$; $C_{\epsilon 2} = 1.91 \sim 1.92$ 。

采用 Schnerr-Sauer 空化模型^[16] 直接从汽/液净质量传输率的表达式为切入口,对表达式中的体积分项进行了计算,最后得到相变率的表达式如下:

$$M_c = \frac{\rho_l \rho_v}{\rho} \alpha_v (1 - \alpha_v) \frac{3}{R_B} \sqrt{\frac{2}{3} \left(\frac{P_v - P}{\rho_l} \right)}, P_v > P \quad (8)$$

$$M_c = \frac{\rho_l \rho_v}{\rho} \alpha_v (1 - \alpha_v) \frac{3}{R_B} \sqrt{\frac{2}{3} \left(\frac{P - P_v}{\rho_l} \right)}, P_v < P \quad (9)$$

$$R_B = \left(\frac{\alpha_v}{1 - \alpha_v} \frac{3}{4\pi} \frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

其中: M_c 、 M_e 和 R_B 分别表示冷凝的质量、蒸发的质量和气泡的半径。

1.2 计算域、网格划分及边界条件

数值模拟采用复杂表面形状带有圆盘形空化器的航行体,以 Yang 等^[17] 的航行体为原型,又根据试验中高压气枪的口径为参考设计,总长为 48 mm,最大直径为 6 mm,空化器是直径 5 mm、厚度 1 mm 的圆盘;在空化器边缘处开槽数分别为 0、2、4、6,凹槽为 1 mm×1 mm×1 mm 的正方体,如图 1 所示;航行体模型的几何尺寸参数如图 2 所示。

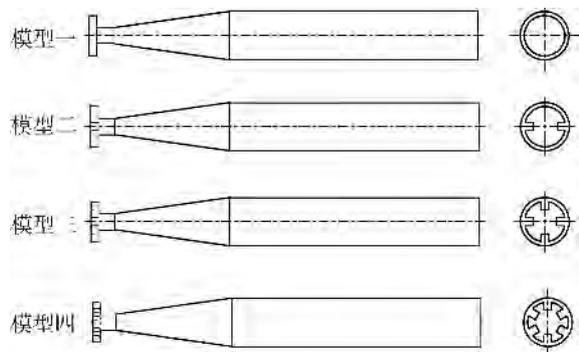


图 1 航行体模型示意

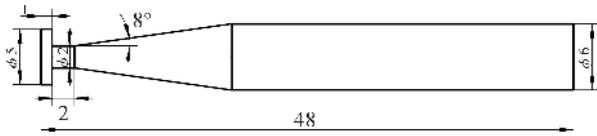


图2 航行体的几何尺寸参数示意(长度单位:mm)

计算域是一个 $400\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 的长方形水箱,如图3所示。航行体头部空化器到前方来流的速度入口的距离为 80 mm ,位于计算域中间处。航行体的速度为 100 m/s ,压力值为一个标准大气压,四周壁面设为无滑移壁面边界条件,近壁面处采用标准壁面函数,见图3。通过 Fluent 中的 Patch 功能,可以设置计算域的初始相。



图3 计算区域边界条件设置示意

网格的划分如图4所示,网格全部采用六面体结构网格划分,为了能更清晰地显示出超空泡壁面处的汽液交界面,在航行体模型的四周进行了局部网格加密,最终得到的0、2、4、6道槽航行体计算域网格的节点数分别为727812、706307、774576、896792个。在数值计算中采用VOF的多相流方法捕获汽液交界面,并且采用标准的 $k-\epsilon$ 湍流模型,与连续性方程、动量方程等形成封闭的方程组,进行数值模拟的求解。此外使用压力基求解器,流动为非定常流动,流动中设置空气、水、水蒸气三相,并考虑重力的影响。

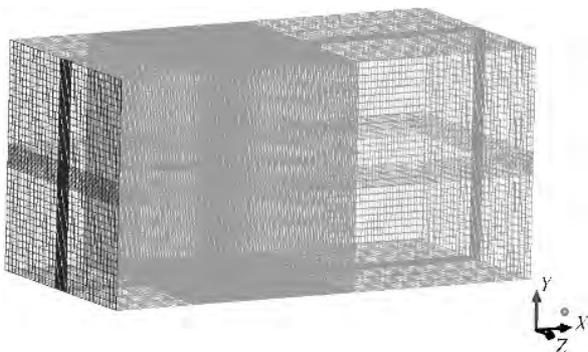


图4 计算域网格划分示意

通过改变航行体头部圆盘空化器上的凹槽数量,逐个进行数值模拟的计算,分析不同凹槽数空化器的航行体对超空泡流场的影响,并进行了水动力学分析。不同凹槽数空化器航行体网格划分情况示意图如图5所示。



图5 不同凹槽数空化器航行体网格划分情况示意

1.3 网格无关性验证

选取0道槽航行体的计算域进行网格划分,得到节点数分别为50万、70万和100万左右三种密度的网格,分别进行数值模拟计算。将计算结果进行后处理分析,绘制不同网格密度下航行体阻力系数 C_d 随时间变化的曲线图,如图6所示。

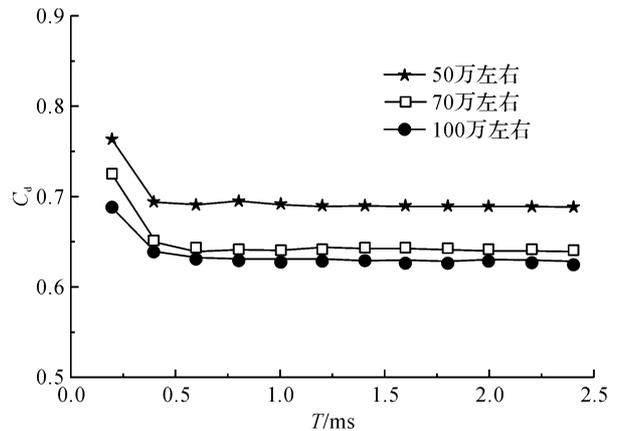


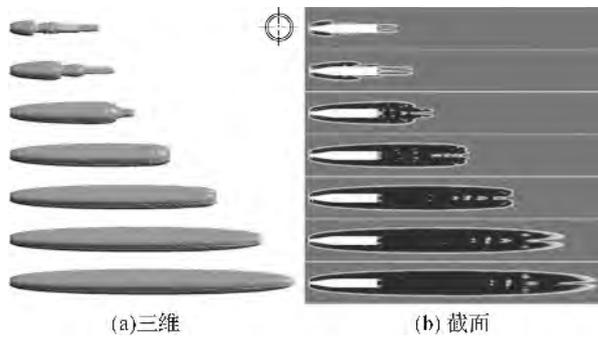
图6 不同网格密度下航行体的阻力系数随时间的变化曲线

对图6分析可知,中等程度的网格质量(70万左右)与较高度度的网格质量(100万左右)的计算精度相差不大,最大偏差为4.9%,最小偏差为1.2%,故选取节点数为70万左右的网格能够满足计算的要求。

2 计算结果分析

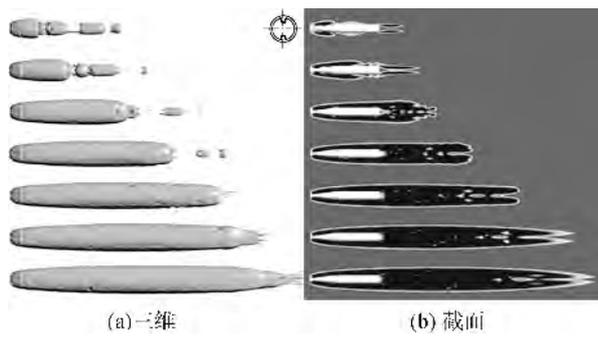
2.1 计算结果

头部空化器开0、2、4、6道凹槽的航行体在 100 mm 水深处诱导产生的超空泡数值模拟的三维和截面超空泡的水相图如图7—图10所示。每幅图由两部分构成,分别是超空泡三维形态图和超空泡纵向截面图,每一幅表示的时刻 T 依次为 0.2 、 0.4 、 0.8 、 1.2 、 1.6 、 2.0 、 2.4 ms 。



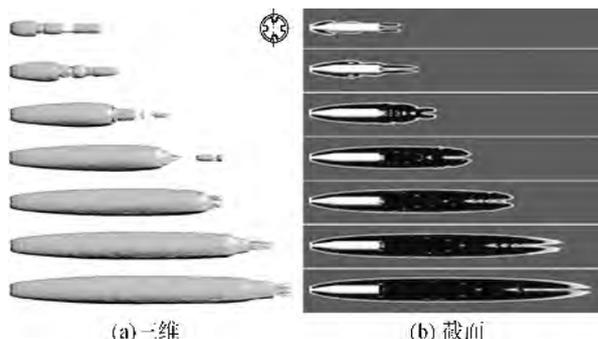
(a) 三维 (b) 截面

图 7 0 道槽空化器航行体数值模拟超空泡的三维和截面水相图



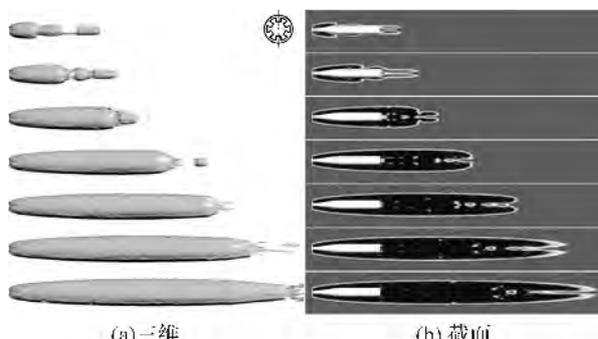
(a) 三维 (b) 截面

图 8 2 道槽空化器航行体数值模拟超空泡的三维和截面水相图



(a) 三维 (b) 截面

图 9 4 道槽空化器航行体数值模拟超空泡的三维和截面水相图



(a) 三维 (b) 截面

图 10 6 道槽空化器航行体数值模拟超空泡的三维和截面水相图

从图 7—图 10 可知, 当 $T=0.2 \text{ ms}$ 时, 在航行体的空化器处、肩部以及尾部同时形成局部空泡; 当

$T=0.4 \text{ ms}$ 时, 空化器、肩部以及尾部空泡逐渐融为一体; 当 $T=0.8 \text{ ms}$ 时, 形成一个完全包裹航行体的超空泡。综合超空泡的截面水相图来看: 在速度相同的情况下, 不同凹槽数空化器航行体的超空泡的初生、发展过程比较接近。但是从空泡的三维形态图, 可以看出, 不同的凹槽数空化器航行体形成的超空泡会根据相应的凹槽数形成凹凸形状。然而, 随着空泡长度的增加, 凹凸形状就会很快被修复成光滑椭球形, 超空泡所具有的这种特性被称作超空泡的自修复特性。

分别对 0、2、4、6 道槽空化器航行体形成超空泡进行定量分析, 分别测量 $T=2.4 \text{ ms}$ 时刻的超空泡的最大直径及长度, 并进行无量纲转化, 即得最大无量纲直径 \bar{D}_c 分别为 3.120、2.829、2.819、2.704; 最大无量纲长度 \bar{L}_c 分别为 32.372、30.278、30.034、30.118。通过对比可知, 随着航行体圆盘空化器凹槽数的增加, 其诱导产生的超空泡的最大无量纲直径和长度会呈减小的趋势。超空泡的最大无量纲直径 $\bar{D}_c = D_c/D_n$, 最大无量纲长度 $\bar{L}_c = L_c/D_n$, 其中 D_c 、 L_c 是空泡的最大直径和长度, D_n 为航行体空化器的直径。

图 11 给出不同凹槽航行体的距离圆盘空化器的距离为 1 mm 超空泡的横截面图; 图 12 给出了 4、6 道槽航行体的距离圆盘空化器的距离为 1、3、5、7、9、11 mm 处超空泡的横截面图。为了节约篇幅, 在最大空泡直径 D_c 处 (约在 80 mm 处) 的结果没有给出。

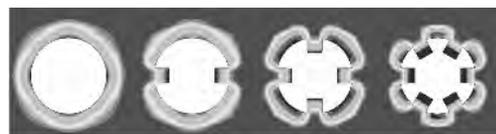
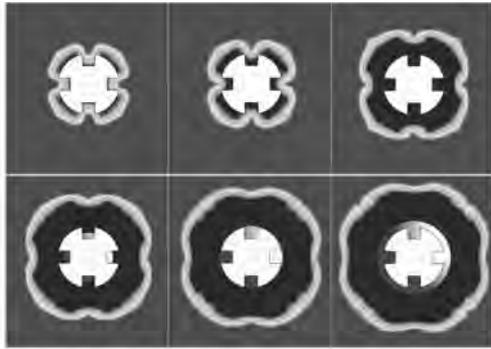
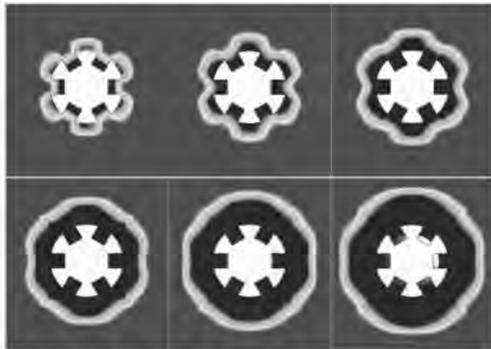


图 11 在 $x=1 \text{ mm}$ 处超空泡横截面水相图

将图 11 和图 12 对比分析后可知: a) 圆盘空化器有诱导产生超空泡的作用, 且在超空泡的初生阶段, 其截面形状会根据凹槽数的不同, 形成不同凹凸形状的超空泡, 但最终都变成圆形。b) 图 12 给出了 4、6 道槽航行体超空泡横截面从四角形、六角星形变化为圆形的过程。可知, 在较短距离范围内, 超空泡的横截面发生了较为显著的变化, 体现出超空泡有很强的自修复能力, 超空泡所具有的这种自动修复自身形态, 我们称之为超空泡的自修复特性。这与超空泡所具有的自动缝合空洞的能力相似, 均是由于超空泡处于高度非平衡状态, 具有很大的熵差才驱动了这种自修复特性^[18]。



(a)4道槽超空泡航行体超空泡在四个位置处的横截面



(b)6道槽超空泡航行体超空泡在四个位置处的横截面

图 12 不同凹槽数航行体超空泡不同位置处横截面水相图

图 13 给出了超空泡横截面自修复成圆形时所处的无量纲位置 x/D_n ，其中横坐标代表不同的凹槽数。图中对比分析了文献[1, 19]中航行体超空泡的自修复特性结果，文献中航行体速度为 40 m/s，在航行体表面开槽，开槽数同上。由图 13 可知，尽管计算工况的速度不同，但都出现了超空泡的自修复现象。

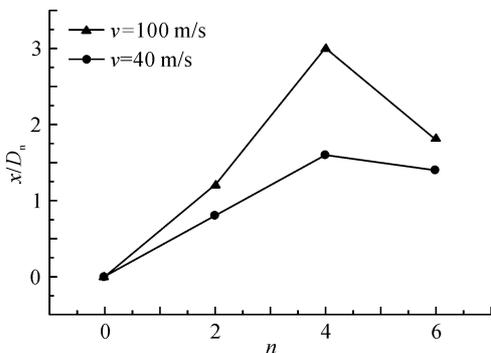


图 13 不同凹槽数和速度的超空泡自修复曲线
注：三角代表空化器上开槽，速度为 100 m/s 的工况；圆代表航行体表面开槽，速度为 40 m/s 的工况。

2.2 与半经验公式的比较

Logvinovich 通过动量定理结合大量的实验数据，对超空泡的外形提出如下半经验公式^[6]：

$$\bar{D}_c = \sqrt{\frac{C_{x0}(1+\sigma)}{k\sigma}} \quad (11)$$

$$\bar{L}_c = \frac{1}{\sigma} \sqrt{C_{x0}(1+\sigma) \ln \frac{1}{\sigma}} \quad (12)$$

其中： C_{x0} 为当空化数 $\sigma=0$ 时的阻力系数，对于圆盘空化器而言， C_{x0} 一般取值为 0.827； k 是一个经验常数，取值为 0.96~1.00。根据超空泡独立膨胀原理得出的超空泡的外形轮廓的公式：

$$\bar{D} = \bar{D}_c \sqrt{1 - \left[1 - \left(\frac{1.92}{\bar{D}_c} \right)^2 \right] \left[1 - \frac{2x}{\bar{L}_c} \right]^2} \quad (13)$$

其中：无量纲位移 $\bar{x} = x/D_n$ ；无量纲空泡直径 $\bar{D} = D(x)/D_n$ 。

随机选取 $t=1.2$ ms 到 $t=2.1$ ms 这两个时刻的数值模拟结果，并与式(13)进行对比分析，得到超空泡外形轮廓的对比曲线图，如图 14 所示。

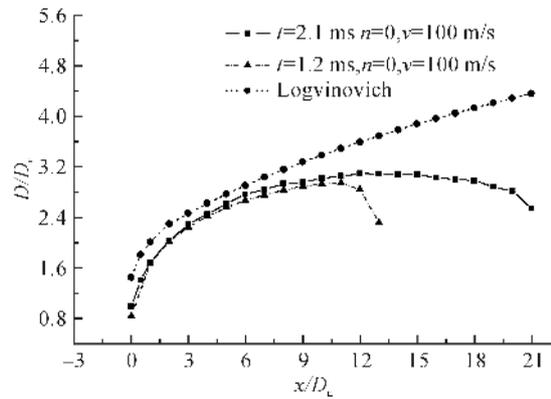


图 14 0道凹槽航行体超空泡外形轮廓与 Logvinovich 公式对比

分析图 14 可知：上述两个时刻的超空泡前沿外形轮廓与 Logvinovich 公式得出的轮廓曲线具有较好的一致性，这表明了数值模拟的准确性；而后沿是由于计算域限制，数值模拟并未达到超空泡的最大直径和长度，但从选取的两个时刻可以看出，数值模拟结果与经验公式结果是一个逐渐趋向的过程，在足够大的计算域中的某一时刻，数值模拟结果将会与半经验公式完全重合。

3 航行体阻力系数分析

航行体超空泡在水下航行时，所受到的阻力 F 主要包括压差阻力 F_p 和粘性阻力 F_f 两部分，压差阻力主要取决于航行体头部与航行体尾部的流场压力，而粘性阻力与航行体表面积及其沾湿介质的密度有关^[20]。综上所述，本文中考虑了压差阻力系数、粘性阻力系数以及总阻力系数。如下式：

$$C_p = \frac{F_p}{0.5\rho v^2 S} \quad (14)$$

$$C_t = \frac{F_t}{0.5\rho V^2 S} \quad (15)$$

$$C_d = \frac{F}{0.5\rho V^2 S} \quad (16)$$

其中: S 为特征面积,这里取圆柱段的横截面积。式(14)~(16)中的压差阻力、粘性阻力和总阻力可以在通过对数值模拟的后处理计算求得。

图15—图17是超空泡航行体的压差阻力系数、粘性阻力系数以及总阻力系数随时间的变化曲线。

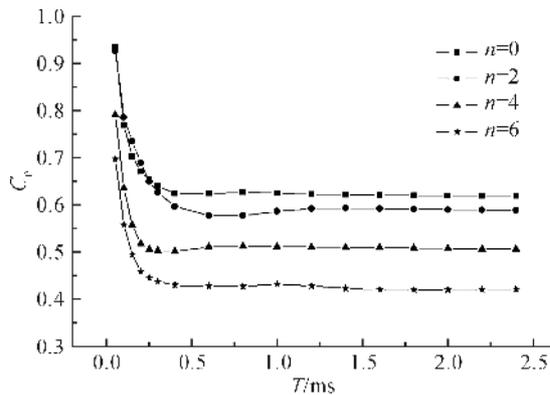


图15 航行体在超空泡形成过程中的压差阻力系数变化

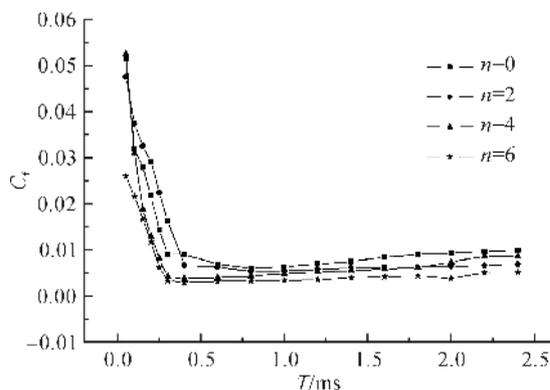


图16 航行体在超空泡形成过程中的粘性阻力系数变化

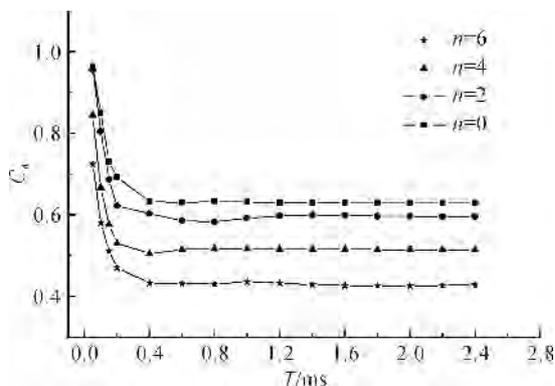


图17 航行体在超空泡形成过程中的总阻力系数变化

根据图15—图17,并结合超空泡的形成、发展的水相图(图7—图10)可知:a)在 $T=0\sim 0.6$ ms时间内,航行体的阻力系数急剧下降;这是由于超空

泡逐渐形成,航行体的头部与尾部压差以及沾湿面积都急剧下降,致使航行体所受到的阻力急剧降低的缘故。b)在 $T=0.6\sim 2.4$ ms时间内,航行体的阻力系数趋于一条平滑的直线;这是因为在 $T=0.6$ ms时间以后,超空泡完全包裹航行体,航行体的头部与尾部压差以及沾湿面积都保持不变,故其阻力系数均是直线。c)对单幅图来分析可知,对于不同的凹槽数航行体而言,随着凹槽数的增加,航行体的压差阻力、粘性阻力和总阻力系数均呈减小趋势。

4 结 论

通过对不同凹槽数的圆盘空化器航行超空泡的三维流场的数值研究,将计算得到的数据进行后处理分析、与Logvinovich半经验公式进行对比以及对其流体动力学进行分析,得出如下结论:

a)随着航行体空化器的凹槽数的增加,超空泡无量纲直径和长度呈现一定的减小趋势。

b)尽管不同凹槽数的空化器造成了非轴对称的三维超空泡形状,但在沿流向不长的距离处,超空泡能够很快自动修复形成光滑椭圆形超空泡,这即是超空泡的自修复特性。

c)随着空化器凹槽数的增加,其受到的压差阻力和粘性阻力均呈减小趋势。

参考文献:

- [1] Savchenko Y N, Semenenko V N, Putilin S I. Unsteady supercavitated motion of bodies[J]. International Journal of Fluid Mechanics Research, 2000, 27(1): 109-137.
- [2] 施红辉,孙亚亚,周杨洁,等.水下航行体表面凹槽数对超空泡流场影响的数值模拟[J].弹道学报,2017,29(1): 44-50.
- [3] 颜开,褚学森,许晟,等.超空泡流体动力学研究进展[J].船舶力学,2006,10(4): 148-155.
- [4] 施红辉,周素云,张晓萍,等.水下超空泡流体机械的机理和技术研究综述[C]//第十五届全国激波与激波管学术会议论文集.杭州,2012: 554-564.
- [5] 周后村,向敏,张为华.超空泡航行体控制面与主空泡相互作用分析[J].兵工学报,2017,38(5): 949-958.
- [6] 胡晓.水下航行体空泡流数值模拟研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2012: 39-50.
- [7] 施红辉,胡俊辉,周浩磊.完全超空泡出水的实验研究及理论分析[J].空气动力学学报,2014,32(4): 544-550.
- [8] 陈瑛.自然空泡流数值模拟方法研究[D].上海:上海交通大学,2009: 12-30.
- [9] 罗格维诺维奇 Г В.自由边界流动的水动力学[M].施红辉,译.上海:上海交通大学出版社,2012: 97-126.

- [10] Savchenko Y N. Perspectives of hydrodynamic drag reductoin methods [J]. Internation Journal of Fluid Mechanics Research, 2001, 28(4): 526-540.
- [11] 栗夫园, 张宇文, 党建军, 等. 锥形空化器流体动力特性研究[J]. 兵工学报, 2014, 35(7): 1040-1044.
- [12] 徐清沐, 薛雷平. 带凹槽和带凸起的圆盘空化器超空泡流数值研究[J]. 水动力学研究与进展: A 辑, 2013, 28(5): 518-525.
- [13] 金大桥, 王聪, 魏英杰, 等. 水下射弹自然超空泡减阻特性的数值模拟[J]. 工程力学, 2010, 27(6): 202-208.
- [14] 牟斌, 江雄, 王建涛. 空化流动隐式求解方法研究[J]. 空气动力学学报, 2017, 35(1): 27-32.
- [15] 张明远, 景思睿, 李国君. 高等工程流体力学[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2006: 310-320.
- [16] 魏海鹏, 符松. 不同多相流模型在航行体出水流场数值模拟中的应用[J]. 振动与冲击, 2015, 34(4): 48-52.
- [17] Yang D, Xiong Y L, Guo X F. Drag reduction of a rapid vehicle in supercavitating flow [J]. International Journal of Naval Architecture & Ocean Engineering, 2016, 9(1): 35-44.
- [18] 施红辉, 罗喜胜. 可压缩性和高速多相流动[M]. 北京: 中国科学技术大学出版社, 2014: 186-199.
- [19] 叶少东. 水下航行体空化器形状对超空泡流影响的数值模拟[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 20-35.
- [20] 易文俊, 王中原, 熊天红, 等. 水下高速射弹超空泡减阻特性研究[J]. 弹道学报, 2008, 20(4): 1-4.

Research on the supercavitation flows around disc cavitators with different grooves

SUN Yaya, SHI Honghui, YE Shaodong

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

Abstract: Based on the Fluent software and the VOF (Volume of Fraction) method, a numerical study of the supercavitation around an underwater vehicle with different grooves in the disc cavitator is conducted to analyze the three-dimensional characteristic of the supercavitating flow and the hydrodynamic characteristic. The numerical simulation is effectively consistent with the theoretical analysis by comparing the numerical simulation result with the principle of independence of the cavity sections expansion result. Besides, the drag coefficient under the influence of the cavitator with different grooves is studied. The results show that: The vehicle's drag coefficient and the non-dimensional diameter and length all present the decreasing trend with the increase of the cavitator's grooves. With the different grooves in the disc cavitator, the supercavitations are classical shape and the supercavitations with different cross-section shapes have a perfect self-repairing ability, which can self-repair to be a smooth spheroid in a short time. This paper can provide a reference to the drag reduction of underwater vehicles.

Key words: cavitator with different grooves; the principle of independence expansion of the cavity sections; VOF method; drag coefficient; self-repairing ability

(责任编辑: 康 锋)

牛顿流体液滴成形过程及断裂原因研究

林培锋,刘友菊

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘要:利用高速摄影机对实验中液滴成形过程进行拍摄,获取一系列成形过程的瞬时图片。运用 Fluent 软件中 VOF (Volume of fluid) 方法,对低流量情况下毛细管末端液滴成形过程进行数值模拟,采用几何重构方法 (Geometric reconstruction) 对液滴成形的气液界面进行捕捉,并与高速摄影获得的成形实验结果比较,结果表明数值模拟结果与实验一致,表明数值模拟的可行性。在此基础上,计算出液滴整个成形过程中所受合力的变化,分析了成形过程液滴内部的压力,结果表明:液滴成形过程可分为成形、颈缩、断裂三个阶段;断裂阶段重力和表面张力将达到平衡,平衡之后重力占主导地位,微小的体积增量使得颈缩处急剧变细,液滴断裂;成形和颈缩阶段沿液滴中心线压力逐渐增大,断裂阶段颈缩处压力最大,达到 360 Pa。

关键词:液滴成形;几何重构;压力;合力;断裂

中图分类号: O359+.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 05-0319-06

0 引言

液滴成形一直是国内外学者的研究焦点,其研究成果广泛应用于日常生活和工业生产中,如喷墨印刷^[1-2]、增材制造^[3]等。为了充分认识液滴成形及其断裂的过程,国内外学者进行了大量研究。Zhang 等^[4]研究了影响初始液滴和卫星液滴的体积以及颈缩线长度的参数,包括流体粘度、流速、电场等,结果表明:粘度和流速增加时形成的颈缩线长度相应增加,生成的初始液滴和卫星液滴的体积相应增加;随着电场强度的增加,初级液滴的体积减小,而颈缩线的长度和直径以及卫星液滴的体积相应增加。Shi 等^[5]通过实验研究发现,液体粘度对液滴形状和长度有着显著的影响,液滴在高粘度下更容易脱落成单个液滴。王定标等^[6]使用 VOF 模型对液滴形成过程进行了数值模拟,结果表明:不同阶段液滴内部速度由不同条件决定,颈缩阶段由入口速度决定,轴线压力线性增长;断裂阶段由重力决定,轴线压力的变化与速度变化情况一致,最后得到液滴完整长度与管内径的比值和韦伯数 (We) 之间的

关系式。Ambravaneswaran 等^[7]研究发现:毛细管力占主导地位时,1D 算法相比较 2D 算法的相对误差不超过几个百分点;惯性力或粘性力大于表面张力时,1D 算法的相对误差最高可达 15%; Oh (奥内佐格数) 较小时,1D 算法由于无法精确地预测流体的界面而导致相对误差较大。Eggers 等^[8]使用泰勒展开来简化二维模型并获得一维有限元模型。一维有限元法具有以下两个优点:一是节省计算时间;二是在初始液滴破裂后可以不间断地计算卫星液滴。Schulkes^[9]计算了液滴体积随着时间的推移稳定增加时喷嘴悬挂液滴末端的演变情况,研究发现:当液滴下降变得不稳定和增长速度变慢时,连接两端的颈缩线很快出现。当增长速度变大时,液滴及时分离,且能够计算断裂后的液滴体积。Xu 等^[10]研究正弦函数流量下无量纲数 (We, Oh) 对液滴动力特性的影响,给出了不同流向不同 We 数时液滴的断裂情况。贺丽萍等^[11]运用了 VOF (Volume of fluid) 方法和几何重构方法成功模拟了液滴成形的过程。研究发现:液滴内部的涡环将经历生成-湮灭、合并-分离的过程,得到其与液滴形状的关系,得

到了压力与液滴不同部位的关系。

液滴成形的影响参数(粘度、流速等)和形成特征(初始体积、卫星体积、流线长度等)一直是众多学者的研究对象,而液滴成形过程中所受力的作用和其内部流场、压力的研究较少。本文以毛细管末端液滴为研究对象,通过研究低流速下液滴内部流场、压力及作用在液滴上的力,从理论上分析液滴的成形过程和解释液滴断裂原因,为液滴在科学研究和工业领域上的应用提供更多的参考。

1 实验和数值研究方法

1.1 实验方法

实验研究了流体从垂直毛细管喷嘴末端以恒定流速流入空气中成形液滴的过程。在初始液滴脱离之前拍摄一系列成形过程的图像,实验台的示意如图1所示。实验装置由不锈钢毛细管(外直径3 mm,内直径2 mm)、蠕动泵(BT100-1F)、高速摄影机等组成。实验中管子为不锈钢毛细管,管子末端加工成平面,并使其平直且内部和边角无毛刺。所选择

的管子长度超过5 cm,具有较大值的长度与直径之比,以保证所述管子出口上游部分有充分发展的分布均匀的流速。实验设备最重要的就是高速摄影系统,包括高速摄影机、光源、视频系统以及相关硬件,使用具有最高分辨率为1920×1080像素的高级CMOS传感器的高速摄影机(PCO, dimax HD)拍摄液滴成形序列图像,使用2000 fps进行拍摄,以便在液滴脱落之前能拍摄到颈部破裂的图像。背光由500 W灯泡提供。此外,该系统还可以在极短的时间内一边显示一边存储液滴外形。由蠕动泵提供连续且稳定流量,该蠕动泵的流量范围为0.2 μL/min至500 mL/min,流量控制操作流程如图2所示。

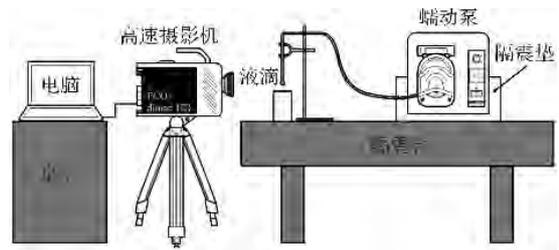


图1 实验台示意

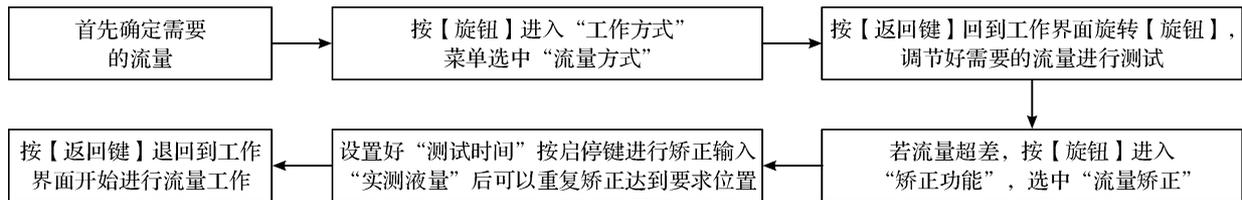


图2 蠕动泵流量控制操作流程

在该实验中流量调为1 mL/min。毛细管插在外围流体中,整个装置除了泵以外都放在隔震台上,质量分数为50%的甘油溶液的性质^[4]见表1所示。为避免实验中存在气泡,要彻底清理毛细管,消除影响液体流速的不确定因素。液滴成形在低流速情况下进行,在拍摄前使液体先流动1 h,然后进行拍摄,这样能得到可靠的液滴成形过程照片。

表1 溶液物理特性

| 实验材料 | 密度 ρ /(g·cm ⁻³) | 粘度 μ /(g·cm ⁻¹ ·s ⁻¹) | 表面张力系数 σ /(N·m ⁻¹) |
|---------|--------------------------------|---|-----------------------------------|
| 空气 | 1.225×10 ⁻³ | 1.8×10 ⁻⁵ | — |
| 50%甘油溶液 | 1.115 | 6.1×10 ⁻² | 0.070 |

1.2 控制方程

本文借助 Fluent 商业软件中的 VOF 模块开展数值模拟研究。整个计算域中不存在热的交换,设置主相(Primary phase)为气相,第二相(Secondary phase)为液相,并且假设气相和液相均为黏性不可

压的。流场由 Navier-Stokes 方程控制:

连续性方程

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \tag{1}$$

动量方程

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g} + \sigma \kappa \nabla C \tag{2}$$

其中:ρ表示密度;v表示流场中速度的矢量;p表示压力;μ表示动力粘度;σ表示表面周线单位长度上的表面张力值,即为表面张力系数;C表示VOF方法定义的体积分数。本文选用的是连续表面张力模型^[12](The continuum surface force model)加入到动量方程来处理表面张力,κ为界面曲率,表现形式如下:

$$\kappa = \nabla \cdot \hat{\mathbf{n}} \tag{3}$$

$$\hat{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{n}}{|\mathbf{n}|} \tag{4}$$

其中:n是法向量,ñ是单位法向量。体积分数满足公式:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C = 0 \tag{5}$$

其中: $C=0$ 表示单元网格中都是气相; $C=1$ 表示单元网格中都是液相; $0 < C < 1$ 表示单元网格中存在气相和液相的界面。每个单元网格内的粘度和密度由式(6)和式(7)得到:

$$\rho = C\rho_{\text{气}} + (1-C)\rho_{\text{液}} \quad (6)$$

$$\mu = C\mu_{\text{气}} + (1-C)\mu_{\text{液}} \quad (7)$$

1.3 边界条件与计算方法

数值模拟的几何结构与实验一致,因为所研究

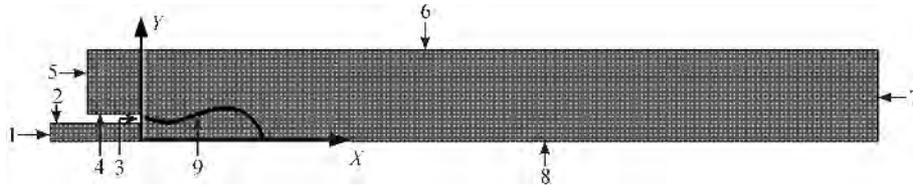


图3 计算域和网格

对重力作用下毛细管末端液滴成形过程的控制方程进行离散求解,用PISO(Pressure implicit with splitting of operators)算法对速度压力耦合进行迭代计算,PISO使用了预测—修正—再修正的处理过程,可加快单个迭代步的收敛速度。压力场的求解选择的是体积力分数(Body-force-weighted)计算方法。选择乘方格式(Power law)求解动量。对于气液界面的处理,采用的是VOF中基于PLIC(Piecewise-linear interface calculation)的几何重构法。在ANSYS Fluent中这个方法是最准确的,适用于一般的非结构化网格,Youngs^[13]对几何重构方法进行了详细描述。

1.4 液滴受力分析

奥内佐格数($Oh = \mu / (\rho R \sigma)^{1/2}$, R 为管外半径)为度量黏性力和表面张力效应之比的无量纲数,韦伯数($We = \rho U D / \mu$, D 为管外直径)为度量惯性力和表面张力效应之比的无量纲数。由于低流速下奥内佐格数和韦伯数量级都在 10^{-2} ,惯性力和粘性力相比表面张力非常小,故可以忽略,液滴主要受重力和表面张力作用,

重力:

$$F_G = \rho_d V_d g \quad (8)$$

表面张力:

$$(F_\sigma)_{\text{vertical}} = \pi d_{\text{wetted}} \sigma \sin\theta \quad (9)$$

其中: V_d 表示整个液滴体积, ρ_d 表示液滴密度, d_{wetted} 表示毛细管末端壁上可变化的液滴湿润直径, θ 表示接触角(气液界面与毛细管末端壁的夹角)。当液滴出现颈缩现象时,应从颈缩处计算致使液滴断裂的力,此时表面张力和重力的计算公式^[14]为:

重力:

$$F_G = \rho_d V_b g \quad (10)$$

的对象为三维轴对称模型,故将其简化为二维对称模型,计算域和网格如图3所示。边界1为速度进口(Velocity-inlet), $U = 0.0053$ m/s,相当于1 mL/min流量。边界2、3、4为壁面(wall),其中壁面2和3的接触角设为 60° ,壁面4的接触角设为 179° ,5、6、7设为压力出口(Pressure-outlet),8设为对称轴(Axis),9为气相和液相的界面。边界6和7的交点设为参考压力点,压力值设为101325 Pa。

表面张力:

$$F_\sigma = \pi d_{\text{neck}} \sigma \quad (11)$$

其中: d_{neck} 表示液滴颈缩处的直径, V_b 表示颈缩处以下液滴的体积。计算力的参数取值可由每步保存的文件提取。

2 结果与讨论

2.1 不同成形阶段分析

通过对实验和模拟图片的二次处理得到了液滴气液界面和长度的对比图,气液界面如图4所示。由图4可知,液滴成形的每个阶段实验和模拟在外观上非常相似。图5比较了实验和模拟液滴随时间变化的长度,实验和模拟的液滴成形长度很接近,即实验与模拟有很好的—致性,验证了数值模拟的可行性。

