

中国高校编辑出版质量优秀科技期刊
科学引文数据库 (SCD) 收录期刊
中国核心期刊 (遴选) 数据库收录期刊
中国学术期刊 (光盘版) 全文数据库收录期刊
中国学术期刊 (CAJ-N) 网络首发期刊
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 ZHEJIANGS CI-TECH UNIVERSITY

自然科学版

Natural Sciences Edition

2019年 第41卷 第1期

Vol. 41, No. 1 Jan. 2019

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA



ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

目 次

纺织与服装工程

- 基于卷积神经网络的纺织面料主成分分类
..... 张 玮,张华熊(1)
- 高导湿运动袜的制备及其热湿舒适性能
..... 邓秀妍,丁笑君,张伟军,张 刚,方 园(9)
- 低温等离子体处理对涤纶起绒织物数码喷墨印花的作用
..... 吴 浩,崔志华,金淑兰,郑今欢,郑紫竟,陈维国(16)
- 基于步进电机程序控制的自动缫丝机络交机构设计
..... 周桃艮,姚跃飞(23)

材料科学与技术

- 生物基苯并噁嗪:原料、合成及性能
..... 楼永坚,赵忠祥,蔡东荣,付飞亚,刘向东(29)
- 基于凝胶层间结构的隔声性能研究
..... 李 胜,姚跃飞(37)
- 聚合物共混体系动态力学松弛的分子动力学模拟
..... 周 彬,刘咏松,汪 洋(42)
- 碲化镉量子点掺杂的羟基磷灰石荧光探针制备及其在铜离子检测中的应用
..... 崔正阳,罗丹丹,冯 翠,马矢徒 孔祥东(49)
- 壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纤维制备以及生物性能的探究
..... 陈 鹏,王耐艳,郑莹莹(56)

电子与信息技术

- 基于相似路径的动态引导测试数据生成策略
..... 包晓安,徐海霞,张 娜,吴 彪,钱俊彦(65)
- 基于 IRAPSO 的组合测试用例生成方法 李晨晨,丁佐华(72)
- 基于矩阵分解和评论嵌入表示的推荐模型研究 张佳晖,张 宇(79)
- 面向交通流信号分析的小波阈值去噪方法 郑俊褒,饶珊珊(92)

生物与生命科学

- 液体发酵桦褐孔菌三萜类成分抑制肿瘤细胞活性研究 金黎达,欧文斌,徐向群(98)
- 双基因溶瘤腺病毒 OAd-mK5-shPKM2 抗肝癌活性的初步探究
..... 杜春明,刘新垣(106)

数学及应用

- 基于相似度的一般全蕴涵推理方法 王兰婷,裴道武(113)
- 广义三角函数与双曲函数的 Wilker-Huygens 型不等式
..... 钟根红,李林钟,马晓艳(118)
- 带有装卸服务器的三台平行机排序问题的 LS 算法
..... 马春磊,胡觉亮,蒋义伟(122)

化学及应用

- 1,4-二甲氧基柱[5]芳烃醌类的环氧衍生化
..... 王 杰,薛 敏(127)
- 三吡啶基 Cu(II)配合物的合成及其催化降解活性艳蓝 KN-R 的研究
..... 华来玉,张 硕,周 磊,徐振凯,陈 涛,王际平(134)

Contents

Textile and Clothing Engineering

- Classification of main components of textile fabrics based on convolutional neural network ZHANG Wei, ZHANG Huaxiong(1)
- Research on production of high moisture-conducting sports socks and its thermal-moisture comfort performance DENG Xiuyan, DING Xiaojun, ZHANG Weijun, ZHANG Gang, FANG Yuan(9)
- Effect of low temperature plasma treatment on digital inkjet printing of polyester piled fabric WU Hao, CUI Zhihua, JIN shulan, ZHENG Jinhuan, ZHENG Zijing, CHEN Weiguo(16)
- Design of traverse mechanism in automatic silk reeling machine based on stepping motor program control ZHOU Taogen, YAO Yuefei(23)

Materials Science and Technology

- Research progress on the sources and properties of bio-based benzoxazines LOU Yongjian, ZHAO Zhongxiang, CAI Dongrong, FU Feiya, LIU Xiangdong(29)
- Sound insulation property of composite materials based gel laminated structure LI Sheng, YAO Yuefei(37)
- Molecular dynamical simulation on dynamical mechanical relaxation of polymer blend system ZHOU Bin, LIU Yongsong, WANG Yang(42)
- Preparation of hydroxyapatite fluorescent probe doped with CdTe quantum dots and its application in copper ion detection CUI Zhengyang, LUO Dandan, FENG Cui, MA Shitu, KONG Xiangdong(49)
- Preparation and biological properties of Chitosan-PEO@Gelatin nanofibers CHEN peng, WANG Naiyan, ZHENG Yingying(56)

Electronics and Information Technology

- Dynamic guided test data generation strategy based on similar path BAO Xiaolan, XU Haixia, ZHANG Na, WU Biao, QIAN Junyan(65)
- Test case generation method based on improved reduced adaptive particle swarm optimization LI Chenchen, DING Zuohua(72)
- Research on recommendation model based on matrix decomposition and reviews embedding ZHANG Jiahui, ZHANG Yu(79)
- Research on wavelet threshold denosing method for traffic flow signals analysis ZHENG Junbao, RAO Shanshan(92)

Biology and Life Science

- Preliminary study on tumor cell activity inhibition effect of triterpene from submerged fermentation of *Inonotus obliquus* JIN Lida, OU Wenbin, XU Xiangqun(98)
- Antitumor effect of oncolytic adenovirus armed with mK5 and shPKM2 in liver cancer DU Chunming, LIU Xinyuan(106)

Mathematics and Application

- General full implication fuzzy reasoning method based on similarity WONG Lanting, PEI Daowu(113)
- Wilker-Huygens inequalities involving generalized trigonometric function and hyperbolic function ZHONG Genhong, LI Linzhong, MA Xiaoyan(118)
- LS algorithm for scheduling three parallel machines with loading and unloading server MA Chunlei, HU Jueliang, JIANG Yirwei(122)

Chemistry and Application

- Epoxidation of 1,4-dimethoxypillar[5]arenequinones WANG Jie, XUE Min(127)
- Synthesis of tripyridyl Cu(II) complexes and its catalytic degradation of reactive brilliant blue KN-R HUA Laiyu, ZHANG Shuo, ZHOU Lei, XU Zhenkai, CHEN Tao, WANG Jiping(134)



基于卷积神经网络的纺织面料主成分分类

张 玮, 张华熊

(浙江理工大学信息学院, 杭州 310018)

摘 要: 为自动检测纺织面料的主成分, 以 100~200 倍放大后拍摄的纯纺面料或主成分含量在 50% 以上的混纺面料图像为研究对象, 提出了一种基于深度卷积神经网络的纺织面料主成分分类方法。首先对纺织图像进行裁剪及颜色空间转换; 然后将图像输入卷积神经网络进行织物面料主成分分类训练; 最后将待分类的纺织面料图像输入训练后的卷积神经网络中, 得出纺织面料主成分分类结果。对棉、涤纶、腈纶、羊毛、天丝 5 类共 4497 张图像进行实验, 实验结果显示: 该方法对 5 类织物面料主成分分类准确率为 96.53%; 与其他卷积神经网络模型相比大幅降低了训练时间, 减小了网络规模, 提高了分类准确率。

关键词: 纺织面料成分分类; 卷积神经网络; 空洞卷积; 深度可分离卷积

中图分类号: TP181; TS107

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0001-08

Classification of main components of textile fabrics based on convolutional neural network

ZHANG Wei, ZHANG Huaxiong

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

Abstract: To automatically test main components of textile fabrics, the pictures of pure textile fabric shot after amplification of 100—200 times or blended textile fabric with main component content more than 50% were used as the objects of study to propose a main component classification method for textile fabrics based on deep convolutional neural network. Firstly, cropping and color space conversion were conducted for the pictures. Secondly, the pictures were input into the convolutional neural network to train main component classification for textile fabrics. Finally, the pictures of the textile fabric to be classified were input into the trained convolutional neural network, and the main component classification results of textile fabrics were obtained. 4497 pictures of cotton, polyester, acrylic, wool and Tinsel were chosen for the experiment. The experiment results showed that the accuracy of the main component classification method for the 5 classes of fabrics is 96.53%. Compared with other convolutional neural network models, the proposed method reduces training time, decreases network size and improves the classification accuracy.

Key words: classification of main components of textile fabrics; convolutional neural network; dilated convolution; depthwise separable convolution

收稿日期: 2018-08-13 网络出版日期: 2018-10-08

基金项目: 浙江省服装个性化定制协同创新中心项目(浙教高科[2016]63号); 浙江省重大科技专项重点社会发展项目(2015C03001)

作者简介: 张 玮(1990-), 男, 河北秦皇岛人, 硕士研究生, 主要从事计算机视觉方面的研究。

通信作者: 张华熊, E-mail: zhxhz@zstu.edu.cn

0 引言

纺织面料成分是衡量纺织品质量的重要指标之一,随着纺织业的发展,纺织面料的种类日渐增多,其检测难度随之增加。一些不法商家在面料成分标注中弄虚作假、以次充好,而消费者一般不具备相应的鉴别技术,导致消费者的合法权益受到损害。因此,找到一种快速、方便、低门槛的面料成分检测分类方法非常重要。

传统的面料成分检测方法有手感目测法、显微镜观测法、光谱分析法、化学方法及物理方法。这些方法要求检测者具备一定的专业知识,在检测过程中需要对织物进行拆解。手感目测法中主观因素对检测结果的影响较大,显微镜观测法及物理方法对专业仪器设备的要求较高;近红外光谱分析技术利用已知成分纺织品及其近红外光谱信息建立模型,通过该模型快速检测未知纺织品成分,但该方法对近红外光谱仪的设备参数有较高要求,且织物组织结构与均匀性也会影响该方法的使用^[1];化学方法中使用的化学试剂不仅污染环境也会损害检测者的健康。在基于图像识别技术的纤维检测方法中,胡亮亮^[2]利用贝叶斯决策理论通过提取织物图像的形态结构参数进行分类,棉、麻、丝的分类准确率分别为93.2%、91.5%和90.2%;应乐斌等^[3]利用单纤维纵向纤维图像,通过最小二乘支持向量机分类器对棉/亚麻纤维进行分类,分类准确率为93.3%。这些方法首先需对面料进行拆解,然后对单根纤维的图像进行分类处理,对图像的放大倍数要求较高,且仅针对特定的几种面料成分分类效果较好,模型通用性较差,应用场景受限。

图像特征的提取和分类是机器视觉领域的核心问题。近年来,卷积神经网络在该领域取得了突破性的研究成果,受到了广泛关注。卷积神经网络采用一种端到端的学习模型,通过梯度下降法训练确定模型参数,能够获得图像特征,并实现图像归类^[4]。卷积神经网络在纺织领域的应用日渐增多。景军锋等^[5]提出了一种基于深度卷积神经网络的色织物缺陷检测算法,提高了色织物缺陷图像的检测效率和准确性。张宏伟等^[6]提出了一种基于深度卷积神经网络的条状、格子和波点纹理织物的识别分类方法,可对织物花型进行有效分类。冀中等^[7]通过实验发现,卷积神经网络模型在大多纹理数据集上均能取得很好的性能,是一种优秀的纹理特征表示模型。卷积神经网络在纺织领域主要应用于织物缺陷检测和花型分

类,面料成分分类领域应用较少,一个很重要的原因是训练用的数据样本库建立非常费时费力。

鉴于现有检测方法的不足和卷积神经网络的特点,本文以放大100~200倍的纯纺面料或主成分含量在50%以上的混纺面料图像为研究对象,构建了一种基于卷积神经网络的多分类模型,以避免对待检测面料进行拆解并减少面料成分定性检测对专业人员的依赖。首先,为更好地学习到织物图像特征,对图像进行预处理;其次,使用空洞卷积和深度可分离卷积构建卷积神经网络;然后,将图像库输入网络进行训练,得到面料图像与分类结果间的映射;最后,将面料图像输入训练好的卷积神经网络,完成面料主成分分类。

1 算法流程

本文提出的基于卷积神经网络的面料分类算法流程如图1所示,主要分为3个阶段:

a) 图像预处理。首先转换图像的颜色空间,便于网络更好地学习到图像特征;其次对图像进行数据增强操作,提高网络的泛化能力。

b) 建立并训练网络模型。根据本文提出的卷积神经网络结构搭建网络,并使用图像预处理后的图像库训练该网络,得到训练好的网络模型。

c) 将待分类面料图像进行图像预处理,然后输入训练好的卷积神经网络,得到分类结果。

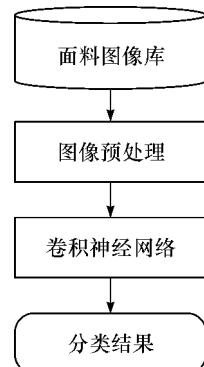


图1 算法流程

2 图像库构建及图像预处理

2.1 图像库构建

使用放大100~200倍的相机对已知成分的纯纺或主成分含量在50%以上的混纺面料进行图像采集,每个面料样本采集一张成像清晰的图像,并以主成分名称为图像标注类别信息。

2.2 颜色空间转换

HSV颜色空间能够分离颜色、亮度及饱和度信

息,能较好反映人对色彩图像的理解和鉴别过程,适合于色彩图像处理^[8]。由于面料图像的纹理特征较为丰富,HSV 颜色空间比 RGB 颜色空间更有利于卷积神经网络处理图像特征,因此本文将图像转换为 HSV 颜色空间。

2.3 数据增强

为了使卷积神经网络进行充分地训练,本文采用数据增强技术对图像库进行扩充。由于面料成分图像各部分具有相似的特征,本文采用以下方式进行数据增强:a) 将图像统一压缩到 700×700 个像素点;b) 分别在缩放后图像的左上、左下、右上、右下和中心位置截取一张 384×384 个像素点的图像。这样可在增加图像库样本的同时,尽可能减少因缩放造成图像信息损失,充分利用图像信息。

3 卷积神经网络构建

本文参考 MobileNet 网络模型^[9]搭建了卷积神经网络结构,网络参数见表 1。该网络由 20 个不同类型的卷积层、1 个均值池化层(Average pooling layer)、1 个全连接层和 1 个 Softmax 层简单线性堆叠而成。其中,每一个卷积操作后,都先进行批标准化(Batch normalization)操作,然后通过激励函数进行非线性变换。本文网络中使用的激活函数为 ReLu 函数,空洞卷积中卷积核的膨胀率为 2。

表 1 面料成分分类卷积神经网络结构

序号	卷积类型/ 步长	卷积核大小/ 像素	输入尺寸/ 像素
1	Dilated_conv/S1	$3 \times 3 \times 3 \times 32$	$384 \times 384 \times 3$
2	Depthwise_conv/S3	$3 \times 3 \times 32$	$384 \times 384 \times 32$
3	Depthwise_conv/S1	$3 \times 3 \times 32$	$128 \times 128 \times 32$
4	Pointwise_conv/S1	$32 \times 1 \times 1 \times 64$	$128 \times 128 \times 32$
5	Depthwise_conv/S2	$3 \times 3 \times 64$	$128 \times 128 \times 64$
6	Pointwise_conv/S1	$64 \times 1 \times 1 \times 128$	$64 \times 64 \times 64$
7	Depthwise_conv/S1	$3 \times 3 \times 128$	$64 \times 64 \times 128$
8	Pointwise_conv/S1	$128 \times 1 \times 1 \times 128$	$64 \times 64 \times 128$
9	Depthwise_conv/S2	$3 \times 3 \times 128$	$64 \times 64 \times 128$
10	Pointwise_conv/S1	$128 \times 1 \times 1 \times 256$	$32 \times 32 \times 256$
11	Depthwise_conv/S1	$3 \times 3 \times 256$	$32 \times 32 \times 256$
12	Pointwise_conv/S1	$256 \times 1 \times 1 \times 256$	$32 \times 32 \times 256$
13	Depthwise_conv/S2	$3 \times 3 \times 256$	$32 \times 32 \times 256$
14	Pointwise_conv/S1	$256 \times 1 \times 1 \times 512$	$16 \times 16 \times 512$
15	Depthwise_conv/S1	$3 \times 3 \times 512$	$16 \times 16 \times 512$

表 1 续

序号	卷积类型/ 步长	卷积核大小/ 像素	输入尺寸/ 像素
16	Pointwise_conv/S1	$512 \times 1 \times 1 \times 512$	$16 \times 16 \times 512$
17	Depthwise_conv/S2	$3 \times 3 \times 512$	$16 \times 16 \times 512$
18	Pointwise_conv/S1	$512 \times 1 \times 1 \times 1024$	$8 \times 8 \times 1024$
19	Depthwise_conv/S1	$3 \times 3 \times 1024$	$8 \times 8 \times 1024$
20	Pointwise_conv/S1	$1024 \times 1 \times 1 \times 1024$	$8 \times 8 \times 1024$
21	Average pooling/S1	8×8	$8 \times 8 \times 1024$
22	Fully connected/S1	1024×5	$1 \times 1 \times 1024$
23	Softmax	—	$1 \times 1 \times 5$

注:Dilated_conv 表示空洞卷积,Depthwise_conv 表示深度卷积,Pointwise_conv 表示逐点卷积,Depthwise_conv 和 Pointwise_conv 组成一个深度可分离卷积;S1 表示步长为 1 像素,以此类推。

网络第 2 层使用深度卷积,以达到压缩特征图的目的,与传统的池化操作相比,增加网络深度的同时充分利用了特征图数据。第 3 层到第 20 层共使用 9 个深度可分离卷积,按照前一层卷积进行同等维度的特征学习,后一层卷积在对特征图进行学习的同时对特征图进行压缩和升维操作的方式交替排列。通过均值池化输入到全连接层,通过 Softmax 函数得到最终的分类结果。

网络首先使用空洞卷积技术进行原始图像特征提取。与普通卷积相比,空洞卷积可以在不增加网络计算量的情况下增大网络感受野^[10]。卷积和下采样池化与空洞卷积的比较如图 2 所示。图像 a 表示一张 6×6 像素的图像;图像 b 表示图像 a 使用 3×3 的卷积核进行步长为 1 的卷积操作后得到的结果;图像 c 表示图像 b 使用 2×2 的核进行步长为 2 的池化操作后得到的结果。图像 d 表示图像 a 使用 3×3 大小膨胀率为 2 的卷积核进行空洞卷积后得到的结果。与图像 c 相比,图像 d 保留了更多的原图信息,且需要的计算量更少。同时本文涉及的面料成分图像特征是非像素级别的,每个像素和其邻域内的像素值相近,使用空洞卷积较传统卷积操作更能高效地提取面料成分图像特征。

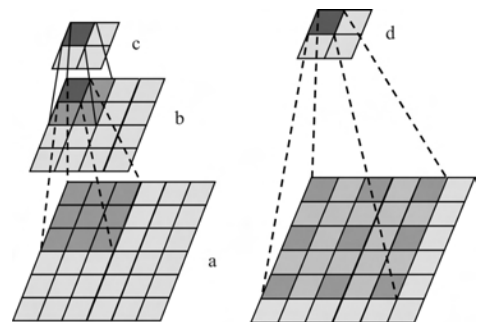


图 2 卷积和下采样池化与空洞卷积的对比
从网络的第 2 层到第 20 层,使用深度可分离卷

积(Depthwise separable convolution)来搭建网络。深度可分离卷积即将一个普通卷积拆分为一个深度卷积(Depthwise convolution)和一个逐点卷积(Pointwise convolution),普通卷积与深度可分离卷积的对比如图3所示。深度可分离卷积首先对输入数据 G 进行深度卷积,其是一种分组卷积操作,即卷积核中每个通道分别与输入数据 G 的对应通道进行卷积得到结果 F_1 ,再通过逐点卷积,即卷积核为 1×1 的卷积得到结果 F_2 。 K 代表卷积核大小,

C_i 代表 G 的通道数, G_h 代表 G 和 F 的高度, G_w 代表 G 和 F 的宽度, C_o 代表 F 的通道数,即普通卷积过程中卷积核参数个数为 $S_k = K \cdot K \cdot C_i \cdot C_o$,计算量为 $C_k = S_k \cdot G_h \cdot G_w$;深度可分离卷积过程中卷积核参数个数为 $S_d = K \cdot K \cdot 1 \cdot C_i + 1 \cdot 1 \cdot C_i \cdot C_o$,计算量为 $C_d = S_d \cdot G_h \cdot G_w$,推出 $\frac{S_d}{S_k} = \frac{C_d}{C_k} = \frac{1}{K^2} + \frac{1}{C_o}$ 。这样可在增加网络深度的同时,大量减少卷积操作计算量及卷积核参数量^[10]。

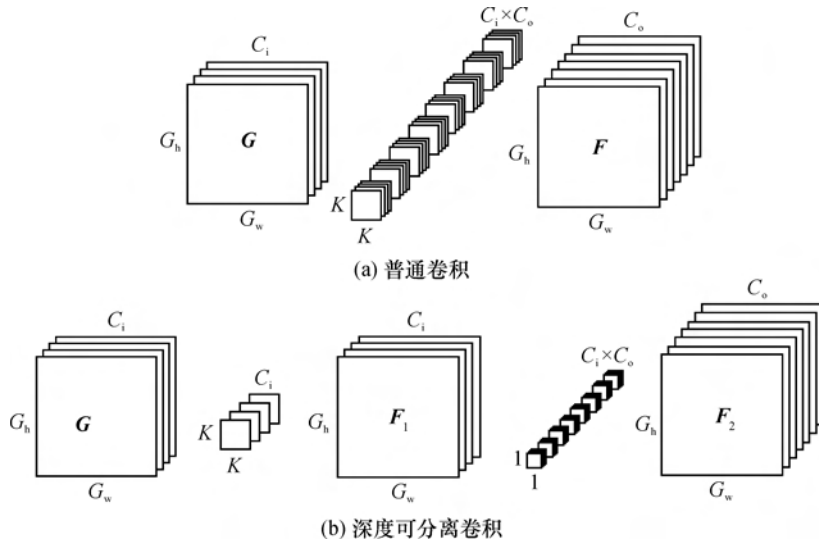


图3 普通卷积与深度可分离卷积对比

4 实验与结果分析

本文实验所用工作站操作系统为 Windows 10,主要硬件参数为:Nvidia Tesla P100-12G GPU 一块,Intel Xeon E5-2620 V4 CPU 两颗,DDR4 2400MHz 16 G 内存四条。深度学习框架采用 Keras 2.1.5,其后端使用 TensorFlow 1.7.0,Python 版本为 3.5.5。实验过程中,训练集数据量为图像库的 80%,验证集数据量为图像库的 20%,选取图像的方式为随机抽取。

实验训练过程均采用 Adam 优化器(Optimizer), β_1 、 β_2 分别为 0.9 和 0.999;损失函数使用分类交叉熵函数(Categorical cross entropy);训练次数(Epoch)为 80 次,训练网络时,训练集图像随机旋转 $0^\circ \sim 20^\circ$,水平/垂直方向分别随机偏移 $0 \sim 10\%$ 并进行随机翻转,以增强网络的泛化能力;实验分类准确率取验证集最高分类准确率。

4.1 构建图像库

使用放大 100~200 倍的相机对面料样本进行图像采集,图像大小为 3264×2448 个像素点。在构

建面料图像库时,考虑到样本平衡问题及图像库中最少类别图像数目,构建了 5 类共 4497 张图像的图像库,其中涤纶、棉、天丝、腈纶每类各 900 张,羊毛 897 张,示例图像如图 4 所示。

4.2 图像预处理

首先,裁剪掉图像中与面料主成分分类不相关的阴影部分。然后,分别对图像库中图片进行转换颜色空间及数据增强操作,将图像库由原来的 4497 张扩充到 22485 张,转换效果如图 5 和图 6 所示。

为验证图像预处理的有效性,将图像库按 3 种不同方式进行预处理,分别为:直接将 RGB 颜色空间图像压缩为 384×384 个像素点;将图像转换为 HSV 颜色空间后压缩为 384×384 个像素点;使用 RGB 颜色空间,采用 2.3 节所述数据增强方式。对比结果如表 2 所示,从表中可以看出:通过转换为 HSV 颜色空间,网络分类准确率增加了 8.56%;数据增强操作为网络分类准确率提高了 22.16%;同时使用两种方法,网络分类准确率提升了 31.42%。

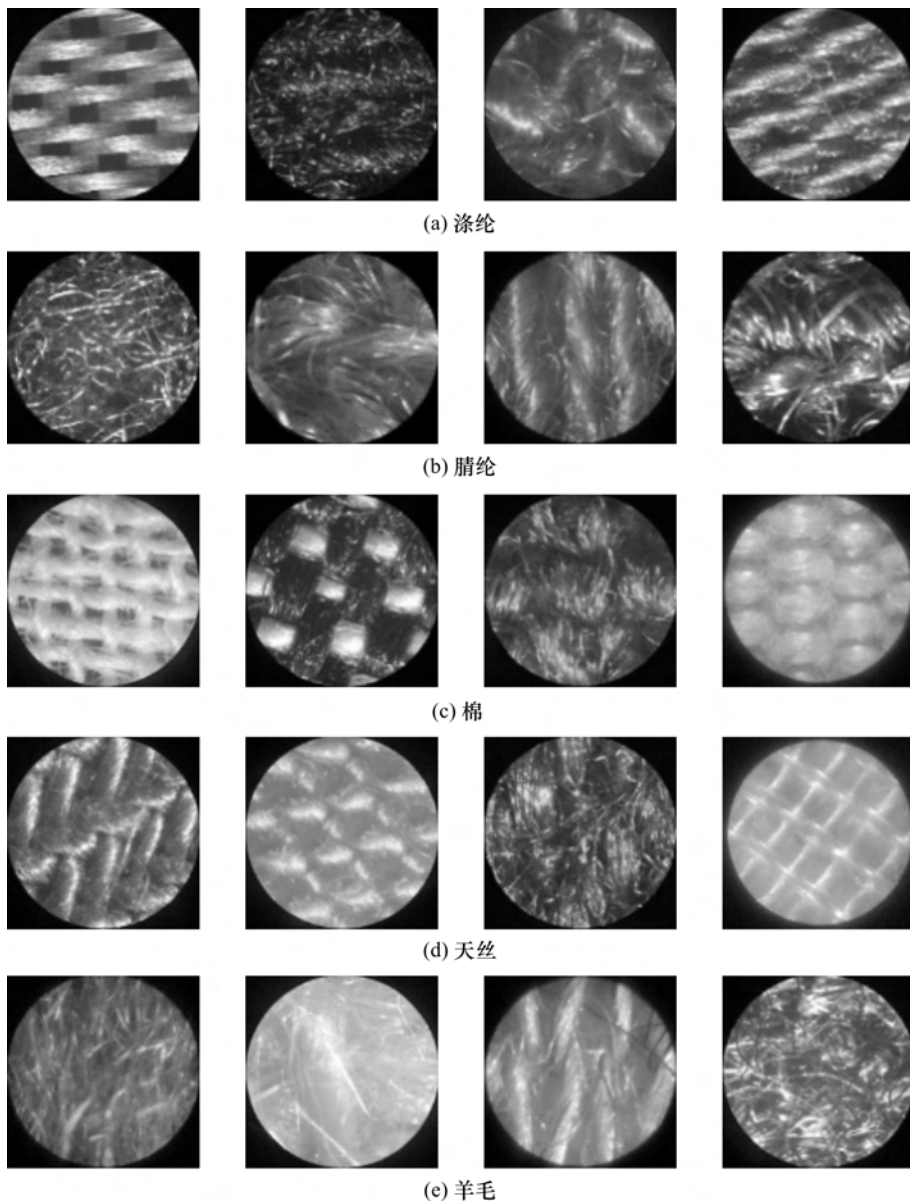


图 4 面料示例图像

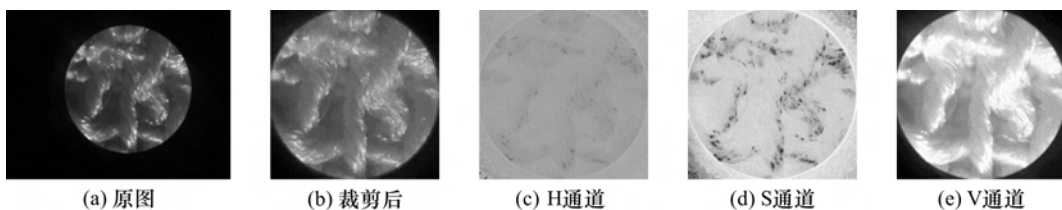


图 5 将 RGB 颜色空间转换为 HSV 颜色空间

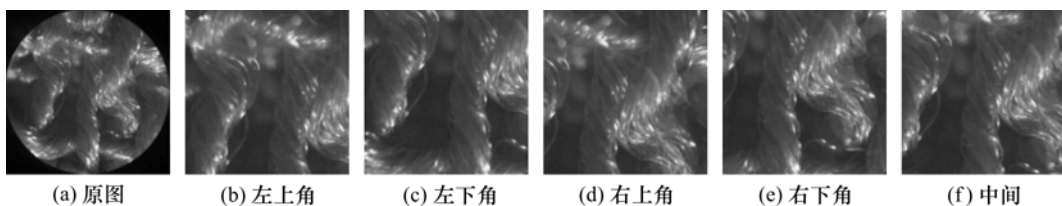


图 6 数据增强操作

表2 不同图像预处理方法后网络的分类结果

图像预处理方式	准确率/%
RGB 颜色空间,无数据增强	65.11
HSV 颜色空间,无数据增强	73.67
RGB 颜色空间,采用数据增强	87.27
HSV 颜色空间,采用数据增强	96.53

