

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

浙江理工大学学报

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

自然科学版

Natural Sciences Edition

2018年 第39卷 第6期

Vol.39, No.6 Nov. 2018

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA



ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

目次

纺织与服装工程

导电织物的制备及应用研究进展

..... 蔡东荣,周菁,段盼盼,张艳艳,付飞亚,刘向东(651)

基材的浸润性能对喷印光子晶体结构色的影响

..... 刘国金,蒋少宸,周俭,邵建中,周岚(659)

全自动电脑横机成圈机构的分析与运动仿真

..... 毛慧敏,邓秀妍,李仁龙,罗鹏顺,方园(666)

酞式噻吩染料的分散性及其对染色性能的影响

..... 江华,蔡金芳,郑天依,陈维国,崔志华(673)

离心纺丝制备 TiO_2/PVDF 微纳米复合纤维及其染料降解性能

..... 李亚男,钟运锦,蒋丽源,张贤,母情源,李永强(680)

材料科学与技术

掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的制备及其对亚甲基蓝的光催化降解性能

..... 钱周琦,杜晓琳,刘琳(686)

高铁酸钾稳定剂对 HMF 氧化产生 FDCA 的影响研究 梁启迪,谢文兴,张俊华(692)

聚丙烯/量子能[®]粉纳米复合材料结晶性能及热性能研究

..... 汪凯,张顺花,林启松(698)

编织角对三维编织复合材料弯曲性能的影响 胡慧,刘宜胜,陈辽开(703)

具有三重交联结构导电水凝胶的制备及其性能

..... 楼永坚,罗光彦,赵阳,付飞亚,刘向东(709)

海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络水凝胶的药物释放及抗菌性能

..... 李冰,徐艺洲,魏巍,王际平(715)

电子与信息技术

结合稀疏理论与非下采样剪切波变换的多模态医学图像融合算法

..... 李晓军,戴文战,李俊峰(723)

基于改进遗传 K-均值算法的多品种小批量订单分批方法 邵泽熠,董宝力(732)

电磁轴承支承特性分析及优化调节 吴少男,蒋科坚(739)

生物与生命科学

脲酶菌的筛选及其对垃圾焚烧飞灰的固化

..... 王贵卫,徐辉,丁晓青,陈萍,胡秀芳(746)

祖师麻甲素的抗炎及免疫抑制作用研究进展 王丹,聂作明,吕正兵,盛清(752)

数学及应用

耗散修正的 Camassa-Holm 方程解的存在唯一性 冉丽霞,陈涌(759)

广义 (p, q) -椭圆积分的单调性和凹凸性 焦仁兵,裴松良,葛耿韬(765)

第一类完全椭圆积分之商的一个双向不等式 葛耿韬,裴松良,焦仁兵(770)

稀浓度下铁系催化剂制备过程介尺度建模与计算 李飞翔,徐定华(776)

《浙江理工大学学报》第 39 卷总目次 (I)

期刊基本参数 CN 33-1338/TS* 1979 * m * A4 * 130 * zh * P * ¥10.00 * 1000 * 20 * 2018-11

JOURNAL OF ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY

(Natural Sciences)

Vol. 39, No. 6 2018

Contents

Textile and Clothing Engineering

- Research progress on preparation and application of conductive fabrics
..... CAI Dongrong, ZHOU Jing, DUAN Panpan, ZHANG Yanyan, FU Feiya, LIU Xiangdong (651)
- The effect of wettability of substrates on structural color of photonic crystals by inkjet printing
..... LIU Guojin, JIANG Shaochen, ZHOU Jian, SHAO Jianzhong, ZHOU Lan (659)
- Analysis and motion simulation on knitting element of fully automatic computerized flat knitting machine
..... MAO Huimin, DENG Xiuyan, LI Renlong, LUO Pengshun, FANG Yuan (666)
- Dispersion property of quinoidal thiophene dyes and their effect on dyeing performance
..... JIANG Hua, CAI Jinfang, ZHENG Tianyi, CHEN Weiguo, CUI Zhihua (673)
- Preparation of TiO_2 /PVDF micro-nano composite fiber by centrifugal spinning and dye degradation properties
..... LI Yanan, ZHONG Yunjin, JIANG Liyuan, ZHANG Xian, MU Qingyuan, LI Yongqiang (680)

Materials Science and Technology

- Photodegradation of methylene blue over Br-doped carbon nitride/cellulose composite
..... QIAN Zhouqi, DU Xiaolin, LIU Lin (686)
- Effect of potassium ferrate stabilizer on the generation of FDCA by HMF oxidation
..... LIANG Qidi, XIE Wenxing, ZHANG Junhua (692)
- Study on crystallization properties and thermal properties of polypropylene/quantum energy[®] powder nanocomposites
..... WANG Kai, ZHANG Shunhua, LIN Qisong (698)
- Effect of braiding angles on bending properties of 3D braided composite material
..... HU Hui, LIU Yisheng, CHEN Liaokai (703)
- Preparation and properties of conductive hydrogel with triple-crosslinking structure
..... LOU Yongjian, LUO Guangyan, ZHAO Yang, FU Feiya, LIU Xiangdong (709)
- Drug release and antibacterial property of drug-loaded alginate- Ca^{2+} /poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating network hydrogels LI Bing, XU Yizhou, WEI Wei, WANG Jiping (715)

Electronics and Information Technology

- Multi-modality medical image fusion algorithm combined with sparse theory and non-subsampled shearlet transform
..... LI Xiaojun, DAI Wenzhan, LI Junfeng (723)
- Multi-variety small batch order batching method based on improved genetic K-means algorithm
..... SHAO Zeyi, DONG Baoli (732)
- Analysis of electromagnetic bearing support characteristics and optimal adjustment WU Shaonan, JIANG Kejian (739)

Biology and Life Science

- Screening of ureolytic bacteria and solidification to fly ash from the MSWI
..... WANG Guiwei, XU Hui, DING Xiaoqing, CHEN Ping, HU Xiufang (746)
- Research progress on anti-inflammatory and immunosuppressive effects of daphnetin
..... WANG Dan, NIE Zuoming, LÜ Zhengbing, SHENG Qing (752)

Mathematics and Application

- Existence and uniqueness of solution to the dissipation modified Camassa-Holm equation
..... RAN Lixia, CHEN Yong (759)
- Monotonicity and convexity properties of the generalized (p, q) -elliptic integrals
..... JIAO Renbing, QIU Songliang, GE Gengtao (765)
- A double inequality for the ratio of complete elliptic integrals of the first kind
..... GE Gengtao, QIU Songliang, JIAO Renbing (770)
- Mesoscale modeling and computation for iron-based catalyst preparation process in dilute concentration
..... LI Feixiang, XU Dinghua (776)

导电织物的制备及应用研究进展

蔡东荣,周 菁,段盼盼,张艳艳,付飞亚,刘向东

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要: 导电织物是各种可穿戴电子设备的基础材料,除需具备良好的导电性能外,还要求具有良好的柔韧性、对弯曲伸展等大幅度变形持久稳定以及透气吸水等符合服装穿着需要的特点。近年来,导电织物的相关研究层出不穷,综合性能已经接近实用要求。文章首先对近五年的导电织物相关研究进行总结,根据导电填料种类,将导电织物归纳为聚合物基导电织物、金属基导电织物和碳基导电织物三类,并依此展开论述,指出导电织物研究中亟待解决的问题,主要包括提高导电织物的导电性、耐久性以及不破坏织物原有的特性等,最后对导电织物的应用进行了介绍,并对其前景进行展望。

关键词: 导电织物;可穿戴设备;聚合物基;金属基;碳基

中图分类号: TS116

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0651-08

0 引 言

近几年,可穿戴电子设备的出现扩大了纺织品的应用范围。具有导电性的纺织面料引起了广泛关注,并在医用^[1]、电磁屏蔽^[2]、传感器^[3]等领域得到应用。目前,导电织物已经成为学术研究的一个热点^[4-5]。与纸张、塑料等材料相比,纺织面料具有更好的灵活性、透气性和耐磨性,可以进行弯曲、扭转、摩擦等力学运动,能够满足日常生活中人体运动的要求。在纺织面料的基础上发展的导电织物更适合可穿戴设备的开发,它可以广泛应用于多种领域。导电织物的制备技术含量高、潜在市场巨大,在纺织业中具有重要地位。但是,导电织物需要在不过多损坏织物的可伸展性和弯曲性的前提下获得满意的导电性,这对于导电织物的制备技术而言,是一较大挑战。近年来,导电织物的相关研究层出不穷,制备技术不断优化,综合性能已经接近实用要求^[6-9]。在不久的将来,制备兼具导电性能和穿着舒适性能的导电织物必将在柔性可穿戴设备领域占有重要位置,导电织物制备技术的研发对于纺织业具有重要

的战略价值。

本文阐述了基于不同导电填料的导电织物的相关研究,首先将导电织物归纳为聚合物基导电织物、金属基导电织物和碳基导电织物三类,并就这三类导电织物的性能展开论述,其次对导电织物的应用进行了举例,最后对其前景进行了展望。

1 导电织物的分类和性能

导电织物作为一种新兴的纺织品在许多领域获得应用。随着导电材料的发展,导电织物的种类不断增多,而且性能也不断地提高,根据其增加的导电性组分,导电织物可以归纳为聚合物基导电织物、金属基导电织物和碳基导电织物三类。

1.1 聚合物基导电织物

自从白川英树发现导电聚合物以来,导电高分子材料快速发展起来。导电聚合物是由具有共轭 π 键的聚合物经过化学或电化学掺杂形成。导电聚合物除了具有高分子聚合物一般的结构特点外,还含有一价的对阴离子(P型掺杂)或对阳离子(N型掺杂)。根据不同的掺杂效果,导电高分子的电导率可

以在一定的范围内调控,其电导率可以在绝缘体、半导体、金属态较宽的范围里变化,这是目前其他材料无法比拟的,因此导电聚合物在许多领域具有很大的应用潜力。天然导电聚合物(ICPS),如聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPy)、聚噻吩(Pth)等都是应用比较广泛的导电聚合物。由于耐氧性能和加工性能的提高,这种材料变得更加实用。导电聚合物因其独

特的电学、光学和力学性能,在导电织物领域的研究日益增多。表1列出了一些导电聚合物的导电性能和稳定性^[10],考虑到导电聚合物与织物的粘合性、导电性和可加工性等因素,在纺织品加工领域,聚苯胺、聚吡咯和聚(3,4-乙撑二氧噻吩)是目前研究最多的导电聚合物,因此本文主要介绍这三种导电聚合物用于导电织物的制备,其结构式如图1^[11]。

表1 不同导电聚合物电导率和稳定性

性能	聚合物					
	聚乙炔	聚吡咯	聚噻吩	聚苯撑	聚(3,4-乙撑二氧噻吩)	聚苯胺
电导率/($S \cdot cm^{-1}$)	10^5	10^2	10^2	10^3	10^3	10
稳定性	差	好	好	差	好	好

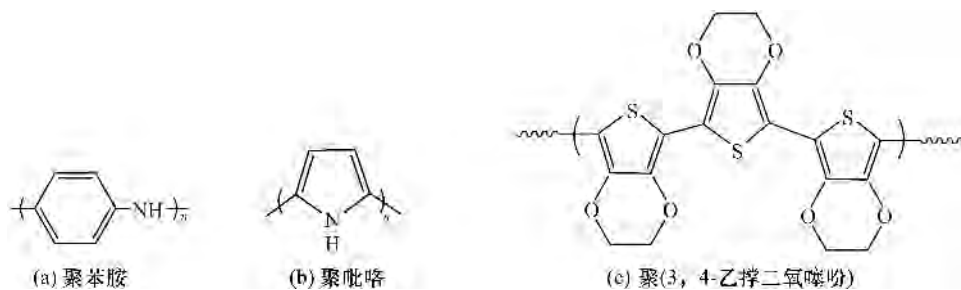


图1 三种导电聚合物的结构式

在所有导电聚合物当中,聚苯胺制备条件简单、化学稳定性相对较好、绿色无污染、电导率理想,在储能、电磁屏蔽等领域应用得到了深入的研究^[12]。作为一种新兴的有机材料,聚苯胺在纺织品领域同样引起了研究者的兴趣^[13],为导电织物的制备率先开启了帷幕。国内外有许多学者利用聚苯胺制备导电性能良好的织物,这种织物在电磁屏蔽、静电防护等领域具有广泛的应用。目前,比较常用的制备方法有两种:一种是涂层法,将聚苯胺分散到有机高分子中做成涂层后再涂覆到织物表面;另一种是通过原位聚合法在织物表面直接生成聚苯胺,再利用不同的掺杂方式使聚苯胺均匀附在织物表面^[14]。刘元军等^[15]以锦纶织物为基底,苯胺为单体,采用原位聚合法制备导电织物。在他们的实验中对氧化剂浓度、种类等进行探讨,开发出了兼备导电性和吸波作用的复合材料。这种材料在吸波材料方面具有很好的应用前景。原位聚合法工艺简单,对织物的服用性能破坏很小,但是导电性能低,并且疲劳性能不好。Alamer^[16]用聚苯胺滴注法制备导电棉织物,在其中加入一种极性溶剂(二甲基亚砷),以提高其电导率;他采用传统的“浸干法”,将聚苯胺包覆在棉织物纤维表面。滴注法可以通过控制掺杂剂的浓度来调节导电织物的导电性能,得到导电性较好的织物。Tissera等^[17]采用一种简单的非均相聚合方法,将

平均纤维直径为40~75 nm的聚苯胺(PANI)纳米纤维接枝到棉织物上,得到的织物电导率可以达到2.6 S/cm。聚苯胺有电导率可调、成本低、环境稳定性好、制备简易等优点,随着研究的不断深入,将聚苯胺整合到织物上,已经在防电磁辐射、防静电等方面具有广泛应用^[18]。

导电高分子聚吡咯(PPy)以其良好的导电性、易合成性、生物相容性和环境稳定性,在导电复合材料中具有广泛应用。以织物为基底、PPy为填料的导电织物在电容器、电磁屏蔽方面具有很好的应用前景^[19]。通过PPy制备导电织物主要有三种工艺,包括原位聚合、气相沉积法或电化学法。原位聚合是将织物浸泡到单体溶液一定时间,再添加氧化剂、掺杂剂。这种方法需要控制许多实验中的参数,比如浓度、反应温度、时间等。相比其他方法,这种方法操作简单,而且成本低,还可以进行大规模的操作,是目前比较主流的方法。武翔等^[20]以吡咯为单体,对甲苯磺酸为掺杂剂,另外过硫酸铵为氧化剂,将织物浸泡到反应液中,制备得到了聚吡咯涂层导电织物,这种原位聚合法简单易行。对织物表面的聚吡咯进行了形态分析,另外测试了样品的力学性能,结果表明:样品导电性能良好,并且导电填料分布均匀;合成的聚吡咯也会渗透到织物内部,对导电性有一定的提高,同时又不会对织物力学性能造成

破坏;虽然聚吡咯对织物的一些特性没有很大的影响,但是在拉伸、弯曲等机械行为过程中涂层容易出现裂缝等情况,造成导电性的下降。董猛等^[21]采用原位氧化聚合和磁控溅射技术,以涤纶织物为基底,制备了聚吡咯/Ag 导电涤纶织物。他们通过改变参数,总结出了最佳的单体、氧化剂之间的配比,并且制得的导电织物不破坏原来织物的一些柔软、透气等特性。Hao 等^[22]通过在针织纤维素织物上原位聚合吡咯,得到具有良好导电性的聚吡咯(PPy)涂层针织物。他的实验流程如图2,经过原位聚合得到的导电织物,在织物表面可以形成导电涂层,根据导电涂层对机械的敏感性,可以应用于传感器领域。以聚吡咯为原料来制备导电织物具有很好的适用性,但是由于聚吡咯与织物的粘牢度较差,因此提高其耐用性是接下去的重点方向。

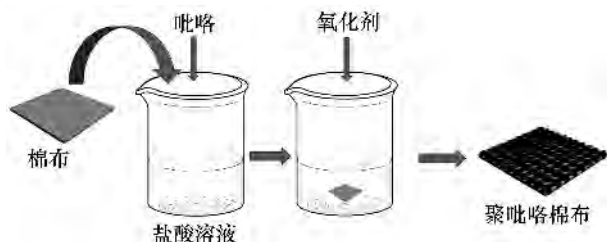


图2 PPy 涂层织物的制备流程示意

德国拜耳公司1988年首先合成出了聚噻吩的衍生物聚(3,4-乙撑二氧噻吩)(PEDOT),由于PEDOT在杂环的3和4位置上有一个二氧烷基桥联基团,可以降低能隙,因此其表现出优异的化学稳定性。与其他聚合物相比,PEDOT不仅电导率高,而且还有很好的热稳定性和化学稳定性等优点,因此已经成为新的研究热点之一。以PEDOT为填料的导电织物在电磁屏蔽、电致变色、超级电容器等都有很好的应用潜力^[23-24]。管应凯等^[25]采用原位聚合氧化法制备聚3,4-乙撑二氧噻吩/尼龙复合导电织物,以尼龙为基底,通过原位聚合法,制备的导电织物的导电层与基底之间粘附力强,不易脱落;但是得到的导电织物热稳定性有所下降,并且织物的机械性能有一定的下降,比如断裂强度和撕破强度都有所降低。PEDOT本身为不溶性聚合物,因而限制了其应用,随后,采用一种水溶性的高分子电解质聚苯乙烯磺酸(PSS)掺杂解决了PEDOT的加工问题。PEDOT:PSS悬浮液具有较高的导电性、电化学活性、环境稳定性和良好的加工性能,因此被广泛用于导电织物的制备。李昕等^[26]在聚乙烯醇(PVA)织物表面通过原位聚合法覆盖上了致密的PEDOT:PSS导电层。这种PEDOT:PSS/PVA导

电织物的导电性很高,电导率达到360 S/cm;另外这种导电织物还具有电磁波吸收功能,可以应用于吸波材料。Choi等^[27]利用浸泡法(图3),并用硫酸对PEDOT:PSS进行掺杂,在纱线上附上一层PEDOT:PSS导电层,电导率达到11.1 S/cm;对样品进行拉伸和耐洗测试,结果表明拉伸、清洗后的导电纱线仍然具有很好的导电性。通过浸泡方法,可以得到导电性良好的导电织物,并且具有很好的稳定性,在进行拉伸、弯曲、洗涤等机械行为后,导电性不会大幅度的下降,在实际生产中是较好的选择。PEDOT涂层织物具有许多优点,比如操作工艺简单、具有产业化的潜力、导电率高等,其仍然是当前研究热点之一。



图3 导电 PEDOT:PSS 涂层纱线的制备过程

导电聚合物基导电织物具有良好的导电性,一些新型的研究成果甚至可以用来取代常用的金属。目前主要遇到的问题在于沉积在织物表面的导电聚合物分布不均匀,导致导电性的不稳定。此外,导电聚合物在织物表面的粘合度也是在实际使用中所遇到的问题,粘合度差会造成导电性随着时间的延长而下降。因此,为提高聚合物基导电织物的导电性和耐用性,需要选择合适的方法,比如超声波、等离子体等方法对织物进行预处理。

1.2 金属基导电织物

金属材料因其高导电性而被认为是导电织物填料的较好选择。金属基导电织物结合织物和金属的一些特性,在抗菌、紫外防护、形状记忆织物、储能等方面具有很广阔的应用前景^[27]。目前其制备方法也多种多样。真空沉积技术是金属沉积技术中应用最广泛的技术之一,也是微加工过程中最常用的技术之一。溅射纳米材料方法可以直接在纤维的表面形成一层薄薄的金属层。然而,真空沉积和溅射技术有着巨大的缺点,如仪器昂贵、操作复杂、不易批量处理等。此外,这两种方法也不适用于在多孔纤维等复杂结构上沉积金属。

金属颗粒沉积在织物表面可能造成织物的柔性、舒适度下降。因此,金属基导电织物要求对织物的柔韧性和舒适度不能造成很大的破坏,所以传统的刺绣金属纤维的方法已经不适用于现在的使用要

求。Wu 等^[29]通过共形涂覆法,在织物纤维表面包覆金颗粒,得到耐久性的导电织物。该方法对织物的空隙结构基本没有破坏;制得的导电织物仍然具有很好的拉伸性能,并且在拉伸过程中导电性能保持一定的稳定性;在洗涤、弯曲等情况下,制得的织物仍然具有稳定的导电性。韦肖等^[30]对纤维进行镀银,对织物的导电性和防辐射性能进行了研究,结果表明镀银量越多,导电性能越好,防辐射性能也越好。Huang 等^[31]通过均匀地覆盖锌(作为阳极)和氢氧化镍纳米片(作为阴极)来制造可充电的纱线电池。该实验中制得的纱线电池具有内在的安全性和较高的能量密度,是一种很有前途的新型动力源。但是由于该实验操作条件要求高,比较适合用于实验室的研究。Qin 等^[32]在织物表面化学镀纳米银,制备了一种新型的导电织物,可以作为心电图采集设备的电极,用于对心电图信号进行采集。

金属基导电织物的制备主要通过对织物表面进行预处理,然后在织物表面进行一系列化学反应固定上一层金属颗粒,从而制备导电织物。虽然使用金属颗粒制备的导电织物具有良好的导电性,但金属颗粒填充在织物空隙结构中可能会影响纺织品的柔韧性,并且由于金属颗粒的刚性和脆性,导致织物在编织和反复弯曲时金属颗粒容易掉落而造成导电性下降。因此在研究耐久受用的金属基导电织物方面还需要深入研究。

1.3 碳基导电织物

碳基材料(碳纳米管、石墨烯)具有高机械强度、质轻、环境稳定性和优异的导热和导电性能。这些优点使得碳基材料成为导电纺织品的重要候选材料,在制备导电织物的研究中具有广泛的应用。

碳纳米管(CNTs)具有高比表面积、低电阻、低质量密度和高稳定性等特性,在导电织物的制备中具有一定的潜力。虽然纯 CNTs 纱线表现出良好的导电性和高强度,但其抗弯曲和耐磨性弱,这限制了它们在纺织品中的应用。然而,CNTs 可以通过一种简单且成本低廉的浸渍干燥方法涂覆在各种纤维上,如纤维素或涤纶纱线。但是用这种方法制备导电纤维并没有良好的耐久性,因为 CNTs 主要吸附在织物的表面,导电织物经多次重复弯曲后,CNTs 容易脱落。周洲等^[33]利用浸渍的方法,得到 CNTs 涤纶复合织物,并测试得到涤纶织物导电能力。结果表明:CNTs 的引入可以提高织物的导电性。浸渍工艺操作简单,成本低,在实验室就可以大批量生产,虽然得到的样品导电性不高,但是抗静电

性能有很大的改善。但是这种产品也存在一些缺点,比如织物的 CNTs 层容易脱落、织物原有的舒适度下降等。Yang 等^[34]利用环锭纺技术制备 CNTs/棉复合纱线,赋予纱线良好的导电能力。在他们的实验中先将棉纱浸泡 CNTs 溶液后烘干,然后采用环锭纺将 CNTs 棉粗纱纺成纱线,操作步骤如图 4 所示。结果表明 CNTs 可以均匀的分布在纱线表面,在拉伸条件下导电性仍然具有一定的稳定性。在实际生产中环锭纺技术简便高效,并且制得的导电织物具有很好的耐洗性和耐磨损等优点,是一种制备 CNTs 基导电织物的良好选择。Du 等^[35]在超声条件下在无纺布上连接上 CNTs,制备出耐水洗的导电织物。当一片无纺布在 CNTs 溶液中受到超声作用时,无纺布可以被局部软化,从而使 CNTs 焊接在纤维表面,从而得到导电织物。他的实验中制备的导电织物具有很好的耐洗性,即使在水中剧烈洗涤 40 小时后,CNTs 仍然吸附在纤维表面上;虽然织物的导电性略有下降,但这只是纤维的损伤而不是 CNTs 的脱落造成的。

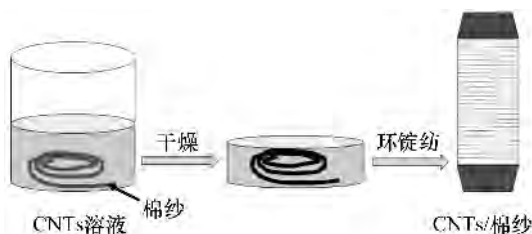


图4 CNTs/棉纱的制备工艺

CNTs 由于具有大的纵横比、极高的强度和优异的导电性能,在导电织物的制备领域中,已经成为可以代替金属材料的选择之一。虽然基于 CNTs 的导电织物引起了人们极大的关注,但是 CNTs 原料贵,在织物表面覆盖均匀连续的 CNTs 层,多是通过物理吸附在织物表面,因此容易脱落。目前这些问题还是制约着 CNTs 涂层织物的应用。因此,利用 CNTs 制备导电织物的过程中,将 CNTs 与织物紧密结合、优化工艺、节约成本和提高效率是目前最需要解决的问题。

近年来,由于氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO)具有较高的导电性能,已经成为导电织物的添加填料之一。在制备环保的可穿戴导电纺织品领域中,显示出巨大的应用潜力。迟淑丽等^[36]将纤维素溶解,然后将 GO 混入融好的纤维素溶液中,制得 GO/纤维素复合纤维,并且对 GO 的量对复合纤维的导电性的影响进行了分析。结果表明:随着 GO 量的增加,导电性也不断增加。Karim 等^[37]设

计了一种简单、高效的方法,通过化学还原 GO 得到稳定的 rGO 分散剂,然后利用压轧烘干,将其负载到织物表面。该实验制得的 rGO 涂层织物具有可耐水洗性、柔韧性和可弯曲性,织物的拉伸强度和应变率均有显著提高。通过压轧烘干的工艺可以使得导电填料之间的接触更加紧密,从而提高导电性。Cataldi 等^[38]通过将织物浸渍到 GO 和热塑性聚氨酯分散液中,制备出的导电织物在对折、拉伸、水洗后导电性能仍然具有一定的稳定性。该织物还具有自愈能力,经过高温热压之后,织物表面形成的裂缝可以愈合,使导电性能恢复到原来的水平。Vinisha 等^[39]采用等离子体预处理技术,提高了织物表面的粗糙度和氧官能团,从而提高了 GO 和织物间的附着力,这一创新技术为导电织物制备提供了很好的方法。

GO 和 rGO 是很有前途的二维材料,虽然以其为填料的导电织物导电性不高,但是具有很好的柔软性和应变敏感性,可以很好的用于可穿戴设备。但织物与填料之间的附着力差,在使用过程中会出现断裂、脱落等情况。所以需要选择合适的粘结剂,比如牛血清白蛋白,用来更好的固定石墨烯基填料。

2 导电织物的应用

2.1 心电图监测

随着生活水平的提高,对医疗应用设施要求越来越高,如护理管理、监测和诊断、外科治疗、电疗等^[40]。将导电织物用于心电图监测(ECG)是最近的研究热点之一。ECG 是记录心脏电活动的一种简单、无创的检查方法。比如 Textronics 公司生产了一种运动文胸,将镀银的尼龙与棉覆盖的莱卡布结合在一起,这款文胸包含特定区域的集成针织传感器,通过身体与织物的压力可以检测心率。由于这是动态的检测,在检测心血管疾病和血压的方面具有重要意义。Zhang 等^[41]将导电织物用于可穿戴心电图设备的电极,用于随时采集心电图信号,可以提醒他人注意心脏病发作的风险。这种导电织物心电图监测系统在任何时间和地点都是可用的,可以尽早准确地发现和诊断致命性心律失常,对于有心脏问题的人来说是非常重要的。

2.2 电阻式加热织物

电阻式加热织物是一种新兴的智能纺织品,主要致力于人体的保暖和热疗。在这种系统中,电压连到导电织物上,当电流通过织物时,就会产生热量供给人体的需求。电驱动电阻式加热织物具有加工

工艺简单、操作可控、功率转换效率高等特点,非常适合达到预期的目的。人体中膝盖、背部等部位都需要保暖,使用这种加热织物可以有效防止风湿的形成。考虑到实际应用的情况,加热织物应该提供足够的透气能力,防止皮肤上的汗水积聚。另外,加热织物应该可以经受的住人体的一些机械行为,比如弯曲、扭转等。Li^[42]等利用 CNT 修饰织物,得到的织物具有良好的柔性、可拉伸性和透气性,并且可以在各种形变下稳定地工作。在不同的条件下,织物升温范围可以在 28 °C 到 68 °C 之间调节。

2.3 电磁屏蔽

导电织物由于其导电性能、电磁干扰屏蔽效能、静电消散性、透气性和重量轻等优点,在工业领域得到了广泛的应用,其中电磁屏蔽是最为成熟的技术。电磁屏蔽是利用导电材料制成的屏障来限制电磁波进入某一空间的过程,是保护电子电气设备以及人体免受电磁辐射的一种非常有效的方法^[43-44]。因此导电织物通常可用于防护工作服、家用纺织品,以及汽车、建筑和航海领域。比如常用的室内屏蔽系统采用的是一种尼龙 66 非织造布,在特殊工艺下涂上导电铜,该材料具有柔软、轻巧和透气的特点,并且在 4 MHz 至 1 GHz 的频率范围内,屏蔽效率可达 40~80 dB。导电织物技术日趋成熟,在电磁屏蔽领域的应用也不断深入,在保护人体免受电磁辐射、防止电磁波泄漏等方面将会有越来越重要的作用。

2.4 传感器

基于导电织物的应变传感器的响应机理是:当织物几何结构发生变化时,导电填料的接触点发生变化,因而电阻随应变的变化而变化。由于织物具有高强度,良好的抗撕裂性,良好的柔韧性等优点,因此可以在较大的形变范围内正常工作。目前有许多研究将导电织物应用于传感器。在研究应变传感器织物中必须考虑几个关键因素,比如传感响应必须容易测量、传感器必须具有较高的敏感性和较大的测量范围等。Seyedin 等^[45]先将 PEDOT:PSS 与聚氨酯进行湿法纺丝,再将得到的纤维编织到织物结构中,制得低电阻、高灵敏度、高稳定性和传感范围大的应变传感器。该传感器适用于二维控制装置和面应变检测。

2.5 其它应用

导电织物不仅具有织物原有的特性,还新增了导电填料的性能,比如电致变色等。电致变色织物在外加电场的作用下,其外观上可表现出颜色可逆

变化,因此在智能服装、柔性电致变色器等方面都是研究的热点。常龙威等^[46]研究与开发了聚苯胺电致变色织物,可对织物的外观颜色进行调节。另外在一些智能设备领域如柔性电子键盘、柔性显示器、柔性电池等,导电织物的应用也在不断的扩展,扮演越来越重要的角色^[47]。

3 结 语

由于织物的独特特点,如质轻、灵活性、耐磨性以及固有的保暖和舒适的特性,使其成为制备柔性设备的理想载体。导电织物是新一代的智能纺织品,在医疗、储能、电磁屏蔽和传感器等方面展现出巨大的潜力,因此研发低成本、综合性能良好的导电织物是必然的发展趋势。根据不同的导电填料,导电织物可以分为聚合物基导电织物、金属基导电织物和碳基导电织物。导电织物应该具有质轻、柔软、舒适等特点,并且具有良好的导电性。目前需要解决的问题是导电填料在织物表面分布的不均匀、导电性能的耐久性差等缺点。因此需要不断改进方法和工艺,利用超声波、等离子体等处理方法对织物进行预处理,可以有效地提高导电填料和织物间的牢度,从而提高导电填料在织物上的均匀性。

研究和开发导电织物具有重要的学术和应用价值,随着科学技术的发展,导电织物将在更多的不同领域扮演越来越重要的地位。

参考文献:

- [1] Chen S, Liu S, Wang P, et al. Highly stretchable fiber-shaped e-textiles for strain/pressure sensing, full-range human motions detection, health monitoring, and 2D force mapping[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(4): 2995-3005.
- [2] Maity S, Chatterjee A. Conductive polymer-based electro-conductive textile composites for electromagnetic interference shielding: A review[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2018, 47(8): 2228-2252.
- [3] Ko J, Jee S, Lee J H, et al. High durability conductive textile using MWCNT for motion sensing[J]. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2018, 274(5): 50-56.
- [4] Zhang N, Chen J, Huang Y, et al. A wearable all-solid photovoltaic textile[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(2): 263-269.
- [5] Kim M, Kim H, Park J, et al. Real-time sitting posture correction system based on highly durable and washable electronic textile pressure sensors[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2018, 269(1): 394-400.
- [6] Wu H, Huang Y, Xu F, et al. Energy harvesters for wearable and stretchable electronics: From flexibility to stretchability[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(45): 9881-9919.
- [7] Zeng W, Shu L, Li Q, et al. Fiber-based wearable electronics: A review of materials, fabrication, devices, and applications[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(31): 5310-5336.
- [8] Gong S, Cheng W. Toward soft skin-like wearable and implantable energy devices [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700648-1700680.
- [9] Lee Y H, Kim J S, Noh J, et al. Wearable textile battery rechargeable by solar energy[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5753-5761.
- [10] 白林翠, 沈勇, 张惠芳, 等. 本征型导电高聚物织物的研究与应用[J]. *上海纺织科技*, 2011, 39(8): 1-5.
- [11] Ghahremani Honarvar M, Latifi M. Overview of wearable electronics and smart textiles[J]. *The Journal of The Textile Institute*, 2016, 108(4): 631-652.
- [12] Hansora D P, Shimpi N G, Mishra S. Performance of hybrid nanostructured conductive cotton materials as wearable devices: An overview of materials, fabrication, properties and applications [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(130): 107716-107770.
- [13] Oliveira C R S D, Batistella M A, Souza A A U D, et al. Development of flexible sensors using knit fabrics with conductive polyaniline coating and graphite electrodes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(18): 44785-44794.
- [14] 赵晓明, 孙嘉瑞. 导电聚苯胺的研究进展及其在纺织领域的应用[J]. *纺织科学与工程学报*, 2018, 35(1): 153-158.
- [15] 刘元军, 武翔, 钱学浩. 氧化剂种类和浓度对聚苯胺/锦纶复合材料吸波性能的影响[J]. *纺织科学与工程学报*, 2018, 35(1): 56-60.
- [16] Alamer F A. Structural and electrical properties of conductive cotton fabrics coated with the composite polyaniline/carbon black[J]. *Cellulose*, 2018, 25(3): 2075-2082.
- [17] Tissera N D, Wijesena R N, Rathnayake S, et al. Heterogeneous in situ polymerization of polyaniline (PANI) nanofibers on cotton textiles: Improved electrical conductivity, electrical switching, and tuning properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 186(4): 35-44.
- [18] Grancarić A M, Jerković I, Koncar V, et al. Conductive

- polymers for smart textile applications[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2018, 48(3): 612-642.
- [19] Yang Q Q, Gao L F, Zhu Z Y, et al. Confinement effect of natural hollow fibers enhances flexible supercapacitor electrode performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 260(1): 204-211.
- [20] 武翔, 刘元军, 赵晓明, 等. 聚吡咯涂层尼龙导电织物的性能研究[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2017, 34(4): 18-21.
- [21] 董猛, 田俊莹. 聚吡咯/银导电涤纶织物的开发[J]. *印染*, 2015, 22(1): 1-4.
- [22] Hao D, Xu B, Cai Z. Polypyrrole coated knitted fabric for robust wearable sensor and heater[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(11): 9218-9226.
- [23] Kumar N, Ginting R T, Kang J-W. Flexible, large-area, all-solid-state supercapacitors using spray deposited PEDOT: PSS/reduced-graphene oxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 270(2): 37-47.
- [24] Tadesse M G, Dumitrescu D, Loghin C, et al. 3D printing of NinjaFlex filament onto PEDOT: PSS-coated textile fabrics for electroluminescence applications [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(3): 2082-2092.
- [25] 管应凯, 王魁, 马吉宏, 等. PEDOT/尼龙复合织物的化学氧化聚合法制备[J]. *印染*, 2015, 19(3): 10-14.
- [26] 李昕, 许英涛, 郑一平, 等. 原位聚合制备 PEDOT/PSS/PVA 电磁波吸收功能复合导电织物[J]. *高分子学报*, 2017, 5(4): 661-668.
- [27] Choi C M, Kwon S N, Na S I. Conductive PEDOT: PSS-coated poly-paraphenylene terephthalamide thread for highly durable electronic textiles [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 50(3): 155-161.
- [28] Ali A, Baheti V, Militky J, et al. Comparative performance of copper and silver coated stretchable fabrics[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(3): 607-619.
- [29] Wu Y Y, Michael S S, Chen Y T, et al. Solution deposition of conformal gold coatings on knitted fabric for E-textiles and electroluminescent clothing [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(3): 1700292-1700301.
- [30] 韦肖, 柳岩, 陈嘉毅. 镀银导电织物的防辐射性能研究[J]. *上海纺织科技*, 2016, 44(9): 30-31.
- [31] Huang Y, Ip W S, Lau Y Y, et al. Weavable, conductive yarn-based NiCo/Zn textile battery with high energy density and rate capability[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(9): 8953-8961.
- [32] Qin H, Li J, He B, et al. Novel wearable electrodes based on conductive chitosan fabrics and their application in smart garments[J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(3): 370-379.
- [33] 周洲, 许夏昕, 杨树. 碳纳米管/涤纶复合织物的电学性能研究[J]. *纺织科技进展*, 2016, 15(10): 1-4.
- [34] Yang M, Fu C, Xia Z, et al. Conductive and durable CNT-cotton ring spun yarns [J]. *Cellulose*, 2018, 25(7): 4239-4249.
- [35] Du D, Tang Z, Ouyang J. Highly washable e-textile prepared by ultrasonic nanosoldering of carbon nanotubes onto polymer fibers[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(4): 883-889.
- [36] 迟淑丽, 田明伟, 曲丽君. 石墨烯纤维素复合纤维制备及导电导热性能研究[J]. *成都纺织高等专科学校学报*, 2017, 34(2): 22-25.
- [37] Karim N, Afroz S, Tan S, et al. Scalable production of graphene-based wearable E-textiles [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(12): 12266-12275.
- [38] Cataldi P, Ceseracciu L, Athanassiou A, et al. Healable cotton-graphene nanocomposite conductor for wearable electronics [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9(16): 13825-13830.
- [39] Vinisha Rani K, Sarma B, Sarma A. Plasma treatment on cotton fabrics to enhance the adhesion of reduced graphene oxide for electro-conductive properties [J]. *Diamond and Related Materials*, 2018, 84(4): 77-85.
- [40] Mottaghitalab V, Haghi A K, Haghdoust F. Comfortable textile-based electrode for wearable electrocardiogram [J]. *Sensor Review*, 2015, 35(1): 20-29.
- [41] Zhang M, Wang C, Liang X, et al. Weft-knitted fabric for a highly stretchable and low-voltage wearable heater [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(9): 1700193-1700199.
- [42] Li Y, Zhang Z, Li X, et al. A smart, stretchable resistive heater textile [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 41-46.
- [43] Tian M, Du M, Qu L, et al. Electromagnetic interference shielding cotton fabrics with high electrical conductivity and electrical heating behavior via layer-by-layer self-assembly route[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(68): 42641-42652.
- [44] Wang C, Xiang C, Tan L, et al. Preparation of silver/reduced graphene oxide coated polyester fabric for electromagnetic interference shielding[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(64): 40452-40461.
- [45] Seyedin S, Razal J M, Innis P C, et al. Knitted strain sensor textiles of highly conductive all-polymeric fibers

- [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (38):21150-21158.
- [46] 常龙威,周炳海. 聚苯胺电致变色织物的研究与开发 [J]. 机械制造, 2015, 53(6):22-25.
- [47] Weng W, Chen P, He S, et al. Smart electronic textiles [J]. Angewandte Chemie, 2016, 55(21):6140-6169.

Research progress on preparation and application of conductive fabrics

CAI Dongrong, ZHOU Jing, DUAN Panpan, ZHANG Yanyan, FU Feiya, LIU Xiangdong

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

Abstract: The conductive fabrics are the basic material for the wearable devices. In addition to excellent conductivity, it's still necessary to possess the merits of flexibility, and stability for large amplitude deformation such as bending, breathability and water absorbability which meet the needs of clothing wearing. In recent years, the related researches on conductive fabrics have been developing quickly, and its comprehensive performance has been close to practical application requirements. In this article, the researches on conductive fabrics in recent 5 years were summarized. According to different types of conductive fillers, conductive fabrics can be classified into polymer-based conductive fabric, metal-based conductive fabric and carbon-based conductive fabric. These three types of conductive fabrics were mainly introduced and the problems in the research were pointed out such as improving conductivity and durability of conductive fabrics, and maintaining fabric properties. Finally, the application of conductive fabrics was introduced, and the application prospects of conductive fabrics were anticipated.

Key words: conductive fabrics; wearable devices; polymer-based; metal-based; carbon-based

(责任编辑:唐志荣)

基材的浸润性能对喷印光子晶体结构色的影响

刘国金,蒋少宸,周 俭,邵建中,周 岚

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要:采用喷墨打印法,以聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))微球分散液为墨水,在不同浸润性的硬质光滑基底上构造结构色光子晶体,通过观察喷印所得图案的表面形貌和结构色效果,分析基底的浸润性能对喷印效果的影响。结果表明:在喷墨打印中,不同浸润性能的基底对结构色效果影响显著。亲水性较强(接触角 40° 和 52°)的基底上墨滴扩散速率快,铺展面积大,不同浓度墨水喷印所得图案均呈现不规则形状,不适于充当喷印基底;在亲水性较弱(接触角 81°)和疏水性一般(接触角 102°)的基底上喷印时,墨滴扩散速率和铺展面积较为平衡,通过控制墨水浓度可得到呈现圆形且生色鲜艳明亮的光子晶体结构色图案,适于充当喷印基底;在疏水性较强(接触角 123°)的基底上打印时,墨滴不易扩散和铺展,致使微球自组装受到干扰,不同浓度的墨水喷印得到的光子晶体结构色图案都存在明显的缺陷,不适于作为喷印基底。

关键词:喷墨打印;光子晶体;结构色;基底;浸润性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0659-07

0 引 言

结构色,是一种典型的物理色,是光线通过干涉、衍射和散射等作用而产生的,通常具有高亮度、高饱和度、永不褪色、虹彩现象(随角度变色性)和偏振效应等普通色素色所不具备的特点^[1-2]。在自然界中,天空的蓝色^[3]、家鸽颈部羽毛的虹彩色^[4]、孔雀尾羽的虹彩色^[5]和欧泊蛋白石^[6]等的颜色,都属于结构色的范畴。光子晶体结构色^[7]是一种常见的结构色。当光子晶体^[8-9]的光子禁带落在可见光的范围(380~780 nm)之内时,特定频率的可见光将不能透过该晶体。这些不能传播的光将被光子晶体反射,在具有周期性结构的晶体表面形成相干衍射,可产生绚丽多彩的结构色^[10]。

到目前为止,用于构建结构色光子晶体的简单且有效的方式主要是胶体微球自组装法。常用的胶体微球自组装法包括重力沉降^[11-12]、垂直沉积^[13-14]

和电泳沉积^[15]等。本文课题组前期^[16-17]利用重力沉降和垂直沉积自组装法,以纳米聚苯乙烯(PSt)和二氧化硅(SiO_2)等胶体微球为结构单元,在柔性粗糙的多孔纺织品上制备了灵动多变的仿生光子晶体结构色。但前期研究表明,这些常规自组装方式存在大量的弊端,如:组装基材需要浸没在胶体微球分散液中,这样不仅需要大量的组装液,而且难以控制自组装所得光子晶体结构的尺度,极易导致生色不够均匀,影响着色效果;自组装时间长、效率低,甚至需要构建一定的外场条件(如磁场、离心力场)加速胶体微球的自组装;难以实现仿生结构色在基材表面的精准定位,不易制得大面积结构色;制备和调控环境苛刻,不易于未来的工业化生产。为了克服以上问题,一些新型的胶体微球自组装法技术不断产生,如数码喷印自组装^[18]和磁控溅射自组装技术^[19]。数码喷墨印花技术是一种集计算机、自动控制和纺织印染等诸多学科于一体的先进工业技术。

收稿日期: 2018-01-12 网络出版日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51403188,51773181);浙江理工大学化学工程与技术浙江省高校重中之重学科生态染整技术教育部工程研究中心优秀博士专项(CETT 2017001)

作者简介: 刘国金(1990-),男,甘肃武威人,博士,主要从事光子晶体结构生色方面的研究。

通信作者: 周 岚, E-mail: lan_zhou330@163.com

如能将数码喷印技术应用于结构色光子晶体的制备研究,在基材表面的局部位置快速且可按需精准定位喷射胶体微球墨水以构造结构色光子晶体,短时间内便可以较高的效率获得绚烂多彩的仿生结构色效果,可有效地解决常规胶体微球自组装方法所存在的诸多弊端。目前,数码喷墨打印技术在光子晶体制备领域已备受关注^[20-22]。

在喷墨打印中,基底表面性能,如浸润性能和粗糙度等,是决定喷印质量的重要因素。基底的浸润性能,包括亲水性和疏水性,会影响喷印墨水的铺展性能,对喷印图案的清晰度和精细程度有直接影响。接触角通常是表征材料浸润性能最常用的指标^[23],通常认为接触角大于 90° ,材料呈现疏水性能,而小于等于 90° 则呈现亲水性能。本文以喷墨打印中基底的表面浸润性能为主要研究对象,以聚(苯乙烯-甲基丙烯酸)(P(St-MAA))纳米微球分散液为打印墨水,在考虑尽量缩减影响因素(疏密性、粗糙度等)的前提下,在不同浸润性能的硬质光滑基材上构造结构色光子晶体图案,系统分析和表征适用于通过喷墨打印制备结构色光子晶体的基材应具备的浸润性能,为喷印法构建生色效果优良的结构色光子晶体图案提供实践参考,也为采用数码喷印技术在柔性粗糙的多孔纺织品表面构建鲜艳明亮的光子晶体结构色提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

材料:黑色硬质光滑无孔基材,包括玻璃片、硅片(黑色单晶)、聚酰胺66(PA66)板、聚乙烯(PE)板和改性聚酯(PET)板;P(St-MAA)纳米胶体微球(粒径为225 nm,单分散指数为0.05,固含量为10%);去离子水(电导率大于 $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

仪器:数控墨水分配系统(TS-500B,深圳市腾盛工业设备有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9070A,上海一恒科技有限公司),视频接触角张力仪(Easy Drop,德国KPUSS公司),视频显微镜(KH-7700,日本浩视有限公司),场发射扫描电子显微镜(ULTRA55,德国蔡司公司)。

1.2 P(St-MAA)纳米微球墨水的喷墨打印

以用去离子水稀释后的单分散P(St-MAA)微球分散液为喷墨打印墨水,以不同浸润性的硬质光滑基材为基底,利用数控墨水分配系统进行数码喷墨打印。选择合适的喷头,在一定的压力下,在基底上喷射纳米微球墨水(图1),而后将喷印有纳米微

球的基底放置于 60°C 的鼓风烘箱中,待溶剂挥发完毕后,即可在基材上得到光子晶体结构色图案。

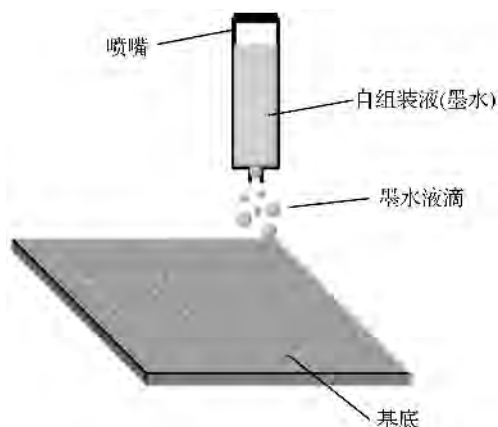


图1 纳米微球墨水喷墨打印示意

1.3 测试与表征

用视频接触角张力仪测定实验所用硬质基材的接触角以表征其浸润性能(水滴体积 $3\text{ }\mu\text{L}$),用视频显微镜观察所得光子晶体图案的表面形貌及结构色效果,用场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察光子晶体结构内部微球的排列状况。

2 结果与讨论

2.1 基材的亲水性对喷印光子晶体结构色的影响

以225 nm的单分散性P(St-MAA)微球分散液为喷墨打印墨水,依次配制成不同浓度(按体积分数计),在接触角分别为 40° 、 52° 和 81° 的硅片、玻璃片和PA66板上进行喷墨打印构建光子晶体结构色。喷印所得光子晶体图案的表面形貌和结构色效果如图2—图4所示。

图2和图3分别呈现了硅片和玻璃片上喷印所得墨滴干燥后的表面形貌和结构色效果。当墨水浓度较低时(10%和20%)时,所得光子晶体结构色不完整,基材的黑色底色依旧可被观测到。这是由于墨水浓度太低,随自组装过程的进行,大多数微球都聚集到了墨滴边缘,从而造成基底中心的光子晶体层较薄,显现不出结构色效果。当墨水浓度达到30%~60%时,开始出现比较鲜艳的蓝色光子晶体结构色,墨滴中暴露出的黑色基底的面积逐渐变小。当墨水浓度从60%逐渐增加至100%后,墨滴所在的硅片和玻璃片基底已开始被结构色光子晶体层基本上完全覆盖,所得蓝色结构色也愈发鲜艳明亮,但墨滴表面仍存在明显的裂痕。这说明在亲水性较强(接触角 40° 和 52°)的硅片和玻璃片基底上喷墨打印时,采用浓度较大的纳米微球墨水,在一定程度上有利于胶体

微球自组装得到生色明亮的光子晶体结构。然而,由于基底过于亲水,不同浓度所得墨滴图案都呈现不规则形状,且表面都存在明显的裂痕,这将使光子晶体

层的厚度分布不匀,进而降低结构色图案的精细度和美观性。以上结果表明,亲水较好的硅片和玻璃片基底不适用于进行喷墨打印构建光子晶体结构色。

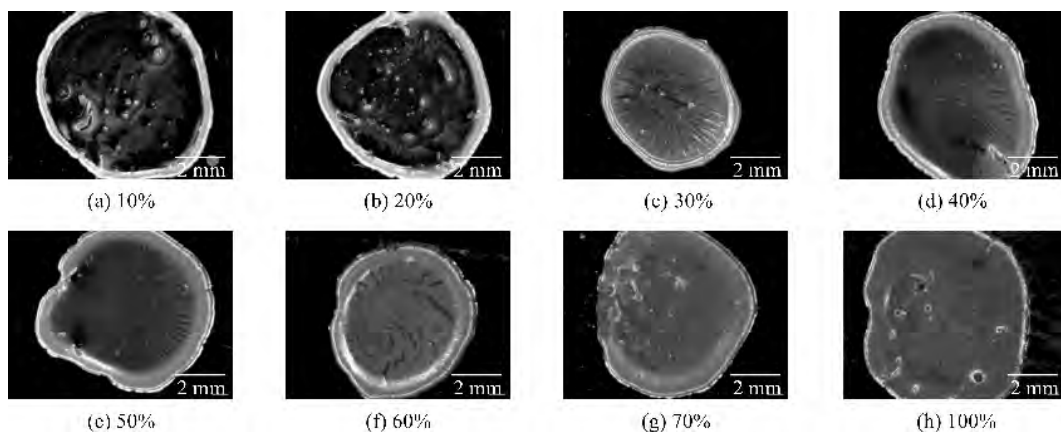


图 2 不同浓度 P(St-MAA)微球墨水在硅片上喷印所得蓝色图案的表面形貌及其结构色效果

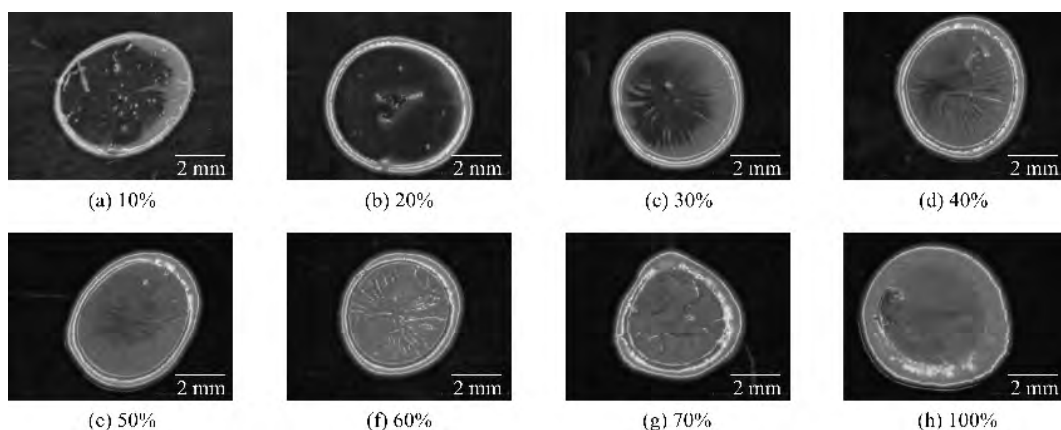


图 3 不同浓度 P(St-MAA)微球墨水在玻璃片上喷印所得蓝色图案的表面形貌及其结构色效果

图 4 呈现了亲水性较差(接触角 81°)的 PA66 基板上喷印所得墨滴干燥后的表面形貌和结构色效果。当墨水浓度较(体积分数 10%)时,所得蓝色光子晶体结构色不完整,基材的黑色底色依旧可被观测到。原因是由于墨水浓度太低,随自组装过程的进行,大多数胶体微球都聚集到了墨滴边缘,从而造成基底中心的光子晶体层较薄,显现结构色效果很差,这与玻璃片和硅片上的现象类似。当墨水浓度达到 20%~30%时,开始出现比较鲜艳的蓝色光子晶体结构色,墨滴所在的 PA66 基底已开始被结构色光子晶体层均匀且完全的覆盖,但是结构色表面存在褶皱。当墨水浓度增加至 40%时,所得结构色也愈发鲜艳明亮,可呈现较好的结构色效果。随着墨水浓度的进一步增加(50%~100%),所得光子晶体结构的表面已明显开裂,且浓度越大裂缝越明显。以上事实表明适中浓度(40%)的墨水在 PA66 基底上可以打印出效果较好的结构色。此外,与亲水性强的硅片和玻璃片相比,亲水性一般的 PA66 基板

上喷印所得墨滴图案基本呈现圆形,这是有利于进行喷墨打印的。综上可认为,亲水性一般的硬质光滑基底上采用中浓度墨水可喷印构建鲜艳均匀的光子晶体结构色。

为了进一步观察所得结构色光子晶体的内部排列情况,选取 PA66 基板上粒径为 225 nm 的结构色光子晶体进行了 FESEM 分析,如图 5 所示。由图 5 可知,在 PA66 基底上,随着自组装液的浓度的增加,自组装所得的光子晶体结构色中,微球排列的规整性同样有明显提高。10%的自组装液浓度下制备所得的光子晶体结构内部微球排列规整性较差,40%的自组装液浓度下制备所得的光子晶体结构内部微球排列相当规整,当自组装液浓度达到 100%时,自组装所得的光子晶体结构内部微球排列规整性相对 40%时的已有降低。光子晶体微观结构的规整性会直接影响织物上结构色的宏观生色效果,通过 FESEM 分析认为 40%是较适合的浓度,该结果与图 4 显示的结果相符。

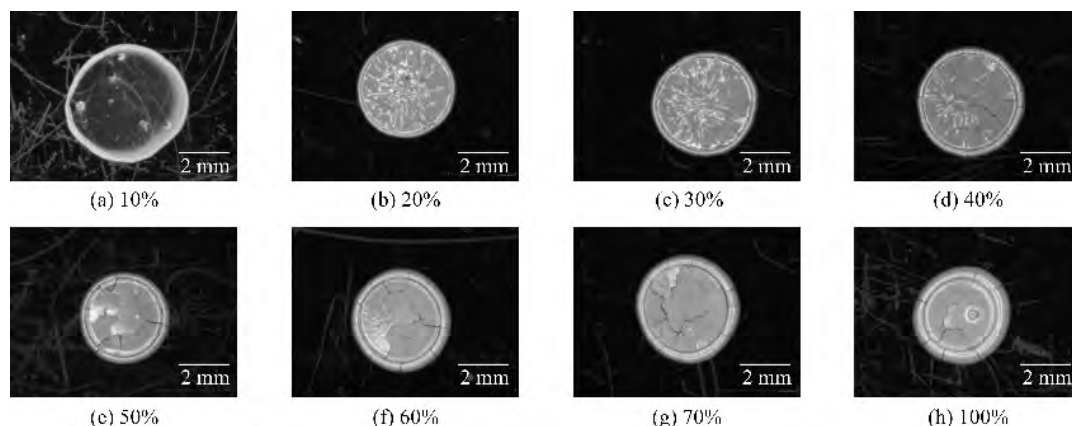


图4 不同浓度 P(St-MAA)微球墨水在 PA66 板上喷印所得蓝色图案的表面形貌及其结构色效果

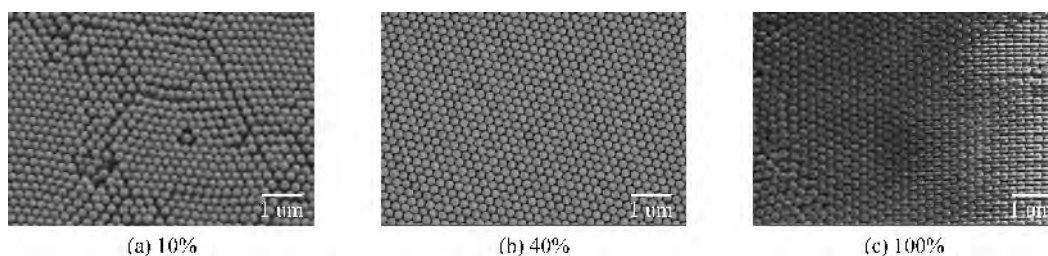


图5 不同浓度 P(St-MAA)微球在 PA66 板上喷印所得蓝色光子晶体结构的 FESEM 图像

2.2 基材的疏水性对喷印光子晶体结构色的影响

选取粒径为 225 nm 的单分散性 P(St-MAA) 微球分散液为喷墨打印墨水,依次配制成不同浓度(按体积分数计),在接触角为 102° 的 PE 板和 123° 的改性 PET 上进行喷墨打印构建光子晶体结构色,相关结果如图 6—图 8 所示。

图 6 呈现了 PE 基板上喷印所得墨滴干燥后的表面形貌和结构色效果。当墨水浓度较低时(10% 和 20%)时,所得蓝色光子晶体结构色颜色艳丽,但是由于墨水浓度低,结构色的色膜较薄,容易出现裂纹和褶皱。当墨水浓度达到 30%~60%时,开始出

现比较鲜艳的蓝色光子晶体结构色,且色膜平整均匀,在 30%时可呈现最好的结构色效果。随墨水浓度不断增加,自组装得到的光子晶体结构色虽然颜色效果较好,但沉积墨滴表面产生了明显的裂痕。这说明当胶体微球墨水浓度较小时,胶体微球就可以有效进行自组装,而得到生色均匀明亮的光子晶体结构。此外,疏水性一般的 PA66 基底上喷印所得墨滴图案都呈现圆形,这将有利于得到均匀且精细度较高的光子晶体色图案。综上所述,以适宜浓度(30%)的墨水可在疏水性较强(接触角 102°)的 PE 基底上喷墨打印构造得到生色效果良好的结构色光子晶体。

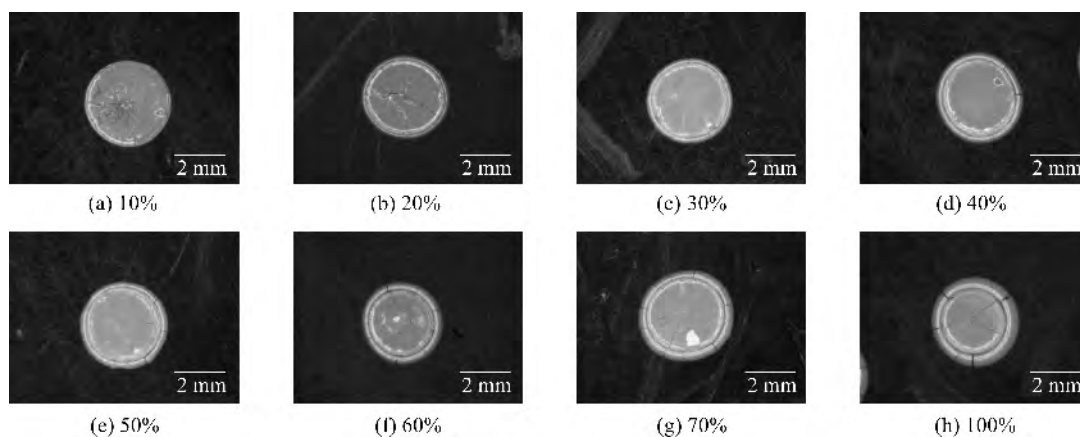


图6 不同浓度 P(St-MAA)微球墨水在 PE 板上喷印所得蓝色图案的表面形貌及其结构色效果

为了进一步观察所得结构色光子晶体的内部排列情况,选取 PE 基板上粒径为 225 nm 的结构色光子晶体进行了 FESEM 分析,如图 7 所示。由图可知,在 PE 基底上,10% 的自组装液浓度下制备所得的光子晶体结构内部微球排列规整性较好,但局部存在不均匀的区域,30% 的自组装液浓度下制备所得的光子晶体结构内部微球排列相当

规整,当自组装液浓度达到 100% 时,自组装所得的光子晶体结构内部微球排列规整性也较好。这说明超过 30% 的浓度,适宜在 PE 板上喷印自组装构造光子晶体结构,可得到较为明亮的结构色效果。但结合图 6 中喷印所得图案的表面形貌,仍以 30% 为适宜浓度,可得到生色较好的结构色光子晶体。

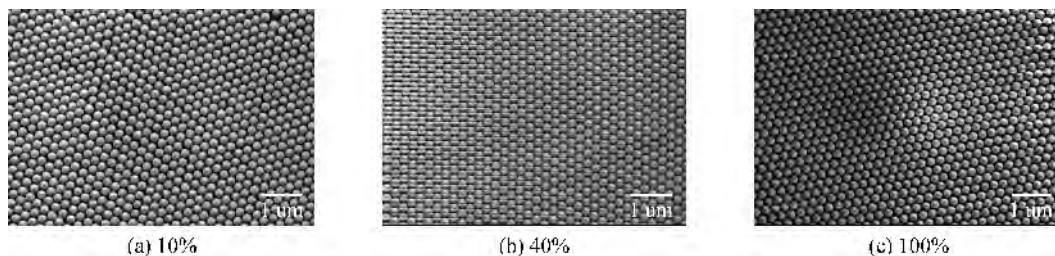


图 7 不同浓度 P(St-MAA)微球在 PE 板上喷印所得蓝色光子晶体结构的 FESEM 图像

图 8 呈现了接触角为 123° 的改性 PET 上喷印所得光子晶体图案干燥后的表面形貌和所得结构色效果。结果发现,当墨水浓度较低时(10% 和 20%)时,所得蓝色光子晶体结构色颜色艳丽,但是由于墨水浓度低,光子晶体色膜较薄,局部区域出现破洞。当墨水浓度从 30% 逐渐增至 100% 时,可以很明显的发现:墨滴被分割为两部分,由一个圆和圆环组

成,这将直接影响喷印质量。之所以出现以上现象,可能是基底过于疏水,喷印墨滴不能很好的铺展,液滴边缘处与中心处的微球的运动都受到了阻碍,不能有效组装得到生色效果较好的结构色光子晶体层。这表明在疏水性强(接触角 123°)的硬质光滑基材不利于喷墨打印构造生色效果良好的结构色光子晶体。

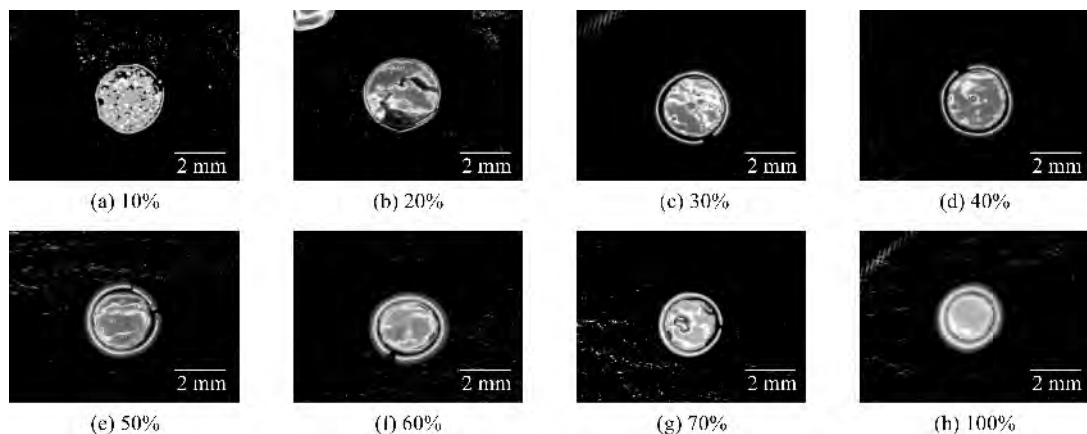


图 8 不同浓度 P(St-MAA)微球墨水在改性 PET 基材上喷印所得蓝色图案的表面形貌及其结构色效果

2.3 基材的浸润性对喷印光子晶体结构色影响的机理分析

结合亲水性和疏水性基底上喷印所得墨滴干燥后的表面形貌和结构色效果,本文对基材的浸润性对喷印光子晶体结构色影响的机理进行了分析。一般而言,墨水液滴在接触到不同浸润性能的基底表面后,会出现不同的扩散性和铺展性。通常,液滴在接触亲水性的基材时,会呈现倒扣的“碗状”结构,而在接触疏水性基材时,往往形成“椭球形”结构^[24]。图 9 是纳米微球在不同浸润性能的基底表面进行喷

印自组装的示意图。当在接触到亲水较好的基底(接触角 40° 和 52°)表面时,墨滴的扩散速率很快,铺展迅速,喷印干燥后得到的图案面积很大。当微球浓度不足时,自组装得到的晶体结构中,微球的堆积层数将过薄,即色膜厚度不足,将使基底无法完全被覆盖,直接导致其所显现的结构色效果较差^[24]。通过增加微球浓度,可在一定程度上弥补光子晶体的层数,是基底完全被覆盖,进而获得较好的结构色效果。然而,由于墨滴铺展过快,造成了在亲水性较好的基材上喷印得到的墨滴的形状极不规则且没有

规律,这会影响喷印图案的精细度。在亲水性较弱的基底(接触角 81°)上喷印时,通过提高打印用墨水微球的浓度,可得到呈现圆形且显色明亮艳丽的光子晶体图案。对于疏水性一般的基底(接触角 102°)而言,液滴接触到基底表面后呈稳定的半椭球状,液滴面积随着溶剂的蒸发变化不大,较低浓度的墨水打印后就可得到圆形且显色亮丽的光子晶体。而对于疏水性较强(接触角 123°)的基底来说,液滴接触到基底表面后基本呈半球状,其不易扩散和铺展。在自组装过程中,微球之间运动将受到阻碍,微球之间相互碰撞的几率变大,这将阻碍微球在基底上的有序自组装,使其易在基底表面局部位置发生聚集、团聚,从而影响光子晶体规整结构的构造^[25]。因此,从图8中观察到最终组装得到结构色光子晶体图案中心和边缘被强行割裂成了两部分。这说明疏水性较强的基底上不适用于用喷印的方式构造结构色光子晶体。

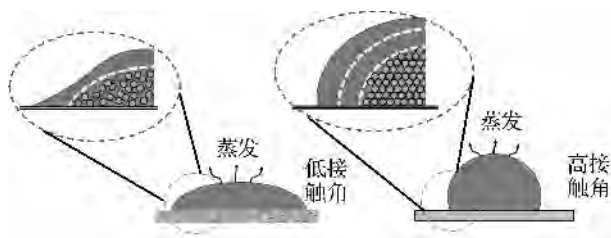


图9 纳米微球在不同浸润性能的基底表面喷印自组装的示意

3 结 论

本文应用数码喷墨印花技术在不同浸润性能的基底上制备 P(St-MAA) 光子晶体,系统探讨了基底的浸润性能对结构色效果的影响,所得主要结论如下:

a) 在较为亲水的硬质光滑基材(接触角 40° 和 52°)上喷墨打印时,由于墨滴铺展过快,造成了喷印所得墨滴的形状极不规则且没有规律,不适于充当喷印基底。

b) 在亲水性较弱的基材(接触角 81°)和疏水性一般的硬质光滑基材(接触角 102°)上喷印时,通过控制墨水的浓度,可得到呈现圆形的光子晶体墨滴并呈现鲜艳明亮的结构色,其适于充当喷印基底。

c) 对于疏水性较强(接触角 123°)的硬质光滑基材来说,由于墨水液滴呈球状,使得液滴边缘处与中心处的微球的运动在自组装过程中都受到了阻碍,导致最终得到的干燥图案在中心和边缘被强行割裂成了两部分,表明其不适用于充当喷印的基底材料。

参考文献:

- [1] 张骞,袁伟,周宁,等. 结构生色及其染整应用前景(一)[J]. 印染,2012,38(13):44-47.
- [2] 曾琦,李青松,袁伟,等. 非晶无序光子晶体结构色机理及其应用[J]. 材料导报,2017,31(1):43-55.
- [3] 王芬,杨长安,苗建民,等. 钧瓷釉与乳光,窑变及结构色[J]. 中国陶瓷,2015,51(5):1-8.
- [4] 殷海玮. 结构色成色机理与制备方法研究[D]. 上海:复旦大学,2008.
- [5] Zhang Q, Wang X. The color analysis of peacock feather[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2013,33(3):632-635.
- [6] 蔡国斌,俞书宏. 仿生纳米材料的设计与未来[J]. 生命科学,2008,20(3):331-336.
- [7] López C. Materials aspects of photonic crystals[J]. Advanced Materials,2010,15(20):1679-1704.
- [8] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. Physical Review Letters,1987,58(20):2059-2062.
- [9] John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. Physical Review Letters,1987,58(23):2486-2490.
- [10] 张克勤,袁伟,张骞. 光子晶体的结构色[J]. 功能材料信息,2010,7(5/6):39-44.
- [11] Gao W, Rigout M, Owens H. Self-assembly of silica colloidal crystal thin films with tuneable structural colours over a wide visible spectrum[J]. Applied Surface Science,2016,380:12-15.
- [12] 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.
- [13] 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]. Journal of Crystal Growth,2014,6(6):978-995.
- [14] Liu G, Zhou L, Fan Q, et al. The vertical deposition self-assembly process and the formation mechanism of poly(styrene-co-methacrylic acid) photonic crystals on polyester fabrics[J]. Journal of Materials Science, 2016,51(6):2859-2868.
- [15] Zhou N, Zhang A, Shi L, et al. Fabrication of structurally-colored fibers with axial core-shell structure via electrophoretic deposition and their optical properties[J]. Acs Macro Letters,2013,2(2):116-120.
- [16] Liu G, Zhou L, Wu Y, et al. Optical properties of three-dimensional P(St-MAA) photonic crystals on

- polyester fabrics[J]. *Optical Materials*, 2015, 42: 72-79.
- [17] Liu G, Zhou L, Wu Y, et al. The fabrication of full color P (St-MAA) photonic crystal structure on polyester fabrics by vertical deposition self-assembly[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(13): 4385-4393.
- [18] 辛智青, 张敏, 李修, 等. 喷墨打印快速制备光子晶体结构色[J]. *包装工程*, 2017, 38(5): 211-215.
- [19] 赵亚丽, 马富花, 江波, 等. ITO/Ag 光子晶体薄膜的制备及性能[J]. *光学精密工程*, 2015, 23(6): 1516-1522.
- [20] Wang J, Wang L, Song Y, et al. Patterned photonic crystals fabricated by inkjet printing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1(38): 6048-6058.
- [21] Wu S, Liu B, Su X, et al. Structural color patterns on paper fabricated by inkjet printer and their application in anticounterfeiting[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, 8(13): 2835-2841.
- [22] Bai L, Xie Z, Wang W, et al. Bio-inspired vapor-responsive colloidal photonic crystal patterns by inkjet printing[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(11): 11094-11100.
- [23] 赵振国. 接触角及其在表面化学研究中的应用[J]. *化学研究与应用*, 2000, 12(4): 370-374.
- [24] Hwayoung K, Jungho P, Hyunjung S, et al. Rapid self-assembly of monodisperse colloidal spheres in an ink-jet printed droplet[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(22): 4212-4215.
- [25] And J P, Moon J. Control of colloidal particle deposit patterns within picoliter droplets ejected by ink-jet printing[J]. *Langmuir*, 2006, 22(8): 3506-3513.

The effect of wettability of substrates on structural color of photonic crystals by inkjet printing

LIU Guojin, JIANG Shaochen, ZHOU Jian, SHAO Jianzhong, ZHOU Lan

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

Abstract: The P(St-MAA) microsphere dispersion liquid was used as the ink to fabricate photonic crystals with structural colors on the hard and smooth substrates with different wetting performance by ink-jet printing. The influence of different wetting performance of substrates on inkjet printing effect was investigated by observing the surface morphology of printed patterns and structural color effect. The results showed that during the process of ink-jet printing, the substrates with different wetting performance had an obvious effect on the structural colors. The diffusion rate of ink droplets on the substrate with strong hydrophilicity (contact angle 40° and 52°) was fast, and spreading area was large. The patterns obtained by inkjet printing with different concentration of ink presented irregular shapes, so it is not suitable for being used as the substrate of inkjet printing. During inkjet printing on the substrate with weak hydrophilicity (contact angle 81°) and general hydrophobicity (contact angle 102°), the diffusion rate of ink droplets and spreading area were balanced. Through controlling ink concentration, round patterns with bright structural color could be gained. So, it is suitable for being used as the substrate of inkjet printing. During printing on the substrate with strong hydrophobicity (contact angle 123°), ink droplets were not easy to diffuse and spread so that microsphere self-assembly was disturbed. Structural color patterns of photonic crystal gained by inkjet printing of different concentration had obvious defects. So, it is not suitable for being used as the substrate of inkjet printing.