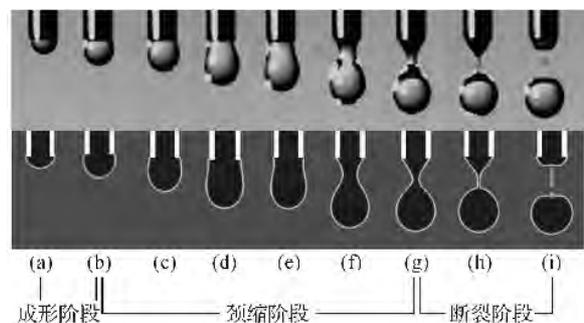


图4 实验和数值模拟气液界面

图4显示了液滴成形到断裂的全过程,成形阶段液体逐渐流入,悬挂在管口处的液滴体积逐渐增加,如图4(a)—(b)成形阶段所示。当液滴的体积到达临界体积时,液滴运动开始不稳定,即出现颈缩现象,如图4(b)—(g)颈缩阶段所示,液滴的大部分在喷嘴口处悬挂,颈缩处直径逐渐变小。断裂阶段

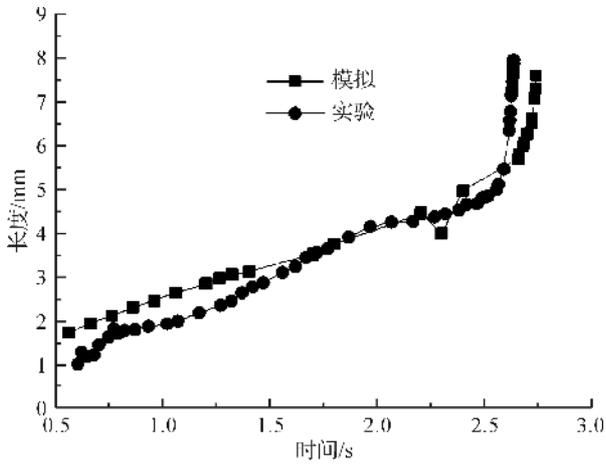


图5 实验和数值模拟液滴长度对比

液滴体积微小的增量将使液滴不稳定,体积微小增量将使颈缩直径迅速变小致其断裂,如图4(g)–(i)所示。

2.2 受力分析

图6是气液界面和接触角变化示意,接触角如图6所示(虚线和虚水平线之间),图7为绘制的液滴湿润直径和接触角的变化情况。图7中0~0.46 s是一个短暂且变化剧烈的阶段,仅仅持续约0.46 s,湿润直径和接触角变化明显。液体从毛细管顶部流出形成弯液面,悬挂在毛细管壁。接触角急剧下降并达到临界值,湿润直径逐渐增加,考虑到毛细管壁厚有限,湿润直径达到毛细管的外缘(图6中的线1的界面)时不再增加。

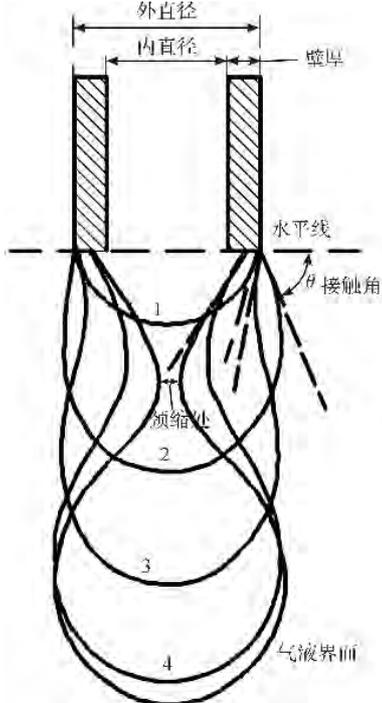


图6 气液界面和接触角变化示意

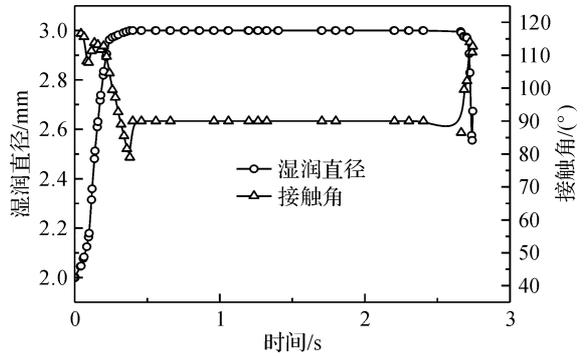


图7 湿润直径和接触角的变化

图7中0.46~2.50 s这个阶段在时间上占据了大部分成形过程。液滴的形状从弯液面转化为类似葫芦的形状,如图6所示的线2和线3。接触角的值基本保持不变,湿润直径也仍然保持着毛细管外半径的值。时间2.500~2.748 s也是一个短暂且变化剧烈的阶段,持续大约0.248 s。接触角从85°左右快速增加到近120°,湿润直径也是快速减小。如图6中的线4变化到线5,然后液滴脱落成一个单独的液滴。

重力和表面张力的合力如图8所示。颈缩现象出现之前重力和表面张力的大小由式(8)和式(9)计算得出,颈缩现象出现之后,重力和表面张力由式(10)和式(11)计算得出。由图8中可知,重力和表面张力的合力在时间为2.724 s时为0,即重力和表面张力大小相等。当时间超过2.724 s后,重力大于表面张力,使得液滴不断拉长,颈缩部位越来越细直至液滴断裂,液滴脱落。

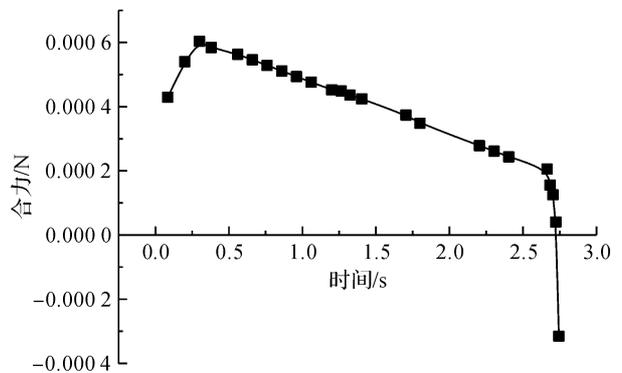


图8 液滴受力合力图

2.3 液滴内部压力分析

图9为成形液滴中的压力场和流线的变化。每个时刻流线在中心线的右侧显示,压力场及其等值线的值显示在其左侧。从图9(a)–(e)明显可以看出,与喷嘴出口附近相比,液滴顶端处的压力更大,各个时间段从入口处到液滴顶端压力逐渐增加,即呈现静水压的状态。从图9(f)可以看出,在断裂阶

段颈缩处急剧变细,压力显著增加,压力达到 360 Pa,明显高于液滴顶端和管口附近的压力。此时颈缩处以下近球部分在压差的作用下向下断裂的趋势,而颈缩处以上部分有向上运动的趋势,致使颈缩处越来越细。最后当颈缩处的直径趋近于零时,颈缩处液滴的径向截面上拉应力趋向于无穷大,液滴断裂。图 9(a)~(e)中随着液滴的长度增加其内部的流线形成的流环也逐渐加大,随着颈缩直径越来越小,如图 9(f)所示,颈缩部分下方流入的液体体积变少,流环变小,直至颈缩处断裂,下方液滴内各点流线到达一致自由下落。

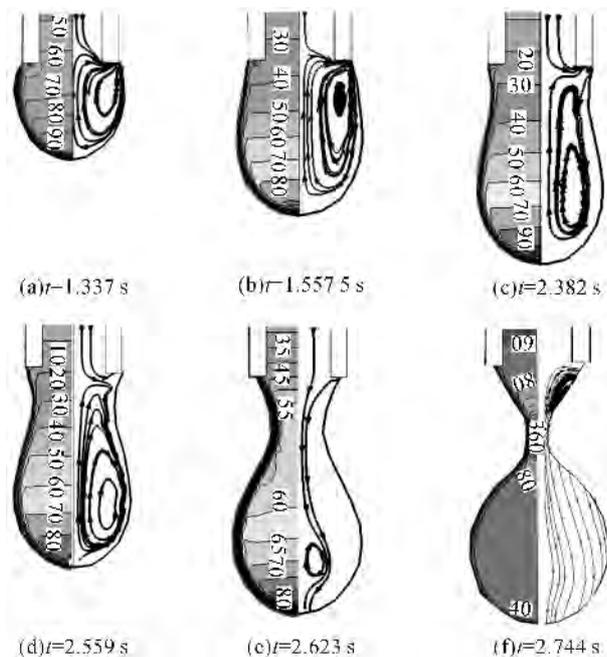


图 9 部分微管和液滴内部的压力和流线

3 结论

本文通过高速摄影机对液滴成形过程进行拍摄,得到其演变的一系列图片,并对其进行了数值模拟,从受力情况和液滴内部压力解释了液滴断裂的原因,得到如下结论:

a) 与实验结果比较验证了 VOF 方法模拟液滴成形和断裂的可行性。

b) 根据液滴形态变化将成形过程分为三个阶段:成形阶段,颈缩阶段,断裂阶段。在断裂阶段 $t=2.724$ s 时重力和表面张力达到平衡,之后重力占主导地位,使得液滴不断拉长,颈缩处越来越细直至液滴断裂,液滴脱落。

c) 液滴即将断裂时,颈缩处压力最大,变化急剧,其值达到 360 Pa,颈缩处上部分液体和下部分液

体内存在压力差,使得颈缩处直径越来越细,颈缩处液滴的径向截面上拉应力趋向于无穷大,液滴从颈缩处断裂。

参考文献:

- [1] 蔡昊,董春法,张祥林. DOD 式压电喷墨打印系统液滴形成过程的数值模拟[J]. 包装工程, 2014, 35(15): 113-117.
- [2] 朱钱黎. 纺织品数码喷墨印花技术[J]. 轻纺工业与技术, 2010, 39(2): 29-31.
- [3] 李志江. 基于液滴喷射技术的塑料增材制造系统研究与开发[D]. 北京:北京化工大学, 2015.
- [4] Zhang X, Basaran O A. An experimental study of dynamics of drop formation[J]. *Physics of Fluids*, 1995, 7(6): 1184-1203.
- [5] Shi X D, Brenner M P, Nagel S R. A cascade of structure in a drop falling from a faucet[J]. *Science*, 1994, 265(5169): 219-222.
- [6] 王定标,杨俊勇,梁珍祥,等. 微管液滴形成模拟及关键阶段分析[J]. 高校化学工程学报, 2013(2): 193-198.
- [7] Ambravaneswaran B, Wilkes E D, Basaran O A. Drop formation from a capillary tube: Comparison of one-dimensional and two-dimensional analyses and occurrence of satellite drops[J]. *Physics of Fluids*, 2002, 14(8): 2606-2621.
- [8] Eggers J, Dupont T F. Drop formation in a one-dimensional approximation of the Navier-Stokes Equation[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1994, 262: 205-221.
- [9] Schulkes R M S M. The evolution and bifurcation of a pendant drop[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1994, 278: 83-100.
- [10] Xu Q, Basaran O A. Computational analysis of drop-on-demand drop formation[J]. *Physics of Fluids*, 2007, 19(10): 301-313.
- [11] 贺丽萍,夏振炎,姜楠. 低流量微管末端液滴形成及破碎的数值模拟[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 1502-1508.
- [12] Brackbill J U, Kothe D B, Zemach C. A continuum method for modeling surface tension[J]. *Journal of Computational Physics*, 1992, 100(2): 335-354.
- [13] Youngs D L. Time-Dependent Multi-Material Flow with Large Fluid Distortion in Numerical Methods for Fluid Dynamics [M]. New York: Academic Press, 1982: 273-285.
- [14] Wang W, Ngan K H, Gong J, et al. Observations on single drop formation from a capillary tube at low flow rates[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2009, 334(1): 197-202.

Study on droplet formation process and breakage reason for a Newtonian fluid

LIN Peifeng, LIU Youju

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

Abstract: The high-speed camera was used to record a series of forming process pictures in the experiment. The volume of fluid (VOF) method in fluent was used to simulate the droplet formation from the capillary at the low flow rate. The geometric reconstruction was used to capture the gas-liquid interface of droplet formation, and the numerical simulation results are in good agreement with the experimental results obtained by high-speed photography, which verifies the feasibility of numerical simulation. The change of the resultant force during the whole formation process was calculated, and the pressure inside the droplet was analyzed. The results show that the drop formation process is divided into three stages of formation, neck, and breakage and the pressure in the neck is the largest at the breakage stage. There is a balance between gravity and surface tension at the breakage stage. Then the gravity dominant, a small increase of volume causes the neck to shrink sharply and the droplets break. The pressure inside droplet gradually increases along the centerline of the droplet at the formation and neck stages. The pressure at neck reaches the maximum and is 360 Pa at the breakage stage.

Key words: droplet formation; geometric reconstruction; pressure; resultant force; breakage

(责任编辑: 康 锋)

基于改进 YOLOv2 网络的遗留物检测算法

张瑞林,张俊为,桂江生,高春波,包晓安

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

摘要: 为了提高在复杂环境下检测遗留物体的准确度和实时性,提出了一种基于改进 YOLOv2 网络的遗留物检测算法。该算法在 YOLOv2 网络结构基础上结合残差网络,将浅层和深层特征多次融合,在基本不增加原有模型计算量和时间的情况下,提高了监控画面中检测小体积遗留物体的性能;同时以 YOLOv2 目标检测为基础,排除驻留行人和动物等非物体目标的干扰,并对目标筛选得到的可疑目标跟踪计时,停留时间超过阈值的目标标记为遗留物。以 PETS2006 和 i-LIDS 作为数据集进行实验,结果表明:该算法在提高遗留物检测准确度的同时缩短了处理时间,对人流密集的复杂环境抗干扰能力强。

关键词: YOLOv2 网络;遗留物检测;残差网络

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0325-08

0 引言

遗留物是指由运动主体携带进监控场景中,并在场景中保持静止超过一定时间阈值的物体^[1]。遗留物检测是公共安全领域中智能视频监控的重要部分,并且与我们的生活息息相关。在公共场所下,视频监控下物品遗留现象发生普遍,尤其是在商场、学校、地铁站等人流密集环境下。目前已有学者提出许多不同的遗留物检测算法。张超等^[2]通过建立不同更新频率的高斯背景模型获取场景中静止物体,根据物体的颜色轮廓以及先验知识来进行遗留物分析,但是该方法没有考虑场景中行人的干扰,误检率大。Tripathi 等^[3]使用背景差分法提取前景对象,检测连续帧前景对象的轮廓特征以得到静止目标,通过基于边缘的物体识别方法排除驻留行人得到遗留物。但是这种算法很容易将行人肢体和其他运动主体误检为遗留物目标。叶立仁等^[4]利用局部更新的混合高斯模型与改进的三帧差分法获取前景目标,通过 HOG 行人检测排除驻留行人得到遗留物。但是 HOG 行人检测的处理时间相对较长,影响了遗留物检测的实时性。Lin 等^[5]结合短期和长期背

景模型提取背景对象,采用基于代码模式的时态转换识别静态目标区域,通过分析遗留物主人的回溯轨迹判断候选区域是否含有遗留物,但是这种方法对于行人拥挤的复杂环境下的抗干扰能力不强。

卷积神经网络具有提取图像高层特征的优势^[6],在图像分类研究的基础上,该算法在目标检测领域取得了突破性进展。Redmon 等^[7]在 YOLO 算法基础上优化模型结构提出了 YOLOv2 算法,该算法的检测速度和准确率都达到了令人满意的效果。在检测速度为 67 fps 情况下,YOLOv2 在 VOC2007 数据集上平均准确率可以达到 76.8%^[8]。目标检测与遗留物检测的前景目标提取有很多相似之处,都需要在场景中快速地发现目标物体。复杂环境下背景差分提取目标会导致遗留物检测较高的误检率^[9],同时克服场景中行人干扰大大降低了实时性^[10-11]。因此,本文采用取得最佳检测效果的 YOLOv2 网络,代替传统的前景目标提取进行遗留物检测。

本文提出了一种基于改进 YOLOv2 网络的遗留物检测算法。将 YOLOv2 网络用于遗留物检测,能够排除复杂环境下驻留行人和动物等指定非物体目标的干扰,以满足智能监控系统处理的实时性和

收稿日期:2017-10-13 网络出版日期:2017-12-11

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:张瑞林(1961-),男,浙江嵊州人,教授,博士,主要从事计算机应用技术等方面的研究。

通信作者:包晓安,E-mail:baoxiaoan@zstu.edu.cn

准确性要求;在 YOLOv2 网络结构基础上引入深度残差网络,对浅层低分辨特征和深层特征融合,在基本不增加原有模型计算量和时间情况下,提高检测小体积遗留物的性能。

1 遗留物检测算法

1.1 YOLOv2 网络及其改进

YOLOv2 网络结构参照 SSD 和 YOLO 的网络结构,以 Darknet-19(包含 19 个卷积层、5 个最大值池化层)为基础模型进行特征提取,YOLOv2 检测网络如图 1 所示。与 YOLO 在结构上相比,YOLOv2 将分类网络改成检测网络,去除了原网络最后一个卷积层,增加了三个尺寸为 3×3 ,通道数为 1024 的卷积层,并且在每个卷积层后面跟一个尺寸 1×1 的卷积层,输出维度是检测所需数量;YOLOv2 采用固定框(Anchor boxes)代替全连接层来预测目标框

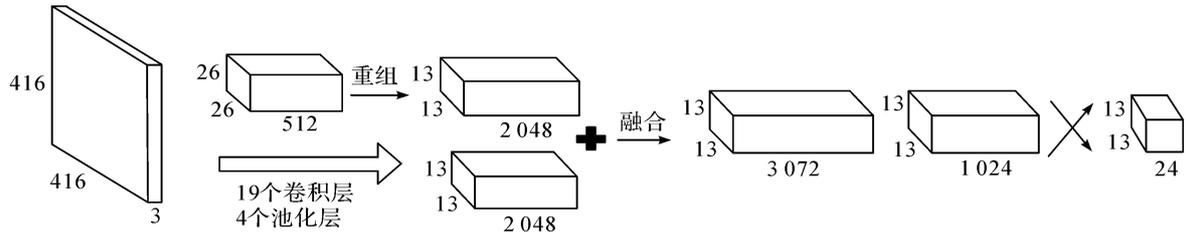


图1 YOLOv2 网络

YOLOv2 网络对 13×13 卷积特征图中的每个网格预测 5 个目标框,同时每一个目标框预测 5 个值,分别为 t_x, t_y, t_w, t_h, t_o ,其中前四个是坐标, t_o 是置信度。YOLOv2 通过相对于网格坐标来预测目标框的中心位置,如图 2 所示。如果网格距离图像左下角的边距为 (c_x, c_y) 以及该网格对应预定固定框的宽高分别为 (p_w, p_h) ,那么预测值可以表示为:

$$\begin{cases} b_x = \sigma(t_x) + c_x \\ b_y = \sigma(t_y) + c_y \\ b_w = p_w e^{t_w} \\ b_h = p_h e^{t_h} \\ Pr(object) * IOU(b, object) = \sigma(t_o) \end{cases} \quad (1)$$

其中: σ 定义为 sigmoid 激活函数,将函数限定 $[0, 1]$,用来预测相对于网络中心的偏移; $\sigma(t_x)$ 是预测目标框的中心相对网络左上角的横坐标, $\sigma(t_y)$ 是纵坐标; $\sigma(t_o)$ 是预测目标框的置信值。

YOLOv2 网络只包括卷积层和池化层,能够随时改变输入图像分辨率。在训练时每隔十轮便改变模型的输入分辨率继续训练,使模型适应不同的输入分辨率,同时增强对不同分辨率图像的鲁棒性。

(Bounding boxes),利用 k -means 算法^[12]对 VOC2007 + 2012 数据集的目标框进行聚类分析,自动选择 anchor 最佳的大小和数量。同时移除一个池化层来使卷积层输出分辨率提高,将网络输入尺寸由 448×448 改为 416×416 ,使得特征图只有一个中心,较大的物品更有可能出现在图像中心。同时卷积层降采样参数 factor 设为 32,使得输入卷积网络分辨率 416×416 图像最后一层获取 13×13 特征图。YOLOv2 整个网络均为卷积操作,很好地保留了空间信息,让卷积特征图每个特征点和原图中的每个网格(cell)对应。Faster R-CNN 和 SSD 在不同层次的特征图上运行 RPN 来获得多尺度的适应性,而 YOLOv2 通过添加一个转移层(Passthrough layer)连接高低分辨率特征图,将上一层获取的 $26 \times 26 \times 512$ 的特征图转化为 $13 \times 13 \times 2048$ 的特征图,与原来的深层特征相连接。

模型对不同分辨率的处理速度不同,分辨率小的处理速度更快,因此 YOLOv2 网络能够根据需求调节准确率和处理速度。在分辨率较低情况下,YOLOv2 不仅在准确率上与 Fast R-CNN 持平,同时处理速度可以达到 90 fps。

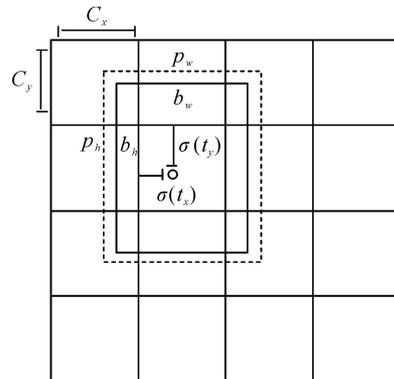


图2 目标框直接位置预测

YOLOv2 在目标检测方面取得了很好的效果,但其并不完全适用检测视频监控画面中小体积遗留物目标。对于小目标检测,往往更依赖浅层特征,但原网络结构中前面的 19 个卷积层和 4 个池化层进行特征提取后,高分辨率的浅层特征几乎不再利用,导致对应特征图上的特征往往难以得到充分训练。

深度残差网络(ResNets)采用残差块作为网络的基本组成部分,在原始卷积层外增加捷径通道构成残差块结构,残差块示意图如图 3 所示,假设残差块输入为 x ,要拟合的函数映射为 $H(x)$,定义另外一个残差映射 $F(x)=H(x)-x$,则原始映射函数 $H(x)$ 被表示为 $H(x)=F(x)+x$ 。ResNets 利用残差块将网络对 $H(x)$ 的学习变为对 $F(x)$ 的学习,同时残差映射 $F(x)$ 的优化要比原始映射 $H(x)$ 要简单。ResNets 通过捷径跳跃绕过一些层的连接,使高低层特征相加融合,将浅层的误差向上一层传播,浅层的高分辨率特征得到更充分训练,在很大程度上解决 DCNN 随着深度增加而带来的梯度消失现象^[13],提高了小目标训练精度的效果。

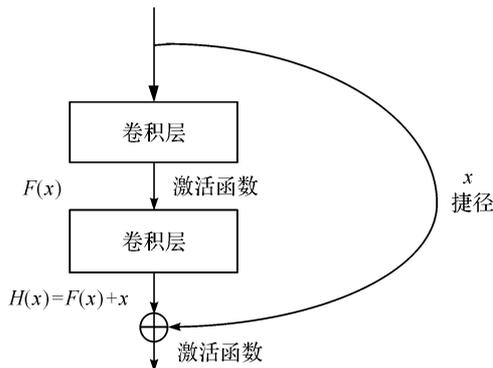


图 3 残差块示意图

对于卷积神经网络,不同深度对应着不同层次的语义特征,浅层网络分辨率高,获得更多细节特征,深度网络分辨率低,获得更多的是语义特征^[14]。本文在 YOLOv2 网络结构基础上作出改进,结合

ResNets 将网络前面的 19 个卷积层和 4 个池化层,通过增加额外的跨层连接改成残差网络,对浅层高分辨和深层低分辨率特征信息进行不断融合,构成如图 4 所示的 YOLOv2-A 网络。YOLOv2-A 网络加强了不同分辨率、不同语义强度的高低层特征融合,图 5 为 YOLOv2-A 网络中的残差网络,为减少训练过程中的计算量和资源空间,选择原网络中池化处理后得到的特征图进行融合,将第 11 层与第 14 层特征堆叠到不同通道,其中在第 11 层提取第 3 层特征图卷积池化处理后得到第 14 层 26×26 特征图,从而将浅层分辨率 104×104 特征图与低分辨率 26×26 的特征图相融合。同时增加额外的跨层连接网络第 22 层与第 25 层,其中在第 23 层提取第 8 层特征图卷积池化处理后得到第 25 层 13×13 特征图,从而将浅层分辨率 52×52 特征图与低分辨率 13×13 的特征图相融合,最后将融合后的特征图再经卷积池化处理得到 $13 \times 13 \times 1024$ 特征图。训练过程中高层的梯度通过相加融合向浅层传播,减缓了 YOLOv2 网络层数过多而造成的梯度消失现象,同时使得浅层特征图上的特征得到充分利用,在基本不增加原有模型计算量和时间情况下,提高了小目标物体检测的性能。两次浅层和深层特征融合分别表示为:

$$F(x_{15}) = F(x_{11}) + F(x_{14}) \quad (2)$$

$$F(x_{26}) = F(x_{22}) + F(x_{25}) \quad (3)$$

其中: x_i 表示 YOLOv2-A 网络中第 i 层卷积层, $\forall i \in \{0, 1, 2, \dots\}$; $F(\cdot)$ 表示网络第 x_i 层输出的特征图。

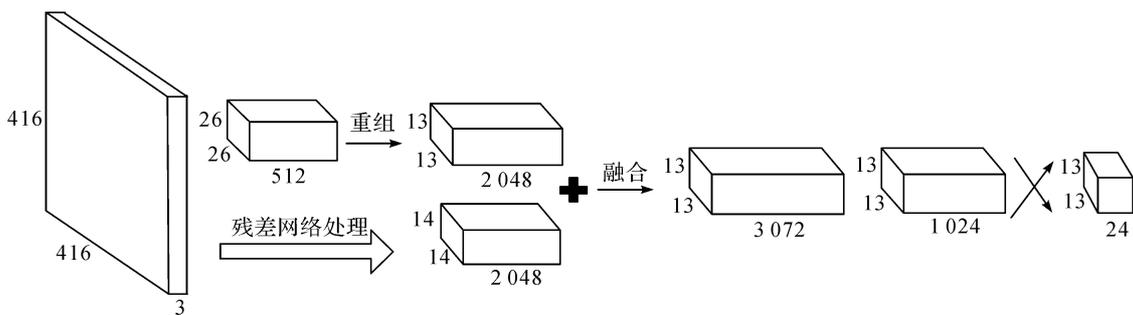


图 4 YOLOv2-A 网络

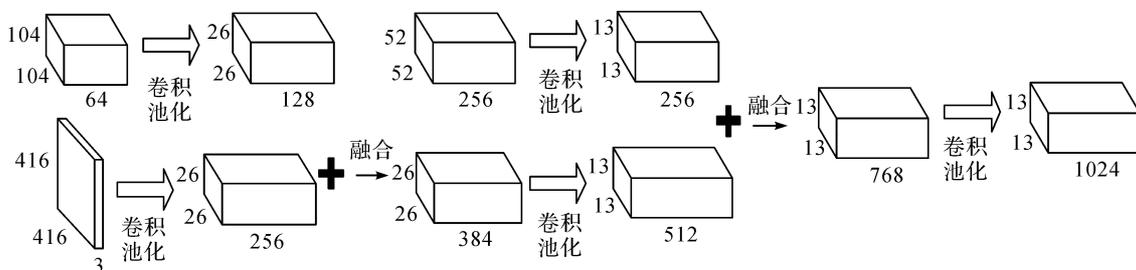


图 5 YOLOv2-A 网络中残差网络

1.2 遗留物分析

视频监控画面经过YOLOv2-A实时检测后,获取每帧图像检测到的目标坐标 (x,y,w,h) 和类别值 $type$ 。复杂场景中经常有行人、动物等运动目标驻留和静止行人肢体摆动,检测时容易将其误检为遗留物,因此对于检测到的目标,根据目标类别值过滤运动目标,排除运动目标对检测的干扰。本文采用比较两个目标的类别值和重叠度 IOU ,将每帧过滤后的目标依次筛选划分到背景、可疑、遗留物队列,并定义队列 $deque<objInfo, pair<time,objStatus>>$ 其中: $objInfo$ 表示目标信息,即目标坐标和类别; $time$ 表示对目标统计的时间,即目标静止时间 $timeStatic$ 和目标消失时间 $timeLost$; $objStatus$ 表示目标状态,即背景、可疑、遗留物状态。

图6中: n_{pre} 表示当前帧检测到的目标数量, n_{brg} 和 n_{sus} 分别表示上一帧背景、可疑队列中目标的数量。如图6所示,在目标类别值相同情况下,依次比较当前帧目标分别与背景、可疑队列中的目标是否重合,即比较两个目标重心在 x 轴或 y 轴方向上的距离与两个目标的长或宽一半相加的距离。若两个目标不重合,则重叠度为0,判断当前帧目标为新可疑目标,状态值记为可疑并存入可疑队列。两个目标重叠情况下按式(4)计算重叠度:

$$IOU/\% = \frac{S_{overlap}}{S_{union}} \times 100 \quad (4)$$

其中: $S_{overlap}$ 表示两个目标的交集面积; S_{union} 表示两个目标的并集面积。

$$F(IOU, T) = \begin{cases} 0, IOU_{(i,y)} < T_{IOU} \\ 1, IOU_{(i,y)} < T_{IOU}, IOU_{(k,j)} > T_{IOU} \\ 2, IOU_{(i,y)} < T_{IOU}, IOU_{(k,j)} < T_{IOU} \end{cases} \quad (5)$$

其中: j 表示当前帧第 j 个目标, $j \in \{0, 1, \dots, n_{pre-1}\}$; i 表示背景队列第 i 个目标 $i \in \{0, 1, \dots, n_{brg-1}\}$; k 表示上一帧可疑队列第 k 个目标, $k \in \{0, 1, \dots, n_{sus-1}\}$; $IOU_{(,)}$ 表示两个目标的重叠度; T_{iou} 表示重叠度阈值;0代表目标为背景目标;1代表目标保持静止;2代表目标为新可疑目标。

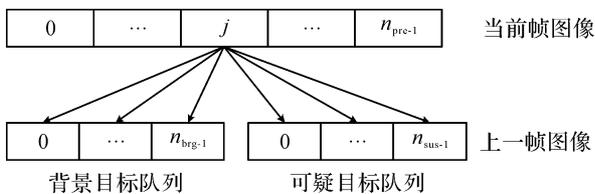


图6 当前帧目标与背景、可疑队列目标比较

当前帧目标与背景、可疑队列目标重叠度比较结果按照式(5)进行筛选。若 $IOU_{i,j} < T_{iou}$,则表示

当前帧的第 j 个目标是背景队列的目标,继续比较当前帧第 $j+1$ 个目标。若 $IOU_{i,j} < T_{iou}, IOU_{k,j} > T_{iou}$,说明当前帧第 j 个目标与上一帧可疑队列的第 k 个目标对应,且认为该目标依然保持静止,对 $timeStatic$ 值加1, $timeLost$ 值清零;若 $IOU_{i,j} < T_{iou}, IOU_{k,j} < T_{iou}$,则认为当前帧第 j 个目标是新检测到的目标,存入可疑队列,状态值记为可疑。同时也说明上一帧可疑队列第 k 个目标物体发生移动或被遮挡,对 $timeLost$ 值加1, $timeStatic$ 值清零。

得到划分后的背景、可疑队列,将可疑队列中 $timeStatic$ 值大于静止时间阈值的目标,对其再次目标类别值过滤,以防漏检现象。若非运动目标,将其状态值记为遗留物存入遗留物队列。同时对遗留物队列中的目标消失计时,若 $timeLost$ 值超过消失时间阈值 T_l ,删除其目标数据。

1.3 遗留物检测算法与实现

遗留物检测算法的步骤为:

- a) 对720p视频帧进行YOLOv2-A目标检测,检测得到当前帧 num 个目标的坐标和类别值。
- b) 根据目标类别值过滤行人、动物等指定非物体目标。计算当前帧过滤后目标与背景、可疑队列目标的重叠度 IOU 。
- c) 比较两个目标的类别值和重叠度,将过滤后的目标筛选划分到背景、可疑队列。
- d) 对可疑队列中目标跟踪计时,若目标 $timeStatic$ 值大于阈值 T_s ,则将其状态值记为遗留物,存入遗留物队列中;否则转到步骤e)。
- e) 对遗留物队列中的目标消失计时,若目标 $timeLost$ 值超过 T_l ,则将删除其目标数据。

实现本文算法的伪代码为:

```

1. Begin:
2. capture image //获取720p视频帧
3. detect object //YOLOv2-A检测num个目标
4. for m=1:num
5. if (type != peopleType & & type != animalType) //排除类别值为行人、动物的目标
6. if (type_i == type_j)
7. count IOU_k,j //计算与背景目标的重叠度
8. end
9. if (type_k == type_j)
10. count IOU_k,j //计算与可疑目标的重叠度
11. end
12. compare (IOU_i,j, T_iou)
13. compare (IOU_k,j, T_iou) //目标筛选

```

```

14. push backdeque, extradeque //目标存入背景、可疑队列
15. if(timeStatic > T_s)
16. push abdeque //目标存入遗留物队列
17. end
18. if(timeLost > T_l)
19. delete object //删除消失遗留物
20. end
21. End

```

2 实验结果与分析

本文实验环境为: Intel Core CPU i7-4790k 4.00 GHz, 32 G 内存, Nvidia Geforce GTX1080, Ubuntu16.04, 64 位操作系统, 使用 Darknet 框架。

2.1 YOLOv2-A 网络实验结果与分析

实验采用 VOC 数据集 (VOC2007 + 2012) 和 COCO 数据集来训练 YOLOv2-A 网络, 在初始学习率为 0.001 条件下训练 160 次, 训练至 60 次和 90 次的时候, 学习率变为原来的 1/10。网络调整学习率的策略 policy 为 STEPS, 冲量 momentum 系数设置为 0.9; 每次迭代 (batch) 训练的图像数量为 64, 最大迭代次数为 210000; 在迭代次数为 100、80000、120000 次时学习率发生变化 ($steps = 100, 80000, 120000$), 学习率变化的比率为 10.0、0.1、0.1, 与 $steps$ 中的参数对应。

图 7 为选取迭代次数 0 到 9×10^3 , YOLOv2 与 YOLOv2-A 网络的 loss 值随着迭代次数变化。loss 值表示网络计算预测的目标框 boxes 与标定框 ground truth 之间的误差, loss 值越低, 表明该网络检测目标准确度越高。在两种网络网络迭代 200 次内, loss 值快速大幅度下降, 之后随着迭代次数增加缓慢下降趋于平稳。总体上 YOLOv2-A 网络的 loss 值低于 YOLOv2 网络, 表明本文提出的 YOLOv2-A 网络的检测目标准确度要高于原网络。图 8、图 9 分别表示 YOLOv2 和 YOLOv2-A 网络对存在小目标的图像检测效果, YOLOv2-A 网络基本检测出图像中存在的小目标物体, YOLOv2 网络对检测小目标物体漏检率较大, 表明本文提出的 YOLOv2-A 网络通过将浅层高分辨率特征与深层特征融合, 提高了检测小目标物体的准确度。

2.2 遗留物算法实验结果与分析

为了验证本文算法在实际复杂环境下的效果, 本文采用 PETS2006 数据集^[15]、i-LIDS 数据集^[16]和自制数据集进行测试。由于本文算法采用单摄像

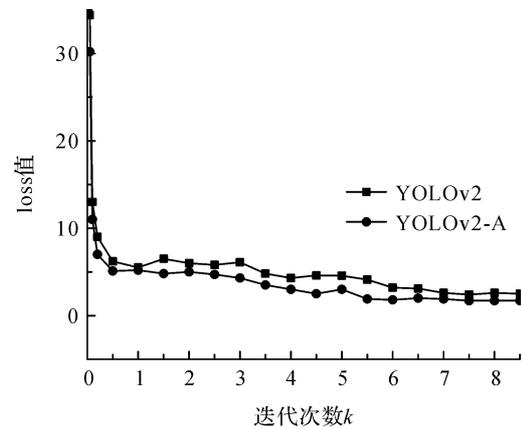


图 7 两种网络的 loss 值随迭代次数变化



图 8 YOLOv2 网络检测结果



图 9 YOLOv2-A 网络检测结果

头进行实验测试, 实验选取数据集中同一个相机的视图序列帧进行测试。将重叠率阈值设置为 70%, 即目标类别值相同情况下, 重叠率大于 70% 的两个目标判定为同一目标。将可疑队列中静止时间达到 4 s 的可疑目标判断为遗留物, 对消失时间超过 3 s 的物体作出消失处理。由于视频帧率为 25 fps, 因此静止时间阈值 T_s 为 100 帧, 消失时间阈值 T_l 为 75 帧。

图 10、图 11 分别是本文算法对 PETS2006 和 i-LIDS 序列帧的检测结果。在人流拥挤的公共场所, 本文算法能有效的排除场景中行人带来的干扰, 场景中遗留的行李箱和无人看管的包都能被准确检测出, 并且被检测出的遗留物通过矩形框标记出作为报警的依据。



图 10 PETS2006 序列帧遗留物检测结果



图 11 iLids 序列帧遗留物检测结果

本文算法对 PETS2006 和 i-LIDS 数据集不同序列的检测结果如表 1 所示。PETS2006 序列中的场景相对比较简单,没有太多的遮挡和和行人驻留,算法对序列 S1-S4 检测的误检率为 0。i-LIDS 数据集序列场景复杂度由简单到难,算法通过 YOLOv2-A 检测有效排除了场景中静坐行人肢体移动和部分遮挡产生的干扰,依次检测出场景中放置的多个遗留物。实验结果充分表明了本文算法对复杂环境的

抗干扰能力强。

表 1 PETS2006 和 i-LIDS 数据集序列遗留物检测结果

| 数据集 | 序列 | 遗留物数量 | 检测数量 | 静止人数 | 误检数量 |
|----------|-----------|-------|------|------|------|
| PETS2006 | S1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| | S2 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| | S3 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| | S4 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| i-LIDS | AB Easy | 1 | 1 | 1 | 0 |
| | AB Medium | 2 | 2 | 3 | 0 |
| | AB Hard | 4 | 4 | 4 | 0 |

本文还对自制数据集的视频序列进行测试,测试结果如图 12。图 12(a)演示了本文算法将放置场景中不同位置的遗留物依次检测出。图 12(b)演示了从存在少数行人驻留到人员流动密集的场景下,本文算法均能克服存在的干扰影响,在保证准确率的同时,快速标记出被放置的遗留物。

为了进一步验证本文算法在复杂环境下的准确度和实时性,选取 DAOCS(Detecting abandoned objects in crowded scenes)算法^[17]、YOLOv2-AOD(YOLOv2-abandoned detecting objects)算法,与本文提出的算法进行对比,实验结果如图 13 和图 14 所示。



(a) 场景中不同位置的遗留物检测

(b) 不同复杂度场景下遗留物检测

图 12 本文算法对自制数据集视频序列检测结果



(a) DAOCS算法

(b) YOLOv2-AOD算法

(c) 本文算法

图 13 三种算法序列帧第一组检测结果



(a) DAOCS算法

(b) YOLOv2-AOD算法

(c) 本文算法

图 14 三种算法序列帧第二组检测结果

从图 13 和图 14 可以看出,三种算法对 i-LIDS 两组序列帧检测结果对比。在人流拥挤、行人驻留较多的复杂场景下,DAOCS 算法能够检测出场景中放置的遗留物,但是采用的 HOG 行人检测对场景中静坐行人的肢体移动和部分遮挡产生的干扰难以排除,导致了遗留物较高的误检率。YOLOv2-AOD 算法跟本文算法相比较,YOLOv2-AOD 算法在两组检测中都漏检了场景中体积较小的遗留物。本文算法提高了对场景中物体检测准确度,从而降低了对遗留物检测的误检率。

DAOCS 算法和本文算法在视频帧位置上的处理时间如图 15 所示。由图 15 可知,本文算法对测试视频每帧图像的处理时间基本上小于 38 ms。同时相比 DAOCS 算法,处理时间明显减少。本文 i-LIDS 测试视频的帧率为 25 fps,采用本文算法对每帧视频图像的平均处理时间为 23 ms,可以满足智能监控系统处理的实时性。

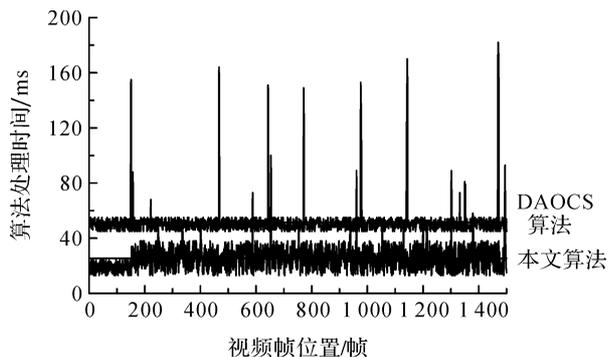


图 15 两种遗留物检测算法的处理时间

3 结 语

本文构建了 YOLOv2-A 网络结构,该网络可以更好地适应遗留物检测的特点,提高检测体积较小遗留物性能。同时以 YOLOv2 目标检测为基础,对目标筛得到的可疑目标跟踪计时后,及时检测出场景中放置的遗留物,对场景中存在的多个遗留物体进行标记。通过以 PETS2006 和 i-LIDS 作为数据集实验证明,本文算法能很好地适用于不同复杂度的场景,同时能有效克服复杂环境中存在的干扰影响,在很大程度上保证了遗留物检测的实时性和准确性。但是目前本文算法的部分阈值参数需人工对复杂度不同的环境做出调整,今后会对算法阈值参数的自适应取值问题深入研究,以实现对不同复杂度环境的自适应能力。

参考文献:

[1] Muchtar K, Lin C Y, Kang L W, et al. Abandoned

object detection in complicated environments[C]//Signal and Information Processing Association Summit and Conference. IEEE,2014:1-6.