本文改变图像库中图像的尺寸,对网络进行训练并测试,实验中采用 HSV 颜色空间并进行数据增强处理。实验结果如表 3 所示,从表中可以看出,网络在输入图像尺寸为 384×384 个像素点的情况下分类准确率最高。

4.3 可视化分析

使用 Grad-CAM (Gradient-weighted class

表3 不同尺寸下的网络分类结果

图像尺寸/像素	准确率/%	训练时间/min
256×256	77.47	568
320×320	90.31	1066
384×384	96.53	1423
512×512	92.13	2357

activation mapping)算法^[11]定位类别判断区域,结果如图 7 所示。图中左侧为面料成分图像,右侧为对应热力图,颜色越深表示类别判断时越依赖该区域信息。通过对比发现,网络分类主要依据图像中面料纤维特征较为丰富的区域,而不是面料纹理信息较为丰富的纺线边缘区域,从而表明网络分类的依据并非面料的纹理特征。

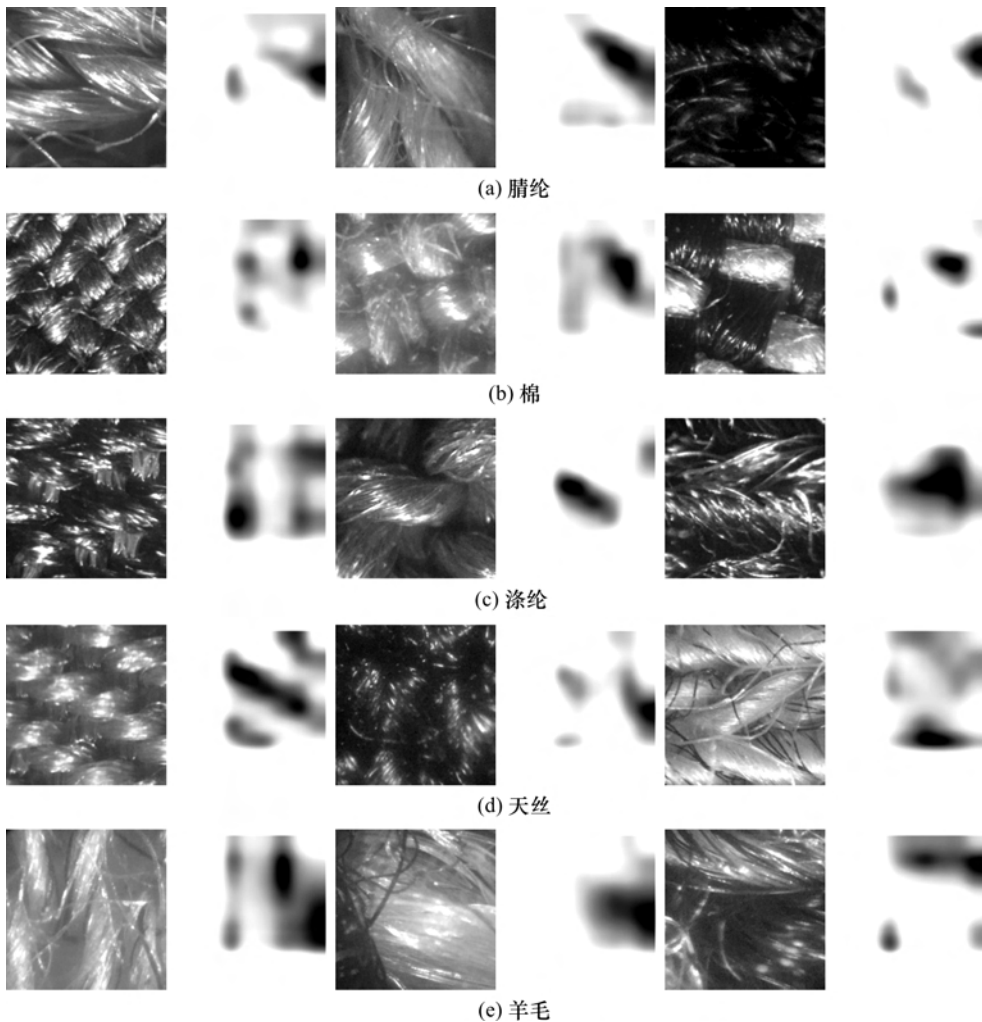


图7 面料成分图像及其类别判断区域热力图

4.4 网络结构的验证

根据本文提出的卷积神经网络和图像预处理方法,使用空洞卷积与普通卷积来验证其有效性,实验结果见表 4。从表 4 中可以看出,在本文提出的网络结构中,使用空洞卷积比使用普通卷积的准确率

提高了 3.66%。

表4 使用空洞卷积与普通卷积分类结果

卷积方法	准确率/%
空洞卷积	96.53
普通卷积	92.87

在图像预处理后,输入本文提出的网络和其他网络在网络大小、不同尺寸下的网络训练时间、分类时间、分类准确率、精确率、召回率和 F-Measure 方面进行对比,结果见表 5—表 8。对比结果可以发现:

a) 在网络规模方面,本文网络的网络参数数量为 5 种网络中最小的 2.1×10^6 个,与其他网络相比缩小 33% 以上,与网络最大的 Net-2 相比缩小近 96%。

b) 在分类性能方面,当输入图像尺寸为 384×384 个像素点时,本文网络的分类性能优于其他网络,同时训练时间和分类时间小于其他网络;当输入

图像尺寸为 299×299 个像素点时,Net-3 网络的分类性能优于其他网络;二者在分类性能上相当,但在训练时间及分类时间上本文网络(1423 min、14.6 s/ 10^3 次)明显优于 Net-3(4728 min、28.6 s/ 10^3 次)。

c) 本文网络在 Net-4 网络基础上进行优化,网络规模进一步减小,在 299×299 个像素点和 384×384 个像素点两种图像尺寸下,分类准确率分别提升 16.85% 和 1.11%,训练时间分别缩短 532 min 和 312 min,每千次分类时间分别缩短 7.9 s 和 6 s,本文网络的各类别 F-Measure(精确率和召回率的调和平均值)均不低于 Net-4。

表 5 本文网络与其他卷积神经网络的比较

网络名称	网络参数/ 10^6 个	图像尺寸 1(299×299 像素)			图像尺寸 2(384×384 像素)		
		训练时间/ min	分类时间/ (s · 10^{-3} 次)	准确率/ %	训练时间/ min	分类时间/ (s · 10^{-3} 次)	准确率/ %
Net-1	21.8	2014	19.4	95.96	3249	30.8	96.27
Net-2	54.4	5282	35.9	96.40	7644	59.2	96.32
Net-3	20.9	4728	28.6	96.04	7020	52.1	96.38
Net-4	3.2	1453	13.5	76.04	1735	20.6	95.42
本文网络	2.1	921	5.6	92.89	1423	14.6	96.53

注:Net-1 为 Inception-V3^[12],Net-2 为 Inception-ResNet-V2^[13],Net-3 为 Xception^[14],Net-4 为 MobileNet^[9],下同。

表 6 本文网络与其他卷积神经网络的 F-Measure 比较

类别	图像尺寸 1(299×299 像素)					图像尺寸 2(384×384 像素)				
	Net-1	Net-2	Net-3	Net-4	本文网络	Net-1	Net-2	Net-3	Net-4	本文网络
腈纶	96.85	97.17	95.45	79.38	93.47	96.80	96.81	97.00	96.69	97.08
棉	95.05	95.51	96.49	75.33	93.68	95.10	96.09	94.71	95.18	96.36
涤纶	93.31	93.91	94.94	67.58	90.34	93.85	93.77	94.19	93.32	93.81
天丝	96.76	97.27	97.38	83.09	95.79	97.02	96.77	97.17	96.04	97.23
羊毛	97.46	97.89	95.85	83.52	93.77	98.20	97.41	98.41	97.40	97.40

表 7 使用 384×384 像素图像本文网络与其他卷积神经网络分类性能的对比

类别	精确率/%					召回率/%				
	Net-1	Net-2	Net-3	Net-4	本文网络	Net-1	Net-2	Net-3	Net-4	本文网络
腈纶	96.96	97.17	96.63	96.96	97.61	96.64	96.44	97.37	96.43	96.56
棉	94.75	96.09	96.21	95.24	96.95	95.45	96.09	93.25	95.12	95.78
涤纶	92.99	91.72	92.18	93.10	92.30	94.73	95.91	96.28	93.53	95.37
天丝	97.17	97.17	97.17	95.29	97.38	96.87	96.37	97.17	96.81	97.08
羊毛	99.04	98.61	99.36	98.07	98.18	97.37	96.24	97.48	96.73	96.63

表 8 使用 299×299 像素图像本文网络与其他卷积神经网络分类性能的对比

类别	精确率/%					召回率/%				
	Net-1	Net-2	Net-3	Net-4	本文网络	Net-1	Net-2	Net-3	Net-4	本文网络
腈纶	96.85	97.28	93.48	74.89	90.98	96.85	97.07	97.51	84.44	96.10
棉	94.99	96.09	95.60	79.24	93.28	95.11	94.93	97.39	71.79	94.09
涤纶	92.18	92.18	93.91	62.30	89.77	94.46	95.70	96.00	73.84	90.92
天丝	96.96	97.17	99.37	85.13	97.70	96.56	97.38	95.47	81.14	93.96
羊毛	98.40	99.04	97.54	88.34	95.72	96.54	96.76	94.21	79.19	91.89

5 结 论

本文提出了基于卷积神经网络的面料主成分分类方法,实现了通过面料图像对其主成分进行分类。该方法避免了对检测面料的拆解,在一定程度上克服了传统方法在面料成分分类上的复杂性,简化面料成分分类工作,降低了检测过程对专业人员的依赖。从实验结果来看,本文提出的卷积神经网络以尽可能小的网络结构更高效地完成了面料成分分类工作,但与传统的机器学习分类器相比训练过程的计算量较大,耗时较长。在后续的工作中,将扩大面料图像库,从而进一步提高网络的泛化能力,并通过特征可视化技术探索卷积神经网络关注的图像特征,在图像预处理中对特征进行强化,进一步提升网络分类效率。

参考文献:

- [1] 杨欣卉. 近红外光谱在纤维成分含量定量分析中的应用研究进展[J].现代纺织技术,2017,25(2):37-42.
- [2] 胡觉亮.基于贝叶斯方法的织物分类研究[J].纺织学报,2004,25(1):48-49.
- [3] 应乐斌,戴连奎,吴俭俭,等.基于纤维纵向显微图像的棉/亚麻单纤维识别[J].纺织学报,2012,33(4):12-18.
- [4] 李彦冬,郝宗波,雷航.卷积神经网络研究综述[J].计算机应用,2016,36(9):2508-2515.
- [5] 景军锋,范晓婷,李鹏飞,等.应用深度卷积神经网络的色织物缺陷检测[J].纺织学报,2017,38(2):68-74.
- [6] 张宏伟,张凌婕,李鹏飞.基于深度卷积神经网络的织物花型分类[J].纺织高校基础科学学报,2017,30(2):261-265.

- [7] 冀中,刘青,聂林红,等.基于卷积神经网络的纹理分类方法研究[J].计算机科学与探索,2016,10(3):389-397.
- [8] Perona P, Malik J. Scale-space and edge detection using anisotropic diffusion[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence,2002,12(7):629-639.
- [9] Howard A G, Zhu M, Chen B, et al. Mobilenets: Efficient convolutional neural networks for mobile vision applications[EB/OL].(2017-4-17)[2018-6-18].https://arxiv.org/abs/1704.04861.
- [10] Yu F, Koltun V. Multi-scale context aggregation by dilated convolutions[EB/OL].(2016-4-30)[2018-6-18].https://arxiv.org/abs/1511.07122.
- [11] Selvaraju R R, Cogswell M, Das A, et al. Grad-CAM: Visual explanations from deep networks via gradient-based localization [C]//2017 IEEE International Conference on Computer Vision (ICCV), Venice, Italy. IEEE Computer Society,2017:618-626.
- [12] Szegedy C, Vanhoucke V, Ioffe S, et al. Rethinking the inception architecture for computer vision[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE Computer Society,2016:2818-2826.
- [13] Szegedy C, Ioffe S, Vanhoucke V, et al. Inception-v4, inception-resnet and the impact of residual connections on learning[C/OL]// AAAI Conference on Artificial Intelligence Thirty-First AAAI Conference on Artificial Intelligence,2017:4278-4284.(2016-2-4)[2018-6-18].https://arxiv.org/pdf/1602.07261.pdf.
- [14] Chollet F. Xception: Deep learning with depthwise separable convolutions[C]//2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE Computer Society,2017:1800-1807.

(责任编辑:康 锋)



高导湿运动袜的制备及其热湿舒适性能

邓秀妍^{1a}, 丁笑君^{1b}, 张伟军², 张刚², 方园^{1a}

(1.浙江理工大学, a.材料与纺织学院、丝绸学院; b.服装学院, 杭州 310018;

2.浙江东方百富袜业制造有限公司, 杭州 310018)

摘要: 针对一般运动袜的导湿性能差、穿着舒适性不佳的问题, 以高导湿纤维为原料, 根据运动功能特征进行运动袜的结构设计, 制备 6 种不同原料及组织的运动袜。以热阻、湿阻、透湿指数等作为试样热湿舒适性能的指标, 测试和对比分析了这 6 种不同运动袜的热湿舒适性能。实验结果表明: 采用高导湿纤维和以功能区进行结构设计的运动袜具有良好的热湿舒适性能; 在透湿区与最普通的纬平针棉袜相比, 其热阻降低了 77.5%, 湿阻降低了 92.7%, 透湿指数提高了 269.6%。

关键词: 高导湿运动袜; 热阻; 湿阻; 透湿指数; 热湿舒适性

中图分类号: TS186.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)01-0009-07

Research on production of high moisture-conducting sports socks and its thermal-moisture comfort performance

DENG Xiuyan^{1a}, DING Xiaojun^{1b}, ZHANG Weijun², ZHANG Gang², FANG Yuan^{1a}

(1a.Silk Institute, College of Materials and Textiles; 1b.School of Fashion Design and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2.Zhejiang Orient Befit Socks Manufacturer Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: In view of the poor moisture permeability and the poor wearing comfort of general sports socks, high-moisture fibers were used as raw materials to design the structure of sports socks according to the characteristics of sports functions. Six kinds of sports socks with different raw materials and weaving methods were prepared. Thermal resistance, moisture resistance and moisture permeability index were used as the indexes of thermal-moisture comfort performance of 6 kinds of sports socks were tested and analyzed. The results showed that the sports socks for which the high-moisture fibers were used and the structure was designed for the functional division has better thermal-moisture comfort performance. Compared with plain knit cotton socks in the moisture permeability area, its thermal resistance reduces 77.5%, moisture resistance reduces 92.7% and moisture permeability index increases by 269.6%.

Key words: high moisture-conducting sports socks; thermal resistance; moisture resistance; moisture permeability index; thermal-moisture comfort performance

0 引言

随着生活水平的提高和科学技术的发展, 健康的生活方式已越来越被人们所重视, 运动更是成为

人们日常生活中不可或缺的一部分。在运动过程中, 人们对袜类的选择首选具备休闲防护功能的运动袜^[1], 同时希望在大量运动之后袜子仍然保持干爽, 并具有优异的穿着舒适性, 因此对袜子的导湿性

能提出了更高的要求。

一般运动袜采用棉或普通化纤等原料,通过常规的成形编织工艺加工而成。虽然这类运动袜适合日常穿着,但在户外健身运动时,足部所产生的较多汗液不能及时排出,会严重影响袜子的服用性能。所以目前在专业运动袜的设计上,结合了人体工学原理和运动特征,对运动袜的结构设计作了很大改变:根据足部的受力情况,在袜底脚掌部分进行了缓冲区的设计;在脚弓处设置了透湿排汗区;在脚踝处进行了舒张圈的设计,对踝关节具有运动保护功能;在脚跟和脚尖处受力较大部分进行了特殊的耐磨组织结构设计;在脚筒部分进行了变压力设计,使压力由脚踝到膝盖处呈现梯度递减变化。高端运动袜生产企业在全球主要有意大利 X-Socks、瑞士 Compressport、美国 Under Armour(安德玛)、德国 CEP、德国 Adidas(阿迪达斯)等公司,其生产的各类运动袜主要提供给专业运动员在比赛和竞技时穿着。在国内如源自法国的伯希和(北京七星服装有限公司)、悍将(浙江东方百富袜业制造有限公司)、安踏(安踏体育用品有限公司)等专业运动袜,代表了行业内的最高水平。未来随着智能穿戴设备的兴起,运动袜不仅要具备运动时的穿着服用功能,还会具有一定的运动防护和运动管理功能,进一步提高运动袜的功能性,所以对运动袜的研究具有极其深远的现实意义。

本文依据健康和时尚的产品设计理念,通过功能性原料的应用及袜子不同功能区的结构设计,制备了高导湿运动袜;在此基础上进行了高导湿运动袜的热湿舒适性能研究,研究结果将有助于专业运动袜的设计与开发。

1 高导湿运动袜的设计与编织

1.1 导湿机理

高导湿运动袜是利用异形高导湿纤维的芯吸作用^[2]及混纺纱纤维间的孔隙形成的毛细管效应^[3]来达到袜子吸湿快干的目的;根据运动袜的功能特点,采用不同的结构设计,通过纤维原料和组织结构的变化来进一步提升袜子的导湿性能。

高导湿纤维截面呈现十字沟槽状,通过改变喷丝板孔形状及纺丝工艺条件等方法^[4]形成异形截面纤维,在纤维表面形成纵向的四个沟槽,如图1所示。在毛细管芯吸效应的作用下,能将皮肤表面汗水快速导湿至袜子表面,在空气流通的作用

下,袜子表面的汗液能迅速被蒸发,从而达到优良的导湿排汗效果。因而采用高导湿纤维进行织袜,能起到良好的导湿作用,如 Coolmax 等差别化纤维。但在高导湿纤维的应用中,纱线的捻度不能太小或过大,否则将影响织物的导湿性能。在捻度较小时,织物表面易产生起毛起球现象,会影响纤维的芯吸效应;在捻度过大时,纤维间某些部位的间隙变小,纤维间的毛细管孔径容易被堵塞,毛细管芯吸效应会受到阻碍,降低了织物的导湿性能^[5]。

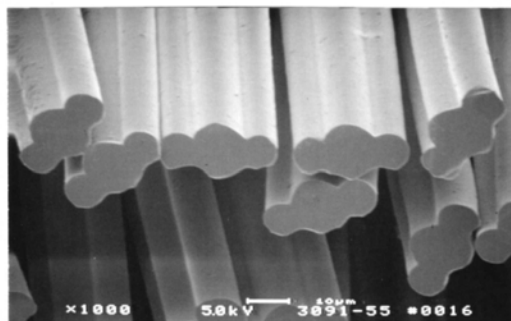


图1 高导湿纤维截面形态

高导湿运动袜功能区的设计应按照人体足部运动特征及功能特点来进行。根据运动特征,运动袜应满足以下功能:运动时脚掌的受力缓冲、脚踝关节的运动防护、腿部肌肉运动疲劳的减缓、脚跟部位的耐磨及运动时脚部汗液的快速释放^[6]。运动袜的功能区分布如图2所示。

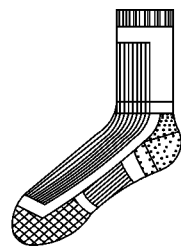


图2 高导湿运动袜功能区的分布

由于足部汗液及热量产生最多的部位是前足掌内侧、足背内侧及足弓三个区域^[7],所以导湿区主要分布在这些区域。在足背导湿区采用网眼结构,以提高脚背部分的导湿透气性;在足弓和前脚掌的高热高汗区采用毛圈及平针组织交替的结构,既透气导湿又能缓冲足部的运动冲击。高导湿运动袜组织结构的分布如图3所示。



1—纬平针组织; 2—集圈网孔组织;
3—变化平针组织; 4—毛圈组织

图 3 高导湿运动袜组织结构类型

1.2 运动袜的结构设计

运动袜由袜口、袜筒、袜跟、袜面、袜底、袜头六部分组成,为了满足运动袜在运动过程中对于吸湿导汗、脚部运动的运动缓冲及保护作用、穿着舒适性等要求,必须对不同的部位采用不同的原料及特殊的组织结构来进行设计。

专业运动袜对足部包覆性要求较高,因此在运动袜的袜面和袜底部位都加入了高弹橡胶筋线,对足部形成了一定的运动防护作用。袜头部位的运动缓冲区,采用加长的毛圈结构,以减少剧烈运动时对脚部的受力冲击。在袜面及足弓部位的透气透湿区,则采用半毛圈袜(袜底有毛圈,而袜面无毛圈,脚背薄)的织法^[8]:袜底采用 40D/2 高耐磨锦纶与高导湿纱线包覆纱进行编织,以及毛圈组织和平针组织交替的织法,形成一种良好的透气层。此时,由于纱线纤维中的孔隙与织物线圈之间孔隙的共同作用,使织物的芯吸效应有所增强,所以高导湿运动袜比普通运动袜湿舒适性更好,且袜底的加厚毛圈形成了受力缓冲层,减少了运动对脚底的冲击。袜面部分采用网眼组织,纬平针与浮线间隔编织而形成假罗纹组织的凹槽结构,通过网眼和凹槽结构达到良好的导湿排汗作用。袜跟部位的耐磨区,则加入锦纶纱线进行编织,提高袜跟的耐磨性能。高导湿运动袜各功能区的结构设计如表 1 所示。

1.3 高导湿运动袜的制备

1.3.1 原料

运动袜所采用的原料有:21S/2 高导湿纤维、21S/2 纯棉纱线、21S/2 棉/聚酯纤维纱线(65/35)、21S/2 高导湿纱线/棉(65/35)、30D/20D 锦纶/氨纶包覆纱、40D/2 高耐磨锦纶、高耐用型橡胶筋包芯纱。

1.3.2 编织设备

选用 616DF 型罗纳蒂(Lonati)电脑一体袜机,机号 E13,针数 144 N。

表 1 高导湿运动袜组织结构设计

部位	组织结构
袜口	纬平针双层扎口
	1—纬平针组织 2—集圈网孔组织(编织图如下)
袜筒	3—变化平针组织(编织图如下)
袜跟	4—毛圈组织
袜脚	袜面:延伸了袜筒的结构 袜底:每 10 横列毛圈组织与 4 横列纬平针交替编织
袜头	4—毛圈组织

注:表中编号代表图 3 中的组织结构及其分布。

1.3.3 上机工艺参数

上机工艺参数是高导湿运动袜编织的技术关键。根据运动袜的结构设计特点、编织要求^[9],高导湿运动袜的工艺参数如表 2 所示,编织工艺如表 3 所示。

表 2 高导湿运动袜工艺参数

部段名称	成品尺寸/cm	袜坯尺寸/cm	长度偏差/cm
袜脚长	21.0	21.5	±0.5
袜脚宽	8.5	8.8	±0.3
袜脚直拉	26.0	27.0	±1.0
袜脚横拉	20.0	21.0	±1.0
袜筒长	14.0	14.5	±0.5
袜筒宽	8.5	8.8	±0.3
袜筒直拉	19.0	20.0	±1.0
袜筒横拉	20.0	21.0	±0.5
袜口高	2.0	2.3	±0.3
袜口宽	8.3	8.6	±0.3
袜口横拉	22.0	23.0	±0.5

表3 高导湿运动袜编织工艺

部位	横列数	编织纱线种类
袜口	25×2	21S/2 高导湿纤维/30D 高
袜筒	86	耐磨锦纶/20D 氨纶包覆纱
袜跟	收针 28 横列数, 放针 26 横列数	21S/2 高导湿纤维与 30D/
袜脚	49+60	20D 锦纶/氨纶包覆纱、
袜头	收针 34 横列数, 放针 32 横列数	40D/2 高耐磨锦纶

2 热湿舒适性能测试

为了分析对比本文所设计、制备的高导湿运动袜热湿舒适性,试织了两组多种袜子:A组是三种采用普通原料的袜子,作为对照样;B组是三种采用高导湿纤维原料的运动袜。以热阻、湿阻、透湿指数作为热湿舒适性能的表征指标^[10],对这两组袜子进行热湿舒适性能测试及对比分析。

2.1 测试样品

试织样品规格如表4所示。

表4 测试样品规格

样品	原料比例	编织方法
A(棉袜)	$M_{\text{锦纶}} : M_{\text{橡筋}} : M_{\text{氨纶}} : M_{\text{纯棉纱线}} = 0.6 : 2.5 : 16.9 : 80.0$	1#、4# 试样各部位均采用纬平针组织,其余试样各部位组织按照表1设计加工
1# 纬平针棉袜		
2# 棉运动袜		
3# 棉/聚酯纤维运动袜	$M_{\text{锦纶}} : M_{\text{橡筋}} : M_{\text{氨纶}} : M_{\text{棉/聚酯纤维纱线(65/35)}} = 0.6 : 2.5 : 16.9 : 80.0$	
B(高导湿袜)	$M_{\text{锦纶}} : M_{\text{橡筋}} : M_{\text{氨纶}} : M_{\text{高导湿纱线}} = 0.6 : 2.5 : 16.9 : 80.0$	
4# 纬平针高导湿袜		
5# 高导湿/棉运动袜	$M_{\text{锦纶}} : M_{\text{橡筋}} : M_{\text{氨纶}} : M_{\text{高导湿纱线/棉(65/35)}} = 0.6 : 2.5 : 16.9 : 80.0$	
6# 高导湿运动袜	$M_{\text{锦纶}} : M_{\text{橡筋}} : M_{\text{氨纶}} : M_{\text{高导湿纱线}} = 0.6 : 2.5 : 16.9 : 80.0$	