Key words: inkjet printing; photonic crystals; structural color; substrate; wettability

(责任编辑: 唐志荣)

全自动电脑横机成圈机构的分析与运动仿真

毛慧敏,邓秀妍,李仁龙,罗鹏顺,方 园

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要: 国内电脑横机大都采用传统手法进行结构设计,机器运动稳定性不高,缺乏现代机械设计方法。针对这些问题,以 WSG225C 型全自动电脑横机为研究对象,对全自动电脑横机的成圈机构进行了研究,分析了织针在走针过程中与三角的作用力,计算关键编织工艺点,采用 Solidworks 软件建立了织针与三角三维实体模型,并应用 Solidworks Motion 进行运动仿真,得到走针运动位移、速度、加速度仿真曲线。运动仿真结果表明:当设定横机编织速度为 1.20 m/s 时,织针走针的最高速度为 1.86 m/s、最大加速度为 1.48 m/s²。由横机高速图像测试结果可知,测试数据与理论分析结果有较好的一致性。

关键词: 全自动横机;成圈机构;弹性动力学;建模研究;运动仿真

中图分类号: TS183.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0666-07

0 引 言

全自动电脑横机是集计算机技术、自动化技术及编织工艺于一体的高性能机械设备,可用于编织羊毛衫成形针织产品。在毛衫编织过程中,毛衫可在全自动电脑横机上编织成形衣片,经缝合等工序成为毛衣产品。全自动电脑横机具有自动收放针成形编织功能,毛衫产品档次高,深受消费者的青睐^[1-2]。但长期以来,国外厂商一直对高性能电脑横机进行技术垄断,严重制约了我国新型电脑横机的研制,成为我国毛衫产业进一步发展的技术瓶颈^[3]。为了突破国外对电脑横机的技术垄断,国内企业相继对电脑横机关键技术进行了研发,横机产品的技术水平正在不断提高。例如,宁波慈星股份有限公司已收购了瑞士一流制造企业斯坦格(Steiger SA),研制的全自动电脑横机产品已成为国内先进电脑横机的典范,但与国外先进电脑横机相比,技术上仍存在一定的差距,因此对全自动电脑横机技术的研究具有十分重要的意义^[4]。

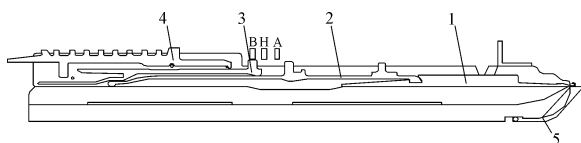
本文对全自动电脑横机的编织工艺进行了研

究,在对关键编织工艺点进行计算分析的基础上,采用 Solidworks 软件建立了织针与三角的三维实体模型,并应用 Solidworks Motion 进行仿真分析,输出走针运动位移、速度以及加速度曲线,并通过高速摄影实验,对电脑横机织针与三角仿真研究的正确性进行了验证。研究结果可为电脑横机的设计与优化提供借鉴。

1 成圈机件配置与成圈工艺过程分析

1.1 成圈机件及其配置

全自动电脑横机中参与成形编织的主要机件有织针、三角、沉降片、选针片、挺针片和针床等。织针、选针片、挺针片和弹簧针脚等零件依次排列在针床上的针槽中,如图 1 所示。在挺针片 2 的作用下,织针 1 在针槽内作上下滑动,针槽底部的卡槽将织针 1 和挺针片 2 的缺口连接在一起,使织针 1 在挺针片 2 与三角的作用下进行编织。弹簧针脚 3 位于挺针片 2 的上方,挺针片 4 位于弹簧针脚 3 的上部,根据花型要求,弹簧针脚 3 在选针片 4 的作用下被推至 A、B、H 三个位置之一,完成成圈、集圈、浮线的编织^[5]。



1—织针;2—挺针片;3—弹簧针脚;4—选针片;5—针床

图1 成圈结构的配置

各个成圈机件按照一定的运动配合关系,整体安装在横机机头内。在编织过程中,织针在选针装置和三角系统的共同作用下进行选针编织,进行织物收放针成形编织^[6]。图2是全自动电脑横机三角结构图。

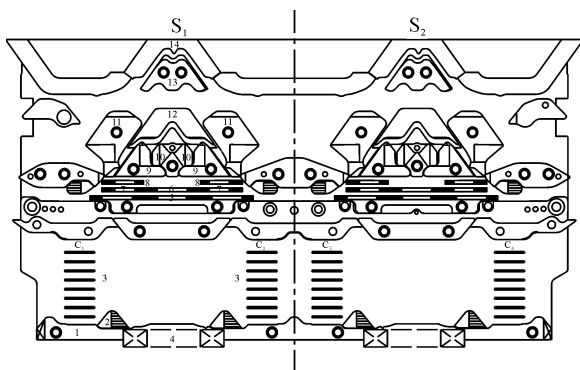
1—选针片导针三角;2—选针片三角;3—织针选针器;4—复位三角;
5—压针板;6—集圈压针板;7—接圈压针板;8—小线圈压针板;
9—起针三角;10—集圈三角;11—压针三角;12—挺针三角;
13—移圈三角;14—移圈护针三角

图2 横机三角结构图

1.2 成圈运动过程分析

全自动电脑横机的编织步骤为退圈、垫纱、闭口、套圈、脱圈、弯纱、成圈和牵拉。弹簧针脚所处的A、H、B位置与三角压针板的运动状态的相互配合可以实现横机在一个横列内达到成圈、集圈、“三工位”选针编织,以及收放针成形编织^[7]。电脑横机的选针作用过程如图3所示。

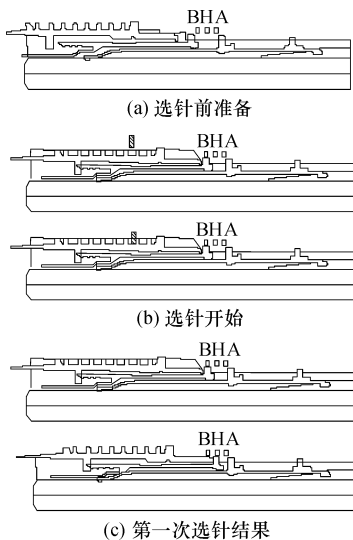


图3 选针作用过程示意

在选针过程中,机头的两系统分别用 S_1 、 S_2 表示,四个选针器分别用 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 表示。当机头从左向右运动,系统 S_2 进入编织状态。选针由选针器 C_2 、 C_3 完成。 C_2 选针器将需要参加编织工作的选针片选上,选针片的下片踵沿着半起针三角上升,推动相应的选针片将弹簧针脚由B位推至A位的选针位置。

在成圈编织过程中,被选针器所选中的织针在三角的作用下沿针槽上升到达退圈高度,此时移圈三角处于不工作状态。在选针过程中,根据花型编织的要求,选针器相应的摆片发生摆动,此时选针片保留在起针三角作用位置,织针在选针片片踵作用下进入针道。当弹簧针脚位于A位时,织针由挺针片带动沿成圈三角进行成圈编织。成圈编织走针轨迹如图4所示。集圈编织时被选针器选中的织针在集圈压针板的作用下沿三角上升达到集圈高度。在选针过程中,根据花型编织的要求,选针器相应的摆片发生摆动,使织针在选针片片踵作用进入上升通道。当弹簧针脚推至H位时,集圈压针板将弹簧针脚和挺针片的片踵压入针槽内,织针进入集圈编织。

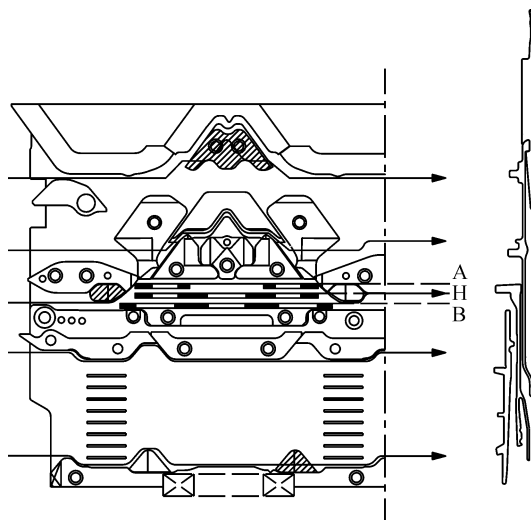


图4 成圈编织走针轨迹图

1.3 成圈关键工艺点计算与分析

在成圈编织过程中,各部件的运动配合十分重要,否则在编织过程中会发生撞针、漏针或喂纱困难等问题。因此,需对电脑横机工艺参数、喂纱器的纱嘴工艺点高度以及成圈编织过程中关键工艺点等进行计算与分析,为成圈机件的三维实体建模提供准确的理论依据。WSG225C型全自动电脑横机成圈关键工艺点的位置如图5所示,以针筒口线K-K为基准,计算分析结果如下:

起针三角起点与成圈点距离: $S_1 = 9.40$ 。

成圈点 F 离筒口线的距离:

$$S = L_1 + Z_{K_{\max}} - \phi = 107.15 + 4.51 - 0.50 = 111.16 \quad (1)$$

其中: S 为成圈点 F 离筒口线的距离, mm; L_1 为针身长度, mm; ϕ 为针钩直径, mm; $Z_{K_{\max}}$ 为弯纱深度, mm。

成圈高度:

$$H = H_1 + H_K + L_4 - L_2 = 19.70 + 19.69 + 2.01 - 11.50 = 29.90 \quad (2)$$

集圈高度:

$$H_1 = L_2 + Z_{K_{\max}} + S_1 - L_3 - \phi - L_4 = 11.50 + 4.51 + 9.40 - 3.20 - 0.50 - 2.01 = 19.70 \quad (3)$$

其中: H 为成圈高度, mm; H_1 为集圈高度, mm; L_2 为针钩头端至针舌末端的长度, mm; L_4 为针舌末端至筒口线的长度, mm; L_3 为集圈片踵高度, mm; H_K 为织针位于最高点时, 针钩至筒口线的长度, mm。

顶针三角的高度:

$$H_2 = H_K - L_2 + L_4 = 19.69 - 11.50 + 2.01 = 10.20 \quad (4)$$

其中: H_2 为顶针三角的高度, mm。

喂纱点离针床齿口线的距离:

$$C_1 = L_1 - L_2 - \beta = 107.15 - 11.50 - 1.20 = 94.45 \quad (5)$$

其中: β 为针舌尖高出针床筒口线距离, mm; C_1 为喂纱点离针床齿口线的距离, mm。

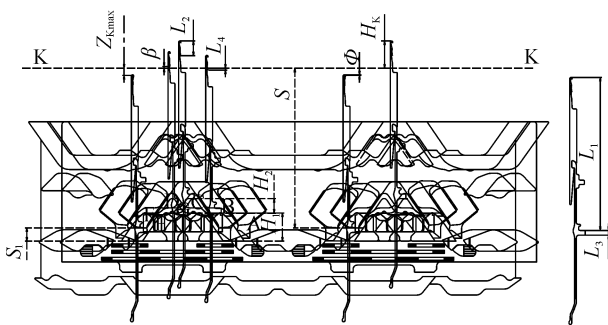


图5 成圈关键工艺点位置

2 成圈机件的受力分析

与普通电脑横机相比,全自动电脑横机编织要求更高,机器的运动平稳性极为重要。但在成圈编织过程中,织针在三角作用的瞬间会受到较大的冲击力,严重影响电脑横机的运动平稳性^[8]。同时,织针在受力作用过程中会产生一定的弹性变形,不同于传统力学分析中的刚体范畴,因此须采用弹性动

力学对成圈机件进行力学分析,才能得到准确的织针运动规律^[9]。织针的力学模型如图6所示。

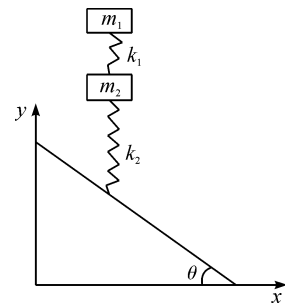


图6 织针与三角受力模型

在这一弹性系统中,将织针视为质量为 m_1 和 m_2 的两个质点相互串联,则织针与三角的动态受力近似于双自由度弹性振动系统,其受力平衡方程为:

$$\begin{cases} m_1 x_1'' = K_1 (x_2 - x_1) \\ m_2 x_2'' = K_2 (y - x_2) - K_1 (x_2 - x_1) \end{cases} \quad (6)$$

其中: $x_1(t)$ 为质量 m_1 的质点位移; $x_2(t)$ 为质量 m_2 的质点位移; m_1 为织针在上段部分的质量; m_2 为织针在下段部分的质量; K_1 为上段部分的弹性系数; K_2 为下段部分的弹性系数; y 为织针上升的高度。

织针在针槽内向上运动: $y(t) = \frac{h}{2} (1 - \cos pt)$, 则:

$$y''(t) = \frac{h p^2}{2} \cos pt \quad (7)$$

其中: $y(t)$ 为针踵 y 方向的位移; h 为位移过程中的针踵动程, p 为运动的特征频率。

利用拉式变换法对上式微分方程进行求解,若 $L(x_i(t)) = X_i(s)$, $i=1,2$, 则 $L(x_i''(t)) = s^2 X_i(s) - s X_i'(0) - X_i(0)$ 。

初始条件,当 $t=0$ 时, $x_1(0) = x_2(0) = x_1'(0) = x_2'(0) = 0$ 。

对式(6)进行拉氏变换,得:

$$\begin{cases} m_1 s^2 X_1 + K_1 (X_1 - X_2) = 0 \\ m_2 s^2 X_2 + (K_1 + K_2) X_2 - K_1 X_1 = \frac{h K_2}{2} \cdot \frac{p^2}{s(s^2 + p^2)} \end{cases} \quad (8)$$

求解得: $X_2 = \left(1 + \frac{m_1 s^2}{K_1}\right) X_1$, 代入上式,得:

$$X_1 = \frac{K_1 K_2 p^2 h}{2 s (s^2 + p^2) m_1 m_2} \cdot \left[s^4 + s^2 \left(\frac{K_1 + K_2}{m_2} + \frac{K_1}{m_1} \right) + \frac{K_1 K_2}{m_1 m_2} \right]^{-1} \quad (9)$$

$$\text{若 } s^4 + s^2 \left(\frac{K_1 + K_2}{m_2} + \frac{K_1}{m_1} \right) + \frac{K_1 K_2}{m_1 m_2} = (s^2 + \omega_1^2) (s^2 + \omega_2^2), \text{ 则 } X_1 = \frac{h p^2}{2} \cdot \frac{K_1 K_2}{m_1 m_2} \cdot \left[\frac{A}{s(s^2 + p^2)} + \frac{B}{s(s^2 + \omega_1^2)} + \frac{C}{s(s^2 + \omega_2^2)} \right], \text{ 得:}$$

$$L^{-1} X_1 = x_1 = \frac{h p^2}{2} \cdot \frac{K_1 K_2}{m_1 m_2} \cdot \left[\left(\frac{A}{p^2} + \frac{B}{\omega_1^2} + \frac{C}{\omega_2^2} \right) - \frac{A}{p^2} \cos pt - \frac{B}{\omega_1^2} \cos \omega_1 t - \frac{C}{\omega_2^2} \cos \omega_2 t \right].$$

式中: $A = \frac{1}{(p^2 - \omega_1^2)(p^2 - \omega_2^2)}$;

$$B = \frac{1}{(\omega_1^2 - \omega_2^2)(\omega_1^2 - p^2)};$$

$$C = \frac{1}{(\omega_1^2 - p^2)(\omega_2^2 - \omega_1^2)}.$$

二次导数:

$$x''_1 = \frac{h p^2}{2} \cdot \frac{K_1 K_2}{m_1 m_2} \cdot (A \cos pt + B \cos \omega_1 t + C \cos \omega_2 t) \quad (10)$$

则 $\frac{x''_1}{\frac{h p^2}{2}} = \frac{K_1 K_2}{m_1 m_2} \cdot (A \cos pt + B \cos \omega_1 t + C \cos \omega_2 t)$, 得:

$$\xi = \frac{x''_1}{\left[\frac{h p^2}{2} \right]_{\max}} = \frac{K_1 K_2}{m_1 m_2} \cdot (A + B + C) \quad (11)$$

从式(10)可知, ξ 越大, 织针与三角之间的冲击就越大, 过大的冲击力将严重影响机器的平稳运行。由于织针在受力情况下属于双自由度系统, 受力情况复杂, 影响变量多, 一般采用传统的力学分析无法准确的得到织针与三角的具体受力, 因此, 要借助专用分析软件对织针与三角的运动作进一步分析。

3 基于 Solidworks 的实体建模研究与运动仿真

SolidWorks 软件具有很强的实体建模功能, 可以对各种复杂机构进行动力学研究, 求解输出机构的位移、速度、加速度等运动参数^[10]。其中, Solidworks Motion 是 SolidWorks 中专门用于运动仿真的工具^[11]。电脑横机中参与成圈编织的主要机件为织针与挺针片、三角、沉降片等, 本文基于 Solidworks 进行成圈机构的实体建模, 首先在系统中建立成圈机件的三维实体模型, 在系统装配完成后, 施加约束, 给定仿真条件, 调取仿真程序, 进行仿真求解。仿真流程如图 7 所示。

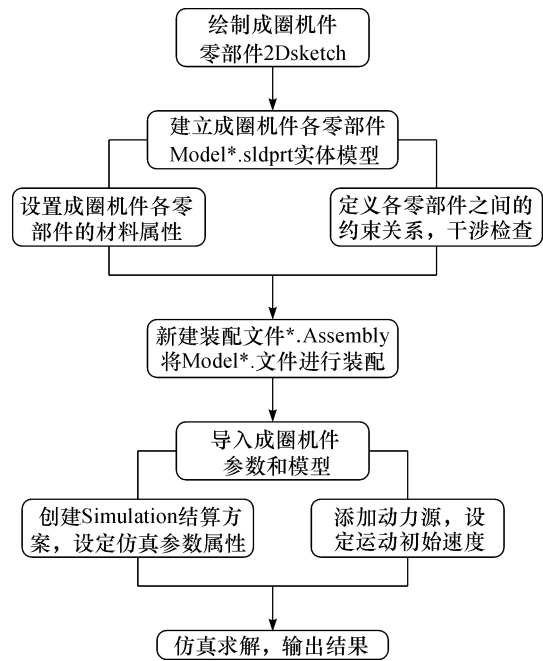


图 7 Solidworks 运动仿真流程

3.1 成圈机构 Solidworks 建模

根据计算分析所得的关键编织工艺点参数, 运用 Solidworks 对三角、织针和挺针片等零部件进行建模, 并根据约束条件进行组装, 经过干涉检查, 加载力、运动副后, 得到成圈机构的三维实体模型, 如图 8 所示。

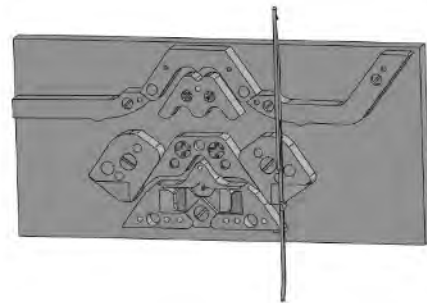


图 8 成圈机构三维模型图

3.2 成圈机构运动仿真

进行三维实体建模后, 在 Solidworks 中载入 Solidworks Motion 插件, 建立运动仿真模型。在运动仿真前, 首先对成圈机构添加动力源, 然后在运动仿真管理器 Motion Manager 工具栏中设定仿真时间, 本文中设定的仿真时间为 51.5 ms, 织针走针速度为 1.20 m/s, 最后运用 Solidworks 中的运动算例功能对织针与三角之间的运动受力进行计算^[12]。完成计算后, 输出织针运动位移、速度、加速度结果。图 9 为织针仿真运动曲线。

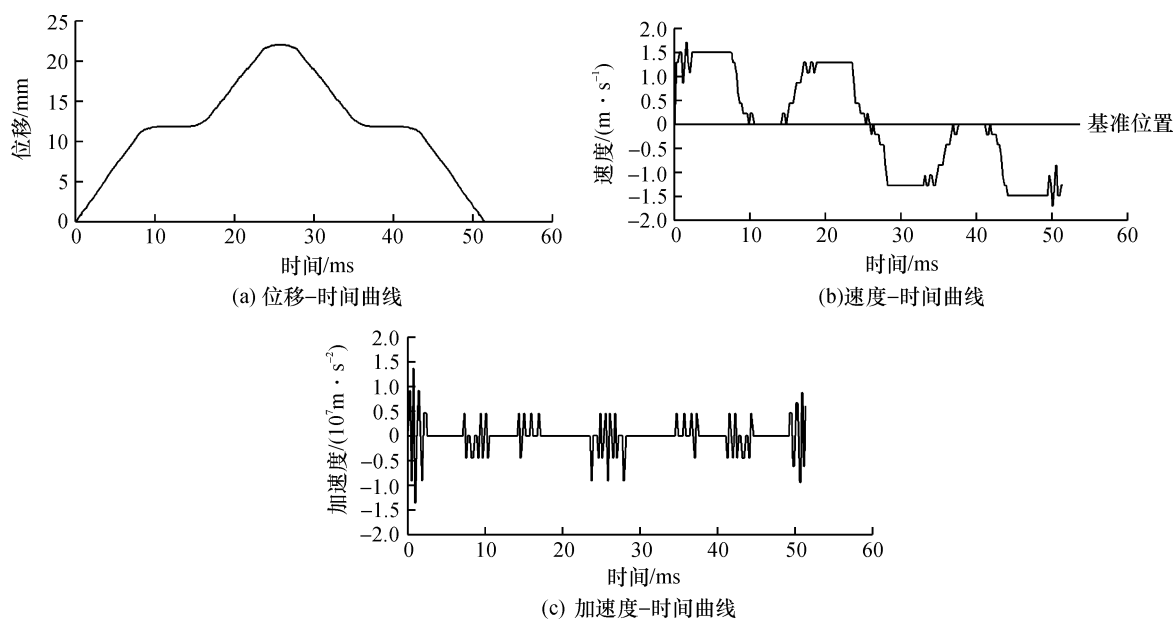


图9 织针仿真运动曲线

图9(a)所示为织针仿真运动输出位移曲线,最大位移动程为21.70 mm,起针最高点为11.82 mm;图9(b)和图9(c)分别为速度、加速度仿真运动曲线。在0.4~1.4 ms,织针与起针三角发生碰撞,碰撞瞬间使水平运动的织针的纵向速度突然发生改变,引起速度和加速度的突变,织针的最大速度达到1.86 m/s,最大加速度达到1.48 m/s²。在8.4~10.4 ms,织针沿三角运动过程中受到针槽阻力作用,织针速度逐渐降低。在10.4 ms时织针受力达到平衡,速度和加速度减为0。在15.0 ms时,织针与挺针三角之间再次受到冲击力的作用,织针与起针三角之间受力过程与0.4~1.4 ms时织针与起针三角之间受力过程基本相似。之后,织针在运动过程中由于受到阻力的作用,受力逐渐平衡,纵向的速度和加速度也慢慢趋于一致。

4 实验测试与分析

4.1 实验方法

通过实验可以测试分析电脑横机编织过程中的真实运动状况,便于进一步研究织针与三角的实际受力情况,本文采用高速摄像实验来采样测试全自动电脑横机实际编织运动的基本参数。实验对象为WSG225C型全自动电脑横机,实验仪器采用日本PHOTRON公司的FASTCAM SA3高速摄像机,

测试全自动电脑横机在空车运行时织针的运动参数,并运用专业图形处理软件对所记录的图像进行处理,得到织针运动位移、速度和加速度曲线^[13]。横机高速摄像实验装置如图10所示。



图10 横机高速摄像实验装置

4.2 实验测试过程与结果分析

高速摄影实验获得的数据,在专业图像软件中进行处理,以时间为横坐标,位移(速度、加速度)为纵坐标,进行图像拟合,得到织针的位移、速度、加速度曲线,具体结果如图11所示。在电脑横机编织速度为1.20 m/s时,所得织针最大加速度1.56 m/s²,而织针成圈编织时最大走针高度为22.10 mm,所对应的时间约为0.027 s,实验测试结果表明:实验测试结构与运动仿真结果相吻合,横机编织运动稳定性良好。

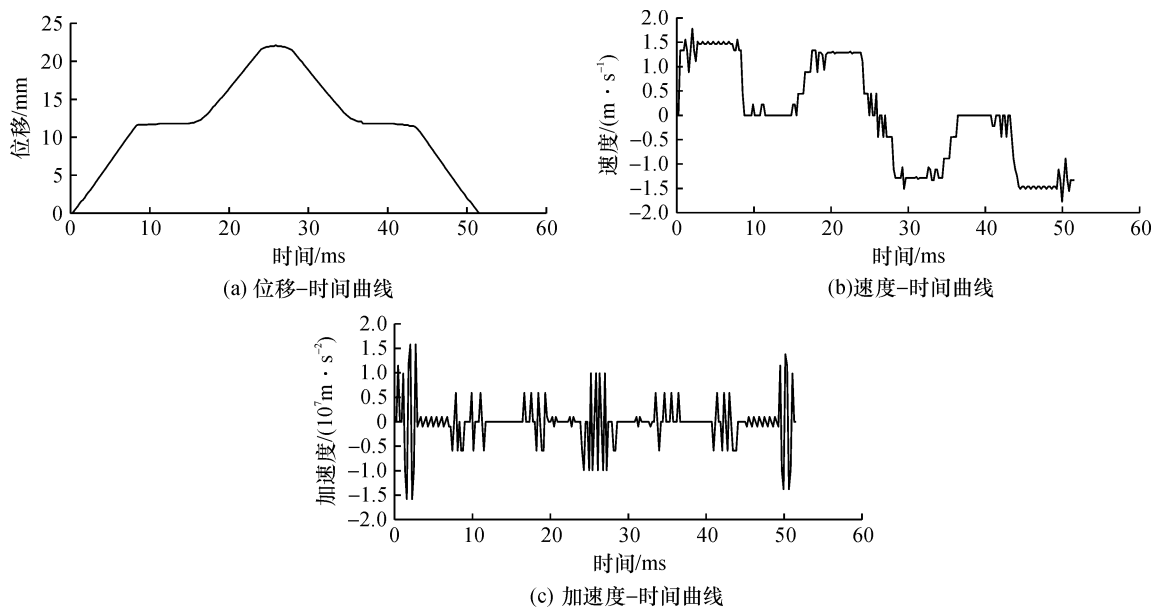


图11 拟合曲线

5 结论

本文以 WSG225C 型全自动电脑横机为研究对象,重点研究了电脑横机的编织工艺,分析了织针与三角受力状况,在对关键编织工艺点计算分析的基础上,基于 SolidWorks 软件建立了织针与三角的三维实体模型,进行了成圈机构弹性动力学研究,并应用 Solidworks Motion 进行运动仿真,得到了走针运动位移、速度以及加速度曲线。结论如下:

a) 通过分析电脑横机在成圈编织过程中选针片、织针和三角等机件的相互配合关系,计算得到了关键编织工艺点参数:成圈时织针动程为 29.90 mm,集圈编织时织针动程为 19.70 mm,为织针与三角的建模研究提供了准确的工艺参数。

b) 基于 Solidworks 实现了成圈机件的实体建模,运用 Solidworks Motion 进行运动仿真,求解出走针运动的位移、速度、加速度曲线。由仿真结果可知,全自动电脑横机编织速度为 1.20 m/s,织针最大速度为 1.86 m/s,最大加速度为 1.48 m/s²。

c) 通过高速摄影实验分析,在编织速度为 1.20 m/s,测试所得得到最大加速度 1.56 m/s²,实验测试分析的结果与理论分析结果基本相同。

本文采用计算机建模、力学分析、运动仿真等现代设计方法,解决了成圈机构弹性动力学分析的难题,为提升现代针织技术装备的性能进行积极地探索。

参考文献:

[1] 司晓艳. 国产电脑横机的现状与发展趋势[J]. 针织工业, 2012(5): 25-27.

[2] 熊光洁. 中国纺织机械工业的创新现状及思考[J]. 纺织导报, 2012(11): 34-35.

[3] 吕汉明. 纺织机电一体化[M]. 2 版. 北京: 中国纺织出版社, 2016: 13-25.

[4] 龙海如. 电脑横机成形技术与产品现状及发展趋势[J]. 纺织导报, 2017(7): 47-52.

[5] Fang Y, Xia F T. Dynamic research of knitting element for computerized flat knitting machine based on ANSYSLS-DYNA[J]. Advanced Materials Research, 2012, 472-475: 488-493.

[6] 方园, 夏凡甜. 基于 UG NX/Motion 的电脑横机成圈机构建模与仿真[J]. 纺织学报, 2013, 34(1): 122-127.

[7] 罗鹏顺. 高性能全自动电脑横机成圈机构的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2016: 8-22.

[8] Huang W, Zou Y. Finite element analysis on collision between two moving elastic bodies at low velocities[J]. Computers & Structures, 1995, 57(3): 379-382.

[9] 高秀兰, 雷改丽, 郭旭侠, 等. 平面 3 自由度并联机构弹性动力学研究[J]. 机械设计与制造, 2011(8): 87-89.

[10] 周学斌, 何东升, 黄大新, 等. 基于 SolidWorks 设计及有限元分析在机械工程中的应用[J]. 科技信息, 2008 (31): 467-468.

[11] 姜岳健. 基于 SolidWorks Motion 运动仿真跟踪路径的应用[J]. 机械研究与应用, 2014(2): 187-188.

[12] Ding Y L, Xu L. The modeling assembly, rendering and engineering drawings of the stock vice based on SolidWorks[J]. Mechanical Research & Application, 2010(1): 130-131.

[13] Devendra K. Chaturvedi. Modeling and Simulation of Systems Using MATLAB and Simulink [M]. Boca Raton: CRC Press, 2009: 168-196.

Analysis and motion simulation on knitting element of fully automatic computerized flat knitting machine

MAO Huimin, DENG Xiuyan, LI Renlong, LUO Pengshun, FANG Yuan

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

Abstract: For computerized flat knitting machine in China, the structure design is conducted mostly with the traditional method. Thus, the motion stability of the machine is not high, and there is lack of modern machinery design method. For these problems, WSG225C fully automatic computerized flat knitting machine was chosen as the research object to study knitting element of fully automatic computerized flat knitting machine, analyze the acting force of knitting and triangle in the needling process and figure out key knitting technical points. SolidWorks software was applied to establish three-dimensional model of knitting and triangle. Besides, motion simulation was conducted with Solidworks Motion to gain the displacement, velocity and acceleration simulation curves of needling motion. The results show that the knitting speed of the whole machine is 1.20 m/s, the maximum speed of knitting needles is 1.86 m/s and the maximum acceleration is 1.48 m/s^2 . From the high speed image test results of the flat knitting machine, it is found that the test data is well consistent with the theoretical analysis results.

Key words: fully automatic computerized flat knitting machine; knitting element; elastic dynamics; modeling research; motion simulation

(责任编辑: 唐志荣)

酞式噻吩染料的分散性及其对染色性能的影响

江 华,蔡金芳,郑天依,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: 酞式噻吩染料因分子时刻处于高度平面状态而具有极强的分子间作用力,致使染料易于聚集而难以在水中分散,并最终对上染产生不利影响。因此,有必要对酞式噻吩染料的分散性能进行研究。选用两支自制的具有代表性的酞式联二噻吩染料 **D1** 和 **D2**,并以常规偶氮染料 C. I. 分散橙 30 为参考,研究了酞式噻吩染料的分散性、稳定性及其对染色性能的影响规律。结果表明:在研磨初始 1 h 内酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 的分散效率低于 C. I. 分散橙 30,但经 12 h 充分研磨达到分散平衡后,染料 **D1** 和 **D2** 分散液的染料颗粒平均粒径低于 C. I. 分散橙 30,且稳定性更好;染料单分子态的形成是酞式噻吩染料对涤纶纤维上染的关键,染料颗粒平均粒径越小,上染率越高,而染色织物色牢度不受染料粒径影响。

关键词: 酞式噻吩结构;分散染料;分散性;稳定性;染色性能

中图分类号: TS193.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0673-07

0 引 言

杂环分散染料因具有色泽鲜艳、发色强度高及优异的提升性和染色牢度等特点而成为分散染料领域的重点研究对象^[1]。其中,针对含噻吩结构的分散染料研究已近七十年。由于噻吩等杂环小分子的 π 共轭体系有限,通常的分子设计思路是将噻吩单元作为重氮组分和/或偶合组分引入到偶氮染料中,从而获取所需的颜色以及适宜的染色性能^[2-4]。然而,基于噻吩结构的非偶氮类染料则较少被报道。

近年来,酞式噻吩染料由于其优越的分子间电荷传输性能而在光电材料领域受到广泛关注^[5]。除此优越的性能之外,酞式噻吩染料还具有结构平面性高、骨架刚性强、HOMO/LUMO 能级低、能级带隙窄、摩尔消光系数高等一系列特点^[6]。从染料分子设计的角度来说,酞式噻吩可以作为纺织品印染染料的良好母体。例如,酞式噻吩染料在可见光区能够产生强烈吸收特性。据报道^[7-8],该类染料的摩尔消光系数最高能够达到 2×10^5 L/(mol·cm)。极高的

摩尔消光系数将使酞式噻吩染料具有优越的经济性。

通常,常规偶氮染料只在分子能量处于最低时才显示结构共平面性,而酞式噻吩染料由于各单元之间以双键相连导致分子在任何时刻均呈现平面刚性结构^[6]。一方面,酞式结构的平面性有利于增强染料与纤维之间的作用力,从而可提升染色织物的色牢度^[9]。但另一方面,染料分子间作用力也将因此而增大,染料在染浴中形成单分子态的能力将受到限制,染料在纤维表面及内部的扩散也将受到很大影响^[10]。因此,有必要研究酞式噻吩染料的高度分子平面性对其在染浴中分散性能的影响。

本课题组通过调控取代基空间效应的方式设计合成了用于涤纶染色的酞式联二噻吩系列染料,部分染料上染率能够达到 95% 以上,且具有极佳的色牢度^[11-12]。但同时也发现,与常规偶氮染料相比,酞式联二噻吩染料的上染速度较慢,需要更长时间或更高温度才能达到染色平衡^[12]。本文以自制酞式联二噻吩染料 **D1** 和 **D2** 为研究对象,系统研究了该类染料的分散性、分散稳定性及其对染色性能的影响。

收稿日期: 2018-06-05 网络出版日期: 2018-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673176);浙江省公益技术研究项目(LGG18B060003);浙江省自然科学基金项目(LY16B060006);浙江理工大学科研启动基金项目(16012087-Y)

作者简介: 江 华(1988-),男,安徽池州人,讲师,博士,主要从事染料分子设计方面的研究。

响,并通过与常规偶氮染料对比,探讨了酞式结构平面性的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料:涤纶织物(188T 75D×75D 2/2 斜纹,嘉兴耀翔纺织有限公司);染料 **D1** 和 **D2** 参照文

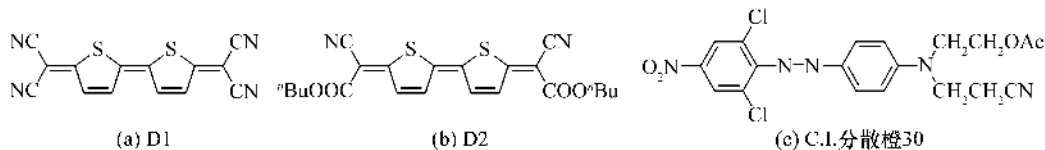


图1 染料 **D1**、**D2** 和 C.I. 分散橙 30 的分子结构

献[12-13]制备, C.I. 分散橙 30(杭州下沙恒升化工有限公司), 实验中所有染料均经柱层析分离及乙醇重结晶提纯处理, 并经核磁共振氢谱及质谱确认, 染料分子结构见图1; 铅珠(粒径 0.2~2.0 mm, 浙江金瓯铅业有限公司); 醋酸、氢氧化钠和保险粉均为市售分析纯, 分散剂 NNO、分散剂 MF、木质素磺酸钠和洗净剂 209 均为市售工业级, 去离子水为实验室自制。

实验仪器: 实验室微型研磨装置(自建, 结构如图2所示)、JJ-1 型增力电动搅拌器(常州普天仪器制造有限公司)、UV-2600 型紫外分光光度计(日本岛津公司)、Zetasizer Nano S 型纳米粒度及分子量分析仪(英国马尔文仪器有限公司)、800B 型低速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)、DYE-24 型可调向式打色机(上海千立自动化设备有限公司)、SF600X 型测色配色仪(美国 Datacolor 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)。

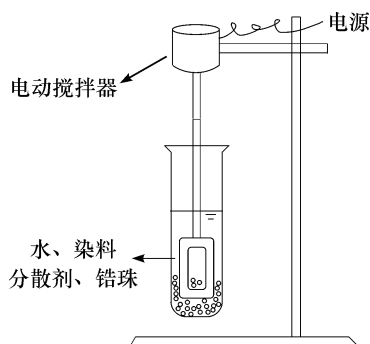


图2 自建实验室微型研磨装置

1.2 染料分散性测试方法

称取染料(50.0 mg)、分散剂(100.0 mg)、铅珠(20.0 g)和去离子水(50.0 mL)混合后放入实验室微型研磨装置中, 然后在室温条件下进行高速研磨。测试染料颗粒平均粒径时, 从研磨装置中吸取染料分散液 0.2 mL 并稀释 10 倍, 静置 15 min 后, 取上层液装入测定粒径的专用比色皿, 再静置 5 min, 使用纳米粒度分析仪测试样品的平均粒径^[11]。

1.3 染料分散稳定性测试方法

1.3.1 离心沉淀法

选择优化的研磨工艺将染料高速研磨 12 h, 采用尼龙网过滤除去研磨介质后获得染料分散液。取

分散液 0.5 mL 并溶于 DMF(10.0 mL) 中, 采用紫外-可见分光光度计测试并记录最大吸收波长处的吸光度值 A_1 。采用台式离心机在 3000 r/min 的转速下对分散液进行离心, 并在选定时间点(5、15、30 min 和 45 min)分别取分散液上层和下层液体各 0.5 mL 并溶于 DMF(10.0 mL) 中, 测试并记录最大吸收波长处的吸光度值 A_2 。以未离心时分散液中染料含量为标准, 计算离心后分散液中残留染料相对含量, 计算公式如式(1)所示:

$$C/\% = \frac{A_2}{A_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: C 为分散液中染料相对含量, %; A_1 为未离心时分散液的吸光度; A_2 为离心一定时间后分散液的吸光度。

1.3.2 静置沉淀法

选择优化的研磨工艺将染料高速研磨 12 h, 采用尼龙网过滤除去研磨介质后获得染料分散液。将分散液在室温条件下静置, 每隔一定时间(1、7、14 d 和 24 d)在分散液中层取样, 采用纳米激光粒度仪测试分散液中染料颗粒的平均粒径。

1.4 染色方法

按 1.2 节方法制备染料分散液, 并按下述工艺进行染色: 染料用量为 1.0% owf; 分散剂 NNO 量为 2.0 g/L; pH 为 4~5(醋酸); 染色温度为 130 °C; 浴比为 1:50。30 °C 入染, 以 1.5 °C 升温至 130 °C, 保温 60 min 后降温至 60 °C。取出试样后水洗, 还原清洗, 水洗, 烘干, 待测。具体方法参考文献^[14]。

还原清洗工艺: NaOH 量为 2.0 g/L; 保险粉量为 2.0 g/L; 浴比为 1:30, 于 80 °C 下处理 5 min。

1.5 染色性能测试方法

1.5.1 上染率测试

根据残液法测定上染率, 分别将染色前及染色

后(包括还原清洗)染液稀释至一定体积,分别用紫外-可见分光光度计测定染前染后染液在最大吸收波长处的吸光度值 A_0 和 A_t 。计算公式如式(2)所示:

$$W/\% = 1 - \frac{A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

式中: W 为上染率, $\%$; A_0 为染液染前稀释的吸光度; A_t 为染液染后稀释的吸光度。

1.5.2 表面得色深度 K/S 测试

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

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

式中: K 为吸收系数; S 为散射系数; R 为样品的光谱反射率。

1.5.3 色牢度测试

采用 GB/T 3921—2008 测试方法测定耐皂洗色牢度;采用 GB/T 3920—2008 测试方法测定耐摩擦色牢度;采用 GB/T 6152—1997 测试方法测定耐升华色牢度。

2 结果与讨论

2.1 酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 的分散性研究

用于涤纶纤维染色的疏水性染料通常需要经过分散研磨处理,将染料颗粒的粒径分布主要集中于 $1\ \mu\text{m}$ 以下,以便染料在高温染浴中形成单分子态而上染纤维^[15]。本文首先探讨酞式噻吩染料在分散研磨过程中分散剂种类、分散剂用量、研磨介质、研磨时间等主要因素对染料颗粒平均粒径的影响。

2.1.1 分散剂种类对染料颗粒平均粒径的影响

疏水性染料在研磨过程中需要加入一定量的分散剂。分散剂是一种表面活性剂,它可以减弱染料粒子的聚集程度,促使粗染料颗粒细化分散,从而形成稳定悬浮体^[16]。本文以研磨后分散液中染料颗粒平均粒径为标准,选用并考察了三只常见阴离子分散剂对酞式噻吩染料的细化分散效果,结果见表 1。

表 1 使用不同分散剂时染料颗粒的平均粒径

染料	分散剂 NNO	分散剂 MF	木质素磺酸钠
染料 D1	141	207	183
染料 D2	120	185	153
C. I. 分散橙 30	192	205	249

注:分散剂用量为染料用量的 2 倍,锆珠粒径为 $0.2\ \text{mm}$,研磨时间 $12\ \text{h}$ 。

由表 1 中数据可以看出,经过 $12\ \text{h}$ 机械研磨之后,各组分散液中的染料颗粒均能够被分散至极细状态。在相同情况下,三支染料均以使用分散剂 NNO 获得最小粒径,而分散剂 MF 和木质素磺酸钠效果次之。这可能是因为:分散剂 NNO 分子单元中含有以亚甲基连接的两个 α -萘环,具有较好的分子共平面性,能够与酞式噻吩结构产生较强的范德华力;而分散剂 MF 分子中的 α -甲基则破坏了分子共平面性,致使染料与分散剂的结合作用变弱;木质素磺酸钠的分子结构中只有苯环,范德华力较弱。可见,分散剂 NNO 作为分散剂具有更高分散效率。

2.1.2 分散剂用量对染料颗粒平均粒径的影响

考察了分散剂 NNO 的用量对分散液中染料颗粒平均粒径的影响,结果如表 2 所示。当染料/分散剂用量比分别为 $1:1$ 、 $1:2$ 和 $1:4$ 时,最终分散液中染料 **D1** 的平均粒径为 331、141 nm 和 136 nm,表明分散剂用量的增加有利于降低染料颗粒平均粒径。染料 **D2** 和 C. I. 分散橙 30 也有着相似的规律。实验中还发现,染料与分散剂用量比为 $1:1$ 时,三支染料分散液在静置 $1\ \text{d}$ 后即有明显沉淀。这是由于分散剂用量较小时,分散剂 NNO 难以将染料颗粒表面完全包覆并形成稳定双电层结构,导致裸露的染料颗粒表面发生吸引而团聚^[17]。染料与分散剂用量比为 $1:2$ 时,已能获得极低染料颗粒平均粒径,继续增加分散剂用量,染料颗粒平均粒径已无明显下降趋势。因此,将分散剂 NNO 用量定为染料用量的两倍较为适宜。

表 2 使用不同分散剂用量时染料颗粒的平均粒径

染料	染料:分散剂		
	1:1	1:2	1:4
染料 D1	331	141	136
染料 D2	341	120	124
C. I. 分散橙 30	353	192	187

注:分散剂为 NNO,锆珠粒径为 $0.2\ \text{mm}$,研磨时间为 $12\ \text{h}$ 。

2.1.3 研磨介质粒径对染料颗粒平均粒径的影响

选用合适的研磨介质,对于提高研磨分散效率具有重大影响。常见的研磨介质包括玻璃珠、陶珠、钢珠、氧化铝珠和氧化锆珠等。其中,氧化锆珠被证明在硬度、抗压强度、耐磨性、研磨效率等方面均有优势^[18]。本文选用 5 组具有不同粒径的氧化锆珠(简称锆珠)作为研磨介质,考察了锆珠粒径对分散液中染料颗粒平均粒径的影响,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,随着锆珠平均粒径从 $2.0\ \text{mm}$

减小至 0.2 μm , 染料 **D1** 分散液中染料颗粒平均粒径从 896 nm 大幅下降至 141 nm; 染料 **D2** 及 C. I. 分散橙 30 也表现出相同的规律。可见, 锆珠粒径越小, 研磨效率越高。

表 3 使用不同粒径锆珠时染料颗粒的平均粒径

染料	锆珠直径/mm				
	0.2	0.6	1.0	1.5	2.0
染料 D1	141	328	436	505	896
染料 D2	120	307	587	795	833
C. I. 分散橙 30	192	597	608	722	898

注: 分散剂为 NNO, 分散剂用量为染料用量的 2 倍, 研磨时间为 12 h。

2.1.4 研磨时间对染料颗粒平均粒径的影响

理论上, 常规偶氮染料由于染料分子间作用力较小, 因此, 染料更易破碎解离, 所得染料颗粒平均粒径应当小于酞式噻吩染料^[12]。然而, 在前述各项因素考察实验中, C. I. 分散橙 30 的平均粒径均高于染料 **D1** 和 **D2**。为解释该结果, 本文考察了研磨时间对染料颗粒平均粒径的影响。在使用分散剂 NNO (质量为染料的 2 倍) 和锆珠 (平均粒径为 0.2 μm) 情况下, 对三只染料进行分散研磨, 每隔一定时间取样测试分散液中染料颗粒平均粒径, 得到分散液中染料颗粒平均粒径随时间变化曲线, 如图 3 所示。

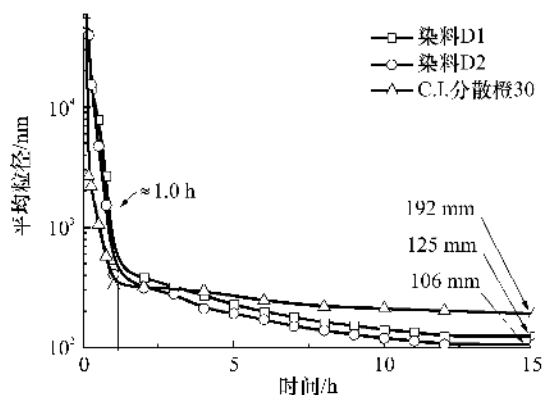


图 3 染料颗粒的平均粒径随时间变化曲线

注: 分散剂为 NNO, 锆珠粒径为 0.2 μm 。

从图 3 中可以看出, 三只染料的曲线均呈现先急速下降、至一定粒径时出现拐点、随后缓慢下降至一定值的变化规律。拐点约在研磨 1 h 左右出现, 在此之前, 染料大颗粒由于在机械研磨及分散剂的作用下发生了破碎使得平均粒径迅速从几十微米大幅下降至 1 μm 以内。细化后的染料颗粒依靠分子间作用力牢固结合, 继续裂解染料颗粒变得困难, 直至染料颗粒结合作用与外界离解作用达到平衡, 最终平均粒径不再下降。

在图 3 中通过比较不同染料的变化曲线, 可以

看出, 在拐点前后酞式噻吩染料与常规偶氮染料表现出不同的规律。在拐点之前, C. I. 分散橙 30 具有比酞式噻吩染料更高的分散效率, 可见酞式噻吩染料颗粒的结合力更强。在拐点之后, C. I. 分散橙 30 的细化颗粒粒径几乎难以再下降, 最终其最小平均粒径约为 192 nm。相较而言, 酞式噻吩染料的细化颗粒却能够继续大幅下降, 最终获得比 C. I. 分散橙 30 更低的平均粒径 (染料 **D1**, 125 nm; 染料 **D2**, 106 nm)。这是由于分散剂 NNO 的共平面结构单元能够与同是平面结构的酞式噻吩染料分子形成足够强的范德华力, 阻止了染料细颗粒的团聚, 有利于染料颗粒在高速机械研磨作用下的进一步破碎, 直至达到平衡。

2.1.5 酞式噻吩染料结构对染料颗粒平均粒径的影响

染料结构是影响染料分散性能的内因。酞式噻吩染料的母体结构呈刚性、平面状态, 致使染料分子间产生强大作用力, 从而不利于染料的细化及单分子态的形成。与染料 **D1** 相比, 染料 **D2** 结构上连接具有一定空间位阻的正丁基基团, 可以在一定程度上增加染料分子母体间的接触距离, 减小了分子间作用力, 从而有利于染料颗粒的细化。从表 1—表 3 中, 均可以看出, 相同情况下, 染料 **D2** 分散液的染料颗粒平均粒径均小于染料 **D1**。可见, 在酞式噻吩染料中引入适宜的空间位阻基团是调节该类染料分散性能的有效方法^[12]。

2.2 酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 的分散稳定性

本文以常规偶氮染料 C. I. 分散橙 30 为参考, 考察了经研磨后已经达到分散平衡的酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 分散液分别在高速离心状态及静置状态下的分散稳定性^[19]。

2.2.1 离心分散稳定性

分别将染料 **D1**、**D2** 和 C. I. 分散橙 30 进行充分研磨, 将所得分散液进行高速离心处理, 分别取上下层溶液测试其吸光度, 计算离心一定时间后分散液中残留染料含量, 结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出, 随着离心时间的增加, C. I. 分散橙 30 分散液中染料含量逐渐减少, 其中上层染料相对含量由 100.0% 逐渐下降至 50.8%, 下层染料相对含量开始有所增加, 随后也大幅下降至 52.5%。实验中也发现, 当离心 5 min 后, 即可在底部看到明显的染料颗粒沉淀。与之相比, 在离心 45 min 后, 染料 **D1** 上层相对含量仍有 68.0%, 而下层则高达 82.7%; 染料 **D2** 上层相对含量为 57.1%, 下层相对含量为 76.0%。该结果表明酞式噻吩染料的分散液比常规

偶氮染料更为稳定,这可能是因为酞式噻吩染料与分散剂之间的作用力更强,从而保证了染料细颗粒的稳定。另外,由于没有空间位阻基团,染料 **D1** 与分散剂 NNO 之间的相互作用力更强,所形成的胶束更加稳定,使得染料 **D1** 分散液比染料 **D2** 更为稳定。

表 4 三支染料分散液的离心稳定性数据

离心时间 /min	C. I. 分散橙 30		染料 D1		染料 D2	
	$C_{\pm}/\%$	$C_{\mp}/\%$	$C_{\pm}/\%$	$C_{\mp}/\%$	$C_{\pm}/\%$	$C_{\mp}/\%$
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
5	88.2	108.0	95.0	98.3	90.4	105.5
15	65.1	77.2	83.9	90.4	86.7	93.3
30	63.4	55.3	69.8	88.2	66.7	86.7
45	50.8	52.5	68.0	82.7	57.1	76.0

注:分散液制备条件:染料量为 50.0 mg,分散剂 NNO 量为 100.0 mg,去离子水量为 50 mL,锆珠粒径为 0.2 mm,研磨时间为 12 h; $C_{\pm}$ 表示分散液上层染料相对含量, $C_{\mp}$ 表示分散液下层染料相对含量。

2.2.2 静置分散稳定性

分别将染料 **D1**、**D2** 和 C. I. 分散橙 30 进行充分研磨,将所得分散液进行静置沉淀实验。每隔一定时间,取中层分散液进行粒径测试,所得结果如表 5 所示。从表 5 中可以看出,C. I. 分散橙 30 分散液中染料颗粒平均粒径随着静置时间延长而大幅增长,同时,分散液底部在静置几天后即开始逐步有染料颗粒沉淀,至 24 d 后再进行测定时发现,绝大部分染料已沉淀,只有少量极细染料颗粒留于水溶液中;相比之下,染料 **D1** 的平均粒径在考察时间范围内均能保持较低的水平,且分散液底部几乎无沉淀;染

料 **D2** 在 14 d 内均能维持较低平均粒径,但之后在分散液底部开始出现沉淀,至 24 d 后测试时,分散液上层只有极细染料颗粒存在,大部分染料沉淀于底部。由此可见,三支染料分散液的静置稳定性从染料 **D1**、染料 **D2** 至 C. I. 分散橙 30,依次减弱,这与离心分散稳定性规律相符。

表 5 不同天数后分散液染料颗粒平均粒径 nm

染料	静置天数/d			
	1	7	14	24
C. I. 分散橙 30	173.6	398.0 ^a	617.4 ^a	171.4 ^b
染料 D1	121.0	120.0	214.3	204.5
染料 D2	119.0	267.6	373.3	95.3 ^b

注:a 表示分散液底部有较多沉淀;b 表示分散液上层较为澄清,底部有较多沉淀。

2.3 酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 的粒径对染色性能的影响

通过控制研磨时间及锆珠粒径大小,可以获得具有不同平均粒径的染料分散液,在高温高压条件下分别对涤纶织物进行染色,从而探讨分散液中染料颗粒平均粒径对染色性能的影响^[20]。

2.3.1 上染率、色深与色差

在染料粒径 1 μm 以内分别研磨制备了 4 组具有不同粒径的染料分散液,采用常规分散染料染色条件对涤纶纤维染色,均能获得鲜艳的颜色且具有很好的匀染效果,其中,染料 **D1** 和 **D2** 的颜色为粉红色。使用不同平均粒径的染料分散液在相同时间内对涤纶染色所获得的上染率、染色织物色深值及色差值数据如表 6 所示。

表 6 不同平均粒径染料对应的上染率、染色织物色深值及色差值

染料	平均粒径/nm	上染率/%	K/S	L^*	a^*	b^*	ΔE
染料 D1	173	82.0	11.97	42.65	53.63	-16.49	—
	220	77.3	10.31	42.64	52.30	-16.77	1.35
	473	76.0	9.60	44.34	51.85	-15.80	2.55
	703	75.0	8.22	45.26	48.02	-14.36	6.54
染料 D2	152	94.0	18.82	34.55	55.07	-8.46	—
	392	86.5	17.87	37.98	59.22	-8.83	5.39
	584	83.9	15.42	37.36	55.89	-5.58	4.11
	803	85.0	16.12	40.88	60.21	-4.44	9.09
C. I. 分散橙 30	200	96.5	16.66	50.34	42.94	52.21	—
	568	96.4	16.01	50.62	43.09	51.84	0.49
	722	95.3	16.00	51.56	42.50	53.30	1.69
	889	89.0	15.83	51.89	42.22	53.63	2.22

注:染色条件:染料浓度为 1.0% owf,分散剂浓度为 2.0 g/L,浴比为 1:50,pH 为 4,温度为 130 $^{\circ}\text{C}$,时间为 1 h。

由表6可知,分散液中染料平均粒径对酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 的上染率、得色深度有着明显影响,且不同染料粒径所染织物色差明显。染料 **D1** 在粒径为 173 nm 时的上染率为 82.0%,当粒径至 703 nm 时,上染率下降至 75.0%, K/S 值则从 11.97 下降至 8.22;染料 **D2** 在粒径为 152 nm 时,上染率达到 94.0%,当粒径达到 803 nm 时,上染率则下降至 85.0%, K/S 值则从 18.82 下降至 16.12。可见,酞式噻吩染料的颗粒粒径对上染率影响较大,平均粒径越大,上染率越低,染色织物 K/S 值也相应下降。相对而言,分散液染料颗粒粒径对 C. I. 分散橙 30 的上染性能则影响较小,各粒径下所得上染率基本在 95.0%以上,直至染料颗粒粒径上升至 889 nm 时,上染率才略微下降至 89.0%,所染织物色差变化也比酞式噻吩染料较小。该结果表明,由于具有高度分子平面性的酞式噻吩染料的分子间作用力远强于常规偶氮染料,在同等时间内酞式噻吩染料更难于形成单分子态,从而影响上染纤维。因此,在相

同情况下,为将更多酞式噻吩染料上染到纤维上,应当将染料尽可能研磨至最小平均粒径,以便于大量单分子态染料的快速形成。

2.3.2 色牢度

对上述各条件下所染织物进行色牢度测试,所得结果如表7所示,可以看出,虽然不同染料平均粒径对上染率和色深有所影响,但对染色织物的色牢度几乎没有影响。由于酞式结构的高度平面性增大了染料与纤维间的分子间作用力,酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 的耐皂洗、耐摩擦和耐升华色牢度均在 4~5 级以上,与经典偶氮染料 C. I. 分散橙 30 基本相当。由于染色过程是染料颗粒首先形成单分子态、在染浴中扩散至纤维表面并被吸附、进而扩散进入纤维内部的过程。不同平均粒径的染料所染织物的色牢度均较高,表明酞式噻吩染料只要能上染到纤维上即能很好地扩散至纤维内部并与纤维牢固结合。考虑前述染料颗粒粒径对上染率的影响,可进一步推断单分子态染料的形成是酞式噻吩染料染色的关键步骤。

表7 不同平均粒径染料对应的色牢度数据

染料	平均粒径/nm	耐皂洗色牢度			耐摩擦色牢度		耐升华色牢度		
		变色	沾色		干	湿	变色	沾色	
			涤	棉				涤	棉
染料 D1	173	5	5	5	5	5	4~5	4~5	5
	220	5	5	5	5	5	4~5	4	4~5
	473	5	5	5	5	5	4~5	4	4~5
	703	5	5	5	5	5	4~5	4	4~5
染料 D2	152	4~5	4~5	4~5	5	5	4~5	4~5	4~5
	392	4~5	4~5	4~5	5	5	4~5	4~5	4~5
	584	4~5	4~5	4~5	5	5	4~5	4~5	4~5
	803	5	5	5	5	5	4~5	4	4~5
C. I. 分散橙 30	200	5	5	5	5	5	4~5	4~5	4~5
	568	5	5	5	5	5	4~5	4~5	4~5
	722	5	5	5	5	5	4~5	4~5	4~5
	889	5	5	5	5	4~5	4~5	4~5	4~5

3 结 论

本文研究了两支具有平面性酞式噻吩结构的染料 **D1** 和 **D2** 的分散性、分散稳定性及其对染色性能的影响,并与常规偶氮分散染料 C. I. 分散橙 30 进行对比,得出以下主要结论:

a) 在 1 h 内酞式噻吩染料 **D1** 和 **D2** 的分散效率低于 C. I. 分散橙 30,而经过 12 h 充分研磨后,酞式噻吩染料可以获得比常规偶氮分散染料更低的染料颗粒平均粒径,且具有更高的分散稳定性。

b) 单分子态染料的形成是酞式噻吩染料染色的关键影响因素,因而,相比常规偶氮分散染料,酞式噻吩染料对涤纶纤维的上染过程更易受染料颗粒平均粒径的影响,粒径越小,上染率更高,而染色织物色牢度不受染料粒径影响。

参考文献:

- [1] 梁秋雯,徐弋凯,邹盼盼,等.近10年有关分散染料研究的一些进展[J].染料与染色,2014,51(5):13-20.
- [2] 邢颖,卞真俊,祁巍.噻吩型偶氮分散染料的合成与应用性能研究[J].染料与染色,2011,48(1):3-4.

- [3] 徐万福,刘伟,唐智勇,等. 噻吩类偶氮分散染料合成及染色性能研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2017, 40(4):57-61.
- [4] Metwally M A, Abdel-Galil E, Metwally A, et al. New azodisperse dyes with thiazole, thiophene, pyridone and pyrazolone moiety for dyeing polyester fabrics[J]. *Dyes and Pigments*, 2012, 92(3):902-908.
- [5] 王瑞豪,乔小兰,李洪祥. 噻吩醌式类分子在 n 型有机场效应晶体管中的应用[J]. 科学通报, 2016, 61(3):296-303.
- [6] Casado J, Rocio P O, Juan T N. Quinoidal oligothiophenes: New properties behind an unconventional electronic structure[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(17):5672-5686.
- [7] Colella L, Brambilla L, Nardone V, et al. Outside rules inside: The role of electron-active substituents in thiophene-based heterophenanthroquinones[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(16):10426-10437.
- [8] Jiang H, Oniwa K, Xu Z Q, et al. Synthesis and properties of dicyanomethylene-encapped thienopyrrole-based quinoidal S, N-heteroacenes[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2017, 90(7):789-797.
- [9] Zhan Y Z, Zhao X, Wang W. Synthesis of phthalimide disperse dyes and study on the interaction energy[J]. *Dyes and Pigments*, 2017, 146:240-50.
- [10] Patterson D, Sheldon R P. The dyeing of polyester fibres with disperse dyes. Mechanism and kinetics of the process for purified dyes[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1959(55):1254-64.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Suzuki Y, Miyazaki E, Takimiya K. ((Alkylloxy) carbonyl) cyanomethylene-substituted thienoquinoidal compounds; A new class of soluble n-channel organic semiconductors for air-stable organic field-effect transistors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(30):10453-10466.
- [14] 沈羽. 节能型偶氮类分散染料的工艺研究[D]. 上海:华东理工大学, 2012:58-62.
- [15] 章杰. 加快我国分散染料商品化进程[J]. 染料与染色, 2004, 41(1):47-50.
- [16] 田月宏,李宗石,乔卫红. 染料分散剂的研究现状及发展趋势[J]. 印染助剂, 2006, 23(11):12-15.
- [17] 庄占兴,路福绥,郭雯婷,等. 分散染料萘磺酸盐甲醛缩合物对氟铃脲悬浮剂流变性的影响[J]. 农药学报, 2017, 19(1):100-106.
- [18] 沈建平. 锆珠在分散、还原染料研磨中的应用试验[J]. 上海化工, 1999, 24(19):20-21.
- [19] 陆辉. 涤纶染色中影响分散染料分散安定性要因分析[J]. 染整技术, 2010, 32(6):1-10.
- [20] 张署光,房宽竣,付少海,等. 分散染料的超细化及其染色性能研究[J]. 印染, 2007, 33(3):8-9.

Dispersion property of quinoidal thiophene dyes and their effect on dyeing performance

JIANG Hua, CAI Jinfang, ZHENG Tianyi, 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: Quinoidal thiophene dyes have strong intermolecular interaction because of their high molecular planarity, which makes the dyes easy to gather and difficult to disperse in water, leading to poor dyeing performance on fibers. Therefore, it is necessary to study the dispersion property of quinoidal thiophene dyes. The dispersion, stability and their effect on dyeing performance of two typical self-made quinoidal thiophene dyes D1 and D2 were studied by referring to conventional azo dye C. I. disperse orange 30. The results showed that although the dispersion efficiencies of dyes D1 and D2 were lower than that of C. I. disperse orange 30 in one hour after grinding started. But, the average size of dye particles in dye dispersion solution of dyes D1 and D2 was lower than that of C. I. disperse orange 30 after full grinding for 12 h and the stability was better. The formation of the single molecular state of quinoidal thiophene dye is a key factor to the dyeing of polyester fiber. The smaller the dyes' average particle size was, the higher the dye uptake could achieve. The color fastness of the dyed fabric was not affected by the particle size of quinoidal bithiophene dye.

Key words: quinoidal thiophene structure; disperse dyes; dispersion property; stability; dyeing performance
(责任编辑: 刘国金)

离心纺丝制备 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维 及其染料降解性能

李亚男^{a,b}, 钟运锦^{a,b}, 蒋丽源^{a,b}, 张 贤^{a,b}, 母情源^{a,b}, 李永强^{a,b,c}

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

摘 要: 为了降解印染废水中的染料, 将二氧化钛(TiO_2)与聚偏氟乙烯(PVDF)添加至 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮的混合溶液中制备纺丝液, 通过离心纺制备具有光催化降解性能的 TiO_2 /PVDF 纤维。利用场发射扫描电镜(FESEM)观察纤维的表面形态, 采用光化学反应仪测试复合纤维光催化降解染料性能, 运用紫外可见分光光度计分析染料的降解情况。研究表明: 复合纤维表面 TiO_2 的负载量随 TiO_2 质量浓度的增大而增大; 当纺丝液中 TiO_2 与 PVDF 的质量浓度百分比为 6:10 时, 离心纺制出的 TiO_2 /PVDF 复合纤维对染液的脱色率最高, 对亚甲基蓝、罗丹明 B、酸性黑 10B 都具有良好的降解效果, 同时该复合纤维具有良好的可重复使用性。

关键词: 离心纺丝; TiO_2 /PVDF 纤维; 光催化; 染料

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0680-06

0 引 言

随着资源节约型、环境友好型社会概念的提出, 环保问题越来越引起社会的关注。在印染行业快速发展的同时, 有关印染废水的控制与处理已受到人们的高度重视。印染企业中的染液及相关助剂等污染物已成为一类难以去除的环境污染物, 对河流、土壤、生态都造成极大危害。目前采用常用的物理吸附手段无法完全达到有机物的降解目的^[1], 同时生物降解成本高, 流程复杂。二氧化钛(TiO_2)光催化技术近年来备受关注, 该技术采用 TiO_2 进行处理, 不仅能高效地将有机物氧化分解, 且反应条件温和, 具有节能、环保、无二次污染等优势, 同时还具有高光催化活性、强稳定性等特点, 已广泛用于污水治理与修复的研究^[2-3]。

选用合适的 TiO_2 负载基材和高效的负载方式是实现其规模化生产应用的关键^[4-6]。然而, 纳米

TiO_2 粉末型光催化剂无法重复利用, 成本较高^[7-9], 这阻碍了其大规模应用; 同时, 纳米 TiO_2 易团聚而失去光催化活性, 这也给 TiO_2 的规模化生产应用带来了困难。目前, 在国内外, 众多学者在选用合适的 TiO_2 负载基材和高效的负载方式方面做了较多研究。阿山等^[10]综述了近几年不同材料的负载及改性研究, 为更好地开展易回收、再利用、高效的催化剂研究工作提供了参考; Li 等^[11]通过用聚乙烯亚胺对鸡蛋壳(ESM)进行修饰来接枝氨基, 鸡蛋壳和 TiO_2 纳米粒子通过自组装方法将 TiO_2 固定, 最终得到高效率的蛋壳膜复合光催化材料; Su 等^[12]通过静电纺丝成功制备 TiO_2 /PAN 纳米复合纤维, 该纤维具有优良的光催化降解和重复利用性能; Dhanya 等^[13]以壳聚糖为固定化剂, 合成了 TiO_2 /壳聚糖复合材料, 催化剂通过稀盐酸和水洗涤回收, 循环使用三次效率为 65.0%; 罗磊等^[14]采用静电纺丝法制备 PVP/钛酸四正丁酯复合纳米纤维, 经过煅

收稿日期: 2018-05-07 网络出版日期: 2018-09-04

基金项目: 浙江省公益技术应用研究项目(2017C31102); “纺织科学与工程”浙江省重中之重一级学科优秀青年基金项目(2016YXQN08);
浙江省高校大学生科技创新活动计划(新苗人才计划)项目(2017R406053)

作者简介: 李亚男(1992-), 男, 湖南永州人, 硕士研究生, 主要从事绿色染整新技术方面的研究。

通信作者: 李永强, E-mail: yqqli@163.com

烧最终得到多孔结构 TiO₂ 纳米纤维,然后在紫外灯照射下降解亚甲基蓝 3 h,降解效率可达到 95.2%;Li 等^[15]通过水热法成功将纳米 TiO₂ 负载在 PMMA 上,纳米 TiO₂ 具有较高的比表面积,复合材料在五次连续光降解周期中没有表现出显著的损失,催化剂在第五次降解效率为 94.4%。

目前,对微纳米纤维的制备主要采用静电纺丝法,因其效率低以及需要高压电场等因素,所以生产效率低,产业化成本高,离实际应用还有一定的距离。为实现微纳米纤维的可控、规模化制备,寻求新的方法已变得迫在眉睫。本文利用离心纺丝法制备出具有光催化降解性能的 TiO₂/PVDF 微纳米纤维,选用 PVDF 作为纳米 TiO₂ 的负载基质,将 TiO₂ 负载到微纳米纤维上,研究其染料降解性能,制备出的 TiO₂/PVDF 微纳米纤维不仅具有高的光催化效率,由于 PVDF 纤维强的疏水性从而使其具有好的重复使用效果,这对缓解印染废水所带来的有机物污染问题具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂:聚偏氟乙烯(PVDF, $M_w = 6 \times 10^5$, 上海东氟化工有限公司),N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯,杭州三鹰化学试剂有限公司)、丙酮(分析纯,浙江汉诺化工科技有限公司),P25 型纳米二氧化钛(TiO₂, Sigma aldrich 公司),亚甲基蓝(天津市永大化学试剂有限公司),罗丹明 B(天津市永大化学试剂有限公司),酸性黑 10B(无锡市喜得宝印染助剂有限公司)。

仪器:PL203 型电子天平(Mettler-Toledo 公司),IKA RET basic 型加热磁力搅拌器(广州仪科实验室技术有限公司),Vacuum Oven EQ-6020-FP 型真空干燥箱(合肥科晶材料技术有限公司),VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱测试(德国布鲁克光谱仪器公司),Ultra55 型热场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd),XPA 系列光化学反应仪(南京胥江机电厂),Lambda 35 型紫外可见分光光度计(美国珀金埃尔默公司)。

1.2 TiO₂/PVDF 复合纤维的制备方法

图 1 为离心纺丝流程图,包括离心纺丝溶液的配制和离心纺丝两个步骤。离心纺丝溶液配制时,首先将质量浓度为 1~6 wt% 的 P25 型 TiO₂ 与质量浓度为 10 wt% 的聚偏氟乙烯(PVDF)两者混合溶于 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙酮中,控制

DMF 与丙酮的比例为 3:7,于 40~60 °C 下搅拌 24 h 后,即得到分散均匀的离心纺丝溶液。采用自制离心纺丝设备进行纺丝时,其纺丝参数如下:电动机的旋转速度控制为 10000 r/min,喷嘴头为圆柱形,高 3.0 cm,内径 1.7 cm,喷嘴孔径为 0.4 mm,壁厚 8.0 mm,喷嘴孔到收集棒之间的距离控制为 12.0 cm。

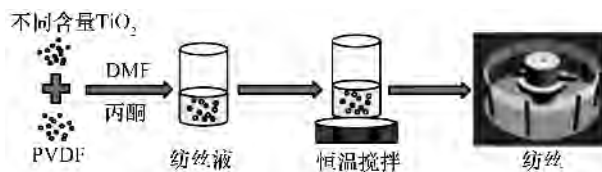


图 1 离心纺丝流程

1.3 测试与表征

通过场发射扫描电子显微镜(FESEM)对 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维形貌进行观察;将纯 P25 型 TiO₂、PVDF 微纳米纤维和 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维通过溴化钾混合压片,采用傅里叶变换红外光谱仪测定 FTIR 光谱以分析化学结构;对所取降解染料样进行紫外可见分光光度计测试以分析染料的脱色情况。

1.4 光催化降解性能评价

将所制备的 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维对其进行染料降解性能测试。以 P25 型 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维为例,将不同含量的 TiO₂ 纤维(0.08 g)浸没于配好的染液中,将染液置于黑暗处,每隔 30 min 取样一次进行吸光度测试,待其达到吸附平衡即可。分别以不同类型染料(亚甲基蓝、罗丹明 B、酸性黑 10B)为降解目标物,配制 15 mg/L 的亚甲基蓝溶液,20 mg/L 的罗丹明 B 溶液和 30 mg/L 的酸性黑 10B 溶液,吸附平衡后,设置 0~6 wt% 的浓度梯度,对 TiO₂/PVDF 微纳米复合纤维进行光催化降解实验。反应条件为:温度 25 °C(循环水控制),汞灯 300 W,实验过程通过磁力搅拌使溶液均匀,定时取样,用紫外分光光度计分别对所取样进行吸光度值测试。染液的脱色率 η 可由式(1)进行计算:

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

其中: C_0 为染液初始浓度, C_t 为降解 t 时间后染液浓度, η 为染料脱色率。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 在纤维表面的分布

将同种类型(P25 型)不同含量的 TiO₂ 与 PVDF 混合纺丝,制备得到一系列 TiO₂ 质量浓度梯度的

复合纤维。探究其 TiO_2 质量浓度的变化对其在纤维表面分布的影响,以及对纤维直径的影响关系。

图2为负载不同质量浓度 TiO_2 的 PVDF 纤维的 FESEM 图像及纤维直径分布情况。

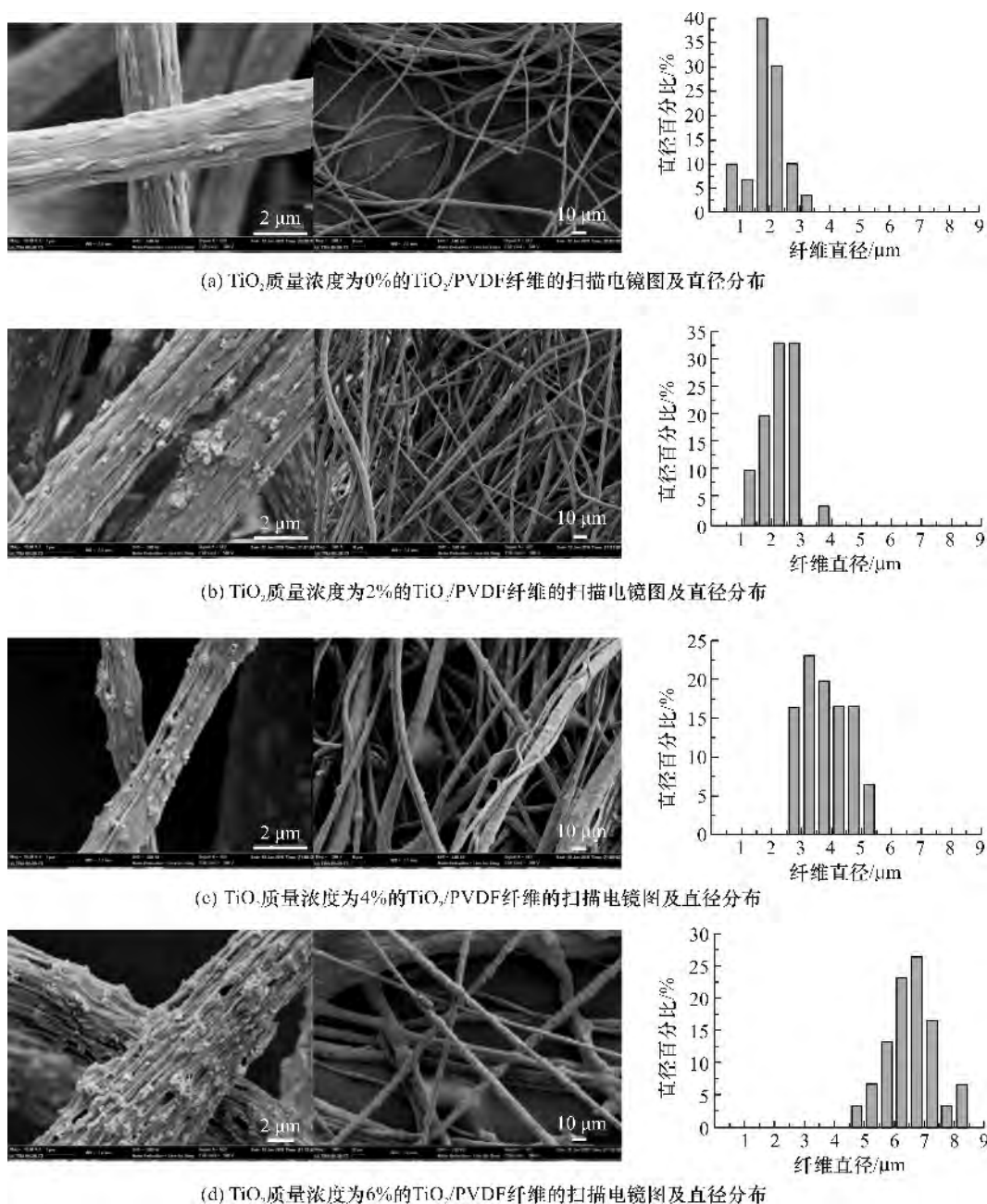


图2 TiO_2 /PVDF 纤维的扫描电镜图及纤维直径分布情况

由图2可知,随着 TiO_2 的质量浓度增大,纤维表面变得更为粗糙,分布在纤维表面的颗粒也越来越密集,纤维直径则随 P25 型 TiO_2 的加入量增加而增大。这可能是由于随着 TiO_2 的质量浓度增大,纺丝液体黏度增大,纤维内部包覆的 TiO_2 量和表面分布的量也会增多,因此纤维的直径随 TiO_2 的质量浓度增大而增大。

为了进一步证明 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维

表面存在纳米 TiO_2 ,对不同 TiO_2 质量浓度制备的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维进行了红外光谱测试^[16],如图3所示。从图3中曲线 a、c、d 和 e 可知,在 670 cm^{-1} 附近均出现了 Ti—O 键吸收峰,且 Ti—O 键吸收峰强度随着二氧化钛含量的增加而增强,而图3中曲线 b 中在 670 cm^{-1} 附近未出现吸收峰,这进一步证明纤维表面裸露的颗粒为 TiO_2 颗粒。

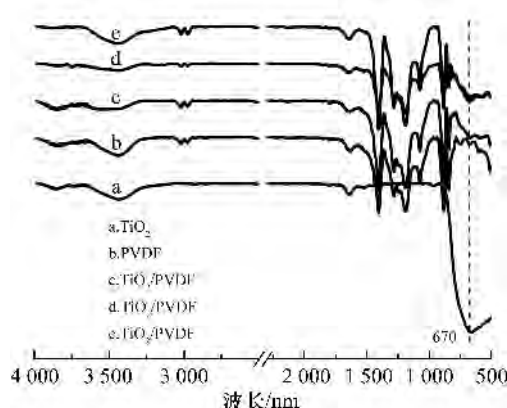


图3 不同质量浓度 TiO_2 制备的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的红外光谱图

2.2 纤维吸附平衡的探究

将负载不同质量浓度 TiO_2 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维浸没于配制好的染液中,将染液置于黑暗处,每隔 30 min 取样一次,用紫外可见分光光度计测试所取样的最大吸光度值,直到测得的吸光度值与前一次所取试样最大吸光度值相差保持在 0.1 范围内即可。图 4 为负载不同质量浓度 TiO_2 复合纤维吸附不同时间后染液的吸光度变化曲线。

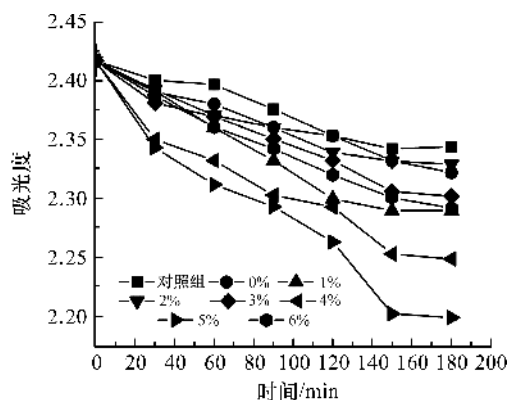


图4 负载不同质量浓度 TiO_2 复合纤维吸附不同时间后染液吸光度的变化曲线

由图 4 可知,在无光照条件下,实验设定取样时间为每 30 min 取一次,共取六组,经过紫外可见分光光度计测试发现,浸渍 150 min 后各样品最大吸光度值均基本达到稳定,这表明经过 3 h 的浸渍后纤维可达到吸附平衡。纤维对染料的物理吸附作用对染料吸光度影响较小,主要是因为所选的 PVDF 制备的纤维具有强的疏水性,其对染料的吸附性能较差,故对待降解染液吸光度影响较小。

2.3 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的染料降解性能分析

图 5 为不同 TiO_2 质量浓度的微纳米复合纤维对

不同染液的脱色率曲线。图 5(a)显示了在 50 min 时, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对 15 mg/L 亚甲基蓝的脱色率,通过对照组得知 TiO_2 的加入对染液的降解起到明显效果,随着 TiO_2 质量浓度的增加,纤维对染料的降解效率增大,由图中空白对照组可知,紫外光对亚甲基蓝有一定的降解作用,在 30 min 时,亚甲基蓝染液的自脱色率仅为 30%;而负载 TiO_2 的微纳米复合纤维组,在光照条件下,亚甲基蓝的降解速度显著提升,当光照达到 30 min 时, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维组的亚甲基蓝的脱色率已达到 90%,这表明 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维在紫外光的照射下对染液有良好的催化降解效果。同时,由 TiO_2 质量浓度为 0 wt% 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维降解曲线可知,在光照的情况下,纤维对亚甲基蓝的吸附作用小,同样在 30 min 时间内,对照组与 TiO_2 质量浓度为 0 wt% 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的降解曲线图基本重合,可见纤维对亚甲基蓝的吸附对脱色率影响基本可忽略,这表明 TiO_2 在亚甲基蓝降解反应过程中起重要作用。图 5(b)与图 5(c)分别是对 20 mg/L 的罗丹明 B 和 30 mg/L 的酸性黑 10B 染液脱色率曲线,由图可见, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对罗丹明 B 与酸性黑 10B 染液均具有明显的降解效果。由图 5(b)可知,当降解时间为 30 min 时其对染料的脱色率达到 80%,与未加入 TiO_2 的微纳米复合纤维相比其脱色效果明显,而当延长光照时间到 60 min 时,二氧化钛含量为 6 wt% 的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对罗丹明 B 的脱色率可达到 95% 以上。由图 5(c)可知,待降解酸性黑 10B 染液浓度较高,降解时间为 30 min 时其对酸性黑 10B 染液的脱色率为 50%,当延长光照时间至 90 min 后, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对酸性黑 10B 染液的脱色率可达到 85%。综上, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对不同类别的常用染液均有良好的光催化降解效果,且对高浓度的染液也具有较好的降解效果。

2.4 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维的重复使用性能分析

为了考察复合纤维的重复使用性能,以 15 mg/L 亚甲基蓝染液为降解对象,300 W 汞灯为光源,将第一次降解亚甲基蓝的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维进行多次降解实验,每次降解 90 min 后取出 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维,清水冲洗、烘干,再用于下次降解实验。图 6 展示了同一份纤维多次降解亚甲基蓝的结果。

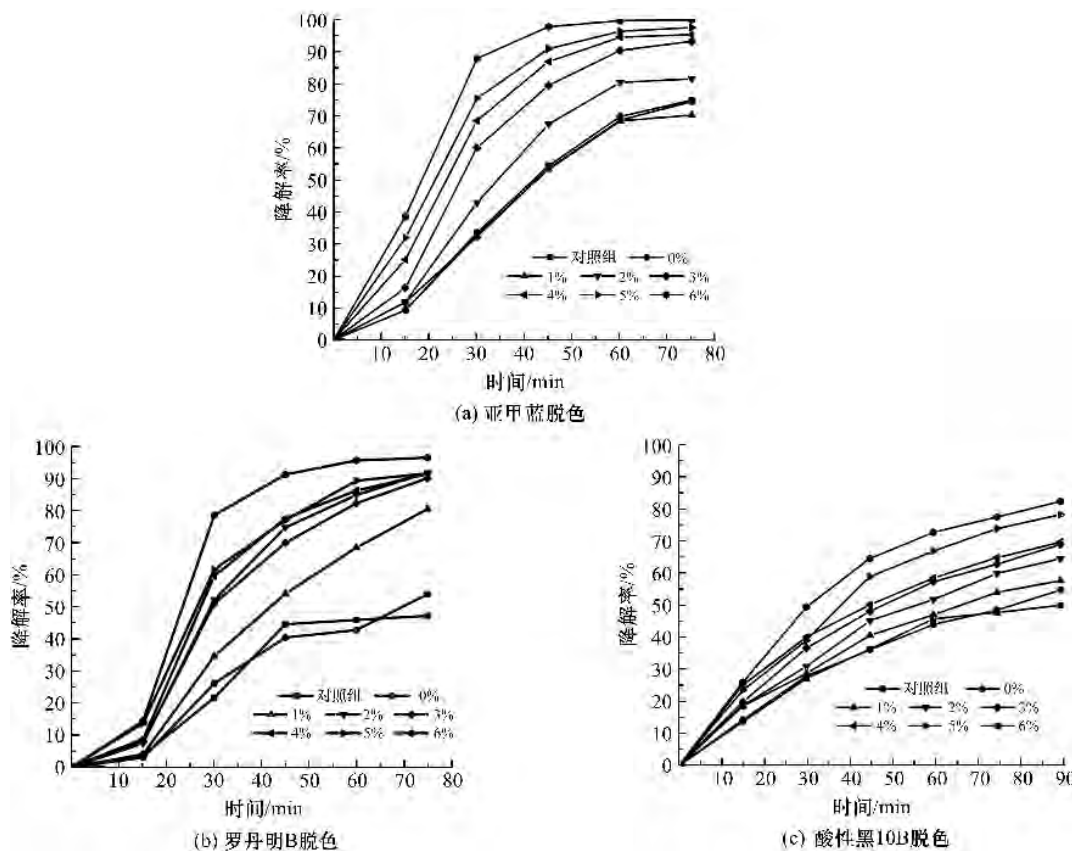


图5 不同 TiO_2 质量浓度的 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维对不同染料的脱色率曲线

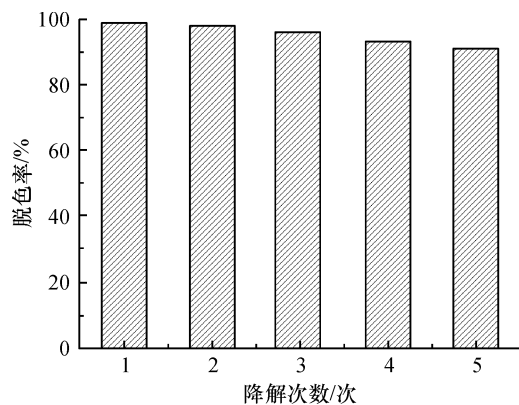


图6 同一份纤维多次降解亚甲基蓝的结果

由图6可知,同一份 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维经过多次实验其对亚甲基蓝的脱色率随次数的增加略有下降,但经过五次降解后仍能达到90%的脱色率。其脱色率下降主要有以下两种原因导致:一种是 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维在染液中处于旋转搅拌的过程,纤维表面的 TiO_2 会有所脱落;再一种是纤维表面沉积了降解后的有机物,部分 TiO_2 颗粒被覆盖,无法有效跟紫外光接触,从而影响催化降解效果。

综上所述,本文制备所得 TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维稳定性较好,负载在纤维上的 TiO_2 纳米颗粒具有一定牢度, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维

经多次使用降解效果仍较好,能长时间保持光催化活性,具有良好的重复使用性能。

3 结 论

本文针对环境中染料污染问题严重,传统 TiO_2 纳米粉体光催化剂易团聚、难回收和难再利用等缺陷,提出了一种离心纺丝负载纳米 TiO_2 制备催化降解染料材料的新方法,主要研究结论如下:

a) 离心纺丝可成功将 TiO_2 负载到 PVDF 纤维表面,且随着 TiO_2 含量的增加,纤维表面负载也越多;

b) 染料降解实验结果表明, TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维均对亚甲基蓝、罗丹明 B、酸性黑 10B 表现出良好的光催化降解效果;

c) TiO_2 /PVDF 微纳米复合纤维具有良好可重复使用性,重复使用 5 次后其光催化降解效果良好,对亚甲基蓝染液的脱色率仍保持在 90% 以上。

参考文献:

- [1] 许凤秀,冯光建,刘素文,等. TiO_2 降解有机染料废水的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2008,27(5):991-995.
- [2] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO_2 nanotubes: Synthesis and applications[J]. Angewandte Chemie International Edition,2011,50(13):2904-2939.