- [2] 张超,吴小培,周建英,等. 基于改进混合高斯建模和短时稳定度的遗留物检测算法[J]. 信号处理,2012,28(8):1101-1111.
- [3] Tripathi R K, Jalal A S, Bhatnagar C. A framework for abandoned object detection from video surveillance[C]//Computer Vision, Pattern Recognition, Image Processing and Graphics. IEEE,2014:1-4.
- [4] 叶立仁,何盛鸿,赵连超. 复杂环境下的遗留物检测算法[J]. 计算机工程与科学,2015,37(5):986-992.
- [5] Lin K, Chen S C, Chen C S, et al. Abandoned object detection via temporal consistency modeling and back-tracing verification for visual surveillance [J]. IEEE Transactions on Information Forensics & Security,2015,10(7):1359-1370.
- [6] Lecun Y, Bengio Y, Hinton G. Deep learning [J]. Nature,2015,521(7553):436-444.
- [7] Redmon J, Divvala S, Girshick R, et al. You only look once: Unified, real-time object detection[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE,2016:779-788.
- [8] 魏湧明,全吉成,侯宇青阳. 基于 YOLOv2 的无人机航拍图像定位研究[J]. 激光与光电子学进展,2017,54(11):111002.
- [9] Huang W, Jin L, Luo Y, et al. A novel algorithm for abandoned object detection [C]//IEEE International Conference on Information and Automation. IEEE, 2017:1583-1587.
- [10] Bhargava M, Chen C C, Ryoo M S, et al. Detection of abandoned objects in crowded environments [C]//Advanced Video and Signal Based Surveillance, 2007, IEEE Conference on. IEEE,2007:271-276.
- [11] Singh A, Sawan S, Hanmandlu M, et al. An abandoned object detection system based on dual background segmentation[C]//Sixth IEEE International Conference on Advanced Video and Signal Based Surveillance. IEEE Computer Society,2009:352-357.
- [12] 张素洁,赵怀慈. 最优聚类个数和初始聚类中心点选取算法研究[J]. 计算机应用研究,2017,34(6):1617-1620.
- [13] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition[C]//Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE,2016:770-778.
- [14] Bell S, Zitnick C L, Bala K, et al. Inside-outside net: detecting objects in context with skip pooling and recurrent neural networks[C]//Computer Vision and

- Pattern Recognition, IEEE, 2016:2874-2883.
- [15] PETS 2006 Dataset[DS/OL]. (2006-06-18)[2017-10-13]. <ftp://ftp.cs.rdg.ac.uk/pub/PETS2006/>.
- [16] i-LIDS Dataset for AVSS 2007 [DS/OL]. (2007-02-23)[2017-10-13]. <ftp://motinas.elec.qmul.ac.uk/pub/iLids>.
- [17] Wahyono, Filonenko A, Jo K H. Detecting abandoned objects in crowded scenes of surveillance videos using adaptive dual background model [C]//International Conference on Human System Interactions. IEEE, 2015: 224-227.

Abandoned object detection algorithm based on improved of YOLOv2 network

ZHANG Ruilin, ZHANG Junwei, GUI Jiangsheng, GAO Chunbo, BAO Xiaolan

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

Abstract: To improve the accuracy and real time of detecting abandoned objects in complex environments, an abandoned object detection algorithm based on improved of YOLOv2 network was proposed. Based on YOLOv2 network structure, the algorithm combined the residual network and integrated shallow-layer and deep-layer features. In the case of no increase of the calculation amount and time of the original model, the performance of small-volume abandoned object detection in the monitoring screen was improved. Meanwhile, based on YOLOv2 target detection, the interference of non-objects such as pedestrians and animals was excluded, and the suspicious target gained by target screening was tracked and timed. The target with the time of stay exceeding the threshold target was marked as an abandoned object. PETS2006 and i-LIDS were used as data set for experiments. The results show that the algorithm improves the accuracy of the residue detection and reduces processing time, with strong anti-interference ability in the complex environment.

Key words: YOLOv2 network; abandoned object detection; residual network

(责任编辑: 康 锋)

基于张量特征分解的三维网格模型降噪

夏锋,李重,沈益

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要: 为了保持网格降噪过程中的特征,提出了一种基于张量特征分解的三维网格模型降噪方法。首先以每个网格顶点的多阶邻域为单位,寻找局部邻域内几何特征最为相似的多个相似块;然后由每个参考块和相似块的法向量构成张量;最后通过张量特征分解求出修正后的法向方向,并对相应顶点沿法向方向偏移给定距离。实验结果表明,该三维模型降噪方法可以对模型特征进行很好的保持。

关键词: 张量;网格降噪;特征保持;相似块;法向量

中图分类号: N39

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0333-08

0 引言

近年来,随着数字扫描仪的普遍化使用,人们可以获得到各种各样的三维模型数据。然而由于人为因素或者扫描仪的缺陷,可能导致获取的三维数据带有噪声,而噪声数据往往会影响到后续相关数字几何处理。因此三维模型数据降噪是数字几何处理中的重要步骤。

关于三维模型降噪的方法已有很多^[1-2]。第一类是基于滤波技术的三维网格降噪方法。例如 Taubin^[3]提出了一种表面信号低通滤波算法,该算法可以应用于具有拓扑结构的三维网格模型,与其他一些耗时的光顺降噪算法不同的是,该算法拥有较低的时间复杂度以及空间复杂度;Fleishman等^[4]受图像双边滤波算法的启发,提出了基于三维网格模型的双边滤波降噪算法,该算法从三维网格中滤除了噪声,并成功地保留了三维模型原有的几何特征。

第二类是基于法向信息的三维网格降噪方法。如 Yu等^[5]提出了一种新颖有效的两阶段特征保持网格降噪方法,使用二次误差测度(Quadric error matrices, QEM)^[6]技术提高顶点更新时的特征保持能力, QEM技术能够实时获取需要更新的顶点并

减小顶点更新时的误差,但是该方法不能精确处理和恢复浅层特征;Wei等^[7]基于双向法向域的分段一致性,设计出一种双向法向过滤算法,解决了特征区域中噪声网格顶点法向的估值问题。

第三类是于曲面重建的三维网格降噪方法。如 Wang等^[8]提出了一种通用性好、鲁棒性强的网格降噪算法,该方法将双边滤波、特征识别、各向异性邻域搜索、曲面拟合等技术混合在一起;Huang等^[9]提出了一种基于重采样的网格降噪方法,采用边缘感知方法对三维模型上的孤立点集进行降噪处理,但是该方法对于边界开放的三维模型,降噪效果并不理想;Wang等^[10]首先采用全局的拉普拉斯降噪方法得到一个预估计的基平面,然后提出了一种压缩感知优化方案,用来保持以及恢复模型的形状特征,但是该方法是基于高斯白噪声的,对于高斯噪声、椒盐噪声、瑞利噪声等其他噪声模型,降噪效果并不理想。

虽然网格降噪方法已有很多,但是目前对三维模型特征保持的降噪研究仍然存在较多不足。本文为较好地保持模型特征,提出了一种基于张量的三维模型降噪方法,首先为三维模型上的每个顶点找到高斯曲率、形状指数、形状直径函数三个几何特征

收稿日期:2017-09-29 网络出版日期:2017-12-15

基金项目:国家自然科学基金项目(11671009,16671358);国家自然科学基金 NSAF 联合基金项目(U1630116)

作者简介:夏锋(1991-),男,江西上饶人,硕士研究生,主要从事计算机图形、三维模型可视化方面研究。

通信作者:李重, E-mail: lizhong@zstu.edu.cn

值;其次将这三个几何特征进行协同处理,构造三阶特征张量,并通过张量范数搜索给定区域的局部邻域相似匹配块;然后根据相似块内顶点法向量构造四阶张量,并通过张量分解,对法向进行修正;最后将顶点沿着修正后的法向方向进行相应偏移,实现降噪效果。本文提出的三维模型降噪方法可以应用于三维模型重建、模型分割、特征提取等领域中。

1 形状相似性分析

为了解决张量分解中子模型块的相似块匹配问题,本文给出了三维模型相似性分析方法,首先采用 Golovinskiy 等^[11]提出的 Randomizedcuts 算法,将三维模型分割成若干个块,并根据每个分割块计算出 GS 描述符、SI 描述符、SDF 描述符;然后通过这三个三维模型的几何特征构建了本文的张量描述符;最后,通过张量的二范数进行形状相似性分析。

1.1 常用几何特征属性估算

现有的三维模型主要有网格和点云两种表示形式,三维模型的常用几何特性主要包括曲率、形状指数、形状直径函数等。本小节描述了这些几何特征在三维模型中的应用。

1.1.1 三维模型的曲率估算

三维模型表面上的曲率用来反映该点的弯曲程度。常用的曲率形式包括主曲率、平均曲率和高斯曲率等。主曲率描述的是曲面上所有经过给定点的曲线曲率的最值,主曲率可分为最大主曲率和最小主曲率,反映了当前顶点的平均弯曲程度。平均曲率通过求取当前点的最大主曲率和最小主曲率的平均值来计算。高斯曲率在数值上等于该点的两个主曲率的乘积,它可以描述曲面在一点处的弯曲程度。针对三维网格模型,本文使用 Meye 等^[12]提出的 Voronoi 方法来估算模型的高斯曲率,得到 Bunny 模型的高斯曲率图如图 1(b)所示,其中:深色表示高斯曲率值处于中等水平的点,浅色表示高斯曲率值较大的部分点。

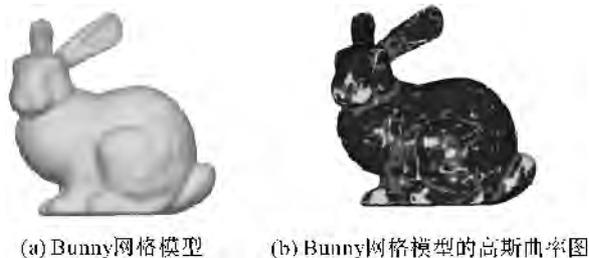


图 1 Bunny 网格的曲率颜色映射图

1.1.2 形状指数

Bradford 等^[13]提出的形状指数客观地反映了三维模型表面任意曲面的形状,可作为刻画三维模型表面凹凸程度的参数。针对三维网格模型,本文采用 Bradford 提出的形状指数估算 Bunny 模型表面的形状指数,得到 Bunny 模型形状指数颜色映射图如图 2 所示,其中:浅色块表示模型中较凹的部分,深色块表示模型中较凸的部分。



图 2 Bunny 模型形状指数颜色映射图

1.1.3 网格形状直径函数

Shapira 等^[14]提出的形状直径函数(Shape diameter function, SDF)反映了三维模型的体积与模型边界之间的联系,可以作为描述三维模型局部特征的参数。针对网格模型,本文采用 Shapira 方法求取 Bunny 网格模型各个点的形状直径函数,得到 Bunny 模型形状直径函数颜色映射图如图 3 所示,其中:浅色表示形状直径函数值较小部分;深色表示形状直径函数值介于两点之间的曲面块。



图 3 Bunny 模型形状直径函数颜色映射图

1.2 基于 Randomizedcuts 的过分割

本文去噪算法是用来处理三维模型的子模型块,因此本节采用描述子模型块的构建方法。首先根据 Golovinskiy 等^[11]提出的 Randomizedcuts 算法将整个网格模型划分为若干分割块,再通过相似性匹配算法分析这些分割块的相似性。Golovinskiy 把网格模型构造成一个完整的无向图(其中:网格面片抽象成图节点;面片与面片间的边作为图节点间的边),并为图节点的每条边构造两个权值代价(遍历代价和分割代价);然后,用 k -means 聚类方法将

图聚类 n 次,同时,统计 n 次分割中每条边成为分割边界的概率;最后,找出概率最大且相等的边作为最后的分割线。Bunny 网格模型的过分割图如图 4 所示,分割块为 200,黑线表示分割线。



图 4 Bunny 网格模型的过分割图

1.3 基于张量描述符的相似块匹配

张量是向量、矩阵在维度上的扩展,是描述客观存在的物理量,具有坐标不变性,并且在不同的参考坐标下有不同的分量。张量技术已经得到广泛运用,如:Shen 等^[15]将图像子块及其相似块构造四阶张量,并利用张量分解去除图像中高频的噪声数据;Zhang 等^[16]利用张量对光谱进行分析。本文使用张量对网格模型的分割面片进行相似性匹配。

1.3.1 张量的构造

通过采用 1.1 节描述的几何特征的求解方式,本文提取了三维模型的特征描述符,即 GS 描述符、SI 描述符和 SDF 描述符,并且利用三维网格模型的所有点的 GS 特征、SI 特征以及 SDF 特征分别构成一个 $n \times k$ 维矩阵(n 是模型顶点数, k 是顶点以及顶点邻域个数总和)。首先,为分割块内的每一个顶点找到最近 $k-1$ 个邻域点;接着,以当前顶点作为第一个元素,其他邻域点按照距离递增(相对当前顶点距离)构造一个 k 维列向量:

$$\mathbf{GS}_j = (gs_1, gs_2, \dots, gs_k)^T \quad (1)$$

其中: \mathbf{GS}_j 表示分割块内第 j 个点及其周围 $k-1$ 个点的 GS 描述符构成的列向量; gs_1 表示当前顶点的高斯曲率值; gs_2, gs_3, \dots, gs_k 是当前顶点的 $k-1$ 个邻域点的高斯曲率值。同理可求得分割块内所有顶点的高斯曲率(GS)列向量、形状指数(SI)列向量、形状直径函数(SDF)列向量。然后,将得到的特征列向量(1)按照顶点个数扩展成特征矩阵

$$\mathbf{GS} = (\mathbf{GS}_1, \mathbf{GS}_2, \dots, \mathbf{GS}_n) \quad (2)$$

其中: \mathbf{GS}_j 表示每个子模型块的高斯曲率矩阵; $\mathbf{GS}_1, \mathbf{GS}_2, \dots, \mathbf{GS}_n$ 顺序是按照每个列向量第一个元素的高斯曲率值排序的。最后,将高斯曲率(GS)、形状指数(SI)、形状直径函数(SDF)的 $k \times n$ 维矩阵构造

成一个 $k \times n \times 3$ 的三阶张量。

1.3.2 张量二范数分析形状相似性

由于不能保证模型的每个分割块顶点数一致,本文采用 PCA 进行降维处理。将顶点个数多的张量降维成顶点个数少的张量;然后再对分割块计算张量范数(如二范数)判定给定区域的相似块。Bunny、人马模型相似块匹配图如图 5 所示,其中:浅色块作为参考块,深色块代表参考块局部邻域的相似块。



(a) Bunny模型相似块匹配图 (b) 人马模型相似块匹配图

图 5 Bunny、人马模型相似块匹配

2 基于相似块和张量奇异值分解的三维模型降噪

2.1 高阶奇异值分解在图像上的运用

首先,为大小为 $m \times m$ 的图像子块寻找 $k-1$ 个相似块;然后,将图像子块与 $k-1$ 个相似块构成一个 $m \times m \times 3 \times k$ 的四阶张量 $\mathbf{T} \in \mathbf{R}^{m \times m \times 3 \times k}$ 。并对张量 \mathbf{T} 进行分解,张量 \mathbf{T} 的高阶奇异值分解为:

$$\mathbf{T} = \mathbf{S} \times_1 \mathbf{U}^{(1)} \times_2 \mathbf{U}^{(2)} \times_3 \mathbf{U}^{(3)} \times_4 \mathbf{U}^{(4)} \quad (3)$$

其中: $\mathbf{U}^{(1)} \in \mathbf{R}^{m \times m}, \mathbf{U}^{(2)} \in \mathbf{R}^{m \times m}, \mathbf{U}^{(3)} \in \mathbf{R}^{3 \times 3}$ 和 $\mathbf{U}^{(4)} \in \mathbf{R}^{k \times k}$ 是列正交矩阵; $\mathbf{S} \in \mathbf{R}^{m \times m \times 3 \times k}$ 是核心张量; \times_n 表示模 n 张量积。最后,对 \mathbf{S} 进行阈值处理得到 $\hat{\mathbf{S}}$,

$$t(\mathbf{S}, \tau) = \begin{cases} s_i, & s_i \geq \tau \\ 0, & s_i < \tau \end{cases} \quad (4)$$

其中: τ 为设定阈值,通过不同模型下原模型与降噪后模型的噪声方差值在不同阈值下的比较,发现当 τ 取值为 0.25 时,噪声方差值较小,模型去噪效果较好; t 为阈值处理函数,按照指定规则替换 \mathbf{S} 内元素; s_i 为张量 \mathbf{S} 中元素。降噪后的张量 $\hat{\mathbf{T}}$ 通过将 $\hat{\mathbf{S}}$ 回代式(3)得到。

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{S}} \times_1 \mathbf{U}^{(1)} \times_2 \mathbf{U}^{(2)} \times_3 \mathbf{U}^{(3)} \times_4 \mathbf{U}^{(4)} \quad (5)$$

本文将基于张量方法的图像降噪方法应用到三维模型降噪。但是直接应用到三维模型降噪上会存在以下问题:a) 三维模型的顶点顺序并不是像图像那样规则排列,对于张量的构造以及相似块的查找带来一定的困难;b) 图像降噪的处理数据是 R, G, B 颜

色信息,降噪的本质就是对一个像素点的 R, G, B 信息进行微调,所以三维模型需要找到一个位置偏移的量,运用降噪方法对这个位置偏移量进行微调。

2.2 三维子模型块匹配

本文的三维子模型块是以顶点以及顶点的 $k-1$ 个邻域点组成的,所以对于三维模型块的相似性匹配,可看作顶点的 k 邻域相似性查找问题。首先,把每个顶点和顶点的 $k-1$ 个邻域点的 GS 描述符、SI 描述符、SDF 描述符构造一个 k 维列向量;然后,将得到的特征列向量按照顶点个数扩展成特征矩阵;最后,将 GS、SI、SDF 特征的 $k \times n$ 维矩阵构造一个 $k \times n \times 3$ 的三阶张量,并两两比较子模型块张量二范数的值,值越小表示子模型块越相似。

2.3 三维模型张量构造

基于张量的图像降噪,是利用张量分解将图像的高频部分去除,保留图像中的低频部分,张量分解是对图像的 R, G, B 值进行处理。而三维模型中却不存在类似 R, G, B 的值,但是可以通过修正噪声点的法向方向,完成降噪过程。首先,以子模型块内点的法向量以及 $m-1$ 个相似块为基础,构造一个 $k \times k \times 3 \times m$ (第一个 k 表示矩阵中每个列向量第一个元素有 $k-1$ 个最近点,第二个 k 表示一个子模型块中有 k 个顶点,3 表示每一个顶点的法向量存在 x, y, z 轴三个分量, m 表示子模型块及其相似块的个数)的四阶张量;然后,对张量进行分解,修正顶点的法向量;最后,在每个顶点以及顶点的 2 邻域构造一个最小二乘平面,求得顶点到平面的距离 d ,并将顶点沿着修正后的法向量偏移 d 距离,即得到降噪后的顶点坐标。

Shen 等^[15]利用图像非局部相似特性,在整个图像范围内,为噪声图像子块匹配若干个相似块,通过对该图像子块及其相似块进行协同滤波,可得到较好的降噪效果。本文为三维模型上的所有顶点寻找最近 $k-1$ 个顶点,并以顶点以及顶点的最近 $k-1$ 个点作为一个三维子模型块。三维子模型块具有无序性,还需要进一步处理。首先,把所有顶点的最近 $k-1$ 个点按照距离递增排序,并将每个顶点以及顶点最近 $k-1$ 个点的法向量构造一个 k 维列向量:

$$\mathbf{B}_{ix} = (n_{1x}, n_{2x}, \dots, n_{kx})^T \quad (6)$$

其中: \mathbf{B}_{ix} 由子模型块内某一顶点及其最近 $k-1$ 个点法向量的 x 轴分量构成。同理可求出分割块内其他顶点的 $\mathbf{B}_{ix}, \mathbf{B}_{iy}, \mathbf{B}_{iz}$ 三轴列向量。将子模型块内所有顶点的 \mathbf{B}_{ix} ,按照 \mathbf{B}_{ix} 中第一个元素对应顶点的高斯曲率进行排序,可得到:

$$\mathbf{M}_{jx} = (\mathbf{B}_{1x}, \mathbf{B}_{2x}, \dots, \mathbf{B}_{kx}) \quad (7)$$

其中: $\mathbf{B}_{1x}, \mathbf{B}_{2x}, \dots, \mathbf{B}_{kx}$ 是式(6)求得的列向量; \mathbf{M}_{jx} 内元素顺序是按照每个 \mathbf{B}_{ix} 第一个元素对应顶点高斯曲率由小到大的顺序; \mathbf{M}_{jx} 代表第 j 个分割块内所有顶点法向量沿 x 轴分量构成的法向量矩阵。同理可求得 $\mathbf{M}_{jy}, \mathbf{M}_{jz}$ 。然后,将参考块的 $\mathbf{M}_{jx}, \mathbf{M}_{jy}, \mathbf{M}_{jz}$ (j 为参考块序号)以及 p 个相似块的 $\mathbf{M}_{jx}, \mathbf{M}_{jy}, \mathbf{M}_{jz}$ 构造一个 $k \times k \times 3 \times p$ 的四阶张量,并对张量 \mathbf{T} 进行张量分解,得到修正后的顶点法向量;最后,用最小二乘法拟合出每个顶点的最近 2 邻域所构成的平面,将顶点距离这个平面的距离记为 d ,则

$$\mathbf{y}_i = \mathbf{x}_i + (-1)^n d \times \vec{n}_i \quad (8)$$

其中: \mathbf{x}_i 表示噪声数据; \mathbf{y}_i 表示降噪后的数据; \vec{n}_i 表示该顶点的修正后的法向量。如果顶点的法向方向与平面法向同向,则 n 取偶数;如果反向,则 n 取奇数。

图 6 为 fandisk 模型降噪示例图像,如图中所示,fandisk 噪声模型以网格的形式显示,其中:深色块内点为任意一顶点 V_i, V_i 周围深色区域是以 V_i 为中心的邻域;浅色块内的深色点为相似块的参考点,浅色块为深色块的相似块。具体步骤如下:

步骤 1:为图 6(a)的参考块查找相似块,得到图 6(b)中的浅色块即为相似块。

步骤 2:通过将参考块和相似块的法向量构造一个 4 阶张量,并对张量进行分解,得到修正后的参考块法向量;

步骤 3:令参考块内的点沿着各自修正后的法向量进行偏移,得到图 6(c)降噪后的局部效果图。其中:图 6(d)为整个 fandisk 模型的全局降噪效果图。

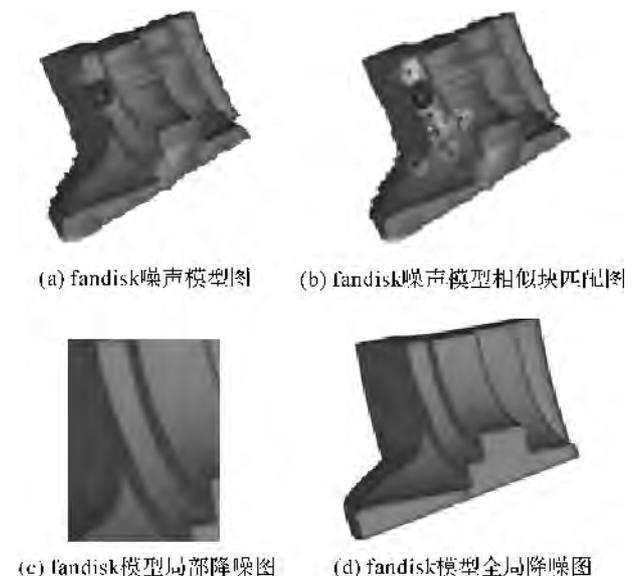


图 6 fandisk 模型降噪示例图像

3 实验分析与讨论

本文实验中计算机软硬件配置为:处理器是 Intel(R) Core(TM) i7-4510U CPU@2.00 GHz 2.60 GHz,内存为 6 G,操作系统是 Windows7 系统,计算软件是 Visual Studio C++。本文实验的三维模型数据来源于三维公园(<http://threepark.net/geometryplusplus/models>),在这个三维模型数据库中下载对应 obj 文件。

根据本文降噪方法可知,相似块个数取值会对实验效果产生影响。相似块少,降噪效果不明显;相似块个数过多,会导致彼此不相似的块也参与了参

考块的法向修正过程,从而影响整个降噪效果。本文增加了对 shark1、lamp1、giraffe、dancingChildren 等模型相似块分别取 5、10、15、20、25、30、35、40、45 的实验结果,并对每个降噪模型的顶点位置作方差统计,如表 1 所示。通过表 1 发现当模型顶点数目较小(如 6000)时,子块取 20 时本文的降噪效果较好;当模型顶点数目较大(如 15000)时,子块取 30 时降噪效果较好。综合本文方法的降噪效果和运行时间,选择相似块个数为 20 作为本文降噪方法的相似块个数。

为了研究相似块对模型降噪的影响,本文统计了各个模型对于不同相似块的时间开销,如表 2 所示。

表 1 $\tau=0.25$ 时降噪前后模型的方差值

| 模型 | 相似块个数/块 | | | | | | | | |
|----------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
| shark | 0.55 | 0.38 | 0.23 | 0.03 | 0.15 | 0.38 | 0.56 | 0.68 | 1.35 |
| lamp | 0.54 | 0.33 | 0.21 | 0.04 | 0.25 | 0.43 | 0.62 | 0.71 | 1.25 |
| giraffe | 0.57 | 0.48 | 0.32 | 0.25 | 0.21 | 0.07 | 0.26 | 0.38 | 0.44 |
| children | 0.47 | 0.45 | 0.31 | 0.29 | 0.23 | 0.11 | 0.24 | 0.28 | 0.49 |

注:shark 模型顶点个数 5000 个,面片个数 9992 个;lamp 模型顶点个数 8000 个,面片个数 17726 个;giraffe 模型顶点个数 15000 个,面片个数 35302 个;dancingChildren 顶点个数 20000 个,面片个数 42000 个。

表 2 $\tau=0.25$ 时不同相似块降噪时间开销

| 模型 | 相似块个数/块 | | | | | | | | |
|----------|---------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
| Shark | 0.48 | 0.94 | 1.27 | 1.63 | 2.13 | 3.61 | 5.36 | 8.14 | 15.58 |
| Lamp | 0.71 | 1.68 | 3.13 | 5.55 | 9.02 | 15.67 | 25.38 | 28.13 | 45.50 |
| Giraffe | 1.54 | 3.03 | 5.99 | 8.76 | 13.21 | 23.90 | 56.81 | 95.60 | 178.12 |
| children | 2.14 | 4.13 | 6.29 | 8.15 | 18.46 | 35.86 | 68.39 | 120.68 | 230.39 |

注:shark 模型顶点个数 5000 个,面片个数 9992 个;lamp 模型顶点个数 8000 个,面片个数 17726 个;giraffe 模型顶点个数 15000 个,面片个数 35302 个;children 顶点个数 20000 个,面片个数 42000 个。

为了进一步说明本文相似块个数会对降噪效果产生影响,本文列出了 shark1、lamp1、giraffe、children 等模型分别取 10 个、20 个相似块的实验结果,如图 7 所示。

然后,将本文降噪方法与 Wei 等^[17]、Wang 等^[10]和 Zheng 等^[18]方法进行对比,结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,Wei 等^[17]方法影响了边界的光顺结果,并留有少许噪点;Wang 等^[10]方法丢失了尖锐点的特征;zheng 等^[18]方法导致模型边界收缩,丢失了边界特征点。而本文方法降噪后的模型边界较为光滑,并且能够还原尖锐点的特征。

为了验证本文方法能够在处理噪点的同时做好特征点的保持工作,本文在 planck 模型上与其他三

种降噪算法进行了对比,如图 9 所示,从原模型可以看出,planck 模型鼻尖呈圆状,而 Wei 等^[17]方法降噪后显示,planck 模型鼻尖有一丝扁平状;zheng 等^[18]方法降噪后,模型鼻尖上移,整个鼻子收缩变小;而本文方法降噪后的模型能够很好的保持特征点。

本文分别统计了本文方法、Wei 方法、Wang 方法、Zheng 方法在 fandisk 模型以及 planck 模型上的降噪运行时间,如表 3 所示。在表 3 中,可发现本文方法拥有较快的运行处理速度。

为了定量分析本文方法、Wei 方法、Wang 方法、Zheng 等方法的降噪效果,本文增加了各个方法对原模型与降噪后模型的顶点位置作方差对比,计算结果如表 4 所示。



图7 本文方法降噪效果

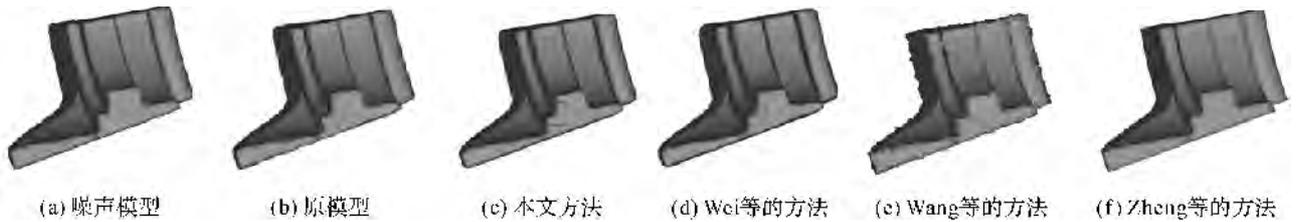


图8 fandisk 模型降噪效果比较

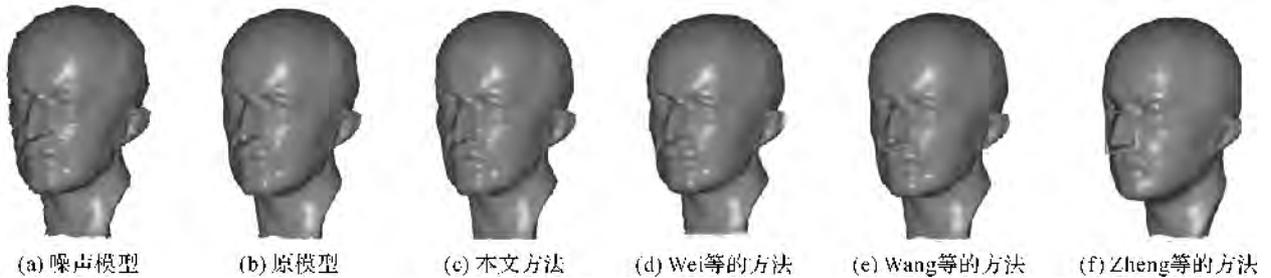


图9 planck 模型降噪效果比较

表3 本文方法降噪时间与其他降噪算法时间
($\tau=0.25, m=20$)

| 方法 | fandisk 模型 | planck 模型 |
|------------|------------|-----------|
| 本文方法 | 24.026 | 11.865 |
| Wei 等的方法 | 35.037 | 15.718 |
| Wang 等的方法 | 33.651 | 19.012 |
| Zheng 等的方法 | 38.379 | 15.138 |

注:fandisk 模型顶点个数 6475 个,面片个数 12946 个;planck 模型顶点个数 5000 个,面片个数 9884 个。

表4 本文方法降噪方差与其他降噪算法方差对比
($\tau=0.25, m=20$)

| 方法 | fandisk 模型 | planck 模型 |
|------------|------------|-----------|
| 本文方法 | 0.023 | 0.012 |
| Wei 等的方法 | 0.037 | 0.028 |
| Wang 等的方法 | 0.097 | 0.045 |
| Zheng 等的方法 | 0.126 | 0.148 |

注:fandisk 模型顶点个数 6475 个,面片个数 12946 个;planck 模型顶点个数 5000 个,面片个数 9884 个。

最后,为了说明本文降噪方法的鲁棒性,还分别对其他一些模型进行了降噪实验,结果如10图所

示。实验表明,本文降噪算法可以较好的保持三维模型的特征。

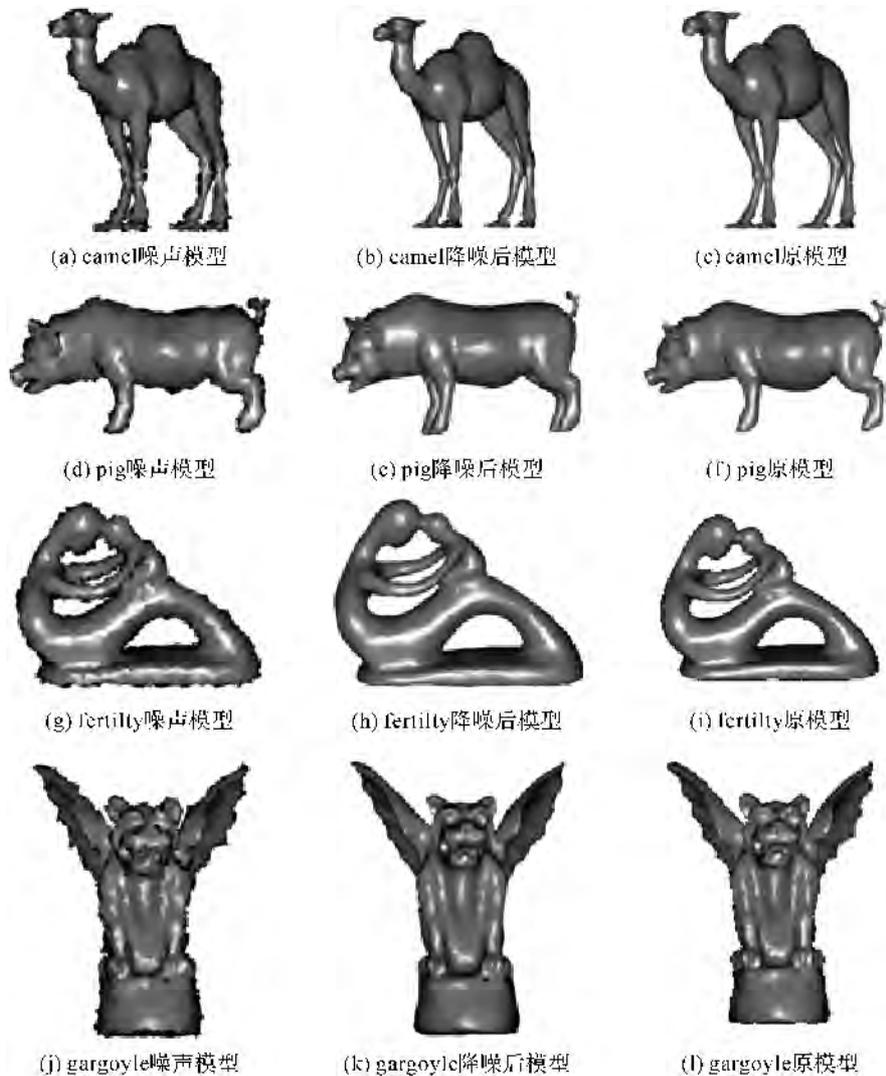


图10 本文降噪模型效果

4 结 语

本文根据张量分解的滤波特性提出了一种三维模型降噪算法。主要通过模型几何属性获取子模型块相似块,对子模型块及其相似块的法向量进行张量处理;同时,通过顶点法向量调整,修正当前点的位置。基于张量的网格降噪过程中,现有方法主要通过修正法向方向进行降噪,法向偏移没有进行优化处理。如何设置合理的法向偏移量得到更有效的降噪结果将是今后的主要工作。另外本文现有方法只适用于三维网格模型,如何将该方法应用到三维点云模型的降噪也是今后的主要工作。

参考文献:

[1] 李楠楠,曹俊杰,李波,等. 基于面法向规范化的重加权

全局双边滤波[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2014,26(3):370-377.

[2] 江亮亮,杨付正,任光亮. 用于网格降噪的自适应双边滤波器[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2015, 43(11):54-60.

[3] Taubin G. A signal processing approach to fair surface design [C]//Conference on Computer Graphics and Interactive Techniques. ACM,1995:351-358.

[4] Fleishman S, Drori I, Cohen-or D. Bilateral mesh denoising[J]. Acm Transactions on Graphics, 2003, 22(3):950-953.

[5] Yu J, Wei M, Qin J, et al. Feature-preserving mesh denoising via normal guided quadric error metrics[J]. Optics & Lasers in Engineering, 2014, 62(6):57-68.

[6] 韦虎,张丽艳,刘胜兰,等. 基于支撑域的网格简化算法[J]. 中国图象图形学报, 2011, 16(5):892-897.

