

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5期

Vol.39, No.5 Sep. 2018

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA

ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

浙江理工大学学报

第三十九卷 第五期

二〇一八年

目 次

纺织与服装工程

- 温控缓释芳香微胶囊的制备及其性能 崔贞超, 刘国金, 周 岚, 姚菊明, 张国庆(521)
- 活性染料-胶体微球复合光子晶体结构基元在真丝织物上的自组装
..... 吴 钰, 陈 洋, 周 岚, 刘国金(526)
- 芳伯胺染料对棉织物反应性染色工艺及机理
..... 胡 倩, 蔡金芳, 江 华, 陈维国, 崔志华(533)
- 3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵阳离子醚化剂的合成与应用
..... 鲍金龙, 郭云增, 毛闻宇, 赵 晓, 孙 洁, 赵强强, 沈一峰(539)

材料科学与技术

- 纤维素基絮凝材料的制备及其絮凝性能研究
..... 陈 选, 梁军龙, 张梅飞, 马廷方, 刘 琳, 姚菊明(545)
- 氮掺杂介孔碳/硫复合材料的制备及其用作锂电池正极材料的研究
..... 蔡周阳, 李玉姣, 林 山, 蔡玉荣(551)
- PET 熔体界面渗透对覆膜滤料结构及过滤性能的影响
..... 魏海眉, 陈建勇, 朱海霖, 王 峰(560)
- 基于无机盐诱导的可控聚集制备纳米多孔结构减反射涂膜
..... 李文波, 赵强强, 沈一峰, 杨 雷(566)

机械与动力工程

- 头型对回转体垂直入水时空泡面闭合影响的数值模拟
..... 温俊生, 施红辉, 徐胜利, 彭 杰, 陈 波(573)
- 射弹尾翼数对超空泡流特性的影响 鲁林旺, 施红辉(580)

电子与信息技术

- 基于门控循环单元神经网络的广告点击率预估 陈巧红, 董 雯, 孙 麒, 贾宇波(587)
- 基于边缘检测和 Hough 变换的圆定位算法 安培源, 张 华(593)

生物与生命科学

- 桦褐孔菌子实体多酚的抗氧化活性 燕兰亭, 徐向群(599)
- 纳米明胶硅氧烷的制备及其负载 p53 基因对肝癌抑制效果
..... 郑妮诗, 孙艺钦, 赵雪芹, 陈 岑, 孔祥东, 解纯刚(605)
- 关于二羧酸-三羧酸盐载体蛋白负调控黄瓜花叶病毒积累的初步研究
..... 高双玉, 杜志游(613)

数学及应用

- 含有 2 的幂次的 Euler 和的研究 陈 瑶, 王伟平(619)
- 广义可压缩杠杆方程的精确行波解 王 越, 张丽俊(624)
- 带有饱和发生率 and 线性饱和治疗函数的 SIS 模型的动力学研究 王 青, 路秋英(630)

建筑与环境工程

- 公路软基沉降处治方案多层次灰关联模糊评价 王修山, 凡涛涛(637)
- 杭州地区生活垃圾焚烧飞灰基本特性分析
..... 缪建冬, 郑 浩, 陈 萍, 徐 辉, 高炎旭(642)

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

(Natural Sciences)

Vol. 39, No. 5 2018

Contents

Textile and Clothing Engineering

- Preparation and properties of the thermostatic sustained-release fragrant microcapsules
..... CUI Zhenchao, LIU Guojin, ZHOU Lan, YAO Juming, ZHANG Guoqing (521)
- Self-assembly of structure unit of reactive dye-colloid microsphere composite photonic crystal on the silk fabrics
..... WU Yu, CHEN Yang, ZHOU Lan, LIU Guojin (526)
- Reactive dyeing process and mechanism of primary arylamine dyes to cotton fabrics
..... HU Qian, CAI Jinfang, JIANG Hua, CHEN Weiguo, CUI Zhihua (533)
- Research on the synthesis and application of 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride
as a quaternary ammonium cationic etherifying agents
..... BAO Jinlong, GUO Yunzeng, MAO Wenyu, ZHAO Xiao, SUN Jie, ZHAO Qiangqiang, SHEN Yifeng (539)

Materials Science and Technology

- Preparation and flocculation performance of cellulose-based flocculant
..... CHEN Xuan, LIANG Junlong, ZHANG Meifei, Ma Tingfang, LIU Lin, YAO Juming (545)
- Preparation of nitrogen-doped mesoporous carbon/sulfur composite and its application as anode material
of lithium-sulfur batteries CAI Zhouyang, LI Yujiao, LIN Shan, CAI Yurong (551)
- Effect of interfacial penetration of PET melt on the structure and filtration performance of membrane filter material
..... WEI Haimei, CHEN Jianyong, ZHU Hailin, WANG Feng (560)
- Nanoporous antireflection coating prepared by controlled aggregation based on inorganic salt induction
..... LI Wenbo, ZHAO Qiangqiang, SHEN Yifeng, YANG Lei (566)

Mechanical and Power Engineering

- Numerical simulation of the effect of different head form on surface closure of water entry supercavity
..... WEN Junsheng, SHI Honghui, XU Shengli, PENG Jie, CHEN Bo (573)
- Influence of number of projectile empennages on the characteristics of supercavitation flow
..... LU Linwang, SHI Honghui (580)

Electronics and Information Technology

- Advertisement click-through rate predicting based on gated recurrent unit neural networks
..... CHEN Qiaohong, DONG Wen, SUN Qi, JIA Yubo (587)
- Algorithm for circle location based on edge detection and Hough transform AN Peiyuan, ZHANG Hua (593)

Biology and Life Science

- Antioxidant activity of polyphenol from natural sclerotia of *Inonotus obliquus* YAN Lanting, XU Xiangqun (599)
- Preparation of nano-gelatin siloxane and inhibition effect of its loaded p53 gene on the hepatocellular carcinoma
..... ZHENG Weishi, SUN Yiqin, ZHAO Xueqin, CHEN Cen, KONG Xiangdong, XIE Chungang (605)
- Preliminary study on the negative regulation of *Cucumber mosaic virus* accumulation by dicarboxylate-tricarboxylate carrier
..... GAO Shuangyu, DU Zhiyou (613)

Mathematics and Application

- Studies on Euler sums with power of 2 CHEN Yao, WANG Weiping (619)
- The accurate traveling wave solution to a generalized compressible lever equation WANG Yue, ZHANG Lijun (624)
- Research on dynamical behaviors of SIS epidemic model with saturation incidence and linear saturation therapy function
..... WANG Qing, LU Qiuying (630)

Architectural and Environmental Engineering

- Multi-layer gray correlation fuzzy evaluation for soft foundation settlement treatment scheme of highway
..... WANG Xiushan, FAN Taotao (637)
- Basic characteristics of municipal solid waste incineration fly ash in Hangzhou, China
..... MIAO Jiandong, ZHENG Hao, CHEN Ping, XU Hui, GAO Yanxu (642)

温控缓释芳香微胶囊的制备及其性能

崔贞超,刘国金,周 岚,姚菊明,张国庆

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要:以正十六烷为薰衣草香精的载体和封闭剂,聚甲基丙烯酸甲酯为壁材,采用乳液聚合法制备了温控缓释芳香微胶囊。利用扫描电子显微镜、激光粒度仪、紫外-可见分光光度计、热重分析仪及差示扫描量热仪对微胶囊的表观形貌、粒径及分布、包覆率、释香性能及热稳定性进行了测试表征。结果表明:当芯壁比为1:1时,微胶囊呈球形或椭球型,表面光滑,平均粒径为300 nm,粒径分布均匀,香精包覆率达85.7%;相较单纯的芳香微胶囊,以正十六烷为载体可对香精挥发起到进一步的抑制作用,所合成的芳香微胶囊具有明显的温控释香性能;微胶囊在15℃和35℃下放置90 d仍分别有45%和27%的香精残留,显示出良好的缓释效果。

关键词:芳香微胶囊;温控缓释性;留香时间;载体

中图分类号: TS 195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0521-05

0 引 言

芳香微胶囊是通过成膜材料包覆液体香精形成的微小粒子^[1]。相较于液体香精,芳香微胶囊能增强香精的缓释性能^[2],延长留香时间^[3-4],已被广泛应用于纺织、食品、化妆品、医药等领域^[5-7]。但是,常规芳香微胶囊的芯材仍为液态香精,不仅释香速率不易控制,而且留香时间也不长。

固-液相变材料是一类能够实现固-液可逆相转变的储热材料^[8-9]。若在常规芳香微胶囊中添加能够与液体香精形成共熔体系的固-液相变材料,当外界温度低于芯材共熔点时,芯材中的固体相变材料可包住液体香精,实现自封闭,降低香精的释放速率;当外界温度高于芯材共熔点时,液体香精通过熔融的相变材料和具有微孔结构的壁材较快释放出来。在该过程中,通过外界温度变化可有效调控液体香精的释放速率^[10]。相变材料不仅仅是芯材的组成部分,在一定程度上更起到延缓作用,可以进一步增强香精的缓释性。

本文选择烷烃类固-液相变材料正十六烷为香

精封闭剂,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壁材,采用乳液聚合法制备芳香微胶囊,并对该微胶囊的外观形貌、粒径、香精包覆率、热稳定性及缓释性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯,无锡市展望化工试剂有限公司);甲基丙烯酸甲酯(MMA,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);薰衣草香精(上海雅加香精香料有限公司);正十六烷(化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);偶氮二异庚腈(AIVN,化学纯,无锡市展望化工试剂有限公司);无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);无水氯化钙(化学纯,无锡市展望化工试剂有限公司);去离子水(电导率1 μs/cm,实验室自制)。

1.2 仪器与设备

Mastersizer 2000 激光粒度仪(英国马尔文仪器有限公司);ULTRA 55 场发射扫描电子显微镜(德国蔡司股份公司);Q 2000 差示扫描量热仪(美国

TA公司);热重分析仪(美国PE公司);HH-601A型水浴锅(上海邦西仪器科技有限公司);JJ-1B型机械搅拌器(上海秋佐科学仪器有限公司);T18型高速乳化机(德国AKI公司);Lambda35紫外-可见分光光度计(珀金埃尔默仪器上海有限公司);YS0410型超声波清洗机(深圳云奕科技股份有限公司)。

1.3 微胶囊的制备

将1.6 g SDS充分溶解于160.0 g去离子水中形成水相;油相由14.0 g正十六烷、6.0 g薰衣草香精、20.0 g MMA和0.2 g AIVN混合均匀组成。将油相和水相混合,在40℃下以20000 r/min搅拌速度乳化20 min得到均匀的细乳液。将得到的乳液倒入三口烧瓶中置于65℃的水浴中,通氮气吹扫,并以200 r/min搅拌反应6 h即得薰衣草香精微胶囊乳液。

取少量薰衣草香精微胶囊乳液加入适量饱和氯化钙溶液破乳,抽滤,并用无水乙醇抽洗三次,除去未反应的单体及吸附在微胶囊壁材上的薰衣草香精和正十六烷,低温烘干即可得到薰衣草香精微胶囊粉末。

1.4 测试和表征

1.4.1 粒径测试

采用Mastersizer 2000激光粒度仪测定微胶囊

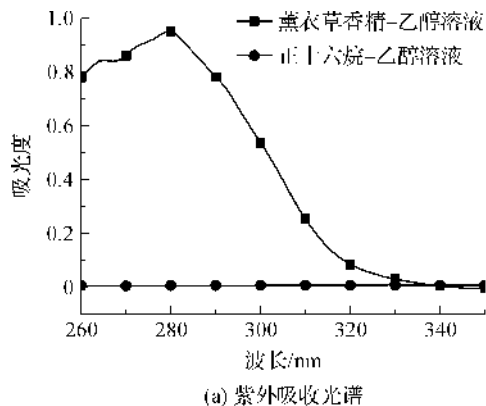


图1 薰衣草香精-乙醇、正十六烷-乙醇的紫外吸收光谱和薰衣草香精-乙醇标准曲线

取适量薰衣草香精微胶囊粉放入装有无水乙醇的圆底烧瓶中,置于75℃超声波水浴中冷凝回流30 min,过滤,将滤液用无水乙醇标定至100 mL,测其吸光度。通过图1(b)的吸光度-浓度标准工作曲线获取对应香精浓度,可用下列公式计算香精的包覆率:

$$\text{香精包覆率}/\% = \frac{\text{香精萃取液吸光度}}{\text{香精微胶囊质量} \times \text{香精投料比}} \times 100.$$

1.4.3.2 热焓值法

将样品用差示扫描量热仪表征其DSC曲线。

粒径,自动进样器转速设定为2500 r/min,每个样品测试三次,取平均值。

1.4.2 形貌观察

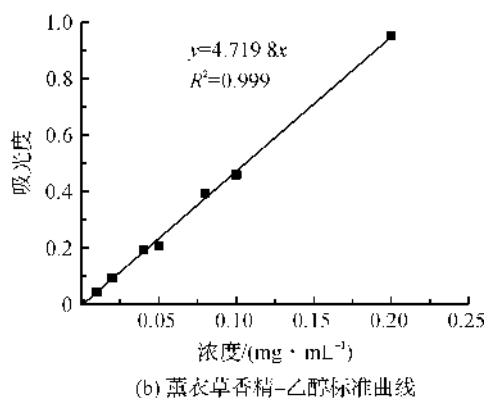
将样品贴在导电胶上,于40℃真空烘箱中干燥,真空喷金,采用场发射扫描电子显微镜观察样品表现形貌。

1.4.3 包覆率测试

微胶囊化后芯材的含量与投料时芯材的含量之比称为微胶囊的包覆率,也称为微胶囊的有效载量,它是反应微胶囊过程中芯材利用效率的一个重要指标。包覆率的测试主要有紫外-可见分光光度计法和热焓值法^[11]。

1.4.3.1 紫外-可见分光光度法

薰衣草香精-乙醇和正十六烷的紫外吸收光谱如图1(a)所示,可见薰衣草香精乙醇溶液的最大吸收波长为280 nm,而正十六烷在260~350 nm波长范围内没有吸收。因此,可以通过薰衣草香精微胶囊的乙醇萃取液在280 nm处的吸光度计算香精浓度,继而计算温控缓释芳香微胶囊的包覆率。将一定质量浓度的标准薰衣草香精-乙醇溶液加入石英比色皿中,在波长250~400 nm之间进行扫描,间隔1 nm,制作280 nm波长下的吸光度(y)-浓度(x)标准工作曲线(见图1(b)),相应标准工作曲线方程为: $y=4.7198x, R^2=0.999$ 。



测试条件:氮气氛围,测试温度0~35℃,升温速率10℃/min。

可用下列公式计算微胶囊中芯材的包覆率:

$$\text{芯材包覆率}/\% = \frac{\text{微胶囊相变潜热}}{\text{芯材相变潜热} \times \text{芯材投料比}} \times 100.$$

1.4.4 热重分析

将样品用热重分析仪测试样品热稳定性。测试条件:氮气氛围,升温范围室温至600℃,升温速率为10℃/min。

1.4.5 释香速率测试

采用如图 2 所示装置对所合成的芳香微胶囊进行了释香采集,顶空瓶 1 内装有芳香微胶囊粉末,香精分子从微胶囊中释放出来通过注射器针头进入装有无水乙醇顶空瓶 2 内,由于香精极易溶于乙醇,因此芳香微胶囊所挥发出的香精分子被无水乙醇吸收。通过对无水乙醇进行紫外-可见光扫描,对比图 1(b)薰衣草香精-乙醇标准曲线可计算芳香微胶囊的释香速率,多次测量取平均值。芳香微胶囊的释香速率计算公式为:

$$\text{释香速率} = \frac{\text{香精浓度} \times \text{乙醇体积}}{\text{芳香微胶囊质量} \times \text{时间}}$$

释香速率为 1 g 芳香微胶囊在 1 h 内所释放香精的质量,其单位为 mg/(h · g)。

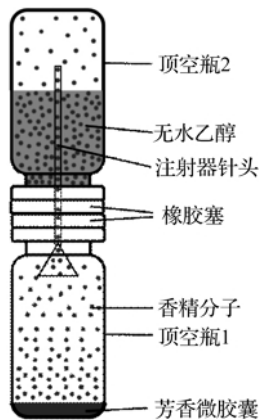
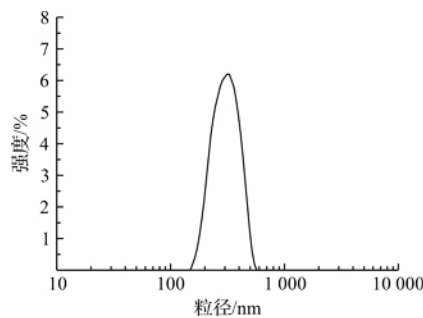
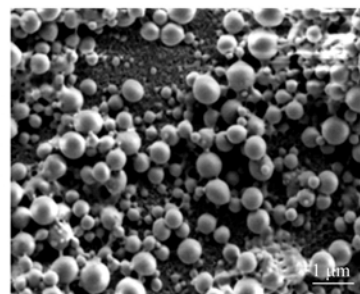


图 2 芳香微胶囊释香性能测试装置

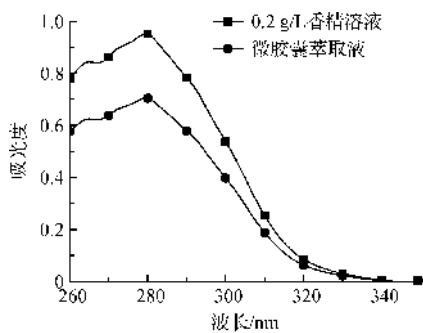


(a) 粒径分布

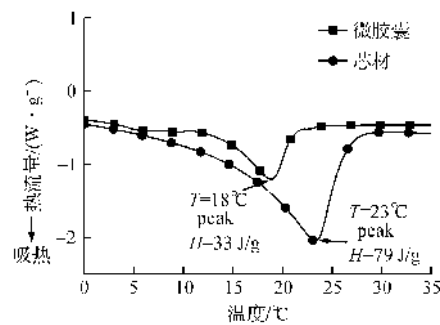


(b) SEM照片

图 3 温控缓释微胶囊粒径分布及 SEM 照片



(a) 紫外光谱图



(b) DSC曲线

图 4 微胶囊乙醇萃取液紫外光谱图及芯材和微胶囊 DSC 曲线

2 结果与讨论

2.1 粒径和形貌分析

图 3 为温控缓释芳香微胶囊粒径分布图及 SEM 照片。由图 3 可见,芳香微胶囊粒径分布集在 200~450 nm,平均粒径 300 nm 左右,粒径分布曲线呈尖锐的单峰,表明制备所得到的微胶囊粒径较小且分布较为均匀。微胶囊整体呈球形或椭球型,形态较为规整,表面光滑,大小不一。由于 MMA 微溶于水,部分 MMA 在水相中反应聚合,使得部分微胶囊之间出现“连杆状”粘结。SEM 显示微胶囊粒径与激光粒度仪所测相符。

2.2 包覆率分析

图 4 所示为微胶囊乙醇萃取液紫外光谱图及芯材和微胶囊 DSC 曲线。由图 4(a)可知,微胶囊的乙醇萃取液紫外光谱与香精溶液紫外光谱基本一致,表明微胶囊化后香精的主要成分并未发生变化,对照图 1(b)薰衣草香精-乙醇标准曲线计算可知香精的包覆率达 85.7%。由图 4(b)可知,微胶囊化后芯材的相变温度稍微降低,归因于微胶囊较大的比表面积,比单纯的芯材传热更快,使相变温度降低。微胶囊的相变潜热低于芯材的相变潜热,这主要是由于壁材的存在,使得芯材的能量密度降低。通过相变潜热计算得到芯材的包覆为 83.5%,与紫外分光光度法所计算的结果在误差范围之内。

2.3 热稳定性分析

图5所示为薰衣草香精、芯材、正十六烷、壁材及微胶囊的TG曲线。如图5所示,正十六烷的挥发温度为 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$,薰衣草香精的挥发温度为 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。正十六烷与薰衣草香精混合成芯材后,挥发温度降至 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$,明显低于薰衣草香精和正十六烷的挥发温度,表明薰衣草香精和正十六烷具有较高的相容性,薰衣草香精和正十六烷形成了良好的共熔体系。芳香微胶囊的失重分为两个阶段:第一阶段失重在 $175\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$,主要为薰衣草香精和正十六烷的挥发,失重率约 43% ,与紫外分光光度法和热焓值法所计算的香精包覆率吻合。相较于混合芯材 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的挥发温度,微胶囊化后芯材的挥发温度升高了约 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明微胶囊化后壁材对芯材的热挥发起到显著的抑制作用。第二阶段当温度升高到 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近开始快速失重,至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近失重曲线趋于平稳,失重率约 54% ,这一阶段失重是壁材的降解,但微胶囊壁材相较于纯PMMA壁材的分解温度降低了约 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这主要归因于:一方面,在乳液胶束之中MMA与芯材相溶,从而降低了MMA单体之间的碰撞几率,使得微胶囊壁材聚合过程中聚合度较纯PMMA聚合度低;另一方面,芳香微胶囊中芯材挥发后成为空心胶囊,相较于PMMA粒子热传递快,使得微胶囊壁材的分解温度低于PMMA粒子的分解温度。

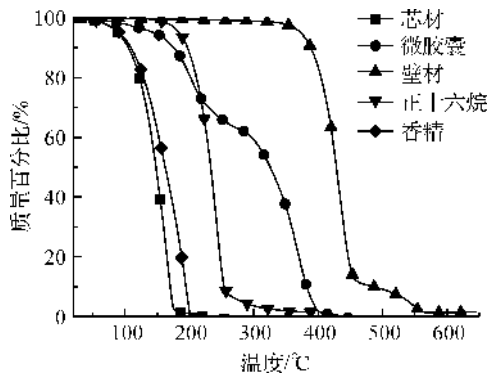


图5 薰衣草香精、芯材、正十六烷、壁材及温控缓释芳香微胶囊的TG曲线

2.4 微胶囊释香性能分析

2.4.1 释香速率分析

经由图2所示装置对所合成的芳香微胶囊进行了释香采集和检测,结果如图6所示。在 $0\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,纯香精的释放速率随温度的升高略有增大,但始终远远高于微胶囊中香精的释放速率,表明微胶囊化后壁材对香精的释放起到了明显的抑制作用。其中香精微胶囊的释香速率主要分为三个阶段:第一阶段,在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,芳香微胶囊中香精释放速率最低,在该温度范围内,微胶囊中的芯材为固体,与

香精互溶的正十六烷在一定程度上又起到了壁材的作用,有效抑制了香精的释放;第二阶段, $10\sim 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为芯材吸热熔融过程,在此阶段随着温度的升高芯材由固体逐渐转变为液体,正十六烷对香精释放的抑制作用逐渐减弱,芯材中香精的释放速率随温度的升高逐渐加快;第三阶段,当温度达到 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,微胶囊芯材完全熔化为液体,正十六烷对香精释放的抑制作用基本消失,香精的释放速率明显加快。综上可知,微胶囊中的壁材和芯材中的正十六烷均对抑制香精挥发起到作用。

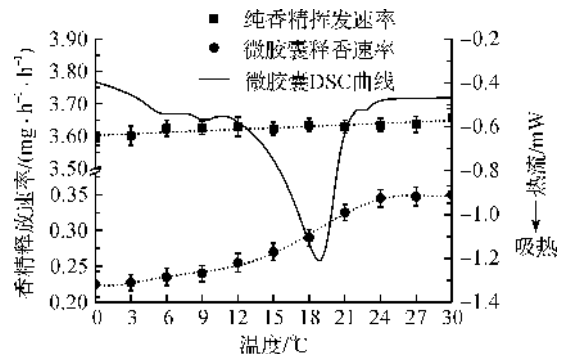


图6 纯香精及温控缓释芳香微胶囊的释香速率

2.4.2 留香性能分析

图7为不同放置温度下微胶囊的留香性能曲线。由图7可见, $0\sim 8\text{ d}$ 微胶囊中香精释放速率最快, $8\sim 90\text{ d}$ 内香精的释放速率变得缓慢,在 $15、25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置 90 d 时,微胶囊中分别有 $45\%、29\%$ 和 27% 的香精残留。与 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相比,在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时微胶囊中香精的释放量明显提高,但当温度升高到 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,香精释放量比 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 略有增加。这是因为 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时微胶囊芯材为固体状态,固化的芯材对香精的释放起到一定的抑制作用;当温度升至 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,微胶囊的芯材由固体转变为液体,载体对香精的抑制效果消失,使得香精分子更容易透过壁材迅速释放出来;当温度从 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 芯材仍然保持液体状态,但是,温度升高使得香精分子运动速率略微加快,会在一定程度上促进香精的释放。

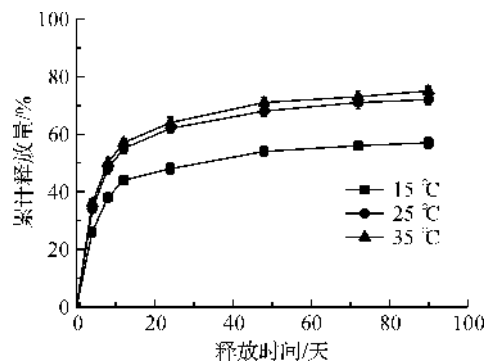


图7 不同温度下芳香微胶囊的留香性能曲线

3 结 论

以正十六烷为封闭剂,以 PMMA 为壁材,通过乳液聚合法制备了薰衣草香精微胶囊,主要研究结论如下:

a) 芯壁比为 1 : 1 的芳香微胶囊粒径分布集中,平均粒径为 300 nm,外观为规整的球形或椭球形且表面光滑,香精的包覆率高达 85.7%。

b) 该芳香微胶囊的壁材和芯材中的正十六烷均对香精挥发起到抑制作用,具有显著的温控缓释效果。

c) 该芳香微胶囊在 15、25 °C 和 35 °C 下放置 90 d 仍有 45%、29% 和 27% 的香精残留,具有良好的留香性能。

参考文献:

- [1] Elesini U S, Svarc J, Sumiga B, et al. Melamine formaldehyde microcapsules with fragrance core material: Preparation, properties, and end use[J]. Textile Research Journal, 2017, 87(20): 2435-2448.
- [2] Lee H, Choi C, Abbaspourrad A, et al. Encapsulation and enhanced retention of fragrance in polymer microcapsules[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(6): 4007-4013.
- [3] 何磊,胡静,肖作兵.食用香料香精纳微胶囊的研究现状

- 及发展趋势[J]. 食品工业, 2017, 38(10): 260-264.
- [4] Xiao Z, Zhang Y, Zhu G, et al. Preparation of micro-encapsulated strawberry fragrance and its application in the aromatic wallpaper[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2017, 19(1): 89-94.
- [5] Liao Z, Xue D, Li H, et al. Fragrance-containing microcapsules based on interfacial thiol-ene polymerization [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(36): 43905.
- [6] Golja B, Šumiga B, Tavcer P F. Fragrant finishing of cotton with microcapsules: Comparison between printing and impregnation[J]. Coloration Technology, 2013, 129(5): 338-346.
- [7] 胡凯文,卫月,安超.芳香中药在疾病外治中的应用[J]. 中华中医药杂志, 2010, 25(3): 337-339.
- [8] 叶四化,郭元强,吕社辉,等.微胶囊相变材料及其应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 6-9.
- [9] 沈学忠,张仁元.相变储能材料的研究和应用[J]. 节能技术, 2006, 24(5): 460-463.
- [10] Zhang Y, Song J, Chen H. Preparation of polyacrylate/paraffin microcapsules and its application in prolonged release of fragrance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(42): 44136.
- [11] 杨改霞,宋晓秋,叶琳,等.乳液聚合法制备 PMMA/HD 相变储热微胶囊[J]. 丝绸, 2015, 52(4): 9-13.

Preparation and properties of the thermostatic sustained-release fragrant microcapsules

CUI Zhenchao, LIU Guojin, ZHOU Lan, YAO Juming, ZHANG Guoqing

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

Abstract: Thermostatic sustained-release fragrant microcapsules were prepared with emulsion polymerization by using n-hexadecane as the carrier and sealing agent of lavender essence and polymethyl methacrylate (PMMA) as wall material. The surface morphology, particle size and distribution, encapsulation rate, sustained-release effect and thermal stability of the microcapsules were characterized by scanning electron microscope, laser particle size analyzer, UV spectrophotometer, thermogravimetric analyzer and differential scanning calorimeter. The research results show that the microcapsules have spherical or ellipsoidal shape with an average particle size of 300 nm and the particle size is distributed evenly under the following condition: the ratio of core material to shell material 1 : 1. The related encapsulation rate reaches 85.7%. Compared with simple fragrant microcapsules, the volatilization of fragrance could be suppressed by n-hexadecane as the carrier. The fragrant microcapsules prepared possess obvious thermostatic sustained-release effect. The microcapsules still have 45% and 27% residual lavender fragrance under 15 °C and 35 °C conditions after 90 days, showing good sustained release effect.

Key words: fragrant microcapsule; thermostatic sustained-release property; fragrance holding time; carrier

(责任编辑:唐志荣)

活性染料-胶体微球复合光子晶体结构 基元在真丝织物上的自组装

吴钰,陈洋,周岚,刘国金

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘要:为一步法在白色织物获得鲜艳明亮的光子晶体结构色,以活性染料和聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))胶体微球组成复合结构基元,利用数码喷印法在真丝上构筑光子晶体结构,系统研究自组装条件对自组装效果的影响,并对构造所得光子晶体生色结构的光学性能进行表征。通过三维视频显微镜和场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察真丝织物的表面形貌和光子晶体层内微球的排列状况,利用电子测色配色仪测试自组装后真丝织物的K/S值,采用数码相机、紫外分光光度计和多角度分光光度计观测光子晶体的光学性能。研究表明:60℃适宜于活性染料-胶体微球复合结构基元在真丝织物上的自组装构筑规整有序的光子晶体;在自组装时,真丝织物上最终的结构色定格之前会经历一系列的颜色变化,染料上染白色织物过程和胶体微球自组装构筑光子晶体过程同步进行;改变胶体微球粒径和入射光角度可调控织物上的光子晶体结构色。研究结果可为白色纺织基材上光子晶体生色结构的构建提供参考。

关键词:复合光子晶体;真丝;结构色;自组装

中图分类号:TS195.644

文献标志码:A

文章编号:1673-3851(2018)09-0526-07

0 引言

根据颜色的来源和产生机理,可将颜色分为色素色和结构色。相比于常规的色素色,结构色通常呈现深邃的“鲜活”特性,具有虹彩效应(随角度变色性)且不会褪色^[1]。光子晶体^[2-7]是具有光子带隙,由两种及两种以上具有不同介电常数的材料周期性排列形成的晶体结构,通过调控其性能可以显现出结构色效果。当光子带隙落在可见光区域内,部分波长的可见光将无法透过晶体,它们在晶体表面被选择性反射且产生相干衍射,当人眼被部分反射光刺激后就会看到缤纷亮丽的结构色^[3]。目前,在柔性粗糙纺织基材上构造光子晶体生色结构,从而获得靓丽结构色来实现纤维材料着色的研究引起了纳米材料工作者的密切关注。

近年来,通过胶体晶体自组合法^[8-9]在纺织基材

上构筑光子晶体生色结构的方法,是最为普遍且简单有效的。与常规的重力沉降^[10]、垂直沉积^[11]、离心沉降^[12]和电泳沉积^[13]等胶体晶体自组合法相比,数码喷印自组合法^[14]具有按需精准定位、节省自组液、耗时短且可实现图案化等明显的优点,颇受研究者的关注。然而,目前采用数码喷印自组合法技术在纺织基材上构筑光子晶体生色结构的研究仍处于起步阶段。为了获得良好的结构色效果,往往需要先将纺织基材处理为黑色底色,然后再将墨水喷印于黑色基材表面进行自组装,即包括染色和喷印自组两个过程,工序繁杂、效率较低,较大地限制了光子晶体结构色在纺织基材上的实际应用。

本文探究活性染料和聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))胶体微球共同组成结构基元,通过制备染料-胶体微球复合型墨水,再经数码喷印在真丝织物上构筑光子晶体生色结构,即通过一步法实现

收稿日期:2018-04-04 网络出版日期:2018-07-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51403188,51773181);化学工程与技术“重中之重”学科优秀博士专项(CETT2017001)

作者简介:吴钰(1994-),男,山西宁武人,硕士研究生,主要从事光子晶体结构生色方面的研究。

通信作者:刘国金,E-mail:guojin900618@163.com

染料在真丝织物上的上染和胶体微球在织物上的自组装。系统研究了自组装条件,如温度和时间等对自组装效果的影响,对所得光子晶体生色结构的光学性能进行了探讨。本文的研究结果可为纺织基材上光子晶体结构色的构建提供一定的参考,推动结构色在纺织染整领域的发展。

1 实验部分

1.1 实验主要材料和仪器

真丝电力纺(45.7 g/m²,平纹,购自面料市场);黑色活性染料墨水(工业级,日本爱普生公司);聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))胶体微球乳液(固含量 10%,单分散指数(PDI)均小于 0.05,实验室自制);拒水剂 EPF(工业级,杭州万事利丝绸科技有限公司);去离子水(电导率 18 MΩ/cm,实验室自制)。

DZF-6020 型鼓风烘箱(上海一恒科学仪器有限公司);TS-500B 型数控墨水分配系统(深圳市腾盛工业设备有限公司);KQ-250DB 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);KH-7700 型三维视频显微镜(美国科视达公司);ALTRA55 型场发射扫描电镜(FESEM,德国 ZEISS 公司);SF600+型测色配色仪(美国 Datacolor 公司);EOS600D 型数码相机(日本佳能集团);Lambda 900 型紫外-可见分光光度仪(美国 PerkinElmer 公司);MA98 型多角度分光光度仪(美国爱色丽公司)。

1.2 活性染料-P(St-MAA)胶体微球复合型墨水的配制

取 15 mL P(St-MAA)胶体微球乳液,依次加入 5 mL 已用去离子水稀释 20 倍的活性染料墨水和 80 mL 去离子水,磁力搅拌 5 min 后,再在超声波清洗器中超声分散 10 min 后获得染液和胶体微球混合液,最后将此混合液经孔径为 0.45 μm 的尼龙滤膜过滤后,即得活性染料/P(St-MAA)胶体微球复合型墨水。

1.3 真丝的预处理

取 100.0 g 去离子水于烧杯中,按照配方浓度要求称取一定量的拒水剂 EPF(用作织物疏水整理)和碳酸氢钠加入去离子水中,在转速为 100 r/min 的磁力搅拌器下搅拌 10 min,得到预处理液。将真丝织物浸泡于预处理液中 10 min 后取出,二浸二轧,控制轧余率为 100%~110%,再将轧压后的纤维置于 80 °C 烘箱中烘干,并继续于 130 °C 下焙烘 2 min,取出织物熨平后待用。

1.4 活性染料-P(St-MAA)胶体微球复合型墨水在纺织基材上的数码喷印自组装工艺

将制备的复合型墨水注入数控墨水分配系统中的墨盒中,然后遥控操作手柄向已铺展于载物台上的真丝电力纺喷射复合型墨水,喷印时选用内径为 0.10 mm 的喷头,设定喷射压力为 1.0 MPa,喷射量为 2 μL/s,喷射时间为 2 s。墨水施加结束后,将织物从载物台取下,置于 60 °C 鼓风烘箱中进行干燥。

1.5 测试与表征

利用三维视频显微镜观察喷印自组装后织物的表面形貌,设定倍数为 100 倍和 200 倍;利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察自组装所得光子晶体结构中胶体微球的排列状况,测试前进行镀金处理,设定工作电压为 1.5 kV;利用数码相机在标准光源箱中观察自组装所得光子晶体图案的结构色效果;利用电子测色配色仪测试自组装后真丝织物的 K/S 值(表观得色深度);应用紫外-可见分光光度仪观测光子晶体结构色的反射率曲线;通过数码相机和多角度分光光度仪观察光子晶体结构色的虹彩效应。

2 结果与讨论

2.1 温度对自组装的影响

在以胶体微球和染料为复合结构基元构筑光子晶体时,自组装温度对组装液中分散介质的蒸发速率、胶体微球的运动和染料的上染均会产生重要影响,因而寻找较佳的自组装温度很有必要。将已配制好的活性染料-胶体微球复合型结构生色墨水用作数码喷墨打印墨水,通过数控墨水分配系统将其喷射至预处理过的真丝织物表面,然后水平放置在温度分别为 30、60 °C 和 90 °C 的鼓风干燥箱中进行焙烘处理,观测不同烘干温度下自组装后织物的表面形貌及制备所得光子晶体的排列状况和结构色效果。

图 1 是不同烘干温度下自组装后真丝织物的三维视频显微镜图像。从图 1(a)和图 1(d)中可以看出:当自组装温度为 30 °C 时,真丝织物上的结构色较为暗淡,部分区域甚至未产生明显的结构色;而当自组装温度较高,达到 90 °C 时,织物表面尽管显现出了比 30 °C 时较为鲜艳的结构色,但织物表面的结构色分布不甚均匀,局部存在明显的色差,如图 1(c)和图 1(f)所示;当自组装温度调整为 60 °C 时,如图 1(b)和图 1(e)所示,自组装后的真丝织物表面显现

出鲜艳明亮且较为均匀的结构色,较 30 °C 和 90 °C 具有最好的自组装效果。这说明活性染料-胶体微

球复合型结构生色墨水在真丝织物上喷印自组装的温度不宜过低或过高,60 °C 时较为适宜。

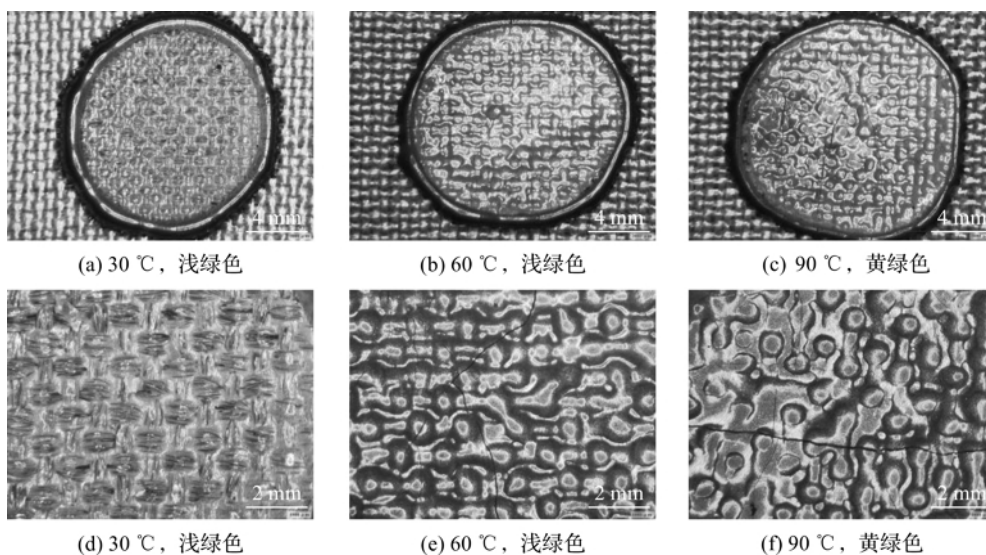


图1 不同烘干温度下真丝织物上光子晶体结构色的三维视频显微镜图

注:(a)–(c)为放大50倍图,(d)–(f)为放大100倍图。

为进一步探究温度对染料-胶体微球复合型墨水自组装效果的影响,应用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察纤维材料上所得光子晶体结构内的微球排列状况,如图2所示。以240 nm微球为例,当自组装温度为30 °C时,光子晶体内的胶体微球排列散乱,如图2(a)所示;当自组装温度为90 °C时,光子晶体内的胶体微球局部范围内表现出了一定的规整性,但仍存在较多位错和空位,光子晶体整体排

列仍不算规整有序,如图2(b)所示;而当自组装温度为60 °C时,自组装所得光子晶体结构内,除去零星几处空缺外,微球整体排列最为致密有序,形成了较高质量的晶体结构。通常,光子晶体结构的规整性直接影响其结构色效果,晶体结构愈规整,结构色效果越好,反之则越差。这说明图2和图1的结果是相吻合的,适宜的自组装温度有利于染料-胶体微球复合型墨水自组装得到规整有序的光子晶体结构。

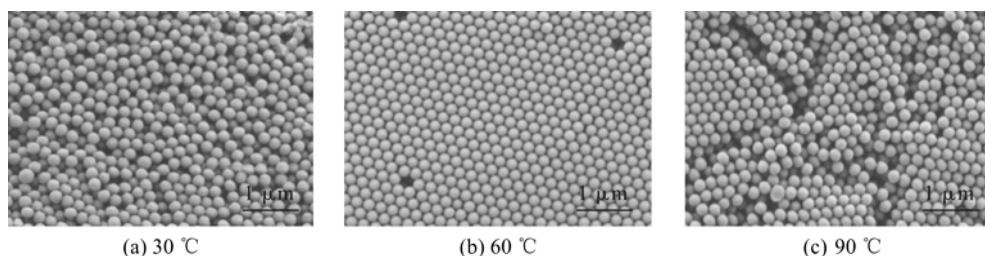


图2 不同烘干温度下活性染料-胶体微球体系在真丝织物上自组装所得光子晶体的FESEM图

注:胶体微球的粒径为240 nm。

基于以上结果可知,温度对自组装效果有重要影响。通常,针对胶体微球自行堆积成晶体结构而言,当自组装温度较低时,溶剂蒸发速率较低,复合型墨水中胶体微球的动能偏低,致使其布朗运动偏慢,无法达到结晶时的平衡状态,从而使得微球无法自行堆积得到规整有序的晶体结构。而当自组装温度较高时,溶剂蒸发速率过快,微球动能过高,布朗运动过快,相邻微球间的碰撞也更为剧烈,使得局部位置的微球很容易形成晶体结构,进而形成了很多

的位错和空缺现象。只有适宜的自组装温度才有利于微球晶体化和堆积成规整有序的光子晶体结构^[11-14]。针对活性染料上染真丝基材而言,温度过低,上染速率过缓,不利于上染;温度越高,通常上染越快。在染料-胶体微球复合型墨水中,自组装温度较低时,微球的堆积行为和染料的上染均受到了较大的影响,故而造成了光子晶体排列杂乱无章。自组装温度较高时,尽管有利于染料上染织物,但微球的堆积受到了很大的影响,染料的上染速率和胶体

微球的堆积速率间缺乏协同性,相互之间造成了明显的扰动,因而形成了位错和缺陷明显的光子晶体结构。只有当自组装温度合适时,胶体微球的堆积速率和染料的上染速率间表现出较好的平衡性和协同性,相互间的干扰作用较弱,可得到排列较为致密规整的光子晶体结构,进而显现出良好的结构色效果。

2.2 时间对自组装的影响

除了温度外,时间对自组装效果也有较大的影响。通常,时间过短,自组装未完成;时间过长则影响自组装的效率,甚至会对制备所得光子晶体的光

学性能造成影响。利用三维视频显微镜观察墨水在真丝织物上的形貌变化,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随自组装时间的增加,复合型墨水在真丝织物上的接触角在不断减小,对应喷印墨滴的形貌不断变化。特别从 5 min 开始,墨滴表面显现结构色效果,而随时间的增加,则由橙黄色不断转变为最终的绿色。这说明真丝织物上最终的结构色定格之前会经历一系列的颜色变化。这是由于自组装过程中,随着时间的增加,光子晶体的组成如堆积层数、晶面间距等在发生变化,直接导致了颜色的变化。

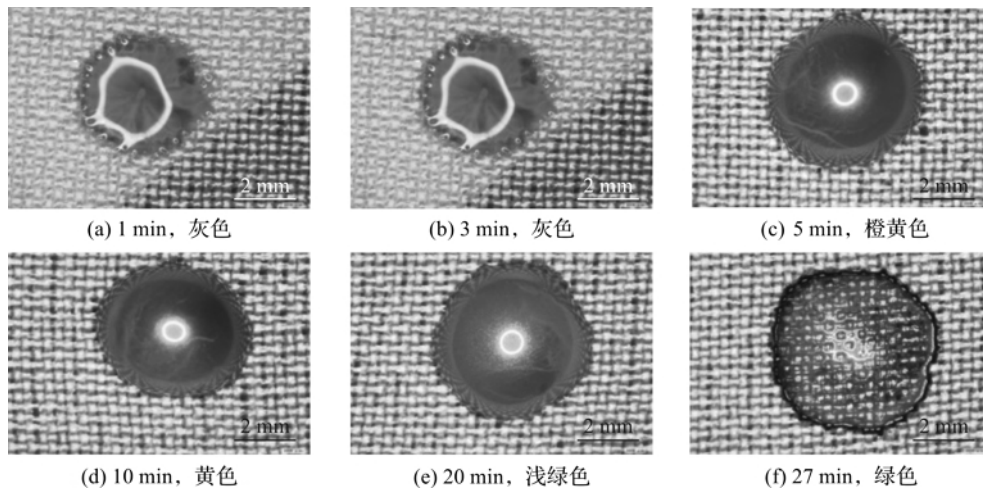


图 3 复合型墨水在自组装过程中所得光子晶体图案的三维视频显微镜图

分别取染料-胶体微球复合型墨水和胶体微球分散液滴于已经预处理的真丝织物表面,并将织物置于 60 °C 干燥鼓风箱中,在不同时间后取出织物进行数码拍摄,所得照片如图 4 所示。图 5 则显示了图 4(a)–(f) 中基底织物的 K/S 值。从图 4 可知,随自组装时间的延长,染料-胶体微球复合型墨滴愈发显现明亮显眼的结构色效果,而单纯的胶体微球

分散液液滴却没显现出较为明显的结构色效果。另外,从图 5 可知,随自组装时间的增加,基底织物的 K/S 值显著增大,这说明织物表面染料的表观得色量不断增大。基于以上分析,可认为复合型墨水体系中染料和胶体微球在真丝织物上的染色和自组装可以同步进行,即染料上染真丝基底和胶体微球在基材上的自组装同时发生。

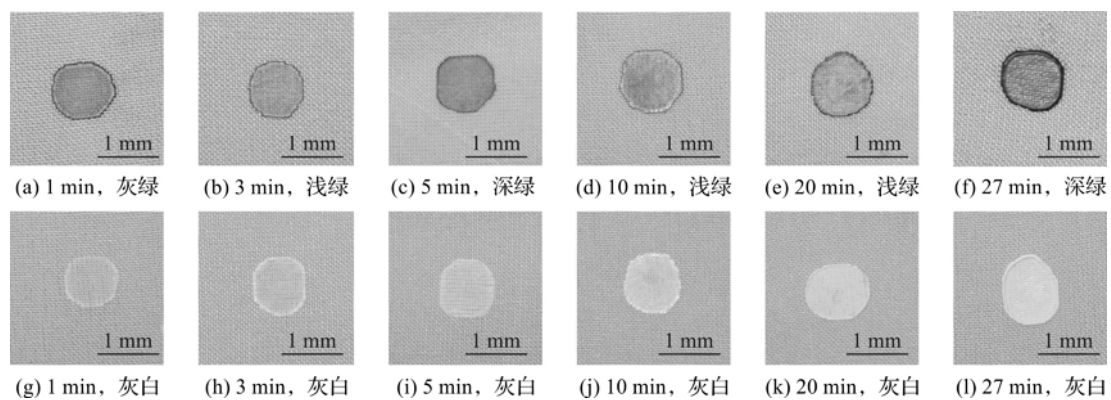


图 4 不同组装时间下复合型墨水和胶体微球分散液在真丝织物上的数码相机照片

注:(a)–(f)采用复合型墨水,(g)–(l)采用单纯胶体微球分散液。

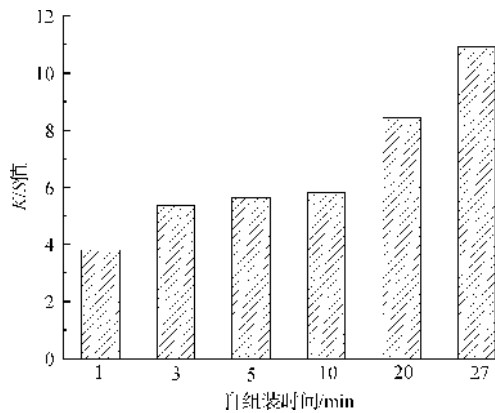


图5 不同组装时间下真丝织物的K/S值

2.3 光子晶体的光学性能分析

图6为不同粒径胶体微球-染料复合型墨水在

真丝织物上喷印墨滴干燥后的三维视频显微镜图像。从图6中可以清晰的看出,不同粒径的胶体微球复合型墨水喷印后均形成了明亮的光子晶体结构色。随微球粒径由198 nm增加到316 nm,织物上的结构色由蓝色逐渐显示为红色,也就是说随微球粒径的增大,结构色产生红移现象。此外,图7展示了图6中对应结构色的反射率曲线,从中发现:不同粒径微球复合型墨水喷印后所得结构色均具有较高的反射率,且反射峰窄而尖锐,这证明制备得到的结构色色泽鲜艳且纯度较高,与图6结果相吻合。基于以上分析,真丝织物上的光子晶体结构色可通过改变复合型墨水中胶体微球的粒径进行调控。

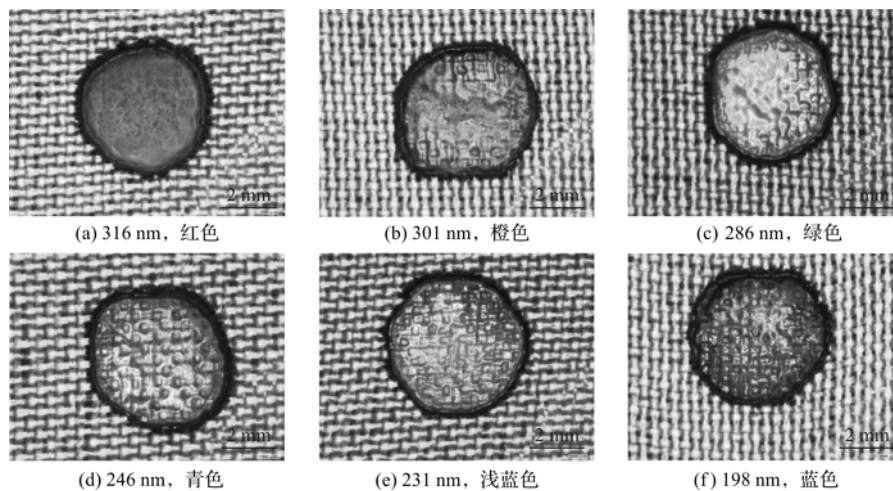


图6 不同粒径胶体微球在真丝织物上构建所得光子晶体结构色的三维视频显微镜图

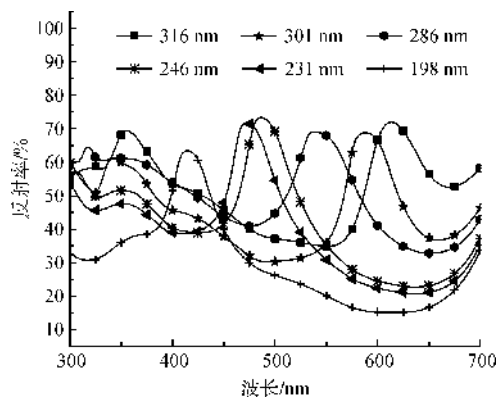


图7 不同粒径胶体微球在真丝织物上构建所得光子晶体结构色的反射率曲线

另外,通过改变观察角度可观测到不同的结构色效果,即光子晶体结构色随观察角度变化而变化。图8是在不同观察角度下,纤维材料上制备所得光子晶体结构色的数码相机照片。以垂直方向为法线,随观察角不断增大,纤维材料表面的光子晶体结构色逐渐由橙黄色向黄绿色、浅黄绿色、浅黄色、深绿色以及青绿色转变,即光子晶体结构色色调随观察角的增大逐渐向短波方向移动,证明了制备所得光子晶体结构色具有明显的虹彩效应,而这与布拉格衍射定律也是相符的。

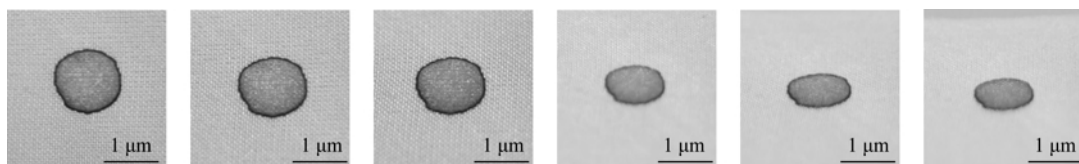


图8 胶体微球-染料复合型墨水在真丝织物上喷印所得光子晶体结构色在不同观察角度下的数码相机照片

除了利用数码相机观测制备所得光子晶体结构色的虹彩效应外,还采用更加定性和定量的多角度分光光度计对光子晶体结构色进行观测,结果如图 9 所示。在多角度分光光度计不同测试角度下,观测的结构色色调均不一样。在 45°光源照射下,观察角度依次从-15°变化至 45°的时候,如图 9(a) - (d)所示,光子晶体结构色对应的波长由短波向长波

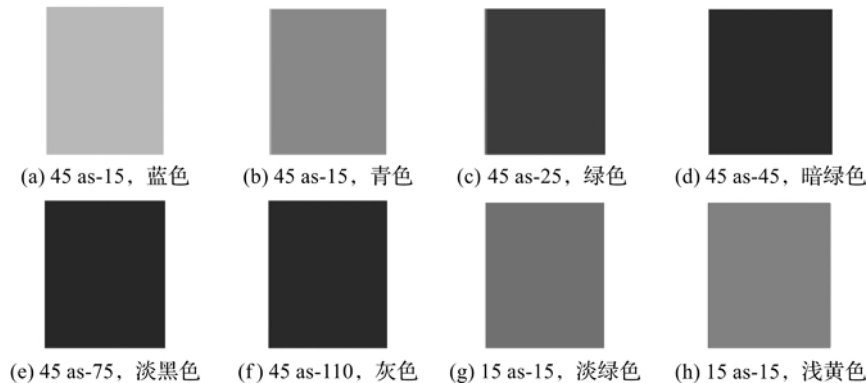


图 9 多角度分光光度计测得的光子晶体结构色真丝织物的虹彩效应照片

注:爱色丽 MA998 多角度分光光度计有两个测定光源,第一测定光源设定在 45°处,在该光源下存在六个不同的观察角度,依次为-15°,15°,25°,45°,75°和 110°,分别标记为 45 as -15,45 as 15,45 as 25,45 as 45,45 as 75,45 as 110;第二测定光源设定在 15°处,该光源下存在两个不同的观察角度,依次为-15°和 15°,分别标记为 15 as -15 和 15 as 15。

3 结 论

本文以活性染料和聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))胶体微球组成结构基元制备复合型墨水,再经数码喷印在真丝织物上构筑光子晶体生色结构,研究了自组装温度和时间对自组装效果的影响,对所得光子晶体生色结构的光学性能进行了探讨,所得主要研究结论如下:

a) 自组装温度直接影响胶体微球的堆积速率和染料的上染速率,为较好的控制堆积速率和染料的上染速率间的平衡性和协同性,自组装的温度不宜过低或过高,60 °C下可在白色真丝织物上得到生色鲜艳明亮的光子晶体生色结构。

b) 在自组装过程中,真丝织物上最终的结构色定格之前会经历一系列的颜色变化,这是由于自组装过程中,随着时间的增加,光子晶体的堆积层数、晶面间距等在发生变化而导致了颜色的变化。

c) 复合型墨水中染料和胶体微球在真丝织物上的染色和自组装同步进行,一步实现了白色织物上显色鲜艳明亮的光子晶体生色结构的构筑。

方向移动,即发生红移现象;而当观察角由 75°增至 110°时,如图 9(e) - (f)所示,结构色对应的波长由长波向短波方向移动,即发生明显蓝移现象。在 15°光源下,随着观察角度从-15°增大到 15°,如图 9(g) - (h)所示,制备所得结构色也产生了明显的红移现象。这充分说明制备所得光子晶体结构色具有明显的虹彩效应,与图 8 的结果是相吻合的。

d) 改变复合型墨水中胶体微球的粒径可调控白色真丝织物上光子晶体结构色的色相,随微球粒径增大,颜色发生红移,而调整入射光角度可明显的观测到织物上光子晶体结构色的虹彩效应。

参考文献:

- [1] Takeoka Y, Honda M, Seki T, et al. Structural colored liquid membrane without angle dependence[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2009, 1(5): 982-986.
- [2] Xu Y, Sun H B, Ye J Y, et al. Fabrication and direct transmission measurement of high-aspect-ratio two-dimensional silicon-based photonic crystal chips[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2001, 18(8): 1084-1091.
- [3] Ruhl T, Hellmann G P. Colloidal crystals in latex films: Rubbery opals[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202(18): 3502-3505.
- [4] Wang J, Wen Y, Ge H, et al. Simple fabrication of full color colloidal crystal films with tough mechanical strength[J]. Macromolecular Chemistry & Physics, 2010, 207(6): 596-604.

- [5] Wang D, Rogach A L, Caruso F. Composite photonic crystals from semiconductor nanocrystal/polyelectrolyte-coated colloidal spheres [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(14): 2724-2729.
- [6] Norris D J, Arlinghaus E G, Meng L, et al. Opaline photonic crystals: How does self-assembly work? [J]. *Advanced Materials*, 2004, 16(16): 1393-1399.
- [7] Xia Y, Gates B, Yin Y, et al. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(10): 693-713.
- [8] Zheng H, Ravaine S. Bottom-up assembly and applications of photonic materials [J]. *Crystals*, 2016, 6(5): 54-59.
- [9] Kuai S L, Hu X F, Hache A, et al. High-quality colloidal photonic crystals obtained by optimizing growth parameters in a vertical deposition technique [J]. *Natural Science*, 2004, 6(12): 978-995.
- [10] Zhou L, Wu Y, Liu G, et al. Fabrication of high-quality silica photonic crystals on polyester fabrics by gravitational sedimentation self-assembly [J]. *Coloration Technology*, 2016, 131(6): 413-423.
- [11] 王艳平, 朱永政, 李志慧, 等. 垂直沉积法制备高质量胶体光子晶体 [J]. *中国激光*, 2006, 33(4): 557-560.
- [12] Johnson N P, McComb D W, Richel A, et al. Synthesis and optical properties of opal and inverse opal photonic crystals [J]. *Synthetic Metals*, 2001, 116(1/2/3): 469-473.
- [13] Honda M, Seki T, Takeoka Y. Dual tuning of the photonic band-gap structure in soft photonic crystals [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(18): 1801-1804.
- [14] Liu G, Zhou L, Zhang G, et al. Fabrication of patterned photonic crystals with brilliant structural colors on fabric substrates using ink-jet printing technology [J]. *Materials & Design*, 2017, 114(15): 10-17.

Self-assembly of structure unit of reactive dye-colloid microsphere composite photonic crystal on the silk fabrics

WU Yu, CHEN Yang, ZHOU Lan, LIU Guojin

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

Abstract: In order to achieve the bright structural colors of photonic crystals on white fabrics by one-step method, reactive dyes and poly(styrene-methacrylic acid) (P(St-MAA)) colloidal microspheres formed the composite structure unit. The photonic crystal structure was built on the silk fabric with digital jet printing method. The influence of self-assembly conditions on the self-assembly effect was systematically studied, and the optical properties of the color structure of the resultant photonic crystals were characterized. The surface morphology and the arrangement of microspheres in resultant photonic crystal layer were observed and tested by 3D video microscope and field emission scanning electron microscope (FESEM). The *K/S* values of self-assembled silk fabrics were measured by electronic color matching instrument. The optical properties of photonic crystal were measured by digital camera, UV-Vis spectrophotometer and multi-angle spectrophotometer. The results showed that: 60 °C was suitable for the self-assembly of structure unit of reactive dye-colloid microsphere composite photonic crystal on the silk fabric. In the self-assembly, the structural color on the fabric was formed through a series of color changes, and the process of dyeing white fabrics and self-assembly process of colloidal microspheres were synchronized. Changing the particle size of the Colloidal microspheres and the angle of incident light could regulate the photonic crystal structure color on the fabrics. This paper will provide the reference for color structure of photonic crystals on white fibers.

Key words: composite photonic crystals; silk fabrics; structural color; self-assembly

(责任编辑: 唐志荣)

芳伯胺染料对棉织物反应性染色工艺及机理

胡倩,蔡金芳,江华,陈维国,崔志华

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

摘要: 为建立一种针对棉织物的高色牢度染色方法, 选用含芳伯氨基团的染料对棉织物进行反应性染色, 优化了染色工艺, 探讨了染色过程中颜色变化机理, 并对该方法中染料适用性范围进行了研究。优化的染色工艺条件为: 首先在 90 °C 下, 将染料与棉织物在 8 g/L 盐中同浴加热 30 min, 随后降温至 0 °C 进行重氮化反应 10 min, 最后加入 6 g/L 碳酸钠在室温搅拌反应 10 min。采用量子化学模拟计算方法研究了颜色变化机理, 结果表明: 该反应性染色过程中染料分子结构上伯氨基改变为烷氧基后分子能级带隙降低, 这是颜色发生红移的内在原因。对不同类型芳伯胺染料的研究表明: 该反应性染色方法可用于萘胺类、苯胺类及 1-氨基蒽醌类芳伯胺染料, 所得染色织物的耐摩擦色牢度及耐皂洗色牢度均能达到 4 级以上。

关键词: 芳伯胺染料; 重氮化; 棉织物; 共价键; 染色性能

中图分类号: TS193.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0533-06

0 引言

活性染料染色时, 分子结构中的活性基团可与纤维上羟基或氨基反应形成 C—O 或 C—N 等共价键, 从而使得染料分子牢固结合在织物上^[1]。由于活性基团独立于染料发色母体而存在, 因此在合成过程中需要单独引入活性基团, 如均三嗪型活性基、乙烯砜型活性基等^[2-4], 不仅使成本增加, 同时也降低了单位质量染料的发色强度。使用传统活性染料还存在电解质用量高、固色率低、易水解及废水处理难等问题^[5]。因此, 探寻新型反应性染色方法成为该领域的研究热点。

氨基是一类具有较高反应活性的基团, 在特定环境下可以进行多种反应。在各类型染料中存在众多带氨基的染料, 因此, 利用芳伯胺染料分子中所含氨基与纤维上相应基团的相互反应, 从而使染料母体与纤维共价结合成为一种新型反应性染色方法^[6]。例如, 本课题组曾提出 Mannich 反应染色方法, 即采用芳伯胺酸性染料在醛类物质作用下可对蚕丝纤维进行反应性染色^[7-9]; 本课题组还根据重氮

化-偶合反应机理开发了芳伯胺化合物针对蚕丝纤维的共价结合显色方法^[10-11]。通过这些新型染色方法获得的染色织物具有更高的固色率、色深值以及更佳的耐水洗和耐摩擦色牢度。

理论上, 芳伯胺染料重氮盐在碱性条件下能够与纤维素上羟基发生亲核置换反应, 生成新的 C—O 共价键。据此, 在 2017 年, Bhate 等^[12]研究发现, 芳伯胺染料在重氮化后可以对棉纤维进行反应性染色, 但没有进一步对染色工艺以及染料结构与染后织物颜色的关系进行探讨。为进一步完善针对棉织物的高色牢度染色方法, 本文选用代表性芳伯胺染料对棉织物进行反应性染色, 探讨了各染色阶段中温度、各类添加剂用量等因素对自制萘胺类红色染料 D1 染色效果的影响, 研究了该染色方法中染料在染色织物上发生颜色变化的规律及其机理, 以期揭示芳伯胺染料结构与最终染色性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料: 半漂平纹棉布(125 g/m², 广东溢达

收稿日期: 2018-04-06 网络出版日期: 2018-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673176); 浙江省基础公益研究计划项目(LGG18B060003); 浙江省自然科学基金项目(LY16B060006)

作者简介: 胡倩(1995-), 女, 安徽黄山人, 硕士研究生, 主要从事新型染整技术方面的研究。

通信作者: 江华, E-mail: jh@zstu.edu.cn

纺织有限公司);自制萘胺类红色染料 **D1**, C. I. 酸性棕 4、C. I. 酸性蓝 40、C. I. 酸性黑 1 购置于杭州下沙恒升化工有限公司。前面 4 类芳伯胺染料结构式如图 1 所示。氯化钠(分析纯, NaCl)、硫酸钠(分析纯, Na₂SO₄)、亚硝酸钠(分析纯, NaNO₂)、浓盐酸(36%)、浓硫酸(98%)、氟硼酸(40%水溶液)、碳酸钠(分析纯, Na₂CO₃)、碳酸氢钠(分析纯, NaHCO₃)、氢氧化钠(分析纯, NaOH)等购置于杭州高晶精细化工有限公司。

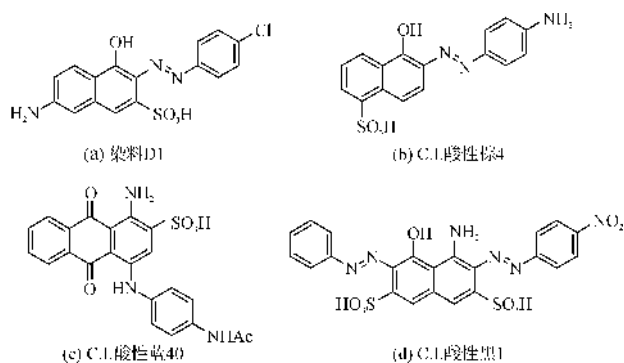


图 1 四类芳伯胺染料结构

实验仪器:US560-02 型振荡水槽(佛山市容桂瑞邦机电设备厂),UV2600 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司),SF600X 型测色配色仪(美国 Data Color 公司),Y571L 型染色摩擦色牢度仪(莱州市电子仪器有限公司),SW-241 型耐洗色牢度试验机(温州大荣纺织仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 针对棉织物的反应性染色一般方法^[12]

向含 50.0 mL 水的锥形瓶中加入染料 **D1**(4.0% owf, 80.0 mg)和氯化钠(400.0 mg),超声加速溶解后放入已预热至 90 °C 的振荡水浴锅中,再放入棉织物(2.0 g)。振荡并保温 30 min 后,取出锥形瓶,自然冷却至室温,随后放入冰水浴中。滴加浓盐酸(36%, 0.1 mL),摇匀,滴加亚硝酸钠溶液(55.0 mg 溶于 2.0 mL 水中),振荡 10 min。将锥形瓶从冰水浴中取出,加入适量碳酸钠调节溶液 pH 值至 10,振荡,采用磺酸萘酚试剂检测染料重氮盐完全反应后取出棉布,用大量清水冲洗,皂洗(皂片 50.0 mg, 碳酸钠 50.0 mg, 水 50.0 mL, 80 °C, 10 min),再水洗,自然晾干,获得深红棕色棉织物。

1.2.2 对照实验一

向含 50.0 mL 水的锥形瓶中加入染料 **D1**(4.0% owf, 80.0 mg)和氯化钠(400.0 mg),超声加速溶解后

放入 0 °C 的冰水浴中。滴加浓盐酸(36%, 0.1 mL),摇匀,滴加亚硝酸钠溶液(55.0 mg 溶于 2.0 mL 水中),振荡 10 min。放入棉织物(2.0 g),继续振荡 5 min。将锥形瓶取出冰水浴,加入适量碳酸钠调节溶液 pH 值至 10,振荡 10 min 后,取出棉布,用大量清水冲洗,自然晾干后,获得浅红棕色棉织物。

1.2.3 对照实验二

向含 50.0 mL 水的锥形瓶中加入染料 **D1**(4.0% owf, 80.0 mg)和氯化钠(400.0 mg),超声加速溶解后放入已预热至 90 °C 的振荡水浴锅中,再放入棉织物(2.0 g)。振荡并保温 30 min 后,取出棉布,放置于另一装有 50.0 mL 清水的锥形瓶中,自然冷却至室温,随后放入冰水浴中。滴加浓盐酸(36%, 0.1 mL),摇匀,滴加亚硝酸钠溶液(55.0 mg 溶于 2.0 mL 水中),振荡 10 min。将锥形瓶从冰水浴中取出,加入适量碳酸钠调节溶液 pH 值至 10,振荡 10 min 后,取出棉布,用大量清水冲洗,皂洗(皂片 50.0 mg, 碳酸钠 50.0 mg, 水 50 mL, 80 °C, 10 min),再水洗,自然晾干,获得深红棕色棉织物。

1.3 测试与表征

1.3.1 表观颜色深度 K/S 值测试方法

使用 Datacolor 600 计算机测色配色仪测试染色织物的反射率曲线(测试条件: D₆₅ 光源、10° 视角),按照 Kubelka-Munk 理论, K/S 值的计算公式如式(1):

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

式中: K 为吸收系数, S 为散射系数, R 为光谱反射率。每块染色织物测试 3 次取平均值^[13]。

1.3.2 色牢度测试

耐洗色牢度和耐摩擦色牢度分别参照 GB/T 3921-2008《纺织品 色牢度试验 耐皂洗牢度》和 GB/T 3920-2008《纺织品 色牢度试验 耐摩擦牢度》测试方法进行^[13]。

1.3.3 密度泛函理论计算方法

采用高斯 09 软件的密度泛函理论(DFT)方法在 B3LYP/6-311g(d,p)水平上进行结构优化并计算优化后分子的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能级,根据式(2)计算分子的能级带隙^[14]。

$$E_{L-H} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (2)$$

式中: E_{L-H} 为分子能级带隙; E_{LUMO} 为最低空轨道能级; E_{HOMO} 为最高占据轨道能级。

2 结果与讨论

2.1 染色工艺优化结果及其分析

Bhate 等^[12]所描述的染色过程可分为三个阶段:首先,染料、盐与棉纤维同浴加热,目的是使染料尽量吸附到棉纤维上;随后,染浴降温至足够低温度,进行重氮化反应;最后,加入纯碱,促使染料重氮盐与纤维素进行反应。在此,本文以萘胺类染料 **D1** 为例,以染色织物最终 *K/S* 值为标准,对该染色方法不同阶段的工艺条件进行了优化。

2.1.1 首阶段上染工艺优化结果分析

首先对染料 **D1** 上染棉纤维的工艺进行了优化,结果如表 1 所示。由于染料 **D1** 的共轭体系较小,与棉纤维的直接性较弱,因此,在染色第一阶段,为使染料尽可能上染到纤维上,需要一定温度和盐的促染作用。对该阶段的加热温度优化结果表明,随着温度升高,染色织物 *K/S* 值大幅增加,至加热温度为 90 °C 时,染色织物 *K/S* 值最高,达到 19.55,继续升高温度反而会使棉织物上的染料解吸到染浴中,导致 *K/S* 值略有下降;盐用量以 8 g/L 为佳,用量不足时,染色织物 *K/S* 值有所下降,不加盐时,染料上染量进一步降低,最终的 *K/S* 值只有 12.37。除氯化钠外,常用的硫酸钠对染料 **D1** 上染棉织物也具有很好的促染作用。

表 1 首阶段上染工艺优化结果

序号	加热温度 /°C	促染用盐	盐用量 / (g · L ⁻¹)	染色织物 <i>K/S</i>
1	25	NaCl	8	5.50
2	50	NaCl	8	10.75
3	70	NaCl	8	14.52
4	80	NaCl	8	15.95
5	90	NaCl	8	19.55
6	95	NaCl	8	17.45
7	90	NaCl	4	14.60
8	90	—	—	12.37
9	90	Na ₂ SO ₄	8	19.65

注:染色条件:棉织物(2.0 g),染料(4% owf, 80.0 mg),浴比(1:25);重氮化使用盐酸;固色条件:Na₂CO₃(12 g/L),60 °C。

2.1.2 染料重氮化-亲核置换固色工艺优化结果分析

对染料反应固色工艺进行了优化,结果如表 2 所示。在染料重氮化阶段,除盐酸外还尝试了硫酸和氟硼酸,结果表明:硫酸、氟硼酸均能起到较好的效果(序号 1 和 2)。染色的第三阶段是染料重氮盐与纤维反应的关键,为提高反应效率,在此优化了碱

用量、碱种类及反应温度等条件。不加碱时,该反应几乎不能进行,表明了碱性浴条件对该反应的重要性(序号 3);碳酸钠是调节 pH 值的常用碱,由结果可知,碳酸钠用量为 2 g/L 时,并不能有效提升反应效率,此时,碳酸钠被染浴中过量的盐酸所中和(序号 4);继续提高碳酸钠用量能够明显改善反应效果,且超过 6 g/L 后,染色织物 *K/S* 值不再大幅提升(序号 5—7);其它类型的碱,如氢氧化钠、碳酸氢钠也能够有效促进反应进行,但效果略不如碳酸钠(序号 8 和 9);固色反应温度对染色织物最终 *K/S* 值影响较小,但实验中发现,温度较高时,反应速率较快,为保证染色织物的匀染效果,固色反应温度选择常温即可(序号 10—13)。

表 2 染料重氮化-亲核置换固色工艺优化结果

序号	重氮化用酸	固色用碱	碱用量 / (g · L ⁻¹)	固色温度 / °C	染色织物 <i>K/S</i>
1	硫酸	Na ₂ CO ₃	12	60	18.20
2	氟硼酸	Na ₂ CO ₃	12	60	18.34
3	盐酸	—	—	60	2.63
4	盐酸	Na ₂ CO ₃	2	60	2.16
5	盐酸	Na ₂ CO ₃	6	60	17.41
6	盐酸	Na ₂ CO ₃	12	60	19.55
7	盐酸	Na ₂ CO ₃	18	60	18.09
8	盐酸	NaOH	6	60	17.17
9	盐酸	NaHCO ₃	6	60	14.52
10	盐酸	Na ₂ CO ₃	6	80	19.31
11	盐酸	Na ₂ CO ₃	6	40	19.11
12	盐酸	Na ₂ CO ₃	6	20	19.04
13	盐酸	Na ₂ CO ₃	6	0	18.43

注:染色条件:棉织物(2.0 g),染料(4% owf, 80.0 mg),浴比(1:25),NaCl(8 g/L),90 °C。

综上,经过优化的染色工艺条件为:首先在 90 °C 下,将染料与棉织物至于盐(8 g/L)中同浴加热 30 min,随后降温至 0 °C 进行重氮化反应 10 min,最后加入碳酸钠(6 g/L)于室温下搅拌反应 10 min。

2.2 染料用量对染色织物 *K/S* 值的影响

为判断该反应性染色方法对染料提升力的影响,研究了该染色方法在最优工艺条件下染色织物 *K/S* 值与染料 **D1** 用量之间的关系,如表 3 所示。从表 3 中可以看出,染色织物 *K/S* 值随染料用量的增加而大幅增加,当染料用量达到 4.0% owf 时,染色织物 *K/S* 值达到最大。继续增加染料用量,染色织物 *K/S* 值不再增加,表明此时芳伯胺染料重氮盐与纤维上的羟基反应已经接近饱和。

表3 染料 D1 用量对染色织物 K/S 值的影响

序号	染料用量/% owf	K/S
1	0.5	5.39
2	1.0	10.02
3	2.0	14.58
4	3.0	17.91
5	4.0	19.55
6	5.0	19.04

注:染色条件:棉织物(2.0 g),浴比(1:25),NaCl(8 g/L),90 °C,30 min;固色条件:Na₂CO₃(12 g/L),60 °C,10 min。

2.3 染色微观机理分析

为探讨该反应性染色的微观机理,本文进行了两组对照实验,并发现:a)若先将染料在0 °C时进行重氮化,再立即将棉织物投入重氮盐溶液中,并调节pH值至8~10进行固色,所得染色棉织物的K/S值只有3.95;b)将经过充分上染但尚未进行反应固色的棉织物从染浴中取出,置于另一清水浴中,再立即进行重氮化-亲核置换反应,所得染色织物K/S值达18.21,接近一般染色方法所得值。该结果表明只有染料充分上染到纤维之后才能保证所生成的染料重氮盐立即与纤维发生化学反应,并最终达到反应性染色的目的。

据此,本文推测芳伯胺染料对棉纤维反应性染色的微观机理(图2)如下:首先,溶解于水中的芳伯胺染料在高温及盐促染的作用下扩散吸附于棉纤维上;随后,棉纤维上的芳伯胺染料在低温、酸性条件下转化为芳伯胺染料重氮盐;最后,纤维上生成的染料重氮盐在碱性条件下迅速与纤维素羟基发生亲核置换反应,从而使染料与棉纤维产生C—O键而共价结合。

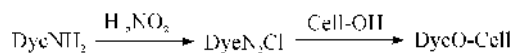
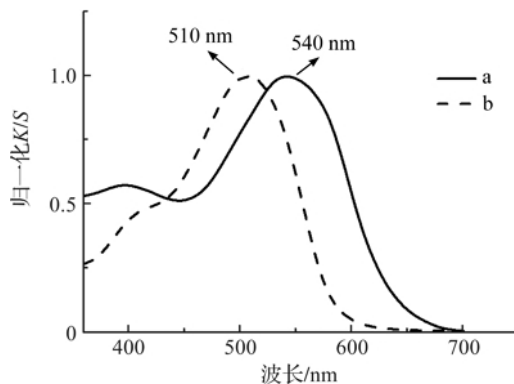


图2 芳伯胺染料对棉纤维进行反应性染色的原理示意

2.4 芳伯胺染料对棉纤维反应性染色颜色变化机理

如Bhate等^[12]所报道,本文在研究中也发现使用该反应性染色方法染色后,染色织物的颜色与染料本身的颜色相比,发生了一定的红移。如染料D1本身颜色为红色,而其所染织物颜色为红棕色(该染色织物K/S曲线如图3中曲线a所示),表明染料的分子结构已经发生了一定的变化。为更直观地进行比较,将棉织物与染料D1同浴加热30分钟后即取出水洗晾干,此时染料仅以范德华力、氢键等弱作用力吸附在纤维表面,尚未与纤维形成共价键,测得其K/S曲线,如图3中曲线b所示。从图3中可以看出,曲线a相对曲线b发生了整体的红移,最大吸收波长红移约30 nm。



a. 经过重氮化-亲核置换固色;b. 染料直接上染

图3 染料D1染色棉织物的K/S曲线

为进一步探究芳伯胺染料对棉织物反应性染色时颜色变化的原因,本文针对染料D1进行了量子化学模拟计算。由于1-萘酚-2-偶氮类染料分子在碱性条件下通常以醌腭形式存在^[14-15],因此,本文采用染料D1的醌腭体结构进行模拟,同时为简化计算,分子中省去了磺酸基,而棉纤维分子采用葡萄糖分子来代替。采用高斯09软件的密度泛函理论(DFT)在B3LYP/6-311g(d,p)水平上进行了结构优化及能量计算,结果如图4所示。从图4中可以看出,染料母体上的氨基变为烷氧基后,最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的能级均有所下降,而LUMO能级下降更多,致使发色体的能级带隙下降,从而使吸收曲线红移^[16],最终染色织物颜色发生变化。

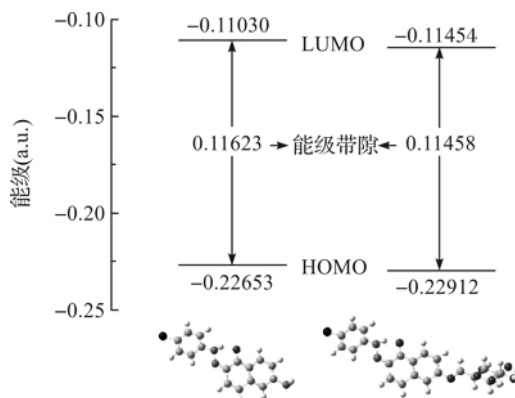


图4 反应性染色过程中染料D1模拟物的能级变化示意

2.5 芳伯胺类染料对棉纤维反应性染色方法适用范围及牢度性能

根据染料分子中氨基的位置,本文选取了几支具有代表性的芳伯胺染料进行反应性染色。C. I. 酸性棕4是典型苯胺类染料,C. I. 酸性蓝40可代表1-氨基萘醌类染料,而C. I. 酸性黑1则属于H酸型萘胺类染料(染料结构见图1)。采用上述染料来拓展

该反应性染色方法的适用范围,结果如表 4 所示。其中,C. I. 酸性棕 4 能够通过反应性染色方法对棉织物染色,但最终染色织物 K/S 值较低,只有 8.8 (颜色为棕褐色),这可能与氨基重氮盐与纤维素羟基之间的亲核置换反应活性较低有关。由于空间位阻作用,C. I. 酸性蓝 40 的氨基则较难进行重氮化反应,不利于进行反应性染色,染色织物 K/S 值较低(颜色为浅蓝灰色)。经 C. I. 酸性黑 1 所染棉织物仍然表现为黑色,然而将所染织物经 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)反复多次高温剥色后褪回白色,表明染料与纤维之间并未形成共价键^[12],这可能与 H 酸结构上存在较强的氢键而阻碍了化学反应有关。

表 4 芳伯胺染料对棉织物反应性染色性能

染料	K/S	耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度	
		变色	沾色		干	湿
			棉	羊毛		
染料 DI	19.55	4	3~4	4	4~5	4
C. I. 酸性棕 4	8.80	4	4~5	5	5	4~5
C. I. 酸性蓝 40	2.28	4~5	4	4~5	5	4~5

注:染料用量为 4% owf。

三类典型芳伯胺染料对棉织物反应性染色织物的耐皂洗和耐摩擦色牢度测试结果见表 4。由于染色过程中染料母体与纤维之间形成了新的共价键,染色织物的湿处理色牢度得到了极大地提升,耐皂洗和耐摩擦色牢度均能达到 4 级以上。

3 结 论

本文利用重氮盐与纤维素上羟基的亲核置换反应机理,将芳伯胺染料对棉织物进行反应性染色,探究了染色工艺和上染机理,并研究了其颜色变化规律,得出以下主要结论:

a) 优化的染色工艺条件为:首先在 90 °C 下,将染料与棉织物置于盐(8 g/L)中同浴加热 30 min,随后降温至 0 °C 进行重氮化反应 10 min,最后加入碳酸钠(6 g/L)在室温搅拌反应 10 min。

b) 染料分子结构上氨基受纤维素上羟基进攻而成为烷氧基,使得发色体分子能级带隙降低,是染色后颜色发生红移的内在原因。

c) 该反应性染色方法可用于萘胺类、苯胺类及 1-氨基蒽醌类芳伯胺染料,所得染色织物的耐摩擦色牢度及耐皂洗色牢度均能达到 4 级以上。

参考文献:

- [1] 何瑾馨. 染料化学[M]. 北京:中国纺织出版社,2009:187-215.
- [2] 商李金,胡惠素,张彬浩. 低盐活性染料[J]. 印染,2016,42(1):26-29.
- [3] Pasha K, Taylor J A. The synthesis and application of novel 2-chloro-4-alkylthio triazinyl reactive dyes [J]. *Dyes and Pigments*,2013,96(2):397-402.
- [4] Shan B, Tong X, Xiong W, et al. A new kind of H-acid monoazo-anthraquinone reactive dyes with surprising colour [J]. *Dyes and Pigments*,2015,123:44-54.
- [5] 王雪燕. 活性染料技术的研究进展[J]. 成都纺织高等专科学校学报,2016,33(4):97-104.
- [6] Murphy A R, John P S, Kaplan D L. Modification of silk fibroin using diazonium coupling chemistry and the effects on hMSC proliferation and differentiation [J]. *Biomaterials*,2008,29(19):2829-2839.
- [7] Zhao X, Cui Z, Wang R, et al. Synthesis of an electron-rich aniline-containing dye and its dyeing behaviors on silk through a three-component Mannich-type reaction [J]. *Chinese Chemical Letters*,2014,26(2):259-262.
- [8] 范素菊,欧其,汪仁良,等. 基于 Mannich 反应的水溶性芳伯胺染料对蚕丝染色及性能研究[J]. 浙江理工大学学报,2016,35(1):1-8.
- [9] 白银璐,刘妮萍,崔志华,等. Mannich 染色法中醛的筛选及作用研究[J]. 浙江理工大学学报,2017,37(3):336-342.
- [10] Chen W, Wang Z, Cui Z, et al. Study on coloration of silk based on coupling reaction with a diazonium compound[J]. *Fibers and Polymers*,2014,15(5):966-970.
- [11] 潘冬辉,陈维国,崔志华. 蚕丝的化学修饰及其耐光照性能[J]. 浙江理工大学学报,2013,30(2):159-162.
- [12] Bhate P M, Devi R V, Dugane R, et al. A novel reactive dye system based on diazonium salts[J]. *Dyes and Pigments*,2017,145:208-215.
- [13] 张丽,江华,崔志华,等. 双亚苄基醌式噻吩染料对涤纶的染色性能研究[J]. 浙江理工大学学报,2018,39(2):139-144.
- [14] Antonov L, Stoyanov S. Azo-quinonehydrazone tautomerism in 2-phenylazo-1-naphthol[J]. *Dyes and Pigments*,1995,28(1):31-39.
- [15] 田雅珍,王桂娟,吴祖望. 偶氮染料的偶氮-醌胺互变异构的研究(II):2-苯基偶氮-1-萘酚的偶氮-醌胺异构[J]. 化工学报,1996,47(1):72-76.
- [16] Jiang H, Zhang L, Cai J, et al. Quinoidal bithiophene as disperse dye: Substituent effect on dyeing performance[J]. *Dyes and Pigments*,2018,151:363-371.