- [3] Liu K, Cao M, Fujishima A, et al. Bio-inspired titanium dioxide materials with special wettability and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114 (19): 10044-10094.
- [4] Guo Y, Jin Y J, Wu H M, et al. Preparation and photocatalytic properties of supported TiO₂ photocatalytic material[J]. Spectroscopy & Spectral Analysis, 2015, 35 (6): 1677-1681.
- [5] 刘晶晶, 宋存义, 童震松. TiO₂-rGO 制备及其对亚甲基蓝溶液的降解[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4890-4896.
- [6] Jo W K, Kang H J. Aluminum sheet-based S-doped TiO₂ for photocatalytic decomposition of toxic organic vapors [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35 (7): 1189-1195.
- [7] Khan M M, Ansari S A, Pradhan D, et al. Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 2(3): 637-644.
- [8] Wu R J, Liu Y S, Lai H F, et al. Promotion effect of Pd on TiO₂ for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14(9): 6792-6799.
- [9] Yang S B, Chun H H, Tayade R J, et al. Iron-functionalized titanium dioxide on flexible glass fibers for photocatalysis of benzene, toluene, ethylbenzene, and -xylene (BTEX) under visible- or ultraviolet-light irradiation[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2015, 65(3): 365-373.
- [10] 阿山, 于丹丹, 白杰, 等. 环境领域的二氧化钛基光催化剂负载和改性技术研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36 (11): 4043-4050.
- [11] Li Y, Zhou J, Fan Y, et al. Preparation of environment-friendly 3D eggshell membrane-supported anatase TiO₂ as a reusable photocatalyst for degradation of organic dyes[J]. Chemical Physics Letters, 2017, 689: 142-147.
- [12] Su C, Tong Y, Zhang M, et al. TiO₂ nanoparticles immobilized on polyacrylonitrile nanofibers mats: A flexible and recyclable photocatalyst for phenol degradation[J]. Rsc Advances, 2013, 3(20): 7503-7512.
- [13] Dhanya A, Aparna K. Synthesis and evaluation of TiO₂/chitosan based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye under UV light irradiation[J]. Procedia Technology, 2016, 24: 611-618.
- [14] 罗磊, 陈克, 乔辉, 等. 多孔结构 TiO₂ 纳米纤维的制备及光催化性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(2): 2101-2104.
- [15] Li Y, Zhao H, Yang M. TiO₂ nanoparticles supported on PMMA nanofibers for photocatalytic degradation of methyl orange [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2017, 508: 500-507.
- [16] 邹超. 离心纺丝制备可控微/纳结构超疏水纤维的研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 26-27.

Preparation of TiO₂/PVDF micro-nano composite fiber by centrifugal spinning and dye degradation properties

LI Yanan^{a,b}, ZHONG Yunjin^{a,b}, JIANG Liyuan^{a,b}, ZHANG Xian^{a,b}, MU Qingyuan^{a,b}, LI Yongqiang^{a,b,c}

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

Abstract: In order to degrade the dye in printing and dyeing wastewater, titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles and polyvinylidene fluoride (PVDF) were added into the mixed solution of N, N-dimethylformamide (DMF) and acetone to prepare spinning solution. TiO₂/PVDF fibers with photocatalytic degradation performance were prepared through centrifugal spinning. Then, the morphology of TiO₂/PVDF fibers was characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM) and the photocatalytic degradation performance of fibers was tested by a photochemical reaction instrument. The ultraviolet-visible spectrophotometer was used to analyze the degradation of the dye. The results showed that the load of TiO₂ on the surface of the composite fiber increased with the increase of TiO₂ concentration. When the mass concentration percentage of TiO₂ and PVDF was 6 : 10, TiO₂/PVDF fibers showed the highest decoloring rate for the dye liquid, and had the good degradation effect on methylene blue, rhodamine B and acid black 10B. Simultaneously, the TiO₂/PVDF fibers were found to have great reusability.

Key words: centrifugal spinning; TiO₂/PVDF fibers; photocatalysis; dye

(责任编辑: 刘国金)

掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的制备 及其对亚甲基蓝的光催化降解性能

钱周琦,杜晓琳,刘琳

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘要: 为了提高石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)的光催化活性并实现其回收再利用,首先制备掺 Br 氮化碳,再将其与纤维素复合,制备具有宏观三维多孔结构的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料,研究其对亚甲基蓝(MB)的光催化活性。研究表明:制备得到的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有良好的三维多孔结构,掺 Br 氮化碳很好地负载于复合材料表面及孔壁;掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料还展现出较好的力学性能,当压缩应变为 80% 时,压缩应力达到 207 kPa。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料能够在 160 min 光照时间内降解 98% 的亚甲基蓝,优于掺 Br 氮化碳;在 H_2O_2 辅助下,其降解效率在 120 min 能达到 99.5%。宏观三维的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料极易回收再利用,经 4 次循环,其对亚甲基蓝的光催化效率仍高于 85%。研究结果对于实现宏观三维掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料对规模化水污染治理具有一定的参考意义。

关键词: 掺 Br 氮化碳;宏观三维光催化剂;多孔网络结构;力学性能;光催化降解

中图分类号: TQ352.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0686-06

0 引言

石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种无金属的 n 型半导体材料,禁带宽度为 2.77 eV,可利用清洁能源太阳光,在光催化降解有机污染物、光解水产氢及二氧化碳还原等方面展现出应用潜能^[1-3]。但 $g-C_3N_4$ 本身较低的可见光吸收能力和较高的光生电子-空穴复合率,降低了 $g-C_3N_4$ 的光催化活性,限制了其实际应用^[4-5]。为提高 $g-C_3N_4$ 的光催化活性,各国科研工作者在 $g-C_3N_4$ 的掺杂改性方面开展大量研究^[6-8]。Yan 等^[9]制备 B 掺杂的 $g-C_3N_4$,提高了其对罗丹明 B 与甲基橙的光催化降解活性;Lan 等^[10]通过热聚合法制备了 Br 改性的 $g-C_3N_4$,该材料展现出增强的光催化分解水产氢性能。现有研究表明,异质原子的掺杂能够提高 $g-C_3N_4$ 的载流子传输能力,降低光生电子-空穴的复合,且掺杂过程简单易实现,是一种提高 $g-C_3N_4$ 光催化活性的理想

方法。但这些掺杂改性的氮化碳大多以纳米粉体形式存在,在使用过程中悬浮于水体易团聚从而降低其光催化活性,且存在不易回收再利用等问题。研究开发一种宏观三维的氮化碳基新型光催化材料,是有效解决上述问题的方法。

为了提高 $g-C_3N_4$ 的光催化活性并实现其回收再利用,本文首先制备掺 Br 氮化碳,再将其与纤维素复合,制备具有三维多孔结构的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料,进一步研究其对亚甲基蓝(MB)的可见光催化活性。本文所制备的掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有三维多孔的网络结构,比表面积大、吸附能力强且利于物质传递;掺 Br 氮化碳均匀负载在复合材料表面和孔壁上,在抑制其自聚的同时,还能为光催化反应提供一个稳定的微环境。此外,制备的宏观三维掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有较理想的力学性能,有利于回收再利用,预期在水体污染物降解方面可展现出优良的应用潜能。

收稿日期:2017-12-12 网络出版日期:2018-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51303159,51672251);浙江省公益技术研究计划(LGF18E030003)

作者简介:钱周琦(1993-),男,浙江嵊州人,硕士研究生,主要从事氮化碳基光催化剂方面的研究。

通信作者:刘琳,E-mail:linliu@zstu.edu.cn

1 实验部分

1.1 材料与试剂

脱脂棉(山东菏泽三木卫生材料有限公司);氢氧化钠,尿素,30%过氧化氢溶液(AR,杭州高晶精细化工有限公司);三聚氰胺,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,溴化铵,亚甲基蓝(AR,上海阿拉丁试剂有限公司)。

1.2 合成方法

1.2.1 掺 Br 氮化碳的制备

将三聚氰胺/尿素/溴化铵固体混合物以 5 °C/min 的升温速率在箱式电阻炉中加热至 550 °C,并保温 2 h,再冷却至室温。将得到的掺 Br 氮化碳研磨 15 min 后,贮存于 50.0 mL 的样品瓶中。另外,通过相同条件下热聚合三聚氰胺/尿素混合物制备 g-C₃N₄ 作对比样。

1.2.2 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的制备

配制含 7 wt% NaOH 和 12 wt% 尿素的水溶液,放入冰箱预冷至 -12 °C。将 2.0 g 的脱脂棉加入到 98.0 g NaOH 尿素混合溶液中,经过剧烈搅拌后得到均匀透明的纤维素溶液 100.0 g。然后加入 1.8 g N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),于室温下搅拌 45 min,将之放于孔板中,并在室温下反应 8 h,得到纤维素水凝胶。将所得的纤维素水凝胶用去离子水中洗涤至 pH 值为中性。将洗净的纤维素水凝胶使用搅拌器绞碎,搅拌过夜,得到纤维素凝胶浆,再将 3.0 g 制备的掺 Br 氮化碳倒入其中,继续搅拌 12 h。将得到的氮化碳/纤维素浆倒于孔板中,冷冻干燥后得到掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料。并通过直接冷冻干燥纤维素凝胶浆制得纤维素气凝胶作对比样。

1.3 仪器与设备

利用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司)和 K-Alpha X-射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)研究掺 Br 氮化碳的结构成分;通过 D8 discover X-射线粉末衍射仪(德国 Bruker 公司)对样品的晶体结构进行分析;利用 Ultra 55 场发射扫描电子显微镜(德国 Carl Zeiss 公司)对样品的形貌结构进行分析;借助 Instron 5943 材料试验机(美国 INSTRON 公司)测定了掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的力学性能;采用光化学反应仪(中国 XPA 系列)和 U-3900 紫外-可见分光光度计(日本 Hitachi 公司)对目标染料降解前后的浓度进行了测定。

1.4 光催化性能测试

掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料光催化降解亚甲基蓝(MB)的实验在光化学反应仪中进行,采用 350 W

的氙灯作为可见光光源。将 0.08 g 掺 Br 氮化碳/纤维素复合材料和 0.1 mL 溶质质量分数为 30% 的 H₂O₂ 溶液加入到 30.0 mL 的初始浓度 C₀ 为 12 mg/L 的亚甲基蓝中,先进行 80 min 的暗处理,使掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料与亚甲基蓝溶液达到吸附-脱附平衡;然后将氙灯打开进行光催化实验,每过 40 min 取样,并利用紫外-可见分光光度计测试亚甲基蓝吸光度确定其 t 时刻的浓度 C,并用 C/C₀ 表示 MB 的残留率。

2 结果与讨论

2.1 傅里叶变换红外光谱与光电子能谱分析

为了研究掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的组成,采用里叶变换红外光谱(FT-IR)和光电子能谱仪(XPS)对所得样品进行表征。图 1 为 g-C₃N₄、掺 Br 氮化碳、原纤维素、纯纤维素水凝胶和掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的傅里叶变换红外光谱图。其中,通过图 1 掺 Br 氮化碳与 g-C₃N₄ 对比发现,两者具有类似的红外吸收振动峰,分别为在 810 cm⁻¹ 处的三嗪环振动峰,在 887 cm⁻¹ 处的 N-H 的振动峰,在 1200~1700 cm⁻¹ 处芳族七嗪衍生物上重复 CN 单位的氮碳单键和氮碳双键伸缩振动峰,以及在 3000~3500 cm⁻¹ 处的自由 N-H 和吸附水的 O-H 的伸缩振动峰^[11]。由于 Br 的掺杂是微量的,因此没有改变原有的七嗪环结构。通过图 1 原纤维素与纤维素气凝胶的对比发现,相比于原纤维素,纤维素气凝胶上 1430 cm⁻¹ 处的一 OH 特征吸收峰减弱了,并出现了 1545 cm⁻¹ 处的 N-H 的特征吸收峰,这主要归因于 MBA 与纤维素上的羟基发生交联反应。通过将掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的 FT-IR 图与掺 Br 氮化碳和纯纤维素水凝胶对比,可以证实形成掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料后,掺 Br 氮化碳和纤维素的结构成分没有发生变化。

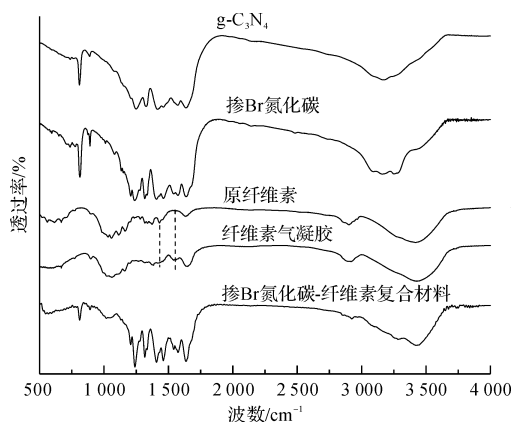


图 1 g-C₃N₄, 掺 Br 氮化碳, 原纤维素, 纤维素气凝胶和掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的红外光谱图

通过光电子能谱仪(XPS)能够检测固体表面的电子结构,图2为掺Br氮化碳的Br 3d的高分辨光电子能谱图,由此可以清楚地分辨出位于75 eV的Br 3d的峰,直接证实溴元素的成功掺杂。

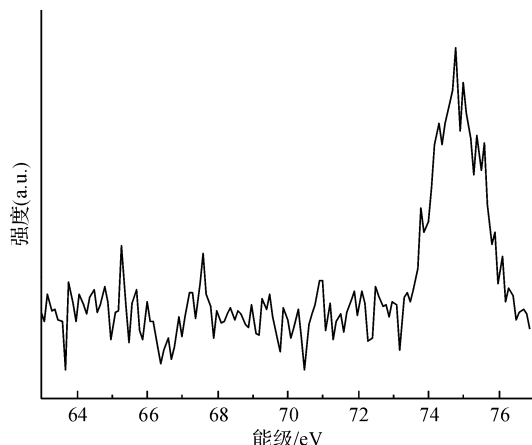


图2 掺Br氮化碳的Br 3d的高分辨光电子能谱图

2.2 X射线衍射分析

图3为g-C₃N₄、掺Br氮化碳、纤维素气凝胶和掺Br氮化碳-纤维素复合材料的X射线衍射光谱。g-C₃N₄与掺Br氮化碳都具有两个特征峰,分别位于13.1°和27.8°。其中13.1°的特征峰对应于(100)晶面,27.8°的特征峰对应于(002)晶面。两者之间峰型极其相似,说明Br的掺杂改性几乎没有破坏g-C₃N₄的二维层状结构。纤维素气凝胶的两个馒头峰对应于纤维素Ⅱ晶型,这种晶型的纤维素主要为再生纤维素。从图3中发现掺Br氮化碳-纤维素复合材料主要具有三个特征峰,其中掺Br氮化碳的峰强并没有减弱,再生纤维素峰强却明显减弱。这可能是因为掺Br氮化碳较为均匀地分散在再生纤维素的表面,从而一定程度上减弱了再生纤维素的X射线衍射峰强度。

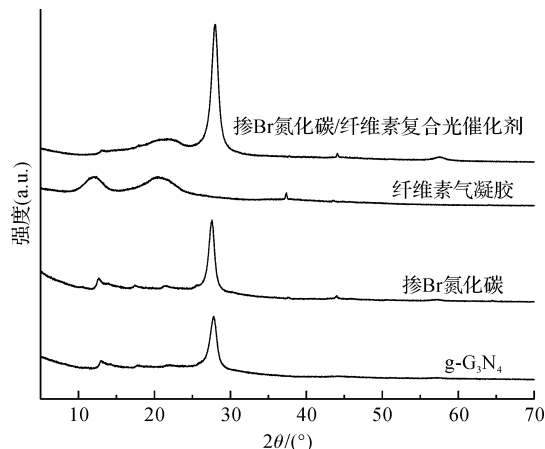


图3 g-C₃N₄、掺Br氮化碳、纤维素气凝胶和掺Br氮化碳-纤维素复合材料的X射线衍射光谱

2.3 场发射扫描电镜分析

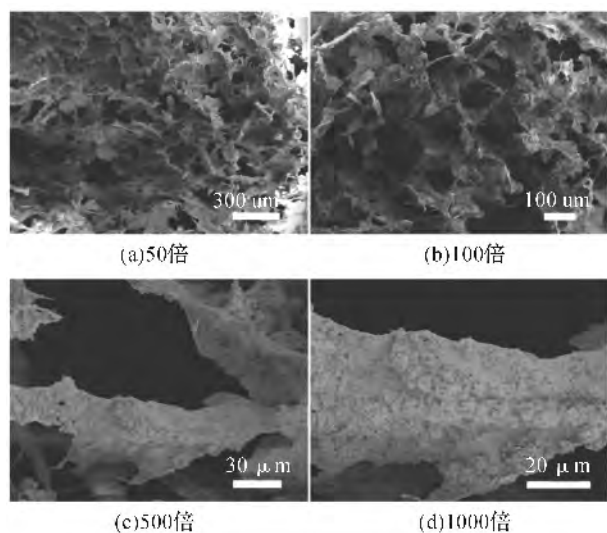
图4为掺Br氮化碳-纤维素复合材料在不同放大倍数下的扫描电镜图以及在水中的数码照片。如图4(a)所示,掺Br氮化碳-纤维素复合材料具有宏观三维多孔的网络结构,这种三维多孔结构的形成,得益于纤维素凝胶浆与掺Br氮化碳共同完成的“自上而下”自组装成型^[12]。首先,纤维素分子链间通过MBA进行交联,使纤维素溶液形成了纤维素水凝胶。在冷冻干燥缓慢的脱水过程中,绞碎的纤维素凝胶浆与掺Br氮化碳能够自发地形成有序的纤维素自组装体,这是因为纤维素分子链间存在着因交联而形成的空间位阻,能够限制纤维素分子链间的快速自聚。从图4(b)中发现掺Br氮化碳-纤维素复合材料的孔径在100 μm左右,这有利于物质的快速传递,增强其吸附性能。从图4(c)和图4(d)中,可以清晰地发现掺Br氮化碳较为均匀地固载在纤维素的表面,不仅抑制了其自聚,为光催化反应提供一个相对稳定的微环境,还有利于掺Br氮化碳的回收再利用。从图4(e)中可以清楚看出掺Br氮化碳-纤维素复合材料能够悬浮于水面上,并在水中保持良好的形状,这是因为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度较低且容易吸水。因此,进一步的,通过式(1)对圆柱状的掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度进行计算:

$$\rho = \frac{m}{h\pi r^2} \quad (1)$$

其中: ρ 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度; m 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的质量; h 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的高度; r 为掺Br氮化碳-纤维素复合材料的半径。计算得到掺Br氮化碳-纤维素复合材料的密度很小,约为0.05 g/cm³,这有利于掺Br氮化碳-纤维素复合材料对溶液的吸收和传质,有利于整体材料的漂浮而获得太阳光照射,有利于掺Br氮化碳-纤维素复合材料在规模化水污染治理中的快速回收。

2.4 力学性能测试

通过万能材料测试机测试了纤维素气凝胶与掺Br氮化碳-纤维素复合材料的压缩力学性能。如图5所示,制备的宏观三维的掺Br氮化碳-纤维素复合材料与纤维素气凝胶均具有较好的力学性能。其中压缩应变在0~60%时,两者的应力变化较小,且变化趋势相似,当应变为60%时,纤维素气凝胶与掺Br氮化碳-纤维素复合材料的压缩应力约为47 kPa,推测其压缩应力主要来源于纤维素骨架;压缩应变



(e)数码相机照片

图 4 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的 SEM 图像和数码相机照片

超过 60% 时,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料能承受比纤维素气凝胶更高的压缩应力,当压缩应变为 80% 时,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的压缩应力为 207 kPa,远高于纤维素气凝胶的 109 kPa,这归因于掺 Br 氮化碳的添加。相比之前文献报道的细菌纤维素气凝胶 12 kPa 的力学强度^[13],掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有较好的力学性能。这种具有较好力学强度的宏观三维光催化剂能够更好地应用于复杂的水体环境中,并且能在规模化的水污染治理中展现出较好的潜能。

2.5 光催化性能

亚甲基蓝是一种芳香杂环阳离子染料,我国的物竞化学品数据库表明,亚甲基蓝可能对环境产生一定的危害。如图 6 所示,以亚甲基蓝为目标污染物,研究了掺 Br 氮化碳和掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的光催化性能。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料

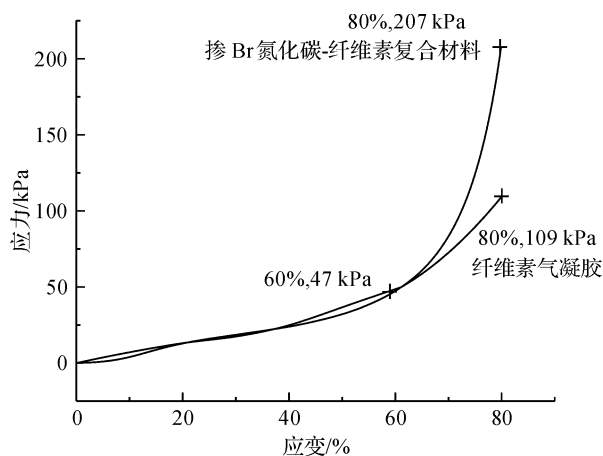


图 5 纤维素气凝胶与掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的应力应变曲线

的染料富集能力与降解能力均优于掺 Br 氮化碳。在 40 min 暗处理下,已达到了吸附-脱附平衡,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料对亚甲基蓝的吸附达 85%,比 Br 氮化碳高 27%。增加光照后,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料在 160 min 便能够去除溶液中 98% 的亚甲基蓝,比同时的 Br 氮化碳高了 16%。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有对亚甲基蓝增强的吸附性能,有利于其对亚甲基蓝的光催化降解。这是因为光催化反应主要发生在光催化剂的表面,因此光催化材料对染料分子的吸附越强,越有利于光催化反应的进行。这种极强的吸附作用,主要源自于含有游离氨基的掺 Br 氮化碳以及富含羟基的纤维素与阳离子染料亚甲基蓝之间的静电吸附作用。最重要的是,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的三维多孔结构有利于溶液快速分离,不引起二次污染。

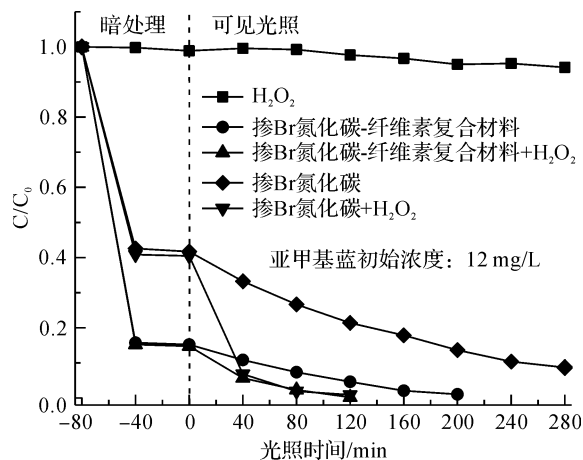
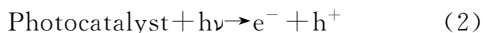


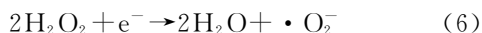
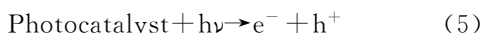
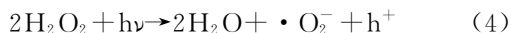
图 6 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的光催化活性

向溶液中加入少量的 H_2O_2 ,可以提高掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料对亚甲基蓝的光催化降解速

率。在黑暗或光照下,纯 H_2O_2 不能快速降解亚甲基蓝溶液。而在 H_2O_2 辅助下,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料能够在 120 min 光照下降解约 99.5% 的亚甲基蓝,反应速率明显提高,表现出于掺 Br 氮化碳相当的光催化能力。通过对比发现, H_2O_2 的存在不影响样品与亚甲基蓝溶液间的吸附作用。这种增强的光催化降解效率,主要归因于光催化反应的反应机理。当溶液中不含 H_2O_2 时,光催化反应的反应机理为式(2)~(3):



但水溶液中溶解氧的量有限,超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)的生成速率较慢,因此需要的光催化反应时间较长,反应相对缓慢。而在 H_2O_2 辅助下,光催化反应的反应机理为式(4)~(7):



由于 H_2O_2 对电子的捕获作用产生了大量的超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)^[14],成为了 $\cdot\text{O}_2^-$ 来源的主要渠道,从而最终导致了光催化反应的加速。且这种宏观三维的多孔复合材料能够极大的简化光催化剂的回收去除过程,能够避免水体的二次污染,在规模化水污染治理中的应用具有一定的学术价值和参考意义。

光催化剂的稳定性是光催化剂的考量因素,且对于宏观三维易回收的 Br 氮化碳-纤维素复合材料尤为重要。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料在 H_2O_2 辅助下的四次光催化降解循环实验,如图 7 所示,每次循环均包括 80 min 的暗处理与 120 min 的光照。在进行完一次循环实验后,用镊子将掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料取出。为了防止掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料内部的水稀释新的亚甲基蓝溶液,先将吸附的水挤出后,再加入到新的亚甲基蓝溶液中继续进行下一次实验。结果表明,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有很好的循环稳定性,经过四次循环实验后,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料仍能够降解 85% 的亚甲基蓝溶液。这说明掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有较为理想的光催化循环性,是一种理想的光催化材料。

3 结论

本文制备的具有宏观三维多孔结构的掺 Br 氮

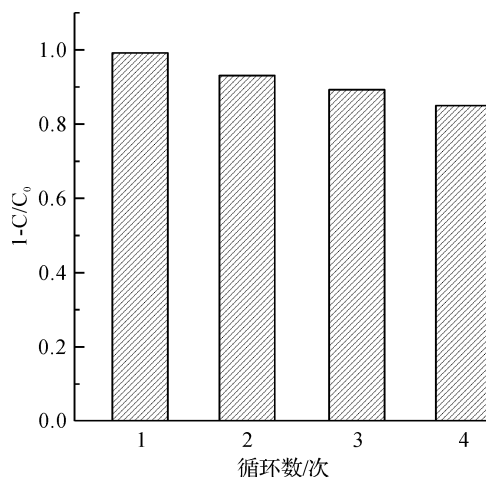


图7 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的循环试验

化碳-纤维素复合材料,在降解亚甲基蓝时展现出了优异的光催化活性,并且极易回收再利用,在规模化水污染治理中表现出优良的应用潜能,主要结论如下:

a) 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的网络孔径约为 100 μm ,且掺 Br 氮化碳均匀的分布在纤维素上,这种结构有利于水体交换并给光催化反应提供稳定的微环境。掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的力学性能较好,应变为 80% 时,应力为 207 kPa。

b) 掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料具有很好的光催化活性,尤其在 H_2O_2 的辅助下,光照 120 min 后亚甲基蓝溶液的光催化降解率可达 99%,且四次循环后其光催化降解率仍可达 85%。进行光催化反应时,掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的主要活性基团为超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$),而 H_2O_2 的辅助能够增加光催化反应时 $\cdot\text{O}_2^-$ 的数量。

c) 所制备的宏观三维多孔光催化剂不仅具有很好的光催化活性,而且易于回收,不易造成二次污染,符合绿色可持续的发展战略,对于大规模水污染治理具有一定的学术价值和指导意义。

参考文献:

- [1] Liu Y, Yuan X, Wang H, et al. Novel visible light-induced g-C₃N₄-Sb₂S₃/Sb₄O₅Cl₂ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange[J]. Catalysis Communications, 2015,70:17-20.
- [2] Kang Y, Yang Y, Yin L C, et al. An amorphous carbon nitride photocatalyst with greatly extended visible-light-responsive range for photocatalytic hydrogen generation [J]. Advanced Materials, 2015,27(31):4572-4577.
- [3] Yu J, Wang K, Xiao W, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ into hydrocarbon solar fuels over g-C₃N₄-Pt

- nanocomposite photocatalysts[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(23):11492-11501.
- [4] Zhao Z, Sun Y, Dong F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: A review[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(1): 15-37.
- [5] Zhang J, Zhang M, Yang C, et al. Nanospherical carbon nitride frameworks with sharp edges accelerating charge collection and separation at a soft photocatalytic interface[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(24): 4121-4126.
- [6] Zhang Y, Mori T, Ye J, et al. Phosphorus-doped carbon nitride solid: enhanced electrical conductivity and photocurrent generation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(18):6294-6295.
- [7] Zhang G, Zhang M, Ye X, et al. Iodine modified carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts for hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(5):805-809.
- [8] Zhang J, Sun J, Maeda K, et al. Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(3):675-678.
- [9] Yan S, Li Z, Zou Z. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange over boron-doped g-C₃N₄ under visible light irradiation[J]. *Langmuir*, 2010, 26(6): 3894-3901.
- [10] Lan Z, Zhang G, Wang X. A facile synthesis of Br-modified g-C₃N₄ semiconductors for photoredox water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 192:116-125.
- [11] Chen X, Kuo D H, Lu D. Nanonization of g-C₃N₄ with the assistance of activated carbon for improved visible light photocatalysis[J]. *RSC Advances*, 2016(6): 66814-66821.
- [12] Yuan Z, Zhang J, Jiang A, et al. Fabrication of cellulose self-assemblies and high-strength ordered cellulose films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 117: 414-421.
- [13] Sai H, Fu R, Xing L, et al. Surface modification of bacterial cellulose aerogels' web-like skeleton for oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(13):7373-7381.
- [14] 荣新山. 半导体(金属氧化物, 氮化碳)基复合材料的制备及其吸附/光催化性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2016:83-92.

Photodegradation of methylene blue over Br-doped carbon nitride/cellulose composite

QIAN Zhouqi, DU Xiaolin, LIU Lin

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

Abstract: In order to improve the photocatalytic activity and cycle performance of graphite phase carbon nitride (g-C₃N₄), the Br-doped carbon nitride and macroscopic three-dimensional Br-doped carbon nitride-cellulose composite was prepared, and its photocatalytic activity of methylene blue (MB) was studied. The results showed that the obtained Br-doped carbon nitride-cellulose composite exhibited three-dimensional porous structure. The Br-doped carbon nitride was well supported on the surface of the composite. Meanwhile, the Br-doped carbon nitride-cellulose composite possessed good mechanical property, the compressive stress reached 207 kPa when the compressive strain was 80%. Br-doped carbon nitride-cellulose composite exhibited better photocatalytic activity than Br-doped carbon nitride and could remove 98% of MB after irradiation for 160 min; with the mediation of H₂O₂, the photodegradation efficiency of Br-doped carbon nitride-cellulose composite reached 99.5% after 120 min light irradiation. As a macroscopic 3D photocatalyst, Br-doped carbon nitride-cellulose composite can be easily reused, and the photodegradation rate of MB by Br-doped carbon nitride-cellulose composite can still higher than 85% after four cycles. This article has a certain guiding significance for the application of the macroscopic three-dimensional Br-doped carbon nitride-cellulose composite in large-scale water pollution treatment.

Key words: Br-doped carbon nitride; macroscopic 3D photocatalyst; porous network structure; mechanical strength; photodegradation

(责任编辑: 刘国金)

高铁酸钾稳定剂对 HMF 氧化产生 FDCA 的影响研究

梁启迪, 谢文兴, 张俊华

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 通过构建高铁酸钾/氢氧化钠-磷酸氢二钾的反应体系, 研究 NaOH 和 K_2HPO_4 等高铁酸钾稳定剂用量对 5-羟甲基糠醛催化氧化为 2,5-呋喃二甲酸的影响。结果表明: 当体系中 NaOH 和 K_2HPO_4 用量分别为 1.6 mol/L 和 0.4 mol/L 时, 高铁酸钾/氢氧化钠-磷酸氢二钾体系具有最佳的氧化效果, 5-羟甲基糠醛在 25 °C 的温度下反应 15 min, 2,5-呋喃二甲酸的得率可达到 82.4%; 通过对 NaCl、KCl、 $CaCl_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 $Fe(OH)_3$ 及 CuO 等高铁酸钾助氧化金属化合物的研究, 发现 Fe_2O_3 和 $Fe(OH)_3$ 等两种金属化合物具有较好的助氧化效果, 且 $Fe(OH)_3$ 表现出最佳的助氧化活性, 当其用量为 1 mmol/L 时, 2,5-呋喃二甲酸的得率可高达 91.7%; 通过对 2,5-呋喃二甲酸及其标准品的红外及核磁分析, 确定 2,5-呋喃二甲酸的结构。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 2,5-呋喃二甲酸; 高铁酸钾; 氧化; 稳定剂

中图分类号: TQ314.22

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0692-06

0 引言

随着石油资源的逐渐枯竭, 传统的石油基聚酯工业面临巨大挑战。目前, 鉴于地球上的生物质具有产量大、分布广泛且可再生等特点, 以丰富的生物质为基础开展可再生的生物质基聚酯的研究成为重要的解决途径之一。近年来, 一种重要的生物质基平台化合物——2,5-呋喃二甲酸(2,5-Furandicarboxylic acid, FDCA), 由于其具有与传统石油基聚酯单体——对苯二甲酸相似的结构, 被认为是一种非常有前景的生物基聚酯单体, 作为对苯二甲酸的替代物用于聚酯的生产^[1-4]。

FDCA 主要由木质生物质基原料 5-羟甲基糠醛(5-Hydroxymethylfurfural, HMF)催化氧化而制得。目前, 关于 HMF 催化氧化产生 FDCA 的研究多以金^[5-7]、铂^[8-11]、钨^[12-13]、钨^[14]和钨^[15]等贵金属催化剂在加压条件下催化氧化为主; 其中, Casanova 等^[5]将 Au 纳米粒子负载于 CeO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 和活性炭等载体上形成催化剂, 在碱性水溶液中, 当反

应温度为 130 °C, 空气压力为 1 MPa, NaOH/HMF 的摩尔比为 4 时, FDCA 的得率较高, 且 Au/ CeO_2 催化剂具有更高的催化活性和较好的选择性, FDCA 的摩尔得率可达 99%。而 Gorbanev 等^[14]分别以 Pt/C 和 Pt/ TiO_2 为催化剂, 在 23 °C 的反应温度及一定的氧压下反应 6 h, 可分别得到 79% 和 71% 的 FDCA, 同时以 $Ru(OH)_x/CeO_2$ 为催化剂进行 HMF 的催化氧化研究, 结果表明, 当反应温度为 140 °C、反应时间为 26 h 时, HMF 可被完全转化, FDCA 的得率达到 95%。尽管这些贵金属催化剂在 HMF 氧化产生 FDCA 的过程中表现出较高的催化活性, 但由于反应多在高温、高压及加氧的条件下进行, 且反应时间较长, 使得 FDCA 的生产成本大大增加, 不利于后期的产业化应用^[16]。过渡金属类催化剂也可将 HMF 氧化而产生 FDCA, Partenheimer 等^[17]以分子氧和金属/溴为催化剂进行了 HMF 的催化氧化研究, 在较优的反应条件下, FDCA 的得率可达到 60%。而陈天明等^[18]、Toshinari 等^[19]以高锰酸钾为氧化剂, 探讨 HMF 的可控氧化制备 FDCA, 当反

收稿日期: 2018-01-02 网络出版日期: 2018-05-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(21406208); 浙江省自然科学基金项目(LY17C160008)

作者简介: 梁启迪(1993-), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事生物质能源化工方面的研究。

通信作者: 张俊华, E-mail: zhangjh@zstu.edu.cn

应在碱性、室温条件下进行,在较短的时间(10 min)内即可得到 70% 以上的 FDCA。尽管该反应具有反应时间短、条件温和等优点,但在反应过程中会产生二氧化锰,从而对环境产生一定程度的污染,不符合目前所倡导的绿色化工理念^[20]。

本课题组前期以环境友好的高铁酸钾为氧化剂,通过构建高铁酸钾/NaOH 的碱性水溶液体系,在 25 °C 温度下反应 10 min 时,FDCA 的得率达到 48.3%^[16]。已有报道显示,缓冲溶液及一些金属离子的存在有利于提高高铁酸钾的稳定性^[21-22]。为进一步提高 FDCA 的得率,本文主要研究 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液及金属化合物等高铁酸钾稳定剂对高铁酸钾氧化 HMF 产生 FDCA 的影响,以期能较高得率地得到 FDCA,为生物质基聚酯单体的绿色、经济和高效制备打下良好的基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

NaOH(天津市永大化学试剂有限公司,分析纯),K₂HPO₄(科密欧化学试剂有限公司,分析纯),HCl(浙江三营化学试剂有限公司,分析纯,38%),NaCl(杭州高晶精细化工有限公司,分析纯),KCl(成都市联合化工试剂研究所,分析纯),CaCl₂(天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯),Mg(OH)₂(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),Al(OH)₃(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),MnO₂(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),Fe₂O₃(科密欧化学试剂有限公司,分析纯),Fe(OH)₃(天津致远化学试剂有限公司,分析纯),CuO(阿拉丁试剂有限公司,分析纯),HMF(80%)为山东省滕州市紫藤香料有限公司的产品,HMF 标准品(北京百灵威科技有限公司,98%),FDCA 标准品(北京百灵威科技有限公司,97%),高铁酸钾为实验室自制,制备方法见文献^[23]。

1.2 氧化实验及产物得率计算

称取 0.16 g 的 HMF 固体,用 10 mL 的 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液溶解后置于反应容器中,恒温搅拌,并分别加入一定量的助催化剂(NaCl、KCl、CaCl₂、Mg(OH)₂ 或 Al(OH)₃ 等金属化合物),使助催化剂在反应体系的浓度达到 0.5 mmol/L,并缓慢加入 3.16 g 自制的高铁酸钾氧化剂,反应 15 min 后,将反应溶液过滤洗涤后,通过浓盐酸对所得到的滤液进行酸化处理(pH<2),搅拌 10 min 得到大量白色沉淀,样品经过滤及洗涤处理后,将得到固体置于 50 °C 下真空干燥处理 24 h 后称重,以计算产物

得率,其计算如式(1):

$$Y/\% = \frac{m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

其中:Y 为 FDCA 的得率,%;m₁ 为反应体系实际所得 FDCA 的质量,g;m₀ 为加入的 HMF 完全转化时 FDCA 的理论质量,g。

1.3 样品表征

采用 Bruker Vertex 70 傅里叶红外光谱分析仪分析 FDCA 标准品及氧化产品的官能团,采用德国 ADVANCED 400S 型核磁共振光谱进行¹H NMR 和¹³C NMR 分析。

2 结果与讨论

2.1 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲液对氧化反应的影响

NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液有助于提高高铁酸钾的氧化能力,且缓冲体系中 NaOH 用量和 K₂HPO₄ 用量对氧化效果有较大的影响^[21]。基于此,首先控制反应总体积为 10 mL,HMF 的用量为 0.1 mol/L,高铁酸钾用量为 1.5 mol/L,K₂HPO₄ 用量为 1.6 mol/L,反应时间为 15 min,反应温度为 25 °C,分析 NaOH-K₂HPO₄ 缓冲溶液中 NaOH 用量对高铁酸钾氧化 HMF 制备 FDCA 效果的影响,实验结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,当体系中 NaOH 浓度为 0.4 mol/L 以下时,反应体系中几乎检测不到 FDCA 的生成;而随着 NaOH 用量的增加,FDCA 的产率逐渐升高,当体系中 NaOH 浓度为 1.6 mol/L 时,FDCA 有最高产率 66.1%。其主要原因是因为高铁酸钾在非强碱性水溶液中不稳定,易自身发生氧化还原反应,释放出氧气,从而无法使 HMF 氧化为 FDCA。而随着体系中 NaOH 用量的增加,高铁酸钾的稳定性逐渐增加,从而提高了氧化效果,使得 FDCA 的得率逐渐增加^[24]。然而,当体系中 NaOH 浓度超过 1.6 mol/L 时,会使缓冲液体系中 K₂HPO₄ 的稳定性降低,并最终影响反应的正常进行。

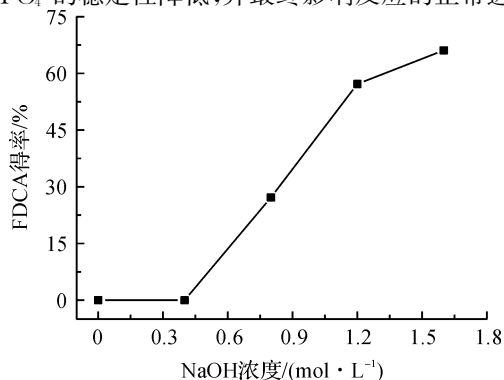


图1 FDCA 得率与 NaOH 浓度的关系曲线

本文通过7组实验研究了缓冲液中 K_2HPO_4 用量对于氧化效果的影响,每组反应溶液体积为 10 mL, HMF 和高铁酸钾的浓度分别为 0.1 mol/L 和 1.5 mol/L, NaOH 的浓度为 1.6 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 °C, 实验结果如图 2 所示。图 2 表明,随着 K_2HPO_4 用量的增加,FDCA 的产率呈现先迅速增加后减少的趋势,在体系中不加入 K_2HPO_4 时,FDCA 得率为仅为 57.8%;而当体系中 K_2HPO_4 用量达到 0.4 mol/L 时,FDCA 的得率达到最高,为 82.4%;继续增加 K_2HPO_4 用量,FDCA 的得率开始逐渐下降,且当 K_2HPO_4 的浓度为 1.6 mol/L 时,FDCA 得率降低至 66.1%。其原因主要是由于溶液中的 PO_4^{3-} 对于高铁酸钾具有稳定作用,抑制了高铁酸钾无效分解^[21-22],因此,随着 K_2HPO_4 的加入,高铁酸钾的稳定性逐渐增加,进而表现出 FDCA 的得率逐渐增加。然而,当体系中 K_2HPO_4 用量达到一定程度后,体系中存在的 PO_4^{3-} 又会对高铁酸钾氧化 HMF 产生抑制效果,从图 2 可以看出,当体系中 K_2HPO_4 的浓度超过 0.4 mol/L 后,FDCA 的得率呈逐渐下降趋势;另外,在强碱性条件下,部分 PO_4^{3-} 会以固体的形式析出,从而影响了 FDCA 的洗出,从而使得 FDCA 得率降低。

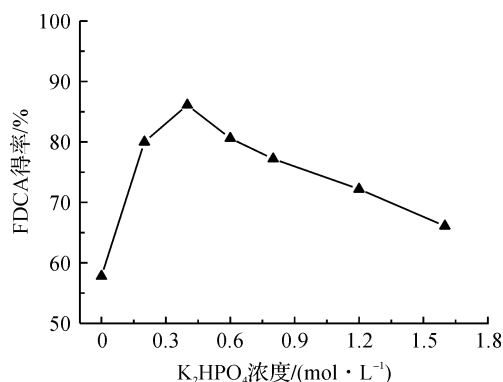


图2 FDCA得率与 K_2HPO_4 用量的关系曲线

2.2 助催化金属离子对氧化反应的影响

金属化合物有助于提高高铁酸钾的稳定性,从而有望提高高铁酸钾氧化 HMF 时 FDCA 的得率^[22]。基于此,本文分别分析了 NaCl、KCl、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 MnO_2 、CuO、 Fe_2O_3 及 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等金属化合物对反应的影响。研究过程中,反应总体积控制在 10 mL, HMF 的用量控制在 0.1 mol/L, 高铁酸钾的用量控制在 1.5 mol/L, NaOH 的浓度控制在 1.6 mol/L, K_2HPO_4 的浓度控制在 0.4 mol/L, 各组助催化离子浓度控制在 0.5 mmol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 °C, 实验结果如图 3 所示。图

3 显示, NaCl、KCl、 CaCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等金属化合物对高铁酸钾催化氧化 HMF 转化为 FDCA 有明显的抑制作用,当上述金属化合物在体系中的浓度 0.5 mmol/L 时,FDCA 的得率从对照样品的 82.4% 分别降低到 67.2%、60.5%、65.3%、68.6% 和 59.6%, 降幅分别达到 18.4%、26.6%、20.8%、16.7% 和 27.7%; 而 CuO 和 MnO_2 两种金属化合物对高铁酸钾氧化 HMF 转化为 FDCA 有一定的抑制作用,当 CuO 和 MnO_2 的浓度为 0.5 mmol/L 时,FDCA 的得率从对照样品的 82.4% 分别下降到 74.1% 和 79.2%, 降幅分别达到 10.1% 和 3.9%; 而加入 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 两种化合物可在一定程度上提高 FDCA 的得率。从图 3 中可以看出: 当 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的浓度为 0.5 mmol/L 时,FDCA 的得率从对照样品的 82.4% 分别增加到 85.7% 和 86.1%, 增幅分别达到 4.0% 和 4.5%。

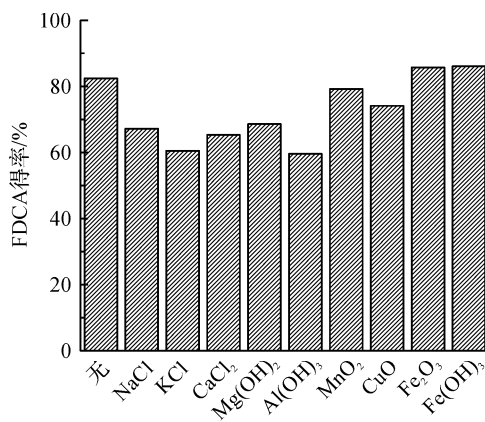
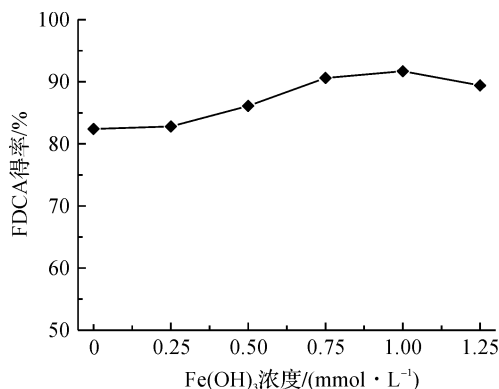


图3 FDCA得率与助氧化金属离子的关系

基于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对高铁酸钾氧化 HMF 产生 FDCA 有较好的助催化效果^[22]。在控制反应总体积控制在 10 mL, HMF 的用量控制在 0.1 mol/L, 高铁酸钾的用量控制在 1.5 mol/L, NaOH 的浓度控制在 1.6 mol/L, K_2HPO_4 的浓度控制在 0.4 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 °C 时, 进一步研究 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 用量对 FDCA 得率的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随着体系中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 用量的增加, FDCA 得率呈现先增加后下降的趋势; 未加入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 时, FDCA 的得率为 82.4%, 随着 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 用量的增加, FDCA 的得率逐渐上升, 当 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的加入量为 1 mmol/L 的时, FDCA 的得率达到最大, 为 91.7%。进一步增加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的用量, FDCA 的产率反而下降, 其原因可能过多的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的加入时, 由于其吸附絮凝作用, 会在一定程度上影响 HMF 的反应及 FDCA 的洗出, 从而导致 FDCA 的得率出现下降^[25]。

图4 FDCA得率与Fe(OH)₃浓度的关系曲线

2.3 红外光谱分析

本文通过红外光谱初步确定氧化所得产品的结构,并与FDCA标准样品的红外谱图进行了对比。测试方法为KBr压片法,所得到的红外吸收光谱如图5所示。由图5可知,本文所制取的产物的特征峰与FDCA标准样品高度重合,产物具有明显的呋喃环结构峰和羧基振动峰,其中:波数为3151 cm⁻¹和3124 cm⁻¹的特征峰为呋喃环 $\nu_{\text{C-H}}$ 的伸缩振动峰;962、854 cm⁻¹和762 cm⁻¹峰位为呋喃环 $\nu_{\text{C-H}}$ 面外弯曲振动特征吸收峰;1188 cm⁻¹和1041 cm⁻¹处为呋喃环 $\nu_{\text{C-H}}$ 的面内弯曲振动特征吸收峰;1572 cm⁻¹和1523 cm⁻¹处的特征吸收峰为呋喃环上 $\nu_{\text{C=C}}$ 的伸缩振动峰;1275 cm⁻¹和1165 cm⁻¹处为呋喃环 $\nu_{\text{C-O}}$ 的不对称伸缩振动峰。以上数据表明样品中存在呋喃环结构。另外,3433、1700、1423 cm⁻¹和1228 cm⁻¹峰位为羧基的特征吸收峰说明样品结构中存在羧基,其中:羧基上 $\nu_{\text{O-H}}$ 的伸缩振动特征吸收峰出现在3433 cm⁻¹处, $\nu_{\text{C=O}}$ 的伸缩振动特征吸收峰出现在1700 cm⁻¹, $\nu_{\text{C-O}}$ 的伸缩振动特征吸收峰出现在1423 cm⁻¹,而 $\nu_{\text{O-H}}$ 的面内弯曲振动特征吸收峰出现在

1228 cm⁻¹处。因此,本文所制得的产物红外吸收光谱相对于FDCA标准产品,基本没有杂峰出现,说明实验副产物较少,样品具有较高纯度,该结论与本课题组早期所得结论一致^[16,23]。

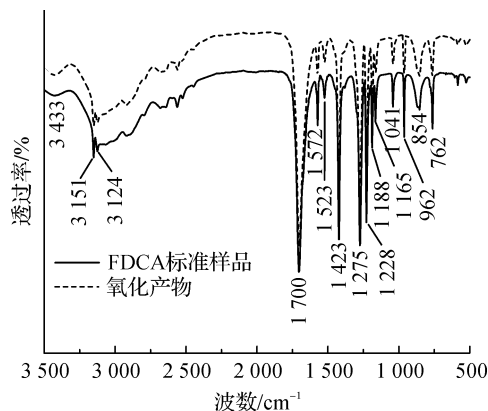


图5 FDCA标准品和氧化产物的红外吸收谱图

2.4 产物的核磁共振谱分析

对制得FDCA产物用核磁共振波谱仪进一步的确定其分子结构,并与FDCA标准样品对比。其中,内标物为四甲基硅烷(TMS),溶剂为氘代二甲基亚砷,所得结果见图6。从图6(a)可以看出,产物具有明显的FDCA质子共振吸收峰,其中: $\delta=7.29$ 的单峰是呋喃环 $=\text{C-H}$ 的质子共振特征峰; $\delta=9.72$ 的单峰是FDCA羧基上的质子共振特征峰;从图6(b)的¹³C NMR谱图可以看出, $\delta=147.47$ 和 $\delta=118.76$ 的峰是呋喃环季碳和叔碳的共振吸收峰; $\delta=159.35$ 处的单峰是FDCA羧基碳的特征吸收峰。从核磁共振谱图中可以看出,本文所得产物为FDCA。另外,从氧化产物和标准品的核磁共振谱图对比中还可以看出,本文制取样品没有其他共振峰出现,表明所得样品具有较高纯度,该结论与本课题组早期所得结论一致^[16,23]。

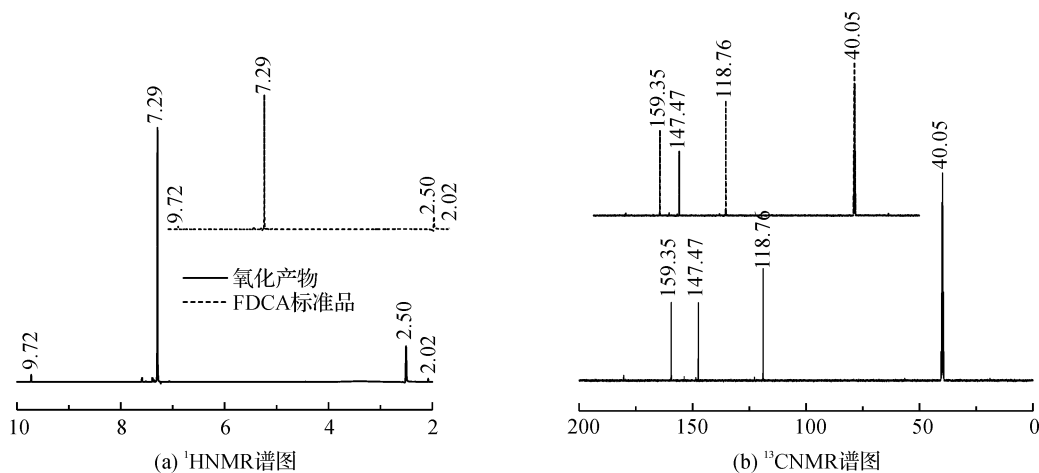


图6 FDCA标准样品和氧化产物的核磁共振吸收谱图

3 结 论

论文主要研究了高铁酸钾氧化 HMF 制备 FDCA 过程中 NaOH 用量、 K_2HPO_4 用量和助催化剂金属离子等因素对 FDCA 得率的影响,并通过红外及核磁共振等表征手段对所得 FDCA 产品进行了结构表征,得到如下结论:

a) 在 HMF 的碱性氧化体系中,添加适量的 K_2HPO_4 的加入能提高高铁酸钾的稳定性,从而最终提高反应产物的得率,其中当反应溶液体积为 10 mL, HMF 和高铁酸钾的浓度分别为 0.1 mol/L 和 1.5 mol/L, NaOH 的浓度为 1.6 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 °C 时, 反应体系中加入 0.4 mol/L 的 K_2HPO_4 时, FDCA 的得率可从未加 K_2HPO_4 时的 57.8% 明显增加到 82.4%。

b) Fe_2O_3 和 $Fe(OH)_3$ 两种金属化合物能明显提高高铁酸钾的催化氧化效果,且 $Fe(OH)_3$ 表现出最佳的助催化氧化效果,当控制反应总体积控制在 10 mL, HMF 的用量控制在 0.1 mol/L, 高铁酸钾的用量控制在 1.5 mol/L, NaOH 的浓度控制在 1.6 mol/L, K_2HPO_4 的浓度控制在 0.4 mol/L, 反应时间为 15 min, 反应温度为 25 °C 时, 反应体系中加入 1 mmol/L 的 $Fe(OH)_3$ 可使 FDCA 的得率由 82.4% 提高到 91.7%。

c) 红外光谱及核磁共振分析结果表明,实验所得氧化产品具有典型的 FDCA 红外及核磁吸收峰,表明本文所用方法可较高得率的制得 FDCA 产品,从而为 FDCA 的制备提供一条新的途径。

参考文献:

- [1] Dutta S, De S, Saha B. A brief summary of the synthesis of polyester building-block chemicals and biofuels from 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chempluschem*, 2012, 77(4):259-272.
- [2] Sousa A F, Matos M, Freire C S R, et al. New copolyesters derived from terephthalic and 2,5-furandicarboxylic acids: A step forward in the development of biobased polyesters[J]. *Polymer*, 2013, 54(2):513-519.
- [3] Eerhart A J J E, Faaij A P C, Patel M K. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4):6407-6422.
- [4] Ma J, Yu X, Xu J, et al. Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) [J]. *Polymer*, 2012, 53(19):4145-4151.
- [5] Casanova, O, Iborra S, Corma A. Biomass into chemicals: Aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(12):1138-1144.
- [6] Gupta N K, Nishimura S, Takagaki A, et al. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(4):824-827.
- [7] Albonetti S, Pasini T, Lolli A. Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural over TiO_2 -supported gold-copper catalysts prepared from preformed nanoparticles: Effect of Au/Cu ratio[J]. *Catalysis Today*, 2012, 195(1):120-126.
- [8] Boisen A, Christensen T B, Fu W. Process integration for the conversion of glucose to 2,5-furandicarboxylic acid[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2009, 87(9):1318-1327.
- [9] Davis S E, Houk L R, Tamargo E C. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2011, 160(1):55-60.
- [10] Davis S E, Zope B N, Davis R J. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(1):143-147.
- [11] Miao Z, Wu T, Li J. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) effectively catalyzed by a $Ce_{0.8}Bi_{0.2}O_{2-\delta}$ supported Pt catalyst at room temperature[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(26):19823-19829.
- [12] Zhang Z, Zhen J, Liu B. Selective aerobic oxidation of the biomass-derived precursor 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under mild conditions over a magnetic palladium nanocatalyst [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(2):1308-1317.
- [13] Liu B, Ren Y, Zhang Z. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid in water under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(3):1610-1617.
- [14] Gorbanev Y Y, Kegnæs S, Riisager A. Effect of support in heterogeneous ruthenium catalysts used for the selective aerobic oxidation of HMF in water[J]. *Topics in Catalysis*, 2011, 54(16/17/18):1318-1324.
- [15] Wang S, Zhang Z, Liu B. Catalytic conversion of fructose and 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid over a recyclable $Fe_3O_4-CoO_x$ magnetite nanocatalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry &*

- Engineering, 2015, 3(3):406-412.
- [16] Zhang J, Li J, Tang Y. Selective conversion of biomass-derived precursor 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid by ferrate (VI) oxidation [J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2015, 9(5):502-508.
- [17] Partenheimer W, Grushin V V. Synthesis of 2,5-diformylfuran and furan-2,5-dicarboxylic acid by catalytic air-oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. Unexpectedly selective aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with metal/bromide catalysts [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2001, 343(1):102-111.
- [18] 陈天明, 林鹿. 高锰酸钾法制备 2,5-呋喃二甲酸[J]. 化学试剂, 2011(1):11-12.
- [19] Toshinari M, Hirokazu K, Takenobe K, et al. Method for producing furan-2,5-dicarboxylic acid [P]. US 7411078, 2008.
- [20] Liu B, Ren Y S, Zhang Z H. Aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid in water under mild conditions[J]. Green Chemistry, 2015, 17(3):1610-1617.
- [21] 刘伟, 肖树宏, 梁赓, 等. 高铁酸钾及其复合药剂的多功能净水效能研究动态[J]. 中国给水排水, 1998, 14(6):31-32.
- [22] Jiang J Q, Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment[J]. Water Research, 2002, 36(6):1397-1408.
- [23] 李俊珂. 高铁酸钾的制备及其氧化 5-羟甲基糠醛制备呋喃二甲酸的研究[D]. 杭州:浙江理工大学, 2015:23-25.
- [24] Yu M R, Chang Y Y, Keller A A, et al. Application of ferrate for the treatment of metal-sulfide[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 116:95-100.
- [25] Tiwari D, Yang J, Lee S. Applications of ferrate (VI) in the treatment of wastewaters [J]. Environmental Engineering Research, 2005, 10(6):269-282.

Effect of potassium ferrate stabilizer on the generation of FDCA by HMF oxidation

LIANG Qidi, XIE Wenxing, ZHANG Junhua

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

Abstract: The potassium ferrate/NaOH-potassium hydrogen phosphate reaction system was constructed to study the effect of dosage of potassium ferrate stabilizers such as NaOH and K_2HPO_4 on the generation of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) by 5-hydroxymethylfurfural (HMF) oxidation. It was found that the best oxidation efficiency could be obtained when the NaOH and K_2HPO_4 dosage was 1.6 mol/L and 0.4 mol/L respectively, and the FDCA yield reached 82.4% under the reaction temperature of 25 °C and reaction for 15 min. Through the research on oxidation promotion metal compounds such as NaCl, KCl, $CaCl_2$, $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, MnO_2 , Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$ and CuO, it was found that, four metal compounds (including Fe_2O_3 and $Fe(OH)_3$) owned good oxidation promotion effect, and $Fe(OH)_3$ showed the optimal oxidation promotion effect. When the dosage of $Fe(OH)_3$ was 1 mmol/L, FDCA yield could reach 91.7%. Through infrared and nuclear magnetism analysis of FDCA and its standard substance, the structure of FDCA was confirmed.

Key words: HMF; FDCA; potassium ferrate; oxidation; stabilizer

(责任编辑: 廖乾生)

聚丙烯/量子能[®]粉纳米复合材料 结晶性能及热性能研究

汪 凯,张顺花,林启松

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要:通过哈普混炼式转矩流变仪熔融共混制备了聚丙烯/量子能[®]粉(Polypropylene/Quantum Energy[®] powder, PP/QE)纳米复合材料,利用差示扫描量热仪、热台偏光显微镜和热重分析仪研究了量子能[®]粉作为改性剂对PP结晶性能及热性能的影响,并使用Dobrev法定量分析了PP/QE纳米复合材料非等温结晶过程的成核活性。结果表明:QE粉对PP结晶起促进异相成核作用,使结晶速度加快、球晶数目增多尺寸变小;QE粉的添加量为3 wt%,试样的成核活性最高,PP的结晶温度和结晶度较PP空白试样分别提高了8.9℃和6.49%,熔点小幅增高,过冷度减小,结晶能力增强;PP/5%QE复合材料的热稳定性大幅度提高,共混物的初始分解温度从374.54℃提高到了422.88℃。

关键词:量子能[®]粉;纳米复合材料;结晶性能;成核活性;热性能

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0698-05

0 引 言

聚丙烯(Polypropylene, PP)具有耐化学腐蚀、耐热、无毒、易加工等优异的性能,在器械制造业、汽车工业及家用电器等领域得到广泛应用,但低温脆性、耐老化性差、成型收缩率大等缺陷也限制了其应用范围。提高聚丙烯性能,实现材料的高性能化和功能化是近年来的研究热点之一^[1-4]。量子能[®](Quantum Energy[®], QE)粉是韩国(株)量子能技术研究所开发的新型矿物材料,以韩国特有的天然长石类矿物(Osaekhyulto)为原料,经粉碎、分离、煅烧以及熟成等一系列特殊工艺制备得到的粒径在几十到几百纳米不等的架状硅酸盐材料^[5-7]。QE粉的相成分很复杂,这也使其表现出众多独特的性能,如抗氧化、抗静电、抗紫外、吸湿以及耐红外辐射等^[8-11]。此外QE粉中的无机成份,在聚合物结晶过程中起到异相成核剂的作用,大幅提高聚合物的结晶速度^[12-13]。目前, QE粉作为添加剂已被应用于聚酯纤维的结晶改性、提高热性能及功能改

性^[14],而关于QE粉改善PP结晶性能和热性能的研究却很少报道。本文以熔融共混的方式制备PP/QE纳米复合材料,利用差示扫描量热仪、热台偏光显微镜和热重分析仪研究了QE粉作为改性剂对PP结晶性能及热性能的影响,并使用Dobrev法定量研究了PP/QE纳米复合材料非等温结晶过程的成核活性。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯:神华集团有限责任公司,型号1102K, MFR=2.8 g/10 min;量子能[®]粉:韩国(株)量子能技术研究所提供,粒径400~900 nm。

1.2 实验仪器和设备

TG/DSC2型差示扫描量热仪、热重分析仪(瑞士Mettler-Toledo公司);RM-200C型哈普混炼式转矩流变仪(哈尔滨哈普电气有限公司);Leica DMLP型热台偏光显微镜(德国Leica公司);DZF-6050型真空干燥箱(上海亚荣生化仪器厂)。

1.3 复合材料的制备

将聚丙烯树脂与经真空干燥后与 QE 粉按比例,在转速为 60 r/min 和熔融温度为 230 °C 条件下经哈普混炼式转矩流变仪熔融共混 15 min,制得 PP/QE 纳米复合材料,其中:QE 粉的质量分数分别为 0、1、3 wt% 和 5 wt%,标记为 Neat PP、PP/1%QE、PP/3%QE 和 PP/5%QE。

1.4 测试与表征

利用热台偏光显微镜(Polarizing microscope, POM)观察 PP/QE 复合材料样品的结晶形态。将试样置于热台上,以 100 °C/min 升至 200 °C 并保持 5 min 以消除热历史。样品完全熔融后轻轻按压盖玻片使其延展成膜,保温一段时间后以 100 °C/min 快速冷却至 130 °C 使之充分等温结晶,观察各样品的结晶情况,放大倍数为 200 倍。

利用差示扫描量热仪(Differential scanning calorimeter, DSC)对 PP/QE 复合材料进行分析测试。将约 6 mg 样品封装在铝锅内,以 10 °C/min 的速率升至 200 °C 并保持 5 min 以消除热历史,再分别以 10、20、30 °C/min 和 40 °C/min 的速率降至 40 °C 并记录曲线。测试氛围为 N₂ 环境,气体流速为 20 mL/min。

利用热重分析仪(Thermogravimetric analysis, TG)测试 PP 及 PP/QE 共混物的热分解曲线,其中 PP/QE 共混物升温区间 35~600 °C,升温速率 20 °C/min, N₂ 氛围, N₂ 流速 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 PP/QE 纳米复合材料的 POM 分析

图 1 是纯 PP 和 QE 粉用量为 3 wt% 的复合材料在 130 °C 等温结晶过程中不同结晶时间下的 POM 图,结果表明,样品中能观察到明显的“黑十字消光”图案,纯 PP 及 PP/QE 复合材料的晶体形态均是球晶,是以晶粒为中心沿各个方向放射生长的。随着等温时间的延长,晶体持续生长,结晶后期相邻球晶相互挤压变形,球晶之间出现明显的边界,出现不规整的多边形形状。对比纯 PP 及其复合材料的球晶生长,加入 QE 粉后,聚丙烯的球晶数量增多,晶体尺寸相对减小;等温结晶 90 s 时,复合材料的晶体生长趋于完善,相邻球晶之间出现明显边界,体系结晶基本完成,而纯 PP 无此现象。以上结果表明 QE 粉在 PP 基体中起到高效成核剂的作用,晶核增多,结晶速度加快,促进复合材料结晶。

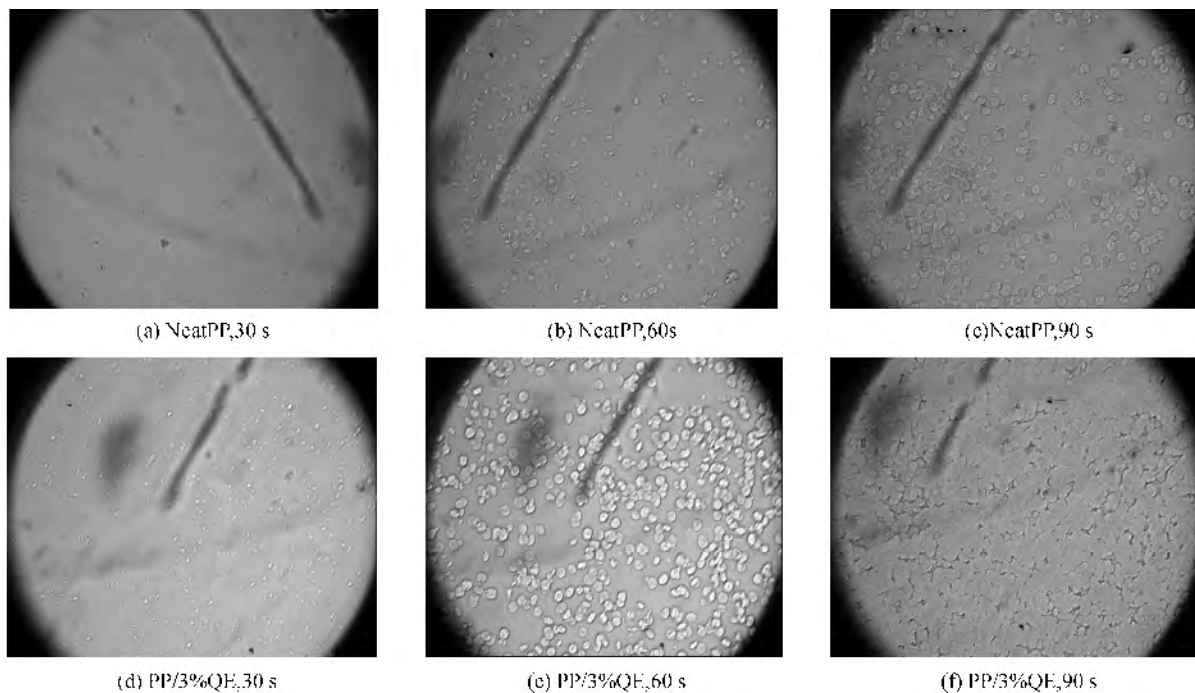


图 1 130 °C 等温结晶过程中 PP 及 PP/QE 复合材料在不同结晶时间下的 POM 图

2.2 QE/PP 纳米复合材料的 DSC 曲线

图 2 为纯 PP 及 PP/QE 复合材料的熔融曲线, QE 粉的引入,导致 PP/QE 共混体系的熔融峰温度(T_m)升高;随着 QE 粉用量的增多,PP/QE 共混体系的熔融峰先向高温偏移,再向低温方向移动,其熔融

焓及熔点列于表 1。由表 1 可以看出,当 QE 粉用量为 3 wt% 时,PP/QE 复合材料的 T_m 为 165.37 °C,较纯 PP 提高了 1.7 °C;进一步提高 QE 粉用量,复合材料的熔点稍有降低。QE 粉用量的不同,材料的熔融焓值变化明显,与 PP/QE 复合材料的 T_m 变化趋势一致。

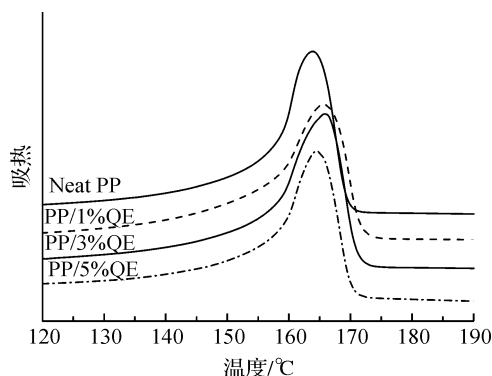


图2 升温速率 10 °C/min 时 PP/QE 复合材料的熔融曲线

表1 纯 PP 及 PP/QE 复合材料的 DSC 分析数据

试样	T_m /°C	T_0 /°C	T_p /°C	ΔT /°C	X_c /%	ΔH_m /(J·g ⁻¹)
Neat PP	163.66	119.4	115.14	48.52	33.43	69.86
PP/1%QE	165.37	125.85	120.05	45.32	36.48	75.49
PP/3%QE	165.53	126.98	124.04	41.49	39.92	80.73
PP/5%QE	164.25	126.75	124.08	40.17	39.50	78.43

图3为冷却速率 10 °C/min 时 PP/QE 复合材料的熔融结晶曲线,由图可得 PP/QE 共混物的初始结晶温度(T_0)和结晶峰顶温度(T_p),列于表1。由图3可以看出,与纯 PP 相比,PP/QE 复合材料的结晶峰向高温方向明显偏移;由表1可以看出,当 QE 粉用量为 3 wt% 时, T_p 值提高了近 9 °C, QE 粉用量进一步增加, T_p 值变化不大(124 °C 左右)。这表明少量的 QE 粉,在 PP 基体中起到了高效的成核剂作用,可以为 PP 大分子链提供充足的成核活性位点诱导结晶,使 PP 结晶更加容易,结晶温度则随之升高;当 QE 粉含量过高时, T_p 值变化幅度不大,这可能是由于 QE 粉在 PP 基体中分散不均匀和成核活性位点达到饱和造成的。DSC 结果表明,PP/QE 复合材料的结晶度和结晶速率均有所提高。聚合物的结晶速率可由过冷度($\Delta T = T_m - T_p$)反映, ΔT 越小,结晶温度越高,分子链运动能力越强,结晶速度越快^[15]。QE 粉用量增加,PP/QE 复合材料的过冷度值明显减小,则共混体系的结晶加快。随着 QE 粉用量增加,复合材料的结晶度增大,当 QE 粉用量为 3 wt% 时,复合材料的结晶度达到峰值(39.92%),与纯 PP 相比,结晶度提高了 6%;当 QE 粉含量进一步增加时,复合材料的结晶度稍有下降(39.00%)。这也说明了,少量 QE 粉在复合材料体系中起到了成核剂的作用,能够促进结晶,但当 QE 粉含量过高时,成核作用下降,复合材料的结晶度不再增加。

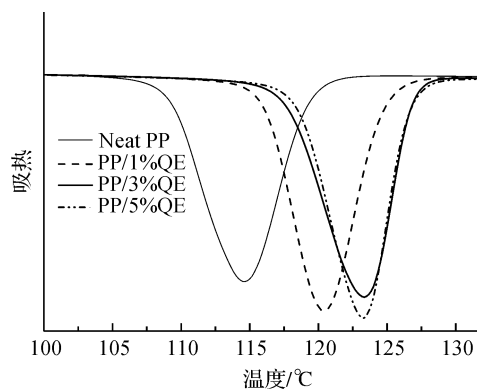


图3 冷却速率 10 °C/min 时 PP/QE 复合材料的熔融结晶曲线

2.3 PP/QE 纳米复合材料的成核活性分析

与传统从定性角度研究外来基质的成核活性不同,Dobrev 法^[16]是一种定量分析非等温结晶过程中填料在聚合物基体中的成核活性(φ)大小的主要方法。 φ 值可由式(1)计算得:

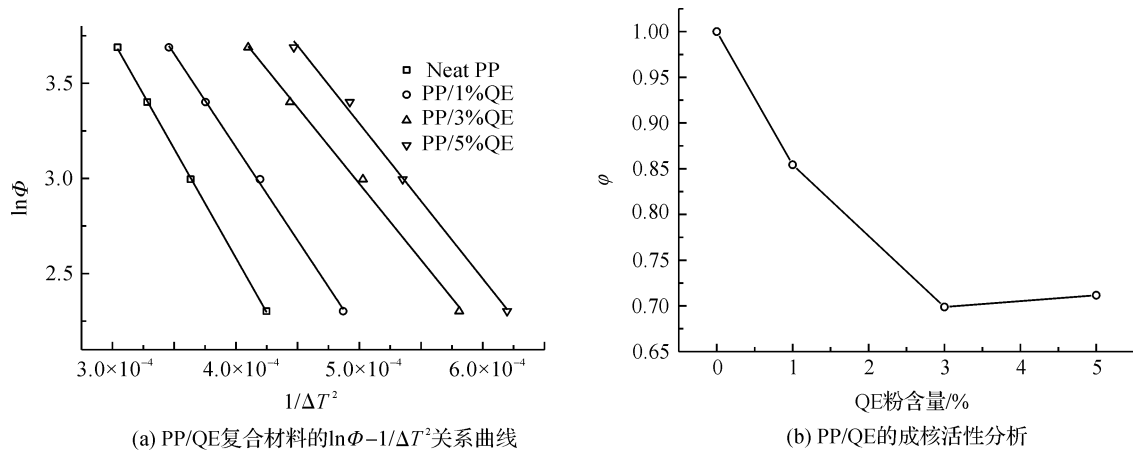
$$\varphi = \frac{B^*}{B} \quad (1)$$

式中: φ 代表填料/聚合物共混体系非等温结晶过程中的三维成核功的减少的程度,是成核剂对聚合物成核能力的量度,其值介于 0 与 1 之间。 φ 值越小,添加剂的成核活性越高。 B^* 和 B 分别代表聚合物在非均相和均相条件下结晶时的三维成核功,其数值可以根据式(2)方程得到:

$$\ln \varphi = C - \frac{B}{\Delta T^2} \quad (2)$$

式中: Φ 是降温速率,°C/min; C 为常数, ΔT 是过冷度($\Delta T = T_m - T_p$),°C。

改性剂 QE 粉在 PP 的非等温结晶过程中起到促进异相成核的作用,因此对 QE 粉成核活性的研究有一定的意义^[17]。图4(a)为根据公式(2)作图得到的 PP/QE 复合材料的 $\ln \Phi - 1/\Delta T^2$ 关系曲线,可以看到各个试样均呈现良好的线性关系。根据拟合直线得到了 PP 均相结晶时的 B 值及 PP/QE 复合材料各自的 B^* 值。根据公式(1)得到了图4(b),由图可以看到 QE 粉的引入,大幅提高了材料的成核活性;随着 QE 粉含量的增加, φ 值呈现出先减小后小幅度增大的趋势;当 QE 粉含量为 3 wt% 时,PP/QE 复合材料的 φ 值在 0.7 左右,远小于 1;而随着 QE 粉添加量的继续增大(3 wt% 增至 5 wt%), φ 值小幅增大,这意味着 PP/5%QE 试样的成核活性略有下降,这可能是由于 QE 粉在 PP 基体中的分散较差导致的,这与上述过量 QE 粉导致 PP 基体的结晶度减小的分析结果一致。

图 4 PP/QE 复合材料的 $\ln \Phi - 1/\Delta T^2$ 及成核活性曲线

2.4 PP/QE 纳米复合材料的热重分析

表 2 和图 5 分别为记录了 PP/QE 复合材料的热重分析数据和热重曲线。由表 2 可以看出,PP/QE 复合材料的热分解过程只有一个失重阶段,QE 粉含量为 5 wt% 时,其初始分解温度(质量损失 5 wt%)、半寿温度(质量损失 50 wt%)和终止分解温度分别为 422.88、453.42 °C 和 485.68 °C,与纯 PP 相比,分别提高了 48.34、16.96 °C 和 3.35 °C,表明 QE 粉的加入,明显提高 PP 的分解温度,增强复合材料的热稳定性。这可能是由于,QE 粉的加入,PP/QE 共混体系的结晶性能增强,导致分子间相互作用力增大,分子链运动受到限制作用增强,热稳定性得到改善。由图 5 可直观看出,随着 QE 粉含量增加,复合材料的初始分解温度及半寿温度逐渐向高温方向移动,热分解曲线斜率增大;QE 粉含量为 5 wt% 时,热分解曲线斜率最大。

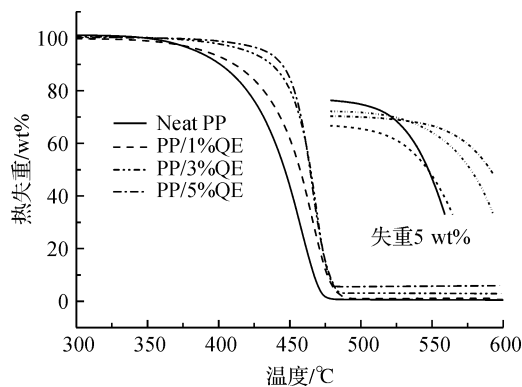


表 2 纯 PP 及 PP/QE 复合材料的热重分析

试样	初始分解温度 /°C	半寿温度 /°C	终止分解温度 /°C
Neat PP	374.54	436.46	482.33
PP/1%QE	379.88	446.66	491.67
PP/3%QE	410.59	454.28	486.33
PP/5%QE	422.88	453.42	485.68

3 结 论

本文选用 QE 粉改性 PP,利用 DSC、POM 和 TG 研究 PP/QE 复合材料的非等温结晶过程,并对其成核活性、热稳定性进行了比较,研究结果如下:

a) PP/QE 复合材料的 POM 研究表明,QE 粉的加入提高 PP 基体的结晶速度,且在一定的范围内随着 QE 粉含量的增加而增大,制备的 PP 球晶尺寸小密度高;QE 粉起到异相成核作用,促进结晶。

b) DSC 研究表明,QE 粉的加入,明显提高 PP 的成核活性,但由于改性剂在基体中的团聚,添加量为 3 wt% 的时复合材料的成核活性最高,聚丙烯的结晶度由 33.43% 提高到 39.92%,结晶峰温度也由 115.14 °C 升高到 124.04 °C;QE 粉用量的增加,PP/QE 复合材料的过冷度逐渐减小。

c) 热重分析结果表明,当改性剂 QE 粉含量为 5 wt% 时,与纯 PP 相比,复合材料的初始分解温度、半寿温度和终止分解温度分别提高 48.34、16.96 °C 和 3.35 °C;QE 粉的加入,共混物的热稳定性大幅提高。

参考文献:

- [1] 张如心,张顺花,杨勉.壳聚糖/聚丙烯共混熔体的剪切流变性能[J].现代纺织技术,2016,24(5):1-4.
- [2] Zhang S, Zhu G, Yang F. Influence of mica particles on rheological and thermal properties of polypropylene[J]. Rare Metal Materials & Engineering,2012,41(11):234-237.
- [3] Ummartyotin S, Pechyec C. Microcrystalline-cellulose and polypropylene based composite: a simple, selective and effective material for microwavable packaging[J]. Carbohydrate Polymers,2016,142(12):133-140.
- [4] Jacob R, Isac J. Dynamic mechanical analysis and thermal degradation of jute fiber reinforced BSFT (Ba_{0.6}

- $\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$), ($x=0.1$)-polypropylene composite [J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP), 2017, 55(7): 497-502.
- [5] Peng Y, Wang G, Xue X, et al. Preparation and thermo-mechanical properties of heat-resistant epoxy/silica hybrid materials [J]. Polymer Engineering & Science, 2008, 48(6): 1214-1221.
- [6] Coe V, Chamoeau L M, Derat E, et al. Silicates as latent alkyl radical precursors: visible-light photocatalytic oxidation of hypervalent bis-catecholato silicon compounds [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(39): 11414-11418.
- [7] Herling M M, Rieß M, Sato H, et al. Purely physisorption-based CO₂-selective gate-opening in microporous organically pillared layered silicates [J]. Angewandte Chemie, 2018, 130(2): 564.
- [8] 阿旺次仁, 李红娜, 唐哲仁, 等. 以一种黏土矿物材料为非均相类芬顿催化剂对甲基橙的降解 [J]. 环境科学研究, 2017, 30(11): 1769-1776.
- [9] Lee J D, Kulkarni A, Kim T, et al. Electrical properties of “Quantum Energy[®] Radiating Material” produced from natural clay minerals of South Korea [J]. Materials Focus, 2014, 3(6): 491-495.
- [10] Bahng G W, Lee J D. Development of heat-generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating super microorganisms [J]. Textile Research Journal, 2014, 84(11): 1220-1230.
- [11] Lee H T, Han D, Lee J B, et al. Biological effects of indirect contact with QELBY[®] powder on nonmacrophagic and macrophage-derived cell lines [J]. Journal of the Preventive Veterinary Medicine, 2016, 40(1): 1-6.
- [12] 徐文, 武小雷, 孙伟福. 聚合物/层状矿物纳米复合材料的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(5): 769-779.
- [13] Kizilduman B K, Alkan M, Dogan M, et al. Al-pillared-montmorillonite/poly methyl methacrylate nanocomposites: the effects of solvent types and synthesis methods [J]. Advances in Materials Science, 2017, 17(3): 5-23.
- [14] Bahng G W, Lee J D. Development of heat-generating polyester fiber harnessing catalytic ceramic powder combined with heat-generating super microorganisms [J]. Textile Research Journal, 2014, 84(11): 1220-1230.
- [15] Wang S J, Liu J Y, Chu L Q, et al. Preparation of polypropylene microspheres for selective laser sintering via thermal-induced phase separation: Roles of liquid-liquid phase separation and crystallization [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2017, 55(4): 320-329.
- [16] Dobrev A, Gutzow I. Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. I. Theory [J]. Journal of non-crystalline solids, 1993, 162(12): 1-12.
- [17] Slouf M, Vacková T, Zhigunov A, et al. Nucleation of polypropylene crystallization with gold nanoparticles. Part 2: relation between particle morphology and nucleation activity [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2016, 55(4): 393-410.