2.2 测试仪器

采用美国 Thermetrics 公司生产的 TFTS 鞋袜热舒适性测试装置,该仪器可检测热阻、湿阻、透湿指数等热湿舒适性参数,可在稳定条件下对鞋袜材料的热阻(R_{ct})和耐水蒸汽阻力(R_{et})性能进行准确、可重复的测量^[11]。TFTS 具备一个独立的系统,包括气候箱、出汗发热脚模、计算机和 ThermDAC8 控制软件。其足部模型配有加热器和温度传感器,以模拟人体代谢热湿量。

2.3 测试方法

本实验采用 TFTS 鞋袜热舒适性测试装置来进行袜子的热湿舒适性相关性能的测试,测试依据的标准是 GB/T 11048—2008《纺织品 生理舒适性 稳态条件下热阻和湿阻的测定》。

热阻测试时,是在模拟人脚皮肤出汗的临界温度条件下进行的。设定脚模的表面温度为 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 、模拟袜子穿着的环境,设定微环境箱的温度为 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(65 \pm 3)\%$ 。袜子的热阻 R_{ct} (单位为 $\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{W}$)为:

$$R_{ct} = \frac{T_{\text{skin}} - T_{\text{amb}}}{Q/A} \quad (1)$$

其中: T_{skin} 为脚模表面温度, $^\circ\text{C}$; T_{amb} 为环境的温度, $^\circ\text{C}$; Q/A 为单位面积热流量, W/m^2 。

先做空白对照试验测试光脚的热阻 R_{ct0} ,再测试袜子穿着时的热阻 R_{ct1} ,最终测得的袜子的热阻为 $R_{ct} = R_{ct1} - R_{ct0}$ 。每次测试取已经稳定时 60 个

有效数据的算术平均值。

湿阻测试时,脚模表面温度为 $(35 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 、微环境箱的温度为 $(35 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 、相对湿度为 $(40 \pm 3)\%$,再设定脚模各部位的汗流量,一般在 $0 \sim 1000 \text{ mL}/(\text{hr} \cdot \text{m}^2)$ 之间,使脚模表面保持恰好完全湿润的状态。袜子的湿阻 R_{et} ($\text{m}^2 \cdot \text{Pa}/\text{W}$)为:

$$R_{et} = \frac{P_{\text{sat}} - P_{\text{amb}}}{Q/A} \quad (2)$$

其中: P_{sat} 为脚模表面气压,Pa; P_{amb} 为环境的气压,Pa。

同样,最终袜子的湿阻为 $R_{et} = R_{et1} - R_{et0}$ 。数据采集量和测试次数与热阻测试相同。

袜子的透湿指数 I_m 为:

$$I_m = \frac{K \cdot R_{ct}}{R_{et}} \quad (3)$$

其中: K 为恒定系数, $60.6515 \text{ Pa}/^\circ\text{C}$ 。

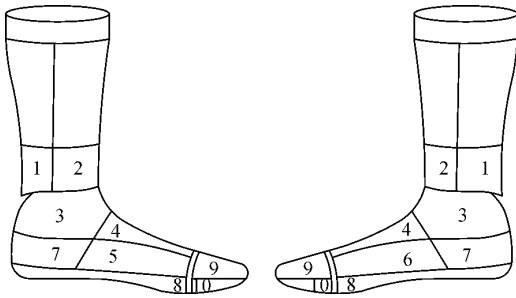
2.4 实测数据

本文设计的样品是中筒袜,袜筒高度至小腿中部,因此,试验采集脚踝至整只脚的 10 个区域的数据,如图4所示是脚模部位分区图。

对每个样品的热阻、湿阻分别测试 3 次,加权平均后作为测试结果数据,所测试的热湿舒适性参数如表5所示。

3 结果与讨论

热阻、湿阻、透湿指数这三个织物热湿舒适性的



1.小腿下部后区;2.小腿下部前区;3.脚踝;
4.脚背中部;5.脚弓内侧;6.脚背外侧;
7.脚后跟区;8.脚底;9.脚趾顶部;10.脚趾底部

图 4 脚模部位分区图

参数,各自代表了织物的散热和透湿能力,可根据纺织品终端产品用途差异来决定这三个指标具体的要求。

高导湿运动袜主要用于户外运动时穿着,由于人体在运动时足部会产生较大的热量及较多的汗液,因此高导湿运动袜服用的舒适性主要取决于热阻、湿阻和透气透湿性能。袜子的热阻越大袜子的保温性越好,袜子的散热性能就越差;袜子的湿阻越大,袜子的吸湿排汗能力越差,穿着舒适性明显下降;透湿指数的大小表明了袜子透汽透湿的能力,透湿指数越大,其排出湿气的的能力越强。因此对于运

表 5 试样热湿舒适性测试结果

部位分区	性能	样品					
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
1	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.085	0.051	0.063	0.040	0.038	0.027
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	8.45	4.32	5.21	3.28	2.93	2.63
	透湿指数	0.103	0.201	0.164	0.402	0.396	0.402
2	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.080	0.042	0.053	0.038	0.031	0.016
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	7.89	4.00	5.33	3.35	1.86	1.65
	透湿指数	0.123	0.234	0.189	0.422	0.487	0.497
3	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.083	0.047	0.057	0.043	0.033	0.021
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	8.32	4.18	5.18	2.82	1.33	0.82
	透湿指数	0.125	0.267	0.200	0.416	0.438	0.496
4	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.079	0.041	0.050	0.039	0.026	0.011
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	8.33	3.87	4.99	3.38	0.56	0.17
	透湿指数	0.118	0.298	0.231	0.411	0.495	0.529
5	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.083	0.040	0.052	0.035	0.026	0.023
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	7.98	3.52	4.67	2.95	0.95	0.74
	透湿指数	0.142	0.285	0.242	0.431	0.451	0.521
6	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.087	0.052	0.063	0.041	0.037	0.032
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	8.04	4.28	5.76	3.15	2.58	1.67
	透湿指数	0.099	0.206	0.187	0.404	0.415	0.449
7	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.083	0.049	0.064	0.042	0.037	0.035
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	8.22	4.51	5.66	2.85	1.76	1.59
	透湿指数	0.126	0.190	0.179	0.427	0.438	0.451
8	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.078	0.043	0.053	0.038	0.029	0.020
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	7.65	3.55	4.32	2.95	1.27	0.83
	透湿指数	0.167	0.301	0.239	0.455	0.509	0.528
9	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.086	0.057	0.068	0.037	0.036	0.035
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	8.56	4.87	5.98	3.29	2.78	2.65
	透湿指数	0.143	0.199	0.168	0.452	0.400	0.413
10	热阻/(m ² ·°C·W ⁻¹)	0.083	0.056	0.069	0.039	0.039	0.037
	湿阻/(m ² ·Pa·W ⁻¹)	8.44	4.92	6.01	3.44	3.00	2.83
	透湿指数	0.155	0.203	0.170	0.422	0.409	0.419

动袜来说,热阻、湿阻越小,透湿指数越大,袜子热舒适性越佳^[12]。

本实验的热湿舒适性能测试分别测量袜子的 10 个部位。足部主要散热区分别是前足掌内侧、足

背内侧及足弓,为 4、5、8 几个部位中的区域。均可通过测试验证袜子原料、不同部位组织结构对其热湿舒适性能的影响。1[#]—6[#]热湿舒适性测试结果折线图如图 5 所示。

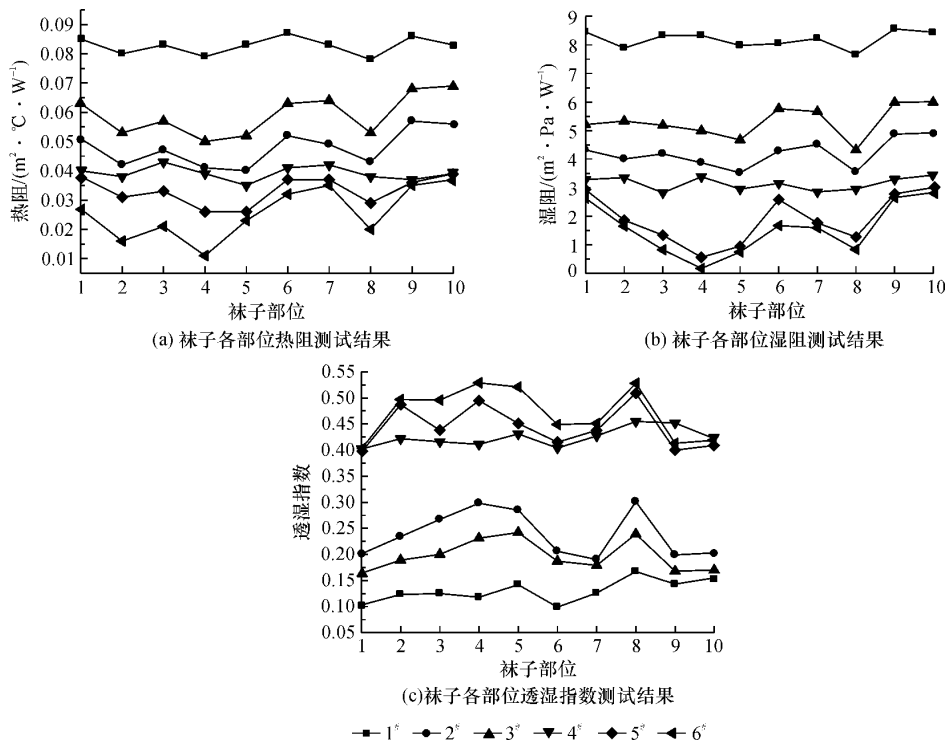


图5 袜子热湿舒适性测试结果分布

由图5可知,1[#]和4[#]的各部位热阻、湿阻、透湿指数测试数据变化比较平稳,热阻分别在 $0.080 \sim 0.090 \text{ m}^2 \cdot \text{°C} / \text{W}$ 、 $0.035 \sim 0.043 \text{ m}^2 \cdot \text{°C} / \text{W}$ 左右,湿阻约在 $7.50 \sim 8.50 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} / \text{W}$ 、 $2.50 \sim 3.50 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} / \text{W}$,透湿指数约在 $0.100 \sim 0.170$ 、 $0.400 \sim 0.460$,表明这两种袜子各个部位的热阻、湿阻、透湿指数数值变化较小,因为它们都主要以纬平针组织结构进行编织,组织结构变化不大。而另四种样品的热阻和湿阻在2、4、8部位有明显下降,透湿指数明显上升,热阻和湿阻在3、5部位有略微降低,透湿指数略微上升。测试数据的变化与组织结构的改变关系密切,部位2、3、4是由于脚背的网眼组织、纬平针与浮线间隔编织而形成的假罗纹组织的凹槽结构,通过网眼和织物的凹槽及纤维的凹槽结构达到增强散热、导湿排汗的效果。此外,部位5、8是由于袜底的毛圈组织和平针组织交替的结构,纱线纤维中的孔隙与织物线圈之间孔隙共同作用,使织物的芯吸效应有所增强,散热性能及导湿性得以提高。部位3和部位5的热阻、湿阻不如部位2、4、8小,是因为这两个区域既包含了有利于散热导湿的网眼、凹槽等组织,也包含了纬平针组织,因此不如另三个区域的热湿舒适性好。在所有运动袜中,部位9、10的热阻呈上升趋势,是因为运动袜的袜头均采用毛圈编织,虽然减缓了运动冲击,但厚度增大,不利于空气流通及散热透湿。

由6种样品所有部位的测试结果(图5)可得,热阻、湿阻从小到大,透湿指数由大到小的部位依次是:6、5、4、2、3、1,说明除了网眼等特殊组织结构对袜子的散热、吸湿导汗性能有明显提升作用外,织袜原料也是影响袜子热湿舒适性的一个重要因素,6[#]样品是高导湿运动袜,其足背热阻为 $0.011 \text{ m}^2 \cdot \text{°C} / \text{W}$ 、湿阻为 $0.17 \text{ m}^2 \cdot \text{Pa} / \text{W}$ 、透湿指数为 0.529 ,足弓内侧透湿指数为 0.528 ,具有优异的热湿舒适性能;5[#]样品由于有棉纤维的加入,比纯高导湿纤维编织的袜子热湿阻大、透湿指数小,因为虽然棉纤维有天然转曲,增大纤维与纤维间的空隙,透气性较好,加上具有亲水基团,吸湿性好,但它的回潮率较大,不利于排湿,而作为异形纤维的高导湿纤维的截面呈沟槽状,有利于纤维的导湿,因此高导湿纤维运动袜的散热及吸湿导汗性比有棉纤维混纺编织的运动袜更好;1[#]和4[#]样品均是纬平针棉袜,它们没有网眼、凹槽等变化组织结构,因此它们在2、3、4、5、8这几个部位的热湿舒适性差于同种原料的2[#]、5[#]运动袜样品;3[#]由于有聚酯纤维的加入,使其散热性差于2[#],因为聚酯纤维截面就是圆形且并无转曲,无法提供纤维间的孔隙,且其内部分子排列紧密、分子间缺少亲水结构,导致其吸湿性较差,因此其热湿阻均大于纯棉运动袜,透湿指数小于纯棉运动袜。

因为人体足部主要散热排湿的区域是4、5、8三个部位,因此主要比较袜子在这几个部位的热湿舒

适性指标,便可说明其热湿舒适性能的优劣。计算可得,6#高导湿运动袜与1#纬平针棉袜相比,因原料及组织结构的优化,使其热阻降低了77.5%,湿阻降低了92.7%,透湿指数提高了269.6%,热湿舒适性能有较大的提高。

4 结 论

本文采用实验研究的方法,研究分析了高导湿运动袜的热湿舒适性能。经过对6种样品的对比实验分析,主要结论如下:

a) 采用TFTS鞋袜热舒适性测试装置对所制备的六种不同原料和组织结构的运动袜样品进行了热湿舒适性能的测试,通过对热阻、湿阻、透湿指数试验数据的对比分析,发现原料和组织结构均是影响产品热湿舒适性能的主要因素。

b) 高导湿运动袜与普通纬平针棉袜相比,热阻降低了77.5%,湿阻降低了92.7%,透湿指数提高了269.6%,符合吸湿快干运动袜的服用要求。

c) 运动袜高热高汗区足弓和前脚掌部位采用毛圈组织和平针组织交替,足背采用网眼和假罗纹组织形成的凹槽结构设计,能很好地满足运动袜导湿透气的要求。

参考文献:

[1] Chen J Y. Study on feature and design of outdoor sports socks[C]// Proceedings of Textile Bioengineering and Informatics Symposium 2010. Shanghai: Textile

Bioengineering and Informatics Society Limited Binary Information Press, 2010; 6.

- [2] 马小英,闫红清,刘广鹏.差别化长丝透气导湿机理与面料开发[J].山东纺织科技,2009,50(1):20-23.
- [3] 张慧敏,沈兰萍.竹原纤维/Coolmax纤维导湿快干双层织物的开发[J].西安工程大学学报,2017,31(3):322-326.
- [4] Sampath M B, Senthilkumar M. Effect of moisture management finish on comfort characteristics of microdenier polyester knitted fabrics [J]. Journal of Industrial Textiles, 2009, 39(2): 163-173.
- [5] 赵恒迎. Coolpass纤维导湿性能研究及其针织物开发[J]. 针织工业, 2009(12): 20-22.
- [6] 秦志刚, 马晓红. 吸湿排汗功能纤维及其针织产品设计[J]. 天津纺织科技, 2007(3): 39-42.
- [7] 李诗沛. 基于脚部生理及物理特征的跑步袜开发[D]. 北京: 北京服装学院, 2017: 12-13.
- [8] 颜晓茵. 袜品工艺与技术[M]. 上海: 东华大学出版社, 2017: 142-145.
- [9] 方园, 王辉, 唐艳, 等. 基于ANSYS/LS-DYNA电脑袜机成圈机件的动力学分析[J]. 纺织学报, 2009, 30(7): 121-128.
- [10] 张才前, 姚菊明. 织物导湿排汗性能自动测试方法[J]. 纺织学报, 2018, 39(1): 45-50.
- [11] 陈大志, 黄秋兰, 尤志勇. 应用脚模法测试慢跑鞋的热湿舒适性[J]. 中国皮革, 2016, 45(1): 37-41.
- [12] 林登光. 针织运动服面料舒适性(热阻湿阻)评价指标研究[J]. 福建轻纺, 2011(5): 42-46.

(责任编辑: 唐志荣)



低温等离子体处理对涤纶起绒织物 数码喷墨印花的作用

吴浩¹, 崔志华¹, 金淑兰², 郑今欢¹, 郑紫竟², 陈维国¹

(1. 浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 金华洁灵家居用品有限公司, 浙江金华 321000)

摘要: 针对涤纶起绒织物表面绒毛浓密、数码喷印墨水难以渗透、容易造成露白现象的问题, 利用低温等离子体处理涤纶起绒织物, 并对其改善数码喷印效果进行研究。通过采用有机硅和氧气低温等离子体对涤纶起绒织物进行处理, 结果发现: 当疏水性有机硅等离子体处理时, 墨水在织物表面向绒毛根部的渗透性下降, 数码喷印后的表观得色深度 K/S 值相较于未处理织物有所增加; 进一步用氧等离子体处理后, 墨水织物绒毛里的渗透性提高, 并且渗透性随着氧等离子体处理的时间及功率增加而增强, 数码喷印花墨水的渗透性相较于未处理织物有明显的提升, 但其 K/S 值与未处理织物相比并未有明显变化。通过对等离子体处理涤纶起绒织物纤维的扫描电镜分析, 发现纤维表面出现被刻蚀、表面粗糙度增加的现象, 该现象的出现提升了数码喷印后织物的表观得色深度, 从而达到了研究目的。

关键词: 涤纶起绒织物; 数码喷墨印花; 低温等离子体; 得色深度; 渗透性

中图分类号: TS194.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0016-07

Effect of low temperature plasma treatment on digital inkjet printing of polyester piled fabric

WU Hao¹, CUI Zhihua¹, JIN shulan², ZHENG Jinhuan¹, ZHENG Zijing², CHEN Weiguo¹

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

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education of China, Hangzhou 310018, China;

2. Jinhua Jieling Household Products Co., Ltd., Jinhua 321000, China)

Abstract: The surface of polyester pile fabric is densely covered, the digital printing ink is difficult to penetrate and whitening phenomenon easily caused. Aiming at the above problems, the low-temperature plasma was used to treat the polyester pile fabric, and the effect on digital printing improvement was studied. The polyester fabric was subjected to hydrophobic and hydrophilic treatment by low temperature plasma. It was found that when the surface of the fabric was hydrophobic, the apparent color depth K/S value after digital printing increased obviously, compared with the untreated fabric, but the ink permeability was poor. When the surface of the fabric was hydrophilic, the permeability of the digital jet printing ink significantly improved, compared to the untreated fabric, and the permeability was dependent on the time and power of the plasma treatment. But, its K/S value did not change significantly compared to untreated fabric. Scanning electron microscopy analysis of polyester pile fabric treated by low-

收稿日期: 2018-06-29 网络出版日期: 2018-10-09

基金项目: 浙江省公益技术研究项目(LGG18B060003)

作者简介: 吴浩(1994-), 男, 浙江衢州人, 硕士研究生, 主要从事染整、数码印花方面的研究。

通信作者: 崔志华, E-mail: zhhcui@zstu.edu.cn

temperature plasma revealed that the surface of the fiber was etched and the surface roughness increased, which improves the apparent color depth of the digitally printed fabric to a certain extent, achieving the research purpose.

Key words: polyester pile fabric; digital inkjet printing; low temperature plasma; color depth; permeability

0 引言

纺织品数码印花是一种新兴的加工技术,与传统印花相比,数码印花能耗低、污染少,具有良好的印刷图案质量,可以快速适应时尚潮流,能够满足当前个性化、小批量、快反应的市场需求,已越来越受到纺织印染企业的青睐^[1-2],给纺织品印花行业带来了前所未有的发展机遇^[3]。

数码印花通常分为转移印花和直接印花,其中直接喷墨印花是用数码打印机在各种材料上直接打印出所需要的图案。直接喷印是非接触式印花,省去了制版和色浆配制过程。目前,普通纺织品数码印花需对织物进行上浆前处理,与传统印花相比缩短了工序,前处理的浆料比较稀薄,也减轻了水洗负担^[4-5],但传统的增稠剂上浆前处理可能会产生一些有毒物质和废水^[6]。涤纶起绒织物的表面绒毛浓密,在数码喷印中墨水难以渗透,容易造成露白现象,这是采用传统前处理工艺无法解决的。

目前,低温等离子体改性技术已经被用于改善纺织纤维的染色性能以及用于织物功能性整理等方面^[7],对本文的研究具有一定的启发性。其中,多位研究者通过空气低温等离子体处理的方法来赋予棉织物特殊的性能,以增加棉织物表面的亲水性^[8-10]。Pransilp等^[11]则不仅通过六氟化硫气体的低温等离子体处理棉织物,使其表面呈现疏水性;还通过氧气低温等离子体处理棉织物,增加其表面亲水性能。然而,张严等^[12]采用氦为气氛的低压射频辉光放电等离子体对棉织物进行一步法接枝聚合四甲基四乙基环四硅氧烷,赋予了棉织物疏水性能。

目前,国内外尚未见采用低温等离子体处理于改善涤纶起绒织物数码印花性能方面的相关研究。本文采用有机硅和氧低温等离子体处理涤纶起绒织物,通过变化纤维表面亲疏水性,探究低温等离子体处理对涤纶起绒织物上墨水渗透性的影响,揭示低温等离子体处理对改善涤纶起绒织物观得色深度和表面绒毛颜色渗透性的作用。

1 实验部分

1.1 实验主要材料及仪器

实验主要材料:细旦涤纶珊瑚绒织物(16.67 tex/288F 涤纶丝,克重 280 g/m²,织物表面特性的照片如图1所示),四甲基四乙基环四硅氧烷(C₁₂H₂₄O₄Si₄,工业级,浙江衢州骏顺有机硅有限公司),氧气(纯度 99.99%,苏州金宏气体股份有限公司),数码喷印分散染料墨水(杭州赛顺数码科技有限公司,工业级)。



图1 涤纶法兰绒织物

实验主要仪器:HD-1A型低温等离子体改性处理仪(常州中科常泰科技有限公司),DHG-9076A型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),DSA20型接触角测试仪(德国 Krüss 公司),SF600X型测色配色仪(美国 DataColour 公司),JSM-5610LV型扫描电子显微镜(日本电子 JEOL 公司),K-Alpha型X射线光电子能谱仪(Thermo Scientific 公司),HIROX KH-7700型三维视频显微镜(美国科视达公司),SD-1024型导带式数码印花机(杭州赛顺数码科技有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 低温等离子体处理

将细旦涤纶法兰绒织物裁剪成 17 cm×17 cm,备用;将装有四甲基四乙基环四硅氧烷的锥形瓶连接至等离子体真空腔,并加热至 80 °C 备用;将高纯氧气瓶连接至等离子体真空腔备用。

将已经裁剪的涤纶起绒织物放入低温等离子体真空腔内,抽真空,当压强降至 15 Pa 时打开开关通入备用气体,经过气体循环后调节控制压强至设定值 20 Pa,然后开启等离子体射频放电按钮,处理一定时间后关闭气体阀门,通入空气至常压后取出样品。

低温等离子体处理条件:压强为 20 Pa,功率为

25~100 W,处理时间为1~10 min。

1.2.2 数码喷墨印花

采用数码印花机对细旦涤纶起绒织物进行数码喷墨打印,打印样式为4色条(青、品红、黄、黑,尺寸为17 cm×17 cm),打印完成后在180 °C下焙烘10 min发色。

1.3 测试方法

1.3.1 织物表面元素分析

采用X射线光电子能谱仪(XPS)对低温等离子体处理后细旦涤纶绒织物的表面元素进行定量分析。

1.3.2 表面形貌观察

采用扫描电子显微镜(SEM)对涤纶起绒织物纤维表面形貌进行观测和拍摄,设定测试电压为1 kV,分辨率为1.7 nm。

1.3.3 织物接触角测试

采用接触角测试仪,用静态接触角测试法测试织物表面水滴的接触角。将5 μL去离子水滴于织物表面,60 s后开始测试,每块样品取5个点进行测量,取平均值。

1.3.4 织物表面得色深度测试

采用测色配色仪,在D65标准光源下测试数码喷墨印花后涤纶绒织物表面得色深度K/S值。

1.3.5 墨水渗透性测试

采用三维视频显微镜,在放大倍数为50倍条件下,观察并测量数码喷墨印花后织物单根绒毛长度以及墨迹长度。利用式(1)计算墨水的渗透率:

$$Q/\% = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \quad (1)$$

其中:Q代表墨水在织物上的渗透率; M_1 代表墨迹长度,cm; M_2 代表织物单根绒毛高,cm。

2 结果与讨论

2.1 低温等离子体处理后纤维表面成分分析

采用X光电子能谱(XPS)测试经过功率为100 W的等离子体处理5 min和未处理的涤纶起绒织物,结果如图2。从图2中可以清晰观察到,未经低温等离子体处理的涤纶起绒织物在结合能为284、532 eV处存在C1s和O1s两种元素的强烈电子吸收峰;经 $C_{12}H_{24}O_4Si_4$ 低温等离子体处理后,涤纶起绒织物分别在结合能为102、153 eV处存在明显的Si2p和Si2s电子吸收峰,其强度相对未处理的涤纶绒织物有非常明显的增加,这说明在涤纶起绒织物成功引入Si元素。未处理涤纶起绒织物表面虽也出现含量很低的Si元素信号峰,但由于该织物

在生产过程中经过漂白后上柔处理,上柔剂主要成分有机硅沾污所致。此外,织物经氧低温等离子体处理后,O1s电子吸收峰强度则较明显增加,这说明经过氧等离子体处理后,织物表面氧元素是有所增加的,而其表面C1s的电子吸收峰强度有所降低,这是碳在表面元素总量中相对下降而言。进一步分析得到低温等离子体处理涤纶起绒织物前后的表面元素相对含量见表1,其中经氧低温等离子体处理后织物表面O元素的含量相对于未处理织物是明显增加,经四甲基四乙基环四硅氧烷等离子体处理后织物表面的Si元素相较于未处理织物有所增加。

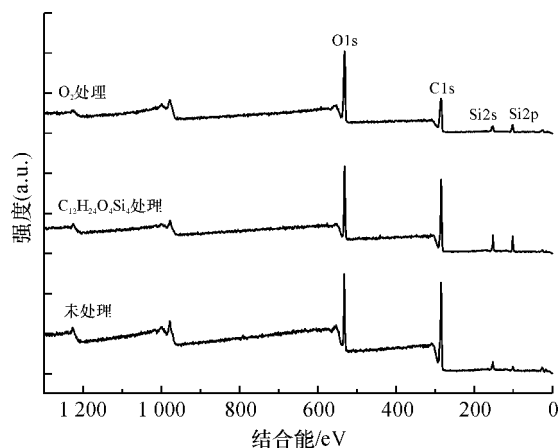


图2 低温氧等离子体处理前后涤纶起绒织物表面的XPS全谱图

表1 低温等离子体处理涤纶起绒织物前后表面元素的相对含量

处理条件	元素的相对含量/%		
	C	O	Si
未处理	67.5	27.9	4.6
$C_{12}H_{24}O_4Si_4$	64.0	25.9	10.2
O_2	54.8	39.5	5.7