Reactive dyeing process and mechanism of primary arylamine dyes to cotton fabrics

HU Qian, CAI Jinfang, JIANG Hua, CHEN Weiguo, CUI Zhihua

(a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

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

Abstract: In order to establish a high-color-fastness dyeing method for cotton fabric, the dyes containing primary arylamine group were selected for the reactive dyeing of cotton fabric. The dyeing process was optimized and the mechanism of color change in the dyeing process was discussed. The scope of dye applicability of this method was studied. The optimized dyeing conditions are as follows: firstly, the dyes and cotton fabrics were heated at 90 °C for 30 min in one bath in 8 g/L salt; then the temperature declined to 0 °C for diazotization for 10 min; finally, 6 g/L sodium carbonate was added at room temperature to stir and react for 10 min. The mechanism of color change was studied by the method of quantum chemical simulation. The results showed that after primary arylamine group on the molecular structure of dye changed to alkoxy, the bandgap of the dye molecule was reduced in the reactive dyeing process, which was the intrinsic reason for the red shift of the color. The study of different types of aromatic amines showed that the reactive dyeing method could be used for naphthamine, aniline and 1-amino anthraquinone amine dyes. The color fastness to rubbing and soaping of the dyed fabric could be higher than grade 4.

Key words: aromatic amine dyes; diazotization; cotton fabric; covalent bond; dyeing properties

(责任编辑: 刘国金)

3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵阳离子 醚化剂的合成与应用

鲍金龙¹,郭云增¹,毛闻宇¹,赵晓¹,孙洁²,赵强强¹,沈一峰¹

(1.浙江理工大学, a.生态染整技术教育部工程研究中心; b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018;
2.航天通信控股集团股份有限公司浙江省新型纺织品研发重点实验室,杭州 310014)

摘要: 3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵(CHPTAC)是一类重要的阳离子改性试剂,在淀粉改性、棉纤维无盐染色等领域应用广泛。以含长烷基链的叔胺为原料,与环氧氯丙烷进行季铵化反应,合成了6种CHPTAC阳离子改性剂并将其应用于棉纤维的阳离子化改性,将为新型阳离子改性剂的开发与应用提供思路。优化的制备CHPTAC的工艺条件为:以水为溶剂,叔胺与环氧氯丙烷的摩尔比为1.0:1.5,温度为30℃,滴加反应时间为10h,所得6种产物的收率均可达84%以上。实验结果表明:含长链烷基的叔胺盐酸盐与环氧氯丙烷反应时,叔胺较大的空间位阻会降低反应速率,导致收率减少;6种CHPTAC阳离子改性剂具有较好的改性效果,改性棉纤维的Zeta电位均可达到10.5 mV以上,且对酸性染料的饱和吸附量也可达30 mg/g。

关键词: 3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵;阳离子化改性;季铵化反应;吸附

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0539-06

0 引言

3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵(3-Chloro-2-hydroxypropyltrialkyl ammonium chloride, CHPTAC)化合物是一类具有活泼氯原子的反应型阳离子醚化剂,在精细化工领域有着广泛的应用^[1]。CHPTAC化合物可作为改性剂,对天然高分子化合物(如淀粉、纤维素等)进行化学改性,以提升抗菌抑菌、乳化、抗静电、亲水等性能^[2];作为中间体,用于合成阳离子型表面活性剂、沥青乳化剂、分散剂及其它印染助剂^[3];也可作为整理助剂,直接用于织物的处理加工,达到无盐少盐染色或抗静电的效果^[4-8]。随CHPTAC化合物应用范围不断扩展,其合成与性能的研究受到越来越多的关注。

3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC-甲基)由于合成方便、原料易得,已成为目前CHPTAC中研究最广泛的一种化合物,主要应用于淀粉的改性、无盐

染色等领域^[9-11]。而其他不同链段长度的CHPTAC化合物尚未有深入研究。鉴于CHPTAC化合物优良的应用性能^[12],在保证其水溶性的前提下,适当增加活性季铵盐中碳链的长度,理论上可提高其吸附、絮凝、乳化、抑菌抗菌等性能^[8]。因此,对长烷基链CHPTAC化合物合成与应用研究,可进一步丰富常用阳离子醚化剂的种类,为其在众多领域的应用奠定基础。

本文选用不同结构的叔胺,先与盐酸反应制备烷基胺盐酸盐,再与环氧氯丙烷反应,合成6种CHPTAC化合物,探讨不同反应条件对其合成收率的影响,并将其应用于棉织物的阳离子化改性。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

实验药品:盐酸、环氧氯丙烷、乙酸乙酯、三氯甲烷、三乙胺、三正丙胺, N,N-二甲基丁胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基辛胺、N,N-二甲基十二胺,以

收稿日期:2018-01-02 网络出版日期:2018-07-02

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(21606206);浙江省基础公益研究计划项目(LGG18B060001)

作者简介:鲍金龙(1991-),男,安徽桐城人,硕士研究生,主要从事相转移催化方面的研究。

通信作者:沈一峰, E-mail:shenyf66@sina.com

上试剂均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。

实验仪器:双道微量注射泵(WZS-50F6,浙江史密斯医学仪器有限公司),核磁共振分析仪(DRX500,瑞士Bruker公司),电子分析天平(AL204,上海人和科学仪器有限公司),旋转蒸发器(RE52AA,上海亚荣生化仪器厂),真空干燥箱

(DZG-6050SA,上海森信实验仪器有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9070B,上海森信实验有限公司)。

1.2 季铵盐型阳离子醚化剂制备

图1为CHPTAC的合成路线,首先通过三烷基胺与盐酸反应制备三烷基胺盐酸盐,再将其与环氧氯丙烷反应,制备CHPTAC。

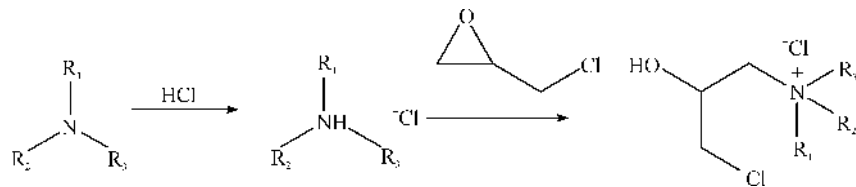


图1 CHPTAC合成路线

1.2.1 CHPTAC化合物的合成

三乙胺盐酸盐制备:在装有电动搅拌、滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中加入 13.18 mL(约 0.13 mol)浓盐酸(36.5%),搅拌下滴加 30 mL 蒸馏水;称取 0.10 mol 三乙胺于滴液漏斗中,缓慢滴加,温度控制 0~10 °C,滴加完全后保温反应 1 h。

三乙胺盐酸盐与环氧氯丙烷反应:于 100 mL 的四口烧瓶中加入 20.00 g 环氧氯丙烷,烧瓶置于 30 °C 水浴中。将上述制备的三乙胺盐酸盐溶液(约 60 mL)用注射泵注入。注射完毕后继续反应 1 h,得无色粘稠状液体。量取 100 mL 蒸馏水加入反应液,分层后,去除环氧氯丙烷相,水相分别用乙酸乙酯和氯仿萃取两次后,旋转蒸发得大量粘稠状液体。

3-氯-2-羟丙基三丙基氯化铵(CHPTAC-丙基)、3-氯-2-羟丙基二甲基丁基氯化铵(CHPTAC-丁基)、3-氯-2-羟丙基二甲基苄基氯化铵(CHPTAC-苄基)、3-氯-2-羟丙基二甲基辛基氯化铵(CHPTAC-辛基)和3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵(CHPTAC-十二烷基)的合成步骤,与CHPTAC-乙基相同。

1.2.2 产物的分析和表征

称取 10~20 mg 样品,以重水为溶剂,四甲基硅烷(Tetramethyl silane, TMS)为内标物,测定核磁共振氢谱(¹H NMR),表征合成产物的结构。

1.3 棉纤维的阳离子化改性

将 2.00 g 棉布浸入含季铵盐型阳离子醚化剂(60 g/L)和氢氧化钠(30 g/L)的改性液中,二浸二轧(轧余率约为 70%),浸轧后的棉布于 80 °C 烘箱中焙烘 6 h。经蒸馏水洗涤多次至中性,自然晾干,备用。

1.4 纤维阳离子改性效果的测定

1.4.1 Zeta 电位分析

采用奥地利 Anton Paar 公司的 SurPASS 固体

表面 Zeta 电位分析仪,测定改性前后棉纤维表面的 Zeta 电位。测试条件为:0.001 mol/L 的 KCl 溶液,测量压力 40 kPa。

1.4.2 酸性染料饱和吸附量的测定

精确称取 1.00 g 改性棉织物,配制浓度 4%(o. w. f.)的弱酸性艳红 B 染液,将棉织物样品浸入染液中,浴比 1:30,置于恒温振荡水浴锅,50 °C 条件下保温处理 4 h。用紫外/可见分光光度计分别测定染液前后的吸光度。

饱和吸附量 q 与上染百分率 E 通过式(1)、(2)求得:

$$E/\% = \left(1 - \frac{b \times A_1}{a \times A_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 \times E \times V}{1000 \times M} \quad (2)$$

其中: A_1 为染色残液稀释 b 倍的吸光度; A_0 为空白染浴稀释 a 倍的吸光度; C_0 为起始染料浓度; V 为染液体积; M 为纤维重量。

1.4.3 K/S 值的测试

应用 Datacolor SF 600X 测色配色仪测试,每个样品在不同部位测试 5 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 CHPTAC 合成工艺优化

2.1.1 原料摩尔比对收率的影响

由图 1 中的反应方程式可知,原料环氧氯丙烷和叔胺的理论用量比 $n_{叔胺} : n_{环氧氯丙烷}$ 为 1.0 : 1.0。但随着烷基链段长度的增加,叔胺与环氧氯丙烷反应性降低,同时反应过程中存在环氧氯丙烷的水解以及副反应的发生,因此,环氧氯丙烷的用量应稍大于叔胺。

以三乙胺、三丙胺为例,原料不同时,用量比对

收率的影响如表 1 所示。由表 1 可知,随 $n_{\text{叔胺}}$: $n_{\text{环氧氯丙烷}}$ 的增大,CHPTAC 收率逐渐增大,当 $n_{\text{叔胺}}$: $n_{\text{环氧氯丙烷}}$ 为 1.0 : 1.5 时,收率达到最大值,而后再增加环氧氯丙烷的用量,收率变化不大;相同条件下,CHPTAC-乙基的收率大于 CHPTAC-丙基。稍过量的环氧氯丙烷可加速叔胺盐酸盐参与反应,也一定程度上抑制副反应的发生,故反应收率增大。随着反应体系中环氧氯丙烷冗余量的继续加大,在反应成本增加的同时,副反应相应增多,不但增加了后续产物的分离难度,而且 CHPTAC 产率也有所下降。与三乙胺相比,三丙胺具有较大的空间位阻,导致反应性下降,因此 CHPTAC-丙基反应产率相应降低。

表 1 不同原料摩尔比时的收率

CHPTAC-乙基		CHPTAC-丙基	
$n_{\text{三乙胺}} : n_{\text{环氧氯丙烷}}$	收率/%	$n_{\text{三丙胺}} : n_{\text{环氧氯丙烷}}$	收率/%
1.0 : 0.8	84.1	1.0 : 0.8	74.2
1.0 : 1.0	88.2	1.0 : 1.0	80.3
1.0 : 1.2	90.4	1.0 : 1.2	82.4
1.0 : 1.5	92.5	1.0 : 1.5	84.5
1.0 : 2.0	91.1	1.0 : 2.0	81.2

2.1.2 滴加速率对收率的影响

制备 CHPTAC-乙基与 CHPTAC-丙基时,不同滴加时间对收率的影响如表 2 所示。由表 2 可发现,随着滴加时间的延长,反应收率增大,滴加时间为 10 h 时,反应收率最大,而后继续延长滴加时间,收率又稍有降低。叔胺分子中烷基链长度增加,导致其与环氧氯丙烷的反应活性降低,滴加速度较快时,反应体系中的叔胺盐酸盐剩余,一方面叔胺不能完全参与反应,可能会引起二次季铵化反应,另一方面反应体系中的游离胺的量也增大,环氧氯丙烷水解增多^[13]。滴加速度较慢时,较多的环氧氯丙烷发生副反应,导致反应收率降低。

表 2 不同反时间时的收率

滴加时间/h	收率/%	
	CHPTAC-乙基	CHPTAC-丙基
2.5	45.2	54.1
4.5	56.0	67.4
6.0	88.5	80.2
8.0	90.3	84.0
10.0	92.5	84.5
12.5	90.1	83.8
14.5	86.6	83.3

2.1.3 反应温度对收率的影响

反应温度对 CHPTAC-乙基与 CHPTAC-丙基收率的影响如表 3 所示。由表 3 可知,反应温度由

15 °C 增加到 35 °C 时,CHPTAC-乙基与 CHPTAC-丙基收率增加,而温度为 40 °C 时的收率均小于 35 °C。温度升高,活化分子百分数增加,活化分子数增加,有效碰撞的几率加大,反应速率加快。而温度过高,副反应速率同样增大,反应物料的色泽会加深,收率下降的同时,不便于产品的后续处理和提纯。

表 3 不同反应温度时的收率

温度/°C	收率/%	
	CHPTAC-乙基	CHPTAC-丙基
15	72.3	64.8
20	82.9	74.4
30	88.2	80.0
35	92.5	84.5
40	90.3	81.0

2.1.4 反应溶剂对收率的影响

不同种类的反应溶剂对收率的影响如表 4 所示。从表 4 中可以看出,反应溶剂为水时,季铵化反应收率最高。随着溶剂极性的减弱,烷基胺盐酸盐与 CHPTAC 的溶解度降低,游离胺的碱性增大,副反应增多,故收率降低。

表 4 不同溶剂时的收率

溶剂	收率/%	
	CHPTAC-乙基	CHPTAC-丙基
甲醇	72.3	64.8
乙醇	82.9	74.4
丙酮	78.2	76.2
水	92.5	84.5

2.1.5 叔胺种类对收率的影响

叔胺与环氧氯丙烷的摩尔比为 1.0 : 1.5,滴加时间 10 h,反应温度为 30 °C,以水为溶剂时,选用了其他 4 种叔胺对比了叔胺种类对收率的影响,对应的收率数据列于表 5。由表 5 可知,叔胺上碳链由丁基增长到辛基、十二烷基时和由乙基变为丙基时,反应的收率下降,烷基空间位阻的增大导致反应速率下降,副反应易发生,收率降低。其中,N,N-二甲基苄胺的碱性较低且空间位阻最小^[10],故反应体系游离胺的量降低,副反应较难发生,收率可达 96%。

表 5 不同叔胺时的收率

叔胺	收率/%
三乙胺	92.5
三丙胺	84.5
N,N-二甲基苄胺	96.2
N,N-二甲基丁胺	90.5
N,N-二甲基辛胺	86.5
N,N-二甲基十二胺	84.5

6种产物的¹H NMR谱图如图2所示,由图可知化学位移 δ 在0.5~2.0 ppm的峰归属于CHPTAC分子上季铵盐侧烷基链段 R_1, R_2, R_3 上的 CH_2 与 CH_3 ;4.4 ppm处峰归属于羟丙基上次甲基($HO-CH-$);3.5~3.6 ppm处峰归属于羟丙基

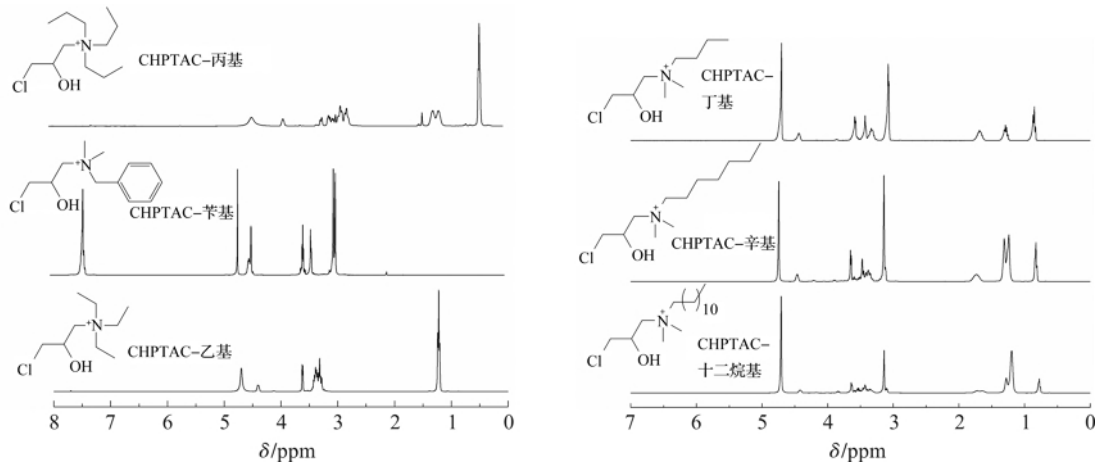


图2 六种CHPTAC产物的¹H NMR谱图

2.2 不同CHPTAC改性剂的改性效果

棉纤维的阳离子改性过程,即CHPTAC与棉纤维的反应过程,如图3所示,在碱的作用下,CHPTAC分子内产生活性环氧基团,环氧基与棉纤维大分子糖单元上6位 $-CH_2OH$ 反应,即可将季铵盐阳离子引入到棉纤维上,完成阳离子化的

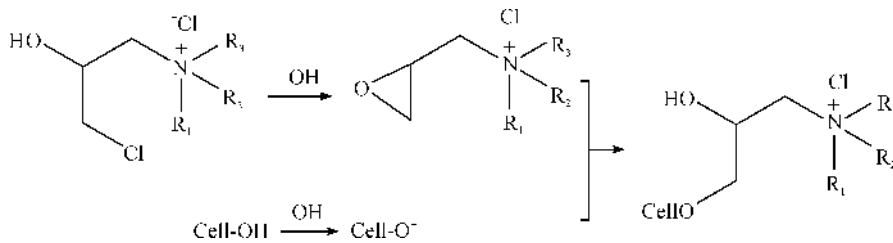


图3 CHPTAC改性反应机理示意

2.2.1 不同改性纤维Zeta电位

经6种阳离子试剂改性后的棉纤维的Zeta电位如图4所示。6种改性纤维的Zeta电位均高于10.5 mV,稍大于文献[11]中CHPTAC-甲基改性的纤维(9 mV),这表明6种阳离子改性剂的改性效果优于CHPTAC-甲基。同时由图4可知,6种改性棉纤维Zeta电位从高到低顺序为CHPTAC-苄基、CHPTAC-丁基、CHPTAC-辛基、CHPTAC-十二烷基、CHPTAC-乙基、CHPTAC-丙基。改性过程中,CHPTAC改性剂分子中季铵盐的位阻越大,其与棉纤维上 $-CH_2OH$ 的反应性越低,位阻从小到大顺序为:CHPTAC-苄基、CHPTAC-丁基、CHPTAC-辛基、CHPTAC-十二烷基、CHPTAC-乙基、CHPTAC-丙基,

上次甲基($-CH_2Cl$),3.3~3.4 ppm则归属于与季铵盐中心氮原子两侧相连的两个次甲基 $-CH_2-$,3.1 ppm为与季铵盐中心氮原子相连的甲基($-CH_3$),核磁谱图证实所得产物即为目标化合物。

过程。季铵盐较大的空间位阻,导致CHPTAC与羟基反应的活性较低,从而为改性带来一定的影响。参考文献[11]中CHPTAC-甲基改性工艺,采用六种改性剂对棉纤维改性,采用Zeta电位与对酸性染料的吸附性能对阳离子改性效果进行了研究。

故CHPTAC-苄基的反应性最强,改性效果最好,而CHPTAC-丙基效果最差。

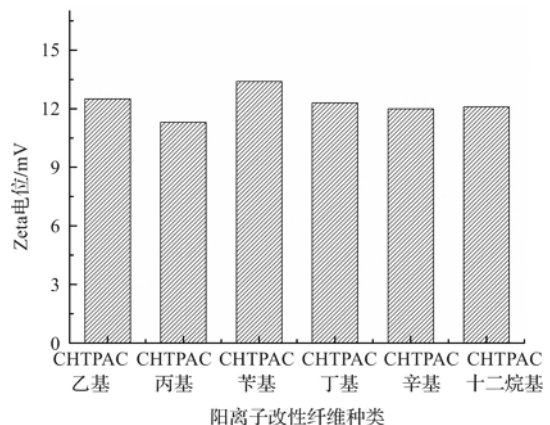


图4 改性棉织物的Zeta电位

2.2.2 不同改性纤维对酸性染料的吸附性能

改性后纤维对酸性染料的吸附性能采用饱和吸附量与吸附后棉布的 K/S 值来表示。如图5所示,6种改性剂改性后的饱和吸附量与 Zeta 电位的趋势相同,饱和吸附量在 30 mg/g 左右,与文献[11]中 CHPTAC-甲基改性纤维对染料的吸附性能相差不大;吸附酸性染料后,棉布的 K/S 值变化不大,为 6.0~6.3 左右。改性纤维对酸性染料的吸附能力大小主要受纤维表面电荷密度的影响,Zeta 电位越高,阳离子密度越大,对染料的吸附性能越强,因此,饱和吸附量与 Zeta 电位趋势相同。改性后季铵盐阳离子主要位于纤维表面,故吸附后染料大都聚集在纤维的表面,纤维表面染料浓度较高, K/S 值的变化较不明显。

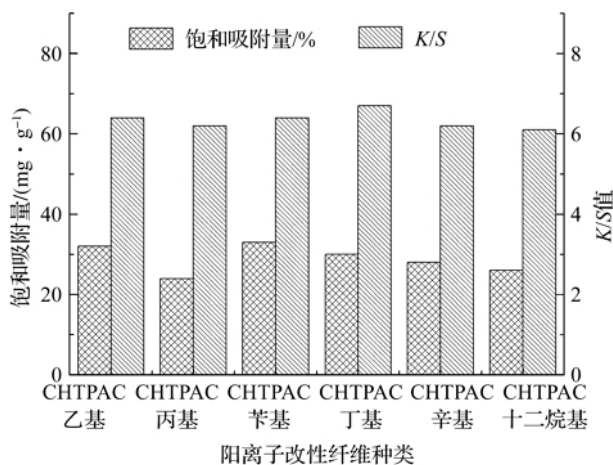


图5 改性棉织物的饱和吸附量和 K/S 值

3 结论

本文选用6种长链三烷基胺,合成6种CHPTAC阳离子醚化剂,并对棉纤维进行改性,表征了阳离子改性效果,得出以下主要结论:

a)叔胺制备盐酸盐,再与环氧氯丙烷反应制备CHPTAC,这种方法同样适用于含有长链、位阻较大的叔胺,但随着烷基胺上链段长度的增加,空间位阻增大,季铵化反应活性变差,最终反应收率下降,长链三烷基胺反应活性顺序从弱到强分别为:三丙胺、三乙胺、N,N-二甲基十二烷基胺、N,N-二甲基辛胺、N,N-二甲基丁胺、N,N-二甲基苄胺。

b)制备CHPTAC的适宜工艺条件为:烷基叔胺与环氧氯丙烷的用量摩尔比为1.0:1.5,温度为35℃,滴加时间为10h,水为溶剂,收率可达84%以上。

c)CHPTAC季铵盐烷基长度同样影响对棉织物的改性效果,改性棉织物的Zeta电位与饱和吸附量会随着分子中季铵盐位阻的增加而降低,但变化不大;6种改性剂的改性效果(改性纤维的Zeta电位、对酸性染料的饱和吸附量)与CHPTAC-甲基相当,具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 陈养民,王香爱,王青俊. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成进展与应用[J]. 氯碱工业,2006(4):21-23.
- [2] 王建坤,郭晶,张昊,等. 阳离子淀粉染料吸附材料的制备及表征[J]. 化工学报,2017,68(5):2112-2121.
- [3] 刘亚妮,杨建洲,曹鹤,等. 一种硬脂酸酯季铵盐表面活性剂的合成及性能[J]. 日用化学工业,2010(1):10-13.
- [4] 周岚,邵建中,柴丽琴. 阳离子改性剂在棉纤维天然染料染色中的应用[J]. 纺织学报,2009,30(10):95-100.
- [5] 王瑜芳,查金英,余志成. 阳离子改性剂CY-210在真丝织物活性染料无盐染色中的应用[J]. 丝绸,2014,51(2):6-10.
- [6] 刘元臣,赵书国,宋秉政. 阳离子改性剂DL改性蚕丝活性染料染色性研究[J]. 丝绸,2012,49(10):20-24.
- [7] 罗乔妹,周翔,郑亚雯,等. 阳离子改性棉活性红180无盐无碱染色机理[J]. 印染,2017,43(6):1-5.
- [8] 钱培德,汝吉东,陈维国. 阳离子改性苧麻与羊毛的同色染色性能[J]. 现代纺织技术,2011,19(5):4-9.
- [9] 蔡照胜,宋湛谦,杨春生,等. 3-氯-2-羟丙基三丙基氯化铵的合成研究[J]. 化学试剂,2008,30(8):568-570.
- [10] 徐世美,张淑芬,杨锦宗,等. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成与纯化[J]. 精细化工,2002,19(8):440-442.
- [11] 柴丽琴,邵建中,周岚,等. 棉纤维的阳离子化改性及其在天然染料染色中的应用[J]. 浙江理工大学学报,2010,27(4):511-517.
- [12] Seong H S, Ko S W. Synthesis, application and evaluation of cationising agents for cellulosic fibres[J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1998, 114(4):124-129.
- [13] 雷岩,祝志峰. 取代基的烷基链长对季铵盐阳离子淀粉浆膜性能的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2015,41(5):625-630.

Research on the synthesis and application of 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride as a quaternary ammonium cationic etherifying agents

BAO Jinlong¹, GUO Yunzeng¹, MAO Wenyu¹, ZHAO Xiao¹, SUN Jie², ZHAO Qiangqiang¹, SHEN Yifeng¹

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,
Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Province New Textile Research & Development Key Laboratory,
Aerospace Communications Holding Co., Ltd., Hangzhou 310014, China)

Abstract: 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride (CHPTAC) is an important cationic modification reagent, and is widely used in the starch modification and salt-free fiber dyeing field. Six CHPTAC cationic modification reagents were synthesized by taking tertiary amine containing long alkyl chain and applying quaternization reaction with epoxy chloropropane. Besides, they were applied for cationic modification of cotton fiber. This paper provided the thought for development and application of new cationic modification reagent. The optimized CHPTAC preparation conditions are as follows: water as the solvent, the molar ratio of tertiary amine to epoxy chloropropane 1.0 : 1.5, reaction temperature 30 °C, reaction time 10 h. The yield of six products could reach 84%. The results showed that, when tertiary amine hydrochloride containing long chain alkyl reacted with epoxy chloropropane, large spatial steric hindrance of tertiary amine would reduce the reaction speed, thus leading to the reduction of yield. The six CHPTAC modifying agents showed the good modification effect. Zeta potential of modified cotton fiber could reach 10.5 mV and the ratio of saturation capacity of acid dyes to adsorbing capacity could also reach 30 mg/g.

Key words: 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride; cationization modification; quaternization reaction; absorption

(责任编辑: 刘国金)

纤维素基絮凝材料的制备及其絮凝性能研究

陈 选¹,梁军龙¹,张梅飞²,马廷方²,刘 琳¹,姚菊明¹

(1.浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018;2.万事利集团有限公司,杭州 310021)

摘 要:以纤维素(Cellulose, CE)为原料,通过氧化接枝聚乙烯(Polyethyleneimine, PEI),制备具有超支化结构的纤维素/聚乙烯亚胺(CE/PEI)材料。研究 PEI 添加量、反应时间和反应温度等工艺参数对 CE/PEI 表面氨基含量的影响;进一步以 CE/PEI 为絮凝材料,考察具有不同氨基含量的 CE/PEI 对高岭土悬浮液的絮凝效果。实验结果表明:通过调控 PEI 添加量、反应时间和反应温度可实现 CE/PEI 表面氨基含量的控制(1.46~3.87 mmol/g)。对不同浓度高岭土悬浮液的絮凝试验发现,随着 CE/PEI 表面氨基含量的增加,其对高岭土的絮凝性能增强;当表面氨基含量最高为 3.87 mmol/g 时,三种浓度下(200、500、800 mg/L)高岭土悬浮液浊度分别从 180 NTU 降到 22 NTU,486 NTU 降到 102 NTU,1069 NTU 降到 172 NTU,相应去除率分别为 87.8%、79.0%和 83.9%,表明所制备的 CE/PEI 材料具有优良的絮凝性能。

关键词:纤维素;氧化;接枝;聚乙烯亚胺;絮凝

中图分类号: TQ340.79

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0545-06

0 引 言

随着工业的快速发展,水污染日益严重。水体中的污染物种类繁多,包括可溶物质、不可溶物质和微生物等,使得废水处理成为一大挑战。当前废水处理方法主要有膜分离、沉淀、吸附和絮凝等^[1]。这些方法中,絮凝作为一种常用的废水处理方法,被广泛地用于各种类型的废水处理,如纺织废水、纸浆厂废水、含油废水、棕榈油厂废水和卫生填埋场渗滤液等^[2-6]。

近几十年来,用于絮凝的絮凝剂种类繁多,包括无机絮凝剂和有机絮凝剂^[7]。传统的无机絮凝剂如明矾、氯化铁等,因价格低廉和操作简便被广泛使用,但由于其用量多,导致产生的活性污泥大,无法完全达到水净化的目的,而且处理后废水中仍有金属离子残留^[8]。为了解决无机絮凝剂的不足,有机絮凝剂如聚丙烯酰胺凭借沉降速度快、分离效果好和去除效果好的优势引起人们广泛关注^[9]。但是聚

丙烯酰胺单独使用时,产生的絮体不稳定,需要与金属盐(如 CaCl₂)助凝剂结合使用才能在废水处理中展现良好的絮凝效果,并且聚丙烯酰胺残留单体有毒,其生物降解性也较差^[10]。因此,需要开发一种高效的、绿色的和可生物降解的新型絮凝剂。

本文以纤维素(Cellulose, CE)为原料,通过氧化接枝聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI),制备具有超支化结构的纤维素/聚乙烯亚胺(CE/PEI)絮凝材料。通过调控接枝过程中 PEI 添加量、反应时间和反应温度等因素,实现对 CE/PEI 表面氨基含量的控制;进一步以 CE/PEI 为絮凝材料,考察 CE/PEI 用量及其表面氨基含量等对不同浓度高岭土悬浮液的絮凝效果。

1 实验

1.1 实验材料

纤维素粉($M_w=20000$)、高碘酸钠和聚乙烯亚胺($M_w=600$)均购自阿拉丁试剂有限公司,乙醇由

杭州高晶精细化工有限公司提供。所有的试剂规格均为分析纯。

1.2 实验仪器

密理博纯水仪 (Milli-Q Biocel), ELB2000 型电子天平 (日本岛津公司), DHG-9090A 型电热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏设备有限公司), Avanti J-25 型离心机 (美国贝克曼库尔特有限公司), ALPHR 1-2 LD 型冷冻干燥机 (上海比朗仪器制造有限公司), HJ-5 型多功能搅拌机 (郑州长城科工贸有限公司), Nano ZS90 型 Zetasizer 仪 (英国马尔文仪器有限公司), Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国热高公司), PB10 型普及型 pH 计 (德国赛多利斯集团), ARL X TRA 型 X 射线衍射仪 (美国热电子公司), Pyris Diamond 型热重及同步分析仪 (美国珀金埃尔默股份有限公司), S-4800 型场发射扫描电镜 (日本日立公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 纤维素基絮凝剂的制备

将 2 g 纤维素粉分散在 60 mL pH 值为 4.5 的醋酸缓冲溶液中均匀搅拌, 然后加入 3 g 高碘酸钠 (NaIO_4), 在 60 °C 下避光氧化 4 h。反应结束后, 进一步地离心并用乙醇多次洗涤去除杂质, 最后冷冻干燥后获得醛基纤维素 (Aldocellulose, ACE)。将所得 ACE 与 PEI 在 60 °C 下水浴加热反应 4 h, 最后经过无水乙醇洗涤、离心和冷冻干燥得到最终产物 CE/PEI。

1.3.2 氨基含量测定

将 20 mg CE/PEI 加入到体积为 50 mL, 浓度为 0.01 mol/L 的盐酸溶液中, 在 25 °C 下搅拌反应 15 h, 反应结束后用同样浓度为 0.01 mol/L 的氢氧化钠溶液来中和滴定, 通过酚酞变色判断滴定完成^[11], 并通过下式来计算氨基含量:

$$A = \frac{(C_i - C_e) \times 50}{0.02} \quad (1)$$

其中: A 为氨基含量, mmol/g; C_i 为反应前溶液中盐酸的浓度, mmol/L, 设定为 10 mmol/L; C_e 是反应结束后溶液中的盐酸浓度, mmol/L。控制反应条件, 将其中制备得到的三种不同氨基含量产品, 根据氨基含量命名如下: CE/PEI₁ (1.46 mmol/g), CE/PEI₂ (2.44 mmol/g), CE/PEI₃ (3.87 mmol/g)。

1.3.3 结构表征

将一定量的 CE, ACE 和 CE/PEI 分别通过掺入一定比例的 KBr 中研磨压片, 设定红外光谱仪的光谱范围为 500~4 000 cm^{-1} , 观察改性过程中 CE

的结构变化。取干燥后的不同样品粘于导电胶上, 表面进行喷金, 通过扫描电镜 (SEM) 观察其表面形貌。将纤维素和纤维素基絮凝剂材料用热重仪 (TGA) 进行热稳定性检测, 设定升温速度为 20 °C/min, 温度范围为 40~600 °C。将纤维素基絮凝剂材料, 配制成质量分数为 0.1% 的溶液, 调节 pH 值分别为 3、5、7、9 和 11, 在不同 pH 值下, 通过 Zetasizer 仪测定纤维素-聚乙烯亚胺的表面电荷。

1.3.4 絮凝性能分析

配制三种浓度分别为 200、500 mg/L 和 800 mg/L 的高岭土悬浮液, 超声处理 10~15 min 后, 取 40 mL 的高岭土悬浮液于烧杯中, 添加等量不同氨基含量的 CE/PEI, 搅拌 5 min, 静置 40 min, 观察不同氨基含量的絮凝剂对不同浓度的高岭土悬浮液的处理效果, 优化絮凝剂用量, 并考察不同氨基含量的纤维素基絮凝剂的絮凝性能。进一步取 6 mg 不同氨基含量的絮凝剂加入至 40 mL 浓度为 500 mg/L 的高岭土悬浮液, 同样搅拌 5 min 后静置, 考察絮凝时间对其絮凝性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 纤维素基絮凝剂的制备

在容量为 200 mL 的烧杯中, 装入 50 mL 无水乙醇和 1 g 醛基纤维素 (ACE), 然后加入聚乙烯亚胺 (PEI), 在一定温度下均匀搅拌, 反应一段时间, 最后离心、过滤、洗涤得到 CE/PEI。通过调控 PEI 添加量、反应时间和反应温度制得不同氨基含量的絮凝剂, 其中不同反应温度和反应时间对 CE/PEI 氨基含量的影响结果如图 1(a) 所示。从图 1(a) 中观察到, 当反应时间相同时, 随着反应温度的升高, CE/PEI 的氨基含量也随之升高。当反应时间为 2 h 时, 反应温度分别为 40、50 °C 和 60 °C 时, 得到的 CE/PEI 氨基含量分别为 1.46、1.98 mmol/g 和 2.44 mmol/g。当反应温度相同时, 随着反应时间的增加, 得到的 CE/PEI 氨基含量也逐渐升高。比如当反应温度为 60 °C, 当反应时间分别为 2、3 h 和 4 h 时, 终产物 CE/PEI 的氨基含量分别为 2.44、3.06 mmol/g 和 3.87 mmol/g。择优选择在反应温度 60 °C 和反应时间 4 h 条件下, 研究 PEI 添加量对样品氨基含量的影响, 结果如图 1(b) 所示。从图 1(b) 中可发现当聚乙烯亚胺添加量为 2 g 时, 样品氨基含量最高, 为 3.87 mmol/g。因此, 确定 CE/PEI 絮凝剂的最优制备工艺: 反应温度为 60 °C, 反应时间为 4 h 和 PEI 添加量为 2 g。

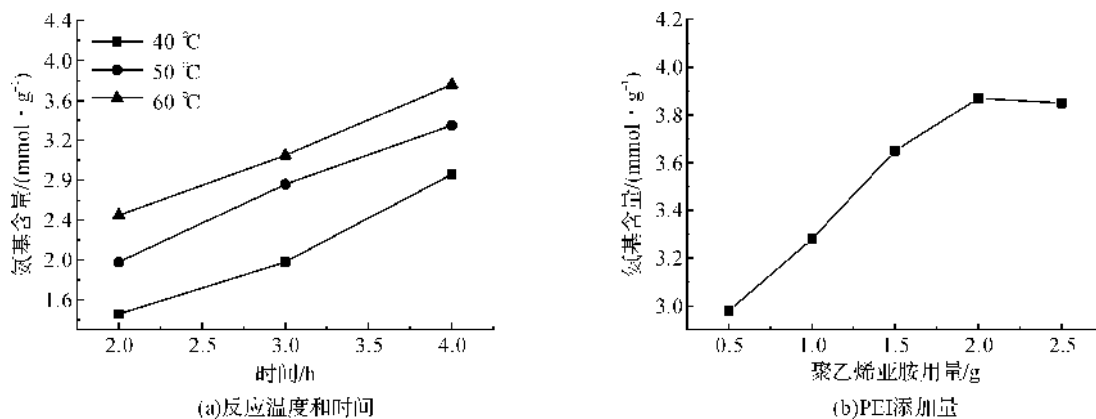


图 1 不同因素对 CE/PEI 氨基含量的影响

2.2 纤维素基絮凝材料的结构表征

2.2.1 FTIR 分析

为了验证聚乙烯亚胺的成功接枝,对 CE/PEI 进行 FTIR 的表征如图 2 所示。从图 2 中 a 可知, 3354 cm^{-1} 处的峰归因于 O—H 的伸缩振动, $800\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 归因于纤维素的特征峰, 2908 cm^{-1} 的峰是因为 C—H 的伸缩振动。通过高碘酸钠的氧化作用,氧化后的纤维素必有醛基的出现,这与图 2 中 b 上 1722 cm^{-1} 处的出现峰一致,这个位置出现的峰是归因于 C=O 官能团的伸缩振动,也表明纤维素确实发生了氧化作用形成了醛基。另外,在图 2 中 b,峰从 3354 cm^{-1} 处的特征峰偏移到 3449 cm^{-1} 处,这个峰位置的转移是也进一步地证明高碘酸钠的氧化作用下,碳链上的—OH 基团确实氧化成了醛基。在加入 PEI 参与接枝时,观察到在 1413 cm^{-1} 处新峰的出现,归因于 PEI 的接枝出现了 C—N 基团。加之 1722 cm^{-1} 处的醛基峰消失,且 3407 cm^{-1} 处的峰变宽,可证明 N—H 峰和 O—H 峰发生了重合(图 2 中 c)。综上所述,可确定 PEI 已成功接枝到了纤维素骨架上,成功制备了所需的纤维素基絮凝材料。

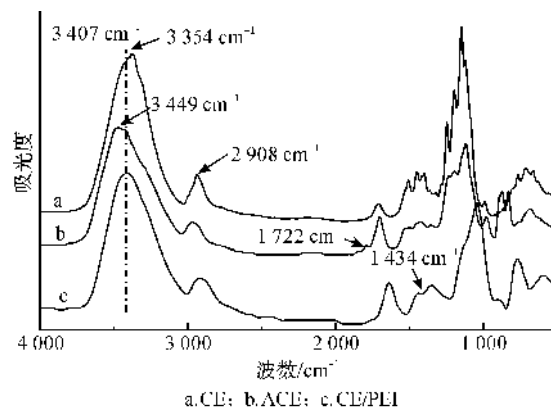


图 2 不同材料的红外光谱谱图

2.2.2 SEM 分析

图 3 为 CE、ACE 和 CE/PEI 在扫描电镜 500 倍下的 SEM 图像。从图 3(a)可以看出,未进行改性处理的 CE 表面是粗糙不光滑,且呈棒状和明显的无规结构,宽度为 $9\sim 16\text{ }\mu\text{m}$ 。图 3(b)显示的是 ACE 的电镜图,其表面结构与纤维素有一定相似性,也是呈现粗糙无规的棒状,但其颗粒宽度明显变小,为 $6\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 。对于 CE/PEI,在 ACE 表面接枝聚乙烯亚胺之后,大小也发生明显变化,颗粒变小,呈现不规则状(图 3(c))。

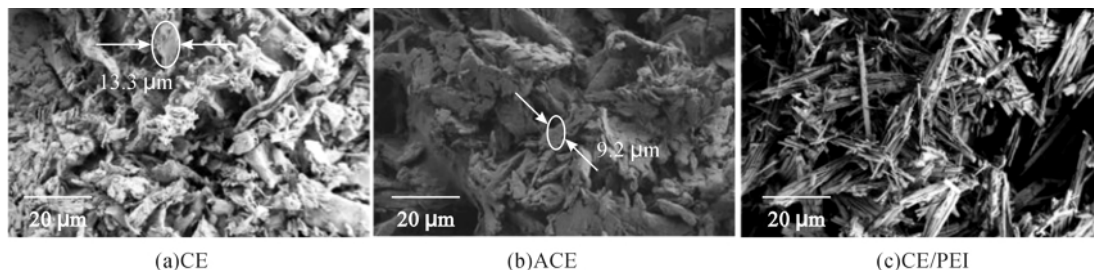


图 3 不同样品的 SEM 图像

2.2.3 热重分析

为了研究接枝前后对纤维素的最高降解温度的影响,对 CE 和 CE/PEI 进行热重分析,所得结果如图 4 所示。发现改性前后最高降解温度略微降低,

从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降到了 $389\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,但是仍然具有较好的热稳定性,最高降解温度略微下降的原因是接枝后的纤维素,形成了枝化结构,从而增加了分子链柔性,所以导致热稳定性下降。

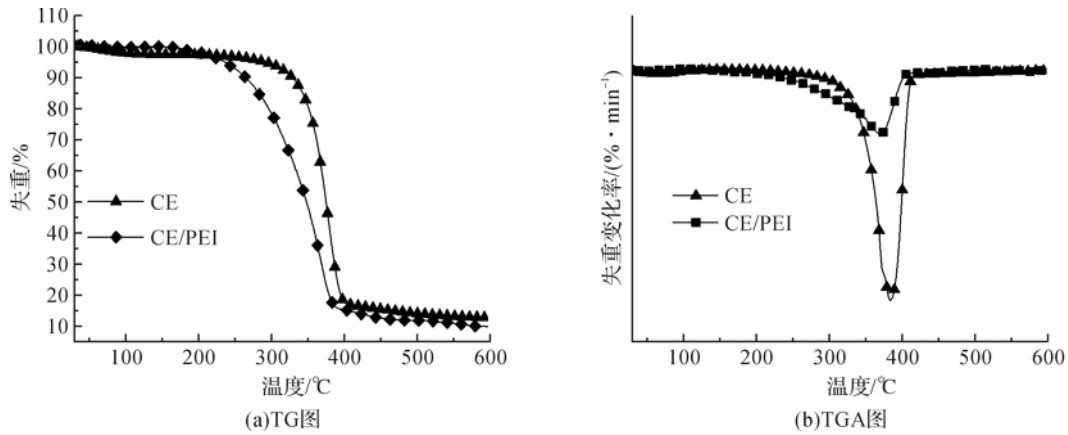


图4 CE和CE/PEI的TG和TGA图

2.2.4 Zeta 电位分析

图5是pH对Zeta电势的影响。如图5所示,pH值对CE/PEI的Zeta电位存在一定程度的影响,因为在酸性或者碱性条件下, H^+ 和 OH^- 离子浓度都会上升。在pH值为3时,CE/PEI表面的氨基发生质子化,于是此时Zeta电位比较高,可达34.0 mV。在pH值5时, H^+ 浓度下降,从而电位下降为20.6 mV,CE/PEI的零电荷点为7.4。因而这是一种阳离子的絮凝材料,这种絮凝剂絮凝处理的过程中不需要添加助凝剂。接枝PEI后的纤维素,表面含有大量氨基,随着pH的升高,CE/PEI表面的氨基被消耗,导致电位下降。当溶液碱性逐渐增强后,表面的氨基不足以与溶液中的 OH^- 结合,因此电位变为负电位。

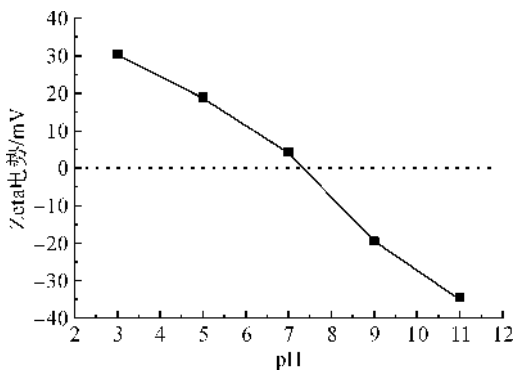


图5 pH对Zeta电势的影响

2.3 纤维素基絮凝材料的絮凝性能

纤维素基絮凝剂用量对不同浓度的高岭土悬液浊度影响如图6(a)~(c)所示。处理相同浓度的高岭土悬液,CE/PEI₁、CE/PEI₂和CE/PEI₃剂量在0~4 mg时,高岭土溶液的浊度急速下降,随后在4~6 mg时均缓慢下降,大于6 mg后,最后浊度缓慢上升。三种絮凝剂均在用量为6 mg时絮凝效果达到最佳,因为在这个时候,整个体系最趋于电荷中

性,絮体的状态最稳定,在其它用量的时候,不能同时满足电荷中和静电作用,从而影响了絮凝的效果^[12]。实验结果也证明,在高岭土悬液浓度相同情况下(500 mg/L),加入等量的絮凝剂,CE/PEI₃絮凝剂的用量为6 mg时,絮凝效果最优,浊度分别从180 NTU降到22 NTU,486 NTU降到102 NTU,1069 NTU降到172 NTU,相应去除率分别为87.8%、79.0%和83.9%。实验结果表明制备所得絮凝剂在很宽的高岭土悬浮液浓度范围内展现了良好的絮凝性能。

在上述实验基础上,取质量为6 mg的CE/PEI₁、CE/PEI₂和CE/PEI₃,考察时间对高岭土浊度的影响,如图6(d)所示。从图6(d)中可以清楚地看出,三种絮凝剂对高岭土都有一个很好的絮凝性能,浊度呈现先急剧下降然后缓慢下降的趋势。在处理时间为5 min时,加入絮凝剂CE/PEI₁的高岭土浊度降为301 NTU,加入絮凝剂CE/PEI₂的高岭土悬浮液浊度降为238 NTU,加入絮凝剂CE/PEI₃的高岭土悬浮液浊度降为204 NTU。在其它相同的絮凝处理时间,氨基含量高的絮凝剂对高岭土悬浮液的絮凝效果更好,CE/PEI₃在絮凝时间40 min内,就能使浊度降到了102 NTU;原因可能是氨基含量更高的絮凝剂,表面活性点更多,致使更多的絮凝剂附着到高岭土颗粒上,从而更利于高岭土颗粒的沉降。

综上所述,随着絮凝剂氨基含量的增加,其对高岭土的絮凝性能增强;表面氨基含量最高为3.87 mmol/g的絮凝剂,对三种不同浓度(200、500、800 mg/L)的高岭土悬浮液絮凝时,浊度分别从180 NTU降到22 NTU,486 NTU降到102 NTU,1069 NTU降到172 NTU,相应去除率分别为87.8%、79.0%和83.9%。

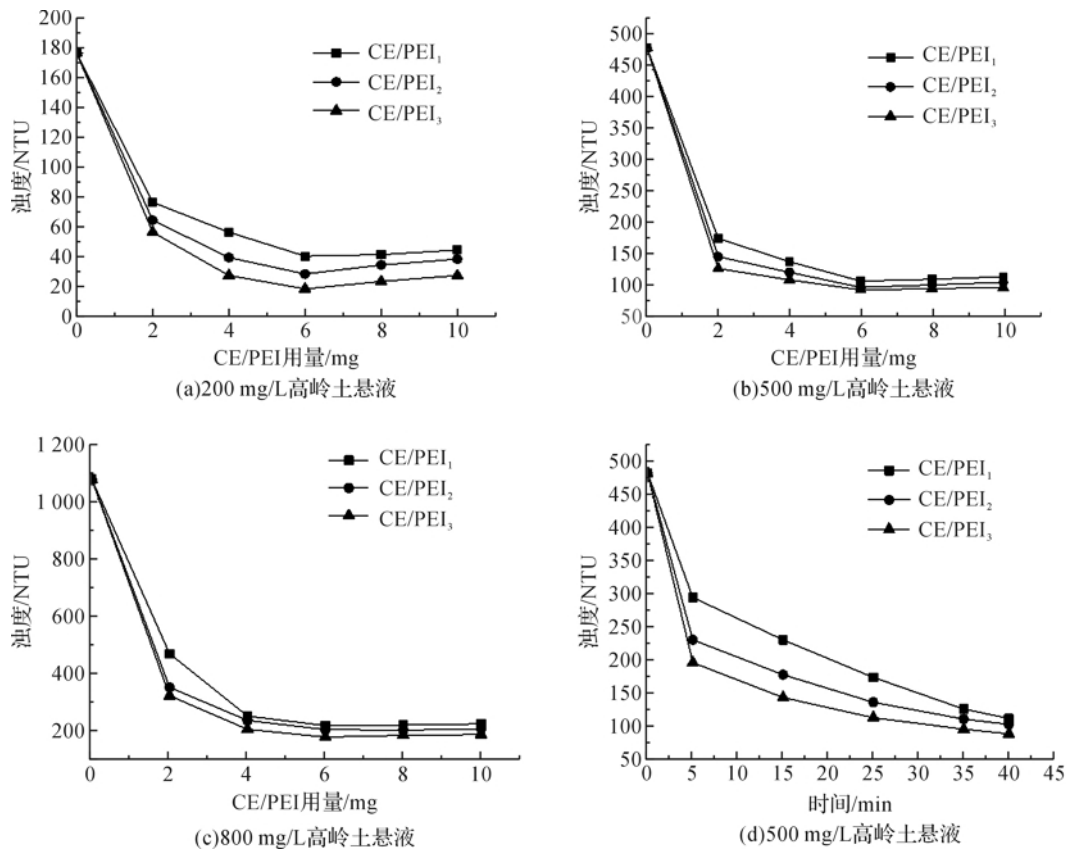


图6 CE/PEI用量和絮凝时间对高岭土悬液浊度的影响

3 结论

以纤维素为原料,通过氧化接枝的方法,制备具有超支化结构的纤维素基絮凝剂,并研究絮凝剂对高岭土悬浮液的絮凝性能,主要结论如下:

a) 通过调控 PEI 添加量、反应时间和反应温度制得不同氨基含量的 CE/PEI,氨基含量范围为 1.46~3.87 mmol/g;当 PEI 与醛基纤维素质量比为 2:1,反应时间为 4 h,反应温度为 60 °C 时,获得的 CE/PEI 氨基含量最高,为 3.87 mmol/g。

b) 制备的 CE/PEI 具有优良的絮凝性能,随着表面氨基含量的增加,对高岭土的絮凝性能增强;当表面氨基含量最高为 3.87 mmol/g 时,不同浓度(200、500 和 800 mg/L)的高岭土悬浮液浊度去除率分别为 87.8%、79.0%和 83.9%,展现出优良的絮凝性能和较宽的浓度适用性。

参考文献:

- [1] Nguyen T A, Juang R S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 219:109-117.
- [2] Han G, Liang C Z, Chung T S, et al. Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater[J]. Water Research, 2016, 91:361-370.
- [3] Wang J P, Chen Y Z, Wang Y, et al. Optimization of the coagulation-flocculation process for pulp mill wastewater treatment using a combination of uniform design and response surface methodology [J]. Water Research, 2011, 45(17):5633-5640.
- [4] Yu L, Han M, He F. A review of treating oily wastewater [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2017, 10: S1913-S1922.
- [5] Zahrim A Y, Dexter Z D, Joseph C G, et al. Effective coagulation-flocculation treatment of highly polluted palm oil mill biogas plant wastewater using dual coagulants: decolourisation, kinetics and phytotoxicity studies[J]. Journal of Water Process Engineering, 2017, 16:258-269.
- [6] Zhong J, Sun X, Wang C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration [J]. Separation and Purification Technology, 2003, 32(1):93-98.
- [7] 张琼,李国斌,苏毅,等. 水处理絮凝剂的应用研究进展 [J]. 化工科技, 2013, 21(2):49-52.
- [8] Pal S, Ghorai S, Dash M K, et al. Flocculation properties of polyacrylamide grafted carboxymethyl guar gum (CMG-g-PAM) synthesised by conventional and

- microwave assisted method[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 192(3):1580-1588.
- [9] 常青. 絮凝学研究的新领域: 具有重金属捕集功能的高分子絮凝剂[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1):1-11.
- [10] Lee C S, Robinson J, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6):489-508.
- [11] 朱文静. 超支化纤维素基吸附絮凝双功能材料的合成及其性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017:20-22.
- [12] Das R, Ghorai S, Pal S. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted hydroxypropyl methyl cellulose: an efficient biodegradable flocculant [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229(4):144-152.

Preparation and flocculation performance of cellulose-based flocculant

CHEN Xuan¹, LIANG Junlong¹, ZHANG Meifei², Ma Tingfang², LIU Lin¹, YAO Juming¹

(1. College of Materials and Textiles, Silk Institute, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Wensli Group Co. Ltd., Hangzhou 310021, China)

Abstract: Cellulose (CE) was used as a raw material, through the oxidation and grafting, to prepare cellulose/polyethyleneimine (CE/PEI) materials with hyperbranched structure. The effect of process parameters such as the amount of PEI, reaction time and reaction temperature on the surface amino groups of CE/PEI was studied. Further the CE/PEI as flocculant materials and the flocculation performance of kaolin suspension was investigated by CE/PEI with different amino content. The experiment results showed that the amino content of CE/PEI could be controlled by the amount of PEI, reaction time and reaction temperature (1.46~3.87 mmol/g). The flocculation test for the different concentrations of kaolin suspension exhibited that with the increase of amino groups on the surface of CE/PEI, the flocculation performance of kaolin was enhanced. When the highest surface amino content of CE/PEI was 3.87 mmol/g, the turbidity of kaolin suspension at three concentrations (200, 500 and 800 mg/L) respectively decrease from 180 NTU to 22 NTU, 486 NTU to 102 NTU and 1 069 NTU to 172 NTU, accordingly the removal rates were 87.8%, 79.0% and 83.9%. The results showed that the prepared CE/PEI had excellent flocculation performance.