- [7] Wei M, Shen W, Qin J, et al. Feature-preserving optimization for noisy mesh using joint bilateral filter and constrained Laplacian smoothing [J]. *Optics & Lasers in Engineering*, 2013, 51(11):1223-1234.
- [8] Wang J, Zhang X, Yu Z. A cascaded approach for feature-preserving surface mesh denoising [J]. *Computer-Aided Design*, 2012, 44(7):597-610.
- [9] Huang H, Wu S, Gong M, et al. Edge-aware point set resampling [J]. *Acm Transactions on Graphics*, 2013, 32(1):1-12.
- [10] Wang R, Yang Z, Liu L, et al. Decoupling noise and features via weighted ℓ_1 -analysis compressed sensing [J]. *Acm Transactions on Graphics*, 2014, 33(2):1-12.
- [11] Golovinskiy A, Funkhouser T. Randomized cuts for 3D mesh analysis [J]. *Acm Transactions on Graphics*, 2008, 27(5):145-156.
- [12] Meyer M, Desbrun M, Schröder P, et al. Discrete differential-geometry operators for triangulated 2-manifolds [J]. *Mathematics & Visualization*, 2002, 6(8-9):35-57.
- [13] Bradford J, Westhead D. Improved prediction of protein-binding sites using a support vector machines approach [J]. *Bioinformatics*, 2005, 21(8):1487-1494.
- [14] Shapira L, Shamir A, Cohen-or D. Consistent mesh partitioning and skeletonisation using the shape diameter function [J]. *The Visual Computer*, 2008, 24(4):249-258.
- [15] Shen Y, Han B, Braverman E. Adaptive frame-based color image denoising [J]. *Applied and Computational Harmonic Analysis*, 2016, 41(1):54-74.
- [16] Zhang Q, Wang H, Plemmons R, et al. Tensor methods for hyperspectral data analysis: a space object material identification study [J]. *Journal of the Optical Society of America A Optics Image Science & Vision*, 2008, 25(12):3001-3012.
- [17] Wei M, Yu J, Pang W, et al. Bi-normal filtering for mesh denoising [J]. *IEEE Transactions on Visualization & Computer Graphics*, 2015, 21(1):43-55.
- [18] Zheng Y, Fu H, Au K, et al. Bilateral normal filtering for mesh denoising [J]. *IEEE Transactions on Visualization & Computer Graphics*, 2011, 17(10):1521-1530.

Denoising for 3D mesh models based on tensor eigendecomposition

XIA Feng, LI Zhong, SHEN Yi

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

Abstract: In order to preserve the feature in mesh denoising process, this paper presents a 3D mesh denoising method based on the eigendecomposition of tensor. Firstly, the multiorder neighborhood of each mesh vertex was set as a unit to seek multiple similar blocks which have the most similar geometric features. Then, the normal vectors of each reference block and similar blocks were used to construct the tensor. Finally, the revised normal direction was solved through the tensor eigendecomposition. Besides, the distance was given for the corresponding vertex along the normal direction. Experimental results show that the 3D model denoising can well keep the feature of 3D model.

Key words: tensor; mesh denoising; feature preserving; similar blocks; normal vector

(责任编辑: 康 锋)

基于扩展分形模型的织物组织设计方法

熊宇龙^a,张华熊^a,鲁佳亮^b,林翔宇^a,金耀^a

(浙江理工大学,a.信息学院;b.材料与纺织学院,杭州310018)

摘要:基于分形的织物组织设计是一种新型的数字化方法,设计空间不断扩大,但目前现有方法存在一定限制,因此对现有研究提出的分形织物组织模型进行扩展,提出了一种具有普适性的模型与设计方法。该方法基于分形的思想,通过组织矩阵的三种代数运算,并结合不同层次的局部变换,构造出一个生成分形织物组织的统一模型。该方法提供了更广泛、多维度的变化形式与手段,通过不同层次组织变化、面填充组织与地填充组织的变化,不仅可设计出有方法所能设计的织物组织,而且在更大程度上拓宽了设计空间,能够设计出更多独特的组织。通过VC++实现了该扩展模型并进行了仿真实验,实验结果表明:运用该方法设计织物组织,其变化手段更为灵活,形式更为多样、丰富。

关键词:扩展分形;织物组织;分形组织;Kronecker积

中图分类号:TS195.644

文献标志码:A

文章编号:1673-3851(2018)05-0341-05

0 引言

织物组织用于表现机织物经纱和纬纱相互交错或彼此浮沉的规律,是影响织物的结构、外观以及物理机械性能的重要因素^[1]。研究新颖、高效的织物组织设计方法是纺织品设计的一个重要课题。织物组织的数字化设计方法已有很多,如:赵良臣等^[2]通过组织矩阵的旋转变换设计织物组织;施国生等^[3]将织物组织看作图像,并运用图像变形技术设计新组织;周赆等^[4]引入了全息组织的概念,并结合数码技术进行组织设计;金耀等^[5]运用置换群表达织物组织,利用代数运算进行织物组织设计。这些方法均从不同的角度建立织物组织的数学模型,不仅提高了设计效率,而且提供了丰富的织物组织类型。

在众多的数字化设计方法中,基于分形的组织设计是其中一类新型的方法。这类方法根据分形几何的思想,借助组织矩阵^[2]、图像变换^[3]、代数^[5]等工具建立数学模型,设计具有层次结构且相互嵌套

的分形组织,所设计的组织具有结构复杂、风格多变、不易模仿等特点。现有的分形组织设计方法大致可分为两类:基于L系统法与基于IFS法,分别从分形理论的L系统和IFS的角度设计组织。张聿等^[6]首次将分形理论中的L系统引入织物组织设计,运用L系统的链式语言生成规则生成多层次嵌套的分形组织。基于该方法,贾静静等^[7]与岑科军等^[8]分别针对缎纹组织与3×3平纹,设计出具有特殊纹理效果的分形织物组织。但是这类方法具有一定的局限性,一般要求基础组织具有循环数小且组织点对称布局等特点,其所能设计的组织比较有限。为此,张聿等^[9-10]通过Kronecker积运算,运用迭代函数的思想,提出了基于IFS的分形组织设计方法。该方法所设计的组织具有严格的自相似性,是一种特殊的IFS分形组织,突破了L系统的局限性,能够针对任意形式的基础组织设计出对应的分形组织。雷韩等^[11]与熊丽丽等^[12]采用该IFS法,分别探索了麦粒分形组织与回纹分形组织的设计方

收稿日期:2017-12-18 网络出版日期:2018-02-27

基金项目:国家自然科学基金项目(61702458);浙江省自然科学基金项目(LY17F020031);浙江省服装个性化定制协同创新中心项目(浙教高科[2016]63号);浙江理工大学科研启动基金项目(15032166-Y,13032157-Y)

作者简介:熊宇龙(1992-),男,湖北宜昌人,硕士研究生,主要从事智能信息处理方面的研究。

通信作者:金耀,E-mail:fool1025@163.com

法。马铃琳等^[13]改进了该 IFS 法,运用迭代方法在分形组织的不同层次嵌入不同的基础组织,丰富了织物组织的变换形式。章平等^[14]则从 IFS 的定义出发,研究了仿射变换意义下的分形组织,将其中的仿射变换由恒等变换扩充为旋转变换,从而进一步扩展了分形组织的设计空间。上述方法均在分形理论的框架下进行变化,其局部组织的变换形式单一,因此变化空间因此受到限制而有待进一步增大。

本文在现有分形织物组织设计的研究基础上,对其进行进一步扩展,提出了具有一般性的分形织物组织设计方法。该方法基于所定义的组织矩阵的代数运算,将 IFS 法的仿射变换扩展为一般形式的变换,且增加对填充组织的变化,建立了扩展分形织物组织数学模型。它突破了传统分形织物组织的设计思路,不仅能设计出传统方法所能获得的织物组织,而且具有更大、更灵活的变化自由度,能够设计出传统方法所不能获得的新颖织物组织,从而为织物组织的数字化设计提供了一种新的思路。

1 扩展分形织物组织的数学模型

本文提出的扩展分形织物组织模型是对传统分形织物组织模型的一种推广,其基本思想是增加局部组织的变换形式,包括各种基础组织及填充组织等,为设计者提供更多变化的可能性。本文运用矩阵代数的工具建立扩展分形织物组织的数学模型,首先针对织物组织定义其代数运算。运用 Kronecker 积描述分形织物组织模型^[9-10]的思想,本文同样将织物组织看作布尔矩阵(组织矩阵),并对其定义三种基本的代数运算,由此建立分形织物组织的统一模型。设有组织矩阵 $(a_{ij})_{m \times n}$ 与 $(b_{ij})_{m \times n}$,其中 $a_{ij}, b_{ij} \in \{0, 1\}$,则有:

a) 逻辑加 \oplus : $(a_{ij})_{m \times n} \oplus (b_{ij})_{m \times n} = (\max(a_{ij}, b_{ij}))_{m \times n}$;

b) 异或: $\bar{A} = E - A$,其中 E 为全1矩阵;

c) Kronecker 积 \otimes : 设 $A = (a_{ij})_{m \times n}$, $B = (b_{ij})_{m \times n}$, 则有 $A \otimes B = \begin{pmatrix} a_{11}B & \cdots & a_{1n}B \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1}B & \cdots & a_{mn}B \end{pmatrix}$ 。

$\otimes \cdots A_n$ 表示 n 个组织矩阵 A_i 连乘,记为: $\prod_{i=1}^n A_i$ 。

设用于生成分形组织结构的基础组织的集合为 W_b ,其 $n \in \mathbf{N}$ 阶分形变换可看作一种算子 f^n ,则基础组织 W_b 在该算子作用下生成的分形组织集合为 W_f^n ,即 $f^n: W_b \mapsto W_f^n$ 。具体讲,具有严格自相似性的织物组织分形变换 f^n 可由 Kronecker 积进行递推

定义:

$$f^n = A \otimes f^{n-1} (n \in \mathbf{N} - \{0\}, A \in W_b), f^0 = A \quad (1)$$

由式(1)所定义的递推关系可知,织物组织 A 的 n 阶分形组织的结果即对 A 自身连续施加 n 次 Kronecker 积运算: $A \otimes A \otimes \cdots \otimes A$,本文称之为“Kronecker 幂”,记为 A^n 。

为避免分形组织因浮长过长而无法用于实际生产,通常分形组织需配合另一种组织(称作“填充组织”)对浮长过长区域进行填充,由此生成的组织称为“分形织物组织”。设填充组织集合为 W_c ,则分形织物组织的变换 F^n 定义了映射 $F^n: W_b \times W_c \mapsto W_F$,其中 W_F 为所生成的分形织物组织集合。如标准的分形织物组织模型^[9-12]为:

$$F^n(A, B) = A^n \oplus \bar{A}^{n-1} \otimes B \quad (2)$$

其中运算优先级 \otimes 高于 \oplus 。

根据生成分形织物组织的数学模型^[9-12]可知,分形织物组织由基础组织与填充组织的具体形式唯一确定。其设计过程可分为两大步骤:a) 根据基础组织生成分形组织;b) 运用填充组织生成分形织物组织。因此,分形织物组织可通过对基础组织和填充组织施加变换实现组织结构与形式的变化。

现有数学模型^[13-14]的基础组织变换受限于指定的恒等变换或旋转变换,且地填充组织是固定不变的,它们虽然在一定程度上增加了变化形式,但仍未能充分扩大设计空间。为此,本文提出一种扩展的分形织物组织模型。为了方便描述,本文亦将用于设计的组织分为两大类:基础组织 W_b 与填充组织 W_c 。它们的含义与其原始定义^[6,10]略有不同:基础组织用于生成分形组织的层次结构;填充组织用于对分形组织的组织点进行填充形成最终的织物组织,其中分形组织的经组织点和纬组织点分别填充以不同的组织,在本文中对应地称之为“面填充组织”与“地填充组织”。

由此,本文提出的扩展分形织物组织的数学模型描述如下:

$$F^n(A_1, \dots, A_n, B, C, r_{ij}^k, h, g) = f^{n-1}(A_1, \dots, r_{ij}^{n-1}(A_n)) \otimes g_{ij}(C) \oplus \overline{f^{n-1}(A_1, \dots, r_{ij}^{n-1}(A_n))} \otimes h_{ij}(B) \quad (3)$$

其中: $f^{n-1}(A_1, \dots, r_{ij}^{n-1}(A_n)) = A_1 \prod_{k=2}^n r_{ij}^{k-1}(A_k)$,对 A_1, \dots, A_n 先对同层组织施加 r_{ij}^{k-1} 变换再对所有组织进行分形变换, g_{ij} 与 h_{ij} 表示对分形组织的组织点 (i, j) 处填充的组织施加某种变换。这里所指的变换不限于仿射变换,可以是具有一般形式的各种变换。因此,本文称之为“扩展分形织物组织”模型。

由该模型的定义(式(3))可见,它是对传统分形

织物组织模型的扩展,而后者仅是前者的特例。具体讲,它们存在如下关系:

a) 当 $A_1 = \dots = A_n = C, r_{ij}^k = h = g = I$ 时(I 是恒等变换),该模型退化为式(2),即原始分形组织模型^[9-10]: $F^n(A, B) = C^n \oplus \overline{C^{n-1}} \otimes B$ 。

b) 当 $r_{ij}^k = h = I$ 时,该模型退化为各层基础组织互异的分形组织模型^[13],即: $A_1 \otimes A_2 \otimes \dots \otimes A_{n+1} \oplus \overline{A_1 \otimes A_2 \otimes \dots \otimes A_n} \otimes B$ 。

c) 当 $g = I, r_{ij}^k \in SO(2)$ ($SO(2)$ 为旋转变换群)时,该模型退化为同层仿射分形织物模型^[14],即: $A_1 \otimes \prod_{k=2}^n r_{ij}^k(A_k) \oplus \overline{A_1 \otimes \prod_{k=2}^n r_{ij}^k(A_k)} \otimes B$ 。

2 扩展分形织物组织的设计方法

异于传统的分形织物组织设计方法,本文所提出的分形织物组织模型(式3)增加了更多的可控自由度,其组织设计过程也略有区别,具体步骤为:

步骤一:选定基础组织集 W_b 、填充组织集 W_c 、分形变换的层数 n 以及最里层变换函数 g, h 与其它层组织变换函数 r^k ;

步骤二:从 W_b 中依次选取 n 个组织并分别对其施加变换 r^k ,然后再进行分形变换 f^{n-1} 生成分形组织,其中选取组织的方法可以是人为指定的,也可以是随机生成的(下同);

步骤三:从 W_c 中选取一个面填充组织,在变换 g 作用下,按坐标填入分形组织的经组织点;

步骤四:从 W_c 中选取一个地填充组织,对其进行 h 变换后按坐标填入分形组织的纬组织点。

在上述步骤中,关键是组织集的选取、分形层数确定以及变换函数的设计。

基础组织决定分形组织的整体结构。在选取基础组织集时,织物组织的组织循环数的大小和组织点分布形式可以自由选取,如可以是常见的规则组织和不规则组织。填充组织的作用是为防止浮点过长,对组织最终形成的肌理效果影响较大,理论上它也可以选取各类组织。但是考虑到局部组织的变换,为使得组织便于在固定大小的空间内进行“填充”,基础组织和填充组织的循环数需满足一定的约束:对于 W_b 中的组织,其循环数可互不相同;但对于 W_c 中的组织,其循环数均需相同。

分形层数 n 很大程度上决定了分形组织结构的复杂性。当 $n=0$ 时,即为原组织本身;当 $n>0$ 时,便出现层次嵌套的现象, n 越大层次越深,分形组织的结构也越复杂。分形层数一般根据实际设计意图

和需求确定,通常取作: $3 \geq n \geq 1$ 。

变换函数决定了肌理的复杂性与多样性。变换函数可以根据基础组织与填充组织的特点进行设计。例如可以将组织看作几何图形进行旋转变换,亦可以将组织看作矩阵进行转置变换等。此外,变换函数不仅可以对同层组织施加同一种变换,也可以对各个组织点分别进行独立变换,即可设计关于组织点坐标的任意函数,因此其设计空间非常大,也非常灵活。但需要注意的是变换 r^k, g 和 h 均不能改变原组织的循环数。

3 实验

本文在 Visual C++ 2017 开发环境下实现了分形织物组织的生成算法,其中采用 Eigen 库实现组织矩阵的存储与运算,并运用 MFC 的文档与视图框架实现组织意匠图的可视化。

本文提出的方法能够生成传统分形组织模型所能设计的任何组织。图1是由本文算法生成的三个分形织物组织,置于其上方的组织为生成该组织所选用的基础组织和填充组织。其中对于组织1,选取 $n=2, W_b = \{w_1\}, W_c = \{w_1, w_2\}$, w_1, w_2 分别对应面填充组织和地填充组织,且所有变换都取作恒等变换;对于组织2选取 $n=2, W_b = \{w_1, w_2\}, W_c = \{w_3, w_4\}$, w_3, w_4 分别对应面填充组织和地填充组织,且所有变换也都取作恒等变换;对于组织3选取 $n=2, W_b = \{w_1, w_2\}, W_c = \{w_3, w_4\}$, w_3, w_4 分别对应面填充组织和地填充组织, r^k 与 g 取作旋转变换, r_{ij}^k 为恒等变换。由生成分形织物组织的参数可知,该三个组织分别可用文献[10, 13-14]方法设计得到,而运用本文提出的模型仅需设置一些特殊参数便可设计完成。因此,本文提出的方法所生成的组织能够涵盖该三种方法所生成的组织,其设计空间更大。

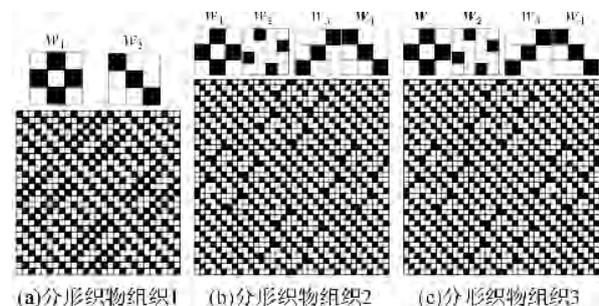


图1 本文算法生成的分形织物组织

注:其中组织(a)上方的两个小组织分别生成下方的基础组织与地填充组织;(b)、(c)上方四个组织中前两个是基础组织,第三个是面填充组织,第四个是地填充组织。

与传统的 IFS 模型及其变种^[10,13-14]比较,本文提出的扩展分形织物组织模型具有更大的优势,它所能设计的组织空间更大,既能够设计出传统方法所能设计的组织,也能设计出传统方法不能设计的组织。下面给出两个例子进行说明。

本文方法对同层组织的变换不仅扩展了仿射函数的范畴,可以选择为任意函数,而且引入了组织点的坐标作为变量,进一步增加了可变的自由度和灵活性。文献[14]需人工指定同层中每一个组织点的仿射变换,若组织点数量较大,将大大增加设计的工作量,而本文方法可以实现自动设计。例如,可以将式(5)中的 r_{ij}^k 设计成旋转变换 $r_{ij}^k = rot_{p_{ij}}(\omega)$,表示对组织 ω 进行逆时针旋转 $\frac{\pi}{2} p_{ij}$,其中 p_{ij} 可以设计成关于组织点所在组织坐标系中的坐标 (i, j) 的函数, $p_{ij} = l(i, j) \bmod 4$ ($l(i, j)$ 可以是任意整数函数)。同理,对变换 g 和 h 的变化形式亦然。本文选取 $n=2$,

$W_b = \{w_1, w_2\}, W_c = \{w_3, w_4\}, w_3, w_4$ 分别对应面填充组织和地填充组织, r_{ij}^k 和 g_{ij} 设计成上述旋转变换,并将函数 $l(i, j)$ 分别取作 $l(i, j) = i + j$ 与 $l(i, j) = i \times j$,其所生成的分形组织见于图 2(b)–(c),其中上图是未加地填充组织的分形组织图,下图是填充组织后的分形织物组织图。可见,函数 l 选取不同的形式,所生成的组织将呈现不同的结构,而 l 的选取方式可以是任意的,因此由此带来的组织的变化也是无穷无尽的。对于变换 r_{ij}^k 和 g_{ij} ,本文方法能够支持其它变换形式,如转置变换。由于组织矩阵有 2 条对角线,因此转置变换根据不同的对角线可定义不同的转置变换(2 种)。进而可导出 3 种变换算子 T^k ($k=0, 1, 2$) 分别对应恒等变换与该 2 种转置变换,其中 $k = l(i, j) \bmod 3$ 。图 2(d)–(e) 分别由 $l(i, j) = i + j$ 与 $l(i, j) = i \times j$ 所生成的分形织物组织图。这种组织图是传统的分形织物组织模型无法设计得到的。

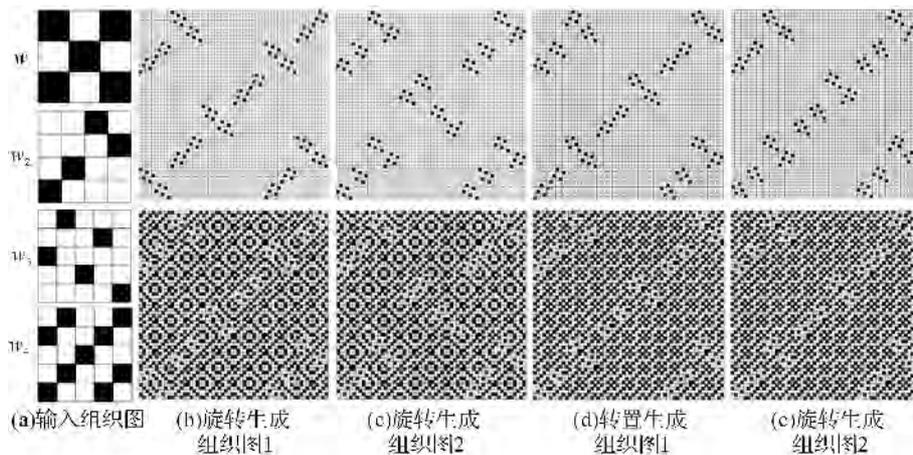


图 2 不同变换生成的分形组织图

本文方法增加了对地填充组织的变化。传统方法在设计分形织物组织时,所用的“填充组织”,即对应本文的地填充组织均是单一不变的,而本文方法可对地填充组织进行选择性地变化。该变化形式取决于用户所给的变换 h_{ij} (见式(5))。除了采用常用的旋转变换外,亦可以采用其它形式的变换,例如上述的转置变换。图 3 给出了由(a)某分形组织配合由三个函数 $l(i, j) = 0, l(i, j) = i + j$

和 $l(i, j) = 2i + j$ 生成的地填充组织所形成的分形织物组织,其它参数为: $n=2, W_b = \{w_1, w_2\}, W_c = \{w_3, w_4\}, r_{ij}^k$ 为恒等变换, g_{ij} 为关于组织点坐标的旋转变换, h_{ij} 为上述转置变换。由图 3 可见,比起恒等变换下的地填充组织^[10,13-14],使用变化填充组织能够获得更多风格各异、变化多样的组织,使得组织的设计可供选择的自由度增大,设计更为灵活。

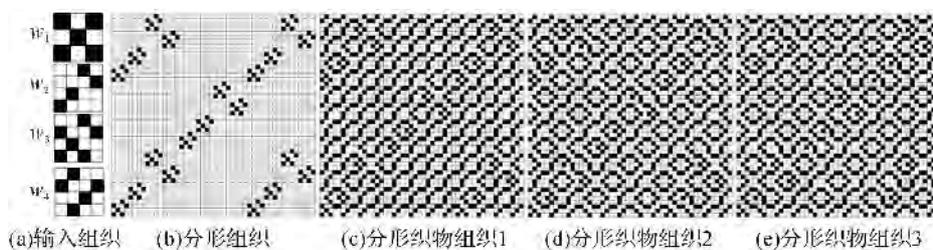


图 3 不同变换算子作用下所形成的分形织物组织

本文算法的时间复杂度是 $O(m^{2(n+1)})$, 其中 m 是输入基础组织和填充组织的平均组织循环数。该算法尽管采用了 Kronecker 积定义分形织物组织, 但实际计算时并不直接根据 Kronecker 积的运算法则进行, 而是利用组织矩阵的特点, 仅在组织矩阵元素为 1 的位置填充组织, 从而避免了大量的乘法计算, 节省了计算时间。大量实验表明, 对于生成一般的分形织物组织(基础组织与填充组织的循环数小于 10, 层数小于 3), 本文算法均能达到实时响应的速度, 能够满足交互设计的需求。

4 结 论

本文提出了基于扩展分形模型的织物组织设计方法。该方法基于代数运算, 并引入针对组织的各种变换算子, 建立了具有一般性的分形织物组织模型, 并提出了基于该模型的分形组织设计方法。计算机仿真实验表明, 运用该方法进行组织设计是可行的。它提高了组织设计的自由度与灵活性, 能够设计出比传统方法更为复杂多变的组织; 从而更进一步拓展了组织设计的空间, 为分形织物组织设计提供了新的思路。在今后的工作中, 将引入更多的变换算子并研究变换算子对最终形成的组织外观的影响规律。

参考文献:

- [1] 蔡陆霞. 织物结构与设计[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2008:32-40.
- [2] 赵良臣, 闻涛. 旋转组织设计的数学原理[J]. 纺织学报, 2003;24(6):33-4.
- [3] 施国生, 张瑜秋, 熊超. 图像变换在多臂织物组织设计上的应用[J]. 纺织学报, 2006, 27(7):23-26.
- [4] 周起, 吴文正. 基于数码技术的机织物组织设计原理和方法[J]. 纺织学报, 2007, 28(4):48-51.
- [5] 金耀, 张聿. 织物组织的群表达方法[J]. 纺织学报, 2010, 31(6):48-51.
- [6] 张聿, 金耀, 孙家武, 等. 基于 L 系统的织物分形组织设计方法[J]. 纺织学报, 2007, 28(5):51-54.
- [7] 贾静静, 张聿. 基于 L 系统的缎纹分形组织及其织纹效果设计[J]. 丝绸, 2011;48(5):32-4.
- [8] 岑科军, 贾静静, 孙家武, 等. 基于 L 系统的 3×3 平纹分形组织设计应用方法[J]. 纺织学报, 2011, 32(11):49-52.
- [9] ZHANG Y, Han L. Design method of plain fractal weave based on IFS & Kronecker product[C]//2011 4th IEEE International Conference on Computer Science and Information Technology (IEEE ICCSIT 2011). IEEE, 2011:401-404.
- [10] 张聿, 金耀, 岑科军. 基于 IFS 的非规则分形组织设计方法[J]. 纺织学报, 2012, 33(12):30-34.
- [11] 雷韩, 张聿. 基于 IFS 确定性迭代算法的麦粒分形组织设计法[J]. 丝绸, 2012;49(8):26-9.
- [12] 熊丽丽, 张聿. 基于斜纹基本组织的回纹分形组织设计方法[J]. 丝绸, 2015, 52(1):31-34.
- [13] 马铃琳, 张聿. 各层基础组织互异的分形组织设计方法[J]. 丝绸, 2013;50(9):45-9.
- [14] 章平, 张聿. 同层仿射分形织物的设计方法[J]. 丝绸, 2014;51(12):35-8.

Fabric-weave design method based on extended fractal model

XIONG Yulong^a, ZHANG Huaxiong^a, LU Jialiang^b, LIN Xiangyu^a, JIN Yao^a

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

Abstract: The design of fabric weave based on fractal is a new type of digital method. Existing work presented much related work which increasingly expands the design space, but is still restricted. To this end, the paper extended these methods, and proposed a more general design model of fractal fabric weaves. Following the idea of fractal theory, the model defines three kinds of algebra operators for weave matrices, introduces various local transformations and builds a unified formula to generate fractal fabric weaves. The model provides more general and more dimensional variations, such as varying forms of weaves in different layers as well as the foreground-filling weaves and background-filling weavings. It is capable of designing traditional fractal fabric weaves and extending the space to designing more special weaves. The computer simulation experiment is conducted based on the platform of VC++. And it demonstrates that the fabric weaves designed with our proposed method are flexible in design and rich in change with diversity forms.

Key words: extended fractal-fabric-weave model; fabric weave; fractal weave; Kronecker product

(责任编辑: 康 锋)

基于高分辨率熔解曲线分析技术鉴别 杭白菊和黄山贡菊的初步研究

陈绍宁,顾小川,姜鹏辉,李晴妍

(浙江理工大学生命科学院,杭州 310018)

摘要:杭白菊和贡菊同为药茶两用的药材,种植较多,种质相近。然而两者保健功效、药用成分各有不同,饮用或入药时需加以区分,传统鉴别方法主观性强,往往难以精确区分。文章提出一种中药材分子鉴定方法,采用高分辨率熔解曲线(High resolution melting, HRM),并结合 DNA 条形码 ITS2 序列对杭白菊和黄山贡菊进行快速鉴别。以杭白菊及黄山贡菊干燥药材为样品,ITS2 序列作为 DNA 条形码,获得 ITS2 序列的高分辨率熔解曲线;建立检测鉴定杭白菊与黄山贡菊的 HRM-荧光定量 PCR 方法和杭白菊和黄山贡菊高分辨率熔解曲线模型;在 HRM-PCR 条件下,建立杭白菊和黄山贡菊的标准化高分辨率熔解曲线图、高分辨率熔解曲线衍生差异图,并应用该方法检测市售杭白菊和黄山贡菊共 10 份样品。结果表明:利用高分辨率熔解曲线技术能够有效地区分开杭白菊和黄山贡菊,为进一步应用高分辨率熔解曲线分析技术鉴定中药材提供理论基础和技术依据。

关键词: 高分辨率熔解曲线;杭白菊;贡菊;DNA 条形码;ITS2 序列

中图分类号: R927.11

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0346-06

0 引言

高分辨率熔解曲线(High resolution melting, HRM)是一种分辨率高、简单高效的 DNA 检测技术,分辨精度可以区分单个碱基差异;HRM 技术原理基于 DNA 序列因片段长度、GC 含量、GC 分布的不同,在 PCR 过程中加热变性时会产生特有的熔解曲线形状与位置^[1]。HRM 利用饱和染料结合实时荧光定量 PCR,对 PCR 反应产物进行分析,实时监测核苷酸双链熔解过程荧光信号的积累,获得高分辨率熔解曲线,监测双链熔解随温度变化产生的曲线,可直观地反映 PCR 产物的差异,进行 PCR 熔解曲线分析^[1]。HRM 作为一种新型的分子诊断技术,具有高通量、低成本、简单直观等优点,在中药真伪鉴定中应用广泛^[2-5]。陈康等^[6]利用熔解曲线分析技术扩增鹿茸药材的 DNA 条形码 CO I 序列,通过比较熔解曲线峰形和 T_m 位置来鉴别马鹿、梅花鹿及其混伪品,建立正品鹿茸药材熔解曲线模型。

胡峻等^[7]对木通类药材进行了基于 DNA 条形码序列的高分辨率熔解曲线分析,建立了通过比较熔解曲线和 T_m 位置鉴别不同来源木通类药材的检测方法。高分辨率熔解曲线分析技术通过监控荧光定量 PCR 过程产生的熔解曲线变化进行分析,是物质分类和鉴定的新技术,在中药分子鉴定中具有广泛应用前景^[8]。

菊花(*Dendranthema morifolium* (Ramat.) Tzvel.)作为药食同源的一种药材,既可入药,也可做茶^[9]。中药菊花是取用菊科植物头状花序经干燥加工而成,菊花品类众多,2015 版《中华人民共和国药典》收录亳菊、滁菊、贡菊、杭菊和怀菊^[10]。其中杭菊和贡菊是药茶两用、茶用为主的品类,种植生产较多,且两者种质相近^[11]。杭菊又分为杭白菊和杭黄菊。杭白菊原产自浙江桐乡,为著名的“浙八味”之一,贡菊主产于安徽歙县,并覆盖黄山市。两者虽同为药茶两用菊花,但在保健功效、药用成分及药理方面各有不同,饮用或入药时需加以区分^[12]。

收稿日期:2017-11-1 网络出版日期:2018-02-27

基金项目:浙江省分析测试科技计划项目(2015C37042)

作者简介:陈绍宁(1977-),女,黑龙江肇源人,博士,主要从事植物分子生物学方面的研究。

传统鉴别菊花的方法主要包括性状鉴定、显微鉴定、理化鉴定等,但是传统方法主观性强,往往难以精确区分^[13-16]。DNA条形码技术利用可作为物种鉴定的序列标签进行生物物种分类和鉴定,广泛应用于各类物种鉴定,同时也被应用到中药材鉴定研究中^[17]。DNA条形码技术鉴定中药材不依赖于药材外观形态,该方法用于鉴定中药材与其常见混伪品,具有客观、稳定、重复性强的特点,弥补传统鉴定方法的不足^[5]。用于中药材鉴定的DNA条形码序列主要包括ITS2、psbA-trnH、matK和rbcL等。其中,ITS2是真核生物rDNA上的一段高度重复的串联结构单位,在种属水平的变异较为明显,具有更多的突变位点以便于区分鉴别不同的种属^[18]。

本文选用ITS2序列作为DNA条形码标记,采用高分辨率熔解曲线分析技术,对杭白菊及黄山贡菊进行基于ITS2的熔解曲线分析,建立利用高分辨率熔解曲线分析技术鉴别杭白菊和黄山贡菊的方法。

1 材料与方 法

1.1 药材材料

菊花对照样品,购自中国食品药品检定研究院,杭白菊和黄山贡菊市售药材样本共计10个,具体见表1。

表1 药用菊花样品及来源

| 序号 | 品种 | 拉丁名 | 产地 |
|----|------|----------------------------------|------|
| 1 | 杭白菊 | <i>D. morifolium</i> "Hangbaiju" | 浙江桐乡 |
| 2 | 杭白菊 | <i>D. morifolium</i> "Hangbaiju" | 浙江桐乡 |
| 3 | 杭白菊 | <i>D. morifolium</i> "Hangbaiju" | 浙江桐乡 |
| 4 | 杭白菊 | <i>D. morifolium</i> "Hangbaiju" | 浙江嘉兴 |
| 5 | 杭白菊 | <i>D. morifolium</i> "Hangbaiju" | 浙江嘉兴 |
| 6 | 黄山贡菊 | <i>D. morifolium</i> "Gongju" | 安徽歙县 |
| 7 | 黄山贡菊 | <i>D. morifolium</i> "Gongju" | 安徽歙县 |
| 8 | 黄山贡菊 | <i>D. morifolium</i> "Gongju" | 安徽亳州 |
| 9 | 黄山贡菊 | <i>D. morifolium</i> "Gongju" | 安徽亳州 |
| 10 | 黄山贡菊 | <i>D. morifolium</i> "Gongju" | 安徽亳州 |

1.2 DNA提取

取杭白菊和贡菊样品各200 mg,液氮研磨成粉状,参照(磁珠法)深加工产品基因组DNA抽提试剂盒(生工生物工程公司)的方法提取药材样品的总基因组DNA,取5.0 μ L DNA经1%琼脂糖凝胶电泳对样本进行质量检测,并经微量紫外可见分光光度计测定DNA的纯度和浓度。将所提取DNA样品调整至10.0 ng/ μ L作为模板用于熔解曲线分析。

1.3 PCR扩增与高分辨率熔解曲线分析

ITS2序列的PCR扩增和高分辨率熔解曲线分析在Light Cycler 480 II仪器(Roche,德国)进行。序列引物使用ITS2通用引物(ITS3-F: ATGCGAT ACTTGGTGTGAAT; ITS2-R: GACGCTTCTCC AGACTACAAT),由英潍捷公司合成。反应体系为:2 \times Green-2-Go Master mix 5.0 μ L(BBI公司)、引物(10 μ mol/L)各0.4 μ L、模板DNA 1.0 μ L、RNase free H₂O补充总体积到10.0 μ L。PCR及熔解曲线程序为:95 $^{\circ}$ C预变性5 min;95 $^{\circ}$ C变性30s,60 $^{\circ}$ C退火30 s,72 $^{\circ}$ C延伸45 s,共40个循环。扩增结束后进行熔解曲线分析,反应条件为95 $^{\circ}$ C 1 min,40 $^{\circ}$ C 1 min,熔解曲线数据收集从65 $^{\circ}$ C到95 $^{\circ}$ C,温度上升速率为1 $^{\circ}$ C/s。

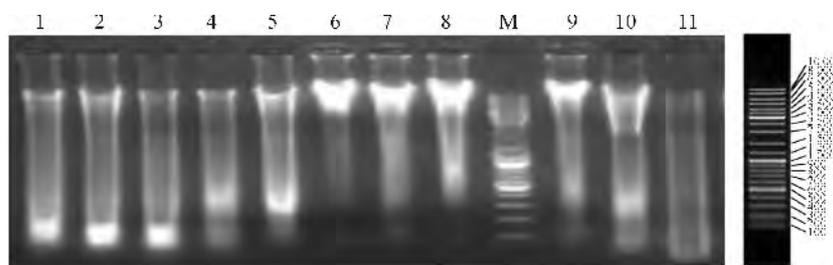
1.4 检测结果对比分析

分别取杭白菊与黄山贡菊样品的PCR扩增产物进行测序,并结合样品序列与高分辨率熔解曲线检测结果对比分析,验证高分辨率熔解曲线分析技术的检测结果。

2 结果与分析

2.1 提取的DNA质量分析

紫外分光光度计法测得所提取样品DNA质量浓度为50.22~112.42 ng/ μ L,A260/A280均在1.8左右。凝胶电泳检测结果(图1所示)显示所提取DNA稍有降解,基因组DNA条带清晰。说明样品DNA质量良好,可用于后续的PCR及HRM分析。



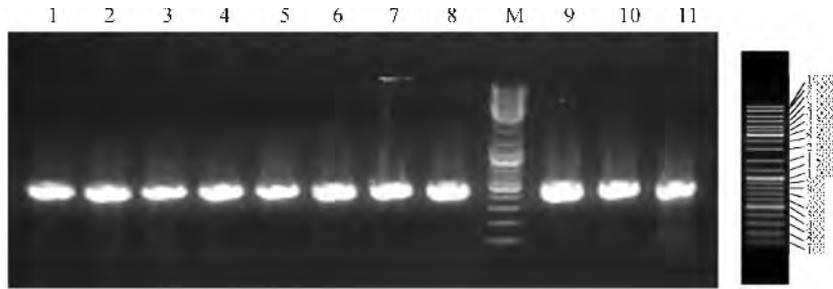
M:DNA Ladder;1-5:杭白菊样品;6-10:黄山贡菊;11:菊花对照品

图1 杭白菊及黄山贡菊DNA琼脂糖凝胶电泳检测图

2.2 PCR 扩增与熔解曲线分析

以浓度为 10 ng/μL 的杭白菊及贡菊 DNA 为模板,PCR 扩增 ITS2 序列。电泳检测结果如图 2。

杭白菊及黄山贡菊的 PCR 产物长度在 400~500 bp 之间,符合预期。

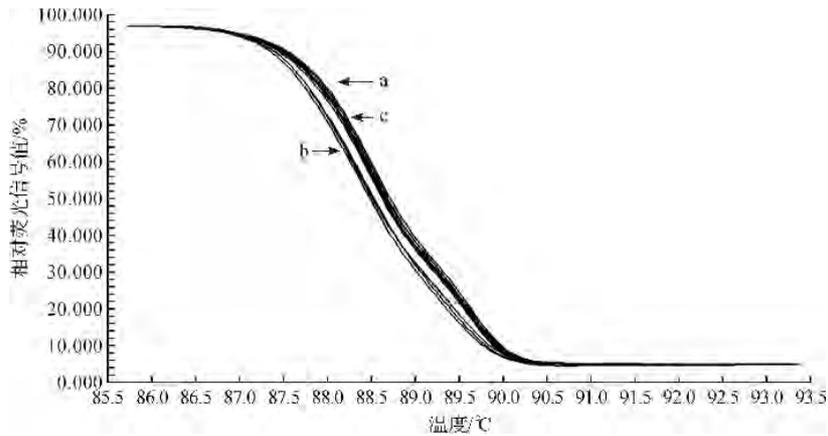


M:DNA Ladder;1—5:杭白菊样品;6—10:黄山贡菊样品;11:菊花对照品

图2 杭白菊及黄山贡菊 PCR 产物琼脂糖凝胶电泳检测图

PCR 产物进行 HRM 分析,以 T_m 值为横坐标,以荧光信号值为纵坐标,获得标准化的熔解曲线,结果如图 3,可见杭白菊和黄山贡菊的熔解曲线都表现出不同的形状特点。10 份样品的标准化熔