深入分析低温氧等离子体处理前后涤纶起绒织物的C1s分峰谱图,见图3。表2是经氧等离子体处理后,涤纶起绒织物C1s组分的相对含量。从图3(a)和表2中可以很清晰看出,未处理的涤纶起绒织物表面有三种特征官能团(C—C或C—H、C—OH、O—C—O)。而从图3(b)以及表2发现,经氧等离子体处理后的涤纶起绒织物相较于未处理的织物表面多了一种官能团(O—C=O),并且C—OH结构的官能团的相对含量相较于未处理织物是增加的,说明其亲水性相较于未处理的涤纶起绒织物是有一定提升的。从图3(c)中可以明显的看出,经过氧等离子体处理10 min后,涤纶起绒织物表面三种官能团(C—OH、O—C—O、O—C=O)的比例相较于未处理及5 min氧等离子体处理的织物有大幅的

增加,这正可以说明其亲水性会随着氧等离子体处

理时间的增加而增强。

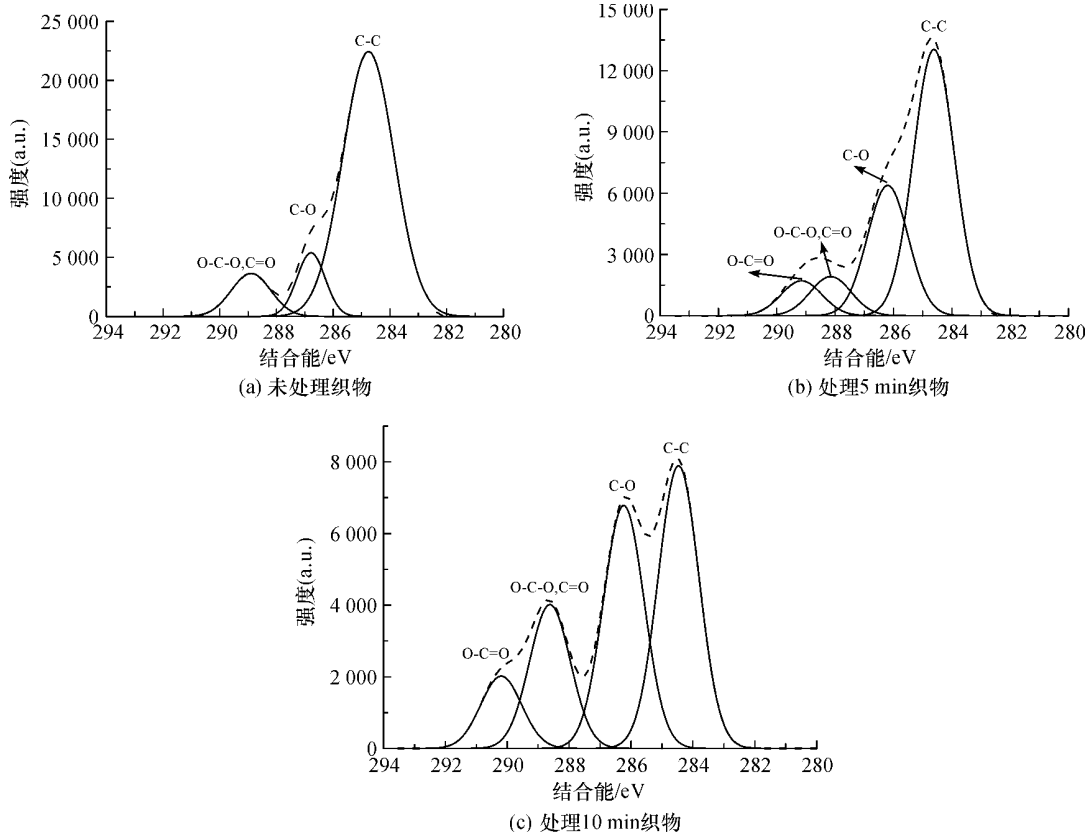


图 3 低温氧等离子体处理前后涤纶起绒织物的 C1s 分峰谱图
表 2 氧等离子体处理涤纶起绒织物后 C1s 组分的相对含量

处理条件		组分含量/%			
功率/W	时间/min	C—C/C—H	C—O/C—OH	C=O/O—C—O	O—C=O
	未处理	79.6	10.4	10.0	0
100	5	56.6	27.7	8.3	7.4
100	10	38.1	32.7	19.4	9.8

2.2 水在涤纶起绒织物表面的渗透性分析

涤纶本身是疏水性纤维,本研究中采用有机硅和氧的等离子体处理涤纶起绒织物,通过测试织物表面的接触角来描述经低温等离子体处理前后水在涤纶起绒织物表面的渗透性变化,如表 3 所示。

表 3 中,实验测量出未处理的涤纶起绒织物的接触角为 $(96.4 \pm 1.0)^\circ$,说明尽管细旦涤纶织物中存在毛细管效应,水在未处理织物上并未很快渗入,涤纶起绒织物仍然表现出一定的疏水性;有机硅等离子体处理则明显增加了水在涤纶起绒织物表面的接触角,使水更难以渗透进入毛绒之中。将有机硅等离子体处理后织物继续用氧等离子体处理,接触角转而降低,并随着处理功率越大或处理时间增长,水珠滴到织物表面即被瞬间吸收,致使接触角无法测试。较大功率或较长时间的氧等离子体处理,织物会变得更为

亲水,加之毛细管效应,使水在涤纶起绒织物表面绒毛中非常容易渗透。图 4 所示为经先有机 Si 等离子体处理后经氧等离子体处理前后涤纶起绒织物表面的接触角。研究表明,有机硅等离子体处理有阻碍水向涤纶起绒织物绒毛里渗透的作用,而氧等离子体处理则能促进水向涤纶起绒织物绒毛里渗透的作用。

表 3 低温等离子体处理对涤纶起绒织物接触角的影响

时间/min	接触角/ $^\circ$		
	功率 25 W	功率 100 W	功率 300 W
0(未处理)	96.4 ± 1.0		
1	135.9 ± 1.0	128.6 ± 1.0	125.2 ± 1.0
5	124.6 ± 1.0	—	—
10	—	—	—

注:“—”代表无法测量接触角,即表示亲水。

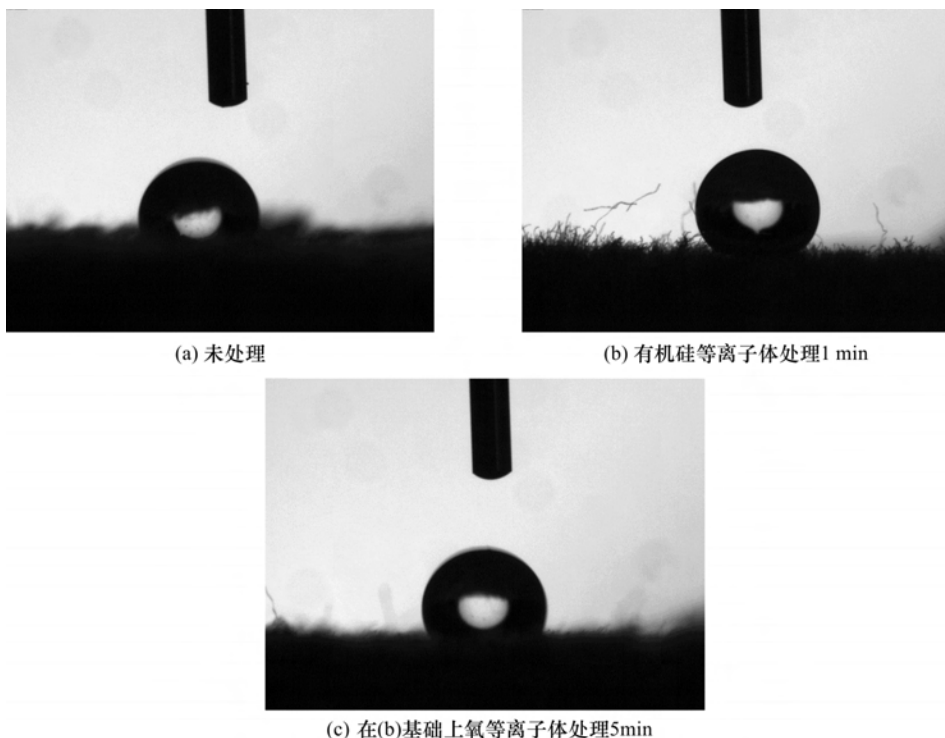
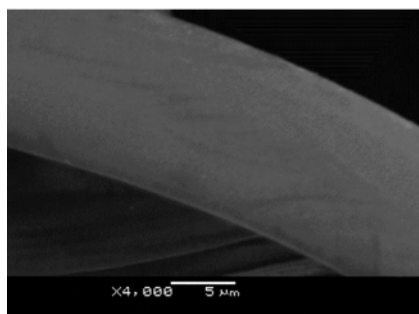


图4 涤纶起绒织物表面的接触角变化(25 W)

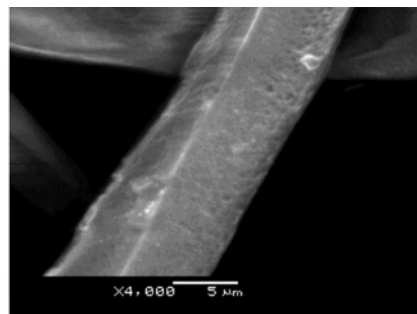
2.3 涤纶纤维表面形貌分析

对涤纶起绒织物中纤维做扫描电镜分析,如图5所示。从中可以看出经低温等离子体处理后,其表面有较为严重刻蚀作用,从而增加了涤纶纤维表面的粗糙度。表观得色深度 K/S 值是按照 Kuberlka-Munk 理论计算得出,计算公式如式(2):

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



(a) 未处理织物



(b) 低温等离子体处理织物

图5 涤纶起绒织物纤维表面扫描电镜图

2.4 低温等离子体处理对涤纶起绒织物数码喷印得色深度的影响

采用数码喷墨印花对涤纶起绒织物上喷印四种基本颜色墨水,低温等离子处理前后织物的 K/S 值如图6所示。从图6可以发现,有机硅等离子体处理后涤纶起绒织物数码喷印得色深度比未经处理的有所提高,说明有机硅等离子体处理在纤维表面形成疏水性物质,有阻碍墨水向涤纶起绒织物绒毛

式中: K 为吸收系数; S 为散射系数; R 为样品的光谱反射率。

根据式(2),粗糙的表面会形成漫反射从而降低光的反射,也就是 R 值会降低,因此表面粗糙程度的增加可以增加其表观得色深度 K/S 值。

里渗透的作用,墨水中的分散染料聚集在绒毛增加了表面的颜色深度;在此基础上进一步做氧等离子体处理,纤维表面产生了亲水性基团,促进墨水向涤纶起绒织物绒毛里渗透的作用,使得绒毛聚集分散墨水中的染料量减少,表面颜色深度(K/S 值)降低。

同时,也发现经过大功率长时间等离子体处理的涤纶起绒织物,经数码喷墨印花后 K/S 值并没有随着渗透性大大增加而有过多的降低,相较于未处理织物

也没有很明显的变化。这是由于低温等离子体处理对织物纤维表面有一定的刻蚀作用,使得织物表面粗糙度

增加,从而增加涤纶起绒织物表面的漫反射程度,一定程度上提升了织物的表观得色深度,即 K/S 值有所增加。

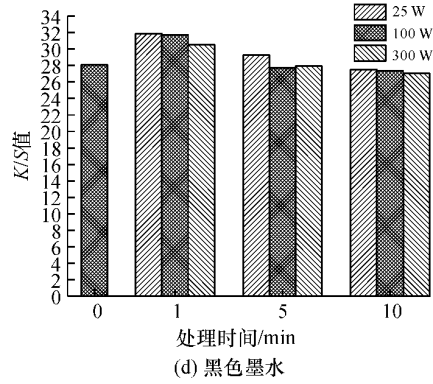
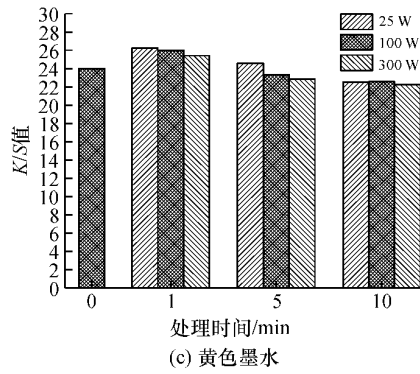
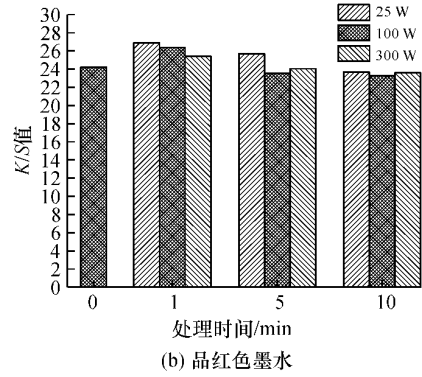
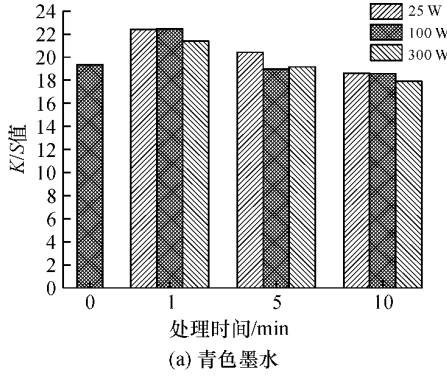


图 6 涤纶起绒织物经数码喷墨印花后的 K/S 值变化图

注:(1:有机硅等离子体处理 1 分钟;5:在有机硅等离子体处理后氧等离子体处理 5 分钟;10:在有机硅等离子体处理后氧等离子体处理 10 分钟)

2.5 低温等离子体对涤纶起绒织物数码喷印渗透性的影响

图 7 是经低温等离子体处理后,涤纶起绒织物数码喷印后的渗透率变化图。有机硅等离子体处理有阻碍墨水向涤纶起绒织物绒毛里渗透的作用,而氧等离子体处理则能促进墨水向涤纶起绒织物绒毛里渗透的作用。

性增加,墨水在其表面可以快速向下渗透,所以氧等离子体处理使涤纶起绒织物的喷墨印花渗透性较好。

从图 8 显示的涤纶起绒织物中墨水渗透性与前面水珠在涤纶起绒织物表面的渗透性和接触角变化完全相对应。图 8(b)中墨水在经过有机硅等离子体处理的比未经处理的涤纶起绒织物表面渗透性下降,染料更多停留在绒毛表面,表观颜色深度有所增加;而氧等离子体处理使涤纶起绒织物表面亲水

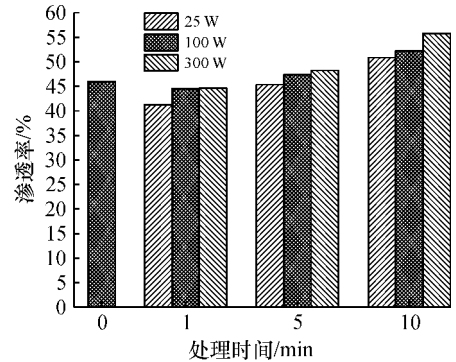
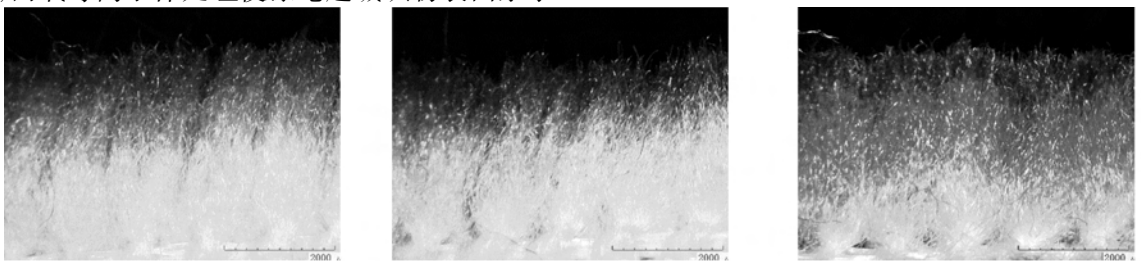


图 7 涤纶起绒织物绒毛红色墨水渗透率



(a) 未处理 (b) 有机硅低温等离子体 25 W 处理 1 min (c) 有机硅低温等离子体 25 W 处理 1 min 后,再经氧等离子体 300 W 处理 10 min

图 8 涤纶起绒织物数码喷墨印花的渗透性

3 结 论

本文根据涤纶起绒织物的特殊性,探究采用低温等离子体处理涤纶起绒织物,分析处理前后纤维表面的化学与物理结构和性能的变化,以及对数码印花涤纶起绒织物表观得色深度和墨水渗透性的影响,得到结论如下:

a) 当采用疏水性有机硅等离子体处理时,墨水在织物表面向绒毛根部的渗透性下降,数码喷印后的表观得色深度 K/S 值相较于未处理织物有所增加;进一步用氧等离子体处理后,涤纶表面亲水性增加,墨水织物绒毛里的渗透性提高,并且渗透性随着氧等离子体处理的时间及功率增加而增强,数码喷印花墨水在织物表面向绒毛根部的渗透性相较于未处理织物有明显的提升,但其 K/S 值与未处理织物相比并未有明显变化。

b) 通过对等离子体处理涤纶起绒织物纤维的扫描电镜分析,发现纤维表面出现被刻蚀、表面粗糙度增加的现象。所以,渗透性随着氧等离子体处理的时间及功率增加而增强时,绒毛表面墨水渗透性增加并未使表面得色深度明显下降,这在一定程度上得益于等离子体处理促使纤维表面粗糙度增加,提升了数码喷印后织物的表观得色深度。

因此,对涤纶起绒织物采用氧低温等离子体前处理,可以达到促进涤纶起绒织物数码喷印中墨水向表面浓密绒毛中渗透、克服印花产品露白现象的目的。

参考文献:

[1] 李敏,赵影,张丽平,等.涤纶针织物数码印花清晰度的影

响因素[J].纺织学报,2018,39(5):62-66.

- [2] 周广亮.喷墨印花产品的质量要求及控制[J].网印工业,2017(6):27-28.
- [3] 黄谷,张庆.数码印花技术在印染工业中若干问题的探讨[J].丝网印刷,2013(1):39-43.
- [4] 翟洪杰.浅谈数码印花技术[J].丝网印刷,2009(11):29-30.
- [5] 王首斌,黄辰东.环保型数码喷墨直接印花纺织墨水及其制备方法:200910301072.9[P].2009-09-16.
- [6] 张阳,王瑄,沈兰萍.棉织物数码印花工艺[J].印染,2016,6:31-33.
- [7] 孔祥璽,麻文效,高天爽.PP织物的亲金属离子功能化改性[J].合成纤维工业,2015,38(5):35-38.
- [8] Yuen C W M, Kan C W. A study of the properties of ink-jet printed cotton fabric following low-temperature plasma treatment[J]. Coloration Technology,2007,123(2):96-100.
- [9] Temmerman E, Leys C. Surface modification of cotton yarn with a DC glow discharge in ambient air [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200 (1-4): 686-689.
- [10] Pandiyaraj K N, Selvarajan V. Non-thermal plasma treatment for hydrophilicity improvement of grey cotton fabrics [J]. Journal of Materials Processing Technology,2008,199(1):130-139.
- [11] Pransilp P, Pruettiphap M, Bhanthumnavin W, et al. Surface modification of cotton fabrics by gas plasmas for color strength and adhesion by inkjet ink printing [J]. Applied Surface Science,2016,364:208-220.
- [12] 张严,李永强,邵建中,等.氮等离子体接枝聚合棉织物的疏水改性[J].纺织学报,2016,37(7):99-103.

(责任编辑:刘国金)



基于步进电机程序控制的自动缫丝机络交机构设计

周桃艮, 姚跃飞

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

摘要: 将程序控制的步进电机作为自动缫丝机络交机构动力源, 设计的络交机构体积较小, 可自主设计络交运动规律, 实现等速导丝。介绍了步进电机程序控制的络交机构运行原理, 分析了该络交机构的一些参数; 在此基础上, 选用型号为 J-4218HB4401 的步进电机对实验室的缫丝平台的络交机构进行重新设计。结果表明: 步进电机程序控制的络交机构, 可以实现等速导丝, 且可得轴向防叠周期大于 5000 次。

关键词: 步进电机; 络交机构; 程序控制; 运动规律; 参数分析

中图分类号: TS142.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0023-06

Design of traverse mechanism in automatic silk reeling machine based on stepping motor program control

ZHOU Taogen, YAO Yuefei

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

Abstract: When the stepping motor controlled by program was used as power source of traverse mechanism in automatic silk reeling machine, the size of designed traverse mechanism was smaller, the law of traverse motion could be freely designed, and the isokinetic guide silk could be realized. The operation principle of traverse mechanism controlled by the program of stepping motor was described. Moreover, the related parameters of the traverse mechanism were analyzed. On this basis, J-4218HB4401 stepping motor was selected to redesign traverse mechanism of silk reeling model in laboratory. The results showed that the traverse mechanism controlled by the program of stepping motor could achieve isokinetic guide silk, and the overlapping cycles at the axial direction exceeded 5000 times.

Key words: stepping motor; traverse mechanism; program control; law of motion; parametric analysis

0 引言

缫丝时小簇丝片的卷绕运动是由小簇的回转运动和络交机构的往复运动组成的, 自动缫丝机的络交机构一般是采用两种或多种运动复合而成的复式络交运动^[1]。目前, 主流的络交机构为周转轮系平板凸轮络交机构^[2-4], 其络交运动由三种运动复合而成, 丝条卷绕轴向重叠周期长, 具有丝片成形良好、易干燥的优点, 而且该机构运行平稳, 能适应高速缫丝^[4]。

笔者在搭建自动缫丝机实验平台时发现, 生产系统用的周转轮系平板凸轮络交机构, 因体积较大等原因, 不适用于实验平台; 另外, 周转轮系平板凸轮络交机构还不能完全实现等速导丝^[5-6], 其络交运动规律还存在着可改善的空间; 机械式络交机构的络交运动方式已固定, 不适合在实验室中研究新的络交运动方式。因此, 本文研制了一种由单片机程序控制的步进电机作为动力源的新型络交机构。该络交机构的机械结构简单、体积较小, 可实现等速导丝, 通过

计算机程序的改变可实现不同的络交运动方式。

1 步进电机程序控制的络交机构结构原理

步进电机程序控制的络交机构的控制流程示意如图1所示,控制中心为单片机,通过单片机发送信号给驱动器,控制步进电机带动络交杆运动。

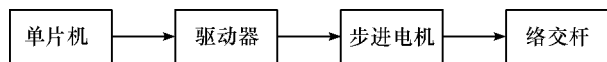
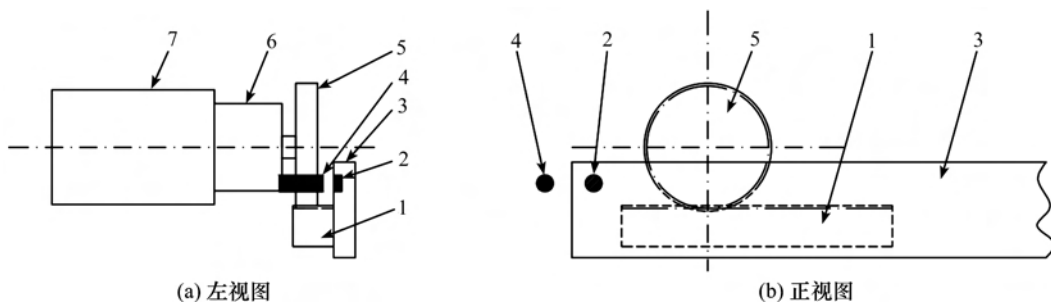


图1 控制流程示意

图2是本络交机构的结构示意,其中1为齿条,2为永磁铁,3为络交杆,4为霍尔传感器,5为齿轮,6为行星齿轮减速器,7为步进电机。



1—齿条;2—永磁铁;3—络交杆;4—霍尔传感器;5—齿轮;6—行星齿轮减速器;7—步进电机

图2 步进电机络交机构结构示意图

2 络交运动分析

步进电机是利用电磁铁原理将电脉冲信号转换成角位移或线位移的开环控制电机^[7],可根据脉冲信号精确控制行程、运动方向、速度和定位^[8],因此络交机构采用步进电机为动力源,可实现各种不同的运动规律,从而产生不同的络交运动方式。在设计络交运动时,可以利用编程来控制络交机构两端的停放曲线和步进电机速度,以优化络交方式。

因为步进电机带动齿轮齿条直接控制络交杆直线往复运动,所以当步进电机速度恒定时,络交杆运动速度也恒定,从而实现等速导丝。按照步进电机速度的变化和传统络交机构复式络交运动的分类^[9],可以将该络交机构运动规律分为下述三类。

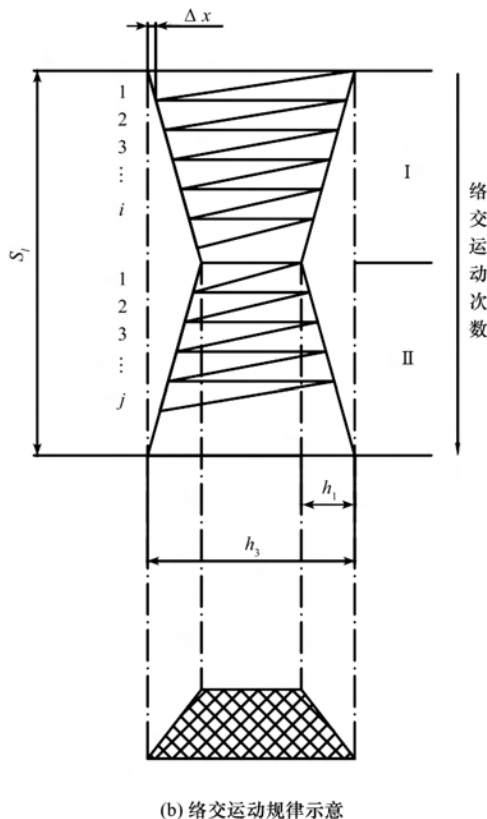
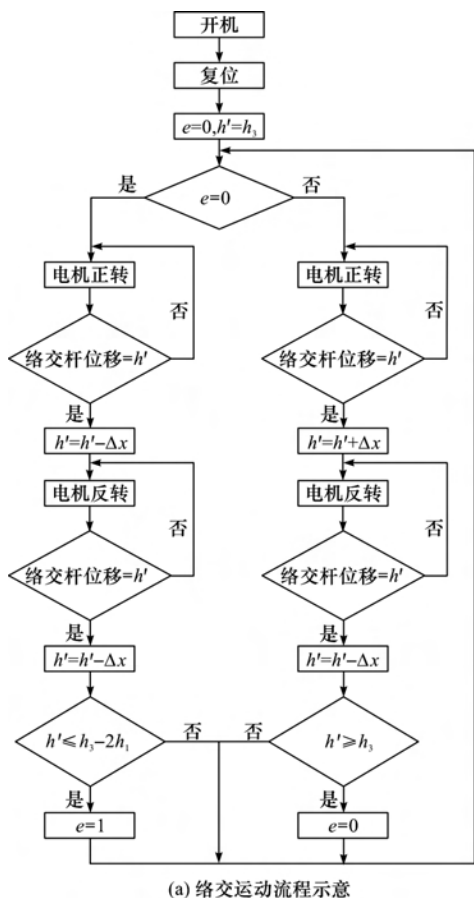
2.1 步进电机转速恒定,络交中心不变,络交动程呈周期性变化