Key words: cellulose; oxidation; grafting; polyethyleneimine; flocculation

(责任编辑: 刘国金)

氮掺杂介孔碳/硫复合材料的制备及其用作锂硫电池正极材料的研究

蔡周阳,李玉姣,林山,蔡玉荣

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘要:以魔芋粉作为碳源、三聚氰胺作为氮源和氢氧化钾作为活化剂制备具有氮掺杂的多孔碳基材;利用热熔法将硫负载在该多孔碳基材中,得到碳硫复合材料,并将其用作锂硫电池的正极材料。采用扫描电镜、透射电镜、比表面分析仪、X射线衍射仪、热重分析仪以及X射线光电子能谱仪对材料的形貌、结构以及化学成分进行分析检测。实验结果表明:魔芋的凝胶化转变可原位固定三聚氰胺,从而实现氮元素在碳基材中的均匀分布,掺氮量高达6.22%,且所得碳基材具有丰富的微孔/介孔结构,比表面积为 $998\text{ m}^2/\text{g}$ 。掺氮介孔碳/硫复合材料用于锂硫电池的正极材料时,表现出优异的电化学性能,在 0.5 C 与 1.0 C 的倍率下,循环200圈后的比容量分别为 532 mAh/g 与 490 mAh/g ,是一种理想的锂硫电池正极材料。

关键词:介孔碳;氮掺杂;魔芋;锂硫电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0551-09

0 引言

自19世纪60年代以来,锂硫电池由于其高比容量(1675 mAh/g),高能量密度(2600 Wh/kg)以及低成本等优点吸引研究者的广泛关注^[1-6]。然而锂硫电池的实际应用进程仍受到以下几个主要方面的制约:a)单质硫的电子导电率与离子传导率差;b)充放电过程中产生的多硫化物离子容易溶解于电解液中,以及其引起的“穿梭效应”;c)充放电过程中正极产生的体积应变^[7-9]。

为了解决上述问题,研究者们尝试很多方法,如为了提高硫正极的导电性和限制“穿梭效应”,研究者们将单质硫与导电基体材料进行复合,制备成复合材料,基体材料有石墨烯^[10]、碳纳米管^[11]、多孔碳^[12]、导电聚合物^[13]等。介孔碳中大量的介孔可以为单质硫提供充分的存储空间,其具有的导电性又可以克服单质硫与多硫化物的绝缘性^[12]。最近的研究表明,在碳基材料中掺杂杂质元素可以有有效的

提高锂硫电池的电化学性能^[14-15]。在已提出的掺杂元素中,氮元素是最为引人关注的掺杂元素之一,碳环上的碳原子被氮原子取代后,使得碳环带有正电性,从而可以吸附带有负电的多硫化物离子;此外适当的氮掺杂可以提高材料的导电性。然而,目前氮掺杂碳材料的制备一般是由富氮生物质直接碳化所制得,其掺氮量取决于原材料中的氮含量,不能对掺氮量进行可控调节^[9,16]。以三聚氰胺作为氮源来实现对碳材料的掺杂处理,如将三聚氰胺水溶液与原料溶液混合再干燥碳化,或者将三聚氰胺粉末与原料粉末干混后再碳化等,通过调整所加入三聚氰胺的量来调整掺氮量^[17]。但是三聚氰胺在水溶液中溶解度很低,限制氮的掺氮量^[18],而将三聚氰胺与原料干混进行氮掺杂则会导致氮元素在基体材料中的分布不均匀。因此,如何对基材进行可控的元素掺杂是目前锂硫电池基材制备的研究热点之一。

本文分别选用魔芋、三聚氰胺和氢氧化钾作为碳源、氮源和制孔剂来制备氮掺杂碳材料。

收稿日期:2017-12-29 网络出版日期:2018-03-05

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY16E020013)

作者简介:蔡周阳(1991-),男,安徽合肥人,硕士研究生,主要从事锂硫电池正极材料方面的研究。

通信作者:蔡玉荣,E-mail:caiy@zstu.edu.cn

利用三聚氰胺在高温下溶解度增加来提高掺氮量。利用魔芋的凝胶化作用实现三聚氰胺的原位固定,从而改善氮元素在基材中的分布。利用氢氧化钾辅助的高温碳化法处理魔芋,制备具有微孔/介孔结构的碳材料,并利用热熔法将硫单质灌注入多孔碳基材中,得到碳硫复合材料,并将其用作锂硫电池正极材料,对其电化学性能进行检测分析。

1 实验

1.1 实验与仪器

1.1.1 试剂

食品级的魔芋粉购买于湖北一致魔芋科技生物股份有限公司;氢氧化钾与三聚氰胺从杭州米克化工科技有限公司购买;乙炔黑,聚偏氟乙烯(PVDF),N-甲基吡咯烷酮(NMP,99.5%)均购自于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;电解液(1 mol/L LiTFSI+DOL/DME)购买于北京化学试剂研究所。

1.1.2 仪器

EL204 型分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司)、KYL1700 型真空管式炉(南京大学仪器厂)、DZF-6030A 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)、HJ-5 型恒温水浴锅(郑州长城科工贸有限公司)、FD-1A-50 型冷冻干燥机(上海比朗仪器制造有限公司)、PX-CP-S2 型冲片机、PX-HS-20 型扣式电池封口机(深圳鹏翔运达机械科技有限公司)、Super (1220/750/900) 型真空手套箱(米开罗那有限公司)、CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、BTS-5V5mA 型电池测试系统(深圳新威电子有限公司)、3H-2000PS1 型氮吸附等温线测定仪(北京贝士德分析仪器研究院)、Vltra55 型扫描电镜(德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd)、832 型透射电镜(美国 GATAN)、ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(瑞士 Thermo ARL)、K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific)和 TGA/DSC1/1600 型热重分析仪(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2 材料制备

氮掺杂介孔碳(Nitrogen-doped mesoporous carbon, NMPC)的合成:魔芋粉作为碳源,三聚氰胺作为氮源,将 2 g 三聚氰胺与 1 g 氢氧化钾加入 200 mL 去离子水中,置于 70 °C 的恒温水浴锅中加热搅拌 30 min,待三聚氰胺完全溶解,称取 2 g 魔芋粉加入到上述溶液中,过程中保持剧烈的磁力搅拌直到溶液完全凝胶后,取出后进行冷冻干燥。将得到的泡沫状固体放入氩气气氛的管式炉内,以 3 °C/min 升

温至 300 °C,保温 2 h 后,以 5 °C/min 继续升温至 900 °C,然后保温 2 h,最后降到室温,取出样品。将活化后的产物用 0.01 mol/L 的稀盐酸与去离子水清洗至中性,最后在 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h 即可。

在不添加三聚氰胺的情况下,利用上述制备过程制备得到没有氮掺杂的多孔碳材料(Mesoporous carbon, MPC)作为对照样。

魔芋基掺氮介孔碳/硫复合材料(NMPC/S)的制备:采用热熔法对介孔碳材料进行载硫。将升华硫与 NMPC(MPC)以 7:3 的质量比进行混合,然后转移至玛瑙球磨罐中,滴加少许无水乙醇,以 600 r/min 的转速球磨 2 h,于 60 °C 烘箱中将乙醇烘干。将球磨的产物转移至氩气气氛的管式炉中,升温至 155 °C,保温 12 h 进行灌硫,然后升温至 300 °C,保温 30 min,最后降到室温,得到 NMPC/S 和 MPC/S。

1.3 材料表征

a)扫描电子显微镜(SEM)分析:采用 Carl Zeiss SMT Pte Ltd 公司 vatra55 型扫描电镜进行样品表面形貌的观察,加速电压为 3 kV。

b)透射电子显微镜(TEM)分析:采用 GATAN 公司 832 型透射电镜进行观察,加速电压 200 kV。

c)X 射线衍射分析(XRD):采用 Thermo ARL 公司 ARL XTRA 型号的 X 射线仪进行测定。工作电压为 45 kV,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

d)孔结构测定:采用北京贝世德分析仪器研究院的 3H-2000PS1 型 BET 测试仪进行氮气脱吸附等温线测定。样品在 130 °C 下真空脱气 2 h,通过 Brunauer-emmett-teller(BET)法计算出样品的比表面。总孔体积在 P/P_0 为 0.997 的条件下计算出的,通过 Barrett-joyner-halenda(BJH)模型得到孔径分布^[14]。

e)X 射线光电子能谱(XPS)分析:采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 K-Alpha 型号的 X 射线光电子能谱仪进行测定。采用钨钽双阳极靶,单色器最佳能量分辨率小于 0.45 eV。

f)热重分析(TGA):采用梅特勒-托利多国际商贸(上海)有限公司 TGA/DSC1/1600 型热重分析仪进行测定。氮气气氛,温度区间为 30~700 °C,升温速率 10 °C/min。

g)元素分析:采用德国 elementar 公司的 Vario elc 型元素分析仪进行测定。

1.4 电化学测试

活性材料 NMPC/S(MPC/S),导电剂乙炔黑以及粘结剂以质量比 8 : 1 : 1 混合,以 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,机械搅拌 3 h,形成黏稠的浆料,涂覆在铝片上,60 °C 真空烘干后切成圆形电极片,最后组装成纽扣电池。电解液为 1 mol/L LiTFSI+DOL/DME (添加 1% 的 LiNO_3)和隔膜型号为 Celgard2400。

恒流充放电测试是在深圳新威电子有限公司的 BTS-5V5mA 型电池测试系统上进行,电压区间为 1.5~2.8 V。文中所有的比容量都以电极材料中硫的含量进行计算的。

循环伏安测试(CV)与交流阻抗谱分析(EIS)均在上海辰华 CHI660E 型电化学工作站上进行。循环伏安测试的电压区间为 1.5~2.8 V,扫描速度为 0.1mV/s。交流阻抗谱的激励电压为 5 mV,扫描频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。

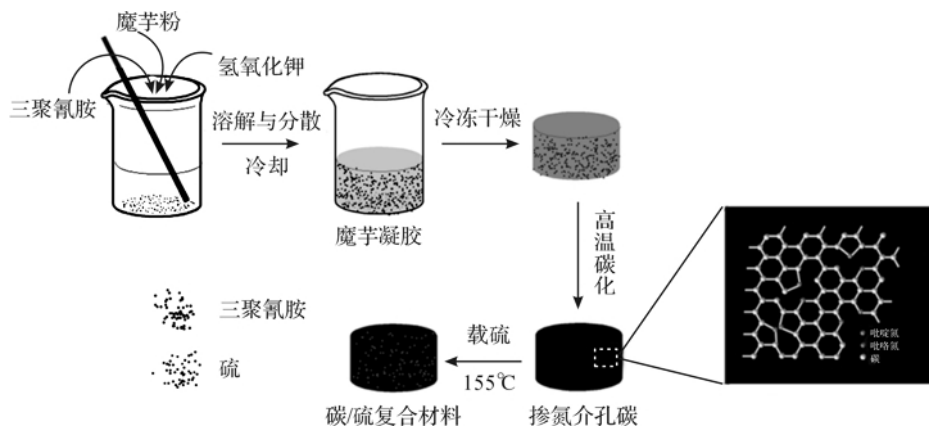


图 1 魔芋基掺氮介孔碳/硫复合材料(NMPC/S)制备过程示意

2.2 微观形貌分析

通过扫描电子显微镜(SEM)与透射电子显微镜(TEM)对 NMPC 与 MPC 的形貌结构进行表征。图 2(a)为 MPC 样品活化后的 SEM 照片,图中结果表明,MPC 具有疏松蜂窝状的大孔结构。图 2(a)右上角的插图 of 局部进一步放大的照片,材料外表面较为光滑,但从截面可以清晰的看到内部为疏松结构,预示着多孔结构的存在。对比 MPC 的 SEM 照片,NMPC(图 2(b))具有更复杂的形貌,大量的碎片与一些具有多孔的块状结构分散在材料中,其原因可能是由于在制备 NMPC 的过程中加入大量的三聚氰胺,三聚氰胺分散在魔芋凝胶之中,破坏魔芋宏观结构的连续性,活化之后,原先的蜂窝状的大

2 结果与讨论

2.1 NMPC/S 合成

NMPC/S 复合材料分别以魔芋粉作为碳源,三聚氰胺作为氮源以及 KOH 作为活化剂制备获得。复合材料的合成过程如图 1 所示。室温(20 °C)下三聚氰胺的溶解度为 3.1 g/L,但随着温度的升高而提高,魔芋粉在热水中同样具有较好的溶解度;魔芋溶解后会迅速凝胶化,使溶解在热水中的三聚氰胺原位固定在魔芋凝胶之中,即使随着水温降低,三聚氰胺发生重结晶,也不会沉降到底层,造成三聚氰胺的分布不均匀。随后将上述制备的凝胶进行冷冻干燥,得到多孔的泡沫状材料,随后将所得到的材料进行高温碳化处理,得到掺氮介孔碳材料(NMPC)。最后通过热熔法将升华硫通过毛细作用载入 NMPC 材料的介孔中。

孔结构被破坏。2(b)中右上角插图 of 局部进一步放大的照片,与 MPC 类似,在破碎结构的截面可以清晰的看到内部疏松的结构,说明 NMPC 同样具有多孔结构。对 MPC 与 NMPC 的形貌进行进一步表征,图 2(c)和图 2(d)分别为 MPC 与 NMPC 的 TEM 照片,从图中可以看到,二者均具有大量的孔存在,孔径大小 2~3 nm,为典型的介孔结构。图 2(e)为 NMPC 的高分辨透射电镜照片(HRTEM),图中可以清楚地看到排列整齐的晶格条纹,通过测量得到 NMPC 的晶格间距为 0.34 nm,正好对应于石墨的(002)晶面^[19],因此在高温处理后的 NMPC 已经部分石墨化,从而进一步提高 NMPC 的导电性。

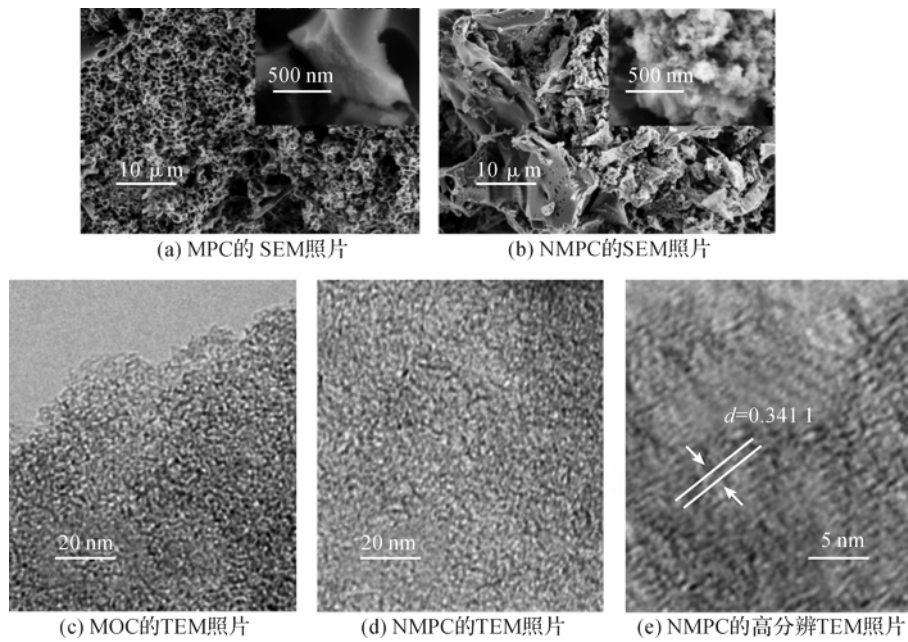


图2 MPC与NMPC的形貌分析照片

2.3 介孔结构测定

图3为MPC与NMPC的氮气脱吸附曲线和孔径分布曲线, BET数据显示, MPC与NMPC的比表面积分别为 $1550 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $998 \text{ m}^2/\text{g}$ 。两者比表面积之间的差别, 其原因可能是在NMPC的制备过程中添加大量的氮源三聚氰胺, 导致活化剂KOH在整个混合物中的比例降低, 最终的NMPC的活化

程度比MPC低。图3(a)与图3(c)分别为MPC与NMPC的氮气脱吸附曲线, 图中可以很清晰的看到MPC与NMPC均为典型的IV型等温线, 对应于介孔结构。图3(b)与图3(d)经过泛密度函数计算得到的孔径分布曲线, 根据曲线获得MPC与NMPC材料的孔径大小主要分布在 $2 \sim 4 \text{ nm}$ 之间, 同样证明MPC与NMPC材料的介孔结构。

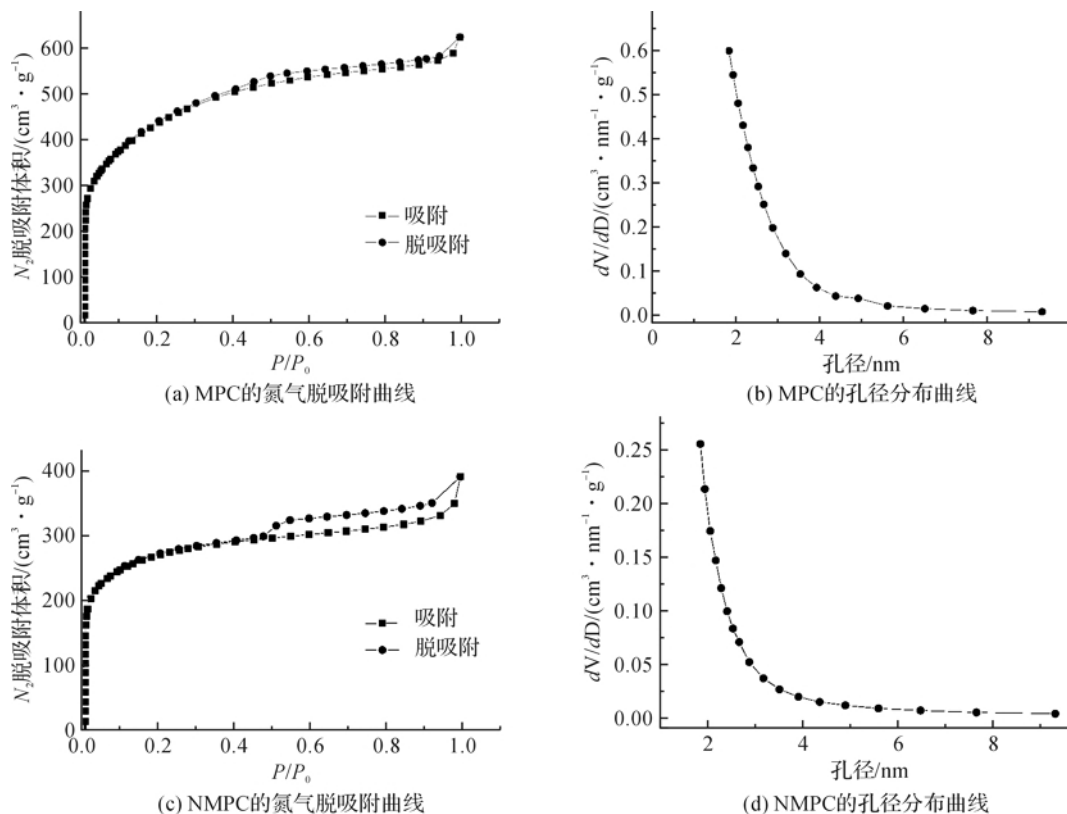


图3 氮气脱吸附分析曲线级孔径分析曲线

2.4 X 射线衍射分析

X 射线衍射用于分析 NMPC/S 复合材料的组成成分与微观结构,图 4 为 NMPC、NMPC/S 和升华硫的 XRD 图。NMPC 与 NMPC/S 在 2θ 为 27° 左右的位置均有一个较宽的衍射峰,与无定形碳的特征峰位置一致。升华硫的衍射峰较为尖锐,与标准卡片上单质硫峰的位置一致,说明单质硫的结晶状态完好。此外,尽管 NMPC/S 复合材料中的硫含量超过 40%,但没有看到明显升华硫的峰,这表明升华硫已经完全渗透进入介孔碳基材的微孔之中并形成 C—S 键,从而限制升华硫特征峰的出现^[20]。

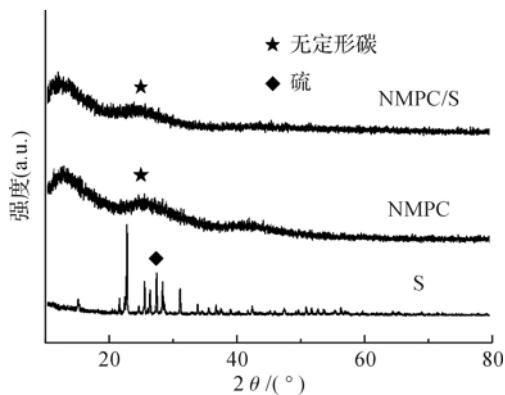


图 4 NMPC/S、NMPC 以及单质硫的 XRD 图谱

2.5 热重分析

由于升华硫在高温条件下容易升华失重,而碳材料在高温条件下很难发生失重(氮气气氛),利用这个特性,采用热重分析可以准确的计算出复合材料中硫的含量结果如图 5 所示。图 5 表明 MPC/S 和 NMPC/S 复合材料的失重分别大约为 50% 和 43%,分别对应复合材料中的硫含量;升华硫的失重为 100%,且曲线的斜率较 NMPC 与 MPC 均更大,即失重速率更快。进一步说明 MPC/S 与 NMPC/S 中的硫较纯升华硫更难升华。其原因可能是硫通过渗透进入 MPC 与 NMPC 的介孔中,而介孔对于硫具有一定的限制作用,使得硫变得更难升华,当温度进一步升高,介孔也无法限制的时候,硫才会发生升华失重。

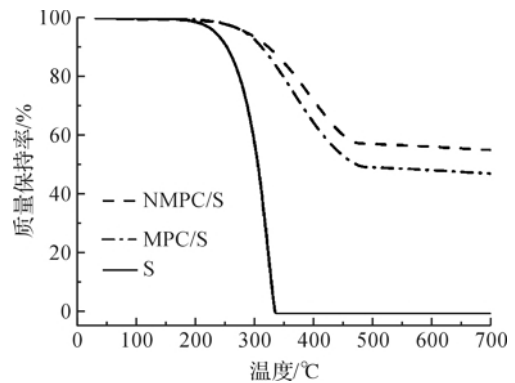


图 5 NMPC/S、MPC/S 以及单质硫 TGA 曲线

2.6 X 射线光电子能谱分析

为了研究 NMPC 材料的表面化学组成,氮元素的存在状态以及 NMPC/S 复合材料中硫元素与碳基体之间的结合情况,分别对 NMPC 材料和 NMPC/S 复合材料进行 XPS 测试。图 6(a) 为 NMPC 材料的全谱扫描,图谱中显示只在 292.8, 399.8, 528.9 eV 三处出现峰,且分别对应于 C1s, N1s 和 O1s 峰,因此 NMPC 材料中只含有 C、N 和 O 三种元素,不含其它杂质元素。图 6(b) 为 N1s 的高分辨扫描分峰拟合后的曲线,图中在 398.2 eV 与 400.1 eV 的位置出现两个峰,分别对应于吡啶氮和吡咯氮两种氮的化学状态^[21]。吡啶氮是指六元碳环中的一个碳原子被氮原子所取代,而吡咯氮指的是氮原子取代了五元碳环上的一个碳原子,由于氮原子的取代,使得碳化带有正电,带正电的碳环会对带负电的多硫化物离子起到一定的吸附作用,从而减少多硫化物的溶解,提高硫电极的电化学性能^[14]。通过进一步的元素分析测试,确定 NMPC/S 复合材料的氮含量为 6.22%。

图 6(c) 是 NMPC/S 复合材料的全谱扫描,图中显示存在 163.8, 227.3, 292.8, 399.8 eV 和 528.9 eV 五个峰,分别对应于 S2p, S1s, C1s, N1s 和 O1s 峰,说明 NMPC/S 复合材料中只含有 C、N、O 和 S 四种元素。在 S2p 的高分辨率谱图中(图 6(d)),可检测到在 163.3 eV 和 164.5 eV 的位置有 2 个峰,分别对应于 C—S—C 键与 C=S 键的峰,说明 S 原子已经成功与碳基体结合产生键合作用。此外在 168.1 eV 的地方出现的一个弱峰,为 S—SO_x 键的峰,其原因可能是由于硫在空气中被少许氧化造成的^[22]。

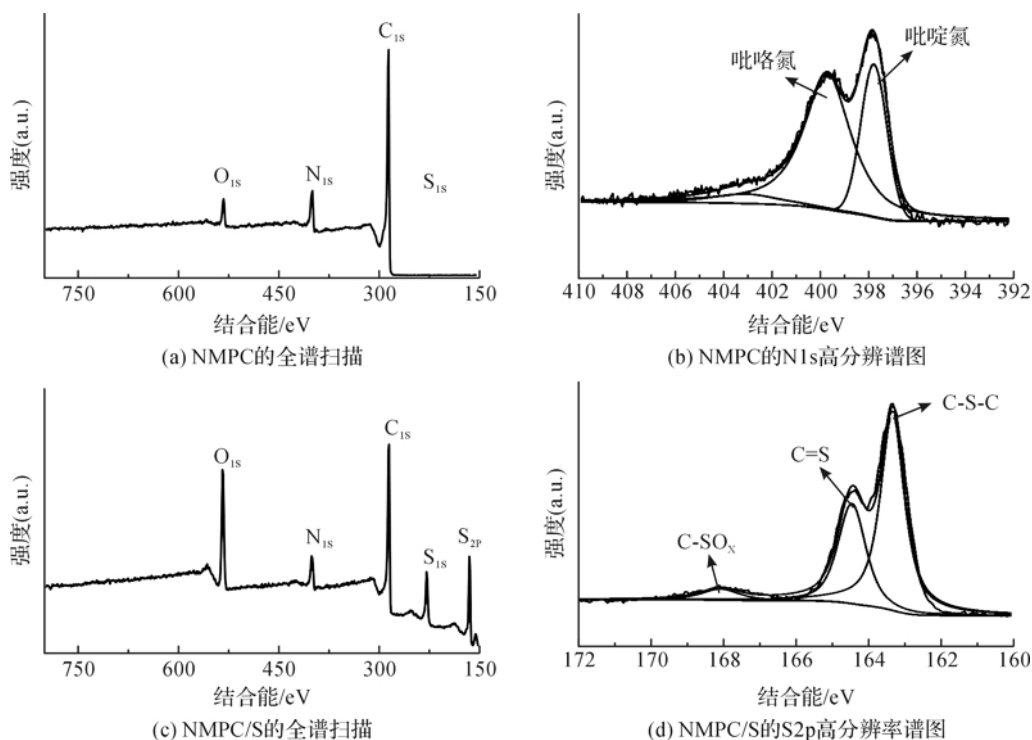


图6 NMPC与NMPC/S的全谱扫描谱图、NMPC的N1s高分辨扫描谱图及NMPC/S的S2p高分辨率谱图

2.7 电化学性能测试

图7(a)为NMPC/S电极的循环伏安曲线,扫描区间为1.5~2.8 V,扫描速度为0.1 mV/s。在正极的第一次还原反应过程中,分别在2.31 V和2.02 V检测到两个还原峰,对应于锂硫电池的两个放电平台。在2.31 V处的还原峰,为快速的动力学过程,对应于单质硫(S_8)转变为长链多硫化物($Li_2S_n, 4 \leq n \leq 8$)的过程,第二个2.02 V处的还原峰,反应过程较为缓慢,对应于长链多硫化物转变为短链多硫化物(Li_2S_2)以及最终的 Li_2S 的过程。作为逆反应,正极的首次氧化过程中在2.45 V左右出现一个氧化峰,该氧化反应涉及多步的过程,最终转变为 S_8^{2-} [17,23]。随后2次扫描的CV曲线与首次基本保持一致,只是氧化峰稍微的向左偏移了一点,但后2次曲线基本重合,说明NMPC/S电极具有很好的电化学稳定性。

图7(b)为NMPC/S电极在0.2 C倍率下前三圈充放电平台曲线,电压区间为1.5~2.8 V。图中可以清晰的看到存在2.3 V和2.0 V两个放电电压平台,其中在2.3 V左右的高放电平台对应于单质硫转变为长链多硫化物的过程,在2.0 V左右的低放电平台对应着长链多硫化物转变为短链多硫化物

并转化为 Li_2S 的过程[24-25]。在充电曲线上,显示一个充电平台,在2.3 V左右,对应着 S_8^{2-} 的生成,所得结果与CV结果一致。

MPC/S与NMPC/S电极在0.5 C倍率下的循环性能与库伦效率曲线如图7(c)所示。在经过200圈的循环之后,NMPC/S电极仍保持532 mAh/g的比容量,循环过程中库伦效率一直保持在97%以上。而MPC/S电极作为不掺氮的对比如,在经过200次循环之后,容量仅剩余294 mA h/g,库伦效率降低至93%。当充放电倍率增加到1.0 C(图7(d))时,经过200圈循环,NMPC/S电极仍保持有490 mAh/g的比容量,而MPC/S则降至272 mAh/g。

图7(e)为NMPC/S电极在0.1~5.0 C倍率范围内进行倍率性能测试,NMPC/S电极在0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 C和5.0 C倍率下的可逆容量分别为910、770、600、520、350 mAh/g和215 mAh/g,当倍率重新返回到0.1 C时,电池的比容量仍然能回到700 mAh/g,且整个过程中库伦效率接近100%。以上结果证明NMPC/S电极具有良好的倍率性能与循环稳定性,主要是由于对碳基体进行均匀的氮掺杂,增强对可溶性多硫化物的吸附性,削弱“穿梭效应”的对电池性能影响。

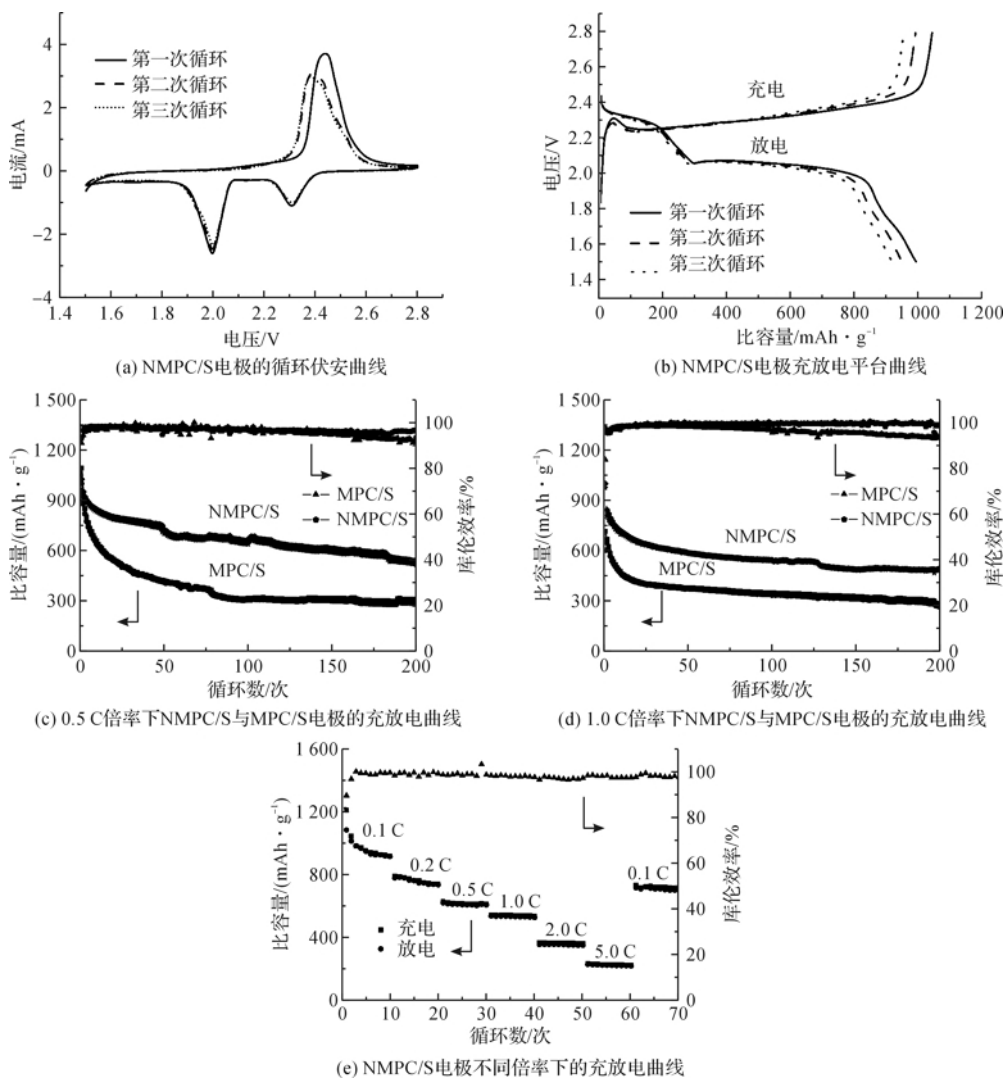


图 7 电化学测试谱图

通过电化学交流阻抗谱测试进一步分析 MPC/S 电极与 NMPC/S 电极的电化学性能,结果如图 8 所示。奈奎斯特图由高频区的半圆弧与低频区的直线组成,高频区的半圆弧的代表着正极电荷的传输过程,而低频区的直线与正极的锂离子传输过程有关^[16]。对比 NMPC/S 与 MPC/S 电极的曲线, NMPC/S 电极的半圆弧直径要明显低于 MPC/S 电极,因此 NMPC/S 电极具有更低的电荷传递阻抗。

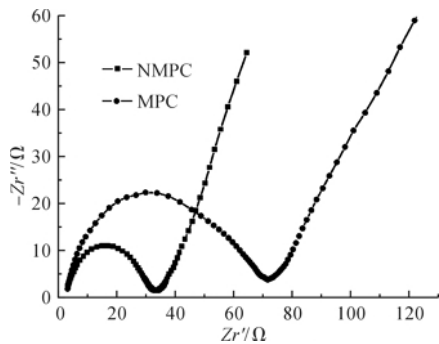


图 8 NMPC/S 电极的交流阻抗图

3 结 论

以魔芋粉为碳源,三聚氰胺为氮源成功制备出均匀氮掺杂的介孔碳材料(NMPC)。通过热熔法将升华硫载入 NMPC 的介孔中,制备出 NMPC/S 复合材料,并采用扫描电镜、透射电镜、XRD 图谱、BET 分析、热重分析、XPS 图谱等对 NMPC/S 复合材料进行表征测试,主要结论如下:

a)魔芋粉作为碳源溶解在水中会迅速凝胶化,利用这个特性原位固定分散在溶液中的三聚氰胺,保证了所制备碳材料中氮元素的均匀分布。

b)所制备的介孔碳比表面积为 998 m²/g,孔径分布在 2~4 nm 之间。

c)掺杂介孔碳的氮含量为 6.22%,并且氮元素是以吡咯氮与吡啶氮两种化学状态存在。

d)NMPC/S 复合材料作为锂硫电池的正极材料,在 0.5 C 和 1.0 C 倍率下循环 200 圈后,电池仍

分别保持有 532 mAh/g 和 490 mAh/g 的比容量。

参考文献:

- [1] Li X, Liang J, Zhang K, et al. Amorphous S-rich $S_{1-x}Se_x/C$ ($x \leq 0.1$) composites promise better lithium-sulfur batteries in a carbonate-based electrolyte [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11): 3181-3186.
- [2] Manthiram A, Fu Y, Su Y S. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1125-1134.
- [3] Yang Y, Zheng G, Cui Y. Nanostructured sulfur cathodes [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 44(24): 3018-3032.
- [4] Campbell B, Bell J, Ozkan M, et al. SiO_2 -coated sulfur particles with mildly reduced graphene oxide as a cathode material for lithium-sulfur batteries [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(16): 7051-7055.
- [5] Evers S, Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(5): 1135-1143.
- [6] Ai G, Dai Y, Ye Y, et al. Investigation of surface effects through the application of the functional binders in lithium sulfur batteries [J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 28-37.
- [7] Zhou G, Pei S, Li L, et al. A Graphene-pure-sulfur sandwich structure for ultrafast, long-life lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(4): 625-631.
- [8] Zhang Y, Zhao Y, Konarov A, et al. Effect of mesoporous carbon microtube prepared by carbonizing the poplar catkin on sulfur cathode performance in Li/S batteries [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 619: 298-302.
- [9] Wu J, Hu J, Song K, et al. Spirulina-derived nitrogen-doped porous carbon as carbon/S composite cathodes for high cyclability lithium-sulphur batteries [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 704: 1-6.
- [10] Song J, Wang D. Advanced sulfur cathode enabled by highly crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets for high-energy-density lithium-sulfur battery [J]. *Nano Letters*, 2015, 16(2): 864-870.
- [11] Ding Y L, Kopold P, Yu Y, et al. Facile solid-state growth of 3D well-interconnected nitrogen-rich carbon nanotube-graphene hybrid architectures for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(7): 1112-1119.
- [12] Qu J, Lv S, Peng X, et al. Nitrogen-doped porous "green carbon" derived from shrimp shell; Combined effects of pore sizes and nitrogen doping on the performance of lithium sulfur battery [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 671: 17-23.
- [13] Yang Y, Yu G, Cha J J, et al. Improving the performance of lithium-sulfur batteries by conductive polymer coating [J]. *Acs Nano*, 2011, 5(11): 9187.
- [14] Song J, Xu T, Gordin M L, et al. Nitrogen-doped mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-area-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(9): 1243-1250.
- [15] Qiu Y, Li W, Zhao W, et al. High-rate, ultralong cycle-life lithium/sulfur batteries enabled by nitrogen-doped graphene [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4821-4827.
- [16] Chapman R P, Averell P R, Harris R R. Solubility of melamine in water [J]. *Ind Eng Chem*, 2002, 35: 137-138.
- [17] 张娟, 王桂强, 嵇淑萍. 氮掺杂微孔-介孔多级孔炭材料及其电化学性能 [J]. *功能材料*, 2015, 46(23): 23085-23089.
- [18] Tao X, Chen X, Xia Y, et al. Highly mesoporous carbon foams synthesized by a facile, cost-effective and template-free Pechini method for advanced lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(10): 3295-3301.
- [19] Zu C, Manthiram A. Hydroxylated graphene-sulfur nanocomposites for high-rate lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(8): 1008-1012.
- [20] Wu J, Chen C, Hao Y, et al. Enhanced electrochemical performance of nanosheet ZnO/reduced graphene oxide composites as anode for lithium-ion batteries [J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2015, 468(468): 17-21.
- [21] Wang Z, Dong Y, Li H, et al. Enhancing lithium-sulphur battery performance by strongly binding the discharge products on amino-functionalized reduced graphene oxide [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5002.
- [22] Zhang J, Cai Y, Zhong Q, et al. Porous nitrogen-doped carbon derived from silk fibroin protein encapsulating sulfur as a superior cathode material for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(42): 17791-17797.
- [23] Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: electrochemistry, materials, and prospects [J]. *Angewandte Chemie*, 2013, 52(50): 13186-13200.
- [24] Manthiram A, Chung S H, Zu C. Lithium-sulfur

batteries: progress and prospects[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(12):1980-2006.
[25] Zhang J, Yang C P, Yin Y X, et al. Sulfur encapsulated

in graphitic carbon nanocages for high-rate and long-cycle lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(43):9539-9544.

Preparation of nitrogen-doped mesoporous carbon/sulfur composite and its application as anode material of lithium-sulfur batteries

CAI Zhouyang, LI Yujiao, LIN Shan, CAI Yurong

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

Abstract: In this study, a nitrogen-doped mesoporous carbon material was prepared by using natural konjac as carbon source, melamine as nitrogen source and KOH as active agent. Then sulfur was loaded into the mesoporous carbon matrix via a melting-diffusion method to obtain C/S composite, and it was used as the anode material of lithium-sulfur batteries. The morphology, microstructures and the chemical composition were characterized by using scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, specific surface area analyzers, X-ray diffractometer, thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. The experiment results show that nitrogen element is distributed evenly in the carbon matrix through fixing melamine in situ by gelatinization of konjac, with 6.22% nitrogen content. The obtained carbon matrix with hierarchical microporous/mesoporous structure has the specific surface area of 998 m²/g. When the sulfur/carbon composite is used as cathode material of lithium-sulfur batteries, it exhibits excellent electrochemical performance, with the capacity of 532 mAh/g at 0.5 C and 490 mAh/g at 1.0 C even after 200 cycles. Therefore, it is an ideal anode material for lithium-sulfur batteries.

Key words: mesoporous structure; nitrogen-doped; konjac; lithium-sulfur battery

(责任编辑: 廖乾生)

PET 熔体界面渗透对覆膜滤料结构及过滤性能的影响

魏海眉^a, 陈建勇^b, 朱海霖^b, 王峰^b

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

摘要: 为改善非织造材料的过滤精度,通过高温热压复合法将 PET 非织造材料和 PTFE 微孔膜结合,构建非对称结构覆膜滤料,研究高温热压复合工艺参数与 PTFE 微孔膜孔径对覆膜滤料结构、剥离性能及过滤性能的影响。结果表明:随着热压温度、热压压力的升高,渗入 PTFE 微孔膜的 PET 熔体量增加,机械结合作用增强,导致覆膜滤料的剥离力增大;随着 PTFE 微孔膜孔径的增大,微孔渗透压差减小, PET 熔体更易渗入微孔膜内部,导致覆膜滤料剥离力增大; PET 熔体渗透量的增加加剧 PTFE 微孔膜孔道堵塞, PTFE 微孔膜表面孔径减小,使得覆膜滤料的透气量减小,并且降低微粒的渗透几率,从而提高覆膜滤料的过滤效率。当 PTFE 微孔膜孔径为 $0.8\ \mu\text{m}$,热压温度为 $290\ ^\circ\text{C}$,热压压力为 $6\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 时,覆膜滤料的剥离性能最好,透气量 $51.52\ \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,过滤效率 99.99% 。

关键词: 非对称结构;覆膜滤料;剥离性能;过滤效率

中图分类号: TS176+.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0560-06

0 引言

过滤材料通过截留、捕集工业废气中的固体颗粒达到净化空气的效果^[1]。目前,广泛使用的过滤材料有非织造过滤材料、微孔过滤膜和覆膜滤料等^[2]。其中,非织造过滤材料中的纤维交错排列、堆砌,构成了孔径不一且无规则分布的网状结构,可以通过筛分作用优先截留较大粒径的颗粒,通过纤维的捕集作用分离过滤小粒径颗粒,实现深层过滤。非织造材料的优势在于过滤速度快,过滤量大,但是,由于其孔径较大易形成滤饼,产品使用周期短,一般用于粗过滤^[3]。微孔过滤膜具有原纤维状微孔结构,孔径较小且分布均匀,通过微孔能够有效截留细小微粒,其光滑的表面使微粒脱落实现表面过滤^[4]。微孔过滤膜的优势在于过滤精度高,化学稳定性好,但其微孔易堵塞,整体材料强度低,使用寿命短。覆膜滤料通过将非织造材料与 PTFE 微孔膜复合,构建非对称结构,有效结合非织造材料的粗

过滤与 PTFE 微孔膜的微粒过滤,既改善了非织造材料的过滤精度,大大提高其过滤效率,又增强了过滤材料强度,延长使用寿命,因而得到广泛应用^[5]。目前,国内外主要采用高温热压复合技术制备覆膜滤料,如美国 Gore 公司研发的 Gore-Tex PTFE 覆膜滤料,我国中材科技南京玻纤院研发的玻纤覆膜滤料等^[6-7]。在相关应用研究中,李慧芳等^[8]将浸渍过 PTFE 乳液的玄武岩机织布与 PTFE 薄膜热压成型,得到了性能优异的覆膜滤料;郑玉琴等^[9]采用 PTFE 发泡涂层剂对聚苯硫醚进行预处理,再与 PTFE 膜高温热压成型,得到了结合牢固、过滤效率高、过滤阻力低的覆膜滤料;但是,关于高温热压复合过程中界面渗透作用对各组分材料结构的影响,热压温度与压力以及微孔膜孔径对覆膜滤料结构及性能的影响研究甚少。因此,本文选择 PET 非织造材料作为基材,通过高温热压复合法将其与 PTFE 微孔膜复合,制备覆膜滤料,研究 PET 熔体的界面渗透对覆膜滤料结构、剥离性能和过滤性能的影响,优化工艺参数。

收稿日期: 2017-12-19 网络出版日期: 2018-02-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(201406207)

作者简介: 魏海眉(1991-),女,福建宁德人,硕士研究生,主要从事非织造材料改性方面的研究。

通信作者: 陈建勇, E-mail: c jy@zstu.edu.cn

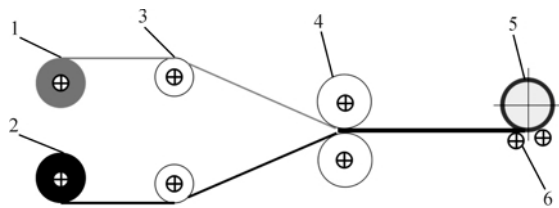
1 实验部分

1.1 材料与仪器

PET非织造材料厚度为 (0.476 ± 0.005) mm, 克重为 (141 ± 5) g/m²、PTFE微孔膜(厚度为0.025 mm, 平均孔径分别为0.2、0.5、0.8 μm), 覆膜装置(浙江格尔泰斯环保特材科技股份有限公司)、DSC-8000 差示扫描量热仪(美国PerkinElmer公司)、XNR-400A 熔体流动速率仪(常州市第一纺织设备有限公司)、EDS/EBSD-vltra55 热场发射扫描电子显微镜(德国ZEISS公司)、INSTRON3699S3164 高强材料万能试验机(美国英斯特朗公司)、YG-461E-III 全自动透气量仪(宁波纺织仪器厂)、SX-L1050 滤料试验台(苏州市苏信净化设备厂)。

1.2 覆膜滤料的制备

PTFE/PET覆膜滤料的制备如图1所示, 将PTFE微孔膜与PET非织造材料通过传送辊输送至热压辊, 在预先设定好的温度与压力下热压复合制备覆膜滤料, 热压辊线速度为8 m/min, 最后通过卷绕机卷绕, 得到卷装覆膜滤料。



1. PTFE微孔膜; 2. PET非织造材料; 3. 传送辊;

4. 热压辊; 5. 卷绕机; 6. 固定辊

图1 覆膜滤料制备简易装置示意图

1.3 测试与表征

1.3.1 PET非织造材料熔点测定

将PET非织造材料在烘箱中烘干后, 用差示扫描量热仪测试其玻璃化温度及熔点。测试升温速率为20 °C/min, 升温范围为0~300 °C。

1.3.2 PET熔体流量分析

将干燥后的PET非织造材料剪切成小片状, 用

熔体流动速率仪, 分析PET熔体的流动性。设置不同温度, 测试PET熔体流量随温度升高的变化情况; 使用不同直径口模测试PET熔体流量随口模直径增大的变化情况。

1.3.3 覆膜滤料微观形貌分析

使用热场发射扫描电子显微镜对覆膜滤料的表面、截面及复合界面形貌进行观察分析。

1.3.4 覆膜滤料剥离强度分析

根据标准ISO 8510-2:1990《胶粘剂—挠性材料与刚性材料粘合的胶接试样的剥离试验—第2部分:180°剥离》, 用高强材料万能试验机对覆膜滤料的剥离强度进行测试。试样尺寸为200 mm×25 mm。

1.3.5 覆膜滤料透气性分析

根据标准GB/T 5453-1997《纺织品 织物透气性的测定》, 采用全自动透气量仪对覆膜滤料的透气量进行测试。测试压差为200 Pa, 测试面积为20 cm²。

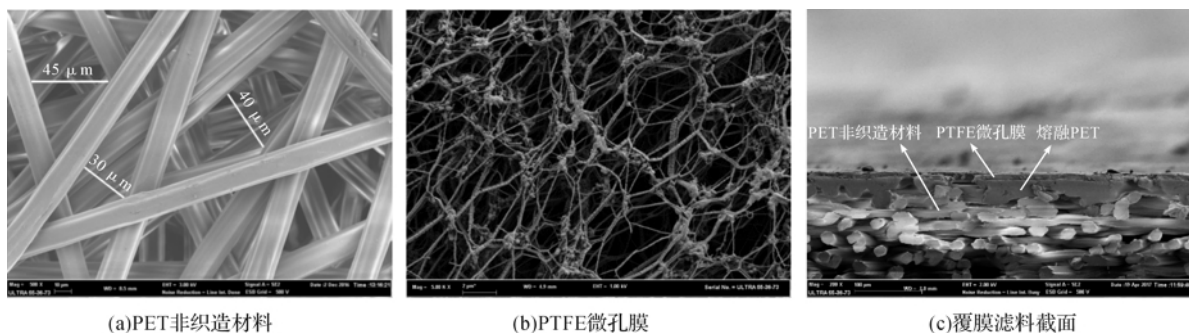
1.3.6 覆膜滤料过滤性能分析

用滤料试验台对覆膜滤料的过滤阻力与过滤效率进行测试。流量32 L/min, 滤速5.33 cm/s, 时间60 s, 试样面积100 cm²。

2 结果与讨论

2.1 过滤材料结构分析

图2(a)~(c)分别为PET非织造材料表面、PTFE微孔膜表面和覆膜滤料截面的SEM图。图2(a)示出PET非织造材料中纤维之间相互交错、堆砌, 无规则排列, 形成一种杂乱的三维立体网状空间结构, 表面微孔孔径均大于30 μm。图2(b)示出PTFE微孔膜表面结构, 可观察到膜表面的“原纤-结点”结构构成微孔, 原纤间的距离较PET非织造材料小。图2(c)示出覆膜滤料截面的非对称结构, 由PTFE微孔膜和PET非织造材料构成, 该结构可将固体颗粒截留于PTFE微孔膜表面, 实现表面过滤^[10], 提高了非织造材料的过滤精度。



(a)PET非织造材料

(b)PTFE微孔膜

(c)覆膜滤料截面

图2 过滤材料SEM图

2.2 热压温度对覆膜滤料结构的影响

图3和图4分别为采用不同热压温度制备的覆膜滤料粘合面与截面SEM图。由图3(a)一(c)可知,随着温度升高,PET非织造材料表面纤维熔融程度增加。由图4(a)一(c)可知,随着温度升高,

PET非织造材料熔融层厚度增加。这是因为当热压温度高于PET非织造材料的熔点(图5)时,PTFE/PET界面处的PET纤维熔融,形成PET熔体。温度升高,PET纤维受热量增加,熔融程度增大,表现为熔融层厚度的增加。

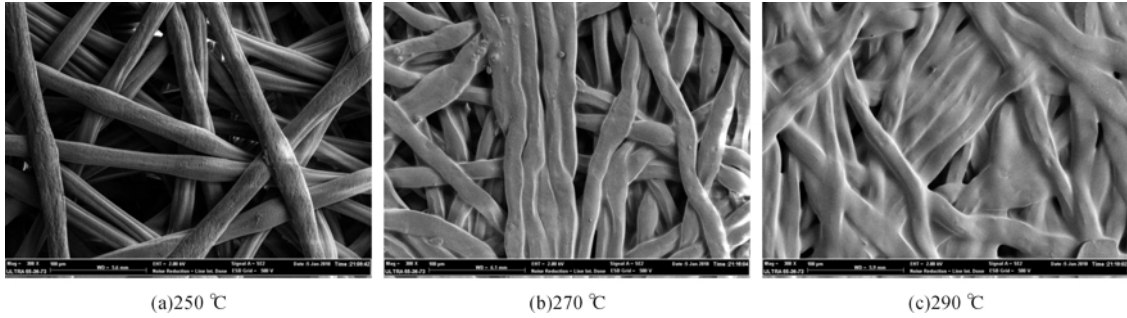


图3 不同热压温度制备的覆膜滤料粘合面SEM图

注:热压压力为4 kg/cm²

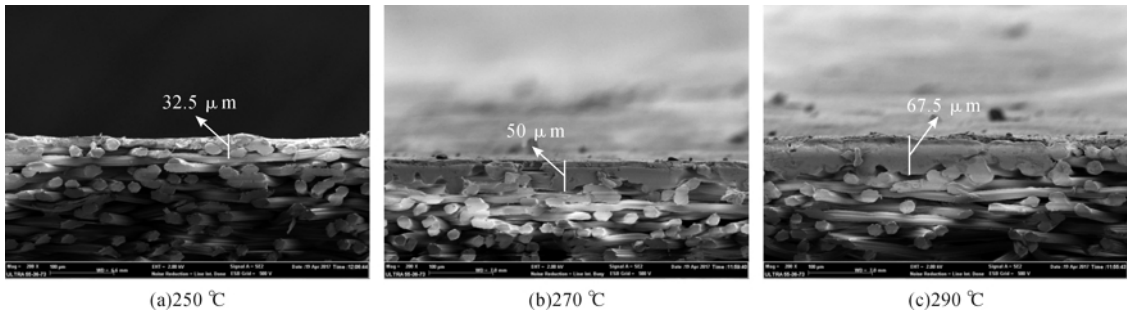


图4 不同热压温度制备的覆膜滤料截面SEM图

注:热压压力为4 kg/cm²

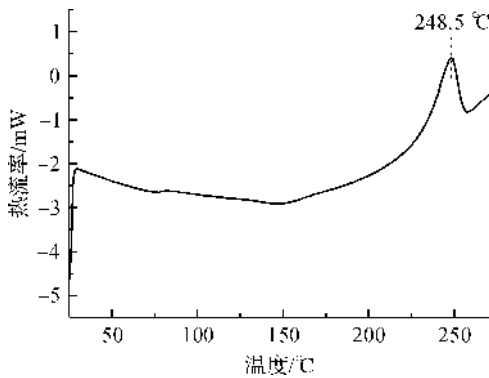


图5 PET非织造材料DSC曲线

2.3 热压压力对覆膜滤料结构的影响

图6为采用不同热压压力制备的覆膜滤料截面SEM图,由图6(a)一(c)可知,随着热压压力增加,覆膜滤料厚度减小,且均小于PET非织造材料的厚度。因为PET纤维交错堆叠而成的非织造材料具有大量的微孔,微孔在压力和温度的作用下压缩,最终导致滤料厚度减小。

2.4 覆膜滤料的剥离性能分析

2.4.1 温度与压力对覆膜滤料剥离性能的影响

图7显示了热压温度对覆膜滤料剥离力的影响。

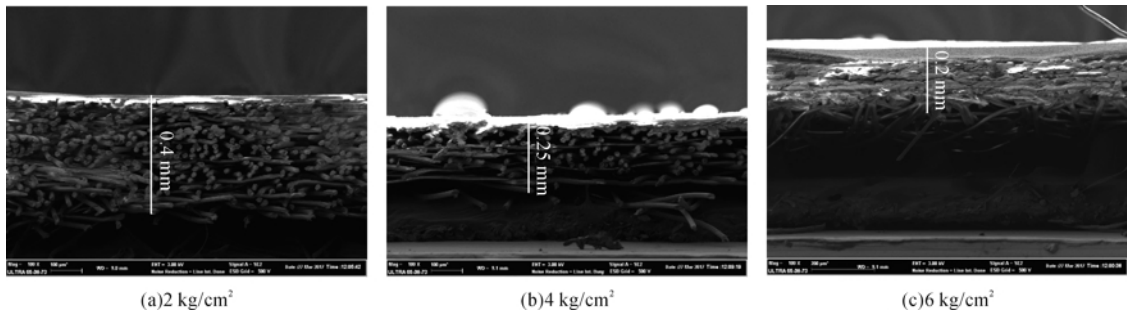


图6 不同压力制备的覆膜滤料截面SEM图

注:PTFE微孔膜孔径为0.5 μm;热压温度为290 °C

由图 7 可知,剥离力随着热压温度的升高而增大,因为当温度高于 PET 非织造材料熔点时,PTFE/PET 界面处的 PET 纤维熔融,形成熔体。根据机械粘合理论,PET 熔体渗入膜表面微孔并包裹在原纤表面,冷却后使膜与 PET 非织造材料相互粘合^[11]。随着温度升高,熔体的流动性改善(表 1),导致渗入 PTFE 微孔膜的熔体量增加,与截面形貌分析结构一致(图 4)。因此,温度升高加强了非织造材料与膜之间的机械粘合作用力,增大了覆膜滤料的剥离力。

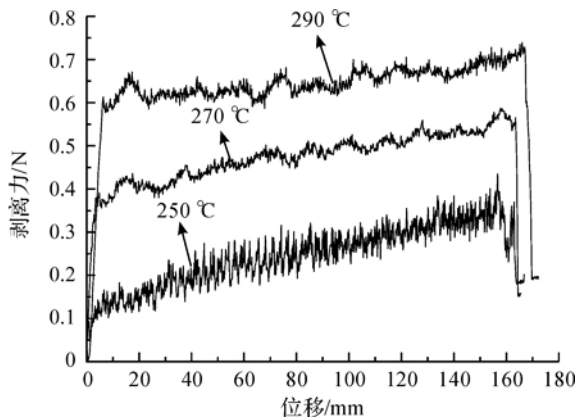


图 7 不同热压温度制备的覆膜滤料剥离力与位移的关系曲线

注:PTFE 微孔膜孔径为 0.5 μm;热压压力为 4 kg/cm²

表 1 PET 熔体流量

组别	1	2	3	4	5
口模直径/mm	1.595	1.595	1.595	2.095	2.595
温度/°C	250	270	290	270	270
熔体流量/(g·(10 min) ⁻¹)	3.018	31.254	51.300	47.260	87.380

注:口模直径指熔体流动速率仪挤压出料口直径;熔体流量指在一定温度与负荷下,熔体每 10 min 通过口模的质量;测试压力为 3.8 kg/cm²。

图 8 显示了热压压力对覆膜滤料剥离力的影响。由图 8 可知,覆膜滤料的剥离力随着热压压力的升高而增大。这可由界面渗透示意图(图 9)加以说明:渗透过程中,渗透压差(ΔP)与膜孔径(R)满足 Young-Laplace 方程^[12],即 ΔP 与 R 呈负相关关系,由此可知,随着压力升高,熔体渗透的驱动力增强,渗入膜表面微孔的熔体量增加,最终导致剥离力增大。

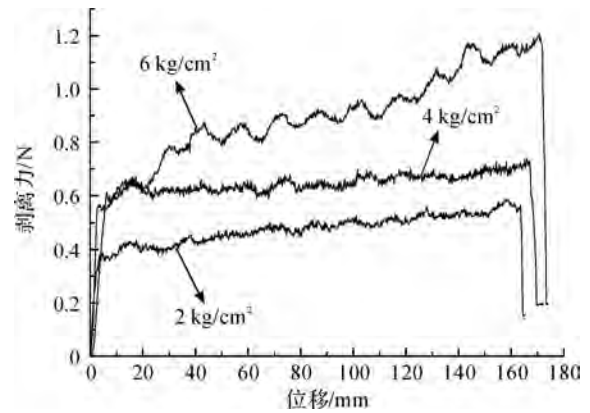


图 8 不同热压压力制备的覆膜滤料剥离力与位移的关系曲线

注:PTFE 微孔膜孔径为 0.5 μm;热压温度为 270 °C

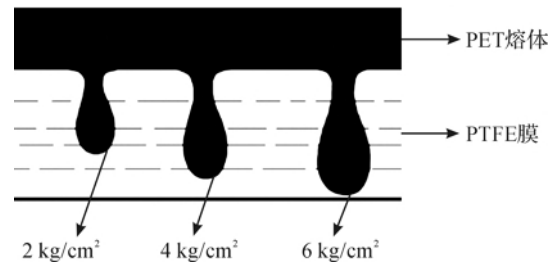


图 9 界面熔体渗透示意图

2.4.2 PTFE 膜孔径对覆膜滤料剥离性能的影响

图 10 为不同孔径 PTFE 微孔膜制备的覆膜滤料剥离力与位移关系曲线图。由图 10 可知,随着 PTFE 微孔膜孔径的增大,覆膜滤料的剥离力变大。因为随着 PTFE 微孔膜孔径增大,PET 熔体更易渗入 PTFE 微孔膜内部孔道中,熔体渗入量增加,这与表 1 中口模直径对熔体流量的影响规律一致。熔体渗入量的增加引起 PTFE/PET 界面处机械结合作用力增强,覆膜滤料剥离力增大。

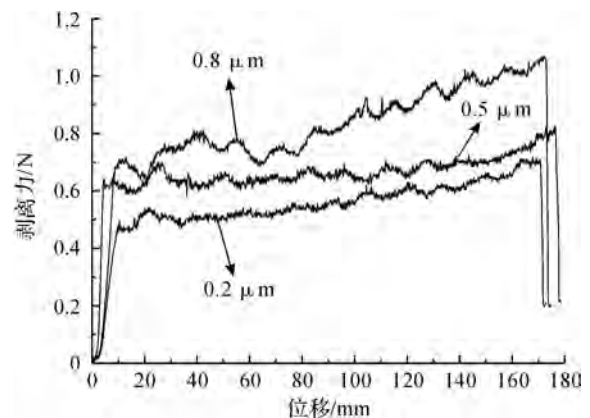


图 10 不同孔径 PTFE 微孔膜制备的覆膜滤料剥离力与位移关系曲线

注:热压温度 290 °C,热压压力 6 kg/cm²

2.5 覆膜滤料的过滤性能

表2反映了高温热压复合工艺参数、PTFE微孔膜孔径对覆膜滤料透气量与过滤效率的影响。由表2透气量结果可知,覆膜后,覆膜滤料的透气量显著降低。对比试样C、D、E与F、D、G的透气量可知,覆膜过程中,升高热压温度/压力,覆膜滤料的透气量均降低。这是因为覆膜滤料的透气量取决于PTFE微孔膜,故覆膜后透气量显著降低^[13]。覆膜过程中,随着热压温度/压力的升高,渗入PTFE微孔膜的PET熔体量增加,加剧微孔堵塞,PTFE微孔膜表面孔径减小,透气量降低。对比试样H、I、J透气量可知,覆膜滤料的透气量随PTFE微孔膜孔

径增大而降低,因为当PTFE微孔膜孔径增大,微孔压力差减小,故PET熔体更易渗入PTFE微孔膜微孔中,渗入PTFE微孔膜的PET熔体量增加(表1),加剧微孔堵塞,PTFE微孔膜表面孔径减小,最终导致透气量降低。

由表2过滤效率结果可知,覆膜后,滤料的过滤效率大大提高,且均高于99.98%。这是因为覆膜滤料表面的PTFE微孔膜孔径小、表面光滑、摩擦系数小,能够截留细小颗粒,且易脱覆,可实现表层过滤。因此,通过高温热压复合法制备具有非对称结构的PTFE/PET覆膜滤料,可显著提高过滤材料的过滤效率。

表2 过滤材料各项性能参数

编号	高温热压复合工艺参数		PTFE微孔膜 孔径/ μm	性能测试	
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/ $(\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2})$		透气量/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	过滤效率/%
A	—	—	—	206.27	46.56
B	—	—	0.5	68.99	99.98
C	250	4	0.5	67.99	99.98
D	270	4	0.5	60.93	99.98
E	290	4	0.5	50.57	99.98
F	270	2	0.5	65.53	99.98
G	270	6	0.5	53.00	99.98
H	290	6	0.2	51.52	99.98
I	290	6	0.5	46.84	99.98
J	290	6	0.8	41.78	99.99

注:A为PET非织造材料,B为PTFE微孔膜,C—J为采用不同工艺参数制备的覆膜滤料。

3 结论

以PET非织造材料为基材,通过高温热压复合法将不同孔径的PTFE微孔膜与PET非织造材料复合,制得具有非对称结构的高过滤效率覆膜滤料。主要研究结论如下:

a) 在高温热压复合过程中,PET非织造材料中的纤维熔融形成熔体并渗入PTFE微孔膜中。随着热压温度、热压压力的升高,渗入PTFE微孔膜的熔体量增加,机械结合作用增强,覆膜滤料的剥离力变大,剥离性能变好。随着PTFE微孔膜的孔径增大,微孔渗透压差减小,PET熔体更易渗入微孔膜内部,覆膜滤料剥离力增大,剥离性能变好。

b) 热压温度、压力的升高以及PTFE微孔膜孔径的增加都会导致渗入微孔膜的PET熔体量增加,加剧了PTFE微孔膜孔道堵塞,使得PTFE微孔膜表面孔径减小,最终导致覆膜滤料的透气量减小,并且降低了微粒的渗透几率,从而提高覆膜滤料过滤效率。

c) 当PTFE微孔膜孔径为 $0.8\mu\text{m}$,热压温度为 290°C ,热压压力为 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 时,覆膜滤料的剥离性能最好,透气量 $51.52\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,过滤效率99.99%。

参考文献:

- [1] 何东芮,修雪英.覆膜滤料在工业粉尘过滤中的应用分析[J].化工管理,2016(15):119-119.
- [2] 杨朝坤,赵谦,蒋云,等.纤维过滤材料技术与应用[J].棉纺织技术,2009,37(9):1-4.
- [3] 倪冰选,张鹏.非织造布孔径分布及过滤效率研究[J].产业用纺织品,2012(3):25-28.
- [4] 赵子赫,卢继霞,袁晓旭,等.微孔滤膜污染机理分析方法综述[J].中国粉体技术,2017(1):27-31.
- [5] 白耀宗,董浩宇,高政,等.高效过滤工业粉尘用覆膜滤料的研发与示范应用[J].玻璃纤维,2015(3):24-29.
- [6] 陈亏,高晶,俞建勇,等.玻璃纤维/PTFE高温热压覆膜滤料的发展现状[J].产业用纺织品,2010,28(2):1-5.
- [7] 郑玉婴,蔡伟龙,汪谢,等.无胶热压聚四氟乙烯覆膜高温滤料[J].纺织学报,2013,34(8):22-26.
- [8] 李慧芳,陈慰来,隋伟东,等.玄武岩纤维复合材料过滤

- 性能的研究[J]. 现代纺织技术, 2013, 21(4): 11-14.
- [9] Park B H, Lee M H, Kim S B, et al. Preparation and characterization of porous composite filter medium by polytetrafluoroethylene foam coating [J]. Air Repair, 2010, 60(2): 137-141.
- [10] 包怡文. 聚四氟乙烯覆膜滤料技术[J]. 冶金环境保护, 2005(3): 59-61.
- [11] 汪锡安, 胡宁先. 粘合剂及其应用[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1981: 22-25
- [12] García-Payo M C, Izquierdo-Gil M A, Fernández-Pineda C. Wetting study of hydrophobic membranes via liquid entry pressure measurements with aqueous alcohol solutions [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2000, 230(2): 420-431.
- [13] 唐琴. PTFE 覆膜防水织物的透气性研究[J]. 现代纺织技术, 2008, 16(3): 7-9.

Effect of interfacial penetration of PET melt on the structure and filtration performance of membrane filter material

WEI Haimei^a, CHEN Jianyong^b, ZHU Hailin^b, WANG Feng^b

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

Abstract: To improve the filtration accuracy of nonwovens, membrane filter material with asymmetric structure was prepared by combing PET nonwovens with PTFE microporous membrane through high temperature hot pressing process. The effects of high temperature hot pressing process parameters and the pore size of PTFE microporous membrane on the structure, the peeling force and the filtration efficiency of the membrane filter material were studied. The results show that with the increase of hot pressing temperature and hot pressing pressure, the amount of PET melt penetrated into the PTFE microporous membrane increases, and the mechanical binding effect is enhanced, which leads to the increase of the peeling force of the membrane filter material. With the increase of pore size of PTFE microporous membrane, the microporous osmotic pressure decreases, PET melt is more easily penetrated into the microporous membrane, resulting in the increase of the peeling force of the membrane filter material. The amount of PET melt penetration increased PTFE microporous membrane pore blockage, the surface pore of PTFE membrane decreases, causing the air permeate flux of the membrane filter material decreases, and reduce the probability of penetration of particles, thereby improving the filtration efficiency of membrane filter media. When the pore size of PTFE microporous membrane is $0.8 \mu\text{m}$, the hot pressing temperature is $290 \text{ }^\circ\text{C}$ and the hot pressing pressure is 6 kg/cm^2 , the peeling performance of the membrane filter material is best, and the air permeate flux is $51.52 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, the filtration efficiency is 99.99% .

Key words: asymmetric structure; membrane filter material; peeling performance; filtration efficiency

(责任编辑: 唐志荣)

基于无机盐诱导的可控聚集制备纳米 多孔结构减反射涂膜

李文波,赵强强,沈一峰,杨雷

(浙江理工大学,a.材料与纺织学院;b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,杭州 310018)

摘要: 纳米多孔膜是一种重要的减反射膜,目前制备方法存在步骤繁琐、条件苛刻以及效率低等不足,如何简便、高效地制备减反射性能优良的纳米多孔涂膜具有很大的挑战性。文章提出以无机盐可控地诱导成膜过程中乳胶粒聚集,一步制备纳米多孔结构减反射涂膜的设想。在以胶乳制备多孔结构减反射时,分别考察了氯化铵(NH_4Cl ,酸式盐)、氯化钠(NaCl ,中性盐)和碳酸氢铵(NH_4HCO_3 ,碱式盐)为致孔剂时,涂膜的结构及减反射性能。研究表明:为达到实验的目的,与 NH_4Cl 和 NaCl 相比, NH_4HCO_3 更适宜作为纳米多孔膜的致孔剂;胶乳中加入 NH_4HCO_3 后,乳液分散稳定性提高;被涂覆于基材表面后,乳液中 NH_4HCO_3 的浓度随着水分的蒸发不断增高,引起乳胶粒子聚集、堆积形成多孔结构;之后,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥涂膜时, NH_4HCO_3 又可通过热分解而被去除;以 NH_4HCO_3 为致孔剂时,涂膜具有纳米多孔结构,对入射光散射小,单面涂膜玻璃增透率提高 3.6% ,增透效率明显高于采用 NaCl 或 NH_4Cl 所制的涂膜。

关键词: 可控聚集;纳米多孔;乳胶膜;减反射;Zeta 电位

中图分类号: O632.12

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0566-07

0 引言

减反射涂膜可以降低入射光在基材表面的反射率,能够在减少眩光的同时,明显提高光入射基材的强度,可用于改善显示器以及光学成像的清晰度,因此广泛应用于日常生活、工业和军事等领域^[1-4]。目前,已经开发了均质膜^[5]、纳米多孔膜^[6]、多层膜^[7]和仿“蛾眼”^[8]等多种减反射涂膜结构。其中,均质膜和纳米多孔膜具有设计灵活、成本低和易于制造等优点,因此得到了更广泛的研究。

均质膜通过膜上表面和“膜/基材”界面处两束反射光间的“干涉相消”,实现减反射。为了实现对波长为 λ 的入射光的零反射,均质膜应该满足以下两个条件:a)膜的厚度 $d=\lambda/4$;b)膜的折光指数 $n_c=(n_a n_s)^{1/2}$,其中 n_c, n_a, n_s 分别是膜、空气和基材的折

光指数^[9]。其中,膜的厚度可以通过物理/化学汽相淀积法^[10]和旋涂法^[11]等先进的技术精确控制;而针对第二个条件,为实现玻璃或者有机聚合物基材的零反射,减反射涂膜的折光指数应为1.23左右,这远远低于目前所知固体材料的最低折光指数($\text{MgF}_2, 1.36$)^[9]。

Macleod^[9]指出,因膜具有纳米多孔结构,使得膜内填充空气($n_a=1.0$),膜的折光指数大幅度降低,从而满足减反射对低折光指数成膜材料的需求。由此,纳米多孔结构减反射膜逐渐替代“均质膜”,其制备方法成为减反射领域的重要研究方向。基于该思想,现在已发展出了多种制备纳米多孔涂膜的方法,如静电吸附法、溶剂溶解法、溶胶-凝胶方法等。例如,Xu等^[12]利用涂有改性聚电解质的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基材静电吸附带有相异电性的 SiO_2 粒子和介孔 SiO_2 粒子,制备出了具有纳米多

收稿日期:2018-1-19 网络出版日期:2018-04-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21606206);浙江省自然科学基金项目(LY18E030008,LY15E030013,LY12E03008);浙江省公益技术应用研究项目(2016C31074,2017C31033)

作者简介:李文波(1991-),男,湖北仙桃人,硕士研究生,主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者:杨雷,E-mail:yanglei@zstu.edu.cn

孔结构的涂膜,该涂膜具有良好的减反射和防雾性能。但是该吸附过程非常耗时,不适用于工业化生产。另外, Li 等^[13]将制备好的 PMMA-*b*-PSt 嵌段聚合物通过提拉涂膜的方法涂覆在 OTS 玻璃表面,随后通过 UV 灯照射后破坏 PMMA 链段,再利用丙酮洗除 PMMA 链段,得到了多孔结构的减反射涂膜。利用该方法能够将基材的最大透射率提高至 98% 左右。然而,这种方法通常存在步骤繁琐、成本高昂不足。Xiao 等^[14]利用 TEOS 作为前驱体,分别以 F127 和 Ph-HSNs 与前驱体 TEOS 反应,制备了粒径不同并具有中空结构的 SiO₂ 粒子,再将两者按照不同比例混合,得到减反射涂膜液,最后通过提拉涂膜和煅烧工艺得到了具有不同孔径的纳米多孔减反射涂膜。但是,在制膜过程中需要经过高温煅烧过程,限制了其在一些有机基材上的使用。

水性胶乳铸膜时,可通过胶乳组成及粒径、铸膜液离子强度以及铸膜温度等参量方便地设计膜的微观结构,调控膜的光学以及力学等性能。本文将交联的硬质 PMMA 粒子与软质的聚丙烯酸丁酯(PBA) 粒子混合,分别以 NH₄HCO₃ (碱式盐)、NH₄Cl(酸式盐)和 NaCl(中性盐)调控了 PMMA/PBA 混合胶乳的 Zeta 电位,并考察了加入三种盐后所制胶乳涂膜的形貌以及光学性能。与静电吸附法^[12]、溶剂溶解法^[13]、溶胶-凝胶方法^[14]等方法相比,该方法具有简便、效率高以及成本低的优点。

1 实验部分

1.1 乳液的合成

实验所用胶乳以常规乳液聚合制备。方法为:将油相与溶有乳化剂的水相混合后,移入反应器中,并开启搅拌,搅拌棒转速为 200 r/min;向反应器通入氮气的同时,升高反应器温度至 75 °C;之后,将过硫酸钾(KPS)溶解于 5 g 去离子水中,加入反应器,引发聚合反应,待反应 3 h 后,降温至室温,出料。反应配方如表 1 所示。

表 1 PMMA 和 PBA 乳液合成配方

乳液	粒径 /nm	各成分含量/g					
		SDS	MMA	EGDMA	PBA	KPS	H ₂ O
PMMA	58	1.00	18.00	2.00	0	0.06	78.94
PBA	83	0.16	0	0	20.00	0.04	79.80

1.2 膜的制备

涂膜液的制备:将合成的 PMMA 与 PBA 乳液以质量比为 97 : 3 混合,再以去离子水(或无机盐溶液)稀释至固含量为 6%、无机盐溶液浓度为

0.27 mol/L 的混合乳液。

玻璃基材的预处理及制膜:载玻片用商用洗洁精浸泡后,再用超声清洗机、二次去离子水清洗干净,最后用无尘空气吹干备用。玻璃基材清洗干净后,置于旋涂机中央位置;旋涂机的转速设置为 5000 r/min,旋涂机开始旋转后,将提前配制好的涂膜液持续滴加于玻璃基材上,涂膜液滴加重量为 0.40 g,旋涂时间设置为 60 s。待旋涂机停止转动时,轻轻取下基材放置于无尘环境中静置晾干,最后将基材放入鼓风烘箱中烘焙,温度设置为 100 °C,时间为 1 h。

1.3 测试与表征

乳液的粒径和 Zeta 电位以纳米粒径电位分析仪(DLS, Malvern Zetasizer Nano S)测得;涂膜的透射率由紫外可见分光光度计(UV-Vis, Shimadzu UV 2600)测试得到;膜的表面形貌用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU-8010)进行表征;涂膜的折光指数(n_{eff})可通过椭偏仪(Ellipsometer, EP³ SW)测试得到。

2 结果与讨论

2.1 粒子间相互作用力与胶乳涂膜的结构分析

旋涂成膜时,铸膜液历经滴胶、高速涂转、涂转减速和干燥(溶剂挥发)后,形成涂膜^[15]。当铸膜液为水性胶乳时,干燥过程中,基材表面胶乳的固含量随着水分的蒸发而不断增高,当接近 70% 时,胶乳粒子之间相互聚并,堆积形成乳胶膜的雏形。此时,因受到临近乳胶粒的空间排挤,乳胶粒再难以发生布朗运动,最终胶膜的结构很大程度决定于堆积体内乳胶粒的排布。有研究表明^[16-17],乳胶粒的堆积过程受控于粒子间的相互作用力。当作用力由斥力决定时,粒子可通过充分的“接触-解离”过程,自我堆砌形成紧密堆积,使涂膜呈现致密结构。而当作用力为引力时,乳胶粒一旦接触,便再难以解离,致使堆积体内残留大量空穴,使涂膜呈现多孔结构。

当乳胶粒子带电时,粒子间的作用力主要为静电力。Zeta 电位的绝对值可用来表征静电力的强弱。当 Zeta 电位绝对值高于 15 mV 时,静电斥力主导粒子间作用力,且斥力随 Zeta 电位绝对值的增加而增强,乳液的稳定性也随之增高。而当 Zeta 电位的绝对值小于 15 mV 时,粒子间力表现为静电引力^[18]。乳胶粒的 Zeta 电位随乳液 pH 值、乳液中反离子化合价以及反离子浓度的变化而改变。

2.2 NH₄HCO₃、NH₄Cl 和 NaCl 对乳液 Zeta 电位的影响

原混合胶乳带负电,Zeta 电位为 -26.9 mV,因

其绝对值高于 15 mV,此时乳胶粒子间作用力为静电斥力,乳液具有良好的分散稳定性。 NH_4HCO_3 浓度对乳液 Zeta 电位的影响如图 1 所示。随 NH_4HCO_3 浓度的增大,乳液 Zeta 电位的演化呈现“V”字型,即 Zeta 电位绝对值先随着 NH_4HCO_3 浓度的增高而增大,并于 0.27 mol/L 时达到最大值 42.4 mV;之后继续增高 NH_4HCO_3 浓度,Zeta 电位绝对值则呈现减小的趋势。如图 2 所示,当 NH_4HCO_3 浓度为 0.27 mol/L 时,静置 10 d 后,乳液外观仍然是半透明状,与初始乳液相比,外观并没有发生变化。如图 3(a)所示,进一步对含 NH_4HCO_3 乳液的粒径测试后发现,乳液粒径保持不变,表明乳液具有很高的分散稳定性,这与该乳液高达 42.4 mV 的 Zeta 电位绝对值吻合。

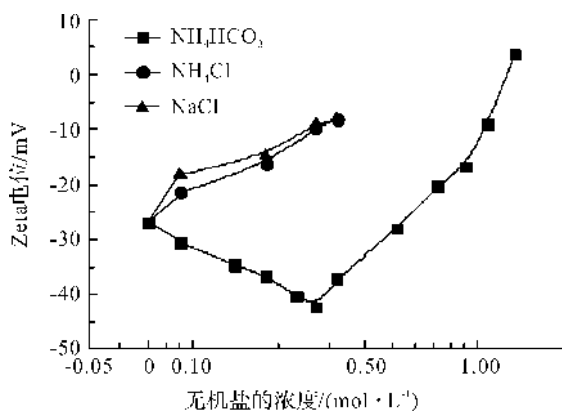


图 1 乳液 Zeta 电位随无机盐浓度变化的曲线

NH_4Cl 和 NaCl 对乳液 Zeta 电位的影响基本相同,但明显区别于 NH_4HCO_3 浓度的影响。如图 1 所示,随着 NH_4Cl 或 NaCl 浓度的增高,乳液 Zeta 电位的绝对值单调减小,表明乳液的分散稳定性持续降低。当 NH_4Cl 和 NaCl 的浓度分别为 0.27 mol/L 和 0.18 mol/L 时,Zeta 电位的绝对值降至 -15 mV 以下,乳液出现失稳。如图 2 所示,初始乳液的外观为半透明状,10 d 后乳液转变为乳白色。进一步对乳液的粒径测试表明(图 3(b)),粒子间的聚并使得胶乳的平均粒径由最初的 58 nm,分别增长为 1014 nm 和 1087 nm。

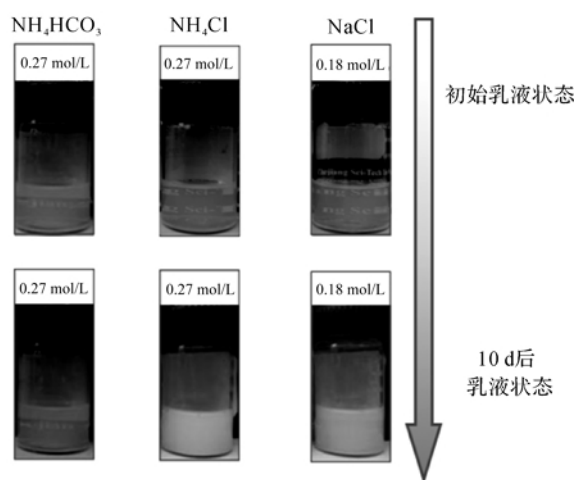
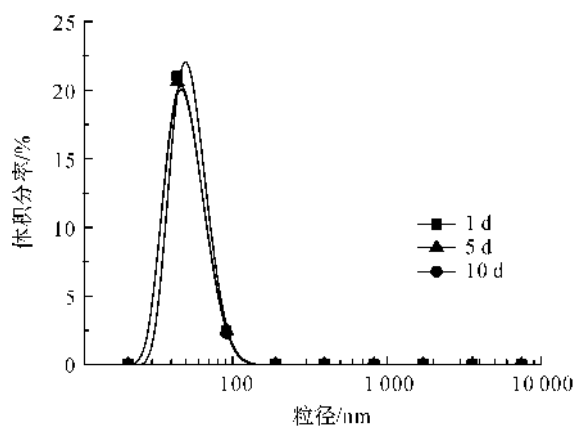
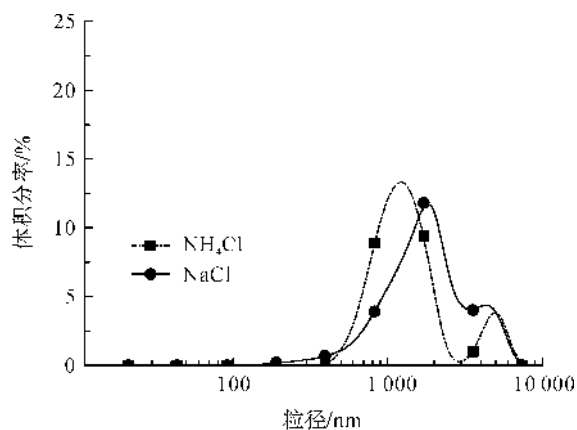


图 2 加入无机盐静置 10 d 后乳液宏观状态照片



(a) 静置不同天数后乳胶粒子的粒径大小分布



(b) 5 d 后乳胶粒粒径大小分布

图 3 乳胶粒子粒径大小分布

复合胶乳中加入弱碱性的 NH_4HCO_3 后,水相中 OH^- 浓度的增高,具有疏水表面的 PMMA 和 PBA 粒子能够吸附 OH^- [19-20],因此乳液 Zeta 电位绝对值不断增大,当 NH_4HCO_3 浓度达到 0.27 mol/L 时,Zeta 电位达到最高值 -42.4 mV。之后进一步

加大 NH_4HCO_3 浓度,Zeta 电位绝对值转而减小,且与后者浓度的对数呈近似线性关系,即高浓度的 NH_4HCO_3 压缩了粒子表面的双电层,双电层厚度不断减小。这可能也是 NH_4Cl 和 NaCl 造成混合胶乳 Zeta 电位不断减小的原因。

2.3 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 对胶乳涂膜形貌的影响

将混合胶乳中三种盐的浓度均控制于 0.27 mol/L , 考察了所制胶乳涂膜的形貌, 并与原胶乳涂膜的表面形貌进行了对比, 结果如图 4 所示。图 4(a) 为原胶乳涂膜的表面形貌, 图中除少量直径为 83 nm 的

孔洞外, 粒子排布紧密。膜中孔洞的直径与 PBA 粒子直径接近, 由此推断孔洞是由于 PBA 受热后软化和坍塌所致。与 PBA 相比, PMMA 粒子除具有高的玻璃化温度外, 还具有交联的聚合物链结构, 因此涂膜烘干时, PMMA 仍能保持初始的球状形貌。