Study on crystallization properties and thermal properties of polypropylene/quantum energy[®] powder nanocomposites

WANG Kai, ZHANG Shunhua, LIN Qisong

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

Abstract: Polypropylene/quantum energy[®] nanocomposites were prepared by melt blending with Harp mixing torque rheometer. The effects of quantum energy[®] powder as the modifier on crystallization properties and thermal properties of PP/QE nanocomposites were studied by polarizing microscope with heating and freeing stage (POM), thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimeter (DSC). And the Dobrev method was used to quantitatively study the nucleation activity of non-isothermal crystallization of PP/QE nanocomposites. The results showed that QE powder could promote heterogeneous nucleation in PP crystallization, accelerate the crystallization rate, increase the number of spherulites and reduce the size. When the additive amount of QE powder was 3 wt%, the nucleation activity of the sample was the highest. The crystallization temperature and crystallinity of PP increased by 8.9 °C and 6.49%, respectively; the melting point increased slightly; the super-cooling degree decreased; the crystallization capacity strengthened. The initial decomposition temperature of PP/5%QE nanocomposites increased from 374.54 °C to 422.88 °C, and the thermal stability of PP/5%QE nanocomposites increased greatly.

Key words: quantum energy[®] powder; nanocomposites; crystallization properties; nucleation activity; thermal properties

(责任编辑: 廖乾生)

编织角对三维编织复合材料弯曲性能的影响

胡 慧,刘宜胜,陈辽开

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘 要:以亚麻纤维为增强纤维、聚乳酸(PLA)树脂为基体制成不同编织角的三维编织复合材料,运用软件 ABAQUS 对模型弯曲性能进行数值模拟研究,分析模拟过程中纤维增强体和基体的应力分布;用万能试验机进行三点弯曲实验,研究材料的准静态三点弯曲行为。比较仿真和实验数据,结果显示:不同编织角的弯曲应力曲线趋势变化较接近,且在一定范围内,随着编织角度的逐渐增大,复合材料的弯曲强度及模量逐渐减小。将实验结果与有限元分析进行比较,验证了该有限元模型的正确性。

关键词:三维编织;亚麻纤维;数值模拟;编织角;弯曲应力

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 11-0703-06

0 引 言

三维编织复合材料是利用编织技术将纤维织成三维整体织物,再与基体(树脂、金属等)复合的纺织结构材料,与层合复合材料相比,它克服了层间强度低、受力后易分层的缺点,因其比强度高、力学性能优良等优点,被广泛应用于航空、航天、军事领域及民用领域^[1-4]。

近年来,国内外众多学者对于三维编织复合材料力学性能进行了研究,曹海建等^[5-6]研究了编织结构、编织角度等结构参数对玻璃纤维/树脂复合材料管件弯曲性能及轴向压缩性能的影响规律。马少华等^[7]认为湿热环境对碳纤维环氧树脂复合材料弯曲强度的影响大于弯曲模量的影响,干态试样发生脆性断裂,湿态试样只有在高温下才发生断裂。Joseph 等^[8]研究了短剑麻纤维/低密度聚乙烯复合材料的力学性能。孙颖等^[9]研究了碳/芳纶混编三维编织复合材料拉伸性能,发现同种编织结构下,碳/芳纶混编复合材料的各项性能明显优于单一复合材料。上述这些复合材料的成分大部分是不完全降解的,废弃物处理中会给环境带来污染。随着人

们环保意识的增强,越来越多的人开始致力于研究用天然植物纤维与可完全降解树脂结合制成的可降解复合材料,例如麻纤维增强聚乳酸复合材料^[10]。

本文中复合材料使用的纤维是天然植物纤维亚麻,使用的树脂是可降解聚乳酸(PLA),先用三维绘图软件 SolidWorks 构造三维编织亚麻材料模型,采用有限元模拟软件 ABAQUS 对模型进行网格划分及静力学弯曲性能模拟,通过载荷-位移数据计算模型弯曲应力-位移数据,分析出不同编织角度对复合材料的弯曲性能及各材料的应力分布,结合实验结果,对编织结构的优化提出建议。

1 有限元仿真

1.1 工作原理

有限元分析是利用数学近似的方法对真实物理系统(几何和载荷工况)进行模拟,其基本原则是保证计算结果正确性和控制模型计算规模。有限元分析工作原理是:首先对复合材料模型进行基本设定,旨在减少计算量,再根据复合材料的几何特征建立几何模型,并对材料各成分赋予材料属性,最后根据实验加载方式设置合理的边界条件和加载设定。

1.2 基本设定

为了简化模型并减少数值模拟中的计算量,参照文献[11-12],本文在建立复合材料结构模型时进行了以下设定:

a) 实验中将编织好的纤维绳子压扁后再与树脂复合,所以三维建模将纤维截面设置成椭圆形(如图1所示),且纤维截面沿长度方向保持不变,纤维为横观各项同性材料。

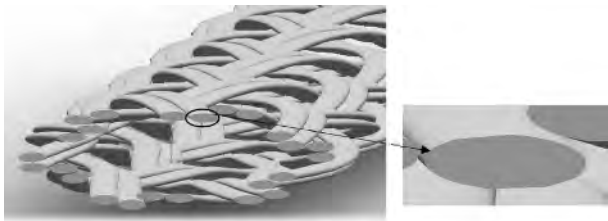


图1 纤维模型示意(右图为局部放大图)

b) 纤维束模型是建立有限元全尺寸细观结构的基础,预成型体固化形成复合材料后,树脂会浸润到纤维束间,因此,假设纤维束是含有亚麻纤维束和树脂的单向板,如图2所示。

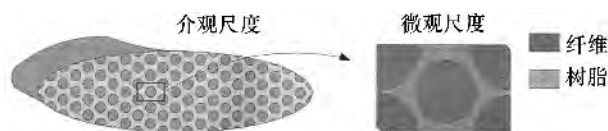


图2 纤维束模型

c) 复合过程是理想条件下进行的,纤维和树脂界面性能良好。树脂中没有裂痕、缺陷和气泡等会产生应力集中点的位置。

d) 碳纤维和树脂基体界面为理想粘结状态。

e) 板件与压头或托头之间光滑接触,无摩擦。

1.3 构建有限元模型

本次仿真实验建立了三种模型,编织角度分别是 35° 、 45° 、 55° ,下面以 55° 为例介绍模型的构建。

首先用软件 SolidWorks 建立亚麻编织模型,如图3所示。通过切除功能建立符合材料中树脂基体的结构模型,建立三点弯曲测试压头的结构模型,并将 ABAQUS 界面中组装纤维束、树脂基体及试验测试压头的结构模型,如图4所示。

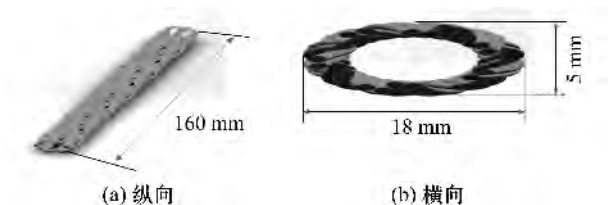


图3 亚麻纤维几何模型

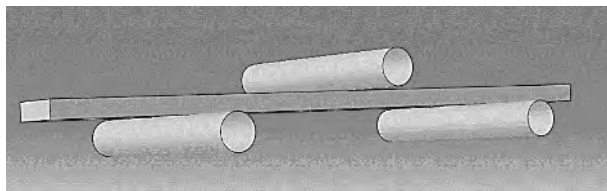


图4 复合材料及压头结构模型

在 ABAQUS 中设置复合材料纤维束、树脂基体的力学性能参数,如表1所示。

表1 材料的属性

材料	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	弹性模 量/GPa	泊松 比	杨氏模 量/GPa	比模量/ ($\text{GPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	剪切模 量/GPa
亚麻	1.50	50.00	0.49	28.00	18.40	—
树脂	1.30	2.04	0.30	—	—	0.78

使用 ABAQUS 网格划分功能中四面体网格对复合材料及压头进行网格划分,旨在保证模拟精度前提下提高计算机计算效率。划分网格后的模型如图5所示,其中纤维采用的是具有最高计算精度的 C3D8R 实体单元,因为纤维截面形状规则、运动轨迹规律。树脂是填充进纤维束间,故内部结构较复杂,采用的是 C3D4 实体单元,压头和托头的网格类型与编织纱相同,假定与试件光滑接触,其中编织角为 35° 、 45° 和 55° 三维编织复合材料模型的总网格数量分别为 503754、873620、1217309。实际结构中,树脂和纤维之间存在摩擦,由于摩擦系数未知,分析中假定加载过程中两者不发生滑移,故采用绑定约束,树脂为“主动面”,纤维为“从动面”,纱线之间定义为“自接触”。根据实验测试情况设置边界条件,Y、Z方向完全固定,对X方向设置15 mm的位移,提交计算。

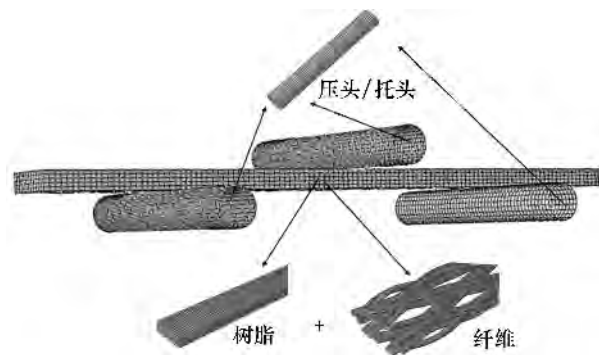


图5 划分网格后的复合材料结构模型

2 实验

2.1 复合材料制备

2.1.1 材料

纤维:亚麻纤维,湖州练市明通麻纺厂;树脂:聚

乳酸,浙江海正生物材料股份有限公司,保持干燥,闲置期限不超过三个月。

2.1.2 三维编织复合材料的制备工艺

a) 编织物的预处理:用环形编织机将 24 根半径为 1 mm 的亚麻纤维编织在芯轴上,通过改变编织机的卷曲速度和环形速度编织出具有不同编织角度的纤维试样。

b) 复合成型:将预先织成的三维织物裁剪成 500 mm 长度,浸渍树脂胶液,抽出芯轴,在 Y/TD71-45A 塑料制品液压机上进行模压。

c) 复合材料的制备:自然冷却,待树脂固化以后,将试样切割成 160 mm,即得三维板状编织复合材料。

材料制备参数如表 2 所示,实验过程示意如图 6 所示。

表 2 材料制备参数

编织角度/(°)	卷曲速度/(mm·s ⁻¹)	交织点密度/(个·50 mm ⁻¹)	纤维体积含量/%
35	4.37	9.00	34.44
45	3.22	11.00	37.79
55	2.38	14.50	41.54

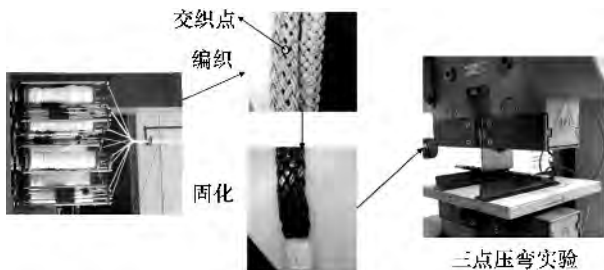


图 6 实验过程示意

2.2 测试标准

本次三点压弯实验的参考标准为 GB/T 3356-2014《定向纤维增强聚合物基复合材料弯曲性能试验方法》,选择工作极限为 100 kN 的万能试验机,压缩速度为 2 mm/min,压缩位移为 15 mm。示意如图 7 所示,其中压头/托头直径 $D=\phi 10$ mm,板件高度 $H=5$ mm,两托头中心距 $L_1=100$ mm,板件长度 $L_2=160$ mm,压头/托头长度 $L_3=70$ mm,板件宽度 $B=18$ mm。

3 三点弯曲结果分析

3.1 有限元模拟结果分析

在复合材料的三点弯曲试验中,一般只能得到最终的抗弯力-位移曲线,直接观察弯曲过程纤维和树脂的变形及其与应力分布的相互作用是很困难

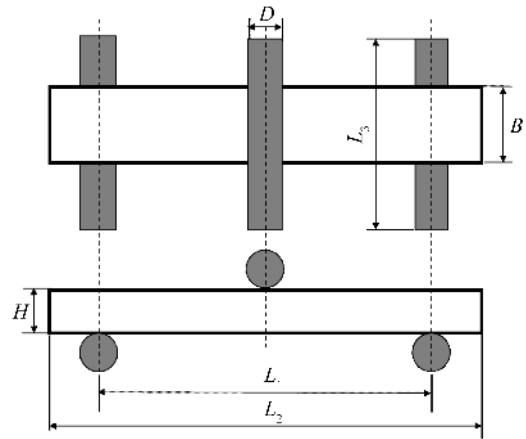


图 7 三点压弯示意

的,而有限元模拟则可以解决这一问题,清晰直观展现材料弯曲过程中应力分布及应力传播方式。

以编织角为 55°的仿真分析为例介绍复合材料的仿真结果,材料弯曲过程等效应力变化云图如图 8 所示。由图 8 可知,当压头匀速向下移动时,与压头接触部分的材料开始弯曲受力,随着压头继续下移,材料上应力开始以压头为中心向两端开始扩散,材料受力增加,发生空间弯曲变形,最大应力分布在与压头接触的位置,即中间段,最小应力值分布在两边托头位置处。纤维和树脂特征点的等效应力(米塞斯应力)-时间曲线如图 9 所示,纤维所受的最大应力为 20.96 MPa,树脂所受最大应力为 10.17 MPa,当模拟的等效应力强度达到结构材料的极限强度时,认为材料被破坏,并且应力不再增加。

将有限元分析中抗弯力的数据导出,通过公式计算出弯曲应力,绘出如图 10 所示的弯曲应力-位移曲线。结合图 8 和图 9 可知,在三点压弯的前期,曲线处于线性阶段,应力较小,模型开始弯曲,应力集中不明显,当弯曲应力达到最大值时,由于树脂的应变率比纤维低,发生相同形变时,两者的粘连层发生破坏,树脂开始剥离,在应力达到峰值后,由于纤维与树脂分离,失去固化作用的纤维体表现为柔性,且纤维的拉伸模量较大,因此曲线趋于平缓,通过数值仿真结果中所反映的应力情况,说明了在树脂与纤维分离之前复合材料结构件中纤维承受了主要的外载荷力,而树脂在该过程中主要作用是把纤维粘接成为整体,使之能起协同作用,并保护纤维不受腐蚀和机械损伤,并且传递应力。

经典层合板理论是基于基尔霍夫-勒夫(Kirchhoff-Love)假设即直线法假设和法线长度保持不变、 z 向应力可以忽略假设建立的薄层合板中面变形方程,其缺点是只能计算面内应力,而基于有

限元分析方法建立的三维编织复合材料结构模型,能得到材料内部结构的应力分布,对复合材料的性

能强度分析及预测具有重要的理论意义和实用价值。

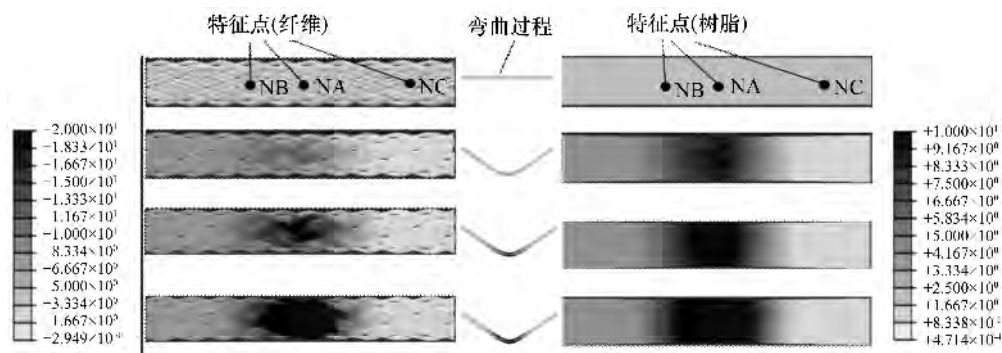


图8 编织角为55°的材料弯曲过程与等效应力变化云图

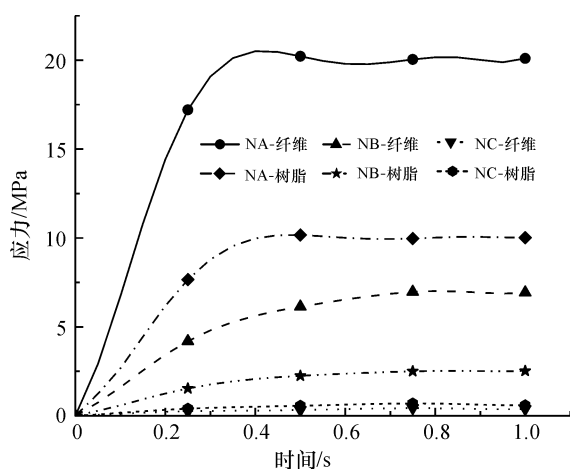


图9 编织角为55°的树脂和纤维特征点的等效应力-时间曲线

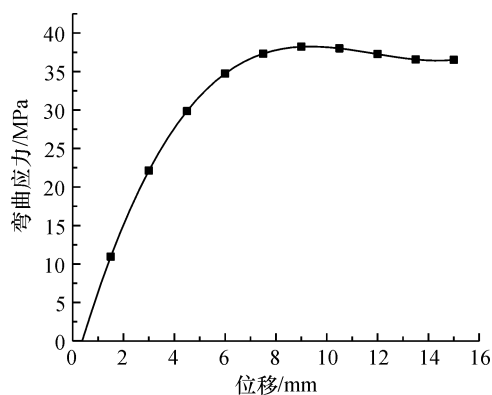


图10 编织角为55°的材料弯曲应力-位移曲线

3.2 模拟结果与实验对比分析

图11为编织角55°材料的实验和仿真结果不同视野的对比,其中仿真结果将纤维和树脂的结果分开显示。将数值模拟的各个角度分析数据提取,并用公式计算出弯曲强度(最大弯曲应力)、达到弯曲

强度产生的应变以及弯曲模量,与实验结果进行对比,如图12和表3所示。表3中 σ_M 为弯曲强度, ϵ_M 为达到弯曲强度的应变, E 为弯曲模量。

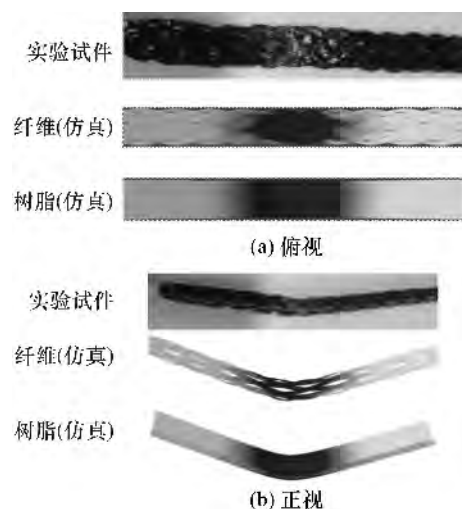


图11 编织角为55°材料的实验与仿真结果对比

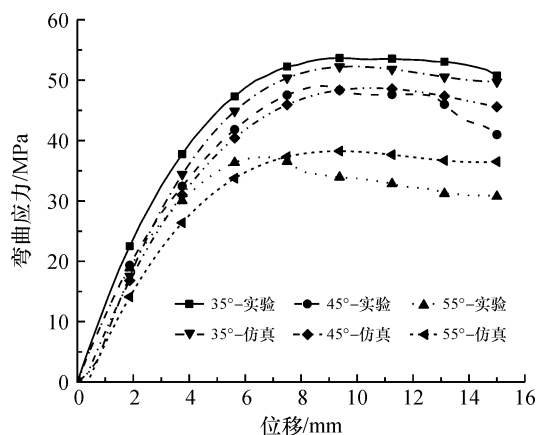


图12 不同编织角的材料弯曲应力-位移曲线

表 3 不同编织角的材料弯曲强度、应变及弯曲模量参数

角度/(°)	参数						
	σ_M /MPa		σ_M 相对误差 标准差/%	E /MPa		ϵ_M	
	仿真	实验		仿真	实验	仿真	实验
35	52.27	53.67	7.93	948.77	970.14	0.05	0.05
45	48.69	49.11	7.35	891.06	882.38	0.05	0.06
55	38.25	37.28	15.94	691.28	653.91	0.05	0.06

由图 12 和表 3 可知,有限元模拟结果无论从曲线趋势还是从弯曲应力,都与实验结果接近。数值模拟是在理想条件下计算的,因此,模拟曲线比实验曲线更加平滑。从整体来看,各个角度的曲线都是先呈线性上升达到最大值,然后曲线趋于平缓或略微下降,达到弯曲强度的应变,仿真与实验结果都接近于 0.05。

在表 3 中,编织角为 35°的复合材料的弯曲强度和弯曲模量是三种情况中最大的,编织角为 55°的材料强度和模量都是最小的。而 45°、55°编织角的材料在三点压弯后期弯曲应力出现较明显的下降。图 13 为不同编织角复合材料纤维应力集中区域特征点的应力-时间曲线,由图可知三种情况纤维所受最大应力值较一致,试验过程表明纤维应力均达到极限值。随着试件的损伤,材料特征点的等效应力都会出现一个跌落,弯曲强度越大,等效应力跌落出现的越晚,曲线越平缓。这是由于材料的强度较低时,基体的应力很难传递到纤维上,纤维不能起到承载作用,而基体的模量低,使得材料在较小载荷作用下就开始出现损伤;当材料的强度较高时,纤维能起到较好的承载作用,因此材料能承受较大的载荷。

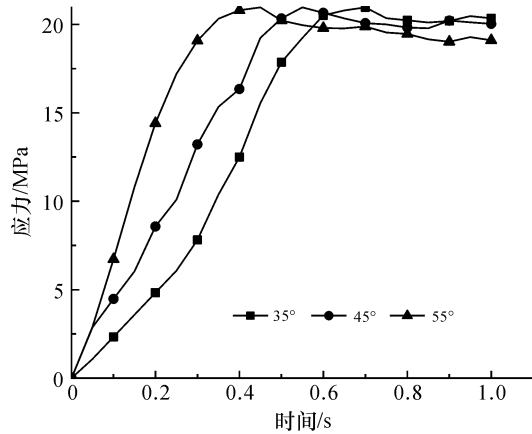


图 13 不同编织角的复合材料应力-时间曲线
(应力集中处特征点-NA)

在实验中,试件的破坏模式大都是管件顶面树脂剥落,极少数出现底部树脂拉伸断裂。而增强体纤维未出现明显的破坏。三种试件的破坏样貌如图

14(a)所示,白色区域为树脂剥落样貌,图 14(b)是数值模拟的结果。不同编织角度的材料,其树脂剥落面积也存在差异,图中可以看出,35°的材料面积最大,其次是 45°,55°的材料面积最小。相同长度情况下,较大编织角的纤维体积含量较高,因此在压弯过程中,更多的纤维参与受力拉伸,由于纤维的增强体特性,树脂剥落面积会随编织角度增大而减小。仿真结果与实验大致吻合。

本文中借助 ABAQUS 有限元模拟软件得到的材料应力分布以及材料弯曲应力-位移曲线与实验结果具有较好的一致性,说明所建立的三维复合材料的有限元模型正确有效,借助有限元分析软件对复合材料力学性能进行预测与分析,比较经济有效。

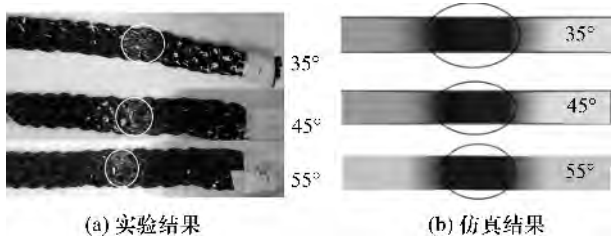


图 14 不同编织角的材料破坏区域大小对比

4 结 论

由有限元模拟计算结果得到材料的变形形态、应力分布等,并将四种角度的数值模拟结果和实验结果对比分析,所得结论如下:

a) 应力分布情况:最大应力值分布在直接与压头接触的中间部分,近似地呈对称分布,最小应力值分布在两端托头处,纤维所受应力高于纤维,当应力达到最大时,树脂开始断裂剥离,纤维表现为柔性,曲线趋于平缓,不会出现骤然下降,体现了纤维的增强体特性和抗弯能力。

b) 复合材料弯曲强度、弯曲模量及树脂剥落面积均与纤维编织角有关,结合仿真和实验结果,较低的编织角的复合材料拥有较高的强度,抗弯能力较强,35°编织角的复合材料体现的弯曲性能在三者之中最优。

参考文献:

- [1] 宋云飞, 杜宇. 三维编织复合材料力学性能研究现状[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(10):104-109.
- [2] 李嘉禄. 三维编织技术和三维编织复合材料[J]. 新材料产业, 2010(1):46-49.
- [3] Mahmood A, Wang X W, Zhou C W. Modeling strategies of 3D woven composites: A review [J]. Composites Structures, 2011, 93(8):1947-1963.
- [4] Dian S L, Lu Z X, Jiang N, et al. High strain rate behavior and failure mechanism of three-dimensional five-directional carbon/phenolic braided composites under transverse compression[J]. Composites Part B, 2011, 42(2):309-317.
- [5] 曹海建, 陈红霞, 黄晓梅. 三维管状编织复合材料的弯曲性能研究[J]. 产业用纺织品, 2016, 34(11):10-13.
- [6] 曹海建, 陈红霞. 三维管状编织复合材料的制备及轴向压缩性能研究[J]. 现代纺织技术, 2017, 25(5):7-9.
- [7] 马少华, 王勇刚, 回丽, 等. 湿热环境对碳纤维环氧树脂复合材料弯曲性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(02):81-87.
- [8] Joseph K, Thomas S, Pavithran C, et al. Tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(10):1731-1739.
- [9] 孙颖, 刘俊岭, 郑园园, 等. 碳/芳纶混编三维编织复合材料拉伸性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(2):49-54.
- [10] 郭伟娜. 植物纤维增强可降解复合材料的研究现状[J]. 国外丝绸, 2009(1):25-29.
- [11] 冯古雨, 曹海建, 钱坤, 等. 三维角联锁机织复合材料弯曲抗疲劳性能有限元分析[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(2):5-9.
- [12] Li Y Y, Gan X H, Gu B H, et al. Dynamic response and damage evolutions of four step 3-D braided composite subjected to high strain rate punch shear loading[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(12):1635-1650.

Effect of braiding angles on bending properties of 3D braided composite material

HU Hui, LIU Yisheng, CHEN Liaokai

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

Abstract: A three-dimensional braided composite material with different braiding angles was prepared by applying flax fiber as reinforcing fiber and polylactic acid (PLA) resin as matrix. The numerical simulation of the bending behavior of the model was carried out by using ABAQUS to analyze the stress distribution of the material fiber reinforcement and matrix during the experimental simulation. A universal testing machine was used for three-point bending experiment to study the quasi-static three-point bending behavior of the material. The comparison of simulation and experimental data showed that the bending stress curve trends of different braiding angles are close to each other, and within a certain range; as the braiding angle increases, the bending strength and modulus of the composite material gradually decrease. The meta-analysis results were compared with the experimental results to verify the correctness of the finite element model.

Key words: three-dimensional braiding; flax fiber; numerical simulation; braiding angles; bending stress

(责任编辑: 唐志荣)

具有三重交联结构导电水凝胶的制备及其性能

楼永坚,罗光彦,赵阳,付飞亚,刘向东

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘 要: 导电高分子水凝胶作为一种新型导电材料,由于其良好的导电性和水凝胶独有的溶胀特点,在生物传感器、电器元件等领域展现了巨大的应用价值。以丙烯酰胺(AAm)作为主体材料,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BisAAm)作为化学交联剂,同时引入甲基丙烯酸月桂酯(LMA)和十二烷基溴化铵(DTBA)组成的胶束交联及丙烯酸钠(SAA)和甲基丙烯酰氯乙基三甲基溴化铵(DMC)形成的阴阳离子静电力交联,再添加适量的石墨粉,通过自由基聚合制备机械性能和导电性能优良的三重交联结构复合导电水凝胶。研究表明:水凝胶中 BisAAm 含量为 0.180 mol/L,DTBA 的含量为 0.148 mol/L 时,能获得最佳机械性能并兼导电性能,其压缩模量为 0.340 MPa,拉伸模量为 0.090 MPa,电导率为 1.32 S/m;该水凝胶具有一定自愈性和 pH 敏感性,是一款综合性能优良的智能导电复合水凝胶,具有广阔的应用前景。

关键词: 三重交联;导电水凝胶;机械性能

中图分类号: TB381

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 11-0709-06

0 引言

导电水凝胶是一类具有良好的生物相容性、较高柔韧性,同时具备优良电学性能的新兴材料。在传感器、生物医药和组织工程材料等诸多领域有着传统导电材料不可替代的用途^[1-3]。但大部分导电水凝胶机械性能比较差,尤其当水凝胶中含水量提高时,其机械强度大幅下降,甚至发生碎裂。

为改善导电水凝胶机械性能,较多研究采用两步法制备双网络结构的导电水凝胶。一般而言,在已聚合交联成型的水凝胶的基础上,渗入不同种类交联单体和引发剂,进行二次聚合形成双网络结构^[4-5],所获得的导电水凝胶虽然机械性能优良,但合成方法较为繁琐。部分报道采用在导电水凝胶内添加无机粒子的方法提高机械性能^[6-7],但无机粒子的添加通常遵循逾渗理论,即添加量小于阈值,机械性能增加不明显,一旦越过阈值机械性能就有明显跃迁。因此常因阈值过高,导致无机粒子堵塞导电通道,水凝胶导电性能下降。也有对纳米无机粒子

进行表面修饰,并原位聚合制备水凝胶的方法^[8]。该方法的优点是无须添加大量粒子就能明显提高力学性能,其力学性能是普通化学交联水凝胶的 10 倍以上,但该方法对纳米粒子的选择较为苛刻,且只能通过原位聚合合成,较为单一和繁琐。

导电水凝胶按导电介质可分为聚电解质水凝胶^[8-9]、导电高分子水凝胶^[10-11]及酸掺杂水凝胶^[12-13]三类。其中导电高分子水凝胶以聚吡咯、聚苯胺等高分子作为导电载体,该类水凝胶具有较高的电导率,但一些导电高分子的生物毒性和颜色限制的该类水凝胶的应用。酸掺杂水凝胶是一类以质子酸为导电载体的导电水凝胶,由于水凝胶电导率与酸含量和固含量密切相关,对使用环境要求较为苛刻,也限制了该水凝胶的应用范围。相对而言,聚电解质水凝胶凭借更好的生物相容性和电导率及较高的环境适应性,具有更广阔的应用前景。

本文采用聚丙烯酰胺(PAAm)作为该水凝胶的结构主链,以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BisAAm)交联剂聚合获得的共价键交联,十二烷基溴化铵(DTBA)

和甲基丙烯酸月桂酯(LMA)构建的疏水缔合物物理交联,以及甲基丙烯酰氯乙基三甲基溴化铵(DMC)和丙烯酸钠(SAA)静电力作用形成的物理交联,构成的三重交联结构提高导电水凝胶的机械强度,依靠SAA实现水凝胶的高度导电性能,并掺杂一定的石墨粉进一步改善凝胶的机械性能,通过调整优化配比及反应条件,制备了同时具有优良机械强度和导电性能的复合导电水凝胶材料。在此基础上,探索该复合凝胶体系中DTBA、BisAAm含量及SAA和DMC摩尔比对压缩模量、拉伸模量和导电性能的影响规律,并探究该复合凝胶体系自愈性和pH敏感性。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

丙烯酰胺(AAm),甲基丙烯酸月桂酯(LMA),丙烯酸钠(SAA),氢氧化钠,盐酸,N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BisAAm),过硫酸铵,十二烷基三甲基溴化铵(DTBA),亚硫酸钠,甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),以上药品均为分析纯,购买于上海阿拉丁试剂有限公司;高纯鳞片石墨(粒径小于50 μm),购买于先丰纳米材料有限公司。

1.2 水凝胶的制备

在2.30 g水中依次加入1.00 g(14.00 mmol) AAm、0.24 g(0.52 mmol) DMC、0.11 g(0.11 mmol) SAA和适量 BisAAm(详见表1),搅拌10 min,再加入0.13 g(0.52 mmol) LMA、适量 DTBA(详见表1)和(1.4 wt%)石墨粉,再次搅拌10 min,加入60 μL浓度为1.000 mol/L的亚硫酸钠和60 μL浓度为1.000 mol/L的过硫酸铵,搅拌均匀,置入圆桶形模具($d=14.5$ mm或 4.7 mm, $h=50$ mm),静置2 h后取出,得到圆柱状水凝胶。

1.3 表征与测试

扫描电镜(SEM)测试:新制水凝胶用液氮冷冻后,置于FDU-1100型冷冻干燥机中冻干(日本RIKAKIKAI)24 h,切片镀金后用JSM-5610LV型

扫描电子显微镜(日本电子株式会社)进行观察。

导电性测试:将圆柱形水凝胶放于两块石墨板间,用导线将直流电源(15.2 V,赛克1502DD)、电流表、石墨板串联,用伏安法测水凝胶电阻。再依据公式 $R=\frac{U \times S}{I \times L}$ ^[8],求得水凝胶的电导率,其中: U 为电压, I 为电流, L 和 S 分别表示水凝胶的长度和截面积。

压缩测试:直径14.5 mm的水凝胶于机械性能实验机台(SH-500,温州山度仪器有限公司)按20 mm/min压缩速率进行压缩到水凝胶开裂破碎,记录压缩应变曲线。每组样品重复3次,取其平均值。

拉伸测试:将直径4.7 mm的水凝胶于SH-500型机械性能实验机台(温州山度仪器有限公司)按20 mm/min拉伸速率进行拉伸至水凝胶断裂,记录其拉伸应变曲线。每组样品重复3次,取其平均值。

自愈合实验:将新制水凝胶从中切开,迅速的让两个断面紧密接触在一起,在室温下密封静置3 d,对自愈后的水凝胶进行导电性和拉伸测试。每组样品重复3次,取其平均值。

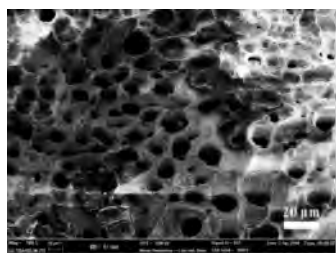
pH刺激响应测试:新制水凝胶先称重后,再浸入不同pH值NaOH或HCl溶液中,溶胀达到平衡后对水凝胶再次称重。每组样品重复3次,取其平均值。

根据 $Q/\%=\frac{(W-W_0)}{W_0} \times 100$ ^[9]计算溶胀度,其中: W 是水凝胶溶胀平衡后质量, W_0 是初始水凝胶质量。

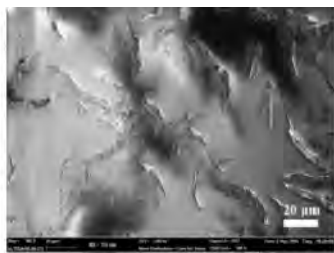
2 结果与讨论

2.1 复合导电水凝胶合成表征

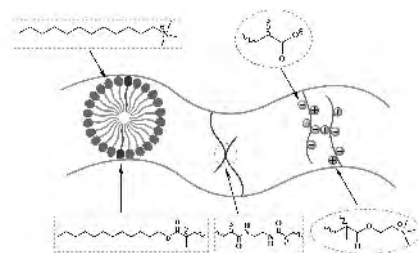
图1为导电复合水凝胶电镜照片及其结构示意图。通过电镜对水凝胶冻干样截面(图1(a))观察发现,自由基聚合形成的化学交联使水凝胶内部成为一个多孔交联网络,其近似圆形的孔型具有较为均一的孔径(均在20 μm左右)。图1(b)为水凝胶表面形貌电镜照片,可以清楚看到水凝胶中的鳞片石墨,其尺寸大小基本符合商品规格(小于50 μm),且较为均匀分散在水凝胶内部。



(a) 水凝胶截面照片



(b) 水凝胶表面照片



(c) 水凝胶结构示意图

图1 导电复合水凝胶电镜照片及其结构示意图

2.2 交联结构对水凝胶机械性能的影响

表 1 为水凝胶的制备条件及相应机械性能比较。从表 1 中 1~5 组实验结果可以看出,随着化学交联剂 BisAAm 含量增加,水凝胶的压缩及拉伸模量均呈现先增后减变化,最大值出现在 BisAAm 含量为 0.180 mol/L 时。表中最小和最大压缩模量值相差约 3 倍,拉伸模量相差约 2 倍。这可能是由于增加 BisAAm 含量使水凝胶化学交联密度升高,引起交联点间分子链段运动阻力变大的结果。当 BisAAm 含量增大为 0.270 mol/L 时,压缩和拉伸模量均较 BisAAm 浓度为 0.180 mol/L 的凝胶明显下降。这是由于水凝胶的化学交联密度过高会使柔韧性下降,抗形变能力降低^[14]。Cohen 等^[15]在以 BisAAm 与 AAm 共聚制备的水凝胶也有类似结果:随着 BisAAm 含量增加,其压缩模量出现先增后减过程,在 BisAAm 含量为 5.6 wt%(相对总单体质量)时,其压缩模量为最大值 0.080 MPa。

表 1 水凝胶的制备条件及相应机械性能

组样	BisAAm /(mol · L ⁻¹)	DTBA /(mol · L ⁻¹)	压缩模量 /MPa	拉伸模量 /MPa
1	0.036	0.024	0.030	0.010
2	0.072	0.024	0.070	0.010
3	0.108	0.024	0.080	0.012
4	0.180	0.024	0.090	0.021
5	0.270	0.024	0.075	0.016
6	0.180	0.048	0.140	0.050
7	0.180	0.148	0.340	0.090
8	0.180	0.240	0.180	0.050
9	0.180	0.336	0.160	0.040

DTBA 含量变化对水凝胶机械强度影响如表 1 中 4 组和 6~9 组实验所示。当 DTBA 含量从 0.024 mol/L 增加至 0.148 mol/L 时,导电水凝胶的压缩模量和拉伸模量分别提高 3.7 倍和 4.5 倍。结合图 1 分析,水凝胶中 DTBA 含量增加,可能会使水凝胶内的胶束量增多,导致水凝胶的疏水缔合物理交联密度提高,压缩和拉伸强度也随之增强^[16]。当 DTBA 含量为 0.240 mol/L 或 0.336 mol/L 时,大量的 DTBA 导致水凝胶内胶束量过多,那么平均每个胶束内包裹的 LMA 分子数量则减少,对应交联点的官能度在下降,自由基聚合后胶束与胶束之间的主链链长变短,无法形成高强度的疏水缔合交联,且水凝胶体系微结构均一性被破坏,因此拉伸及压缩强度也相应变小^[17-18]。

比较表 1 中的九组数据可以看出,当 BisAAm 含量为 0.180 mol/L、DTBA 含量为 0.148 mol/L 时,各交联网络结构在水凝胶中的占比较为协调,制备的复合导电水凝胶机械性能最优。同时,本实验在第 4 组样(表 1)基础上,通过增加水凝胶中 SAA 含量来达到改变与 DMC 摩尔比,探究其对水凝胶压缩强度的影响,如图 2 所示。从中发现当 SAA 与 DMC 含量比接近 1:1 时,水凝胶的压缩模量是最大的,继续增大水凝胶中 SAA 与 DMC 摩尔比,其压缩强度反而下降。这是因为,当两者比值相同时,水凝胶内参与静电作用的正负离子含量也基本相等,正负离子吸引作用达到最大效果;当 SAA 过量,其水凝胶中过量的同性离子相互排斥,使得压缩模量下降。

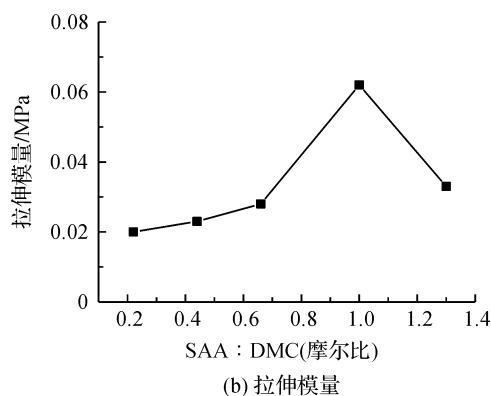
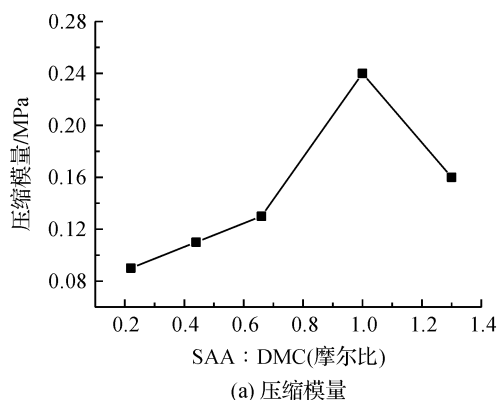


图 2 SAA 与 DMC 摩尔比值对水凝胶压缩模量和拉伸模量的影响

2.3 交联结构对水凝胶电导率的影响

聚电解质类导电水凝胶的导电能力主要来源于聚合物分子中亲水离子单元。因此,水凝胶中正负

离子的含量和其在水凝胶内运动受阻情况都能对水凝胶的导电性产生影响^[19-20]。BisAAm 含量变化对水凝胶导电性影响如图 3 所示,从图中可以看出,随

BisAAm 浓度增加,水凝胶电导率呈现先增后减的趋势。在 BisAAm 浓度低于 0.108 mol/L 时,随着 BisAAm 浓度增加,水凝胶的交联网状结构逐渐趋于稳定规整,交联密度渐增趋于适当,电导率略有提升。然而,BisAAm 浓度过高引起水凝胶交联密度过大,水凝胶中水含量过低,使得电解质运动受限,电导率随之下降^[21]。

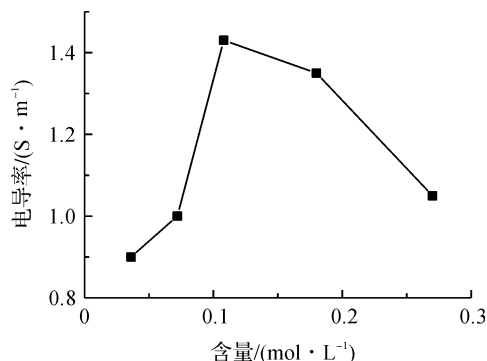


图3 BisAAm 的含量对水凝胶电导率的影响

DTBA 含量对水凝胶电导率影响(图4)类似于上述对凝胶机械强度的作用,水凝胶电导率随 DTBA 变化可达到最大值,即 1.43 S/m 。当 DTBA 浓度由 0.024 mol/L 增至 0.148 mol/L 时,水凝胶电导率不断上升至最大。因为 DTBA 含量增加,使得水凝胶内部逐渐形成有序稳定的空间交联结构,为导电介质在水凝胶内部运动减少阻碍,电导率因此上升^[22]。当 DTBA 含量继续增加($0.240 \sim 0.336 \text{ mol/L}$),水凝胶电导率反而大幅下降的原因在于胶束数量增加诱发疏水缔合交联密度过高,同时过量的增容胶束也堵塞的导电介质的运动空间,电解质分子的移动受限导致电导率下降^[23]。

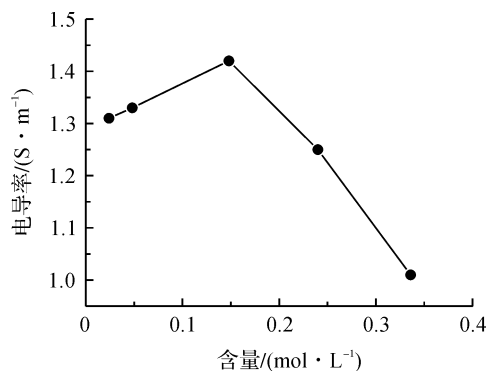


图4 DTBA 的含量对水凝胶电导率的影响

图5展现了 SAA 与 DMC 摩尔比值对水凝胶电导率影响。在 SAA 与 DMC 摩尔比值不断升高的过程中,其电导率变化与前面几个因素的影响相反,是一个先减后增的过程。这是因为在 SAA 和 DMC 的摩尔比值为 0.22 时,除却与 SAA 形成静电

力作用的消耗,DMC 仍过量,DMC 中 NH_4^+ 离子产生静电斥力,电子较为容易通过,电导率较高;随着 SAA 和 DMC 的摩尔比值增加,与 SAA 形成静电力作用的 NH_4^+ 离子越来越多,水凝胶内静电交联密度提高,导致导电介质在水凝胶内的运动受阻,电导率下降。在摩尔比为 1 时,体系内 SAA 和 DMC 形成的静电力作用达到最强,电子移动空间变得最小,电导率最低;比值继续增加,过量的 SAA 所产生的斥力则一定程度上扩张了电子移动空间,电导率有一定恢复。虽然 SAA 与 DMC 摩尔比值逐渐增大的过程中(小于 1),其机械性能有一定提高,但考虑到其对水凝胶电导率产生的负面作用,综合考虑后,还是将水凝胶中 SAA 含量控制在 0.11 mmol 的水平。

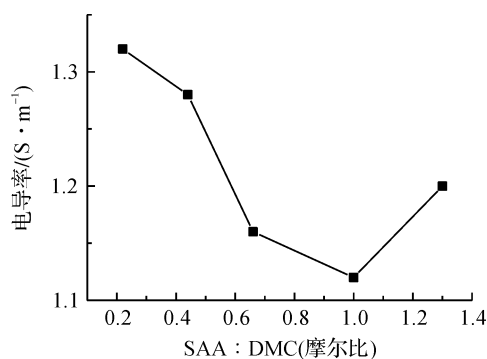


图5 SAA 与 DMC 摩尔比值对水凝胶电导率影响

2.4 水凝胶自愈合实验

图6和图7分别是水凝胶自愈合照片和水凝胶自愈合前后电导率。结合图6及比较图7中水凝胶(表1中组样3, $d=4.7 \text{ mm}$)自愈合前后与未切断水凝胶的电导率变化,发现刚切断水凝胶电导率较原愈合水凝胶样品有明显下降(10%);当切断水凝胶静置三天后,其电导率又有小幅上升(5%),且拉伸强度也恢复到原来的 25% 左右。该结果表明,该水凝胶具有一定的自愈合能力。这是由于该水凝胶含有部分疏水缔合结构,当水凝胶被切断后,其断面处交联结构被破坏,刀口附近的链端和部分交联网络会向刀痕两侧分散躲避,使断面空间发生扭曲变形,导致聚电解质离子在断面处的移动受阻,电导率下降。而被劈开的胶束可通过疏水缔合重新聚合,分散在刀口两侧的部分交联网络经过分子构象的调整会重新分布在切口附近,使断面结构得到一定程度的恢复,水凝胶电导率因而上升。虽然该水凝胶的修复效果与一些完全靠疏水缔合形成的水凝胶仍有一定差距(拉伸强度恢复大于 35%)^[17],但一定的自愈性也能提高水凝胶的环境适应性。

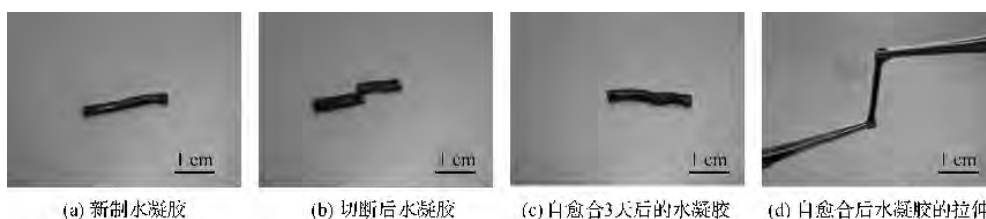


图6 水凝胶自愈合照片

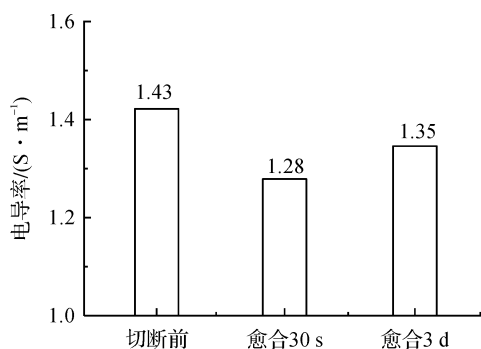


图7 水凝胶自愈合前后的电导率

2.5 水凝胶的 pH 刺激响应分析

图8是pH值对水凝胶的溶胀度的影响。如图8所示,水凝胶(表1中组样3, $d=4.7$ mm)溶胀度随pH值增大呈现先减后增趋势。在pH为8时溶胀度仅为4%。这是因为水凝胶中含有一 COO^- 和一 $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 两种离子基团,在适当pH条件下形成离子键,提高水凝胶交联密度,降低溶胀度。当pH值减少,凝胶中一 COOH 官能团增多,与一 $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 形成的离子键相应减少,交联密度降低,水凝胶溶胀度提高^[24]。同样,pH值增大,一 COO^- 增多,交联密度降低,水凝胶溶胀度也提高。有趣的是,Zhang等^[25]以丙烯酸/丙烯酰胺/聚烯丙基氯化铵及交联剂BisAAm合成的半互穿双网络水凝胶,仅能随pH值增大,而吸水溶胀。这可能是由于该水凝胶为半互穿结构,其线性聚烯丙基氯化铵与主网络结构交联较少,相应一 COO^- 与一 $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 相距较远,无法充分发挥一 $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 作用。良好的pH刺激响应性为该型水凝胶在智能材料领域的应用提供良好基础。

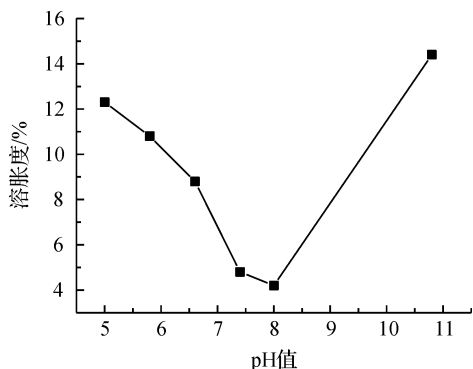


图8 pH值对水凝胶的溶胀度的影响

3 结论

以BisAAm作为化学交联剂,以DTBA为主构建疏水缔合物理交联,通过DMC/SAA静电作用形成物理交联,制备出具有三重交联结构的复合导电水凝胶。在此基础上,着重分析了BisAAm含量、DTBA含量及SAA含量对水凝胶机械性能和导电性能的影响,并对水凝胶自愈合性能和pH刺激响应进行测试。主要研究结论如下:

a) 经优化的水凝胶在BisAAm含量为0.180 mol/L,DTBA的含量为0.148 mol/L,能获得最佳的综合性能,其压缩模量达0.340 MPa,拉伸模量达0.090 MPa,电导率为1.32 S/m。

b) 当SAA与DMC摩尔比为1时,其水凝胶的机械性能达到最大值,但导电性也降到最低值。

c) 该水凝胶同时具备一定的自愈合性和pH刺激响应,pH为8时,溶胀度最低,增大或降低pH值均能提高溶胀度。

参考文献:

- [1] 翟茂林,哈鸿飞. 水凝胶的合成、性质及应用[J]. 大学化学,2001,16(5):22-27.
- [2] 邵亮,柳明珠,邱建辉,等. 导电水凝胶的制备[J]. 化学进展,2011,23(5):923-929.
- [3] 毕曼,郝红,李涛. 智能水凝胶研究最新进展[J]. 离子交换与吸附,2008,24(2):188-192.
- [4] Gong J P. Why are double network hydrogels so tough? [J]. Soft Matter,2010,6(12):2583-2590.
- [5] Santin M, Huang S J, Iannace S, et al. Synthesis and characterization of a new interpenetrated poly(2-hydroxyethylmethacrylate)-gelatin composite polymer [J]. Biomaterials,1996,17(15):1459-1467.
- [6] Vaz C M, Reis R L, Cunha A M. Use of coupling agents to enhance the interfacial interactions in starch-EVOH/hydroxylapatite composites [J]. Biomaterials, 2002,23(2):629-635.
- [7] Haraguchi K, Li H J, Matsuda K, et al. Mechanism of forming organic/inorganic network structures during In-situ free-radical polymerization in PNIPAA-Clay nanocomposite hydrogels[J]. Macromolecules,2005,38

- (8):3482-3490.
- [8] Guo H, Kurokawa T, Takahata M, et al. Quantitative observation of electric potential distribution of brittle polyelectrolyte hydrogels using microelectrode technique [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(8):3100-3108.
- [9] Zygañfo-Monikowska E, Florjańczyk Z, Wielgus-Barry E, et al. Proton conducting gel polyelectrolytes based on 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid (AMPSA) copolymers with polyfunctional monomers. Part I. Anhydrous systems [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1):385-391.
- [10] Small C J, Too C O, Wallace G G. Responsive conducting polymer-hydrogel composites [J]. *Polymer Gels & Networks*, 1997, 5(3):251-265.
- [11] Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film-the dawning of an era of conducting polymers [J]. *Cheminform*, 2001, 32(39):3-10.
- [12] Wiczorek W, Stevens J R. Proton transport in polyacrylamide based hydrogels doped with H_3PO_4 or H_2SO_4 [J]. *Polymer*, 1997, 38(9):2057-2065.
- [13] Przyłuski J, Połtarzewski Z, Wiczorek W. Proton-conducting hydrogel membranes [J]. *Polymer*, 1998, 39(18):4343-4347.
- [14] Oyen M L. Mechanical characterisation of hydrogel materials [J]. *International Materials Reviews*, 2014, 59(1):44-59.
- [15] Cohen Y, Ramon O, Kopelman I J, et al. Characterization of inhomogeneous polyacrylamide hydrogels [J]. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 1992, 30(9):1055-1067.
- [16] Tokuyama H, Ishihara N, Sakohara S. Effects of synthesis-solvent on swelling and elastic properties of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels [J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(12):4975-4982.
- [17] 姜国庆, 刘凤岐. 高强度疏水缔合水凝胶的交联网络结构形成机理 [J]. *功能高分子学报*, 2011, 24(1):43-48.
- [18] Regalado E J, Selb J, Candau F, et al. Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multisticker polymer chains [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(25):8580-8588.
- [19] Leibler L, Rubinstein M, Colby R H. Dynamics of reversible networks [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(16):4701-4707.
- [20] 李文波, 谭颖, 徐昆, 等. 表面活性剂对疏水缔合水凝胶性能的影响 [J]. *高分子学报*, 2013, 21(8):993-998.
- [21] Pissis P, Kyritsis A. Electrical conductivity studies in hydrogels [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 97(1-4):105-113.
- [22] 牛娜, 李志英, 高婷婷, 等. 疏水缔合水凝胶 [J]. *化学进展*, 2017, 16(7):757-765.
- [23] Argun A, Algi M P, Tuncaboylu D C, et al. Surfactant-induced healing of tough hydrogels formed via hydrophobic interactions [J]. *Colloid & Polymer Science*, 2014, 292(2):511-517.
- [24] Yao L, Krause S. Electromechanical responses of strong acid polymer gels in DC electric fields [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(6):2055-2065.
- [25] Zhang Y X, Wu F P, Li M Z, et al. pH switching on-off semi-IPN hydrogel based on cross-linked poly (acrylamide-co-acrylic acid) and linear polyallylamine [J]. *Polymer*, 2005, 46(18):7695-7700.

Preparation and properties of conductive hydrogel with triple-crosslinking structure

LOU Yongjian, LUO Guangyan, ZHAO Yang, FU Feiya, LIU Xiangdong

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

Abstract: As a new conductive material, conductive polymer hydrogel shows great application value in biosensors, electrical components and other fields because of its good conductivity and unique swelling characteristics. A compound conductive hydrogel with triple crosslinking structure, good mechanical property and conductivity was prepared via a radical copolymerization method. In the preparation process of conductive hydrogel, based on acrylamide (AAm) was used as the main material, and N, N-methylenebisacrylamide (BisAAm) was used as the chemical crosslinking agent. Meanwhile, micelle crosslinking composed of lauryl methacrylate (LMA) and dodecylammonium bromide (DTBA), and the ionic crosslinking formed between the sodium acrylate (SAA) and methacryloxyethyltrimethyl ammonium chloride (DMC) were introduced, and proper amount of graphite powder was added. The results showed that, the optimal mechanical property and conductivity could be gained under the following conditions: BisAAm content in the hydrogel 0.180 mol/L and the DTBA content 0.148 mol/L. The compression modulus was 0.340 MPa, tensile modulus was 0.090 MPa, and the conductivity was 1.32 S/m. The hydrogel also has certain self-healing and pH sensitivity. It is an intelligent conductive composite hydrogel with excellent comprehensive performance and broad application prospect.