该络交运动的流程示意图和规律示意分别如图3(a)和图3(b)所示,其中 S_i 为络交运动周期, h_1 为络交运动振幅, h_3 为络交运动总动程, Δx 为运动变化单位, e 为络交动程变化标识参数, h' 为实时络交运动动程。图3(b)中正下方对应的梯形为小瓮丝片截面形状图(理论上), i, j 为阶段I、

II的络交运动次数,可以看出络交运动动程随着络交运动次数的变化而变化。当 $e=0$ 时, h' 逐渐减小,此时每完成一次络交运动,步进电机使络交杆在两端的停放点依次向内侧靠近一个单位 Δx (阶段I),当 h' 和络交运动的主运动区宽度 $h_3 - 2h_1$ 相等时,令 $e=1$ 。当 $e=1$ 时, h' 逐渐增大,此时每完成一次络交运动,步进电机使络交杆在两端的停放点再依次向两端增加一个单位 Δx (阶段II),当 h' 和络交运动最大宽度 h_3 相等时, $e=0$,以此往复。

在实际应用时,为了防止步进电机过冲,可适当减小图1中齿轮5的直径、增大行星齿轮减速器6的减速倍数,以尽量减少络交杆惯性对步进电机的影响;同时还需选择合适的步进电机的精度、速度、静力矩和步进电机驱动器的精度等参数,尽量减少步进电机产生过冲的因素。

在实际的缫丝中,设定步进电机的运动为有规律的正反转。当步进电机的转速恒定时,整个络交杆呈规律性的直线往复运动且速度不变,因此可以实现等速导丝。丝片的卷绕角基本不变,最终丝片的成形从丝层数上看应为标准的梯形,不会出现两边高中间低的马鞍形,利于丝片成形稳定和厚度的增加。



(a) 络交运动流程示意

(b) 络交运动规律示意

图 3 络交运动规律(一)

2.2 步进电机转速恒定, 络交行程不变, 络交中心呈周期性变化

该络交运动的流程示意和规律示意分别如图 4(a) 和图 4(b) 所示, 图 4(b) 中正下方对应的梯形为小箕丝片理论上的截面形状图, 图中纵向为络交运动次数, 可以看出络交中心的位置随着络交运动次数的变化而变化。其中 h_2 为络交运动动程, e' 为络交中心变化标识参数, f 为图 4(b) 中 I、II 阶段的络交次数计数参数, 其他参数同图 3。由图 4(b) 所示, 在一次络交运动中, h' 会发生变化, 往复分别为 h_2 和 $h_2 - \Delta x$ (阶段 I) 或 $h_2 + \Delta x$ (阶段 II)。当 $e' = 0$ 时, 络交中心向右侧偏移, 此时每完成一次络交运动, 步进电机使络交杆在两端的停放点依次向右侧靠近一个单位 Δx (阶段 I), 当 $f \cdot \Delta x$ 和络交运动振幅 h_1 相等时, 络交杆右端停放点到达整体络交范围的右边缘, 此时令 $f = 0, e' = 1$ 。当 $e' = 1$ 时, 络交中心向左侧偏移, 此时每完成一次络交运动, 步进电机使络交杆在两端的停放点依次向左侧靠近一个单位 Δx (阶段 II), 当 $f \cdot \Delta x$ 和络交运动振幅 h_1 相等时, 络交杆右端停放点到达整体络交范围的左边缘, 此时令 $f = 0, e' = 0$, 以此往复。最终丝片的成形从丝层数上看也应为标准的梯形。在实际的

应用中, 为了防止步进电机过冲, 也应选择合适的步进电机、步进电机驱动器、齿轮 5、行星齿轮减速器 6 的相关参数。

2.3 其他络交运动规律

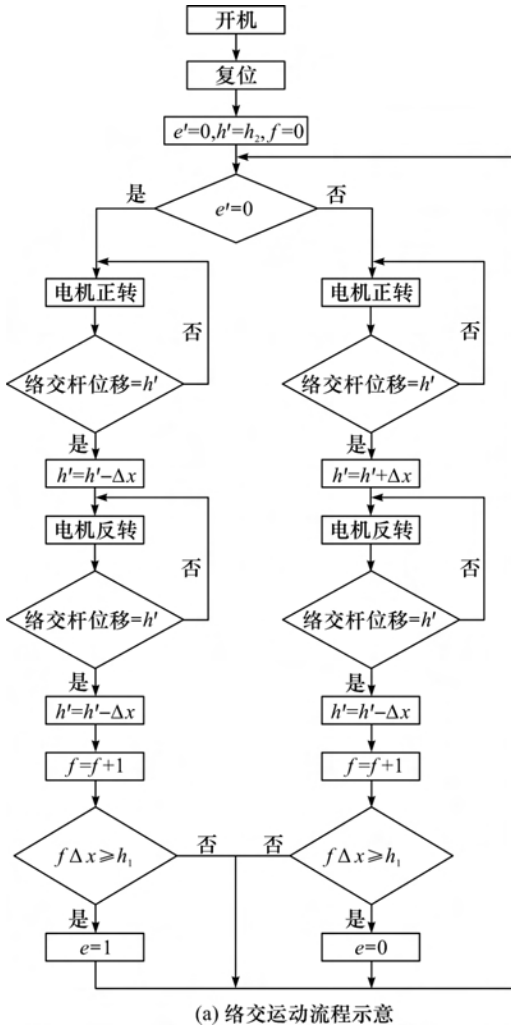
此类络交运动规律可以是 2.1、2.2 所述运动规律的任意叠加, 也可以重新设计络交杆两端停放点的曲线, 依靠编程使步进电机实现运动, 因此可以在等速导丝的基础上, 进一步扩大络交运动轴向重叠周期, 增强防叠效果。

当丝条卷绕到丝片边缘时, 要防止丝片边缘折返时产生重叠高起, 可通过控制步进电机的运动变化使折返的位置变化, 改善丝片成形。当步进电机速度实时变化时, 络交杆运动速度也随之变化, 因此步进电机速度变化的络交运动规律理论上不能实现等速导丝, 但是可以通过控制步进电机的加速度, 使效果接近于等速导丝。在设计运动规律时, 可以使络交杆在靠近两端停放点时逐渐减小速度, 减少直线往复运动切换方向时带来的冲击。

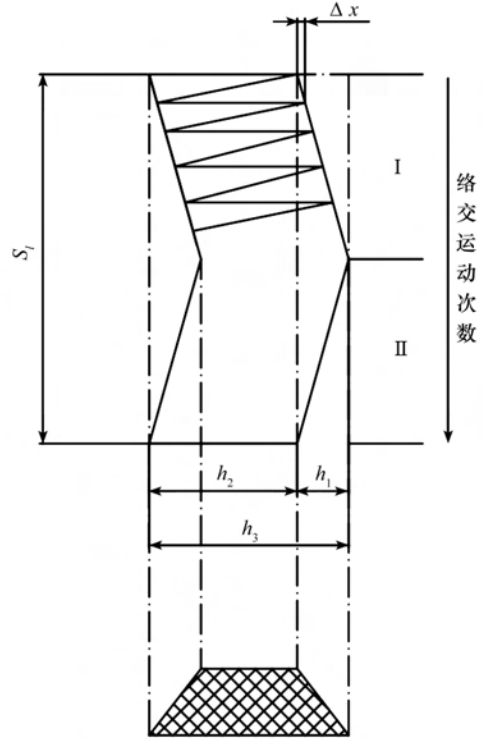
3 参数分析

3.1 箕络速比分析

箕络速比是小箕转速 (r/min) 和络交机构往复



(a) 络交运动流程示意



(b) 络交运动规律示意

图4 络交运动规律(二)

速度(次/min)的比值,决定着周向防叠周期。当箕络速比选择不当时,每次络交运动的起始点和终止点为同一点,或者卷绕在小箕上的丝条路径重复过多,这样会导致丝条相互重叠,在小箕表面产生绳带状凹凸不平的现象。重复的丝圈相互嵌入,工人操作时找头弃丝困难,容易产生乱丝,影响质量和产量;产生凸边,将导致成形不稳定;干燥不良,丝胶相互胶着,将影响退绕^[9]。因此,箕络速比的确定至关重要。

箕络速比和小箕转速、络交机构往复速度(次/min)有关,当步进电机速度恒定时,络交运动动程不同,则络交机构往复速度也不同,因此不同络交运动规律的箕络速比也存在一定的差异。下面对上述2.1和2.2中两种情况的箕络速比做逐一分析。

3.1.1 步进电机转速恒定,络交中心不变,络交动程呈周期性变化

结合图3的运动规律可知,每次络交运动动程变化的单位为 Δx ,则当络交运动处于I阶段时,第*i*次络交运动的总路径长 l_i 为:

$$l_i = 2h_3 - (2i - 1)\Delta x \quad (1)$$

同理,当络交运动处于II阶段时,第*j*次络交运动的总路径长 l_j 为:

$$l_j = 2(h_3 - 2h_1) + (2j - 1)\Delta x \quad (2)$$

当步进电机的转速恒定时,假设图2中齿轮1齿距为*m*,齿数为*n*,行星齿轮减速器减速倍数为*a*,则络交机构往复速度 ω_l (次/min)和步进电机转速 ω_0 (r/min)的关系为:

$$\omega_l = \frac{\omega_0/a}{l_{i(j)}/mn} = \frac{mn\omega_0}{al_{i(j)}} \quad (3)$$

设小箕转速为 ω_x (r/min),则箕络速比*k*为:

$$k = \frac{\omega_x}{\omega_l} = \frac{a\omega_x l_{i(j)}}{mn\omega_0} \quad (4)$$

将式(1)、(2)代入(4)中,则有:

$$k = \begin{cases} \frac{a\omega_x [2h_3 - (2i - 1)\Delta x]}{mn\omega_0}, & i=0, 1, 2, 3, \dots, \text{阶段 I} \\ \frac{a\omega_x [2h_3 - 4h_1 + (2j - 1)\Delta x]}{mn\omega_0}, & j=0, 1, 2, 3, \dots, \text{阶段 II} \end{cases} \quad (5)$$

由式(5)可知,当小笼转速 ω_x 为恒定值时,箠络速比在 I、II 阶段均为一个单调变化的变值,因此采用此种络交运动规律有较好的周向防叠效果^[9]。

随着丝片厚度的增加,为了保证丝条线速度的不变,部分自动缫丝机会实时减小小笼转速^[10]。当小笼转速实时减小时,由式(5)可知,阶段 I 中的箠络速比值是一个逐渐减小的变值;阶段 II 中的箠络速比为一个不确定值,需要根据实际的络交运动变化量 Δx 和小笼转速 ω_x 的变化量来确定。

3.1.2 步进电机转速恒定,络交动程不变,络交中心呈周期性变化

结合图 4 的运动规律可知,此种络交运动规律的动程分别为 $h_2 - \Delta x$ (阶段 I) 和 $h_2 + \Delta x$ (阶段 II),由式(3)可知,其箠络速比为:

$$k = \begin{cases} \frac{a\omega_x(h_2 - \Delta x)}{mn\omega_0}, & \text{阶段 I} \\ \frac{a\omega_x(h_2 + \Delta x)}{mn\omega_0}, & \text{阶段 II} \end{cases} \quad (6)$$

可知当小笼转速 ω_x 为恒定值时, k 在 I、II 阶段均为定值。假设箠络速比 k 的整数部分为 k' ,络交机构的周向重叠周期为 S_z (次), C 为任意正整数,则它们之间的关系如下式所示:

$$(k - k')S_z = C \quad (7)$$

由式(7)可知,若要使周向重叠周期 S_z 尽量大,箠络速比 k 应为无穷小数,且 $k - k'$ (分数表示)的分母应尽量大。

当小笼转速 ω_x 实时减小时,由式(6)可知, I、II 阶段的箠络速比均为逐渐减小的变值,则此种络交运动规律拥有较好的周向防叠效果^[9]。

3.2 络交机构轴向重叠周期分析

丝条在卷绕中发生的重叠现象可以通过周向防叠和轴向防叠两种方法来解决。轴向防叠是指通过复式络交运动,使络交起始点位置在轴向发生周期性变化,图 4 和图 5 中的 S_l 指的就是轴向防叠周期。很显然, S_l 越长,防叠效果越好^[9]。

步进电机传动的络交机构运动规律理论上有无数种,因此其络交运动轴向防叠周期理论上可达无穷大。按照上述 3.1 和 3.2 这两种运动规律来分析,其络交运动轴向防叠周期 S_l 和各参数的关系如下式所示:

$$S_l = \frac{2h_1}{\Delta x} \quad (8)$$

细分驱动器能够对步进电机的相电流进行控制,从而达到细分步进电机步距角的目的^[11]。假

设步进电机运动的最小单位是步距角 θ ,步进电机驱动器的实际细分数为 b ,可知每个脉冲对应的齿轮 1 (见图 1) 的步进角度为 $\theta/(ab)$ ^[12],则每个脉冲对应络交杆移动距离 Δd 和各参数满足下列关系式:

$$\frac{\theta/(ab)}{360} = \frac{\Delta d}{mn} \quad (9)$$

化简得:

$$\Delta d = \frac{mn\theta}{360ab} \quad (10)$$

即络交运动变化的最小单位为 Δd ,可知实际运动变化单位 $\Delta x \geq \Delta d$ 。轴向防叠周期越大,防叠效果越好,当 $\Delta x = \Delta d$ 时,轴向络交周期 S_l 达到最大。将式(10)代入到式(8)中可得轴向防叠周期最大值为:

$$S_l = \frac{720abh_1}{mn\theta} \quad (11)$$

4 实验验证

根据前述设想和分析,在实验室的小型缫丝平台中进行了实验。选用的步进电机型号为 J-4218HB4401,电机的步距角 θ 为 1.8° ;驱动器为雷赛 DM542,最高可达 128 细分,在实验中设定细分数 b 为 32;减速器减速倍数 a 为 3;传动齿轮为 1 模 45 齿 (n 为 45),齿距 m 为 3.14 mm。按照最常用的周转轮系平板凸轮络交机构,其络交运动的振幅宽度为 19 mm^[5],即 $h_1 = 19$ mm。以速度恒定,络交中心不变,络交动程呈周期性变化的运动规律设计络交运动,在实现了等速导丝的基础上,所得轴向防叠周期约为 5163 次。在实际的缫丝作业中,可通过选择电机、驱动器和齿轮的相关参数,大幅增加此络交机构的轴向重叠周期。

5 结论

步进电机程序控制的络交机构最大的优点是络交运动规律和运动速度可自由设计。本文通过对原理和参数分析的基础上,选用了型号为 J-4218HB4401 的步进电机设计改装现有的络交机构,通过控制步进电机速度,不但实现了等速导丝,且所得轴向防叠周期大于 5000 次。由于设计改装的络交机构结构简单,体积相对较小,既适用于实验室环境的小型自动缫丝机试验平台上,还可以通过选择电机、驱动器和齿轮的相关参数,应用于缫丝、复摇等生产中。

参考文献:

- [1] 白伦.长丝工艺学[M].上海:东华大学出版社,2011:105.
- [2] 杭州纺织机械厂,杭州新华丝厂.自动缫丝机理论与管理[M].北京:纺织工业出版社,1985:159.
- [3] 钱有清.自动缫丝机保全保养工技术培训教材[M].北京:中国纺织出版社,2010:20-21.
- [4] 徐作耀.中国丝绸机械[M].北京:中国纺织出版社,1998:64-65.
- [5] 徐作耀.自动缫丝机络交机构运动规律图解分析[J].纺织学报,1984,5(7):23-28.
- [6] 钱永年,杨礼直.应用反平行四边形机构改进自动缫丝机络交装置性能[J].江苏丝绸,2001(6):1-5.
- [7] 邢然,郑国昆,任晓伟,等.步进电机加减速曲线设计方法研究[J].工程建设与设计,2018(6):48-49.
- [8] 魏印龙,张向阳,孔令扬.基于 AT89C51 单片机的步进电机控制系统设计[J].科技广场,2016(8):184-189.
- [9] 苏州丝绸工学院,浙江丝绸工学院.制丝学(下)[M].北京:中国纺织出版社,1993:192-193.
- [10] 许才定,孔育国.中日两国缫丝机发展简史与差距简析(下)[J].国外丝绸,2005(6):18-22.
- [11] 梁伟.基于单片机的步进电机细分驱动系统设计[J].中国设备工程,2017(11):70-72.
- [12] 唐立.步进电机细分驱动系统设计[J].机电信息,2017(27):90-91.

(责任编辑:刘国金)



生物基苯并噁嗪的来源及性能研究进展

楼永坚, 赵忠祥, 蔡东荣, 付飞亚, 刘向东

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 苯并噁嗪树脂作为一类新型热固性树脂, 具有低收缩率、低介电常数、低吸水性和灵活分子设计性等独特性能, 受到学术界和工业上极大关注。在石油资源逐渐枯竭和全球性气候变暖的背景下, 以天然可再生原料为基础的生物基苯并噁嗪树脂在原料来源及性能提升等方面的研究均取得较多进展。文章聚焦于生物基苯并噁嗪树脂的酚类来源, 以木质素分解酚类、植物提取酚类、以及生物质衍生酚类三个类别归纳分析近年来生物基苯并噁嗪的研究进展, 探究各种生物基苯并噁嗪的结构与性能相关规律, 并展望今后生物基苯并噁嗪的研发方向。

关键词: 生物基苯并噁嗪; 酚类来源; 合成; 性能

中图分类号: TQ323.42

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)01-0029-08

Research progress on the sources and properties of bio-based benzoxazines

LOU Yongjian, ZHAO Zhongxiang, CAI Dongrong, FU Feiya, LIU Xiangdong

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

Abstract: Benzoxazine resin, as a new type of thermosetting resin, has attracted great academic and industrial attention due to its unique properties such as low shrinkage, low dielectric constant, low water absorption and flexible molecular design. Under the background of gradual depletion of oil resources and global warming, benzoxazine resins based on natural renewable raw materials have made much progress in terms of raw material sources and performance improvement. This paper focused on the phenolic sources of bio-based benzoxazine resins, summarized the research progress of bio-based benzoxazine in recent years by categorizing the lignin decomposition of phenols, plant extracts of phenols, and biomass-derived phenols, explored the relevant laws of structure and properties of various bio-based benzoxazines, and looked forward to the development direction of bio-based benzoxazines in the future.

Key words: bio-based benzoxazine; phenolic sources; synthesis; property

0 引言

苯并噁嗪是一类在酚醛树脂基础上发展起来的新型热固性树脂。相较于传统酚醛树脂, 苯并噁嗪具有更优良的力学性能、热稳定性、耐腐蚀性和电绝缘性等^[1], 它克服了酚醛树脂固化时有小分子放出、体积收缩的缺点^[2-4], 因而受到国内外学者和企业人员的极大关注。目前, 苯并噁嗪树脂已广泛应用于航天航空^[5],

汽车零部件^[6], 树脂传递模塑^[7]和电子封装^[8]等领域。

近年来, 随着石油资源不断枯竭, 环境问题日益严峻, 人们对符合环保和可持续发展的材料需求更加迫切, 同时原油价格上涨, 也使生物基材料的大规模应用变得更加现实, 目前已有一些天然可再生高分子材料得到工业化生产, 如聚乳酸(PLA)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)等^[9]。苯并噁嗪树脂作为一类性能优异, 应用广泛

的热固性树脂也同样引起学者对其天然可再生化研究的兴趣,更基于苯并噁嗪特有的灵活分子设计性特点^[10-11],不断有新的生物基原料被引入到苯并噁嗪制备中。苯并噁嗪树脂虽然性能优异,但也有一些共同的缺点,如固化温度较高、固化产物较脆等,因此许多学者在合成生物基苯并噁嗪的同时,也对如何改善树脂这些缺陷方面进行了研究。

苯并噁嗪树脂有几种异构体,如无特殊说明,通常意义上指的是 3,4-二氢-2H-1,3-苯并噁嗪,由一分子酚类、一分子伯胺和两分子甲醛,在一定条件下经 Mannich 缩合形成含氮、氧杂原子的六元环单体,再在加热或催化剂的作用下,开环固化而成。苯并噁嗪合成方法主要有溶剂法^[12]和无溶剂法^[13]。目前无溶剂法因其经济、绿色和高产率成为工业合成主流,这也为生物基苯并噁嗪绿色合成奠定基础。甲醛作为合成苯并噁嗪必须的原料之一可由甲醇氧化合成,而甲醇也已经通过对秸秆等有机废弃物发酵大量合成^[14]。生物基伯胺由于种类较少,在合成生物基苯并噁嗪的研究中贡献不大。因此本文以生物基酚类来源对近年来各种合成的生物基苯并噁嗪进行分类,进一步探究各种生物基苯并噁嗪的分子结构对树脂性能的影响,为今后制备性能更优良、更具竞争力的生物基苯并噁嗪树脂提供参考。

1 生物基苯并噁嗪

1.1 木质素分解酚类苯并噁嗪

木质素分解酚类指的是一系列存在于木质素中,可通过热解、氢解、水解及酶解等一系列化学方法提取的生物基酚类。木质素是由三种醇单体(对香豆醇、松柏醇、芥子醇)通过醚键和碳碳键相互连接形成的具有三维网状结构的生物高分子^[15]。在木本植物中,木质素约占 25%,是世界上第二位最丰富的有机物。在我国,造纸废水一直是工业废水主要来源之一,每生产 1 吨纸品会产生 100~200 吨废水,几乎是世界水平的 10 倍^[16],而造纸废水中木质素含量为 20~25 g/L^[17]。因此通过对废水中木质素进行合理提取^[18],可获得大量愈创木酚、香草醛和阿魏酸等生物基酚类,它们的化学结构如图 1 所示。

愈创木酚作为其中产量最大、分子结构最为简单的木质素源酚类,较早用于苯并噁嗪合成。Wang 等^[19]用愈创木酚与糠胺、多聚甲醛通过无溶剂法,在 70 °C 下反应 1 h,制得全生物基苯并噁嗪(图 2, A1),产率高达 92%;同时又将十八胺代替糠胺制得

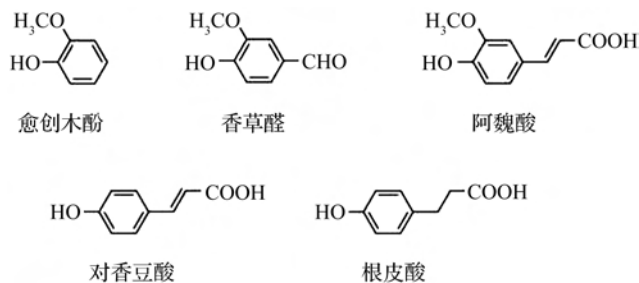


图 1 木质素分解酚类化学结构

另一种生物基苯并噁嗪(图 2, A2),并将两者按不同比例共混固化。研究表明,当糠胺苯并噁嗪与十八胺苯并噁嗪的共混摩尔比超过 1:2 时,能进行均相共聚。同时 Wang 等^[19]还发现,呋喃环能提高苯并噁嗪树脂的交联密度和热力学性能,也对开环固化有加速作用。Wang 等^[20]进一步研究了糠胺苯并噁嗪的固化机理,发现添加 5 mol% 对甲苯磺酸甲酯能明显提高苯并噁嗪的固化速率和残碳率,降低其固化温度,并提出一些固化机理来解释对甲苯磺酸甲酯的催化作用。

香草醛又名香兰素,最早发现于香草豆中,是一种重要的食用香料。除了从香草豆、香荚兰豆中提取外,也可从木质素中碱解获得,或直接工业合成。香草醛化学结构与愈创木酚相比,苯环对位上多一个醛基,这赋予了香草醛苯并噁嗪独特的性能。Sini 等^[21]以香草醛,多聚甲醛和糠胺通过无溶剂法合成全生物基苯并噁嗪(图 2, A3)。该苯并噁嗪固化后具有极高的玻璃化转变温度(270 °C),优异的热力学性能和黏附性。其交联固化机理一部分是呋喃环的亲电取代交联;另一部分则是醛基先因受热氧化形成羧基,再进一步发生脱羧反应形成交联。通过 TG-MS 检测证明,该苯并噁嗪在固化温度范围内(179~240 °C)有一定量 CO₂ 分解产生。Van 等^[22]以香草醛/苯胺合成一种用于表面活性剂的苯并噁嗪。该苯并噁嗪的醛基能与胺进一步反应,从而接枝上一些含有胺基终端的线型聚合物,起到表面活性剂的作用。

阿魏酸和对香豆酸均含苯丙烯酸结构,化学性质十分相似。Comi 等^[23]以阿魏酸、对香豆酸和根皮酸及其甲酯类分别与苯胺/甲醛反应合成苯并噁嗪(图 2, A4-A6),研究发现,含有共轭不饱和键的苯并噁嗪树脂,其热稳定性较差,易在固化高温中部分降解,需要加入(BF₃·Et₂O)催化剂来降低固化温度;同时还发现,被甲酯化后各酸合成的苯并噁嗪具有更高的玻璃化转变温度,这归因于酯基形成及酯交换作用。相似的,Fromowicz 等^[24]以 7-羟基

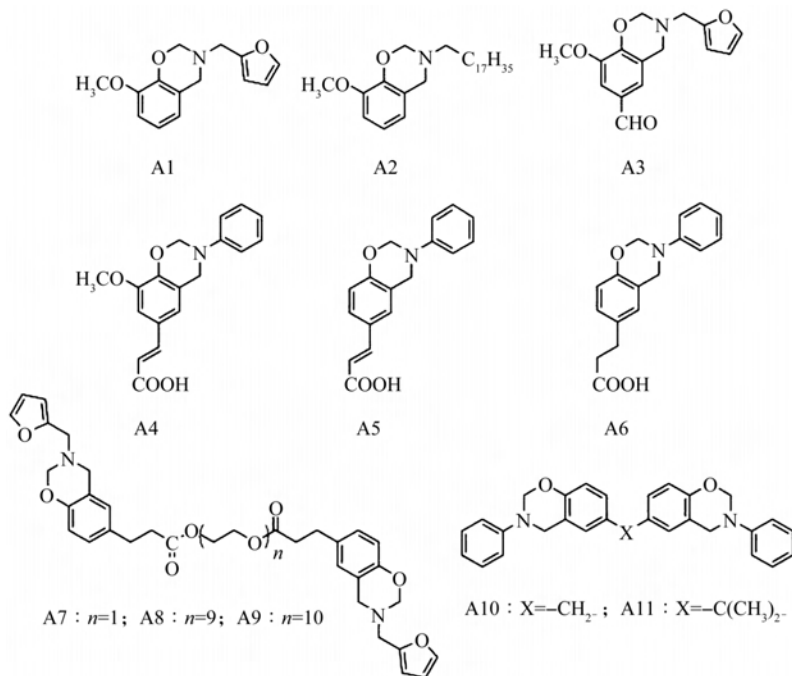
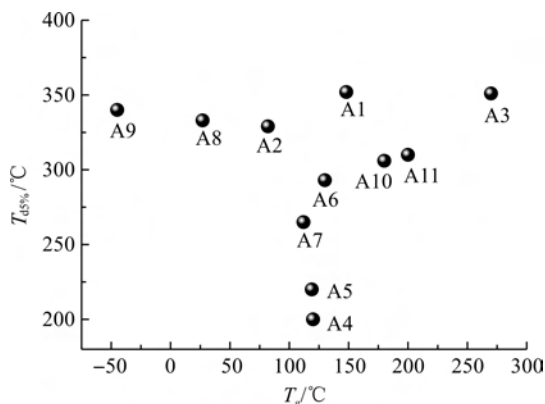