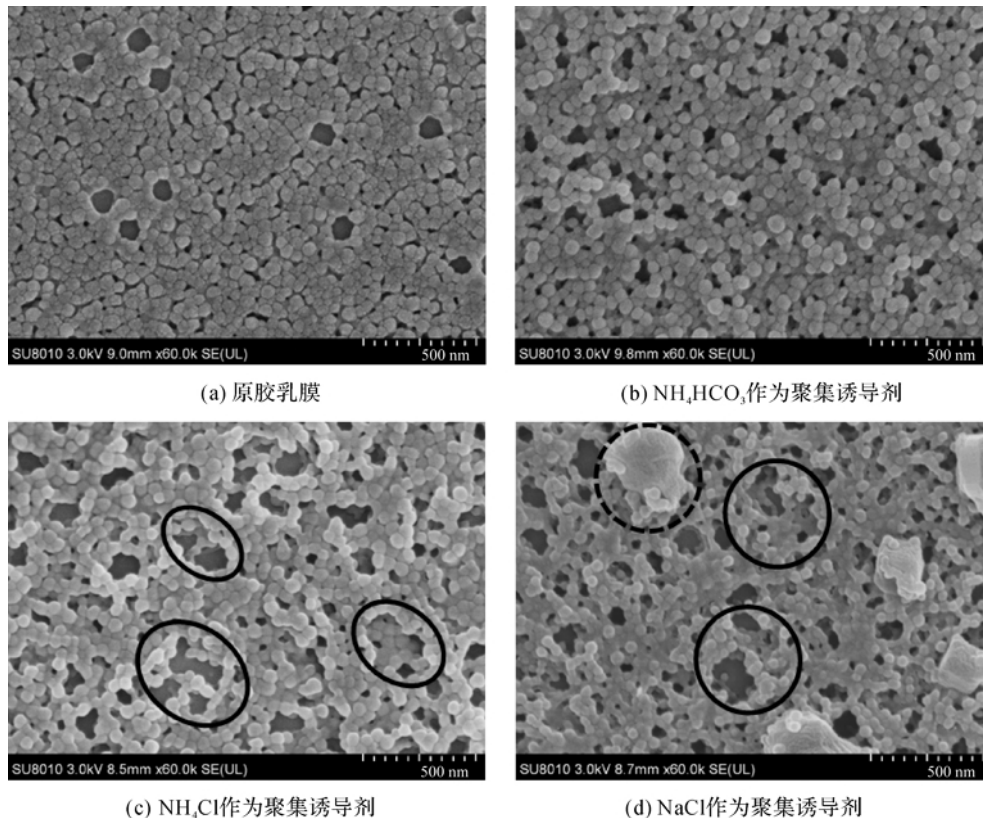


图 4 PMMA/PBA 混合乳胶成膜的 SEM 照片

当铸膜液中加入盐后, 涂膜均为多孔结构, 如图 4(b)–(d) 所示。其中, 加入 NH_4HCO_3 时, 膜内孔的直径均小于 100 nm , 因此涂膜具有纳米多孔结构; 而加入 NH_4Cl 和 NaCl 时, 图 4(c)–(d) 所示的两种涂膜中, 可观察到多个尺寸大于 200 nm 的孔 (图中黑色实线圈内)。此外, NH_4HCO_3 和 NH_4Cl 的热分解温度很低, 在烘干涂膜的同时, 两种盐发生热分解反应而被除去^[21]。而如图 3(d) 所示, 在涂膜干燥后, 加入的 NaCl 从铸膜液中析出, 并残留在涂膜的表面, 形成块状颗粒 (图中黑色虚线圈内)。

以椭偏仪测定了四种涂膜的折光指数, 采用 Brichak 模型^[22] 计算得到膜的孔隙率, Brichak 模型公式如式 (1) 所示:

$$n_c = P + (1 - P)n_{\text{PMMA}} \quad (1)$$

其中: n_c 为涂膜的折光指数; P 为涂膜的孔隙

率, %; n_{PMMA} 为 PMMA 乳胶粒子的折光指数。

计算结果如表 2 所示。未加入无机盐时, 涂膜的折光指数为 1.379 , 孔隙率仅为 22.7% 。加入盐后, 三种涂膜的折光指数均有所减小。采用 NH_4HCO_3 时, 涂膜折光指数为 1.274 , 孔隙率为 43.9% 。采用 NH_4Cl 和 NaCl 所制备的涂膜折光指数更小, 分别为 1.258 和 1.248 , 计算得到的孔隙率分别为 47.3% 和 49.4% 。

表 2 减反射涂膜的折光指数 (n_{eff}) 和膜厚

无机盐	n_{eff}	孔隙率/%
—	1.379	22.7
NH_4HCO_3	1.274	43.9
NH_4Cl	1.258	47.3
NaCl	1.248	49.4

涂膜干燥过程中,随着水分的蒸发,在胶乳固含量增高的同时,盐浓度也不断增大,并引起 Zeta 电位的改变。该过程可以通过增加乳液中盐浓度的方式模拟,如图 1 所示。实验中,涂膜液初始固含量为 6%,当粒子聚集时,固含量升至 70%,盐浓度增长为初始浓度的 11.7 倍。当涂膜液中 NH_4HCO_3 浓度为 0.27 mol/L 时,涂膜前乳液的 Zeta 电位为 -42.4 mV,因此乳液具有极高的稳定性。但当乳液被旋涂于基材表面后,水分蒸发引起了 NH_4HCO_3 浓度的增高和乳液 Zeta 电位的减小,当 NH_4HCO_3 浓度增至 0.93 mol/L 时,乳液 Zeta 电位降至 -15 mV,虽然此时胶乳的固含量仅为 20.7%,但是粒子受静电引力的作用而发生聚并,涂膜形成多孔结构。加入 NH_4Cl 和 NaCl 时,涂膜前乳液 Zeta 电位已分别降至 -9.7 mV 和 -8.9 mV,乳胶粒子在更低的固含量时已发生聚集,聚集体结构更加疏松,因此两种涂膜的孔隙率更高。而与之相比,在干燥过程中,未加入盐的乳液 Zeta 电位始终保持在一 26.9 mV,因此涂膜中乳胶粒排列紧密。与 NH_4Cl 和 NaCl 相比,采用 NH_4HCO_3 时,因涂膜前的乳液具有高分散稳定性,粒子聚集仅在涂膜后发生,因此 NH_4HCO_3 作为致孔助剂时,膜中粒子的聚集具有可控性。

2.4 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 对涂膜光学性能的影响

图 5 对比了涂覆四种涂膜后玻璃的透射曲线。涂膜前,玻璃的最大透射率为 91.3%。涂膜后,玻璃的透射率均有明显增高。其中无盐时,涂膜玻璃的透射率增加值最小,为 93.3%。当涂膜液中分别加入 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 后,涂膜玻璃的透射率均进一步增大,透射率依次为 94.9%、94.2%和 93.9%。

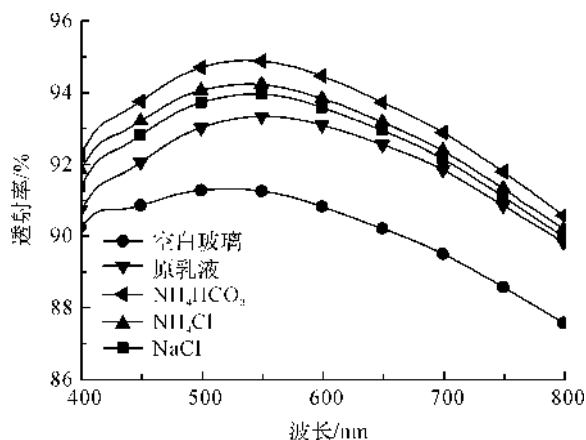


图 5 不同无机盐作用下 PMMA/PBA 混合乳胶成膜的透射曲线图

在基材表面,入射光会同时发生反射(镜面反射和散射)、透射和吸收现象。当忽略基材对入射光的吸收时,入射光的能量等于反射光与透射光能量的总和。研究表明,当粗糙结构的几何尺寸大于 200 nm 时,在小波长范围内(400~500 nm)的可见光将发生明显散射现象。因此对多孔膜而言,为避免涂膜对可见光的散射,膜的孔径应小于 85 nm^[23-24]。

根据减反射理论可知,当涂膜的折光指数为 1.23 时,涂膜玻璃表面的反射率为 0,透射率最高。与无盐时得到的涂膜相比,加盐后三种涂膜的折光指数更接近 1.23,因此制备的涂膜基材具有更高的透射率。此外,当采用 NH_4Cl 和 NaCl 时,涂膜内大尺寸的空穴可引起入射光的散射,虽然这两种涂膜具有更小的折光指数,但涂膜玻璃的透射率仍小于采用 NH_4HCO_3 的对比样。与 NH_4Cl 相比, NaCl 涂膜材料的透射率更低,这可能与膜表面的大尺寸 NaCl 颗粒引起的入射光强散射有关。

通过分析 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 和 NaCl 对混合乳液稳定性、涂膜形貌以及光学性能的影响, NH_4HCO_3 可望用作乳液旋涂成膜的致孔剂,实现一步法制备纳米多孔结构减反射涂膜。

3 结 论

本文提出了一种以无机盐诱导成膜过程中乳胶粒聚集,一步制备纳米多孔结构减反射涂膜的方法,并探究了碱式盐 NH_4HCO_3 、酸式盐 NH_4Cl 和中性盐 NaCl 对涂膜多孔结构的影响,同时考察了所制涂膜的减反射性能。研究表明:涂膜液中加入无机盐后,所制涂膜均具有多孔结构。加入 NH_4Cl 和 NaCl 时,涂膜液稳定性差。与加入 NH_4Cl 和 NaCl 时相比,加入 NH_4HCO_3 后,乳胶粒疏水表面对 OH^- 具有特殊的吸附行为,涂膜液的分散稳定性进一步提高,随后,在涂膜的干燥过程中, NH_4HCO_3 浓度的增高转而引起乳胶粒聚集,因此 NH_4HCO_3 作为制孔助剂时,膜中粒子的聚集具有可控性。相比 NH_4Cl 和 NaCl 时的涂膜, NH_4HCO_3 为致孔剂时,涂膜的减反射效率更高。此外, NH_4HCO_3 具有很低的热分解温度,在涂膜干燥时,分解为气体物而被去除。因此, NH_4HCO_3 可望用作乳液旋涂成膜的致孔剂,实现一步法制备纳米多孔结构减反射涂膜。

参考文献:

- [1] Guo Z, Zhao H, Zhao W, et al. High-quality hollow closed-pore silica antireflection coatings based on styrene-acrylate emulsion @ organic-inorganic silica precursor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(18):11796-11805.
- [2] Buskens P, Burghoorn M, Mourad M C D, et al. Antireflective coatings for glass and transparent polymers[J]. *Langmuir*, 2016, 32(27):6781-6793.
- [3] Ren T, He J. Substrate-versatile approach to robust antireflective and superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning property in varied environments [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (39): 34367-34376.
- [4] Ji L, Hsu H Y, Li X, et al. Localized dielectric breakdown and antireflection coating in metal-oxide-semiconductor photoelectrodes [J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1):127-131.
- [5] Poitras D, Dobrowolski J A. Toward perfect antireflection coatings. 2. theory[J]. *Applied Optics*, 2004, 43 (6): 1286-1295.
- [6] Mizoshita N, Ishii M, Kato N, et al. Hierarchical nanoporous silica films for wear resistant antireflection coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(34):19424-19430.
- [7] Kaminski P M, Lisco F, Walls J M. Multilayer broadband antireflective coatings for more efficient thin film CdTe solar cells[J]. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 2014, 4 (1):452-456.
- [8] Ji S, Song K, Nguyen T B, et al. Optimal moth eye nanostructure array on transparent glass towards broadband antireflection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(21):10731-10737.
- [9] Macleod H A. *Thin-film Optical Filter*[M]. 4th ed. Boca Raton; CRC Press, 2010:73-104.
- [10] Mattox D M. *Handbook Of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*[M]. 2nd ed. Norwich NY; William Andrew, 2010:545-552.
- [11] Jiang H, Zhao W, Li C, et al. Polymer nanoparticle-based porous antireflective coating on flexible plastic substrate[J]. *Polymer*, 2011, 52(3):778-785.
- [12] Xu L, He J. Antifogging and antireflection coatings fabricated by integrating solid and mesoporous silica nanoparticles without any post-treatments [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(6):3293-3299.
- [13] Li X, Gao J, Xue L, et al. Porous polymer films with gradient-refractive-index structure for broadband and omnidirectional antireflection coatings [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(2):259-265.
- [14] Xiao Y, Ma R, Wang C, et al. High performance hierarchical nanoporous antireflective films by a facile sol-gel process [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (115): 113911-113918.
- [15] Bornside D E, Macosko C W, Scriven L E. Spin coating: one-dimensional model[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66(11):5185-5193.
- [16] Tent A V, Zohrehvand S, Nijenhuis K T. Characterization of film formation in waterborne polymer lattices: a focus on turbidimetry[J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2014, 11(2):159-167.
- [17] Winnik M A. Latex film formation[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 1997, 2(2):192-199.
- [18] Sun Z, Nicolosi V, Rickard D, et al. Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: dispersion quality and its correlation with Zeta potential[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(29):10692-10699.
- [19] Beattie J K. The intrinsic charge on hydrophobic microfluidic substrates [J]. *Lab on a Chip*, 2006, 6 (11):1409-1411.
- [20] Khademi M, Wang W, Reitingner W, et al. Zeta potential of poly (methyl methacrylate) (PMMA) in contact with aqueous electrolyte-surfactant solutions[J]. *Langmuir*, 2017, 33(40):10473-10482.
- [21] Resnik K P, Yeh J T, Pennline H W. Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO₂, SO₂ and NO_x[J]. *International Journal of Environmental Technology & Management*, 2004, 4(1/2):89-104.
- [22] Birchak J R, Gardner C G, Hipp J E, et al. High dielectric constant microwave probes for sensing soil moisture[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1974, 62(1):93-98.
- [23] Muskens O L, Rivas J G, Algra R E, et al. Design of light scattering in nanowire materials for photovoltaic applications[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(9):2638-2642.
- [24] Ji S, Park J, Lim H. Improved anti-reflection properties of moth eye mimicking nanopillars on transparent glass: flat anti-reflection and color tuning[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(15):4603-4610.

Nanoporous antireflection coating prepared by controlled aggregation based on inorganic salt induction

LI Wenbo, ZHAO Qiangqiang, SHEN Yifeng, YANG Lei

(a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Nano-porous membrane is a very important anti-reflective coating. At present, its preparation method involves tedious steps, rigorous conditions and low efficiency, etc. How to prepare nano-porous coating with excellent antireflection performance is very challenging. In this paper, the idea of using inorganic salts to induce the aggregation of latex particles in the process of coating formation and preparing nano-porous anti-reflective coating in one step is proposed. During preparing nano-porous anti-reflective coating with latex, the structure and antireflection performance of the coating were investigated when acid salt (ammonium chloride, NH_4Cl), neutral salt (sodium chloride, NaCl) and basic salt (ammonium bicarbonate, NH_4HCO_3) were used as the porogen. It is found that basic salt (ammonium bicarbonate, NH_4HCO_3) is the ideal porogen, compared with NH_4Cl and NaCl . After NH_4HCO_3 was added in the latex, dispersion stability of the emulsion improved. After it was coated on the substrate surface, the concentration of NH_4HCO_3 in the emulsion continued to rise with the moisture evaporation, thus leading to the aggregation of latex particles to form porous structure. In addition, when the coating was dried at $100\text{ }^\circ\text{C}$, NH_4HCO_3 could be removed by thermal decomposition. And when NH_4HCO_3 is used as the porogen, the coating has nano-porous structure and little incident light scattering. The transmittance of one-side coated glass increases by 3.6% , obviously higher than that of coatings prepared with NaCl or NH_4Cl .

Key words: controlled aggregation; nanoporous; latex coating; antireflection; Zeta potential

(责任编辑:唐志荣)

头型对回转体垂直入水时空泡面闭合影响的数值模拟

温俊生¹,施红辉¹,徐胜利²,彭杰²,陈波¹

(1.浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州310018;2.清华大学航空航天学院,北京100084)

摘要:为了获得头型对入水空泡面闭合时间的影响以及某实际射弹模型入水过程中发展的空泡尺寸,通过VOF(Volume of fluid)方法和二维轴对称模型,在Fluent 15.0中嵌入用户自定义函数并应用动网格技术,对不同头型圆柱体和实际射弹模型以500.00 m/s的速度匀速入水时产生的入水空泡进行了数值模拟。结果表明:圆头型圆柱体入水空泡发生面闭合的时间最早,其次是圆锥型圆柱体,平头型圆柱体入水空泡发生面闭合时间最晚;圆头型圆柱体诱导的气相速度最大,其次是圆锥型圆柱体,平头型圆柱体诱导的气相速度最小。模拟结果与文献结果一致性很好。实际射弹模型入水后,其空泡由前后两部分复合而成,数值结果和Logvinovich半经验公式的计算结果具有很好的一致性。该研究结果可以为高速物体入水超空泡的流动特性分析提供参考。

关键词:超空泡;头型;实际射弹模型;面闭合;速度场;数值模拟

中图分类号: O352;O359

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0573-07

0 引言

物体在水中运动时,受到的阻力大约是在空气中运动的1000倍,这是水下防御系统缺乏高效硬毁伤手段的主要原因之一。在当前国际环境下,研制高速突防、高效毁伤的水下攻击性武器,对我国有着至关重要的意义。超空泡技术是一种高效减阻技术,可以将物体在水下运动时受到的阻力减少90%,因此吸引了众多学者投入大量的精力对其进行研究。

1969年,Logvinovich^[1]提出了空泡的独立膨胀原理。Lee等^[2]数值研究了刚性材料高速射弹入水空泡的发展和溃灭,发现当射弹的形状不变时,深闭合的时间与入水速度无关,是一个常数,入水速度对深闭合发生位置的影响微乎其微。Savchenko^[3]对表征超空泡特征的无量纲参数即弗劳德数(Fr)、空化数(σ)、韦伯数(We)、雷诺数(Re)等进行了分析。Roohi^[4]使用一种改进的VOF方法,针对不同空化数下不同几何模型的入水空泡进行了数值模拟,准

确预测了空泡的发展和溃灭。魏照宇等^[5]数值研究了回转体以较高的速度从空气中入水时的冲击特性,得到了入水过程中的流体动力学的一些基本规律。杨衡等^[6]实验研究了不同头型弹体低速入水空泡的形成、发展特性及其影响因素,得到了入水角度、速度、弹体头部形状对弹体入水空泡及弹道稳定性的影响规律。马庆鹏等^[7-8]对锥头圆柱体高速入水诱导的超空泡流动进行了数值模拟,发现入水速度较高时,空泡首先会发生面闭合,随后才会发生深闭合,空泡最大直径和航行体头部压力随着入水速度的提高而增加。黄海龙等^[9]数值模拟了圆柱后体对圆锥垂直入水空泡的影响,结果显示,后体模型的存在,会增强流场内的空化效应,有利于模型肩部流动分离点附近自然空化的发生。陈晨等^[10]对锥头圆柱体高速入水过程进行了数值模拟,发现在自由液面上方的喷溅形态、空泡表面闭合时间以及空泡内部空化效应受空气域压力影响较大。卢炳举等^[11]数值研究了高速射弹以408.00 m/s的初速度入水过程中的空泡流场特性,得到了射弹入水过程

收稿日期:2018-03-05 网络出版日期:2018-05-10

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:温俊生(1994-),男,河北张家口人,硕士研究生,主要从事入水超空泡方面的研究。

通信作者:施红辉,E-mail:hhshi@zstu.edu.cn

的空泡形态、入水深度规律、速度衰减规律以及阻力特性。王瑞琦等^[12]实验及数值研究了平头弹丸低速垂直入水时空泡的形成、发展及闭合现象,发现空泡面闭合会产生上下两股射流,并且向下的射流会撞击弹丸尾部而改变弹丸的加速度。宋武超等^[13]数值研究了不同头型回转体低速倾斜入水的流场特性,发现锥角越大,入水空泡的直径越大,阻力系数也越大。本课题组也研究了入水物体头型对空泡面积和空气携带量的影响^[14]。

面闭合过程对入水空泡的形成、发展乃至溃灭具有十分重要的影响。本文为了研究头型对面闭合的影响,取不同头型的圆柱体为研究对象,分析了头型对圆柱体入水空泡面闭合时间以及空泡形态的影响。本文也研究了实际射弹模型入水过程中超空泡的产生和发展。

1 数值模型

1.1 控制方程

本文假设流体为不可压缩流体,通过求解混合相连续性和动量方程组来对超空泡流场进行数值研究,空化模型采用 Schnerr-Sauer 模型。

混合相连续方程^[8,14-15]可以用公式表示为:

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

$$\rho_m = \alpha_w \rho_w + \alpha_a \rho_a + \alpha_v \rho_v \quad (2)$$

$$\alpha_w + \alpha_a + \alpha_v = 1 \quad (3)$$

其中: t 表示时间; ρ_m 表示混合物密度; ρ_w, ρ_a, ρ_v 分别表示水相、空气相和蒸汽相的密度; $\alpha_w, \alpha_a, \alpha_v$ 分别表示水相、空气相和蒸汽相的体积分数; $x_i (i=1, 2, 3)$ 表示笛卡尔坐标; u_i 表示*i*方向的速度分量。

动量方程^[8,14-15]可以用公式表示为:

$$\frac{\partial(\rho_m u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_m u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_m \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + \rho_m f_i \quad (4)$$

$$\mu_m = \alpha_w \mu_w + \alpha_a \mu_a + \alpha_v \mu_v \quad (5)$$

其中: $x_j (j=1, 2, 3)$ 表示笛卡尔坐标; f_i 表示*i*方向的单位质量力; u_j 表示*j*方向的速度分量; μ_m 表示混合物的动力粘性系数; μ_w, μ_a, μ_v 分别表示水相、空气相和蒸汽相的动力粘性系数。

Schnerr-Sauer 空化模型^[16]的水蒸气传输方程为:

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

$$R_e = \frac{\rho_w \rho_v}{\rho_m} \frac{3\alpha_v(1-\alpha_v)}{R_B} \sqrt{\frac{2(p_v - p)}{3\rho_w}} \quad (7)$$

$$R_c = -\frac{\rho_w \rho_v}{\rho_m} \frac{3\alpha_v(1-\alpha_v)}{R_B} \sqrt{\frac{2(p - p_v)}{3\rho_w}} \quad (8)$$

其中: R_B 代表气核半径,取 1.00×10^{-3} mm; p_v 为蒸汽压力; p 为环境压力; \mathbf{V} 为水蒸气速度。

1.2 计算模型、区域及边界条件

本文采用的计算模型如图1所示。其中,图1(a)为圆柱体模型,长 L 均为 72.00 mm,空化器直径 D_n 均为 6.00 mm,头型分别为平头型、圆锥型和圆头型,圆锥头型的锥角 β 为 90.00° ,圆头头型为半球型。圆锥型和圆头型圆柱体肩部与其头部顶点之间的距离 ΔL 为 3.00 mm。图1(b)为实际射弹模型,详细参数如表1所示。其中: l_1, l_2, l_3, l_4, l_5 表示各段圆台长度; d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 表示各段圆台上下底直径。

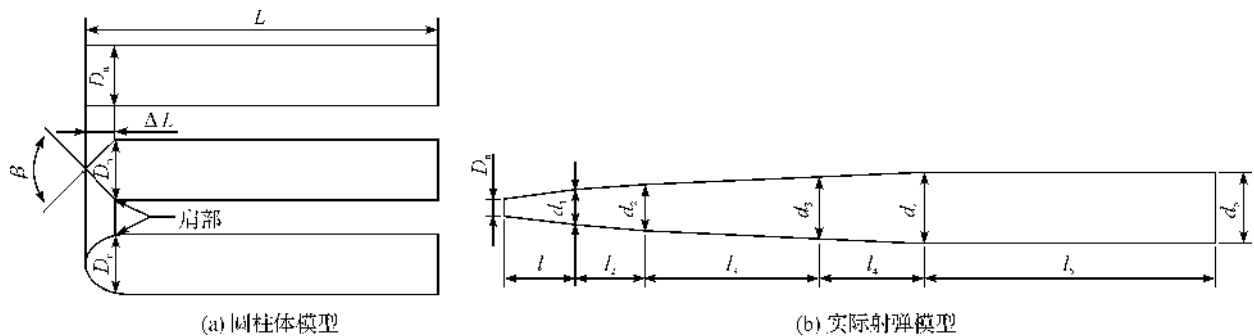


图1 计算模型示意图

表1 实际射弹模型参数

l_1 /mm	l_2 /mm	l_3 /mm	l_4 /mm	l_5 /mm	D_n /mm	d_1 /mm	d_2 /mm	d_3 /mm	d_4 /mm	d_5 /mm
25.00	25.00	60.00	17.00	103.00	1.45	6.50	8.50	11.00	12.00	12.00

为了提高计算效率,本文采用二维轴对称模型,将三维问题简化成二维问题进行数值模拟。计算区域及边界条件设置如图 2 所示。忽略重力的影响,以 x 轴作为对称轴,设置上下边界为无滑移壁面,

左边界为压力出口,右边界为压力入口,压强均为 101325 Pa。计算区域宽设置为 360.00 mm。设置空气域的长度为 400.00 mm,水深为 2000.00 mm,物体头部位于水面右侧 10.00 mm 处。

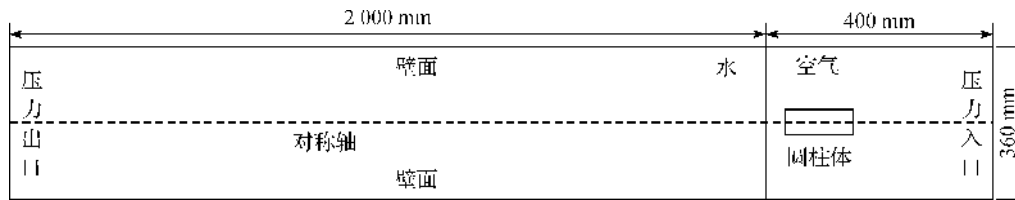


图 2 计算区域及边界条件设置

1.3 计算方法

在 Fluent 15.0 中嵌入用户自定义函数,结合动网格技术控制物体以 500.00 m/s 的速度匀速向左运动。湍流模型选择工程中应用最为普遍的标准 $k-\epsilon$ 两方程模型。采用 VOF 方法对本文涉及到的多相流问题进行求解。采用 PISO 算法对压力-速度耦合场进行求解,综合考虑计算精度和计算效率,采用二阶迎风格式对动量方程进行离散化,采用一阶迎风格式对紊动能方程和紊动能耗散率方程进行离散化,采用 CICSAM 格式对体积分数进行离散化。

2 数值及网格验证

将坐标原点置于物体头部顶点处,定义以下四个无量纲参数:超空泡无量纲直径 $\bar{D} = D_x / D_n$;超空泡无量纲长度 $\bar{L} = L_x / D_n$;超空泡最大无量纲直径 $\bar{D}_c = D_c / D_n$;超空泡最大无量纲长度 $\bar{L}_c = L_c / D_n$ 。其中: D_x 表示横坐标 x 处的超空泡半径; L_x 表示横坐标 x 处超空泡的长度; D_c 表示超空泡最大直径; L_c 表示超空泡最大长度。

2.1 网格划分及无关性验证

本文采用四边形网格对计算模型进行网格划分,为了保证超空泡流场和不同相间交界面的计算精度,在圆柱体周围区域进行网格加密。为了排除网格疏密程度对模拟结果的影响,本文以平头型圆柱体为例进行了网格无关性的验证。创建了三种不同密度的网格,如表 2 所示。

表 2 网格划分情况

网格	网格 1	网格 2	网格 3
网格数量	393148	648432	792252
最小网格尺寸/mm	0.75	0.50	0.25

取时间步长为 5.00×10^{-4} ms,分别采用上述三种网格密度针对平头型圆柱体的入水过程展开了数值模拟。图 3 为当圆柱体头部距离未扰动界面的

垂直距离等于 100.00 mm 时,产生的入水空泡的无量纲尺寸在空间上的变化规律。三种不同网格密度计算结果的空泡轮廓随空间的变化规律基本一致。但是在相同截面处,网格 1 计算结果的超空泡无量纲直径略小于网格 2 和网格 3 的计算结果,网格 2 和网格 3 计算结果的空泡轮廓非常接近,差别可忽略不计。

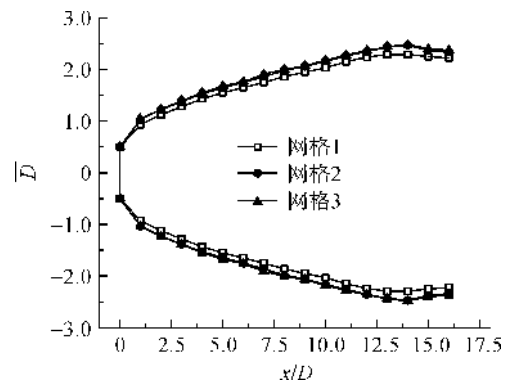


图 3 网格无关性验证

网格分辨率应当足够高以精确获取空间流场的信息,但是分辨率过高会降低计算效率,综合考虑两种因素,本文选择第二种网格数量来对三种计算模型进行网格划分。平头型圆柱体的初始网格数量为 648432,圆锥型圆柱体的初始网格数量为 640265,圆头型圆柱体的初始网格数量为 641015,实际射弹模型的初始网格数量为 622495,网格分布如图 4 所示。

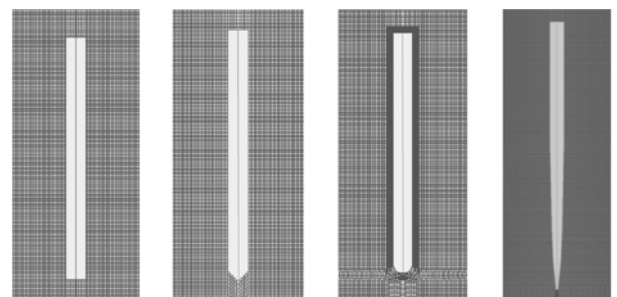
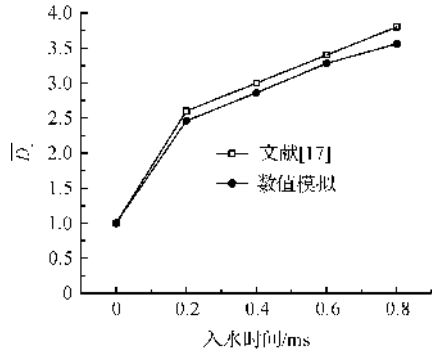


图 4 物体周围网格

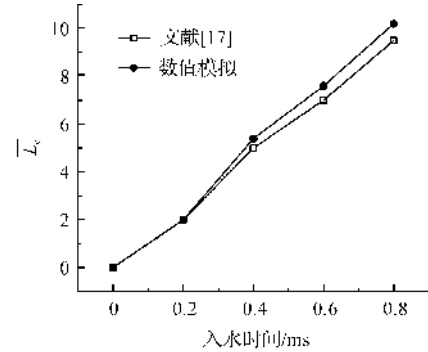
2.2 数值验证

为了验证本文计算方法的准确性,对文献[17]中的模型进行了计算,图5为本文与文献[17]结果的对比情况。其中,图5(a)为超空泡最大无量纲直径随着入水时间的变化,当入水时间相同时,本文的模拟结果略小于文献[17]的计算结果,两者的最大误差为6.31%。图5(b)为超空泡最大无量纲长度随着入水时间的变化,



(a) 超空泡最大无量纲直径随入水时间变化

随着入水时间的变化,在相同的入水时间,本文的模拟结果略大于文献[17]的计算结果,两者的最大误差为7.90%。本文模拟得到的超空泡形状比文献[17]更加细长,误差主要是由于测量误差和模拟精度造成的。本文认为小于10.00%的误差是可以接受的,所以本文采用的计算方法具有可靠性,可以应用到进一步的数值模拟中。



(b) 超空泡最大无量纲长度随入水时间变化

图5 本文研究结果与文献[17]的对比结果

3 计算结果及分析

3.1 不同头型圆柱体入水的数值模拟

图6为平头型圆柱体的入水过程。其中,图6(a)为水相图,白色为水相,黑色为空气相。在入水过程中,空泡从圆柱体头部开始产生,包裹整个圆柱体。图6(a)中1对应的入水时间为0.10 ms,后续每相邻两幅图之间的时间间隔为0.20 ms。图6(b)为对应时间下的速度云图。当圆柱体在空气中运动时,

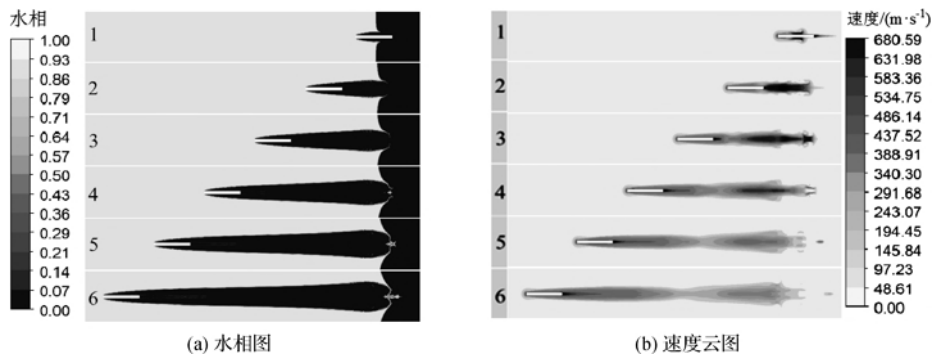


图6 平头型圆柱体入水过程

其动能会传递给周围的空气,使得其周围的空气随着圆柱体一起穿过气液交界面进入空泡中。平头型圆柱体进入水体后,诱导的气相速度可以达到圆柱体入水速度的1.00~1.36倍。圆柱体撞击水面形成的喷溅在压差作用下逐渐向对称轴收缩,当入水时间达到0.90 ms时,平头型圆柱体入水形成的超空泡发生面闭合,此时,空气进入空泡的运动被阻断,面闭合发生位置处的流场速度急剧减少,最后趋向于0,如图6(b)中5—6所示。

圆锥型圆柱体的入水过程如图7所示。其中,图7(a)为水相图,图中1对应的入水时间为0.25 ms,后续每相邻两幅图之间的时间间隔为0.20 ms,图7(b)为对应时间下的速度云图。与平头型圆柱体不同,圆锥型圆柱体的入水空泡从其肩部开始产生,包裹整个圆柱体。圆锥型圆柱体诱导的气相速度可以达到其入水速度的1.00~1.46倍,大于平头型圆柱

体。当入水时间达到0.85 ms时,圆锥型圆柱体入水空泡开始发生面闭合,略早于平头型圆柱体。文献[8]中,圆锥型圆柱体在入水后1.00 ms左右发生面闭合,与本文计算结果具有较好的一致性。

圆头型圆柱体的入水过程见图8。其中,图8(a)为水相图,图中1—6对应的时间分别是0.10,0.30,0.50,0.70,0.90 ms和1.10 ms,图8(b)为对应时

间下的速度云图。当圆头型圆柱体从空气中进入水中时,空泡从圆柱体的肩部开始产生,包裹整个圆柱体。与其他两种头型的圆柱体相比,圆头型圆柱体

诱导的气相速度最大,可以达到其入水速度的 1.00 ~ 1.47 倍。圆头型圆柱体入水空泡在 0.70 ms 时就已经开始发生闭合。

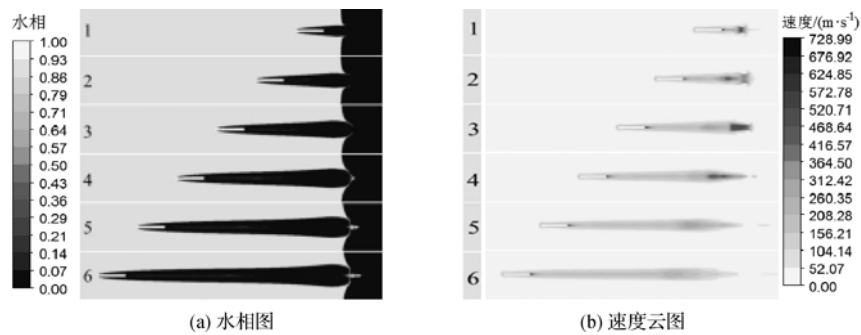


图 7 圆锥型圆柱体入水过程

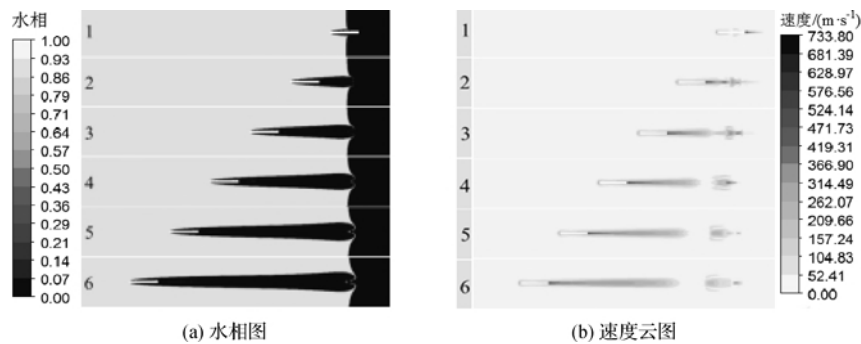
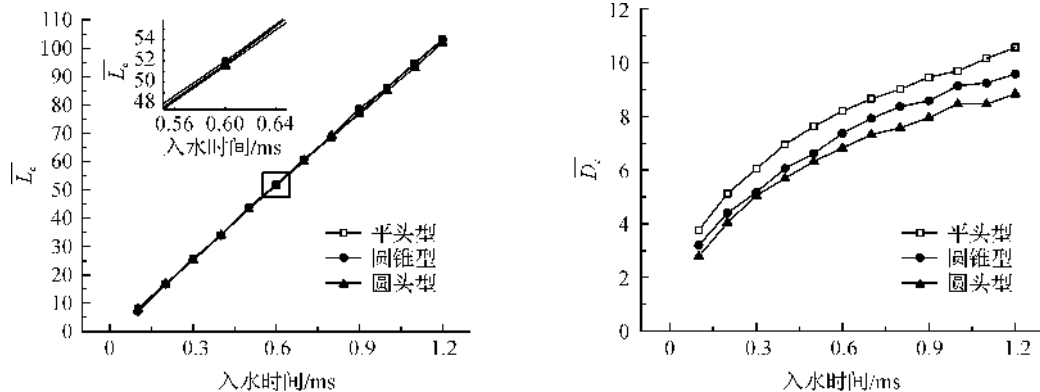


图 8 圆头型圆柱体入水过程

为了研究面闭合发生的时间产生差异的原因,本文对不同头型圆柱体入水空泡的无量纲尺寸随着时间和空间的变化规律进行了定量的研究。

图 9 为超空泡最大无量纲尺寸随着入水时间的变化规律。其中,图 9(a)为超空泡最大无量纲长度的变化规律。在圆柱体匀速入水过程中,超空泡最大无量纲长度随着入水时间呈线性增加的趋势。在超空泡发生面闭合之前,当入水时间相同时,不同头型圆柱体产生的超空泡的最大无量纲长度之间差别很小,这说明超空泡的最大无量纲长度对面闭合时间的影响可以忽略不计。

图 9(b)为超空泡最大无量纲直径随入水时间的变化规律。不同头型圆柱体产生的超空泡的最大无量纲直径随着入水时间增大。在入水初期,增长率较快,随着入水时间的增加,增长率开始逐渐减少。圆锥型圆柱体入水时,锥角越大,相同水深处的空泡直径就越大^[13],平头型圆柱体等价于 $\beta=180.00^\circ$ 的圆锥型圆柱体,而圆头型圆柱体入水不易形成空泡^[6],所以当入水时间相同时,平头型圆柱体入水空泡的最大直径大于圆锥型圆柱体,又大于圆头型圆柱体,头型对超空泡最大直径的影响显著。图 9(b)得到的结果,与本课题组用二维模型计算出的结果是一致的^[14]。



(a)超空泡最大无量纲长度随入水时间变化 (b)超空泡最大无量纲直径随入水时间变化

图 9 超空泡最大无量纲尺寸随入水时间变化

图 10 为当圆柱体头部距离未扰动界面的垂直距离等于 100.00 mm 时,三种头型圆柱体诱导产生的超空泡的无量纲尺寸在空间上的分布规律。在相同截面处,平头型圆柱体产生的入水空泡的直径最大,其次是圆锥型圆柱体,圆头型圆柱体入水空泡的直径最小。

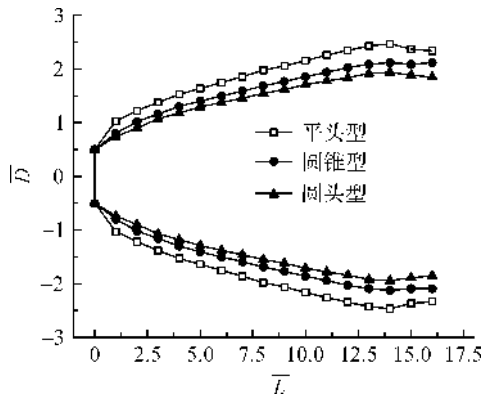


图 10 超空泡无量纲尺寸的空间分布规律

3.2 实际射弹模型入水的数值模拟

为了获得实际射弹模型入水空泡的形态发展特征,对其入水过程进行了数值模拟,水相图见图 11。图 11 中,1 对应的入水时间为 0.20 ms,后续每相邻两幅图之间的时间间隔为 0.40 ms。由于射弹模型的头部直径很小,导致其入水时所形成的空泡较小而被分成两个部分。前部空泡从射弹模型头部开始产生,在距离射弹模型头部水平距离 22.00 mm 处终止。后部空泡在距离头部水平距离 24.00 mm 处开始产生,包裹后侧弹体区域。当入水时间达到 1.80 ms 时,射弹模型产生的入水超空泡开始发生面闭合。

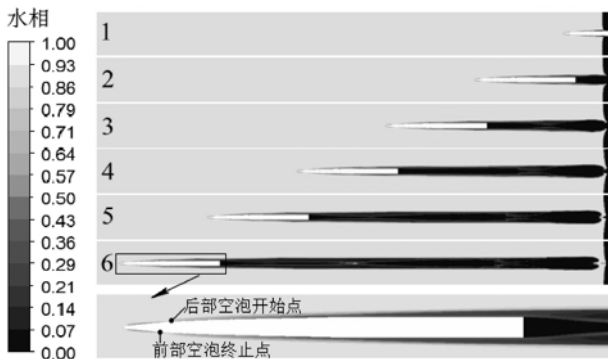


图 11 实际射弹模型入水水相图

为了验证本文模拟得到的射弹模型入水空泡数值结果的准确性,将入水时间为 2.20 ms 时的空泡轮廓与 Logvinovich 半经验公式进行了对比,对比结果如图 12 所示。在射弹模型周围,通过数值模拟得到的空泡轮廓和半经验公式计算得到的空泡轮廓吻合度非常高,最大误差仅为 7%,满足本文误差要求。

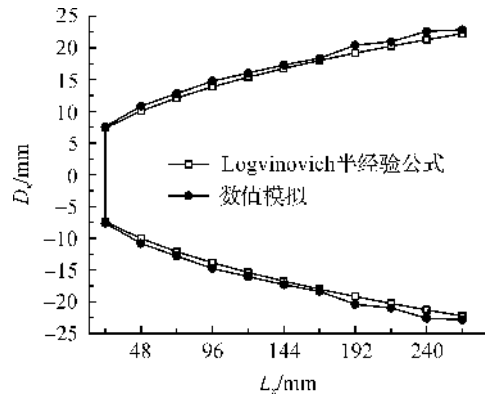


图 12 本文研究结果与半经验公式对比

4 结论

通过对不同头型圆柱体和实际射弹模型的入水超空泡流场的数值模拟,将计算得到的数据进行后处理分析,并与文献以及 Logvinovich 半经验公式进行对比分析,得出如下结论:

- a) 当入水时间相同时,在相同截面处,平头型圆柱体的入水空泡直径最大,圆锥型圆柱体次之,圆头型圆柱体入水空泡直径最小。头型对超空泡最大长度的影响很小,可以忽略不计。
- b) 圆头型圆柱体产生的入水空泡发生面闭合的时间最早,为 0.70 ms,其次是圆锥型圆柱体,其产生的入水空泡在入水时间达到 0.85 ms 时开始发生面闭合,平头型圆柱体产生的入水空泡发生面闭合的时间最晚,为 0.90 ms。
- c) 圆头型圆柱体对周围流场的速度分布影响最大,诱导的气相速度可以达到圆柱体速度的 1.00 ~ 1.47 倍;圆锥型圆柱体次之,诱导的气相速度是圆柱体速度的 1.00 ~ 1.46 倍。平头型圆柱体对周围流场的影响最小,诱导的气相速度是圆柱体速度的 1.00 ~ 1.36 倍。
- d) 实际射弹模型入水空泡会被分成两部分,并在 1.80 ms 时发生面闭合。前部空泡从射弹模型头部开始产生,在距离头部 22.00 mm 时终止,后部空泡从距离头部 24.00 mm 时开始产生,包裹射弹模型的后部区域。

参考文献:

[1] Logvinovich G V. Hydrodynamics of Flow with Free Boundaries[M]. Kiev: Naukova Dumka,1969:7-59.
 [2] Lee M, Longoria R G, Wilson D E. Cavity dynamics in high-speed water entry[J]. Physics of Fluids,1997,9 (3):540-550.
 [3] Savchenko Y N. Experimental investigation of supercavitating

- motion of bodies[C]//Proceedings of the Fourth International Symposium on Supercavitating Flows, Brussels; RTO-AVT and VKI,2001;12-24.
- [4] Roohi E. Transient simulations of cavitating flows using a modified volume-of-fluid (VOF) technique[J]. International Journal of Computational Fluid Dynamics, 2008, 22(1/2):97-114.
- [5] 魏照宇,石秀华. 回转体高速垂直入水冲击特性研究[J]. 鱼雷技术, 2010, 18(5):339-342.
- [6] 杨衡,张阿曼,龚小超,等. 不同头型弹体低速入水空泡试验研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2014, 9(35):1060-1066.
- [7] 马庆鹏,魏英杰,王聪,等. 锥头圆柱体高速入水空泡数值模拟[J]. 北京航空航天大学学报, 2014, 40(2):204-209.
- [8] 马庆鹏,魏英杰,王聪,等. 锥头圆柱体高速入水空泡深闭合数值模拟研究[J]. 兵工学报, 2014, 35(9):1451-1457.
- [9] 黄海龙,王柏秋. 圆柱型后体对圆锥垂直入水空泡的影响[J]. 哈尔滨商业大学学报(自然科学版), 2014, 30(5):583-588.
- [10] 陈晨,马庆鹏,魏英杰,等. 空气域压力对高速射弹入水流场影响[J]. 北京航空航天大学学报, 2015, 41(8):1443-1450.
- [11] 卢炳举,罗松,朱珠,等. 高速射弹入水空泡多相流场数值模拟[J]. 兵器装备工程学报, 2017, 12(38):242-246.
- [12] 王瑞琦,黄振贵,朱世权,等. 平头弹丸入水空泡闭合实验研究及数值模拟[J]. 兵器装备工程学报, 2017, 12(38):36-39.
- [13] 宋武超,王聪,魏英杰,等. 不同头型回转体低速倾斜入水过程流场特性数值模拟[J]. 北京理工大学学报, 2017, 37(7):661-666.
- [14] 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.
- [15] 张鸣远,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, 2006:289-386.
- [16] 洪锋,袁建平,周帮伦,等. 改进 Schnerr-Sauer 模型在水翼空化模拟中的评估分析[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2016, 37(7):885-890.
- [17] 叶取源. 用 E-L 方法计算圆平头物体垂直入水空泡的面闭合和深闭合[J]. 应用力学学报, 1990, 7(4):17-24.

Numerical simulation of the effect of different head form on surface closure of water entry supercavity

WEN Junsheng¹, SHI Honghui¹, XU Shengli², PENG Jie², CHEN Bo¹

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

2. School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: In order to obtain the effects of head form on surface closure time and the supercavity size which forms and develops in the water entry process of projectile model, Based on VOF (Volume of fluid) method and two-dimensional axisymmetric model, user defined function was embedded in Fluent 15.0 and dynamic mesh technology was used to conduct numerical simulation of water entry supercavity generated by the cylinders with different head forms and the uniform velocity of 500.00 m/s of a practical projectile model. The results showed that the surface closure time of the cylinder with round head form was the earliest, followed by the cylinder with the conical head form, and the cylinder with the closely cropped head form was the latest one. The cylinder with round head form induced the largest gas phase velocity, followed by the cylinder with the conical head form, and the cylinder with the flat head form had the smallest effect. The results agree with the literature very well. After the projectile model entered the water, the supercavity consisted of two parts. The results have a good agreement with the calculation result of Logvinovich semi-empirical formula. It can provide the reference for the study of the supercavity flow characteristics induced by the water entry of high-speed objects.

Key words: supercavity; head form; practical projectile model; surface closure; velocity field; numerical simulation

射弹尾翼数对超空泡流特性的影响

鲁林旺,施红辉

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘要:为研究尾翼数对超空泡的影响规律,采用 ANSYS CFD 软件,通过 Schnerr-Sauer 空化模型对带有不同尾翼数水下高速射弹的超空泡流特性进行了三维的数值模拟研究,分析了尾翼数的不同对超空泡形成和发展的影响以及不同尾翼数下射弹的阻力系数。结果表明:无尾翼与有尾翼射弹超空泡的发展过程基本相同,但由于尾翼的存在,使得尾翼后面的超空泡表面粗糙,同时会对超空泡的形状造成一定的扰动,使其形状发生相应的凹凸变化,且尾翼数越多,扰动会越明显;随着射弹尾翼数的增加,超空泡的无量纲直径、长度会呈现逐渐增大的趋势,且在未形成完整超空泡前,射弹阻力系数正比于射弹尾翼数。将 Logvinovich 超空泡截面独立膨胀原理的结果与数值模拟结果进行比较,发现 Logvinovich 半经验公式计算结果和数值模拟结果相吻合。

关键词:无量纲直径;射弹尾翼数;超空泡流特性;阻力系数;三维

中图分类号: O352 ; O359

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 09-0580-07

0 引言

当物体在水下高速运动时,在其周围会产生一个大的蒸汽泡,这就是超空泡现象。超空泡现象使得水下物体的减阻出现跃变,正因为它有这样的特性,所以国内外对超空泡的研究从未消退,尤其是在超空泡子弹、鱼雷等军事武器研究领域。国内外学者对超空泡现象的研究由来已久。罗格维诺维奇^[1]通过理论分析对头部为圆盘式的空化器的阻力、与其诱导产生的超空泡外形轮廓和空化数之间的关系进行了研究,并结合大量实验进行了验证; Erfanian 等^[2]基于欧拉-拉格朗日耦合方法,对带有尾翼的半球头型射弹入水过程的超空泡流进行了数值模拟与实验研究; Kadivar 等^[3]利用 VOF 方法对带有不同楔角的锥形空化器的三维超空泡流几何特性进行了分析; Kinzel 等^[4]通过数值模拟与实验相结合,对三维射弹模型的通气超空泡与气体射流间的相互作用进行了研究;施红辉课题组利用高速物体出入水实验设备研究了射弹出入水时超空泡的变

化,同时开展了表面带 0、2、4、6 道凹槽射弹水下超空泡流实验,并与数值模拟结果进行了对比^[5-8]; Yuan 等^[9]利用 CFD 研究了在不同速度以及不同攻角情况下,带有尾舵的航行体的超空泡流和非线性水动力学特性;裴鬃等^[10]通过实验,验证了射弹尾翼所处的位置对射弹模型的力学性能以及超空泡尾部闭合机制起着至关重要的作用;Huang 等^[11]研究了以水冲压为动力的水下高速航行体超空泡流特性,分析了水流量对超空泡的形状以及盘型空化器的阻力系数的影响;易文俊课题组对带有十字型分布的梯形尾翼的水下射弹超空泡流进行了模拟,分析了尾翼对超空泡及其多相流特性的一些影响^[12-13];赵成功等^[14]研究并分析了不带尾翼和带正交分布的三角形尾翼的射弹模型的水下超空泡流形态和阻力。

目前针对带有尾翼的射弹模型超空泡流场的研究对象主要是正交 90° 角分布的四尾翼结构,而对带有轴对称的两尾翼和周向 60° 角均匀分布的六尾翼结构的研究还很缺乏,因此研究射弹尾翼数对超

收稿日期: 2018-04-16 网络出版日期: 2018-07-02

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: 鲁林旺(1991-),男,安徽安庆人,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

空泡的影响很有必要。本文分别对带有 0、2、4、6 尾翼高速射弹的超空泡流场特性进行了三维的数值模拟,分析了射弹尾翼数与超空泡特性之间的关系,为相关型号的设计提供了参考。

1 数值模拟方法

1.1 控制方程

本文根据质量与动量守恒原理,将连续性方程和动量方程相结合,对带不同尾翼数射弹的超空泡流特性进行数值模拟,湍流模型采用标准 $k-\epsilon$ 模型,对近壁面的处理选用标准的壁面函数,空化模型采用 Schnerr-Sauer 模型。

连续方程和动量方程如式(1)–(2)所示:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j)}{\partial x_j} = 0 \quad (1)$$

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

其中: u_i 为混合介质体 i 方向的速度分量, u_j 为 j 方向的速度分量; P 为混合压力; μ 为混合介质的动力粘度; S_M 为附加的源项; ρ 为混合介质的密度,其定义为:

$$\rho = \alpha_v \rho_v + \alpha_g \rho_g + (1 - \alpha_v - \alpha_g) \rho_l \quad (3)$$

其中: α_v 为水蒸汽相的体积分数;下标 l(liquid)表示液相,g(gas)表示气相,v(vapor)表示水蒸汽相。

标准 $k-\epsilon$ 湍流模型^[15]是最典型的两方程湍流模型,通常用 ν_t (涡粘性系数)表示,其定义为:

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (4)$$

其中: $k = \frac{1}{2} \overline{u'_i u'_i}$; $\epsilon = \nu \frac{\partial u'_i}{\partial x_k} \frac{\partial u'_i}{\partial x_k}$; $C_\mu = 0.09$,为一常数。

k 的运输方程为:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial k}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(C_k \frac{k^2}{\epsilon} + \nu \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + P - \epsilon \quad (5)$$

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

ϵ 方程经过模化后得到的最终表达式为:

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(C_\epsilon \frac{k^2}{\epsilon} + \nu \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_k} \right] + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{k} P - C_{\epsilon 2} \frac{\epsilon^2}{k} \quad (6)$$

其中: $C_\epsilon = 0.07 \sim 0.09$; $C_{\epsilon 1} = 1.41 \sim 1.45$; $C_{\epsilon 2} = 1.91 \sim 1.92$ 。

对各体积分数项的计算是用 Schnerr-Sauer 空化模型^[16],表达式可用式(7)–(9)表示:

$$M_c = \frac{\rho_l \rho_v}{\rho} \alpha_v (1 - \alpha_v) \frac{3}{R_B} \sqrt{\frac{2}{3} \left(\frac{P_v - P}{\rho_l} \right)}, P_v > P \quad (7)$$

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

$$R_B = \left(\frac{\alpha_v}{1 - \alpha_v} \frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

其中: M_c 为冷凝后蒸气质量; M_v 为水蒸腾质量; R_B 为单个蒸气泡的半径。

1.2 射弹模型、边界条件与网格划分

射弹模型参照易文俊等^[17]的射弹模型,分别由空化器、圆锥段、圆柱段、尾翼四部分组成,其中空化器直径为 3.0 mm,尾翼的厚度为 1.0 mm,射弹的长为 75.0 mm,六尾翼射弹模型的三维示意如图 1 所示,纵截面尺寸如图 2 所示。定义射弹总长为 L_1 ,以射弹头部中心 o 点位置为坐标轴原点。

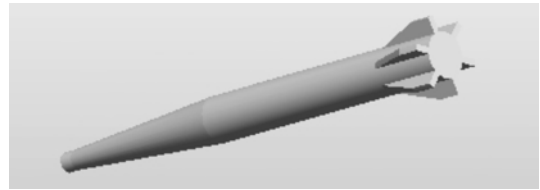


图 1 射弹模型的三维示意

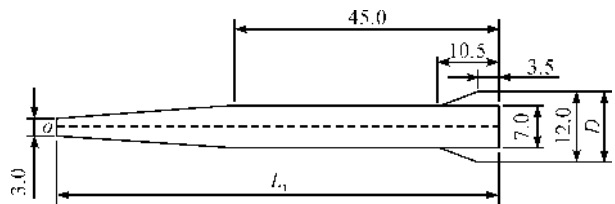


图 2 射弹模型的纵截面尺寸示意(单位:mm)

本文采用一个方形计算域,将翼展的高度定为 D ,如图 2 所示,则计算域的尺寸为 $100/3D \times 50/3D \times 50/3D$,射弹的水平中心线与方形计算域的水平中心线相重合,计算域左端即来流方向定义为速度入口边界条件,右端为压力出口边界条件,四周采用无滑移壁面边界条件,射弹头部距速度入口为 $20/3D$,具体如图 3 所示,来流速度大小设定为 200 m/s。

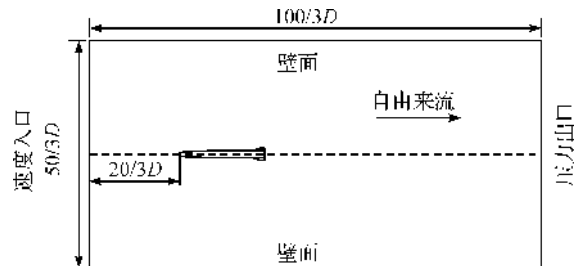


图 3 边界条件及流场参数示意

在 ICEM CFD 中采用六面体结构化网格,对带有 0、2、4、6 尾翼射弹模型和计算域进行分块后再进

行网格划分。为了更加精确地模拟出射弹近壁面及周边的流场特性,通过标准壁面函数处理外同时在射弹表层和附近的网格进行了局部加密处理。考虑到计算效率加密方法采用指数式增长,即距射弹表面第一层网格开始网格逐渐由密变疏,得到的网格总数依次为 1227932、1277436、1277854、1234388。图 4 给出了计算域网格划分示意。图 5(a)–(d)给出了不同尾翼数的射弹模型表面的网格划分示意。

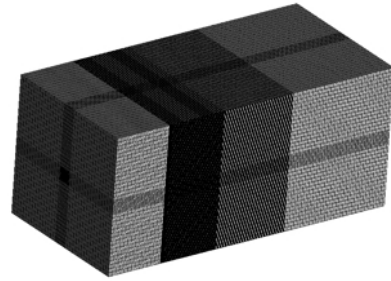


图 4 计算域网格划分示意

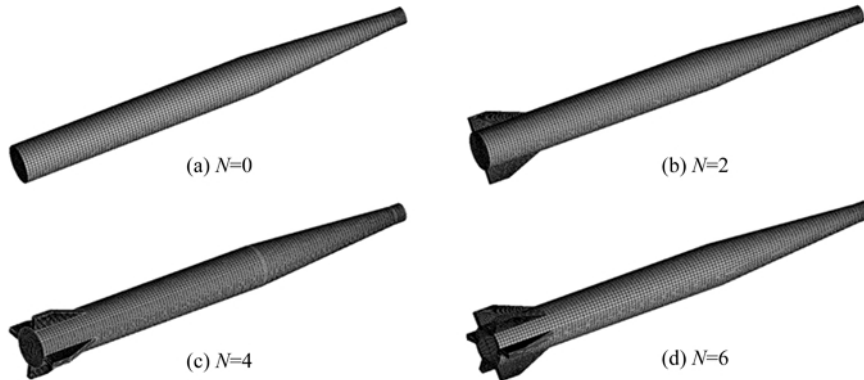


图 5 不同尾翼数射弹模型网格划分示意

2 数值模拟结果及分析

2.1 数值模拟方法有效性验证

本文通过 CFD 求解器 Fluent 模拟了不同尾翼数射弹的超空泡流特性,这里以不带尾翼的射弹为代表来进行数值模拟方法有效性验证,射弹的速度大小为 200 m/s。Logvinovich^[18]通过理论与实验相结合对超空泡的直径和长度提出的半经验公式如式(10)–(11)所示:

$$\bar{D}_c = \sqrt{\frac{C_{x0}(1+\sigma)}{k\sigma}} \quad (10)$$

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

其中: $C_{x0}=0.827$; k 为经验常数取值范围为 0.96~1.00。式(10)–(11)仅适用于空化数 σ 在 0~0.25 之间的自然超空泡状态。本文算例的空化数 $\sigma=0.00488$ 。结合式(10)–(11)由超空泡独立膨胀原理得出如下超空泡的几何形态公式为:

$$\bar{D} = \bar{D}_c \sqrt{1 - \left[1 - \left(\frac{1.92}{\bar{D}_c} \right)^2 \right] \left[1 - \frac{2x}{\bar{L}_c} \right]^2} \quad (12)$$

其中: $\bar{x}=x/D_n$, x 为无量纲位移; $\bar{D}=D_x/D_n$, \bar{D} 为无量纲直径, D_n 为射弹头部位置处空化器直径。联立式(10)–(11),计算结果再代入到式(12),得出无量纲位移与无量纲直径的关系。

不带尾翼射弹超空泡无量纲直径与经验公式对比的曲线如图 6 所示,从图中可以看出,不带尾翼射弹形成的超空泡无量纲直径随无量纲位移的增加而增大,本文选取了几个不同时刻下的超空泡外形参数来比较,在 $t=0.6、0.8、1.0$ ms 时超空泡的外形轮廓与 Logvinovich 理论公式得出的轮廓的发展趋势相同,而且随着时间的推移,计算结果与半经验公式更吻合。这表明了数值模拟方法的有效性。

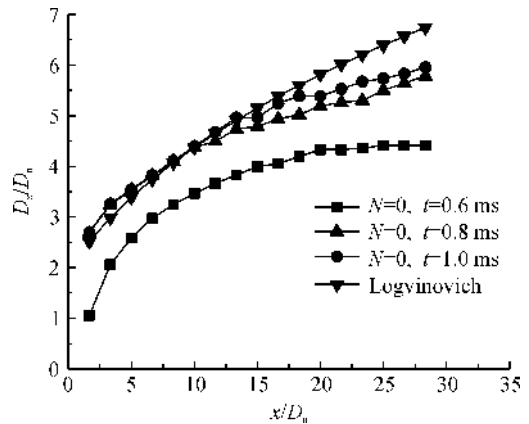


图 6 不带尾翼射弹超空泡无量纲直径与经验公式对比的曲线

2.2 网格无关性验证

考虑到网格数量的差异可能会对计算结果产生影响,选取不带尾翼的射弹模型来进行网格独立性验证

证,在相同的模型尺寸与计算流域条件下,对其进行了三种网格密度划分,得到的网格数量分别是 90 万、120 万、160 万左右。将模拟结果用 CFD-POST 后处理再采集数据,绘制曲线,如图 7 所示。由图 7 可知,中密度的网格与高密度的网格所计算出的无量纲直径基本相同,考虑到计算效率,因此本文最终选择的网格数为 120 万左右以便保证很好的计算精度。

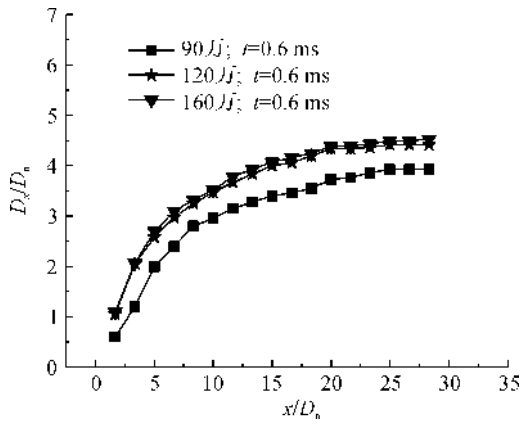


图 7 不同网格密度下无量纲直径随无量纲位移变化的曲线

2.3 带 0、2、4、6 尾翼的射弹的超空泡的形成过程

图 8—图 11 是带不同尾翼数的三维超空泡从初始生成到逐渐发展的水相图。每幅图给出的都是从 0.1~0.6 ms 时序段的空泡形态,相邻两幅图之间的时间间隔是 0.1 ms,主要由两个部分组成,(a) 为三维超空泡水相图,(b) 为超空泡(中心线位置)纵截面水相图。

从图 8—图 11 可以看出,射弹在水下以 200 m/s 高速运动时,超空泡开始从弹体头部、肩部、尾部同时生成,在 $t=0.1$ ms 时能清晰地看到形成的局部空泡包裹着部分弹体。随着时间的推移,空泡逐渐沿着射弹表面在其周围进行扩展;当 $t=0.3$ ms 时,弹体头部和肩部空泡开始融合在一起并向尾部移动,与此同时尾部空泡继续向后延伸;当 $t=0.4$ ms 时,弹体头部、肩部、尾部三部分空泡交汇在一起,此时整个射弹只有一小部分裸露在外面;当 $t=0.6$ ms 时,整个射弹周围已经被一个完整的大气泡所包裹。同时,通过定性分析可知:不同尾翼数射弹的超空泡发展过程区别不是很明显,且当射弹带有尾翼时,在射弹尾翼前形成的超空泡表面呈光滑状,但在射弹尾翼后面的超空泡表面开始出现波动且变得粗糙,这可能是由于尾翼影响的缘故。

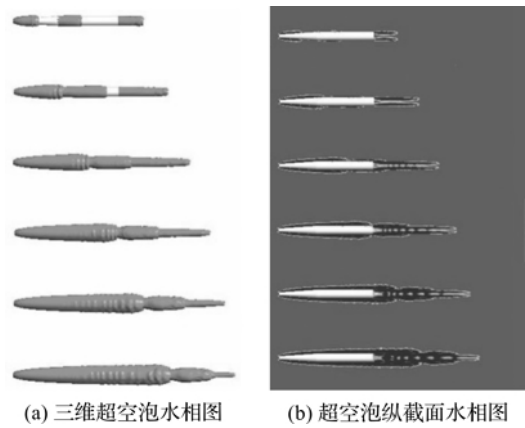


图 8 带 0 尾翼射弹超空泡发展的水相图

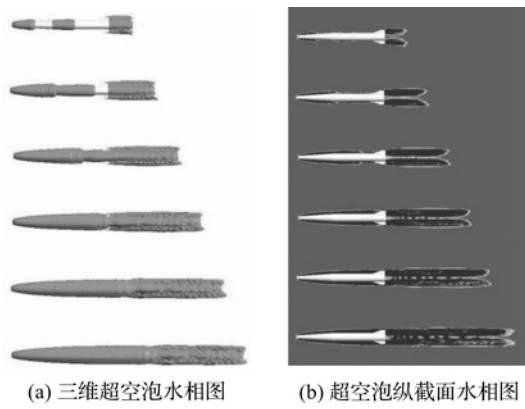


图 9 带 2 尾翼射弹超空泡发展的水相图

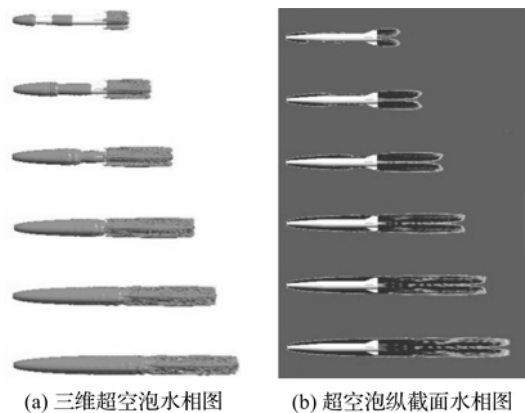


图 10 带 4 尾翼射弹超空泡发展的水相图

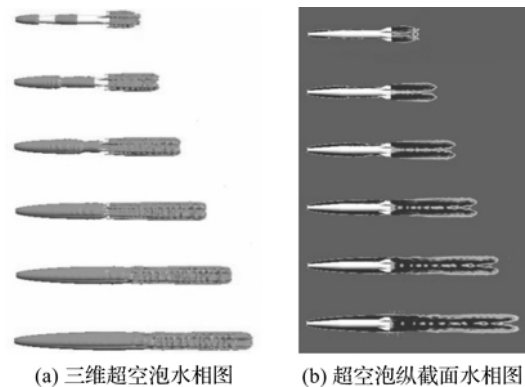


图 11 带 6 尾翼射弹超空泡发展的水相图

2.4 尾翼对超空泡形态特性的影响

图 12 分别给出的是 0、2、4、6 尾翼射弹被一个完整超空泡所包裹时,沿下游方向不同位置处的横截面水相图。以射弹头部中心位置处为原点,0.75L₁ 位置为超空泡受尾翼干扰的起始位置。如图 12(a) — (d)所示,同一射弹在不同位置处超空泡形状基本相

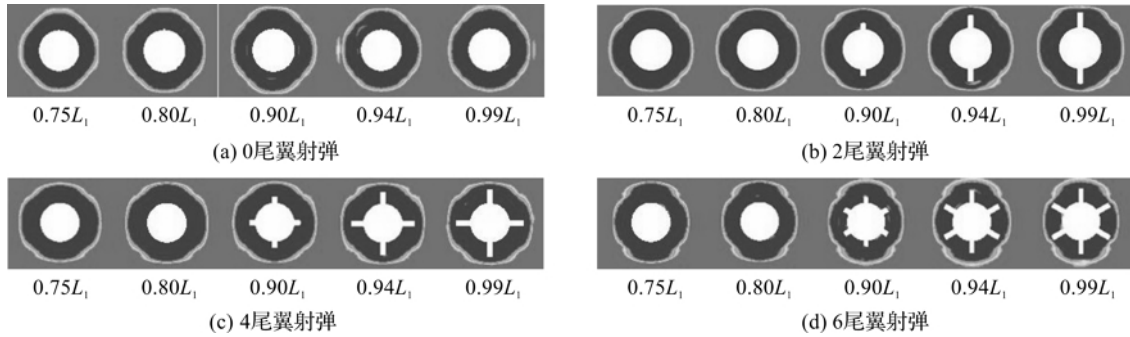


图 12 带不同尾翼数射弹在不同位置处超空泡横截面水相图

本文在 CAD 中测量了 $t=0.6\text{ ms}$ 时形成完整超空泡的不同位移处,超空泡的最大直径以及在不同时刻下超空泡的最大长度,将两者进行无量纲化处理,不同尾翼数下超空泡轮廓随无量纲位移变化的曲线以及超空泡的无量纲长度随时间变化的关系曲线如图 13—图 14 所示。从图 13 可以看出,随着尾翼数的增加超空泡的轮廓呈现逐渐增大的趋势。从图 14 可知,随着时间的增大超空泡的无量纲长度逐渐增加,同时随着射弹尾翼数的增加,超空泡的无量纲长度也呈现递增的趋势。赵成功等^[14]利用数值模拟发现无尾翼射弹诱导的超空泡的直径与比长度较有尾翼射弹的小,这与本文模拟结果相一致。本文所测量的空泡截面,都是如图 2 所示的纵截面(截面通过了上下两个尾翼)。

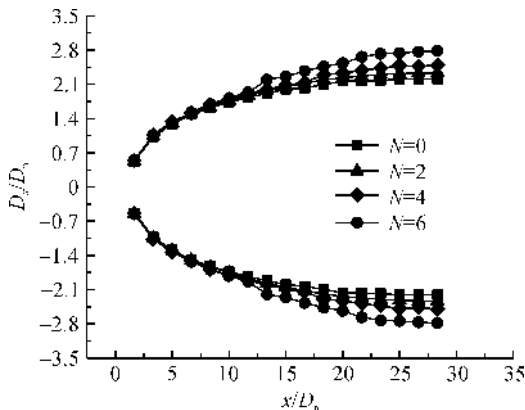


图 13 带不同尾翼数射弹超空泡轮廓随无量纲位移变化的曲线

似,当射弹不带尾翼时形成的超空泡横截面图近似为圆形;当射弹带有尾翼时,尾翼会对超空泡形状产生一定的干扰,即在沿尾翼方向上空泡形状向外凸起,在尾翼之间空泡形状向内凹陷。这种变化随着尾翼数的增加会变得更明显。

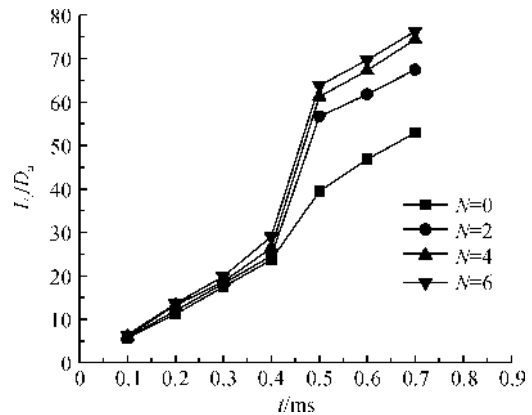


图 14 带不同尾翼数射弹超空泡无量纲长度随时间变化的曲线

2.5 射弹阻力特性分析

射弹阻力系数 C_d 如式(13)所示:

$$C_d = \frac{F}{0.5\rho V^2 S} \tag{13}$$

其中: F 为总阻力; V 为来流的速度; S 为射弹特征面积具体是取射弹圆柱段的横截面积。图 15 给出了不同尾翼数射弹阻力系数随时间的变化关系。从图 15 中可以发现,当 t 小于 0.5 ms 时,随着时间的增加,射弹受到的阻力都急剧下降,与此同时尾翼数越多,射弹在水下所受的阻力也会越大,前者是由于在弹体周围空泡在逐渐生成和发展,局部弹体处于空泡中使摩擦阻力大大降低,后者是因为此时超空泡还未完全包裹弹体,尾翼刺破空泡,尾翼数越多,与

水沾湿面积也会越大故阻力也随之增加。当 t 大于 0.5 ms 时,超空泡已经完全包被整个射弹,因此对不同尾翼数射弹而言,它们受到的阻力基本保持不变。

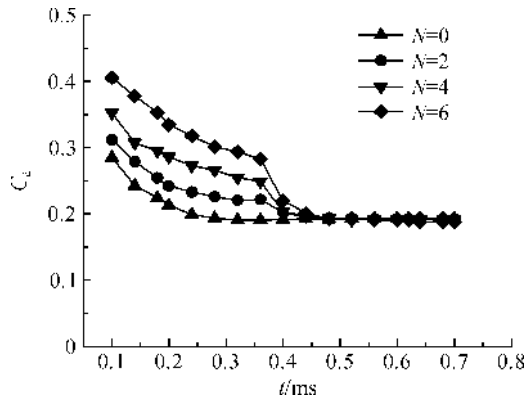


图 15 带不同尾翼数射弹阻力系数随时间变化的曲线

3 结论

本文通过数值模拟对三维的带不同尾翼数的射弹的超空泡流特性进行了研究,得出了尾翼数对超空泡几何形态和射弹阻力特性的影响规律,主要的结论如下:

a) 无尾翼与带不同尾翼数射弹超空泡的发展过程没有明显的区别,但由于尾翼的存在会对超空泡形状造成扰动,且尾翼数越多,扰动也会越明显;另外,在射弹尾翼后的超空泡表面开始变得粗糙。

b) 在同一高速状态下,随着尾翼数的增加,超空泡的轮廓和无量纲长度会呈现增大的趋势。

c) 尾翼数的增加使得射弹与水沾湿面积增大,在超空泡未完全形成前其阻力与尾翼数成正比关系,当形成完整的超空泡后其阻力将基本保持不变。

参考文献:

[1] 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.
 [2] Erfanian M R, Anbarsooz M, Rahimi N, et al. Numerical and experimental investigation of a three dimensional spherical-nose projectile water entry problem[J]. Ocean Engineering, 2015, 104: 397-404.
 [3] Kadivar E, Kadivar E, Javadi K, et al. The investigation of natural super-cavitation flow behind three-dimensional

cavitators: Full Cavitation Model [J]. Applied Mathematical Modelling, 2016, 45: 165-178.

- [4] Kinzel M P, Krane M H, Kirschner I N, et al. A numerical assessment of the interaction of a supercavitating flow with a gas jet[J]. Ocean Engineering, 2017, 136: 304-313.
 [5] 贾会霞,施红辉,胡俊辉,等. 潜射超空泡射弹出水的流体力学现象的实验研究[J]. 船舶力学, 2017, 21(7): 814-820.
 [6] 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.
 [7] 施红辉,胡青青,陈波,等. 钝体倾斜和垂直冲击入水时引起的超空泡流动特性实验研究[J]. 爆炸与冲击, 2015, 35(5): 617-624.
 [8] 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.
 [9] Yuan X L, Xing T. Hydrodynamic characteristics of a supercavitating vehicle's aft body[J]. Ocean Engineering, 2016, 114: 37-46.
 [10] 裴鬃,张宇文,袁绪龙,等. 尾翼对超空泡航行器形态及力学特性影响实验研究[J]. 实验流体力学, 2011, 25(1): 23-28.
 [11] Huang C, Dang J, Luo K, et al. Influence of Ramjets' water inflow on supercavity shape and cavitator drag characteristics [J]. Journal of Marine Science and Application, 2017, 16(2): 166-172.
 [12] 熊天红,张木,易文俊,等. 带尾翼水下航行体超空泡流数值模拟研究[J]. 弹道学报, 2013, 25(4): 43-47.
 [13] 张木,易文俊,谭俊杰,等. 带尾翼水下自然超空泡射弹数值模拟研究[J]. 计算力学学报, 2013, 30(1): 161-165.
 [14] 赵成功,王聪,魏英杰,等. 尾翼对高速射弹的空化与阻力特性影响分析[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2017, 49(10): 126-131.
 [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] 易文俊,熊天红,王中原. 带尾翼高速航行体的水动力布局结构设计[C]//朱德祥. 全国水动力学学术会议暨两岸船舶与海洋工程水动力学研讨会论文集. 济南:海洋出版社,2008:651-656.
 [18] 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,2014:160.