解曲线聚类分成两束,其中菊花对照样品与 5 条杭白菊的熔解曲线聚为一束,5 条黄山贡菊的熔解曲线聚为一束。从标准化的熔解曲线图中可以明确区分杭白菊与黄山贡菊。

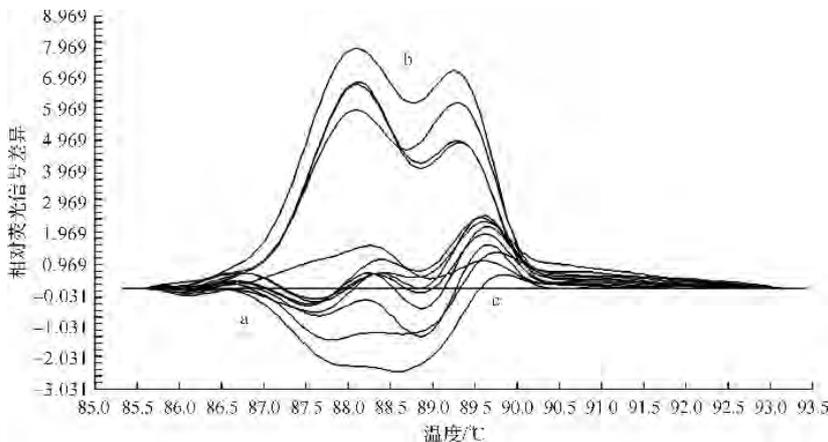


a:杭白菊;b:黄山贡菊;c:菊花对照品

图3 标准化的随温度变化的高分辨率熔解曲线

以菊花对照品为参照做基线,与其他样品产生相对荧光值的差值为纵坐标生成衍生熔解曲线差异图(图 4 所示)。5 条杭白菊差异曲线成束聚与基线

附近,5 条黄山贡菊差异曲线线形一致且成束分布与基线上方。熔解曲线差异图将杭白菊与黄山贡菊熔解曲线差异放大,更有利于区分与鉴定。



a:杭白菊;b:黄山贡菊;c:菊花对照品

图4 杭白菊及黄山贡菊鉴定的高分辨率熔解曲线差异图

2.3 扩增产物的序列分析

分别对 5 份杭白菊和 5 份黄山贡菊样品的 PCR 扩增产物进行测序分析,结果如图 5。测序结果序列分析结果显示:杭白菊第 230 位点碱基为

T,而黄山贡菊 230 位点处为 C,杭白菊与黄山贡菊 ITS2 序列仅在 230 位点出现差异。杭白菊与购自中国食品药品鉴定研究院的菊花 ITS2 序列一致。

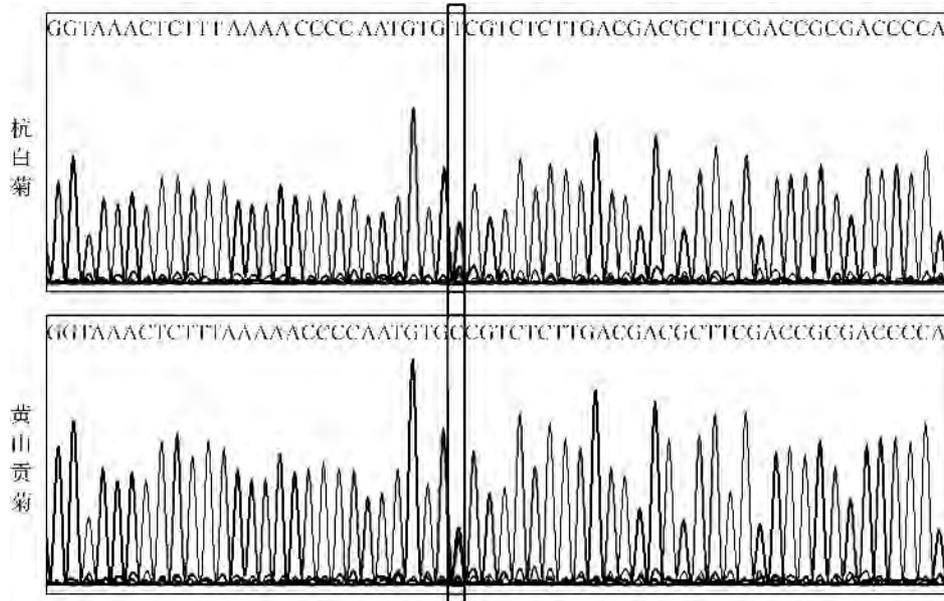


图 5 杭白菊及黄山贡菊 ITS2 序列差异位点示意图

3 讨论

菊花入药历史悠久,在道地产区栽培时间久远。因无性繁殖及频繁引种,导致菊花的组织形态、外部形态及理化成分产生差异,演化成“杭菊”、“贡菊”、“亳菊”、“滁菊”、“济菊”、“祁菊”、“怀菊”、“川菊”等不同栽培类型^[15]。对不同种源菊花的外部形态及分子标记鉴定结果显示,杭白菊与贡菊亲缘关系最近,但两者理化成分存在显著差异,菊花的理化成分主要包括黄酮类、酚酸类和挥发油类等活性物质^[14-16, 19-20]。葛永斌等^[12]利用比色法、HPLC 和 GC-MS 方法分析不同产地菊花的几类成分,发现杭白菊与贡菊挥发油、黄酮成分总量种类差异较大,贡菊所含黄酮和挥发油含量均高于杭白菊。杭白菊和黄山贡菊的 Zn、Mn、Fe、Cu、Mg 和 Pb 等微量元素进行测定分析表明,杭白菊 Fe 含量高于黄山贡菊,而黄山贡菊 Mn、Ca 含量显著高于杭白菊^[21]。因此二者药效及保健效果存在一定差异,入药或饮用时需加以区分。

传统鉴别菊花的方法主要采用性状鉴定、显微鉴定及理化鉴定等方法。徐娟华等^[16]根据头状花序的总苞片、舌状花、管状花、花托等特征对杭白菊和贡菊等 5 种菊花进行解剖学分析,确定杭白菊和贡菊的原植物基原为 *D. morifolium* (Ramat.)

Tzvel。同样,周建理等^[15]对杭白菊、贡菊、亳菊等 5 个品种的菊花进行系统的形态学比较,鉴别商品菊花的性状,发现杭白菊与贡菊在总苞片数目形状上差异明显。王勤等^[22]选取杭菊、贡菊以及怀菊,严格按照相关标准进行叶长度、宽度,头状花序直径的测量,并利用统计软件进行分析,结果显示,不同的菊花在叶形、叶片大小、头状花序大小上存在极显著差异。菊花受气候、土壤环境、生长发育阶段等因素的影响,形态外观及理化特征差异较大,仅仅依靠主观性强的传统鉴别中药材的方法难以精准区分。

分子标记技术用于鉴别中药具有灵敏度高、特异性强、稳定可靠等优点。徐文斌等^[20]利用分子标记技术对 22 个类型的药用菊花进行遗传多样性的 RAPD 初步分析,结果表明利用 RAPD 技术可以将杭白菊、贡菊、亳菊和怀菊区分。吕琳等^[14]分析不同种源药用菊花的 ISSR 分子标记,聚类分析结果表明,杭白菊和贡菊亲缘关系较近,怀菊、祁菊及小亳菊则聚为一支。利用遗传多样性关系分析可以将不同菊花聚类区分,但对菊花进行精准鉴别和鉴定尚有待于进一步研究。

ITS2 作为一种 DNA 条形码,两端较为保守,遗传稳定性高,中间差异稳定,即使在菊科这样庞大的科系中,鉴定效果也可以达到 76%,高于其他条形码序列^[23]。ITS2 可以通过植物 ITS2 序列通用

引物进行扩增,其长度一般在 200~400 bp 之间,适合测序以及扩增^[24-25]。

本文选取 ITS2 片段作为鉴别片段,在 DNA 模板 10 ng/ μ L、引物浓度 0.4 μ mol/L 和退火温度为 60 °C 条件下,杭白菊和黄山贡菊 DNA 分别获得稳定、一致的熔解曲线,能清晰区分杭白菊和黄山贡菊。以菊花对照样品为基线,将其他样品荧光信号值与其进行差减后求导,获得熔解曲线差异图,将样品间熔解曲线差异放大,能够更准确地区分杭白菊和黄山贡菊。本文将高分辨率熔解曲线分析技术与 ITS2 序列分析结合,对种质极为相近的杭白菊和黄山贡菊进行鉴别,初步建立区分和鉴别两种菊花的分子技术,该方法可用于鉴别不同品种的菊花,但对同一品种与引种至其他产地形成的栽培种的鉴定效果本文并未涉及。本文结果可为探索高分辨率熔解曲线分析技术结合 DNA 条形码技术在中药材鉴定方面提供理论依据和技术参考。

4 结 论

利用高分辨率熔解曲线技术检测分析杭白菊和黄山贡菊的荧光定量 PCR 曲线分型。标准化随 T_m 值变化的熔解曲线图可以区分杭白菊和黄山贡菊。以菊花对照样品为标准参照做基线,获得派生的熔解曲线差异图将二者差异放大,能够更加精准地区分杭白菊和黄山贡菊。测序结果显示:杭白菊与黄山贡菊 ITS2 序列存在差异,与高分辨率熔解曲线分析结果一致。

参考文献:

- [1] Wittwer C T. High resolution DNA melting analysis: advancements and limitations [J]. *Human Mutation*, 2009,30(6):857-859.
- [2] Song M, Li J, Xiong C, et al. Applying high-resolution melting (HRM) technology to identify five commonly used *Artemisia* species[J]. *Science Report*, 2016,4(6):34133.
- [3] Li J, Zhao GH, Lin R, et al. Rapid detection and identification of four major *Schistosoma* species by high-resolution melt (HRM) analysis [J]. *Parasitology Research*, 2015,114(11):4225-4232.
- [4] Sun W, Yan S, Li J, et al. Study of commercially available *Lobelia chinensis* products using bar-HRM technology[J/OL]. *Frontiers in Plant Science*, 2017,8. <http://doi: 10.3389/fpls.2017.00351>.
- [5] Shi M, Li X, Feng J. High-resolution melting analysis assay for identification of *Fonsecaea* species[J]. *Journal of Clinical Laboratory analysis*, 2017, <http://doi: 10.1002/jcla.22257>.
- [6] 陈康,蒋超,袁媛,等. 基于熔解曲线分析技术的鹿茸药材分子鉴别[J]. *中国中药杂志*, 2015,40(4):619-623.
- [7] 胡峻,詹志来,袁媛,等. 基于熔解曲线分析技术的木通类药材的分子鉴别[J]. *中国中药杂志*, 2015,40(2):2304-2308.
- [8] 陈康,蒋超,袁媛,等. 高分辨率熔解曲线技术及其在中药 DNA 分子鉴定中的应用[J]. *药学学报*, 2015,50(12):1581-1588.
- [9] 田晓华. 不同菊花的药理作用分析[J]. *中国现代药物应用*, 2015,9(4):212-213.
- [10] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典:一部[M]. 北京:中国医药科技出版社,2015:310-311.
- [11] 李建民,李华擎,胡世霞. 菊花商品种类现状考察[J]. *中国当代医药*, 2016,23(6):93-96.
- [12] 葛永斌,燕傲蕾,徐娟,等. 不同产地的 4 种药用菊花成分差异与其影响因素[J]. *黄山学院学报*, 2015,17(3):65-67.
- [13] 李冬玲,朱洪武,任全进,等. 不同来源药用菊花营养器官形态研究[J]. *中药材*, 2010,33(12):1845-1849.
- [14] 吕琳,秦民坚,贺丹霞,等. 不同种源药用菊花、野菊和菊花脑的 ISSR 分子标记及遗传关系分析[J]. *植物资源与环境学报*, 2008,17(1):7-12.
- [15] 周建理,袁如柏,刘翔. 各种商品菊花的性状鉴别[J]. *中国中药杂志*, 2002,27(1):20-22.
- [16] 徐娟华,田中俊弘. 杭白菊的横切面组织形态及与其它 4 种菊花的比较研究[J]. *中药材*, 2002,25(2):89-94.
- [17] 陈士林,孙永珍,徐江,等. 本草基因组计划研究策略[J]. *药学学报*, 2010,45(7):807-812.
- [18] Chen S L, Yao H, Han J P, et al. Validation of the ITS2 region as a novel DNA barcode for identifying medicinal plant species[J]. *Plos One*, 2014,5(1):8613.
- [19] 王亮,汪涛,郭巧生,等. 昆仑雪菊与杭菊、贡菊主要活性成分比较[J]. *中国中药杂志*, 2013,38(20):3442-3445.
- [20] 徐文斌,郭巧生,王长林. 药用菊花遗传多样性的 RAPD 分析[J]. *中国中药杂志*, 2006,31(1):18-21.
- [21] 卓莉,李霞,邱贵江. 杭白菊与黄山贡菊中微量元素的测定[J]. *内江师范学院学报*, 2008,23(4):104-105.
- [22] 王勤. 药用菊花不同栽培类型植物学形态比较[J]. *现代园艺*, 2015,20(10):6.
- [23] Gao T, Yao H, Song J Y, et al. Evaluating the feasibility of using candidate DNA barcodes in discriminating species of the large Asteraceae family [J]. *BMC Evolutionary Biology*, 2010,10(1):324-331.

- [24] Li D Z, Liu J Q, Chen S L, et al. Plant DNA barcoding in China [J]. *Journal of Systematics and Evolution*, 2011, 60(49): 165-168.
- [25] Li M, Cao H, Shaw P C, et al. Identification of herbal medicinal materials using DNA barcodes [J]. *Journal of Systematics and Evolution*, 2011, 49(3): 271-283.

Preliminary study of identification of medicinal material *Dendranthema morifolium* “Hangbaiju” and *Dendranthema morifolium* “Gongju” based on the HRM technology

CHEN Shaoning, GU Xiaochuan, JIANG Penghui, LI Qingyan

(College of Life Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Medicinal materials *Dendranthema morifolium* “Hangbaiju” (*D. morifolium*, “Hangbaiju”) and *Dendranthema morifolium* “Gongju” (*D. morifolium*, “Gongju”) were identified using high resolution melting (HRM) technology and ITS2 sequences were used as authentication sequences. This research provides a new molecular technology for identification of medicinal materials. HRM were carried out using dried materials of *D. morifolium* “Hangbaiju” and *D. morifolium* “Gongju” and ITS2 sequences as DNA barcode. Methods for identification of *D. morifolium* “Hangbaiju” and *D. morifolium* “Gongju” using HRM were established. The normalized melting peak curves and different plot were characterized. Total 10 commercial *D. morifolium* samples were detected and identified by this method. As a result, *D. morifolium* “Hangbaiju” and *D. morifolium* “Gongju” can be easily distinguished by this method.

Key words: high resolution melting curves; *Dendranthema morifolium* “Hangbaiju”; *Dendranthema morifolium* “Gongju”; DNA barcode; ITS2 sequences

(责任编辑:唐志荣)

维生素 C 对内皮细胞和平滑肌细胞增殖的影响

郝亚,白雪,阮世超,庄青叶,陈岑

(浙江理工大学生命科学学院,杭州 310018)

摘要: 药物洗脱支架(Drug-eluting stent, DES)释放抗增殖的药物来抑制平滑肌细胞(Smooth muscle cells, SMCs)增殖,阻止内膜增生。但这些药物不可避免地会延迟内皮化,因此有必要寻找合适的药物选择性的抑制 SMC 增殖,同时促进内皮细胞(Endothelial cells, ECs)增殖。维生素 C(L-ascorbic acid, L-AA)是一种用于口服或是直接加入细胞培养的药物,因此实验中在培养过夜的 EC 和 SMC 细胞中加入浓度为 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA、浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的雷帕霉素(Sirolimus, SIR)、高糖培养基(Dulbecco's modified eagle medium, DMEM)、杜氏磷酸缓冲液(Dulbecco's phosphate buffered saline, DPBS)和乙醇各 100 μL ,培养 7 d 观察,结果表明:SIR 能够抑制 EC 增殖,而 L-AA 能够显著促进 EC 的增殖,同时也能够抑制 SMC 的生长;在培养过夜的 EC 和 SMC 细胞中加入 100 μL 不同浓度的 L-AA(1、100、300、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$),培养 7 d 后,1、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 有利于 EC 增殖,而 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 会抑制 EC 增殖,并且 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 可以显著抑制 SMC 增殖。由此表明维生素 C 可以成为潜在的用于药物洗脱支架的药物。

关键词: 药物洗脱支架;内皮细胞;平滑肌细胞;维生素 C;雷帕霉素

中图分类号: Q28

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0352-05

0 引言

每年有数百万患者植入心血管支架,但心血管支架的主要问题之一是人工材料与血液接触有形成血栓或血块的趋势,血栓阻碍血液流向心脏或其他重要器官,可能具有致命的后果,因此,心血管支架的内皮化对预防血栓的形成至关重要^[1-2]。正常和健康的内皮细胞(Endothelial cells, ECs)通过释放前列环素和一氧化氮来防止血栓形成,前列环素和一氧化氮可以阻止血栓形成的关键步骤是抑制血小板粘附、聚集和活化,并且内皮细胞表面含有血栓调节蛋白,该蛋白在为这些细胞提供抗凝血过程中起着至关重要的作用^[3-4]。尽管过去已经研发多种材料来改善血管支架的血液相容性,但是内皮化仍然被认为是长期避免血栓形成的最佳方法。

目前可用的药物洗脱支架(Drug-eluting stent, DES)通过释放抗增殖药物如雷帕霉素(Sirolimus,

SIR)和紫杉醇(Paclitaxel, PAT)来治疗内膜增生^[5]。内膜增生是在植入支架期间发生动脉损伤的伤口愈合反应,内膜增生发生的主要原因是平滑肌细胞(Smooth muscle cells, SMCs)的生长和迁移导致管腔内的细胞外基质沉积阻塞动脉^[6-7]。支架释放的抗增殖药物能够抑制 SMC 的生长来控制内膜增生,但这些药物同时也会抑制 EC 生长^[8]。药物洗脱支架的受损或延迟内皮化被认为是晚期支架血栓形成的主要原因,严重的并发症可能导致心脏病发作或死亡^[9-10]。PAT 血管支架表现出显著的延迟内皮化,这可能会导致晚期血栓的形成^[11]。因此,有必要寻找一种既能抑制 SMC 生长又能促进 EC 生长的药物。维生素 C(L-ascorbic acid, L-AA)是一种用于口服给药或者直接添加到细胞培养中的药物,相关研究发现 L-AA 在调节炎症反应中发挥作用,同时也对 EC 有一定的保护作用^[12-14]。

本文研究的长期目标是从 DES 释放 L-AA 来改

收稿日期:2017-9-30 网络出版日期:2017-12-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51502265);浙江省自然科学基金项目(LQ16E020006)

作者简介:郝亚(1993-),女,甘肃酒泉人,硕士研究生,主要从事生物材料方面的研究。

通信作者:陈岑, E-mail: chencen313@gmail.com

善支架的内皮化,防止晚期血栓形成以及抑制 SMC 生长,从而防止新生内膜增生。作为实现这一研究目标的第一步,本文进行四组体外细胞培养实验,以验证与其他常用于心血管支架的药物(SIR)相比,L-AA 可以促进 EC 生长的同时抑制 SMC 的生长。

1 材料和方法

1.1 材料

大鼠主动脉平滑肌细胞、内皮祖细胞(中国科学院上海科学院),胎牛血清和胰酶消化液(美国 Gibco 公司),高糖 DMEM 培养基(美国 Hyclone 公司),MTT、维生素 C 和雷帕霉素(美国 sigma-aldrich 公司),DMSO 和 live/dead 染液(美国 Thermo Fisher 公司)。所用试剂均为分析纯。

1.2 溶液配制

MTT(5 mg/mL):称取 500 mg MTT,溶于 100 mL PBS 中,磁力搅拌器搅拌至溶解,4 °C 避光保存。

L-AA 母液:称取 20 mg L-AA,溶于 1 mL 杜氏磷酸缓冲液(Dulbecco's phosphate buffered saline, DPBS)中,4 °C 避光保存。

SIR 母液:称取 20 mg SIR,溶于 1 mL 无水乙醇中,4 °C 保存。

1.3 L-AA 和 SIR 对两种细胞增殖作用的研究

将 L-AA 母液用高糖培养基(Dulbecco's modified eagle medium, DMEM)稀释至 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$,SIR 母液用 DMEM 培养基稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取对数生长期的 EC 和 SMC 细胞均以 1.5×10^4 个/mL 的浓度、100 μL 接种于 96 孔板中,37 °C 二氧化碳培养箱培养过夜,分别加入 100 μL L-AA、SIR、DMEM、0.5% DPBS 和 0.5%乙醇溶液。1、3、5 d 和 7 d(每隔 1 d 换一次液)观察细胞生长形态,再加入 10 μL MTT 溶液,放置细胞培养箱培养 4 h 后,吸净孔板中的细胞培养基,每孔加入 150 μL DMSO,放在摇床上 10 min,转速为 120 r/min。用酶标仪在 490 nm 处测量吸光值。计算细胞存活率,利用 Sigmaplot 软件进行统计学分析。

1.4 不同的 L-AA 浓度对两种细胞增殖作用的研究

将 L-AA 母液用 DMEM 培养基稀释至 1、100、300、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取 100 μL 对数生长期、浓度为 1.5×10^4 个/mL 的 EC 和 SMC 细胞接种于 96 孔板中,37 °C 二氧化碳培养箱培养过夜,分别加入 1、100、300、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 溶液和 DMEM、DPBS 溶液各 100 μL 。分别在 1、3、5 d 和 7 d(每隔 1 d 换一次液)观察细胞生长形态,加入 10 μL MTT 溶液,再放置细胞培养箱培养

4 h 后,吸净孔板中的细胞培养基,每孔加入 150 μL DMSO,放在摇床上 10 min,转速为 120 r/min。用酶标仪在 490 nm 处测量吸光值。计算细胞存活率,利用 Sigmaplot 软件进行统计学分析。

1.5 live/dead 荧光染色观察细胞形态

1.5.1 L-AA 和 SIR 对两种细胞增殖作用的影响

将 L-AA 母液用 DMEM 培养基稀释至 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$,SIR 母液用 DMEM 培养基稀释至 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取对数生长期的 EC 和 SMC 细胞以 1.5×10^4 个/mL 的浓度、500 μL 接种于 24 孔板中,37 °C 二氧化碳培养箱培养过夜,分别加入 L-AA、SIR、DMEM、0.5% DPBS、0.5%乙醇溶液。在 1、3、5 d 和 7 d(每隔 1 d 换一次液),加入 live/dead 荧光染料,室温避光染色 30 min,在倒置荧光显微镜下观察,并拍照记录。

1.5.2 不同的 L-AA 浓度对两种细胞增殖作用的影响

将 L-AA 母液用 DMEM 培养基稀释至 1、100、300、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。取对数生长期的细胞 EC 和 SMC 均以 1.5×10^4 个/mL 的浓度、500 μL 接种于 24 孔板中,37 °C 二氧化碳培养箱培养过夜,分别加入 1、100、300、500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 溶液、DMEM 和 DPBS 溶液。在 1、3、5 d 和 7 d(每隔 1 d 换一次液),加入 live/dead 荧光染料,室温避光染色 30 min,在倒置荧光显微镜下观察,并拍照记录。

在实验 1.3 和 1.5.1 中,将不同的药物加入 EC 和 SMC 细胞中,由于 0.5%乙醇(溶于 SIR)或是 0.5% DPBS(溶于 L-AA)都溶于培养基,因此以上实验设有 3 个对照组,对照组 1 为 DMEM 并且不加药和任何溶剂(乙醇溶液或是 DPBS),对照组 2 为 0.5% DPBS 溶于 DMEM(不加 L-AA),对照组 3 为 0.5%乙醇溶于 DMEM(不加 SIR)。

在实验 1.4 和 1.5.2 中,将不同剂量的 L-AA 加入细胞 EC 和 SMC,由于 L-AA 溶于 DPBS,因此以上实验设有 2 个对照组,对照组 1 为 DMEM 并且不加药和任何溶剂(乙醇溶液或是 DPBS),对照组 2 为 10% DPBS 溶于 DMEM(不加 L-AA)。

2 实验结果与分析

2.1 L-AA 和 SIR 对内皮细胞增殖作用的影响

用 MTT 法检测 EC 细胞在加入不同药物处理后的活性,结果如图 1 所示。在第 1 d,3 个对照组和 L-AA 没有明显的差异,而 SIR 与对照组或是 L-AA 相比,只有较少的细胞数量。在第 3 d,L-AA 相比于第 1 d 细胞有一定增殖趋势,但与对照组相比略低;而 SIR 与第 1 d 相比,细胞数量没有明显的增殖,第 5 d 和第 7 d 可以看到相似的规律。以上结果表明,L-

AA有促进EC增殖的能力,而SIR能够抑制EC的增殖。采用live/dead荧光染色观察细胞形态及数量,结果如图2所示,结果表明,与3个对照组和L-AA相比,随着天数的增加,SIR的细胞数量无明显的增长,而L-AA细胞数量有一个稳定的增长,但与对照组相比略低,这与图1所述的MTT检测结果一致。

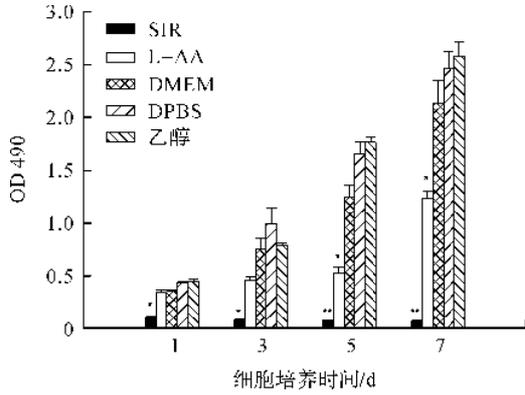


图1 L-AA和SIR对EC细胞增殖作用的影响

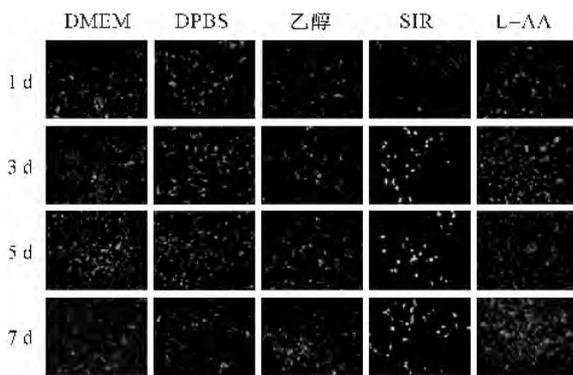


图2 L-AA和SIR对EC细胞增殖作用的live/dead荧光染色

2.2 不同的L-AA浓度对内皮细胞的增殖影响

EC细胞中加入不同浓度L-AA的MTT检测结果如图3所示,在第1d,500 μg/mL的L-AA和对照组与其他浓度组有明显的差异。第3d时,除了500 μg/mL和1000 μg/mL,对照组和其他浓度组都有明显的增长,第5d有相似的增长趋势。在第7d,1、100、300 μg/mL的L-AA与其他浓度组及对照组相比,达到最高的细胞增殖量,1000 μg/mL的L-AA细胞增殖量最少。以上结果表明,1、100、300 μg/mL的L-AA有利于EC增殖,而500 μg/mL和1000 μg/mL的L-AA会抑制EC细胞增殖。live/dead荧光染色的结果如图4,与两个对照组相比,随着天数的增加,1、100 μg/mL和300 μg/mL的L-AA处理EC细胞保持较高的增殖水平,而500 μg/mL和1000 μg/mL的L-AA的细胞增殖量不高,这与所述的MTT结果一致。

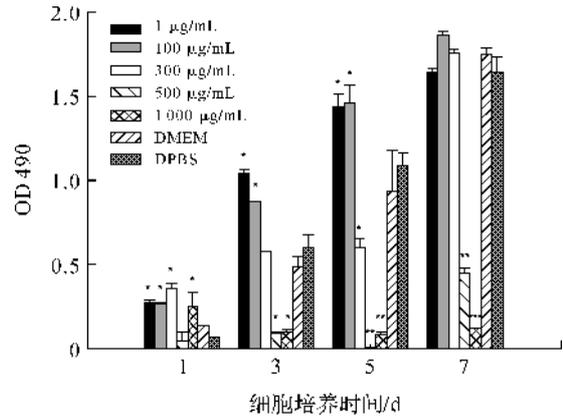


图3 不同浓度的L-AA对EC细胞增殖作用的影响

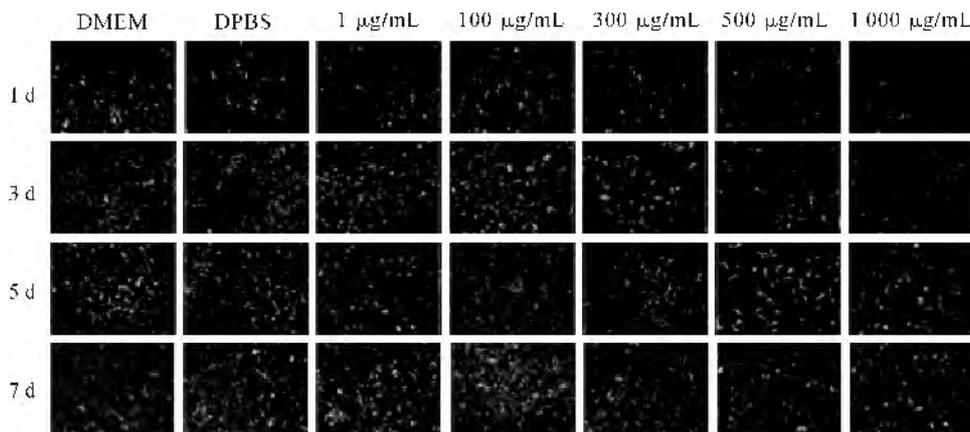


图4 不同浓度的L-AA对EC细胞增殖作用的live/dead荧光染色

2.3 L-AA和SIR对平滑肌细胞增殖作用的影响

用MTT法检测SMC细胞在加入不同药物之后的活性的结果如图5所示。在第1d,L-AA和SIR处理细胞数目明显低于对照组;第3d,加入L-AA和SIR后SMC细胞有微量的增长,与对照组相比较仍

旧很低,同时L-AA和SIR之间没有明显的差异。第5d和第7d有相似的趋势。因此L-AA可以显著的抑制SMC的增殖,尽管抑制效果稍低于SIR。live/dead荧光染色的结果如图6,与3个对照组相比,随着天数的增加,SIR和L-AA组的细胞数量极少,并

且没有明显的增长,这与所述 MTT 结果一致。

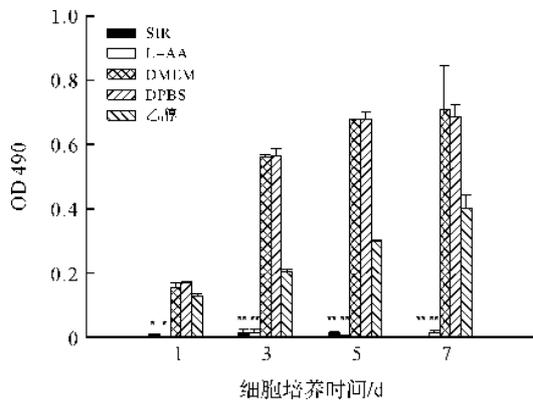


图 5 L-AA 和 SIR 对 SMC 细胞增殖作用的影响

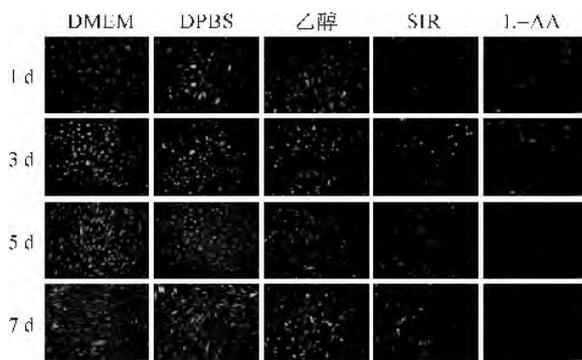


图 6 L-AA 和 SIR 对 SMC 细胞增殖作用的 live/dead 荧光染色

2.4 不同浓度 L-AA 对平滑肌细胞增殖作用的影响 SMC 细胞中加入不同浓度 L-AA 的 MTT 结果

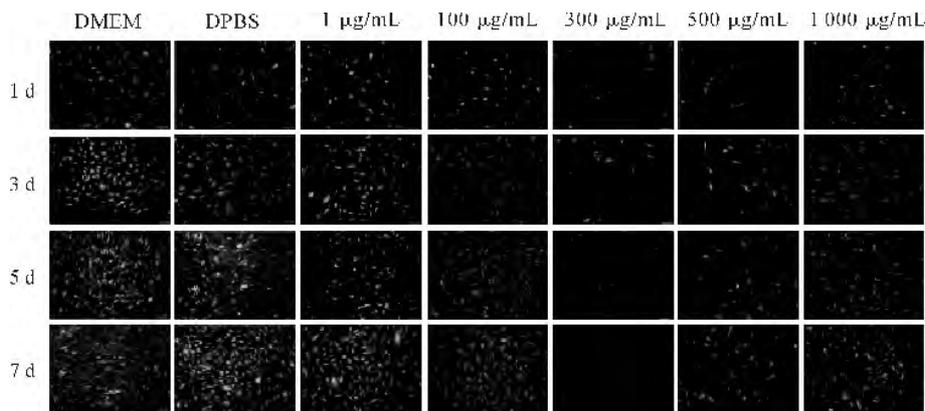


图 8 不同浓度的 L-AA 对 SMC 细胞增殖作用的 live/dead 荧光染色

3 结 论

本文通过比较在相同条件下 L-AA 和 SIR 对 EC 和 SMC 的影响,发现 SIR 能够抑制 EC 增殖,而 L-AA 可以促进 EC 增殖的同时抑制 SMC 增殖。不同浓度 L-AA 对 EC 和 SMC 的研究表明 1、100、300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 有利于 EC 增殖,而 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 会抑制 EC 增殖;300 $\mu\text{g}/\text{mL}$

如图 7 所示。第 1 d,与对照组相比较而言,300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 显示较低的增殖量,1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 与对照组相比无明显差异。第 3 d,300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 和对照组相比依旧显示较低水平的增殖量,而 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 与第 1 d 相比增殖量显著下降。第 5 d 和第 7 d 有显示相似的规律。同时,笔者采用 live/dead 荧光染色观察细胞形态及数量,结果如图 8 所示,结果表明,与 2 个对照组相比,1、100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 随着天数的增加细胞数量也在不断增加,而 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 细胞增殖量较低。这与上述的 MTT 检测结果一致,300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 与其他浓度组及对照组相比能够显著抑制 SMC 增殖。

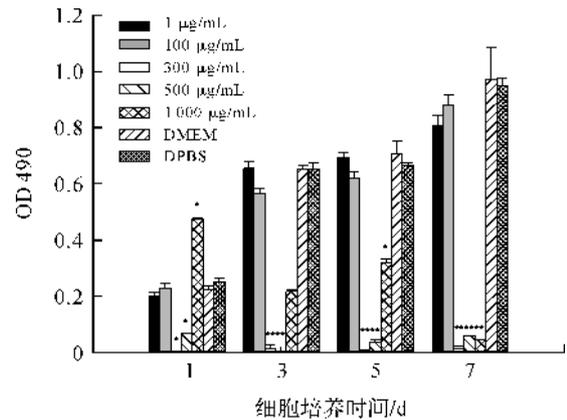


图 7 不同浓度的 L-AA 对 SMC 细胞增殖作用的影响

和 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 L-AA 可以显著抑制 SMC 增殖。因此本文表明 L-AA 的作用效果优于 SIR,可以成为潜在的应用于药物洗脱支架的药物。

参考文献:

[1] Li G, Yang P, Qin W, et al. The effect of coimmobilizing heparin and fibronectin on titanium on hemocompatibility and endothelialization[J]. *Biomaterials*, 2011, 32 (21):

- 4691-4703.
- [2] Li J, Zhang K, Yang P, et al. Human vascular endothelial cell morphology and functional cytokine secretion influenced by different size of HA micro-pattern on titanium substrate[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 110:199-207.
- [3] 刘涛. Ti表面固定层粘连蛋白/肝素/SDF-1 α 以构建抗凝及诱导内皮再生微环境的研究[D]. 成都:西南交通大学, 2014.
- [4] Morser J. Thrombomodulin links coagulation to inflammation and immunity[J]. *Current Drug Targets*, 2012, 13(3):421-431.
- [5] Cai Y, Nagel D J, Zhou Q, et al. Role of cAMP-phosphodiesterase 1C signaling in regulating growth factor receptor stability, vascular smooth muscle cell growth, migration, and neointimal hyperplasia[J]. *Circulation Research*, 2015, 116:1120-1132.
- [6] Thiruppathi E, Mani G. Vitamin-C delivery from CoCr alloy surfaces using polymer-free and polymer-based platforms for cardiovascular stent applications[J]. *Langmuir*, 2014, 30(21):6237-6249.
- [7] Chen C, Yao C, Yang J, et al. Biomimetic apatite formed on cobalt-chromium alloy: A polymer-free carrier for drug eluting stent[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2017, 151:156-164.
- [8] Hu T, Yang J, Cui K, et al. Controlled slow-release drug-eluting stents for the prevention of coronary restenosis: recent progress and future prospects[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(22):11695-11712.
- [9] Liang C, Hu Y, Wang H, et al. Biomimetic cardiovascular stents for in vivo re-endothelialization[J]. *Biomaterials*, 2016, 103:170-182.
- [10] Lee J M, Choe W S, Kim B K, et al. Comparison of endothelialization and neointimal formation with stents coated with antibodies against CD34 and vascular endothelial-cadherin[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(35):8917-8927.
- [11] Yang Z, Tu Q, Wang J, et al. The role of heparin binding surfaces in the direction of endothelial and smooth muscle cell fate and re-endothelialization[J]. *Biomaterials*, 2012, 33(28):6615-6625.
- [12] Farbstein D, Kozak-Blickstein A, Levy A P. Antioxidant vitamins and their use in preventing cardiovascular disease[J]. *Molecules*, 2010, 15(11):8098-8110.
- [13] Maggini S, Maldonado P, Cardim P, et al. Vitamins C, D and Zinc: synergistic roles in immune function and infections[J]. *Vitamins Minerals*, 2017, 6(167):2376-1318.
- [14] Ashor A W, Siervo M, Lara J, et al. Effect of vitamin C and vitamin E supplementation on endothelial function: a systematic review and meta-analysis of randomised controlled trials[J]. *British Journal of Nutrition*, 2015, 113(8):1182-1194.