图 2 木质素分解酚类及双酚 A,F 型苯并噁嗪化学结构

香豆素和糠胺合成的苯并噁嗪,在固化时其原先内酯化中酯基会与酚羟基发生酯交换反应,进一步提高苯并噁嗪树脂的交联密度,显著提高树脂的热稳定性。Trejomachin 等^[25]先将根皮酸与不同分子量($n=1, 400, 2000$)的聚乙二醇酯化形成二元酚,再将二元酚与糠胺、多聚甲醛反应制备二元苯并噁嗪(图 2, A7—A9)。随着聚乙二醇分子量增大,相应苯并噁嗪单体的熔点不断降低,热开环温度变化不大,5%热分解温度($T_{d5\%}$)却明显上升。固化后树脂,其玻璃化转变温度随分子量变大明显降低,残碳率也显著降低。这种可控差异化的合成方法为满足不同性能要求的现实需求具有一定借鉴意义。

各木质素分解酚类及双酚 A, F 型苯并噁嗪玻璃化转变温度(T_g)及 5%热分解温度($T_{d5\%}$)如图 3 所示,对比图 2 中 A1、A2 和 A7—A9 的化学结构,可以清楚发现,当分子结构中含有较长的线性分子链段时,其固化后苯并噁嗪会因长分子链的柔顺性降低树脂的玻璃化转变温度,但由于脂肪链和聚乙二醇均有很高的热稳定性^[26-27],固化后树脂依然能保持较高的热分解温度(下文中腰果酚类苯并噁嗪类似)。比较图 2 中 A4 和 A5 及图 3 中的热力学温度,甲氧基的存在基本不影响树脂固化时的交联密度和分子结构刚性,因此两者具有相类似的 T_g ,但甲氧基中氧与苯环 p- π 共轭使得丙烯酸上电子向苯环方向移动,进而降低了丙烯酸结构的热稳定性,导致 A4 的热分解温度比 A5 更低。进一步比较 A5、A6 化学结构,由于 A6 结构上没有与羧酸共轭双

键,难以按环状过渡态机理发生脱羧反应^[28]。因此,虽然 A5 与 A6 具有相类似 T_g ,但热稳定相差极大(大于或等于 80 °C)。

图 3 各木质素分解酚类及双酚 A, F 型苯并噁嗪玻璃化转变温度(T_g)及 5%热分解温度($T_{d5\%}$)

1.2 植物提取酚类苯并噁嗪

植物提取酚类是指在植物中独立存在的,仅需蒸馏、萃取等物理方法就能提取的含酚基化合物,如腰果酚、丁香油酚、胡椒酚等,它们的化学结构如图 4 所示。

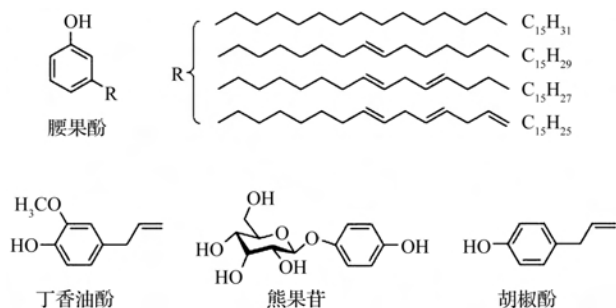


图 4 植物提取酚类化学结构式

腰果酚是一种单环酚类,其酚羟基间位被四种饱和度不同的烷基链所取代。腰果酚主要存在于腰果壳油中,通过对腰果壳油蒸馏可得到一系列酚的衍生物:腰果酸、腰果酚、强心酚和 2-甲基强心酚等,其中腰果酚占 75%以上^[29-30]。而腰果壳油是腰果食品工业的废弃产物,世界年产量达几百万吨。因此腰果酚是目前成本最低、产量最大、应用最广的生物基酚类。Calò 等^[31]率先将腰果酚与氨水反应制得含两分子腰果酚的单噁嗪环苯并噁嗪(图 4, B1)。由于苯并噁嗪分子中含有大量独立酚羟基,相较于传统苯并噁嗪(苯酚/苯胺),其能在相对较低的温度下固化(DSC 峰值温度 243 °C)。除氨水外,腰果酚与苯胺^[32]、烯丙胺^[33]、乙醇胺^[34]以及其他芳香胺^[35]、脂肪胺^[36]等均有反应制得苯并噁嗪。Zhang 等^[37]研究发现,固化后树脂韧性较传统苯并噁嗪有显著提高,这是由于腰果酚中含有较长的脂肪链,起到一定的内增塑作用和增韧效果。Zhang 等^[38]以腰果酚作为封端剂,对双酚 A 和 4,4'-二氨基二苯甲烷合成的苯并噁嗪低聚物进行封端,得到的苯并噁嗪无需任何溶剂就能满足树脂传递模塑成型工艺需要(低熔点、低粘度),固化后树脂具有良好的热力学性能和及其固化收缩率。当然腰果酚的引入也往往使其苯并噁嗪具有较低的熔点,甚至在室温下为液体。利用这一特点,有学者尝试将其往涂料方向应用。Patil 等^[39]以腰果酚、三亚乙基四胺和多聚甲醛合成二元苯并噁嗪(图 5, B5),再用与苯并噁嗪单体不同摩尔比的 3-缩水甘油醚氧基丙基

三甲氧基硅烷进行接枝改性。结果表明,改性后苯并噁嗪树脂作为涂料使用,具有优秀的耐酸碱性和耐溶剂性。Ma 等^[40]也合成一种阻燃性的腰果酚苯并噁嗪涂料,其方法是也合成一种多支化的含磷脒苯并噁嗪作为内核,再加入不同比例的腰果酚进行反应,通过腰果酚的酚羟基诱导,磷脒苯并噁嗪能在较低温度(65 °C),无溶剂下开环,接枝上不同比例的腰果酚。在添加 3% 环烷酸钴后,涂覆后的涂料能在室温下固化成膜,该膜具有很高的硬度和表面光泽度,同时也有一定的阻燃性(氧指数 30%)和优秀的粘附力。相类似的,Zeng 等^[41]将蓖麻油接枝到传统苯并噁嗪树脂中,使树脂具有更优异的高频电绝缘性。低熔点和低熔融粘度的腰果酚苯并噁嗪固化后,其玻璃化转变温度也较低(表 1, B1-B5),难以到达作为树脂材料的使用要求。王海青等^[42]将己二胺/腰果酚合成的苯并噁嗪(图 5, B6)与双酚 A 型环氧树脂共混,再添加一定量的核桃壳粉制备生物基复合材料。该方法能提高材料的玻璃化转变温度(表 1, B6)且材料含有极高的生物含量(83 wt%)。Puchot 等^[43]以腰果酚、香草醛和乙二胺、多聚甲醛通过控制投量方法合成一种非对称的生物基苯并噁嗪(图 5, B7)。该方法克服了普通机械共混难以均匀的缺点,制备的树脂具有较高玻璃化转变温度(表 1, B7),较快的凝胶速率,同时也充分利用了腰果酚苯并噁嗪低熔点、低熔融粘度的优点,其加工窗口(熔点与固化温度差值)达 126 °C,便于树脂加工成型。

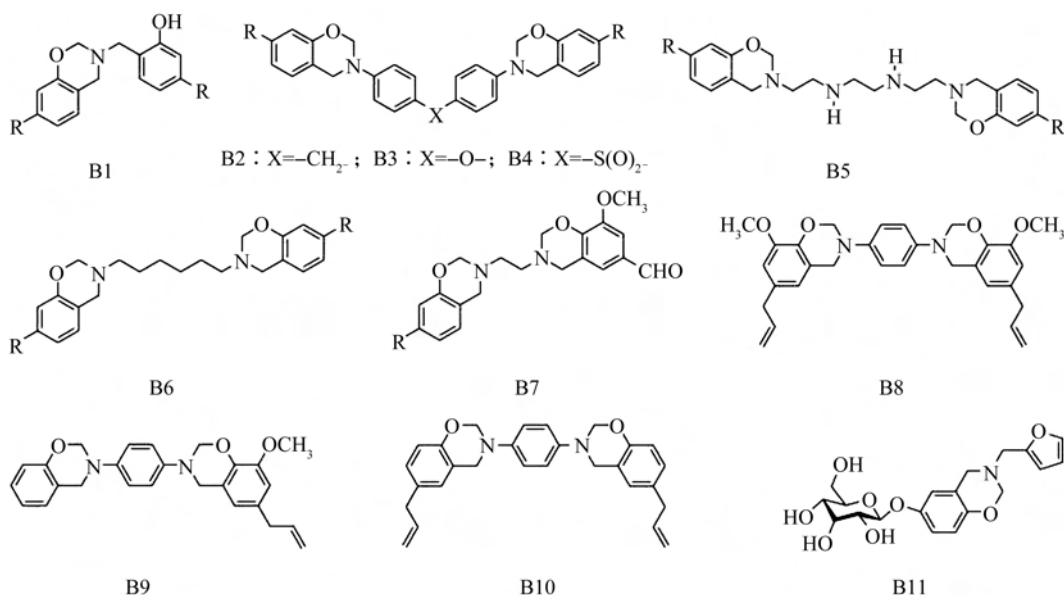


图 5 植物提取酚类苯并噁嗪化学结构

表 1 各植物提取酚类苯并噁嗪 T_g 和 $T_{d5\%}$

样品	B1	B2	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
$T_g/^\circ\text{C}$	36	—	—	—	60	129	50	120	325	190
$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	—	373	358	285	300	373	220	300	413	—

丁香油酚是一种可由富含丁香油植物中萃取所得的天然酚类,是一种重要的食用与妆用香精。与愈创木酚相比,丁香油酚化学结构上最大特点是苯环对位接有烯丙基团,使得丁香油酚制备的苯并噁嗪有独特的化学性质。Dumas 等^[44]先以丁香酚、1,4-二氨基苯合成二元对称苯并噁嗪(图 5, B8),该苯并噁嗪热力学性能较差,在固化温度区(210~260 $^\circ\text{C}$)就发生降解。研究发现,丁香酚上烯丙基由于位阻效应和活性低的特点,在无引发剂条件下,无法在较低温度下热聚合,而在高温下,苯并噁嗪已开始分解,其固化后的苯并噁嗪由于交联密度极低,能够溶解在氯仿中。为此,作者通过添加不同比例的双马来酰亚胺诱导与烯丙基在较低温度(160 $^\circ\text{C}$)下加成共聚,提高了该苯并噁嗪在未固化时的热稳定性。同时还发现,随着双马来酰亚胺添加比例提高,苯并噁嗪的反应活性降低,固化温度提高,但其热稳定性也不断提高,固化后树脂玻璃化转变温度也明显上升。进一步添加少量(0.5 wt%)碳纳米管后,其玻璃化转变温度提高 60 $^\circ\text{C}$ 。在上述文献基础上,Dumas 等^[45]将丁香酚/苯酚控制不同配比与 1,4-二氨基苯反应,采用一锅法制备含有三种不同二元苯并噁嗪的混合物(图 5, B9)。通过控制配比,可获得一系列不同玻璃化转变温度和热稳定性不同的苯并噁嗪树脂。有趣的是,还是 Dumas 等^[46]将胡椒酚代替丁香酚与 1,4-二氨基苯反应制备的生物基苯并噁嗪(图 5, B10),具有极高的热稳定性(表 1, B10),该苯并噁嗪在热固化温度(240 $^\circ\text{C}$)和后续烯丙基聚合温度(290 $^\circ\text{C}$)下均没有明显的热失重。其树脂玻璃化转变温度可随固化温度不同在一定范围内可控变化(200~350 $^\circ\text{C}$)。与上述丁香酚苯并噁嗪相比,胡椒酚无邻位甲氧基,使得该酚类苯并噁嗪在固化时具有更多交联位点,其次开环后的苯并噁嗪具有更多分子链段转动的可能,易于丙烯键的自由基聚合。可见,在一定范围内,固化交联位点也会对树脂热力学性产生影响。

熊果昔也是一种能从熊果叶中萃取而来的天然酚类,由于其具有抑制黑色素生成,减少皮肤色素沉积作用,广泛用于化妆品行业。Dumas 等^[47]用熊果昔与糠胺、多聚甲醛无溶剂法合成熊果昔苯并噁嗪

(图 5, B11)。由于该苯并噁嗪羟基含量很高,能有效溶解在水中,这是其他苯并噁嗪所不具备的特点,赋予其在绿色水性涂料中广阔应用前景。除此之外,由于糠胺作用,该苯并噁嗪也有较高交联密度,其玻璃化转变温度高达 190 $^\circ\text{C}$ (表 1, B11),并随着交联密度提高,对水溶解度也不断降低,直至完全不溶。

1.3 生物质衍生酚类苯并噁嗪

生物质衍生酚类是指一些生物中不存在,但可由生物基原料通过化学方法合成的酚类。由于该酚类含有部分生物基原料,因此其合成的苯并噁嗪也归为生物基苯并噁嗪。

其中双酚酸是最有代表性的一种生物质衍生酚,由乙酰丙酸与苯酚反应制备,而乙酰丙酸主要通过淀粉、葡萄糖、纤维素原料经深度水解制得^[48](图 6(a))。双酚酸与双酚 A 有相似的化学结构,Zúniga 等^[49]将双酚酸、双酚酸甲酯以及双酚 A 分别与苯胺反应制备苯并噁嗪(图 7, C1—C2)并进行比较。研究发现,双酚酸及双酚酸甲酯苯并噁嗪比双酚 A 苯并噁嗪具有更高的玻璃化转变温度(表 2, C1—C2)。这是由于双酚酸及双酚酸甲酯苯并噁嗪在固化过程中发生酯化或酯交换反应,使得固化交联密度提高,其中双酚酸甲酯苯并噁嗪玻璃化转变温度更加突出(270 $^\circ\text{C}$),热稳定也更加优良。Yan 等^[50]也尝试在双酚酸分子上引入磷酸基团,其制备的苯并噁嗪比单纯双酚酸及双酚酸甲酯苯并噁嗪拥有更优秀的阻燃性和热稳定性,阻燃效果达到 V0 级,氧指数为 33.5%。

表 2 各合成生物基酚类苯并噁嗪 T_g 和 $T_{d5\%}$

样品	C1	C2	C3	C4	C5
$T_g/^\circ\text{C}$	208	270	—	—	—
$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	300	360	—	353	321

除双酚酸外,还有另一类生物质衍生酚—萜二酚。萜二酚由萜烯和苯酚合成(图 6(b)),而萜烯是一类广泛存在于植物体内的天然碳氢化合物,可从许多植物获得,尤其在针叶树中含量极高,它是树脂以及由树脂而来的松节油的主要成分,由天然松节油合成的萜烯树脂已在工业中获得广泛应用。Kimura 等^[51]以萜二酚、苯胺合成生物基苯并噁嗪(图 7, C3)固化具有较高的玻璃化转变温度及尺寸稳定性,再与双酚 A 环氧共混固化后,其复合材料具有极高的耐热性和极低的吸水性(沸水煮 2 h,增重 0.28 wt%)。马来海松酸酰亚胺酚则是一种合成

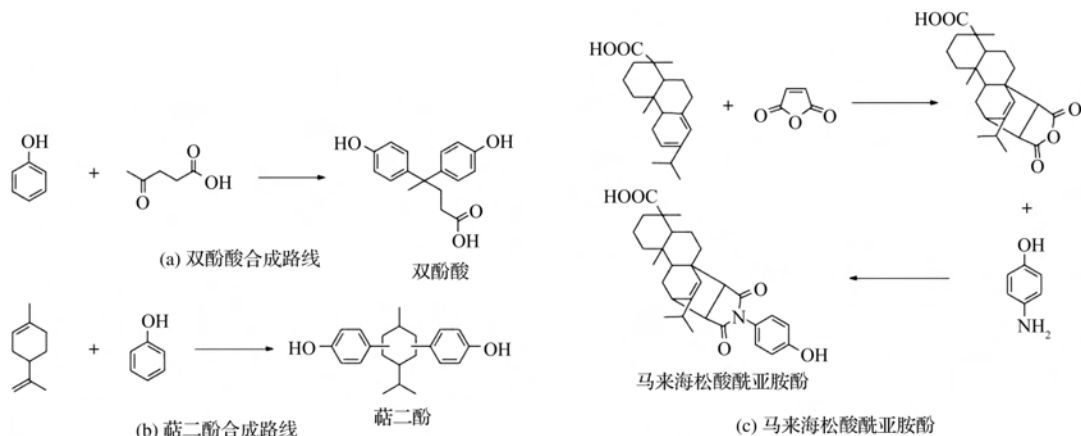


图6 生物质衍生酚类合成路线及化学结构式

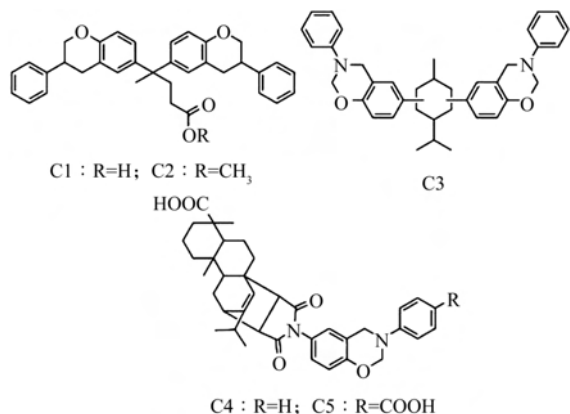


图7 生物质衍生酚类苯并噁嗪化学结构

过程复杂的生物质衍生酚。先由松香酸与马来酸酐经 Diels-Alder 反应,再与对氨基苯酚酰化合成(图 6(c)),总产率为 41%^[52]。由于该酚熔点较高,无法以无溶剂法合成苯并噁嗪。与苯胺合成后的苯并噁嗪(图 7,C4—C5)由于菲环位阻效应需要极高的开环温度,相应其固化后的苯并噁嗪有优良的热稳定性(表 2,C4—C5)和残碳率。

2 结 语

本文以生物基酚类来源为依据,对近年来生物基苯并噁嗪进行分类和评述,同时探究各种生物基苯并噁嗪的分子结构对树脂性能的影响,研究发现:苯并噁嗪分子结构的刚性,含有的特殊功能基团及开环聚合时可交联位点数等都会对树脂的热力学性能及机械性能产生影响。因此,如何利用生物基酚类所带来的特殊基团,是未来生物基苯并噁嗪研究的一大方向。生物基苯并噁嗪的研究虽然取得了巨大进展,但目前除了腰果酚苯并噁嗪外,均未获得工业上的实际应用,其主要原因仍是成本较高,因此开发低成本生物基苯并噁嗪是实现工业化生产的前提。一方面,继续寻找和开发低成本生物基原料仍

是未来研究方向;另一方面,生物基原料与传统石油基原料结合也是降低成本有效方法。相信随着相关学者不断努力,会有更多生物基苯并噁嗪被发现和应用。伴随着石油价格的不断上涨和环境问题日益严峻,生物环保材料的优势将逐渐凸显,生物基苯并噁嗪有望在未来得到大范围应用。

参考文献:

- [1] Nair C P R. Advances in addition-cure phenolic resins [J]. Progress in Polymer Science, 2004, 29(5): 401-498.
- [2] Ishida H, Allen D J. Physical and mechanical characterization of near-zero shrinkage polybenzoxazines [J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2015, 34(6): 1019-1030.
- [3] Ishida H, Rodriguez Y. Curing kinetics of a new benzoxazine-based phenolic resin by differential scanning calorimetry [J]. Polymer, 1995, 36(16): 3151-3158.
- [4] Hong Y L, Ishida H. Improved thermal stability of polybenzoxazines by transition metals [J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(4): 805-815.
- [5] 李洪峰, 曲春艳, 顾继友, 等. 航空航天用耐高温苯并噁嗪树脂胶粘剂 [J]. 粘接, 2017, 38(8): 31-36.
- [6] 张建, 刘向阳, 顾宜. 高性能苯并噁嗪模压复合材料的研究 [J]. 塑料工业, 2009, 37(3): 78-81.
- [7] Xiang H, Ling H, Wang J, et al. A novel high performance RTM resin based on benzoxazine [J]. Polymer Composites, 2010, 26(5): 563-571.
- [8] Rimdusit S, Ishida H. Development of new class of electronic packaging materials based on ternary systems of benzoxazine, epoxy, and phenolic resins [J]. Polymer, 2000, 41(22): 7941-7949.
- [9] 翁云宣. 2016 生物基材料专刊序言 [J]. 生物工程学报, 2016, 32(6): 711-714.
- [10] Methot J C, Cholette A. Effect of polymerizing diacetylene

- groups on the lowering of polymerization temperature of benzoxazine groups in the highly thermally stable, main-chain-type polybenzoxazines[J]. *Macromolecules*, 2009, 42(14):5121-5127.
- [11] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines- New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32(11):1344-1391.
- [12] Agag T, Lin J, Ishida H. A new synthetic approach for difficult benzoxazines: Preparation and polymerization of 4, 4'-diaminodiphenyl sulfone-based benzoxazine monomer[J]. *Polymer*, 2009, 50(25):5940-5944.
- [13] Ishida H. Process for preparation of benzoxazine compounds in solventless systems: US, 5,543,516[P].1996-8-6.
- [14] 崔俊儒, 辛嘉英, 牛建中, 等. 甲烷氧化细菌催化二氧化碳生物合成甲醇的研究[J]. *分子催化*, 2004, 18(3): 214-218.
- [15] 崔玉虎, 王奇, 苟光俊, 等. 木质素催化降解液化的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31(5):112-116.
- [16] 董晨. 浅谈我国造纸工业的特点及污染防治现状[J]. *科学中国人*, 2015(6):152-156.
- [17] 赵晓梅. 造纸废水中木质素的回收利用[J]. *辽宁大学学报(自然科学版)*, 2012, 39(1):44-46.
- [18] 曾育才, 张学先, 刘小玲. 造纸黑液木质素及其综合利用[J]. *广东化工*, 2005, 32(10):11-14.
- [19] Wang C F, Sun J Q, Liu X D, et al. Synthesis and copolymerization of fully bio-based benzoxazines from guaiacol, furfurylamine and stearylamine[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(10):2799-2806.
- [20] Wang C F, Zhao C H, Sun J Q, et al. Synthesis and thermal properties of a bio-based polybenzoxazine with curing promoter[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51(9):2016-2023.
- [21] Sini N K, Bijwe J, Varma I K. Renewable benzoxazine monomer from Vanillin; Synthesis, characterization, and studies on curing behavior[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2014, 52(1):7-11.
- [22] Van A, Chiou K, Ishida H. Use of renewable resource vanillin for the preparation of benzoxazine resin and reactive monomeric surfactant containing oxazine ring[J]. *Polymer*, 2014, 55(6):1443-1451.
- [23] Comí M, Lligadas G, Ronda J C, et al. Renewable benzoxazine monomers from "lignin-like" naturally occurring phenolic derivatives[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51(22): 4894-4903.
- [24] Froimowicz P R, Arza C, Han L, et al. Smart, sustainable, and ecofriendly chemical design of fully bio-based thermally stable thermosets based on benzoxazine chemistry[J]. *Chemsuschem*, 2016, 9(15): 1921-1928.
- [25] Trejomachin A, Verge P, Puchot L, et al. Phloretic acid as an alternative to the phenolation of aliphatic hydroxyls for the elaboration of polybenzoxazine[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(21):28-35.
- [26] Xu M, Huang Q, Chen Q, et al. Synthesis and characterization of octadecylamine grafted multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 375(5-6):598-604.
- [27] 宋谋道, 朱吉亮, 张邦华, 等. 聚乙二醇改性聚乳酸的研究[J]. *高分子学报*, 1998, 1(4):454-458.
- [28] 方维海, 方德彩. 丙烯酸气相热解机理的理论探讨[J]. *物理化学学报*, 1993, 9(5):630-634.
- [29] Yamauchi Y, Oshima R, Ju K. Configuration of the olefinic bonds in the heteroolefinic side-chains of japanese lacquer urushiol: Separation and identification of components of dimethylurushiol by means of reductive ozonolysis and high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 1982, 243(1):71-84.
- [30] Kumanotani J. Urushi (Oriental Lacquer): A Natural Aesthetic Durable and Future-Promising Coating[M]. Butterworths: Digestive Physiology and Nutrition of the Ruminant, 1995:163-195.
- [31] Calò E, Maffezzoli A, Mele G, et al. Synthesis of a novel cardanol-based benzoxazine monomer and environmentally sustainable production of polymers and bio-composites[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(7): 754-759.
- [32] Rao B S, Palanisamy A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(8): 2365-2376.
- [33] Xu G, Shi T, Liu J, et al. Preparation of a liquid benzoxazine based on cardanol and the thermal stability of its graphene oxide composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(11):1732-1742.
- [34] Zhang C, Zhang Y, Zhou Q, et al. Processability and mechanical properties of bis-benzoxazine modified by the cardanol-based aromatic diamine benzoxazine[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2014, 34(6):561-568.
- [35] Lochab B, Varma I, Bijwe J. Cardanol-based bis-benzoxazines: Effect of structure on thermal behaviour[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2012, 107(2):661-668.

- [36] Vasapollo G, Pio I, Mele G, et al. Solvent free synthesis of novel mono- and bis-benzoxazines from cashew nut shell liquid components [J]. *Current Organic Chemistry*, 2012, 16(21): 113-121.
- [37] Zhang C, Zhang Y, Zhou Q, et al. Processability and mechanical properties of bisbenzoxazine modified by the cardanol-based aromatic diamine benzoxazine [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2014, 34(6): 561-568.
- [38] Zhang L, Yang Y, Chen Y, et al. Cardanol-capped main-chain benzoxazine oligomers for resin transfer molding [J]. *European Polymer Journal*, 2017 (4): 140-149.
- [39] Patil D M, Phalak G A, Mhaske S T. Synthesis and characterization of bio-based benzoxazine oligomer from cardanol for corrosion resistance application [J]. *Journal of Coatings Technology & Research*, 2017(3): 1-14.
- [40] Ma H X, Xu Z B, Qiu J J, et al. Synthesis of artificial urushi via ring-opening reaction of benzoxazine with renewable cardanol [J]. *Polymer*, 2017(6): 34-42.
- [41] Zeng M, Pang T, Chen J, et al. Facile preparation of the novel castor oil-based benzoxazine-urethane copolymer with improved high-frequency dielectric properties [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2018(5): 1-10.
- [42] 王海青, 曹万荣, 李光旭, 等. 腰果酚基苯并噁嗪及其高生物质含量复合材料的制备和性能研究 [J]. *浙江理工大学学报*, 2016, 35(1): 29-34.
- [43] Puchot L, Verge P, Fouquet T, et al. Breaking the symmetry of dibenzoxazines: a paradigm to tailor the design of bio-based thermosets [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(11): 3346-3353.
- [44] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Bio-based high performance thermosets: Stabilization and reinforcement of eugenol-based benzoxazine networks with BMI and CNT [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 6(7): 494-502.
- [45] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Eugenol-based benzoxazine: From straight synthesis to taming of the network properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(11): 6012-6018.
- [46] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Chavicol benzoxazine: Ultrahigh Tg biobased thermoset with tunable extended network [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 8(1): 337-346.
- [47] Dumas L, Bonnaud L, Olivier M, et al. Arbutin-based benzoxazine: En route to an intrinsic water soluble biobased resin [J]. *Green Chemistry*, 2016, 4(8): 311-319.
- [48] 彭林才, 林鹿, 李辉. 生物质转化合成新能源化学品乙酰丙酸酯 [J]. *化学进展*, 2012, 24(5): 801-809.
- [49] Zúñiga C, Larrechi M S, Lligadas G, et al. Polybenzoxazines from renewable diphenolic acid [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2011, 49(5): 1219-1227.
- [50] Yan H, Li N, Cheng J, et al. Fabrication of flame retardant benzoxazine semi-biocomposites reinforced by ramie fabrics with bio-based flame retardant coating [J]. *Polymer Composites*, 2017, 52(11): 778-786.
- [51] Kimura H, Matsumoto A, Sugito H, et al. New thermosetting resin from poly(p-vinylphenol) based benzoxazine and epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(3): 555-565.
- [52] Li S, Zou T, Liu X, et al. Synthesis and characterization of benzoxazine monomers from rosin and their thermal polymerization [J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2014, 17(1): 40-46.