Influence of number of projectile empennages on the characteristics of supercavitation flow

LU Linwang, SHI Honghui

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

Abstract: In order to study the influence of the number of empennages on the supercavitation, the three-dimensional numerical simulation research of the characteristics of underwater high-speed projectiles supercavitation flow with different number of empennages was carried on with the Schnerr-Sauer model and the ANSYS CFD software. The effect of the number of empennages on the formation and development of the supercavity as well as the drag coefficient of the projectile under different number of empennages was analyzed. The results showed that the supercavity development process of the tailless and tailed projectiles is basically the same. But due to the presence of the empennage, the surface of the supercavity behind the empennage is rough. At the same time, this will disturb the shape of the supercavity, thus causing concave-convex changes of the shape. The more number of empennages, the disturbance will be more obvious. With the increase in the number of empennages, the non-dimensional diameter and length of supercavitation will present the trend of gradual increase. Before the complete supercavitation forms, the drag coefficient of the projectile is in direct proportion to the number of empennages. Through comparing the results of the independent expansion principle of the Logvinovich supercavitation section with the numerical simulation results, it was found that the calculation results of the semi-empirical formula were in agreement with the numerical simulation results.

Key words: non-dimensional diameter; number of projectile empennages; supercavitation flow characteristics; drag coefficient; three-dimensional

(责任编辑: 康 锋)

基于门控循环单元神经网络的广告点击率预估

陈巧红,董雯,孙麒,贾宇波

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

摘要:为提高在线广告的投放效果,改善用户广告体验度,增加广告收益,提出了一种基于门控循环单元神经网络模型的广告点击率预估方法。该方法结合了门控循环单元网络特有的门控单元结构和广告数据时序性特点,利用按时间反向传播算法训练网络模型;提出一种门控循环单元神经网络训练步长改进算法,使得训练时间更少,模型更加精确。实验表明,与逻辑斯特回归、随机森林、朴素贝叶斯和循环神经网络模型相比,提出的方法在广告点击率预估的概率上更准确,有助于广告主、媒体和目标受众用户三方博弈,实现共赢。

关键词: 在线广告;门控循环单元;点击率;按时间反向传播;三方博弈

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0587-06

0 引言

计算广告学是一门新兴的综合性学科,涉及统计学、信息科学、计算机科学和微观经济等相关领域。点击率(Click through rate, CTR)预估是计算广告技术的核心之一^[1]。广告点击率预估通常根据历史广告点击数据,通过机器学习模型,预测特定用户在特定广告位对特定广告的点击概率。常见的互联网广告商业计费模式^[2]有四种:按展现付费(Cost per mille, CPM)、按点击付费(Cost per click, CPC)、按转化付费(Cost per action, CPA)和按投资收益率付费(Return on investment, ROI)。市场上的付费模式大多采用CPC,即广告被用户每点击一次,广告主应给媒体付的价格,媒体网站的收入是点击价格和点击总数的乘积。在点击价格不变的情况下,提高点击次数,即提高点击广告的概率是提高广告收益的关键因素。

广告点击率预估主要分为四个步骤:数据清洗、特征工程、模型选择和训练、模型评估。Dave等^[3]提出了基于梯度提升决策树(Gradient boosting decision tree, GBDT)的预估方法,主要思想是通过弱决策器迭代生成强决策器,并自动选择和生成特

征。但是该方法在大规模稀疏的数据集情况下,准确率难以得到保证且训练时间成本过高。Oentaryo等^[4]提出了利用因式分解机(Factorization machine, FM)模型挖掘非线性特征的方法。该方法通过对二项式矩阵做矩阵分解,将高维稀疏的特征向量映射到低维连续向量空间,能够有效地解决大规模数据稀疏型的问题,然而该方法由于需要特征矩阵作分解和特征高低维映射的原因,导致处理特征的工作量巨大。Zhu等^[5]提出了一种基于模型融合最大化的方法,该方法只考虑对点击率有关键作用的特征进行哈希变换,一定程度上忽视了特征的整体性和多样性。Chapelle等^[6]提出一种基于贝叶斯网络(Naive bayes networks, NB)模型的方法,通过模拟登陆页面的相关性以及搜索结果页面可感知的相关性进行广告点击率预估,但是贝叶斯网络模型必须先验概率且属性之间必须是相互独立的。Zhang等^[7]提出了利用循环神经网络(Recurrent neural networks, RNN)模型进行点击率预估的方法,利用按时间反向传播(Back propagation through time, BPTT)算法来训练RNN,其实验结果表明,相比于GBDT、FM以及传统的神经网络模型,RNN在准确率上有一定的提升。然而RNN在使用梯度下降优化

算法时,造成梯度爆炸问题^[8],影响模型的准确度。

为了解决循环神经网络梯度爆炸的问题,本文采用基于门控单元(Gated recurrent unit, GRU)改进的循环神经网络,即门控循环单元神经网络(Gated recurrent unit neural networks, GRUs)。该方法利用 GRUs 特殊的门控单元结构,通过对当前隐藏层状态的影响因子不同作加权处理,同时对模型训练产生的误差进行更新,避免在学习轮数增加的情况下发生梯度爆炸的问题,进而提高模型的准确性。本文进一步对该模型的训练算法进行改进,提出一种步长改进算法,通过步长改进算法可使得训练迭代次数更少,预估结果更加精确,以提高广告点击率的预估能力。

1 门控循环单元神经网络模型和算法改进

1.1 门控循环单元神经网络模型

GRUs 是对 RNN 的改进,使用不同的函数去计算隐藏层状态(hidden state),主要体现在两个方面^[9]: a)序列中不同的位置信息对当前的隐藏层状态的影响不同,越靠前的权重影响越小,具体表现为历史状态对当前的状态进行加权,距离越远,权值越小。b)误差的产生是由一个或多个信息造成,隐藏层状态只针对相应的序列信息权重进行更新。相对于 RNN,GRUs 结构增加了更新门(update gate)和重置门(reset gate)^[10-11]。更新门产生新的状态值,重置门控制之前状态的输入值,根据当前输入以及前一个隐藏层状态输出的更新门和重置门值,结合重置门、当前输入和前一个隐藏层状态输出,计算得出新记忆单元(new memory)值,新记忆单元忽略之前的所有状态,最终的记忆状态(final memory)是之前的隐藏层状态与新记忆单元值的结合。GRUs 原理如图 1 所示。其中: input 表示特征输入, z_t 表示更新门结构, h_t 表示隐藏层结构, r_t 表示重置门结构, \tilde{h}_t 表示记忆单元结构。

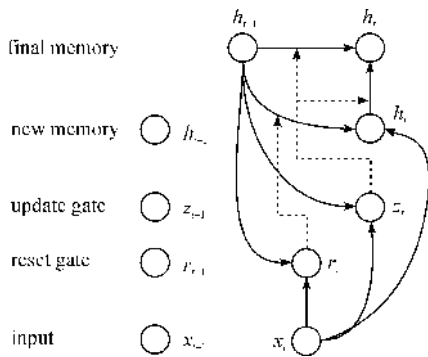


图1 GRUs 原理

1.2 模型训练和算法改进

基于 GRUs 模型预估广告点击率,目的是准确

地对广告特征输入序列进行分类,依靠误差反向传播和梯度下降来实现^[12]。GRUs 训练比较困难,主要是因为隐藏层参数 W ,无论在前向传播过程还是在反向传播过程中都会乘上多次,这样就会导致前向传播某个小于 1 的值乘上多次,对输出影响变小,使得反向传播时出现梯度爆炸的问题。在传统的神经网络中,大都采用反向传播(Back propagation, BP)算法来训练,RNN 以及改进网络中使用按时间反向传播 BPTT 算法^[13]。按时间传播表示一系列完全定义的有序计算,根据时间依次连接,其参数在所有的层之间共享,因此当前层的梯度值除了要基于当前的这一步计算,还有依赖于之前的时间步。BPTT 采用链式法则求解参数梯度。

图 2 描述了 BPTT 算法在一个 t 时间的存储和处理操作。历史缓存每经过一个 t 时间,就会增加一层的数据(包括该 t 时间所有的输入和输出值)。

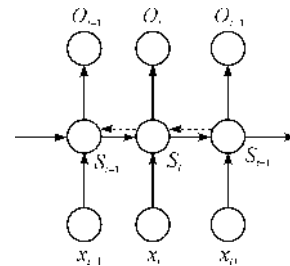


图2 按时间反向传播操作

图 2 中 x 表示当前时间的特征输入, O 表示当前时间的特征输出, S 表示激活函数。图 2 中的实线箭头表示当前隐藏层节点的输出值是由上一刻的输入输出值确定,虚线表示反向传播,计算 $t+1$ 到 $t-1$ 时间的误差。每一个时间都产生一个输出,节点输出每经过一个时间 t ,就会增加之前所有时间的信息状态值。GRUs 的结构在时间 t 的隐藏层输入可以用公式表示为:

$$a_h^t = \sum_{i=1}^I \omega_{ih} x_i^t + \sum_{h'=1}^H \omega_{h'h} b_{h'}^{t-1}.$$

在 t 时间的广告特征输出 b_h^t 用公式表示为:

$$b_h^t = g_h(a_h^t),$$

其中: x_i^t 为 t 时间的特征值输入, $b_{h'}^{t-1}$ 为 $t-1$ 时间的输出, i 和 I 表示节点, h' 和 H 表示隐藏层, ω_{ih} 为输入层与隐藏层之间的权重, $\omega_{h'h}$ 为广告特征在上一时间隐藏层与当前隐藏层之间的权重, g_h 为隐藏层的激励函数。

GRUs 在输出层 t 时间的输入 a_k^t 用公式表示为:

$$a_k^t = \sum_{h=1}^H \omega_{hk} b_h^t.$$

t 时间的输出 y_k^t 用公式表示为:

$$y_k^i = g_k(a_k^i),$$

其中: w_{hk} 为隐藏层与输出层之间的权重, g_k 为输出层的激励函数。

在训练神经网络反向传播时, t 时间输出层的误差 δ_k^t 公式表示为:

$$\delta_k^t = y_k^i - z_k^t.$$

隐藏层误差 δ_h^t 用公式表示为:

$$\delta_h^t = g_h'(a_h^t) \left(\sum_{k=1}^K \delta_k^t w_{hk} + \sum_{h'=1}^H \delta_{h'}^{t+1} w_{hh'} \right).$$

t 时间的隐藏状态的梯度函数用公式表示为:

$$\delta_j^t = \frac{\partial E}{\partial a_j^t},$$

其中: z_k^t 为 x_k^t 的标签, E 为误差函数, ∂E 表示 E 的偏导函数, a_j^t 表示隐藏层在 t 时间 j 节点的输入, ∂a_j^t 表示 a_j^t 的偏导函数。对各个梯度权重求偏导函数计算公式可以表示为:

$$\nabla E(w_{ij}) = \frac{\partial E}{\partial w_{ij}} = \sum_{t=1}^T \frac{\partial E}{\partial a_j^t} \frac{\partial a_j^t}{\partial w_{ij}} = \sum_{t=1}^T \delta_j^t b_i^t.$$

至此, 由梯度下降法求出权重的更新函数用公式表示为:

$$w_{ij} = w_{ij} - \alpha \nabla E(w_{ij}).$$

对 GRUs 采用梯度下降法来训练时, 需要提前设置步长和迭代轮次。本文提出一种改进步长的梯度下降方法来训练 GRUs, 改进步长算法的流程为: 先设置一个大的步长快速寻找全局近似最优点, 再利用较小的步长通过指数迭代衰减, 进而找到局部最优。

本文模型算法改进具体计算用公式表示为:

$$l = m + (n - m) \times e^{-\frac{p}{q}},$$

其中: l 表示每一轮优化时使用的步长, m 表示最小步长, n 表示最大步长, p 表示迭代轮次, q 表示在给定的步数下达到 n 。步长参数设置过大, 会导致参数在极优值点的两侧来回移动, 很难收敛到一个极值点; 相反, 如果步长参数过小, 虽然可以保证收敛到一个近似极值点, 但会大大降低优化速度, 需要更多的迭代次数才能达到一个理想的优化效果。具体参数设置见表 1。

表 1 模型算法改进前后参数

模型	l	m	n	p	q
RNN	0.0010	—	—	200	—
GRUs	0.0010	—	—	200	—
本文模型	0.0010	0.0001	0.0030	200	10000

1.3 评价函数

由于本文的广告点击率预估问题是一个典型的二分类问题, 所以采用 ROC (Receiver operating characteristic) 曲线和 AUC 值来评价模型的标准以

及预测的准确率^[14]。ROC 和 AUC 常被用来评价一个二值分类器 (binary classifier) 的优劣, 在广告投放中, 被点击的候选广告根据广告点击率值的大小, 按概率由高到低排序, 生成 ROC 曲线, AUC 代表 ROC 曲线下的面积, 值越大, 表示被点击的广告排序越靠前, 即广告投放的效果越好, 也就是广告点击率预测越准确。ROC 曲线横轴为假正率 (False positive rate, FPR), 表示划分实例中所有负例占有所有负例的比例; 纵轴为真正率 (True positive rate, TPR), 表示正类覆盖率。AUC 的值 v_{AUC} 用公式表

$$v_{AUC} = \frac{\sum_{positive} Rank_i - \frac{M(1+M)}{2}}{M \times N},$$

其中: M 表示正类样本的数目, 即点击广告数据的数目; N 表示负类样本的数目, 即广告数据未点击的数目。AUC 计算思想是统计总的正负样本对中, 正样本的 score 大于负样本的 score。在广告点击率预估场景下, 通常属于不平衡问题, AUC 对样本的数据比例有着良好的容忍性, 在测试集的正负样本分布变化时, ROC 曲线能够保持不变, 所以实验采用 AUC 值评价模型指标。

2 实验过程和结果分析

2.1 数据准备

本文实验中使用的数据集是 Kaggle 平台上的 10 天日志, 该日志由移动广告 dsp 公司 Avazu 提供。由于涉及到用户隐私等问题, 数据字段全部采用加密的形式给出。训练数据共四千多万条, 24 个字段特征, 其中 14 个为分类特征, 10 个为数量特征。实验数据字段见表 2。

表 2 实验数据字段介绍

特征名	特征描述	特征类别	特征数目
id	广告 id	数量特征	8552
click	点击情况	分类特征	2
hour	时间	分类特征	240
banner_position	广告位	分类特征	7
site_id	站点 id	数量特征	4347
site_domain	站点域	数量特征	7745
site_category	站点分类	数量特征	26
app_id	Appid	数量特征	8552
app_domain	app 域	数量特征	559
app_category	app 分类	数量特征	36
device_id	设备 id	数量特征	2686408
device_ip	设备 ip	数量特征	6719482
device_model	设备型号	数量特征	8251
device_conn_type	联网方式	分类特征	4
device_type	设备类型	分类特征	5
c1, c14-c21	匿名信息	分类特征	3067

2.2 特征工程

首先划分训练集和测试集。由于作为原始数据中测试集的后两天数据没有类别标签,所以本实验只采用8天的训练集作为实验数据。把前7天的数据作为训练集,第8天的数据作为测试集。数据的日点击率情况见表3。

表3 数据的日点击率情况

天数	点击率	天数	点击率
21	0.174198	25	0.182402
22	0.157167	26	0.183049
23	0.182190	27	0.181594
24	0.174716	28	0.153325

从表3可以看出,各天的点击率基本维持在0.17上下,正负样本均衡,不需要进行采样处理。

针对时间“hour”特征,抽取增加出“day”和“hour”两个新特征。对特征缺失值进行处理。对不同类别特征的缺失值进行补全处理,其中缺失值为连续型的特征用该类别特征的均值代替,缺失值为离散型的特征用该类别特征的众数代替。进行频次转化,去除“id”、“day”和“hour”,其余特征强制转成“int”型整数格式作频次转化。进行频次转化的原因在一条广告展示的次数过多会降低相同广告出现的概率,其次则为了数据类型的统一性。几个重要特征的转化情况见表4。

表4 几个重要特征的转化情况

特征名	原始形式	频次转化后形式
device_ip	f2ab42af	528412
site_domain	f3845767	4066
app_id	ecad2386	4539
device_id	a99f214a	334587

分类处理某一个或某几个特征如“banner_position”特征,此特征共有7个特征类别值,分别为0、1、2、3、4、5、7,在广告点击率预估中代表一条广告所处不同广告 banner 位置。此特征单个类别值的广告点击率大小如图3所示。

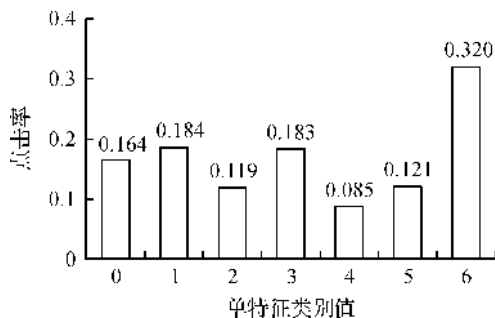


图3 单特征类别点击率

对特征进行 One-Hot Encoding 编码。虽然基于决策树的随机森林不需要进行 One-Hot Encoding,但是本文实验中采用相同的特征,以此保证对比实验的客观性。One-Hot Encoding 编码方式调用 sklearn 里面的接口 One-Hot Encoder。对于取值数目较多的分类特征如“device_ip”和“device_id”等进行特征降维,之后作 One-Hot Encoding 编码。对出现频率很少的特征值都归为同一类特征,避免产生巨大的矩阵向量维度,降低计算复杂度,提高资源利用率。

特征工程的工作均是通过以上步骤完成。本文对比实验中所用到的数据完全一致,只有特征工程相同,才能更好地比较模型自身的优势。

2.3 实验结果及分析

本文实验中分别使用逻辑回归(Logistic regression, LR)模型、NB模型、随机森林(Random forest, RF)模型等浅层模型以及 RNN 作为 GRUs 及其本文算法改进模型对比实验。以上所有模型均采用相同输入特征,其中3种神经网络模型在层数以及每层的节点数保持一致,优化算法全都采用梯度下降算法,激励函数为 tanh。

在广告点击率预估实验中,不同模型有着不同的预估效果,取所有模型各自最好的 AUC 值作为实验对比,AUC 值大小如图4所示。

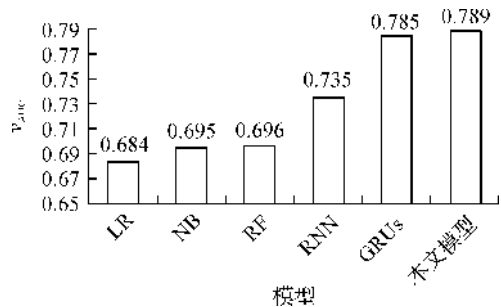


图4 不同模型下的最高 AUC 值

从图4可以看出,在3种使用浅层模型预估广告点击率实验中,基于 RF 的广告点击率预估效果最好,AUC 值为 0.696,主要在于 RF 采用 bootstrap 方法有放回地随机抽取新的广告样本集作为训练样本,通过构建多棵分类回归树,达到较好的预估效果。同时,基于 RF 模型的 AUC 值明显要低于基于 RNN 模型的实验结果。这是因为浅层模型中没有充分挖掘广告特征间的非线性关系,随着样本量的增加,模型的泛化能力也相对减弱。而在基于循环神经模型的点击率预估实验中,基于门控循环单元的神经网络模型以及步长改进的模型效果最好,

AUC 值分别为 0.785 和 0.789。

3 种基于循环神经网络模型在不同迭代次数下的 AUC 变化如图 5 所示。

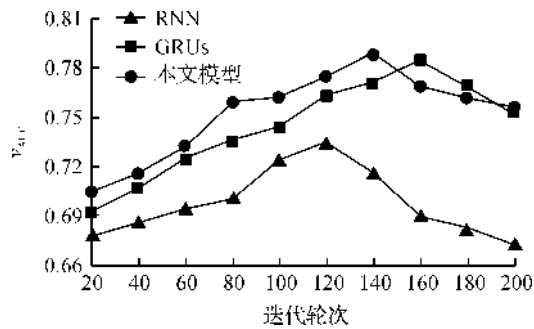


图5 不同神经网络模型在迭代次数下的 AUC 变化

RNN 和 GRUs 用相同固定的步长 0.001, 隐藏层为 3 层, 节点个数为 256。从图 5 中可以看出, 在相同的激励函数 tanh 下, 随着迭代轮次的增加, RNN 的 AUC 值提升相比 GRUs 和本文模型都更加缓慢, 而且最佳的 AUC 值比本文模型降低了将近 0.05。这是因为 RNN 在随着样本量和迭代轮次增加, 使得当前的模型输出与前面很长的一段广告序列信息产生遗漏, 造成梯度消失或爆炸的原因。而 GRUs 和本文模型在迭代轮次的增加下, AUC 值上升趋势快, 这是因为相对于 RNN, GRUs 在隐藏层的计算方法上引入了门单元结构, 利用门单元特殊的门控机制来控制梯度传播, 在广告特征计算的历史信息中将重要特征保留, 从而避免了梯度消失或爆炸, 提高了模型预估效果。但是本文模型在迭代 140 次左右的时候达到了最大 AUC 值, 而 GRUs 要在 160 次左右到达最大的 AUC 值。本文模型要比 GRUs 在更少的迭代次数下达到最优点, 最佳 AUC 值比 GRUs 下大 0.005 左右。这是因为本文模型在 GRUs 的基础之上改变了步长优化算法, 使得步长在每次迭代都更新幅度大小, 使得训练时间更少, 模型更加精确。本实验说明, 基于步长改进算法的本文模型在广告点击率预估中效果要更好, 证明了步长改进算法的可行性和有效性。

3 结论

本文采用基于 GRUs 模型的方法预估广告点击率问题, 利用 GRUs 中特有的门控机制来加强广告特征在时间上的联系, 进而增强广告特征之间的非线性关系。基于 GRUs 模型, 在优化方法上提出一种步长改进算法, 使得梯度下降在训练优化模型时, 每轮迭代的步长发生更新。实验结果表明, 利用步长改进算法后的梯度下降法优化的模型对比其他

模型, 在广告点击率预估上使用的训练时间更短, 预估效果更好, 为媒体网站和广告主在投放广告的分类筛选、位置排版等提供参考价值, 提高广告收益。

本文实验只选取了梯度下降这一种优化算法, 在后续工作中, 可以在步长控制算法的基础之上寻找更有效的优化算法, 尝试对 GRUs 的隐藏层节点进行改变。

参考文献:

- [1] 刘鹏, 王超. 计算广告[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2015:24-24.
- [2] 刘庆振. 计算广告学: 大数据时代的广告传播变革: 以“互联网+”技术经济范式的视角[J]. 现代经济探讨, 2016(2):87-91.
- [3] Dave K S, Varma V. Learning the click-through rate for rare/new ads from similar ads[C]// International ACM SIGIR Conference on Research and Development in Information Retrieval. ACM, 2010:897-898.
- [4] Oentaryo R J, Lim E P, Low J W, et al. Predicting response in mobile advertising with hierarchical importance-aware factorization machine [C]// ACM International Conference on Web Search and Data Mining. ACM, 2014:123-132.
- [5] Zhu W Y, Wang C H, Shih W Y, et al. SEM: A softmax-based ensemble model for CTR estimation in real-time bidding advertising[C]// IEEE International Conference on Big Data and Smart Computing. IEEE, 2017:5-12.
- [6] Chapelle O, Zhang Y. A dynamic bayesian network click model for web search ranking [C]// International Conference on World Wide Web. ACM, 2009:1-10.
- [7] Zhang Y, Dai H, Xu C, et al. Sequential click prediction for sponsored search with recurrent neural networks[C]// Twenty-Eighth AAAI Conference on Artificial Intelligence. AAAI Press, 2014:1369-1375.
- [8] Jozefowicz R, Zaremba W, Sutskever I. An empirical exploration of recurrent network architectures [C]// International Conference on International Conference on Machine Learning. JMLR.org, 2015:2342-2350.
- [9] Tjandra A, Sakti S, Manurung R, et al. Gated recurrent neural tensor network [C]// International Joint Conference on Neural Networks. IEEE, 2016:448-455.
- [10] Zhou G B, Wu J, Zhang C L, et al. Minimal gated unit for recurrent neural networks[J]. International Journal of Automation and Computing, 2016, 13(3):226-234.
- [11] Wu C, Wang J, Liu J, et al. Recurrent neural network based recommendation for time heterogeneous feedback

- [J]. Knowledge-Based Systems, 2016, 109(C): 90-103.
- [12] Huiwen Guo, Xinyu Wu, Wei Feng. Multi-stream deep networks for human action classification with sequential tensor decomposition[J]. Signal Processing, 2017, 140: 198-206.
- [13] Kusumoputro B, Sutarya D, Na L. Nuclear power plant fuel's quality classification using ensemble back propagation neural networks[J]. Advanced Materials Research, 2013, 685: 367-371.
- [14] Bowyer K, Kranenburg C, Dougherty S. Edge detector evaluation using empirical ROC curves[J]. Comput Vision & Image Understand, 2001, 84(1): 77-103.

Advertisement click-through rate predicting based on gated recurrent unit neural networks

CHEN Qiaohong, DONG Wen, SUN Qi, JIA Yubo

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

Abstract: In order to improve the putting effect of online advertising, to improve the user experience of advertising, and to increase the revenue of advertising, an advertisement click-through rate predicting method based on the gated recurrent unit neural networks is proposed in this paper. This method combines proper gate unit structure of gated recurrent unit network and time sequence characteristics of advertising data, and utilizes time-based back propagation algorithm to train the network model. This paper proposes step size improvement algorithm of gated recurrent unit neural networks so that the training time is less and the model is more accurate. The experiment shows that compared with logistic regression, random forest, naive bayes and recurrent neural network models, the method proposed in this paper has more accurate advertisement click-through rate prediction and contributes to three-side game of advertisers, media and target audience so as to achieve win-win.

Key words: online advertising; gated recurrent unit; click-through rate; time-based back propagation; three-side game

(责任编辑: 康 锋)

基于边缘检测和 Hough 变换的圆定位算法

安培源¹,张 华^{1,2}

(1. 浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018;2. 浙江大学能源工程学院,杭州 310007)

摘 要:为了解决机器视觉系统对具有小直径特征的多圆进行定位时计算量过大、效率低下和检测精度过低的问题,提出一种基于边缘检测和 Hough 变换的圆定位改进方法。首先,针对 Canny 算法进行边缘检测时对图像平滑处理过度,且对无关瑕疵点削弱能力差的缺点,采用改进的中值滤波代替高斯滤波,增加 45°和 135°方向来计算梯度幅值,通过最大类间方差法自动选取阈值。改进的 Canny 算法能有效去除细小瑕疵并完整保存孔位边缘。其次,在边缘检测的基础上用 Hough 变换对圆进行定位,对像素点采取 75% 的抽样,同时限定检测圆的直径范围,减少累积次数。实验结果表明,检测精度可达 0.06 mm,能够满足工业现场检测要求。

关键词:机器视觉;中值滤波;改进 Canny 算法;Hough 变换

中图分类号:TP391

文献标志码:A

文章编号:1673-3851(2018)09-0593-06

0 引 言

图形识别是图像处理和模式识别领域的一个重要问题,圆形的识别和位置检测是机器视觉常见的问题之一,广泛应用于工业测量。目前机器视觉中检测圆形算法主要有标准 Hough 变换算法及其优化算法。但是由于标准 Hough 算法使用三维空间参数累积的方法,数据量大,大量占用计算内存,运算速度较慢。针对这一缺陷 Xu 等^[1]提出了随机 Hough 变换算法,通过随机采样三个非共线的边缘点进行累积得出圆的位置参数,对复杂图像进行处理时,由于该方法大量引入无关样本点,造成计算量过大。目前一些改进算法^[2-7]主要对 Hough 变换进行降维处理,以减少计算量。陈珂等^[6]提出了以线段为投票主体的一维概率 Hough 变换,对标准 Hough 变换进行了降维处理,但是其对于半径小于 8 像素的圆较难捕获。Manznaera 等^[7]通过估计灰度图像中的曲率导数,对所有像素进行投票,通过 Hough 变换直接计算相关参数,不需要计算轮廓即

可得出圆孔相关位置参数。但当圆孔有瑕疵时,该算法也会对瑕疵点进行投票,得到无关参数,影响检测结果的准确性。相关文献^[8-10]对预处理阶段的边缘检测算法进行了优化,减少干扰噪声提升检测精度。陈小艳等^[8]提出在 Canny 边缘检测后过滤图像边界的方法来提升 Hough 变换的检测效率,但并没考虑 Canny 算法自身的缺点。刘可平等^[9]针对传统 Canny 算法的缺点,提出了用双边滤波代替算法中的高斯滤波,该方法能够有效去除干扰并保留边缘信息,但当边缘有瑕疵时,该方法也会提取瑕疵边缘,对检测结果造成影响。以上文献多是对大直径少量圆进行研究,在对小直径多圆进行检测时,由于圆直径小数量多,这些基于提取圆特征的改进算法并不适合,且计算量大。

本文主要对机器视觉系统中圆检测算法进行研究和改进,提出了基于边缘检测和 Hough 变换的圆定位算法,该算法可运用于小直径多圆的检测场合。首先对传统 Canny 边缘检测算法相关步骤进行改进,削弱无关瑕疵点对检测结果的影响,并完整提取

收稿日期:2018-03-14 网络出版日期:2018-05-07

基金项目:国家自然科学基金项目(U1609205,51675488,51307151);浙江省自然科学基金项目(LY18E070006,LY18E050016);浙江省公益技术研究项目(2017C31036)

作者简介:安培源(1990-),男,河南许昌人,硕士研究生,主要从事机电控制及其自动化方面的研究。

通信作者:张 华,E-mail:zhanghua@zstu.edu.cn

出孔位边缘;在此基础上,对边缘像素点采取 75% 的抽样并限定检测圆直径,以提升 Hough 变换圆检测的效率。将算法应用在具有多圆小直径特征的牙刷头上,以验证其有效性。

1 Canny 算法的改进

传统 Canny 算法能较好地去除图像噪声并提取出图像边缘,但在相机采集图像的过程中,由于受到各方面的影响,传统 Canny 算法存在以下缺陷: a) 高斯滤波对图像平滑处理过度,丢失部分边缘信息。b) 采用 2×2 邻域求解梯度容易将噪声提取为边缘。c) 人为设定高、低阈值具有较大的随机性,自适应能力较差。这些缺陷影响了 Canny 算法边缘提取的效果,进而影响圆检测结果的准确性。本文从滤波方法、梯度计算和阈值选取三方面对传统 Canny 算法进行改进。

1.1 采用中值滤波替换高斯滤波

传统 Canny 算法采用高斯滤波对图像进行滤波处理,难以在去噪和保边取得好的平衡,这个缺点普遍存在于线性滤波器中。故本文采用非线性滤波器中的中值滤波^[11]对图像进行滤波处理。

中值滤波采用像素点领域灰度值中的中值替代该像素的灰度值,在去除噪声的同时又能保留图像边缘细节。但是传统中值滤波会对每个像素点进行滤波处理,造成边缘像素点在滤波后变得模糊。故本文引进边缘点判断机制解决该问题,以像素点 $A(x, y)$ 为中心选取十字领域的 4 个像素,设 T 为阈值, $f(x_i, y_i)$ ($i=1, 2, 3, 4$) 为邻近 4 像素灰度值, $f(x, y)$ 为中心像素灰度值, s 为中心像素与边缘像素灰度值相似个数。具体实现步骤如下:

- 计算 $d = |f(x_i, y_i) - f(x, y)|$, 若 $d < T$, 转 b);
- s 加 1, 若 $a < s < b$ ($a=1, b=4$), 转 c); 否则转 d);
- 判定该点为边缘像素点, 输出像素值 $f(x, y)$;
- 判定该点为噪声点或不是边缘像素点, 进行中值滤波, 输出滤波后的像素值 $f'(x, y)$ 。

1.2 改进的梯度计算方法

传统 Canny 算法采用 2×2 的邻域对含有较强噪声的图片进行梯度计算时,检测时会引入无关边缘并丢失边缘细节,所以本文采用 3×3 邻域求解梯度幅值。为了使边缘能够进行多方向的检测,在原算法的基础上增加了 45° 方向和 135° 方向进行梯度

幅值计算。首先计算图像 $G(x, y)$ 各个方向的一阶偏导数:

$$\begin{cases} M_x(x, y) = G(x+1, y) - G(x-1, y) \\ M_y(x, y) = G(x, y+1) - G(x, y-1) \\ M_i(x, y) = G(x-1, y+1) - G(x+1, y-1) \\ M_j(x, y) = G(x+1, y+1) - G(x-1, y-1) \end{cases} \quad (1)$$

其中: $M_x(x, y)$ 为 x 方向偏导数, $M_y(x, y)$ 为 y 方向偏导数, $M_i(x, y)$ 为 45° 方向偏导数, $M_j(x, y)$ 为 135° 方向偏导数。然后,分别求出水平方向和垂直方向的差分:

$$\begin{cases} M_H(x, y) = M_x + \frac{M_i + M_j}{2} \\ M_V(x, y) = M_y + \frac{M_i + M_j}{2} \end{cases} \quad (2)$$

其中: $M_H(x, y)$ 为水平方向差分, $M_V(x, y)$ 为垂直方向差分。最后分别求得梯度幅值 g 和梯度方向 θ :

$$g = \sqrt{M_H(x, y)^2 + M_V(x, y)^2}, \theta = \arctan \frac{M_H(x, y)}{M_V(x, y)}$$

对梯度幅值在梯度方向上进行非极大值抑制,将局部最大值之外的所有梯度值抑制为 0,保留所有可能是边缘的像素点。

1.3 阈值的改进算法

传统 Canny 算法阈值由人工设定,难以获得良好的边缘效果,采用最大类间方差法^[12]进行改进,使其能够自主选取最高阈值。设图像 $G(x, y)$ 总像素为 N , 灰度等级为 $[0, L-1]$, 灰度等级 i 对应的像素数为 N_i , t 为目标与背景的分割阈值,则背景类像素灰度值在 $[0, t]$ 内, 目标类像素灰度值在 $[t+1, L-1]$, 设 $u_0(t)$ 为背景灰度均值, $u_1(t)$ 为目标灰度均值, 则

$$\begin{cases} u_0(t) = \frac{\sum_{i=0}^t (i \cdot P_i)}{w_0(t)} \\ u_1(t) = \frac{\sum_{i=t+1}^{L-1} (i \cdot P_i)}{w_1(t)} \end{cases} \quad (3)$$

总的灰度均值定义为:

$$u(t) = w_0(t) \times u_0(t) + w_1(t) \times u_1(t) \quad (4)$$

其中: $P_i = \frac{N_i}{N}$; $w_0(t) = \sum_{i=0}^t \left(\frac{N_i}{N}\right)$ 和 $w_1(t) = \sum_{i=t+1}^{L-1} \left(\frac{N_i}{N}\right)$ 分别为背景像素点和目标像素点所占的比例,且 $w_0(t) + w_1(t) = 1$ 。

图像背景和背景两类像素的类间方差表示为:

$$\sigma^2(t) = \omega_0(t) \times [u_0(t) - u]^2 + \omega_1(t) \times [u_1(t) - u]^2 \quad (5)$$

t 在 $[0, L-1]$ 范围内依次取值,使 $\sigma^2(t)$ 取最大时的阈值,即为最优阈值,设为 T_h 。把 T_h 与一个比例因子 n 的积设为低阈值 T_l ,即 $T_l = nT_h (0 < n < 1)$,本文设 n 为 $\frac{1}{3}$ 。

2 改进的 Hough 变换圆检测算法

在 Canny 边缘检测的基础上,利用 Hough 变换进行圆孔的定位^[13]。Hough 变换圆检测基本原理^[14]为:把平面内以 (a, b) 为圆心, r 为半径的圆转化到以 a, b, r 为参数的三维空间中,得到如下方程: $(a - x_i)^2 + (b - y_i)^2 = r^2$,同一圆孔边缘上的每个像素点在参数空间中都对唯一圆锥面,这些圆锥面相交于一点,通过累积投票可以求得该点圆参数即为圆孔的位置参数。

传统 Hough 变换检测圆时会检测圆直径从 $0 \sim \infty$ 进行累积,计算量巨大检测效率较低,本文采取限定目标圆直径并对边缘像素点采取 75% 抽样的方法来减少无关累积。设边缘上随机采样点 (x_1, y_1) ,该点为圆直径的一个端点,限定直径的取值范围 $[d_{\min}, d_{\max}]$,则直径的另一端点 (x_2, y_2) 在以 (x_1, y_1) 为圆心,以 d_{\min} 为小径, d_{\max} 为大径的圆环内,如图 1 所示。

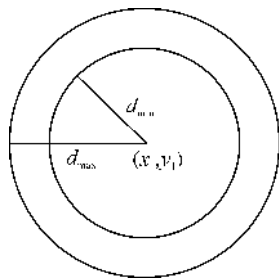


图 1 点 (x_2, y_2) 的范围

通过 Hough 变换进行累加,若 (x_2, y_2) 点在图 2 所在的圆环内,则可确定该点为圆直径的另一端点,可得到圆的参数为:

$$\begin{cases} a = \frac{|x_1 - x_2|}{2} \\ b = \frac{|y_1 - y_2|}{2} \\ r = \frac{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}{2} \end{cases} \quad (6)$$

计算所有抽样像素点可得到数组 $A(a, b, r)$,对数组进行累加,累加结果中的峰值 (a_0, b_0, r_0) 即为圆孔的圆心坐标和半径。

3 算法流程与实验分析

采用本文算法对植毛孔进行检测的算法流程如图 2 所示,主要步骤为:

- a) 原图灰度化后进行边缘点判断,对非边缘点进行均值滤波处理;
- b) 在 3×3 邻域求解滤波后图像的梯度幅值和方向;
- c) 对梯度幅值进行非极大值抑制,将局部极大值之外的所有梯度幅值抑制为 0,剔除非边缘像素点;
- d) 最大类间方差法求出的高低阈值对边缘像素点进行检测和连接,将阈值之外的像素点剔除;
- e) 对抽样像素点在限定检测圆直径范围内进行 Hough 变换圆检测并输出参数。

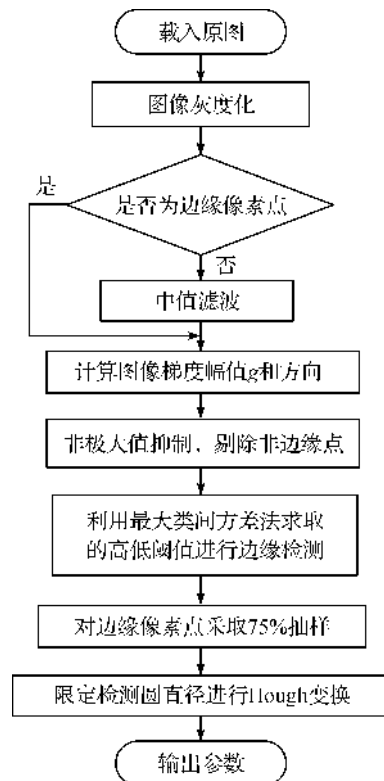


图 2 改进算法流程

为了验证本文改进边缘检测算法的效果,以 VS2010 为实验平台进行模拟仿真,实验用图为 200 万像素的 CMOS 相机在背光源的情况下拍摄的牙刷头图像,图 3(a)和(b)示出两种牙刷头图像,图 3(c)示出瑕疵圆孔。将本文算法与文献[9]的改进算法和传统 Canny 算法进行对比,对比结果如图 3 所示,为突出对圆孔瑕疵的处理,仅示出瑕疵圆的处理结果。可见,图 3(d)中传统 Canny 算法边缘检测引入较多伪边缘,并存在较多噪声;图 3(e)中文献[9]用

双边滤波替代高斯滤波,一定程度上减少了伪边缘,但削弱细小瑕疵的能力较差;图3(f)中本文算法通过对Canny算法进行改进,很好地消除了图像噪声

和圆孔内细小瑕疵,边缘检测清晰,保留了真实边缘。可见本文检测算法检测效果优于传统Canny算法和文献[9]的算法。

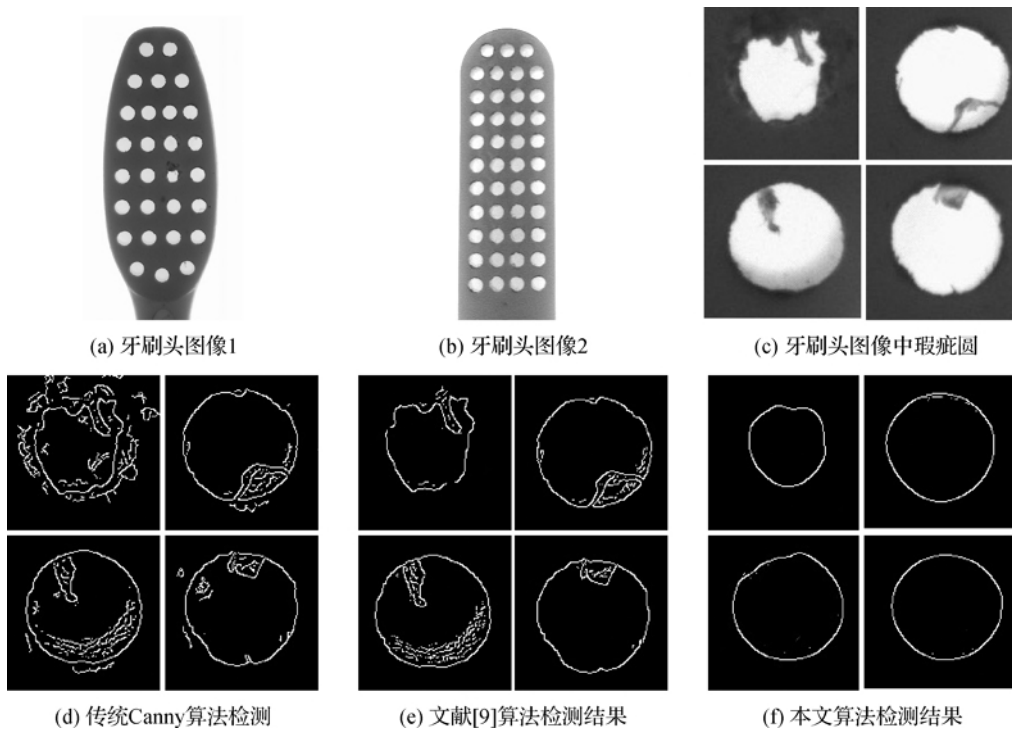
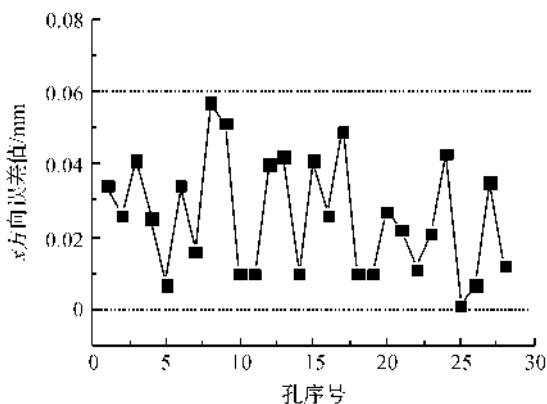


图3 瑕疵圆边缘检测效果图

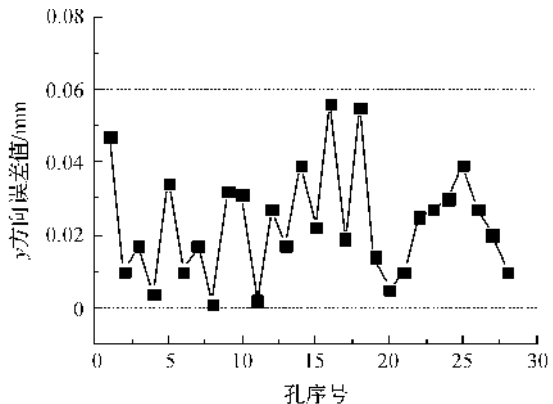
圆孔边缘的提取直接关系到 Hough 变换圆检测的准确性,为了验证本文改进的边缘检测算法和 Hough 变换圆检测算法的效果,将本文算法检测结果应用在数控牙刷植毛机系统中。对植毛孔进行识别和定位时,通过图像处理得到的结果是基于像素的,为了得到实际几何尺寸,需要找到两者的对应关系。在标准状态下,取 $d=10\text{ mm}$ 的卡尺作为系统的标定工件,经过图像采集,图像处理获取出标定工件的像素长度为 $d_{\text{pixel}}=160.1690$,即标定系数 $k=d/d_{\text{pixel}}=0.0624$ 。利用求出的标定系数 k 将像素尺寸转化为实际物理尺寸,同时利用人工测量的方式

用三坐标测量仪对图3(a)和图3(b)圆孔进行位置检测。

将 Hough 变换得到的检测误差与允许误差对比分析如图4所示。图4分别示出两种牙刷头在 Hough 变换圆检测后植毛孔圆心坐标在 x 方向和 y 方向的误差,图4(c)和(f)示出 Hough 变换测得圆心位置与真实圆心位置的偏移,从图中可以看出本文算法的检测误差在允许误差范围 $0\sim 0.06\text{ mm}$ 之间,检测精度为 0.06 mm ,可见算法检测结果是合理的,且所用相机的分辨率越高,圆心位置的检测结果越准确。



(a) 图3(a)圆心x方向检测误差



(b) 图3(a)圆心y方向检测误差

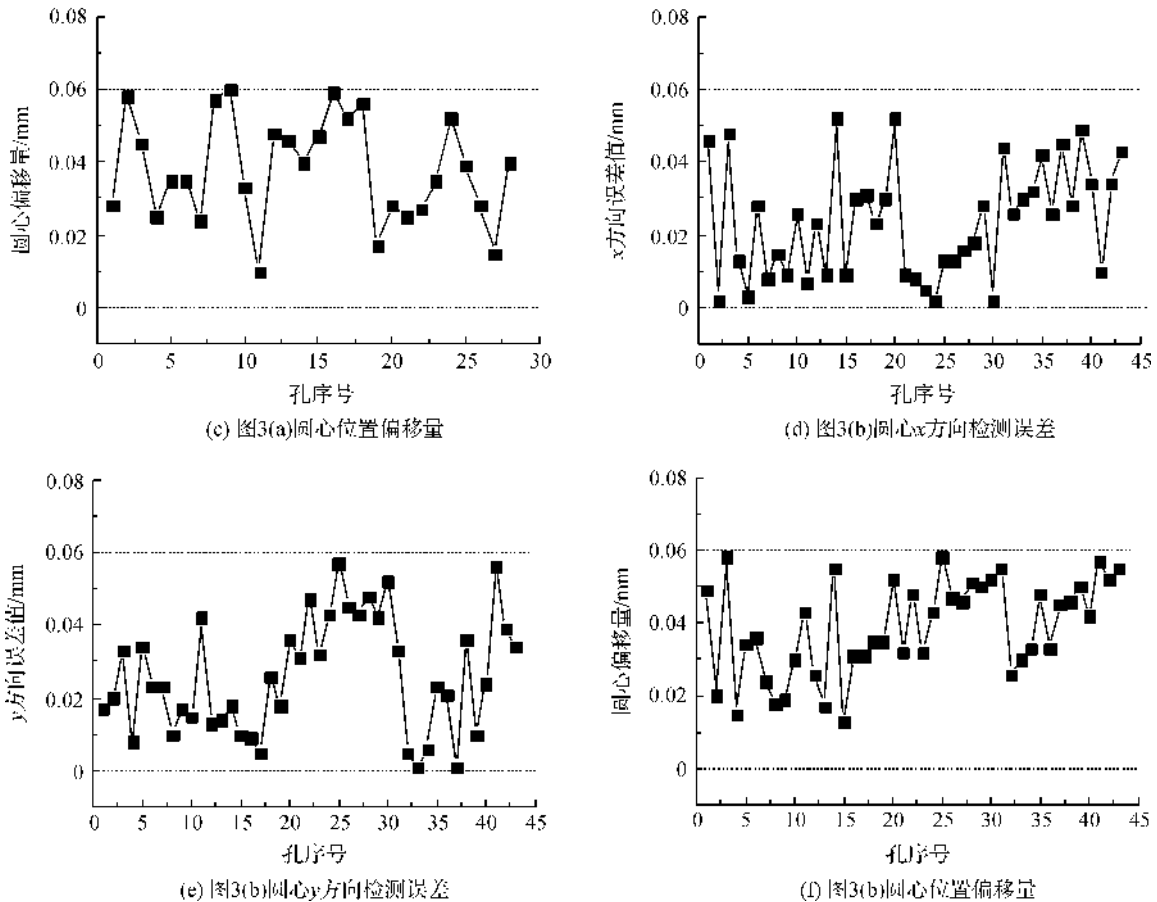


图 4 误差对比

4 结 论

本文提出了一种改进的小直径多圆检测算法。通过对传统 Canny 边缘检测算法进行改进提升边缘检测效果;在此基础上利用 Hough 变换寻找抽样像素点在限定直径范围内的最佳累积圆,实现圆孔定位。该方法具有如下特点:a) 适合小直径多圆的检测场合;b) 当圆孔中有细小瑕疵时也能进行圆检测。对两种具有多圆小直径特征的牙刷植毛孔进行检测,结果表明在圆孔内有瑕疵的情况下也能较精确得出圆位置参数,实验结果表明检测精度可达 0.06 mm。

参考文献:

- [1] Xu L, Oja E. Randomized Hough transform (RHT): basic mechanisms, algorithms and computational complexities[J]. Computer Vision Graphic Image Process: Image Understanding, 1993, 57(2): 131-154.
- [2] 叶峰,陈灿杰,赖乙宗,等. 基于有序 Hough 变换的快速圆检测算法[J]. 光学精密工程, 2014, 22(4): 1105-1111.
- [3] 王宪,赵前程,谭建平. 应用区域估计的复杂背景多圆快速定位方法[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(7): 2266-2272.
- [4] 周勇亮,金燕,何萍,等. 随机 Hough 变换圆检测累计加速算法[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2014, 26(4): 574-580.
- [5] 蔡佳,黄攀峰,张彬. 基于梯度的区域生长和距离直方图的快速圆检测方法[J]. 光学学报, 2015, 35(3): 193-202.
- [6] 陈珂,吴建平,李金祥,等. 一维概率 Hough 变换的实时鲁棒多圆检测方法[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2015, 27(10): 1832-1841.
- [7] Manznaera A, Nguyen T P, Xu X L. Line and circle detection using dense one-to-one Hough transforms on greyscale images[J/OL]. Eurasip Journal on Image and Video Processing, 2016, 46: 1-18[2016-12-12]. <https://doi.org/10.1186/s13640-016-0149-y>.
- [8] 陈小艳,王强,李柏林. 改进的 Hough 变换检测圆方法[J]. 计算机系统应用, 2015, 24(8): 197-201.
- [9] 刘克平,李西卫,隋吉雷,等. 基于改进 Canny 算法的工件边缘检测方法[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2017, 42(6): 2022-2029.
- [10] 郑子华,陈家祯,叶锋. 基于曲率估计的 Canny 边缘检测算法[J]. 计算机系统应用, 2017, 26(12): 148-154.
- [11] 宗永胜,胡晓辉,张荣光. 一种自适应双阈值中值滤波方法[J]. 小型微型计算机系统, 2017, 38(7): 1642-1647.

- [12] 李擎,唐欢,迟健男,等. 基于改进最大类间方差法的手势分割方法研究[J]. 自动化学报, 2017, 43(4): 528-537.
- [13] 王宪,赵前程,谭建平. 应用区域估计的复杂背景多圆快速定位方法[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(7): 2266-2272.
- [14] Mukhopadhyay P, Chaudhuri B B. A survey of Hough transform[J]. Pattern Recognition, 2015, 48(3): 993-1010.

Algorithm for circle location based on edge detection and Hough transform

AN Peiyuan¹, ZHANG Hua^{1,2}

(1. Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China)

Abstract: When machine vision system is used to locate the multiple circles with small diameter, there are some problems such as too large calculation amount, low efficiency and too low detection accuracy. To solve these problems, a circle location improvement method based on edge detection and Hough transform is proposed in this paper. Firstly, to solve the shortcomings such as excessive image smoothing and weak elimination of irrelevant defects by Canny algorithm during edge detection, the improved median filter is used to replace Gauss filter, and the directions of 45 degree and 135 degree are added to calculate the gradient amplitude. The threshold value is automatically selected through OTSU. The improved Canny algorithm can effectively remove small defects and preserve hole edge completely. Secondly, based on edge detection, the circle is located by Hough transform, and the edge pixels are sampled by 75%. At the same time, the diameter range of the circle to be tested is restricted to reduce accumulation times. The experimental results indicate that the detection accuracy could reach 0.06 mm, which can meet the requirements of industrial field detection.

Key words: machine vision; median filter; improved Canny algorithm; Hough transform

(责任编辑: 康 锋)

桦褐孔菌子实体多酚的抗氧化活性

燕兰亭,徐向群

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要:桦褐孔菌在生长过程中,子实体产生大量的生物活性多酚。为了对桦褐孔菌子实体多酚的抗氧化活性进行研究,采用有机溶剂甲醇提取桦褐孔菌子实体中的多酚,通过萃取将子实体多酚分为乙酸乙酯层和正丁醇层,并利用 Sephadex LH-20 柱色谱对乙酸乙酯层和正丁醇层多酚进行分离得到不同的分段组分,测定每一组分的多酚、黄酮含量及抗氧化活性。结果表明:在桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层分段组分中,SF3 有着最高的多酚与黄酮含量;在子实体多酚正丁醇层柱色谱分段组分中,SF2 有着最高的多酚含量,SF3 有着最高黄酮含量。桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分段组分都是 SF3 呈现最高的抗氧化活性,黄酮含量与抗氧化活性之间存在很强的正相关性。研究桦褐孔菌子实体多酚的抗氧化活性可为后续多酚组分的分离鉴定奠定基础。

关键词:桦褐孔菌;多酚;黄酮;抗氧化活性

中图分类号: Q936

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0599-06

0 引言

桦褐孔菌 [*Inonotus obliquus* (Fr.) Pilat] 是一种药用真菌,属于白腐真菌,广泛分布在北美、欧洲和亚洲的北纬 45°~50° 地区^[1]。在俄罗斯和西伯利亚西部,该真菌主要生长在桦树的树干上,能够引起木材的白化腐朽,被称作是白腐真菌^[1-3]。桦褐孔菌用于民间医学达四个多世纪,用来预防和治疗心、肝、胃的疾病以及各种疑难杂症^[4-5]。

桦褐孔菌子实体提取物具有很强的抗氧化性,能够清除 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼自由基(1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl radical 2,2-Diphenyl-1-(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazyl, DPPH[·])、2,2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐自由基(2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate, ABTS^{·+})、超氧阴离子自由基([·]O₂⁻)和羟自由基([·]OH)等自由基。对桦褐孔菌子实体提取物中的成分进行结构鉴定,发现活性物质属于多酚类化合物^[6-7]。多酚常有较强的抗氧化作用,能够清除各种

活性氧化自由基,有助于减少人体的氧化损伤^[8]。在人体营养中,多酚抗氧化剂已经被长期使用来预防和治疗不同的疾病^[9-11]。目前对于桦褐孔菌子实体多糖的生物活性研究较多^[12-13],而对子实体多酚的研究很少,特别是对子实体多酚分离纯化后抗氧化活性的研究更是鲜有报道。甲醇能够有效地从桦褐孔菌子实体中提取多酚,而超声破碎是一种较好的提取生物细胞内物质的方法^[14],本文采用甲醇作为提取溶剂和超声破碎相结合的方法来提取子实体多酚,并采用萃取的方法将子实体多酚粗分为乙酸乙酯层多酚和正丁醇层多酚;结合使用柱色谱分离方法对乙酸乙酯层多酚和正丁醇层多酚初步分离,分析柱色谱分段组分的多酚、黄酮含量以及各分段组分的 DPPH[·] 清除活性、ABTS^{·+} 清除活性(Trolox equivalent antioxidant capacity, TEAC)、铁离子还原能力(Ferric ion reducing antioxidant power, FRAP)。桦褐孔菌子实体多酚的分离纯化及其抗氧化活性的研究对于后续的多酚组分的分离鉴定奠定基础。

收稿日期:2018-04-07 网络出版日期:2018-05-30

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY16B020013)

作者简介:燕兰亭(1990-),男,山东潍坊人,硕士研究生,主要从事生物分析化学方面研究。

通信作者:徐向群,E-mail:xuxiangqun@zstu.edu.cn

1 材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验材料

用于实验研究的桦褐孔菌子实体购于杭州市胡庆余堂。

1.1.2 实验试剂

1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)、2,2-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二胺盐(ABTS)、水溶性维生素 E(Trolox)、三吡啶基三嗪(TPTZ)、没食子酸、芦丁和福林酚等实验试剂均购于杭州米克试剂公司。

1.2 实验方法

1.2.1 桦褐孔菌子实体多酚的提取

将桦褐孔菌子实体用烘箱烘干至恒重,用研钵将其颗粒充分研碎,取 1.0 g 将其盛入离心管中,加入 7.0 mL 体积的甲醇溶剂,并利用超声波细胞粉碎机来进行破壁提取,将破碎后的匀浆液在恒温水浴锅中 60 °C 下静置 6 h,萃取 3 次,通过高速离心机离心得到含有多酚的上清液;将所得的上清液旋干,加入去离子水得到水溶液,先采用有机溶剂氯仿来进行萃取,之后再依次用乙酸乙酯和正丁醇对水层进行萃取,最后将萃取得到的乙酸乙酯层和正丁醇层萃取液真空旋干,获得桦褐孔菌子实体的乙酸乙酯层多酚和正丁醇层多酚。

1.2.2 子实体多酚的柱色谱分离

称取 25.0 g 葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 干粉粉末,并溶解于蒸馏水中,间隔 30 min 就搅拌一次使其溶胀,充分过夜溶胀之后将其填充在柱色谱玻璃柱中,蒸馏水冲洗 2~3 个柱体积使柱子压实。湿法上样后,通过不同比例的甲醇水溶液按照极性由大到小的顺序以 1 滴/s 的速度洗脱,每个试管接 5.0 mL 洗脱液,并且按顺序将试管标号。在 280 nm 波长下,用紫外分光光度计测定每个试管中洗脱液的吸光度值,根据测得的每个小试管中洗脱液的吸光度值,绘制吸光度值与小试管编号的变化曲线。根据曲线,将同一个峰的小试管洗脱液合并成一个组分,将每一个组分旋干后定容到 10.0 mL,分析每一个组分的多酚、黄酮含量及抗氧化活性具体方法见文献[15]。

1.2.3 子实体多酚、黄酮含量的测定

a) 多酚含量的测定

采用福林-酚法来测定各个组分的多酚含量,具体方法见文献[16]。将经过提取纯化后的桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分段组分

定容到 10.0 mL,用福林-酚法测定波长为 765 nm 下的 OD 值,根据福林-酚法测得的多酚标准曲线计算出每个组分多酚的含量。

b) 黄酮含量的测定

黄酮含量的测定采用氯化铝显色法,具体方法见文献[17]。将经过提取纯化后的桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分段组分定容到 10.0 mL,吸取 1.0 mL,加入 2.0 mL 浓度为 0.1 mol/L 氯化铝试剂,加入 3.0 mL 浓度为 1.0 mol/L 的醋酸钠试剂,以溶剂($V_{\text{乙醇}}:V_{\text{水}}=3:2$)将体积补至 10.0 mL,摇匀。在 420 nm 处测 OD 值。根据黄酮标准曲线,计算出每个组分的黄酮含量。

1.2.4 子实体多酚 DPPH 的 IC_{50} 值的测定

首先配置(0.4 mmol/L)的 DPPH 甲醇溶液,然后在 10.0 mL 试管中加入 0.8 mL DPPH 甲醇溶液,在加入 2.4 mL 的多酚样品,将两者充分混合后放置在暗室中,在室温下保持 30 min。在波长为 517 nm 下,测得 A_1 值,具体方法见文献[18]。将多酚样品换成蒸馏水作为对照组,在相同的波长下测得 A_0 值。将 DPPH 甲醇溶液换成乙醇溶液,其它条件与前面相同,在同样的波长下测其 A_2 值。DPPH 自由基清除率 X 计算公式如下:

$$X/\% = \frac{A_0 - (A_1 - A_2)}{A_0} \times 100,$$

式中: A_0 为 0.8 mL DPPH 甲醇和 2.4 mL 蒸馏水混合溶液的吸光度; A_1 为 0.8 mL DPPH 甲醇和 2.4 mL 多酚混合样品的吸光度; A_2 为 0.8 mL 甲醇和 2.4 mL 多酚混合样品的吸光度。

将桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分离的每一个组分分别测量五个浓度梯度(2.0~10.0 mg),求得每一个组分的 DPPH 的 IC_{50} 值,并经过 SPSS 软件分析所得数据,计算出桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层和正丁醇层不同组分多酚的 IC_{50} 值。

1.2.5 子实体多酚 TEAC 法抗氧化活性的测定

TEAC 抗氧化活性实验是参考参考文献[19],具体方法为:将 5.0 mL 的 7.0 mmol/L ABTS(2,2-联氨-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸二铵盐))和 88 μ L 的 140.0 mmol/L 过硫酸钾混匀,在避光条件下将其置于恒温水浴锅中,在 30 °C 下静置过夜,获得 $ABTS^{\cdot+}$ 储备液。配制 20.0 mmol/L pH 值为 4.5 的醋酸钠缓冲液,通过醋酸钠缓冲液将 $ABTS^{\cdot+}$ 储备液进行稀释,直到将储备液稀释到在 734 nm 波长下的吸光度在 0.70 ± 0.02 这个范围里时为止,

ABTS^{•+}工作液。吸取柱色谱分段组分 30.0 μL 和 3.0 mL 的 ABTS^{•+}工作液充分混合 10 s, 将其在 30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下静置 6 min, 以醋酸钠缓冲液作为对照, 在 734 nm 波长下测量吸光度值。采用同样的方法测定 Trolox 不同浓度下吸光度值变化的标准曲线。将子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分段组分都稀释成五个不同的浓度(与 DPPH 实验浓度梯度相同), 在各个多酚浓度下按照上述方法进行实验, 得到每一个组分不同多酚浓度下的吸光值, 绘制每一个组分多酚浓度-吸光度标准曲线, 根据 TEAC 法 Trolox 标准曲线计算得到每一个组分的 TEAC 值。

1.2.6 子实体多酚 FRAP 法抗氧化活性的测定

铁还原/总抗氧化能力测定(FRAP 法)按照参考文献[19]。首先制备 20.0 mmol/L 三氯化铁溶液、10.0 mmol/L 三吡啶基三嗪(TPTZ)盐酸溶液和 300.0 mmol/L pH 值为 3.6 的醋酸盐缓冲液。吸取上述制备好的三氯化铁溶液和三吡啶基三嗪(TPTZ)盐酸溶液各 2.5 mL 与 25.0 mL 醋酸盐缓冲液充分混合, 然后再取该混合溶液 1.8 mL, 在 37 $^{\circ}\text{C}$ 水浴条件下, 分别加入 180.0 μL 蒸馏水和 60.0 μL 柱色谱分段提取液, 待其反应 30 min 后, 以 60.0 μL 的甲醇作为对照, 在 593 nm 的波长下测量其紫外吸光值。采用同样的方法测定 Trolox 不同浓度下

吸光度值变化的标准曲线, 提取液抗氧化活性结果表示成 FRAP 值的形式, 即每克多酚的含量相当于 Trolox 物质的摩尔数。将子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分段组分都稀释成五个不同的浓度(与 DPPH 实验浓度梯度相同), 在各个多酚浓度下按照上述方法进行实验, 得到每一个组分不同多酚浓度下的吸光值, 进而建立每一个组分多酚浓度与吸光度之间的标准曲线, 根据所建立的 FRAP 法 Trolox 标准曲线计算得到每一个组分的 FRAP 值。

2 结果与讨论

2.1 子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱流出曲线分析

用葡聚糖凝胶柱色谱分离的方法, 不同比例的水和甲醇为洗脱剂对桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层组分进行分离, 根据洗脱液在 280 nm 下吸光度不同, 将洗脱物合并为不同的分段组分, 所制得乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱流出曲线如图 1 所示。桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层根据流出曲线均是获得 5 个组分, 由于乙酸乙酯层多酚和正丁醇层多酚的极性不同, 所以柱色谱流出曲线也是不同的, 在乙酸乙酯层多酚柱色谱分段组分中 SF3 中有着最高的吸光度, 而在正丁醇层多酚柱色谱分段组分中 SF1 有着最高的吸光度。

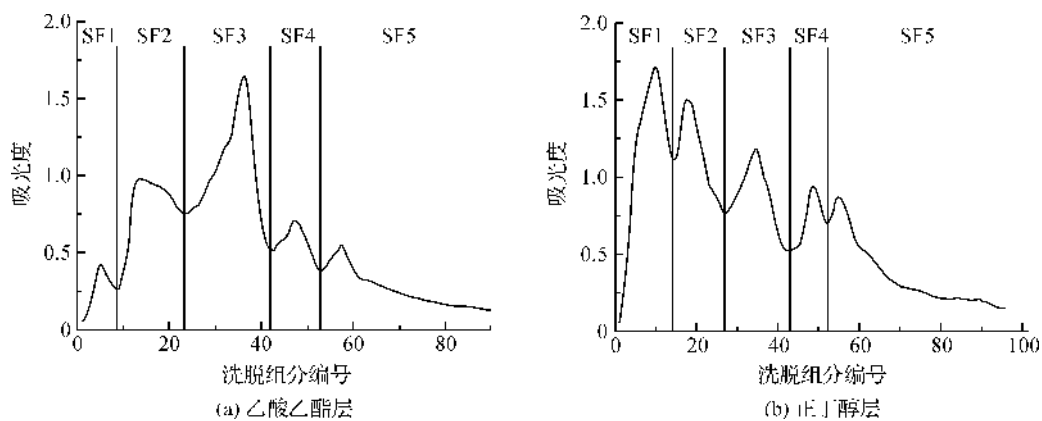


图1 桦褐孔菌子实体中的多酚柱色谱流出曲线

注: SF1~SF5 是指柱色谱分离的第一到第五组分

2.2 子实体萃取物柱色谱分段组分多酚和黄酮含量

采用葡聚糖凝胶柱色谱分离的方法, 不同比例的水和甲醇为洗脱剂对桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层组分进行分离, 根据洗脱液在 280 nm 下吸光度不同, 将洗脱物合并为不同的分段组分, 测定得到的桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分段组分的多酚和黄酮含量如图 2 和图 3 所

示。由图 2 可以得知, 乙酸乙酯层分段洗脱物组分中 SF3 部分的多酚、黄酮含量明显高于其他组分, 分别达到 163.71 mg 和 65.82 mg, 多酚含量的由高到低依次为 163.71 mg(SF3)、136.42 mg(SF1)、54.13 mg(SF5)、43.22 mg(SF2)、21.94 mg(SF4), 而黄酮含量由高到低为 65.82 mg(SF3)、42.16 mg(SF2)、30.83 mg(SF1)、20.93 mg(SF4)、12.39 mg

(SF5)。桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层柱色谱分段组分多酚、黄酮含量由高到低的顺序呈现不一致性,其可能是因为酚酸的干扰,因为酚酸是小分子的多酚,它的存在会使得多酚含量的增加,却不会使得黄酮含量的增加,因此使得乙酸乙酯层柱色谱分段组分的多酚、黄酮含量在高低顺序上表现出了不一致性,与 Kaewseejan 等^[15]所报道结果相一致。

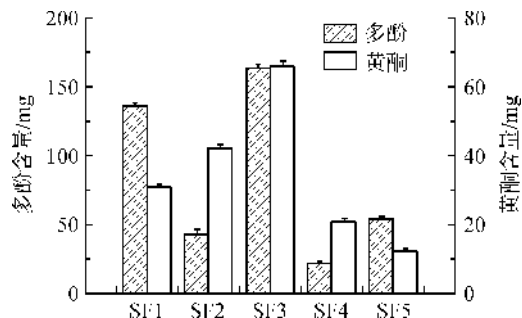


图2 子实体乙酸乙酯层柱色谱分段组分多酚和黄酮含量

桦褐孔菌子实体正丁醇层柱色谱分段洗脱物组分的多酚和黄酮含量如图3所示,结果显示:多酚的含量为74.21~261.06 mg,按多酚含量高低的顺序为261.06 mg(SF2)、231.38 mg(SF4)、139.64 mg(SF5)、103.02 mg(SF3)、74.21 mg(SF1),其中SF2和SF4这两个组分的多酚含量是比较接近的,SF2(261.06 mg)要略高于SF4(231.38 mg),其它三个组分的多酚含量与这两个组分相比差距较大,要明显少于这两个组分。黄酮含量的范围是34.13~85.12 mg,其黄酮含量的高低顺序为85.12 mg(SF3)、56.33 mg(SF1)、51.63 mg(SF4)、48.73 mg(SF2)、34.13 mg(SF5)。与多酚含量相比,从图3中可以看出,这五个组分的黄酮含量并没有表现出很大的差异性。而且多酚含量和黄酮含量的高低顺序也没有表现出一致性。在这五个组分当中,黄酮占多酚比重的最大是SF3,占比为82.6%;而占比最小的是SF2,为18.7%。

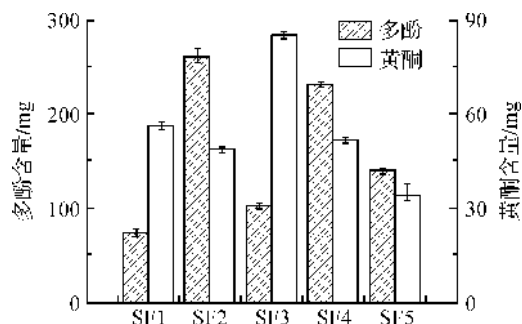


图3 子实体正丁醇层柱色谱分段组分多酚和黄酮含量

2.3 子实体萃取物柱色谱分段组分的抗氧化活性 桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层和正丁醇层柱色

谱分段组分多酚的抗氧化活性的测定结果如表1所示,结果表明:乙酸乙酯层柱色谱分段组分的DPPH IC_{50} 值由低到高的顺序依次为17.88 $\mu\text{g/mL}$ (SF3)、20.67 $\mu\text{g/mL}$ (SF2)、24.72 $\mu\text{g/mL}$ (SF1)、26.23 $\mu\text{g/mL}$ (SF4)、33.91 $\mu\text{g/mL}$ (SF5)。DPPH的 IC_{50} 值越小,表示其清除DPPH \cdot 能力越强,抗氧化能力越强^[18]。

对于TEAC法,其结果表示成TEAC值的形式,即每克多酚的含量相当于Trolox物质的摩尔数。TEAC法实际上测定的是多酚样品对于ABTS \cdot^+ 的清除能力^[20]。TEAC值越大,那么表示该组分的每1.0 g多酚样品的抗氧化活性相当于Trolox的摩尔数越大,继而表示该组分多酚的抗氧化活性越强。由表1可知桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层柱色谱分段五个组分TEAC值由大到小的顺序为3.32 mmol(SF3)、2.72 mmol(SF2)、2.25 mmol(SF1)、1.96 mmol(SF4)、1.86 mmol(SF5),以上结果表明:桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层柱色谱分段五个组分的TEAC法抗氧化活性的大小顺序与DPPH抗氧化活性的结果相一致。对于FRAP法,其结果表示成FRAP值的形式,即每克多酚的含量相当于Trolox物质的摩尔数。那么FRAP值越大代表该组分多酚的抗氧化活性越强^[20]。表1显示桦褐孔菌子实体乙酸乙酯层柱色谱分段五个组分的FRAP法抗氧化活性的大小顺序依次为3.12 mmol(SF3)、2.36 mmol(SF2)、1.89 mmol(SF1)、1.37 mmol(SF4)、1.16 mmol(SF5),与DPPH和TEAC法抗氧化活性的顺序完全一致,说明这三种抗氧化活性的结果保持高度的一致性。桦褐孔菌子实体正丁醇层柱色谱分段组分多酚的三种抗氧化活性的测定结果也呈现出一致性,其中SF3组分具有最强的抗氧化活性,其DPPH IC_{50} 值、TEAC值、FRAP值分别为15.00 $\mu\text{g/mL}$ 、4.33 mmol/g和3.36 mmol/g。桦褐孔菌子实体正丁醇层柱色谱分段五个组分DPPH抗氧化活性的强弱顺序依次为15.00 $\mu\text{g/mL}$ (SF3)、17.30 $\mu\text{g/mL}$ (SF1)、20.97 $\mu\text{g/mL}$ (SF2)、23.59 $\mu\text{g/mL}$ (SF4)、27.87 $\mu\text{g/mL}$ (SF5)。桦褐孔菌子实体正丁醇层柱色谱分段五个组分的TEAC法和FRAP法的抗氧化活性强弱顺序与DPPH法是一致的,这与乙酸乙酯层相同。与乙酸乙酯层相比,子实体正丁醇层表现出了更强的抗氧化活性。正丁醇层柱色谱分段的最强抗氧化活性组分SF3相比于乙酸乙酯层柱色谱分段的最强抗氧化活性组分SF3表现出了更强的抗氧化活性。其TEAC值和FRAP值与Du等^[20]做得植物多酚

的结果相比更高,抗氧化活性更强。桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层的最强抗氧化活性组分 DPPH IC_{50} 值分别为 17.88 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 15.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$,

均低于 Kaewseejan 等^[15] 等对植物多酚的研究结果,因此桦褐孔菌子实体多酚进行分离纯化后具有很强的抗氧化活性。

表 1 子实体多酚柱色谱分段组分的抗氧化活性

萃取层	分段物	DPPH $IC_{50}/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	TEAC/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	FRAP/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$
乙酸乙酯层	SF1	24.72 \pm 0.01 ^g	2.25 \pm 0.02 ^d	1.89 \pm 0.03 ^d
	SF2	20.67 \pm 0.01 ^d	2.72 \pm 0.04 ^e	2.36 \pm 0.01 ^h
	SF3	17.88 \pm 0.01 ^e	3.32 \pm 0.01 ^g	3.12 \pm 0.03 ^d
	SF4	26.23 \pm 0.02 ^h	1.96 \pm 0.04 ^e	1.37 \pm 0.03 ^b
	SF5	33.91 \pm 0.04 ⁱ	1.86 \pm 0.02 ^b	1.16 \pm 0.02 ^a
正丁醇层	SF1	17.30 \pm 0.22 ^b	3.74 \pm 0.32 ^h	2.95 \pm 0.05 ^g
	SF2	20.97 \pm 0.33 ^e	2.90 \pm 0.25 ^f	2.47 \pm 0.07 ^f
	SF3	15.00 \pm 0.14 ^a	4.33 \pm 0.36 ⁱ	3.36 \pm 0.15 ⁱ
	SF4	23.59 \pm 0.46 ^f	1.96 \pm 0.17 ^c	2.09 \pm 0.04 ^e
	SF5	27.87 \pm 0.57 ⁱ	1.22 \pm 0.12 ^a	1.76 \pm 0.08 ^c

注:表中不同字母表示有显著性差异($p < 0.05$)。

2.4 抗氧化活性与黄酮含量的相关性分析

DPPH、TEAC 和 FRAP 三种抗氧化活性与黄酮含量相关性分析的结果如表 2 所示,结果表明: DPPH 抗氧化活性相关性与黄酮含量的相关系数为 0.909,FRAP 法抗氧化活性的相关性系数为 0.957,TEAC 法抗氧化活性的系数为 0.822,因此黄酮是抗氧化活性的主导物质。黄酮是优质的抗氧化剂,作为氢和电子的供体来说具有很高的反应活性^[21]。进一步分析发现 DPPH、TEAC 和 FRAP 三种抗氧化活性之间也显示很强的相关性, r 值均高于 0.873。因此黄酮作为一种抗氧化剂,对抗氧化活性起着非常重要的作用。

表 2 黄酮含量和抗氧化活性的相关性分析

	TFC	DPPH IC_{50}	TEAC	FRAP
TFC	1	0.909**	0.822**	0.957**
DPPH IC_{50}	—	1	0.873**	0.954**
TEAC	—	—	1	0.894**
FRAP	—	—	—	1

注: DPPH IC_{50} : DPPH· 清除活性; TEAC: Trolox equivalent antioxidant capacity, ABTS^{·+} 清除活性; FRAP: Ferric ion reducing antioxidant power, 铁离子还原能力。

3 结 论

桦褐孔菌子实体含有大量的生物活性成分,在这些生物活性成分中多酚有着很强的抗氧化活性,本文采用有机溶剂提取和柱色谱分离纯化的方法对桦褐孔菌子实体多酚进行研究,主要结论如下:

a) 桦褐孔菌子实体多酚乙酸乙酯层和正丁醇层柱色谱分段组分中都是 SF3 表现出最高的抗氧化活性,其中正丁醇层的 SF3 的抗氧化活性要高于乙酸乙酯层的 SF3。

b) 子实体多酚柱色谱分段组分的 DPPH、TEAC 和 FRAP 三种抗氧化活性在强弱上呈现一致性,相关性系数都达到 0.873。

c) 黄酮含量与抗氧化活性的相关性系数也达到了 0.822,黄酮在子实体多酚的抗氧化活性中起重要作用。

本文基于葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 对子实体多酚的初步分离为进一步地研究桦褐孔菌中多酚组分的鉴定奠定基础。

参考文献:

- [1] Zheng W, Zhang M, Zhao Y, et al. Accumulation of antioxidant phenolic constituents in submerged cultures of *Inonotus obliquus* [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3):1327-1335.
- [2] Taji S, Yamada T, Wada S, et al. Lanostane-type triterpenoids from the sclerotia of *Inonotus obliquus* possessing anti-tumor promoting activity [J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 43(11):2373-2379.
- [3] Handa N, Yamada T, Tanaka R. An unusual lanostane-type triterpenoid, spiroinonotsuoxodiol, and other triterpenoids from *Inonotus obliquus* [J]. *Phytochemistry*, 2010, 71(14):1774-1779.
- [4] Ma L, Chen H, Dong P, et al. Anti-inflammatory and anticancer activities of extracts and compounds from the mushroom *Inonotus obliquus* [J]. *Food Chemistry*, 2013, 139(1):503-508.
- [5] Zheng W, Miao K, Liu Y, et al. Chemical diversity of biologically active metabolites in the sclerotia of *Inonotus obliquus* and submerged culture strategies for up-regulating their production [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 87(4):1237-1254.
- [6] Hwang B S, Lee I K, Yun B S. Phenolic compounds from the fungus *Inonotus obliquus* and their antioxidant

- properties[J]. *Journal of Antibiotics*, 2016, 69(2):108-110.
- [7] Nakajima Y, Sato Y, Konishi T. Antioxidant small phenolic ingredients in *Inonotus obliquus* (persoon) Pilat (Chaga)[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 2007, 55(8):1222-1226.
- [8] Gan C H, Nurul Amira B, Asmah R. Antioxidant analysis of different types of edible mushrooms (*Agaricus bisporus* and *Agaricus brasiliensis*) [J]. *International Food Research Journal*, 2013, 20(3):1095-1102.
- [9] Pandey K B, Rizvi S I. Plant polyphenols as dietary antioxidants in human health and disease[J]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2009, 2(5):270-278.
- [10] Krishnaiah D, Sarbatly R, Nithyanandam R. A review of the antioxidant potential of medicinal plant species [J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2011, 89(3):217-233.
- [11] Daglia M. Polyphenols as antimicrobial agents[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, 23(2):174-181.
- [12] Xu X, Wu Y, Chen H. Comparative antioxidative characteristics of polysaccharide-enriched extracts from natural sclerotia and cultured mycelia in submerged fermentation of *Inonotus obliquus* [J]. *Food Chemistry*, 2011, 127(1):74-79.
- [13] Xu X, Li J, Hu Y. Polysaccharides from *Inonotus obliquus* sclerotia and cultured mycelia stimulate cytokine production of human peripheral blood mononuclear cells in vitro and their chemical characterization[J]. *International Immunopharmacology*, 2014, 21(2):269-278
- [14] Zhao Y X, Miao K J, Zhi-Wen Zhang M M, et al. Effects of nitric oxide on production of antioxidant phenolic compounds in *Phaeoaporus obliquus*[J]. *Mycosystema*, 2009, 28(5):750-754.
- [15] Kaewseejan N, Sutthikhum V, Siriamornpun S. Potential of *Gynura procumbens* leaves as source of flavonoid-enriched fractions with enhanced antioxidant capacity [J]. *Journal of Functional Foods*, 2015, 12:120-128.
- [16] Singleton V L, Rossi J A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents[J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1965, 16(3):144-158.
- [17] Wang Y, Gao Y, Ding H, et al. Subcritical ethanol extraction of flavonoids from *Moringa oleifera* leaf and evaluation of antioxidant activity[J]. *Food Chemistry*, 2017(218):152-158.
- [18] Zhu L, Xu X. Stimulatory effect of different lignocellulosic materials for phenolic compound production and antioxidant activity from *Inonotus obliquus* in submerged fermentation[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, 169(7):2138-2152.
- [19] Guo Y J, Deng G F, Xu X R, et al. Antioxidant capacities, phenolic compounds and polysaccharide contents of 49 edible macro-fungi[J]. *Food & Function*, 2012, 3(11):1195-1205.
- [20] Du H, Wu J, Li H, et al. Polyphenols and triterpenes from *Chaenomeles* fruits: Chemical analysis and antioxidant activities assessment[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4):4260-4268.
- [21] Cotelle N. Role of flavonoids in oxidative stress[J]. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 2001, 1(6):569-590.