Effects of vitamin C on proliferation of endothelial cells and smooth muscle cells

HAO Ya, BAI Xue, RUAN Shichao, ZHUANG Qingye, CHEN Cen

(College of Life Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Drug-eluting stents (DES) release anti-proliferation drugs to inhibit the proliferation of smooth muscle cells (SMCs) and prevent intimal hyperplasia. However, these drugs inevitably delay endothelialization. Therefore, it is necessary to find the suitable drugs which selectively inhibit the proliferation of SMC and promote the proliferation of endothelial cells (ECs). Vitamin C (L-ascorbic acid [L-AA]) is a kind of drug for oral administration or directly added into cell culture. Therefore, in this experiment, EC and SMC cells cultured overnight were added to 100 μL L-AA (300 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 100 μL Sirolimus (SIR) (100 $\mu\text{g}/\text{mL}$), 100 μL dulbecco's modified eagle medium (DMEM), 100 μL dulbecco's phosphate buffered saline (DPBS) and 100 μL ethanol cultured for 7 days. It was found that SIR could inhibit the proliferation of EC, while L-AA could significantly promote the proliferation of EC and also inhibit the growth of SMC. After adding different concentrations of 100 μL of L-AA (1, 100, 300, 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) in overnight cultured EC and SMC cells for 7 days. The L-AA dosage study demonstrated that L-AA with the concentrations of 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ could encourage EC proliferation, while L-AA with the concentrations of 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ could inhibit EC proliferation. At the same time, L-AA with the concentrations of 300 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ could significantly inhibit SMC proliferation. Thus, this study demonstrates that vitamin C can be a potential drug for drug-eluting stents.

Key words: drug-eluting stents; endothelial cells; smooth muscle cells; vitamin C; sirolimus

(责任编辑:唐志荣)

带有预算的单商品在线定价问题研究

韩曙光,朱 晨

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘 要: 为了确定卖方的最优收入与用户预算之间的关系,研究了带有预算的单商品在线定价问题,目标函数为在不超过用户预算的情况下,最大化卖方收入。每个用户按照一定的序列到达,且只有用户到达时卖方才能知道当前用户的出价和预算,卖方不能提前知道所有用户中的最大出价。在最大出价不确定的情况下主要考虑用户的预算与卖方拥有商品数量等因素。针对这个问题,根据用户出价的不同,采用分层的思想和方法给出了一个在线算法,并用流动的社会福利这一新概念代替社会福利来证明算法的竞争比。通过竞争比的分析可以得出,用户预算的大小对卖方最优收入有着不容忽视的影响。

关键词: 在线定价;预算;收入;算法;竞争比

中图分类号: O242.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0357-05

0 引 言

随着企业商品销售信息化的发展,各种新颖的销售模式层出不穷,这对企业通过商品销售实现收益最大化的目标提出了挑战。衡量一个企业创造价值的标准是商品销售额的增加。从而企业收益最大化是市场经济发展的一个主要目标。商品销售不仅是市场经济中最基础的一环,而且是企业实现收益最大化的关键因素,更是通过市场竞争来实现资源配置的一种机制。商品销售过程涉及到商品的供求、竞争、定价等因素,尤其是定价因素的应用场景非常广泛。因此商品定价问题在经济学中具有非常重要的地位,近些年来许多学者研究了该问题,着重研究了定价问题中用户的行为模式^[1-5]。商品定价问题模型在优化领域中可分为两类,即具有完整市场信息的模型和具有不完整市场信息的模型,前者主要刻画分析不同的用户行为模式,后者主要考虑在未来信息缺失的情况下设计优化算法等。

离线定价问题可以看作组合拍卖问题^[2,4,6-7],并且组合拍卖问题的研究方向有两个:一是组合拍

卖的用户行为是无嫉妒型的,即给了一个定价,在这个价格下没有任何一个用户愿意和其他用户交换商品;二是这个组合拍卖是激励相容,即每个理性的投标者对于拍卖品的出标都是真实的^[2-4]。

在线模型同样可以看作在线拍卖问题,它有两个主要的研究方向:一个是价格优化,另一个是交易量优化。价格优化是指每个买家用户到达时,卖方指定一个销售价格,当且仅当销售价格不高于买家的期望价格时,买家购买商品。Bulm等^[8]发现一个非常有意义的在线定价模型:卖方首先公布商品的价格,买家一个个到达,并且选取在其期望价格范围内的商品(或商品组合)。他们证明了在无限供应模型下存在着对数级别的算法。Babaioff等^[9]研究了如何将 m 个商品出售给 n 个单位需求的用户,卖家不知道每个用户的期望价格,但知道用户期望价格分布。针对这个模型,他们给出了一个根据剩余用户以及剩余商品数量来动态定价的策略。交易量优化指商品价格完全由市场而非卖方决定,当每个买家用户到达时,卖方可以依据商品当前市场价格来决定出售的数量。对于交易量优化一个经典的研究

模型被称为 One-way trading^[10]。One-way trading 随后被演化为在线搜索最大值问题, El-Yaniv 等^[11] 给出了一个竞争比为 $O(\sqrt{M/m})$ 在线算法, 其中: M 为用户期望价格上界, m 为下界。Zhang 等^[12-14] 将其一般化, 研究了每一步可以分配多个商品情形。Zhang 等^[14] 研究一定数量的可分商品在线定价问题并给出了竞争比为 $O(\log h)$ 的算法, h 是用户最高期望单价的上界, 并进一步推广到有 k 个种类商品, 设计出一个竞争比为 $O(\log k + \log h)$ 的在线算法。

然而不论离线还是在线情形, 目标是最优化卖方的收入, 必定会有一个限制性因素——用户的预算^[15-18]。Dobzinski 等^[19] 对带有预算的商品拍卖问题提出了一个新的性能标准——流动福利, 即知道所有信息的卖方能够从一个特例中抽取到的最大收入, 同时也给出了一个竞争比为 2 的近似算法。Lu 等^[16] 研究了在简单拍卖环境中, 可以对多个带有预算的代理中分配一个单位的可分商品定价问题, 并在预算可知的特殊情形下, 设计了一个竞争比约为 1.618 的近似算法。这些都是带有预算的商品定价(拍卖)离线问题。

但对于带有预算的商品在线定价(拍卖)问题研究是很少, 最新的是 Eden 等^[20] 研究带有预算的商品在线定价问题, 这里的用户是带有一个到达时间和一个离开时间。本文受文献[20]的启发, 从在线的角度来研究带预算的商品定价问题, 与文献[20]不同之处在于本文的用户到达是 overlist, 是在文献[14]的基础上对用户多加一个限制性因素——预算, 使其更具有一般性, 更符合实际生活。本文对该情形利用价格分层的方法给出了近似算法, 和预算的分类讨论来分析竞争比以及算法竞争比的大小。

1 符号定义

本文引入以下符号。

m : 卖方拥有的商品数量;

$V_i(x)$: 用户 U_i 对 x 个商品愿意支付的单价, 即用户对 x 个商品的出价;

h_i : 用户 U_i 对 x 商品的最高出价, $h_i = \max V_i(x)$;

h : 所有用户对商品的最高出价, $h = \max_i h_i$;

L_j : 2^j 价格层的价格, $j = 0, 1, \dots$;

$|Q_i|$: 2^j 价格层的商品数量;

x_i : 2^j 价格层能够使用的商品数量;

B : 用户购买商品的预算;

ALG: 表示通过定价算法卖方得到的总收入;

OPT: 表示离线最优时卖方得到的总收入;

OPT_1 : 表示买家的定价不超过 2^{k^2} 时, 在离线最优情形卖方得到的收入;

OPT_2 : 表示买家的定价超过 2^{k^2} 时, 在离线最优情形卖方得到的收入。

2 问题描述

本文研究带有预算的单类商品在线定价问题, 目标是使卖家收入最大化。现有 m 个可分商品, 用户按照序列 $\{U_1, U_2, \dots\}$ 一个接一个的到达。卖家在用户到达之时要给出单价和分配给这个用户的商品数量, 并且每个用户 U_i 都有一个一致的预算 B 和他们各自的出价 $V_i(\cdot)$ 。例如 $V_i(x)$ 是用户 U_i 对商品数量 x 愿意付的单价, 不失一般性假设 $V_i(x) \geq 1$ 。一般来说, 一个用户买的商品越多, 他希望支付的单价就越低, 因此 $V_i(\cdot)$ 是一个关于商品数量非增的函数。让 h_i 是所有的 $V_i(x)$ 最大的一个, 即 $h_i = \max V_i(x)$ 。只有当用户 U_i 到达的时候 h_i 才能被卖家知道, 但是 h 不能提前被知道的。并且当用户 U_i 到达时, 假设卖家设置了单价和指派了 $m_i \left(m_i \leq \frac{B}{p_i} \right)$ 个商品给他。若 $p_i > V_i(m_i)$ 则用户将不能接受这个定价, 因此将没有商品卖给这个用户。若 $p_i \leq V_i(m_i)$ 则用户将接受这个定价, 并要支付 $p_i m_i$ 给卖家。如果存在 $m' > m_i$ 且 $p_i \leq V_i(m_i)$, 则用户需求称为部分满足, 否则称为全部满足。

3 定价算法

算法 A₁: 定价

a) y_j 表示买家 U_i 在出价为 2^j 时愿意购买的商品最大数量且满足 $y_j \leq m$ 。

b) 如果存在 $2^j y_j \leq B$, 记 $k = \arg \max_j (2^j y_j \leq B)$ 。

c) 如果 $x_k \neq 0$, 这里 x_k 表示 2^{k^2} 价格层可用的最大商品数量, 然后设置单价 $p_i = 2^{k^2}$ 。

d) 给买家 U_i 分配的商品数量 $m_i = \min\{x_k, y_k\}$,

e) 修改可用商品的数量。

f) 另外当 $x_k = 0$ 时, 记 $k' = \arg \max_{j > k} (2^j y_j \leq B)$,

g) 设置单价 $p_i = 2^{k'^2}$,

h) 给买家 U_i 分配的商品数量 $m_i = \min\{x_{k'}, y_{k'}\}$,

i) 修改可用商品的数量,

j) 算法结束。

算法 A₂: 修改商品数量

当 $p_i = 2^{k^2}$ 和 $m_i = \min\{x_k, y_k\}$ 时,

a) 如果 $m_i = x_k$ 时,

- b) 当 $0 < j \leq k$ 时 $x_j = 0$,
- c) 如果 $m_i = y_k$ 时, 记 $l = \arg \max_{j > k} (x_k - x_j \leq y_k)$,
- d) 对于 $j = l + 1$ 到 k 时,
- e) $x_j = x_k - y_k$,
- f) 算法结束。

4 算法分析

采用分层的思想根据用户的出价将价格进行分层处理: 如果 $2^j \leq p < 2^{(j+1)^2}$ 则 $p \in L_j, j = 0, 1, \dots$ 。 L_j 中价格对应商品数量 $|Q_j|$, 当 $j \geq 0$, 有 $|Q_j| = 2^{-j-1}m$ 。在定价算法中如果在 2^{i^2} 的价格层中所有商品都分配给了某些买家, 卖家能够用低层中剩余商品数量去满足出价为 2^{i^2} 的买家。当使用低层的剩余商品数量时必须按照严格递减的顺序即首先使用的是 Q_{i-1} 层, 然后是 Q_{i-2} 层, \dots , 等。

引理 1 a) 在 Q_i 价格层的商品的价格至少为 2^{i^2} 。

b) 用户的出价不少于 $2^{(i+1)^2}$ 的能用的商品数量至少是 $2^{-i-1}m$ 。

证明:

a) 因为高价格层可以使用低价格层的商品, Q_i 价格层的商品价格为 2^{i^2} 。所以大于 Q_i 的价格层要使用 Q_i 层的商品, 这时 Q_i 层的商品价格是大于 2^{i^2} , 故 a) 得证。

b) 当出价等于 2^{i^2} 时能够使用的最大商品数量是 $x_i = (1 - 2^{-i-1})m$, 而商品的总量是 m , 所以当用户的出价不少于 $2^{(i+1)^2}$ 的能用的商品数量至少是 $m - x_i = 2^{-i-1}m$, 故 b) 得证。

从上面的算法中可知如果 $x_i = 0$ 则称价格层 2^{i^2} 是满状态。用算法处理好这个用户后, 记 $k = \max\{j \mid x_j = 0\}$ 。即所有的 2^{0^2} 到 2^{k^2} 是满状态的但值 $2^{j^2} (j > k)$ 不是满状态的, 即当 $j > k + 1, x_j > 0$ 。

5 主要结果

定理 定价算法的竞争比是

$$\begin{cases} 2h^{\frac{2}{\sqrt{\log h}}}, & \text{当 } B \leq m \text{ 时} \\ \max\{O(Bh^{\frac{1}{\sqrt{\log h}}}), O(h^{\frac{3}{\sqrt{\log h}}})\}, & \text{当 } B > m \text{ 时} \end{cases}$$

该定理将通过引理 2-5 证明。

引理 2 若 $B \leq m$, 则 $\frac{OPT}{ALG} \leq 2h^{\frac{2}{\sqrt{\log h}}}$ 。

证明:

因为 $B \leq m$, 依据算法只有在价格层 2^{0^2} 的商品数量才有可能用完, 其余价格层商品的数量随着价

格层的增加, 每个价格层剩余的数量也就越多。因此当前价格层的商品数量足够满足顾客的最大所需。假设用最优化算法用户 U_i 被设置单价 $p' > 2^{0^2}$, 用定价算法设置的单价为 $2^{l^2} > 2^{0^2}$ 。让 $2^{l^2} \leq p' < 2^{(l+1)^2}$, 通过算法的描述有 $2^{l^2} y_p \geq 2^{l^2} y_l$; 其中 y_p 和 y_l 是用户 U_i 在单价 2^{l^2} 和 2^{l^2} 的情况下分别愿意购买商品的最大数量。由于价格层 2^{l^2} 不是满状态。这表明 y_p 是对这个用户分配商品的所有数量, 因此用定价算法对用户 U_i 卖方所得收入是 $2^{l^2} y_p$ 。因为单价是商品数量的非增函数。因此知道用户 U_i 在单价为 p' 时愿意购买商品数量最多为 y_l 。故用离线最优算法对用户 U_i 卖方所得收入是 $p' y_l$ 。又因为 $h \geq 2^{l^2}$, 所以 $l \leq \sqrt{\log h}$ 。故

$$\begin{aligned} \frac{OPT}{ALG} &= \frac{p' y_l}{2^{l^2} y_p} \leq \frac{2^{(l+1)^2} y_l}{2^{l^2} y_p} \leq \frac{2^{(l+1)^2} y_l}{2^{l^2} y_l} \\ &= 2^{2l+1} \leq 2^{2\sqrt{\log h}+1} \leq 2 \cdot 2^{\log h \frac{2}{\sqrt{\log h}}} \\ &= 2h^{\frac{2}{\sqrt{\log h}}}, \end{aligned}$$

综上所述引理 2 得证。

引理 3 若 $B > m$, 则 $\frac{OPT_1}{ALG} \leq O\left(Bh^{\frac{1}{\sqrt{\log h}}}\right)$ 。

证明:

假设当 $B > m$ 时, 第 i 个用户在离线最优的情况下卖家所得的收入是 $p_i a_i$, 其中 p_i 是卖家对第 i 个用户设置的单价, a_i 是卖家对第 i 个用户分配商品的数量。因此到第 $k + 1$ 个用户时离线情况的总收入是 $\sum_{i=0}^k p_i a_i$ 。由于卖方所拥有的商品数量为 m 。而所有用户的需求的花费都不会超过其预算 B 。因此

$$\begin{aligned} OPT_1 &= \sum_{i=0}^k p_i a_i \leq \sum_{i=0}^k V_i a_i \\ &= \sum_{i=0}^k 2^{i^2} a_i \leq 2^{k^2} m < 2^{k^2} B \end{aligned} \quad (1)$$

而此时在线情况由于价格层从 2^{0^2} 到 2^{k^2} 是满状态的。从引理 1 易知用户单价不超过卖家获得的总收入至少为

$$ALG \geq \sum_{i=0}^k 2^{i^2} \cdot 2^{-i-1} m = m \sum_{i=0}^k 2^{i^2-i-1} > 2^{k^2-k-1} m \quad (2)$$

又因为 $h \geq 2^{k^2}$, 所以 $k \leq \sqrt{\log h}$ 。由式(1)和式(2)得

$$\begin{aligned} \frac{OPT_1}{ALG} &< \frac{2^{k^2} B}{2^{k^2-k-1} m} = \frac{2^{k+1} B}{m} \leq \frac{2^{\sqrt{\log h}+1} B}{m} \\ &= \frac{2 \cdot 2^{\log h \frac{1}{\sqrt{\log h}}} B}{m} = \frac{2}{m} h^{\frac{1}{\sqrt{\log h}}} B = O\left(Bh^{\frac{1}{\sqrt{\log h}}}\right). \end{aligned}$$

故引理 3 得证。

引理 4 对于每个 $2^{p^2} \leq 2^{k^2}$ 的价格层,用在线定价算法在这里最多有一个用户被分配的数量为 $x_p < y_p$ 。

证明:

从定价算法中可知当买家设置单价为 2^{p^2} ,这个价格层中保留的商品数量是大于 0。如果 $x_p < y_p$,卖家将分配所有保留商品 x_p 给这个用户,从而 $x_p = 0$ 。因此再有单价为 2^{p^2} 的用户到达时,卖家将不会分配商品给这些用户。从而引理 4 得证。

引理 5 若 $B > m$,则 $\frac{OPT_2}{ALG} \leq O\left(h^{\frac{3}{\sqrt{\log h}}}\right)$ 。

证明:证明此引理考虑以下两种情形:

a) 用最优离线算法,用户 U_i 被设置单价 $p' > 2^{k^2}$,定价算法设置的单价为 $2^{p^2} > 2^{k^2}$,让 $2^{l^2} \leq p' < V_i < 2^{(l+1)^2}$ 。通过算法的描述,有 $2^{l^2} y_l \leq 2^{p^2} y_p \leq B$;其中 y_p 和 y_l 是 U_i 在单价 2^{p^2} 和 2^{l^2} 的情况下分别愿意购买商品的 最大数量。由于价格层 2^{p^2} 不是满状态,这意味着 y_p 是对此用户分配商品的所有数量,因此定价算法对于用户 U_i ,卖家所得收入是 $2^{p^2} y_p$ 。由于对于任何用户,商品的单价是关于购买商品的数量的非增函数。因此用户 U_i 在单价 p' 时愿意购买的商品数量最多为 y_l 。而此时卖家离线最优收入最多为 $\min\{V_i y_l, B\}$ 即 $OPT \leq B$ 。又因为 $h \geq 2^{l^2}$,所以 $l \leq \sqrt{\log h}$ 。故

$$\begin{aligned} \frac{OPT}{ALG} &\leq \frac{B}{2^{p^2} y_p} \leq \frac{V_i y_l}{2^{p^2} y_p} < \frac{2^{(l+1)^2} y_l}{2^{p^2} y_p} \leq \frac{2^{(l+1)^2} y_l}{2^{l^2} y_l} \\ &= 2^{2l+1} \leq 2^{2\sqrt{\log h}+1} \leq 2h^{\frac{1}{\sqrt{\log h}}} = O\left(h^{\frac{2}{\sqrt{\log h}}}\right)。 \end{aligned}$$

b) 若离线最优时,用户 U_i 被设置单价 $p' > 2^{k^2}$,而使用本文的定价算法设置的单价为 $2^{p^2} \leq 2^{k^2}$,让 $2^{l^2} \leq p' < V_i < 2^{(l+1)^2}$ 假设离线最优算法分配了 m' 的商品给 U_i ,与 a) 分析一样,有 $m' < y_l$ 。 U_i 离线最优收入为 $p' m' \leq \min\{V_i m', B\} \leq 2^{(l+1)^2} y_l$,其中 $B \leq 2^{(l+1)^2} y_l$,用反证法证明。若 $B > 2^{(l+1)^2} y_l$,则 $\frac{B}{2^{(l+1)^2}} > y_l$,此时离线情况下能分配给用户 U_i 商品数量大于 y_l ,与已知矛盾。从定价算法中知 $2^{l^2} y_l \leq 2^{p^2} y_p \leq B$ 。如果用户 U_i 所得商品数量为 y_p ,则算法竞争比与情形 a) 一样。否则,当 $x_p < y_p$ 时,通过定价算法用户 U_i 获得商品数量是 x_p ,在此情形中,定价算法仅能够分配数量的商品 x_p 给用户,在这步

之后价格层 2^{p^2} 就是满的。而在价格层 2^{p^2} 商品数量最多是 $2^{-p-1} m$,因此

$$\begin{aligned} 2^{p^2} \cdot 2^{-p-1} m &\geq 2^{p^2} \cdot 2^{-p-1} y_p \geq 2^{l^2} \cdot 2^{-p-1} y_l = \\ &2^{(l+1)^2} \cdot 2^{-2l-1} \cdot 2^{-p-1} y_l \geq p' m' \cdot 2^{-2l-1} \cdot 2^{-p-1}。 \end{aligned}$$

显然,这个用户在价格层为 2^{p^2} 的离线最优收入与定价算法的总收入的竞争比最多为

$$2^{2l+p+2} \leq 2^{3l+2} \leq 4 \cdot h^{\frac{3}{\sqrt{\log h}}} = O\left(h^{\frac{3}{\sqrt{\log h}}}\right)。$$

再由引理 4 可以知,在每个价格层为 $2^{p^2} \leq 2^{k^2}$ 商品最多被计算 2 次。一次是用户需求是全部满足,一次是用户需求是部分满足。故将 OPT_2 更细致的分成两个部分 OPT_{21} 和 OPT_{22} 。 OPT_{21} 为通过此算法用户需求全部满足时,卖家所获得离线最优收入, OPT_{22} 为通过此算法用户需求部分满足,卖家所获得离线最优收入。

综上所述,有 $OPT_{21} \leq O\left(h^{\frac{2}{\sqrt{\log h}}}\right) ALG$ 和 $OPT_{22} \leq O\left(h^{\frac{3}{\sqrt{\log h}}}\right) ALG$ 。因此,

$$OPT_2 = OPT_{21} + OPT_{22} \leq O\left(h^{\frac{3}{\sqrt{\log h}}}\right) ALG,$$

从而引理 5 成立。

因为当 $B > m$ 时把 OPT 划分为 OPT_1 和 OPT_2 两种情况,所以在取竞争比时应当选两者中较大的情形,再根据引理 2 可知定理得证。

6 结 论

本文主要研究带有预算的单类商品在线定价问题,针对用户的预算情况进行讨论,并设计在线算法和分析了算法竞争比:当 $B \leq m$,竞争比是 $2h^{\frac{2}{\sqrt{\log h}}}$;当 $B > m$,竞争比是 $\max\left\{O\left(Bh^{\frac{1}{\sqrt{\log h}}}\right), O\left(h^{\frac{3}{\sqrt{\log h}}}\right)\right\}$ 。后续研究将单类商品推广到多种类商品,考虑卖方最优收入目标,设计相应的在线算法,并分析算法的竞争比。

参考文献:

[1] Abraham I, Babaioff M, Dughmi S, et al. Combinatorial auctions with restricted complements[C]// ACM Conference on Electronic Commerce. ACM,2012:3-16.
 [2] Bartal Y, Gonen R, Nisan N. Incentive compatible multi unit combinatorial auctions[C]// Conference on Theoretical Aspects of Rationality and Knowledge. ACM,2003:72-87.
 [3] Dobzinski S, Nisan N, Schapira M. Truthful randomized mechanisms for combinatorial auctions[C]// Proceedings of the Thirty-Eighth Annual ACM Symposium on Theory of computing. New York: ACM New York,2006:644-652.

- [4] Lavi R, Nisan N. Competitive analysis of incentive compatible on-line auctions[C]// Proceedings of the 2nd ACM Conference on Electronic commerce. New York: ACM New York, 2000: 233-241.
- [5] Lehmann B, Lehmann B D, Nisan N. Combinatorial auctions with decreasing marginal utilities[J]. Games & Economic Behavior, 2002, 55(2): 270-296.
- [6] Fiat A, Wingarten A. Envy, multi envy, and revenue maximization[C]// International Workshop on Internet and Network Economics. Springer-Verlag, 2009: 498-504.
- [7] Im S, Lu P, Wang Y. Envy-free pricing with general supply constraints[C]// International Conference on Internet and Network Economics. Springer-Verlag, 2010: 483-491.
- [8] Blum A, Hartline J D. Near-optimal online auctions[C]// Sixteenth ACM-SIAM Symposium on Discrete Algorithms. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2005: 1156-1163.
- [9] Babaioff M, Dughmi S, Kleinberg R, et al. Dynamic pricing with limited supply[J]. ACM Transactions on Economics and Computation, 2011, 3(1): 1-26.
- [10] El-Yaniv R. Competitive solutions for online financial problems[J]. ACM Computing Surveys, 1998, 30(1): 28-69.
- [11] El-Yaniv R, Fiat A, Karp R M, et al. Optimal search and one-way trading online algorithms[J]. Algorithmica, 2001, 30(1): 101-139.
- [12] Zhang W M, Zhang E, Zheng F F. Online(J, K)-search problem and its competitive analysis [J]. Theoretical Computer Science, 2015, 593(C): 139-145.
- [13] Zhang W M, Xu Y F, Dong Y, et al. Online algorithms for the multiple time series search problem[J]. Computers & Operations Research, 2012, 39(5): 929-938.
- [14] Zhang Y, Chin F Y L, Ting H F. Competitive algorithms for online pricing [C]// International Conference on Computing and Combinatorics. Springer-Verlag, 2011: 391-401.
- [15] Briest P. Uniform budgets and the envy-free pricing problem[C]// International Colloquium on Automata, Languages and Programming. Springer-Verlag, 2008: 808-819.
- [16] Lu P, Xiao T. Improved efficiency guarantees in auctions with budgets[C]// Sixteenth ACM Conference on Electronic commerce. ACM, 2015: 397-413.
- [17] Devanur N R, Ha B Q, Hartline J D. Prior-free auctions for budgeted agents[C]// Fourteenth ACM Conference on Electronic Commerce. ACM, 2013: 287-304.
- [18] Fiat A, Leonardi S, Saia J, et al. Single valued combinatorial auctions with budgets[C]// ACM Conference on Electronic Commerce. ACM, 2011: 223-232.
- [19] Dobzinski S, Leme R P. Efficiency guarantees in auctions with budgets[C]// International Colloquium on Automata, Languages, and Programming. Springer Berlin Heidelberg, 2014: 392-404.
- [20] Eden A, Feldman M, Vardi A. Online random sampling for budgeted settings[C]// International Symposium on Algorithmic Game Theory. Springer, 2017: 29-40.

Online pricing problem of one kind of items with budget

HAN Shuguang, ZHU Chen

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

Abstract: In order to determine the relationship between the seller's optimal revenue and the user's budget, an online pricing problem of one kind of items with budget is studied. The goal is to maximize the seller's revenue without exceeding the user's budget. Each user arrives according to certain sequence. Besides, only when the user arrives can the seller know the offer and budget of current user. The seller cannot know the maximum offer among all users. With uncertain maximum offer, the user's budget and the number of commodities owned by the seller are mainly considered. For this problem, the paper uses a layering method to give an online algorithm, and the new concept of flowing social welfare is applied to replace social welfare to prove the competitive ratio of the algorithm. The conclusion is that the budget have significant influence on the seller's revenue.

Key words: online pricing; budget; revenue; algorithm; competitive ratio

(责任编辑: 康 锋)

反初等矩阵的一些性质及应用

郭传好,刘贝贝

(浙江理工大学经济管理学院,杭州 310018)

摘要:在初等矩阵性质综合研究的基础上,定义了一类反初等矩阵,并研究了其相关性质及应用。首先基于 Flip-矩阵的定义,给出了一类新的矩阵-反初等矩阵的定义及其表述形式;然后研究并给出其相关基本性质以及与初等矩阵的关系;最后给出反初等矩阵在计算方面的一些应用。相关研究成果对进一步研究次对称矩阵的相关理论具有潜在的重要意义。

关键词: Flip-矩阵;反初等矩阵;三对角形矩阵;Vandermonde 矩阵

中图分类号: O151.21

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0362-05

0 引言

矩阵这一概念最初由 19 世纪的英国数学家 Cayley 提出^[1]。经过几个世纪的发展,其现在不仅是高等代数学中的常见工具,相关理论结果也被广泛应用于应用数学、物理学、计算机科学等众多学科中。矩阵是将重要的信息数据存储在一个数据表中,把复杂和抽象的问题进行简化,通过代数的方法对其进行研究,从而得到一些重要的结论,实际的很多应用中都渗透着相关矩阵理论。麻曰亮等^[2]利用阈值函数收缩 Gram 矩阵非对角线上较大值,设计了一个新优化算法,通过平均化 Gram 矩阵特征值来降低测量矩阵的整体相关系数,该算法在保证整体相关系数最低的同时,又使最大值相关系数显著降低。程昀等^[3]针对传统 DEA 模型无法有效评价矩阵型网络系统效率的问题,构建了矩阵型网络决策单元的生产可能集,建立了矩阵型网络 DEA 模型,实验结果表明矩阵型网络 DEA 模型能精确地计算出各个子过程的效率,并辨识出具体需要改进的子过程。Cheng^[4]为了处理多维数据和使用线性方法来解决非线性的问题,定义了一个新的矩阵乘积-半张量积,并给出了该乘积的性质描述和应用。

次对角线矩阵是矩阵中的重要一类分支,其相关理论^[5-6]也非常重要,如表示具有反对称性质的图像数据等。袁晖坪等^[7]研究了反对称矩阵的性质,给出了反对称矩阵相关秩分解和广义逆计算的快速方法。李珍珠^[8]研究了线性流形上的广义次对称矩阵的逆特征值问题,同时给出了左右逆特征值的最佳近似解的求解方法。胡丽莹等^[9]基于共轭梯度法思想,研究了一类矩阵方差的最小二乘反对称次对称解,并给出了求解最佳近似解的方法。陈特清等^[10]给出了实次对称矩阵和次对称变换的若干性质,并把二者统一起来。

初等矩阵是矩阵理论中一个重要且最基本的概念,它在求矩阵的秩、逆矩阵的计算以及线性方程组的求解等方面都起着重要的作用,众多高等代数学相关教材^[1,11]都对初等矩阵的性质做了相关的介绍。本文首先对初等矩阵的相关性质做一简单综述;然后,鉴于对称矩阵与反对称矩阵间的某种潜在联系,在 Flip-矩阵^[12-14]的基础上,定义一种新的矩阵,即反初等矩阵;其次,给出了反初等矩阵的相关性质以及与初等矩阵的关系;最后,给出了反初等矩阵在矩阵行列式计算方面的一些初等应用。该研究可进一步丰富矩阵理论的相关内容,为次对称矩阵

性质及其相关理论研究提供参考。

1 初等矩阵定义及性质

假定全文所出现的矩阵都是 $n \times n$ 阶方阵, E 表示单位矩阵。对于任给的矩阵 A 和 B, A^* 表示 A 的伴随矩阵, $R(A)$ 表示 A 的秩, $A \sim B$ 表示 A 相似于 B 。下面给出初等矩阵的定义及其性质。

定义 1^[11] 由单位矩阵 E 经过一次初等变换而得到的矩阵称为初等矩阵。初等矩阵有下面三种基本形式:

a) $E(i, j)$, 即将 E 中的第 i, j 两行(列)交换所得到的矩阵;

b) $E(i(k))$, 即将 E 中的第 i 行(列)乘以非零常数 k 所得到的矩阵;

c) $E(i, j(k))$, 即将 E 中的第 i 行加上第 j 行的 k 倍(第 j 列加上第 i 列的 k 倍)所得到的矩阵。

根据初等矩阵的定义, 易得初等矩阵的一些基本性质:

性质 1 a) $E^T(i, j) = E(i, j), E^T(i(k)) = E(i(k)), E^T(i, j(k)) = E(j, i(k));$

b) $\|E(i, j)\| = -1, \|E(i(k))\| = |k|, \|E(i, j(k))\| = 1.$

由性质 1 可知: i) 初等矩阵的转置也是初等矩阵, 且都是同一类型的初等矩阵; ii) 初等矩阵都是可逆的。

根据逆矩阵的定义和性质 1, 可得初等矩阵的逆矩阵, 分别为:

$$E^{-1}(i, j) = E(i, j), \quad E^{-1}(i(k)) = E\left(i\left(\frac{1}{k}\right)\right),$$

$$E^{-1}(i, j(k)) = E(i, j(-k)) \quad (1)$$

性质 2 a) $E^n(i, j) = E, n$ 为偶数; $E^n(i, j) = E(i, j), n$ 为奇数; b) $E^n(i(k)) = E(i(k^n));$ c) $E^n(i, j(k)) = E(i, j(nk)).$

性质 2 的结论由定义 1 立得, 其中 $E^n(i(k)), E^n(i, j(k))$ 均是初等矩阵, 与初等变换次数 n 无关。

性质 3 $E^*(i, j(k))$ 是初等矩阵, $E^*(i, j)$ 和 $E^*(i(k))$ 不是初等矩阵。

证明: 根据伴随矩阵的公式 $A^* = \|A\|A^{-1}$, 由性质 1b) 和式(1)可得:

$$E^*(i, j) = -E(i, j), E^*(i(k)) = |k|E\left(i\left(\frac{1}{k}\right)\right),$$

$$E^*(i, j(k)) = E(i, j(-k)).$$

结合定义 1, 性质 3 表明 $E^*(i, j(k))$ 是初等矩阵, $E^*(i, j)$ 和 $E^*(i(k))$ 不是初等矩阵, 但分别与

其对应的逆矩阵仅相差一个常数倍 -1 和 $|k|$ 。

2 反初等矩阵定义及性质

为了引入反初等矩阵的定义, 首先定义反单位矩阵为下面的 Flip-矩阵

$$Q_n := \begin{bmatrix} & & & 1 \\ & & \ddots & \\ & & & \\ 1 & & & \end{bmatrix} \quad (2)$$

为了简化下文中表达式的记号, Q_n 简记为 Q 。下面性质 4 给出了矩阵 Q 的一些基本性质。

性质 4 a) $Q^2 = E, Q^T = Q, \|Q\| = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}};$ b) $Q^n = E, n$ 为偶数; $Q^n = Q, n$ 为奇数; c) Q 是对合矩阵, Q 的特征根是 1 或 -1 , 且

$$Q \sim \begin{bmatrix} E_r & 0 \\ 0 & -E_{n-r} \end{bmatrix}, R(E-Q) + R(E+Q) = n,$$

$F^n = W_1 \oplus W_2,$

其中: $W_1 = \{(E-Q)x : x \in F^n\}, W_2 = \{(E+Q)x : x \in F^n\}.$

引理 1 性质 4 中的三条性质相互等价, 即 a) \Leftrightarrow b) \Leftrightarrow c)。

证明: 本文仅证明 a) \Rightarrow c), 其余等价性显然成立。由性质 4a) 可得, $Q^2 = E$, 则 $x^2 - 1$ 是 Q 的零化多项式且无重根, 从而 Q 相似于对角阵。设 λ 是 Q 的任意一个特征根, 则 $\lambda^2 = 1$, 即 $\lambda = 1$ 或 $\lambda = -1$, 从而存在可逆的矩阵 T , 使得

$$T^{-1}QT = \begin{bmatrix} E_r & 0 \\ 0 & -E_{n-r} \end{bmatrix} \quad (3)$$

由式(3)可得

$$T^{-1}(E-Q)T = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 2E_{n-r} \end{bmatrix};$$

$$T^{-1}(E+Q)T = \begin{bmatrix} 2E_r & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}.$$

所以

$$R(E-Q) + R(E+Q) = n \quad (4)$$

由 W_1 和 W_2 的定义立得 $F^n = W_1 + W_2$, 再利用式(4)得

$$F^n = W_1 \oplus W_2.$$

下面的性质给出了矩阵 Q 左乘或右乘一个矩阵时, 被乘矩阵的变化情况, 矩阵的变化结果可通过 Q 的表达式(2)得到。

性质 5 设 $A = (a_{ij}), B = (b_{ij})$, 则:

a) 若 $QA = B$, 则 $b_{ij} = a_{n-i+1, j}$; b) 若 $AQ = B$, 则 $b_{ij} = a_{i, n-j+1}.$

前两类矩阵的转置与逆矩阵相同。根据性质 6a), 性质 9 立得下面反初等伴随矩阵的性质。

- 性质 10 a) $Q^*(i, j) = -\|Q\|Q(n-i+1, n-j+1)$;
- b) $Q^*(i(k)) = |k| \|Q\|Q((n-i+1)(1/k))$;
- c) $Q^*(i, j(k)) = \|Q\|Q(n-i+1, (n-j+1)(-k))$.

3 计算应用

本文给出 Flip-矩阵和反初等矩阵在一些特殊矩阵行列式计算方面的应用。

$$\|D_n\| = \begin{cases} (n+1)(a/2)^n, & a^2 - 4bc = 0 \\ \frac{(a + \sqrt{a^2 - 4bc})^{(n+1)} - (a - \sqrt{a^2 - 4bc})^{(n+1)}}{2^{(n+1)} \sqrt{a^2 - 4bc}}, & a^2 - 4bc \neq 0 \end{cases} \quad (5)$$

但是对于形如

$$M_n := \begin{bmatrix} & & & & b & a \\ & & & & b & a & c \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ b & a & c & & & & \\ a & c & & & & & \end{bmatrix},$$

$$N_n := \begin{bmatrix} & & & & c & a \\ & & & & c & a & b \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ c & a & b & & & & \\ a & b & & & & & \end{bmatrix}$$

的矩阵行列式的计算, 可利用 Flip-矩阵 Q 可以得到一定的简化。因 $M_n = D_n Q_n, N_n = Q_n D_n$ 。由性质 4a) 可得 $\|M_n\| = \|N_n\| = \|D_n\| (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}}$, 再由式(5)可得矩阵 M_n, N_n 行列式的值。

例 2 在计算类似 Vandermonde 矩阵行列式的时候, 应用反初等矩阵也可以起到一定的简化作用。例如计算下面矩阵的行列式的值:

$$A = \begin{bmatrix} a_1^{n-1} & a_2^{n-1} & \cdots & a_n^{n-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ \sum_{i \neq 1}^n a_i & \sum_{i \neq 2}^n a_i & \cdots & \sum_{i \neq n}^n a_i \end{bmatrix}.$$

利用反初等矩阵的定义可得

$$Q(1, 2(1))A = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n a_i & \sum_{i=1}^n a_i & \cdots & \sum_{i=1}^n a_i \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_1^{n-1} & a_2^{n-1} & \cdots & a_n^{n-1} \end{bmatrix} \quad (6)$$

例 1 称具有如下形式的矩阵为三对角形矩阵

$$D_n := \begin{bmatrix} a & b & & & & \\ c & a & b & & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & c & a & b \\ & & & & c & a \end{bmatrix},$$

其对应的行列式称为三对角形行列式。对于三对角形行列式的计算已有公式

式(6)右端矩阵即为 Vandermonde 矩阵。在式(6)的两边同时取行列式可得

$$\|Q(1, 2(1))A\| = \left(\sum_{i=1}^n a_i \right) \prod_{1 \leq j < i \leq n} (a_i - a_j).$$

再由性质 6a), 4a) 可得 $\|Q(1, 2(1))\| = \|Q\| = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}}$ 。所以

$$\|A\| = (-1)^{\frac{n(n-1)}{2}} \left(\sum_{i=1}^n a_i \right) \prod_{1 \leq j < i \leq n} (a_i - a_j).$$

4 结论

对称矩阵与反对称矩阵都具有丰富的理论知识和应用背景, 但对两者之间关系的研究甚少。本文在 Flip-矩阵的基础上, 定义了一种新的矩阵, 即反初等矩阵。研究了反初等矩阵的相关性质, 及其与初等矩阵的关系。同时也给出了反初等矩阵在矩阵行列式计算等方面的一些初等应用。该研究成果对进一步研究对称矩阵与反对称矩阵的相关理论性质及其应用具有潜在的重要价值。

参考文献:

- [1] Johnson L W, Riess R D, Arnold T D. Introduction to Linear Algebra[M]. Boston: Addison Wesley Longman, 2001:32-45.
- [2] 麻曰亮, 裴立业, 江桦. 改进的压缩感知测量矩阵优化方法[J]. 信号处理, 2017, 33(2):192-197.
- [3] 程响, 杨印生. 矩阵型网络 DEA 模型及其实证检验[J]. 中国管理科学, 2013, 21(5):103-109.
- [4] Cheng D Z. Semi-tensor product of matrices and its application to Morgen's problem[J]. Science in China (Series F), 2001, 44(3):195-212.
- [5] 袁晖坪. 关于复次亚正定矩阵的研究[J]. 数学杂志,

- 2002, 22(4): 481-486.
- [6] 秦兆华. 关于次对称阵与反次对称阵[J]. 西南师范学院学报(自然科学版), 1985(1): 100-110.
- [7] 袁晖坪, 王行荣, 李庆玉. 行(列)反对称矩阵的满秩分解和广义逆[J]. 数学杂志, 2009, 29(4): 513-518.
- [8] 李珍珠. 线性流形上广义次对称矩阵的左右逆特征值问题[J]. 数学的实践与认识, 2011, 41(11): 157-161.
- [9] 胡丽莹, 郭躬德, 马昌凤. 一类矩阵方程的最小二乘反对称次对称解及其最佳逼近[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 2014, 30(3): 12-18.
- [10] 陈特清, 徐金平, 谢溪庄. 实次对称矩阵的推广与次对称变换[J]. 内江师范学院学报, 2012, 27(10): 1-3.
- [11] 北京大学数学力学系. 高等代数[M]. 北京: 高等教育出版社, 1978: 56-100.
- [12] 李改, 李磊. 基于矩阵分解的协同过滤算法[J]. 计算机工程与应用, 2011, 47(30): 4-7.
- [13] 秦建国, 史成唐. 中心自共轭矩阵的一些性质[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2010, 25(1): 117-119.
- [14] 袁晖坪. 次亚正定矩阵[J]. 数学杂志, 2001, 21(1): 29-32.