Key words: triple crosslinking structure; conductive hydrogel; mechanical property

(责任编辑: 刘国金)

海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺) 互穿网络水凝胶的药物释放及抗菌性能

李冰,徐艺洲,魏巍,王际平

(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:以海藻酸钠(Sodium alginate, SA)和N-异丙基丙烯酰胺(N-isopropylacrylamide, NIPAAm)为原料,采用氧化还原自由基聚合和物理交联的方法合成海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络结构水凝胶(Alginate- Ca^{2+} /PNIPAAm IPN hydrogel)。利用红外光谱仪(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)以及扫描电子显微镜(SEM)对制备的水凝胶材料进行理化性质表征;以SA/NIPAAm比例、药物浓度、载药方式和介质温度为实验变量,研究水凝胶的盐酸四环素释放行为,并以抑菌圈表征其抗菌性能。结果表明:N-异丙基丙烯酰胺比例越高,药物累积释放率越低;药物浓度越高,药物累积释放率也略有下降;采用直接包埋的方法可有效的延长药物缓释的时间,具有良好的药物释放性能;在37℃的介质温度下,药物的累积释放率远大于25℃,并且具有良好的抗菌效果。制备所得水凝胶在创伤敷料应用方面将具有良好的前景。

关键词:温敏水凝胶;海藻酸钠;聚(N-异丙基丙烯酰胺);药物释放;抗菌性能

中图分类号: O648.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0715-08

0 引言

水凝胶是亲水性高分子通过共价键、氢键、范德华力或物理缠结形成的交联网络,其在水中溶胀而不溶解,并可保持原有形状^[1]。水凝胶敷料具有良好的生物相容、透湿、吸收组织渗出液以及阻隔外界细菌侵入等特性,为创面愈合提供了适宜的微环境^[2-3];此外,水凝胶敷料可敷贴于创面而不发生黏连,在更换敷料的过程中不会对新生组织造成损伤,在医疗卫生领域具有潜在的应用前景^[4]。充当药物载体和具备抗菌能力是水凝胶敷料所需具备的两项重要功能,其对于提高药物利用率、避免创面炎症等方面具有重要意义。

海藻酸钠是一种源自于褐藻的天然多糖类高分子,具有来源广泛、低毒性和良好生物相容性等特点^[5],而聚N-异丙基丙烯酰胺(N-isopropylacrylamide, PNIPAAm)是一种具有温度敏感特性的有机高分子,其在33℃左右具有一个转变温度,随着外界温

度的变化显示出良好的亲/疏水性变化^[6-7],由于其转变温度与体温较为接近,常作为温度敏感单元而被引入到生物医用水凝胶体系中,以实现药物的可控释放。盐酸四环素作为一种广谱抗生素,是四环素碱的盐酸盐^[8],具有分子量低、水溶性好、毒副作用小以及贮存期长等特点,在创面愈合过程中可实现快速抑菌的目的且效果显著。

本文以海藻酸钠(Sodium alginate, SA)和N-异丙基丙烯酰胺(N-isopropylacrylamide, NIPAAm)这两种高分子为原料,通过自由基聚合和物理交联的方法合成了海藻酸钙/PNIPAAm IPN温敏水凝胶,利用红外光谱仪、差示扫描量热仪和扫描电子显微镜研究水凝胶的化学结构、转变温度以及表面形貌;选取盐酸四环素为模型药物,以SA/NIPAAm比例、药物浓度、载药方式和介质温度为实验变量,通过紫外-可见分光光度法研究药物累积释放率,并通过抑菌圈法表征载药水凝胶的抗菌性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:海藻酸钠(Sodium alginate, SA, 粘度大于等于 2000 cP)、氯化钙(CaCl_2 , 分析纯),均来自 Sigma-Aldrich 公司;N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm, 98%)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAA, 99%)、过硫酸铵(APS, 99.99%)、N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED, 分析纯)、盐酸四环素(TCH, 96%),均来自阿拉丁公司;磷酸氢二钠(分析纯)、磷酸二氢钾(分析纯)、氯化钠(分析纯)、氯化钾(分析纯),均来自天津市科密欧化学试剂有限公司;营养琼脂(分析纯)、酵母浸粉(分析纯)、蛋白胨(分析纯),均来自杭州百思生物技术有限公司;大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)来自上海鲁微科技有限公司。

仪器:电子天平(ML104/02, 瑞士梅特勒-托利多公司), pH 计(FE-20, 瑞士梅特勒-托利多公司), 冷冻干燥机(FD-1C-50, 北京博医康实验仪器有限公司), 红外光谱仪(VERTEX70, 德国布鲁克公

司), 差示扫描量热仪(Q2000, 美国 TA 公司), 扫描电子显微镜(JSM-5610LV, 日本电子株式会社), 紫外可见分光光度计(Lambda35, 美国珀金埃尔默公司), 高压灭菌锅(MLS-3751L, 日本松下电器产业株式会社), 台式恒温振荡箱(TQZ-312, 上海精宏实验设备有限公司), 隔水培养箱(GHP-9080, 上海一恒科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 干态浸泡法制备载药水凝胶

无氧条件下向洁净的试管中依次加入一定量的 SA、NIPAAm、交联剂 MBAA, 并用 20 mL 去离子水使其充分溶解;接着加入引发剂 APS 和促进剂 TEMED, 密封试管中 25 °C 反应 12 h。反应结束后, 将试管中的样品浸泡于 1.0% (w/v) 的氯化钙溶液中 24 h, 得到海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶。随后将冷冻干燥后的干态凝胶浸泡于一定浓度的盐酸四环素水溶液 48 h 以达到溶胀平衡的状态;最后再次将载药后的水凝胶冷冻干燥至恒重, 等待测试。干态浸泡法制备载药水凝胶的实验流程如图 1 所示, 原料配比列于表 1。

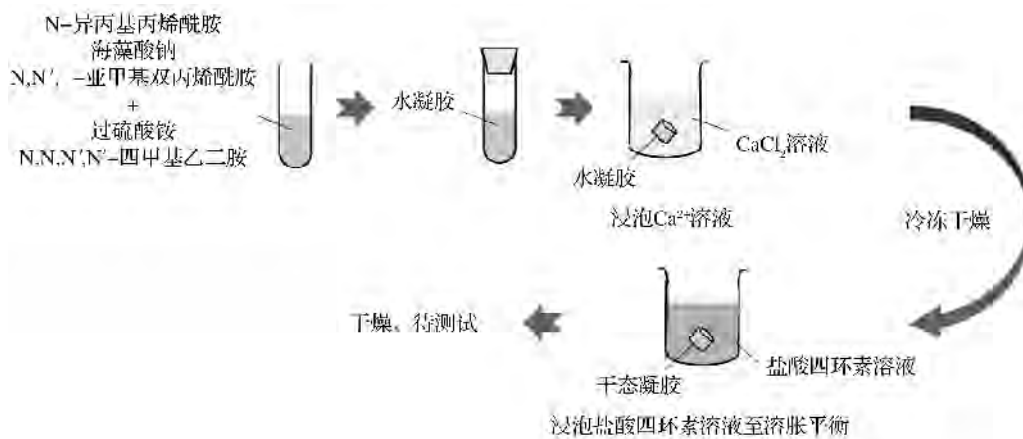


图 1 干态浸泡法制备载药水凝胶的实验流程示意

表 1 海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络结构温敏水凝胶制备的原料配比

样品编号	SA/g	NIPAAm/g	MBAA/mg	APS/mg	TEMED/ μL	去离子水/mL
1	0.2	0.5	6.8	20	6.0	20
2	0.2	1.0	13.6	20	6.0	20
3	0.2	2.0	27.2	20	6.0	20

1.2.2 直接包埋法制备载药水凝胶

用 20 mL 去离子水将 SA、NIPAAm、交联剂 MBAA 和一定量的盐酸四环素充分溶解, 随后加入引发剂 APS(20 mg)和促进剂 TEMED(6.0 μL), 密闭试管后在 25 °C 的水浴中反应 12 h。反应结束后, 将样品浸泡在氯化钙和盐酸四环素的混合

溶液中 24 h, 得到载药水凝胶, 其中, 氯化钙浓度为 0.01 g/mL, 盐酸四环素浓度与第一步相同。载药水凝胶的干燥方式与干态浸泡法一致, 待干燥至恒重后密闭保存, 等待后续实验测试。直接包埋法制备载药水凝胶的流程如图 2 所示, 原料配比与表 1 一致。

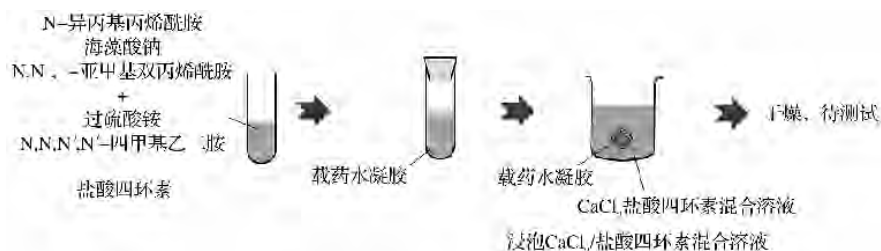


图2 直接包埋法制备载药水凝胶的实验流程示意

1.3 测试与表征

1.3.1 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶化学结构的表征

利用红外光谱仪表征水凝胶样品的官能团组成,扫描范围为 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 64 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.3.2 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶转变温度的表征

利用差示扫描量热仪测试水凝胶样品的转变温度,升温范围为 $25 \sim 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,氮气流速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 。

1.3.3 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶表面形貌的表征

利用扫描电子显微镜观测所得水凝胶样品的表面形貌,测试前样品表面需进行喷金处理。

1.3.4 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶药物释放行为的表征

以 pH 值为 7.4,浓度为 $0.01 \text{ mol}/\text{L}$ 的 PBS 缓冲液作为释放介质,在 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中进行药物释放实验。释放过程如下:将载药的干态水凝胶放入含有 30 mL 释放液(PBS, $\text{pH}=7.4$)的锥形瓶中,恒温振荡($75 \text{ r}/\text{min}$),定时移取 3 mL 释放液用于测定药物释放率,并补充上等体积的新鲜空白 PBS 缓冲液。采用紫外可见分光光度法测定盐酸四环素在介质中的浓度,工作曲线为 $c=(A+0.0436)/0.0355$,计算并绘制药物累积释放曲线图,其中: A 为吸光度; c 为盐酸四环素浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

1.3.5 海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶抗菌性能的表征

将 3.3 g 营养琼脂溶于 100 mL 去离子水中,加热融化, $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 高压灭菌 30 min ,待冷却到 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右倒入培养皿中,冷却形成固体培养基。移取 0.1 mL 菌液(菌种浓度为 $10^5 \text{ CFU}/\text{mL}$)均匀涂覆于固体培养基上,利用打孔法注入载药水凝胶样品,于 $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 或 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下恒温培养 18 h ,观察抑菌圈大小,并以抑菌环直径评价水凝胶样品的抗菌性能^[9],计算公式如式(1)所示:

$$D' = D - d \quad (1)$$

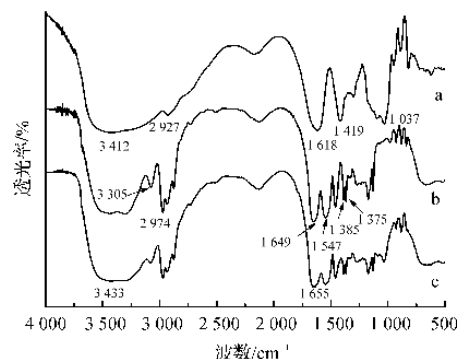
式中: D' 为抑菌环直径; D 为抑菌圈外径; d 为被测样品直径。

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的理化性质表征

2.1.1 红外谱图分析

图3为海藻酸钙、PNIPAAm 以及海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的红外光谱图。从图3中曲线 a 可以看出, 3412 cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰, 2927 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}$ 的伸缩振动吸收峰, 1618 cm^{-1} 和 1419 cm^{-1} 处为海藻酸钙中 $-\text{COO}^-$ 的对称和反对称伸缩振动峰, 1037 cm^{-1} 处则为吡喃环中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰;曲线 b 中, $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰, 1649 cm^{-1} 和 1547 cm^{-1} 处存在酰胺 I 带和酰胺 II 带的特征吸收峰,分别为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, $\text{N}-\text{H}$ 面内弯曲振动与部分 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动耦合产生的吸收峰^[10], 1385 cm^{-1} 和 1375 cm^{-1} 处则为 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的特征吸收峰;而曲线 c 中,海藻酸钙与 PNIPAAm 的特征吸收峰同时存在,其中在 3433 cm^{-1} 处出现的强而宽的峰为海藻酸钙中的 $-\text{OH}$ 的伸缩振动吸收峰与 PNIPAAm 中的 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰相互叠加的结果, 1655 cm^{-1} 处则为 PNIPAAm 组分酰胺中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰。



a. 海藻酸钙水凝胶; b. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶;
c. 海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络结构水凝胶

图3 水凝胶的红外光谱图

2.1.2 转变温度分析

图4为海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的 DSC 曲线图。依据文献[11], PNIPAAm 分子链中存在着亲/疏水平衡, 当外界温度低于转变温度时, 高分子链呈现亲水性, 当温度高于转变温度时, 分子链剧烈收缩并相互缠结, 呈现疏水性, 发生相分离现象, 并同时伴随着相应的放热行为。从图4中可以看出, 每条曲线均存在一个明显的吸热峰(峰值定义为转变温度), 并且随着 SA/NIPAAm 比例的变化, 水凝胶的转变温度均分布在 34.35~35.54 °C 的狭小区间范围内, 与纯 PNIPAAm 的转变温度(34.73 °C)较为接近。这是由于在互穿网络结构体系中, 海藻酸钙和 PNIPAAm 网络之间无化学键结合, 相对保持独立, 导致 PNIPAAm 仍可保持着自身的温敏性质; 另一方面, 与纯 PNIPAAm 相比, 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的吸热峰尖锐程度下降, 峰宽变宽, 表明海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的温敏响应速率比纯 PNIPAAm 略有降低。

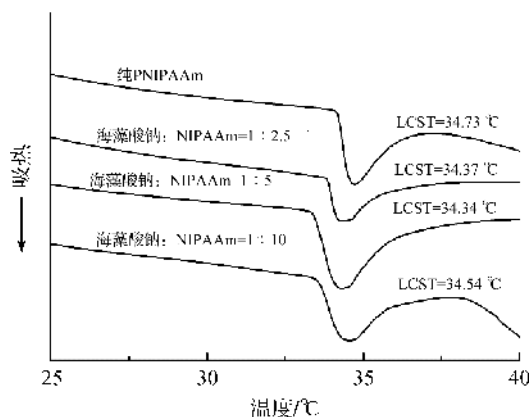


图4 海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络结构温敏水凝胶的 DSC 曲线

2.1.3 表面形貌分析

图5为不同 SA/NIPAAm 比例时的海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶表面形貌图。从图5中可以看出, 水凝胶均存在着明显的孔洞结构, 这种孔洞结构的形成主要是由于溶剂的存在以及孔壁取向的结果, 同时, 在水凝胶的合成过程中, SA 中 $-\text{COO}^-$ 存在着的静电斥力作用也可导致网络之间形成一定的空间而形成孔洞结构^[12]。另一方面, 随着 SA/NIPAAm 比例中 NIPAAm 组分的增加, 水凝胶表面的孔洞结构从蜂窝状逐渐转变为不规则状。这是因为在一定的 NIPAAm 比例范围内, 随着水凝胶中 NIPAAm 含量的增加, 有效交联密度增加, 水凝胶孔洞的蜂窝状结构逐渐变得规整; 然而, 随着 NIPAAm 含量的继续增加, 孔洞开始被填埋, 由规则蜂窝状结构(图5(b))又逐渐转变为了不规则状(图5(c))。

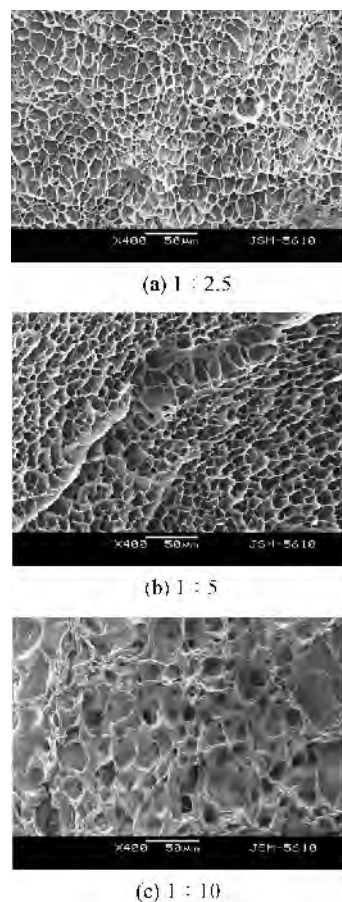


图5 不同 SA/NIPAAm 比例的海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络结构温敏水凝胶的表面形貌图

2.2 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的药物释放行为分析

2.2.1 SA/NIPAAm 比例对药物释放行为的影响

采用干态浸泡法负载盐酸四环素, 并研究海藻酸钠/NIPAAm 比例对药物释放行为的影响。结果表明, SA/NIPAAm 比例与水凝胶的载药量存在着密切联系, 当 SA/NIPAAm 比例为 1:2.5、1:5 和 1:10 时, 水凝胶的载药量分别为 346.3、326.9 $\mu\text{g/g}$ 和 280.7 $\mu\text{g/g}$ 。图6则为海藻酸钠/NIPAAm 比例不同时的载药水凝胶药物释放曲线图。从图6中可以看出, 水凝胶的盐酸四环素累积释放率在前期迅速增加, 后逐渐趋于平缓, 并且在 24 h 附近达到释放平衡状态。这是由于在释放前期, 水凝胶内外的盐酸四环素存在着显著的浓度差, 随着时间的延长, 浓度差趋于减小, 并最终达到了内外浓度差的平衡状态; 同时, 由于作为阳离子聚电解质的盐酸四环素与海藻酸钙中的 $-\text{COO}^-$ 之间存在着静电引力, 两方面的共同作用导致累积释放率最终逐渐趋于稳定。另一方面, 相同释放时间下, 样品的累积释放率随着 NIPAAm 比例的增加而降低。这是因为海藻酸钙/PNIPAAm

IPN水凝胶网络中含有NIPAAm的—CONH—和海藻酸钙残留端—OH这两个亲水基团,盐酸四环素作为水溶性模型药物,其能够进入凝胶网络中,并与这些亲水基团以氢键形式相结合^[13-14],NIPAAm比例越高,有效交联密度越高,水凝胶的溶胀性能越差,载药量也相应越低,造成释放过程中水凝胶内部的药物浓度差减小,从而导致相同释放时间下的累积释放率降低;此外,水凝胶的多孔网络结构作为盐酸四环素扩散的通道,随着NIPAAm比例的增加,孔洞结构从蜂窝状变为无规则状,并且孔洞深度随之逐渐变浅,这也是导致盐酸四环素的累积释放率随着NIPAAm

比例的增加而降低的一个原因。

比较37℃和25℃时的药物累积释放率可知,37℃时的盐酸四环素累积释放率大于25℃。这是由于25℃低于海藻酸钙/PNIPAAm IPN温敏水凝胶的转变温度,水凝胶网络呈溶胀状态,盐酸四环素的释放主要依赖于内外浓度差,通过水凝胶内部的多孔网络由内而外实现释放;当介质温度为37℃时,PNIPAAm中疏水基团的缔合作用增强^[15],孔洞结构发生坍塌,水凝胶开始收缩,溶胀程度较小,致使盐酸四环素被挤出,挤压和内外浓度差的共同作用导致累积释放率的增加。

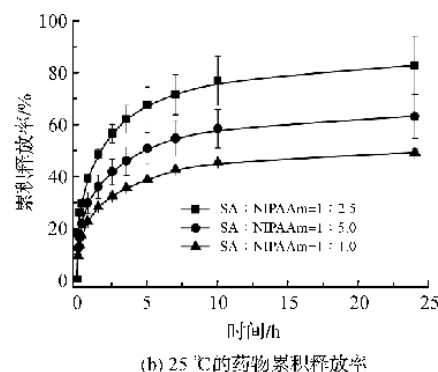
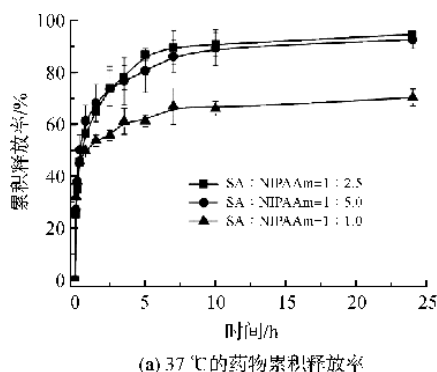


图6 海藻酸钠/N-异丙基丙烯酰胺比例不同的水凝胶药物释放曲线

2.2.2 药物浓度对药物释放行为的影响

以SA:NIPAAm=1:5的比例制备海藻酸钙/PNIPAAm IPN温敏水凝胶为研究对象,以干态浸泡法负载盐酸四环素,实验选取的盐酸四环素浓度为20、100 μg/mL和200 μg/mL三个梯度,其载药量分别为334.4、1382.4 μg/g和3100.7 μg/g。图7则为盐酸四环素浓度不同的水凝胶药物释放曲线。与图6相类似,药物累积释放率在初期迅速增加,然后趋于平缓,并最终在15~25 h内达到释放平衡。其次,盐酸四环素浓度越低,累积释放率略有增加。盐酸四环素作为阳离子聚电解质,与海藻酸钙分子中的—COO⁻之间存在着静电引力的作用,随着盐酸四环素载药量的增加,药物分子与水凝胶高分子之间的静电引力增加,导致累积释放率随

着盐酸四环素浓度的增加而略有减小。

比较37℃和25℃时的药物累积释放率可知,随着盐酸四环素的浓度从20 μg/mL增加至200 μg/mL,其在两个温度条件下达到释放平衡时的平衡累积释放率之差分别为29.89%、25.97%和25.94%,数值略有减小。当介质温度从25℃升高至37℃时,盐酸四环素分子的运动相对剧烈,削弱了盐酸四环素分子与水凝胶基材之间的相互作用力,同时在水凝胶网络坍塌收缩的作用下,盐酸四环素易于被挤出;同时,由于水凝胶中的NIPAAm含量相同,水凝胶基材本身的疏水性接近,然而,盐酸四环素浓度越高,其与基材之间的静电引力越大,静电引力的作用导致了37℃和25℃两温度之间的平衡累积释放率之差略微有所减小。

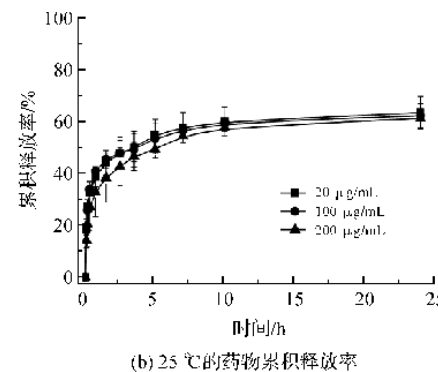
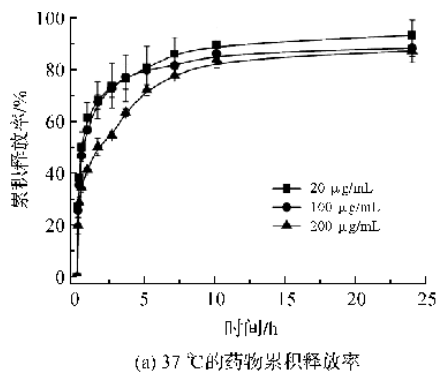


图7 盐酸四环素浓度不同的水凝胶药物释放曲线

2.2.3 载药方式对药物释放行为的影响

图8为直接包埋法和干态浸泡法下的盐酸四环素释放曲线。从图8中可知,直接包埋法具有更好的缓释效果。以20 μg/mL为例,在37℃的介质温度下,采用直接包埋法的样品在10 h时仅有56%的累积释放率,而采用干态浸泡法样品的累积释放率则已达到89%;同时,与干态浸泡法相比,采用直接包埋法的样品在24 h时仍未达到释放平衡。药物的释放速率主要由两个连续的过程所决定的,即水分子从外部介质向水凝胶内部迁移以及药物从凝胶内部向外扩散并释放。干态浸泡法的冷冻干燥过程易于对水凝胶的孔洞结构造成一定程度的破坏,加快了水分子的迁移和盐酸四环素小分子的扩散,促进了药物的向外释放;与之相反,采用直接包埋法的水凝胶样品结构和力学性能均保持完好,有利于减缓盐酸四环素的释放速率。

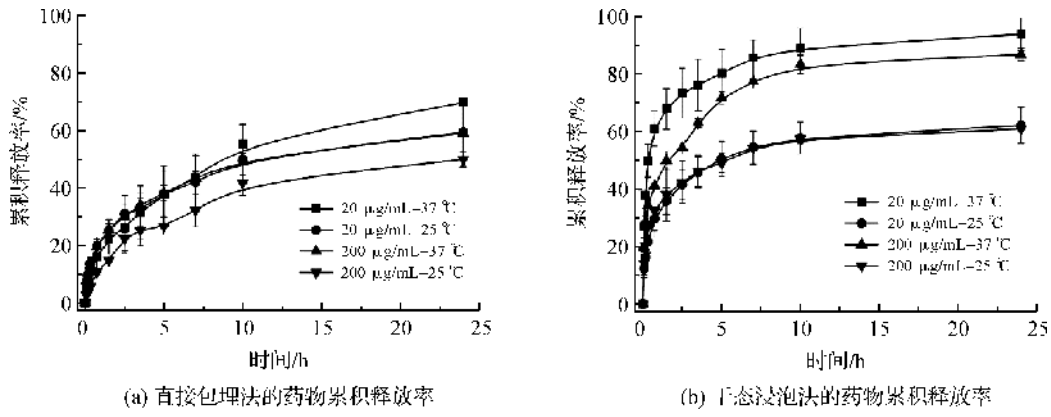


图8 药物装载方式不同的水凝胶药物释放曲线图

表2 海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络结构温敏水凝胶的药物释放速率常数

药物装载方式	不同温度时的浓度 /(μg·mL ⁻¹)	速率常数 <i>k</i>	药物装载方式	不同温度时的浓度 /(μg·mL ⁻¹)	速率常数 <i>k</i>
直接包埋法	20(37℃)	0.216	干态浸泡法	20(37℃)	0.570
	20(25℃)	0.201		20(25℃)	0.297
	200(37℃)	0.203		200(37℃)	0.441
	200(25℃)	0.113		200(25℃)	0.324

2.3 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的抗菌性能评价

以未载药水凝胶(记作0)作为空白样,以直接包埋浓度为20、100 μg/mL和200 μg/mL盐酸四环素的水凝胶(分别记作1、2和3)作为对照样,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌进行抗菌性能测试,结果如图9所示,抑菌圈尺寸列于表3。从图9可知,在37℃的培养温度下,1、2和3号水凝胶样品的周围均出现明显的抑菌圈,而0号样品则无抑菌圈存在。这是37℃的环境温度高于海藻酸钙/PNIPAAm

利用Korsmeyer-Peppas模型^[16]进一步研究载药方式不同时的药物释放速率,其公式如式(2)所示:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n \tag{2}$$

式中: M_t 和 M_∞ 分别代表水凝胶在 t 时刻的药物释放量和药物总量; n 为扩散指数; k 为速率常数,表征药物释放速率。

表2为海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶的药物释放速率常数。从表2中可知,采用直接包埋法的水凝胶药物释放速率常数 k 分布在0.113至0.216的区间范围内,远远小于采用干态浸泡法的水凝胶药物释放速率常数(k 分布在0.297~0.570的范围), k 的数值越小,表明盐酸四环素的缓释效果越好^[17],这一实验结果与图8所得结果相一致,即直接包埋法比干态浸泡法具有更好的药物缓释效果。

IPN 温敏水凝胶的转变温度,水凝胶网络坍塌并收缩,盐酸四环素被释放并扩散至固体培养基中,从而形成了抑菌圈^[18]。另一方面,从表3可知,抑菌环直径随着水凝胶中盐酸四环素浓度的增加而增大,水凝胶抗菌性能的强弱与抑菌环直径大小紧密相关,随着盐酸四环素浓度的增加,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑制作用均有所增加;同时,载药水凝胶对金黄色葡萄球菌的抑制作用略高于大肠杆菌,这是因为金黄色葡萄球菌作为革兰氏阳性菌,其细胞壁中只含有肽聚糖成分,盐酸四环素可通过抑制

肽聚糖中肽链的增长和影响蛋白的合成而产生抑菌作用,表现出良好的抗菌效果,而大肠杆菌作为革兰氏阴性菌,其细胞壁中除了肽聚糖外,还有存在脂多糖组分,脂多糖的保护作用导致盐酸四环素对大肠杆菌的抑制作用略低于金黄色葡萄球菌。与之相反,25℃的培养温度下,空白样和对照样均无抑菌

圈存在,这可能是由于以下两方面的原因造成的:首先,25℃非细菌生长繁殖的最适宜温度;其次,包埋海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶中的盐酸四环素在转变温度以下难以通过固-固界面的接触而实现释放。故海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶应用于创面敷料时具有良好的抗菌效果。

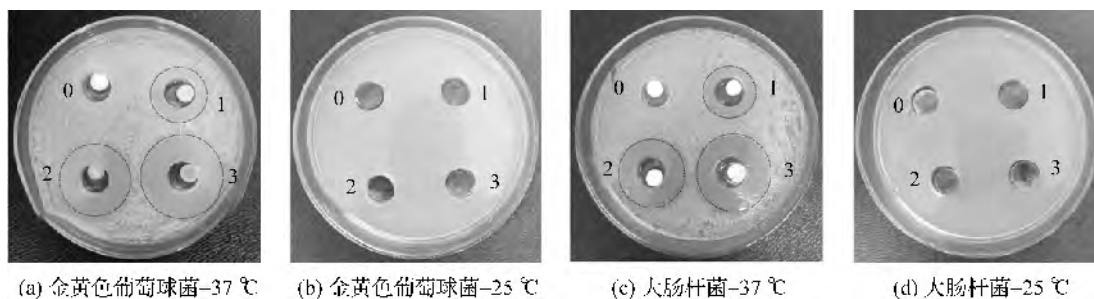


图9 金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌圈照片

表3 海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络结构温敏水凝胶的抑菌环直径

水凝胶样品	抑菌环直径/cm	
	金黄色葡萄球菌	大肠杆菌
空白样(0号)	0.00	0.00
20 μg/mL 盐酸四环素样品(1号)	3.04	2.87
100 μg/mL 盐酸四环素样品(2号)	4.63	4.51
200 μg/mL 盐酸四环素样品(3号)	4.69	4.53

3 结论

运用自由基聚合法合成了海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶,表征了其化学结构、转变温度和表面形貌等理化性质,以此为基础,着重分析了以SA/PNIPAAm 比例、盐酸四环素浓度、载药方式和介质温度等因素下的药物释放行为,并表征了其抗菌性能,主要结果如下:

a) 运用自由基聚合法可成功制备海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶,且SA的用量对转变温度无影响,均保持在34℃左右。

b) SA/PNIPAAm 比例、药物浓度、载药方式以及介质温度均对药物累积释放率有一定的影响。SA比例越高,海藻酸钙/PNIPAAm IPN 水凝胶的药物累积释放率越高;药物浓度越高,药物累积释放率略有下降;直接包埋法与干态浸泡法相比,具有更优异的缓释效果;同时,由于PNIPAAm 组分在转变温度以上的收缩和挤压作用,海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶在37℃时的药物累积释放率远大于25℃。

c) 海藻酸钙/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶在37℃时对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均出现明显的抑菌

圈,并且抗菌性能随着盐酸四环素浓度的提高而提高。

因此,以海藻酸钠/PNIPAAm IPN 温敏水凝胶为药物载体材料,可实现药物缓释的效果,达到提高药物利用效率的目的,在医用敷料领域的应用具有自身的潜在优势。

参考文献:

- [1] Kabiri K, Omidian H, Zohuriaan-Mehr M J, et al. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: A review[J]. Polymer Composites, 2011, 32(2): 277-289.
- [2] Murakami K, Aoki H, Nakamura S, et al. Hydrogel blends of chitin/chitosan, fucoidan and alginate as healing-impaired wound dressings [J]. Biomaterials, 2010, 31(1): 83-90.
- [3] Burdick J A, Prestwich G D. Hyaluronic acid hydrogels for biomedical applications [J]. Advanced Materials, 2011, 23(12): H41-H56.
- [4] 柯林楠,冯晓明,王春仁. 医用敷料研究的现状与进展[J]. 中国组织工程研究, 2010, 14(3): 521-524.
- [5] Sun J, Tan H. Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications [J]. Materials, 2013, 6(4): 1285-1309.
- [6] 刘晓华,王晓工,刘德山. 快速响应的温敏性聚(N-异丙基丙烯酰胺)水凝胶 I. 以 CaCO₃ 为成孔剂制备方法、表征及动力学研究[J]. 高分子学报, 2002, 1(3): 354-357.
- [7] Zhang X Z, Wu D Q, Chu C C. Synthesis, characterization and controlled drug release of thermosensitive IPN-PNIPAAm hydrogels [J]. Biomaterials, 2004, 25(17): 3793-3805.
- [8] 丁曼,王华林,姜绍通. 载盐酸四环素壳聚糖缓释膜的制备[J]. 中国组织工程研究, 2012, 16(38): 7121-7125.
- [9] 周雯婷,郭吟竹,李兴茂,等. 键合型抗菌水凝胶敷料的

- 制备及性能[J]. 化工新型材料, 2016, 44(6): 226-229.
- [10] 程祥胜. 双重响应性微凝胶及其复合物的合成与性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2010.
- [11] Zhang J T, Bhat R, Jandt K D. Temperature-sensitive PVA/PNIPAAm semi-IPN hydrogels with enhanced responsive properties[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(1): 488-497.
- [12] Liu M, Su H, Tan T. Synthesis and properties of thermo- and pH-sensitive poly(N-isopropylacrylamide)/polyaspartic acid IPN hydrogels[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(4): 2425-2431.
- [13] Ruel-Gariépy E, Chenite A, Chaput C, et al. Characterization of thermosensitive chitosan gels for the sustained delivery of drugs [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2000, 203(1): 89-98.
- [14] Ng L T, Ng K S. Photo-cured pH-responsive polyampholyte-coated membranes for controlled release of drugs with different molecular weights and charges[J]. *Radiation Physics & Chemistry*, 2008, 77(2): 192-199.
- [15] Shi J, Alves N M, Mano J F. Chitosan coated alginate beads containing poly(N-isopropylacrylamide) for dual-stimuli-responsive drug release [J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2008, 84(2): 595-603.
- [16] Cerempei A, Muresan E I, Cimpoesu N. Biomaterials with controlled release of geranium essential oil[J]. *Journal of Essential Oil Research*, 2014, 26(4): 267-273.
- [17] Işıklan N, Küçükbalcı G. Microwave-induced synthesis of alginate-graft-poly(N-isopropylacrylamide) and drug release properties of dual pH- and temperature-responsive beads[J]. *European Journal of Pharmaceutics & Biopharmaceutics*, 2012, 82(2): 316-331.
- [18] Qi R, Guo R, Zheng F, et al. Controlled release and antibacterial activity of antibiotic-loaded electrospun halloysite/poly(lactic-co-glycolic acid) composite nanofibers[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 110(10): 148-155.

Drug release and antibacterial property of drug-loaded alginate- Ca^{2+} /poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating network hydrogels

LI Bing, XU Yizhou, WEI Wei, WANG Jiping

(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 this investigation, sodium alginate (SA) and N-isopropylacrylamide (NIPAAm) were used to synthesize alginate- Ca^{2+} /poly(N-isopropylacrylamide) interpenetrating network (IPN) hydrogels through a two-step reaction route of free radical polymerization and physical crosslinking. The physicochemical properties of prepared hydrogel material were characterized by infrared spectrophotometer (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). SA/NIPAAm ratio, drug concentration, drug loading method and medium temperature were used as experimental variables to study the release behavior of tetracycline hydrochloride of hydrogels, and the antimicrobial property was characterized by the inhibition zone. It was found that the cumulative drug release percentage decreased with the increase of NIPAAm content; the cumulative drug release percentage decreased slightly with the rise of drug concentration. The drug release time could be effectively lengthened by the direct embedding method, and the drug could have good release property. The cumulative drug release percentage was much greater than 25 °C under the medium temperature of 37 °C, and the hydrogel owned favorable antibacterial effect. Therefore, the prepared hydrogel will have very good prospect in the aspect of wound dressing material application.

Key words: thermo-responsive hydrogel; sodium alginate; poly(N-isopropylacrylamide); drug release; antibacterial property

(责任编辑: 刘国金)

结合稀疏理论与非下采样剪切波变换的多模态医学图像融合算法

李晓军¹,戴文战²,李俊峰¹

(1. 浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018;2. 浙江工商大学信息与电子工程学院,杭州 310018)

摘要: 针对医学图像时常存在局部信息丢失、细节模糊不清等问题,为提高可视化效果,避免医疗误诊,提出了一种新的非下采样剪切波变换(NSST)算法。首先,利用 NSST 分解源图像得到高频子带系数与低频子带系数;其次,根据高低频子带系数的不同特性制定不同的融合策略,对稀疏性不佳的低频系数采用稀疏理论进行处理,反映图像细节信息的高频子带通过相对标准差比较法(RSDC)进行处理;最后,将融合后的高低频子带系数通过 NSST 重构得到最终的融合图像。从定性和定量角度来评价融合后的图像,算法融合效果良好,与其它 5 种算法比较发现:该算法在标准差、边缘信息评价因子等指标上表现较好,其余指标均处于中上水平。实验结果表明,该算法得到的融合图像在信息丰富性、对比度、清晰度等方面表现较好,有效增加了不同模态之间的互补信息,具有较好的应用前景。

关键词: 图像融合;稀疏理论;NSST 变换;相对标准差比较法

中图分类号: TP391.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0723-09

0 引言

近年来,高精度成像技术的不断发展,给临床医学的诊断与治疗带来了巨大便利。然而,由于临床医学领域的特殊性,要求图像不但能够呈现直观的器官轮廓,而且要有清晰的纹理效果,依靠单模态图像很难达到这些要求^[1-2]。比如,CT 图像能够反映密度较大的骨骼结构,但对密度较小的组织缺乏清晰成像的能力;相反,MRI 图像只适用于显示密度较小的组织,而对于大密度的骨骼结构的显示明显不适用。因此,为便于临床医学诊断,需要对单一模态图像取长补短,进行多模态的医学图像融合。

医学图像融合算法种类繁多,就分解工具而言,主要有小波变换、轮廓波变换以及剪切波变换等。与剪切波变换相比,小波变换^[3]线奇异性较差,对二维图像信息的捕捉能力不足,容易产生伪吉布斯现象;而轮廓波变换^[4]算法相对复杂,运行效率不高。这两种变换在计算复杂度、运行效率、捕捉结构信息

能力等方面均逊于剪切波变换^[5]。由于传统的剪切波变换存在下采样操作,为防止出现伪吉布斯现象,人们对其进行改进,提出了非下采样剪切波变换^[6](Non-subsampled shearlet transform, NSST)。

NSST 优势明显,应用简便,近年来已逐渐成为研究的热点。如 Cao 等^[7]和 Padma 等^[8]利用 NSST 进行医学图像融合,与传统方式相比,这类方法在融合图像在纹理、清晰度、亮度以及对比度等方面都获得了一定的改进,但通过 NSST 获得的低频系数近似为零项极其有限,即对于图像的低频系数信息无法稀疏的表示,若对其进行直接融合处理,会对图像重要特征的提取带来不便,结果将会造成低频子带在融合处理过程中无法最佳的获取图像中理想位置的信息。

在图像融合处理中,研究人员希望尽可能地提高图像子带系数的稀疏度并利用较少的信息获得最优的融合结果,因此研究者关注到了稀疏理论。Yu 等^[9]、Shahdoosti 等^[10]以及 Yin 等^[11]成功将稀疏理

收稿日期:2018-06-08 网络出版日期:2018-09-04

基金项目:国家自然科学基金项目(61374022)

作者简介:李晓军(1992-),男,江苏南京人,硕士研究生,主要从事医学图像融合方面的研究。

通信作者:戴文战,E-mail: dwz@zjhu.edu.cn

论与字典学习思想应用到图像融合处理过程中,有效提高了子带系数的稀疏度,但稀疏融合处理是在单尺度基础上对源图像进行直接训练,虽然能够对源图像中的重要特征进行提取,但对于多尺度数据的分析能力有限。稀疏理论与多尺度分析的有效结合,既能满足提取图像显著特征的要求,又可以提高数据分析能力,使得融合图像达到医疗诊断对清晰度的要求。

基于以上分析,为提高图像系数的稀疏度,增强视觉效果,进一步凸显图像的细节信息,本文结合NSST和稀疏理论对源图像进行处理。首先,通过NSST滤波器分解源图像得到高低频子带系数,其中高频子带包含源图像的纹理和细节等重要的信息,低频图像作为源图像的近似图像;其次,低频区域融合通过稀疏理论的方法来改善其较差的稀疏性,高频系数处理采用相对标准差比较法(Relative standard deviation comparison method, RSDC),通过对相对标准差以及能量值的求取来选择最终的融合高频系数;最后,将低高频的融合系数通过NSST逆变换得到最终的融合图像,并通过空间频率(Spatial frequency, SF)、标准差(Standard deviation, SD)、平均梯度(Average gradient, AG)、边缘信息评价因子(Edge based similarity measure, Q^{ABF})、结构相似(Structure similarity, SSIM)等客观指标对融合后的图像进行评价。以上几个客观评价指标值越大,表明图像融合效果越好,指标定义见文献[12]。

1 剪切波及稀疏理论

1.1 剪切波理论

剪切波以合成小波理论为基础,结合仿射系统和多尺度分析构建模型。当维数 $n=2$ 时,其定义为:

$$M_{\mathbf{UO}}(\Psi) = \{\Psi_{i,j,k}(x) = |\det \mathbf{U}|^{\frac{j}{2}} \Psi(\mathbf{O}^t \mathbf{U}^j x - k)\} \quad (1)$$

其中: $j, l \in \mathbf{Z}, k \in \mathbf{Z}^2, \Psi \in L^2(\mathbf{R}^2)$; $\mathbf{U}$ 和 $\mathbf{O}$ 是 2×2 的可逆方阵; $\mathbf{U}^j$ 是具有膨胀变换特性的矩阵,其与尺度变换相关联,此外, $\mathbf{O}^t$ 为剪切矩阵,其与面积保持固定不变的几何变换相关联,且 $|\det \mathbf{O}| = 1$, M 为构建的系统模型。当 $\mathbf{U} = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & \sqrt{a} \end{bmatrix}, \mathbf{O} = \begin{bmatrix} 1 & s \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 得到的表达式为:

$$\{\varphi_{a,s,t}(x) = a^{-\frac{3}{4}} \Psi(\mathbf{U}_a^{-1} \mathbf{O}_s^{-1} x - t), a \in \mathbf{R}^+, s \in \mathbf{R}, t \in \mathbf{R}^2\} \quad (2)$$

此时式(2)为剪切波系统,其中 $\varphi_{a,s,t}(x)$ 为剪切波变换。通常选取 $\mathbf{U} = \mathbf{U}_0 = \begin{bmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}, \mathbf{O} = \mathbf{O}_0 = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$, 则此时的剪切波可被看成是合成小波的一个特例。显而易见,剪切波是一个含有方向、位置和尺度的函数集合。

NSST操作主要分为两个步骤,即多尺度剖分以及方向局部化。多尺度剖分主要是源图像经过滤波器以及金字塔组分解成 $j+1$ 个子带,其中一个低频子带和 j 个高频子带;方向局部化:标准化的剪切波分解器在经过从伪极网格系统到笛卡尔系统变换以及傅里叶变换,卷积等相关运算即可实现非下采样剪切波的方向局部化。图1是NSST的3层分解图,源图像经过第一层分解就得到两个分支,其中一个分支为低频子带,另一分支为高频子带,要获得图像的多层分解,需要对上一层分解得到的低频子带继续分解即可。NSST的支撑基是形状为梯形的一对区间,如图2所示,每个梯形区间宽度为 2^{2j} ,高度为 2^j 。

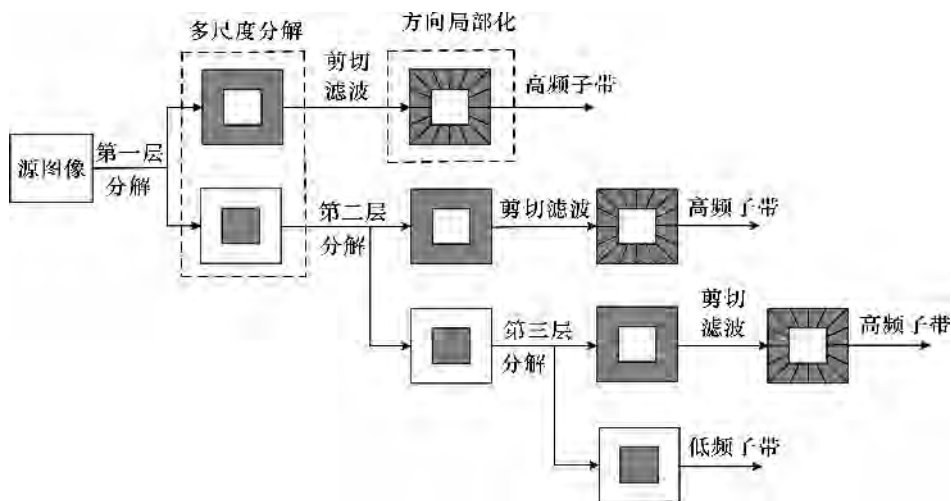


图1 NSST分解

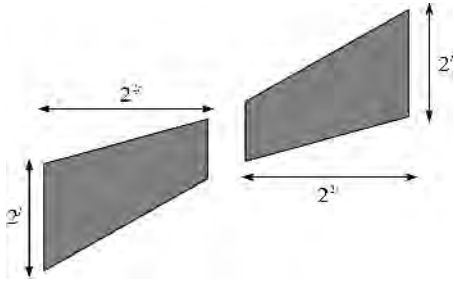


图 2 NSST 梯形支撑区间

1.2 稀疏理论

近年来稀疏理论日益完善,在图像处理领域得到了广泛的应用。稀疏表示主要是将图像领域明显的结构信息聚集到字典中较少的原子图像,而原子图像的集成可以构成一个过完备的字典,由于该字典具有冗余性,信号可以凭借字典中少量原子的线性组合来表示,该表示中原子数目最少的表示即为稀疏表示,其数学模型可以表示为:

$$\arg\min_{\mathbf{x}} \|\mathbf{x}\|_0, \text{ s. t. } \|\mathbf{y} - \mathbf{D}\mathbf{x}\|_2 \leq \epsilon^2 \quad (3)$$

其中: $\mathbf{y} \in \mathbf{R}^n$ 为自然信号, $\mathbf{D} \in \mathbf{R}^{n \times m}$ ($m \gg n$) 是自然信号通过 K 奇异值分解法获得的过完备字典, $\mathbf{x} \in \mathbf{R}^m$ 为稀疏系数, $\|\mathbf{x}\|_0$ 是组成矢量 $\mathbf{x}$ 中非零元素的个数, ϵ 为逼近误差的容限,式(3)中最优化过程的求解通常被称作稀疏编码。稀疏系数的求解过程是一个非确定性的 NP 难题,该问题常规的优化算法有基追踪(BP)算法、正交匹配追踪(OMP)算法、匹配追踪(MP)算法等,本文选择 OMP 算法来求解稀疏系数。

上述稀疏模型中最关键的是字典选择,而常规方法主要包括学习方式和解析方式两种,其中学习方式主要通过 ODL 算法、K-SVD 算法等算法来训练过完备字典,使其形态丰富,匹配图像结构良好。本文通过 K-SVD 算法来训练字典,其目标优化函数如下

$$\arg\min_{\mathbf{D}, \mathbf{X}} \|\mathbf{Y} - \mathbf{D}\mathbf{X}\|_F^2, \text{ s. t. } \|\mathbf{X}_i\|_0 \leq T \quad \forall i \quad (4)$$

其中: $\mathbf{Y} = [\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2, \dots, \mathbf{y}_N] \in \mathbf{R}^{n \times N}$ 为样本训练矩阵; $\mathbf{X} \in \mathbf{R}^{n \times N}$ 为稀疏系数矩阵, $\mathbf{X}_i$ 为 $\mathbf{X}$ 的第 i 列的稀疏系数矩阵; T 为稀疏度。

由于图像高频领域信息较少,冗余较多,为改善图像融合后的效果,本文在图像低频领域进行字典学习,式(4)可等价:

$$\forall j \arg\min_{\mathbf{D}_j, \mathbf{X}_j} \|(\mathbf{W}_j \mathbf{I}) - \mathbf{D}_j \mathbf{X}_j\|_F^2, \text{ s. t. } \|\mathbf{X}_{i,j}\|_0 \leq T \quad \forall i \quad (5)$$

其中: $\mathbf{W}_j$ 表示分析变换因子; $\mathbf{I}$ 为图像训练矩阵。

通过上述方式构建出的学习字典能够对稀疏度不高的图像低频领域进行稀疏表示,使得学习字典具有 NSST 的分析能力,同时,对 NSST 低频系数的再次稀疏,可以实现双重稀疏,进一步提高低频领域的稀疏度,以更好地提取图像的相关特征。

2 NSST 与稀疏理论相结合的融合算法

本文融合策略主要分为三个步骤。首先,利用 NSST 分解待融合的图像,得到不同频率的系数子带;其次,根据不同频率系数子带自身的不同特性设计相应的融合规则。由于低频子带反映源图像的轮廓,包含了源图像的大量能量,但其稀疏性不佳,融合后的图像效果较差,因此为提高其稀疏度,本文引入稀疏理论对低频区域进行处理;而图像的高频区域则反映源图像的细节信息,因此为凸显其局部细节,本文通过相对标准差比较法进行判断选取。最后,将低高频区域各自的融合结果通过 NSST 重构,获得最终的融合结果。具体融合框架图如图 3 所示,源图像经过 NSST 分解成低高频子带,低频子带融合通过训练字典,稀疏表示等步骤进行处理,高频子带则通过相应规则进行融合,处理后的低高频子带系数经过 NSST 逆变换得到融合图像。

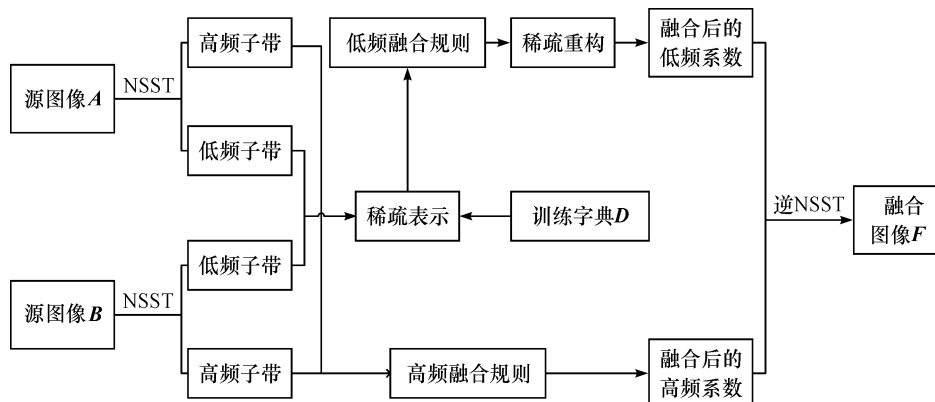


图 3 融合框架图

2.2 融合策略

2.2.1 基于稀疏理论的低频系数融合算法

图像的轮廓信息主要集中在低频子带系数中,传统低频的融合方案如方差取大法、梯度加权法、空间频率加权法等方法基本能够较好保留源图像的轮廓信息,但都无法有效改善低频系数较差的稀疏性,导致最终的融合效果不够理想,因此,为提高其稀疏度,改善融合效果,本文将稀疏理论应用到图像低频子带融合处理中。相对于传统方法,本文稀疏理论的算法不但顾及了源图像的轮廓,而且使其稀疏度得到了有效提升,此外,该算法也使融合图像的清晰度和亮度得到了一定的改善,融合的效果较为理想。具体方法为:

a) 利用 NSST 分解配准后尺寸为 $M \times N$ 的源图像 A 和 B 得到低频子带系数 $g_{LA}(i, j)$ 和 $g_{LB}(i, j)$, 利用大小为 $n \times n$ 的滑动窗口分别对两图的低频子带进行分块处理, 得到数量为 $(N+n-1) \times (M+n-1)$ 的图像子块, 将所获得的图像子块转换为列向量, 从而得到样本训练集矩阵 V_A 和 V_B ;

b) 分别求取 V_A 和 V_B 的均值, 记各样本训练集均值矩阵为 $\hat{V}_A$ 和 $\hat{V}_B$; 通过对 V_A 和 V_B 取平均从而得到样本稀疏矩阵 V_{AS} 和 V_{BS} ;

c) 依据式(4)理论采用 K-SVD 算法对 V_{AS} 和 V_{BS} 进行训练, 得到完备字典 D ; 通过 OMP 算法预估两样本稀疏矩阵 V_{AS} 和 V_{BS} 的稀疏系数, 得到矩阵 α_A 和 α_B ;

d) 结合 α_A 和 α_B 的 L_1 范数值及其第 i 列矩阵的不同情况分别进行融合处理, 记融合后的稀疏矩阵为 α_F ; 求取融合均值矩阵 $\hat{V}_F$ 并根据稀疏矩阵 α_F , 字典矩阵 D 确定融合后的样本训练集 V_F ;

d1) 记 α_A 和 α_B 的 L_1 范数值分别为 H_{α_A} 和 H_{α_B} , 此外其第 i 列矩阵分别记为 α_A^i 和 α_B^i , α_F 融合处理如下:

$$H_{\alpha_A} > H_{\alpha_B}, \alpha_F^i = \begin{cases} \alpha_A^i + 0.5\alpha_B^i, \alpha_A^i < \alpha_B^i \text{ 且 } \alpha_A^i \cdot \alpha_B^i < 0 \\ \alpha_A^i, \text{其它} \end{cases} \quad (6)$$

$$H_{\alpha_A} < H_{\alpha_B}, \alpha_F^i = \begin{cases} \alpha_B^i + 0.5\alpha_A^i, \alpha_A^i > \alpha_B^i \text{ 且 } \alpha_A^i \cdot \alpha_B^i < 0 \\ \alpha_B^i, \text{其它} \end{cases} \quad (7)$$

$$H_{\alpha_A} = H_{\alpha_B}, \alpha_F^i = \begin{cases} \alpha_A^i + 0.5\alpha_B^i, \alpha_A^i > \alpha_B^i \text{ 且 } \alpha_A^i \cdot \alpha_B^i < 0 \\ \alpha_B^i + 0.5\alpha_A^i, \alpha_A^i < \alpha_B^i \text{ 且 } \alpha_A^i \cdot \alpha_B^i < 0 \\ 0.5\alpha_A^i + 0.5\alpha_B^i, \text{其它} \end{cases} \quad (8)$$

d2) 求取融合均值矩阵 $\hat{V}_F$ 。本文 $\hat{V}_F$ 同样利用 L_1 范数进行判断选取, 根据 α_A 和 α_B 的每一列 L_1 范数值之和大小进行选择, 求取过程如下:

$$\hat{V} = \begin{cases} \hat{V}_A, \sum_{k=1}^n \|\alpha_A^k\|_1 > \sum_{k=1}^n \|\alpha_B^k\|_1 \\ \hat{V}_B, \sum_{k=1}^n \|\alpha_A^k\|_1 < \sum_{k=1}^n \|\alpha_B^k\|_1 \\ 0.5\hat{V}_A + 0.5\hat{V}_B, \text{其它} \end{cases} \quad (9)$$

d3) 确定融合样本训练矩阵 V_F 。矩阵 V_F 的求取过程主要包含两步, 第一步是求取上述得到的矩阵 α_F 与字典矩阵 D 的乘积; 第二步则是将该乘积与矩阵相加 $\hat{V}_F$, 所得的和即为训练矩阵 V_F , 求取公式如下:

$$V_F = D\alpha_F + \hat{V}_F \quad (10)$$

e) 将式(10)中 V_F 的列向量重新转换为子块, 重构该子块即可得到融合后的低频子带系数。

2.2.2 高频子带系数融合

医学诊断领域为便于对微小细节的观察, 减少误判, 要求图像的边缘纹理尽量清晰, 而传统处理方式如区域能量法、边缘强度取大法、区域对比度法等存在细节处理模糊不清和边缘带撕裂等问题, 因此, 为改善视觉效果, 便于医学诊断, 本文提出了一种相对标准差比较法。相对于传统方式, 本文高频融合方法不但有效弥补了这些方法的不足, 而且使得高频区域的边缘点更加突显, 边缘信息的丰富性更优, 融合图像的边缘带更加明了, 对于医学判断更加有利。具体步骤如下:

a) 求取图像 A 的区域高频系数 $C_A^{l,k}(i, j)$ 和图像 B 的区域高频系数 $C_B^{l,k}(i, j)$ 和的平均值, 将该均值作为融合后图像近似高频系数, 记为 $C_{HF}^{l,k}(i, j)$ 。

b) 分别求出 $C_A^{l,k}(i, j)$ 和 $C_B^{l,k}(i, j)$ 与 $C_{HF}^{l,k}(i, j)$ 的相对标准差, 分别记为 $R_A^{l,k}(i, j)$ 和 $R_B^{l,k}(i, j)$ 。

相对标准差是衡量图像融合效果的重要指标, 其值越小, 表明融合图像越清晰, 图像的融合效果越好。此处为便于计算, 区域窗口大小设为 3×3 , 相对标准差定义式如下:

$$R^{l,k}(i, j) = \left(F_1^{l,k}(i, j) - F_2^{l,k}(i, j) \right) / F_1^{l,k}(i, j) \quad (11)$$

式(11)中: $F_M^{l,k}(i, j) =$

$$\frac{1}{3} \sqrt{\sum_{m=-1}^1 \sum_{n=-1}^1 \left(I(i+m, j+n) - \bar{I}(i, j) \right)^2},$$

$$\bar{I}(i, j) = \frac{1}{9} \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=-1}^1 I(i+m, j+n),$$

其中: $M \in \{1, 2\}$ 。若 M 值为 1, 则 $I(i, j)$ 表示源图像在 (i, j) 处的高频系数; 若 M 值为 2, 则 $I(i, j)$ 表示

融合图像在 (i, j) 处的高频系数。

c) 分别求出 $C_A^{l,k}(i, j)$ 以及 $C_B^{l,k}(i, j)$ 和 $C_{HF}^{l,k}(i, j)$ 差的绝对值, 分别记为 $G_{AF}^{l,k}(i, j)$ 和 $G_{BF}^{l,k}(i, j)$ 。

d) 求出差值绝对值 $G_{AF}^{l,k}(i, j)$ 和 $G_{BF}^{l,k}(i, j)$ 的能量值, 分别记为 $E_A^{l,k}(i, j)$ 和 $E_B^{l,k}(i, j)$ 。

此处能量值是用于衡量图像边缘化程度高低的重要指标, 若能量值越大, 图像就越清晰, 融合效果也就越好, 具体公式为:

$$E(x, y) = \sum_{(i, j) \in \Omega(x, y)} P^2(i, j) T(i, j) \quad (12)$$

其中: $\Omega(x, y)$ 是以 (x, y) 为中心的区域窗口, $P(i, j)$ 为区域差值绝对值系数, $T(i, j)$ 则是对应的窗口矩阵。

为了突出系数变化剧烈的程度, 增强对比度, 提高融合质量, 此处窗口矩阵 $T(i, j)$ 设为

$$T = \frac{1}{28} \begin{bmatrix} 1 & 4 & 1 \\ 4 & 8 & 4 \\ 1 & 4 & 1 \end{bmatrix} \quad (13)$$

T 中元素数值相差相对较大, 可以处理系数变化剧烈的区域。

e) 依据 $R_A^{l,k}(i, j)$ 和 $R_B^{l,k}(i, j)$ 以及 $E_A^{l,k}(i, j)$ 和 $E_B^{l,k}(i, j)$ 综合判断, 若两源图像边缘化程度相差较大, 则应综合考虑明显占优的一方, 避免细节丢失。融合方案如下:

$$C_F^{l,k}(i, j) = \alpha(i, j) C_A^{l,k}(i, j) + (1 - \alpha(i, j)) C_B^{l,k}(i, j) \quad (14)$$

式中 $C_F^{l,k}(i, j)$ 分别表示最终的融合结果图像 F 的高频带通子带,

$\alpha(i, j) =$

$$\begin{cases} 1, & R_A^{l,k}(i, j) < R_B^{l,k}(i, j) \text{ 且 } E_A^{l,k}(i, j) > E_B^{l,k}(i, j) \\ 0, & R_A^{l,k}(i, j) > R_B^{l,k}(i, j) \text{ 且 } E_A^{l,k}(i, j) < E_B^{l,k}(i, j) \\ \frac{E_A^{l,k}(i, j)}{E_A^{l,k}(i, j) + E_B^{l,k}(i, j)}, & \text{其它} \end{cases}$$

2.3 图像融合步骤

本文图像融合具体过程有以下几个步骤:

a) 利用 NSST 分解器分解已完成配准的源图像 A 和 B , 得到源图像 A 和 B 的高低通子带系数, 记 $g_{LA}(i, j)$ 和 $g_{LB}(i, j)$ 分别为图像 A, B 的低通子带, 而 $C_A^{l,k}(i, j)$ 和 $C_B^{l,k}(i, j)$ 分别为图像 A, B 的高通子带。

b) 采用 K-SVD 算法对低频子带进行样本训练。

c) 利用大小为 $n \times n$ 的滑动窗口分别对低频区域进行分块处理, 对获得的图像子块序列进行

优化, 并结合 OMP 算法进行预估, 得到稀疏系数矩阵 α_A 和 α_B ; 通过稀疏矩阵 α_A 和 α_B , 样本训练字典矩阵 D 以及样本均值矩阵进行处理并将融合矩阵重新转化为图像块即可得到融合后的低频子带系数 $G_L(i, j)$ 。

d) 高频子带则是通过相对标准差比较法进行融合, 记融合后的高频系数为 $C_F^{h,k}(i, j)$ 。

e) 将上述融合结果进行 NSST 重构逆变换, 得到融合结果图像 F ; 选择相关评价指标对融合后的图像从定性和定量角度进行分析。

3 图像结果分析

为验证本文算法的有效性, 本文选取了灰度图像与彩色图像进行实验仿真, 并与文献[13—17]中的算法进行对比, 通过 SF 指标、SD 指标、AG 指标、 Q^{ABF} 指标以及 SSIM 指标对融合后的图像进行评价。

为了使本文算法的有效性更有说服力, 本文所有实验均在 windows 10 操作系统上的 MATLAB 2013a 环境下进行仿真。仿真实验过程中, 滑动窗口大小设为 8, NSST 分解层数均设为 3 层。

3.1 灰度图像仿真结果与分析

实验选择了三组像素尺寸大小为 256×256 , 颜色深度为 8 位灰度的图像作为源图像进行仿真, 如图 4—图 6 所示。其中, 图 4(a)–(b) 分别为急性脑卒患者脑部的 CT 图以及 MRI 图; 图 5(a)–(b) 则是多发性脑梗塞图 MR-T1/MR-T2; 图 6(a)–(b) 分别为正常脑部的 CT 图以及 MRI 图。

为了对比分析, 本文选择了 5 组算法进行对比。其中图 4—图 6 中的 (c) 图为应用李亦等^[13]提出的香农熵加权稀疏表示算法进行融合, 该算法将图像子带分为低频与低频、低频与高频、高频三部分进行自适应加权处理; 图 4—图 6 中的 (d) 图是利用陈轶鸣等^[14]提出的算法进行处理, 低频系数融合引入稀疏理论, 通过空间频率激励脉冲耦合神经网络, 根据点火次数来选择高频系数; 图 4—图 6 中的 (e) 图是采用王雷等^[15]提出的平移不变剪切波变换的融合方法, 该算法对低频系数融合采用区域系数绝对值和权重系数规则, 高频子带则采用支持向量量激励的自生成神经网络的融合方法; 图 4—图 6 中的 (f) 图是利用殷明等^[16]提出的非下采样四元数剪切波的融合算法, 低频区域通过改进稀疏表示进行融合, 高频领域结合改进空间频率, 边缘能量和区域相似匹配度法进行处理; 图 4—图 6 中的 (g) 图是采用严

春满等^[17]提出的多聚焦图像融合算法,利用过完备稀疏表示理论对图像块进行稀疏分解,再经过显著性系数的融合,图像块的重构,图像块序列的重排得到最终的融合结果;图4—图6中的(h)图是利用本文提出的算法得到的融合图像。

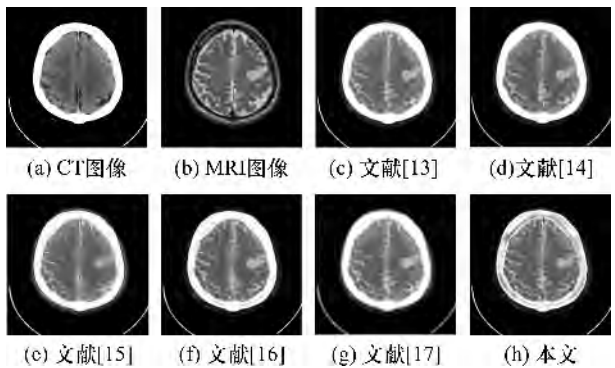


图4 急性脑卒中患者的CT/MRI融合结果

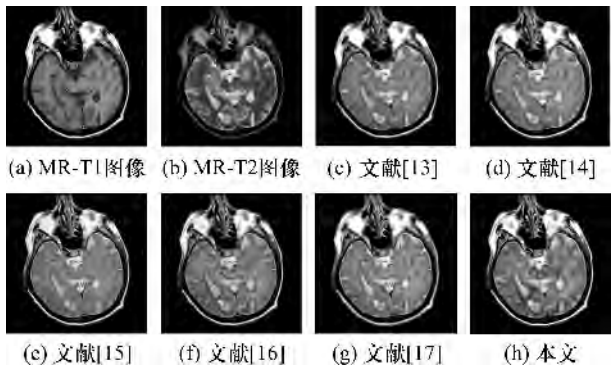


图5 多发性脑梗塞MR-T1/MR-T2融合结果

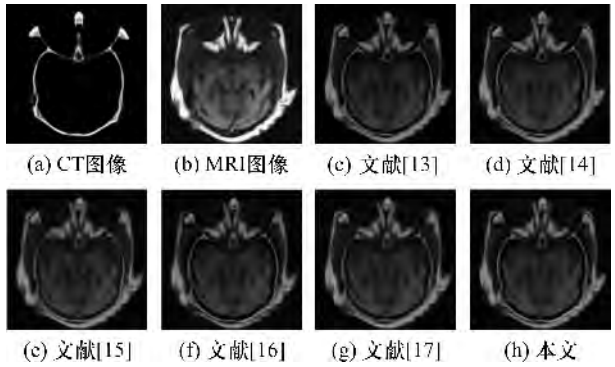


图6 正常脑部CT/MRI融合结果

从定性角度分析,观察图4—图6可以发现,本文算法得到的融合图像图4—图6中的(h)图在图像亮度,对比度,纹理边缘清晰度,视觉效果等方面均明显优于其它几幅图像,不仅使源图像的轮廓与纹理得到了有效保留,而且使图中的微小细节得到了呈现,对临床医学诊断与分析提供了强有力的支持。

观察图4不难看出,图4(c)—(e)以及图4(g)四幅图边缘纹理方面有些许模糊,微小细节没有得

到有效展示,而图4(f)的纹理方面清晰度尚可,但中心区域亮度有些不足;观察图5(c)—(d)两幅图亮度尚可,但纹理表现欠佳,而图5(e)—(g)图纹理尚可,然而对比度有所欠缺;图6中几幅图源图像的轮廓保留较好,但图6(c)—(d)图亮度不强,对比度不够理想,图6(e)—(g)图组织信息边缘有些许模糊,视觉效果有些不足。

从定量角度分析,本文选取了5种指标对融合后的图像进行分析,相关融合数据如表1—表3所示。

表1 图4中不同融合算法得到的相关融合指标

评价 指标	融合图像					
	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SF	28.1601	25.0204	27.2113	27.7162	27.1617	28.0013
SD	83.3521	79.5267	81.5161	82.8876	82.5838	83.8612
AG	0.0849	0.0651	0.0905	0.0836	0.0887	0.0901
Q^{ABF}	0.0476	0.0355	0.0421	0.0501	0.0482	0.0512
SSIM	0.6457	0.5121	0.5878	0.6212	0.6507	0.6577

表2 图5中不同融合算法得到的相关融合指标

评价 指标	融合图像					
	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SF	27.9312	25.0227	27.1189	27.2836	27.5213	28.0095
SD	74.2016	70.3152	73.4119	74.1537	74.7710	74.3221
AG	0.0857	0.0758	0.0856	0.0841	0.0831	0.0869
Q^{ABF}	0.4679	0.4113	0.4501	0.4721	0.4469	0.4831
SSIM	0.6956	0.5771	0.6419	0.7254	0.7001	0.7211

表3 图6中不同融合算法得到的相关融合指标

评价 指标	融合图像					
	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SF	8.4755	7.4977	8.5123	8.4079	8.3521	8.6808
SD	31.5107	28.3366	30.6471	31.6750	30.8563	31.7751
AG	0.0266	0.0217	0.0251	0.0261	0.0236	0.0258
Q^{ABF}	0.7321	0.6531	0.7151	0.7467	0.7331	0.7539
SSIM	0.4619	0.3801	0.4513	0.4787	0.4608	0.4718

观察表1—表3可知,首先利用陈轶鸣等^[13]算法得出的融合图像的评价指标普遍偏低,各项数值均不突出,这可能由于该算法精度不高所致,同时也说明此算法在图像融合领域有较大的局限性;其次,其它几种算法在进行图像处理时表现尚可,指标值相差不大,部分指标表现突出,比如表2中(g)图SD

指标、表 1 中(c)图的 SF 指标、表 3 中(f)图的 SSIM 指标等更是达到最优,然而,几种算法中某些指标也略微偏低,如表 1—表 3 中(e)图的 SD 指标值均偏低,这也说明此种算法得到的融合图像纹理模糊,在改善图像细节方面稍显不足;最后,观察各表中本文算法得到的融合图像指标值,表 1—表 3 中通过本文算法得到指标值大都最优,此外,部分未达到最优值的指标与最高指标值相差较小,这充分说明了本文算法具有一定的优越性。

3.2 彩色图像仿真结果与分析

为了进一步验证本文算法的有效性,本文选取了两组彩色图像 SPECT/MRI 进行实验仿真。如图 8 (a)–(b)为医学领域转移性肺癌 SPECT/MRI 图像,而图 9(a)–(b)为医学上正常脑部的 SPECT/MRI 图像。同上述灰度图像仿真一致,图 8(c)–(h)以及图 9(c)–(h)依次通过文献[13–17]中算法和本文提出的算法融合获得;此外,表 4 和表 5 分别为图 8 和图 9 中各算法得到的相关评价指标。

计算机上处理彩色图像通常采用 RGB 颜色系统,因此基于图像融合考虑,需要实现 RGB 系统与 HIS 系统之间的转换。此处在进行彩色图像融合处理时首先要将其从 RGB 系统映射到 HIS 系统;其次,提取其中的 I (强度)分量与灰度图像进行融合;再次,将源彩色图像中 H (色度)分量与 S (饱和度)分量与上述融合结果结合;最后,进行 HIS 系统与 RGB 系统之间的转换即可得到融合后的彩色图像。融合框架如图 7 所示。

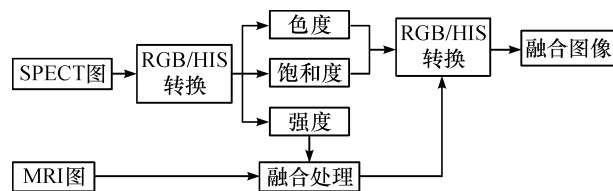


图 7 彩色图像融合框架

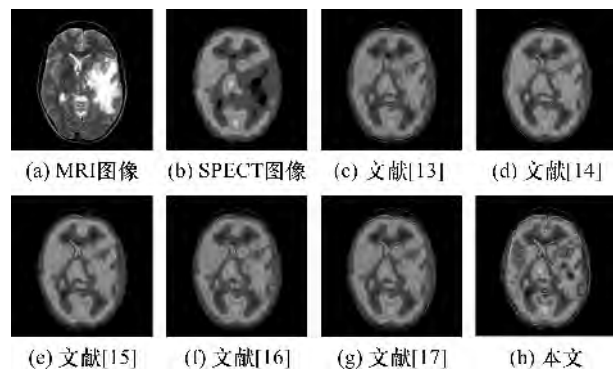


图 8 转移性肺癌 SPECT/MRI 图像融合效果

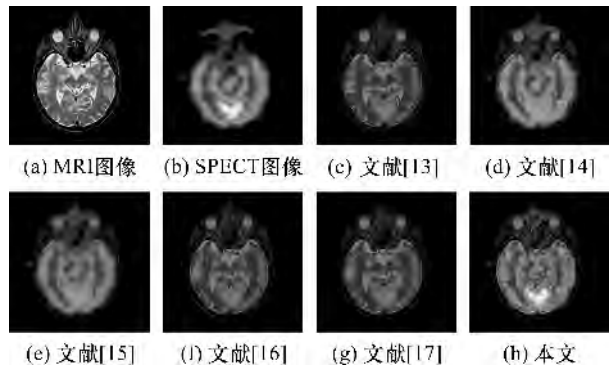


图 9 正常脑部 SPECT/MRI 图像融合效果

表 4 图 8 中不同算法得到的相关融合指标

评价 指标	融合图像					
	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SF	9.6615	8.3907	9.3503	9.7919	9.8100	10.0031
SD	56.1107	51.8364	54.3276	56.7769	56.1533	57.7371
AG	0.0433	0.0397	0.0416	0.0435	0.0420	0.0429
Q^{ABF}	0.4814	0.4101	0.4506	0.4461	0.4601	0.4588
SSIM	0.7539	0.6711	0.7203	0.7197	0.7350	0.7558

表 5 图 9 中不同算法得到的相关融合指标

评价 指标	融合图像					
	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
SF	13.7251	11.8907	12.8953	13.7009	13.5521	13.7128
SD	51.2517	48.8516	50.5077	50.9753	51.0532	51.3730
AG	0.0423	0.0387	0.0401	0.0413	0.0431	0.0420
Q^{ABF}	0.4123	0.3801	0.4115	0.4106	0.4157	0.4219
SSIM	0.7129	0.6631	0.7003	0.7207	0.7116	0.7259

结合图 8、图 9 不难发现,应用本文算法得到的融合结果图在图像亮度、纹理清晰度、局部对比度、视觉效果方面均优于其它图像,不仅保留了源图像的轮廓信息,而且凸显了重要的细节特征,对临床医学的诊断能够带来较大的便利。

从定性角度分析,图 8(d)–(e)和图 9 (d)–(e)融合效果图细节模糊,纹理不清,源图像的边缘带未尽可能的被保留,丢失了大量细节信息,不适用于医学诊断,同时也表明该算法在彩色图像领域应用有一定的缺陷;而图 8 (c)和图 8(f)–(g)三幅图

以亮度尚可,但纹理仍不够清晰,而图9(c)和图9(f)–(g)三幅图纹理清晰度有所改善,但图像亮度不佳,对比度不强,视觉效果有所欠缺,对医学诊断与治疗仍然不便;观察本文算法得到的彩色图像,纹理清晰,细节明了,视觉效果良好,主观上有力验证了本文算法的有效性。

从定量角度分析,观察表4–表5可以发现,陈轶鸣等^[13]算法得到的融合指标全部偏低,指标值均不突出,融合效果较差;而其它指标值虽然相差不大,但某些指标值如表4中(e)的SF指标略低,说明其信息丰富性不强,同理,表5中(f)的 Q^{ABF} 指标值偏低,也表明其图像边缘存在一定的模糊;观察表4–表5中(h)图的指标值基本占优,即使未取得最优的指标值也接近最高,充分说明了本文算法表现良好,有一定的优越性,再次验证了本文算法的有效性。

4 结束语

图像融合技术的不断发展,极大地改善了人们的生活,也促使医学领域产生了巨大的变革。本文在研究非下采样剪切波技术的基础上提出了一种新的融合算法,即在低频领域采用引入稀疏理论对其进行融合处理,提高其稀疏度,而对于高频子带处理,本文采用相对标准差比较法进行融合,以提高其细节纹理的清晰度。仿真实验表明,本文算法得到的融合图像细节清晰,亮度适中,图像信息丰富,同相关算法比较,无论在主观视觉上还是客观指标上均具有一定的优越性。

参考文献:

- [1] Rahman S M M, Ahmad M O, Swamy M N S. Contrast-based fusion of noisy images using discrete wavelet transform[J]. Image Processing Let, 2010, 4(5):374-384.
- [2] Shen R, Cheng I, Basu A. Cross-scale coefficient selection for volumetric medical image fusion[J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2013, 60(4): 1069-1079.
- [3] Jiang Z T, Yang Y, Guo C. Study on the improvement of image fusion algorithm based on lifting wavelet transform[J]. Journal of Image and Signal Processing, 2015, 4(2):11-19.
- [4] Da C A L, Zhou J P, Do M N. The nonsubsampling contourlet transform: Theory, design, and applications[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2006, 15(10):3089-3101.
- [5] Liu X, Zhou Y, Wang J J. Image fusion based on shearlet transform and regional features[J]. International Journal of Electronics and Communications, 2014, 68(6):471-477.
- [6] Luo X Q, Zhang Z C, Zhang B C, et al. Image fusion with contextual statistical similarity and nonsubsampling shearlet transform[J]. IEEE Sensors Journal, 2017, 17(6):1760-1771.
- [7] Cao Y, Li S T, Hu J W. Multi-focus image fusion by nonsubsampling shearlet transform[J]. Sixth International Conference on Image & Graphics, 2011:17-21.
- [8] Padma G, Vinod K. Feature-motivated simplified adaptive PCNN-Based medical image fusion algorithm in NSST domain[J]. Journal of Digital Imaging, 2016, 1(29):73-85.
- [9] Yu N, Qiu T, Bi F, et al. Image features extraction and fusion based on joint sparse representation[J]. IEEE Journal of Selected Topics in Signal Processing, 2011, 5(5):1074-1082.
- [10] Shahdoosti H R, Khayat O. Image denoising using sparse representation classification and non-subsampling shearlettransform[J]. Signal Image and Video Processing, 2016, 10(6):1081-1087.
- [11] Yin W, Li Y X, Zhou Z M, et al. Remote sensing image fusion based on sparse representation[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4):267-274.
- [12] 李俊峰,姜晓丽,戴文战. 基于提升小波变换的医学图像融合[J]. 中国图形图像学报, 2014, 19(11):1639-1648.
- [13] 李亦,吴小俊. 香农熵加权稀疏表示图像融合方法研究[J]. 自动化学报, 2014, 40(8):1819-1835.
- [14] 陈轶鸣,夏景明,陈轶才,等. 结合稀疏表示与神经网络的医学图像融合[J]. 河南科技大学学报, 2018, 39(2): 1672-1680.
- [15] 王雷,李彬,田联房. 基于平移不变剪切波变换的医学图像融合[J]. 华南理工大学学报, 2011, 39(12):13-19.
- [16] 殷明,段普宏,褚标,等. 非下采样四元数剪切波变换域的图像融合[J]. 中国图形图像学报, 2016, 21(10): 1289-1297.
- [17] 严春满,郭宝龙,易盟. 自适应字典学习的多聚焦图像融合[J]. 中国图象图形学报, 2012, 17(9):1144-1149.

Multi-modality medical image fusion algorithm combined with sparse theory and non-subsampled shearlet transform

LI Xiaojun¹, DAI Wenzhan², LI Junfeng¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. School of Information and Electronic, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Some problems occur in medical images, such as the loss of local information, and the blurring details. To improve the visual effect and avoid medical misdiagnosis, a new NSST algorithm is proposed in this paper. Firstly, the coefficient of the high frequency sub-band and the low frequency sub-band coefficient were obtained by using the NSST to decompose source image. Secondly, according to the different characteristics of the high and low frequency sub-band coefficients, different fusion strategies were formulated. The low frequency coefficient with poor sparsity was treated with sparse theory. Moreover, the high frequency sub-bands that reflect the details of the image were processed by the relative standard deviation comparison (RSDC) method. Finally, the fused high and low frequency sub-band coefficients were reconstructed by NSST to gain the final fusion images. The fusion image was evaluated from qualitative and quantitative perspectives, and the algorithm in this paper has a good fusion effect. Compared with the other 5 algorithms, the algorithm in this paper is especially prominent in terms of standard deviation, marginal information evaluation factor and other indicators, and the remaining indicators are in the upper middle levels. The experiment indicates that the fusion image obtained by this algorithm is superior in information richness, contrast, definition and so on. It effectively increases complementary information between different modalities, and has a good application prospect.