Antioxidant activity of polyphenol from natural sclerotia of *Inonotus obliquus*

YAN Lanting, XU Xiangqun

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

Abstract: Sporocarp generates abundant bioactive polyphenols in the growing process of *Inonotus obliquus*. In order to study the antioxidant activity of the polyphenols, organic solvent methanol was used to extract polyphenols from sporocarp of *Inonotus obliquus*. The polyphenols were divided into ethyl acetate layer and n-butyl alcohol layer through extraction. Meanwhile, Sephadex LH-20 column chromatography was applied to separate the ethyl acetate layer and n-butyl alcohol layer of polyphenols to get components of different segments. The content of polyphenols and flavonoids as well as antioxidant activity of each segment was determined. The results show that SF3 has the highest content of polyphenols and flavonoids in the components of ethyl acetate layer segment. SF2 has the highest polyphenol content in column chromatography segment components of n-butyl alcohol. SF3 has the highest content of flavonoids. The SF3 both in ethyl acetate layer and n-butyl alcohol layer has the strongest antioxidant activity. There is a strong positive correlation between flavonoid content and antioxidant activity. The anti-oxidation activity of polyphenols from sporocarp of *Inonotus obliquus* can lay a foundation for separation and identification of polyphenol components.

Key words: *Inonotus obliquus*; polyphenol; flavonoid; antioxidant activity

(责任编辑:唐志荣)

纳米明胶硅氧烷的制备及其负载 *p53* 基因 对肝癌抑制效果

郑妮诗^a,孙艺钦^a,赵雪芹^a,陈 岑^a,孔祥东^b,解纯刚^a

(浙江理工大学,a.生命科学学院;b.材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要:采用溶胶-凝胶法制备明胶硅氧烷纳米颗粒(GS NPs),分析反应中的不同 pH 值盐酸溶液对 GS NPs 的影响,并通过粒径、电位和形貌对 GS NPs 进行表征。结果表明:pH 值 3.0 盐酸溶液为制备的最佳条件,制备的 GS NPs 呈无规则球状,分散性较好,平均粒径为 250 nm 左右且分布集中,表面 Zeta 电位为 38 mV。为评估其作为基因载体的可行性及负载 *p53* 基因对肝癌的抑制效果,采用凝胶电泳实验检测 GS NPs 对 pDNA 的负载率和释放性,CCK-8 法检测其生物相容性和激光共聚焦观察细胞内摄取情况以及 MTT 法、Western blot 综合评价其携带 pEGFP-C1-*p53* 对肝癌细胞的抑制效果,结果显示:GS NPs 可有效负载 pDNA 且最适负载量比为 200:1,在盐溶液下表现出一定的释放性;此外 GS NPs 具有良好的生物相容性,可携带 pDNA 逃逸出溶酶体的吞噬,携带 pEGFP-C1-*p53* 后对肝癌细胞 Hep-3b 表现出显著的抑制效果,并介导 GFP-*p53* 融合蛋白的表达。研究结果表明所制备的 GS NPs 可作为一种基因载体,负载 *p53* 基因对肝癌细胞具有一定的抑制效果。

关键词:明胶硅氧烷;肝癌;*p53*;抑制作用

中图分类号: Q279

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0605-08

0 引 言

原发性肝癌(Hepatocellular carcinoma, HCC)是一种高度恶性肿瘤,是世界上第五大常见癌症,也是世界上癌症死亡率较高的主要疾病之一^[1],在发展中国家,HCC 发生率超过 80%并在男性发病率中居第二位^[2]。目前,治疗肝癌有许多方法,包括手术切除、化疗、局部消融和肝移植,但大多患者发现时已发展成为晚期不适合手术,且这些方法也存在显著的毒性和高复发风险^[3-5]。目前在大多数国家中仍缺乏有效的治疗方法,HCC 的死亡率几乎等于发病率^[6]。因此,开发一种在提高肝癌患者预后能力和尽量减少与治疗相关的毒性的治疗方法是非常迫切的。

基因治疗作为一种新兴的治疗方法,是依赖某种载体递送核酸如质粒 DNA、siRNA 和 miRNA 等进入患者细胞从而达到治疗目的^[7],现已被广泛认

为是治疗许多疾病的有效方法,如心血管^[8]、遗传性疾病^[9]、神经性疾病^[10]、恶性肿瘤^[11]以及多基因诱导疾病如血友病^[12]和肌肉萎缩症^[13]等。迄今为止,近 2600 个基因治疗临床试验已经完成并在全球获得批准^[14]。近年来,随着分子生物学的快速发展以及人类基因组工程的完成,人类疾病 DNA 基因组学的深入研究,通过基因治疗手段来治愈疾病的新模式策略也越来越为人所接受,但选择一种高效、安全的基因载体和治疗基因仍然是成功基因治疗的巨大挑战。

p53 蛋白作为肿瘤抑制因子可参与多种细胞反应,在调节细胞周期阻滞、细胞凋亡、DNA 修复、自噬、代谢、mRNA 翻译和反馈机制等方面起着重要作用^[15]。*p53* 基因的突变在肿瘤的发生发展中起着重要作用,超过 50%的癌症(包括 HCC)是由 *p53* 基因突变引起的^[16]。用腺病毒作为基因载体重新引入野生型 *p53* 基因已经达到临床水平,其中也包

收稿日期:2018-04-28 网络出版日期:2018-07-02

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY18C100002)

作者简介:郑妮诗(1991-),女,浙江台州人,硕士研究生,主要从事生物材料方面的研究。

通信作者:解纯刚,E-mail:chungxie@126.com

括对 HCC 的治疗^[17-18]。脂质体^[15]和阳离子聚合物^[19]的非病毒载体也越来越多地被用于 *p53* 基因传递治疗 HCC, 引入野生型 *p53* 诱导肿瘤细胞发生凋亡而成为癌症基因治疗的一种新手段。

明胶硅氧烷纳米颗粒(Gelatin siloxane nanoparticles, GS NPs)具有低毒性、可降解性、表面易吸附、易修饰性以及易重复合成等优点, 作为生物材料已被广泛用于骨组织工程^[20]、脑疾病治疗^[21-22]和基因药物载体^[23-24]等研究。由于 GS NPs 表面带有大量的正电荷, 可作为一种潜在的基因载体材料, 介导目的基因进入细胞并表达, 但对于 GS NPs 负载治疗基因对癌细胞的效果却鲜有报道。本文采用溶胶-凝胶法探究不同的 pH 值盐酸溶液对纳米明胶硅氧烷制备的影响及其作为基因载体负载 *p53* 基因对肝癌细胞的抑制效果。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

a) 材料: pEGFP-C1-*p53* (*p53*)质粒为本实验室所保存, 明胶(100 g, 美国 BBI 公司), GPSM(3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷, 分析纯, 美国 ACROS ORGANICS 公司)、APTMS((3-氨丙基)三甲氧基硅烷, 分析纯, 美国 ACROS ORGANICS 公司), FITC(异硫氰酸荧光素, 10 mg, 美国 Sigma 公司), CCK-8 试剂盒、MTT 粉末、PI(碘化丙啶)粉末、RIPA 裂解液、SDS-PAGE 凝胶配制试剂盒(均购自上海碧云天公司), LysoTracker Blue DND-22、BCA 试剂盒(美国 Thermo Fisher 公司), *p53* 抗体(0.1 mL, 美国 Novus 公司), β -actin 抗体(0.1 mL, 美国 Affinity 公司), 鼠二抗、ECL 试剂盒(杭州联科生物技术股份有限公司)。

b) 仪器: 场发射扫描电镜(ZEISS-ULTRA55, 日本 Hitachi 公司), 动态光散射仪(LB-550 V, 英国 Malvern 公司), 数显控温磁力搅拌器(78HW-3, 杭州仪表电机有限公司), 凝胶成像仪(GGM/D2, GeneGenius 公司), 酶标仪(ELx 800, BioTek 公司), 激光共聚焦显微镜(LSM710 3-channel, 德国 Zeiss 公司)。

1.2 不同 pH 值条件下纳米明胶硅氧烷的制备及表征

首先分别向 20.0 mL 的 pH 值 2.0、3.0、4.0 和 5.0 盐酸溶液中加入 0.15 g 的明胶, 40 °C 下加热溶解, 配成明胶溶液为 0.75%。再向明胶溶液中分别加入 0.20 g GPSM(185 μ L), 于 60 °C, 500 r/min

的磁力恒温搅拌器上搅拌 30 min。然后向反应体系中加入 0.08 g APTMS(75 μ L), 于 60 °C 下继续搅拌 8~10 h。最后停止搅拌, 以 14000 r/min, 20 °C 离心 20 min, 获取白色沉淀, 超声分散水洗三遍后, 以 10.0 mL 的 ddH₂O 超声波重新悬浮, 即得到约 4 mg/mL GS NPs 悬浮液。

用场发射扫描电镜(FE-SEM)对颗粒形貌进行观察, 动态光散射仪(DLS)分析其粒径和表面 Zeta 电位。

1.3 纳米明胶硅氧烷对 *p53* 基因的封装性

选取 pH 值 3.0 盐酸溶液为反应基础, 新鲜制备好的 GS NPs 重悬超声分散, 浓度为 4 mg/mL, 分别与 pEGFP-C1-*p53* 以 10 : 1、30 : 1、50 : 1、100 : 1、150 : 1 和 200 : 1 的质量比均匀混合, 用 ddH₂O 补齐体系, 涡旋 15 s, 室温孵育静置 60 min, 即得到 GS-*p53* 纳米复合物。采用琼脂糖凝胶电泳法检测 GS-*p53* 复合物中是否有 pDNA 溢出, 评价纳米颗粒对 *p53* 的封装效率。

1.4 纳米复合物 GS-*p53* 的粒径和表面 Zeta 电位分析

取新鲜制备的 GS-*p53* 纳米复合物悬液, 用 ddH₂O 稀释后加入 1.2 mL 至样品池中, 置于动态光散射仪上测定其粒径和 Zeta 电位。

1.5 对 *p53* 基因的释放性

按 1.3 中方法制备复合物悬液(质量比为 200 : 1), 分成 3 等份, 离心分离(14 000 r/min, 20 °C, 20 min)后, 弃上清液, 分别超声重悬于相同体积的 50、150 mmol/L 和 300 mmol/L 的 NaCl 溶液中, 并均置于 200 r/min, 37 °C 的摇床中振荡 30、60 min 和 120 min 后, 每组取出等体积的复合物悬浮液离心分离, 进行凝胶电泳检测上清液中是否有 *p53* 溢出。

1.6 纳米明胶硅氧烷的生物相容性

本文采用 CCK-8 试剂盒检测 GS NPs 对肝细胞的毒性。纳米颗粒的无菌处理: 将新鲜制备的 GS NPs, 14 000 r/min, 20 °C, 离心 20 min 后弃上清, 75%酒精超声重悬至相同浓度, 消毒 30 min 后, 离心分离(14 000 r/min, 20 °C, 20 min), 用无菌水水洗三次, 超声分散到无血清培养基中, 得到 1 mg/mL 的使用液, 使用时根据实验浓度要求稀释。

取对数生长期的人肝正常细胞 L-02 以每孔 100 μ L, 细胞密度为 1×10^5 个/mL 接种于 96 孔板中, 并放置于 37 °C 的 5% CO₂ 培养箱中培养。待细胞贴壁生长良好后更换为含有不同浓度(0、0.1、

0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/mL)GS NPs 的无血清培养基,其中每个浓度设 5 个复孔。分别共培养 24、48 h 和 72 h 后,吸除旧培养液并用 PBS 洗两次,加入 100 μ L 新鲜培养基。避光加入 10 μ L CCK-8 溶液,继续孵育 1~2 h 后,酶标仪测定波长在 450 nm 处的各孔吸光值(OD 值),并根据式(1)计算细胞存活率:

$$X/\% = \frac{OD_2 - OD_0}{OD_1 - OD_0} \times 100 \quad (1)$$

其中: X 为细胞存活率; OD_2 为实验组的 OD 值; OD_1 为对照组的 OD 值; OD_0 为 Blank 组的 OD 值。

1.7 GS-p53 细胞内摄取情况

荧光标记的纳米颗粒(FITC-GS NPs)的制备:取新鲜制备的 GS NPs 重悬于 pH 值 8.0 的磷酸缓冲液中配成 2~5 mg/mL 的浓度。以 GS NPs/FITC 的比例为 300:1 加入 FITC 溶液,避光室温振荡反应 1~2 h。14,000 r/min,20 $^{\circ}$ C 离心 20 min 后,弃上清,ddH₂O 超声洗涤三次,得到 FITC-GS NPs。荧光标记的 FITC-GS/p53-PI 纳米复合物的制备:先将 p53 用 PI 进行标记,将质粒 p53 与 PI 以 1:1 比例混匀,室温避光孵育 20 min 后,即得到 PI-p53 质粒。然后将 FITC-GS NPs 与 PI-p53 质粒按 1.3 中的方法混合后离心弃上清(质量比为 200:1),即得到 FITC-GS/p53-PI 纳米复合物。激光共聚焦样品制备:取 1.0 mL 对数生长期、 5×10^4 个/mL 的 Hep-3b 细胞接种于 35 mm 玻底培养皿(共聚焦专用培养皿)中,待细胞贴壁生长良好后,PBS 洗涤两次,更换为 900 μ L 无血清 DMEM 培养基,避光加入 100 μ L 新鲜制备、2 mg/mL 的 FITC-GS/p53-PI 纳米复合物悬液,分别共培养 6 h 和 24 h。吸去旧培养液,PBS 清洗两次。更换为 1.0 mL 新鲜 DMEM 培养基,加入 50 μ L 1 μ mol/L LysoTracker Blue(标记溶酶体)染色液继续孵育 2 h。去除旧培养基,PBS 洗涤三次,每次清洗 3~5 min。加入 1.0 mL 4%多聚甲醛室温固定 15 min。去除固定液,PBS 洗涤三次。于玻底滴加一滴抗荧光淬灭封片剂,4 $^{\circ}$ C 黑暗环境下短时间保存。所有操作均需避光。激光共聚焦显微镜下观察:绿色代表 GS NPs,红色代表 p53 质粒,蓝色代表溶酶体细胞器。

1.8 GS-p53 对肝癌细胞的抑制效果

本文采用 MTT 法检测 GS-p53 处理后,肝癌细胞的存活率情况。取生长状态良好的肝癌细胞 Hep-3b 消化计数后调整细胞密度为 1×10^5 个/mL,以每孔 100 μ L 接种于 96 孔板,培养 24 h 后,弃掉旧培

液,加入不同处理组的无血清培养液:裸 p53、GS NPs、GS-p53(每孔纳米颗粒的终浓度为 600 μ g/mL, p53 浓度 3 μ g/mL),继续共培养 24、48 h 后,PBS 清洗两次,更换新鲜培养液,每孔加入 20 μ L 浓度为 5 mg/mL MTT 溶液,培养箱内继续孵育 4 h 后,小心吸除每孔内培养基,加入 150 μ L DMSO,轻微振荡 10 min,酶标仪测定 490 nm 处的吸光值。计算细胞存活率。

1.9 Western blot 检测 p53 蛋白表达水平

GFP-p53 融合蛋白的收集:取对数生长期 Hep-3b 细胞以每孔 2.0 mL 培养基和 2×10^5 个细胞接种于六孔培养板,待细胞贴壁良好后,更换为无血清 DMEM 培养基,分别加入等量的 p53 和 GS-p53(纳米颗粒终浓度为 1 mg/mL),于 37 $^{\circ}$ C,5% CO₂ 培养箱中共培养 48 h 后,弃尽旧培养液并用 PBS 清洗两次,每孔加入 100 μ L RIPA 裂解液,冰上充分裂解 30 min 后收集并加入 $6 \times$ loading buffer 于 100 $^{\circ}$ C 金属浴 10 min,用于 SDS-PAGE 电泳或 -20 $^{\circ}$ C 短期保存。

SDS-PAGE 电泳:本文采用 12% 的分离胶和 5% 的浓缩胶,按试剂盒操作说明配制 SDS-PAGE。每孔加入 50 μ g 蛋白样品,Marker 5 μ L,于 80 V 电压下电泳至浓缩胶分离胶分界处时,加大电压至 120 V,电泳约 1.5 h。转膜:电泳结束后以负胶正膜(负极-海绵-滤纸-凝胶-PVDF 膜(甲醇活化 20 s,正面朝下)-滤纸-海绵-正极)的顺序组装好并置入电转槽中,加入 4 $^{\circ}$ C 预冷的转膜缓冲液,于冰上转膜,电压 100 V,时间 90 min。封闭:转膜结束后,TBST 清洗三次,每次 5 min,置于 5% 脱脂奶粉封闭液中,119 r/min 室温封闭 2 h。抗体孵育并显影:弃掉封闭液,加入 10.0 mL 一抗溶液(p53 抗体以 1:1000 比例稀释,内参 β -actin 以 1:3000 比例稀释),119 r/min 4 $^{\circ}$ C 孵育过夜。TBST 清洗四次,每次 15 min,加入鼠二抗溶液(以 1:5000 比例稀释),119 r/min 室温孵育 2 h。TBST 清洗四次后置于超灵敏化学发光成像仪中曝光检测。

2 实验结果与分析

2.1 不同 pH 值条件下的 GS NPs 制备

为了探究溶胶-凝胶法制备 GS NPs 过程中盐酸溶液 pH 值的影响,本实验以不同 pH 值盐酸溶液为反应基础,分别研究 pH 值 2.0、3.0、4.0 和 5.0 盐酸溶液条件对 GS NPs 粒径、表面 Zeta 电位和形貌的影响,结果如表 1 和图 1 所示。表 1 结果显示:

pH 值 2.0 盐酸溶液中,反应难以形成乳白色悬浊液即 GS NPs; 当在 pH 值为 3.0、4.0 和 5.0 盐酸溶液中,反应 8~10 h 均可得到乳白色悬浊液,因此采用溶胶-凝胶法合成 GS NPs 过程中,必须在 pH 值大于 2.0 的弱酸环境中进行,GPSM 中环氧基团才能和明胶的氨基反应以形成明胶-GPSM 化合物。随着 pH 值的增大,纳米颗粒的平均粒径由 255 nm 增大到 316 nm,分散性系数由 0.21 增大到 0.31,粒径分布如图 1 所示:pH 值越小,粒径分布越均匀,pH 值 3.0 和 4.0 盐酸条件下主要分布在 200~400 nm,pH 值 5.0 时分布较宽;Zeta 电位并未因粒径分布发生较大变化,稳定在 37~40 mV(表 1)。以上结果表明,当其他反应条件不变时,盐酸溶液的酸性越弱,制备的 GS NPs 平均粒径越大,分布越宽,而对表面组成无较大影响,仍带正电荷。

表 1 不同 pH 值体系下 GS NPs 的粒径、Zeta 电位和分散性系数

pH 值	粒径大小/nm	Zeta 电位/mV	分散性系数
2.0	—	—	—
3.0	255.4±4.7	39.6±0.9	0.21
4.0	269.1±3.4	38.9±0.3	0.25
5.0	316.5±2.4	37.6±0.7	0.31

注:pH 值 2.0 盐酸溶液下,未形成乳白色悬浊液即 GS NPs。

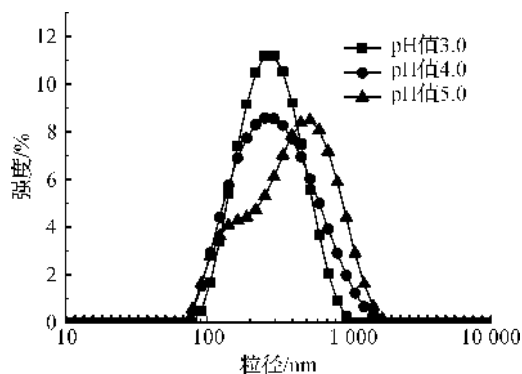


图 1 不同 pH 值盐酸溶液下 GS NPs 的粒径分布

图 2 为不同 pH 值盐酸溶液下 GS NPs 的场发射扫描电镜图。图 2(a)~(c) 显示,pH 值大于 2.0 盐酸环境下制备的 GS NPs 呈不规则的球形形貌,分散性较好,存在一种粒径均一约 50~100 nm 的小颗粒。pH 值越大,纳米颗粒粒径越大,盐酸溶液 pH 值 5.0 时形成的粒径约 300 nm 以上明显比 pH 值 3.0 时大,pH 值 3.0 和 pH 值 4.0 时形成的 GS NPs 粒径较均一,约 250~300 nm 间,且 pH 值 3.0 下形成的较小颗粒相对于 pH 值 4.0 较多,可能导致 pH 值 3.0 平均粒径相对较小。与粒径 DLS 结果综合分析,pH 值 3.0 盐酸溶液下制备的 GS NPs 分散性较好,平均粒径较小,粒径分布集中,表面带有一定的正电位。

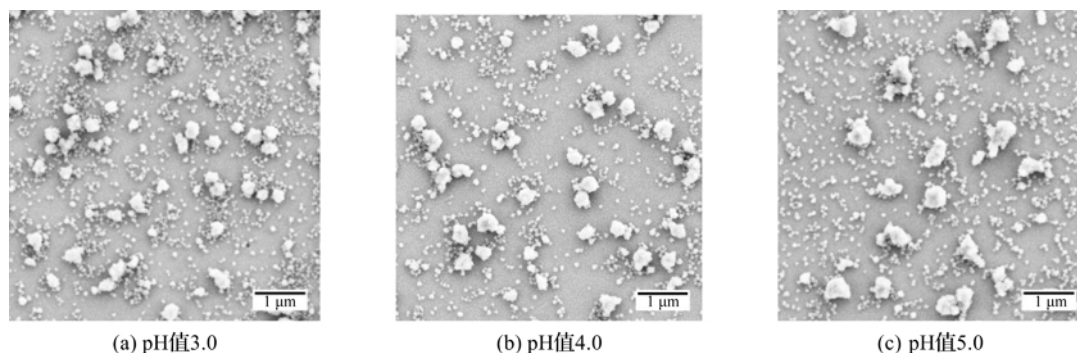


图 2 不同 pH 值盐酸溶液下 GS NPs 的 FE-SEM 图

2.2 纳米明胶硅氧烷对 p53 基因的封装性

为了定性分析 GS NPs 对 pEGFP-C1-p53 的包裹能力,对纳米复合物进行凝胶电泳检测,结果如图 3 所示,随着质量比的逐渐增大,条带亮度逐渐减弱,点样孔的亮度逐渐增强,表明游离的 p53 逐渐减少,而在点样孔中滞留的 p53 逐渐增多,说明纳米颗粒的包裹能力随着其含量的增加而增强。其中 GS NPs 在质量比为 30:1 时,未出现明显条带,表明 GS NPs 以 30:1 的质量比能很好地包裹住 p53。

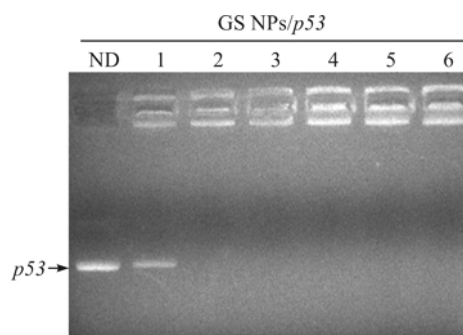


图 3 GS NPs 对 pEGFP-C1-p53 的封装性检测

注:泳道 ND 为裸 p53;泳道 1~6 分别为 GS NPs/p53 质量比为 10:1、30:1、50:1、100:1、150:1、200:1。

2.3 GS-p53 的粒径和表面 Zeta 电位

对于非病毒基因载体来说,其粒径和表面电位是影响细胞内化效率和进入细胞方式的重要影响因素^[25]。通过对 GS-p53 纳米复合物的粒径和表面电位分析,分析其最适进入细胞的质量比复合,结果如图 4 所示。图 4 表明:GS NPs 与 p53 复合后,表面电位呈现明显的下降,其原因是纳米颗粒负载 p53 质粒是通过正负电荷静电吸附作用使 pDNA 结合到纳米颗粒表面,屏蔽纳米颗粒表面的正电荷,导致了其表面电位的下降。GS NPs 粒径明显呈现先增后降的趋势,当复合物表面电位为 0 左右,粒径达到微米以上,说明复合物呈现明显的团聚现象,此时质量比 30 : 1,结合图 3 中的 GS NPs 的封装性,推测其原因可能是当质量比为 30 : 1 时,GS NPs 刚好能最大比包裹住质粒 p53,从而导致复合物呈电中性,复合物间的同种电荷排斥力减弱,而呈现明显的团聚。由图 4 还可知,随着纳米颗粒质量比的增加,复合物表面电位大体呈现逐渐增大趋势,最后趋于稳定,这表明随着纳米粒子的增多,其吸附能力越强,当达到一定包裹比例后,pDNA 含量不会显著影响其表面电位。而当复合物表面电位稳定于 30 mV 左右时,其粒径仍有一定程度的增大,但总体小于 400 nm,表明粒径的增大主要是由于 pDNA 结合到纳米颗粒表面引起的。纳米颗粒进入细胞主要是由于表面正电荷与细胞膜表面带负电荷分子的静电相互作用而使其与膜结合,因此对于纳米颗粒复合物来说,维持一定的正电荷是很有必要的,且在纳米颗粒与 p53 质量比为 200 : 1 的条件下 GS-p53 具有较小的粒径和一定的正电位,因此在后续研究中,GS NPs 按此质量比条件包裹 p53 质粒,作为纳米复合物。

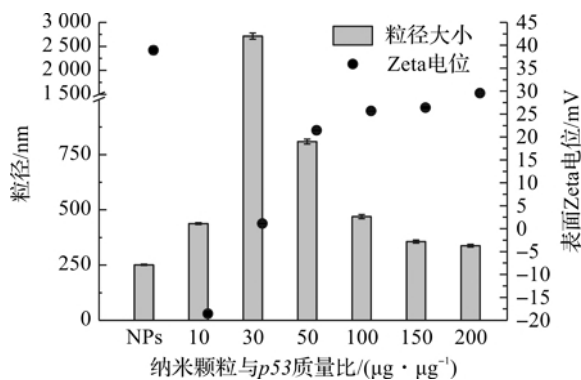


图 4 以不同质量比复合的 GS-p53 纳米复合物粒径和表面电位分析

2.4 GS-p53 体外对 p53 基因的释放性

图 5 为 GS-p53 纳米复合物在 50、150 mmol/L 和 300 mmol/L NaCl 溶液中体外对 p53 基因的释

放性。图 5 显示:120 min 时,随着 NaCl 浓度的增加,p53 电泳带的亮度逐渐增加,表明 p53 释放量的增加。纳米复合物在 300 mmol/L 的 NaCl 溶液中有明显的 p53 电泳带,且随着振荡时间的延长,条带亮度增加,表明对 p53 的释放作用增强。其原因可能是盐溶液环境中,纳米颗粒对 p53 的静电作用被盐离子竞争性破坏,因此随着盐浓度的增加和时间的延长,离子竞争效应增强,从而导致 p53 释放增大。

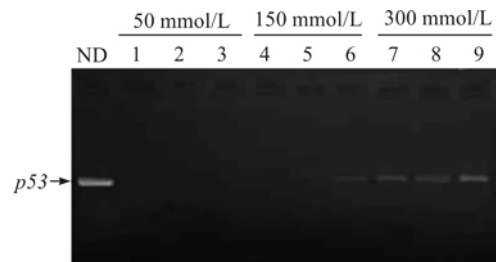


图 5 GS-p53 对 p53 的释放性

注:泳道 ND 为裸 p53;泳道 1—9 分别代表 GS-p53 纳米复合物在 50 mmol/L NaCl 溶液中 37 °C 恒温振荡 30、60 min 和 120 min(泳道 1、2、3),150 mmol/L NaCl 溶液中 37 °C 振荡 30、60 min 和 120 min(泳道 4、5、6),300 mmol/L NaCl 溶液中 37 °C 振荡 30、60 min 和 120 min(泳道 7、8、9)。

2.5 纳米明胶硅氧烷的生物相容性

为了进一步研究纳米明胶硅氧烷作为基因载体的可行性,对其生物相容性进行检测,图 6 为 GS NPs 在 0.1~1.0 mg/mL 范围内,不同处理时间对肝正常细胞 L-02 的细胞毒性结果。图 6 显示:GS NPs 对肝细胞的毒性随浓度的增加和处理时间的延长,细胞生长受抑制比较明显,表现出轻微的细胞毒性,当浓度小于 0.6 mg/mL 时,其细胞存活率仍达到 80% 以上,总体而言,所制备的 GS NPs 具有良好的生物相容性,具备一个基因载体所必需的生物安全性,为其后续抑癌效果研究奠定基础。

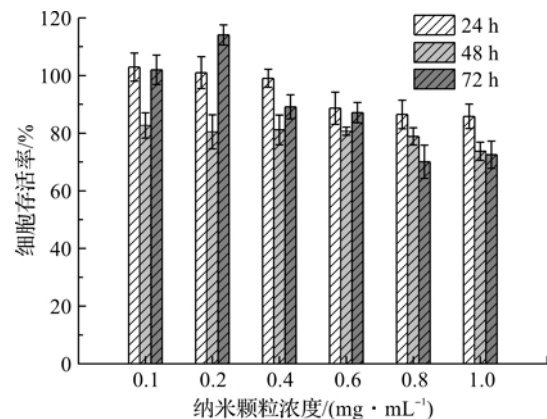


图 6 GS NPs 的生物相容性

2.6 GS-p53 细胞内摄取研究

为探究纳米明胶硅氧烷作为基因载体携带 pDNA 进入细胞后在胞内的摄取情况,本文通过 FITC 标记 GS NPs, PI 标记 p53, 共培养 6 h 和 24 h 后,对溶酶体进行染色,激光共聚焦观察,结果如图 7 所示。由图 7 可知,当共培养 6 h 时,GS-p53 荧光点基本与溶酶体荧光点重叠,表明 GS NPs 携

载 p53 进入细胞后首先被溶酶体所吞噬。24 h 后,有少量荧光点(见图 7 中的 Merge 图)单独存在,表明随着共培养时间的延长,少部分 GS NPs 携带 p53 开始逃逸出溶酶体的吞噬进入细胞质及细胞核中。以上结果表明 GS NPs 作为基因载体进入细胞后对溶酶体的逃逸情况存在一定的时间依赖性。

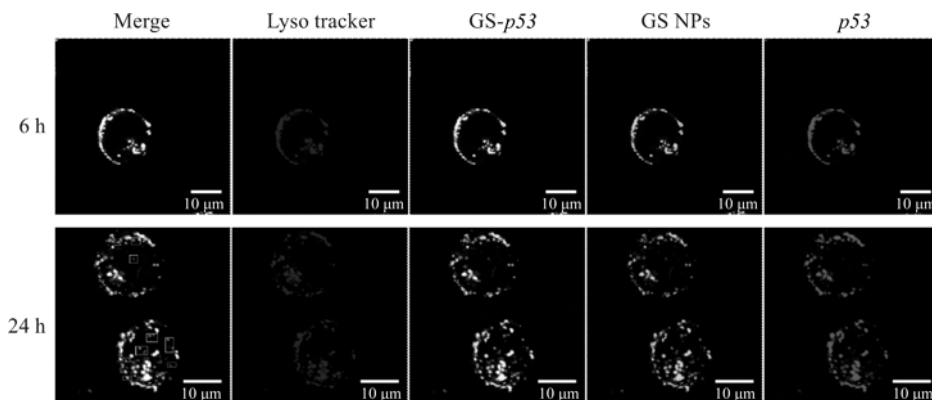


图 7 激光共聚焦显微镜观察 GS-p53 进入 Hep-3b 细胞后细胞内摄取情况

2.7 GS-p53 对肝癌细胞的抑制效果

图 8 为纳米颗粒终浓度为 600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (p53 终浓度为 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 的不同处理组对肝癌细胞 Hep-3b 分别处理 24 h 和 48 h 的抑制效果。从图 8 中可以看出 GS NPs 对肝癌细胞具有较好的生物相容性,其细胞存活率达到 80% 以上。GS NPs 携带 p53 后对肝癌细胞 Hep-3b 具有较显著的抑制效果;相对于裸 p53 质粒,GS-p53 表现出极显著的抑制作用,具有统计学意义。在培养 24 h 和 48 h 后,加入 GS-p53 纳米复合物组细胞存活率分别为 69.7% 和 63.3%,说明随着处理时间的延长,肝癌细胞的存活率有所降低,在 48 h 时表现出更强的抑制作用。推测可能是随着时间的延长,更多的 GS NPs 携带 p53 逃逸出溶酶体的吞噬,从而进行下一步转染的原因。

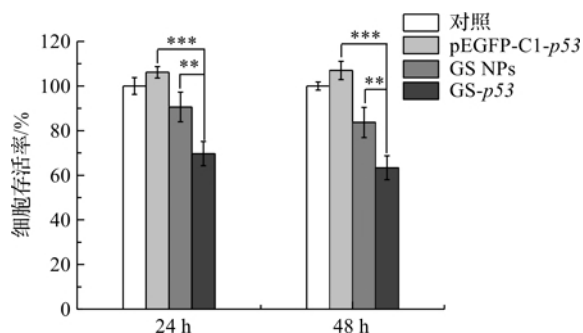


图 8 GS-p53 对肝癌细胞 Hep-3b 的抑制效果

注:**表示 $p < 0.01$,对 GS 组和 GS-p53 组进行统计学分析;***表示 $p < 0.001$,对 pEGFP-C1-p53 组和 GS-p53 组进行统计学分析。

2.8 Western blot 检测 p53 蛋白的表达水平

本文以 β -actin 蛋白为内参蛋白,用 Western blot 检测 GFP-p53 融合蛋白的表达情况,结果如图 9 所示,由图 9 可知,内参 β -actin 蛋白表达水平基本一致,而 GFP-p53 呈现不同的表达,说明在上样量相同的情况下,对于肝癌细胞 Hep-3b,裸 p53 没有融合蛋白的表达,而在有载体 GS NPs 的介导下, Hep-3b 细胞内能成功表达融合蛋白。因此,GS NPs 作为一种基因载体可成功携带 p53 进入肝癌细胞 Hep-3b 转染并使 GFP-p53 融合蛋白表达,从而促进肝癌细胞凋亡,达到一定的抑制效果。

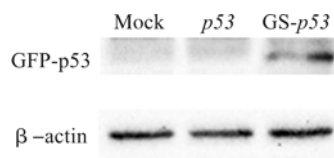


图 9 Hep-3b 细胞 p53 蛋白表达检测

3 结论

本文采用溶胶-凝胶法制备纳米明胶硅氧烷,探讨反应中不同 pH 值盐酸溶液的影响,并对其表征分析;通过凝胶电泳实验检测其对 pDNA 的负载率及释放性;CCK-8 法检测其生物相容性;激光共聚焦观察纳米复合物进入细胞后在胞内的摄取情况;MTT 法和 Western blot 实验综合评估其负载 p53 基因对肝癌细胞的抑制效果。主要结论如下:

a) 采用溶胶-凝胶法制备 GS NPs 过程中, 必须是在 pH 值大于 2.0 的弱酸环境下, 反应才能进行从而合成 GS NPs; 随着 pH 值的增大, 纳米颗粒的平均粒径由 255 nm 增大到 316 nm, 粒径分布变宽, 但其形貌不会产生较大影响, 仍呈无规则球状颗粒, 分散性较好, 且表面带有一定的正电荷。GS NPs 是以 pH 值 3.0 的盐酸溶液为反应基础条件下获得, 其粒径约 250 nm 左右、表面 Zeta 电位 38 mV。

b) GS NPs 在 30 : 1 时可有效负载 $p53$, 但作为基因载体其在 200 : 1 的质量比时合成的纳米复合物 GS- $p53$ 粒径较小, 表面带有一定的正电位, 最适合细胞膜的胞吞作用。此外, GS NPs 在盐溶液条件下可实现对 $p53$ 的释放。

c) GS NPs 对人正常肝细胞 L-02 的毒性较低, 具有良好的生物相容性。携带 $p53$ 进入细胞后少部分纳米复合物可逃逸出溶酶体的吞噬, 从而进行转染使 GFP- $p53$ 融合蛋白在肝癌细胞 Hep-3b 内成功表达, 促进肝癌细胞的凋亡, 对肝癌细胞具有显著的抑制效果。

参考文献:

- [1] Terry K, Copur M S. Molecular targeted therapy of hepatocellular carcinoma[J]. *Journal of Cancer Therapy*, 2013, 4(2): 426-439.
- [2] Yang J D, Roberts L R. Hepatocellular carcinoma: A global view[J]. *Nature Reviews Gastroenterol Hepatol*, 2010, 7(8): 448-458.
- [3] Bruix J, Gores G J, Mazzaferro V. Hepatocellular carcinoma: Clinical frontiers and perspectives[J]. *Gut*, 2014, 63(5): 844-855.
- [4] Bruix J, Sherman M. Management of hepatocellular carcinoma: An update[J]. *Hepatology*, 2011, 53(3): 1020-1022.
- [5] Chen K, Man K, Metselaar H J, et al. Rationale of personalized immunosuppressive medication for hepatocellular carcinoma patients after liver transplantation[J]. *Liver Transpl*, 2014, 20(3): 261-269.
- [6] Forner A, Llovet J M, Bruix J. Hepatocellular carcinoma. *Lancet*[J]. *Lancet*, 2012, 379(9822): 1245-1255.
- [7] Wirth T, Parker N, Ylä-Herttuala S. History of gene therapy[J]. *Gene*, 2013, 525(2): 162-169.
- [8] Wolfram J A, Donahue J K. Gene therapy to treat cardiovascular disease [J]. *Journal of the American Heart Association*, 2013, 2(4): e000119.
- [9] Mingozi F, High K A. Therapeutic in vivo gene transfer for genetic disease using AAV: Progress and challenges[J]. *Nature Reviews Genetics*, 2011, 12(5): 341-355.
- [10] Whiting R E H, Jensen C A, Pearce J W, et al. Intracerebroventricular gene therapy that delays neurological disease progression is associated with selective preservation of retinal ganglion cells in a canine model of CLN2 disease[J]. *Experimental Eye Research*, 2016, 146: 276-282.
- [11] Harris A L, Fox S, Bicknell R, et al. Gene therapy through signal transduction pathways and angiogenic growth factors as therapeutic targets in breast cancer [J]. *Cancer*, 2015, 74(S3): 1021-1025.
- [12] Nathwani A C, Reiss U M, Tuddenham E G D, et al. Long-term safety and efficacy of factor IX gene therapy in hemophilia B[J]. *New England Journal of Medicine*, 2014, 371(21): 1994-2004.
- [13] Mendell J R, Rodino-Klapac L, Sahenk Z, et al. Gene therapy for muscular dystrophy: Lessons learned and path forward[J]. *Neuroscience Letters*, 2012, 527(2): 90-99.
- [14] Ginn S L, Amaya A K, Alexander I E, et al. Gene therapy clinical trials worldwide to 2017: An update [J]. *Journal of Gene Medicine*, 2018: e3015.
- [15] Fischer M. Census and evaluation of $p53$ target genes [J]. *Oncogene*, 2017, 36(28): 3943-3956.
- [16] Ventura A, Kirsch D G, McLaughlin M E, et al. Restoration of $p53$ function leads to tumour regression in vivo[J]. *Nature*, 2007, 445(7128): 661-665.
- [17] Peng Z. Current status of gendicine in China: recombinant human Ad- $p53$ agent for treatment of cancers [J]. *Human Gene Therapy*, 2005, 16(9): 1016-1027.
- [18] Chen S, Chen J, Ma G, et al. Clinical therapeutic effect and biological monitoring of $p53$ gene in advanced hepatocellular carcinoma[J]. *American Journal of Clinical Oncology*, 2014, 37(1): 24-29.
- [19] Xu Q, Leong J, Chua Q Y, et al. Combined modality doxorubicin-based chemotherapy and chitosan-mediated $p53$ gene therapy using double-walled microspheres for treatment of human hepatocellular carcinoma[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(21): 5149-5162.
- [20] Dashnyam K, Perez R A, Singh R K, et al. Hybrid magnetic scaffolds of gelatin-siloxane incorporated with magnetite nanoparticles effective for bone tissue engineering[J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(77): 40841-40851.
- [21] 张龙, 胡洋, 林晓宁, 等. Tat-TTA1-PEG 共修饰明胶-硅氧烷纳米粒跨血脑屏障及对胶质瘤的靶向性研究 [J]. *中国生化药物杂志*, 2014, 34(8): 43-46.

- [22] 王志刚, 罗勇, 陈吕安, 等. 修饰性明胶-硅氧烷纳米粒介导降钙素基因相关肽基因转染对蛛网膜下腔出血后脑血管痉挛的预防作用[J]. 中华实验外科杂志, 2015, 32(12):3206-3206.
- [23] Tian X H, Wei F, Wang T X, et al. In vitro and in vivo studies on gelatin-siloxane nanoparticles conjugated with SynB peptide to increase drug delivery to the brain [J]. International Journal of Nanomedicine, 2012, 7(9):1031-1041.
- [24] Wang T X, Shang T, Ren L H S, et al. Uptake pathways and subsequent nucleus targeting of tat-conjugated gelatin-siloxane nanoparticles as nonviral gene vector[J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2014, 9(7):739-748.
- [25] He C, Hu Y, Yin L, et al. Effects of particle size and surface charge on cellular uptake and biodistribution of polymeric nanoparticles[J]. Biomaterials, 2010, 31(13):3657-3666.

Preparation of nano-gelatin siloxane and inhibition effect of its loaded *p53* gene on the hepatocellular carcinoma

ZHENG Weishi^a, SUN Yiqin^a, ZHAO Xueqin^a, CHEN Cen^a, KONG Xiangdong^b, XIE Chungang^a

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

Abstract: Gelatin siloxane nanoparticles (GS NPs) were prepared with sol-gel method, and the effect of hydrochloric acid solution with different pH on GS NPs was discussed. GS NPs were characterized through particle size, potential and morphology. The results showed that, hydrochloric acid solution with the pH value of 3.0 was the optimal condition to prepare GS NPs. The GS NPs with good dispersion presented irregular spherical. The average particle size was about 250 nm with concentrated distribution and the surface Zeta potential was 38 mV. To evaluate its feasibility as a gene carrier and the inhibition effect of loaded *p53* gene to liver cancer, gel electrophoresis was used to test the load rate and release of GS NPs on pDNA. CCK-8 method was applied to detect the biocompatibility and laser scanning confocal microscopy (LSCM) to observe intracellular uptake. The inhibition effect of GS NPs loaded with pEGFP-C1-*p53* on hepatocellular carcinoma cells was evaluated by using MTT and Western blot. The results showed that GS NPs could effectively load pDNA with the optimal load ratio of 200 : 1 and showed certain release in the salt solution. In addition, GS NPs had good biocompatibility and could carry pDNA to escape from the phagocytosis of lysosomes. After carrying pEGFP-C1-*p53*, it showed significant inhibition effect on hepatoma cells Hep-3b and mediated expression of GFP-*p53* fusion protein. The results of this study indicated that GS NPs could be used as a gene carrier and the loaded *p53* gene had certain inhibition effect on liver cancer cells.

Key words: gelatin siloxane; hepatocellular carcinoma; *p53*; inhibition effect

(责任编辑: 唐志荣)

关于二羧酸-三羧酸盐载体蛋白负调控 黄瓜花叶病毒积累的初步研究

高双玉,杜志游

(浙江理工大学生命科学学院,杭州 310018)

摘要: 黄瓜花叶病毒(*Cucumber mosaic virus*, CMV)的复制场所位于液泡膜,但是参与调控CMV复制的寄主蛋白因子有待进一步研究。植物二羧酸-三羧酸盐载体蛋白(Dicarboxylate-tricarboxylate carrier, DTC)为线粒体膜和液泡膜定位的跨膜蛋白,参与二羧酸盐和三羧酸盐的跨膜转运。为了探索DTC在CMV复制中的调控作用,通过基于烟草脆裂病毒(*Tobacco rattle virus*, TRV)的基因载体下调本氏烟体内DTC2(*NbDTC2*)的mRNA水平,并通过GFP荧光和Western blot分析DTC2下调表达后对CMV Δ 2b-eGFP积累量的影响,发现*NbDTC2*的下调表达增加CMV的积累水平;同时分析本氏烟DTC2的瞬时过表达对CMV Δ CP-eGFP积累的影响,通过观察eGFP荧光和Western blot检测,发现*NbDTC2*的过表达在一定程度上抑制病毒的积累。以上结果表明:DTC2负调控CMV的积累,可能参与植物对病毒的防御。

关键词: 黄瓜花叶病毒;复制;二羧酸-三羧酸盐载体蛋白

中图分类号: Q933

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0613-06

0 引言

黄瓜花叶病毒(*Cucumber mosaic virus*, CMV)是属于黄瓜花叶病毒属(*Cucumovirus*)的典型成员,作为模式病毒已用于病毒致病性、病毒与寄主相互作用和病毒进化等方面的研究^[1]。CMV是一种经济型重要的植物病毒,能侵染近1000种植物^[2-3]。CMV是一种正义单链RNA病毒,其基因组是由三条正义单链RNA组成,按照大小依次命名为RNA1、RNA2和RNA3。CMV基因组每条RNA链的5'-端均具有帽子结构,且3'-端具有类似tRNA的结构(tRNA-like structure, TLS)^[4-5]。RNA1是单顺反子,编码具有甲基转移酶结构域和解旋酶结构域的1a蛋白。RNA2编码含RNA聚合酶活性的2a蛋白,并通过其亚基因组RNA4A编码具有沉默抑制作用的2b蛋白^[6-7]。CMV 1a和2a蛋白负责CMV的复制。免疫组化实验显示CMV

1a和2a蛋白定位于植物的液泡膜,由此推断CMV的复制场所为液泡膜^[8]。RNA3编码两个开放阅读框(Open reading frame, ORF),其5'端ORF编码移动蛋白(Movement protein, MP),负责病毒的胞间移动和长距离移动^[9]。第二个ORF则通过其亚基因组RNA4编码外壳蛋白(Coat protein, CP),负责病毒基因组的包装和参与病毒的长距离移动^[10-11]。

植物内源的二羧酸-三羧酸盐载体蛋白(Dicarboxylate-tricarboxylate carrier, DTC)定位于线粒体膜和液泡膜,负责二羧酸盐和三羧酸盐的跨膜转运^[12],参与氨基酸的初步合成、脂肪酸的代谢和类异戊二烯的生物合成等代谢途径^[13-15]。拟南芥仅编码1个DTC基因,而烟草则编码4个DTC基因,分别为*NtDTC1*、*NtDTC2*、*NtDTC3*和*NtDTC4*^[16]。目前关于DTC蛋白的功能研究较少,尚未见有关该蛋白参与生物胁迫的报道。为了探索DTC蛋白在病毒侵染方面的是否具有一定作用,本文通过烟

收稿日期:2018-05-11 网络出版日期:2018-05-30

基金项目:国家自然科学基金项目(31470007)

作者简介:高双玉(1993-),女,安徽阜阳,硕士研究生,主要从事植物病理方面的研究。

通信作者:杜志游, E-mail:duzy@zstu.edu.cn

草脆裂病毒(*Tobacco rattle virus*, TRV)诱导的基因沉默和植物中瞬时过表达方法,分析本氏烟中 *NtDTC2* 下调表达与过表达对 CMV 编码蛋白的积累量影响,初步确定 *NtDTC2* 在 CMV 侵染寄主中的作用。

1 材料与方法

1.1 试剂

Q5 超保真 DNA 聚合酶购于 New England BioLabs 公司、限制性内切酶购于 Thermo Fisher Scientific 公司、凝胶回收试剂盒及质粒小提试剂盒购于 Axygen 公司、RT-PCR 试剂盒购于天根生物科技有限公司、eGFP 抗体购于 Santa Cruz biotechnology 公司,常规生化试剂购于上海生工生物技术有限公司和 Sigma 贸易有限公司。

1.2 材料

本氏烟(*Nicotiana benthamiana*)幼苗于植物生长室中恒温培养,温度为 25 °C,光周期为 16 h/8 h(光照/黑暗),待幼苗培养至两周以上用于农杆菌浸润。

CMV 基因组 RNA1、RNA2、RNA3 的侵染性克隆 pCB301-R1、pCB301-R2 和 pCB301-R3 为实验室前期构建和保存,构建方法参考文献[17]。增强型绿色荧光蛋白(Enhanced green fluorescent protein, eGFP)替换 2b ORF 的侵染性克隆 pCB301-R2-eGFP 和 eGFP 替换 CP ORF 的侵染性克隆 pCB301-R3-eGFP,由本实验室构建和保存。病毒诱导的基因沉默载体 pTRV-RNA1(TRV1)、pTRV-RNA2(TRV2)由清华大学刘玉乐教授实验室提供。

1.3 植物总 RNA 提取

利用液氮将 0.1 g 叶组织研磨粉碎,然后加入 1.0 mL RNA 提取溶液(50 mmol/L pH 值 5.2 NaAC,10 mmol/L pH 值 8.0 EDTA 和 1% SDS),继续研磨至匀浆。吸取匀浆至 RNase-free 的 1.5 mL 离心管中,加入等量的水饱和酚,涡旋混匀;在 4 °C,12000 r/min 条件下离心 6 min。之后吸取上清,按照 3:2 的比例加入苯酚/氯仿混合液(1:1 混合),涡旋混匀;在 4 °C,12000 r/min 条件下离心 6 min 后,吸取上清,然后用 3 倍体积的无水乙醇和 1/10 体积的 3 mol/L NaAC (pH 值 5.2)沉淀 RNA。最后,用 DEPC 水溶解 RNA,利用 Nanodrop 测定所提 RNA 的浓度和纯度。

1.4 质粒的构建

通过常规的克隆方法构建 DTC2 的 VIGS 沉默质粒。实验方法为:利用 oligo(dT)₁₂ 作为反转录引物,逆转录合成本氏烟总 RNA 的 cDNA,并用特异

的引物进行 PCR 扩增。RT-PCR 具体步骤根据天根生物科技有限公司 RT-PCR 试剂盒提供的说明。以合成的 cDNA 作为模板,利用 VIGS 引物对 VIGS Nb-Dtc2 F/VIGS Nb-Dtc2 R(表 1)扩增片段 DTC2 VIGS,经过 *Bam*H I 和 *Sma* I 消化后克隆至预先用相同限制性内切酶处理的载体 pTRV2,经挑取单斑鉴定后提取质粒 pTRV2-DTC2。构建瞬时过表达本氏烟 DTC2 的质粒 p35S-DTC2。具体构建方法为:以本氏烟 cDNA 为模板,利用引物对 Dtc2-OE-F/Dtc2-OE-R(表 1)扩增 DTC2 全长编码序列,经 *Eco*R I 和 *Bam*H I 消化后克隆至预先用相同限制性内切酶处理的质粒 p35S-Flag-HA,获得重组克隆质粒 p35S-DTC2。所有质粒需经序列测定以保证序列的准确性。质粒转化农杆菌,挑斑鉴定后,保存于-80 °C。

表 1 构建质粒的引物序列

引物名称	引物序列(5'-3')
VIGS Nb-Dtc2 F	AAGGATCCTTATGTGGTCTTACTGCTGG
VIGS Nb-Dtc2 R	AACCCGGGTACTACTGTAGCAGCCTACCCAA
Dtc2-OE F	AGAATTCGGCTGCTGAAGTAGAATAC
Dtc2-OE R	AAGGATCCTCCCTACGACGTCCA

1.5 农杆菌浸润接种

取 50 μ L 保存于-80 °C 的农杆菌(含相应的质粒)于含有抗生素利福平(30 mg/L)、庆大霉素(50 mg/L)和卡那霉素(50 mg/L)的 5 mL 的 LB 液体培养基中,于 28 °C 摇床,220 r/min 的条件下培养 16 h 对菌种进行菌种活化和扩大培养,离心收集各个农杆菌的菌体,最后将菌液悬浮于浸润缓冲液(10 mmol/L MgCl₂、10 mmol/L MES 和 200 mmol/L 乙酰丁香酮)中。利用分光光度计测量菌液在 600 nm 下的 OD 值,调整 TRV1、TRV2-DTC2、TRV2 菌液 OD 值为 0.2,调整 35S-DTC2、35S-Flag-HA、pCB301-R1、pCB301-R2、pCB301-R3、pCB301-R2-eGFP 以及 pCB301-R3-eGFP 菌液 OD 值为 0.5。按照 TRV1 与 TRV2-DTC2、TRV1 与 TRV2 的组合将菌液等体积混合。混合后的菌液于暗处放置 2~3 h,通过注射器接种于 4~5 叶期本氏烟。CMV 注射后 5 d,在紫外灯下观察 GFP 荧光,并拍照保存。

1.6 本氏烟总蛋白提取及 Western blot 检测

从 0.2 g 叶组织中提取植物总蛋白,具体操作方法参考文献[18]。蛋白样品需经酶标仪定量后,通过聚丙烯酰胺凝胶电泳分离。利用转膜仪,在电压 100 V 的条件下转膜 1 h,将蛋白质转移至硝酸纤维素膜。为了分析 CMV 编码的 eGFP 的积累量,利用 eGFP 多克隆抗体进行蛋白杂交检测。结

合一抗和二抗后,分别在 TBST 中洗膜三次,每次 10 min,之后在 TBS 中洗膜 10 min。利用 ECL 检测膜并通过 X 射线胶片的放射自显影来显现蛋白的特异性条带。

2 结果与分析

2.1 pTRV2-DTC2 重组克隆的构建

从本氏烟中提取植物总 RNA,通过反转录得到本氏烟的 cDNA,以 cDNA 为模板,利用 VIGS Nb-

Dtc2 F/VIGS Nb-Dtc2 R 引物对扩增 DTC2 VIGS 的 DNA 片段,片段预期大小约 300 bp。PCR 产物的电泳结果如图 1(a)所示,PCR 产物的扩增片段位于略高于 250 bp 条带的位置处,其大小与预期片段大小相符。将 PCR 扩增获得的目的 DNA 片段经 *Bam*H I 和 *Sma* I 酶切,克隆至 pTRV2 载体,获得 pTRV2-DTC2 重组质粒,其电泳结果如图 1(b)所示。重组质粒经 PCR 鉴定和测序,确定重组质粒含有目的片段的插入,且序列未见任何的突变。

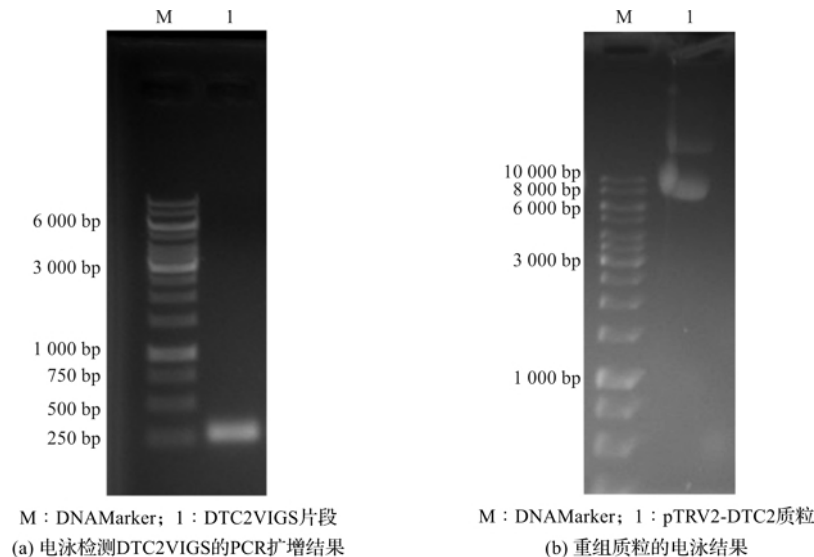


图 1 pTRV2-DTC2 质粒的构建

2.2 pDTC2-OE 质粒的构建

以本氏烟的 cDNA 为模板,利用 Dtc2-OE-F/Dtc2-OE-R 引物对扩增 DTC2 的全长 cDNA,片段大小约 800 bp,PCR 产物的电泳结果如图 2(a)所示。PCR 扩增产物位于 750~1000 bp 条带之间,与预期的片段大小相符。将 PCR 扩增获得的 DTC2-

OE 片段经限制性内切酶 *Eco*R I 和 *Bam*H I 消化后,克隆至载体 p35S-Flag-HA,获得过表达重组质粒 p35S-DTC2。电泳检测质粒 p35S-DTC2 如图 2(b)所示,电泳图显示质粒 p35S-DTC2 的大小与预期相符。质粒经 PCR 检测和序列测定,确定为含有目的片段的阳性克隆。

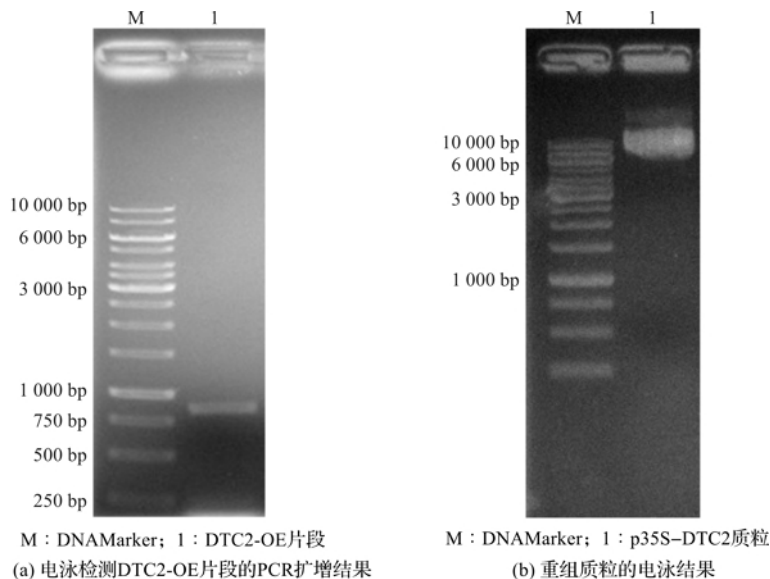
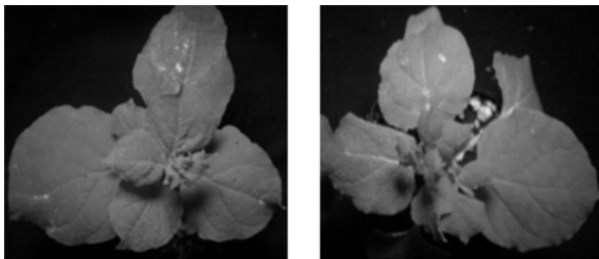


图 2 p35S-DTC2 质粒的构建

2.3 TRV下调的 *DTC2* mRNA 对 CMV 积累的影响

为了沉默本氏烟体内的 *DTC2* mRNA, 将 TRV1 和 TRV2-*DTC2* 混合注射入本氏烟叶片, 并以混合注射 TRV1 和 TRV2 作为阴性对照。注射后 12 d, 在注射叶的上部叶片接种 CMV Δ 2b-eGFP。接种病毒 5 d 后, 在紫外灯下观察各个处理的绿色荧光, 结果如图 3 所示。与阴性对照组 TRV2 处理的植株相比, CMV Δ 2b-eGFP 在 TRV2-*DTC2* 处理的叶组织中呈现更强的绿色荧光。在接种病毒后 5 d, 采取病毒接种叶, 并提取其总蛋白; 以 Rubisco 为二磷酸核酮糖氧合酶, 作为植物内参蛋白用于确定蛋白的上样量, 通过 Western blot 检测接种叶中 eGFP 的积累量, 结果显示: eGFP 的积累量在 TRV2-*DTC2* 处理的叶组织中比对照组提高 48% (图 4), 因此 *DTC2* 的下调表达促进 CMV 携带的 eGFP 蛋白的积累, 初步说明 *DTC2* 对 CMV 侵染本氏烟具有负调控作用。



(a) 对照组的 GFP 荧光 (b) *DTC2* 下调后的 GFP 荧光

图 3 紫外灯下观察 *DTC2* 下调后 CMV Δ 2b-eGFP 病毒产生的 GFP 荧光

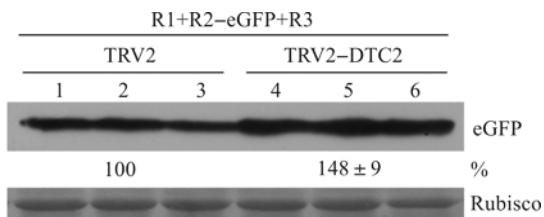


图 4 Western 杂交检测 *DTC2* 下调后 CMV Δ 2b-eGFP 病毒蛋白积累量

2.4 *DTC2* 的过量表达对 CMV 积累的影响

为了进一步分析 *DTC2* 对 CMV 积累的负调控作用, 本文通过农杆菌介导的瞬时过表达方法, 测定 *DTC2* 的过表达对 CMV 积累的影响。在同一叶片上注射 3 个浸润斑, 分别为 Mock (只接种浸润缓冲液)、Vector (35S-Flag-HA) 和 35S-*DTC2*。浸润 3 d 后, 在原来的浸润斑的位置接种 CMV Δ CP-eGFP, Mock 组仍只接种浸润缓冲液。病毒接种 3 d 后, 在紫外灯下观察绿色荧光的强度, 结果如图 5 所示。在 Vector 和 35S-*DTC2* 处理的区域均出现明显的 GFP 绿色荧光, 表明 CMV Δ CP-eGFP 接种区域已

有效地复制和翻译。与对照 Vector 相比, 过量表达 *DTC2* 蛋白的注射斑的绿色荧光相对较弱。病毒接种 3 d 后分别采取每个注射斑的叶片样品, 利用 Western blot 检测 eGFP 的积累量。结果显示, 本氏烟中过量表达 *DTC2* 蛋白后, CMV 携带的 eGFP 的积累量与对照组相比减少 24% (图 6), 这表明 *DTC2* 对 CMV 确实具有一定的影响, 进一步说明 *DTC2* 对 CMV 有一定的负调控作用。

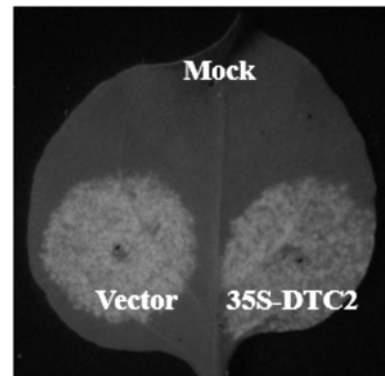


图 5 紫外灯下观察 *DTC2* 过表达对 CMV Δ CP-eGFP 产生 GFP 荧光的影响

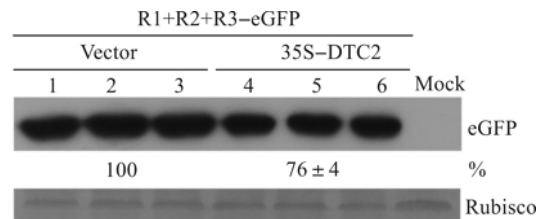


图 6 Western 杂交检测 *DTC2* 过表达对 CMV Δ CP-eGFP 产生的 GFP 蛋白积累量的影响

3 讨论

就 *DTC* 蛋白的功能而言, 除了跨膜转运二羧酸盐和三羧酸盐的功能之外^[15], 尚未有其它功能的报道。本文通过基因沉默和过表达本氏烟 *DTC2*, 初步确定 *DTC2* 负调控 CMV 的积累。寄主因子负调控病毒积累的途径包括降低病毒 RNA 的翻译和复制效率以及降低病毒 RNA 的体内稳定性。拟南芥编码的 RNA 结合蛋白 APUM5 通过结合 CMV RNA 的 3'UTR, 抑制病毒 RNA 的翻译, 从而负调控病毒的积累^[19]。siRNA 介导的抗病毒沉默是降低 CMV RNA 稳定性的主要途径, 但是, CMV 通过其编码的 RNA 沉默抑制子 2b 蛋白竞争性地结合 siRNA, 能有效地抑制寄主的抗病毒 RNA 沉默^[20-21]。由于本氏烟 *DTC2* 与 CMV 的复制场所均位于液泡膜, 本氏烟 *DTC2* 可能参与调控 CMV 的翻译或复制。除了寄主的蛋白因子之外, 膜脂质也参与病毒的复制, 并扮演重要的角色。磷脂酰乙醇

胺 (Phosphatidyl ethanolamine, PE) 和卵磷脂 (Phosphatidylcholine, PC) 分别正调控番茄丛矮病毒 (*Tomato bushy stunt virus*, TBSV) 和雀麦花叶病毒 (*Brome mosaic virus*, BMV) 的复制^[22-23]。DTC 介导的二羧酸盐和三羧酸盐的跨膜转运能够参与脂肪酸的代谢途径^[14-15]。因此,本氏烟 DTC2 的下调表达或过表达有可能影响植物体内脂质的合成代谢,从而间接地影响 CMV 的积累,关于 DTC2 调控 CMV 积累的分子机制仍有待进一步的研究。

4 结 论

本文通过构建 DTC2 的沉默载体以及过表达载体,在本氏烟中下调表达或过表达 DTC2 后,Western blot 分析 CMV 编码的 GFP 量的变化,主要结论如下:

a) 本氏烟 DTC2 下调表达促进 CMV Δ 2b-eGFP 的积累;

b) 本氏烟 DTC2 过表达抑制 CMV Δ CP-eGFP 的积累。

基于以上结果,初步确定本氏烟 DTC2 蛋白在植物中负调控 CMV 的积累,DTC2 调控 CMV 侵染寄主植物的分子机制有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] Jacquemond M. *Cucumber Mosaic Virus* [J]. *Advances in Virus Research*, 2012, 84(1): 439-504.
- [2] Palukaitis P, Garcia-Arenal F. *Cucumoviruses* [J]. *Advances in Virus Research*, 2003, 62(1): 241-323.
- [3] Mochizuki T, Ohki S T. *Cucumber mosaic virus*: Viral genes as virulence determinants [J]. *Molecular Plant Pathology*, 2012, 13(3): 217-225.
- [4] Ahlquist P, Dasgupta R, Kaesberg P. Near identity of 3-RNA secondary structure in *Bromoviruses* and *Cucumber mosaic virus* [J]. *Cell*, 1981, 23(1): 183-189.
- [5] Perret V, Florentz C, Dreher T, et al. Structural analogies between the 3' tRNA-like structure of *Brome mosaic virus* RNA and yeast tRNA^{Tyr} revealed by protection studies with yeast tyrosyl-tRNA synthetase [J]. *European Journal of Biochemistry*, 1989, 185(2): 331-339.
- [6] Zhang X P, Liu D S, Yan T et al. *Cucumber mosaic virus* coat protein modulates the accumulation of 2b protein and antiviral silencing that causes symptom recovery in planta [J]. *PLoS Pathogen*, 2017, 13(7): e1006522.
- [7] Du Z Y, Chen A Z, Chen W H, et al. Nuclear-cytoplasmic partitioning of *Cucumber mosaic virus* protein 2b determines the balance between its roles as a virulence determinant and an RNA-silencing suppressor [J]. *Journal of Virology*, 2014, 88(10): 5228-5241.
- [8] Cillo F, I M R, Palukaitis P. In situ localization and tissue distribution of the replication-associated proteins of *Cucumber mosaic virus* in tobacco and cucumber [J]. *Journal of Virology*, 2002, 76(21): 10654-10664.
- [9] Mise K, Ahlquist P. Host-specificity restriction by *Bromovirus* cell-to-cell movement protein occurs after initial cell-to-cell spread of infection in nonhost plants [J]. *Virology*, 1995, 206(1): 276-286.
- [10] Palukaitis P, Roossinck M J, Dietzgen R G, et al. *Cucumber mosaic virus* [J]. *Advances in Virus Research*, 1992, 41(1): 281-286.
- [11] Mochizuki T, Ohki S T. *Cucumber mosaic virus*: Viral genes as virulence determinants [J]. *Molecular Plant Pathology*, 2012, 13(3): 217-225.
- [12] Schmidt U G, Endler A, Schelbert S, et al. Novel tonoplast transporters identified using a proteomic approach with vacuoles isolated from cauliflower buds [J]. *Plant Physiology*, 2007, 145(1): 216-229.
- [13] Vivekananda J, Beck C F, Oliver D J. Monoclonal antibodies as tools in membrane biochemistry. Identification and partial characterization of the dicarboxylate transporter from pea leaf mitochondria [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1988, 263(10): 4782-4788.
- [14] Hanning I, Baumgarten K, Schott K, et al. Oxaloacetate transport into plant mitochondria [J]. *Plant Physiology*, 1999, 119(3): 1025-1032.
- [15] Picault N, Palmieri L, Pisano I, et al. Identification of a novel transporter for dicarboxylates and tricarboxylates in plant mitochondria bacterial expression, reconstitution, functional characterization, and tissue distribution [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2002, 277(27): 24204-24211.
- [16] McIntosh C A, Oliver D J. Isolation and characterization of the tricarboxylate transporter from pea mitochondria [J]. *Plant Physiology*, 1992, 100(4): 2030-2034.
- [17] Liao Q, Tu Y, Carr J P, et al. An improved *Cucumber mosaic virus*-based vector for efficient decoying of plant microRNAs [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(13): 178-183.
- [18] Naylor M, Murphy A M, Berry J O, et al. Salicylic acid can induce resistance to plant virus movement [J]. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 1998, 11(9): 860-868.
- [19] Huh S U, Min J K, Paek K H. Arabidopsis pumilio protein APUM5 suppresses *Cucumber mosaic virus* infection via direct binding of viral RNAs [J].

- Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(2):779-783.
- [20] Díazpendón J A, Ding S W. Direct and indirect roles of viral suppressors of RNA silencing in pathogenesis[J]. Annual Review of Phytopathology, 2008, 46(46):303-326.
- [21] Du Z, Chen A, Chen W, et al. Nuclear-cytoplasmic partitioning of *Cucumber mosaic virus* protein 2b determines the balance between its roles as a virulence determinant and an RNA-silencing suppressor[J]. Journal of Virology, 2014, 88(10):5228-5241.
- [22] Xu K, Nagy P D. RNA virus replication depends on enrichment of phosphatidylethanolamine at replication sites in subcellular membranes[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112(14):1782-1791.
- [23] Zhang J, Zhang Z, Chukkapalli V, et al. Positive-strand RNA viruses stimulate host phosphatidylcholine synthesis at viral replication sites[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(8):1064-1072.

Preliminary study on the negative regulation of *Cucumber mosaic virus* accumulation by dicarboxylate-tricarboxylate carrier

GAO Shuangyu, DU Zhiyou

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

Abstract: The replication site of *Cucumber mosaic virus* (CMV) is located on vacuolar membrane, but the host protein factors involved in CMV replication need further study. Plant Dicarboxylate-tricarboxylate carrier (DTC) is the transmembrane protein that locates the mitochondrial membrane and vacuole membrane, and is responsible for transportation of dicarboxylate and tricarboxylate. To investigate the regulation role of DTC in CMV replication, mRNA level of *DTC2* (*NbDTC2*) in *Nicotiana benthamiana* was lowered through the genophore of *Tobacco rattle virus* (TRV). The influence of CMV Δ 2b-eGFP accumulation after down-regulation of *DTC2* was analyzed with GFP fluorescence and Western blot. It was found that, the down-regulation of *NbDTC2* increased the accumulation level of CMV. Meanwhile, the influence of transient overexpression of *DTC2* on accumulation of CMV Δ CP-eGFP was analyzed. The results of GFP fluorescence and western blot showed that overexpression of *NbDTC2* inhibited accumulation of the virus to some extent. The above results indicate that, *DTC2* negatively regulates CMV accumulation, which may participate in the defense against CMV.

Key words: *Cucumber mosaic virus*; replication; dicarboxylate-tricarboxylate carrier

(责任编辑:唐志荣)

含有 2 的幂次的 Euler 和的研究

陈 瑶,王伟平

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘 要: 利用生成函数及特殊函数的积分,建立含有 2^n 的 Euler 和与交错 Euler 和的关系,并系统地得到一些含有 2^n 的 Euler 和的值。结果表明:权 2,3 的含有 2^n 的 Euler 和可以用 zeta 值表示;权 4 的含有 2^n 的 Euler 和可以用 $\text{Li}_i\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $\ln(2)$ 及 zeta 值表示;权 5 的两个含有 2^n 的 Euler 和 $S_{1,1}\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $S_{1^2,1}\left(\frac{1}{2}\right)$ 可以分别用 $\text{Li}_5\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $\ln(2)$ 及 zeta 值表示。

关键词: 调和数;生成函数;Euler 和

中图分类号: O157.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0619-05

0 引 言

广义调和数的定义为

$$H_0^{(p)} = 0, \quad H_n^{(p)} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{j^p}, \quad n, p = 1, 2, \dots$$

当 $p = 1$ 时为经典的调和数,用 H_n 表示。

设 p_1, p_2, \dots, p_m 为正整数,且 $p_1 \leq p_2 \leq \dots \leq p_m$, $x \in [-1, 1)$, 记

$$S_{p_1 p_2 \dots p_m, q}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^{(p_1)} H_n^{(p_2)} \dots H_n^{(p_m)}}{n^q} x^n,$$

称 $p_1 + \dots + p_m + q$ 为 $S_{p_1 p_2 \dots p_m, q}(x)$ 的权。为方便起见,类似整数分拆的记法,将重复的数字用幂的形式来表示,例如,

$$S_{1^2 2^3 4, p}(x) = S_{112224, p}(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^2 (H_n^{(2)})^3 H_n^{(4)}}{n^p} x^n.$$

在 $S_{p_1 p_2 \dots p_m, q}(x)$ 中令 $x = 1$, 就得到经典的 Euler 和 $S_{p_1 p_2 \dots p_m, q}$ 。Berndt^[1] 指出, Euler 和的研究起源于 1742 年,在与 Goldbach 的通信中, Euler 首先考虑了线性和

$$S_{p, q} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^{(p)}}{n^q}, \quad p \geq 1, \quad q \geq 2,$$

并得出很多结果。例如, Euler 指出当 $q \geq 2$ 时, $S_{1, q}$ 可以用 zeta 值表示:

$$S_{1, q} = \left(1 + \frac{q}{2}\right) \zeta(q+1) - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{q-2} \zeta(k+1) \zeta(q-k),$$

其中 zeta 值就是 Riemann zeta 函数 $\zeta(s) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^s}$ 在

正整数处的值。Euler 还指出当 $p = q$, $p + q$ 为奇数, $(p, q) = (2, 4)$ 或 $(4, 2)$ 时,线性和 $S_{p, q}$ 可以用 zeta 值表示。之后, Euler 和的研究受到很多著名数学家的关注。例如, Bailey 等^[2] 利用 PSLQ 算法进行数值计算,得到很多 Euler 和的表达式。Borwein 等^[3] 研究了二次 Euler 和 $S_{1^2, q}$ 与 $S_{2, q}$ 的关系。Flajolet 等^[4] 利用 Contour 积分与留数计算得到了几类 Euler 和的表达式。近年来, Euler 和的研究又取得了很大的进展。Xu 等^[5] 基于对 Tornheim 型级数的计算提出了一种计算非线性 Euler 和的方法,进而得到一些二次与三次 Euler 和的表达式。Xu^[6] 通过多重积分,建立了非线性 Euler 和与多重 zeta 值的关系,得到了很多 Euler 和。Wang 等^[7] 利用 Bell 多项式、生成函数以及特殊函数的积分,建立了许多混合 Euler 和与 Stirling 和,并提出了计算未知 Euler 和

收稿日期: 2018-04-04 网络出版日期: 2018-05-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(11671360)

作者简介: 陈 瑶(1994-),女,河南安阳人,硕士研究生,主要从事组合数学方面的研究。

通信作者: 王伟平, E-mail: wpingwang@zstu.edu.cn

的算法。

在 $S_{p_1, p_2, \dots, p_m, q}(x)$ 中令 $x = -1$, 得到交错 Euler 和; 令 $x = \frac{1}{2}$, 得到含有 2^n 的 Euler 和。关于这两种形式的 Euler 和的研究工作也有很多。Doelder^[8] 通过多对数函数及对数函数的积分, 研究了 $\sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^q} (\psi(k) - \psi(1))^p$, 其中: $p = 1, 2; q = 1, 2, 3; \psi(x)$ 为 digamma 函数, $\psi(x) = \frac{d \ln \Gamma(x)}{dx} = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}, \psi(k) - \psi(1) = H_{k-1}$. Doelder 在上述无穷级数中令 $x = -1$ 及 $x = \frac{1}{2}$ 得到几个交错的 Euler 和与含有 2^n 的 Euler 和。Choi 等^[9] 利用 Kummer 求和公式得到 6 个含有 2^n 的 Euler 和, 例如, $S_{1,2}\left(\frac{1}{2}\right), S_{1^2,2}\left(\frac{1}{2}\right)$ 与 $S_{2,2}\left(\frac{1}{2}\right)$ 。Xu 等^[10-11] 利用特殊函数积分、Stirling 数、Bell 多项式以及 Dirichlet 级数得出了很多交错 Euler 和及一些其他形式的级数。

本文主要研究含有 2^n 的 Euler 和, 并通过生成函数及特殊函数积分系统地计算出一些低阶的含有 2^n 的 Euler 和的值。

1 一些引理

引理 1 当 $k \geq 1$ 时, 第一类无符号 Stirling 数满足如下生成函数:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \begin{bmatrix} n \\ k \end{bmatrix} \frac{t^n}{n!} = \frac{(-1)^k}{k!} \ln^k(1-t) \quad (1)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \begin{bmatrix} n \\ k \end{bmatrix} \frac{t^n}{n \cdot n!} = \sum_{j=1}^{k+1} \frac{(-1)^{k-j}}{(k-j+1)!} \ln^{k-j+1}(1-t) \text{Li}_j(1-t) + \zeta(k+1) \quad (2)$$

其中 $\text{Li}_p(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n^p}$ 为多对数函数。

引理 1 中(1)即为第一类无符号 Stirling 数的指数型生成函数。Wang 等^[7] 在(1)的基础上通过积分进一步得到生成函数(2)。利用第一类无符号 Stirling 数与 Bell 多项式的关系^[7]:

$$\begin{bmatrix} n+1 \\ k+1 \end{bmatrix} = (-1)^k \frac{n!}{k!} Y_k(-0!H_n^{(1)}, -1!H_n^{(2)}, \dots, -(k-1)!H_n^{(k)}),$$

可以将(1)和(2)改写为

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \sum_{i=0}^{k-1} \frac{\tilde{Y}_{k-i-1}(n)}{(k-i-1)!n^{i+1}} t^n = \frac{(-1)^k}{k!} \ln^k(1-t) \quad (3)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \sum_{i=0}^{k-1} \frac{\tilde{Y}_{k-i-1}(n)}{(k-i-1)!n^{i+2}} t^n = \sum_{j=1}^{k+1} \frac{(-1)^{k-j}}{(k-j+1)!} \ln^{k-j+1}(1-t) \text{Li}_j(1-t) + \zeta(k+1) \quad (4)$$

其中 $\tilde{Y}_k(n) = Y_k(-0!H_n^{(1)}, -1!H_n^{(2)}, \dots, -(k-1)!H_n^{(k)}), Y_k(x_1, x_2, \dots, x_k)$ 为指数型完全 Bell 多项式

$$\exp\left(\sum_{m=1}^{\infty} x_m \frac{t^m}{m!}\right) = \sum_{k=0}^{\infty} Y_k(x_1, x_2, \dots, x_k) \frac{t^k}{k!}.$$

当 $t = \frac{1}{2}$ 时, 由(3)和(4)可以得到

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \sum_{i=0}^{k-1} \frac{\tilde{Y}_{k-i-1}(n)}{(k-i-1)!n^{i+1} \cdot 2^n} = \frac{\ln^k(2)}{k!} \quad (5)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{k-1} \sum_{i=0}^{k-1} \frac{\tilde{Y}_{k-i-1}(n)}{(k-i-1)!n^{i+2} \cdot 2^n} = \sum_{j=1}^{k+1} \frac{-\ln^{k-j+1}(2)}{(k-j+1)!} \text{Li}_j\left(\frac{1}{2}\right) + \zeta(k+1) \quad (6)$$

由(5)和(6)可以进一步得到含有 2^n 的 Euler 和的关系式。

此外, Wang 等^[7] 利用序列 (H_n) 及 $(H_n^{(r)})$ 的生成函数得到 $\left(\frac{H_n^2}{n^2}\right)$ 及 $\left(\frac{H_n^{(r)}}{n}\right)$ 的生成函数。

引理 2 序列 $\left(\frac{H_n^2}{n^2}\right)$ 以及序列 $\left(\frac{H_n^{(r)}}{n}\right)$ 满足如下生成函数:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^2}{n^2} t^n = \text{Li}_4(t) + \frac{1}{2} \text{Li}_2^2(t) - \frac{1}{3} \ln^3(1-t) \ln(t) - \ln^2(1-t) \text{Li}_2(1-t) + 2 \ln(1-t) \text{Li}_3(1-t) - 2 \text{Li}_4(1-t) + 2 \zeta(4) \quad (7)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^{(r)}}{n} t^n = (r+1) \text{Li}_{r+1}(t) - \text{Li}_r(t) \ln(1-t) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n}{n^r} t^n - \sum_{j=1}^{r-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^{(j)}}{n^{r-j+1}} t^n \quad (8)$$

在(8)中令 $t = \frac{1}{2}$, 可得

$$S_{r,1}\left(\frac{1}{2}\right) = (r+1) \text{Li}_{r+1}\left(\frac{1}{2}\right) + \text{Li}_r\left(\frac{1}{2}\right) \ln(2) - S_{1,r}\left(\frac{1}{2}\right) - \sum_{j=1}^{r-1} S_{j,r-j+1}\left(\frac{1}{2}\right) \quad (9)$$

再令 r 取特殊值也可得到含有 2^n 的 Euler 和的关系式。

最后, Choi 等^[9] 利用 Kummer 求和公式得到两个含有 2^n 的无穷级数的表达式。

引理 3 设 $k \geq 0$ 为整数, 则

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{p_k}{n \cdot 2^n} = (-1)^k \frac{2^k - 1}{2^k} \zeta(k+1) \quad (10)$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{p_k}{n^2 \cdot 2^n} = (-1)^{k+1} \frac{2^k - 1}{2^k} \zeta(k+1) \ln(2) + \frac{(-1)^k}{2} (k+1) \zeta(k+2) + \frac{(-1)^{k+1}}{2^{k+1}} \sum_{i=1}^{k-1} (2^i - 1)(2^{k-i} - 1) \zeta(i+1) \zeta(k-i+1) \tag{11}$$

其中 p_k 满足以下递推关系:

$$p_0 = 1, \quad p_1 = -H_n, \\ (k+1)p_{k+1} = \sum_{i=0}^k (-1)^{i+1} H_n^{(i+1)} p_{k-i}.$$

2 权 2, 3, 4 的含有 2^n 的 Euler 和的计算

利用上述引理可以系统地得到权 2, 3, 4 的含有 2^n 的 Euler 和的值。

定理 1 权为 2, 3 的 4 个含有 2^n 的 Euler 和可以用 zeta 值表示。

证明 权为 2, 3 的 4 个含有 2^n 的 Euler 和为

$$S_{1,1}\left(\frac{1}{2}\right), S_{1^2,1}\left(\frac{1}{2}\right), S_{1,2}\left(\frac{1}{2}\right) \text{ 与 } S_{2,1}\left(\frac{1}{2}\right).$$

在 (5) 中, 令 $k = 2$ 得 $S_{1,1}\left(\frac{1}{2}\right) - \text{Li}_2\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \ln^2(2)$, 即

$$S_{1,1}\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \zeta(2).$$

在 (5) 中令 $k = 3$, 在 (6) 和 (10) 中令 $k = 2$, 可以得到

$$\frac{1}{2} S_{1^2,1}\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} S_{2,1}\left(\frac{1}{2}\right) - S_{1,2}\left(\frac{1}{2}\right) +$$

$$\text{Li}_3\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{6} \ln^3(2),$$

$$S_{1,2}\left(\frac{1}{2}\right) - \text{Li}_3\left(\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{2} \ln^3(2) - \ln(2) \text{Li}_2\left(\frac{1}{2}\right) -$$

$$\text{Li}_3\left(\frac{1}{2}\right) + \zeta(3),$$

$$\frac{1}{2} S_{1^2,1}\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2} S_{2,1}\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{3}{4} \zeta(3).$$

解以上三个线性方程构成的方程组可以得到权 3 的所有 Euler 和:

$$S_{1^2,1}\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{7}{8} \zeta(3), S_{1,2}\left(\frac{1}{2}\right) = \zeta(3) - \frac{1}{2} \zeta(2) \ln(2),$$

$$S_{2,1}\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{5}{8} \zeta(3).$$

定理 2 权 4 的 6 个含有 2^n 的 Euler 和可以用

$$\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right), \ln(2) \text{ 及 zeta 值表示.}$$

证明 权 4 的 6 个含有 2^n 的 Euler 和为 $S_{1^3,1}\left(\frac{1}{2}\right)$,

$$S_{1^2,2}\left(\frac{1}{2}\right), S_{1,3}\left(\frac{1}{2}\right), S_{12,1}\left(\frac{1}{2}\right), S_{2,2}\left(\frac{1}{2}\right) \text{ 与 } S_{3,1}\left(\frac{1}{2}\right).$$

在 (5) 中令 $k = 4$, 可以得到

$$\frac{1}{3} S_{3,1}\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} S_{12,1}\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{6} S_{1^3,1}\left(\frac{1}{2}\right) +$$

$$\frac{1}{2} S_{2,2}\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{2} S_{1^2,2}\left(\frac{1}{2}\right) + S_{1,3}\left(\frac{1}{2}\right) -$$

$$\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{24} \ln^4(2).$$

类似地, 在 (6) 和 (10) 中令 $k = 3$, 在 (11) 中令 $k = 2$ 可以得到另外 3 个方程。

除此之外, 在 (7) 中令 $t = \frac{1}{2}$, 在 (9) 中令 $r = 3$,

可以得到

$$S_{1^2,2}\left(\frac{1}{2}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^2}{n^2 \cdot 2^n} = -\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{37}{16} \zeta(4) -$$

$$\frac{7}{4} \zeta(3) \ln(2) + \frac{1}{4} \zeta(2) \ln^2(2) - \frac{1}{24} \ln^4(2),$$

$$S_{3,1}\left(\frac{1}{2}\right) = 4\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) + \text{Li}_3\left(\frac{1}{2}\right) \ln(2) - 2S_{1,3}\left(\frac{1}{2}\right) -$$

$$S_{2,2}\left(\frac{1}{2}\right).$$

解以上线性方程组可以得到权 4 的所有 Euler 和:

$$S_{1^3,1}\left(\frac{1}{2}\right) = -5\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{25}{4} \zeta(4) - \frac{35}{8} \zeta(3) \ln(2) +$$

$$\frac{5}{4} \zeta(2) \ln^2(2) - \frac{5}{24} \ln^4(2),$$

$$S_{1^2,2}\left(\frac{1}{2}\right) = -\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{37}{16} \zeta(4) - \frac{7}{4} \zeta(3) \ln(2) +$$

$$\frac{1}{4} \zeta(2) \ln^2(2) - \frac{1}{24} \ln^4(2),$$

$$S_{1,3}\left(\frac{1}{2}\right) = \text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{8} \zeta(4) - \frac{1}{8} \zeta(3) \ln(2) +$$

$$\frac{1}{24} \ln^4(2),$$

$$S_{12,1}\left(\frac{1}{2}\right) = \text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{1}{8} \zeta(4) + \frac{7}{8} \zeta(3) \ln(2) -$$

$$\frac{1}{4} \zeta(2) \ln^2(2) + \frac{1}{24} \ln^4(2),$$

$$S_{2,2}\left(\frac{1}{2}\right) = \text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) + \frac{1}{16} \zeta(4) + \frac{1}{4} \zeta(3) \ln(2) -$$

$$\frac{1}{4} \zeta(2) \ln^2(2) + \frac{1}{24} \ln^4(2),$$

$$S_{3,1}\left(\frac{1}{2}\right) = \text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) - \frac{5}{16} \zeta(4) + \frac{7}{8} \zeta(3) \ln(2) -$$

$$\frac{1}{4} \zeta(2) \ln^2(2) + \frac{1}{24} \ln^4(2).$$

3 含有 2^n 的 Euler 和与交错 Euler 和的关系

Xu^[12] 通过以下积分定义了序列 $(Y_k(n))$:

$$Y_k(n) = (-1)^k n \int_0^1 (-1)^{n-1} \ln^k(1-x) dx.$$

该序列满足如下递推公式:

$$Y_0(n) = 1,$$

$$Y_k(n) = \sum_{j=0}^{k-1} \binom{k-1}{j} (k-j-1)! H_n^{(k-j)} Y_j(n).$$

利用序列 $(Y_k(n))$ 可以建立含有 2^n 的 Euler 和与交错 Euler 和的关系。

定理 3 对于正整数 k , 有

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^{(m+1)}}{n \cdot 2^n} = \frac{1}{m!} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Y_m(n)}{n^2} (-1)^{n-1}.$$

证明 考虑积分 $I(m) = \int_0^1 \frac{\ln\left(1-\frac{x}{2}\right) \ln^m x}{1-x} dx$ 。

一方面, 将 $\ln\left(1-\frac{x}{2}\right)$ 展开并计算所得积分有

$$\begin{aligned} I(m) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n \cdot 2^n} \int_0^1 \frac{x^n \ln^m x}{1-x} dx \\ &= (-1)^{m+1} m! \zeta(m+1) \ln(2) + \\ &\quad (-1)^m m! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^{(m+1)}}{n \cdot 2^n} \end{aligned} \quad (12)$$

另一方面, 直接做变量替换 $x \rightarrow 1-t$ 可得

$$\begin{aligned} I(m) &= \int_0^1 \frac{\ln\left(\frac{1+t}{2}\right) \ln^m(1-t)}{t} dt \\ &= (-1)^m \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Y_m(n)}{n^2} (-1)^{n-1} + \\ &\quad \ln(2) \cdot (-1)^{m+1} m! \zeta(m+1) \end{aligned} \quad (13)$$

结合(12)和(13)可以得到结果。

推论 1 含有 2^n 的 Euler 和 $S_{4,1}\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $S_{1^2,2,1}\left(\frac{1}{2}\right)$

可以由 $\text{Li}_5\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right)$ 、 $\ln(2)$ 及 zeta 值表示:

$$\begin{aligned} S_{4,1}\left(\frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{6} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H_n^3 + 3H_n H_n^{(2)} + 2H_n^{(3)}}{n^2} (-1)^{n-1} \\ &= -\text{Li}_5\left(\frac{1}{2}\right) - \text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) \ln(2) + \frac{27}{32} \zeta(5) + \\ &\quad \frac{7}{16} \zeta(2) \zeta(3) - \frac{7}{16} \zeta(3) \ln^2(2) + \\ &\quad \frac{1}{6} \zeta(2) \ln^3(2) - \frac{1}{30} \ln^5(2), \\ S_{1^2,2,1}\left(\frac{1}{2}\right) &= 3\text{Li}_5\left(\frac{1}{2}\right) + 3\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) \ln(2) - \frac{31}{32} \zeta(5) - \\ &\quad \frac{7}{16} \zeta(2) \zeta(3) + \frac{21}{16} \zeta(3) \ln^2(2) - \\ &\quad \frac{1}{12} \zeta(2) \ln^3(2) + \frac{1}{10} \ln^5(2). \end{aligned}$$

证明 在定理 3 中令 $k=3$, 再结合[10]中交

错 Euler 和的值即可得到 $S_{4,1}\left(\frac{1}{2}\right)$ 。再令(5)中的 $k=5$, 令(6),(10)中的 $k=4$, 可以得到

$$\begin{aligned} S_{1^2,2,1}\left(\frac{1}{2}\right) + S_{4,1}\left(\frac{1}{2}\right) &= -\frac{1}{8} \zeta(5) + \frac{1}{15} \ln^5(2) - \\ &\quad \frac{1}{3} \zeta(2) \ln^3(2) + \frac{7}{8} \zeta(3) \ln^2(2) + \\ &\quad 2\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right) \ln(2) + 2\text{Li}_5\left(\frac{1}{2}\right), \end{aligned}$$

进而可以解出 $S_{1^2,2,1}\left(\frac{1}{2}\right)$ 。

4 结 论

本文利用生成函数的方法得到权 2,3,4 的所有含有 2^n 的 Euler 和, 并利用特殊函数积分的方法建立含有 2^n 的 Euler 和与交错 Euler 和的关系, 由此计算出两个权 5 的含有 2^n 的 Euler 和。笔者将在后续的研究中利用生成函数、特殊函数积分, 建立更多的含有 2^n 的 Euler 和与交错 Euler 和的关系, 得到足够多的方程, 由此求解出所有权 5,6 的含有 2^n 的 Euler 和。

参考文献:

- [1] Berndt B C. Ramanujan's Notebooks. Part I[M]. New York: Springer-Verlag, 1985.
- [2] Bailey D, Borwein J, Roland Girgensohn. Experimental evaluation of Euler sums[J]. Experimental Mathematics, 1994, 3(1): 17-30.
- [3] Borwein D, Borwein J M. Explicit evaluation of Euler sums[J]. Proceedings of the Edinburgh Mathematical Society, 1995, 38(2): 277-294.
- [4] Flajolet Philippe, Salvy Bruno. Euler sums and contour integral representations[J]. Experimental Mathematics, 1998, 7(1): 15-35.
- [5] Xu C, Li Z. Tornheim type series and nonlinear Euler sums[J]. Journal of Number Theory, 2017, 174: 40-67.
- [6] Xu C. Multiple zeta values and Euler sums[J]. Journal of Number Theory, 2017, 177: 443-478.
- [7] Wang W, Lü Y. Euler sums and Stirling sums[J]. Journal of Number Theory, 2018, 185: 160-193.
- [8] Doelder P J D. On some series containing $\psi(x)-\psi(y)$ and $(\psi(x)-\psi(y))^2$ for certain values of x and y [J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 1991, 37(1-3): 125-141.
- [9] Choi J, Srivastava H M. Explicit evaluation of Euler and related sums[J]. Ramanujan Journal, 2005, 10(1): 51-70.
- [10] Xu C. Some formulas of Dirichlet series [EB/OL].

- (2017-08-01)[2018-04-04]. <https://www.researchgate.net/publication/319182409>. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2016arXiv160904924X>.
- [11] Xu C, Cai Y. On harmonic numbers and nonlinear Euler sums [EB/OL]. (2001-12-19) [2002-04-15].
- [12] Xu C, Yan Y, Shi Z. Euler sums and integrals of polylogarithm functions[J]. Journal of Number Theory, 2016,165:84-108.

Studies on Euler sums with power of 2

CHEN Yao, WANG Weiping

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

Abstract: In this paper, generating functions and integrals of special functions are used to establish a relation between the Euler sums with 2^n and the alternating Euler sums, and some special Euler sums with power of 2 are obtained systematically. The results show that the Euler sums with 2^n of weights 2, 3 can be expressed with zeta values. The Euler sums with 2^n of weight 4 can be expressed with $\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right)$, $\ln(2)$ and zeta values. The two Euler sums with 2^n of weight 5, $S_{4,1}\left(\frac{1}{2}\right)$ and $S_{1^2 2,1}\left(\frac{1}{2}\right)$ can be expressed with $\text{Li}_5\left(\frac{1}{2}\right)$, $\text{Li}_4\left(\frac{1}{2}\right)$, $\ln(2)$ and the zeta values.

Key words: harmonic numbers; generating functions; Euler sums

(责任编辑: 康 锋)

广义可压缩杠杆方程的精确行波解

王越,张丽俊

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要:运用微分方程定性理论和动力系统分支方法研究了一类广义可压缩杠杆方程的有界行波解。再次说明了行波系统的奇直线对非线性波方程行波解光滑性的影响,奇直线的存在使得非线性波方程的行波解产生了奇异性。通过对奇异行波系统的与奇直线相交或趋于奇直线的轨道的分析,得到了该方程的奇异行波解。结果证明,广义可压缩杠杆方程具有光滑孤波解、光滑周期波解、孤立 peakon、周期 peakon、周期 cuspon 和 compacton。

关键词:行波解;动力系统;分支理论;可压缩杠杆方程

中图分类号: O193

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0624-06

0 引言

非线性方程是描述自然现象的一种重要数学模型,对其行波解的研究是近年来非线性动力系统中的一个热点之一。为了研究非线性方程的行波解,人们已经提出了一些行之有效的方法,其中动力系统研究方法^[1-2]已经很好地应用于非线性方程行波解的研究中。本文主要运用动力系统的分支方法研究下列广义可压缩杠杆方程^[3-4]:

$$u_t - u_{uxx} + \left(\frac{g(u)}{2}\right)_x = \gamma(2u_x u_{xx} + uu_{xxx}) \quad (1)$$

其中: g 是给定的 C^∞ 函数, γ 是与材料常数和杆的感应力有关的常数。当 $\gamma=1, g(u)=3u^2$ 时,方程(1)为 Camassa-Holm 方程^[5]:

$$u_t - u_{uxx} + 3uu_x + ku_x = 2u_x u_{xx} + uu_{xxx} \quad (2)$$

方程(2)具有双哈密顿结构、可积性、有无穷多个守恒律,且已经得到了方程(2)的周期解、孤波解、Peakon 等^[6-7]。当 $g(u)=3u^2, \gamma \in (-29.4760, 3.4174)$ 时,方程(1)为超弹性杆波方程^[5]。当 $\gamma=0, g(u)=3u^2$ 时,方程(1)为 Benjamin-Bona-Machony 方程^[3]。本文主要研究当 $\gamma=1, g(u)=3au^2+2ku(a \neq 0)$ 时,方程(1)的行波解。

为了研究方程(1)的行波解,首先令 $u(x,t)=u(\xi), \xi=x-ct$,并代入方程(1),再关于 ξ 积分一次并取积分常数为0可得:

$$\frac{1}{2}(u')^2 + (u-c)u'' + cu - \frac{1}{2}(3au^2 + 2ku) = 0 \quad (3)$$

本文通过研究常微分方程(3)参数 a, c 和 k 的分支和相图将得到方程(1)的各类行波解。

1 行波系统的分支与相图

令 $u'=v$,若 $u \neq c$,方程(3)可转化为平面系统

$$\begin{cases} u' = v \\ v' = \frac{(3au^2 + 2ku) - 2cu - v^2}{2(u-c)} \end{cases} \quad (4)$$

$u=c$ 是系统(4)的奇直线。时间尺度变换 $d\xi=(u-c)d\eta$ 将系统(4)化为

$$\begin{cases} \frac{du}{d\eta} = 2(u-c)v \\ \frac{dv}{d\eta} = 3au^2 + 2(k-c)u - v^2 \end{cases} \quad (5)$$

其首次积分为

$$H(u,v) = (c-k-au)u^2 + (u-c)v^2 \quad (6)$$

系统(4)和系统(5)除奇直线 $u=c$ 外有相同的拓扑结构。本文仅考虑 $a < 0$ 和 $a > \frac{2}{3}$,当 a 为其他

情形时方程只有孤波解和周期波解。由动力系统的理论^[9]可知系统的分支曲线为:

$$C_1: k=c, C_2: c=0, C_3: k=-\frac{3a-2}{2}c, C_4: k=0。$$

1.1 $a > \frac{2}{3}$ 的情形

分支曲线把参数平面 (c, k) 分为八个区域:

$$D_1 = \{(c, k) | c > k > 0\},$$

$$D_2 = \{(c, k) | k > c > 0\},$$

$$D_3 = \{(c, k) | c < 0 < -\frac{3a-2}{2}c < k\},$$

$$D_4 = \{(c, k) | c < 0 < k < -\frac{3a-2}{2}c\},$$

$$D_5 = \{(c, k) | c < k < 0\},$$

$$D_6 = \{(c, k) | k < c < 0\},$$

$$D_7 = \{(c, k) | k < -\frac{3a-2}{2}c < 0 < c\},$$

$$D_8 = \{(c, k) | -\frac{3a-2}{2}c < k < 0 < c\}。$$

引理 1 令 $v_1 = (3a-2)c^2 + 2kc, u_1 = \frac{2(c-k)}{3a}$,

则系统(5)在每个参数区域和分支集上的奇点类型如下所示:

- a) 当 $(c, k) \in D_1 \cup D_4 \cup D_5 \cup D_8 \cup C_4$ 时, 系统(5)有鞍点 $(0, 0)$ 与 $(c, \pm\sqrt{v_1})$ 和中心 $(u_1, 0)$ 。
- b) 当 $(c, k) \in D_2 \cup D_6$ 时, 系统(5)有鞍点 $(u_1, 0)$ 与 $(c, \pm\sqrt{v_1})$ 和中心 $(0, 0)$ 。
- c) 当 $(c, k) \in D_3 \cup D_7$ 时, 系统(5)有鞍点 $(0, 0)$ 和 $(u_1, 0)$ 。
- d) 当 $(c, k) \in C_1$ 时, 系统(5)有尖点 $(0, 0)$ 和鞍点 $(c, \pm\sqrt{3ac})$ 。
- e) 当 $(c, k) \in C_2$ 且 $k \neq 0$ 时, 系统(5)有尖点 $(0, 0)$ 和鞍点 $(-\frac{2k}{3a}, 0)$ 。
- f) 当 $(c, k) \in C_3$ 时, 系统(5)有尖点 $(c, 0)$ 和鞍

点 $(0, 0)$ 。

系统(5)的相图见图 1。

1.2 $a < 0$ 的情形

分支曲线把参数平面 (c, k) 分为八个区域:

$$D_1 = \{(c, k) | 0 < k < c < -\frac{3a-2}{2}c\},$$

$$D_2 = \{(c, k) | 0 < c < k < -\frac{3a-2}{2}c\},$$

$$D_3 = \{(c, k) | 0 < c < -\frac{3a-2}{2}c < k\},$$

$$D_4 = \{(c, k) | -\frac{3a-2}{2}c < c < 0 < k\},$$

$$D_5 = \{(c, k) | -\frac{3a-2}{2}c < c < k < 0\},$$

$$D_6 = \{(c, k) | -\frac{3a-2}{2}c < k < c < 0\},$$

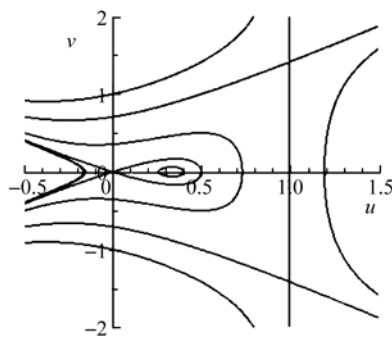
$$D_7 = \{(c, k) | k < -\frac{3a-2}{2}c < c < 0\},$$

$$D_8 = \{(c, k) | k < 0 < c < -\frac{3a-2}{2}c\}。$$

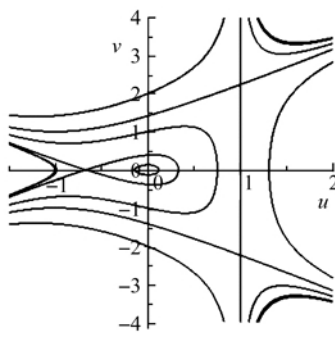
引理 2 当 $a < 0$ 时, 系统(5)在每个参数区域和分支集上的奇点类型如下所示:

- a) 当 $(c, k) \in D_1 \cup D_4 \cup D_5 \cup D_8 \cup C_4$ 时, 系统(5)有鞍点 $(0, 0)$ 和中心 $(u_1, 0)$ 。
- b) 当 $(c, k) \in D_2 \cup D_6$ 时, 系统(5)有鞍点 $(u_1, 0)$ 为鞍点和中心 $(0, 0)$ 。
- c) 当 $(c, k) \in D_3 \cup D_7$ 时, 系统(5)有中心 $(u_1, 0)$ 与 $(0, 0)$ 和鞍点 $(c, \pm\sqrt{v_1})$ 。
- d) 当 $(c, k) \in C_1$ 时, 系统(5)仅有一个尖点 $(0, 0)$ 。
- e) 当 $(c, k) \in C_2$ 且 $k \neq 0$ 时, 系统(5)有尖点 $(0, 0)$ 和中心 $(-\frac{2k}{3a}, 0)$ 。
- f) 当 $(c, k) \in C_3$ 时, 系统(5)有尖点 $(c, 0)$ 和中心 $(0, 0)$ 。

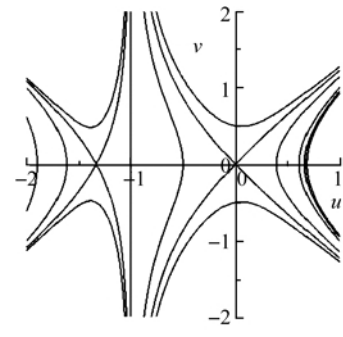
系统(5)的相图见图 2。



(a) $(c, k) \in D_1$



(b) $(c, k) \in D_2$



(c) $(c, k) \in D_3$

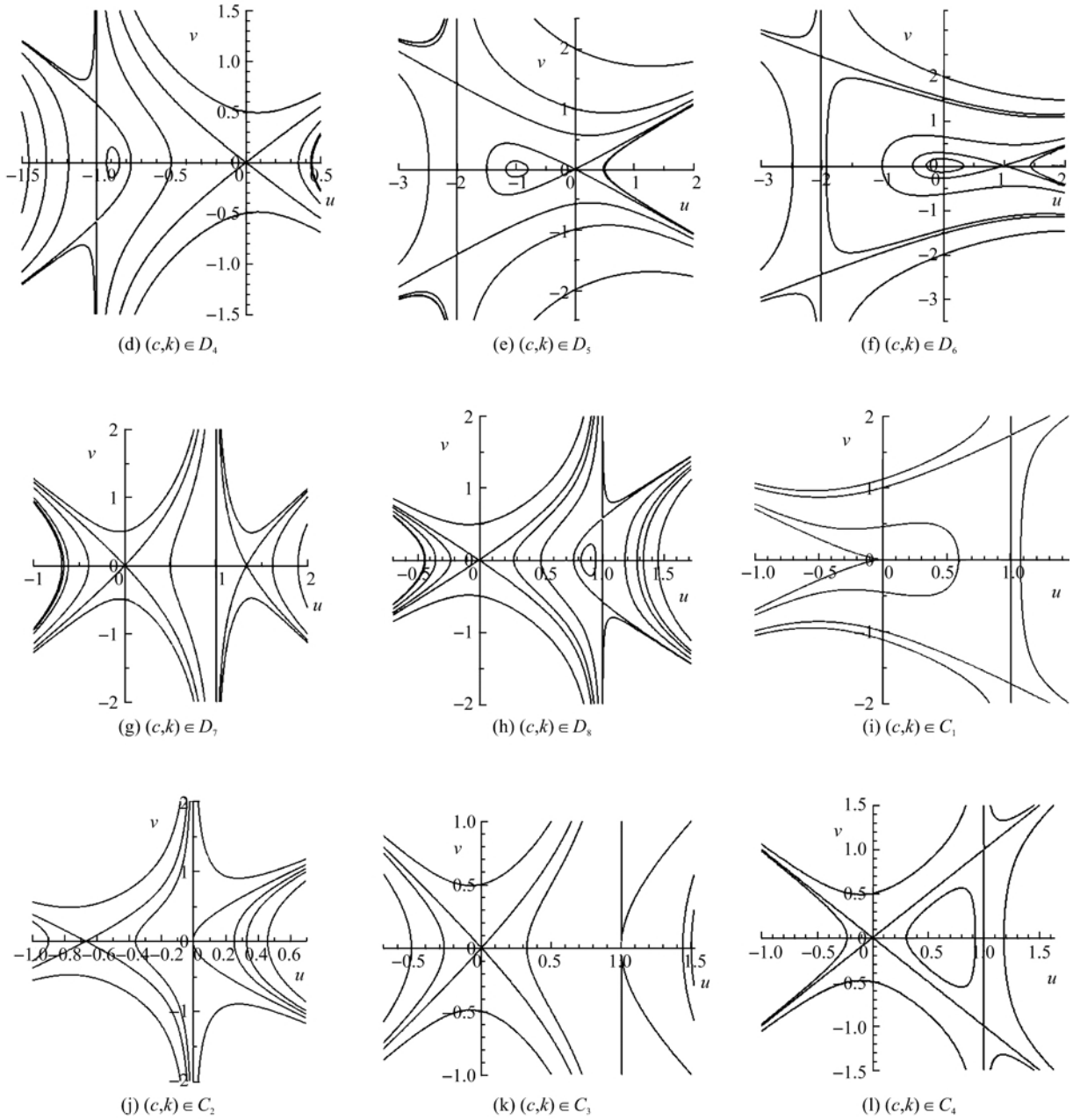
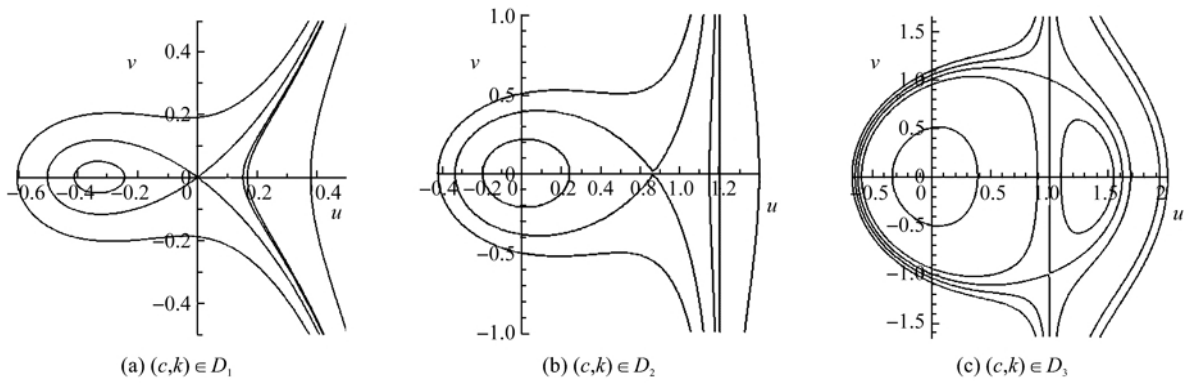


图1 当 $a > \frac{2}{3}$ 时, 系统(5)的相图



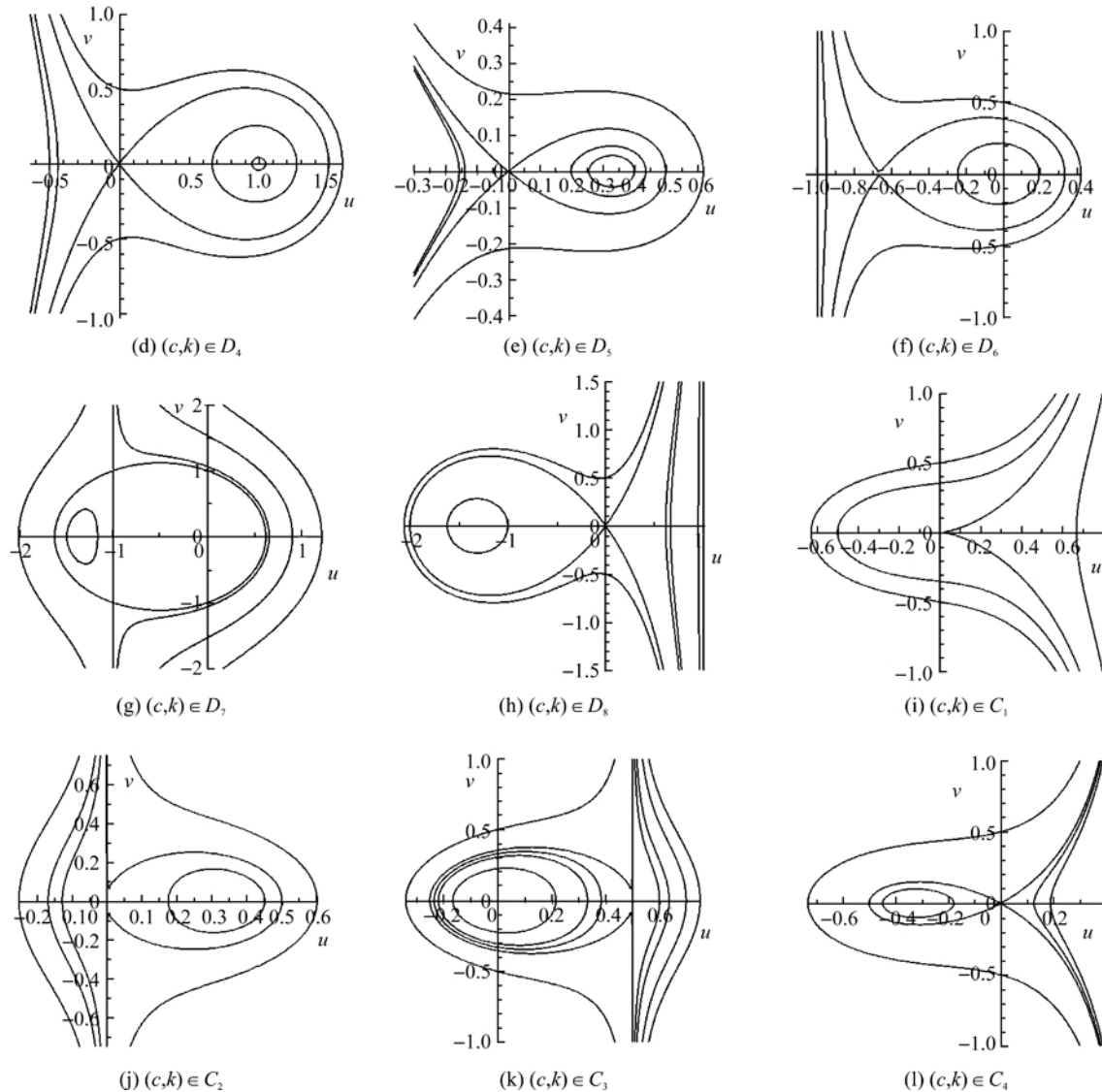


图 2 当 $a < 0$ 时, 系统(5)的相图

2 方程(1)的有界光滑行波解

注意 $u=c$ 为系统(4)的奇直线。众所周知, 与奇直线不相交的轨线对应于方程的光滑行波解。在物理中令人感兴趣的光滑行波解一般是周期波、孤波、扭波或反扭波, 它们分别对应于相图中的周期轨、同宿轨和异宿轨^[1]。系统(5)的轨道由下列方程确定

$$(c-k-au)u^2 + (u-c)v^2 = h \quad (7)$$

当 $u \neq c$ 时, 方程(7)可以写成

$$v^2 = \frac{(au+k-c)u^2+h}{u-c} \quad (8)$$

令 $u_2 = \frac{c-k}{a}$ 和 $I(u; u_0, c, k, h) =$

$$\int_{u_0}^u \frac{\sqrt{u-c}}{\sqrt{(au+k-c)u^2+h}} du, \text{ 则在 } c, k \text{ 和 } h \text{ 给定时,}$$

$$I(u, u_0, c, k, h) = \pm \xi \quad (9)$$

是方程(1)的隐式解。

定理 1 当 $a > \frac{2}{3}$ 时, 方程(1)有如下有界光滑行波解:

a) 当 $(c, k) \in D_1 ((c, k) \in D_5)$ 且 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (u_1, u_2) (u_0 \in (u_2, u_1))$, 式(9)确定了方程(1)的周期行波解; 若 $u_0 = u_2$, 则确定了方程(1)的孤波解。

b) 当 $(c, k) \in D_2 ((c, k) \in D_6)$ 且 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (0, -\frac{1}{3}u_2) (u_0 \in (-\frac{1}{3}u_2, 0))$, 式(9)确定了方程(1)的周期行波解; 若 $u_0 = -\frac{1}{3}u_2$, 则确定了方程(1)的孤波解。

c) 当 $(c, k) \in D_4 \cup C_4 (c < 0) ((c, k) \in D_8 \cup C_4 (c > 0))$

且 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (c, u_1) (u_0 \in (u_1, c))$, 式(9)确定了方程(1)的周期行波解。

定理 2 当 $a < 0$ 时, 方程(1)有如下的有界光滑行波解:

a) 当 $(c, k) \in D_1 \cup D_8 \cup C_4 (c > 0) ((c, k) \in D_4 \cup D_5 \cup C_4 (c < 0))$ 和 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (u_2, u_1) (u_0 \in (u_1, u_2))$, 式(9)确定了方程(1)的周期行波解; 若 $u_0 = u_2$, 则确定了方程(1)的孤波解。

b) 当 $(c, k) \in D_2 ((c, k) \in D_6)$ 和 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in \left(-\frac{1}{3}u_2, 0\right) \left(u_0 \in \left(0, -\frac{1}{3}u_2\right)\right)$, 则式(9)确定了方程(1)的周期行波解; 若 $u_0 = -\frac{1}{3}u_2$, 则确定了方程(1)的孤波解。

c) 当 $(c, k) \in D_3 ((c, k) \in D_7)$ 和 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (0, c) \cup (c, u_1) (u_0 \in (u_1, c) \cup (c, 0))$, 则式(9)确定了方程(1)的两族周期行波解。

d) 当 $(c, k) \in C_2$ 和 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in \left(0, -\frac{2k}{3a}\right)$, 式(9)确定了方程(1)的周期行波解。

e) 当 $(c, k) \in C_3$ 和 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (0, c)$, 式(9)确定了方程(1)的周期行波解。

3 方程(1)的奇异行波解

定义 1 若 $u(\xi) \in H^1_{loc}(\mathbf{R})$ 且存在常数 h 和可数集 $\{t_k | t_k \in \mathbf{R}, k \in \mathbf{Z}, -\infty \leq t_{k-1} \leq t_k \leq \infty\}$ 使得在每个开集 (t_{k-1}, t_k) 上, $u(\xi)$ 为方程(8)的古典解, 且 $\lim_{\xi \rightarrow t_k} [(c-k-au)u^2 + (u-c)u'^2] = h$, 则称 $u(\xi) = u(x-ct)$ 是方程(1)的奇异行波解。

行波系统的与奇直线相交的有界轨道对应于奇异行波解。当 $u \neq c$ 时, 方程(8)可以写成

$$u'^2 = \frac{(au+k-c)u^2+h}{u-c} \tag{10}$$

若 $u(\xi) \in C^1(I)$ 且在 I 的任何子区间上不恒等于常数, 对方程(10)求导并代入方程(3)可知 $u(\xi)$ 必为方程(3)的解, 所以若 $u \neq c$, 方程(8)所定义的古典解 $u(\xi)$ 自然满足上面的定义。若 $u \rightarrow c$, 则解的奇异性将出现, 它对应于系统的渐近于或与奇直线相交的轨线。本节将解从 $C^1(\mathbf{R})$ 推广到 $H^1_{loc}(\mathbf{R})$, 推广方法参见文献[9-10]。

通过分析相图中趋于或与奇直线相交的轨线可得方程(3)的奇异行波解。令 $T = I(c; u_0, c, k, h)$, $u_{\pm} = \frac{(c-k-ac) \pm \sqrt{(c-k-ac)(c-a+3ac)}}{2a}$ 并假设 $u = p(\xi; u_0, c, k, h)$ 表示 $I(u, u_0, c, k, h) = \xi$ 确定

的函数, 则有定理 3 和定理 4。

定理 3 若 $a > \frac{2}{3}$, 方程(1)有下列有界行波解。

a) 当 $(c, k) \in D_4$ 且 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (u_-, 0)$, 则

$$u(\xi) = \begin{cases} p(\xi; u_0, c, k, h), & 2nT < \xi \leq (2n+1)T \\ p(-\xi; u_0, c, k, h), & (2n-1)T < \xi \leq 2nT \end{cases} \tag{11}$$

是方程(1)的周期 cuspon; 若 $u_0 = u_-$ 且 $h = H(u_0, 0)$, 则式(11)是方程(1)的周期 peakon。

b) 当 $(c, k) \in D_8$ 且 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (0, u_+)$, 则式(11)是方程(1)的周期 cuspon; 若 $u_0 = u_+$, 则式(11)是方程(1)的周期 peakon。

c) 当 $(c, k) \in C_4$ 时, $u(\xi) = ce^{-\sqrt{c_1}\xi}$ 是方程的孤立 peakon。

定理 4 若 $a < 0$, 方程(1)有如下的有界行波解。

a) 当 $(c, k) \in D_3 \cup D_7$ 且 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 \in (-\infty, u_-) \cup (u_+, +\infty)$, 则式(11)是方程(1)的周期 cuspon; 若 $u_0 = u_- (u_0 = u_+)$, 则式(11)是方程(3)的周期 peakon。

b) 当 $(c, k) \in C_2 ((c, k) \in C_3)$ 且 $h = H(u_0, 0)$ 时, 若 $u_0 = u_+ (u_0 = u_-)$, 则

$$u(\xi) = \begin{cases} p(\xi; u_0, c, k, h), & |\xi| < T \\ c, & |\xi| \geq T \end{cases} \tag{12}$$

是方程(1)的 compacton。

4 结 语

动力系统研究方法是研究非线性方程行波解的重要方法之一。本文运用这一方法研究其分支并得到广义可压缩杠杆方程在各种不同参数条件下的有界行波解, 包括光滑行波解和奇异行波解, 其中光滑行波解有光滑孤波解和周期波解, 奇异行波解有周期 cuspon、周期 peakon、孤立 peakon 和 compacton。本文研究的是取积分常数为零的特殊情形, 当积分常数不为零时, 方程中将出现四个参数, 从而研究其分支就更加困难, 对于一般的情形是否可以得到方程新类型的行波解, 将是下一步深入探讨的问题。

参考文献:

[1] Li J B. Singular Nonlinear Traveling Wave Equations: Bifurcations and Exact Solutions[M]. Beijing: Science Press, 2013: 9-15.
 [2] Li J B, Liu Z R. Travelling wave solutions for a class of nonlinear dispersive equations[J]. Chinese Annals of

- Mathematics, Series B, 2002, 23(3):397-418.
- [3] Dai H H. Model equations for nonlinear dispersive waves in a compressible Mooney-Rivlin rod[J]. Acta Mechanica, 1998, 127(4):193-207.
- [4] Dai H H, Huo Y. Solitary shock waves and other travelling waves in a general compressible hyperelastic rod[J]. Proceedings of the Royal Society of London A, 2000, 456(1994):331-363.
- [5] Camassa R, Holm D D. An integrable shallow water equation with peaked solitons[J]. Physical Review Letters, 1993, 71(11):1661-1664.
- [6] Alber M S, Camassa R, Holm D D, et al. The geometry of peaked solitons and billiard solutions of a class of integrable PDE's[J]. Letters in Mathematical Physics, 1994, 32(2):137-151.
- [7] Cao C, Holm D D, Titi E S. Traveling wave solutions for a class of one-dimensional nonlinear shallow water wave models[J]. Journal of Dynamics and Differential Equations, 2004, 16(1):167-178.
- [8] Chow S N, Hale J K. Method of Bifurcation Theory [M]. New York: Springer, 1981:20-25.
- [9] Geyer A, Mañosa V. Singular solutions for a class of traveling wave equations arising in hydrodynamics[J]. Nonlinear Analysis Real World Applications, 2016, 31: 57-76.
- [10] Lenells J. Classification of travelling waves for a class of nonlinear wave equations[J]. Journal of Dynamics and Differential Equations, 2006, 18(2):381-391.

The accurate traveling wave solution to a generalized compressible lever equation

WANG Yue, ZHANG Lijun

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

Abstract: The bounded traveling wave solutions to a generalized compressible lever equation are studied with qualitative theory of differential equation and dynamical system bifurcation theory. The effect of the singular line of traveling wave system on the smoothness of traveling wave solutions to the nonlinear wave equation is illustrated again. The existence of the singular line leads to the singularity of the traveling wave solution to the nonlinear wave equation. The singular wave solutions are obtained via analysis of the orbits intersecting with or approaching the singular line. The results show that the generalized compressible lever equation has smooth solitary wave solutions, smooth periodic wave solutions, solitary peakons, periodic peakons, periodic cuspons and compacton as well.

Key words: traveling wave solution; dynamical system; bifurcation theory; compressible lever equation

(责任编辑:康 锋)

带有饱和发生率和线性饱和治疗函数的 SIS 模型的动力学研究

王青,路秋英

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要: 改进了一类具有饱和发生率和不具有常态预防的饱和治疗函数的传染病模型,改进后的模型具有常态预防能力,更能反映真实的传染病防治情况,所得结论更具一般性。利用定性理论和稳定性分析,研究了模型的平衡点个数、平衡点的稳定性以及后向分支问题。研究发现:模型最多存在 4 个平衡点;当基本再生数小于 1 时,若饱和治疗率较小,常态预防能力较大或者过早采取最大治疗能力,模型发生后向分支。

关键词: 治疗函数;SIS 传染病模型;后向分支;平衡点

中图分类号: O193

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0630-07

0 引言

为了发现传染病的传染规律并有效地对传染病进行控制,许多学者致力于传染病模型动力学问题的研究。基本再生数 R_0 是传染病模型中决定疾病是否消失的一个重要依据, $R_0 > 1$ 意味着疾病持续, $R_0 \leq 1$ 表示疾病消失。在经典传染病模型中,从无病平衡点到地方病平衡点的分支是向前的。但当后向分支发生时,即使 $R_0 < 1$,模型仍存在多个地方病平衡点,因此根据 R_0 是否小于 1 不能判断疾病是否灭绝。

1927 年,Kermack 等^[1]研究了著名的 SIRS 传染病模型,该模型包括易感者(Susceptible population, S)、感染者(Infected population, I)以及恢复者(Recovered population, R)。由于发生率函数和治疗函数反映的分别是传染病的传染规律和治疗规律,因此发生率函数和治疗函数是影响传染病模型动力学行为的两大重要因素。例如双线性发生率函数^[2-3],当治疗率较小时,后向分支发生且存在稳定的地方病平衡点。随着研究的深入,研究者们发现,这种发生率函数不能精确表达疾病的传播特点。这

是因为当感染者数量增大时发生率函数并不像双线性发生率函数那样呈线性增加,而是需要适当的函数形式和适当的参数限制感染者与易感者之间的无限接触。由此,研究者们提出了饱和发生率函数^[4-8],饱和发生率函数显然比双线性发生率函数更合理。此后,大量非线性发生率函数和一般发生率函数^[9-11]相继提出。一般而言,非线性发生率函数比双线性发生率函数更能反映传染病的真实传染规律,同时能够产生更加丰富和复杂的动力学行为。

对传染病进行有效控制进而消灭的一种重要手段就是采取治疗。最早,Wang 等^[12]提出常数治疗,即对疾病存在固定的治疗能力。Wang^[13]和吴琼等^[5]进一步改进了常数治疗函数,采取线性饱和治疗函数,该治疗函数在没有达到最大值时,保持与感染者数量呈正比例关系,否则采取最大治疗能力。周康等^[6]推广了该治疗函数,研究了具有常态预防能力的线性饱和治疗函数的 SIR 模型。此治疗函数的优点在于提出了常态下的预防,即在没有感染者被发现的情况下,医院对疾病保持有一定的治疗能力,这样更有利于对疾病的预防。除线性饱和治疗函数外,其他有关二次治疗函数和饱和治疗函数

的相关研究参见文献[14-15]。

本研究带有饱和发生率和线性饱和治疗函数的 SIS 模型,借助微分方程定性稳定性理论分析模型平衡点的存在性与稳定性,研究平衡点的共存性,进而确定该模型是否发生后向分支现象以及后向分支何时发生。

1 模型的建立

本文建立并研究的传染病模型为:

$$\begin{cases} \frac{dS}{dt} = A - dS - \frac{\lambda SI}{1 + \alpha I} + rI + h(I) \\ \frac{dI}{dt} = \frac{\lambda SI}{1 + \alpha I} - (d + \epsilon + r)I - h(I) \quad (0 < \alpha < 1) \end{cases} \quad (1)$$

其中:

$$h(I) = \begin{cases} kI + \beta, & 0 \leq I \leq I_0 \\ m, & I > I_0 \end{cases}$$

为治疗函数; m 指饱和治疗率, $m = kI_0 + \beta$; β 指常态下的正常预防能力,一般 $\beta > 0$; k 为治愈率,一般 $k > 0$; A 为人口补充率,一般 $A > 0$; λ 为双线性发生率,一般 $\lambda > 0$; α 代表由大量感染者出现或易感者行为变化对疾病发生率产生的抑制作用,一般 $\alpha > 0$; d 为自然死亡率,一般 $d > 0$; r 为自然恢复率,一般 $r > 0$; ϵ 为疾病致死率,一般 $\epsilon > 0$; I_0 代表采取最大治疗能力时刻的感染者水平。文献[5]采用了线性饱和治疗函数 $h(I) = kI$,也就是本文 $\beta = 0$ 的情况,该治疗函数没有常态预防能力。本文的工作将不具有常态下正常预防能力的治疗函数推广到了具有常态下正常预防能力的情形,研究结果更具一般性。

2 平衡点存在性

首先考虑模型(1)平衡点的存在性。显然,当感染者数量 $I = 0$ 时,模型(1)存在唯一的无病平衡点 $E_0 = (A/d, 0)$ 。地方病平衡点满足:

$$\begin{cases} A - dS - \frac{\lambda SI}{1 + \alpha I} + rI + h(I) = 0 \\ \frac{\lambda SI}{1 + \alpha I} - (d + \epsilon + r)I - h(I) = 0 \end{cases} \quad (2)$$

本文模型的基本再生数 R_0 的表达式为:

$$R_0 = \frac{\lambda A}{d(d + \epsilon + r + k)}。$$

情形 1:当 $0 < I \leq I_0$ 时,式(2)可化为:

$$\begin{cases} A - dS - \frac{\lambda SI}{1 + \alpha I} + rI + kI + \beta = 0 \\ \frac{\lambda SI}{1 + \alpha I} - (d + \epsilon + r)I - kI - \beta = 0 \end{cases} \quad (3)$$

将式(3)的两个方程相加得

$$S = \frac{(A - (d + \epsilon)I)}{d},$$

将其代入式(3)的第二个方程并化简得:

$$aI^2 + bI + c = 0 \quad (4)$$

其中:

$$\begin{cases} a = ad(d + \epsilon + r + k) + \lambda(d + \epsilon) \\ b = d(d + \epsilon + r + k) - \lambda A + d\beta\alpha, \\ c = d\beta \end{cases}$$

故此一元二次方程可能有正解 I_1, I_2 :

$$\begin{cases} I_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \\ I_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \end{cases} \quad (5)$$

其中:

$$\Delta = b^2 - 4ac = [d(d + \epsilon + r + k) - \lambda A + d\beta\alpha]^2 - 4d\beta[\lambda(d + \epsilon) + ad(d + \epsilon + r + k)] \quad (6)$$

从式(5)可以看出,当 $b \geq 0$ 时, I_1, I_2 均小于零。

故只需考虑 $b < 0$ 的情况,而 $b < 0$ 等价于:

$$R_0 > 1 + \frac{\alpha\beta}{(d + \epsilon + r + k)} \quad (7)$$

又因为式(4)有解必须有 $\Delta \geq 0$,而 $\Delta \geq 0$ 等价于:

$$\begin{aligned} R_0 &\geq 1 + \frac{\alpha\beta}{d + \epsilon + r + k} + \\ &\frac{2\sqrt{d\beta[\lambda(d + \epsilon) + ad(d + \epsilon + r + k)]}}{d(d + \epsilon + r + k)} = P_0 \end{aligned} \quad (8)$$

或

$$\begin{aligned} R_0 &\leq 1 + \frac{\alpha\beta}{d + \epsilon + r + k} - \\ &\frac{2\sqrt{d\beta[\lambda(d + \epsilon) + ad(d + \epsilon + r + k)]}}{d(d + \epsilon + r + k)}. \end{aligned}$$

易判断使式(7)–(8)同时成立的前提是式(8)成立。此时式(4)有两个正解 $I_i (i = 1, 2)$ 。设 $S_i = \frac{(A - (d + \epsilon)I_i)}{d}$ 且 $E_i = (S_i, I_i) (i = 1, 2)$,若 $I_i \leq I_0$, 则 E_i 为模型(1)的地方病平衡点。

先考虑 $I_1 > I_0$ 的情况,由于 $I_1 > I_0$ 等价于:

$$b + 2[\lambda(d + \epsilon) + ad(d + \epsilon + r + k)]I_0 < 0,$$

故由该不等式可得:

$$R_0 > 1 + \frac{2[\lambda(d + \epsilon) + ad(d + \epsilon + r + k)]I_0}{d(d + \epsilon + r + k)} = P_1 \quad (9)$$

进一步,对 $b + 2[\lambda(d + \epsilon) + ad(d + \epsilon + r + k)]I_0 < -\sqrt{\Delta}$ 两边平方并化简可以得到:

$$R_0 < 1 + \left[\frac{\lambda(d+\epsilon)}{d(d+\epsilon+r+k)} + \alpha \right] I_0 + \frac{\beta}{(d+\epsilon+r+k)I_0} = P_2 \tag{10}$$

故 $I_1 > I_0$ 等价于式(9)–(10)同时成立。因此,当 $R_0 \leq P_1$ 或 $R_0 \geq P_2$ 时, $I_1 \leq I_0$ 成立。

类似地,对 $I_2 > I_0$ 进行讨论,得到当 $P_2 < R_0 \leq P_1$ 时, $I_2 > I_0$ 。因此当 $R_0 \leq \min(P_1, P_2)$ 时, $I_2 \leq I_0$ 。

由于

$$P_1 - P_2 = \frac{[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2 - d\beta}{d(d+\epsilon+r+k)I_0}$$

故 $P_1 < P_2$ 等价于 $d\beta > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2 + \alpha\beta dI_0$ 。因此有定理1:

定理1 当 $R_0 \geq P_0$ 时,对于模型(1)的两个地方性平衡点 E_1, E_2 ,

a) 若 $d\beta \leq [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2$, 则 E_1 存在;当 $R_0 \leq P_2$ 时, E_2 存在,当 $R_0 > P_2$ 时, E_2 不存在。

b) 若 $d\beta > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2$, 当 $R_0 \leq P_1$ 时, E_1, E_2 均存在。

c) 若 $d\beta > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2$, 当 $P_1 < R_0 < P_2$ 时, E_1, E_2 均不存在;当 $R_0 > P_2$ 时, E_1 存在, E_2 不存在。

情形2: 当 $I > I_0$ 时,式(2)可化为:

$$\begin{cases} A - dS - \frac{\lambda SI}{1+\alpha I} + rI + m = 0 \\ \frac{\lambda SI}{1+\alpha I} - (d+\epsilon+r)I - m = 0 \end{cases} \tag{11}$$

以下讨论式(11)的正的地方病平衡点,与讨论式(3)同理,设式(11)的两个正的地方病平衡点为 E_3, E_4 。

$$P_0 - \hat{P}_0 = \frac{k(1-\alpha I_0)}{d+\epsilon+r+k} + \frac{2\sqrt{d\beta[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]}}{d(d+\epsilon+r+k)} - \frac{2\sqrt{d\beta[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+r+\epsilon+k)]} + \alpha kd^2\{[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0 - \beta\}}{d(d+r+\epsilon+k)}$$

若 $P_0 < \hat{P}_0$, 则有 $1 < I_0$ 且 $\beta < [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+r+\epsilon)]I_0$ 。又因为 $d < I_0$ 。故 $d\beta < [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+r+\epsilon)]I_0^2$, 这与题设 $[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2 < d\beta < dm \leq [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2$ 矛盾,故得证。

推论3 模型(1)存在多个平衡点,但平衡点个数不超过4个。

推论4 模型(1)同时存在4个平衡点是不可能出现的。

这是因为当 $dm > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$ 时,由式(8)–(9)可知 $P_0 > P_1$,根据定理1的b)知

定理2 当 $R_0 \geq \hat{P}_0$ 时,对于模型(1)的两个地方病平衡点 E_3, E_4 ,

a) 若 $dm \leq [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$, E_3 不存在,且当 $R_0 \leq P_2$ 时, E_4 不存在,当 $R_0 > P_2$ 时, E_4 存在。

b) 若 $dm > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$, 当 $P_3 < R_0 < P_2$ 时, E_3, E_4 均存在。

c) 若 $dm > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$, 当 $R_0 \leq P_3$ 时, E_3, E_4 均不存在,当 $R_0 \geq P_2$ 时, E_3 不存在, E_4 存在。其中:

$$\hat{P}_0 = 1 + \frac{m\alpha - k}{d+r+\epsilon+k} + \frac{2\sqrt{md[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+r+\epsilon)]}}{d(d+r+\epsilon+k)}$$

$$P_3 = 1 + \frac{m\alpha - k}{d+r+\epsilon+k} + \frac{2[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+r+\epsilon)]I_0}{d(d+r+\epsilon+k)}$$

推论1 当 $R_0 < 1$ 时,若 $dm > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$ 且 $\hat{P}_0 < 1$,模型(1)产生一个后向分支。

证明: 由定理2的b)即可得到。

推论2 若 $[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2 < d\beta < dm \leq [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2$, 当 $\max\{\hat{P}_0, P_0, P_3\} < R_0 < P_2$ 时,模型(1)存在三个地方病平衡点 E_1, E_3, E_4 。

证明: 由定理1的a)、定理2的b)以及 $m = kI_0 + \beta > \beta$ 可知,若 $[\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2 < dm \leq [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2$, 当 $\max\{\hat{P}_0, P_0, P_3\} < R_0 < P_2$ 时, E_1, E_3, E_4 都存在。若 $dm > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$, 则有 $\hat{P}_0 > P_3$ 成立。注意到

此时 E_1 与 E_2 均不存在。当 $d\beta \leq [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2$ 时,由推论2得到模型(1)最多存在3个地方病平衡点。

3 平衡点局部稳定性

首先,讨论 E_1 和 E_2 的稳定性。令

$$\begin{cases} \varphi(S, I) = A - dS - \frac{\lambda SI}{1+\alpha I} + rI + kI + \beta \\ \psi(S, I) = \frac{\lambda SI}{1+\alpha I} - (d+r+\epsilon)I - kI - \beta \end{cases}$$

可知式(2)的Jaccobi矩阵

$$J = \begin{pmatrix} \varphi_s & \varphi_I \\ \psi_s & \psi_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -d - \frac{\lambda I}{1 + \alpha I} & -\frac{\lambda S}{(1 + \alpha I)^2} + r + k \\ \frac{\lambda I}{1 + \alpha I} & \frac{\lambda S}{(1 + \alpha I)^2} - (d + r + \epsilon + k) \end{pmatrix}.$$

定理 3 当 $R_0 < 1$ 时,无病平衡点 E_0 是局部渐进稳定的;当 $R_0 > 1$ 时, E_0 是不稳定的。

证明:由于在 $E_0(A/d, 0)$ 处的 Jaccobi 矩阵为 J

$$= \begin{pmatrix} -d & -\frac{\lambda A}{d} + r + k \\ 0 & \frac{\lambda A}{d} - (d + r + \epsilon + k) \end{pmatrix}, \text{故可得 } \text{tr}(J(E_0))$$

$= -d + \frac{\lambda A}{d} - (d + r + \epsilon + k), \det(J(E_0)) = -d \left[\frac{\lambda A}{d} - (d + r + \epsilon + k) \right]$, 由于 $\text{tr}(J(E_0)) < 0$ 等价于 $R_0 < 1$ 且这时有 $\det(J(E_0)) > 0$ 。因此知当 $R_0 < 1$ 时, E_0 是局部渐进稳定的。又因为当 $R_0 > 1$ 时, $\det(J(E_0)) < 0$, 所以 E_0 是不稳定的。

定理 4 若模型(1)的地方病平衡点 E_1 存在, 则 E_1 为一个鞍点。

证明:在 $E_1 \left(\frac{A - (d + \epsilon)I_1}{d}, I_1 \right)$ 处的 Jaccobi 矩阵为

$$\begin{aligned} \text{tr}(J(E_2)) &= -d - \frac{\lambda I_2}{1 + \alpha I_2} + \frac{\lambda S_2}{(1 + \alpha I_2)^2} - (d + r + \epsilon + k) \\ &= \frac{-2dac + b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] - [c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) + \beta a]\sqrt{\Delta}}{2ac(1 + \alpha I_2^2)}, \end{aligned}$$

记

$$\varphi = -2dac + b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] - [c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) + \beta a]\sqrt{\Delta}, \text{若要 } \text{tr}(J(E_2)) < 0,$$

只要 $\text{tr} \sqrt{\Delta} > \frac{b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] - 2dac}{[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) + \beta a]}$ 。

故若 $b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] \leq 2dac$, 则有 $\text{tr}(J(E_2)) < 0$ 成立。若 $b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] > 2dac$, 则要使 $\text{tr}(J(E_2)) < 0$ 成立还需要满足

$$\Delta > \frac{\{b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] - 2dac\}^2}{[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) + \beta a]^2},$$

即 $(b^2 - 4ac)[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) + \beta a]^2 - \{b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] - 2dac\}^2 > 0$, 整理得 $4d^2 a^2 c^2 < 2c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda)[\beta ab^2 - 4\beta a^2 b + \beta b^2 + 2dacb - 2ac^2(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda)] + \beta(\beta a^2 b^2 - 4a^3 \beta c - b^2 \beta - 4adcb)$ 。

$$J = \begin{pmatrix} -d - \frac{\lambda I_1}{1 + \alpha I_1} & -\frac{\lambda S_1}{(1 + \alpha I_1)^2} + r + k \\ \frac{\lambda I_1}{1 + \alpha I_1} & \frac{\lambda S_1}{(1 + \alpha I_1)^2} - (d + r + \epsilon + k) \end{pmatrix},$$

由于 $\det(J(E_1)) = -\frac{\sqrt{\Delta}}{1 + \alpha I_1} < 0$, 故若 E_1 存在, 则为鞍点。证毕。

定理 5 假设地方病平衡点 E_2 存在,

a) 若有 $b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] \leq 2dac$ 或

$$\begin{cases} 2dac < b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] \\ 4d^2 a^2 c^2 < 2c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda)[\beta ab^2 - 4\beta a^2 c + \beta b^2 + 2dacb - \\ 2ac^2(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda)] + \beta(\beta a^2 b^2 - 4a^3 \beta c - b^2 \beta - 4adcb) \end{cases}$$

则 E_2 是局部渐进稳定的。

b) 若有

$$\begin{cases} 2dac < b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda) - \beta] \\ 4d^2 a^2 c^2 > 2c(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda)[\beta ab^2 - 4\beta a^2 c + \beta b^2 + 2dacb - \\ 2ac^2(2ad + ar + \alpha\epsilon + ak + \lambda)] + \beta(\beta a^2 b^2 - 4a^3 \beta c - b^2 \beta - 4adcb) \end{cases}$$

则 E_2 是不稳定的。

证明:由于在 $E_2 \left(\frac{A - (d + \epsilon)I_2}{d}, I_2 \right)$ 处的 Jaccobi

矩阵为

$$J(E_2) = \begin{pmatrix} -d - \frac{\lambda I_2}{1 + \alpha I_2} & -\frac{\lambda S_2}{(1 + \alpha I_2)^2} + r + k \\ \frac{\lambda I_2}{1 + \alpha I_2} & \frac{\lambda S_2}{(1 + \alpha I_2)^2} - (d + r + \epsilon + k) \end{pmatrix},$$

故 $\det(J(E_2)) = \frac{\sqrt{\Delta}}{1 + \alpha I_2} > 0$,

证毕。

类似地,可以得到 E_3, E_4 的稳定性:

定理 6 若 E_3 存在, 则 E_3 为一个鞍点。

定理 7 若 E_4 存在,

a) 若有 $b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda) - m] \leq 2dac$, 或

$$\begin{cases} 2dac < b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda) - m] \\ 4d^2 a^2 c^2 < 2c(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda)[mab^2 - 4ma^2 c + mb^2 + 2dacb - \\ 2ac^2(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda)] + m(ma^2 b^2 - 4a^3 mc - b^2 m - 4adcb) \end{cases}$$

则 E_4 是局部渐进稳定的。

b) 若有

$$\begin{cases} 2dac < b[c(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda) - m] \\ 4d^2 a^2 c^2 > 2c(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda)[mab^2 - 4ma^2 c + mb^2 + 2dacb - \\ 2ac^2(2ad + ar + \alpha\epsilon + \lambda)] + m(ma^2 b^2 - 4a^3 mc - b^2 m - 4adcb) \end{cases}$$

则 E_4 是不稳定的。

4 平衡点全局性质

定理 8 无病平衡点 E_0 是全局渐近稳定的当且仅当下列两个条件之一成立:

- a) $R_0 < 1$ 且 $\hat{P}_0 \geq 1$,
- b) $R_0 < 1, \hat{P}_0 < 1$ 且 $P_3 \geq 1$.