Some properties and applications about anti-elementary matrix

GUO Chuanhao, LIU Beibei

(School of Economics and Management, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Based on comprehensive researches on the properties of elementary matrix, a kind of anti-elementary matrixes is given and the relevant properties and applications are studied in this paper. Firstly, the definition and the expression of a new kind of matrixes anti-elementary matrix are given according to the definition of Flip matrix. Secondly, its basic properties and the relationship with elementary matrix are studied and given. Finally, some applications about anti-elementary matrix are given. The relevant research results have potential important significance for further studying the relevant theories of sub-symmetric matrix.

Key words: Flip-matrix; anti-elementary matrix; three diagonal matrix; Vandermonde matrix

(责任编辑: 康 锋)

改进 Asaoka 法反演固结系数方法的研究

程志鹏,马海龙

(浙江理工大学岩土工程研究所,杭州 310018)

摘要:针对地基处理中塑料排水板堆载预压情况,结合竖井固结理论,对 Asaoka 法中斜率与固结系数的关系式进行修正,得到了同时考虑竖向和水平向固结的反演公式。采用大型堆载预压工程实测沉降数据,对改进的 Asaoka 法中的固结系数进行反演计算,结果表明:考虑水平向固结系数的影响以及井阻和涂抹效应情况时,改进方法的固结系数比 Asaoka 法固结系数小,沉降计算值与实测值较接近,误差在 5% 以内。

关键词: Asaoka 法;固结系数;堆载预压;固结理论;沉降预测

中图分类号: TU447

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0367-05

0 引言

塑料排水板堆载预压是处理地基较常用的方法^[1],但在塑料排水板堆载预压工程中,地基土固结沉降的有效预测尤为重要。在实际堆载预压过程中,按固结理论计算地基的固结变形时间往往较实测的固结时间要长^[2],其中室内试验得到的固结系数与现场得到的固结系数的差异是影响固结速率的主要因素^[3-4],因此固结系数对软土地基沉降的准确预测影响显著。

固结系数的确定方法较多,如:张仪萍等^[5]从一维固结理论出发,利用主固结沉降与其速率的关系,提出了固结系数的推算方法,该方法避免不受次固结影响,但只针对一维固结理论,没考虑到水平向固结,不能反映真实的固结情况;李涛等^[6]推导出试样剩余沉降(最终沉降与沉降的差值)对数与时间呈线性关系,并根据线性方程的系数得出试样的固结系数;邓永锋等^[7]根据太沙基一维固结理论推导了沉降量与固结系数的关系式。当前关于固结系数的研究主要集中在一维固结理论,仅考虑竖向固结的影响而没有考虑水平向的影响,从而导致固结系数较实测值偏大。

反演算法是一种常用的沉降预测方法,它以现场实测沉降数据为基础反演计算地基土的固结系数^[8],其中 Asaoka 反演算法应用最广泛。本文基于竖向排水体饱和土地基固结理论,对 Asaoka 法的固结系数反演计算式进行改进,考虑水平向固结影响,利用改进的固结系数反演式对地基土的沉降进行预测。依据改进的 Asaoka 法,对浙江某围涂工程地基土的固结系数进行反演计算,利用所得固结系数计算最终沉降,并将计算的最终沉降与实测最终沉降进行了对比。

1 Asaoka 法原理

Asaoka^[9]根据 Mikasa^[10]一维固结常微分方程 $\dot{\epsilon} = C_v \epsilon_{zz}$ 进行求解,然后对 $\epsilon(t, z)$ 进行积分。对于任意边界条件软土地基的沉降表达式为:

$$S(t) = \int_0^H \epsilon(t, z) dz \quad (1)$$

其中: ϵ 为垂直应变; C_v 为地基土的竖向固结系数; z 为土层深度; t 为时间。

对式(1)进行积分化简得:

$$S + c_1 \dot{S} + c_2 \ddot{S} + \dots + c_n S^{(n+1)} = C \quad (2)$$

其中: S 为沉降; c_1, c_2, \dots, c_n 为未知常数; C 为未知

常数。

将式(2)简化成差分形式得：

$$S_j = \beta_0 + \sum_{s=1}^n \beta_s S_{j-s} \quad (3)$$

其中： S_j 为 j 时刻的沉降； β_0 和 β_s 为未知参数。

为了便于计算，取一阶近似方程：

$$S + c_1 \dot{S} = C \quad (4)$$

$$S_j = \beta_0 + \beta_1 S_{j-1} \quad (5)$$

令初始时刻 $t=0$ 时的沉降为 S_0 ，当 $t \rightarrow \infty$ 时的沉降为 S_∞ ，当 $S_j = S_{j-1}$ 时，可得：

$$S_\infty = \frac{\beta_0}{1-\beta_1} \quad (6)$$

解得式(4)得通解为：

$$S_t = S_\infty - (S_\infty - S_0) \exp\left(-\frac{t}{c_1}\right) \quad (7)$$

由式(7)可得：

$$\ln \beta_1 = -\frac{\Delta t}{c_1} = \begin{cases} -\frac{6C_v}{H^2} \Delta t, & \text{当土层为双面排水时} \\ -\frac{2C_v}{H^2} \Delta t, & \text{当土层为单面排水时} \end{cases} \quad (8)$$

其中： β_1 为 Asaoka 法沉降预测公式中的斜率； Δt 为时间间隔； H 为最大排水距离，当土层为单面排水时， H 为土层厚度，双面排水时 H 为土层厚度的一半。

由此得出 Asaoka 法的计算方法和 Asaoka 法沉降预测公式中斜率 β_1 与地基土竖向固结系数 C_v 的对应关系。

2 对 Asaoka 法的改进

由式(8)反演计算可得到一般软土地基的固结系数，但是对于有塑料排水板堆载预压情况下的软土地基，其固结速率较没有塑料排水板堆载预压的快，因此原反演公式不适用于竖井地基固结。

地基处理中常采用砂井或塑料排水板加速地基的排水固结。固结由两种排水作用引起：a) 沿垂直方向的渗流；b) 水平方向的轴对称渗流。将这两种渗流方式用极坐标表示，则可得到砂井地基排水固结方程^[11]：

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C_v \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + C_h \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (9)$$

其中： C_h 为地基土的水平向固结系数； u 为土体的孔隙水压力； r 为离开砂井轴线的水平距离，随研究点的位置而改变，如图 1 所示。图 1 中： r_w 为砂井半径； r_e 为影响区半径； d_e 为砂井排水范围的直径； k_h 为水平向渗透系数； k_v 为竖向渗透系数。

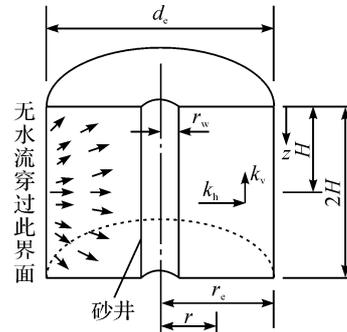


图 1 砂井影响范围内的渗流

用分离变量方法解式(9)，令

$$\frac{u}{u_0} = \frac{u_z u_r}{u_0 u_0} \quad (10)$$

其中： u_0 为起始超静孔隙水压力。

式(9)分解为：

$$\frac{\partial u_z}{\partial t} = C_v \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} = C_h \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) \quad (12)$$

式(11)为一维固结方程，可解得：

$$u = \frac{4p}{\pi} \sum_{m=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{m} \sin\left(\frac{m\pi z}{2H}\right) \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2}{4} T_v\right) \quad (13)$$

其中： p 为荷载在土层中引起的附加应力； T_v 为时间因数， $T_v = \frac{C_v \cdot t}{H^2}$ 。

取第一项：

$$u = \frac{4p}{\pi} \sin\left(\frac{\pi z}{2H}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2}{4} T_v\right) \quad (14)$$

将式(14)进行积分得竖向固结度：

$$U_z = 1 - \frac{\int_0^H u dz}{\int_0^H \sigma dz} = 1 - \frac{8e\left(-\frac{\pi^2}{4} T_v\right)}{\pi^2} \quad (15)$$

边界条件和初始条件：

a) $r=r_w$ 时， $u_r = u_w$ ， u_w 为砂井内超静水压；

b) $r=r_e$ 时， $\frac{\partial u_r}{\partial r} = 0$ ；

c) $z=0$ 时， $u_w = 0$ ；

d) $z=H$ 时， $\frac{\partial u_w}{\partial z} = 0$ ；

e) $t=0$ 时， $r_w \leq r \leq r_e$ ， $u = u_0 = p_0$ ；

f) 在 $r=r_s$ 处 (r_s 为涂抹区外缘半径)，孔压是连续的；

g) 砂井和土体间的流量符合下面连续条件：

由式(12)解得：

$$u_w = u_0 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{D}{F_a + D} \frac{2}{M} \sin \frac{Mz}{H} e^{-\beta_m t} \quad (16)$$

$$u_r = \begin{cases} u_0 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{F_a + D} \left[\frac{k_h}{k_s} \left(\ln \frac{r}{r_w} - \frac{r^2 - r_w^2}{2r_e^2} \right) + D \right] \frac{2}{M} \sin \frac{Mz}{H} e^{-\beta_r t}, & (r_w \leq r \leq r_s) \\ u_0 \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{F_a + D} \left[\left(\ln \frac{r}{r_s} - \frac{r^2 - r_s^2}{2r_e^2} \right) + \frac{k_h}{k_s} \left(\ln s - \frac{s^2 - 1}{2n^2} \right) \right] \frac{2}{M} \sin \frac{Mz}{H} e^{-\beta_r t}, & (r_s \leq r \leq r_e) \end{cases} \quad (17)$$

其中: $s = \frac{r_s}{r_w}$; $\beta_r = \frac{8C_v}{(F_a + J + \pi G)d_e^2}$; G 为井阻因子,

$$\frac{S - S_{t_1}}{S} = \frac{64}{\pi^4} e^{-\left(\frac{\pi^2}{4} T_{v1} + \beta_r t_1\right)} \quad (23)$$

$G = \frac{k_h}{k_s} \left(\frac{H}{d_w} \right)^2$, k_s 为涂抹区渗透系数; $M = \frac{2m+1}{2} \pi$,

$$\frac{S - S_{t_2}}{S} = \frac{64}{\pi^4} e^{-\left(\frac{\pi^2}{4} T_{v2} + \beta_r t_2\right)} \quad (24)$$

$m = 0, 1, 2, \dots$; $D = \frac{8G(n^2 - 1)}{M^2 n^2}$; J 为涂抹因子, 当不

将式(23)和式(24)相除, 并且由 $T_v = \frac{C_v t}{H^2}$, 得到:

大于 0.4 时 $\frac{\partial^2 u_w}{\partial z^2} = \frac{2k_s}{r_w k_w} \frac{\partial u_r}{\partial r} \frac{\partial u_w}{\partial z^2} = \frac{2k_s}{r_w k_w} \frac{\partial u_r}{\partial r} \Big|_{r=r_w}$, 固

$$\frac{S - S_{t_1}}{S - S_{t_2}} = e^{-\left(\frac{\pi^2 C_v}{4H^2} + \beta_r\right)(t_1 - t_2)} = e^{\left(\frac{\pi^2 C_v}{4H^2} + \beta_r\right)\Delta t} \quad (25)$$

结度可按无涂抹影响计, $J = \ln(s) \left(\frac{k_h}{k_s} - 1 \right)$; $F_a =$

令 $k_1 = e^{-\left(\frac{\pi^2 C_v}{4H^2} + \beta_r\right)\Delta t}$, $k_0 = (1 - k_1)S$, 式(25)可转化成

$\left(\ln \frac{n}{s} + \frac{k_h}{k_s} \ln s - \frac{3}{4} \right) \frac{n^2}{n^2 - 1} + \frac{s^2}{n^2 - 1} \left(1 - \frac{k_h}{k_s} \right) \left(\frac{s^2}{4n^2} \right) +$

$$S_{t_2} = k_1 S_{t_1} + k_0 \quad (26)$$

$\frac{k_h}{k_s} \frac{1}{n^2 - 1} \left(1 - \frac{1}{4n^2} \right)$, 井径比 $n = \frac{r_e}{r_w}$ 。

式(26)为根据 Asaoka 法并结合竖向排水体饱和和土地基固结理论推演得到的固结系数反演计算公式。

由式(17)可得出考虑涂抹和井阻效应的砂井径向固结度为:

3 固结系数的反演计算

$$U_r = 1 - \sum_{m=0}^{\infty} \frac{2}{M^2} e^{-\beta_r t} \quad (18)$$

由于平均孔压也符合式(10), 因此:

3.1 工程案例

$$\frac{\bar{u}}{u_0} = \frac{\bar{u}_z \bar{u}_r}{u_0 u_0} \quad (19)$$

而平均固结度与平均孔压的关系为:

为验证改进固结系数反演公式的准确性, 以舟山某围涂工程的沉降监测数据为研究对象进行验证计算。

$$1 - U = \frac{\bar{u}}{u_0} \quad (20)$$

其中: U 为土的总固结度。由式(20)可推得:

该工程一期陆域总面积约 672 万 m^2 , 共分为 11 个区域, 分区分期施工。地基加固采用塑料排水板堆载预压方案, 堆土高度约 3.0 m。塑料排水板呈正方形布置, 间距为 1.1 m, 塑料排水板插板深 17~30 m, 其中 CJ1 # -16、CJ1 # -23、CJ1 # -51(CJ1 # 表示地块一上的测点) 三个测点所在区插板深度为 18.7 m。根据岩土勘察报告显示, 地块一勘探深度范围内的地基土层大致分为 5 层, 土层分布特征如表 1 所示, 土层物理力学指标如表 2 所示。

$$1 - U = (1 - U_z)(1 - U_r) \quad (21)$$

将式(15)和式(18)带入式(21), 得到:

$$U = \frac{S_t}{S} = 1 - \frac{64}{\pi^4} e^{-\left(\frac{\pi^2}{4} T_v + \beta_r t\right)} \quad (22)$$

式(22)进行变形得到:

表 1 土层分布特征

| 土层编号 | 土名 | 土层厚度/m | 土层特征 |
|------|-----------|-----------|---|
| ① | 灰色淤泥质粉质黏土 | 14.0~25.0 | 土质较均匀, 夹少量薄层或团块状粉砂, 呈饱和, 流塑, 局部呈软塑状 |
| ② | 灰色粉质黏土 | 4.0~10.0 | 土质较均匀, 切面光滑, 局部夹少量粉砂, 呈饱和, 软塑—可塑偏软 |
| ③ | 灰黄—灰色粉质黏土 | 1.0~18.8 | 土质较均匀, 切面粗糙, 局部切面光滑, 为黏土, 局部灰绿色, 呈饱和, 可塑偏硬—硬塑, 局部可塑 |
| ④ | 灰色粉质黏土 | 3.0~25.0 | 土质较均匀, 切面光滑, 夹少量腐植物, 呈饱和, 可塑偏软—可塑, 局部为可塑偏硬 |
| ⑤ | 灰色粉质黏土 | 3.0~13.0 | 土质较均匀, 切面稍光滑, 局部切面粗糙, 夹少量粉土或粉砂薄层, 局部为灰黄、蓝灰色, 呈饱和, 可塑偏硬—硬塑 |

表2 土层物理力学指标

| 土层编号 | 土名 | 含水率 $\omega/\%$ | 容重 $\gamma/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-3})$ | 孔隙比 e | 塑性指数 I_p | 液性指数 I_L | 压缩系数 $a_{e0.1-0.2}/\text{MPa}^{-1}$ |
|------|-----------|-----------------|---|---------|------------|------------|-------------------------------------|
| ① | 灰色淤泥质粉质黏土 | 46.4 | 17.2 | 1.280 | 14.8 | 1.41 | 0.94 |
| ② | 灰色粉质黏土 | 37.6 | 17.7 | 1.115 | 13.2 | 0.98 | 0.63 |
| ③ | 灰黄—灰色粉质黏土 | 27.6 | 19.2 | 0.786 | 13.9 | 0.35 | 0.25 |
| ④ | 灰色粉质黏土 | 33.8 | 18.5 | 0.932 | 14.3 | 0.76 | 0.36 |
| ⑤ | 灰色粉质黏土 | 26.9 | 18.8 | 0.809 | 13.6 | 0.66 | 0.26 |

为避免沉降监测中各因素对沉降监测值的影响,较分散的选取了地块一的三个测点沉降值,并对沉降数据进行等时距处理,得到时间与沉降关系如表3所示。由于塑料排水板没有打穿透水层,所以只讨论单面排水情况。

表3 各测点在不同时间的沉降量

| 测点编号 | 沉降量/mm | | | | | |
|---------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | 4月 1日 | 5月 1日 | 5月 31日 | 6月 30日 | 7月 30日 | 8月 29日 |
| CJ1#-16 | 7 | 411 | 612 | 823 | 934 | 996 |
| CJ1#-23 | 31 | 426 | 655 | 824 | 917 | 983 |
| CJ1#-51 | 5 | 543 | 771 | 925 | 1019 | 1083 |

表4是通过Asaoka法的图解形式获得的各监测点对应的斜率 β_1 ,以及通过竖井固结理论得到的轴对称径向排水应力固结参数 β_r 。塑料排水板堆载预压过程中,排水板中向外排水会受到一定的阻力,且在排水过程中,周围土体因受到一定扰动而在排水板周围产生涂抹层,使得土的渗透性下降。径向排水应力固结参数同时考虑了井阻和涂抹效应,在一定程度上降低了土的渗透系数,更加符合实际。

表4 各测点对应深度及相关固结系数反演参数

| 测点编号 | H/m | β_1 | β_r |
|---------|--------------|-----------|---------------------------|
| CJ1#-16 | 18.7 | 0.6527 | $8.51 \times 10^{-5} C_v$ |
| CJ1#-23 | 18.7 | 0.6314 | $7.52 \times 10^{-5} C_v$ |
| CJ1#-51 | 18.7 | 0.5318 | $8.09 \times 10^{-5} C_v$ |

表6 各测点在单面排水下的固结系数

| 测点编号 | 各方法对应 C_v 值/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | | | 各级压力下平均固结系数/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | |
|---------|--|----------|-----------------------|--|-----------------------|
| | Magnan 等的沉降预测法 | Asaoka 法 | Asaoka 改进算法 | 100 kPa | 200 kPa |
| CJ1#-16 | 0.240 | 0.288 | 1.92×10^{-3} | | |
| CJ1#-23 | 0.258 | 0.310 | 2.34×10^{-3} | 1.67×10^{-3} | 1.30×10^{-3} |
| CJ1#-51 | 0.355 | 0.426 | 2.99×10^{-3} | | |

导致前两种方法计算值大于本文改进方法计算值的主要原因,是前两种方法在进行推算固结系数时只考虑了竖向固结,而本文改进的方法是基于竖向排水体饱和土地基固结理论改进得到的,同时考虑了竖向固结和水平向固结,还考虑了井阻及涂抹影响,因此竖向固结系数较小,更接近于塑料排水板堆载预压的实际工况。

室内固结试验表明,在同等压力下, $C_h > C_v$ 且 $C_h = (1.06 \sim 1.19) C_v$, 因此取平均值 $C_h = 1.1 C_v$ [12]。表5为Magnan等[13]沉降预测法、Asaoka法固结系数反演公式和改进Asaoka法固结反演公式。

表5 各方法在单面排水下固结系数反演公式

| 排水 | 公式 | | |
|----------|--|--|---|
| | Magnan 等的 沉降预测法 | Asaoka 法 | Asaoka 改进算法 |
| 单面 排水 | $\ln k = -\frac{12C_v}{5H^2} \Delta t$ | $\ln \beta_1 = -\frac{2C_v}{H^2} \Delta t$ | $\ln k_1 = -\left(\frac{\pi^2 C_v}{4H^2} + \beta_r\right) \Delta t$ |

根据表5中的反演计算公式计算得出相应测点的固结系数 C_v 如表6所示。从表6可以看出,在单面排水情况下,Magnan等的实测算法与Asaoka法所对应的固结系数反演公式所算得的固结系数相近,但计算值明显大于改进方法所反演的固结系数值,而且数值大小相差近两个数量级。本工程室内固结试验在100 kPa和200 kPa压力下所得土的平均固结系数分别为 $1.67 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ 和 $1.30 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$,而本案例堆荷载约110 kPa,介于100 kPa和200 kPa之间,由此可以发现本文所计算的固结系数与固结试验所得固结系数在同一数量级且与室内试验值接近。

表7给出了三个测点的最终沉降计算结果及其相关参数,选取时间为2016年3月31日到2016年8月29日,共152 d。首先通过改进反演固结系数法反演计算固结系数,运用所得固结系数对最终沉降进行预测,得出各测点的最终沉降值。通过计算所得最终沉降值与实测沉降值进行对比,发现两者的相对误差都在5%以内,表明改进方法的预测值与实际值较吻合。

表7 沉降计算与实测沉降误差分析

| 测点编号 | $C_v / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | T_v | β_r | U | S_r / mm | 计算最终沉降/mm | 实测最终沉降/mm | 误差/% |
|---------|---|-----------------------|-----------------------|-------|-------------------|-----------|-----------|-------|
| CJ1#-16 | 1.92×10^{-3} | 7.21×10^{-3} | 1.63×10^{-7} | 0.924 | 996 | 1078 | 1131 | -4.69 |
| CJ1#-23 | 2.34×10^{-3} | 8.84×10^{-3} | 1.76×10^{-7} | 0.936 | 983 | 1050 | 1091 | -3.76 |
| CJ1#-51 | 2.99×10^{-3} | 1.12×10^{-2} | 2.42×10^{-7} | 0.973 | 1083 | 1113 | 1159 | -3.97 |

4 结 论

本文对 Asaoka 法反演固结系数方法进行修正,获得了以下结论:

a) 改进的 Asaoka 法综合考虑了水平向和竖向的排水影响,能够更好地反映土体的实际固结状态。

b) 改进的 Asaoka 法同时考虑了井阻与涂抹效应,使得计算结果更贴近于实际工况。

c) 利用改进的 Asaoka 法反演计算固结系数,能够有效地预测地基沉降,本文案例中沉降预测值与沉降实测值的误差均在 5% 以内。

参考文献:

- [1] 张甲峰,钱建国,张合青,等. 塑料排水板联合超载预压处理超大面积深厚软基的数值分析[J]. 岩土工程学报, 2013, 35(S2): 892-896.
- [2] 邓永锋,刘松玉,洪振舜. 成层地基土体固结系数反演[J]. 公路交通科技, 2004, 21(9): 1-4.
- [3] 周健,闫东霄,贾敏才,等. 某深水港土层固结系数反演及工后长期沉降预测[J]. 岩土力学, 2008, 29(5): 1407-1410.
- [4] 魏汝龙. 从实测沉降过程推算固结系数[J]. 岩土工程学

报, 1993, 15(2): 12-19.

- [5] 张仪萍,俞亚南,张土乔,等. 室内固结系数的一种推算方法[J]. 岩土工程学报, 2002, 24(5): 616-618.
- [6] 李涛,张仪萍,曹国强,等. 推算室内固结系数的剩余沉降对数法[J]. 岩土工程学报, 2003, 25(6): 724-726.
- [7] 邓永锋,刘松玉,洪振舜. 基于沉降资料反演固结系数的方法研究[J]. 岩土力学, 2005, 26(11): 1807-1809.
- [8] 胡荣华,余海忠,张明,等. 确定软土固结系数方法的研究[J]. 铁道建筑, 2010(2): 74-81.
- [9] Asaoka A. Observational procedure of settlement prediction[J]. Soils & Foundations, 1978, 18(4): 87-101.
- [10] Mikasa M. The Consolidation of Soft Clay [M]. Tokyo: Kajima-Shuppan-Kai, 1963.
- [11] 李广信. 高等土力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004: 300-302.
- [12] 汪小平,杨永波,熊锋. 软土路基固结系数的反演分析[J]. 中国水运: 学术版, 2007, 7(11): 104-106.
- [13] Magnan J, Deroy J. Graphical analysis of oedometric consolidation curves[J]. International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, 1981, 18(3): 48.

Study on improving inverse calculation of consolidation coefficient with Asaoka method

CHENG Zhipeng, MA Hailong

(Institute of Geotechnical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: According to the preloading situation of the plastic drain board during ground treatment, the theory of vertical drain consolidation was combined to correct the relation between the slope and consolidation coefficient in Asaoka method. Then, the inversion formula which takes into account of both vertical and horizontal consolidation at the same time was gained. Large stack preloading engineering was applied to measure the settlement data and inversion calculation was carried out for the consolidation coefficient in Asaoka method. The results indicate that the consolidation coefficient of improved method is smaller than that of Asaoka method when the influence of horizontal consolidation coefficient, well resistance and smear efficiency is considered. The settlement calculation value is close to the measured value, and the error is within 5%.

Key words: Asaoka method; consolidation coefficient; preloading; consolidation theory; settlement prediction

(责任编辑: 康 锋)

刚柔性桩加筋垫层复合地基承载性状数值分析

刘开富,许家培,曹玲珑

(浙江理工大学建筑工程学院,杭州 310018)

摘要:对刚柔性桩加筋垫层复合地基的承载性状进行数值分析,通过 PLAXIS 3D 软件建立三维有限元模型,分析垫层模量、土工格栅层数、桩间距及刚性桩桩长对刚柔性桩加筋垫层复合地基承载性状的影响。结果表明:当荷载较小时,土工格栅层数、刚性桩桩长及桩间距对复合地基沉降影响较小;当荷载较大时,复合地基沉降随着垫层模量、土工格栅层数及刚性桩桩长的增大而增大,随着桩间距的减小而增大;垫层模量和土工格栅模量对桩土荷载分担比的影响较小;增大桩间距,刚性桩和柔性桩的荷载分担比均有所减小;增大刚性桩桩长,刚性桩荷载分担比增大明显,柔性桩荷载分担比略有减小。

关键词:刚柔性桩;复合地基;沉降;荷载分担比;数值分析

中图分类号: TU472.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0372-06

0 引言

近年来,我国道路建设发展迅速,土地资源日益紧张,许多道路不得不建在软土地基上。因软土地基具有高压缩性、低透水性、高灵敏性、含水量高、强度低等特点^[1],在长期荷载作用下,软土路基容易产生较大的沉降与差异沉降,损坏道路结构,影响道路的正常使用寿命,甚至引发桥头跳车等病害。采用刚柔性桩加筋垫层复合地基技术处理柔性基础下的软土地基,能够有效提高地基承载力、减少沉降、限制不均匀沉降,且工期较短、经济效益良好,是一种有效的软土地基处理办法^[2-3]。

由于刚柔性桩加筋垫层复合地基的应用时间较短,相关研究还不够透彻,目前学者对于刚、柔性桩加筋垫层复合地基的相关研究主要通过理论分析、试验研究和数值模拟进行。在理论分析方面,郭帅杰等^[4]针对桩间土应力不均匀分布的情况,计算桩体荷载分担比,建立了相对合理的路基填土土拱效应优化算法;俞缙等^[5]针对柔性桩承式加筋路堤,考虑土拱效应、拉膜效应和桩土相互作用三者耦合情

况,建立平衡方程,推导出桩土应力比及桩土差异沉降计算公式。在试验研究方面,鲍树峰^[6]通过开展现场试验,研究刚柔性桩-网复合地基在深厚软土路基中的工作性状,肯定了刚柔性桩-网复合地基用于控制深厚软土路基工后沉降的可行性;朱奎等^[7]进行了现场试验,结果表明,在刚柔性桩复合地基中设置褥垫层有利于桩土共同作用的发挥。在数值模拟方面,谢新宇等^[8]及 Liu 等^[9]运用数值方法研究了垫层厚度、垫层模量、短桩模量和长桩长度对刚柔性桩复合地基的沉降、长短桩应力比的影响;张宽^[10]利用有限元软件模拟实际工况,对比分析数值计算结果与实际测试结果,验证了数值方法运用于刚柔性桩复合地基设计计算中的可行性与计算精度的可用性;李善珍等^[11]结合实际工程,运用 MIDAS/GTS 有限元软件,分析桩长、桩间距和下卧层刚度对复合地基工作性状的影响;李波等^[12]采用有限元方法探讨并分析了长短桩组合路堤桩土拱效应的形成机制和基本模式,改进了等长路堤桩的 Hewlett 方法,提出了适用于长短组合路堤桩及等长桩路堤桩两种情况的三维复合土拱效应分析方法;杨涛等^[13]根据有

限元计算结果,分析了桩承式路堤中土拱的形态及影响土拱高度的主要因素;庄妍等^[14-15]通过 ABAQUS 软件建立三维有限元分析模型,研究了桩承式路堤中的土拱效应作用机理及加筋体工作机理。从以上分析可见,复合地基的数值分析多见于土拱效应分析,对承载性状的分析较少,对刚柔性桩加筋垫层复合地基承载性状的研究尚不足。

本文采用 PLAXIS 3D 有限元软件建立刚柔性桩加筋垫层复合地基分析模型,通过改变垫层模量、土工格栅层数、桩间距及刚性桩桩长,探究不同影响因素下刚柔性桩加筋垫层复合地基承载性状。

1 有限元模型及参数确定

1.1 有限元模型的建立

考虑减小边界效应的同时提高计算精度,选取 6 根柔性桩及 2 根刚性桩加固范围内的局部地基进行分析,取地基模型尺寸为 20.0 m×15.0 m×25.0 m,沿着深度方向为 3.0 m 厚砂垫层、2.0 m 厚粉质粘土、8.0 m 厚淤泥质黏土和 15.0 m 厚粉质粘土。基准组模型布置如下:桩体按梅花形布置,刚性桩采用桩径为 0.5 m、长 12.0 m 的混凝土桩,其顶部设置 1.0 m×1.0 m×0.2 m 的桩帽;柔性桩采用桩径为

0.5 m、长 8.0 m 的水泥土搅拌桩,桩间距取 10 倍桩径;桩顶 0.2 m 的平面上设置一层土工格栅作为水平向加筋体(当需设置两层及以上土工格栅时,每层土工格栅之间的距离取 0.50 m);垫层模量取 80 MPa;加载范围取 13.0 m×8.0 m。三维有限元模型示意如图 1 所示。

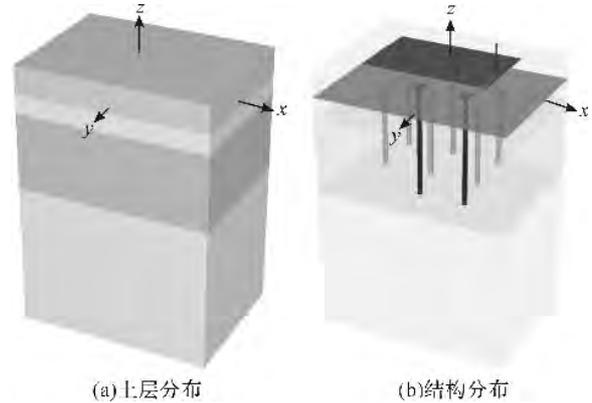


图 1 三维有限元模型

1.2 本构模型及参数设置

有限元分析中粉质粘土和淤泥质黏土采用 Soft soil 模型;砂垫层采用经典的 Mohr-Coulomb 模型;混凝土桩、水泥土搅拌桩和土工格栅则采用 Linear elastic 模型,相应土层及材料参数如表 1—表 3 所示。

表 1 粉质粘土及淤泥质黏土材料参数

| 材料 | 材料行为 | 天然重度 $\gamma_{unsat}/(kN \cdot m^{-3})$ | 饱和重度 $\gamma_{sat}/(kN \cdot m^{-3})$ | 初始孔隙比 e_{int} | 修正压缩指数 λ^* | 修正回弹指数 κ^* | 有效粘聚力 c'/kPa | 有效摩擦角 $\varphi'/(^\circ)$ | 剪胀角 $\psi/(^\circ)$ |
|-------|------|---|---------------------------------------|-----------------|--------------------|-------------------|----------------|---------------------------|---------------------|
| 粉质粘土 | 不排水 | 17.5 | 18.5 | 0.90 | 0.15 | 0.03 | 15.0 | 26.0 | 0 |
| 淤泥质黏土 | 不排水 | 16.0 | 17.0 | 1.325 | 0.05 | 0.01 | 15.0 | 12.5 | 0 |

表 2 砂垫层材料参数

| 材料 | 材料行为 | 重度 $\gamma/(kN \cdot m^{-3})$ | 初始孔隙比 e_{int} | 弹性模量 E'/MPa | 泊松比 ν | 有效粘聚力 c'/kPa | 有效摩擦角 $\varphi'/(^\circ)$ |
|-----|------|-------------------------------|-----------------|---------------|-----------|----------------|---------------------------|
| 砂垫层 | 排水 | 17.0 | 0.50 | 80 | 0.25 | 1.0 | 36.0 |

表 3 桩和土工格栅材料参数

| 材料 | 重度 $\gamma/(kN \cdot m^{-3})$ | 弹性模量 E'/MPa | 泊松比 ν | 土工格栅模量 $EA/(kN \cdot m^{-1})$ |
|--------|-------------------------------|-------------------|-----------|-------------------------------|
| 混凝土桩 | 23.25 | 2.8×10^4 | 0.20 | — |
| 水泥土搅拌桩 | 20.0 | 8.0×10^2 | 0.20 | — |
| 土工格栅 | — | — | — | 600.0 |

1.3 模型条件设置

考虑复合地基上路堤的逐层填筑过程,采用 1000 kN/级进行分级加载,等效作用在垫层顶部的均布荷载为 19.23 kPa/级;桩土间相互作用的粗糙程度通过强度折减系数控制,该系数将界面强度(桩体粘聚力和摩擦角)与土体强度(土体粘聚力和摩擦角)联系起来,强度折减系数大小根据土层情况分别选择(为方便计算,同一土层的强度折减系数取值相

同),本文中粉质粘土的强度折减系数设置为 0.67,淤泥质黏土设置为 0.60。土工格栅与土体间不设置接触,可认为土工格栅与土体间不产生相对滑移,土工格栅随土体一起变形;考虑模型仅取地基的局部加固区域,因此可认为仅产生竖向位移而不产生侧向位移,故设置模型竖向边界条件 Z_{min} 、 Z_{max} 为打开,设置模型水平向边界条件 X_{min} 、 X_{max} 、 Y_{min} 、 Y_{max} 为关闭(Z_{min} 、 Z_{max} 分别为沿深度方向模型底部和顶

部边界, X_{min} 、 X_{max} 、 Y_{min} 、 Y_{max} 分别为水平方向上模型四周边界)。

2 有限元结果分析

2.1 不同垫层模量下的刚柔性桩加筋垫层复合地基的承载性状

图2为垫层模量分别为40、80、120 MPa及160 MPa时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基沉降随荷载变化曲线。由图2可知,复合地基沉降随着荷载增大而增大;荷载在一定范围内时,复合地基沉降随着荷载增大基本呈线性增长,而当荷载超过一定值后,复合地基沉降增量明显增大,这表明地基土已进入局部剪切状态。由图2还可发现,在同级荷载下,复合地基沉降随着垫层模量的增大而减小;随着垫层模量的增大,沉降增量也逐渐减小;如在10000 kN荷载下,垫层模量由40 MPa增大到80 MPa时,复合地基沉降减小了9.94 mm,而垫层模量由120 MPa增大到160 MPa时,复合地基沉降只减小了3.10 mm,这说明垫层模量对复合地基沉降影响十分明显。由此可见,垫层模量较低时提高垫层模量能够明显减小复合地基沉降,但随着垫层模量逐渐增大,垫层模量对复合地基减沉效果逐渐减弱。

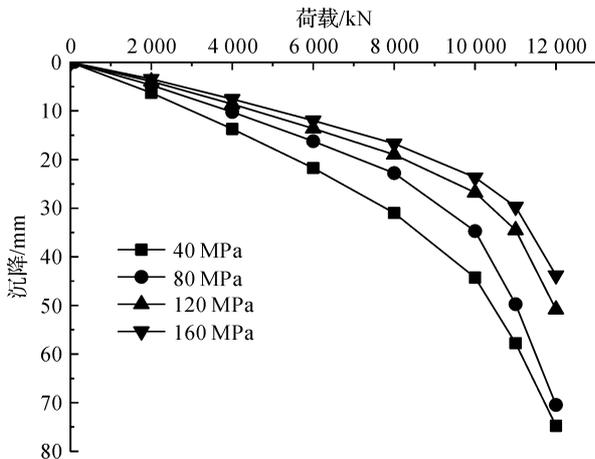


图2 不同垫层模量下刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基沉降随荷载变化曲线

图3为荷载10000 kN时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基的桩土荷载分担比随垫层模量变化曲线。由图3可知,随着垫层模量的增大,刚性桩和柔性桩所承担的荷载逐渐增大,而桩间土所承担的荷载逐渐减小,但变化幅度并不明显。垫层模量为40 MPa时桩间土承担了90.05%的荷载,当垫层模量增大到160 MPa时,桩间土承担了87.00%的荷载,可见垫层模量提高了3倍但桩间土所承担的荷载仅减小了3.05%,这表明改变垫层模量对复合地

基桩土荷载分担比具有一定影响,垫层模量对桩土荷载分担比的影响相对较小。由图3还可发现,尽管刚性桩数量只有柔性桩的三分之一,但因刚性桩上的桩帽存在及刚性桩的受力特性,刚性桩所承担的荷载大于柔性桩所承担的荷载。