Key words: image fusion; sparse theory; non-subsampled shearlet transform (NSST); relative standard difference comparison method

(责任编辑: 康 锋)

基于改进遗传 K -均值算法的多品种 小批量订单分批方法

邵泽熠,董宝力

(浙江理工大学机械与自动控制学院,杭州 310018)

摘 要: 针对货品种类多且库位分散的多品种小批量订单问题,构建了以订单相似度最高为目标的分批拣选优化模型,并采用改进遗传 K -均值算法对模型进行求解。针对传统 K -均值算法中 K 值人为确定造成聚类结果误差大的缺点,采用密度和最小距离综合最优指标确定多个初始聚类中心,并运用改进遗传 K -均值算法确定最优分批数量,进行订单分批优化;得到分批结果后,用穿越式路径方法计算拣选距离,并与简单分批得到的距离进行对比。以某机械设备生产公司售后服务备件仓的订单分批拣选问题为对象进行仿真实验,结果表明该方法有效。

关键词: 订单分批拣选;初始聚类优化; K -均值算法;遗传算法;穿越型路径

中图分类号: F253.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0732-07

0 引 言

拣选作业是指仓库根据客户订单要求或配送计划,将商品从储位拣取出来并进行分类集中的作业过程^[1]。简单拣选作业效率低,特别是对于多品种小批量订单,采用单个订单拣选耗时耗力,所有订单统一拣选又不切实际,所以分批拣选就显得尤为重要。分批拣选可以提升拣选效率^[2],订单分批策略有时窗分批和订单相似度分批两种^[3]。时窗分批适用于短时间内订单密集达到或有明显的时间延迟惩罚机制的情况;订单相似度分批适用范围广,常用方法有种子算法、优先规则算法、智能算法^[4]等。针对订单拣选的实际情况,选择合理的分批方法对提升拣选效率具有重要意义。

王旭坪等^[5]针对在线订单达到时间不确定的特性,把基于完成期限的动态时窗作为分批条件来进行订单的分批优化。文坚等^[6]将制造延迟思想引入配送中心的拣选作业中,提出了基于时间延迟的动态时窗分批策略。李晓杰^[7]将移动货架仓库系统作为背景,验证货位分配和订单组合策略对分批拣选

产生的影响。马廷伟等^[8]对二进制粒子群算法进行了改进,并用改进算法求解订单分批问题。李诗珍等^[9]采用聚类算法,以储位特征向量和坐标特征向量为条件进行订单分批,并用启发式算法计算拣选距离长短。胡小建等^[10]考虑到主观选择聚类中心容易导致计算结果偏差,采用了基于 Canopy 算法的改进 K -均值算法进行分批。

在上述研究中,有些从时间窗角度进行分批研究,但这些方法多应用于电子商务环境,对一般仓库分批拣选的适用性较低;还有些从订单相似度入手进行研究,只考虑了算法的部分优化,难以避免初始聚类个数和对象选择的盲目性。本文以某企业售服仓的备件订单分批拣选问题为研究对象,构建了以订单相似度最高为目标的分批优化模型。该模型先用密度和最小距离作为参数确定初始聚类中心,再用改进遗传 K -均值算法获取 k 值,并进行聚类中心迭代以求出最优分批结果。本文通过计算拣选距离来衡量订单分批的有效性,为多品种小批量订单的分批方法提供了一种思路。

收稿日期:2018-06-29 网络出版日期:2018-09-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51475434)

作者简介:邵泽熠(1994-),男,浙江绍兴人,硕士研究生,主要从事精益生产方面的研究。

通信作者:董宝力,E-mail:tydbl@zstu.edu.cn

1 问题描述及模型建立

1.1 问题描述

本文研究某售后服务备件仓某一段时间内到达的多个订单的分批问题。该问题中订单的需求货物种类多但数量少,需根据特定规则将订单分成几个批次进行拣选作业,目的是在满足拣选约束的情况下,降低拣选作业的时间成本,即拣选距离,订单分批拣选流程如图 1 所示。订单分批拣选描述为:在某一个时间段内共有 s 个订单 $O_1, O_2, \dots, O_s$ 需要

进行拣选,每一个订单中有若干种货物,每一种货物数量不定。第 t 张订单 O_t 中共有 p_t 种货物,有 q_t 个需要被拣选的货物,这 q_t 个货物的总重量为 w_t ,总体积为 v_t 。假定仓库中每一种货物有且只有一个货位,以仓库入口集货点为坐标原点,横向为 X 轴,纵向为 Y 轴建立坐标系,把每个库位的中心位置视为该库位的坐标,那么订单 O_t 中货物 a 的坐标为 (x_a, y_a) 。之后按照特定的分批规则,将 s 个订单进行分批处理,目标是使订单相似程度最高,总的拣选距离最短。

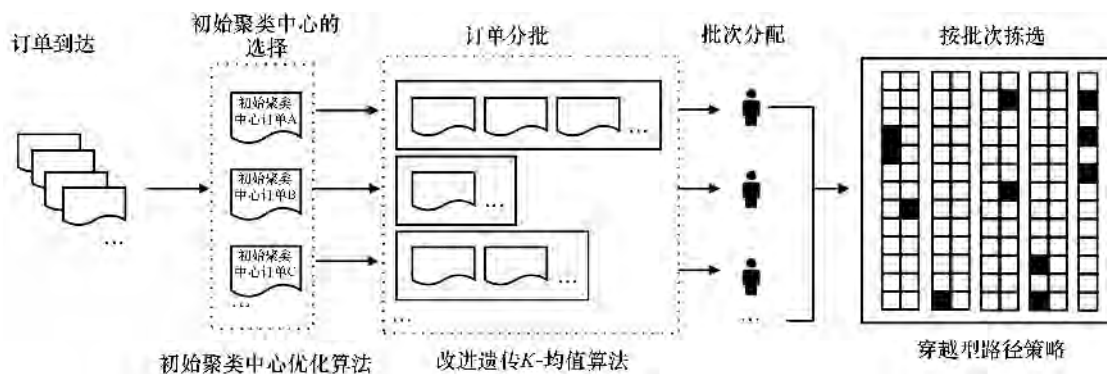


图 1 订单分批拣选流程

考虑到实际问题的复杂性和不确定性,在对订单分批问题建立模型之前,需要对该问题进行必要的简化并设定条件,本文中对于该问题的假设如下:

- 拣货小车的最大载重为 W ,最大容积为 V ;
- 每张订单必须包含不少于一种的货物,且一个订单中货物的总重量 $w_t \leq W$,总体积 $v_t \leq V$;
- 不考虑货物放置时产生的空隙部分而造成的容积浪费,即假设货物之间紧密放置;
- 同一张订单中的货物不可分割,必须一次拣选完毕;
- 不考虑缺货和插单等意外情况;
- 拣选员在拣选前明确拣选流程和路线,不考虑因失误导致的往返情况;

g) 由于是多品种小批量的订单分批拣选,采用穿越型路径策略较为合适。

1.2 模型建立

分批拣选的目标是把客户订单分成几批,每一批订单之间的相似度较高,在考虑拣选限制的前提下使总的拣选距离最短。建立订单分批拣选优化的数学模型如下:

目标函数:

$$\max Z = \sum_{k=1}^K b_k \times \delta_k \quad (1)$$

$$\delta_k = \begin{cases} 1, & \text{第 } k \text{ 批被选中} \\ 0, & \text{第 } k \text{ 批没有被选中} \end{cases} \quad (2)$$

约束函数:

$$\sum_{t=1}^s v_t \times \theta_{tk} < V \quad (3)$$

$$\theta_{tk} = \begin{cases} 1, & \text{订单 } t \text{ 被分配到第 } k \text{ 批次中} \\ 0, & \text{订单 } t \text{ 没被分配到第 } k \text{ 批次中} \end{cases} \quad (4)$$

$$\sum_{t=1}^s w_t \times \theta_{tk} < W \quad (5)$$

$$\bigcup_{k=1}^K \text{Batch}_k = O \quad (6)$$

$$\bigcap_{k=1}^K \text{Batch}_k = \phi \quad (7)$$

其中: Z 表示分批后所有批次的总相似程度,是由被选中的批次中的客户订单相似程度叠加得到; K 表示分批后的批次,若最终所有订单分成 5 批则 K 值取 5; k 为分批后的某一个批次; b_k 为分批后某个批次的相似程度, δ_k 为决策变量,当第 k 批被选中时, δ_k 取值为 1,没被选中时取值为 0; v_t 表示订单编号为 t 的订单中货物总体积, w_t 表示订单编号为 t 的订单中货物总重量, θ_{tk} 为决策变量,当订单 t 被选中到第 k 批中时, θ_{tk} 取值为 1,反之则取值为 0; Batch_k 表

示分批之后的第 k 批的订单集合,即第 k 批中包含的所有订单信息, O 表示为未分批订单的订单集合。

目标函数(1)表示订单分批后的总目标是实现订单相似度之和的最大值;式(2)表示控制变量的取值范围为 $\{0,1\}$,当第 k 批被选中时 δ_k 为 1,否则为 0;式(3)表示分批后的每个批次的订单总体积不得超过拣选车的容积 V 的限制;式(4)表示控制变量的取值范围为 $\{0,1\}$,当订单 t 被归入到批次 k 时, θ_{tk} 为 1,否则为 0;式(5)表示分批后的每个批次的订单总中联不得超过拣选车的载重 W 的限制;式(6)表示所有批次中的订单的并集等于未分批订单集合 O 本身,即所有订单必须要都被拣选到;式(7)表示所有批次中的订单的交集必须是空集,即一个订单只能属于一个批次,不能再被拆分。

2 算法设计

K-均值算法是划分聚类算法之一,它的实现简单高效,虽然因为运行效率而降低了聚类精度,和一些智能算法相比不够精确,但在实际操作中并不会太大的误差,所以被广泛应用在实际生产中。K-均值算法一般以距离作为数据对象间相似性度量的标准,将相似程度高的对象聚合在一起代表一个聚类^[11],较适用于以坐标距离作为划分的数据集,例如仓库中的货位坐标信息。然而,K-均值算法也有其局限性,首先,该算法中的 K 值是人工给定或是系统随机的,因为事先不知道需要将数据集分成多少类;其次,需要人工确定初始聚类中心,再对初始划分进行优化,初始聚类中心的选择会对聚类结果产生明显影响^[12]。基于上述缺点,本文提出一种改进遗传 K-均值算法来求解上述模型。

2.1 综合距离密度最优的初始聚类中心

步骤 1:计算订单 O_t 的中心点坐标,一个订单中有 p_t 种货物,每种货物数量为 n_a ,那么该订单的中心点坐标为:

$$X_t = \frac{\sum_{a=1}^{p_t} n_a \times x_a}{\sum_{a=1}^{p_t} n_a} \quad (8)$$

$$Y_t = \frac{\sum_{a=1}^{p_t} n_a \times y_a}{\sum_{a=1}^{p_t} n_a} \quad (9)$$

步骤 2:计算两个订单之间的欧式距离,根据步骤 1 计算出的订单中心点坐标,计算两两中心点之

间的欧式距离 $d(t,i)$:

$$d(t,i) = \sqrt{(X_t - X_i)^2 + (Y_t - Y_i)^2} \quad (10)$$

步骤 3:计算截断半径 d_j ,就是计算出所有订单中心点之间的平均距离:

$$d_j = \frac{\sum_{i=1}^s \sum_{t=1}^s d(t,i)}{s^2} \quad (11)$$

步骤 4:计算订单 O_t 的密度 ρ_t ,将所有订单的中心点作为画到坐标轴上为圆心,以截断距离为半径作圆,包含在该圆内的中心点坐标的个数就是该订单的密度,圆内的中心点数量越多,密度越大,该订单就越可能成为初始聚类中心:

$$\rho_t = \sum_{i=1}^{t-1} \alpha_i + \sum_{i=t+1}^{s-1} \alpha_i \quad (12)$$

$$\alpha_i = \begin{cases} 1, & \text{订单 } i \text{ 的中心点坐标位于圆内或圆上} \\ 0, & \text{订单 } i \text{ 的中心点坐标位于圆外} \end{cases} \quad (13)$$

步骤 5:计算订单 O_t 到更高密度点的最小距离 l_t :

$$l_t = \min(\gamma_{\rho_i - \rho_t} \times d(t,i)) \quad (14)$$

$$\gamma_{\rho_i - \rho_t} = \begin{cases} 1, & \rho_i - \rho_t > 0 \\ 0, & \rho_i - \rho_t \leq 0 \end{cases} \quad (15)$$

步骤 6:计算密度和最小距离的乘积 m_t ,该值越大,就说明该中心点被选为初始聚类中心的可能性越大:

$$m_t = \rho_t \times l_t \quad (16)$$

2.2 基于 K 值优化的改进遗传 K-均值聚类算法

相比于传统聚类算法,改进遗传算法的 K 不需要事先确定,而是利用遗传算法全局搜索替代穷举。步骤 1:对十进制的聚类中心数 K 进行编码。由杨善林等^[13]对 K 值问题的研究可以得到 K 的范围为大于 0 且小于样本个数的算数平方根,例如有 100 个样本订单,则 $0 < \max(K) \leq 10$ 。而十进制数 10 对应的二进制数是 1010,所以染色体的长度为 6 位,前 4 位基因是十进制类别数转换成的二进制数,第 5 位基因是十进制类别数,最后一位基因是适应度函数。

步骤 2:初始化种群。确定种群的规模 s ,一般 s 的取值范围为 $[30,150]$;选择交叉概率 $s_c = 0.5 \sim 1.0$ 和变异概率 $s_m = 0.001 \sim 0.050$ 。

步骤 3:初始聚类,把种群中每个染色体解码成十进制,即对应的类别数 K ^[14]。对于每个订单,根据之前初始聚类中心优化得到的 m_t 的大小按照先后顺序选取 K 个数据作为类中心。将种群中的其它订单按照新的分配方式进行分配:

$$\begin{aligned} (X_{k'} - X_t)^2 + (Y_{k'} - Y_t)^2 &\leq \\ (X_{k''} - X_t)^2 + (Y_{k''} - Y_t)^2 \end{aligned} \quad (17)$$

其中: $t \in s$ 且 $k' \neq k''$, k' 和 k'' 都表示为某一批。该公式表示若订单 O_t 的中心点距离 $O'_{k'}$ 最近, 则把订单 O_t 归到以订单 $O'_{k'}$ 为聚类中心的类中, 反之归到以订单 $O'_{k''}$ 为聚类中心的类中。依次对所有没有被选为初始聚类中心的订单进行上述操作。

步骤4: 适应度函数的设计, 需要同时考虑组内间距最小和组间间距最大的综合最优。组内间距, 即同一批中的订单中心点与聚类中心的距离和:

$$E_K = \sum_{k'=1}^K \sum_{t \in L_{k'}} \sqrt{(X_{k'} - X_t)^2 + (Y_{k'} - Y_t)^2} \quad (18)$$

组间间距, 即不同批次聚类中心之间的距离:

$$D_K = \max_{k', k''=1}^K \sqrt{(X_{k'} - X_{k''})^2 + (Y_{k'} - Y_{k''})^2} \quad (19)$$

适应度函数:

$$fitness(K) = \frac{1}{K} \times \frac{E_1}{E_K} \times D_K \quad (20)$$

根据适应度公式, K 值越大则适应度函数值越小, 所以要尽量使得 K 值接近于最小值, k' 和 k'' 都为其中的某一类, $L'_{k'}$ 为该类中的所有订单, t 为该类中的一个订单; 当订单信息已知时, E_1 是确定的, E_K 随着 K 值的增加而减小, 适应度函数值随着 K 的增加而增加, 即 D_K 随着 K 值的增加而增加。所以该函数能实现分类数和组内组间间距的综合最优。

步骤5: 遗传操作。

a) 选择因子: 对于染色体的选择, 采用精英策略和轮盘赌相结合的选择方法^[15]。精英策略是把群体在进化过程中迄今出现的最好个体。轮盘赌是依据个体的适应度值计算每个个体在子代中出现的概率, 并按照此概率随机选择个体构成子代种群。

b) 交叉因子: 交叉算子是对种群中选出的两个个体进行交叉操作。

c) 变异因子: 变异是指对群体中个体串某些基因座上的基因值产生变动^[16]。本例中对编码后的 K 值进行 0 与 1 互换的变异, 使 K 值产生变动。

d) 生存因子: 需要判断迭代之后的分批组合是否符合拣选车的载重和容积的限制, 选择拣选车的载重和容积作为生存因子^[17]。

2.3 拣选路径策略选择

拣选路径选择策略主要包括穿越型路径策略、

中点型路径策略、往返型路径策略、组合型路径策略等^[18]。不同策略的适用环境有所差别, 穿越式路径策略适用于货物密度高但数量少的情况, 拣货人从通道一端进入, 同时拣选通道两侧货架上的物品, 最后从通道另一端离开, 在返回出入口之前, 拣货人会走遍所有包含拣取位置的巷道。

穿越型路径策略拣选示意图如图2所示, 拣选员从仓库左下角集货点出发, 遇到有需求货物的货架就从一端进入, 拣选货物并从另一端离开, 当一整排货架都没有需求货物的时候就忽略该通道, 依次进行判断和拣选, 最后回到集货点, 完成本次拣选, 整个拣选路线不往返。

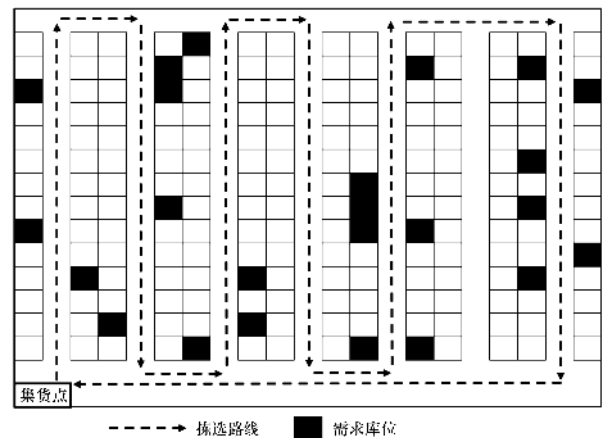


图2 穿越型路径策略拣选示意图

3 仿真实验

3.1 订单分批拣选实例描述

本文以某机械设备生产公司售后服务备件仓为例, 对该仓库一段时间内的订单需求数据进行仿真实验。该仓库为一个双分区仓库, 货架纵向排列, 前分区共有12排单层货架, 靠墙两侧为单排货架, 中间为双排货架和巷道的间隔排列, 每排货架有10个货位, 货位简化为长宽都为1.5 m的矩形, 前后分区布局相同, 两个分区中间贯穿一条横向巷道, 巷道宽同样为1.5 m。拣选小车的容积和载重限制分别量化为600 dm³和120 kg。拣选员在某个时间段内一共收到40个客户订单, 总体积为1298 dm³, 总重量为544 kg, 每个订单的货物需求不完全相同且单个订单的需求货物总体积和总重量均不超过拣选小车的限制。

如表1所示, 每个订单货物坐标的中点为中心点坐标, X 和 Y 值为中心点的横纵向位置, 订单体积和重量均为该订单中所有货物的体积和重量的和。

表1 订单信息表

订单编号	中心坐标/m	体积/dm ³	重量/kg	订单编号	中心坐标/m	体积/dm ³	重量/kg
1	(9.5,11.0)	30.0	12.0	21	(4.5,9.0)	50.0	25.0
2	(8.2,8.2)	25.0	11.0	22	(13.0,2.0)	34.0	10.0
3	(3.0,3.0)	30.0	15.0	23	(18.0,9.0)	20.0	8.0
4	(6.0,2.0)	25.0	10.0	24	(3.0,2.0)	30.0	9.0
5	(12.0,6.7)	25.0	7.0	25	(1.0,6.0)	23.0	8.0
6	(10.0,1.0)	26.0	14.0	26	(9.0,10.0)	19.0	7.0
7	(9.0,10.0)	18.0	8.0	27	(18.0,17.0)	30.0	13.0
8	(9.5,2.0)	55.0	25.0	28	(6.0,13.0)	40.0	11.5
9	(10.0,6.0)	52.0	31.0	29	(7.0,20.0)	60.0	20.0
10	(16.0,10.0)	21.0	12.0	30	(12.0,16.0)	12.0	9.0
11	(10.0,20.0)	46.0	22.0	31	(12.0,1.0)	30.0	7.0
12	(6.0,1.0)	37.0	17.0	32	(16.0,16.0)	31.0	20.0
13	(16.0,15.0)	15.0	3.0	33	(12.0,19.0)	17.0	10.0
14	(4.0,1.0)	25.0	7.0	34	(16.0,7.0)	16.0	6.5
15	(6.5,16.0)	58.5	25.0	35	(18.0,7.0)	42.0	29.0
16	(13.0,17.0)	35.0	12.0	36	(1.0,15.0)	50.0	23.0
17	(18.0,1.0)	37.0	19.0	37	(1.0,1.0)	47.0	13.0
18	(12.0,14.0)	37.0	12.0	38	(10.0,15.0)	16.0	7.0
19	(16.0,15.0)	12.0	5.0	39	(18.0,17.0)	49.0	17.0
20	(4.0,19.0)	43.5	17.0	40	(12.0,17.0)	29.0	7.0

3.2 确定初始聚类中心

根据表1中每个订单的中心坐标,绘制相应的散点图,计算两两订单的中心点之间的欧氏距离。表2为其中10个订单中心点之间的距离表,例如订单1与订单2中心点距离为3.1 m,与订单3中心点距离为8.1 m。

表2 部分订单中心点距离 m

编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0.0	3.1	8.1	11.1	4.8	10.0	1.1	9.0	5.6	2.4
2	3.1	0.0	5.2	8.1	3.6	7.4	2.0	6.3	2.5	3.9
3	8.1	5.2	0.0	5.3	4.9	2.7	7.0	1.6	3.2	7.8
4	11.1	8.1	5.3	0.0	9.7	7.1	10.0	6.5	5.7	11.8
5	4.8	3.6	4.9	9.7	0.0	5.9	4.2	5.1	4.5	3.3
6	10.0	7.4	2.7	7.1	5.9	0.0	9.1	1.1	5.8	9.2
7	1.1	2.0	7.0	10.0	4.2	9.1	0.0	8.0	4.5	2.7
8	9.0	6.3	1.6	6.5	5.1	1.1	8.0	0.0	4.7	8.3
9	5.6	2.5	3.2	5.7	4.5	5.8	4.5	4.7	0.0	6.1
10	2.4	3.9	7.8	11.8	3.3	9.2	2.7	8.3	6.1	0.0

求得两两订单中心点之间距离后计算截断距离 d_j 并依次选取每个中心点,以截断距离为圆心作圆,统计包含在圆内的点的个数,即为该中心点对应订单的密度。中心点密度示意图如图3所示,以中心点坐标为(6,2)的订单为例,其对应的密度为5,即以该订单的中心点为圆心,以截断距离为半径的

圆包含了其它4个订单的中心点。之后计算该点到更高密度中心点的最小距离,与密度的乘积就是该点所对应的订单被选为初始聚类中心的概率。

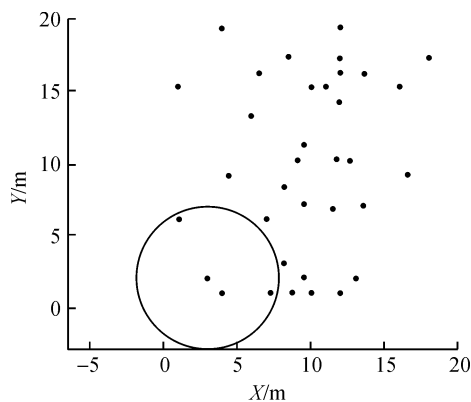


图3 中心点密度示意图

3.3 改进遗传 K-均值算法

确定改进遗传 K-均值算的参数为:交叉算子为随机选择交叉点的单点交叉,交叉概率 $s_e=0.7$,变异算子为单点变异,变异概率 $s_m=0.01$,获取最佳聚类数之后再配合优选的初始聚类中心进行聚类分析。

根据图4所示,结合拣选小车的容积和载重约束。当聚类数小于4时,平均每批订单的体积及重量均超过限制。当聚类数为5时适应度函数的值最大,所以选择将样本订单分成5批。确定初始聚类中心及分批数之后,进行订单分批的操作。

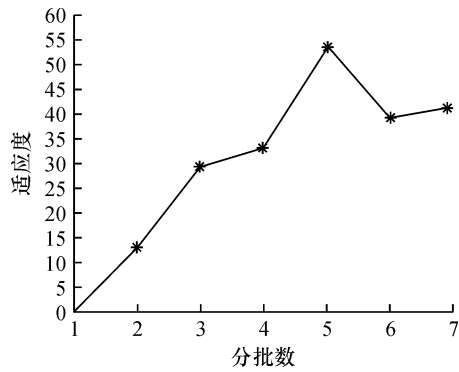


图 4 分批数对应的适应度函数值

运用改进的聚类算法,经过 7 次迭代获得局部最优解如图 5 所示,图中共有 6 种不同形状的点,其中无填充色的圆表示为迭代之后的聚类中心,其余 5 种形状,相同形状的点表示为同一类点,即该中心点所对应的订单是归在同一批中进行拣选的。

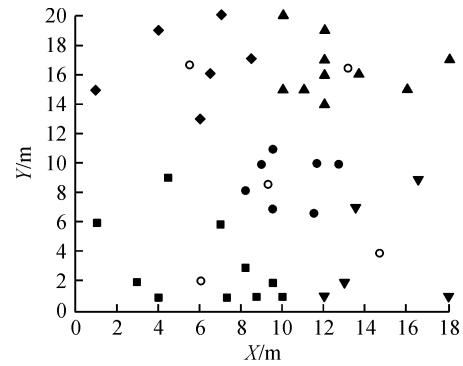


图 5 本文算法第 7 次迭代结果

为验证本文方法的有效性,选择 K-均值算法对该订单数据进行简单分批,指定能产生较优分批结果的初始聚类中心并确定分批数为 5,得到分批结果后用穿越型路径策略分别计算两种算法的总拣选距离长进行比较。表 3 表示两种算法对于订单分批拣选的验证结果。

表 3 两种算法分批结果对比

算法	迭代数	分批数	批次号	每批所包含的订单号	单批拣选路程/m	总路程/m
K-均值算法	4	5	1	11,15,20,28,29,36	58.0	321.0
			2	13,18,19,27,30,32,33,38,39,40	39.0	
			3	4,9,14,21,24,25	57.0	
			4	1,2,5,7,10,16,23,26,34,35	104.0	
			5	3,6,8,12,17,22,31,37	63.0	
改进遗传 K-均值算法	7	5	1	15,16,20,28,29,36	58.5	277.5
			2	11,13,18,19,27,30,32,33,38,39,40	39.0	
			3	1,2,5,7,9,10,21,26,34	93.0	
			4	3,4,6,8,12,14,24,25,37	63.0	
			5	17,22,23,31,35	24.0	

本实验样本大小为 40,结果表明,K-均值算法迭代 4 次取到局部最优,总的拣选路程为 321.0 m,而本文算法优选了初始聚类中心并求得最优的分批数 K 为 5,经过 7 次迭代取得局部最优解,分批后总的拣选路程为 277.5 m,缩短了 14% 的拣选路程,提升效果较为显著。同时算法复杂度也有所增加,因为聚类算法的复杂度上界与样本大小、分批数和迭代次数线性相关,本文算法与传统聚类算法相比,迭代次数由 4 次增至 7 次,导致算法复杂度增加 1.75 倍。

4 结 论

本文针对售服仓多品种小批量订单的分批问题,以订单相似性为切入点,构建了订单分批优化模型。针对传统 K-均值算法中聚类中心人为确定而影响聚类结果的缺陷,采用了初始聚类中心的优化方法,按照密度和最小距离综合最优的原则,优选了初始聚类订单;对于 K 值确定问题,采用了改进遗

传算法,通过遗传迭代来确定 K 值后再进行聚类,最后用穿越型路径方法计算拣选距离长短来衡量分批结果的优劣。仿真实验结果表明,本文采用的方法迭代次数较多,不易陷入局部最优,分批效果也更好,能够显著缩短拣选距离,减轻拣选作业的工作强度,验证了该算法的有效性。

本文方法消除了函数对于初始聚类的依赖,但无法避免聚类过程中对于聚类中心生成次序的依赖性。算法采用迭代方法,当面对大规模数据量时,算法需要不断进行分类并重新调整新的聚类中心,会造成算法运行时间成倍增加,算法复杂程度增加,上述问题有待于进一步的研究。

参考文献:

- [1] 赵兰. 基于拣选和分拣时间的订单分批优化方法研究与应用[D]. 武汉:华中科技大学,2015:2-3.
- [2] Petersen C G, Aase G. A comparison of picking,

- storage, and routing policies in manual order picking [J]. *International Journal of Production Economics*, 2005, 92(1):11-19.
- [3] 李诗珍,王转,张克诚. 配送中心拣货作业中的订单分批策略研究[J]. *物流技术*, 2002(4):31-33.
- [4] Koster R D, Le-Duc T, Roodbergen K J. Design and control of warehouse order picking: A literature review [J]. *European Journal of Operational Research*, 2007, 182(2):481-501.
- [5] 王旭坪,张琨,马骏. 考虑完成期限的电子商务在线订单分批模型及算法[J]. *管理科学*, 2014(6):103-113.
- [6] 文坚,马士华. 基于时间延迟的订单分批策略研究[J]. *物流技术与应用*, 2005, 9(4):92-95.
- [7] 李晓杰. 移动货架仓库系统中货位分配和订单分批联合优化研究[D]. 北京:清华大学, 2016:8-13.
- [8] 马廷伟,雷全胜,李军,等. 粒子群算法及其在订单分批中的应用研究[J]. *物流科技*, 2016, 39(3):4-8.
- [9] 李诗珍,杜文宏. 基于聚类分析的订单分批拣货模型及启发式算法[J]. *统计与决策*, 2008(12):53-56.
- [10] 胡小建,韦超豪. 基于 Canopy 和 k -means 算法的订单分批优化[J]. *合肥工业大学学报(自然科学版)*, 2017, 40(3):414-419.
- [11] 薛卫,杨荣丽,赵南,等. 空间密度相似性度量 K -means 算法[J]. *小型微型计算机系统*, 2018, 39(1):53-57.
- [12] 吴凤慧,成颖,郑彦宁,等. K -means 算法研究综述[J]. *数据分析与知识发现*, 2011, 27(5):28-35.
- [13] 杨善林,李永森,胡笑旋,等. K -means 算法中的 k 值优化问题研究[J]. *系统工程理论与实践*, 2006, 26(2):97-101.
- [14] 刘婷,郭海湘,诸克军,等. 一种改进的遗传 k -means 聚类算法[J]. *数学的实践与认识*, 2007, 37(8):104-111.
- [15] 张奇飞,林剑,王兆锐,等. 基于改进遗传算法的物流路径优化方法[J]. *物流技术*, 2018(1):78-81.
- [16] Bharathi C, Rekha D, Vijayakumar V. Genetic algorithm based demand side management for smart grid[J]. *Wireless Personal Communications*, 2017, 93(2):481-502.
- [17] 卢子甲,韩义民,张少卿. 基于遗传算法的配送中心订单拣选路径优化案例研究[J]. *物流技术*, 2013, 32(17):228-230.
- [18] 冉文学,刘会娟. 动态立体仓库中穿梭车货到人多目标拣选路径优化[J]. *物流工程与管理*, 2017, 39(6):69-73.

Multi-variety small batch order batching method based on improved genetic K -means algorithm

SHAO Zeyi, DONG Baoli

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

Abstract: Aiming at the problem of multi-variety small batch order problem with multiple types of goods and scattered storehouses, a batch sorting optimization model with the aim of the highest order similarity was constructed, and the improved genetic K -means algorithm was used to solve the model. In traditional K -means algorithm, the K value is artificially determined, resulting in the large error of clustering results. For this shortcoming, the density and minimum distance were used to determine the multiple initial cluster centers, and the improved genetic K -means algorithm was used to determine the optimal batch number for optimizing the order in batches. After the batch results were obtained, the picking distance was calculated through the traversing path method and compared with the simple batching. The order picking of after-sale service spare parts warehouse of a mechanical equipment production company was taken as the object for simulation experiment. The result showed that, method is effective.

Key words: order picking in batches; initial clustering optimization; K -means algorithm; genetic algorithm; traversing path

(责任编辑:康 锋)

电磁轴承支承特性分析及优化调节

吴少男,蒋科坚

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

摘 要: 为了使电磁轴承系统具有更好的悬浮稳定性,同时又能保持良好的支承性能,提出了一种电磁轴承支承特性优化调节的数值解析方法。以电磁轴承支承特性基本理论为基础,从电磁轴承系统稳定性和稳定裕度的角度出发,定量研究了支承特性的调节与系统稳定性的关系,并着重分析了系统时滞对支承特性调节的影响。实验结果表明:通过该优化调节方法调节电磁轴承支承特性,系统转子的振幅较小;加时滞模块的电磁轴承系统功率谱幅值明显大于不加时滞模块的系统。这表明该方法有效,时滞对系统支承特性的调节有阻碍作用。

关键词: 电磁轴承;支承特性;稳定性;稳定裕度;时滞

中图分类号: TH133

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 11-0739-07

0 引 言

主动电磁轴承又称电磁轴承(Active magnetic bearing, AMB),是一种利用可控电磁力使轴承悬浮在期望位置的新型高性能轴承。它具有无摩擦、无需润滑等传统轴承不具有的特殊性质,适合于高精度、高速、真空等特殊环境,有广阔的应用前景。

支承特性是电磁轴承重要的性能指标,是评价电磁轴承性能关键参数,决定着系统的旋转精度、动态性能和稳定性能。因此,对电磁轴承支承特性的研究成为电磁轴承研究的重要组成部分。在传统轴承中通常使用刚度和阻尼来描述轴承的支承特性,理论已较为成熟。在电磁轴承研究领域,也借鉴了传统轴承研究刚度阻尼的方法和理论,对电磁轴承支承性能的研究实质上就是研究电磁轴承刚度与阻尼特性。电磁轴承的刚度与阻尼一般称为等效刚度和等效阻尼,其根据需要可在系统稳定范围内通过调节控制参数随时改变。目前,对电磁轴承支承特性的研究主要集中在支承参数的识别方面,而对支承特性调节方面的研究相对较少。Lim 等^[1]利用施加外部激励来识别 PID 控制下电磁轴承的等效刚

度阻尼系数。Zhou 等^[2]提出了使用电磁轴承转子不平衡反馈来辨识系统的等效刚度和阻尼,并建立了系统等效有限元模型。Chen 等^[3]提出了一种利用混合遗传算法去识别系统的等效刚度和等效阻尼的方法,该方法较好地利用遗传算法的全局优化能力,提高了识别准确度。杨作兴等^[4]设计了一种动刚度自动识别系统,利用电磁轴承系统自身产生激励力来识别系统刚度,大大简化了识别系统的设计。赵晶晶等^[5]设计了电磁轴承系统激振器,并利用电磁轴承传感器作为拾振器,给出刚度阻尼的测量方法。蒋科坚等^[6]利用广义刚度,设计了五自由度的刚度阻尼自动识别系统,该方法可有效避免电磁轴承模型不准确给识别带来的干扰。Tiwari 等^[7]、Andrés^[8]、李启行等^[9]通过建立有限元模型对电磁轴承柔性转子的刚度和阻尼系数进行准确识别。刘小静等^[10]利用加载砝码法和 BK 振动仪加载正弦信号的实验方法测量了系统的动静刚度。

传统电磁轴承支承特性的调节方法,往往不能很好地权衡电磁轴承系统高性能与稳定性之间关系,等效刚度与等效阻尼的设计也过于理想化。在实际应用时,电磁轴承系统可能会因系统时滞、噪声等因

收稿日期:2018-06-29 网络出版日期:2018-09-03

基金项目:国家自然科学基金项目(11272288);浙江省自然科学基金项目(LY18E050017)

作者简介:吴少男(1993-),男,浙江绍兴人,硕士研究生,主要从事磁悬浮技术方面研究。

通信作者:蒋科坚,E-mail:jkjofzju@163.com

素的干扰,导致所设计的支承性能达不到预期,甚至出现系统失稳的情况。本文提供一种支承特性的优化调节方法。通过对电磁轴承稳定性和稳定裕度的研究,优化支承特性,使电磁轴承系统稳定的同时具有更好的抗干扰性;并且在调节时考虑了系统时滞对支承特性的影响,减小分析误差,增强调节实用性。

1 电磁轴承结构模型与支承特性理论计算

1.1 电磁轴承结构模型

图1是典型的单自由度AMB系统结构图,电磁轴承系统主要由功率放大器、控制器、位移传感器、电磁铁、转子等组成。其控制原理是用位移传感器实时监测轴承转子的位置变化,当位移传感器检测到轴承转子偏离预设中心位置时,把误差信号输入到控制器,控制器则会产生电流修正信号输送到功率放大器,经功放放大后输入到电磁铁,从而产生所需力,使转子悬浮在期望位置。

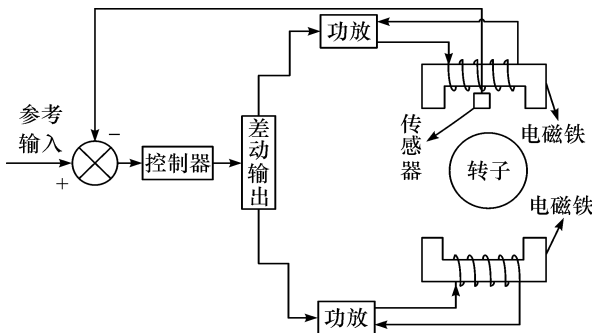


图1 电磁轴承悬浮结构

AMB控制系统可简化为如图2所示的结构,其中: m 为电磁轴承转子质量; $G_c(s)$ 为控制器传递函数; $G_p(s)$ 是功率放大器传递函数; K_i 、 K_x 分别为电磁轴承位移刚度系数和电流刚度系数; U_0 是位移基准信号,为常数; $F(s)$ 是外界干扰信号; $G_s(s)$ 为传感器传递函数。当系统受到外界干扰时,转子位置发生变化,位移信号 $X(s)$ 经位移传感器输出后与基准信号 U_0 比较得到位移偏差信号,然后输入控制器生成修正电流信号经功率放大器后输入电磁铁来控制转子运动。

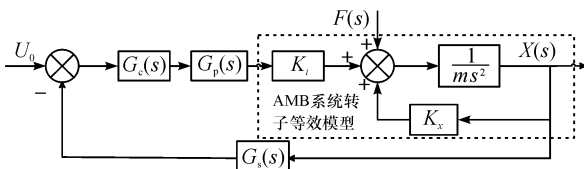


图2 AMB系统结构框图

1.2 支承特性理论计算

电磁轴承在电磁力和外界干扰力的共同作用

下,转子的运动方程可在转子的中心位置进行线性化得:

$$m\ddot{x} = K_x x - K_i i_c + F \quad (1)$$

其中: F 为电磁轴承转子所受到的外界干扰力; x 为转子位移; i_c 是电磁轴承控制电流。在采用电流控制器时,控制电流与位移之间存在如下关系:

$$I_c(s) = G(s)X(s) \quad (2)$$

其中: $G(s)$ 是控制环节传递函数, $G(s) = G_s(s)G_c(s)G_p(s)$,是位移传感器传递函数 $G_s(s)$ 、控制器传递函数 $G_c(s)$ 和功率放大器传递函数 $G_p(s)$ 的乘积。对式(1)进行Laplace变换,并把式(2)代入式(1),可得转子在力干扰通道 $X(s)/F(s)$ 上的闭环频率特性方程:

$$\frac{X(j\omega)}{F(j\omega)} = \frac{1}{-m\omega^2 - K_x + K_i G(j\omega)} \quad (3)$$

从另一个分析角度,单自由度电磁轴承系统等效为一个质量-弹簧-阻尼系统,其运动方程可表示为:

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = F \quad (4)$$

其中: k 、 c 分别为此系统的等效刚度和等效阻尼。对式(4)进行Laplace变换得到系统频率特性方程:

$$\frac{X(j\omega)}{F(j\omega)} = \frac{1}{-m\omega^2 + k + j\omega c} \quad (5)$$

对比式(3)、式(5)整理可得等效刚度和等效阻尼的一般表达式:

$$\begin{cases} k = K_i \operatorname{Re}[G(j\omega)] - K_x \\ c = K_i \operatorname{Im}[G(j\omega)] / \omega \end{cases} \quad (6)$$

其中: $\operatorname{Re}[G(j\omega)]$ 、 $\operatorname{Im}[G(j\omega)]$ 分别为控制环节传递函数 $G(j\omega)$ 的实部和虚部。本文采用PID控制器, k_p 、 k_i 、 k_d 分别为比例、积分和微分系数,设功放的放大倍数为 K_g ;位移传感器转换倍率为 K_w ;电磁轴承系统时滞设为 T ;可得控制环节传递函数:

$$G(s) = \frac{K_g K_w \left(k_p + \frac{k_i}{s} + k_d s \right)}{1 + T s} \quad (7)$$

将式(7)代入式(6)可得在PID控制下的等效刚度和等效阻尼表达式:

$$\begin{cases} k = \frac{K_w K_g K_i (k_p - k_i T + k_d \omega^2 T)}{1 + \omega^2 T^2} - K_x \\ c = \frac{K_w K_g K_i \left(k_d - \frac{k_i}{\omega^2} - k_p T \right)}{1 + \omega^2 T^2} \end{cases} \quad (8)$$

由式(8)可得:在电磁轴承结构参数确定后,电磁轴承的等效刚度和等效阻尼可通过PID参数进行调节。等效刚度主要与控制参数 k_p 相关,在低频段,

由于时滞的存在 $k_d \omega^2 T$ 项很小,所以微分系数对等效刚度的影响不大,但随着频率升高,微分系数对等效刚度的影响将会显现,而积分系数对等效刚度几乎无影响。等效阻尼的调节则主要与 k_d 相关,积分系数仅影响等效阻尼的低频特性,而一般在实际应用中电磁轴承的工作频率较高。因此,对电磁轴承支承特性的调节主要通过调节 k_p 、 k_d 参数来实现。

2 支承特性调节与优化

2.1 系统稳定范围的确定

对电磁轴承等效刚度与等效阻尼的调节,首要目标是使电磁轴承系统转子稳定悬浮,在系统结构确定后,系统稳定与否主要取决于控制参数的选择。比例加微分是电磁轴承稳定悬浮的最基本控制形式,其传递函数可表示为 $(k_p + k_d s)$ 。可以发现系统支承特性调节与控制器参数的选择具有统一性。鉴于这一性质,本文利用电磁轴承控制参数的优化选取方法,对系统支承特性进行优化调节。

首先,根据 Routh 稳定性判据^[11]可得系统控制参数的稳定范围。已知式(3)为系统在 $X(s)/F(s)$ 通道上的闭环传递函数,在式(3)中代入 PD 控制下的控制环节传递函数 $G(s)$,可以得到系统闭环传递函数特征方程:

$$D(s) = mTs^3 + ms^2 + (K_g K_w K_i k_d - K_x T)s + K_g K_w K_i k_p - K_x \quad (9)$$

由式(9)可知,电磁轴承系统闭环特征方程 $D(s)$ 是一个三次多项式,设 $a_0 = K_g K_w K_i k_p - K_x$, $a_1 = K_g K_w K_i k_d - K_x T$, $a_2 = m$, $a_3 = mT$,由 Routh 判据的稳定性条件: $a_0 > 0$, $a_1 > 0$, $a_2 > 0$, $a_3 > 0$, $a_1 a_2 - a_0 a_3 > 0$,可得:

$$\begin{cases} \frac{K_x}{K_g K_w K_i} < k_p < \frac{k_d}{T} \\ k_d > \frac{K_x T}{K_g K_w K_i} \end{cases} \quad (10)$$

由式(10)可以得到电磁轴承系统在 PD 控制下的参数稳定范围,参数范围主要由系统结构参数和系统时滞决定。在电磁轴承支承特性调节时,首先根据支承特性设计要求,确定所需等效刚度和等效阻尼对应的控制参数,然后根据系统稳定性分析,在控制参数稳定范围内对得到的控制参数进行筛选,初步达到系统的稳定性需求。

2.1.1 时滞对系统稳定范围的影响

电磁轴承系统在实际应用中必然存在时滞,通

过式(10)也可发现,系统时滞与参数稳定范围有明确的函数关系,在结构参数确定后,系统时滞成为影响控制参数稳定范围的主要因素。为了较为直观地研究时滞对支承特性稳定性调节的影响,本文选取适当时滞对电磁轴承系统稳定域进行量化分析。在式(10)中代入已知实验用电磁轴承结构参数, $K_x = 0.23 \text{ MN/m}$ 、 $K_i = 120 \text{ N/A}$ 、 $K_g = 2 \text{ A/V}$ 、 $K_w = 9550 \text{ V/m}$,进行仿真得到结果,如图3所示。由图3可以看出,控制参数 k_p 大于一固定值,其值大小是由系统结构参数决定的; k_d 的选取范围与时滞成反比,即随着时滞增大系统可调参数范围减小。在实际调节时,存在未考虑系统时滞误差,导致所选支承特性调节参数偏离稳定区域,造成系统失稳的情况。因此,在调节支承特性时有必要考虑时滞的影响,以增强调节参数的可用性。

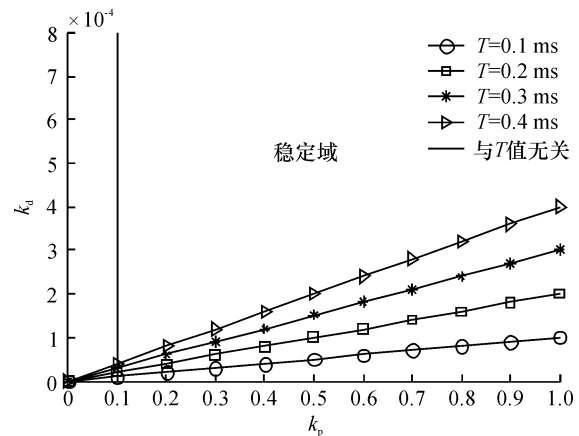


图3 电磁轴承参数稳定域

2.2 系统稳定裕度

除了系统时滞,电磁轴承还会受系统噪声、参数摄动等因素的干扰,导致支承性能的调节达不到预期。因此,对电磁轴承支承特性的调节不仅要求调节后电磁轴承系统是稳定的,还需要电磁轴承系统具有一定的稳定裕度,使系统在一定程度上能够抵抗参数摄动或外界干扰对系统造成的不利影响。下面以 PD 控制器为例,通过分析电磁轴承系统稳定裕度与支承特性的关系,优化电磁轴承支承特性调节参数。由图2可得在 PD 控制下的开环传递函数:

$$P(s) = \frac{K_g K_w K_i (k_p + k_d s)}{(1 + Ts)(ms^2 - K_x)} \quad (11)$$

其中:开环传递函数 $P(s)$ 是控制环节传递函数与转子等效模型传递函数的乘积。根据式(11)可得电磁轴承开环传递函数的幅频特性和相频特性:

$$|P(j\omega)| = \frac{K_g K_w K_k k_p \sqrt{\left(1 + \left(\frac{k_d}{k_p} \omega\right)^2\right)}}{K_x \sqrt{\left(\frac{m}{K_x} \omega^2 + 1\right)} \sqrt{\left(\frac{m}{K_x} \omega^2 + 1\right)} \sqrt{(T^2 \omega^2 + 1)}} \quad (12)$$

$$\varphi(\omega) = -180^\circ + \arctan\left(\frac{k_d}{k_p} \omega\right) - \arctan(T\omega) \quad (13)$$

电磁轴承稳定裕度往往作为系统频域设计的性能指标^[12],它表明一个稳定系统距离稳定边界还有多大的安全余量,可分为幅值裕度和相角裕度,其表达式如下:

$$\begin{cases} G_m = -20 \lg |p(j\omega_g)| \\ P_m = 180^\circ + \varphi(\omega_c) \end{cases} \quad (14)$$

其中: G_m 是系统幅值裕度,在 Bode 图中常用分贝数表示,能够定量的指出系统在变到临界稳定时系统可变的最大增益, ω_g 为电磁轴承开环传递函数频率特性相角 $\varphi(\omega) = 180^\circ$ 时的相位穿越频率; P_m 是系统相角裕度,表示一个系统为保持稳定最多还能附加的相位滞后量,其中 ω_c 为开环传递函数幅值特性 $|P(j\omega_c)| = 1$ 时的频率,又叫剪切频率。

结合式(12)~(14)分析可以发现,在系统结构参数确定后,控制器参数的选择决定了系统稳定裕度的好坏。因此,根据系统稳定裕度要求,可对调节参数进行二次筛选,使所选参数具有良好性能。

2.2.2 时滞对稳定裕度的影响

通过前文分析已知:时滞会导致系统参数稳定范围减小。同时由式(12)~(14)不难发现,系统时滞也会对电磁轴承稳定裕度产生影响。在低频段,因式(12)中 $T^2 \omega^2 + 1$ 接近于 1,所以时滞对幅值裕度影响不明显,其主要影响系统相角裕度,但随着频率升高,时滞对稳定裕度的影响将会加强。可利用 Bode 图分析时滞对系统稳定裕度的影响,在式(11)中代入已知系统结构参数和在参数稳定域范围内选取的控制参数 $k_p = 0.7$ 、 $k_d = 6 \times 10^{-4}$,得到结果如图 4 和图 5 所示。由图 4 可看出在 $T = 0.1$ ms 时系统幅值裕度的绝对值为 16.9 dB,相角裕度为 20.8 deg,电磁轴承系统已有较好的稳定裕度,但随着时滞增大,由图 5 可以发现系统相角裕度从 20.8 deg 下降到 14.9 deg,相角裕度下降明显,系统可滞后相角减小,导致电磁轴承系统在临界转速时不能提供足够阻尼。

3 实验及分析

3.1 实验平台

单自由度磁悬浮轴承实验平台如图 6 所示,其采用的是单端悬浮铰支梁结构,一端固定,另一端通

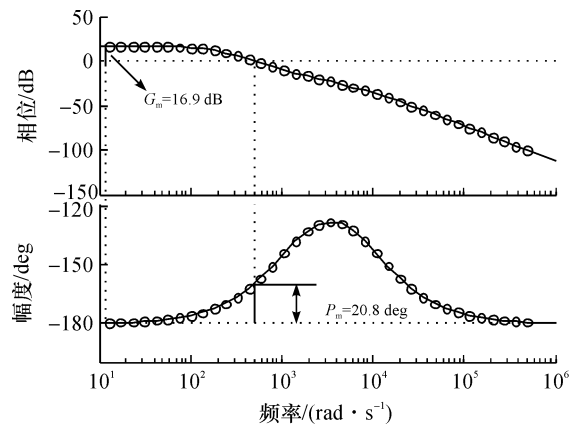


图 4 $T = 0.1$ ms 系统 Bode 图

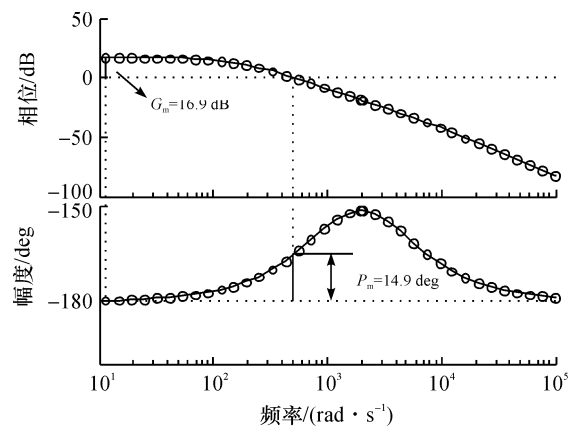


图 5 $T = 0.3$ ms 系统 Bode 图

过上下电磁线圈进行主动控制。系统主要由 dspace 控制器、霍尔位移传感器、功率放大器等组成。实验所用参数如表 1 所示。



图 6 单自由度实验平台

表 1 电磁轴承基本参数

参数名称(变量)	数值	单位
悬浮梁质量(m)	5.8	kg
气隙长度(x_0)	0.88	mm
磁路横截面积(A)	6.45×10^{-4}	m^2
线圈匝数(N)	200	匝
位移刚度系数(K_x)	0.23	MN/m
电流刚度系数(K_i)	120	N/A
功放放大倍数(K_g)	2	A/V
位移传感器放大系数(K_w)	9550	V/m

3.2 调节参数的选取

根据前文分析,已知电磁轴承控制参数的稳定范围。首先,根据应用需求在系统参数稳定范围内选择调节参数,然后根据系统稳定裕度要求对调节参数进行二次筛选。为了研究系统控制参数与系统稳定裕度的关系,选取系统时滞 $T=0.3\text{ ms}$,在式(11)中代入系统稳定范围内控制参数和上表结构参数,利用 Bode 图进行仿真实验,得到结果如图 7 和图 8 所示。由图 7 看出: k_d 不变, k_p 从 0.3 变到 0.7 的过程中,幅值裕度上升,相角裕度下降,所以在调节 k_p 时,必须注意系统相角裕度变化,应在满足系统稳定裕度的前提下,尽量选择大的 k_p 值,以增强系统等效刚度和提升系统响应速度。由图 8 可以发现: k_p 不变时,随着 k_d 增大,系统剪切频右移,系统相角裕度上升,但系统幅值裕度变化不明显,因此,可适当增大 k_d 值,以改善系统的动态性能。通过此方法可确定 PD 参数的选取,积分系数 I 的选取方法在较多论文里都有较为详细的讲述^[13-14],在这里不再赘述。

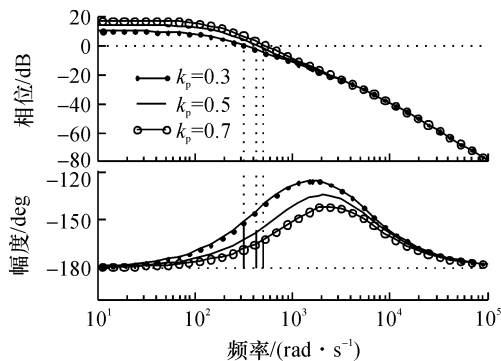
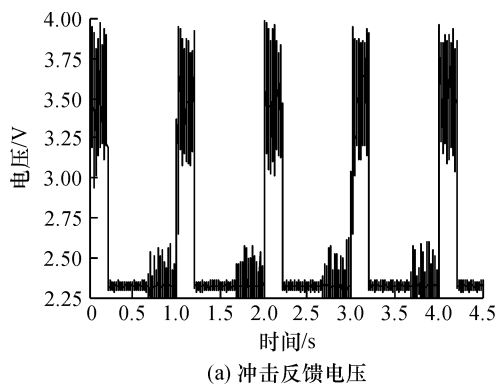
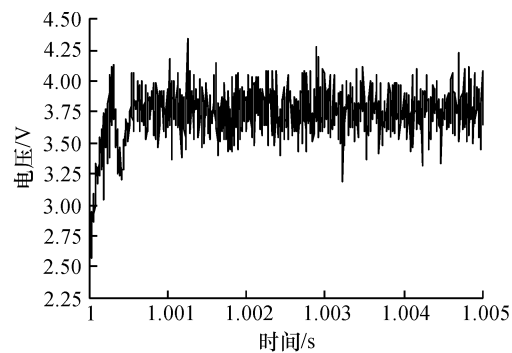


图 7 k_p 对稳定裕度的影响



(a) 冲击反馈电压



(b) 反馈电压放大信号

图 9 电压反馈信号

3.4 实验验证

电磁轴承的悬浮性能可通过转子振动幅值及系统功率谱进行量化评价。

为了检验前文所述方法的有效性,及查看时滞对支承特性调节的影响,设计了如下对比实验:采用

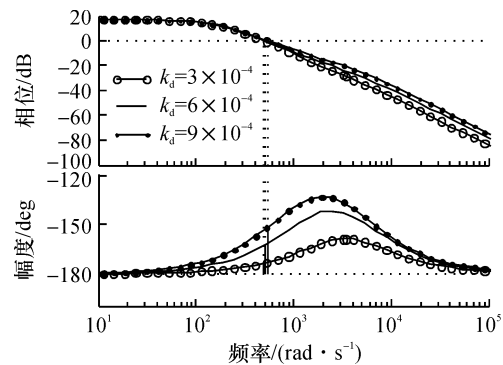


图 8 k_d 对稳定裕度的影响

3.3 时滞测量

系统时滞是支承特性调节的一个重要影响因素,电磁轴承各个环节都存在时滞,但功放时滞是系统时滞的主要来源,因此,实验主要是针对功放时滞的测量。选取两电平开关功率放大器作为测量对象,功率放大器传递函数可设为一阶环节,其时滞设为 T_g ;选取功放电源电压 60 V 作为实验电压。实验时在功放输入端输入矩形脉冲,在功放板的电流反馈端连接示波器查看功率放大器的反馈电压,结果如图 9(a)所示。放大在一秒处的反馈电压得到图 9(b),可见系统输入脉冲信号经历一个波峰后达到平衡位置,根据系统第一次到达平衡位置的时间计算得到功放的响应滞后时间。经计算功放时滞 $T_g=0.25\text{ ms}$,由此可以看出功放时滞不容小觑,提高功放响应速度,减小时滞,也成为功放设计的重要目标。

PID 控制器,根据上述方法选取 $k_p=0.7$ 、 $k_i=2 \times 10^{-5}$ 、 $k_d=6 \times 10^{-4}$,并需要在系统控制环节中添加时滞模块,时滞可根据需要进行设置,还需要加入外界激振,通过施加外界激振查看所调节系统的稳定性和抗干扰能力。本文选取频率为 100 Hz 正弦激

励信号作为激振信号。

首先在不加时滞模块的系统中使用所选参数,进行起浮实验,待系统稳定后施加激振,记录转子位移变化;然后接入时滞模块,施加相同激振,同样记录转子位置变化,实验结果如图10所示。可以发现

系统稳定悬浮,不加时滞模块时,加入正弦激励信号,转子发生振动,振动位移约为0.1 mm,电磁轴承已有较好的性能,能够抵抗外界干扰对系统影响;加时滞模块后,加入相同激振,转子振动幅值增大到0.2 mm左右,转子振动明显增加,系统性能下降明显。

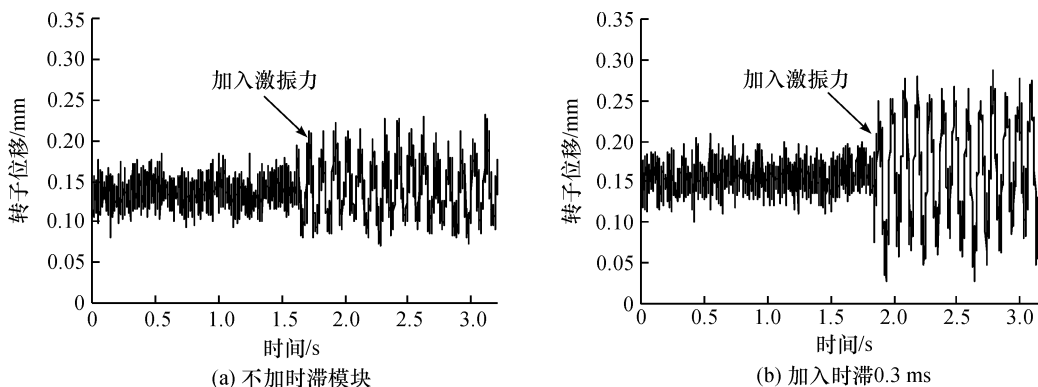


图10 转子位移图

图11是电磁轴承功率谱图,同样可以发现加时滞模块前,根据前文所述方法调节的支承特性使系统保持良好的稳定性,转子振动幅值较小,外界干扰对系统功率谱幅值的影响基本保持为系统噪声水

平,这说明了调节方法的有效性。加时滞模块后,电磁轴承功率谱幅值由-40 dB左右上升到-30 dB,系统的振动加大,稳定裕度下降,可见时滞对系统支承性能的调节有明显的阻碍作用。

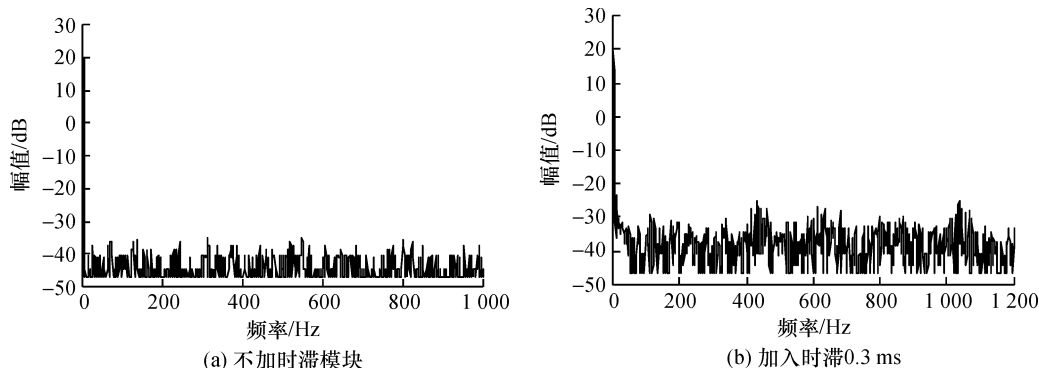


图11 电磁轴承功率谱

4 结 论

本文以电磁轴承支承特性基本原理为基础,通过电磁轴承系统稳定性和稳定裕度的需求分析,研究了系统支承特性的优化调节方法。结果表明:通过此方法调节系统支承特性,不仅能使电磁轴承系统获得较好的性能,而且能够减小分析误差,增强调节实用性。该研究为支承特性的调节提供了一种新的思路,同时也获得了一种电磁轴承稳定悬浮的参数选取方法。

参考文献:

[1] Lim T M, Cheng S. Parameter estimation and statistical analysis on frequency-dependent on active control forces

[J]. Mechanical Systems & Signal Processing, 2007, 21 (5): 2112-2124.
 [2] Zhou J, Di L, Cheng C, et al. A rotor unbalance response based approach to the identification of the closed-loop stiffness and damping coefficients of active magnetic bearings[J]. Mechanical Systems & Signal Processing, 2016, 66/67: 665 - 678.
 [3] Chen Z, Jin Z, Xu Y, et al. Identification of magnetic bearing stiffness and damping based on hybrid genetic algorithm[J]. Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2017, 34(2): 211-219.
 [4] 杨作兴, 赵雷. 电磁轴承动刚度的自动测量[J]. 机械工程学, 2001, 37(3): 25-29.
 [5] 赵晶晶, 周燕, 时振刚, 等. 电磁轴承刚度阻尼自动测试[J]. 机械工程学, 2010, 46(20): 48-52.

- [6] 蒋科坚,祝长生,乔晓利,等.采用多自由度转子模型的电磁轴承支承特性测试方法[J].振动工程学报,2014,27(3):457-465.
- [7] Tiwari R, Lees A W, Friswell M I. Identification of speed-dependent bearing parameters[J]. Journal of Sound & Vibration, 2002, 254(5):967-986.
- [8] Andrés L S. Experimental identification of bearing dynamic force coefficients in a flexible rotor-further developments[J]. Tribology & Lubrication Technology, 2007, 50(1):114-126.
- [9] 李启行,王维民,刘宾宾,等.基于电磁激励的柔性转子系统轴承等效参数辨识[J].机械工程学报,2017,53(23):1-6.
- [10] 刘小静,胡业发,张薇薇,等.磁悬浮系统结构静刚度与结构动刚度测量实验[J].中国机械工程,2010,21(8):908-912.
- [11] 肖凯,张育林,刘昆.基于PD控制的磁轴承刚度与阻尼分析[J].机床与液压,2007,35(8):26-28.
- [12] 魏彤,房建成.磁悬浮高速转子系统双频Bode图稳定性分析方法研究[J].航空学报,2007,28(3):641-646.
- [13] Anantachaisilp P, Lin Z. An experimental study on PID tuning methods for active magnetic bearing systems[J]. International Journal of Advanced Mechatronic Systems, 2013, 5(2):146-154.
- [14] Wei C, Söffker D. Optimization strategy for PID-Controller design of amb rotor systems [J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology, 2016, 24(3):788-803.

Analysis of electromagnetic bearing support characteristics and optimal adjustment

WU Shaonan, JIANG Kejian

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

Abstract: In order to make the electromagnetic bearing system have better suspension stability and maintain good bearing performance, a numerical analysis method for optimal adjustment of the bearing characteristics of the electromagnetic bearing was proposed. Based on the basic theory of electromagnetic bearing support characteristics, from the perspective of stability and stability margin of electromagnetic bearing system, the relationship between the regulation of support characteristics and system stability was quantitatively studied, and the influence of time delay on the adjustment of supporting characteristics was emphasized. The experimental results show that the rotor amplitude of the system is smaller by adjusting the support characteristics, and the power spectrum amplitude of the system with delay module is obviously larger than that of the system without delay module. This indicates that the method is effective, and the time delay hinders the adjustment of the support characteristics of the system.

Key words: electromagnetic bearing; support characteristics; stability; stability margin; time delay

(责任编辑:康 锋)

脲酶菌的筛选及其对垃圾焚烧飞灰的固化

王贵卫^a, 徐 辉^b, 丁晓青^b, 陈 萍^b, 胡秀芳^a

(浙江理工大学, a. 生命科学学院; b. 土木工程与建筑学院, 杭州 310018)

摘 要: 焚烧是当前城市垃圾处置的重要方式, 焚烧飞灰及其重金属却是威胁周围环境的一种污染源。为降低这种污染, 从植物根际筛选获得高活性脲酶菌, 并比较脲酶菌固化焚烧飞灰后的抗压强度、颗粒级配及重金属稳定化效果。结果表明: 从丹参根际土壤内分离获得 2 株高效脲酶菌 *Bacillus aryabhattai* UR-F51 和 *Pseudomonas taiwanensis* UR-121; 将脲酶菌与飞灰按一定比例混合后固化, 菌株 UR-F51 和 UR-121 使固化飞灰的抗压强度分别增加 48.00% 和 27.00%, 固化颗粒粒径增加 10.00%~145.00%; 飞灰中重金属(Cr、Ni、Cu、Cd、Hg 和 Pb)的固化率分别为 15.27%~37.23%、41.49%~90.43%、37.17%~99.73%、42.86%~71.42%、20.00%~40.00% 和 47.06%~82.35%。脲酶菌可显著提升飞灰及其重金属的固化效果, 菌株 UR-F51 的固化效果最好, 为缓解城市生活垃圾焚烧飞灰污染提供一种新途径。

关键词: 垃圾焚烧; 飞灰; 重金属; 脲酶菌; 固化

中图分类号: 2939.99

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 11-0746-06

0 引 言

垃圾焚烧是当前城市垃圾处置的重要方式。近年来, 我国经济发达地区兴建生活垃圾焚烧厂的量逐年递增, 2015 年底全国生活垃圾焚烧厂多达 267 座, 日焚烧垃圾 21.90 万吨以上, 且年焚烧垃圾量以 10% 的速度增长^[1]。灰渣是生活垃圾焚烧的必然产物, 其中包括焚烧炉中产生的底灰和烟气净化系统中收集得到的飞灰, 底灰的比重约为 20.00%~30.00%, 飞灰比重约为 3.00%~5.00%^[2]。大量研究结果表明, 飞灰中易富集 Zn、Pb、Hg、Cu、Cr、Cd 和 Ni 等重金属, 飞灰内 Zn、Pb、Cu、Cr、Cd 和 Ni 含量一般占飞灰干重的 0.41%~1.93%、0.14%~0.57%、0.04%~0.11%、0.02%~0.04%、0.01%~0.04% 和 0.01%~0.02%^[3-6]。

飞灰由于富含重金属有毒有害物质, 需加以特殊处理。目前垃圾焚烧飞灰固化/稳定化处理办法主要有四种^[7]: 高温处理、水泥处理、化学药剂处理、

水泥-化学药剂复合处理。这四种处理均有各自的优点, 但都存在成本高和不环保等缺点。近年来, 利用微生物诱导碳酸盐沉积技术在重金属固化方面具有极大潜力^[8]。目前常用的微生物主要包括产脲酶细菌、脱氮细菌和硫酸盐还原菌等, 其中脲酶细菌因能够高效诱导碳酸盐沉积而被广泛应用^[9]。脲酶菌具有持续分解尿素的功能, 致使 NH_3 和 CO_3^{2-} 不断释放。同时, NH_3 的释放, 会促使溶液 pH 值升高, 进而提高 CO_3^{2-} 的浓度, 最终达到固化重金属的效果^[10]。目前研究的脲酶菌主要有 *Bacillus*、*Methylocystis* 和 *Sporosarcina* 等细菌, 其中 *Sporosarcina pasteurii* 菌株应用最为广泛^[11]。但是, 除 González 报导 *Sporosarcina pasteurii* 对飞灰的固化效果外^[12], 脲酶菌诱导碳酸盐沉积技术在飞灰固化应用方面有待进一步深入研究。

本文目的是研究脲酶菌对焚烧飞灰内重金属的固化效果。从丹参根际土壤中筛选获得两株脲酶菌 UR-F51 和 UR-121, 对固化飞灰的无侧限抗压强度和颗粒级配进行测定, 从而评估脲酶菌 UR-F51 和

收稿日期: 2018-05-01 网络出版日期: 2018-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(5157081460, LY16C030002)

作者简介: 王贵卫(1990-), 男, 河南开封人, 硕士研究生, 主要从事微生物和植物互作方面的研究。

通信作者: 胡秀芳, E-mail: huxiuf@zstu.edu.cn

UR-121 对飞灰的固化能力;对固化后飞灰的重金属浸出浓度进行了测试,从而评估微生物诱导碳酸盐沉积处理后飞灰内重金属的稳定能力。

1 材料与方法

1.1 实验材料

KH_2PO_4 2.00 g/L, NaCl 5.00 g/L, Na_2Ac 2.00 g/L, 尿素 20.00 g/L, 琼脂 20.00 g/L, 酚红 (终浓度为 0.01 g/L)。

富集培养基:酵母提取物 20.00 g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10.00 g/L。

筛选培养基:葡萄糖 20.00 g/L, 蛋白胨 2.00 g/L, 牛肉膏 10.00 g/L, 酵母膏 3.00 g/L, 所用试剂纯度皆为分析纯。城市垃圾焚烧飞灰来源于杭州市萧山区锦江绿色有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 脲酶菌的筛选与鉴定

脲酶菌的筛选:称取土壤 5.00 g, 按 10% 的接种量与无菌水混合, 制成悬浮液。对悬浮液进行倍比稀释后, 分别吸取 100 μL 的 1×10^{-5} 、 1×10^{-6} 倍和 1×10^{-7} 倍稀释液, 均匀涂布于固体筛选培养基上, 每个梯度 3 个重复, 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养, 定期观察。然后, 挑取使固体筛选培养基颜色变红的不同菌株, 在固体筛选培养基上划线纯化培养, 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温培养, 每隔 24 h 观察。以尿素为底物, 进行脲酶活性测定, 具体方法见文献[13]。挑选脲酶活性较高的菌株进行飞灰固化实验。

脲酶菌分子鉴定:对筛选获得的高效脲酶菌进行 16S rDNA 分子鉴定。采用通用引物 27 F (AGAGTTTGATCCTGGCTCAG) 和 1492 R (GGTTACCTTGTTACGACTT) 对脲酶菌 DNA 进行 PCR 扩增, PCR 反应体系和循环参数见文献[14]。PCR 扩增产物进行纯化后, 送至苏州金唯智生物科技有限公司测序。测序结果与 Ezbiocloud 库进行 Blast 比对, 利用 MEGA 5.0 建立系统发育树, 从而分析脲酶菌的进化地位。

1.2.2 脲酶菌固化飞灰

1.2.2.1 脲酶菌固化飞灰过程

将垃圾焚烧飞灰于 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥 24 h; 脲酶菌 UR-F51 和 UR-121 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、220 r/min 摇床内扩大培养 48 h。将垃圾焚烧飞灰与尿素和菌液按 1.00 kg:0.027 kg:300.00 mL 的比例进行充分混合, 称取上述混合物 120.00 g, 分三次均匀填充于内径 36 mm、高 80 mm 的模具内, 后置于温度为

20 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度为 95% 的养护箱内养护, 24 h 后开模, 并继续在养护箱内养护 6 d。以水处理后的飞灰样品为对照组, 每组实验重复 3 次。

1.2.2.2 固化飞灰的检测

无侧限抗压强度:利用万能伺服试验机 (CMT4000) 对养护 7 d 后的模型进行无侧限抗压试验。试验机压力计量程为 30 kN, 精度为 1 N, 加载速率为 2 mm/min。

固化颗粒级配:取无侧限抗压实验后飞灰样品, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内烘干 24 h, 用橡胶槌研碎, 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, 并绘制曲线, 颗粒级配的数据处理和分析方法见文献[15]。

重金属的固化率:取无侧限抗压实验后样品, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内烘干 24 h, 用橡胶槌研碎, 按《固体废物浸出毒性浸出方法-水平振荡法》(HJ 557—2009), 对脲酶菌固化后飞灰进行重金属毒性浸出, 并利用 ICP-MS 技术对脲酶菌固化后飞灰重金属浸出浓度进行测定, 计算固化飞灰的重金属固化率。

1.3 统计分析

利用 SPSS 20.0 软件对实验数据进行处理分析。

2 结果与分析

2.1 脲酶菌筛选与鉴定

2.1.1 脲酶活性测定

从土壤内筛选获得 2 株生长较快的脲酶菌, 分别命名为 UR-F51 和 UR-121。对 2 株脲酶菌进行脲酶活性定量检测, 结果见表 1。由表 1 可知, 菌株 UR-F51 和 UR-121 的脲酶活性分别为 14.91 mmol/L 和 10.19 mmol/L, 且菌株 UR-F51 脲酶活性是 UR-121 的 1.5 倍。

表 1 脲酶菌 UR-F51 和 UR-121 脲酶活性

菌株	脲酶活性/(mmol $\cdot$ L $^{-1}$)
UR-F51	14.91 $\pm$ 0.026
UR-121	10.19 $\pm$ 0.056

2.1.2 脲酶菌 16S rDNA 分子鉴定

对筛选获得的高效脲酶菌进行 16S rDNA 分子鉴定, 并将脲酶菌测序结果与 Ezbiocloud 库进行比对, 脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 的分子鉴定与 Ezbiocloud 数据库比对结果, 如表 2。表 2 显示:菌株 UR-F51 与 *Bacillus aryabhattai*、UR-121 与

Pseudomonas taiwanensis 相似度均为 99% 以上。利用软件 MEGA 5.0, 建立脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 的系统发育树, 如图 1。图 1 中可见, 菌株 UR-F51 与 *Bacillus aryabhattai*、菌株 UR-121 与 *Pseudomonas taiwanensis* 各自聚为一簇, 因此菌株 UR-F51 为 *Bacillus aryabhattai*, 菌株 UR-121 为 *Pseudomonas taiwanensis*。

表 2 脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 的分子鉴定与 Ezbiocloud 数据库比对结果

比对结果	UR-F51	UR-121
最高相似度菌株	<i>Bacillus aryabhattai</i> B8W22(T)	<i>Pseudomonas taiwanensis</i> BCRC 17751(T)
相似度值/%	100.00	99.93

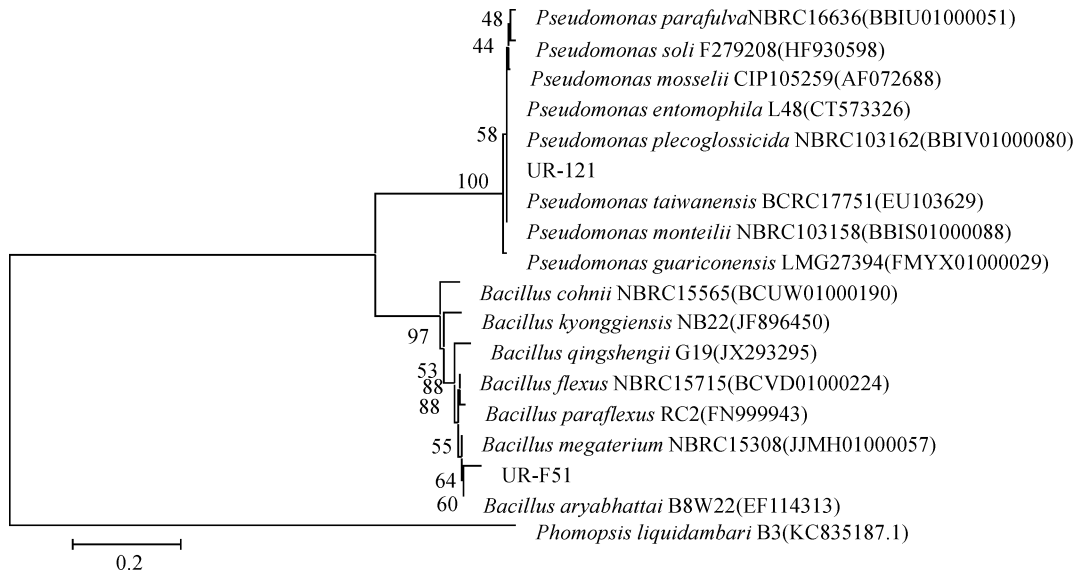


图 1 基于 16S rDNA 序列构建脲酶菌 UR-F51 和 UR-121 的系统发育树

2.2 脲酶菌固化飞灰

利用脲酶菌 UR-F51 和 UR-121 分别固化垃圾焚烧飞灰, 继而测定脲酶菌固化后飞灰的各项指标, 即无侧限抗压强度、飞灰颗粒级配、飞灰颗粒 SEM 检测和重金属固化率。

2.2.1 无侧限抗压强度

脲酶菌固化后飞灰样品在养护箱内养护 7 d, 然后测定其无侧限抗压强度。脲酶菌 UR-F51 和 UR-121 的无侧限抗压强度测定结果如图 2 所示。由图 2 可知, 脲酶活性与抗压强度呈正相关, 脲酶活性较高的 UR-F51, 其无侧限抗压强度相对其他处理组偏高; UR-F51 和 UR-121 处理组的抗压强度分别为 0.42 MPa 和 0.36 MPa, 与对照组相比, 分别提高 48.46% 和 27.39%。以上结果表明, 脲酶菌固化后飞灰的无侧限抗压强度明显得到提高, 且与脲酶活性呈一定的正相关。

2.2.2 固化飞灰颗粒级配

采用筛分法和甲种密度计法联合测定固化后飞灰的颗粒级配, 并绘制颗粒级配曲线, 脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 固化后的飞灰颗粒级配曲线, 如图 3。结果显示: 脲酶菌固化飞灰的颗粒直径在 0.00

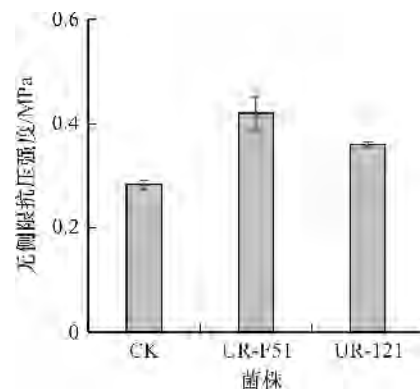


图 2 脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 固化后的飞灰抗压强度

~1.00 mm 之间; 粒径小于 0.01 mm 时, 处理组间无明显差异, 且所有固化后的飞灰所占的百分含量均约为 10%; 粒径在 0.03~0.90 mm 之间时, 处理组间差异显著, 与对照相比, 菌株 UR-F51 和 UR-121 处理组所占百分含量显著增偏高, 且处理组 UR-F51 所占百分含量显著高于 UR-121。以上结果表明: 脲酶菌固化后飞灰的颗粒粒径显著变大, 且处理组 UR-F51 的颗粒粒径最大, 与脲酶菌 UR-F51 和 UR-121 固化飞灰后的扫描电镜(图 4)结果一致。

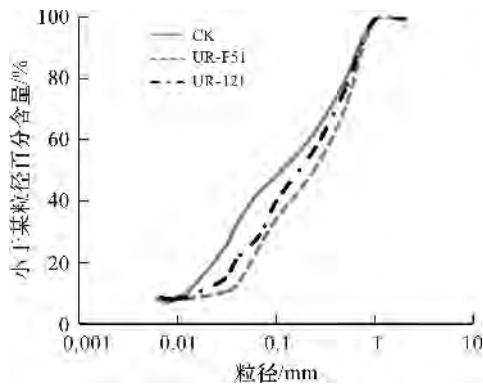


图 3 脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 固化后的飞灰颗粒级配曲线

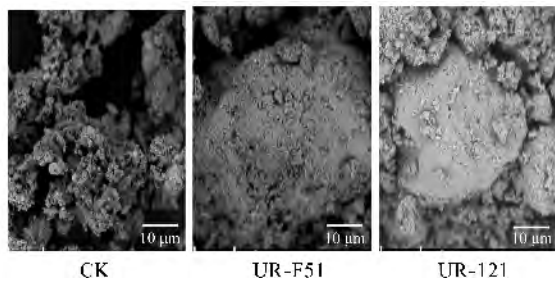


图 4 脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 固化后飞灰 SEM 图

2.3.3 固化飞灰的重金属固化率

脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 固化飞灰后的重金

属浸出浓度结果如表 3 所示。由表 3 可知,Cu 和 Cr 的浸出浓度显著高于 Ni、Cd、Hg 和 Pb。菌株 UR-F51 和 UR-121 处理组的 Cr、Ni、Cu、Cd 和 Pb 浸出浓度显著低于对照,表明 2 株脲酶菌显著促进飞灰中重金属的固化作用。菌株 UR-F51 和 UR-121 处理组固化后飞灰内 Cu 的浸出浓度分别为 0.58 $\mu\text{g/L}$ 和 132.70 $\mu\text{g/L}$,固化率分别为 99.73%和 37.17%;Ni 浸出浓度分别为 0.09 $\mu\text{g/L}$ 和 0.55 $\mu\text{g/L}$,固化率分别为 90.43%和 41.49%;Cr 浸出浓度分别为 2.63 $\mu\text{g/L}$ 和 3.55 $\mu\text{g/L}$,固化率分别为 37.23%和 15.27%。以上结果证实菌株 UR-F51 对飞灰重金属的固化效果最佳。

3 讨 论

本文从土壤中分离出 2 株脲酶菌 *Bacillus aryabhattai* UR-F51 和 *Pseudomonas taiwanensis* UR-121,进一步分析发现 2 株脲酶菌均能增强飞灰的固化作用,其中菌株 *Bacillus aryabhattai* UR-F51 对飞灰及其重金属的固化效果最好,在飞灰处理中具有一定的应用潜力。影响飞灰及其重金属的因素有很多,如脲酶菌脲酶活性、环境 pH 值、脲酶菌代谢产物和飞灰颗粒大小等^[8]。

表 3 脲酶菌 UR-121 和 UR-F51 固化飞灰后的重金属浸出浓度

固化飞灰	Cr/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ni/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cu/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cd/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Hg/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	Pb/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
CK	4.19±0.294 ^a	0.94±0.091 ^a	211.19±19.886 ^a	0.07±0.001 ^a	0.05±0.001 ^a	0.17±0.001 ^a
UR-F51	2.63±0.249 ^c	0.09±0.001 ^c	0.58±2.096 ^c	0.02±0.005 ^c	0.03±0.004 ^b	0.03±0.047 ^c
UR-121	3.55±0.336 ^b	0.55±0.031 ^b	132.70±13.974 ^b	0.04±0.100 ^b	0.04±0.001 ^{ab}	0.09±0.037 ^b

注:利用 spss 软件对实验数据进行显著性分析,表内凡有一个相同标记字母的即为差异不显著,凡具不同标记字母的即为差异显著。

脲酶菌的脲酶活性影响飞灰的固化效果。脲酶菌脲酶活性的高低,反映了对尿素分解能力的强弱。脲酶活性越强,分解尿素越多,产生的 NH_4^+ 和 CO_3^{2-} 浓度越高,过饱和的 CO_3^{2-} 离子会促使金属离子的沉淀^[16]。季斌等^[11]在研究产脲酶微生物诱导钙沉淀及其工程应用时发现,脲酶活性和脲酶菌诱导的金属离子沉积呈正相关。可见,脲酶菌脲酶活性的强弱会影响重金属固化率的大小。pH 值变化是影响脲酶菌固化飞灰内重金属的重要因素之一。pH 值的增加,有利于 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子的生成,进而导致重金属离子的沉积^[17];较高 pH 环境下,细胞膜 ζ 电位为负值^[18],能与正电荷金属离子紧密结合。Zhu 等^[19]研究表明,一定范围内,pH 值越高,胞壁上多糖、羧基、磷酸酯和胺和羟基等负官能团,结合正电荷金属离子的能力越强。因此,飞灰内

金属离子的固化与 pH 值呈很好的相关性。脲酶菌的代谢产物可促进飞灰内金属离子的固化。脲酶菌有很多代谢产物,如胞外多糖、有机酸、氨基酸和碳水化合物等^[20]。多糖可通过本身所带的负电荷官能团吸附溶液内游离的金属阳离子。Phillips 等^[21]证明,多糖可通过负电荷官能团(羧基、酰胺基、氨基和羟基)与金属阳离子结合,且与 Pb、Cd、Cr 和 Hg 的固定化呈正相关。另外,有机酸、氨基酸和碳水化合物等同样可改变环境 pH 值,进而影响飞灰内金属离子固化效果。González 等^[12]报道微生物分泌的有机化合物,如有机酸、氨基酸和碳水化合物等,通过结合、沉淀、改变环境 pH 值或微生物的氧化还原状态来影响金属的固定化。因此,脲酶菌产生的代谢产物通过自身负电荷官能团吸附正电荷金属离子或者改变环境 pH 值,从而增强飞灰及其金属离

子的固化效应。飞灰粒径大小是影响脲酶菌固化飞灰内重金属的另一个重要因素。飞灰的颗粒直径越大,单位反应面积越小,则越难富集重金属,最终导致飞灰内重金属含量越低。Ajmonemarsan 等^[22]认为,相互粘结的两个细小颗粒间接接触面积越大,则会产生更多的接触及吸附位点,最终颗粒表面会吸附更多重金属,且更加牢固;当细小颗粒相互粘结时所形成的紧密空隙,达到固化飞灰内重金属的效果。脲酶菌的脲酶活性、环境 pH 值、脲酶菌代谢产物等因素均显著影响脲酶菌对飞灰及其重金属的固化效果,菌株 UR-F51 对飞灰及其重金属的强固化活性可能与这几方面均相关。

4 结 论

飞灰富含重金属等有毒有害物质,对人类的健康造成极大的威胁。许多研究表明,脲酶菌的应用可以缓解城市生活垃圾焚烧飞灰污染。本文通过筛选脲酶菌,并探索脲酶菌生物固化焚烧飞灰的效果,结论如下:

a) 本文从土壤内分离获得 2 株高效脲酶菌 *Bacillus aryabhattai* UR-F51 和 *Pseudomonas taiwanensis* UR-121。

b) 2 株脲酶菌均能增强飞灰的固化作用,其中菌株 *Bacillus aryabhattai* UR-F51 对飞灰及其重金属的固化效果最好,在飞灰处理中具有一定的应用潜力。

参考文献:

- [1] 南晓杰. 垃圾焚烧炉渣与城市污泥协同稳定过程及重金属环境行为研究[D]. 重庆:重庆大学,2015:49-58.
- [2] 赵鹏. 城市生活垃圾直接气化熔融过程中灰渣熔融实验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2007:16-28.
- [3] 丁世敏,封享华,王里奥,等. 垃圾焚烧飞灰处理处置研究进展[J]. 工业安全与环保,2009,35(5):26-27.
- [4] Aubert J E, Husson B, Sarracone N. Utilization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in blended cement part 1: Processing and characterization of mswi fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,136(3):624-631.
- [5] Schuhmacher M, Meneses M, Granero S, et al. Trace element pollution of soils collected near a municipal solid waste incinerator: Human health risk[J]. Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology, 1997, 59(6):861-867.
- [6] Giller K. E, Witter E, Mcgrath S P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: A review [J]. Soil Biology & Biochemistry, 1998,30(10/11):1389-1414.
- [7] 苏蓉. 生活垃圾焚烧飞灰的处理[J]. 广州化工,2016,44(24):104-106.
- [8] 王茂林,吴世军,杨永强,等. 微生物诱导碳酸盐沉淀及其在固定重金属领域的应用进展[J]. 环境科学研究, 2018,31(2):25-31.
- [9] 李萌,郭红仙,程晓辉,等. 土壤中产脲酶细菌的分离及对砂土固化效果的室内试验[J]. 工业建筑,2015,6(7):8-12.
- [10] 严建华,彭雯,李晓东,等. 城市生活垃圾焚烧飞灰重金属的浸出特性[J]. 燃料化学学报,2004,32(1):65-68.
- [11] 季斌,陈威,樊杰,等. 产脲酶微生物诱导钙沉淀及其工程应用研究进展[J]. 南京大学学报,2017,53(1):191-198.
- [12] González I, Vázquez M A, Romero-Baena J, et al. Stabilization of fly ash using cementing bacteria. Assessment of cementation and trace element mobilization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321(3):316-325.
- [13] 黄娟,李祺,张健. 改良靛酚蓝比色法测土壤脲酶活性[J]. 土木建筑与环境工程,2012,34(1):102-107.
- [14] Yang R H, Wang G W, Wang S, et al. Molecular identification and diversity of 'candidatus phytoplasma solani' associated with red-leaf disease of salvia miltiorrhiza in china[J]. Journal of Phytopathology, 2016,164(11/12):882-889.
- [15] 封光寅,赵成海,张孝军,等. 泥沙颗粒级配曲线与有关特征值关系分析[J]. 中国粉体技术,2005,11(4):203-207.
- [16] 赵茜. 微生物诱导碳酸钙沉淀(micp)固化土壤实验研究[D]. 北京:中国地质大学,2014:112-123.
- [17] Kumari D, Qian X. Y, Pan X, et al. Microbially-induced carbonate precipitation for immobilization of toxic metals[J]. Advances in Applied Microbiology, 2016,94(6):79-108.
- [18] Wang Jianyun, Tittelboom Kim Van, Belie Nele De, et al. Use of silica gel or polyurethane immobilized bacteria for self-healing concrete[J]. Construction and Building Materials, 2012,26(1):532-540.
- [19] Zhu X F, Zheng J L Guo Q X, et al. Pyrolysis of rice husk and sawdust for liquid fuel[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2006,18(2):392-396.
- [20] 杜秀娟. 产胞外多糖细菌筛选及其对土壤团聚体的影响[D]. 沈阳:沈阳农业大学,2016:116-123.
- [21] Phillips A J, Gerlach R, Lauchnor E, et al. Engineered applications of ureolytic biomineralization: A review

- [J]. Biofouling, 2013, 29(6): 715-733. particle-size fractions of the soils of five european cities
- [22] Ajmonemarsan F, Biasioli M, Kralj T, et al. Metals in [J]. Environmental Pollution, 2008, 152(1): 73-81.