(责任编辑: 唐志荣)



基于凝胶层间结构复合材料的隔声性能

李 胜, 姚跃飞

(浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 为了研究凝胶的隔声性能, 将凝胶涂覆于硅酸钙板和玻镁板之间, 复合玻纤织物, 制备凝胶层间结构的复合材料。利用双声道分析仪分析研究了凝胶位置、凝胶厚度和复合玻纤织物对层间结构复合材料隔声性能的影响。研究表明: 利用复合凝胶层, 减少了吻合效应; 层间结构复合材料的隔声量随凝胶厚度增加而变大, 但厚度大于 3 mm 后, 隔声量增幅减缓; 复合玻纤织物后, 进一步提高了结构的隔声性能。

关键词: 凝胶; 复合材料; 玻纤织物; 层间结构; 隔声

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)01-0037-05

Sound insulation property of composite materials based gel laminated structure

LI Sheng, YAO Yuefei

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

Abstract: In order to study the sound insulation properties of the gel, the gel was coated between a calcium silicate board and a glass magnesium board, and the glass fiber fabric was composited to prepare composite materials with the laminated structure. The influence of gel position, gel thickness and composite glass fiber fabric on sound insulation property of composite materials with the laminated structure was analyzed by the double channel acoustic instrument. The results show that the use of composite gel layer reduces the anastomosis effect. The sound insulation effect of composite materials with the laminated structure increases with the increase of the gel thickness. But after the thickness exceeds 3 mm, the increase range of the sound insulation decreases. After glass fiber fabric was composited, the sound performance of laminated structure further improved.

Key words: Gel; composite material; fiberglass fabric; laminated structure; sound insulation

0 引 言

凝胶是一种半固体状态的稠厚物质, 具有粘弹性, 在受到力的冲击时, 由蠕变吸收部分冲击能量, 产生高阻尼性。凝胶由于其特殊的网状结构, 结构稳定, 受到外力挤压可以自愈, 具有无毒、无味等特性^[1], 通过不同成分组合可获得不同粘弹性的凝胶^[2-4]。张树燕^[5]将高分子阻尼胶涂覆于轻钢龙骨外

壁, 利用高分子阻尼胶的高阻尼性, 可获得具有较好隔声性能的墙体; 郭焱等^[6]将粘结性阻尼涂料涂覆于船舶表面, 配合其它材料构成约束阻尼结构, 以达到良好的降噪效果。但上述研究没有单独探究凝胶的隔声性能, 未涉及凝胶层间结构的隔声性能研究。在层间结构复合材料中, 潘涵等^[7]将玻纤织物与聚氯乙烯基复合材料复合制备层间结构复合材料, 该复合材料具有较好隔声性能。将凝胶与玻纤复合, 为进一步

提高材料隔声性能提供了可能。本文为了研究凝胶层间构件复合材料的隔声特性,选取的凝胶主要由含乙烯基的聚二有机硅氧烷与含氢硅氧烷在催化剂的作用下发生交联反应^[8]制成,将凝胶涂覆于不同厚度的硅酸钙板和玻镁板之间,在隔声理论中为了减少吻合效应采用不同材料不同厚度板材进行层间组合^[9],研究了加入凝胶位置、凝胶厚度和复合玻纤织物与层间结构复合材料隔声性能的变化规律。

1 实验部分

1.1 原材料

凝胶(A料:有机硅树脂和催化剂;B料:有机硅树脂和交联剂、抑制剂等助剂;无色透明,PT-5121,上海普汰新材料科技有限公司;凝胶反应后硬度为0(shore-A),针入度360(1/10 mm),粘度为800~1000(cps),工作温度-60~250℃),基本反应式如

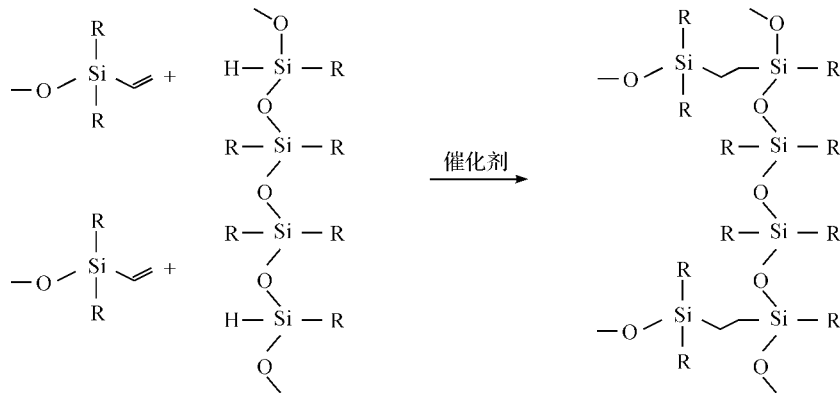


图1 反应式

表1 试样基本参数

试样编号	层间结构	总厚度/mm	凝胶厚度/mm	面密度/(kg·m ⁻²)
1 [#]	硅酸钙板+玻镁板	14.02	0	17.376
2 [#]	硅酸钙板+凝胶1 mm+玻镁板	15.08	1.08	18.672
3 [#]	硅酸钙板+凝胶2 mm+玻镁板	15.96	1.96	20.366
4 [#]	硅酸钙板+凝胶3 mm+玻镁板	17.12	3.12	21.904
5 [#]	硅酸钙板+凝胶4 mm+玻镁板	18.02	4.02	23.568
6 [#]	硅酸钙板+凝胶5 mm+玻镁板	19.10	5.10	25.120
7 [#]	硅酸钙板+凝胶/1层玻纤+玻镁板	17.32	3.02	21.912
8 [#]	硅酸钙板+凝胶/2层玻纤+玻镁板	17.53	3.04	21.946

1.3 隔声性能测试

采用混响室-消声室法,参照 GB/T 19889.3—2005、GB/T 19889.10—2006 标准,对层间结构复合材料进行隔声性能测试,测试系统如图3所示,使用测试系统是 BSWA VS302USB,处理数据软件为 Spectra LAB,测试中选取计权网络 A,声压级选择在 90 dB,倍频程为 1/3,测试样品大小为 25 cm×25 cm 的正方形。无指向性声源、部件按照图3连接。先

图1所示;硅酸钙板(8 mm,杭州青春树板业有限公司);玻镁板(6 mm,杭州青春树板业有限公司);玻纤织物(EW200;经密180根/10 cm,纬密124根/10 cm,单丝根数400根,面密度194.4 g/m²,厚度0.204 mm,透气量237.1 L/(m²·s),杭州玻璃集团有限公司)。

1.2 试样制备

将硅酸钙板、玻镁板和玻纤织物裁剪成 25 cm×25 cm 的规格,用砂纸将板材磨平后待用,将凝胶 A 料和 B 料按照质量比 1:1 均匀混合,涂覆于板材之间,放置于水平操作平台上,静置 30 min 固化,继续静置 4 h 待其成型,在操作时间内将凝胶平缓涂覆完毕,否则影响凝胶自由流平,通过控制凝胶的质量调节凝胶的厚度,按照表1中配比制备不同层间结构复合材料;图2是层间结构复合材料示意,其中试样 2[#]—6[#] 是只改变凝胶厚度的一组试样。

在没有试样的情况下,测试噪声的自由衰减量。再把试样固定在测试孔上,测试此时的声音衰减量(总衰减量)。数据分析时,层间结构复合材料的隔声量由声衰减总量减去自由衰减量。每个试样正反面测试,共8次,计算平均值,作为该试样的隔声量。通常用 R 表示隔声量, R 可用公式(1)表示:

$$R = 10 \times \lg \frac{I_i}{I_t} = 10 \times \lg \frac{1}{\tau} = 10 \times \lg \frac{E_i}{E_t} \quad (1)$$

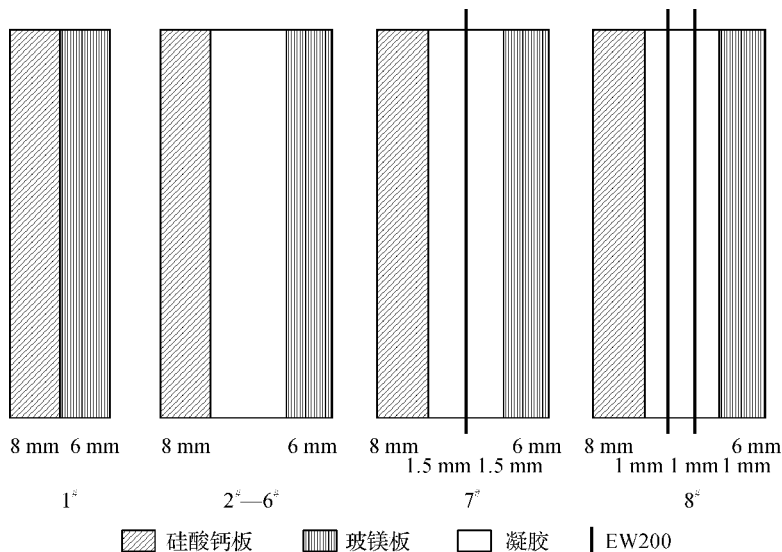


图 2 层间结构复合材料示意

其中: I_i 为声波的入射强度; I_t 为声波透过层间结构的透过强度; τ 为声音的透过率; E_i 为声波的入射能量; E_t 为声波的透过能量。

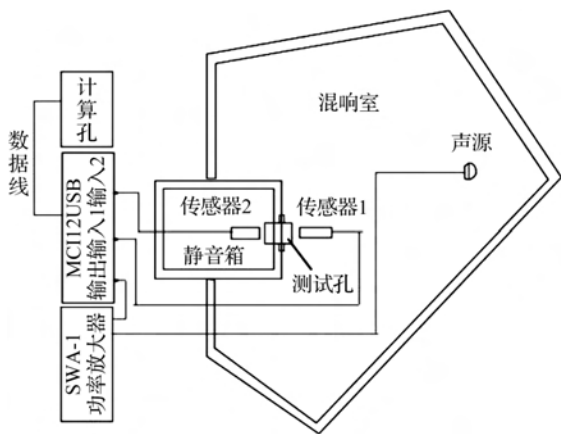


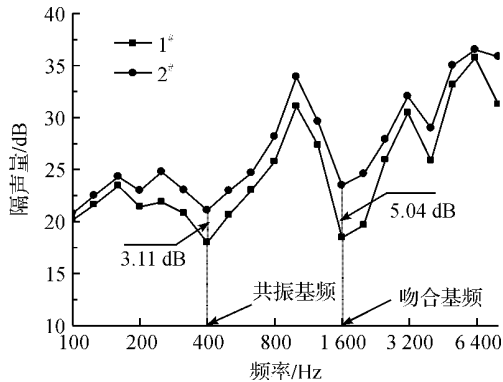
图 3 隔声测试系统

2 结果与分析

2.1 凝胶的加入对层间结构复合材料隔声性能的影响

对表 1 中试样 1[#] 和试样 2[#] 进行隔声性能测试, 测试结果见图 4。从图 4 中可以看出, 基于凝胶层间结构的复合材料在整个声频段区域内隔声量增大, 尤其在共振声频段和吻合区域声频段。400 Hz 声频段处, 复合材料隔声量 R 增加 3.11 dB; 1600 Hz 声频段处, 复合材料隔声量 R 增加 5.04 dB。这是因为, 采用凝胶粘结硬质板材, 减少板与板之间的振动, 抑制了板的共振振幅, 防止板材刚性连接, 破坏“声桥”^[10]。当声波入射到试样 1[#] 和 2[#] 时, 首先被硅酸钙板和玻镁板反射一部分, 部分声振动传播到凝胶时, 凝胶受振动而被挤压变形, 即一部分声能被

转移, 由蠕变吸收部分冲击能量; 另外由于凝胶作为芯层被两边硬质板材约束, 产生一定的剪切形变, 进一步消耗声能。凝胶的加入, 尤其改善了共振声频段和吻合效应声频区域的隔声量。

图 4 试样 1[#] 和 2[#] 的隔声曲线

2.2 凝胶厚度对层间结构复合材料隔声性能的影响

对表 1 中试样 2[#]—6[#] 进行隔声性能测试, 测试结果见图 5, 由图 5 可以看出, 试样 2[#]—6[#] 在整个声频段隔声量基本上是 2[#] < 3[#] < 4[#] < 5[#] < 6[#]。参照表 1 可知, 随着凝胶厚度的增大, 在整个声频段, 层间结构复合材料的隔声量增加。这是因为当凝胶厚度增大, 两块板材间距变大, 声波的传播路径变宽, 产生大量能量消耗, 同时凝胶对声能的缓冲与吸收效果更好, 破坏板材刚性连接, 因此层间结构复合材料的隔声量增加; 另外硅酸钙板与玻镁板受到声波的作用产生振动, 凝胶夹心层受到板材的制衡, 伸缩变形减少, 各层之间发生剪切作用, 消耗声能, 凝胶厚度越大, 所消耗的振动能量越高, 因此层间结构复合材料的隔声量增大。

为了分析凝胶厚度增大时层间结构复合材料的隔声量变化趋势, 将不同厚度的 400 Hz 和 1600 Hz 声频单独做曲线对比, 结果如图 6 所示。从图 6 中

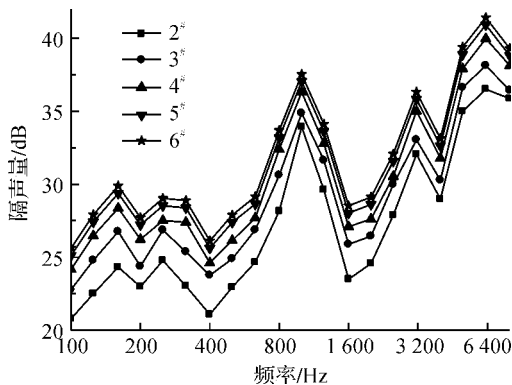


图5 试样2[#]—6[#]的隔声曲线

可以看出,随着凝胶厚度的增加,两个声频段处隔声量增加,两条曲线变化趋势趋于一致。当凝胶厚度从1 mm到3 mm时,隔声量增长幅度大;从1 mm增加到2 mm时,400 Hz和1600 Hz声频处隔声量分别增加3.2 dB和3.4 dB;但当凝胶厚度大于3 mm后,层间结构复合材料的隔声量增长缓慢,其中凝胶厚度为4 mm的试样比3 mm的只增加了0.82 dB。因此,提高凝胶的厚度,层间结构复合材料的隔声性能增大;当凝胶厚度大于3 mm时,隔声量增

幅降低。

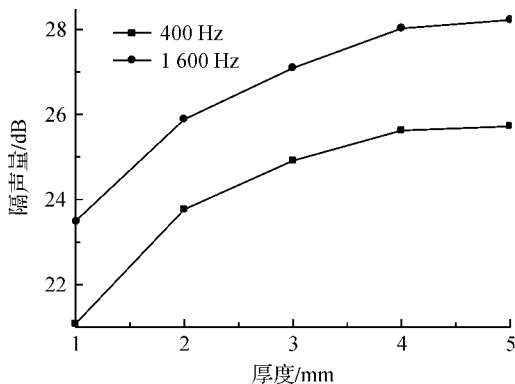


图6 400 Hz和1600 Hz声频处隔声量随凝胶厚度变化曲线

2.3 玻纤维物的加入对凝胶层间结构复合材料隔声性能的影响

由上述研究可知,凝胶厚度大于3 mm后,层间结构复合材料隔声量增幅降低,因此在凝胶厚度为3 mm的结构复合材料中分别加入一层和两层玻纤维物制备层间结构,对其进行隔声性能测试。首先研究单层玻纤维物的隔声特性,表2为单层玻纤维物的基本参数。

表2 单层玻纤维物的基本参数

材料	厚度/mm	面密度/(g·m ⁻²)	透气量/(L·m ⁻² ·s ⁻¹)	经密/(根·(10 cm) ⁻¹)	纬密/(根·(10 cm) ⁻¹)
玻纤维物	0.21	194.4	237.1	180	124

对表2中的单层玻纤维物进行隔声性能测试,结构如图7所示。单层玻纤维物的隔声性能较差,在500 Hz声频左右,隔声量仅有0.64 dB,在3150 Hz声频处吻合效应明显,这是因为玻纤维物相比于密实的板材透气性强,当声波入射到玻纤维物表面时,由于织物表面存在大量孔隙,声波由孔隙透射过去。但由于玻纤维物由大量玻纤单丝构成,玻纤单丝质量轻,极易振动变形,单丝与单丝之间可以困阻气体的流出,利用玻纤维物的单丝振动和纤维孔洞滞留的空气摩擦,将玻纤维物与凝胶复合,为进一步提高层间结构复合材料的隔声量提供了可能。

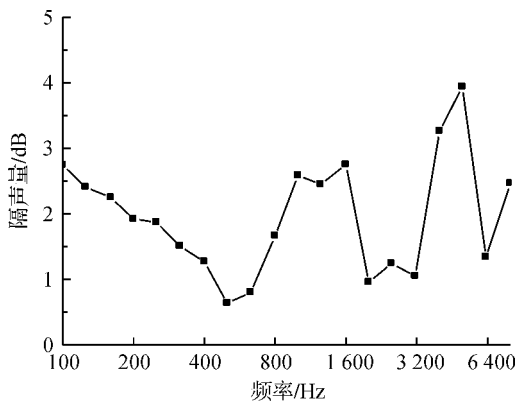


图7 单层玻纤维物隔声特性曲线

加入玻纤之后的隔声特性曲线对比如图8所示,从图中可以看出,三种试样的隔声量从大到小依次是8[#]、7[#]、4[#]。玻纤维物的复合提高了层间结构复合材料的隔声量,在试样4[#]的基础上,试样7[#]的隔声量增加1.2 dB左右。随着玻纤维物层数的增多,复合材料的隔声量继续增大,在试样7[#]的基础上,试样8[#]的隔声量提高0.8 dB左右。这是因为,一方面玻纤维物的单丝是由大量质轻细小的纤维构

成,这种构造使纤维与纤维之间易产生振动,并且纤维之间存在大量孔隙,当声波入射到玻纤维物时,一部分声波被反射,一部分声波传播到纤维孔隙中,声波与孔隙中的滞留空气剧烈摩擦,声能被大量转变成热能;另一方面,复合两层玻纤维物后,复合材料分层界面增多,增多声波的反射,但隔声量的增加量小于单层玻纤维物的层合结构复合材料。因此,复合玻纤维物后,层间结构复合材料的隔声量增大,复合两层玻纤维物的复合材料隔声性能较好。

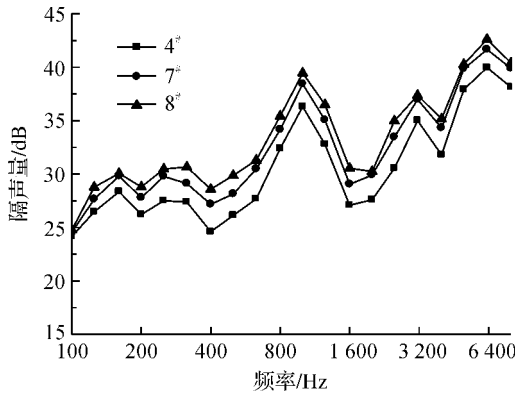


图 8 试样 4[#]、7[#] 和 8[#] 的隔声曲线

3 结 论

通过制备基于凝胶层间结构的复合材料,对其进行隔声性能测试,对比分析发现:

a) 在整个声频段,基于凝胶层间结构复合材料的隔声性能优异,尤其在共振声频区和吻合效应声频区提高明显。

b) 不同凝胶厚度的层间结构复合材料,随着凝胶厚度增大,复合材料隔声性能增大,但增幅减小。

c) 复合单层玻纤织物的层间结构复合材料,隔声量增大;复合双层玻纤织物的层间结构复合材料的隔声性能优于复合单层玻纤织物的层间结构复合材料,但隔声量的增加量小于单层玻纤织物的层间

结构复合材料。

参考文献:

- [1] 邱浩孟,王坤,曾幸荣,等.室温固化加成型有机硅灌封胶粘接性能研究[J].广东化工,2017,44(17):52-54.
- [2] 李光.加成型硅橡胶胶粘剂的制备及性能研究[D].天津:天津大学,2015:29-35.
- [3] 曾智,李鸿岩,陈立斌,等.有机硅在高速铁路领域的应用[J].有机硅材料,2017,31(s1):96-105.
- [4] 王沛喜.新型有机硅灌封胶[J].中国胶粘剂,2009,18(10):7.
- [5] 张树燕.轻质墙体隔声性能研究[D].西安:西安建筑科技大学,2009:50-53.
- [6] 郭焱,王宝柱,温喜梅,等.新型阻尼涂料在舰船减振降噪中的应用[C]//廖龙英,白云.2017年全国声学设计与噪声振动控制工程学术会议论文集.长沙:工业建筑杂志社,2017:128-134.
- [7] 潘涵,姚跃飞,刘慧,等.玻纤织物/PVC基复合材料的层间结构隔声性能[J].浙江理工大学学报,2012,29(3):319-323.
- [8] 甘晶晶,姚跃飞.层合隔声材料的制备与性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2016.
- [9] 吕虎,孙东洲,孔宪志,等.新型加成型有机硅树脂的合成[J].化学与黏合,2015,37(6):397-399.
- [10] 梁士民,张玉瑾.列车地板隔声优化研究[J].河北建筑工程学院学报,2013,31(1):79-82.

(责任编辑:唐志荣)



聚合物共混体系动态力学松弛的分子动力学模拟

周彬, 刘咏松, 汪洋

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 根据 Green-Kubo 函数和平衡态分子动力学算法, 推导应力与剪切模量之间的方程, 获得平衡态的模拟计算算法。采用该平衡态分子动力学模拟分别定量计算在一定时间尺度内均聚物体系和聚合物共混体系的剪切模量, 探讨聚合物共混体系的动态力学松弛过程。结果表明: 短链或分子链刚度小的均聚物松弛过程的剪切模量小于长链或分子链刚度大的均聚物松弛过程的剪切模量; 在聚合物中添加分子链刚度小的短链均聚物, 可减小聚合物的损耗模量, 即减少聚合物松弛过程的能量耗散, 从而在一定程度上提高聚合物的粘弹性。并且随着短链均聚物链长的减少以及短链均聚物体积分数的增大, 该共混体系的能量损耗减小的程度增大。

关键词: 分子动力学模拟; 动态力学松弛; 聚合物共混体系; 粘弹性

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0042-07

Molecular dynamical simulation on dynamical mechanical relaxation of polymer blend system

ZHOU Bin, LIU Yongsong, WANG Yang

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

Abstract: Based on the Green-Kubo function and equilibrium molecular dynamics algorithm, the equation between the stress and the shear modulus was deduced and a novel equilibrium molecular dynamics simulation was developed. This equilibrium molecular dynamics simulation was applied to quantitatively calculate the shear modulus of homopolymer system and polymer blend system at a certain time scale, and the dynamic relaxation process of the polymer blend system was discussed. The simulation results show that the shear modulus of the relaxation process of homopolymer with short chain or low stiffness is smaller than that of the relaxation process of homopolymer with long chain or high stiffness. Adding the homopolymer with short chain and low stiffness into the polymer can decrease the loss modulus, and reduce the energy dissipation in the dynamical relaxation process, thereby improving the viscoelasticity of polymer to certain degree. Moreover, with the decrease of the length of short chain homopolymer and the increase of the volume fraction of short chain homopolymer, the degree of energy dissipation of the blend system increases.