证明: a) 由于 $P_0 > 1$, 故由定理 1 可知当 $R_0 < 1$ 时, E_1, E_2 不存在。若 $\hat{P}_0 \geq 1$, 由定理 2 可知当 $R_0 < 1$ 时, E_3, E_4 不存在。

- b) 由 a) 知当 $R_0 < 1$ 时, E_1, E_2 不存在。若 $dm > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$,

此时 $P_3 < P_2$, 则根据定理 2 的 b) 和 c) 知当 $R_0 > P_3$ 时, E_3, E_4 存在, 因为 $P_3 \geq 1$, 则 $R_0 > P_3$ 不可能成立, 故此时 E_3, E_4 不存在。

由此, 在定理 8 的条件下, 模型(1)不存在地方病平衡点。将模型(1)的两个方程相加有

$$\frac{d(S+I)}{dt} = A - dS - (d+\epsilon)I = A - d(S+I) - \epsilon I,$$

则

$$\frac{d(S+I)}{dt} \leq A - d(S+I),$$

解得

$$S(t) + I(t) \leq (S(0) + I(0)) \frac{A - e^{-dt}}{d} \\ \leq (S(0) + I(0)) \frac{A}{d}.$$

故模型(1)的一切正解是最终有界的, 并且非负半 S 轴和非负半 I 轴均不是模型(1)的正解的正不变集。由定理 3 可知, 当 $R_0 < 1$ 时, E_0 是局部渐近稳定的。根据 Bendixson 定理可知, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 模型(1)的每个正解均趋向于 E_0 。证毕。

以下利用 Dulac 函数来证明模型(1)的极限环的不存在性。由于 Dulac 函数是应用于光滑的向量场, 所以当它应用于模型(1)时, 应该注意由模型(1)所定义的向量场在 $I = I_0$ 上是不光滑的。

引理 9 [4] 如果在一个单连通区域 R_+^2 内存在一个函数 D , 在 $I \neq I_0$ 时, D 满足:

- a) D 是连续可微的,
- b) $\frac{\partial(D\xi)}{\partial S} + \frac{\partial(D\tau)}{\partial I} < 0$,

则模型(1)不存在极限环。其中:

$$\begin{cases} \xi = A - dS - \frac{\lambda SI}{1+\alpha I} + rI + h(I) \\ \tau = \frac{\lambda SI}{1+\alpha I} - (d+r+\epsilon)I - h(I) \end{cases}.$$

由引理 9, 可以得到:

定理 10 当 $\lambda A < (2d+\epsilon+r)d$ 时, 模型(1)不存在极限环。

证明: 从模型(1)的第一个方程可以看出模型(1)的所有正解都在 H 内, 其中: $H = \left\{ (S, I) \mid 0 \leq S \leq \frac{A}{d} \right\}$ 。故若模型(1)存在极限环, 此极限环也必在其中。取 Dulac 函数如下:

$$D = \begin{cases} \frac{1}{SI}, & I \leq I_0 \\ \frac{1}{SI_0}, & I > I_0 \end{cases},$$

$$\text{当 } 0 < I < I_0 \text{ 时, } \frac{\partial(D\xi)}{\partial S} + \frac{\partial(D\tau)}{\partial I} = -\frac{1}{S^2 I}$$

$$\left[A + rI + kI + \left(\frac{\lambda S^2}{1+\alpha I} - \frac{\lambda S^2}{(1+\alpha I)^2} \right) \right] < 0.$$

当 $I > I_0$ 时,

$$\frac{\partial(D\xi)}{\partial S} + \frac{\partial(D\tau)}{\partial I} = \frac{1}{S^2 I_0} (-rI - m) + \\ \frac{1}{S^2 I_0} \left[-A + \frac{\lambda S^2}{(1+\alpha I)^2} - (d+r+\epsilon)S \right] \quad (12)$$

由于 $-rI - m < 0$, 当 $\lambda A < (2d+\epsilon+r)d$ 时, 有

$$\left[-A + \frac{\lambda S^2}{(1+\alpha I)^2} - (d+r+\epsilon)S \right] \leq \frac{A(-2d+\lambda A - dr - d\epsilon)}{d^2} < 0,$$

故可得: 当 $\lambda A < (2d+\epsilon+r)d$ 时, 式(12)为负, 从而可知模型(1)无极限环。证毕。

5 数值模拟

例 1 取 $d=1, \alpha=0.01, \epsilon=0.01, r=0.01, I_0=6, \lambda=0.01, \beta=0.01, m=10$ 。通过计算可知 $R_0 \approx 0.99 < 1, \hat{P}_0 < 1$, 由于 $dm > [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2$ (其中: $dm=10, [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r)]I_0^2 \approx 0.7368$)。故由推论 1 知模型(1)发生了一个后向分支, 平衡点的后向分支数值模拟情况如图 1 所示。

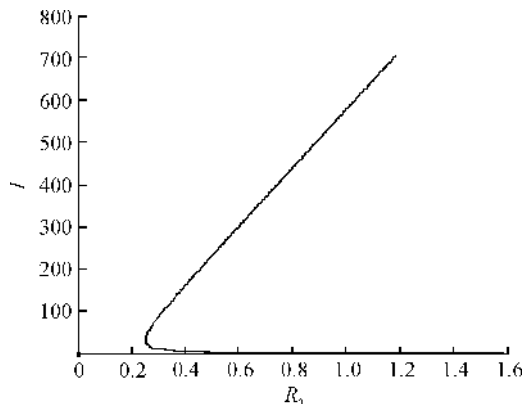


图 1 后向分支数值模拟图

例 2 取 $a=1, b=1, c=1, d=1, \alpha=0.01, \epsilon=0.01, r=0.01, \lambda=0.01, \beta=0.01, I_0=6$, 故通过计算可以得到 $b[c(2ad+ar+\alpha\epsilon+ak+\lambda)-\beta]=0.032, 2dac=2$ 。从而可得 $b[c(2ad+ar+\alpha\epsilon+ak+\lambda)-\beta] \leq 2dac$, 因此由定理 5 可知, 模型(1)存在局部稳定的地方病平衡点 E_2 , 其稳定性数值模拟结果如图 2 所示。

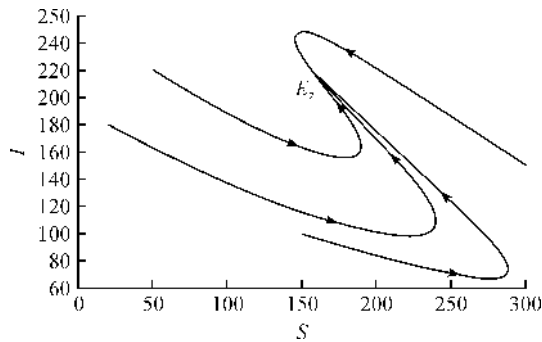


图 2 地方病平衡点 E_2 的稳定性模拟结果

例 3 取 $A=200, a=1, b=1, c=1, d=1, \alpha=0.01, \epsilon=0.01, r=0.01, \lambda=0.01, \beta=0.01, k=0.01, m=120, I_0=6$ 通过计算可知 $R_0 < 1$ 且 $\hat{P}_0 < 1$, 又因为 $dm - [\lambda(d+\epsilon) + ad(d+\epsilon+r+k)]I_0^2 \approx 119.2056 > 0$, 故由定理 1 可知 E_1, E_2 均不存在, 且根据推论 1 可得模型(1)存在不稳定的鞍点 E_3 。又因为 $2dac - b[c(2ad+ar+\alpha\epsilon+\lambda) - m] = 121.9698 > 0$ 。故由定理 7 的 (a) 可知模型(1)存在唯一的稳定地方病平衡点 E_4 , 其稳定性数值模拟结果如图 3 所示。

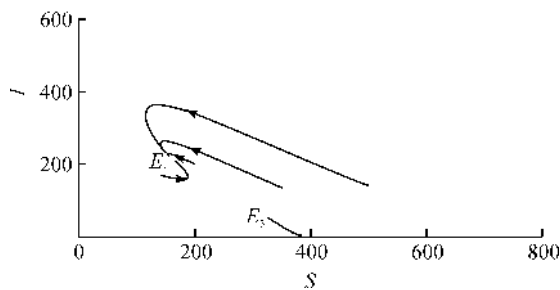


图 3 地方病平衡点 E_3 的不稳定性和 E_4 的稳定性模拟结果

6 结 论

本文主要研究了一类带有饱和发生率和线性饱和治疗函数的 SIS 传染病模型。该模型中治疗函数采用线性饱和治疗函数, 即: 当治疗能力没有达到最大时, 治疗率与感染者数量成正比; 否则, 采取最大治疗率。研究发现该模型至多存在 4 个平衡点, 并利用定性分析的方法得到了各个平衡点的稳定性。数值结果验证了理论结果的正确性。当基本再生数

小于 1 时, 若饱和治疗率较小, 常态预防能力过高或者采取最大治疗能力的时机过早, 模型发生后向分支。故应选择适当的饱和治疗率、一定的常态预防能力以及选择合适的时机采取最大治疗能力, 以避免后向分支的发生。

参考文献:

- [1] Kermack W O, Mckendrick A G. A contribution to the mathematical theory of epidemics [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1927, 115:700-721.
- [2] Wei J J, Cui J A. Dynamics of SIS epidemic model with the standard incidence rate and saturated treatment function [J]. International Journal of Biomathematics, 2012, 5(3):1-18.
- [3] Hu Z X, Liu S, Wang H. Backward bifurcation of an epidemic model with standard incidence rate and treatment rate [J]. Nonlinear Mathematical Real World Applications, 2008, 9(5):2302-2312.
- [4] Capasso V, Serio G. A generalization of the Kermack-Mckendrick deterministic epidemic model [J]. Mathematical Biosciences, 1978, 42:43-75.
- [5] 吴琼, 滕志东. 一类具有饱和发生率和治疗的 SIS 传染病模型的后向分支及动力学行为[J]. 新疆大学学报(自然科学版), 2014, 31(2):174-180.
- [6] 周康, 路秋英. 带有线性饱和治疗函数的 SIR 模型动力学研究[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(6):874-880.
- [7] Khan MA, Khan Y, Islam S. Complex dynamics of an SEIR epidemic model with saturated incidence rate and treatment [J]. Physica A-Statistical Mechanics and Its Applications, 2018(493):210-227.
- [8] Zhou T T, Zhang W P, Lu Q Y. Bifurcation analysis of an SIS epidemic model with saturated incidence rate and saturated treatment function [J]. Applied Mathematics and Computation, 2014, 226(1):288-305.
- [9] Xiao D M, Ruan S G. Global analysis of an epidemic model with nonmonotone incidence rate [J]. Mathematical Biosciences, 2007, 208(2):419-429.
- [10] Ruan S G, Wang W D. Dynamical behavior of an epidemic model with a nonlinear incidence rate [J]. Journal of Differential Equations, 2003, 188(1):135-163.
- [11] Liu W M, Levin S A, Iwasa Y. Influence of nonlinear incidence rates upon the behavior of SIRS epidemiological models [J]. Journal of Mathematical Biology, 1986, 23(2):187-204.
- [12] Wang W D, Ruan S G. Bifurcation in an epidemic model with constant removal rate of the infectives[J]. Journal of Mathematical Analysis & Applications, 2004, 291(2):775-793.

- [13] Wang W D. Backward bifurcation of an epidemic model with treatment [J]. *Mathematical Bioscience*, 2006, 201:58-71. *Journal of Mathematical Analysis & Application*, 2008, 348(1):433-443.
- [14] Zhang X, Liu X N. Backward bifurcation of an epidemic model with saturated treatment function [J]. *Nonlinear Analysis Real World Application*, 2011, 12(1):320-332.

Research on dynamical behaviors of SIS epidemic model with saturation incidence and linear saturation therapy function

WANG Qing, LU Qiuying

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

Abstract: An epidemic model with saturation incidence and abnormal preventive saturation therapy function was improved. The improved model has normal preventive capability and can better reflect real infectious disease prevention and treatment. Besides, the conclusions are more general. Qualitative theory and stability analysis were used to study the number of equilibrium points, the stability of equilibrium points and backward bifurcation. The result showed that the model has 4 equilibrium points at most. When the basic regeneration number is less than 1, if the saturation treatment rate is relatively small, normal prevention capacity is greater or the maximum treatment is taken early, backward bifurcation will happen.

Key words: therapy function; SIS epidemic model; backward bifurcation; equilibrium point

(责任编辑: 康 锋)

公路软基沉降处治方案多层次灰关联模糊评价

王修山¹, 凡涛涛²

(1. 浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018; 2. 长安大学公路学院, 西安 710064)

摘要: 公路软基不均匀沉降处治方案选择过程中受到多种因素影响,具有不确定性、模糊性等,针对该问题,采用现代综合评价方法,构建多层次灰关联综合评价模型,以关联度为评价指标,对刚性桩、FMS置换和加铺调平三种处治方案进行分析。研究表明,刚性桩处治软基沉降问题最佳,FMS置换方案次之。该多层次灰关联综合评价模型适用于解决公路软基不均匀沉降处治方案选择问题。

关键词: 公路工程;软土地基;沉降;处治方案;模糊评价

中图分类号: U416.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0637-05

0 引言

公路软土地基不均匀沉降问题是制约公路建设、运营及后期维修的首要问题。当前工程界处治公路软土地基沉降问题主要从地下处理和地上处理两部分进行方案选择^[1-2],其中:地下处理方案主要指对地基进行加固,如真空预压粒料桩、刚性桩及碎石桩等;地上处理方案主要指对路堤进行加固,如气泡混合轻质土(Foamed mixture lightweight soil, FMS)置换、堆载预压等。不同方案的选择受到多种因素的影响,使得软土地基处治方案选择具有不确定性、随机性及模糊性等特点^[3-5]。在实际处治方案选择过程中,如何在众多的方案中选取最佳处治方案,是工程技术人员需要考虑的关键问题。

现代综合评价方法是以管理科学为基础,多学科交叉运用,使用多指标对问题进行综合评价比较的一系列有效方法的总称,具有评价指标多样性、评价结果整体性的特点,包括层析分析法、模糊综合评判、数据包络分析法、人工神经网络评价法和灰色综合评价法等。现代综合评价方法主要应用于经济与管理领域,在公路工程领域较少且方法单一^[6-7]。在公路领域方面,李月光等^[8]采用灰色关联分析方法对高速公路软土地基沉降影响因素敏感性进行分

析,确定了软基沉降的敏感因素;张留俊、尹利华等^[9-11]构建了过滤式模糊推理模型进行公路软土地基处理方案决策,该模型引入了专家评判法和模糊综合评价法中的加权平均型算子,实例验证结果表明,该模型适用于解决公路软基处理方案决策问题,同时提高决策的科学性和可靠性。本文将层次分析方法与灰色综合评价法结合,建立多层次灰关联综合评价模型,将待分析事件进行目标、准则、方案多层次划分后再进行科学分析与讨论。以浙江省沪杭甬高速公路某段软基沉降处治工程为依托,运用所建立的多层次灰关联综合评价模型,对公路软基沉降处治方案选择问题进行分析,得到适用于工程的最佳软基处治方案。

1 多层次灰关联评价模型

多层次灰关联评价模型主要由多层次评价模型和灰色综合评价模型两部分构成。

1.1 多层次评价模型

1.1.1 构建多层次结构模型

根据问题的因果关系将相关因素分解成目标层A、准则层B和方案层C三层次,当某层次包括的因素较多时,可将该层次进一步划分为若干子层次,如图1所示。

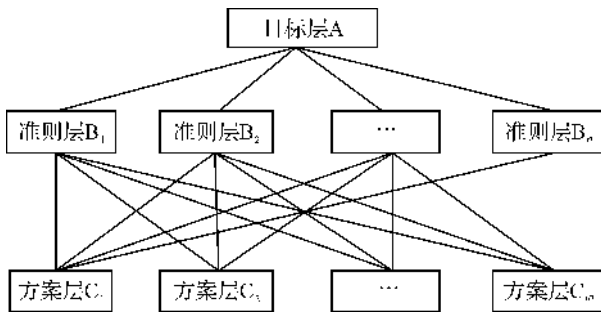


图1 多层次结构分析模型

1.1.2 构建判断矩阵

假设准则层B中有 n 个因素，方案层C有 m 个因素，则可分别得到准则层B对于目标层A的正反判断矩阵 $N=(N_{ij})_{n \times n}(i, j=1, 2, \dots, n)$ ，方案层C对于准则层B的正反判断矩阵 $M=(M_{ij})_{m \times m}(i, j=1, 2, \dots, m)$ 。其中 N_{ij} 表示相对于目标层A，准则层B中各因素 $B_k(k=1, 2, \dots, n)$ 两两重要度值， M_{ij} 表示相对于准则层B中的因素 B_k ，方案层C中各因素两两重要度值，其值一般采用1~9的整数或其倒数的标度方法，见表1—表2。

表1 判断矩阵N

因素	B_1	B_2	...	B_n
B_1	N_{11}	N_{12}	...	N_{1n}
B_2	N_{21}	N_{22}	...	N_{2n}
...
B_n	N_{n1}	N_{n2}	...	N_{nn}

表2 判断矩阵M

因素	C_1	C_2	...	C_m
C_1	M_{11}	M_{12}	...	M_{1m}
C_2	M_{21}	M_{22}	...	M_{2m}
...
C_m	M_{m1}	M_{m2}	...	M_{mm}

1.1.3 层次单排序及一致性检验

根据所建立的判断矩阵，求出最大特征根对应的特征向量，将特征向量归一化得到各指标的重要程度排序值。对于所建立的判断矩阵，采用层次分析法计算法则，利用判断矩阵的最大特征根 λ_{\max} 按式(1)~(2)求出随机一致性比率CR对其一致性进行检验。当 $CR < 0.1$ 时，表示所建判断矩阵具有满意一致性，当 $CR \geq 0.1$ 时，表示所建判断矩阵不具有有一致性，应重新建立，直到符合要求为止^[12]。

$$CI = \frac{\lambda_{\max} - q}{q - 1} \quad (1)$$

$$CR = \frac{CI}{RI} \quad (2)$$

式中： CI 为判断矩阵的一致性指标； λ_{\max} 为判断矩阵

的最大特征根； q 为判断矩阵的阶数； RI 为同阶平均随机一致性指标，当 q 为3~9时所对应的 RI 值分别为0.58、0.90、1.12、1.24、1.32、1.41、1.45。

1.2 灰色综合评价模型

1.2.1 典型因素评价特征矩阵与待检模式向量建立

根据前述，每个方案层 C_m 可以由 n 个特征参数构建一个向量 $X_t(\omega) = [x_t(1), x_t(2), \dots, x_t(\omega)]$ ， $t=1, 2, \dots, m$ ； $\omega=1, 2, \dots, n$ 。则可得到典型因素评价特征矩阵 X ：

$$X = \begin{bmatrix} x_1(1) & x_1(2) & \dots & x_1(n) \\ x_2(1) & x_2(2) & \dots & x_2(n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_m(1) & x_m(2) & \dots & x_m(n) \end{bmatrix}$$

根据计算出的准则层B各因素相对于目标层A的重要程度排序值，得出灰色综合评价模型中的待检模式向量 U ：

$$U = [u_1, u_2, \dots, u_n]$$

1.2.2 关联系数

以待检模式向量 U 为母序列，以向量 $X_t(\omega)$ 为子序列进行关联系数计算。

a) 对向量 U 的数据进行初始化处理，通常可采用初值化、均值化和归一化等方法。

b) 进行序列求差，分别按式(3)~(5)计算出 $\Delta_t(\omega)$ ， Δ_{\max} ， Δ_{\min} ；

$$\Delta_t(\omega) = |u_{\omega} - x_t(\omega)| \quad (3)$$

$$\Delta_{\max} = \max_t \max_{\omega} |u_{\omega} - x_t(\omega)| \quad (4)$$

$$\Delta_{\min} = \min_t \min_{\omega} |u_{\omega} - x_t(\omega)| \quad (5)$$

式中： $t=1, 2, \dots, m$ ； $\omega=1, 2, \dots, n$ 。

c) 按式(6)分别计算两个序列的灰关联系数 $\xi_t(\omega)$ ；

$$\xi_t(\omega) = \frac{\Delta_{\min} + \rho \Delta_{\max}}{\Delta_t(\omega) + \rho \Delta_{\max}} \quad (6)$$

式中： ρ 为分辨系数，用来提高关联系数之间的差异显著性，取值范围为0~1。

1.3 评价指标计算与分析

所建立模型结果以关联度值大小为评价指标，待检模式向量与典型因素评价特征矩阵中的子序列之间的关联度 r_t 按式(7)计算；

$$r_t = \frac{1}{n} \sum_{\omega=1}^n \xi_t(\omega) \quad (7)$$

式中： r_t 为关联度值。

根据计算出的关联度值大小对方案层C中的因素进行排序，关联度值越大表示该方案越好。

2 公路软基沉降处治方案多层次灰关联评价

2.1 多层次分析结构模型建立

沪杭甬高速公路沽渚至宁波段 K125+0~K125+768 软土路段,其工程地质特征:上部分布湖沼积亚粘土,层厚 0.0~1.0 m,其下分布海积软土,层厚 10.0~15.0 m,下部为冲湖积亚粘土,下卧冲海积亚砂土、粉细砂层,下伏基岩,岩性为凝灰岩。由于软土地基问题多年来存在不均匀沉降问题,历年来主要采用加铺调平方案进行处治,本文根据实际路段软土地基工程状况和软基处治情况调查等资料,建立公路软基处治方案选择的多层次分析模型,如图 2 所示。目标层 A 为“公路软基沉降处治最佳方案”,准则层 B 取六个因素作为评价控制指标,方案层 C 取刚性桩、FMS 置换和加铺调平(对照方案)三种方案进行比较。

2.2 判断矩阵计算及排序

根据所建立的公路软基沉降处治方案多层次结构分析模型编制专家调查表,对项目总工、专业技术人员、科研单位负责人等进行独立问卷调查,被调查

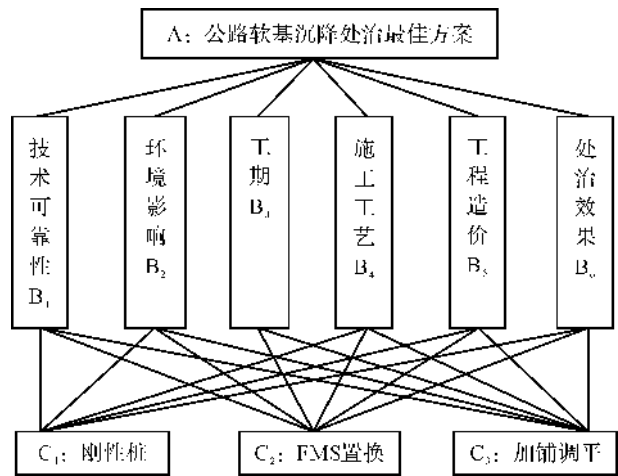


图 2 公路软基沉降处治方案多层次结构分析模型

人数不少于 8 位,然后由被调查人员根据自身专业知识和丰富的经验,采用 Satty 所提 1~9 的整数及其倒数的标度方法^[13],分别对准则层和方案层中各因素的相对权重赋值,最后对专家调查结果进行统计。

根据前述分析计算步骤,得到准则层 B 对目标层 A 的权重系数,见表 3。方案层 C 对准则层 B 各因素的层次排序结果见表 4~表 9。

表 3 准则层 B 影响因素判断矩阵及对目标层 A 的权重系数

影响因素	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆	排序值
B ₁	1	8	2	5	5	3	0.400
B ₂	1/8	1	1/7	1/2	1/3	1/5	0.041
B ₃	1/2	7	1	5	3	1/2	0.212
B ₄	1/5	2	1/5	1	1/3	1/3	0.053
B ₅	1/5	3	1/3	3	1	1/2	0.092
B ₆	1/3	5	2	3	2	1	0.202

注:λ_{max}=6.383,CI=0.0766,RI=1.24,CR=0.0618<0.10。

表 4 B₁ 的层次排序

因素	C ₁	C ₂	C ₃	排序值
C ₁	1	3	4	0.614
C ₂	1/3	1	3	0.268
C ₃	1/4	1/3	1	0.117

注:λ_{max}=3.074,CI=0.037,RI=0.58,CR=0.0638<0.10。

表 5 B₂ 的层次排序

因素	C ₁	C ₂	C ₃	排序值
C ₁	1	1/3	1/5	0.105
C ₂	3	1	1/3	0.258
C ₃	5	3	1	0.637

注:λ_{max}=3.039,CI=0.0195,RI=0.58,CR=0.0336<0.10。

表 6 B₃ 的层次排序

因素	C ₁	C ₂	C ₃	排序值
C ₁	1	1/2	1/5	0.113
C ₂	2	1	1/5	0.179
C ₃	5	5	1	0.709

注:λ_{max}=3.054,CI=0.027,RI=0.58,CR=0.0466<0.10。

表 7 B₄ 的层次排序

因素	C ₁	C ₂	C ₃	排序值
C ₁	1	1/3	1/5	0.109
C ₂	3	1	1/2	0.309
C ₃	5	2	1	0.582

注:λ_{max}=3.004,CI=0.002,RI=0.58,CR=0.003<0.10。

表8 B₅的层次排序

因素	C ₁	C ₂	C ₃	排序值
C ₁	1	1/3	1/5	0.105
C ₂	3	1	1/3	0.258
C ₃	5	3	1	0.637

注: $\lambda_{\max}=3.039, CI=0.0195, RI=0.58, CR=0.0336 < 0.10$ 。

表9 B₆的层次排序

因素	C ₁	C ₂	C ₃	排序值
C ₁	1	1/3	1/5	0.637
C ₂	3	1	3	0.258
C ₃	5	1/3	1	0.105

注: $\lambda_{\max}=3.039, CI=0.0195, RI=0.58, CR=0.0336 < 0.10$ 。

由表3—表9可知,所建立各判断矩阵均符合一致性要求。由此得到方案层C对准则层B中不同因素的重要程度排序值汇总结果,见表10。

表10 方案层C对准则层B中不同因素的权重系数

综合评价	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	B ₆
刚性桩 C ₁	0.614	0.105	0.113	0.109	0.105	0.637
FMS置换 C ₂	0.268	0.258	0.179	0.309	0.258	0.258
加铺调平 C ₃	0.117	0.637	0.709	0.582	0.637	0.105

表11 数列值处理结果

数列值	数列绝对差值					数列绝对差		
						最大值	最小值	
Δ_1	0.386	0.002	0.417	0.024	0.125	0.132	0.386	0
Δ_2	0.732	0.155	0.351	0.176	0.028	0.247	0.732	0
Δ_3	0.883	0.534	0.179	0.449	0.407	0.400	0.883	0
Δ_{\max}	—	—	—	—	—	—	0.883	—
Δ_{\min}	—	—	—	—	—	—	—	0

取分辨系数 $\rho=0.5$,根据式(6)计算关联系数,结果见表12。

表12 关联系数

系数	$w=1$	$w=2$	$w=3$	$w=4$	$w=5$	$w=6$
$t=1$	0.534	0.995	0.514	0.948	0.779	0.770
$t=2$	0.376	0.740	0.557	0.715	0.940	0.641
$t=3$	0.333	0.453	0.712	0.496	0.520	0.525

2.5 关联度计算与评价

根据式(7)计算得到三种方案所对应的关联度,结果见表13。

表13 关联度

方案	刚性桩	FMS置换	加铺调平
关联度 r	0.757	0.662	0.507

从表13可知,三种软基不均匀沉降处治方案的关联度值大小排序为0.757(刚性桩)、0.662(FMS置换)、0.507(加铺调平),表明采用刚性桩处治公路软基沉降问题最佳,FMS置换方案次之,加铺调平

2.3 不同因素评价特征矩阵和待检模式向量

影响软土地基处治最佳方案选择的因素有6个,即 $n=6$;待评价处治方案有3个,即 $m=3$ 。由此可得到不同因素评价特征矩阵 X :

$$X = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.614 & 0.105 & 0.113 & 0.109 & 0.105 & 0.637 \\ 0.268 & 0.258 & 0.179 & 0.309 & 0.258 & 0.258 \\ 0.117 & 0.637 & 0.709 & 0.582 & 0.637 & 0.105 \end{bmatrix}$$

同理,可以得到不同影响因素重要度值构成的待检模式向量 U :

$$U = [0.400 \quad 0.041 \quad 0.212 \quad 0.053 \quad 0.092 \quad 0.202].$$

对向量 U 的数据值采用初值化处理,得:

$$U = [1.000 \quad 0.103 \quad 0.530 \quad 0.133 \quad 0.230 \quad 0.505].$$

2.4 关联系数计算

根据式(3)–(5)对数列值进行处理,结果见表11。

方案最差,这与其他学者方法的研究结论一致^[14-16],刚性桩已在公路软基处治工程中得到应用,处治沉降效果明显。

3 结论

本文将层次分析法与灰色综合评价法有机结合,建立多层次灰关联评价模型,并将其应用于公路软基沉降处治方案选择中,结果表明:对于所比较的刚性桩、FMS置换和加铺调平三种方案,刚性桩处治公路软土地基沉降问题效果最佳,FMS置换方案次之,加铺调平方案处治效果最差。因此,沪杭甬高速公路沽渚至宁波段 K125+0~K125+768 软土路段沉降问题应首选刚性桩处治方案,以 FMS 置换方案作为备选方案。

本文建立的多层次灰关联评价模型能够为实际工程中公路软基沉降处治方案的选择提供参考,对比以往研究方法,提高了决策的科学性、准确性与合理性。

参考文献:

- [1] 郑刚,龚晓南,谢永利,等.地基处理技术发展综述[J].土木工程学报,2012,45(2):127-146.
- [2] 高彦斌,张松波,郭永发.软土地基的变形速率及稳定性控制[J].中国公路学报,2017,30(2):11-17.
- [3] 刘汉龙,赵明华.地基处理研究进展[J].土木工程学报,2016,49(1):96-115.
- [4] 王安辉,丁选明,章定文.在役高速公路软基不均匀沉降病害注浆处治技术[J].东南大学学报(自然科学版),2017,47(2):397-403.
- [5] 曹杰,郑建国,刘智,等.真空预压法处理软土地基的工程应用[J].岩土工程学报,2017(S2):124-127.
- [6] 李玉敏,姚玉玲.基于公路工程施工水平的定额测定对象选择方法[J].公路交通科技,2017,34(9):45-51.
- [7] 王可意,徐东强.公路安全防护措施可靠性评价研究[J].铁道科学与工程学报,2016,13(1):196-200.
- [8] 李月光,聂敏.高速公路软土地基沉降影响因素敏感性灰色关联分析[J].系统工程理论与实践,2010,30(5):956-960.
- [9] 张留俊,黄晓明,尹利华.公路软基处理方案多层次模糊评判方法研究[J].公路交通科技,2007,24(3):35-38.
- [10] 尹利华.公路软土地基处理关键技术智能信息化研究[D].西安:长安大学,2011.
- [11] 尹利华,张留俊,王晓谋.公路软土地基处理方案模糊决策[J].中外公路,2010,30(2):46-50.
- [12] 杜栋,庞庆华,吴炎.现代综合评价方法与案例[M].北京:清华大学出版社,2015:14-64.
- [13] Satty T L. Fundamentals of the analytic hierarchy process [M]// Schmoldt D L, Kangas J, Mendoza G, et al. The Analytic Hierarchy Process in Natural Resource and Environmental Decision Making. Dordrecht: Springer,2001:15-35.
- [14] 康洪,彭振斌.软土地基处理方案多层次综合模糊评判[J].湖南师范大学(自然科学学报),2009(3):120-124.
- [15] 郑刚,刘力,韩杰.刚性桩加固软弱地基上路堤稳定性问题(I):存在问题及单桩条件下的分析[J].岩土工程学报,2010,32(11):1648-1657.
- [16] 薛元,崔维秀,封志军,等.滇池地区铁路软土地基加固处理技术[J].铁道工程学报,2015(8):35-40.

Multi-layer gray correlation fuzzy evaluation for soft foundation settlement treatment scheme of highway

WANG Xiushan¹, FAN Taotao²

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Highway, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The selection for uneven soft foundation settlement treatment scheme of highway is influenced by multiple factors, so it has uncertainty and fuzziness. For this problem, the modern comprehensive evaluation method was applied to construct the multi-layer gray correlation comprehensive evaluation model. The correlation value was used as the evaluation index to analyze three kinds of treatment schemes, including the rigid pile, the foam mixture lightweight soil (FMS) replacement and pavement overlay. The results show: firstly, for three kinds of treatment schemes, the treatment effect of rigid pile is best, followed by the FMS replacement. Secondly, the model is feasible to solve the problem of selecting uneven soft foundation settlement treatment scheme of highway.

Key words: highway engineering; soft foundation; settlement; treatment scheme; fuzzy evaluation

(责任编辑:康 锋)

杭州地区生活垃圾焚烧飞灰基本特性分析

缪建冬¹, 郑浩¹, 陈萍¹, 徐辉^{1,2}, 高炎旭¹

(1. 浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学软弱土与环境土工教育部重点实验室, 杭州 310058)

摘要: 对杭州两种典型生活垃圾焚烧工艺产生的飞灰 A(炉排炉)和飞灰 B(流化床)进行物化性质、自身胶结强度、土工性质和重金属总量及浸出毒性测试,并与其他地区的飞灰研究结果进行对比分析,为飞灰无害化处置提供技术支持。结果表明:飞灰 A 和飞灰 B 颗粒表面均疏松多孔,且均含有较多的 CaO 及一定量的 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 ,自身胶结后无侧限抗压强度(灰水比为 1 kg:300 mL)分别为 0.281 MPa 和 0.283 MPa。根据颗粒级配和液塑限测试结果,飞灰 A 属于粉土类,飞灰 B 属于黏土类。飞灰 A 和飞灰 B 的比重分别为 2.463 和 2.858。飞灰 A 和飞灰 B 的孔隙比分别为 2.81 和 2.68,相应的渗透系数分别为 5.211×10^{-7} cm/s 和 2.069×10^{-8} cm/s。飞灰 A 中重金属总量约占飞灰质量的 0.71%,其中 Cu、Zn 和 Pb 分别为杭州土壤背景值的 48、60 和 63 倍;飞灰 B 中重金属总量约占飞灰质量的 1.26%,其中 Cu、Zn 和 Pb 分别为杭州土壤背景值的 77、123 和 65 倍。根据重金属浸出毒性测试结果,两种飞灰均不满足危险废物填埋场直接入场填埋要求,必须进行安全处置后方可进行填埋或资源化利用。

关键词: 生活垃圾焚烧飞灰;物化性质;土工性质;自身胶结强度;重金属总量

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)09-0642-09

0 引言

2015 年,我国生活垃圾焚烧量占无害化处理总量的 35% 以上,日焚烧垃圾 21.9 万吨以上,且以每年 10% 的速度增长^[1]。灰渣是垃圾焚烧的主要产物,包括焚烧炉中的底灰和烟气净化系统中收集的飞灰,灰渣约占垃圾总重量的 20%~30%,其中飞灰约占 3%~5%,按此计算,2020 年全国日产飞灰量约为 1.4 万吨^[2-3]。底灰属于一般固体废弃物,可直接进入卫生填埋场进行填埋处置,而飞灰因富含重金属、二噁英等有毒有害物质被列为危险废物,需进入专门的危险废物填埋场进行处置。

飞灰中重金属污染是全球亟待解决的问题^[4-7],国内外研究学者主要采取水泥固化处理、药剂螯合处理和热稳定处理等方法用于降低垃圾焚烧飞灰中重金属的浸出毒性^[8-10]。水泥固化工艺简单,但缺

点是水泥掺量高,增容比大,重金属长期稳定化效果难以保证^[11-15];药剂螯合处理的增容问题不明显,对部分重金属稳定化效果好,但难以找到普适性的螯合剂^[16-18];热稳定处理方法需要大量的热能,从而导致处理成本较高^[14,19]。有研究表明,飞灰自身的物理、化学等基本特性与处理效果密切相关^[20]。因此,有必要对飞灰的物化性质、土工性质、重金属浸出毒性等开展系统研究,从而为科学、合理地处置飞灰提供参考。

本文选取杭州地区典型的炉排炉焚烧工艺和循环流化床焚烧工艺产生的飞灰作为研究对象,采用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观测其表面微观形貌,能量色散 X 射线光谱仪(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)分析其化学组成,按《土工试验规程》(SL237—1999)测试其含水率、比重、颗粒级配、液塑限和渗透性等

收稿日期:2017-12-01 网络出版日期:2018-04-08

基金项目:国家自然科学基金项目(5157081460);住建部科技计划项目(2015R3002);软弱土与环境土工教育部重点实验室(浙江大学)开放基金项目(2017P03)

作者简介:缪建冬(1994-),男,浙江温州人,硕士研究生,主要从事环境岩土工程方面的研究。

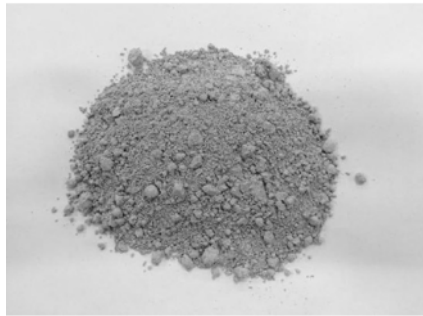
通信作者:徐辉, E-mail: xuhui@zstu.edu.cn

土工性质,按标准方法分析其重金属总含量及浸出毒性,为后续垃圾焚烧飞灰无害化处理及资源化利用提供必要基础数据和理论依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验用垃圾焚烧飞灰分别取自杭州市滨江区某



(a) 飞灰A



(b) 飞灰B

图1 焚烧飞灰试样照片

生活垃圾焚烧厂(飞灰A,机械炉排炉焚烧工艺,图1(a))和杭州市萧山区某生活垃圾焚烧厂(飞灰B,循环流化床焚烧工艺,图1(b)),尾气净化装置都采用活性炭+石灰半干法尾气净化+布袋除尘组合工艺。在焚烧炉持续正常工作条件下,于布袋处多点采样混合密封保存,(105±5)℃烘24h至恒重,备用。飞灰A呈灰白色,多球形散状颗粒;飞灰B呈暗黄色。

1.2 试验方法

1.2.1 物理结构及化学组成测定

飞灰表面微观形貌采用扫描电镜仪(JSM-5610LV)观察获得。取1g左右飞灰颗粒于导电胶上并置于样品底座上,用洗耳球吹去未黏住的飞灰颗粒粉末,再渡一层2~3nm的Au金属膜,即可用电镜观察。

飞灰化学成分组成测试仪器与扫描电镜仪联用,同一样品先利用SEM观察飞灰表面微观形貌,然后利用EDX分析其化学组成。

1.2.2 土力学特性测试

根据《土工试验规程》(SL237—1999)对飞灰开展了以下土工性质的测试:

a) 比重测定:采用比重瓶法,介质采用煤油,取15g飞灰置于装有煤油的比重瓶中,用真空抽气法(-98kPa)抽气1h,至无气泡冒出。

b) 颗粒级配测定:采用振筛法和甲种密度计法联合测定。振筛法测飞灰中0.075mm以上颗粒级配,甲种密度计法测飞灰中0.075mm以下颗粒级配,然后按加权法计算其颗粒级配。

c) 液塑限测定:采用液塑限联合测定仪(STGD-3)进行,配制不同含水率的飞灰试样,通过圆锥下沉深度与含水率关系,计算飞灰液塑限。

d) 渗透系数。采用变水头渗透试验测试飞灰的渗透系数。

1.2.3 重金属总量及浸出毒性测试

飞灰重金属总量测试:按《土壤环境监测技术规

范》(HJ/T166—2004)中四酸消解法得到消解液,用电感耦合等离子体质谱仪ICP-MS(安捷伦7700X)测试重金属总含量。消解液制备步骤如下:a)取0.5g烘干飞灰与50mL聚四氟乙烯坩埚中,加入10mL浓度为1.19g/mL的HCl溶液,砂浴120℃加热5h,蒸发至约5mL;b)加入15mL浓度为1.42g/mL的HNO₃溶液,继续120℃加热3h,蒸发至近黏稠状;c)加入10mL浓度为1.15g/mL的HF溶液,继续120℃加热3h,经常摇动坩埚以便更好除硅;d)加入5mL浓度为1.67g/mL的HClO₄溶液,180℃加热8.5h至白烟冒尽,倾斜坩埚时,呈不流动黑色黏稠状;e)用1% HNO₃溶液冲洗坩埚内壁,温热溶解残渣,冷却定容至100mL,得到消解液。

飞灰重金属浸出毒性测试分别按《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2010)和《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ/T299—2007)得到浸出液,用ICP-MS测试重金属浸出含量。水平振荡法是模拟焚烧飞灰受环境水冲刷侵蚀条件下,重金属的浸出情况;硫酸硝酸法是模拟焚烧飞灰在复杂或恶劣的酸性环境下,重金属的浸出情况。

1.2.4 火山灰性能测定

a) 试件制作

将垃圾焚烧飞灰于(105±5)℃烘干后备用,与水按1kg:300mL的灰水比例人工混合搅拌均匀,分三次填入内径36mm,高80mm的模具(见图2)中,每填入一次用木槌振捣15次。置于温度(20±

2) $^{\circ}\text{C}$ 、湿度大于或等于 95% 的环境中养护, 24 h 后开模。每组试验制备 3 个平行样。

b) 强度测试

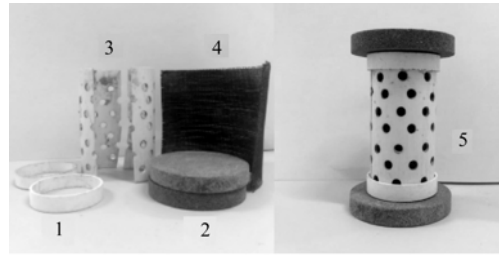
试样养护 7 d 后拆模进行无侧限抗压强度试验。试验仪器为万能伺服试验机(CMT4000), 压力计量程为 30 kN, 精度为 1 N。试验加载速率为 2 mm/min。

c) 颗粒级配测试

取无侧限抗压强度试验后试样, 在 $(105 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下烘干 24 h 后, 放在陶瓷研钵用木槌研碎, 按《土工试验规程》(SL237—1999) 采用筛分法和甲种密度计法联合测定颗粒级配曲线。振筛法测飞灰中 0.075 mm 以上颗粒级配, 甲种密度计法测飞灰中 0.075 mm 以下颗粒级配, 然后按加权法计算其颗粒级配。

d) 泡水试验

取无侧限抗压强度试验后试块, 用土工刀切取高约 2 cm 试块浸泡于水中, 液面高出试块顶部约 3 cm, 浸泡 10 min、30 min、1 h、2 h、4 h、12 h、24 h 和 48 h 后分别观察试块状态。



1. 管箍; 2. 透水石; 3. 半管体; 4. 土工布; 5. 组装后的模具
图 2 固体废弃物圆柱体试样制备模具

2 结果与讨论

2.1 飞灰物理结构及化学组成分析

2.1.1 表面微观形貌观察

飞灰 A 和飞灰 B 的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 $2000\times$ 放大倍数下飞灰 A 多为团聚体, 随着放大倍数的增大, 可以看到团聚体表面比较疏松, 存在大量孔隙。形貌为多个细颗粒依附在较大的粗颗粒上, 各个颗粒的形状不同。在 $2000\times$ 放大倍数下飞灰 B 为散粒状, 随着放大倍数的增大, 可以看到由多个较细的不规则颗粒聚集而成, 颗粒之间结合紧密。

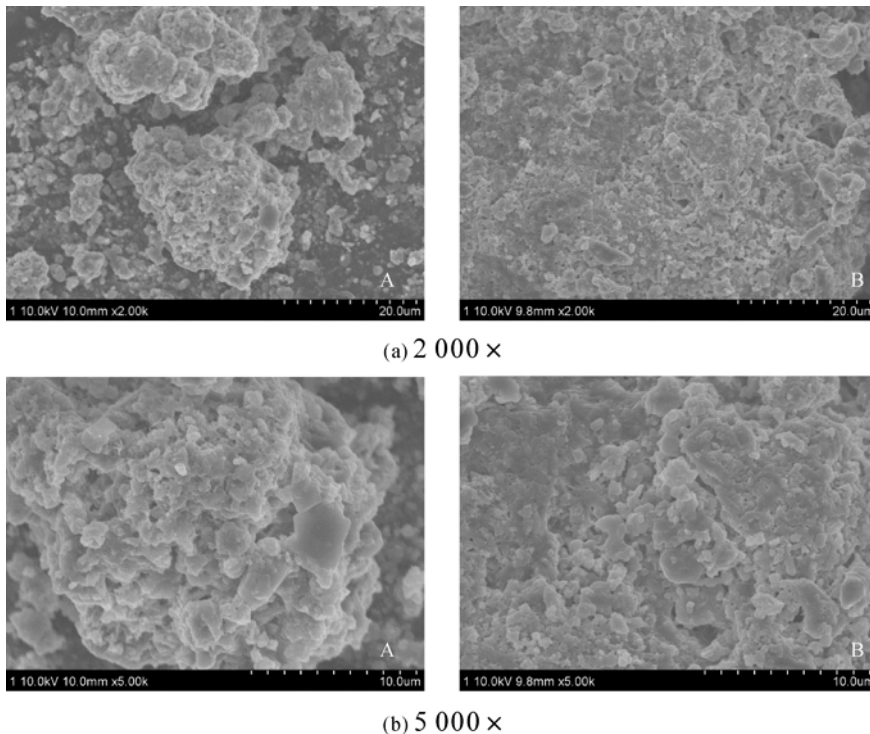


图 3 不同放大倍数时飞灰 A 和飞灰 B 的 SEM 照片(A 为飞灰 A; B 为飞灰 B)

2.1.2 化学组成分析

对飞灰 A 和飞灰 B 的化学组成进行测定, 并与粉煤灰、高炉矿渣和水泥的化学组分进行对比, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 两种飞灰在化学组成上有相似的规律, 主要成分为金属或非金属的氧

化物, CaO 和 Cl 的含量较高, 其它成分较低。飞灰 A 和飞灰 B 中 CaO 含量分别为 34.39% 和 44.07%, Cl 含量分别为 10.32% 和 24.32%。由于垃圾焚烧过程会产生大量二氧化硫和氯化氢等酸性气体, 需要在烟气回收系统中添加脱硫剂(主要成分为石灰),

导致飞灰中 CaO 含量较高。飞灰 B 中 CaO 含量高于飞灰 A,可能是由于飞灰 B 在烟气回收系统中脱硫剂的使用量大于飞灰 A。飞灰 A 中 Cl 的含量大于飞灰 B,产生差异的主要原因可能是飞灰 A 在焚烧过程中焚烧不充分,导致飞灰 A 中 Cl 的含量较大^[21]。飞灰 B 中的 SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 含量大于

飞灰 A,造成这种现象的原因可能有:a) 飞灰 B 在焚烧过程中有流化现象,垃圾废料在炉膛中多次循环焚烧,垃圾中的 Si、Fe 和 Al 更容易随烟气排除富集在飞灰中;b) 循环流化床焚烧掺入煤作为燃料,增加飞灰中 Si 和 Al 的含量。

表 1 飞灰的化学组成

样品名称	各化学组成的含量/%									
	CaO	Cl	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
飞灰 A	34.39	24.31	3.42	1.85	2.58	2.34	11.38	7.71	5.33	3.37
飞灰 B	44.07	10.32	9.82	5.47	9.85	3.13	3.99	3.19	2.89	3.56
粉煤灰 ^[22]	4.63	—	44.84	4.22	32.36	—	—	0.82	—	—
矿渣 ^[23]	36.78	—	17.25	20.91	2.56	9.55	0.03	0.03	0.01	—
水泥 ^[24]	58.60	—	21.35	3.18	6.33	—	3.03	—	2.05	—

表 1 中对两种飞灰与粉煤灰、高炉矿渣和水泥的化学组分进行对比,可以看出,飞灰中 CaO 含量与高炉矿渣接近,高于粉煤灰,低于水泥;SiO₂ 含量都低于粉煤灰、高炉矿渣和水泥;Fe₂O₃ 含量与粉煤灰和水泥含量接近,但低于高炉矿渣含量;Al₂O₃ 含量与高炉矿渣和水泥接近,低于粉煤灰含量。粉煤灰、高炉矿渣、水泥因含有一定量 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃ 而具有胶凝性^[25-26],飞灰中主要成分也为 CaO、SiO₂、Fe₂O₃ 和 Al₂O₃,由此可以猜测,飞灰具有潜在的火山灰活性,遇水反应可能会生成胶凝性物质。

表 2 为不同地区基于炉排炉和流化床工艺的生活垃圾焚烧飞灰的化学组成。由于现阶段我国城市生活垃圾焚烧厂的烟气净化工艺大多选择“半干

法—活性炭喷射—布袋除尘器”工艺,从而导致飞灰中钙化物的含量均较高^[27]。由于各地区使用的烟气除尘工艺相似,杭州地区炉排炉焚烧飞灰 CaO 含量与其他地区差异不大。杭州地区炉排炉焚烧飞灰中 Cl 含量为 24.31%,相对于其他地区 Cl 含量较高。杭州地区炉排炉焚烧飞灰中 MgO、Na₂O、K₂O 和 P₂O₅ 含量略高于其他地区, SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 和 SO₃ 含量略低于其他地区。杭州地区循环流化床焚烧飞灰中 CaO 和 Cl 含量高于台湾地区, SiO₂ 含量则相对较低,其他组成差异不大。造成生活垃圾焚烧飞灰化学组成差异的原因有很多,如进厂垃圾组成、焚烧条件以及烟气净化工艺等,其中进厂垃圾组成对飞灰组分有着极为重要的影响^[27]。

表 2 杭州与其他地区焚烧飞灰化学组成差异

炉型	地区	各化学组成的含量/%									
		CaO	Cl	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
炉排炉	杭州(飞灰 A)	34.39	24.31	3.42	1.85	2.58	2.34	11.38	7.71	5.33	3.37
	上海 1	41.10	17.90	4.51	1.27	1.76	—	5.18	5.89	6.42	—
	上海 2	35.80	—	20.50	3.20	5.80	2.10	3.70	4.00	—	—
	北京	29.10	10.10	8.12	1.38	3.75	9.76	3.62	2.55	6.19	0.51
	深圳 ^[28]	25.60	14.20	3.02	1.36	1.00	0.99	4.72	3.74	5.77	0.29
	重庆 ^[29]	26.24	11.25	11.2	6.87	3.72	2.28	8.26	3.52	6.92	1.36
流化床	杭州(飞灰 B)	44.07	10.32	9.82	5.47	9.85	3.13	3.99	3.19	2.89	3.56
	台湾 ^[30]	14.70	5.00	38.50	4.90	9.80	0.80	—	5.30	2.20	—

2.2 土力学特性分析

2.2.1 比重分析

飞灰 A 的比重为 2.463,小于黏土比重(2.740~2.760);飞灰 B 比重为 2.858,稍大于黏土比重。造成飞灰 A 的比重低于飞灰 B 的可能是由于飞灰

A 的表面微观形貌比飞灰 B 更加疏松多孔或飞灰 B 的重金属含量比飞灰 A 更高。

2.2.2 颗粒级配分析

颗粒级配曲线如图 4 所示。飞灰 A 砂粒(0.075 mm < d < 2.000 mm)比例为 56.4%,粉粒(0.005 mm <

$d < 0.075$ mm) 比例为 28.4%, 黏粒 ($d < 0.005$ mm) 比例为 15.2%; 飞灰 B 砂粒比例为 13.2%, 粉粒比例为 63.5%, 黏粒比例为 23.3%。可以看出, 飞灰 B 的颗粒要比飞灰 A 更细, 并且飞灰粒径的大小主要与焚烧炉燃烧状况和烟气净化设备有关。

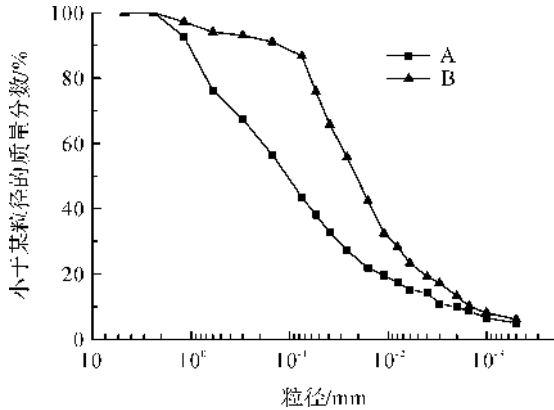


图4 飞灰颗粒分曲线

表3为飞灰A、B的粒径分布, 不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c 。通过筛分数据计算飞灰A、B的不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c , 飞灰A平均粒径 d_{50} 为 0.112 mm, 不均匀系数 C_u 为 90.00 ($C_u > 5$), 曲率系数 C_c 为 2.48 ($1 < C_c < 3$), 属于级配良好土。飞灰B平均粒径 d_{50} 为 0.022 mm, 不均匀系数 C_u 为 15.78 ($C_u > 5$), 曲率系数 C_c 为 1.35 ($1 < C_c < 3$), 也属于级配良好土。

表3 飞灰A、B不均匀系数 C_u 和曲率系数 C_c

试样	d_{60}	d_{50}	d_{30}	d_{10}	C_u	C_c
飞灰A	0.196	0.112	0.033	0.002	90.00	2.48
飞灰B	0.032	0.022	0.009	0.002	15.78	1.35

表4 样品中金属含量与土壤背景值对比

来源	金属含量/(mg · kg ⁻¹)						
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
飞灰A	147.70	46.00	901.20	4582.00	127.80	2.60	1310.80
飞灰B	296.50	53.60	1438.90	9411.20	60.00	3.20	1343.50
土壤背景值	58.10	20.80	18.60	76.80	0.23	0.23	20.70

表5为杭州地区焚烧飞灰与其他地区焚烧飞灰重金属含量的对比。从表5结果显示, 各地区垃圾焚烧飞灰中Cu、Zn和Pb含量均较高, 而Cd、Ni、Cd和Hg含量则相对较低。不同地区的重金属含量差异较大。杭州地区炉排炉焚烧飞灰中Zn含量最高, 与上海和常州相近; Pb含量与常州相近, 显著低

2.2.4 液塑限分析

飞灰A的塑限 W_p 为 26.2%, 液限 W_L 为 32.2%, 塑性指数 I_p 为 6 ($I_p < 10$); 飞灰B的塑限 W_p 为 11.8%, 液限 W_L 为 38.9%, 塑性指数 I_p 为 27.2 ($I_p > 17$)。按《岩土工程勘察规范》(GB 50021—2017) 分类, 飞灰A属于粉土, 飞灰B属于黏土。

2.2.5 渗透性分析

飞灰A孔隙比为 2.81 时, 渗透系数为 5.211×10^{-7} cm/s, 与粉质黏土渗透系数 ($5.000 \times 10^{-7} \sim 10^{-6}$ cm/s) 接近; 飞灰B孔隙比为 2.68 时, 渗透系数为 2.069×10^{-8} cm/s, 处于黏土渗透系数的变化范围内 (小于 5.000×10^{-7} cm/s)。

2.3 重金属总量及浸出毒性分析

垃圾焚烧飞灰中重金属总含量如表4所示, 从表4中可以看出飞灰A重金属总量为 7118.1 mg/kg, 约占飞灰质量的 0.71%, 飞灰B重金属总量为 12606.9 mg/kg, 约占飞灰质量为 1.26%。冯军会等^[31]在研究不同粒径飞灰重金属总量分布时指出, 飞灰中重金属大多富集在小颗粒飞灰中。由于飞灰B的颗粒粒径小于飞灰A, 所以飞灰B更容易富集重金属。飞灰A和飞灰B中Cu、Zn和Pb含量均较高, 这可能是由于生活垃圾中电子材料、防腐木材及油漆涂料等材料经高温焚烧所致。与杭州地区城市土壤背景值^[32]相比较, 结果表明: 飞灰中重金属含量远远高于当地土壤背景值, 在飞灰A中Cu、Zn和Pb含量分别为背景值的 48、60、63倍, 在飞灰B中则分别为背景值的 77、123、65倍。因此杭州市垃圾焚烧飞灰对生态环境存在潜在风险, 必须经过无害化处置后方可进行填埋或资源化利用。

于上海、佛山和日本。杭州地区流化床焚烧飞灰Zn和Pb含量比江苏和台湾高, 其它重金属则低于这两个地区。除了Cd以外, 流化床焚烧飞灰中重金属含量均明显高于炉排炉焚烧飞灰。由此可见, 造成各地区垃圾焚烧飞灰重金属含量差异的因素主要有生活垃圾组分和垃圾焚烧工艺等。

表 5 杭州与其他地区焚烧飞灰重金属含量差异

地区	金属含量/(mg · kg ⁻¹)							
	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	
杭州(飞灰 A)	147.70	46.00	901.20	4582.00	127.80	2.60	1310.80	
重庆 ^[35]	—	51.36	498.44	461.30	111.10	—	648.28	
炉排炉	上海浦东 ^[36]	225.00~ 350.00	88.10~ 136.00	561.00~ 770.00	3610.00~ 4940.00	44.90~ 65.80	—	972.00~ 2480.00
	广东佛山 ^[37]	50.26	53.21	8082.42	—	—	—	3408.71
	江苏常州 ^[38]	118.00	60.80	313.00	4386.00	25.50	52.00	1496.00
	日本京都 ^[39]	—	100.00	1300.00	18000.00	290.00	—	6500.00
	杭州(飞灰 B)	296.50	53.60	1438.90	9411.20	60.00	3.20	1343.50
流化床	江苏 ^[40]	542.98	297.47	3900.61	4359.62	10.17	—	854.03
	台湾 ^[41]	811.60	—	1409.30	7115.80	80.20	—	1284.00

表 6 为分别使用水平震荡法和硫酸硝酸法测试的飞灰中重金属浸出毒性。从表 6 中可以看出,采用硫酸硝酸法测试得到的重金属浸出浓度均高于水平震荡法,这主要是因为浸出液 pH 值降低会加剧重金属的浸出^[33-35]。硫酸硝酸法浸出结果表明,飞灰 B 除了 Cu 和 Zn,其它重金属浸出浓度均低于飞灰 A。飞灰 A 和飞灰 B 中的重金属浸出浓度最高的是 Zn,其

次是 Cu 和 Pb。从表 6 中可以看出,飞灰 A 和 B 中 Cu、Zn、Cd 和 Pb 均超出《危险废物填埋污染控制标准》(GB/T 18589—2001)中限值要求,即不能直接进入危险废物填埋场进行填埋,显然也不满足《生活垃圾填埋场污染控制标准》(GB 16889—2008)的直接入场填埋要求。因此,飞灰在进行安全填埋处置或资源化利用前必须进行固化/稳定化处理。

表 6 垃圾焚烧飞灰重金属浸出浓度(水平震荡法/硫酸硝酸法)

来源	pH	重金属浸出浓度/(mg · L ⁻¹)						
		Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
飞灰 A	11.5/11.1	2.51/5.06	0.38/0.56	65.07/82.44	106.37/348.65	0.55/0.76	0.06/0.17	48.98/67.59
飞灰 B	11.6/11.3	0.03/8.11	0.11/0.50	71.29/140.01	195.79/407.84	0.14/1.34	0.02/0.03	10.29/42.16
限值*		12.00	15.00	75.00	75.00	0.50	0.25	5.00

注: * 表示《危险废物填埋污染控制标准》(GB/T 18589—2001)中的浓度限值。

2.4 火山灰性能

飞灰 A 和 B 自身胶结后的无侧限抗压强度分别为 0.281 MPa 和 0.283 MPa,两者差异较小。飞灰 A 和 B 自身胶结后的颗粒级配情况如图 5 和表 7 所示, A' 和 B' 分别表示与水胶结作用后的飞灰 A 和 B。飞灰 A 的平均粒径 d_{50} 由 0.112 mm 增大至 0.122 mm,提高 8.92%;飞灰 B 的 d_{50} 由 0.022 mm 增大至 0.025 mm,提高了 13.64%。飞灰 A' 和 B' 的不均匀系数 C_u 分别减小至 72.1 和 12.6,对应降低 8.78% 和 20.28%。由此可见,飞灰经自身胶结作用后,粒径呈增大趋势,且粒径分布趋于均匀。

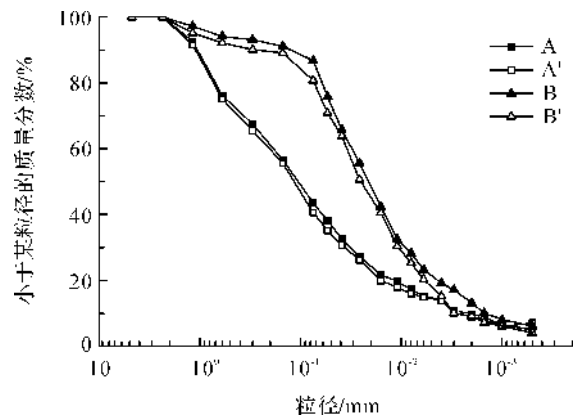


图 5 飞灰 A 和 B 自身胶结前后颗粒分布

表7 飞灰A和B颗粒级配参数

试样	d_{60}	d_{50}	d_{30}	d_{10}	C_u
A	0.196	0.112	0.033	0.002	90.000
A'	0.216	0.122	0.037	0.003	72.100
B	0.032	0.022	0.009	0.002	15.780
B'	0.035	0.025	0.011	0.003	12.580

飞灰 A' 和 B' 的水浸泡试验结果如表 8 所示。飞灰 A' 泡水 10 min 后即有少量碎屑剥落, 12 h 后开始有大量碎屑剥落, 24 h 后发生完全破坏; 飞灰 B' 在泡水 24 h 内, 除有少量气泡产生外, 几乎没有碎屑剥落, 2 d 后仍保持有一定强度。以上结果表明, 飞灰 B 自身胶结后的耐水性较飞灰 A 更好。

表8 自身胶结飞灰泡水过程溶液浑浊性及试件完整性变化

时间	自身胶结飞灰 A	自身胶结飞灰 B
10 min	表面少量气泡, 轻敲后有少量碎屑	试件表面少量气泡, 轻敲无碎屑剥落
30 min	溶液逐渐浑浊	溶液澄澈
1 h	溶液进一步浑浊, 表面有小碎块	溶液澄澈
2 h	溶液十分浑浊, 表面有碎块剥落	试件表面有大量气泡
4 h	溶液十分浑浊, 试件结构开始松散	溶液澄澈
12 h	轻触, 试件表面有大量碎块剥落	试件表面有少量碎屑, 整体坚硬
24 h	试件完全破坏	无明显变化
48 h	无明显变化	无明显变化

3 结论

对杭州地区两种典型生活垃圾焚烧飞灰进行物化性质、土工性质、重金属总量及浸出毒性、自身胶结强度等测试, 得到如下结论:

a) 飞灰 A 表面疏松多孔状, 颗粒呈团聚状; 飞灰 B 表面疏松多孔, 颗粒呈分散状。飞灰 A 和 B 均含有较多 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 , 与粉煤灰、高炉矿渣和水泥的化学组成较为接近, 具有潜在的火山灰活性。

b) 飞灰 A 平均粒径 d_{50} 为 0.112 mm, 塑性指数 I_p 为 6, 属于粉土; 飞灰 B 平均粒径 d_{50} 为 0.022 mm, 塑性指数 I_p 为 27.2, 属于黏土。飞灰 A 和 B 的比重分别为 2.463 和 2.858。当飞灰 A 和 B 孔隙比分别为 2.81 和 2.68 时, 相应的渗透系数分别为 5.211×10^{-7} cm/s 和 2.069×10^{-8} cm/s。

c) 飞灰 A 中重金属总量约占飞灰质量的 0.71%,

其中 Cu、Zn 和 Pb 分别为杭州土壤背景值的 48、60 和 63 倍; 飞灰 B 中重金属总量约占飞灰质量的 1.26%, 其中 Cu、Zn 和 Pb 分别为杭州土壤背景值的 77、123 和 65 倍。飞灰 A 和 B 的 Cu、Zn、Cd 和 Pb 浸出浓度均超出《危险废物填埋污染控制标准》(GB/T 18589—2001) 的限值要求。飞灰对生态环境存在潜在风险, 必须经过安全处置后方可进行填埋或资源化利用。

d) 在灰水比为 1 kg : 300 mL 时, 飞灰 A 和 B 自身胶结后的无侧限抗压强度分别为 0.281 MPa 和 0.283 MPa。经自身胶结作用后, 飞灰 A 和 B 的平均粒径 d_{50} 分别提高 8.92% 和 13.64%, 不均匀系数 C_u 分别降低 8.78% 和 20.28%, 飞灰 B 较飞灰 A 有更好的耐水性。

参考文献:

- [1] 罗忠涛, 肖宇领, 杨久俊, 等. 垃圾焚烧飞灰有毒重金属固化稳定技术研究综述[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(8): 58-62.
- [2] 赵由才, 宋立杰. 垃圾焚烧厂焚烧底灰的处理研究[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(2): 95-97.
- [3] 许杭俊. 利用城市垃圾焚烧飞灰制备生态水泥熟料的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2012: 1.
- [4] 高亮, 周立, 吴树桐, 等. 赴欧洲垃圾焚烧厂考察报告[J]. 环境卫生工程, 2001, 9(2): 84-88.
- [5] 葛俊, 徐旭, 张若冰, 等. 垃圾焚烧重金属污染物的控制现状[J]. 环境科学研究, 2001, 14(3): 62-64.
- [6] Kai H, Inoue K, Harada H, et al. Leaching behavior of heavy metals with hydrochloric acid from fly ash generated in municipal waste incineration plants[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2011, 21(6): 1422-1427.
- [7] Ahmaruzzaman M. A review on the utilization of fly ash[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2010, 36(3): 327-363.
- [8] 施惠生, 袁玲. 焚烧飞灰水泥固化体的安全性评价[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2005, 33(3): 326-329.
- [9] 王军, 蒋建国, 隋继超, 等. 垃圾焚烧飞灰 H_3PO_4 稳定化技术及机理研究[J]. 环境科学, 2006, 27(8): 1692-1696.
- [10] 钟山, 冯经昆, 陈阳, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的热稳定化条件及机理[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(12): 1532-1538.
- [11] Ubbriaco P, Calabrese D. Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste[J]. Thermochimica Acta, 1998, 321(1-2): 143-150.
- [12] Roy A, Eaton H C, Cartledge F K, et al. The effect of sodium sulfate on solidification/stabilization of a synthetic electroplating sludge in cementitious binders[J]. Journal of Hazardous Materials, 1992, 30(3): 297-316.

- [13] Jin M, Zheng Z, Sun Y, et al. Resistance of metakaolin-MSWI fly ash based geopolymer to acid and alkaline environments[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, 450:116-122.
- [14] Qiu Q, Jiang X, Chen Z, et al. Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment with Soluble Phosphate Added for Heavy Metals Solidification in MSWI Fly Ash[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5):5222-5232.
- [15] Quina M J, Bordado J C, Quinta-Ferreira R M. Chemical stabilization of air pollution control residues from municipal solid waste incineration [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1):382-392.
- [16] Sukandar, Padmi T, Tanaka M, et al. Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates: Heavy metals and ecotoxicity evaluation[J]. *Waste Management*, 2009, 29(7):2065-2070.
- [17] Zacco A, Borgese L, Gianoncelli A, et al. Review of fly ash inertisation treatments and recycling [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12 (1): 153-175.
- [18] Hong K J, Tokunaga S, Kajiuchi T. Extraction of heavy metals from MSW incinerator fly ashes by chelating agents[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2000, 75(1):57-73.
- [19] Sabbas T, Poletini A, Pomi R, et al. Management of municipal solid waste incineration residues[J]. *Waste Management*, 2003, 23(1):61-88.
- [20] Zacco A, Borgese L, Gianoncelli A, et al. Review of fly ash inertisation treatments and recycling[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12 (1): 153-175.
- [21] 金立梅. 垃圾焚烧发电厂飞灰热处理过程中重金属挥发特性研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2015:21.
- [22] 姚志通, 夏枚生, 叶瑛, 等. 循环流化床锅炉脱硫灰和普通粉煤灰的特性研究[C]//2010 亚洲国际燃煤副产物-粉煤灰及脱硫石膏处理与利用技术大会论文集. 北京:中国固体废弃物综合利用网, 2010:5-8.
- [23] 郭辉, 殷素红, 余其俊, 等. 仿水泥熟料化学组成重构钢渣研究[J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(3):819-823.
- [24] 曹巨辉. 粉煤灰硅灰改善 GRC 加速老化条件下力学性能的研究[J]. *粉煤灰综合利用*, 2003(5):27-29.
- [25] 施惠生, 阚黎黎. 焚烧飞灰作复合胶凝组分资源化利用的安全性[J]. *环境工程*, 2008, 26(4):53-56.
- [26] Stocks-Fischer S, Galinat J K, Bang S S. Microbiological precipitation of CaCO_3 [J]. *Soil Biology & Biochemistry*, 1999, 31(11):1563-1571.
- [27] 陈善平, 刘开成, 孙向军, 等. 城市生活垃圾焚烧厂烟气净化系统及标准分析[J]. *环境卫生工程*, 2009, 17(6):14-16.
- [28] 柴晓利, 王冬扬, 高桥史武, 等. 我国典型垃圾焚烧飞灰物化特性对比[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2012, 40(12):1857-1862.
- [29] 邝薇, 钟山, 陈孟林, 等. 垃圾焚烧飞灰中重金属的污染特性[J]. *环境科学与技术*, 2012, 35(8):143-148.
- [30] Lin K L. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137 (3): 1810-1816.
- [31] 冯军会, 何晶晶, 曹群科, 等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属分布和浸出性质[J]. *环境科学研究*, 2005, 18(4):63-66.
- [32] 余世清, 杨强. 杭州城市土壤重金属污染研究进展及展望[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(4):44-49.
- [33] Ponnampetuma F N. The chemistry of submerged soils [J]. *Advances in Agronomy*, 1972, 24:29-96.
- [34] 李鹏, 曾光明, 蒋敏, 等. pH 值对霞湾港沉积物重金属 Zn、Cu 释放的影响[J]. *环境工程学报*, 2010(11):2425-2428.
- [35] 刘思辰, 江长胜, 李庆玲, 等. 重庆市垃圾焚烧飞灰中重金属含量及浸出毒性分析[J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(1):101-107.
- [36] He P J, Zhang H, Zhang C G, et al. Characteristics of air pollution control residues of MSW incineration plant in Shanghai[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 116(3):229-237.
- [37] 祝建中, 钟雄, 梁好. 垃圾焚烧工况对重金属分布特性的研究[J]. *苏州大学学报:自然科学版*, 2005, 21(1):66-70.
- [38] Youcai Z, Lijie S, Guojian L. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes[J]. *J Hazard Mater*, 2002, 95(1-2):47-63.
- [39] Takaoka M, Tanigaki N, Takeda N. Characterization of municipal solid waste incinerator fly ash by particle size [J]. *Environmental & Sanitary Engineering Research*. 2001, 15(1):30-42.
- [40] 王涛, 刘廷凤, 高占啟, 等. 城市垃圾焚烧飞灰的污染特性分析[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2008, 44(1):65-70.
- [41] Lin K L. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137 (3): 1810-1816.

Basic characteristics of municipal solid waste incineration fly ash in Hangzhou, China

MIAO Jiandong¹, ZHENG Hao¹, CHEN Ping¹, XU Hui^{1,2}, GAO Yanxu¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. MOE Key Laboratory of Soft Soils and Geoenvironmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, 310058, China)

Abstract: For fly ash “A” (grate furnace) and “B” (fluidized bed) generated by two typical municipal solid waste incineration (MSWI) technologies, physicochemical characteristics, self-cementation strength, geotechnical properties, total amount of heavy metal and leaching toxicity were tested, and the contrastive analysis with the fly ash research results in other areas was conducted to provide technical support for harmless treatment of fly ash. The results show that both fly ash A and B are loose and porous on the particle surface and contain a great amount of CaO and certain amount of Al₂O₃, SiO₂ and Fe₂O₃. The unconfined compressive strength after self-cementation was 0.281 MPa and 0.283 MPa for fly ashes A and B, respectively (ratio of ash and water 1 kg : 300 mL). The fly ash A and B belong to silt and clay, respectively, based on the results of grain size distribution and liquid-plastic limit tests. The specific gravity of fly ashes A and B is 2.463 and 2.858, respectively. The permeability coefficients of fly ashes A and B are 5.211×10^{-7} cm/s and 2.069×10^{-8} cm/s, and the void ratios are 2.81 and 2.68, respectively. The total amount of heavy metals in fly ash A accounts for 0.71% of total mass of fly ash, where Cu, Zn and Pb are 48, 60 and 63 times of the background values of soil in Hangzhou. The total amount of heavy metals in fly ash B accounts for 1.26% of total mass of fly ash, where Cu, Zn and Pb are 77, 123 and 65 times of the background values of soil in Hangzhou. According to the results of heavy metal leaching toxicity test, both fly ashes are not satisfied with the standard of directly dumping at hazardous waste landfills. Hence, proper treatment of fly ash is necessary before they are going to be reused or stored in landfills.

Key words: MSWI fly ash; physicochemical characteristics; geotechnical properties; self-cementation strength; total amount of heavy metal

(责任编辑: 廖乾生)



《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5期 2018年9月

Sep. 2018, Vol. 39 No.5

(1979年9月创刊)

(Started Publication in Sep.1979)

主管单位: 浙江省教育厅	Authority in Charge: Department of Education of Zhejiang Province
主办单位: 浙江理工大学	Sponsor: Zhejiang Sci-Tech University
出 版: 浙江理工大学杂志社	Published by: Periodicals Agency of Zhejiang Sci-Tech University
社 长: 郑今欢	Edited by: J. of Zhejiang Sci-Tech University Editorial Dept.
编 辑: 《浙江理工大学学报》编辑部	Address: Xiasha Higher Education Zone, Hangzhou 310018, China
电话: (0571) 86843739 (兼传真) 86843152	Tel: (0571)86843739 86843152
电子信箱: Journal@zstu.edu.cn	E-mail: Journal@zstu.edu.cn
网址: http://xuebao.zstu.edu.cn/	Website: http://xuebao.zstu.edu.cn/
地址: 杭州下沙高教园区 浙江理工大学 (310018)	Editor in Chief: Chen Wenxing
主 编: 陈文兴	Printed by: Hangzhou Yuhang People's Printing Co., Ltd.
印 刷: 杭州余杭人民印刷有限公司 (杭州莫干山路勾庄)	(Gouzhuang, Moganshan Road, Hangzhou)
订购发行: 浙江理工大学学报编辑部	Issue Date: Sep. 10, 2018
发行范围: 公开发行	
出版日期: 2018年9月10日	

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