Screening of ureolytic bacteria and solidification to fly ash from the MSWI

WANG Guiwei^a, XU Hui^b, DING Xiaoqing^b, CHEN Ping^b, HU Xiufang^a

(a. College of Life Sciences; b. School of Civil Engineering and Architecture,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Incineration is an important way to dispose the urban refuse, and the fly ash from municipal solid waste incineration (MSWI) and heavy metals are the pollution sources which threaten the surrounding environment. In order to lower the pollution, high-activity ureolytic bacteria were gained by plant rhizosphere screening, and compressive strength, grain composition and heavy metal stabilization effect of fly ash solidified with ureolytic bacteria were compared. The results showed that, two strains of highly effective ureolytic bacteria, *Bacillus aryabhattai* UR-F51 and *Pseudomonas taiwanensis* UR-121, were isolated from the rhizosphere soil of *Salvia miltiorrhiza*. After ureolytic bacteria were mixed with fly ash according to certain proportion, fly ash was solidified. The bacterial strains UR-F51 and UR-121 made the compressive strength of solidified fly ash increase by 48% and 27%, respectively; and the particle size of the fly ash solidified with UR-F51 and UR-121 increased by 10.00%~145.00%. The solidification rates of Cr, Ni, Cu, Cd, Hg and Pb in fly ash solidified by UR-F51 and UR-121 were 15.27%~37.23%, 41.49%~90.43%, 37.17%~99.73%, 42.86%~71.42%, 20%~40% and 47.06%~82.35%, respectively. Obviously, ureolytic bacteria can improve the solidification effect of fly ash and heavy metals, and especially strain UR-F51 has the best solidification effect. This study provides a new way to alleviate the fly ash pollution of from municipal solid waste incineration.

Key words: municipal solid waste incineration; fly ash; heavy metals; ureolytic bacteria; solidification rate

(责任编辑:唐志荣)

祖师麻甲素的抗炎及免疫抑制作用研究进展

王 丹, 聂作明, 吕正兵, 盛 清

(浙江理工大学, a. 浙江省家蚕生物反应器与生物医药重点实验室; b. 生命科学学院, 杭州 310018)

摘 要: 祖师麻甲素是中药祖师麻的主要药效成分, 是一种香豆素类衍生物, 具有多种生物学活性。祖师麻甲素可以通过调节多条炎症信号通路, 抑制促炎性细胞因子产生, 调节免疫细胞活性而发挥抗炎及免疫抑制作用, 对多种自身免疫性疾病和炎症动物模型均具有治疗作用。针对祖师麻甲素的抗炎及免疫抑制作用的相关研究进行综述, 以为祖师麻甲素的进一步临床应用与新药开发提供理论依据。

关键词: 祖师麻; 祖师麻甲素; 抗炎; 免疫抑制

中图分类号: R967

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 11-0752-07

0 引 言

祖师麻作为我国传统中草药, 具有重要的药用价值, 已被广泛开发成发泡剂、注射液、片剂与喷雾剂等不同剂型, 用于治疗跌打损伤、活血止痛和风湿性关节炎等疾病^[1]。祖师麻甲素(Daphnetin, DAPH)是祖师麻的主要有效成分之一, 又称瑞香素, 化学名为7,8-二羟基香豆素, 其化学结构^[2]如图1所示, 主要存在于瑞香科瑞香属植物中。目前, DAPH已成为药理学研究的一个热点。大量的研究表明, DAPH具有抗炎、抗菌、抗缺氧和抗癌等功效, 在多种自身免疫性疾病和炎症动物模型上均表现出良好的药理活性, 如: 类风湿性关节炎(Rheumatoid arthritis, RA)、多发性硬化症(Multiple sclerosis, MS)和系统性红斑狼疮(Systemic lupus erythematosus, SLE)等^[3-4]。因此, DAPH在多种自身免疫性疾病和炎症性疾病的治疗上表现出良好的应用前景。

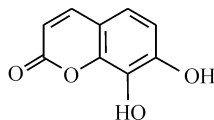


图1 祖师麻甲素的化学结构

1 DAPH的抗炎和免疫抑制作用及其机制

1.1 DAPH对T细胞的影响

T淋巴细胞在细胞介导的自身免疫性疾病和慢性炎症性疾病的发病机制中起着关键性的作用^[5-6]。Song等^[7]就DAPH对BALB/c小鼠T淋巴细胞的免疫抑制作用进行相关研究, 并探讨了其可能的作用机制。DAPH能明显抑制刀豆素(Concanavalin A, ConA)诱导的脾细胞增殖, 抑制细胞因子的产生, 并通过抑制G₀/G₁期转化而抑制细胞周期进程; DAPH能下调ConA诱导的小鼠T淋巴细胞中NF-κB和活化T细胞核因子(Nuclear factor of activated T cells, NFAT)信号通路的激活(图2所示); 体内实验还发现DAPH对2,4-二硝基氟苯引起的小鼠迟发型超敏反应有明显的抑制作用^[7]。Song等^[7]研究表明, 无论是在体内还是体外DAPH均具有较强的免疫抑制活性, 为DAPH作为免疫抑制剂等相关药物的开发奠定一定的理论基础。

收稿日期: 2018-06-27 网络出版日期: 2018-09-03

基金项目: 浙江理工大学科研启动基金项目(16042187-Y); 浙江省公益技术研究计划社会发展项目(LGF18H250004); 国家自然科学基金面上项目(31772677)

作者简介: 王 丹(1976-), 女, 黑龙江齐市人, 讲师, 博士, 主要从事抗炎免疫药理学方面的研究。

通信作者: 盛 清, E-mail: csheng866@126.com

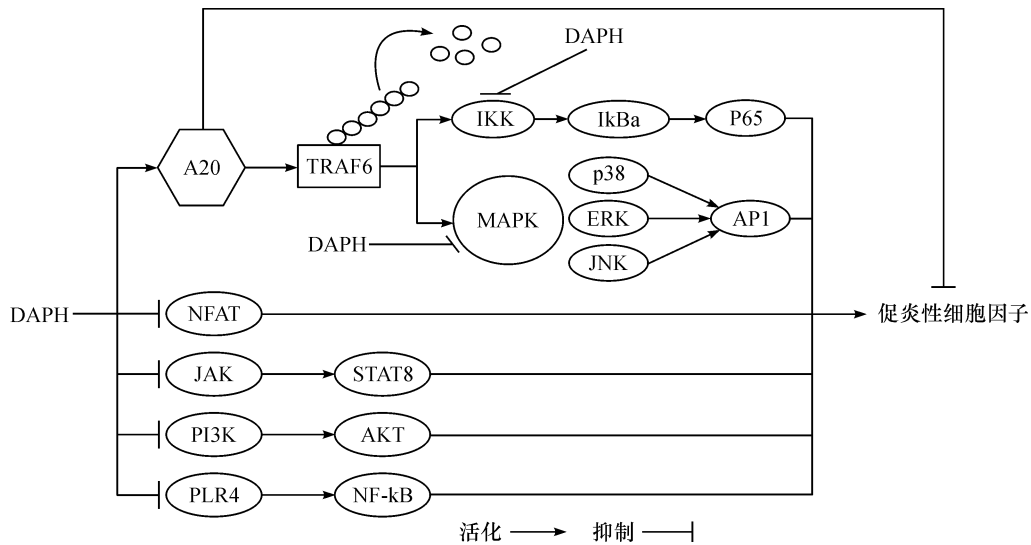


图2 祖师麻甲素调控的主要炎症信号通路

1.2 DAPH对B细胞的影响

B淋巴细胞在连接固有免疫与适应性免疫中起到重要作用,其可通过抗原递呈作用诱导免疫应答,在自身免疫性、变态反应性和移植物排斥反应等病理状态中发挥重要作用,同时对免疫反应也有调节作用^[8]。尧荣凤等^[9]分析DAPH对人外周血B淋巴细胞Toll样受体(Toll-like receptor, TLR)1~10 mRNA及IL-12 mRNA表达的影响,并研究其可能的作用机制。DAPH可明显促进B细胞的增殖;显著增加B细胞中TLR4 mRNA、TLR9 mRNA及IL-12 mRNA的表达;采用抗TLR4单抗、抗TLR9单抗分别封闭TLR4及TLR9后,DAPH作用的未封闭组与封闭组的B细胞中TLR4 mRNA、TLR9 mRNA及IL-12 mRNA表达均明显高于对照组;未封闭组B细胞中TLR4 mRNA、TLR9 mRNA及IL-12 mRNA表达明显高于封闭组。因此,认为固有免疫途径中的TLR4及TLR9参与了DAPH从基因转录水平增加IL-12的表达,进而增强B细胞的免疫功能。

1.3 DAPH对树突状细胞的影响

树突状细胞(Dendritic cells, DCs)是目前已知的最强大的抗原提呈细胞(Antigen presenting cells, APCs),在固有免疫与适应性免疫反应中发挥着重要作用,DCs有未成熟树突状细胞(Immature dendritic cells, imDCs)和成熟的树突状细胞(Mature dendritic cells, mDCs)之分^[10]。imDCs表达低水平的抗原递呈分子,并只能分泌极少量的细胞因子,不能诱导Th细胞分化^[11]。相反,mDCs不但表达高水平的MHC II、协同刺激分子(CD80、CD86)和黏附因子等,同时具有强大的激发混合淋

巴细胞反应的能力,但抗原吞噬能力下降,这种mDCs可促进初始型T细胞产生功能不同的效应性T细胞^[12]。Wang等^[13]以骨髓来源的树突状细胞(Bone marrow-derived dendritic cells, BMDCs)为靶细胞,探讨DAPH对DCs活性和功能的调控作用。DAPH处理后DCs中炎症相关细胞因子(L-12、IL-6和IL-23)的表达水平降低;DCs表面分子MHC II、CD40、CD80和CD86的表达水平下降;DAPH还可抑制DCs诱导的CD4⁺T细胞向Th1和Th17细胞分化。总之,DAPH能显著抑制DCs的活化、成熟以及抗原递呈能力。Wang等^[13]进一步阐明DAPH调控DCs活化与成熟的分子机制,Western blot检测结果显示DAPH可以抑制NF-κB信号通路中p65、IKKα/β和IκBα的磷酸化,抑制IκBα的降解(图2);DAPH还能诱导DCs中炎症信号通路的负调控因子——血红素氧合酶-1(Heme oxygenase-1, HO-1)的表达。Wang等^[13]研究证明DAPH对DCs活化、成熟、作用机制的调控与其在特殊免疫应答中的作用存在着必然联系。

1.4 DAPH对巨噬细胞/单核细胞的影响

巨噬细胞是机体固有免疫系统的重要组成部分之一,在炎症、代谢、防御、修复等病理和生理过程中发挥重要作用,它是维持机体自身稳态的关键因素;巨噬细胞来源于单核细胞。单核细胞穿过血管壁,进入组织、器官后,进一步分化发育成体内吞噬能力最强大的巨噬细胞。单核-巨噬细胞系统是一群异质性高的细胞系,具有较强的可塑性^[14]。Yu等^[15]针对DAPH抑制脂多糖(Lipopolysaccharide, LPS)诱导巨噬细胞炎症反应的作用及其机制进行相关研究,发现DAPH预处理小鼠腹腔巨噬细胞再给予

LPS刺激, DAPH可明显降低IL-6、TNF- α 和IL-1 β 等促炎性细胞因子的产生;也能显著抑制诱导型一氧化氮合酶(Inducible nitric-oxide synthase, iNOS)的表达; DAPH抑制LPS诱导巨噬细胞炎症反应的作用机制与抑制NF- κ B信号通路的激活有关; DAPH可上调巨噬细胞中去泛素化酶TNF- α 诱导蛋白3(TNF- α -induced protein 3, TNFAIP3)(也叫A20)的表达,上调的A20可下调TRAF6的K63位点泛素化进而抑制巨噬细胞内NF- κ B的活化(图2)。卓诗勤等^[16]就DAPH对巨噬细胞抗金黄色葡萄球菌的作用也做了相关研究, DAPH可明显增强巨噬细胞清除细菌的能力,显著上调抗菌效应分子IL-22、重组小鼠钙结合蛋白S100A8(S100 calcium binding protein A8, S100A8)、再生胰岛来源蛋白3 β (Regenerating islet-derived protein-3 β , Reg-3 β)和myc互作锌指蛋白-1(Myc-interacting zinc finger protein1, Miz1)的表达水平;同时, DAPH能够抑制金黄色葡萄球菌感染引起的炎性因子IL-1 β 、IL-6和TNF- α 的表达。Qi等^[17]发现DAPH可降低小鼠巨噬细胞株RAW264.7中因LPS刺激引起的高迁移率族蛋白B1(High mobility group box-1 protein, HMGB1)的释放;在人单核细胞THP-1中, DAPH可阻断由HMGB1诱导的iNOS和环氧合酶(Cyclooxygenase, COX)-2的表达,抑制TNF- α 、IL-6、PGE2和NO的释放;Western blot结果进一步显示DAPH能明显抑制RAW264.7细胞中JAK-STAT1通路的活化(图2);而在THP-1细胞中DAPH不能抑制因HMGB1诱导的MAPKs信号通路的活化。

2 DAPH对自身免疫性疾病的作用

2.1 DAPH对RA的防治作用

RA是一种最常见的慢性、炎性、系统性的自身免疫性疾病,目前全球发病率大约为0.5%~1.0%^[18]。RA以关节滑膜增生、炎性细胞浸润以及血管翳形成为主要的病理学特征,最终导致关节软骨、骨和关节囊破坏,严重影响患者的身心健康和生活质量^[19]。DAPH在临床上可用于治疗RA^[20]。近年来对DAPH治疗RA的药理机制也做了一些探讨,发现DAPH能明显改善大鼠实验性关节炎骨侵蚀的临床参数^[21-25]。高钦等^[25]就已通过实验证明:DAPH按2.25 mg/(kg·d)和4.5 mg/(kg·d)的剂量对佐剂性关节炎(Adjuvant arthritis, AA)大鼠连续灌胃给药21 d,结果表现为DAPH对AA

大鼠具有一定的治疗作用。在AA大鼠中, DAPH可以抑制其关节软骨退变、滑膜增生和减轻炎性细胞浸润程度;而且DAPH明显降低AA大鼠血清中IL-1、TNF- α 和巨噬细胞移动抑制因子(Macrophage migration inhibitory factor, MIF)含量^[21];随后,通过建立胶原诱导性关节炎(Collagen-induced arthritis, CIA)大鼠模型,学者们又进一步证实了DAPH对RA的保护作用^[22]。DAPH不仅能够减轻CIA大鼠关节炎的临床症状和病理损伤,还能够下调CIA大鼠血清中Th1/Th2/Th17型细胞因子的水平;同时显著增加Treg型细胞因子(IL-10)的表达^[22]。Tu等^[23]证实DAPH也能够降低CIA大鼠脾淋巴细胞中Th1/Th2/Th17型细胞因子的水平,同时上调脾淋巴细胞中Foxp3(一种转录因子,与Treg细胞的发育有关)的表达。因此, DAPH对自身免疫性关节炎有治疗作用可能是通过其调节Treg和Th17之间的平衡有关。Shu等^[24]认为DAPH对CIA大鼠的保护作用是因为DAPH促进CIA大鼠滑膜细胞凋亡,具体分子机制为DAPH抑制DNMT1、DNMT3A和DNMT3B这些DNA甲基转移酶的mRNA表达;导致DR3、PDCD5、FasL和p53等凋亡基因去甲基化,从而促进CIA大鼠滑膜细胞的凋亡。Chen等^[26]研究表明:DAPH联合应用B细胞淋巴瘤因子2(B cell lymphoma 2, Bcl2)的siRNA可促进CIA大鼠成纤维细胞样滑膜细胞(Fibroblastlike synoviocytes, FLS)的凋亡,其分子机制可能是通过下调Bcl2以及Bcl2上游分子转录激活因子3(Activator of transcription 3, STAT3)的表达而实现的。代婵等^[27]在细胞水平又发现:DAPH可降低CIA大鼠成纤维样滑膜细胞中NF- κ B信号通路上P65的磷酸化水平,并调节相关炎症因子的分泌,进而减少炎症反应。

2.2 DAPH对MS的防治作用

MS是一种发生于中枢神经系统(Central nervous system, CNS)的慢性炎性脱髓鞘性自身免疫性疾病^[28]。目前,全球约有二百五十多万MS患者^[29]。MS的主要病理特征是在CNS内形成由炎性细胞、脱髓鞘的轴突、截断的轴突、增生的神经胶质细胞所组成的病理斑块,该病患者可有感觉异常、肌无力、渐进性瘫痪、神经疼痛、视觉障碍、膀胱肌功能障碍、便秘以及抑郁等临床表现^[30]。利用髓鞘自身抗原表位免疫啮齿类动物可建立实验性自身免疫性脑脊髓炎(Experimental autoimmune encephalomyelitis,

EAE)动物模型,因EAE与MS在免疫机制以及病理方面均有极大的相似性而被广泛应用于MS的实验研究^[31-32]。Wang等^[13]利用MOG₃₅₋₅₅多肽和弗氏完全佐剂免疫C57BL/6小鼠建立EAE模型。从免疫当天按8 mg/(kg·d)的剂量腹腔注射 DAPH,连续21 d,结果表明:DAPH能显著改善EAE的临床症状,减轻实验小鼠CNS的炎症和脱髓鞘程度以及抑制EAE模型小鼠脊髓局部病灶中CD4⁺T细胞的浸润;DAPH能明显降低EAE小鼠脊髓和脾细胞中炎症因子IFN- γ 和IL-17的表达水平,抑制EAE小鼠体内的Th1和Th17细胞反应,因此DAPH可以通过调控炎症免疫反应而对EAE模型小鼠具有一定的保护作用^[13]。以上研究为DAPH用于治疗MS提供临床前参考和依据。

2.3 DAPH对SLE的防治作用

SLE是一种慢性系统性自身免疫性疾病,血清中出现抗核抗体和全身多系统受累是该病的两个主要临床特点^[33]。目前,全球SLE的患病率为每10万人20~150人,发病率为每10万人1~10人;在我国SLE的发病率为每10万人7~10人^[34-35]。该病主要影响女性,特别是育龄妇女为高发人群^[36]。NZB/W F1狼疮鼠腹腔注射DAPH(5 mg/(kg·d))连续12周后,NZB/W F1小鼠的存活率明显提高,并且肾损伤有所减轻,血尿素氮、血清中自身抗体以及炎症因子(TNF- α 和IL-6)的水平也有所下降;同时,DAPH还能抑制核转录因子NF- κ B的活性以及抑制NFAT的表达,并且能够上调炎症的负调控分子A20的表达^[37]。因此,Li等^[37]认为DAPH是通过上调A20的表达来抑制NF- κ B的转录活性,进而减轻NZB/W F1狼疮鼠体内的炎症反应,最终实现对SLE的治疗作用。

2.4 DAPH对炎症性肠病的治疗作用

炎症性肠病(Inflammatory bowel disease,IBD)是一种病因和发病机制尚未完全明确的累及胃肠道的自身免疫性疾病,包括溃疡性结肠炎(Ulcerative colitis,UC)和克罗恩病(Crohn's disease,CD),腹痛、腹泻、黏液便以及脓血便为IBD患者的主要临床症状;研究发现,结直肠癌的发病风险与肠道炎症的严重程度和持续时间成正相关^[38]。Witaicenis等^[39]建立以2,4,6-三硝基苯磺酸(2,4,6-trinitrobenzene sulfonic acid,TNBS)诱导的大鼠IBD模型。在肠炎诱导前72h、48h、24h和2h以及肠炎诱导后的24h,采用DAPH(2.5、5.0 mg/kg和10.0 mg/kg)、东莨菪内酯(5.0、10.0 mg/kg和25.0 mg/kg)、东莨菪碱(5.0、

10.0 mg/kg和25.0 mg/kg)、辣椒碱(5.0、10.0 mg/kg和25.0 mg/kg)、羟甲香豆素(5.0、10.0 mg/kg和25.0 mg/kg)和七叶皂苷(5.0、10.0 mg/kg和25.0 mg/kg)六种香豆素衍生物灌胃;肠炎诱导后48 h处死大鼠,进行肉眼病理评估以及生化指标分析,结果显示:DAPH、七叶皂苷和东莨菪碱对TNBS诱导的IBD模型大鼠具有很好的保护作用,DAPH等上述六种香豆素衍生物表现出良好的抗氧化活性^[39]。因此,Witaicenis等^[39]认为以DAPH为代表的香豆素衍生物的抗炎作用与其抗氧化活性有关。香豆素和/或富含香豆素衍生物的食物具有很好的开发价值,尤其是DAPH、七叶皂苷和东莨菪碱对预防肠道炎症性疾病具有良好的应用前景。

3 DAPH对其它部分炎症性疾病的作用

DAPH除能够对RA、EAE、SLE和IBD这些自身免疫性疾病发挥作用外,还可以通过抑制促炎性细胞因子以及各种炎症介质的释放来治疗多种炎症性疾病。Yu等^[15]采用内毒素诱导C57BL/6小鼠建立急性肺损伤(Acute lung injury,ALI)模型,并按5.0 mg/kg的剂量腹腔注射DAPH;发现DAPH可通过抑制ALI模型小鼠肺部炎症介质的释放、减轻气道反应症状和减少肺部炎症细胞浸润,以保护ALI模型小鼠。Shen等^[40]也探究了DAPH对LPS诱导的炎症反应的调控作用,通过LPS建立内毒素血症模型小鼠,采用跟Yu等^[15]相同的药物剂量观察DAPH对其存活率和肺损伤的影响,结果表明:DAPH能提高内毒素血症小鼠的存活率,减轻肺损伤;而且体内和体外研究均表明DAPH可抑制LPS刺激后TNF- α 、IL-1 β 、IL-6、NO和PGE2这些促炎因子的产生,并且DAPH是通过抑制JAK/STATS信号通路的激活而显示出一定的抗炎作用。重症急性胰腺炎(Severe acute pancreatitis,SAP)是胰腺炎症的突然发作,其特征是胰腺腺泡细胞水肿、坏死,胰腺出血和出现严重的炎症反应,该病伴有很高的死亡率^[41]。Liu等^[41-44]先后针对DAPH对大鼠SAP的保护作用进行研究。给予DAPH(4.0 mg/kg)的SAP模型组大鼠同模型组相比,其胰腺损伤较轻,血清中淀粉酶、脂肪酶和促炎性细胞因子(TNF- α 和IL-1 β)的含量均较低,而且MPO活性和MDA含量也有所下降,DAPH可能是预防和治疗急性胰腺炎的潜在化合物^[41]。Liu等^[42]进一步研究又发现DAPH能降低SAP大鼠血清中丙氨酸转氨酶和肌酐水平、增加SOD活性、

降低中性粒细胞浸润以及细胞凋亡;并能显著降低SAP大鼠体内促炎性细胞因子的表达,而 DAPH 对抗炎性细胞因子表达的调控是起到相反的作用,并初步阐明 DAPH 是通过抑制 TLR4 表达以及抑制 NF- κ B 信号通路活化而抑制 SAP 大鼠体内的炎症反应从而减轻急性胰腺损伤,因此 DAPH 可能是一种潜在的 SAP 治疗剂。急性肝衰竭(Acute liver failure, ALF)是由炎症介导的肝细胞损伤,它可危及生命^[45]。按 20.0、40.0 mg/kg 或 80.0 mg/kg 的剂量腹腔给予 DAPH(每 12 h 一次,共 2 次),可减轻 LPS/D-半乳糖胺诱导的 ALF 模型小鼠的临床症状,且作用具有剂量依赖性;其具体机制可能是通过抑制 NLRP3、MAPK 和 NF- κ B 信号通路的活化以及诱导自噬的发生实现对 ALF 模型小鼠的保护作用^[45]。此外,关于 DAPH 对神经性炎症而引起的阿尔兹海默症、脑缺血-再灌注损伤等神经系统疾病的治疗作用也进行了相关研究,结果均呈现出较好的保护作用^[46-49]。Yu 等^[50,51]从细胞水平探讨 DAPH 抑制神经性炎症的分子机制,研究发现:在 BV2 小胶质细胞中,DAPH 可明显抑制由 LPS 或 β -淀粉样蛋白诱导的促炎性细胞因子(IL-1 β 和 TNF- α)的产生,且作用具有剂量依赖性;同时 DAPH 也能够抑制由 LPS 诱导的 iNOS 和 COX-2 的表达,以及 NO 的释放;从机制上阐明 DAPH 抑制小胶质细胞的活化和炎症反应是通过抑制 IKK/I κ B、MAPKs 和 PI-3K/Akt 细胞内信号通路的活化而实现。

4 结 语

众所周知,免疫抑制剂是对机体的免疫反应具有抑制作用的药物,在临床上广泛用于治疗自身免疫性疾病以及器官移植后排斥反应。但是,免疫抑制剂犹如一把“双刃剑”,它不仅能抑制异常的免疫反应,同时对机体正常的免疫反应也有一定的抑制作用,因此,免疫抑制剂如果长期应用或使用不当,可导致严重的不良反应。近年来随着传统中医药学及其方法论与现代医药学的有效结合运用,使中草药类免疫抑制剂的研发与应用得到持续发展。中草药类免疫抑制剂与化药类免疫抑制剂相比,具有毒性小、副作用少的优势。可见,大力发掘中草药类免疫抑制剂成为一项造福人类的长期之举。

DAPH 是中药祖师麻的主要药效成分,其药理作用广泛而显著,可通过调节多条炎症信号通路活化,抑制促炎性细胞因子产生和调节免疫细胞的活

性而发挥抗炎及免疫抑制作用;对多种自身免疫性疾病和炎症动物模型具有一定的治疗作用。因此,立足于 DAPH 药理作用的研究成果,为进一步研究和开发传统中草药来源的免疫抑制剂提供了新的依据和指导。

参考文献:

- [1] 白玮,张娇,叶潇,等. 祖师麻的研究进展[J]. 现代中医药,2017,37(5):113-116.
- [2] Xia Y L, Dou T Y, Liu Y, et al. In vitro evaluation of the effect of C-4 substitution on methylation of 7, 8-dihydroxycoumarin: Metabolic profile and catalytic kinetics[J]. Royal Society Open Science,2018,5(1):1-10.
- [3] Venugopala K N, Rashmi V, Odhav B. Review on natural coumarin lead compounds for their pharmacological activity[J]. Biomed Research International, 2013 (3): 1-15.
- [4] Fylaktakidou K C, Hadjipavlou-Litina D J, Litinas K E, et al. Natural and synthetic coumarin derivatives with anti-inflammatory/ antioxidant activities [J]. Current Pharmaceutical Design,2004,10(30):3813-3833.
- [5] Abbas A K, Murphy K M, Sher A. Functional diversity of helper T lymphocytes[J]. Nature,1996,383(6603): 787-793.
- [6] Snell G I, Westall G P, Paraskeva M A. Immunosuppression and allograft rejection following lung transplantation: Evidence to date[J]. Drugs,2013,73(16):1793-1813.
- [7] Song B, Wang Z, Liu Y, et al. Immunosuppressive activity of daphnetin, one of coumarin derivatives, is mediated through suppression of NF-kappa b and NFAT signaling pathways in mouse t cells [J]. PLoS One, 2014,9(5):1-11.
- [8] Vitale G, Mion F, Pucillo C. Regulatory B cells: Evidence, developmental origin and population diversity [J]. Molecular Immunology,2010,48(1):1-8.
- [9] 尧荣凤,姜青龙,傅颖媛,等. 瑞香素对 b 淋巴细胞 TLR1 ~10mRNA 及 IL-12 mRNA 表达的影响[J]. 时珍国医国药,2011,22(5):1083-1085.
- [10] Satpathy A T, Wu X, Albring J C, et al. Re(de)fining the dendritic cell lineage[J]. Nature Immunology,2012,13 (12):1145-1154.
- [11] Steinman R M, Banchereau J. Taking dendritic cells into medicine[J]. Nature,2007,449(7161):419-426.
- [12] Chastain E M, Duncan D S, Rodgers J M, et al. The role of antigen presenting cells in multiple sclerosis[J]. Biochimica et Biophysica Acta,2011,1812(2):265-274.
- [13] Wang D, Lu Z, Zhang H, et al. Daphnetin alleviates experimental autoimmune encephalomyelitis via

- regulating dendritic cell activity[J]. *CNS Neuroscience & Therapeutics*, 2016, 22(7): 558-567.
- [14] Gordon S. The macrophage: Past, present and future [J]. *European Journal of Immunology*, 2007, 37(Suppl 1): 9-17.
- [15] Yu W W, Lu Z, Zhang H, et al. Anti-inflammatory and protective properties of daphnetin in endotoxin-induced lung injury [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(51): 12315-12325.
- [16] 卓诗勤, 葛卫红, 史丽云. 祖师麻甲素对巨噬细胞抗金黄色葡萄球菌的作用研究 [J]. *云南中医学院学报*, 2016, 39(5): 1-6.
- [17] Qi Z, Qi S, Ling L, et al. Dual role of daphnetin in suppressing HMGB1 release and HMGB1-induced inflammation in murine macrophage RAW264. 7 cells and human monocytic THP-1 cells in vitro [J]. *Nan Fang Yi Ke Da Xue Xue Bao*, 2015, 35(11): 1519-1523.
- [18] Uhlig T, Moe R H, Kvien T K. The burden of disease in rheumatoid arthritis [J]. *Pharmacoeconomics*, 2014, 32(9): 841-851.
- [19] Brzustewicz E, Bryl E. The role of cytokines in the pathogenesis of rheumatoid arthritis: Practical and potential application of cytokines as biomarkers and targets of personalized therapy [J]. *Cytokine*, 2015, 76(2): 527-536.
- [20] Liang S C, Ge G B, Liu H X, et al. Identification and characterization of human UDP-glucuronosyltransferases responsible for the in vitro glucuronidation of daphnetin [J]. *Drug Metabolism and Disposition*, 2010, 38(6): 973-980.
- [21] Gao Q, Shan J, Di L, et al. Therapeutic effects of daphnetin on adjuvant-induced arthritic rats [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2008, 120(2): 259-263.
- [22] Yao R, Fu Y, Li S, et al. Regulatory effect of daphnetin, a coumarin extracted from *Daphne odora*, on the balance of Treg and Th17 in collagen-induced arthritis [J]. *European Journal of Pharmacology*, 2011, 670(1): 286-294.
- [23] Tu L, Li S, Fu Y, et al. The therapeutic effects of daphnetin in collagen-induced arthritis involve its regulation of Th17 cells [J]. *International Immunopharmacology*, 2012, 13(4): 417-423.
- [24] Shu K, Kuang N, Zhang Z, et al. Therapeutic effect of daphnetin on the autoimmune arthritis through demethylation of proapoptotic genes in synovial cells [J]. *Journal of Translational Medicine*, 2014, 12(287): 1-11.
- [25] 高钦, 单进军, 许惠琴, 等. 瑞香素对佐剂性关节炎大鼠滑膜组织的影响 [J]. *中国新药杂志*, 2007, 16(24): 2021-2023.
- [26] Chen X, Kuang N, Zeng X, et al. Effects of daphnetin combined with Bcl2siRNA on antiapoptotic genes in synovial fibroblasts of rats with collagen-induced arthritis [J]. *Molecular Medicine Reports*, 2018, 17(1): 884-890.
- [27] 代婵, 王洁莹, 邓慧敏, 等. 瑞香素在 TNF- α 诱导的 CIA 大鼠成纤维样滑膜细胞 NF- κ B 信号通路中的抑炎作用 [J]. *时珍国医国药*, 2018, 29(1): 20-24.
- [28] Nylander A, Hafler D A. Multiple sclerosis [J]. *Journal of Clinical Investigation*, 2012, 122(4): 1180-1188.
- [29] Browne P, Chandraratna D, Angood C, et al. Atlas of Multiple Sclerosis 2013: A growing global problem with widespread inequity [J]. *Neurology*, 2014, 83(11): 1022-1024.
- [30] Noseworthy J H, Lucchinetti C, Rodriguez M, et al. Multiple sclerosis [J]. *New England Journal of Medicine*, 2000, 343(13): 938-952.
- [31] Kurschus F C. T cell mediated pathogenesis in EAE: Molecular mechanisms [J]. *Journal of Biomedicine*, 2015, 38(3): 183-193.
- [32] Constantinescu C S, Farooqi N, O'Brien K, et al. Experimental autoimmune encephalomyelitis (EAE) as a model for multiple sclerosis (MS) [J]. *British Journal of Pharmacology*, 2011, 164(4): 1079-1106.
- [33] Choi J, Kim S T, Craft J. The pathogenesis of systemic lupus erythematosus-an update [J]. *Current Opinion in Immunology*, 2012, 24(6): 651-657.
- [34] Fortuna G, Brennan M T. Systemic lupus erythematosus: Epidemiology, pathophysiology, manifestations, and management [J]. *Dental Clinics of North America*, 2013, 57(4): 631-655.
- [35] Squatrito D, Emmi G, Silvestri E, et al. Pathogenesis and potential therapeutic targets in systemic lupus erythematosus: From bench to bedside [J]. *Autoimmunity Highlights*, 2014, 5(2): 33-45.
- [36] Sadowska A, Hebanowski M, Trzeciak B, et al. Retrospective evaluation of pregnancy in women suffering from systemic lupus erythematosus (SLE) [J]. *Ginekologia Polska*, 2005, 76(12): 955-959.
- [37] Li M, Shi X, Chen F, et al. Daphnetin inhibits inflammation in the NZB/W F1 systemic lupus erythematosus murine model via inhibition of NF- κ B activity [J]. *Experimental and Therapeutic Medicine*, 2017, 13(2): 455-460.
- [38] Terzic J, Grivennikov S, Karin E, et al. Inflammation

- and colon cancer[J]. *Gastroenterology*, 2010, 138(6): 2101-2114.
- [39] Witaicenis A, Seito L N, Da S C A, et al. Antioxidant and intestinal anti-inflammatory effects of plant-derived coumarin derivatives[J]. *Phytomedicine*, 2014, 21(3): 240-246.
- [40] Shen L, Zhou T, Wang J, et al. Daphnetin reduces endotoxin lethality in mice and decreases LPS-induced inflammation in Raw264. 7 cells via suppressing JAK/STATs activation and ROS production [J]. *Inflammation Research*, 2017, 66(7): 579-589.
- [41] Liu Z Y, Liu J, Zhao K L, et al. Protective effects of daphnetin on sodium taurocholate-induced severe acute pancreatitis in rats[J]. *Molecular Medicine Reports*, 2014, 9(5): 1709-1714.
- [42] Liu Z, Liu J, Zhao K, et al. Role of daphnetin in rat severe acute pancreatitis through the regulation of TLR4/NF- κ B signaling pathway activation [J]. *American Journal of Chinese Medicine*, 2016, 44(1): 149-163.
- [43] 刘志勇, 费浩, 邓明, 等. 瑞香素预处理对重症急性胰腺炎大鼠的抗氧化保护作用[J]. *微循环学杂志*, 2017, 27(4): 12-17.
- [44] 刘志勇, 刘娇, 费浩, 等. 瑞香素对大鼠重症急性胰腺炎促炎因子的影响及意义[J]. *武汉大学学报(医学版)*, 2016, 37(5): 738-741.
- [45] Lv H, Fan X, Wang L, et al. Daphnetin alleviates lipopolysaccharide/d-galactosamine-induced acute liver failure via the inhibition of NLRP3, MAPK and NF- κ B, and the induction of autophagy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 119(3): 240-248.
- [46] Ali M Y, Jannat S, Jung H A, et al. Anti-Alzheimer's disease potential of coumarins from *Angelica decursiva* and *Artemisia capillaris* and structure-activity analysis [J]. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 2016, 9(2): 103-111.
- [47] Du G, Tu H, Li X, et al. Daphnetin, a natural coumarin derivative, provides the neuroprotection against glutamate-induced toxicity in HT22 cells and ischemic brain injury [J]. *Neurochemical Research*, 2014, 39(2): 269-275.
- [48] Liu J, Chen Q, Jian Z, et al. Daphnetin Protects against Cerebral Ischemia/Reperfusion Injury in Mice via Inhibition of TLR4/NF- κ B Signaling Pathway [J]. *Biomed Research International*, 2016, 2016(6): 1-6.
- [49] 欧阳欣, 于挺敏. 瑞香素对大鼠前脑缺血后 β -APP 表达的影响[J]. *中华脑血管病杂志(电子版)*, 2012, 6(6): 309-312.
- [50] Yu W, Wang H, Ying H, et al. Daphnetin attenuates microglial activation and proinflammatory factor production via multiple signaling pathways [J]. *International Immunopharmacology*, 2014, 21(1): 1-9.
- [51] 涂苑青, 黄丰, 朱苗苗, 等. 瑞香素对脂多糖诱导的小鼠小胶质细胞炎症反应的保护作用[J]. *时珍国医国药*, 2013, 24(5): 1169-1172.

Research progress on anti-inflammatory and immunosuppressive effects of daphnetin

WANG Dan, NIE Zuoming, LÜ Zhengbing, SHENG Qing

(a. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Silkworm Bioreactor and Biomedicine;
b. College of Life Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Daphnetin, the main effective constituents of traditional Chinese medicine Zushima is a coumarin derivative and possesses a variety of biological properties. Daphnetin can exert its anti-inflammatory and immunosuppressive effects by regulating multiple inflammatory signaling pathways, inhibiting the production of proinflammatory cytokines and regulating immune cell activity. Daphnetin has therapeutic effects on various animal models of autoimmune diseases and inflammation. This paper reviews the related studies on the anti-inflammatory and immunosuppressive effects of daphnetin, in order to provide a theoretical basis for the further clinical application of daphnetin and its development of new drugs.

Key words: Zushima; daphnetin; anti-inflammation; immunosuppression

(责任编辑: 唐志荣)

耗散修正的 Camassa-Holm 方程解的存在唯一性

冉丽霞,陈 涌

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘 要: 通过对修正的 Camassa-Holm 方程添加耗散项 $\varepsilon \partial_x^4 u$, 改进了其解的存在空间, 证明了其在低正则性空间上解的存在唯一性。首先, 通过 Sobolev 嵌入定理、Hölder 不等式及傅里叶变换建立了非线性项的估计; 其次, 由压缩映射原理证明了解的局部存在唯一性; 最后, 由解的能量估计证明了整体解的存在性。结果表明: 对于初值 $u_0 \in L^2(\mathbf{R})$, 耗散修正的 Camassa-Holm 方程在空间 $C([0, T]; L^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T); H^2(\mathbf{R}))$ 存在唯一的局部解; 进一步, 对于初值 $u_0 \in H^2(\mathbf{R})$, 耗散修正的 Camassa-Holm 方程在空间 $C([0, T]; L^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T); H^2(\mathbf{R}))$ 存在整体解。

关键词: 修正的 Camassa-Holm 方程; 存在性; 唯一性; 压缩映射

中图分类号: O211.63

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0759-06

0 引 言

本文主要考虑修正的 Camassa-Holm 方程的 Cauchy 问题, 该问题可以描述为:

$$m_t + au_x m + bum_x = 0, \quad t > 0, x \in \mathbf{R} \quad (1)$$

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad x \in \mathbf{R} \quad (2)$$

其中: a, b 为正常数; $m = \Lambda^{2k} u = (1 - \partial_x^2)^k u, k \in \mathbf{N}$; $u(x, t)$ 表示在 t 时刻在空间方向 x 的流体速度; u_0 表示初始时刻的速度; m_t, m_x 分别表示 m 关于 t 和 x 的偏导数。

修正的 Camassa-Holm 方程是作为不变的 H^k 空间中扩散自同态群的测地线方程, 由 Constantin 等^[1-2]导出。当 $a=2, b=1, k=0$ 或者 1 时, 方程(1)分别为 KdV 方程和 Camassa-Holm 方程, 其中 Camassa-Holm 方程的形式为:

$$u_t - u_{xxt} + 3uu_x = 2u_x u_{xx} + uu_{xxx} \quad (3)$$

它最早是被 Fokas 等^[3]提出, 直到 Camassa 等^[4]将其作为浅水波模型才被认真研究。方程(3)从被研究以来, 许多人都在关于它的适定性方面做出了贡献,

例如, Constantin^[5]、Constantin 等^[6]以及 Misiolek^[7]分别讨论了 $s \geq 4, s \geq 3$ 和 $s > 3/2$ 时关于初值在 $H^s(S), S=[0, 2\pi]$ 上的局部适定性; 在非周期情况下, Li 等^[8]证明了初值在 $H^s(\mathbf{R}) (s > 3/2)$ 上解的局部适定性。关于修正的 Camassa-Holm 方程(1), Malachlan 等^[9]研究了其解的适定性以及弱解的存在性, 他们证明了周期的 Cauchy 问题在空间 $H^s (s > 7/2)$ 上是局部适定的, 并且解持续依赖于初始值; 在非周期情况下, Mu 等^[10]研究了解在 $H^s(\mathbf{R}) (s > 7/2)$ 空间的局部适定性问题, 并且证明了解依然持续依赖于初始值。Fu 等^[11]研究了方程(1)的 Cauchy 问题并且证明了解在 $H^s(\mathbf{R}) (s > 7/2)$ 空间不一致连续。

类似修正的 Camassa-Holm 方程, Escher 等^[12]推导了一个二元修正的 Camassa-Holm 方程组:

$$\begin{cases} m_t + au_x m + um_x = au_x - k\rho\rho_x, & t > 0, x \in \mathbf{R} \\ \rho_t + u\rho_x + (a-1)u_x\rho = 0, & t > 0, x \in \mathbf{R} \\ u(x, 0) = u_0(x), \rho(x, 0) = \rho_0(x), & x \in \mathbf{R} \end{cases} \quad (4)$$

收稿日期: 2018-05-24 网络出版日期: 2018-09-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(11401532); 浙江省自然科学基金项目(LY010027)

作者简介: 冉丽霞(1993-), 女, 甘肃陇南人, 硕士研究生, 主要从事随机偏微分方程方面的研究。

通信作者: 陈涌, E-mail: youngchen329@126.com

其中: $m = (1 - \partial_x^2)^r u$, $r \geq 1$; $a \in \mathbf{R}$; a 为常数; $k \in \mathbf{R}$. 当 $\rho = 0$ 时, 方程(4)为修正的 Camassa-Holm 方程. 关于二元修正的 Camassa-Holm 方程(4), Chen 等^[13] 确立了其在 Besov 空间 $B_{p,q}^s \times B_{p,q}^{s-2r+1}$ $\left(1 \leq p, q \leq +\infty, s > \max\left\{2r + \frac{1}{p}, 2r + 1 - \frac{1}{p}\right\}\right)$ 上解的存在唯一性. 当 $r = 2$ 时, He 等^[14] 建立了方程(4)在 Besov 空间 $B_{p,r}^s \times B_{p,r}^{s-2}$ $\left(1 \leq p, r \leq +\infty, s > \max\left\{3 + \frac{1}{p}, \frac{1}{2}, 4 - \frac{1}{p}\right\}\right)$ 上解的存在唯一性. Zhang 等^[15] 建立了方程(4)在 Besov 空间 $B_{p,r}^{q_m} \times B_{p,r}^{q_m+1}$ $\left(q_m > \max\left\{3 + \frac{1}{p}, \frac{1}{2}, 4 - \frac{1}{p}\right\}, 1 \leq r \leq +\infty, \text{或者 } q_m = \frac{1}{p}, 1 \leq p \leq 2, r = 1\right)$ 上解的存在唯一性.

以上研究表明, 无论是修正的 Camassa-Holm 方程, 还是二元修正的 Camassa-Holm 方程组, 当 $r = 2$ 时其解的存在空间 $H^s(\mathbf{R})$ 都要求 $s > 7/2$. 本文通过对修正的 Camassa-Holm 方程添加耗散项, 利用半群性质、非线性估计、缩映射原理及能量估计, 改进了已有的解的适定性, 建立了其在低正则性空间中解的存在唯一性.

1 主要定理

本文考虑修正的 Camassa-Holm 方程在低正则性空间中解的存在唯一性, 给定初值 $u_0 \in L^2(\mathbf{R})$, 建立如式(5)描述的耗散修正的 Camassa-Holm 的适定性问题:

$$\begin{cases} m_t + \varepsilon \partial_x^4 m + a u_x m + b u m_x = 0, & t > 0, x \in \mathbf{R} \\ u(x, 0) = u_0(x), & x \in \mathbf{R} \end{cases} \quad (5)$$

当 $k = 2$ 时, $m = \Lambda^4 u = (1 - \partial_x^2)^2 u$, 方程(4)化为

$$\begin{cases} \partial_t u + \varepsilon \partial_x^4 u = f(u), & t > 0, x \in \mathbf{R} \\ u(x, 0) = u_0(x), & x \in \mathbf{R} \end{cases} \quad (6)$$

其中:

$$f(u) = -bu \partial_x u - \partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} \left[\frac{a}{2} u^2 + \frac{6b-2a}{2} (\partial_x u)^2 + (a-5b)(\partial_x u)(\partial_x^3 u) - \frac{a+5b}{2} (\partial_x^2 u)^2 \right].$$

本文提出的主要定理如下:

定理 1 对于 $u_0 \in L^2(\mathbf{R})$, 存在 $T > 0$, 方程(6)存在唯一的解 u 满足

$$u \in C([0, T]; L^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T); H^2(\mathbf{R})).$$

定理 2 对于 $u_0 \in H^2(\mathbf{R})$, 有任意的 $T > 0$, 当 a

$= 2, b = 1$ 时方程(6)存在解 u 满足

$$u \in C([0, T]; L^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T); H^2(\mathbf{R})).$$

最后, 本文给出 $L^p(\mathbf{R}^n)$ 空间和 $H^s(\mathbf{R}^n)$ 空间的定义及其范数形式: 设 p 为非负实数, 则定义 Sobolev 空间 $L^p(\mathbf{R}^n)$ 为:

$$L^p(\mathbf{R}^n) = \left\{ f(x) \mid f(x) \text{ 在 } \mathbf{R}^n \text{ 上可测且 } \int_{\mathbf{R}^n} |f(x)|^p dx < \infty \right\},$$

$L^p(\mathbf{R}^n)$ 空间 $f(x)$ 的范数为:

$$\|f\|_{L^p(\mathbf{R}^n)} = \left(\int_{\mathbf{R}^n} |f(x)|^p dx \right)^{1/p}.$$

设 s 为非负实数, 则定义 Sobolev 空间 $H^s(\mathbf{R}^n)$ 为:

$$H^s(\mathbf{R}^n) = \left\{ f \in L^2(\mathbf{R}^n) \mid (1 + |\xi|^2)^{s/2} \hat{f}(\xi) \in L^2(\mathbf{R}^n) \right\},$$

$H^s(\mathbf{R}^n)$ 空间 $f(x)$ 的范数为:

$$\|f\|_{H^s(\mathbf{R}^n)} = \|(1 + |\xi|^2)^{s/2} \hat{f}(\xi)\|_{L^2(\mathbf{R}^n)}.$$

2 非线性估计

考虑方程(6)所给出的初值问题, 其中它的积分形式为:

$$u(x, t) = S(t)u_0 + \int_0^t S(t-s)f(u)ds \quad (7)$$

这里 $S(t) = e^{-at\partial_x^4}$. 为了证明定理 1 与定理 2, 需要给出如下引理.

$$\text{引理 1} \quad \|f(u)\|_{L_x^2} \leq C(\|u\|_{L_x^2}^2 + \|u\|_{H_x^2}^2) \quad (8)$$

证明 由 $f(u)$ 的表达式, 再结合 Sobolev 嵌入定理^[16] 有

$$\|f(u)\|_{L_x^2} = \left\| -bu \partial_x u - \partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} \left[\frac{a}{2} u^2 + \right. \right.$$

$$\left. \frac{6b-2a}{2} (\partial_x u)^2 + (a-5b)(\partial_x u)(\partial_x^3 u) - \right.$$

$$\left. \frac{a+5b}{2} (\partial_x^2 u)^2 \right] \Big\|_{L_x^2} \leq$$

$$C(\|uu_x\|_{L_x^2} + \|u^2\|_{L_x^2} + \|u_{xx}^2\|_{L_x^2} +$$

$$\|\partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} (u_x u_{xxx})\|_{L_x^2} + \|u_{xx}^2\|_{L_x^2}) \leq$$

$$C(\|u_x\|_{L_x^\infty} \|u\|_{L_x^2} + \|u\|_{L_x^\infty} \|u\|_{L_x^2} + \|u_x\|_{L_x^\infty} \|u_x\|_{L_x^2} +$$

$$\|\partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} (u_x u_{xxx})\|_{L_x^2} + \|u_{xx}^2\|_{L_x^2}) \leq$$

$$C(\|u_x\|_{H^1} \|u\|_{L_x^2} + \|u\|_{H^1} \|u\|_{L_x^2} + \|u_x\|_{H^1} \|u_x\|_{L_x^2} +$$

$$\|\partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} (u_x u_{xxx})\|_{L_x^2} + \|u_{xx}^2\|_{L_x^2}),$$

其中, 右边第四项的估计为:

$$\|\partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} (\partial_x u)(\partial_x^3 u)\|_{L_x^2} =$$

$$\|F[\partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} (\partial_x u)(\partial_x^3 u)]\|_{L_x^2} =$$

$$\begin{aligned}
& \xi \cdot (1 + \xi^2)^{-2} F[\partial_x u] * F[\partial_x^3 u] = \\
& \int_{\mathbf{R}} \left(\int_{\mathbf{R}} (\xi \cdot (1 + \xi^2)^{-2} (\xi - \eta) F[u] (\xi - \eta) \cdot \right. \\
& \left. \eta^3 F[u] (\eta) d\eta \right)^2 d\xi \leq \\
& \int_{\mathbf{R}} \left(\int_{\mathbf{R}} (\xi \cdot (1 + \xi^2)^{-2} (\xi - \eta) F[u] (\xi - \eta) |\eta - \xi| \cdot \right. \\
& \left. \eta^2 F[u] (\eta) d\eta \right)^2 d\xi + \\
& \int_{\mathbf{R}} \left(\int_{\mathbf{R}} (\xi \cdot (1 + \xi^2)^{-2} (\xi - \eta) F[u] (\xi - \eta) \xi \cdot \right. \\
& \left. \eta^2 F[u] (\eta) d\eta \right)^2 d\xi \leq \\
& \|(\partial_x^2 u)^2\|_{L_x^2} + \|(\partial_x u)(\partial_x^3 u)\|_{L_x^2} \leq \|u\|_{H_x^2}^2,
\end{aligned}$$

其中, $F[\cdot]$ 表示对 $\cdot$ 做傅里叶变换. 再由 Hölder 不等式有

$$\|f(u)\|_{L_x^2} \leq C(\|u\|_{L_x^2}^2 + \|u\|_{H_x^2}^2).$$

$$\begin{aligned}
\text{引理 2} \quad & \left\| \int_0^t S(t-s)f(u)ds \right\|_{L_t^\infty L_x^2} \leq C(\|u\|_{L_x^2}^2 + \\
& \|u\|_{H_x^2}^2) \quad (9)
\end{aligned}$$

证明 结合引理 1 即可证明引理 2 成立。

引理 3 考虑线性方程

$$\begin{cases} \partial_t \omega = -\varepsilon \partial_x^4 \omega \\ \omega(x, 0) = \omega_0 \end{cases} \quad (10)$$

对任意的 $\omega_0 \in L_x^2(\mathbf{R})$, 方程(10) 的解 ω 满足

$$\|\omega\|_{L_t^2 L_x^2}^2 \leq \frac{1}{2\varepsilon} \|\omega_0\|_{L_x^2}^2 \quad (11)$$

证明 在方程(10) 两边同乘 ω 并在 $\mathbf{R}$ 上对 x 积分可得:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbf{R}} \omega^2 dx = -2\varepsilon \int_{\mathbf{R}} \omega(\partial_x^4 \omega) dx = -2\varepsilon \int_{\mathbf{R}} (\partial_x^2 \omega)^2 dx,$$

两边同时对 t 从 0 到 T 积分可得:

$$\begin{aligned}
& \int_{\mathbf{R}} (\omega(x, T))^2 dx - \int_{\mathbf{R}} (\omega(x, 0))^2 dx = \\
& -2\varepsilon \int_0^T \int_{\mathbf{R}} (\partial_x^2 \omega)^2 dx dt,
\end{aligned}$$

则可得到上式的估计为:

$$\int_0^T \int_{\mathbf{R}} (\partial_x^2 \omega)^2 dx dt \leq \frac{1}{2\varepsilon} \int_{\mathbf{R}} \omega_0^2 dx.$$

即证明了引理 3。

引理 4 对任意 $u_0 \in L_x^2(\mathbf{R})$, $\varepsilon > 0, \delta > 0$ 的, 存在 $T = T(u_0, \varepsilon) > 0$ 使得

$$\begin{aligned}
\|s(t)u_0\|_{L_t^2 H_x^2} & \leq \left(\int_0^T \int_{\mathbf{R}} |\partial_x s(t)u_0|^2 dx dt \right)^{1/2} \leq \delta \\
& \quad (12)
\end{aligned}$$

证明 令 $\{u_0^n\} \subset H_x^2(\mathbf{R})$, 且 u_0^n 在 L^2 空间收敛

到 u_0 , 即 $n \rightarrow \infty, \|u_0^n - u_0\|_{L_x^2} \rightarrow 0$ 。

由引理 3 得:

$$\begin{aligned}
\|s(t)u_0\|_{L_t^2 H_x^2} & \leq \|s(t)(u_0^n - u_0)\|_{L_t^2 H_x^2} + \|s(t)u_0^n\|_{L_t^2 H_x^2} = \\
& \left(\int_0^T \int_{\mathbf{R}} |\partial_x^2 s(t)(u_0^n - u_0)|^2 dx dt \right)^{1/2} + \\
& \left(\int_0^T \int_{\mathbf{R}} |\partial_x^2 s(t)u_0^n|^2 dx dt \right)^{1/2} \leq \\
& \frac{1}{(2\varepsilon)^{1/2}} \|u_0^n - u_0\|_{L_x^2} + \\
& \left(\int_0^T \int_{\mathbf{R}} |\partial_x^2 s(t)u_0^n|^2 dx dt \right)^{1/2} \leq \\
& \frac{1}{(2\varepsilon)^{1/2}} \|u_0^n - u_0\|_{L_x^2} + T^{1/2} \|u_0^n\|_{H_x^2} \quad (13)
\end{aligned}$$

对 $\forall \delta > 0, N \in \mathbf{N}$, 则对任意的 $n > N$ 有

$$\frac{1}{(2\varepsilon)^{1/2}} \|u_0^n - u_0\|_{L_x^2} \leq \frac{\delta}{2},$$

再取 $T > 0$, 对使得 $n \geq N$ 有

$$T^{1/2} \|u_0^n\|_{H_x^2} \leq \frac{\delta}{2},$$

综上所述, 对 $\forall \delta > 0, \exists T > 0$, 使得

$$\|s(t)u_0\|_{L_t^2 H_x^2} \leq \delta.$$

方程(7) 的非线性部分的估计为:

令 $v = u - s(t)u_0$, 则 v 可以看作是如下初值问题的解,

$$\begin{cases} \partial_t v + \varepsilon \partial_x^4 v = f(u) \\ v(x, 0) = 0 \end{cases} \quad (14)$$

方程(14) 的积分形式表示为:

$$v(x, t) = \int_0^t s(t-t') f(u)(x, t') dt' \quad (15)$$

$$\begin{aligned}
\text{引理 5} \quad & \|v\|_{L_t^\infty L_x^2} \leq C(\|u\|_{L_t^2 L_x^2}^2 + \|u\|_{L_t^2 H_x^2}^2) \\
& \quad (16)
\end{aligned}$$

$$\|\partial_x^2 v\|_{L_t^\infty L_x^2} \leq C\varepsilon^{-1/2} (\|u\|_{L_t^2 L_x^2}^2 + \|u\|_{L_t^2 H_x^2}^2) \quad (17)$$

证明 先证式(16) 成立,

$$\begin{aligned}
\|v\|_{L_t^\infty L_x^2} & = \left\| \int_0^t s(t-t') f(u)(x, t') dt' \right\|_{L_t^\infty L_x^2} \leq \\
& \int_0^T \|f\|_{L_x^2} dt = \|f\|_{L_t^1 L_x^2}.
\end{aligned}$$

由引理 2 可知式(16) 成立。

式(17) 的证明为:

方程(14) 两边同乘 v 并在 $\mathbf{R}$ 上对 x 积分可得

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathbf{R}} \frac{v^2}{2} dx = -\varepsilon \int_{\mathbf{R}} (\partial_x^2 v)^2 dx + \int_{\mathbf{R}} v f dx,$$

两边同时对 t 从 0 到 T 积分可得

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}} v^2(T) dx - \frac{1}{2} \int_{\mathbf{R}} v^2(0) dx + \varepsilon \int_0^T \int_{\mathbf{R}} (\partial_x^2 v)^2 dx dt =$$

$$\int_0^T \int_{\mathbf{R}} v f dx dt,$$

则对任意的 $\epsilon > 0$, 有

$$\begin{aligned} \epsilon \int_0^T \int_{\mathbf{R}} (\partial_x^2 v)^2 dx dt &\leq \int_0^T \int_{\mathbf{R}} v f dx dt \leq \\ \int_0^T \|v\|_{L_x^2} \|f\|_{L_x^2} ds &\leq \int_0^T (\|f\|_{L_x^2})^2 ds, \end{aligned}$$

则有

$$\|\partial_x^2 v\|_{L_t^\infty L_x^2} \leq C\epsilon^{-1/2} (\|u\|_{L_t^2 L_x^2}^2 + \|u\|_{L_t^2 H_x^2}^2).$$

$\partial_x^2 u$ 的估计为:

$$\text{引理 6} \quad \|\partial_x^2 u\|_{L_t^2 L_x^2} \leq \delta + C\epsilon^{-1/2} (\|u\|_{L_t^2 L_x^2}^2 + \|u\|_{L_t^2 L_x^2}^2) \quad (18)$$

证明 通过引理 2-5, 有

$$\begin{aligned} \|\partial_x^2 u\|_{L_t^2 L_x^2} &\leq \|\partial_x s(t) u_0\|_{L_t^2 L_x^2} + \\ &\quad \left\| e^{-a\partial_x^4} \int_0^t s(t-t') f(x, t') dt' \right\|_{L_t^2 L_x^2} \leq \\ &\quad \delta + \frac{1}{\epsilon^{1/2}} \|f\|_{L_t^2 L_x^2} \leq \\ &\quad \delta + \frac{C}{\epsilon^{1/2}} (\|u\|_{L_t^2 L_x^2}^2 + \|u\|_{L_t^2 H_x^2}^2). \end{aligned}$$

3 适定性

利用压缩映射原理证明解的存在唯一性, 如此令

$$\begin{aligned} X_a^T = \{u \in C([0, T]: L_x^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T): \\ H_x^2(\mathbf{R})): \| |u| \| = \|u\|_{L_t^\infty L_x^2} + \|u\|_{L_t^\infty H_x^2} \leq a\} \end{aligned} \quad (19)$$

定义映射 $\Phi: X_a^T \rightarrow X_a^T$,

$$\Phi(u) = s(t)u_0 + \int_0^t s(t-t') f(u) dt' \quad (20)$$

证明 $\Phi: X_a^T \rightarrow X_a^T$ 为压缩映射, 从而得到解的局部适定性。

定理 1 的证明 令 $u \in X_a^T$, 则通过式(19)有

$$\| |\Phi u| \| = \|\Phi u\|_{L_t^\infty L_x^2} + \|\Phi u\|_{L_t^\infty H_x^2} \quad (21)$$

通过引理 2 及引理 6, 得

$$\begin{aligned} \|\Phi u\|_{L_t^\infty L_x^2} &= \left\| \int_0^t s(t-t') f(u)(x, t') dt' \right\|_{L_t^\infty L_x^2} \leq \\ C \left(\|u\|_{L_t^\infty L_x^2}^2 + \|u\|_{L_t^\infty H_x^2}^2 + \|u_0\|_{L_t^\infty L_x^2}^2 \right) &\leq \\ C \left(a + \|u_0\|_{L_t^\infty L_x^2}^2 \right) \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \|\Phi u\|_{L_t^2 H_x^2} &= \left\| \partial_x^2 s(t-t') u_0 + \partial_x^2 \int_0^t s(t-t') f(u, \partial_x u) \right. \\ &\quad \left. (x, t') dt' \right\|_{L_t^2 L_x^2} \leq \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\|\partial_x^2 s(t-t') u_0\|_{L_t^2 L_x^2} + \\ &\left\| \partial_x^2 \int_0^t s(t-t') f(u, \partial_x u)(x, t') dt' \right\|_{L_t^2 H_x^2} \leq \\ &\delta + \frac{C}{\epsilon^{1/2}} (\|u\|_{L_t^2 L_x^2}^2 + \|u\|_{L_t^2 H_x^2}^2) \leq \\ &\delta + \frac{C}{\epsilon^{1/2}} \| |u| \| \end{aligned} \quad (23)$$

联立式(22)-(23), 得到

$$\begin{aligned} \| |\Phi u| \| &= \|\Phi u\|_{L_t^\infty L_x^2} + \|\Phi u\|_{L_t^2 H_x^2} \leq \\ &\|\partial_x^2 s(t-t') u_0\|_{L_t^\infty L_x^2} + \\ &\left\| \partial_x^2 \int_0^t s(t-t') f(u, \partial_x u)(x, t') dt' \right\|_{L_t^2 H_x^2} \leq \\ &\delta + C(a + \|u_0\|_{L_x^2}^2 + \frac{1}{\epsilon^{1/2}} \| |u| \|) \leq \\ &\delta + C \left(a + \|u_0\|_{L_x^2}^2 + \frac{a}{\epsilon^{1/2}} \right), \end{aligned}$$

选取适当的 δ, a, T 有

$$\| |\Phi u| \| \leq a.$$

类似可以得到:

$$\| |\Phi(u) - \Phi(v)| \| \leq C' \| |u - v| \| \quad (24)$$

则 $\Phi: X_a^T \rightarrow X_a^T$ 为压缩映射, 这里 $C' = C'(T, a, \epsilon)$, 选取适当的 a, T , 使得 $0 < C' < 1$. 由压缩映射原理得方程(6) 存在唯一的解

$$u \in C([0, T]: L_x^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T): H_x^2(\mathbf{R})).$$

综上即证明定理 1 成立。

证明定理 2, 首先有能量估计为:

引理 7 对于 $u_0 \in H^2$, 当方程(6) 中 $a = 2, b = 1$ 时, 有

$$\|u\|_{H^2}^2 \leq \|u_0\|_{H^2}^2 \quad (25)$$

证明 当 $a = 2, b = 1$ 时, 方程(6) 为:

$$\begin{aligned} \partial_t u + \epsilon \partial_x^4 u &= -u \partial_x u - \partial_x (1 - \partial_x^2)^{-2} [u^2 + (\partial_x u)^2 + \\ &\quad 3(\partial_x u)(\partial_x^3 u) - \frac{7}{2}(\partial_x^2 u)^2] \end{aligned} \quad (26)$$

给方程(26) 两边同乘算子 $(1 - \partial_x^2)^2$ 可得

$$\begin{aligned} (1 - \partial_x^2)^2 \partial_t u + \epsilon (1 - \partial_x^2)^2 \partial_x^4 u &= \\ - (1 - \partial_x^2)^2 u \partial_x u - \partial_x [u^2 + (\partial_x u)^2 + \\ &\quad 3(\partial_x u)(\partial_x^3 u) - \frac{7}{2}(\partial_x^2 u)^2] \end{aligned} \quad (27)$$

两边同乘 u 并在 $\mathbf{R}$ 上对 x 积分可得

$$\begin{aligned} \int_{\mathbf{R}} u (1 - \partial_x^2)^2 \partial_t u dx + \epsilon \int_{\mathbf{R}} u (1 - \partial_x^2)^2 \partial_x^4 u dx &= \\ \int_{\mathbf{R}} \left\{ - (1 - \partial_x^2)^2 u^2 \partial_x u - u \partial_x [u^2 + (\partial_x u)^2 + \right. \\ &\quad \left. 3(\partial_x u)(\partial_x^3 u) - \frac{7}{2}(\partial_x^2 u)^2] \right\} dx, \end{aligned}$$

由 H^2 守恒率有

$$\int_{\mathbf{R}} \left\{ - (1 - \partial_x^2)^2 u^2 \partial_x u - u \partial_x \left[u^2 + (\partial_x u)^2 + 3(\partial_x u)(\partial_x^3 u) - \frac{7}{2}(\partial_x^2 u)^2 \right] \right\} dx = 0,$$

则有

$$\int u(1 - \partial_x^2)^2 \partial_t u dx + \epsilon \int u(1 - \partial_x^2)^2 \partial_x^4 u dx = 0,$$

因为

$$\int u(1 - \partial_x^2)^2 \partial_t u dx = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\int u^2 + \partial_x u + (\partial_x^2 u)^2 dx \right),$$

$$\epsilon \int u(1 - \partial_x^2)^2 \partial_x^4 u dx = -\epsilon \int u \partial_x^4 u - 2u \partial_x^6 u + u \partial_x^8 u dx \leq 0,$$

所以

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left(\int u^2 + \partial_x u + (\partial_x^2 u)^2 dx \right) = -\epsilon \int u \partial_x^4 u - 2u \partial_x^6 u + u \partial_x^8 u dx \leq 0.$$

从而证明了引理 7 成立。

结合定理 1 及引理 7 的证明, 就可以得到方程 (26) 存在全局解, 则证明了定理 2。

4 结 论

本文通过加入耗散项 $\epsilon \partial_x^4 u$, 控制住了方程中高阶项的影响, 从而验证了修正的 Camassa-Holm 方程在低正则空间上解的适定性, 提高了其解的存在空间, 证明了在不同的初值条件下, 其在 H^2 空间上解的存在唯一性。在之后的研究中, 可以考虑在不加入耗散项的情况下, 能否得到类似的结果。

参考文献:

- [1] Constantin A, Kolev B. Geodesic flow on the diffeomorphism group of the circle [J]. *Commentarii Mathematici Helvetici*, 2003, 78(4): 787-804.
- [2] Constantin A, Kolev B. Integrability of invariant metrics on the diffeomorphism group of the circle [J]. *Journal of Nonlinear Science*, 2006, 16(2): 109-122.
- [3] Fokas A, Strauss W. Stability of peakons [J]. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 2000, 53(5): 603-610.
- [4] Camassa R, Holm D. An integrable shallow water equations with peaked solutions [J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(11): 1661-1664.
- [5] Constantin A. On the Cauchy problem for the periodic Camassa-Holm equation [J]. *Journal of Differential Equations*, 1997, 141(2): 218-235.
- [6] Constantin A, Escher J. Global weak solutions for a shallow water equation [J]. *Indiana University Mathematics Journal*, 1998, 47(4): 1527-1545.
- [7] Misiolek G. Classical solutions of the periodic Camassa-Holm equation [J]. *Geometric and Functional Analysis Gafa*, 2002, 12(5): 1080-1104.
- [8] Li Y, Olver P J. Well-posedness and blow-up solutions for an integrable nonlinearly dispersive model wave equation [J]. *Journal of Differential Equations*, 2000, 162(1): 27-63.
- [9] McLachlan R, Zhang X. Well-posedness of modified Camassa-Holm equation [J]. *Journal of Differential Equations*, 2009, 246(8): 3241-3259.
- [10] Mu C L, Zhou S, Zeng R. Well-posedness and blow-up phenomena for a higher-order shallow water equation [J]. *Journal of Differential Equations*, 2011, 251(12): 3488-3499.
- [11] Fu Y G, Liu Z R, Tang H. Non-uniform dependence on initial data for the modified Camassa-Holm equation on the line [J]. *Acta Mathematica Scientia*, 2014, 34B(6): 1781-1794.
- [12] Escher J, Henry D, Kolev B. Two-component equations modelling water waves with constant vorticity [J]. *Annali di Matematica Pura ed Applicata*, 2016, 195(1): 249-271.
- [13] Chen R, Zhou S M. Well-posedness and persistence properties for two-component higher-order Camassa-Holm system with fractional inertia operator [J]. *Nonlinear Analysis*, 2017, 33: 121-138.
- [14] He H J, Yin Z Y. On the cauchy problem for a generalized two-component shallow water wave system with fractional higher-order inertia operators [J]. *Discrete and Continuous Dynamical System*, 2017, 37(3): 1509-1537.
- [15] Zhang L, Li X T. The local well-posedness, blow-up criteria and gevrey regularity of solutions for a two-component higher-order Camassa-Holm system [J]. *Nonlinear Analysis*, 2017, 35: 414-440.
- [16] 王术. Sobolev 空间与偏微分方程引论 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 102-106.

Existence and uniqueness of solution to the dissipation modified Camassa-Holm equation

RAN Lixia, CHEN Yong

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

Abstract: By adding a dissipative term to the modified Camassa-Holm equation, the existence space of its solution is improved, and the existence and uniqueness of the solution in the low regularity space are proven. Firstly, by Sobolev embedding theorem, Hölder inequality and Fourier transform are used to estimate the nonlinear term. Secondly, the local existence and uniqueness of the solution are proven by the contraction mapping principle. Finally, the existence of the global solution is proven by estimating the energy of the solution. The results show that there is a unique local solution to the modified Camassa-Holm equation in space $C([0, T]; L^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T); H^2(\mathbf{R}))$ for the initial value $u_0 \in L^2(\mathbf{R})$, and further, for the initial value $u_0 \in H^2(\mathbf{R})$, there is a global solution in space $C([0, T]; L^2(\mathbf{R})) \cap L^2((0, T); H^2(\mathbf{R}))$.

Key words: modified Camassa-Holm equation; existence; uniqueness; contraction mapping

(责任编辑: 康 锋)

Monotonicity and convexity properties of the generalized (p, q) -elliptic integrals

JIAO Renbing, QIU Songliang, GE Gengtao

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

Abstract: In this paper, the authors obtain several monotonicity and convexity properties of the generalized (p, q) -elliptic integrals $\mathcal{H}_{p,q}(r)$ and $\mathcal{E}_{p,q}(r)$ for $p, q \in (1, \infty)$ and $r \in (0, 1)$, by studying the analytic properties of certain combinations in terms of $\mathcal{H}_{p,q}(r)$, $\mathcal{E}_{p,q}(r)$ and some elementary functions.

Key words: generalized (p, q) -trigonometric functions; generalized (p, q) -elliptic integrals; monotonicity; convexity

CLC number: O174.6

Document code: A

Article ID: 1673-3851 (2018) 11-0765-05

0 Introduction

For $r \in (0, 1)$, Legendre's complete elliptic integrals of the first and second kinds are defined as

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(r) = \int_0^{\pi/2} \frac{dt}{\sqrt{1-r^2 \sin^2 t}} \text{ and } \mathcal{E} = \mathcal{E}(r) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-r^2 \sin^2 t} dt,$$

respectively, which are the special cases of the Gaussian hypergeometric functions

$$F(a, b; c; x) = {}_2F_1(a, b; c; x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a, n)(b, n)}{(c, n)} \frac{x^n}{n!}, |x| < 1 \quad (1)$$

where $(a, 0) = 1$ for $a \neq 0$, and (a, n) is the shifted factorial function

$$(a, n) = a(a+1)(a+2)\cdots(a+n-1) \quad (2)$$

for $n \in \mathbf{N} = \{k | k \text{ is a positive integer}\}$. (See [1])

In recent years, certain generalizations of the classical trigonometric functions have attracted much interest. For $p, q \in (1, \infty)$ and for $x \in [0, 1]$, define the function

$$\arcsin_{p,q} x = \int_0^x \frac{dt}{(1-t^q)^{1/p}} \quad (3)$$

and set

$$\pi_{p,q} = 2\arcsin_{p,q}(1) = 2 \int_0^1 \frac{dt}{(1-t^q)^{1/p}} = \frac{2}{q} B\left(1 - \frac{1}{p}, \frac{1}{q}\right) \quad (4)$$

where B is the classical beta function. The function $\arcsin_{p,q} x$ has an inverse defined on $[0, \pi_{p,q}/2]$, which can be extended to an odd $2\pi_{p,q}$ -periodic function, denoted by $\sin_{p,q}$, on the set $\mathbf{R}$ of real numbers by natural procedures designed to mimic the behaviour of the sine function. The function $\sin_{p,q}$ is said to be

Received date: 2018-05-29 Published Online: 2018-09-04

Fund item: This research is supported by the NSF of P. R. China (Grant No. 11771400)

Introduction of the first author: JIAO Renbing(1994-), male, Anqing, Anhui, postgraduate, research interests: quasiconformal theory, special functions, Ramanujan's modular equations.