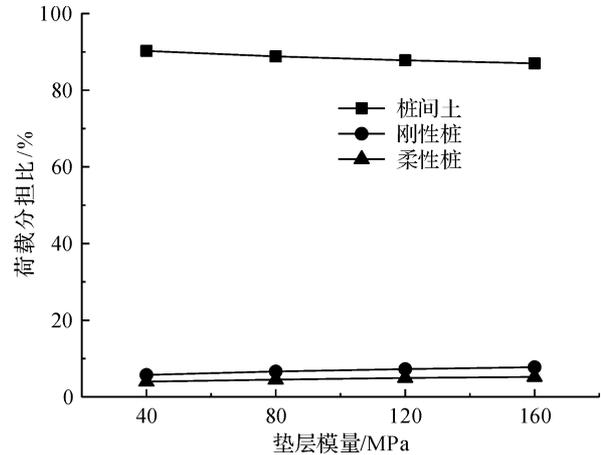


图3 10000 kN时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基的桩土荷载分担比随垫层模量变化曲线

2.2 不同土工格栅层数下的刚柔性桩加筋垫层复合地基的承载性状

图4为不同土工格栅层数下刚柔性桩加筋垫层复合地基沉降随荷载变化曲线。由图4可知,当荷载较小时土工格栅层数对复合地基沉降影响不大,当荷载较大时复合地基沉降随土工格栅层数增加而减小,如荷载为8000 kN时,不同土工格栅层数下的复合地基沉降均在22.80 mm左右,荷载增大到12000 kN时,同一层土工格栅下的沉降(70.46 mm)相比,两层土工格栅下的沉降为62.83 mm,减小了10.83%,三层土工格栅下的沉降为53.37 mm,减小了25.25%,说明土工格栅层数对复合地基沉降的影响集中在荷载较大时。

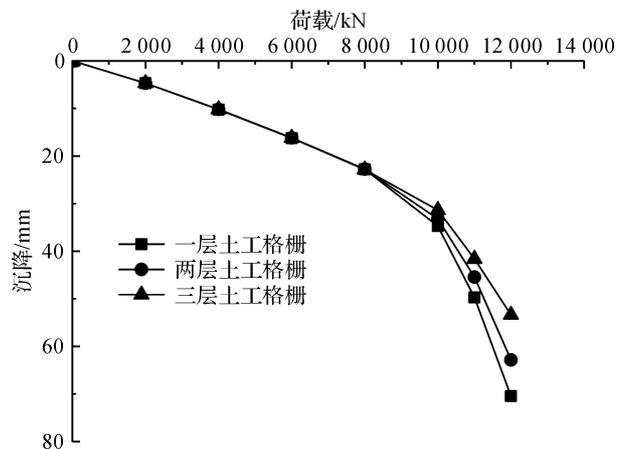


图4 不同土工格栅层数下刚柔性桩加筋垫层复合地基沉降随荷载变化曲线

图 5 为荷载 10000 kN 时刚柔性桩加筋垫层复合地基的桩土荷载分担比随土工格栅层数变化曲线。由图 5 可知,桩的荷载分担比随着土工格栅层数增加略有增大,但增大幅度并不明显。采用一层土工格栅时,桩间土承担了 88.81% 荷载,比采用两层土工格栅时(87.81%)仅增大了 1.00%,比采用三层土工格栅时(86.88%)也仅增大了 1.93%,说明增加土工格栅层数能提高桩体荷载分担比,但提升的效果不太明显。

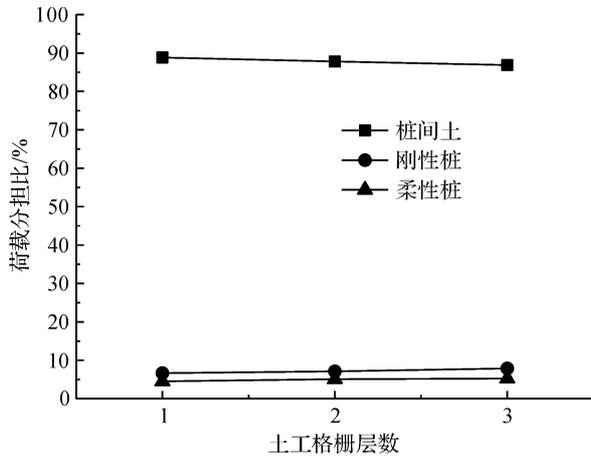


图 5 10000 kN 时刚柔性桩加筋垫层复合地基的桩土荷载分担比随土工格栅层数变化曲线

2.3 不同桩间距下刚柔性桩加筋垫层复合地基的承载性状

图 6 为不同桩间距下刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基的沉降随荷载变化曲线。由图 6 可知,复合地基沉降随着桩间距增大而增大;当荷载较小时,桩间距对复合地基沉降影响较小;随着荷载增大,桩间距对复合地基沉降的影响逐渐增大,如荷载为 8000 kN 时,10 倍桩间距下的沉降为 22.79 mm,仅比 6 倍桩间距下的沉降(19.83 mm)大了 2.96 mm,当荷载增大到 12000 kN 时,10 倍桩间距下的沉降为 70.46 mm,比 6 倍桩间距下的沉降(34.14 mm)大了 36.32 mm,远大于 8000 kN 时的沉降差。由此可见,当荷载较大时,桩间距对复合地基沉降的影响显著。

图 7 为荷载 10000 kN 时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基桩土荷载分担比随桩间距变化曲线。由图 7 可知,桩体的荷载分担比随着桩间距增大而减小,桩间土的荷载分担比则随之增大;如桩间距从 6 倍增大到 10 倍时,刚性桩的荷载分担比由 14.16% 减小到了 6.65%,柔性桩荷载分担比则由 9.26% 减小到了 4.54%,相应的桩间土荷载分担比增大了 11.56%,由此可见桩间距对荷载分担比影响显著,采用较小桩间距能够有效降低桩间土所承

载的荷载,充分发挥桩的承载性能,因此需要综合考虑桩的承载能力和工程经济性,选择合理的桩间距。

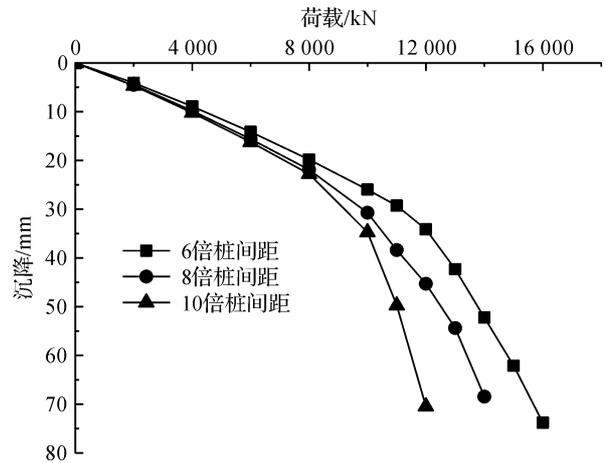


图 6 不同桩间距下刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基沉降随荷载变化曲线

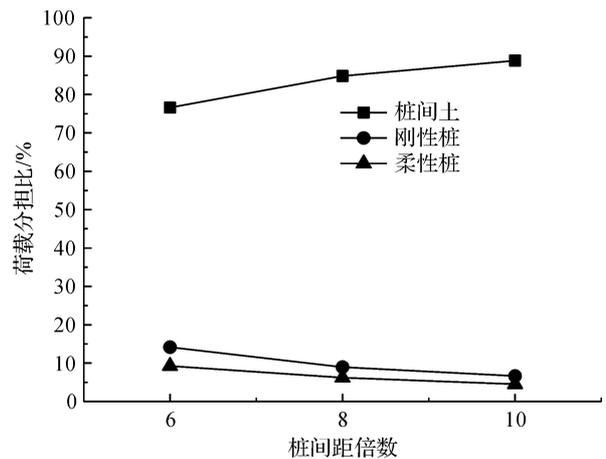


图 7 10000 kN 时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基桩土荷载分担比随桩间距变化曲线

2.4 不同刚性桩桩长下刚柔性桩加筋垫层复合地基的承载性状

图 8 为不同刚性桩桩长时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基沉降随荷载变化曲线。由图 8 可知,复合地基沉降随着刚性桩桩长的增大而减小;荷载较小时,刚性桩桩长对复合地基沉降影响不大;刚性桩桩长越长,土体进入局部剪切状态所需的荷载越大,如荷载为 8000 kN 时,不同刚性桩桩长下的沉降均在 22.50 mm 左右,荷载增大到 10000 kN 时,9 m 和 12 m 刚性桩桩长下的复合地基已进入局部剪切状态,其沉降分别达到了 57.38 mm 和 34.73 mm,而 15 m 和 18 m 刚性桩桩长下的沉降在 29.50 mm 左右,尚未进入破坏状态。由此可见,刚性桩桩长对复合地基沉降影响显著,增加刚性桩桩长可以提高复合地基的承载性能。

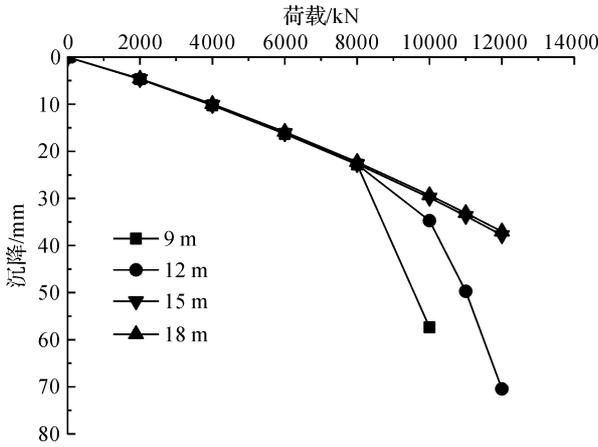


图8 不同刚性桩桩长时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基沉降随荷载变化曲线

图9为荷载10000kN时刚柔性桩一层土工格栅垫层复合地基桩土荷载分担比随刚性桩桩长变化曲线。由图9可知，刚性桩荷载分担比随着刚性桩桩长增大而增大，柔性桩和桩间土荷载分担比随着刚性桩桩长增大而减小。刚性桩桩长由9m增大到12m时，刚性桩荷载分担比提高了4.92%，柔性桩荷载分担比减小了0.98%，桩间土荷载分担比减小了3.94%，由此可见，增大刚性桩桩长不仅可以有效提高刚性桩的荷载分担比，还可适当降低柔性桩荷载分担比。对比图8和图9可见，增大刚性桩桩长可以有效改善刚性桩与桩间土的荷载分配情况，提高复合地基承载能力。

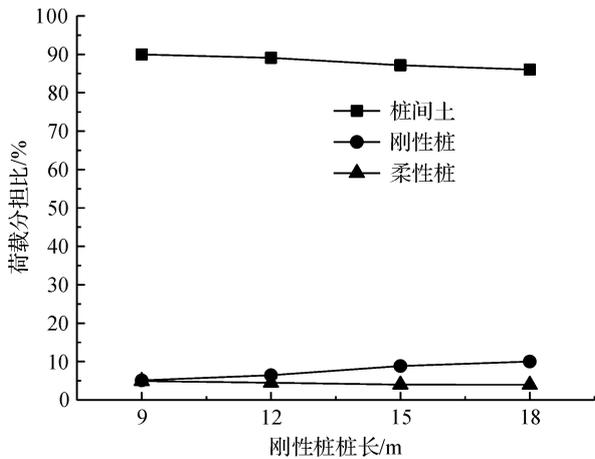


图9 10000kN时刚柔性桩土一层土工格栅垫层复合地基桩土荷载分担比随刚性桩桩长变化曲线

3 结论

本文通过 PLAXIS 3D 软件建立了刚柔性桩加筋垫层复合地基的三维有限元模型，分析了垫层模量、土工格栅层数、桩间距、刚性桩桩长对复合地基沉降和荷载分担比的影响，得到以下结论：

a) 复合地基沉降随着垫层模量、土工格栅层数、刚性桩桩长的增大而减小，随着桩间距的增大而增大；荷载较小时，土工格栅层数、刚性桩桩长及桩间距对沉降影响较小；随着荷载增大，不同垫层模量、土工格栅层数、桩间距及刚性桩桩长下的沉降差异逐渐明显，可以通过优化这些参数提高复合地基的承载能力。

b) 垫层模量和土工格栅模量对桩土荷载分担比的影响较小；增大桩间距，刚性桩和柔性桩的荷载分担比均有所减小；增大刚性桩桩长，刚性桩荷载分担比增大明显，柔性桩荷载分担比略有减小，说明增大刚性桩桩长可以优化刚性桩与桩间土的荷载分配情况。

参考文献：

- [1] 施尚伟. 深厚软土地区长短桩复合地基工程性状研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006: 1-22.
- [2] 张先军, 赵世运. 哈大高速铁路新营口市车站组合桩复合地基的应用研究[J]. 铁道工程学报, 2011(5): 34-39.
- [3] 孙凤玲. 柔性荷载下刚柔长短组合桩-网复合地基性状研究[D]. 杭州:浙江大学, 2011: 36-50.
- [4] 郭帅杰, 宋绪国, 罗强, 等. 基于 Hewlett 方法的桩网复合地基土拱效应优化算法[J]. 铁道标准设计, 2015, 60(5): 16-23.
- [5] 俞缙, 周亦涛, 鲍胜, 等. 柔性桩承式加筋路堤桩土应力比分析[J]. 岩土工程学报, 2011, 33(5): 705-713.
- [6] 鲍树峰. 刚柔长短组合桩-网复合地基工作性状研究[J]. 铁道工程学报, 2014, 31(7): 24-29, 79.
- [7] 朱奎, 徐日庆. 有无褥垫层刚柔性桩复合地基性状对比研究[J]. 岩土工程学报, 2006, 28(10): 1230-1235.
- [8] 谢新宇, 杨相如, 施尚伟, 等. 刚柔性长短桩复合地基性状分析[J]. 岩土力学, 2007, 28(5): 877-882.
- [9] Liu K, Xie X, Shi S, et al. Numerical analysis on the performance of a cushioned foundation with a mixture of both rigid and flexible piles[C]//Proceedings of the US-China Workshop on Ground Improvement Technologies. Orlando: American Society of Civil Engineering, 2009: 102-111.
- [10] 张宽. 客运专线刚柔性桩复合地基沉降特性分析[D]. 成都:西南交通大学, 2010: 39-63.
- [11] 李善珍, 马学宁, 田兆斌. 路堤荷载下长短桩加固黄土地基影响因素的分析[J]. 铁道科学与工程学报, 2017, 14(2): 241-249.
- [12] 李波, 黄茂松. 长短桩组合路堤桩三维复合拱土拱效应分析[J]. 岩土力学, 2013, 34(1): 203-210, 220.
- [13] 杨涛, 王刚刚, 闫业强, 等. 桩承式路堤中土拱形态与成拱过程中土拱效应研究[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(4): 731-735.

- [14] 庄妍,王康宇,刘汉龙. 桩承式路堤中加筋体工作机理研究[J]. 岩土工程学报,2013,35(s1):294-299.
- [15] 庄妍,崔晓艳,刘汉龙. 桩承式路堤中土拱效应产生机理研究[J]. 岩土工程学报,2013,35(s1):118-123.

Numerical analysis on bearing behavior of rigid-flexible pile composite foundation with reinforced cushion

LIU Kaifu, XU Jiapei, CAO Linglong

(School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Due to the bearing behavior numerical analysis of rigid-flexible pile composite foundation with reinforced cushion is not too many, a finite element model is established via PLAXIS 3D to analyze the effect of cushion modulus, geogrid layer number, distance between piles and length of rigid pile to bearing behavior of the composite foundation. The result of numerical calculation shows that the geogrid layer number, distance between piles and length of rigid pile has little effects on settlement of composite foundation under a low load. When a high load is applied, the settlement of composite foundation increases with the increase of cushion modulus, geogrid layer number, length of rigid pile and the decrease of distance between piles. The cushion modulus and geogrid layer number has a little influence on the load sharing ratio of piles and soil. The load sharing ratio of rigid piles and flexible piles decreases when the distance of piles increase. As the increasing of the distance of rigid piles, the load sharing ratio of the rigid pile has a visibly increase and that of flexible pile has a slight decrease.

Key words: rigid-flexible pile; composite foundation; settlement; load sharing ratio; numerical analysis

(责任编辑:康 锋)

生活垃圾降解特性室内试验研究

王樱峰,张振营,丁正坤,方月华

(浙江理工大学建筑工程学院,杭州 310018)

摘要:按照杭州天子岭垃圾填埋场生活垃圾的成分,人工配制新鲜生活垃圾试样,放入密封的聚氯乙烯(PVC)桶并置入恒温降解箱内进行厌氧降解。待生活垃圾试样达到指定的降解龄期时,进行降解特性相关试验。结果表明:生活垃圾的密度随着降解龄期的增加而增加,密度与降解龄期的关系可用指数函数进行拟合,拟合系数为0.94;生活垃圾的自然应变随着降解龄期的增加而增加,自然应变与降解龄期的关系可用指数函数进行拟合,拟合系数为0.94;生活垃圾中有机质的含量随着降解龄期的增加而减小,有机质含量与降解龄期的关系可用指数函数进行拟合,拟合系数为0.99。建立了三个关系对应的指数函数表达式。研究结果可为大型垃圾填埋场的库容分析提供参考依据。

关键词:生活垃圾;降解龄期;密度;自然应变;有机质含量

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)05-0378-05

0 引言

城市生活垃圾是含有多种物质的混合材料,含有大量可降解成分,如蔬菜、水果、废纸和木头等。这些成分随着龄期的增加逐渐降解,产生填埋气和渗滤液。同时,随着降解龄期的增加,垃圾内部的成分也相应发生变化,进而引起垃圾填埋体性质的变化,因此研究垃圾的降解特性显得尤为重要。

Hossain等^[1]将垃圾的降解过程分为好氧阶段、厌氧酸化阶段、甲烷加速生成阶段和甲烷减速四个阶段。在好氧阶段(第一阶段),垃圾孔隙中的氧气被消耗,而且常规填埋场中并没有氧气补给。在厌氧酸化阶段(第二阶段),多种酸性物质生成、积累,垃圾pH值降低,垃圾的产气量很少,渗滤液呈酸性,此时的环境条件不适合垃圾分解所需的细菌繁殖,所以几乎没有纤维素和半纤维素的分解。在甲烷加速生成阶段(第三阶段),由于条件适宜,甲烷生产率在这一阶段达到峰值,酸性物质转化为甲烷和二氧化碳,pH值升高,纤维素和半纤维素开始分解。在甲烷减速生成阶

段(第四阶段),甲烷生成速度降低,酸性物质分解殆尽,纤维素和半纤维素的分解限制了甲烷的生成^[2]。

降解作用下,垃圾内部的成分发生改变,生活垃圾在降解和自重作用下产生沉降。随着沉降的增大,垃圾填埋场的库容也会增大,但封场后过大的沉降会导致填埋体防渗系统的破坏,从而引起环境污染。很多学者对垃圾的沉降特性进行了研究,朱青山等^[3]对人工配制和填埋垃圾进行了密封自然降解试验,研究了不同成分及添加物对垃圾沉降的影响,给出了30~190 d范围内垃圾高度与时间的线性方程,并推算了填埋场的稳定化时间。谢强^[4]采用自制试验装置对人工配制的垃圾试样进行压缩蠕变试验,得到了不同压力与沉降的关系曲线。张振营等^[5-6]建立了有机物含量与埋深的数学模型,认为当埋深不大于50 m时,垃圾的有机物含量与埋深可以拟合为线性关系,当埋深大于50 m时垃圾的有机物含量与埋深可以拟合为指数关系,并给出了有机物降解沉降量与埋龄期的指数函数关系式。孔宪京等^[7]总结了多位学者研究压缩变形特性

收稿日期:2018-01-17 网络出版日期:2018-03-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51478436,51678532)

作者简介:王樱峰(1994-),男,山西运城,硕士研究生,主要从事环境岩土工程方面的研究。

通信作者:张振营, E-mail:zhangzhenyinga@163.com

的现状和不足,自主研制了压缩-降解仪,并讨论了现有沉降模型的优劣和适用条件。

朱青山等^[3]得出的线性关系有局限性,无法模拟190 d以上填埋垃圾的沉降情况。谢强^[4]的压缩蠕变试验未考虑降解对垃圾沉降的影响。张振营等^[5-6]总结的有机物降解规律采用两个表达式,不具有统一性。孔宪京等^[7]总结的三个生物降解模型均采用指数函数,但由于各模型的降解条件不统一,导致模型参数不具有代表性。

本文考虑龄期对垃圾降解特性的影响,采用加速降解条件,建立了具有代表性的降解特性表达式。将人工配制的新鲜生活垃圾试样装入自制密封桶中,并放置到恒温降解箱内进行厌氧降解,考虑7个龄期(40、60、105、150、195、240 d和285 d),系统地研究了不同降解龄期生活垃圾的降解特性及规律。

1 试验仪器及试验材料

1.1 试验仪器

Hartz等^[8]、Barlaz等^[9]研究发现,垃圾降解过程中,甲烷产气的最适宜温度是41℃。McBean

等^[10]研究表明,最佳的厌氧微生物繁殖温度为40~41℃。玉罗春^[11]、罗锋等^[12]、刘辉等^[13]研究发现,41℃时生活垃圾的降解速度最快。

采用恒温降解箱进行加速降解试验。该仪器由温度调节器、恒温箱、加热系统和制冷系统组成。打开电源,在温度调节器上设定好温度后,恒温降解箱会使箱体一直稳定在设定温度±1℃。将密封好的试样放入恒温降解箱内,并设定箱体温度为41℃,使生活垃圾加速降解。

采用恒温干燥箱对降解垃圾进行烘干,测定垃圾的含水率。恒温干燥箱由数字显示调节仪、电源、鼓风、高低温开关和干燥箱组成。工作温度为室温升10~300℃。

采用箱式电阻炉对烘干后的垃圾进行有机质含量试验。箱式电阻炉由XMT数显调节仪和电阻炉组成,工作温度为100~1300℃。

1.2 试验材料

参照杭州天子岭垃圾填埋场垃圾的组成^[14],人工配制初始密度为0.8 g/cm³新鲜垃圾试样,垃圾各成分质量百分比见表1,各成分见图1。

表1 城市生活垃圾各成分质量百分比

| | | | | | | | | |
|------|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|
| 成分 | 废纸 | 青菜 | 白菜 | 芹菜 | 苹果 | 香蕉 | 木头 | 橡胶 |
| 比例/% | 2.00 | 13.50 | 18.00 | 4.50 | 4.50 | 4.50 | 3.00 | 3.00 |
| 成分 | 布料 | 骨头 | 塑料 | 金属 | 碎石 | 土 | 陶瓷 | 玻璃 |
| 比例/% | 4.50 | 4.50 | 3.00 | 1.75 | 4.45 | 25.30 | 1.75 | 1.75 |

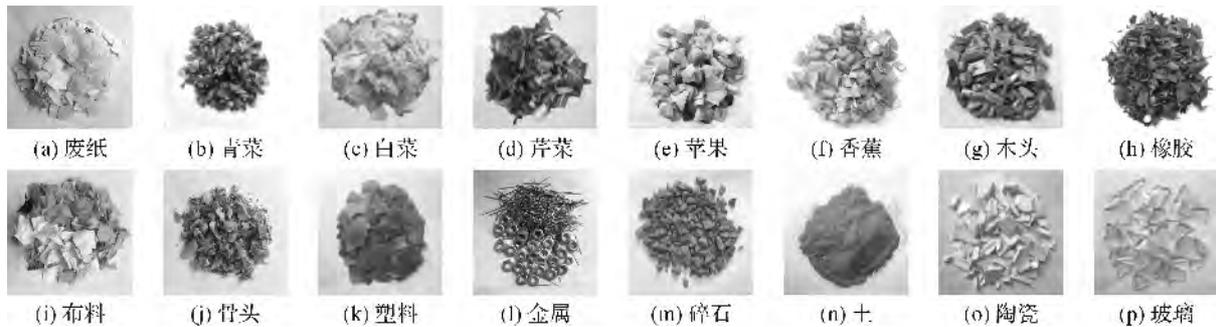


图1 新鲜垃圾试样的成分

采用直径150 mm、高度分别为250 mm和100 mm的聚氯乙烯(PVC)密封桶作为垃圾的密封容器(见图2)。其中,高度为250 mm的密封桶用作沉降测量和密度计算,高度为100 mm的密封桶用作有机质含量测定。

根据密封桶内壁的直径和高度,计算所需垃圾试样的



图2 聚氯乙烯(PVC)密封桶

体积和质量。再根据各成分比例计算相应材料所需的质量。将称好质量的各个材料混合,搅拌均匀后,将试样分4层均匀装填到密封桶中,并保证垃圾的初始密度为0.8 g/cm³。用堵头将密封桶两端堵住,并用热熔胶进行密封处理,从而使得垃圾试样进行厌氧降解。重复该过程14次,制作2组相同成分的试样。第1组试样直径为150 mm、高度为250 mm,第2组试样直径为150 mm、高度为100 mm。

对2组试样进行编号(a、b、c、d、e、f、g),对应7个降解龄期(40、60、105、150、195、240 d和285 d)。

2 试验过程

2.1 降解后垃圾高度的测量

当试样达到指定降解龄期(40、60、105、150、195、240 d 和 285 d)时,分别将第1组高度为250 mm的试样从恒温降解箱取出,将试样冷却至15~20℃。随后打开密封桶的桶盖,测量降解后试样的沉降量。

2.2 密度计算

待第1组高度为250 mm的试样冷却至15~20℃时,称量垃圾试样的质量,再根据试样高度和直径,计算降解后垃圾的密度。

2.3 有机质含量试验

当试样达到指定降解龄期(40、60、105、150、195、240 d 和 285 d)时,分别将第2组高度为100 mm的试样从恒温降解箱取出。待试样冷却至15~20℃时,放入干燥的盘中摊平,称量试样和盘子的总质量。称量后将试样和盘子置于恒温干燥箱中,烘干温度设定为60~70℃,烘干大于24 h,烘干至2 h内质量变化小于试样质量的1%。将试样从干燥箱中取出,冷却至室温,称量盘子加干试样的质量。将烘干至干燥的降解垃圾放入陶瓷瓶中,称量试样和陶瓷瓶的总质量,再置于箱式电阻炉中,保持600℃的高温烘干2 h以上,并烘干至恒重^[14]。试样的有机质含量A可用式(1)表示:

$$A/\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 为烘干干燥后垃圾的质量, m_2 为烧灼至恒重后垃圾的质量。有机质含量试验安排见表2。

表2 有机质含量试验安排

| 试样编号 | 降解龄期 T/d | 烘干温度/℃ | 灼烧温度/℃ |
|------|----------|--------|--------|
| 2a | 40 | | |
| 2b | 60 | | |
| 2c | 105 | | |
| 2d | 150 | 60 | 600 |
| 2e | 195 | | |
| 2f | 240 | | |
| 2g | 285 | | |

注:试样编号中,2表示第2组。

3 试验结果及分析

3.1 降解过程分析

不同降解龄期的垃圾见图3。如图3所示,40 d降解龄期的垃圾产生了一定的沉降,有刺鼻气味产生。垃圾中的有机质成分产生一定的降解,材料颜色、形状变化不大,可清晰辨别。此时的垃圾处于好

氧阶段,垃圾在密封桶内残余氧气作用下进行好氧降解,垃圾在自重作用下发生沉降,孔隙水被排出,孔隙减少,密度增大。



图3 不同降解龄期的垃圾

降解龄期在60 d时,有小范围白色菌落产生,降解程度明显,多种材料难以辨认。降解龄期在105 d时,白色菌落大致覆盖垃圾表面,渗滤液在垃圾表面有所堆积,刺鼻气味加重。降解龄期在150 d时,白色菌落完全覆盖整个垃圾表面,刺鼻气味浓烈。降解龄期在195 d时,白色菌落完全覆盖垃圾表面并有一定的厚度,渗滤液产量也最大。该阶段的垃圾由好氧阶段转化到厌氧酸化阶段,垃圾内部氧气逐渐消耗殆尽,开始产生一些酸性物质,该阶段产生的细颗粒逐渐向孔隙移动,使得垃圾体积进一步减小,密度进一步增大。降解龄期在105~195 d时,进入甲烷加速生成阶段,此时的环境适合厌氧菌的繁殖,在厌氧菌的降解活动下,上一阶段产生的酸性物质逐渐分解为甲烷和二氧化碳,甲烷和二氧化碳气体产量逐渐增大,降解过程中产生了液态物质,导致渗滤液产量随之增加。

降解龄期在240 d时,白色菌落基本消失,除难降解和不降解物质外,其余物质已经无法辨认。降解龄期在285 d时,垃圾颜色进一步加深,沉降明显。该阶段垃圾进入甲烷减速生成阶段,酸性物质分解殆尽,甲烷生成速度降低,纤维素和半纤维素的分解限制了甲烷的生成。

3.2 垃圾的密度与降解龄期的关系

根据降解后垃圾试样的高度和直径计算降解后垃圾的体积,称量降解后垃圾的质量,计算出垃圾的密度。不同降解龄期垃圾的密度见表3,垃圾的密度与降解龄期的关系曲线见图4。

表3 不同降解龄期垃圾的密度

| T/d | 0 | 40 | 60 | 105 | 150 | 195 | 240 | 285 |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\rho/(g \cdot cm^{-3})$ | 0.800 | 0.832 | 0.864 | 0.884 | 0.888 | 0.896 | 0.931 | 0.934 |

如图4所示,垃圾的密度随着降解龄期的增加而增加,增加的趋势逐渐减小。降解初期,垃圾在自重和好氧降解双重作用下产生沉降,密度增加速度快,随后酸化阶段自重作用影响逐渐减少,好氧降解转化为厌氧降解,密度增大幅度逐渐减弱,随着有机质进一步分解,密度逐渐趋于稳定值。密度与降解龄

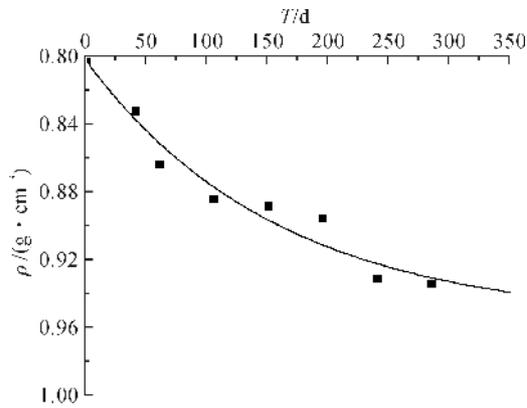


图 4 垃圾的密度与降解龄期的关系曲线

期的关系可用指数函数进行拟合,拟合系数为 0.94,拟合方程见式(2):

$$\rho = 0.95 - 0.15e^{-6.29 \times 10^{-3} T} \quad (2)$$

3.3 垃圾的自然应变与降解龄期的关系

新鲜垃圾试样的初始高度为 250 mm,垃圾的自然应变由沉降量和试样初始高度计算得出,不同降解龄期垃圾的沉降量和应变见表 4,垃圾的自然应变与降解龄期的关系见图 5。

表 4 不同降解龄期垃圾的沉降量和自然应变

| T/d | 0 | 40 | 60 | 105 | 150 | 195 | 240 | 285 |
|------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| s/mm | 0 | 18.83 | 29.17 | 31.00 | 31.67 | 38.00 | 38.67 | 43.33 |
| ε/% | 0 | 7.53 | 11.67 | 12.40 | 12.67 | 15.20 | 15.47 | 17.33 |

注:s 为沉降量,ε 为自然应变。

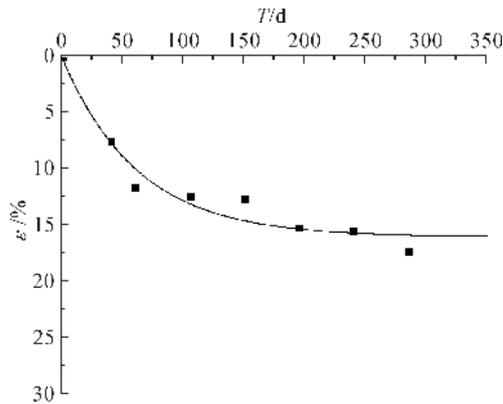


图 5 垃圾的自然应变与降解龄期的关系

如图 5 所示,垃圾的自然应变随着降解龄期的增加而增加,增加趋势逐渐变缓。降解初期,垃圾在自重和好氧降解双重作用下产生沉降,自然应变增长幅度较大,随后厌氧酸化阶段自重作用影响逐渐减少,酸性物质不利于厌氧菌繁殖,有机质分解受限,自然应变增大幅度变小,第三阶段时,厌氧菌繁殖条件适宜,有机质进一步分解,自然应变继续增大,随着有机质的分解,自然应变会逐渐趋于稳定值。垃圾的自然应变与降解龄期的关系可用指数函

数进行拟合,拟合系数为 0.94,拟合方程见式(3)。

$$\epsilon = 15.96 - 15.69e^{-0.016T} \quad (3)$$

式(3)与张振营等^[5]建立的有机物降解沉降量随填埋时间的数学模型一致。张振营等^[5]的模型表明,沉降量在填埋时间超过 40 a(年)后才逐渐趋于稳定,而在本文中,垃圾的自然应变在 200 d 后逐渐趋于稳定值。这是因为本文将试验温度控制在最适宜降解的温度,采用温度控制降解箱加速了降解过程,使得沉降量较快趋于稳定,降解速率显著。

3.4 垃圾的有机质含量与降解龄期的关系

新鲜垃圾试样的初始有机质含量为 40%,有机质含量计算见式(1),不同降解龄期有机质的含量见表 5,有机质含量与降解龄期的关系见图 6。

表 5 不同降解龄期的有机质含量

| T/d | 0 | 40 | 60 | 105 | 150 | 195 | 240 | 285 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A/% | 40.00 | 26.20 | 21.92 | 20.86 | 20.32 | 20.01 | 18.79 | 18.64 |

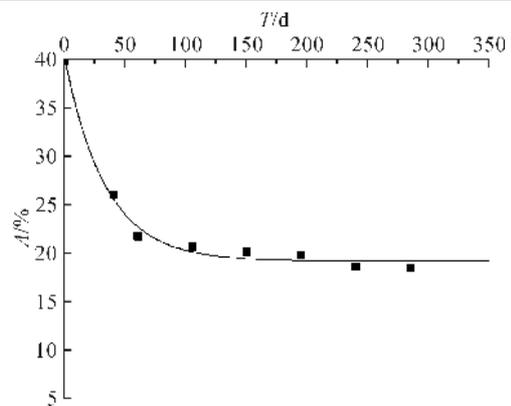


图 6 垃圾的有机质含量与降解龄期的关系曲线

如图 6 所示,垃圾的有机质含量随着降解龄期的增加而减少,增加的趋势逐渐平缓。降解初期,垃圾进行好氧降解,有机质含量减少幅度大,随后厌氧酸化阶段产生的酸性物质不利于厌氧菌繁殖,有机质分解受限,有机质含量减少幅度很小,第三阶段时,厌氧菌繁殖条件适宜,有机质进一步分解,有机质含量会逐渐趋于稳定值。有机质含量与降解龄期的关系可用指数函数进行拟合,拟合系数为 0.99,拟合方程见式(4):

$$A = 19.36 + 20.65e^{-0.03T} \quad (4)$$

4 结 论

采用自制密封桶及恒温降解箱对生活垃圾进行加速厌氧降解,对降解后的垃圾试样进行了降解特性相关试验,得到以下研究结论:

a) 生活垃圾的密度随着降解龄期的增加而增加,密度与降解龄期的关系可用指数函数进行拟合,

拟合系数为 0.94,建立了指数函数模型。据此模型,可以预测不同降解龄期垃圾的密度。

b)生活垃圾的自然应变随着降解龄期的增加而增加,自然应变与降解龄期的关系可用指数函数进行拟合,拟合系数为 0.94,建立了指数函数模型。据此模型,可以预测不同降解龄期垃圾的自然应变和沉降。

c)生活垃圾有机质的含量随着降解龄期的增加而减小,有机质含量与降解龄期的关系可用指数函数进行拟合,拟合系数为 0.99,建立了指数函数模型。据此模型,可以预测不同降解龄期垃圾有机质的含量。

本文建立了降解龄期与密度、应变和有机质含量的相关关系,可以为垃圾填埋场的库容分析提供理论依据。

参考文献:

- [1] Hossain M D, Penmethsa K K, Hoyos L. Permeability of municipal solid waste (MSW) in bioreactor landfill with degradation[J]. Geotechnical Special Publication, 2008,9(12):120-127.
- [2] 徐晓兵.基于降解—渗流—压缩耦合模型的填埋场垃圾固液气相互作用分析及工程应用[D].杭州:浙江大学,2011:15-24.
- [3] 朱青山,赵由才,徐迪民.垃圾填埋场中垃圾降解与稳定化模拟试验[J].同济大学学报(自然科学版),1996,24(5):596-600.
- [4] 谢强.城市生活垃圾卫生填埋场沉降特性研究[D].重庆:重庆大学,2004:34-40.
- [5] 张振营,陈云敏.城市垃圾填埋场有机物降解沉降模型的研究[J].岩土力学,2004,25(2):238-241.
- [6] 张振营,吴世明,陈云敏.城市生活垃圾土性参数的室内试验研究[J].岩土工程学报,2000,22(1):38-42.
- [7] 孔宪京,孙秀丽,邹德高,等.垃圾土中有机物降解引起的体积缩减量与时间的关系研究[J].岩土工程学报,2006,28(12):2060-2065.
- [8] Hartz K E, Klink R E, Ham R K. Closure of "Temperature Effects: Methane Generation from Landfill Samples"[J]. Journal of Environmental Engineering, 1983,109(4):982-983.
- [9] Barlaz M A, Ham R K, Mike M W. Gas production parameters in sanitary landfill simulators[J]. Waste Management and Research,1987,5(1):27-39.
- [10] McBean E A, Rovers F A, Farquhar G J. Solid Waste Landfill Engineering and Design[M]. New Jersey: Prentice Hall,1995:73-80.
- [11] 王罗春.城市生活垃圾填埋场稳定化进程研究[D].上海:同济大学,1999:25-40.
- [12] 罗锋,陈万志,李小鹏.三种垃圾填埋场单元模拟器对废物降解的对比试验[J].中国环境科学,2004,24(4):474-479.
- [13] 刘辉,黄涛.城市生活垃圾降解率分析研究[J].环境污染与防治,2010,32(3):14-17.
- [14] 张振营,吴世明,陈云敏.天子岭垃圾填埋场有机物降解规律的研究[J].岩土力学,2002,23(1):60-62.

Laboratory study on the degradation characteristics of municipal solid waste

WANG Yingfeng, ZHANG Zhenying, DING Zhengkun, FANG Yuehua

(School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: According to the composition of municipal solid waste in Tianziling waste landfill in Hangzhou, China, fresh municipal solid waste samples were prepared manually and placed in sealed polyvinyl chloride (PVC) barrels, and the barrels were placed in thermostatic degradation barrels for anaerobic degradation. When the municipal solid waste samples reached the specified degradation age, the related tests on degradation characteristics were carried out. The results show that: with increasing degradation age, the density of municipal solid waste increases gradually. The relationship between density and degradation age could be fitted with an exponential function, with the fitting coefficient of 0.94. With the increase of degradation age, the natural strain of municipal solid waste increases gradually. The relationship between the natural strain and degradation age could be fitted with an exponential function, with the fitting coefficient of 0.94. With the increase of degradation age, the organic matter content of municipal solid waste decreases gradually. The relationship between organic matter content and degradation age could be fitted with an exponential function, with the fitting coefficient of 0.99. And three corresponding exponential function expressions were established. The results can provide reference basis for the capacity analysis of a large-scale waste landfill.

Key words: municipal solid waste; degradation age; density; natural strain; organic matter content

(责任编辑:康 锋)



《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3期 2018年5月

May 2018, Vol. 39 No.3

(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5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: May 10, 2018

中国标准连续出版物号: ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

定价: 10.00元

ISSN 1673-3851



9 771673 385183