Corresponding author: QIU Songliang, E-mail: sl_qiu@zstu.edu.cn

the generalized (p, q) -sine function, reduces to the classical sine function when $p=q=2$, and occurs as an eigenfunction of the Dirichlet problem for the (p, q) -Laplacian. (Cf. [2-3].)

For $p, q \in (1, \infty)$ and for $r \in (0, 1)$, the so-called generalized (p, q) -elliptic integrals of the first and second kinds are defined as

$$\mathcal{K}_{p,q}(r) = \int_0^{\pi_{p,q}/2} \frac{dt}{(1-r^q \sin_{p,q}^q t)^{1-1/p}} = \int_0^1 \frac{dt}{(1-t^q)^{1/p} (1-r^q t^q)^{1-1/p}} \quad (5)$$

and

$$\mathcal{E}_{p,q}(r) = \int_0^{\pi_{p,q}/2} (1-r^q \sin_{p,q}^q t)^{1/p} dt = \int_0^1 \left(\frac{1-r^q t^q}{1-t^q} \right)^{1/p} dt \quad (6)$$

respectively, which were introduced and studied recently. (Cf. [4-5].) For $p=q=2$, these two functions reduce to the complete elliptic integrals $\mathcal{K}(r)$ and $\mathcal{E}(r)$, respectively. It is easy to see that the generalized (p, q) -elliptic integrals have the following expressions (cf. [5]).

$$\begin{cases} \mathcal{K}_{p,q} = \mathcal{K}_{p,q}(r) = \frac{\pi_{p,q}}{2} F\left(1 - \frac{1}{p}, \frac{1}{q}; 1 - \frac{1}{p} + \frac{1}{q}; r^q\right) \\ \mathcal{K}'_{p,q} = \mathcal{K}'_{p,q}(r) = \mathcal{K}_{p,q}(r') \\ \mathcal{K}_{p,q}(0) = \frac{\pi_{p,q}}{2}, \mathcal{K}_{p,q}(1) = \infty \end{cases} \quad (7)$$

and

$$\begin{cases} \mathcal{E}_{p,q} = \mathcal{E}_{p,q}(r) = \frac{\pi_{p,q}}{2} F\left(-\frac{1}{p}, \frac{1}{q}; 1 - \frac{1}{p} + \frac{1}{q}; r^q\right) \\ \mathcal{E}'_{p,q} = \mathcal{E}'_{p,q}(r) = \mathcal{E}_{p,q}(r') \\ \mathcal{E}_{p,q}(0) = \frac{\pi_{p,q}}{2}, \mathcal{E}_{p,q}(1) = 1 \end{cases} \quad (8)$$

Here and hereafter, we let $r' = (1 - r^q)^{1/q}$. Clearly, $\mathcal{K}_{p,q}(\mathcal{E}_{p,q})$ is strictly increasing (decreasing, respectively) on $(0, 1)$. By [4, Corollary 1.2], these two functions satisfy the Legendre relation

$$\mathcal{K}_{p,q}(r) \mathcal{E}'_{p,q}(r) + \mathcal{K}'_{p,q}(r) \mathcal{E}_{p,q}(r) - \mathcal{K}_{p,q}(r) \mathcal{K}'_{p,q}(r) = \frac{\pi_{p,q}}{2}.$$

It is well known that the complete elliptic integrals $\mathcal{K}$ and $\mathcal{E}$ have many applications in several fields of mathematics as well as in physics and engineering. Numerous properties have been obtained for $\mathcal{K}$ and $\mathcal{E}$ (cf., for instance, [6-10]). However, only a few basic properties of the generalized (p, q) -elliptic integrals $\mathcal{K}_{p,q}$ and $\mathcal{E}_{p,q}$ have been revealed (see [4-5, 11]). It is natural to ask whether the known properties of $\mathcal{K}$ and $\mathcal{E}$ can be extended to $\mathcal{K}_{p,q}$ and $\mathcal{E}_{p,q}$.

The purpose of this paper is to present several monotonicity and convexity properties of $\mathcal{K}_{p,q}$ and $\mathcal{E}_{p,q}$, by studying the analytic properties of certain combinations defined in terms of $\mathcal{K}_{p,q}$, $\mathcal{E}_{p,q}$ and some elementary functions, thus extending some known properties of $\mathcal{K}$ and $\mathcal{E}$ to $\mathcal{K}_{p,q}$ and $\mathcal{E}_{p,q}$.

Throughout this paper, we always let $a=1-1/p$ and $b=a+1/q$ for $p, q \in (1, \infty)$, $\gamma=0.577215\cdots$ be the Euler constant, ψ the classical psi function, and let

$$R(x, y) = -2\gamma - \psi(x) - \psi(y) \quad (x, y \in (0, \infty)) \quad (9)$$

1 Main Results

In this section, we state the main results of this paper.

Theorem 1 For $p, q \in (1, \infty)$, we have the following conclusions:

a) The function $f_1(r) \equiv (\mathcal{E}_{p,q} - r'^q \mathcal{K}_{p,q})/r^q$ is strictly increasing and convex from $(0, 1)$ onto $(a\pi_{p,q}/(2b), 1)$.

b) The function $f_2(r) \equiv r'^q \mathcal{K}_{p,q}/\mathcal{E}_{p,q}$ is strictly decreasing from $(0, 1)$ onto itself.

- c) The function $f_3(r) \equiv (\mathcal{E}_{p,q} - r'^q \mathcal{K}_{p,q}) / (r^q \mathcal{K}_{p,q})$ is strictly decreasing from $(0, 1)$ onto $(0, a/b)$.
 d) The function $f_4(r) \equiv (\mathcal{K}_{p,q} - \mathcal{E}_{p,q}) / (r^q \mathcal{K}_{p,q})$ is strictly increasing from $(0, 1)$ onto $(1/(qb), 1)$.
 e) The function $f_5(r) \equiv (\mathcal{E}_{p,q} - r'^q \mathcal{K}_{p,q}) / (\mathcal{K}_{p,q} - \mathcal{E}_{p,q})$ is strictly decreasing from $(0, 1)$ onto $(0, aq)$.
 f) The function $f_6(r) \equiv r'^q (\mathcal{K}_{p,q} - \mathcal{E}_{p,q}) / (r^q \mathcal{E}_{p,q})$ is strictly decreasing from $(0, 1)$ onto $(0, 1/(qb))$.

Theorem 2 For $p, q \in (1, \infty)$ and $c \in (-\infty, \infty)$, we have the following conclusions:

a) The function $g_1(r) \equiv r'^c \mathcal{K}_{p,q}$ is decreasing (increasing) on $(0, 1)$ if and only if $c \geq a/b$ ($c \leq 0$, respectively) with $g_1((0, 1)) = (0, \pi_{p,q}/2)$ if $c \geq a/b$.

b) The function $g_2(r) \equiv r'^c \mathcal{E}_{p,q}$ is increasing (decreasing) on $(0, 1)$ if and only if $c \leq -1/(pb)$ ($c \geq 0$, respectively), with $g_2(0, 1) = (\pi_{p,q}/2, \infty)$ if $c \leq -1/(pb)$.

Theorem 3 For $p, q \in (1, \infty)$ and $c \in (-\infty, \infty)$, the function $h_1(r) \equiv \mathcal{K}_{p,q} + c \log r'$ is increasing and convex (decreasing) on $[0, 1)$ if and only if $c \leq a\pi_{p,q}/(2b)$ ($c \geq 1$, respectively). Moreover, if $c \geq 1$, then h_1 is concave on $[0, 1)$. In particular, the function $h_2(r) \equiv \mathcal{K}_{p,q} + \log r'$ is strictly decreasing and concave from $(0, 1)$ onto $(R(a, 1/q)/q, \pi_{p,q}/2)$, so that for $p, q \in (1, \infty)$ and $r \in (0, 1)$ and $R = R(a, 1/q)/q$,

$$\frac{\pi_{p,q}}{2} + \log \frac{1}{r'} - \left(\frac{\pi_{p,q}}{2} - R \right) r \leq \mathcal{K}_{p,q}(r) \leq \frac{\pi_{p,q}}{2} + \log \frac{1}{r'} \quad (10)$$

with equality in each instance if and only if $r = 0$.

Remark a) If $p = q = 2$, then Theorem 1 a) and e), and Theorem 1 c)—d) reduce to [6, Theorem 3.21(1) & (6)] and [6, Exercise 3.43 (46) & (32)], respectively, while Theorems 2—3 reduce to [6, Theorem 3.21(7) & (8)] and [6, Theorem 3.21(3)], respectively.

b) If $p = q$ and $a = 1/p$, then Theorems 1—3 give several properties of the generalized elliptic integrals $\mathcal{K}_a$ and $\mathcal{E}_a$, which were obtained in [12, Lemmas 5.2 & 5.4, Theorem 5.5(1)].

We now recall the following two lemmas needed in the proofs of our main results.

Lemma 1 ([13]) Let $r_n, s_n \in (-\infty, \infty)$ for $n \in \mathbf{N}$. Suppose that the power series

$$R(x) = \sum_{n=1}^{\infty} r_n x^n \text{ and } S(x) = \sum_{n=1}^{\infty} s_n x^n \quad (11)$$

are both convergent for $|x| < 1$. If all $s_n > 0$ and if r_n/s_n is strictly increasing (decreasing) in $n \in \mathbf{N}$, then the function R/S is strictly increasing (decreasing, respectively) on $(0, 1)$.

Lemma 2 ([5]) For $p, q \in (1, \infty)$ and $r \in (0, 1)$,

$$\frac{d\mathcal{K}_{p,q}}{dr} = \frac{\mathcal{E}_{p,q} - r'^q \mathcal{K}_{p,q}}{r r'^q}, \quad \frac{d\mathcal{E}_{p,q}}{dr} = -q \frac{\mathcal{K}_{p,q} - \mathcal{E}_{p,q}}{p r} \quad (12)$$

2 Proofs of Main Results

2.1 Proof of Theorem 1

a) By (1) and (7)—(8), we have

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{p,q} - r'^q \mathcal{K}_{p,q} &= \frac{\pi_{p,q}}{2} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1/p, n)(1/q, n)}{(b, n)n!} - \frac{(a, n)(1/q, n)}{(b, n)n!} \right] r^{qn} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a, n)(1/q, n)}{(b, n)n!} r^{q(n+1)} \right\} \\ &= \frac{\pi_{p,q}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(-1/p, n)(1/q, n)}{(b, n)n!} - \frac{(a, n)(1/q, n)}{(b, n)n!} + \frac{(a, n-1)(1/q, n-1)}{(b, n-1)(n-1)!} \right] r^{qn} \\ &= \frac{a\pi_{p,q}}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(a, n-1)(1/q, n-1)}{(b, n)n!} r^{qn} = \frac{a\pi_{p,q}}{2} r^q \sum_{n=0}^{\infty} b_n r^{qn} \end{aligned} \quad (13)$$

where $b_n = a_n/(n+b)$ and $a_n = (a, n)(1/q, n)/[(b, n)n!]$, and hence the monotonicity of f_1 follows. Clearly, $f_1(1^-) = 1$. By (13), $f_1(0^+) = a\pi_{p,q}/(2b)$.

b) Observe that $\mathcal{E}_{p,q} - r'^q \mathcal{K}_{p,q}$ is increasing on $(0, 1)$ by (13), and $\mathcal{E}_{p,q}$ is decreasing on $(0, 1)$. Since $f_2(r) = 1 - (\mathcal{E}_{p,q} - r'^q \mathcal{K}_{p,q})/\mathcal{E}_{p,q}$, the monotonicity of f_2 follows. The limiting values of f_2 are clear.

c) It follows from (1), (7) and (13) that

$$f_3(r) = a \frac{\left(\sum_{n=0}^{\infty} b_n r^{qn}\right)}{\left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{qn}\right)} \quad (14)$$

Since $b_n/a_n = 1/(n+b)$ is strictly decreasing in $n \in \mathbf{N} \cup \{0\}$, we obtain the monotonicity of f_3 by Lemma 1.

The limiting values of f_3 are clear.

d) Since $f_4(r) = 1 - f_3(r)$, part d) follows from part c).

e) Part e) follows from parts c)–d).

f) Clearly, $f_6(r) = 1 - f_1(r)/\mathcal{E}_{p,q}$, and hence part f) follows from part a). $\square$

2.2 Proof of Theorem 2

a) Let f_3 be as in Theorem 1 c). Then by Lemma 2 and by differentiation,

$$r'^{q-c} r^{1-q} g'_1(r)/\mathcal{H}_{p,q} = f_3(r) - c.$$

Hence by Theorem 1 c), g_1 is decreasing (increasing) on $(0, 1)$ if and only if

$$c \geq \sup_{0 < r < 1} f_3(r) = \frac{a}{b} \quad (c \leq \inf_{0 < r < 1} f_3(r) = 0, \text{ respectively}).$$

b) Let f_6 be as in Theorem 1 f). Then by Lemma 2, we have

$$r'^{q-c} r^{1-q} g'_2(r)/\mathcal{E}_{p,q} = -[c + qf_6(r)/p].$$

Hence by Theorem 1 f), g_2 is increasing (decreasing) on $(0, 1)$ if and only if

$$c \leq -\frac{q}{p} \sup_{0 < r < 1} f_6(r) = -\frac{1}{bp} \left(c \geq -\frac{q}{p} \inf_{0 < r < 1} f_6(r) = 0, \text{ respectively} \right),$$

yielding the result in part b) as desired. $\square$

2.3 Proof of Theorem 3

Let f_1 be as in Theorem 1 a). Then Lemma 2 and differentiation give

$$r'^q r^{1-q} h'_1(r) = f_1(r) - c,$$

so that by Theorem 1 a),

$$h'_1(r) \geq 0 (\leq 0) \Leftrightarrow c \leq \inf_{0 < r < 1} f_1(r) = \frac{a\pi_{p,q}}{2b} \quad (c \geq \sup_{0 < r < 1} f_1(r) = 1, \text{ respectively}),$$

which yields the monotonicity of h_1 .

Next, it follows from (1) and (7) that

$$h_1(r) - \frac{\pi_{p,q}}{2} = \frac{1}{q} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} (A_n - c) r^{qn} \quad (15)$$

where $A_n = q\pi_{p,q}(a, n)(1/q, n)/[2(b, n)(n-1)!]$. Since

$$\frac{A_{n+1}}{A_n} = 1 + \frac{a}{qn(n+b)} > 1,$$

A_n is strictly increasing in $n \in \mathbf{N}$. Clearly, $A_1 = q\pi_{p,q}/(2b)$. By [1, 6.1.47] and (4), it is easy to obtain the limiting value $A_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} A_n = 1$. Hence it follows from (15) that h_1 is convex on $(0, 1)$ if and only if $c \leq A_1 = q\pi_{p,q}/(2b)$, and h_1 is concave on $(0, 1)$ if $c \geq A_{\infty} = 1$.

The limiting value $h_2(0) = \pi_{p,q}/2$, and the monotonicity and concavity properties of h_2 are clear. By [1, 15.3.10], we obtain the limiting value $h_2(1^-) = R(a, 1/q)/q$.

The double inequality and its equality case are clear. $\square$

References:

- [1] Abramowitz M, Stegun I A. Handbook of Mathematical Functions, with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables [M]. New York: Dover Publications, 1966:556–607.
- [2] Drábek P, Manrásevich R. On the closed solution to some p -Laplacian nonhomogeneous eigenvalue problems [J].

- Differential Integral Equations, 1999, 12(6): 733-788.
- [3] Takeuchi S. Generalized Jacobian elliptic functions and their application to bifurcation problems associates with p -Laplacian [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2012, 385(1): 24-35.
- [4] Takeuchi S. Legendre-type relations for generalized complete elliptic integrals[J]. Journal of Classical Analysis, 2016, 9(1): 35-42.
- [5] Kamiya T, Takeuchi S. Complete (p, q) -elliptic integrals with application to a family of means[J]. Journal of Classical Analysis, 2017, 10(1): 15-25.
- [6] Anderson G D, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Conformal Invariants, Inequalities, and Quasiconformal Maps[M]. New York: John Wiley and Sons, 1997: 48-73.
- [7] Borwein J M, Borwein P B. Pi and the AGM[M]. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1987: 1-32.
- [8] Alzer H, Qiu S L. Monotonicity theorems and inequalities for the complete elliptic integrals[J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2004, 172(2): 289-312.
- [9] Anderson G D, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Functional inequalities for complete elliptic integrals and their ratios [J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 2012, 21(2): 536-549.
- [10] Qiu S L, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Some inequalities for the growth of elliptic integrals[J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 2006, 29(5): 1224-1237.
- [11] Takeuchi S. A new form of the generalized complete elliptic integrals[J]. Kodai Mathematical Journal, 2016, 39(1): 202-226.
- [12] Anderson G D, Qiu S L, Vamanamurthy M K, et al. Generalized elliptic integrals and modular equations[J]. Pacific Journal of Mathematics, 2000, 192(1): 1-37.
- [13] Ponnusamy S, Vuorinen M. Asymptotic expansions and inequalities for hypergeometric functions[J]. Mathematika, 1997, 44(2): 278-301.
- [14] Lang J, Edmunds D E. Eigenvalues, embeddings and generalised trigonometric functions[M]. Berlin Springer, 2011: 33-48.
- [15] Qiu S L, Ma X Y, Huang T R. Some properties of the difference between the Ramanujan constant and beta function[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2017, 446(1): 114-129.

广义 (p, q) -椭圆积分的单调性和凹凸性

焦仁兵, 裘松良, 葛耿韬

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 通过研究由广义 (p, q) -三角函数定义的一种新型的广义 (p, q) -椭圆积分 $\mathcal{H}_{p,q}$ 、 $\mathcal{E}_{p,q}$ 与某些初等函数的组合的分析性质, 获得了 $\mathcal{H}_{p,q}$ 和 $\mathcal{E}_{p,q}$ 的一些单调性和凹凸性。其中, $p, q \in (1, \infty)$, $r \in (0, 1)$ 。

关键词: 广义 (p, q) -三角函数; 广义 (p, q) -椭圆积分; 单调性; 凹凸性

(责任编辑: 康 锋)

A double inequality for the ratio of complete elliptic integrals of the first kind

GE Gengtao, QIU Songliang, JIAO Renbing

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

Abstract: In this paper, the authors present a double inequality for the ratio $\mathcal{K}(r)/\mathcal{K}(\sqrt{r})$ of complete elliptic integrals of the first kind, in which the upper bound is much better than those known to us, while the proof of the lower bound is much simpler than that recently given by Alzer and Richards.

Key words: complete elliptic integral; monotonicity; lower and upper bound; inequality

CLC number: O174.6

Document code: A

Article ID: 1673-3851 (2018) 11-0770-06

0 Introduction

Throughout this paper, we always let $r' = \sqrt{1-r^2}$ for each $r \in [0, 1]$. As usual, the complete elliptic integrals of the first and second kinds are defined as

$$\mathcal{K} = \mathcal{K}(r) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1-r^2 \sin^2 t}} dt, \mathcal{K}' = \mathcal{K}(r') = \mathcal{K}(r'), 0 < r < 1 \quad (1)$$

and

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(r) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1-r^2 \sin^2 t} dt, \mathcal{E}' = \mathcal{E}(r') = \mathcal{E}(r'), 0 < r < 1 \quad (2)$$

respectively, with $\mathcal{K}(0) = \mathcal{E}(0) = \pi/2$, $\mathcal{K}(1^-) = \infty$ and $\mathcal{E}(1) = 1$. The basic properties of $\mathcal{K}$ and $\mathcal{E}$ are collected, for instance, in [1]⁵⁸⁹⁻⁵⁹² and [2-4]. It is well known that these special functions have many important applications in mathematics, physics and engineering. In particular, they play an important role in quasiconformal theory.

During the past decades, many authors have obtained various properties for $\mathcal{K}$ and $\mathcal{E}$, including functional inequalities (cf. [5-14]). In [5, Theorem 3.11], for example, the following double inequality was obtained

$$\frac{1}{\sqrt[4]{1+r}} < \frac{\mathcal{K}(r)}{\mathcal{K}(\sqrt{r})} < \frac{\min\{\sqrt[4]{2}, 1/\sqrt{r'}\}}{\sqrt[4]{1+r}}, r \in [0, 1] \quad (3)$$

while it was proved in [6, Theorem 1.1] that the function $r \mapsto \sqrt[4]{1+r} \mathcal{K}(r)/\mathcal{K}(\sqrt{r})$ is strictly increasing from $[0, 1)$ onto $[1, \sqrt[4]{2})$. Recently, Alzer and Richards proved in [7] that the double inequality

$$\frac{4}{4+r} < \frac{\mathcal{K}(r)}{\mathcal{K}(\sqrt{r})} < 1 \quad (4)$$

holds for $r \in (0, 1)$. However, the second inequality in (4) is sharp only in the sense that $\lim_{r \rightarrow 1} \mathcal{H}(r)/\mathcal{H}(\sqrt{r}) = 1$, and the proof of the first inequality in (4) given in [7] is quite complicated.

In this paper, motivated by (3) and (4), the authors intend to refine the upper bound in (4), and simplify the proof of the first inequality in (4) given in [7] to a great extent. In addition, we shall show some monotonicity properties of certain combinations in terms of $\mathcal{H}(r)$, $\mathcal{H}(\sqrt{r})$ and elementary functions. Our main results are stated in the following theorem.

- Theorem 1** a) The function $f(r) \equiv (4+r)\mathcal{H}(r)/\mathcal{H}(\sqrt{r})$ is strictly increasing from $[0, 1)$ onto $[4, 5)$.
 b) The function $g(r) \equiv (4+r)\mathcal{H}(r) - 4\mathcal{H}(\sqrt{r})$ is strictly increasing from $[0, 1)$ onto $[0, \infty)$.
 c) For all $r \in [0, 1)$,

$$\frac{4}{4+r} \leq \frac{\mathcal{H}(r)}{\mathcal{H}(\sqrt{r})} \leq \frac{4}{4+r} + \frac{1}{5}r^2 \quad (5)$$

with equality in each instance if and only if $r=0$. Moreover, the coefficient $1/5$ in the second inequality in (5) is the best possible.

1 Preliminaries

In this section, we prove two technical lemmas needed in the proofs of our main results stated in last section. In the sequel, we always let $\mathbf{N}$ be the set of natural numbers, put

$$a_n = \left[\frac{\Gamma(n+1/2)}{\Gamma(n+1)} \right]^2, b_n = \frac{\Gamma(n+1/2)\Gamma(2n+1)}{\Gamma(n+1)\Gamma(2n+1/2)},$$

for $n \in \mathbf{N} \cup \{0\}$, where $\Gamma(x)$ is the classical gamma function^{[1]255-258}, and for $n \in \mathbf{N}$, let

$$\begin{cases} A_1 = 20a_1 - 5a_0 = 0 \\ A_2 = 4(a_0 - 5a_1 + 5a_2) = 29\pi/16 \\ A_{2n+1} = a_{2n-2} + 4a_{2n-1} + 20a_{2n+1} - 5a_n \\ A_{2n+2} = 20a_{n+1} - a_{2n-1} - 4a_{2n} - 20a_{2n+2} \end{cases} \quad (6)$$

Clearly, $a_0 = \pi, a_1 = \pi/4$ and $a_2 = 9\pi/64$.

Lemma 1 The sequence $\{b_n\}$ is strictly increasing in $n \in \mathbf{N}$ with $b_1 = 4/3$ and $\lim_{n \rightarrow \infty} b_n = \sqrt{2}$, while the sequence $\{a_n\}$ is strictly decreasing in $n \in \mathbf{N}$ with $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$. Furthermore, for $n \in \mathbf{N}$,

$$16/9 \leq a_n/a_{2n} \leq 2 \quad (7)$$

Proof. Clearly, $b_1 = 4/3$. By [1]²⁵⁷, $\lim_{n \rightarrow \infty} b_n = \sqrt{2}$. It is easy to verify that

$$\frac{b_{n+1}}{b_n} = \frac{(n+1/2)(2n+2)(2n+1)}{(n+1)(2n+3/2)(2n+1/2)} = 1 + \frac{1}{16n^2 + 16n + 3} > 1,$$

yielding the monotonicity of $\{b_n\}$.

Clearly, $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = 0$. Since $a_{n+1}/a_n = [(2n+1)/(2n+2)]^2 < 1$, the result for $\{a_n\}$ follows. It is easy to show that $a_n/a_{2n} = b_n^2$. Hence (7) follows from the result for $\{b_n\}$. $\square$

Lemma 2 For $n \in \mathbf{N}$,

$$0 < A_{2n+2} < A_{2n+1} \quad (8)$$

Proof. By (6), $A_{2n+2} > 0$ if and only if

$$P_1(n) \equiv \frac{20a_{n+1}}{a_{2n-1} + 4a_{2n} + 20a_{2n+2}} > 1 \quad (9)$$

It is easy to verify that for $n \in \mathbf{N}$,

$$\frac{a_{n+1}}{a_n} = \left[\frac{2n+1}{2(n+1)} \right]^2, \frac{a_{2n-1}}{a_{2n}} = \left(\frac{4n}{4n-1} \right)^2, \frac{a_{2n+2}}{a_{2n}} = \left[\frac{(4n+3)(4n+1)}{8(n+1)(2n+1)} \right]^2 \quad (10)$$

By (7) and (10), we have

$$P_1(n) = \frac{5[(2n+1)/(n+1)]^2}{[4n/(4n-1)]^2 + 4 + 5\{(4n+3)(4n+1)/[4(n+1)(2n+1)]\}^2} \cdot \frac{a_n}{a_{2n}} \\ \geq \frac{16}{9} \cdot \frac{5[(2n+1)/(n+1)]^2}{[4n/(4n-1)]^2 + 4 + 5\{(4n+3)(4n+1)/[4(n+1)(2n+1)]\}^2},$$

which is greater than 1 since

$$\frac{16}{9} - \frac{[4n/(4n-1)]^2 + 4 + 5\{(4n+3)(4n+1)/[4(n+1)(2n+1)]\}^2}{5[(2n+1)/(n+1)]^2} \\ = \frac{97280n^6 + 95232n^5 + 6912n^4 - 22528n^3 - 9840n^2 + 72n + 299}{720(4n-1)^2(2n+1)^4} \\ = \frac{1024n^3(95n^3 - 22) + 48n^2(1984n^3 - 205) + 6912n^4 + 72n + 299}{720(4n-1)^2(2n+1)^4} > 0.$$

Hence the first inequality in (8) follows from (9).

Next, by (6), we can easily see that $A_{2n+2} < A_{2n+1}$ if and only if

$$P_2(n) = \frac{5a_n + 20a_{n+1}}{a_{2n-2} + 5a_{2n-1} + 4a_{2n} + 20a_{2n+1} + 20a_{2n+2}} < 1 \quad (11)$$

It is easy to show that

$$\begin{cases} \frac{a_{2n-2}}{a_{2n}} = \left[\frac{8n(2n-1)}{(4n-3)(4n-1)} \right]^2 \\ \frac{a_{2n+1}}{a_{2n}} = \left[\frac{4n+1}{2(2n+1)} \right]^2 \end{cases} \quad (12)$$

For $n \in \mathbf{N}$, let $P_3(n) = 5 + 5[(2n+1)/(n+1)]^2$ and

$$P_4(n) = \left[\frac{8n(2n-1)}{(4n-3)(4n-1)} \right]^2 + 5 \left(\frac{4n}{4n-1} \right)^2 + 4 + 5 \left(\frac{4n+1}{2n+1} \right)^2 + 5 \left[\frac{(4n+1)(4n+3)}{4(n+1)(2n+1)} \right]^2.$$

Then it follows from (10)–(12) and (7) that

$$P_2(n) = \frac{P_3(n)}{P_4(n)} \cdot \frac{a_n}{a_{2n}} \leq 2 \frac{P_3(n)}{P_4(n)},$$

and hence, $P_2(n) < 1$ for all $n \in \mathbf{N}$ if

$$P_5(n) = P_4(n) - 2P_3(n) > 0, n \in \mathbf{N} \quad (13)$$

By computation, we have

$$16(4n-3)^2(4n-1)^2(2n+1)^2(n+1)^2P_5(n) \\ = 221184n^7 - 97280n^6 - 93184n^5 + 43648n^4 - 33792n^3 + 15536n^2 + 7392n - 1179 \\ = 1024n^5(216n^2 - 95n - 91) + 1408n^3(31n - 24) + 15536n^2 + (7392n - 1179) > 0$$

for $n \in \mathbf{N}$. Hence (13) really holds, so that $A_{2n+2} < A_{2n+1}$ by (11). $\square$

2 Proof of Theorem 1

a) Let $f_1(r) = (4+r)/\sqrt[4]{1+r}$ and $f_2(r) = \sqrt[4]{1+r}\mathcal{H}(r)/\mathcal{H}(\sqrt{r})$ for $r \in [0, 1)$. Then $f(r) = f_1(r)f_2(r)$, f_2 is strictly increasing from $[0, 1)$ onto $[1, \sqrt[4]{2})$ by [6, Theorem 1.1], and it is easy to prove that f_1 is strictly increasing from $[0, 1]$ onto $[4, \frac{5}{\sqrt[4]{2}}]$. Hence the result for f follows.

b) Clearly, $g(r) = [f(r) - 4]\mathcal{H}(\sqrt{r})$. Hence the result for g follows from part a).

c) The first inequality and its equality case in (5) follows from part a) or part b). (Note that this result has been proved in [7] by using a quite complicated method.)

For $r \in [0, 1)$, let $F(a, b; c; r)$ be the Gaussian hypergeometric function^{[1]556}, and $h(r) = 10\{[4 + r^2(4+r)/5]\mathcal{H}(\sqrt{r}) - (4+r)\mathcal{H}(r)\}$. By [1]591,

$$\mathcal{H}(r) = \frac{\pi}{2} F\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1; r^2\right) = \frac{\pi}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(1/2, n)}{n!} \right]^2 r^{2n} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{2n},$$

by which $h(r)$ has the following power series expansion

$$\begin{aligned}
 h(r) &= (r^3 + 4r^2 + 20) \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n - 5(4+r) \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{2n} \\
 &= 20 \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n + 4 \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2} r^n + \sum_{n=3}^{\infty} a_{n-3} r^n - 5 \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{2n+1} - 20 \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{2n} \\
 &= 20 \sum_{n=2}^{\infty} a_n r^n + 4 \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2} r^n + \sum_{n=3}^{\infty} a_{n-3} r^n - 5 \sum_{n=1}^{\infty} a_n r^{2n+1} - 20 \sum_{n=1}^{\infty} a_n r^{2n} \\
 &= A_2 r^2 + \sum_{n=3}^{\infty} (20a_n + 4a_{n-2} + a_{n-3}) r^n - 5 \sum_{n=1}^{\infty} a_n r^{2n+1} - 20 \sum_{n=2}^{\infty} a_n r^{2n} \\
 &= A_2 r^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (A_{2n+1} - A_{2n+2}) r^{2n+1}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Since $A_{2n+1} - rA_{2n+2} > A_{2n+1} - A_{2n+2} > 0$ for $r \in [0, 1)$ and $n \in \mathbf{N}$ by Lemma 2, it follows from (14) and Lemma 2 that

$$h(r) \geq A_2 r^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (A_{2n+1} - A_{2n+2}) r^{2n+1} \geq 0 \tag{15}$$

with equality in each instance if and only if $r=0$. This yields the second inequality in (5) and its equality case.

It is well known that

$$\mathcal{H}(r) = \log \frac{4}{r} + O\left((1-r^2) \log(1-r^2)\right) \tag{16}$$

as $r \rightarrow 1^{[1]559}$. For $r \in [0, 1)$, let

$$h_1(r) = r^{-2} (\mathcal{H}(r) / \mathcal{H}(\sqrt{r}) - 4/(4+r)).$$

Then $h_1(1^-) = 1/5$, since $\lim_{r \rightarrow 1} \mathcal{H}(r) / \mathcal{H}(\sqrt{r}) = 1$ by (16). This shows that the constant $1/5$ in (5) is the best possible. $\square$

3 Concluding Remarks

a) The upper bound given in (5) is better than each of known upper bounds of $\mathcal{H}(r) / \mathcal{H}(\sqrt{r})$ given in (3)–(4). In order to show this, for $r \in [0, 1)$, we let

$$F_1(r) = \frac{4}{4+r} + \frac{1}{5} r^2, F_2(r) = \left(\frac{2}{1+r} \right)^{1/4} \text{ and } F_3(r) = \frac{1}{[(1+r)(1-r^2)]^{1/4}},$$

and give the comparisons between these known upper bounds of $\mathcal{H}(r) / \mathcal{H}(\sqrt{r})$ below.

i) For all $r \in [0, 1)$, it is clear that $F_2(r) > 1$ and

$$1 - F_1(r) = \frac{r(5+r)(1-r)}{5(4+r)} > 0,$$

which shows that $F_1(r) < 1 < F_2(r)$, and hence the upper bound given in (5) is not only better than that given in (4), but also better than the first upper bound given in (3).

ii) One can verify that $F_1(r) < F_3(r)$ for all $r \in [0, 1)$. As a matter of fact, we have

$$r^{-2} [625(4+r)^4(1+r)(1-r^2)] [F_3(r)^4 - F_1(r)^4] = r^{13} + 17r^{12} + 111r^{11} + 415r^{10} + 1440r^9 + 4624r^8 + 9808r^7 + 21664r^6 + 46240r^5 + 43680r^4 + 102400r^3 + 58225r^2 + 10000r + 92000 > 0.$$

Hence the upper bound given in (5) is better than the second upper bound given in (3).

b) From (15) and Lemma 2, we see that for $r \in [0, 1)$,

$$\frac{\mathcal{H}(r)}{\mathcal{H}(\sqrt{r})} \leq \frac{4}{4+r} + \frac{1}{5} r^2 - \frac{A_2 r^2}{10(4+r)\mathcal{H}(\sqrt{r})} \tag{17}$$

which is better than the second inequality in (5). Unfortunately, the third term of the upper bound in (17) contains $\mathcal{H}(\sqrt{r})$.

c) It can be proved that Theorem 1 can be extended to the generalized elliptic integrals $\mathcal{K}_a(r) \equiv (\pi/2) F(a, 1-a; 1; r^2)$ for $a \in [0, 1)$ and $r \in [0, 1)$, although the proof of this extension is more difficult than that of Theorem 1. However, Theorem 1 can not be extended to the zero-balanced hypergeometric functions $F(a, b; a+b; x)$ for some values of $a \in (0, \infty)$ and $b \in (0, \infty)$. These results will be given in a separate paper.

d) Our computation supports the validity of the following conjecture: There exists a unique number $r_0 = 0.70679\cdots$, such that the function

$$F(r) \equiv r^{-2} \left(\mathcal{K}(r) / \mathcal{K}(\sqrt{r}) - 4/(4+r) \right)$$

is strictly decreasing on $(0, r_0]$ and increasing on $[r_0, 1)$, with $F(0^+) = 7/64$, $F(1^-) = 1/5$ and $c = F(r_0) = \inf_{0 < r < 1} F(r) \approx 0.0781$. If this conjecture is true, then

$$\frac{4}{4+r} + cr^2 \leq \frac{\mathcal{K}(r)}{\mathcal{K}(\sqrt{r})} \leq \frac{4}{4+r} + \frac{1}{5}r^2 \quad (18)$$

for $r \in [0, 1)$, with equality in each instance if and only if $r=0$, and the coefficients c and $1/5$ in (18) are both the best possible, thus improving the first inequality in (5).

References:

- [1] Abramowitz M, Stegun I A. Handbook of Mathematical Functions With Formulas, Graphs and Mathematical Tables[M]. New York: Dover, 1965.
- [2] Andrews G, Askey R, Roy R. Special Functions, Encyclopedia of Mathematics and Its Applications[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1999:132-143.
- [3] Anderson G D, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Conformal Invariants, Inequalities, and Quasiconformal Maps[M]. New York: John Wiley and Sons, 1997:48-73.
- [4] Carlson B C. Special Functions of Applied Mathematics[M]. New York: Academic Press, 1977:257-287.
- [5] Anderson G D, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Functional inequalities for hypergeometric functions and complete elliptic integrals[J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 1992, 23(2):512-524.
- [6] Qiu S L, Vamanamurthy M K. Sharp estimates for complete elliptic integrals[J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 1996, 27(3):823-834.
- [7] Alzer H, Richards K. Inequalities for the ratio of complete elliptic integrals[J]. Proceedings of the American Mathematical Society, 2017, 145(4):1661-1670.
- [8] Qiu S L, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Some inequalities for the growth of elliptic integrals[J]. SIAM Journal on Mathematical Analysis, 1998, 29(5):1224-1237.
- [9] Alzer H, Qiu S L. Monotonicity theorems and inequalities for the complete elliptic integrals [J]. Journal of Computational and Applied Mathematics, 2004, 172(2):289-312.
- [10] Chu Y M, Qiu S L, Wang M K. Sharp inequalities involving the power mean and complete elliptic integral of the first kind[J]. Rocky Mountain Journal of Mathematics, 2013, 43(5):1489-1496.
- [11] Chu Y M, Wang M K, Qiu S L, et al. Bounds for complete elliptic integrals of the second kind with applications[J]. Computers & Mathematics with Applications, 2012, 63(7):1177-1184.
- [12] Wang M K, Chu Y M. Asymptotical bounds for complete elliptic integrals of the second kind [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2013, 402(1):119-126.
- [13] Wang M K, Chu Y M, Qiu S L, et al. Convexity of the complete elliptic integrals of the first kind with respect to Hölder means[J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2012, 388(2):1141-1146.
- [14] Wang G D, Zhang X H, Chu Y M. A power mean inequality involving the complete elliptic integrals[J]. Rocky Mountain Journal of Mathematics, 2014, 44(5):1661-1667.

第一类完全椭圆积分之商的一个双向不等式

葛耿韬, 裘松良, 焦仁兵

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 建立了第一类完全椭圆积分的商 $\mathcal{H}(r)/\mathcal{H}(\sqrt{r})$ 所满足的一个双向不等式。该不等式给出的上界小于至今已知的所有上界, 而下界的证明则简化了最近由 Alzer 和 Richards 给出的证明。

关键词: 完全椭圆积分; 单调性; 上下界; 不等式

(责任编辑: 康 锋)

稀浓度下铁系催化剂制备过程介尺度建模与计算

李飞翔,徐定华

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要:由成核率和生长速率决定的结晶过程建模是铁系催化剂制备研究中的一个关键的数学问题。根据微观尺度上的随机过程和宏观尺度上的热扩散规律,建立了催化剂制备过程中的宏微观耦合的介尺度热扩散模型;在空间三维上,结合因果锥,采用有限差分法求解该模型。给出数值算例,并与化学实验结果进行比较,结果显示该数值算法有效,验证了介尺度模型的合理性。

关键词:耦合抛物型方程;介尺度过程;有限差分法;成核率;晶核生长速率

中图分类号: O242.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)11-0776-05

0 引言

在工业上,生产沉淀铁催化剂主要由沉淀、老化、过滤、洗涤、干燥、焙烧等步骤组成^[1]。在第一步的沉淀反应中,溶解于溶液中的具有原子尺度的前驱体原料离子(小尺度)与沉淀剂发生化学反应,形成具有纳米尺度的晶核或簇体,然后再通过结晶生长、粒子聚集等过程,逐渐演变为具有纳米或微米尺度的一次粒子和具有三维立体结构的二次团聚粒子(介尺度过程)。在该演变过程中,粒子的尺寸、表面性质和聚集过程不断发生多尺度的变化,这些变化决定最终催化剂的结构(比表面积、孔结构)和表面晶体结构等。对沉淀法制备催化剂而言,如何调节与控制第一步的沉淀反应过程,即原始晶核或纳米簇体以固液界面为起始点的结晶和团聚过程,以及这两种变化单独或共同作用下形成具有三维立体结构的一次粒子与二次粒子的过程,是沉淀法制备催化剂过程中面临的关键共性科学问题。

自20世纪30年代后期以来,对结晶过程模型的研究引起了大量材料科学家和数学家的兴趣。以

Kolmogorov等为主的学者研究了结晶过程中的统计原理,提出了KJMA模型^[2-5]。该模型仅研究成核率与晶核生长速率是常数的结晶过程。Cahn^[6]提出了一个改进的KJMA模型,即时间锥模型(又称为因果锥模型)。随后,Burger等^[7-9]研究了在空间一维情形下,基于因果锥方法的非等温聚合物结晶的模型。Capasso等^[10]在Burger研究的基础上,提出并解决了成核率决定反问题和生长率决定反问题。Liu等^[11-12]研究了结晶过程中的多重双曲偏微分方程模型,证明了模型在奇数维情形下与因果锥模型等价,但是他们并没有在因果锥方法的基础上进行直接求解。Jiang等^[13]研究了最终观测数据波决定源项反问题,给出逆源问题解唯一性的适定性结果,该研究可以进一步扩展到结晶过程中的生长率决定反问题等。

本文在沉淀法制备Fe基催化剂的稀浓度实验下进行数学建模与计算,仅考虑结晶过程中的成核率与生长率,由于沉淀法制备Fe基催化剂的正常浓度的实验需要考虑晶核集聚的影响,因此本文暂不讨论晶核的集聚问题。稀浓度实验的数学建模主要以KJMA模型为基础,应用因果锥方法,推广到

收稿日期:2018-07-02 网络出版日期:2018-09-03

基金项目:国家自然科学基金重大研究计划项目(91534113)

作者简介:李飞翔(1990-),男,安徽宿州人,硕士研究生,主要从事反问题理论及应用方面的研究。

通信作者:徐定华,E-mail:dhxu6708@zstu.edu.cn

空间三维的情形,结合宏观尺度的热扩散过程和微观尺度上的随机过程,建立耦合的抛物型方程模型,并对其进行数值仿真。

1 成核-晶核生长速率与热扩散过程耦合的数学模型

考虑沉淀法制备 Fe 基催化剂过程的示范性实验,即稀浓度下 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 纳米一次粒子(晶核)的生成与生长实验。示范性实验的过程为:在 95 °C 的热水中加入少量 $\text{Fe}(\text{NO})_3$,同时进行旋转和搅拌(400 r/min),便产生了稀浓度的 Fe^{3+} ,又从热水中产生了很稀浓度的 $(\text{OH})^-$,从而产生纳米级的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 颗粒(一次粒子),这些颗粒大小为 5 nm 左右。在透射电镜下发现 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 颗粒呈现类球状,内有晶格条纹(按规则排序)。一次粒子间无规则地聚集在一起时,稀溶液条件下得到的是溶胶。示范性实验结果表明: Fe^{3+} 和 $(\text{OH})^-$ 发生化学反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 分子,通过分子集聚(按一定规律周期重复排列)形成一次粒子(晶核)。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 纳米粒子的透射电镜图如图 1 所示。本文通过数学建模给出上述实验过程的数学描述。

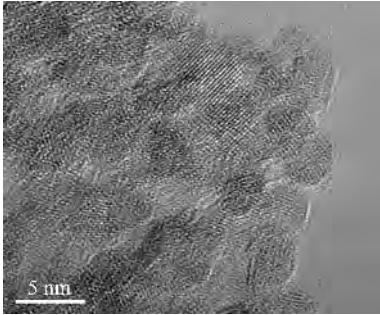


图 1 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 纳米粒子的透射电镜图

1.1 微观尺度上的随机模型

假定成核过程是一个随机的空间标记点过程^[14]。对于概率空间 $(\mathcal{E}, \mathcal{F}, \mathcal{P})$,一般用 $\mathcal{N}$ 表示微晶的数量,即

$$\mathcal{N} = \sum_{j=1}^{\infty} \in (\mathbf{X}_j, S_j) \quad (1)$$

其中: $\mathbf{X}_j$ 是第 j 个核的空间位置, S_j 是第 j 个成核发生的时间。 $\mathbf{X}_j$ 和 S_j 分别是 $\Omega \subset \mathbf{R}^3$ 和 $\mathbf{R}_+$ 中的随机变量, Ω 是一个 Borel 集。

设 $\mathcal{B}_+$ 和 $\mathcal{C}$ 分别是 $\mathbf{R}_+$ 和 Ω 中 Borel 集的 σ -代数,若 $t \in \mathbf{R}_+$, $\mathbf{x} \in \Omega$, $B \in \mathcal{B}_+$, $C \in \mathcal{C}$,则 $\mathcal{B}_+ \times \mathcal{C}$ 上的 Direc 测度 $\varepsilon(\mathbf{x}, t)$ 为

$$\varepsilon(\mathbf{x}, t)(C, B) = \begin{cases} 1, & \mathbf{x} \in C, t \in B \\ 0, & \text{其他} \end{cases} \quad (2)$$

因此 $\mathcal{N}$ 是 $\mathcal{B}_+ \times \mathcal{C}$ 上的整数值随机测度。设 $\mathcal{N}(A)$ 为时空区域 $A \in \mathcal{B}_+ \times \mathcal{C}$ 中的成核事件数,即

$$\mathcal{N}(A) = \text{card}\{j \mid (\mathbf{X}_j, S_j) \in A\} \quad (3)$$

其中, $\text{card}\{\}$ 表示集合中元素的个数。那么,由期望值定义的确定性测度

$$\Lambda(A) = \mathbf{E}(\mathcal{N}(A)), A \in \mathcal{C} \times \mathcal{B}_+ \quad (4)$$

称为 $\mathcal{N}$ 的强度测度。

若 $\Theta(t)$ 表示随机闭集(Random closed set, RACS),表示在时间 $t \in \mathbf{R}_+$ 之前, Ω 中由晶相所占据的区域,即

$$\Theta(t) = \bigcup_{S_j \leq t} \Theta(t; \mathbf{X}_j, S_j), \quad t \in \mathbf{R}_+ \quad (5)$$

其中:随机集 $\Theta(t; \mathbf{X}_j, S_j)$ 表示在位置 $\mathbf{X}_j$ 和时刻 S_j 出生的晶体自由生长到时刻 $t \geq S_j$ 所占据的空间,

$$\begin{aligned} \Theta(t; \mathbf{X}_j, S_j) &= \{\mathbf{x} \in \Omega: \eta \in C^1[S_j, t], \eta(S_j) \\ &= \mathbf{X}_j, \eta(t) = \mathbf{x}, \end{aligned}$$

$$|\eta'(s)| \leq \rho(\eta(s), s), s \in (S_j, t)\} \quad (6)$$

其中: $\rho(x, t)$ 表示生长率。当 $t < S_j$ 时, $\Theta(t; \mathbf{X}_j, S_j) = \emptyset$ 。

一般情况下,不直接使用集合 $\Theta(t)$,而是定义一个便于计算的因果锥,即

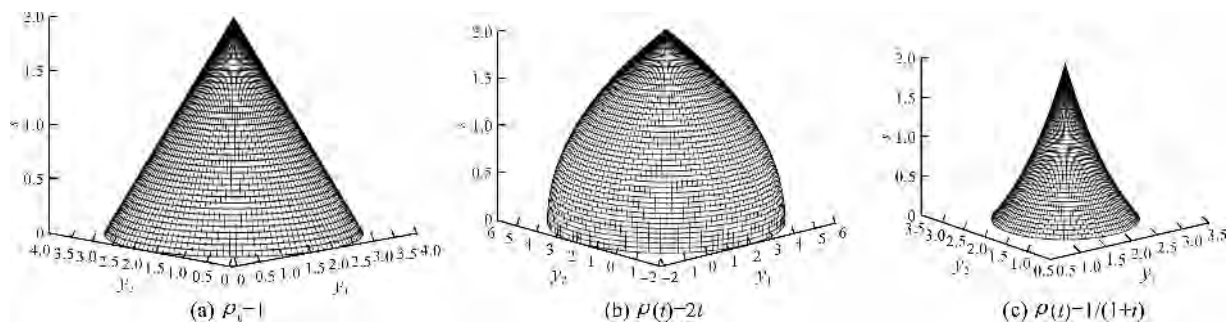
$$\mathcal{E}(\mathbf{x}, t) := \{(\mathbf{y}, s) \in \Omega \times [0, t] \mid \mathbf{x} \in \Theta(t, \mathbf{y}, s)\} \quad (7)$$

或者

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{x}, t) &:= \{(\mathbf{y}, s) \in \Omega \times [0, t] \mid |\mathbf{y} - \mathbf{x}| \leq \\ &\int_s^t \rho(\eta(\tau), \tau) d\tau\} \end{aligned} \quad (8)$$

它是所有可能的成核事件 $(\mathbf{y}, s)$ 的集合,其中 $\mathbf{x}$ 将被结晶相 $\Theta(t)$ 占据。为了更好地理解因果锥的定义,下面针对空间二维情形给出具体的晶核生长速率的因果锥图。

若 $(\mathbf{y}, s) \in \mathcal{E}(\mathbf{x}, t)$,则 $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = |\eta(s) - \eta(t)| \leq \int_s^t \eta'(\tau) d\tau \leq \int_s^t \rho(\eta(\tau), \tau) d\tau$ 。考虑常数生长率 $\rho(\mathbf{x}, t) = \rho_0$,则 $\mathcal{E}(\mathbf{x}, t) = \{(\mathbf{y}, s) \in \mathbf{R}^2 \times [0, t] \mid |\mathbf{y} - \mathbf{x}| \leq \rho_0(t - s)\}$,显然,它是一个线性锥。若生长率是空间齐次的,即 $\rho(\mathbf{x}, t) = \rho(t)$, $\mathcal{E}(\mathbf{x}, t) = \{(\mathbf{y}, s) \in \mathbf{R}^2 \times [0, t] \mid |\mathbf{y} - \mathbf{x}| \leq \int_s^t \rho(\tau) d\tau\}$,易见,因果锥的半径随时间变化。对于特殊选择($\rho_0 = 1, \rho(t) = 2t, \rho(t) = 1/(1+t)$)的因果锥,如图 2 所示。

图2 空间二维上不同生长速率的因果锥 $\mathcal{E}(2,2,2)$

在 $(x, t) \in \Omega \times \mathbf{R}_+$ 中, 单位体积和单位时间内晶核产生的平均数记为结晶度函数, 即

$$\xi(x, t) = P(x \in \Theta(t)), \quad x \in \Omega, t \in \mathbf{R}_+ \quad (9)$$

那么, 通过式(4)可以得到成核过程 $\mathcal{N}$ 的强度测度,

$$\begin{aligned} \Lambda(dt \times dx) &= E(\mathcal{N}(dt \times dx)) \\ &= \alpha(x, t)(1 - \xi(x, t))dxdt \end{aligned} \quad (10)$$

从而, 当 $x \in \Omega$ 时, 单位体积内生成的晶核的平均数为

$$\mathcal{N}_e(x, t) = \int_0^t \alpha(x, \tau)(1 - \xi(x, \tau))d\tau \quad (11)$$

由泊松分布, 可以得到

$$\xi(x, t) = 1 - e^{-\gamma_0(\mathcal{E}(x, t))} \quad (12)$$

其中: $\gamma_0(\mathcal{E}(x, t))$ 是相对于泊松分布过程的强度测度的因果锥的体积, 即

$$\gamma_0(\mathcal{E}(x, t)) = \int_{\mathcal{E}(x, t)} \alpha(y, s)dyds \quad (13)$$

因此, $\xi(x, t)$ 依赖于成核率 $\alpha(x, t)$ 和生长速率 $\rho(x, t)$ 。

1.2 宏观尺度上的热扩散模型

通常情况下, 成核过程释放的潜热会导致温度

$T(x, t)$ 的变化, 因此 $\xi(x, t)$ 关于时间的导数将作为热扩散方程的源项:

$$\begin{aligned} cT_t(x, t) &= \operatorname{div}\left(\frac{\kappa}{D} \nabla T(x, t)\right) + q_0 \xi_t(x, t), \\ x &\in \Omega \subset \mathbf{R}^3, t \in \mathbf{R}_+ \end{aligned} \quad (14)$$

其中: c 是热容, κ 是热传导率, D 是密度, q_0 是潜热系数。温度 $T(x, t)$ 满足 Robin 边界条件

$$\begin{aligned} k_0 T(x, t) + \frac{\partial T(x, t)}{\partial n} &= g(x, t), \\ (x, t) &\in \partial\Omega \times \mathbf{R}_+ \end{aligned} \quad (15)$$

其中: $k_0 = \frac{e_0}{\kappa}$, $g(x, t) = k_0 T_1(x, t)$, e_0 是传热系数, $T_1(x, t)$ 为外界温度。这种边界条件刻画了边界上有热交换的情况。此外, 初始条件为

$$T(x, 0) = T^0(x), \quad x \in \Omega \quad (16)$$

1.3 稀浓度下生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 晶核的介尺度模型

由 1.1 和 1.2 可知, 成核—晶核生长与热扩散过程耦合的偏微分方程模型为

$$\begin{cases} cT_t(x, t) = \operatorname{div}\left(\frac{\kappa}{D} \nabla T(x, t)\right) + q_0 \xi_t(x, t), & x \in \Omega \subset \mathbf{R}^3, t \in \mathbf{R}_+ \\ k_0 T(x, t) + \frac{\partial T(x, t)}{\partial n} = k_0 T_1(x, t), & (x, t) \in \partial\Omega \times \mathbf{R}_+ \\ T(x, 0) = T^0(x), & x \in \Omega \end{cases} \quad (17)$$

其中 $\xi(x, t) = 1 - e^{-\int_{\mathcal{E}(x, t)} \alpha(y, s)dyds}$ 。

2 耦合模型的数值算法

本节对方程(17)进行数值仿真。通过给定的成核率 $\alpha(x, t)$ 和生长率 $\rho(x, t)$, 得到空间三维区域内的温度分布 $T(x, t)$ 。时间和空间上的区间分别是 $[0, S]$ 和 $\Omega = [0, L]^3$, 方程(17)中的参数 c, κ, D, q_0, k_0 都是常数。

对时间区间和空间区域进行等距分割, 即 $(x_i^j, x_2^j, x_3^k) = (ih, jh, kh), (i, j, k = 0, 1, 2, \dots, M)$, 空

间步长 $h > 0; t_n = n\Delta t, (n = 0, 1, 2, \dots, N)$, 时间步长 $\Delta t > 0$ 。对于源项 $\xi_t(x, t)$ 的离散处理, 可以直接离散(需要先计算出 $\xi(x, t)$, 再关于 t 求导), 或者先对 $\xi(x, t)$ 进行离散, 即

$$\xi_n^{i,j,k} = \xi(x_1^i, x_2^j, x_3^k, t_n) = 1 - e^{-\int_{\mathcal{E}(x_1^i, x_2^j, x_3^k, t_n)} \alpha(y, s)dyds} \quad (18)$$

令 $u_n^{i,j,k} = \int_{\mathcal{E}(x_1^i, x_2^j, x_3^k, t_n)} \alpha(y, s)dyds$, 计算出 $u_n^{i,j,k}$ 。因此, 在节点 $(x_1^i, x_2^j, x_3^k, t_n)$ 上, 用 $\xi_n^{i,j,k} = \xi(x_1^i, x_2^j, x_3^k, t_n)$ 在 t 方向的向前差商代替 $\xi_t(x_1^i, x_2^j, x_3^k, t_n)$ 。

当 $i, j, k = 1, 2, \dots, M-1$ 时, 定义差分算子

$$\begin{cases} \delta_{x_1}^2 T_n^{i,j,k} = T_{n+1}^{i,j,k} - 2T_n^{i,j,k} + T_{n-1}^{i,j,k} \\ \delta_{x_2}^2 T_n^{i,j,k} = T_n^{i,j+1,k} - 2T_n^{i,j,k} + T_n^{i,j-1,k} \\ \delta_{x_3}^2 T_n^{i,j,k} = T_n^{i,j,k+1} - 2T_n^{i,j,k} + T_n^{i,j,k-1} \end{cases} \quad (19)$$

对方程(17) 采用有限差分法进行离散得

$$T_{n+1}^{i,j,k} = T_n^{i,j,k} + a(\delta_{x_1}^2 + \delta_{x_2}^2 + \delta_{x_3}^2) T_n^{i,j,k} +$$

$$\frac{h_0}{c} (\xi_{n+1}^{i,j,k} - \xi_n^{i,j,k}) \quad (20)$$

其中: $1 \leq i, j, k \leq M-1; 0 \leq n \leq N-1; a = \frac{\kappa}{cD}$;

网格比 $r = \frac{\Delta t}{h^2}$ 。当且仅当 $a \leq \frac{1}{6}$ 时, 式(20) 无条件

稳定。方程(17) 的初始条件和边界条件的处理如下

$$T_0^{i,j,k} = T^0, \quad (i, j, k = 0, 1, 2, \dots, M) \quad (21)$$

$$\begin{cases} T_{n+1}^{0,j,k} = T_{n+1}^{2,j,k} + 2hk_0 T_{n+1}^{1,j,k} - 2hk_0 T_{1,n+1}^{1,j,k} \\ T_{n+1}^{M+1,j,k} = T_{n+1}^{M-1,j,k} - 2hk_0 T_{n+1}^{M,j,k} + 2hk_0 T_{1,n+1}^{M,j,k} \\ T_{n+1}^{i,0,k} = T_{n+1}^{i,2,k} + 2hk_0 T_{n+1}^{i,1,k} - 2hk_0 T_{1,n+1}^{i,1,k} \\ T_{n+1}^{i,M+1,k} = T_{n+1}^{i,M-1,k} - 2hk_0 T_{n+1}^{i,M,k} + 2hk_0 T_{1,n+1}^{i,M,k} \\ T_{n+1}^{i,j,0} = T_{n+1}^{i,j,2} + 2hk_0 T_{n+1}^{i,j,1} - 2hk_0 T_{1,n+1}^{i,j,1} \\ T_{n+1}^{i,j,M+1} = T_{n+1}^{i,j,M-1} - 2hk_0 T_{n+1}^{i,j,M} + 2hk_0 T_{1,n+1}^{i,j,M} \end{cases}, \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N-1) \quad (22)$$

利用式(20)–(22), 可求得方程(17) 的数值解。

3 数值算例与结果分析

设 $S = 10, l = 1$ 。假定成核率 α 只依赖于空间变量 $\mathbf{x}$, 生长率 ρ 只依赖于时间变量 t , 给定 $\alpha(\mathbf{x}) = 1 + x_1 + x_2 + x_3, \rho(t) = \frac{1}{t+1}$ 。这里的成核率 α 和生长率

ρ 是在多次化学实验后根据经验进行选取; 对于不同的 α 和 ρ 的选取, 数值结果也将不同。初始条件 $T^0 = 95^\circ\text{C}$, 并假设边界是绝热的, 即 $k_0 = 0$ 。应用式(19)–(21), 并借助 Matlab 软件, 数值结果见图 3 和图 4。

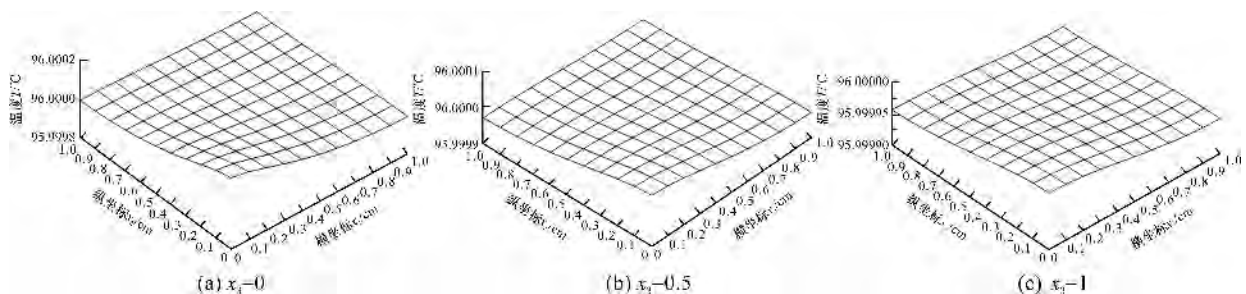


图3 $t = 2\text{ s}$ 时, 不同截面的温度分布曲面

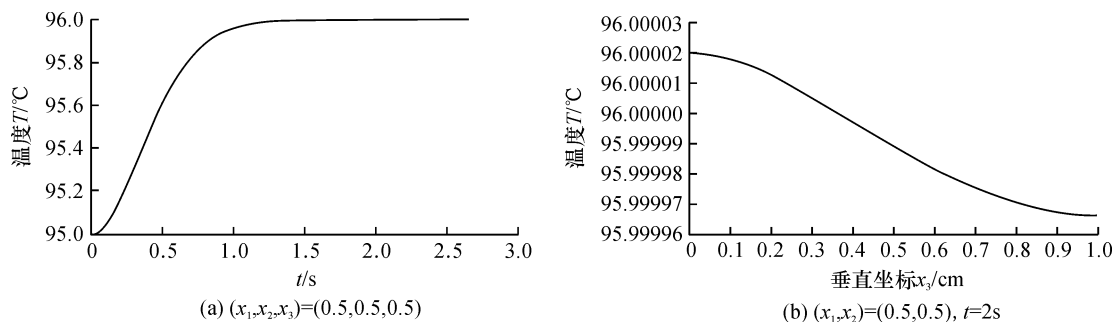


图4 不同位置点或不同时刻的温度分布曲线

由图 3 和图 4 可以看到, 大概在 2 s 时, 温度不再发生变化, 此时温度约为 96°C , 并且底层 ($x_3 = 0$ 时) 的温度高于顶层 ($x_3 = 1$ 时) 的温度。

通过上述介尺度模型(17) 和反问题研究结果可以得到成核率 α 与晶核生长速率 ρ , 通过式(20)–(22) 获得的数值模拟结果与化学实验结果对比, 验证了模

型(17) 的合理性和数值算法(20)–(22) 的有效性。

4 结 语

本文对铁系催化剂制备的稀浓度实验中 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 晶核生成和长大的介尺度过程进行数学建模, 建立了空间三维上的耦合抛物型方程模型, 并借

助数值算法和 Matlab 软件进行数值仿真。该数学模型及其数值算法研究,为稀浓度下 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的结晶过程提供了理论依据。

本文只给出了正问题的模型与计算,后续将研究相应反问题,如成核率决定反问题、生长率决定反问题或者两者同时决定反问题等。

参考文献:

- [1] Cui X J, Xu J, Zhang C H, et al. Effect of pretreatment on precipitated Fe-Mo Fischer-Tropsch catalysts: Morphology, carburization, and catalytic performance [J]. Journal of Catalysis, 2011, 282(1): 35-46.
- [2] Shirayev A N. Selected Works of A. N. Kolmogorov [M]. Netherlands: Springer, 1992: 188-192.
- [3] Johnson W, Mehl R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth [J]. Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1939, 135: 416-442.
- [4] Avrami M. Kinetics of phase change. I general theory [J]. Journal of Chemical Physics, 2004, 7(12): 1103-1112.
- [5] Avrami M. Granulation, phase change and microstructure kinetics of phase change. III [J]. Journal of Chemical Physics, 1941, 9(2): 177-184.
- [6] Cahn J W. The time cone method for nucleation and growth kinetics on a finite domain [J]. Material Research Society Symposium Proceeding, 1995, 398: 425-437.
- [7] Burger M, Capasso V, Eder G. Modeling of polymer crystallization in temperature fields [J]. ZAMM Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 2002, 82(1): 51-63.
- [8] Burger M, Capasso V. Mathematical modeling and simulation of non-isothermal crystallization of polymers [J]. Mathematical Models & Methods in Applied Sciences, 2001, 11(6): 1029-1053.
- [9] Burger M, Capasso V, Engl H W. Inverse problems related to crystallization of polymers [J]. Inverse Problems, 2000, 15(1): 155-173.
- [10] Capasso V, Engl H W, Kindermann S. Parameter identification in a random environment exemplified by a multiscale model for crystal growth [J]. SIAM Journal on Multiscale Modeling and Simulation, 2008, 7(2): 814-841.
- [11] Liu Y K, Yamamoto M. On the multiple hyperbolic systems modelling phase transformation kinetics [J]. Applicable Analysis, 2014, 93(6): 1297-1318.
- [12] Liu Y K, Jiang D J, Yamamoto M. Inverse source problem for a double hyperbolic equation describing the three-dimensional time cone model [J]. SIAM Journal on Applied Mathematics, 2015, 75(6): 2610-2635.
- [13] Jiang D J, Liu Y K, Yamamoto M. Inverse source problem for a wave equation with final observation data [C]// Mathematical Analysis of Continuum Mechanics and Industrial Applications: Proceedings of the International Conference CoMFoS15. Singapore: Springer, 2017: 153-164.
- [14] Burger M, Capasso V, Pizzocchero L. Mesoscale averaging of nucleation and growth models [J]. SIAM Journal on Multiscale Modeling and Simulation, 2005, 5(2): 564-592.

Mesoscale modeling and computation for iron-based catalyst preparation process in dilute concentration

LI Feixiang, XU Dinghua

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

Abstract: The crystallization process modeling determined by the nucleation rate and growth rate is a key mathematical problem in the preparation of iron-based catalysts. A coupled mesoscale thermal diffusion model in catalyst preparation process was established based on the stochastic process on the microscale and the thermal diffusion law on the macroscale. In the spatial three-dimension, causal cone and the finite difference method were used to solve the model. Numerical examples were given and compared with the chemically experimental results. The results verify the reasonability of the model and the effectiveness of the algorithm.

Key words: coupled parabolic equation; mesoscale process; finite difference method; nucleation rate; nucleus growth speed

(责任编辑: 康 锋)

《浙江理工大学学报》第 39 卷总目次

题	目	作 者	期一 页
纺织与服装工程			
涤纶织物上 SiO_2 反蛋白石光子晶体及其结构研究	丁 姣等	1—1	
氧化石墨/壳聚糖层层自组装棉织物防紫外整理的研究	朱昆鹏等	1—7	
辅助络合剂 Na_4EDTA 对锦纶织物化学镀银的影响	张国伟等	1—13	
低温条件下单层纺织材料孔隙率决定反问题	资菲菲等	1—18	
基于形态参数的青年女性乳房体积预测	马 静等	1—25	
数码提花色阶归并的对称多國值误差扩散方法	陈 洁等	2—125	
两件 20 世纪初欧美棉色织物劣化情况分析	朱婵娟等	2—131	
双亚苄基醌式噻吩染料对涤纶的染色性能研究	张 丽等	2—139	
棉织物上 $\text{P}(\text{St-HEA})$ 光子晶体结构生色薄膜的制备	郭 勇等	4—383	
智能清洁纺织品的成本降低与清洁性能研究	田 野等	4—390	
基于三维动态捕捉技术的无缝护膝防护性能研究	谢亮玉等	4—396	
温控缓释芳香微胶囊的制备及其性能	崔贞超等	5—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 钰等	5—526	
芳伯胺染料对棉织物反应性染色工艺及机理	胡 倩等	5—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	鲍金龙等	5—539	
导电织物的制备及应用研究进展	蔡东荣等	6—651	
基材的浸润性能对喷印光子晶体结构色的影响	刘国金等	6—659	
全自动电脑横机成圈机构的分析与运动仿真	毛慧敏等	6—666	
醌式噻吩染料的分散性及其对染色性能的影响	江 华等	6—673	
离心纺丝制备 TiO_2/PVDF 微纳米复合纤维及其染料降解性能	李亚男等	6—680	
材料科学与技术			
形状记忆聚合物复合材料研究进展	王恩亮等	1—31	
多孔丝素颗粒的可控制备及药物负载研究	雷 容等	1—37	
丝素/明胶复合材料的比例对小鼠止血性能的影响	徐清栋等	1—45	
正十八烷填充聚氨酯发泡棉的制备及性能研究	管 哲等	1—51	
硼掺杂对 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 荧光粉发光性能的影响	张 阳等	1—57	
活性碳纤维负载喹啉铁活化 PMS 氧化染料的研究	柏青海等	2—145	
活性炭纤维织物负载 Cu_2O 的制备及其对甲基橙脱色性能研究	王 彪等	2—152	
纤维素-丝胶全降解绿色絮凝材料制备及其混凝性能评价	王卫杰等	2—157	

题	目	作 者	期 一 页
间苯二酚-甲醛树脂基碳球的可控制备与应用		周文翠等	2—163
介孔镂空生物玻璃微球调控及形成机制		鞠凤宇等	2—171
CNT 环绕生长 NiO 纳米片材料的制备和锂离子电池性能研究		王莹莹等	2—176
水热时间和低温热处理对 δ -MnO ₂ 电容性能的影响		杜文浩等	3—259
MnO ₂ /Ni(OH) ₂ 复合纳米片阵列材料的制备及锂离子电池性能研究		赵永林等	3—268
热处理工艺对 PTFE 微孔带蠕变性能的影响研究		蒋中原等	3—273
无规和嵌段聚丙烯酸酯类温敏共聚物的转变行为研究		糜 磊等	3—278
纤维素基絮凝-脱色复合功能材料制备及其处理染料溶液效果评价		田洋名等	3—284
耐热型高温热膨胀微球的制备及其发泡行为研究		刘金霖等	3—292
PEO/SA 生物活性玻璃支架的制备和生物活性研究		张 立等	3—299
Mg/Al(CO ₃)-LDHs/纤维素气凝胶的机械性能研究		骆晓蕾等	4—403
炭黑@聚苯胺微胶囊制备及其对 PVC 膜结构材料性能的影响		叶华亦等	4—410
羟基磷灰石纳米线/还原氧化石墨烯/纳米金复合材料基传感器在抗坏血酸检测中的应用研究		周文翠等	4—416
柔性还原氧化石墨烯多功能传感器制备及性能研究		钱 巍等	4—423
超高分子量聚乙烯/聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学研究		汪 凯等	4—429
单螺杆挤出机物料停留时间分布的在线检测		张 果等	4—436
纤维素基絮凝材料的制备及其絮凝性能研究		陈 选等	5—545
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		蔡周阳等	5—551
PET 熔体界面渗透对覆膜滤料结构及过滤性能的影响		魏海眉等	5—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		李文波等	5—566
掺 Br 氮化碳-纤维素复合材料的制备及其对亚甲基蓝的光催化降解性能		钱周琦等	6—686
高铁酸钾稳定剂对 HMF 氧化产生 FDCA 的影响研究		梁启迪等	6—692
聚丙烯/量子能 [®] 粉纳米复合材料结晶性能及热性能研究		汪 凯等	6—698
编织角对三维编织复合材料弯曲性能的影响		胡 慧等	6—703
具有三重交联结构导电水凝胶的制备及其性能		楼永坚等	6—709
海藻酸钙/聚(N-异丙基丙烯酰胺)互穿网络水凝胶的药物释放及抗菌性能		李 冰等	6—715

机械与动力工程

移树机大臂机构多目标参数优化及试验	陈建能等	1—62
空气冷却器入口注剂喷射混合结构的流动特性	金浩哲等	1—69
近自由面的超空泡流动的数值模拟研究	张亚涛等	3—304
绕过带凹槽的圆盘空化器的超空泡流的研究	孙亚亚等	3—312
牛顿流体液滴成形过程及断裂原因研究	林培锋等	3—319
头型对回转体垂直入水时空泡面闭合影响的数值模拟	温俊生等	5—573
射弹尾翼数对超空泡流特性的影响	鲁林旺等	5—580

题	目	作 者	期一 页
机电控制与自动化			
电磁轴承实现振动姿态解耦的转子不平衡抑制		岳彩培等	2—182
电磁选针器选针刀头摆动驱动力矩的测量		项宏年等	2—189
基于动态迟滞单元的磁流变阻尼器建模与辨识		赵新龙等	2—195
非接触式断纱检测系统设计		任 尧等	2—200
未知控制方向的 Bouc-Wen 迟滞系统控制器设计		楼 爽等	4—442
基于分布式自适应方法的多智能体系统的包容控制		郑梦娜等	4—447
基于移动窗口和粒子群寻优的集成偏最小二乘改进算法		马仕强等	4—453
电子与信息技术			
基于改进 ELM 的撑杆跳起跳过杆轨迹模型研究		汪亚明等	1—75
基于局部稀疏表示的模板匹配跟踪算法研究		包晓安等	1—82
基于 BIM 子模型的分布式版本控制研究		李俊男等	1—90
基于 Arnold 变换的网络安全态势感知扫描策略研究		岳 巍等	1—98
云制造环境下资源受限的同类机调度问题		刘淑丹等	2—206
基于 Hadoop 的产品制造过程的碳足迹核算研究		江绪宇等	2—211
基于多种群进化算法的测试用例优先级排序研究		张 娜等	2—218
基于 LSTM 的智能家居机器学习系统预测模型研究		包晓安等	2—224
基于改进 YOLOv2 网络的遗留物检测算法		张瑞林等	3—325
基于张量特征分解的三维网格模型降噪		夏 锋等	3—333
基于扩展分形模型的织物组织设计方法		熊宇龙等	3—341
基于门控循环单元神经网络的广告点击率预估		陈巧红等	5—587
基于边缘检测和 Hough 变换的圆定位算法		安培源等	5—593
结合稀疏理论与非下采样剪切波变换的多模态医学图像融合算法		李晓军等	6—723
基于改进遗传 K-均值算法的多品种小批量订单分批方法		邵泽熠等	6—732
电磁轴承支承特性分析及优化调节		吴少男等	6—739
生物与生命科学			
基于高分辨率熔解曲线分析技术鉴别杭白菊和黄山贡菊的初步研究		陈绍宁等	3—346
维生素 C 对内皮细胞和平滑肌细胞增殖的影响		郝 亚等	3—352
钙对半夏生理特性及光合生理的影响		汪 雷等	4—461
猪圆环病毒 2 型全基因组的克隆及病毒拯救		王紫凝等	4—468
基于密码子特征的蛋白质序列图形表示		朱正阳等	4—474
磷灰石涂层用于调控神经细胞的生物学行为		罗丹丹等	4—484

题	目	作 者	期一 页
桦褐孔菌子实体多酚的抗氧化活性		燕兰亭等	5—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		郑妮诗等	5—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		高双玉等	5—613
脲酶菌的筛选及其对垃圾焚烧飞灰的固化		王贵卫等	6—746
祖师麻甲素的抗炎及免疫抑制作用研究进展		王 丹等	6—752

数学及应用

R^n 中 Grötzsch 环的共形模的一个不等式	裘松良等	1—103
Gamma 函数和 Psi 函数的单调性与凹凸性	裘松良等	1—108
有限群的 P_g -可补充子群	汪昊燃等	1—113
加权差异测度与模糊推理的鲁棒性分析	王 龙等	1—120
带有预算的单商品在线定价问题研究	韩曙光等	3—357
反初等矩阵的一些性质及应用	郭传好等	3—362
含有 2 的幂次的 Euler 和的研究	陈 瑶等	5—619
广义可压缩杠杆方程的精确行波解	王 越等	5—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 青等	5—630
耗散修正的 Camassa-Holm 方程解的存在唯一性	冉丽霞等	6—759
广义 (p, q) -椭圆积分的单调性和凹凸性	焦仁兵等	6—765
第一类完全椭圆积分之商的一个双向不等式	葛耿韬等	6—770
稀浓度下铁系催化剂制备过程介尺度建模与计算	李飞翔等	6—776

化学及应用

含不饱和和金属位点的金属有机骨架材料对烟道气中 SO_2 的吸附与分离行为的分子模拟研究	魏秋云等	2—232
兼具荷电和亲水的 PVDF/PVDF-g-PMABSA 复合膜的制备及其抗蛋白质污染性能研究	石星星等	2—242
核壳复合催化剂 Fe_3O_4 @PDA-Cu(II) 的制备及催化降解甲基橙的研究	江银枝等	2—251
大碳笼富勒烯 $D_{3d}(3)-C_{96}$ 的质谱研究	邱雅娜等	4—491
4-硫代胸腺嘧啶 $S_2(\pi\pi^*)$ 激发态的衰变动力学	李鹏丽等	4—498
ES 纺粘无纺布表面活性剂亲水整理	彭 丽等	4—508
嵌段型聚醚聚酰胺耐久亲水整理剂的应用研究	缪凯伦等	4—515

建筑与环境工程

改进 Asaoka 法反演固结系数方法的研究	程志鹏等	3—367
刚性桩加筋垫层复合地基承载性状数值分析	刘开富等	3—372
生活垃圾降解特性室内试验研究	王樱峰等	3—378
公路软基沉降处治方案多层次灰关联模糊评价	王修山等	5—637
杭州地区生活垃圾焚烧飞灰基本特性分析	缪建冬等	5—642



《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6期 2018年11月

Nov. 2018, Vol. 39 No.6

(1979年9月创刊)

(Started Publication in Sep.1979)

主管单位: 浙江省教育厅

主办单位: 浙江理工大学

出 版: 浙江理工大学杂志社

社 长: 郑今欢

编 辑: 《浙江理工大学学报》编辑部

电话: (0571) 86843739 (兼传真) 86843152

电子信箱: Journal@zstu.edu.cn

网址: <http://xuebao.zstu.edu.cn/>

地址: 杭州下沙高教园区

浙江理工大学(310018)

主 编: 陈文兴

印 刷: 杭州余杭人民印刷有限公司

(杭州莫干山路勾庄)

订购发行: 浙江理工大学学报编辑部

发行范围: 公开发行

出版日期: 2018年11月10日

Authority in Charge: Department of Education of Zhejiang Province

Sponsor: Zhejiang Sci-Tech University

Published by: Periodicals Agency of Zhejiang Sci-Tech University

Edited by: J. of Zhejiang Sci-Tech University Editorial Dept.

Address: Xiasha Higher Education Zone, Hangzhou 310018, China

Tel: (0571)86843739 86843152

E-mail: Journal@zstu.edu.cn

Website: <http://xuebao.zstu.edu.cn/>

Editor in Chief: Chen Wenxing

Printed by: Hangzhou Yuhang People's Printing Co., Ltd.

(Gouzhuang, Moganshan Road, Hangzhou)

Issue Date: Nov. 10, 2018

中国标准连续出版物号:

ISSN 1673-3851

CN 33-1338/TS

定价: 10.00元

ISSN 1673-3851