Key words: molecular dynamics simulation; dynamical mechanical relaxation; polymer blend system; viscoelasticity

0 引言

聚合物的动态力学松弛现象体现了聚合物典型的粘弹性行为,例如汽车的轮胎橡胶,轮胎橡胶属于无定型聚合物,它在受外力发生形变的过程,从微观动力学角度来看就是典型的聚合物动力学松弛过程^[1-3]。研究者们经过大量的聚合物共混的实验,获得了聚合物共混体系的粘弹性能提高的实验结果^[4-7]。还有学者通过研究发现添加短链树脂后会使得橡胶的能量耗散减小^[8-10]。Harmandaris 等^[11]采用分子动力学模拟了聚苯乙烯和低苯乙烯共混物的分子链构型及其动态释放过程,结果表明聚苯乙烯和低苯乙烯间具有好的相容性和动态异质性;同时发现,低频下共混体系的链段动力学,不仅取决于分子内链段的相互作用,还取决于不同分子间链段的相互作用。Cao 等^[12-13]运用分子动力学模拟,研究了吸附于聚合物上的纳米颗粒(Nanoparticle, NP)的分散性与集聚性,其研究结果表明聚合物-纳米颗粒共混物的性质取决于纳米颗粒在该混合体系中的分散性;他们同时推导出,在纳米颗粒分散和集聚的相界面处,聚合物、纳米颗粒之间的相互作用与聚合物浓度呈线性关系。Iwaoka 等^[14]在松弛模式分析(Relaxation mode analysis, RMA)的基础上,采用分子动力学估算聚合物熔体的松弛模量,该方法解决了长时间尺度下弛豫时间与应力的相关函数收敛性差的问题,并从聚合物分子链段坐标与时间的自相关函数中获得长时间尺度范围内聚合物熔体的松弛模量。然而,分子链互相纠缠交联的聚合物会产生较大的末端弛豫时间,大多数研究者无法采用非平衡态模拟方法直接计算其剪切模量。为了进一步分析均聚物对聚合物共混体系的分子链构型,以及动态能量释放的影响,需要建立聚合物共混体系的平衡态的模拟计算算法,计算在一定的时间尺度内聚合物共混体系(均聚物和聚合物的共混体系)的剪切模量。

本文根据 Green-Kubo 函数和平衡态分子动力学,推导应力与剪切模量之间的方程式,在一定的的时间尺度内导出聚合物共混体系应力松弛函数,建立聚合物共混体系的平衡态模拟计算算法。用这种平衡态算法计算聚合物共混体系在剪切作用下的储能模量、耗散模量以及耗散角的正切值,从而揭示添加均聚物的聚合物共混体系的粘弹性能的变化规律。

1 模型构建与模拟计算方法

1.1 单体与单体之间的相互作用

本文用粗粒化分子动力学模型(Bead-spring 模型)模拟聚合物分子链,其中勒纳德-琼斯(Lennard-Jones, LJ)球体表示聚合物分子链的单体,用有限延伸的非线性弹性(Finitely extensible nonlinear elastic, FENE)势表示分子链间单体之间的相互作用势^[15],其表达式为:

$$U_{\text{FENE}}(r) = -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r^2}{R_0^2} \right) \right], r < R_0 \quad (1)$$

式中: k 表示弹性系数; R_0 表示分子链上相邻单体之间的最大弹性限度内的距离; r 表示分子链上单体之间的距离。

设定 $k = 30\epsilon_0/\sigma_m^2$, $R_0 = 1.5\sigma_m$, 其中 ϵ_0 是单位势能, σ_m 表示单位长度。

通过截断和位移对 LJ 势进行修正,得到分子链内两个单体之间的相互作用势 U_{Lj} ^[16], U_{Lj} 可以用式(2)计算:

$$U_{\text{Lj}}(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_c} \right)^6 \right], r \leq r_c \quad (2)$$

式中: σ_{ij} 表示第 i 个和第 j 个单体之间的平均距离; r_c 表示单体之间的截断距离, $r_c = 2^{1/6}\sigma_{ij}$ 。

另外,在毗连的单体对之间的相互作用中引入弯曲势(Bending potential)来模拟聚合物分子链刚度。弯曲势 U_{bending} 用式(3)计算:

$$U_{\text{bending}} = k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

式中: θ 表示毗连的两个单体对中的键角; θ_0 表示平衡键角; k_θ 是弯曲常数即聚合物分子链刚度。

用分子动力学模拟计算聚合物分子链的松弛过程时,首先将聚合物放入具有周期性边界条件的虚拟盒子中,同时保持体系中聚合物单体数密度 $\rho = 0.85$,使聚合物处于熔体状态^[14,17];采用 NPT 系综(等温等压系综)使体系达到平衡,设定体系温度 $T = \epsilon_0/k_B$ (k_B 为玻尔兹曼常数),时间步长 $\Delta t = 0.01\tau_{\text{LJ}}$ ($\tau_{\text{LJ}} = \sigma_m(m/\epsilon_0)^{1/2}$, τ_{LJ} 表示单位时间)。模拟计算过程中聚合物单体彼此之间无热相变(在一定温度下,相变与时间无关)。本文采用 LAMMPS (Large scale atomic/molecular massively parallel simulator)模拟聚合物分子链的动态力学松弛过程。当体系达到平衡状态时,对数据进行统计分析,运用 Velocity-verlet 算法对聚合物分子链松弛过程的运动方程进行迭代运算^[18]。

1.2 动力学松弛过程的平衡态算法

模拟计算聚合物分子链的松弛过程,在确定聚合物中单体与单体之间相互作用的模型之后,进行聚合物松弛过程的平衡态算法的推导。

对聚合物体系模型施加剪切立场,通过维里定理推导聚合物在剪切作用下的应力 $\sigma_{ij}(t)$ 表达式如下:

$$\sigma_{ij}(t) = \frac{1}{V} \left(\sum_{k=1}^{NM} m_k v_k^{(i)} v_k^{(j)} + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{NM} \sum_{l=1}^{NM} F_{kl}^{(i)} r_{kl}^{(j)} \right) \quad (4)$$

式中: V 表示平衡体系的体积; m_k 聚合物单体的质量; v_k 表示聚合物单体的速度。

在一定叠加次数范围内推导应力平均值 $\overline{\sigma_{ij}}(t)$ 与时间的关系式:

$$\overline{\sigma_{ij}}(t) = \frac{1}{t_{avg}} \sum_{\Delta t = -\frac{t_{avg}}{2} + 1}^{\frac{t_{avg}}{2}} \sigma_{ij}(t + \Delta t) \quad (5)$$

式中: t_{avg} 表示模拟计算中一个时间步长内的叠加次数。将式(5)通过 Green-Kubo 函数的变换得到初始时刻 t_0 到 t 时刻的聚合物的剪切模量 $G(t)$:

$$G(t) = \frac{V}{KT} [\sigma(t_0) \sigma(t)] \quad (6)$$

式中: V, T 分别表示平衡体系的体积和温度; K 表示玻尔兹曼常数; $\sigma(t_0)$ 表示初始时刻的剪切应力。

对聚合物的剪切模量 $G(t)$ 进行傅里叶变换,分别得到聚合物的储能模量 $G'(\omega)$ 、耗散模量 $G''(\omega)$ 以及耗散角的正切值 $\tan\delta$, 其关系式分别为:

$$G'(\omega) = \omega \int G(t) \sin(\omega t) dt \quad (7)$$

$$G''(\omega) = \omega \int G(t) \cos(\omega t) dt \quad (8)$$

$$\tan\delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (9)$$

其中: ω 表示剪切角频率。

利用平衡态动力学算法模拟计算聚合物体系受到剪切作用时,在一定时间尺度内的应力松弛模量(剪切模量)。对聚合物的剪切模量进行傅里叶变化得到聚合物的储能模量 $G'(\omega)$ 、耗散模量 $G''(\omega)$ 以及耗散角的正切值 $\tan\delta$ 。

2 结果与讨论

2.1 均聚物体系剪切模量

图 1 为链长长度 N (分别为 8、16、32、64、128

和 256) 的均聚物在一定的尺度内的剪切模量曲线。从图 1 中可以看出,均聚物的剪切模量 $G(\omega)$ 随时间 t 的推移呈逐渐减小趋势。当 $N \leq 64$ 时,均聚物剪切模量曲线随时间的推移呈快速减小趋势,这是由于短的均聚物分子链没有缠结效应,所对应的松弛时间尺度小,这遵循非缠结链 Rouse 模型的剪切模量随时间的推移呈快速减小的变化规律^[19]。 $N = 128$ 和 $N = 256$ 时均聚物剪切模量在 $t = 2000 \sim 8000$ 单位时间范围内会出现减小的平缓区域(图 1 中 A、B 为平缓区域),这是由于长链均聚物的分子链具有缠结效应,从而发生解缠结,所对应的松弛时间尺度大,这遵循缠结链 Reptation 模型的剪切模量的变化规律^[20]。随着均聚物链长的增长,均聚物剪切模量曲线的缓冲区域越来越明显,并且短链均聚物的弛豫时间小于长链均聚物弛豫时间。

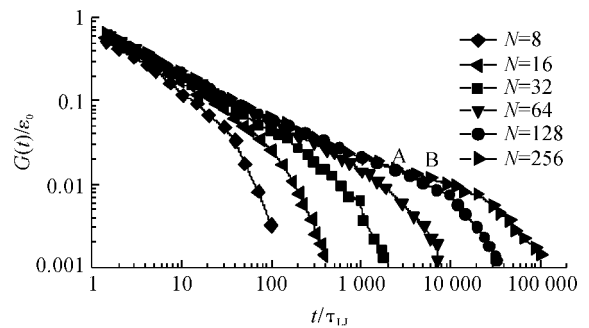


图 1 不同分子链长的均聚物在一定时间尺度内的剪切模量曲线

图 2 为图 1 中均聚物剪切模量傅里叶变换曲线。从图 2(a) 的储能模量曲线可以看出,增加均聚物链长会使均聚物储能模量在低频区域内(ω 小于 $0.1\tau_1^{-1}$) 增大,这是因为均聚物分子链长增加导致均聚物中分子链单体浓度增大,单体与单体间的接触面积增大,使均聚物的储能模量相应增大。从图 2(b) 的耗散模量曲线可以看出,增加均聚物链长会使均聚物耗散模量在低频区域(ω 小于 $0.01\tau_1^{-1}$) 内增大,这是因为均聚物分子链长增加导致均聚物中分子链单体摩擦系数增大,使均聚物的损耗模量相应增大^[14,19-21]。从图 2(c) 的耗散角的正切值 $\tan\delta$ 曲线可以看出,增加均聚物链长会使均聚物的耗散角的正切值在低频区域(ω 小于 $0.01\tau_1^{-1}$) 减小。这是因为随着分子链长的增加,均聚物储能模量的增加程度比耗散模量的增加程度大,根据式(8) 计算得到耗散角的正切值相应减小。

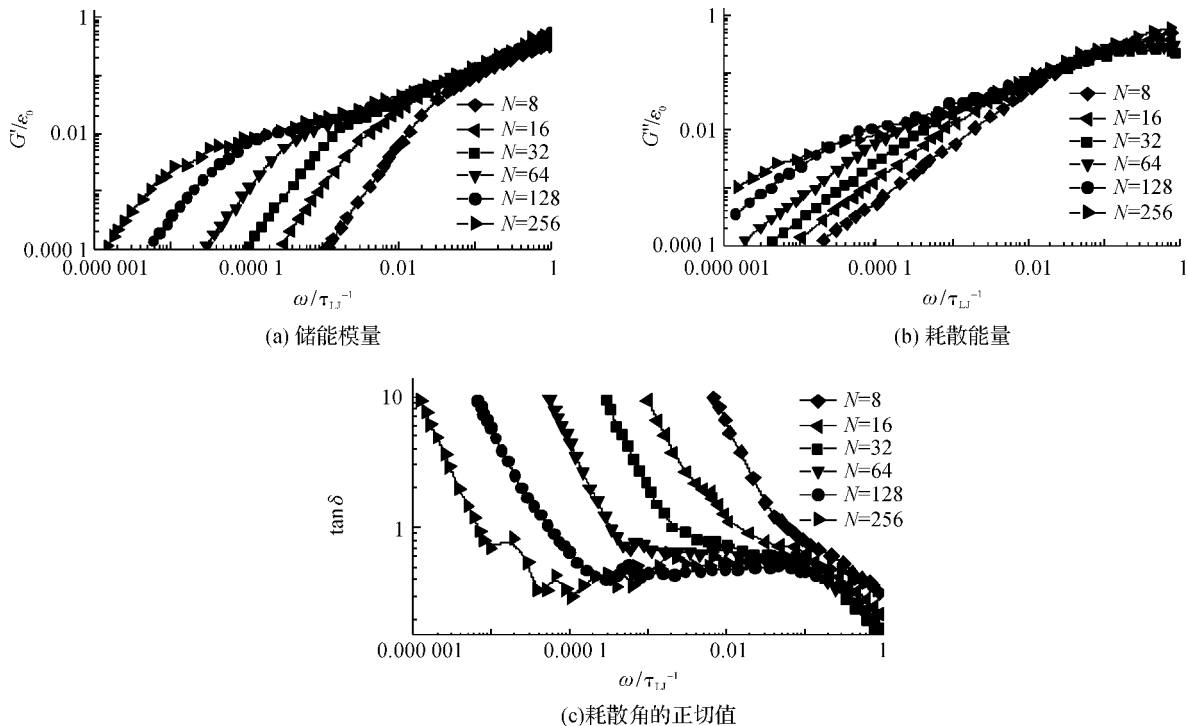


图 2 不同分子链长的均聚物剪切模量的傅里叶变换曲线

图 3 为均聚物分子链刚度 k_θ (分别为 0.5、1、2 和 4) 在一定的的时间尺度内的剪切模量曲线。当 $k_\theta \leq 1$ 时, 均聚物剪切模量曲线随时间的推移呈快速减小趋势, 是因为分子链刚度小的均聚物分子链没有产生缠结效应, 所对应的松弛时间尺度小, 这遵循非缠结链 Rouse 模型的剪切模量随时间的推移呈快速减小的变化规律^[19]。 $k_\theta = 2$ 和 $k_\theta = 4$ 时均聚物剪切模量曲线在 $t = 1000 \sim 10000$ 单位时间范围内会出现剪切模量减小的平缓区域(图 4 中 C、D 为平缓区域), 是因为分子链刚度大的均聚物分子链容易产生缠结效应而发生解缠结, 这遵循缠结链 Reptation 模型的剪切模量的变化规律^[20]。随着均聚物链刚度的增大, 均聚物剪切模量曲线的缓冲区越来越明显。分子链刚度小的均聚物的弛豫时间小于分子链刚度大的弛豫时间。

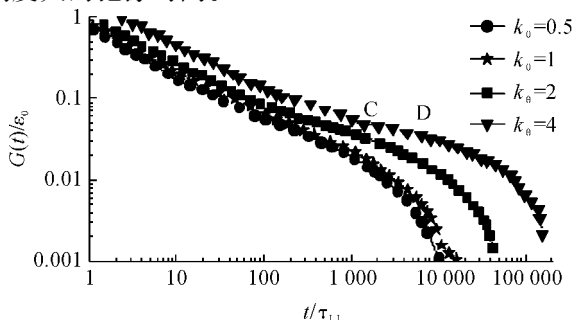


图 3 不同分子链刚度的均聚物在一定的的时间尺度内的剪切模量曲线

图 4 为图 3 中均聚物剪切模量傅里叶变换曲线。从图 4(a) 的储能模量曲线和图 4(b) 的耗散模量曲线中可以看出, 减小均聚物链刚度会使均聚物储能模量和耗散模量减小, 这是因为分子链刚度小的均聚物分子链段尺寸小, 活性大, 均聚物在受到剪切应力作用时容易通过分子链段运动分散、吸收较多的能量, 使均聚物储能模量和损耗模量都增大^[19-20, 22]。从图 4(c) 的耗散角的正切值曲线中可以看出, 增加均聚物链刚度会使均聚物耗散角的正切值减小。这是因为随着分子链长的增加, 均聚物储能模量的增加程度比耗散模量的增加程度大, 根据式(8) 计算得到耗散角的正切值相应减小。

2.2 聚合物共混体系剪切模量

根据 2.1 中分子动力学模拟计算不同分子链长和分子链刚度的均聚物的剪切模量, 结果表明, 分子链短的均聚物和分子链刚度小的均聚物的能量耗散分别比分子链长的均聚物和分子链刚度大的均聚物小, 因此把分子链短且分子链刚度小的均聚物(分子链刚度小的短链均聚物) 添加到聚合物中使该聚合物共混体系的剪切模量减小。

图 5 为聚合物共混体系在一定的的时间尺度内的剪切模量曲线。共混体系是均聚物 A1 和 A2 组成的, 均聚物 A1 的分子链长 N_{A1} 为 64, A2 的分子链长 N_{A2} 为 16, 均聚物 A1 的体积分数 ϕ_{A1} 和均聚物

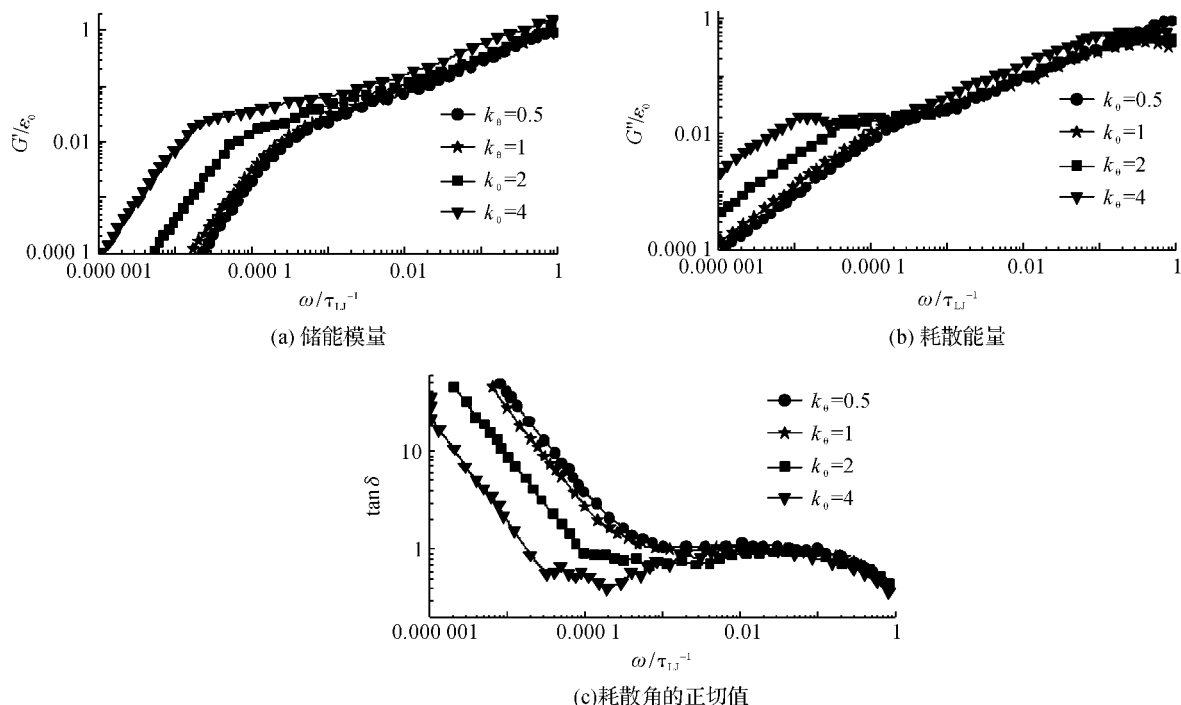


图4 不同分子链刚度的均聚物的剪切模量的傅里叶变换曲线

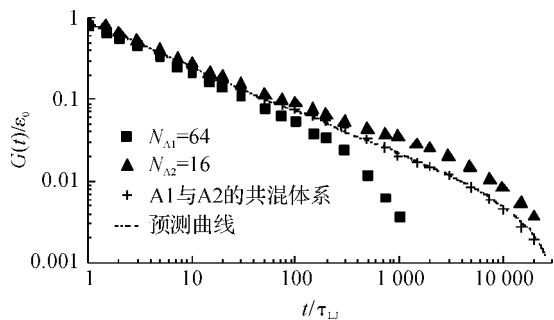


图5 聚合物共混体系在一定的尺度内的剪切模量曲线 A2 的体积分数 Φ_{A2} , 设定 $\Phi_{A1} + \Phi_{A2} = 1$, 其中 $\Phi_{A1} = 0.6$ 。分别模拟计算均聚物 A1、A2 和共混体系的剪切模量, 对均聚物 A1、A2 和共混体系的剪切模量曲线进行数据拟合得到聚合物共混体系的剪切模量曲线, 拟合后的曲线满足式(10):

$$G(t) = \Phi_{A1} * G_{A1}(t) + \Phi_{A2} * G_{A2}(t) \quad (10)$$

式中, $G(t)$ 表示聚合物共混体系的剪切模量, $G_{A1}(t)$ 和 $G_{A2}(t)$ 分别表示均聚物 A1、A2 的剪切模量。

在上述共混规则的基础上, 通过改变短链均聚物 A2 的链长和体积分数, 模拟计算聚合物共混体系的耗散模量。

设定长链均聚物的链长 N_{A1} 为 64, 均聚物的短链长 N_{A2} 分别为 0.4 和 16, 短链的体积分数 Φ_{A2} 为 0.4。添加短链均聚物到长链均聚物中共混体系的耗散模量曲线如图 6 所示, 从图中可以看出, 聚合物共混体系的耗散模量比长链均聚物的耗散模量减

小, 证实了添加短链均聚物能够减小聚合物共混体系的耗散模量, 这是由于添加的短链均聚物弛豫时间短, 从而使聚合物共混体系耗散模量减小^[23]。

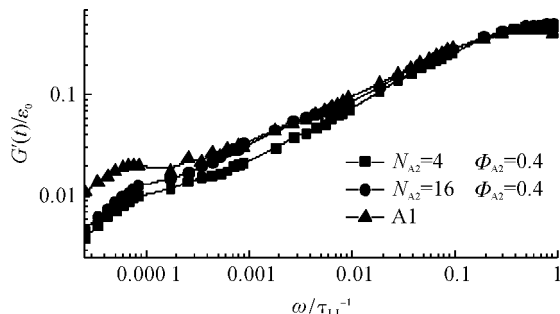


图6 不同短链均聚物分子链长的聚合物共混体系的耗散模量曲线

设定长链、短链均聚物的链长分别为 $N_{A1} = 64$ 、 $N_{A2} = 16$, 体积分数分别为 Φ_{A1} 、 Φ_{A2} , 且 $\Phi_{A1} + \Phi_{A2} = 1$ 。当 Φ_{A2} 分别为 0.2 和 0.4 时, 添加短链均聚物到长链均聚物的共混体系耗散模量曲线, 如图 7 所示, 在高频区域 (ω 大于 0.8×10^{-3}), 短链均聚物的体积分数 Φ_{A2} 对聚合物共混体系的耗散模量没有影响; 在低频区域 (ω 小于 0.8×10^{-3}), 随着短链均聚物体积分数 Φ_{A2} 的增加, 聚合物共混体系的耗散模量减小。这说明在高频区域内长链均聚物对聚合物共混体系动态力学松弛过程起主要作用, 所以添加短链均聚物对聚合物共混体系的能量耗散没有影响。在低频区域短链均聚物在聚合物共混体系的动态力学松弛现象中起主要作用, 所以添加短链均聚物可减

少聚合物共混体系的能量耗散^[24]。

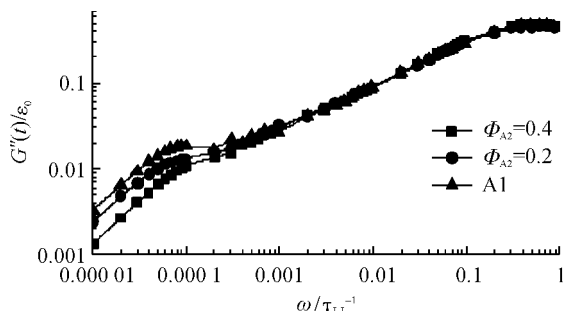


图 7 不同短链均聚物体积分数的聚合物共混体系的耗散模量曲线

3 结 论

运用平衡态分子动力学算法,结合 Green-Kubo 函数,模拟计算均聚物、聚合物共混体系的剪切模量,均聚物的剪切模量经过傅里叶转换后得到均聚物的储能模量、耗散模量及耗散角的正切值。添加分子链短的、以及分子链刚度小的均聚物都可以减少聚合物共混体系在剪切作用下的耗散模量,进而为提高聚合物的粘弹性提供理论依据。通过对聚合物的分子动力学模拟计算得到以下结论:

a) 分子链短或分子链刚度小的均聚物的剪切模量小于分子链长或分子链刚度大的均聚物的剪切模量。经傅里叶变换后分子链短或分子链刚度小的均聚物的储能模量和耗散模量分别小于分子链长或分子链刚度大的均聚物,但分子链短或分子链刚度小的均聚物的损耗角的正切值大于分子链长或分子链刚度大的均聚物。分子链短或分子链刚度小的均聚物弛豫时间比或分子链刚度大的均聚物弛豫时间小;

b) 聚合物共混体系在时间尺度内的剪切模量等于聚合物共混体系中各均聚物体积函数的时间尺度剪切模量之和;

c) 添加分子链短的、体积分数大以及分子链刚度小的均聚物都能使聚合物共混体系的耗散模量减小,进而减少聚合物共混体系在剪切作用下的能量耗散,从而提高聚合物共混体系的黏弹性。

参考文献:

[1] Shirazi M, Talma A G, Noordermeer J W M. Viscoelastic properties of short aramid fibers-reinforced rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(4): 2255-2261.

[2] 魏堃, 刘晓民, 满忠雷, 等. 影响轮胎滚动阻力地自身因素[J]. Material Science, 2016, 6(5): 285-291.

[3] Futamura S, Goldstein A A. Prediction and simulation of tire performance characteristics based on deformation index concept[J]. Rubber Chemistry & Technology, 2015, 89(1): 32-53.

[4] Matsumiya Y, Watanabe H. Nonlinear stress relaxation of miscible polyisoprene/poly(p-tert-butylstyrene) blends in pseudomonodisperse state[J]. Macromolecules, 2016, 49(12): 4544-4556.

[5] Matsumiya Y, Rakkapao N, Watanabe H. Entanglement length in miscible blends of cis-polyisoprene and poly(p-tert-butylstyrene)[J]. Macromolecules, 2015, 48(21): 7889-7908.

[6] Arciniegas M P, Castelli A, Ceseracciu L, et al. Assembly of branched colloidal nanocrystals in polymer films leads to enhanced viscous deformation resistance [J]. Nano Letters, 2016, 16(10):6154-6163.

[7] Hashemi A, Jouault N, Williams G A, et al. Enhanced glassy state mechanical properties of polymer nanocomposites via supramolecular interactions[J]. Nano Letters, 2015, 15(8):5465-5471.

[8] Chen Y, Yuan D, Xu C. Dynamically vulcanized biobased polylactide/natural rubber blend material with continuous cross-linked rubber phase[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(6):3811-3816.

[9] Kargarzadeh H, Sheltami R M, Ahmad I, et al. Cellulose nanocrystal reinforced liquid natural rubber toughened unsaturated polyester: Effects of filler content and surface treatment on its morphological, thermal, mechanical, and viscoelastic properties [J]. Polymer, 2015, 71(10):51-59.

[10] Liu J, Zheng Z, Li F, et al. Nanoparticle chemically end-linking elastomer network with super-low hysteresis loss for fuel-saving automobile [J]. Nano Energy, 2016, 28(10):87-96.

[11] Harmandaris V A, Kremer K, Floudas G. Dynamic heterogeneity in fully miscible blends of polystyrene with oligostyrene[J]. Physical Review Letters, 2013, 110(16):165701-165713.

[12] Cao X Z, Merlitz H, Wu C X, et al. Polymer-induced inverse-temperature crystallization of nanoparticles on a substrate[J]. Acs Nano, 2013, 7(11):9920-9926.

[13] Cao X Z, Merlitz H, Wu C X, et al. A theoretical study of dispersion-to-aggregation of nanoparticles in adsorbing polymers using molecular dynamics simulations [J].Nanoscale, 2016, 8(13): 6964-6968.

[14] Iwaoka N, Hagita K, Takano H. Estimation of relaxation modulus of polymer melts by molecular dynamics simulations; Application of relaxation mode analysis

- [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2015, 84(4): 81-87.
- [15] Hajizadeh E, Todd B D, Davis P J. Shear rheology and structural properties of chemically identical dendrimer-linear polymer blends through molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 141(19):612-626.
- [16] Yang H, Cao X Z, Zhou B, et al. Adding nonconnected monomers to manage the layering crystallization of polymers on athermal substrate [J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2018, 27(1):1700068(1-5).
- [17] Iwaoka N, Hagita K, Takano H. A Practical Method to Estimate Linear Viscoelasticity of Polymer Melts in Molecular Dynamics Simulations[C]// *Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference*. Japan: The Physical Society of Japan, 2014: 149-153.
- [18] Li Y, Tang S, Abberton B C, et al. A predictive multiscale computational framework for viscoelastic properties of linear polymers[J]. *Polymer*, 2012, 53(25):5935-5952.
- [19] Vladkov M, Barrat J L. Linear and nonlinear viscoelasticity of a model unentangled polymer melt: Molecular dynamics and rouse modes analysis[J]. *Macromolecular Theory & Simulations*, 2005, 15(3):252-262.
- [20] Stephanou P S, Baig C, Tsolou G, et al. Quantifying chain reptation in entangled polymer melts: Topological and dynamical mapping of atomistic simulation results onto the tube model[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(12):572-587.
- [21] Watanabe H, Urakawa O. Component dynamics in miscible polymer blends: A review of recent findings [J]. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2009, 21(4): 235-244.
- [22] Watanabe H, Chen Q, Kawasaki Y, et al. Entanglement dynamics in miscible polyisoprene/poly (p-tert-butylstyrene) blends [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(6): 1570-1584.
- [23] Matsumiya Y, Rakkapao N, Watanabe H. Entanglement length in miscible blends of cis-polyisoprene and poly (p-tert-butylstyrene) [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(21): 7889-7908.
- [24] Matsumiya Y, Watanabe H. Nonlinear stress relaxation of miscible polyisoprene/poly(p-tert-butylstyrene) blends in pseudomonodisperse state[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(12): 4544-4556.

(责任编辑: 刘国金)



碲化镉量子点掺杂的羟基磷灰石荧光探针制备及其在铜离子检测中的应用

崔正阳^a, 罗丹丹^a, 冯 翠^a, 马矢徒^a, 孔祥东^b

(浙江理工大学, a. 生命科学学院; b. 材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 在水热法合成羟基磷灰石颗粒(Hydroxyapatite, HAp)的过程中加入碲化镉(CdTe)量子点前体, 合成可激发出红色荧光的羟基磷灰石/碲化镉(HAp/CdTe)荧光探针, 对所得荧光探针的形貌、大小和荧光特性进行表征, 并探究其在铜离子检测领域应用的可行性。结果表明: 所得 HAp/CdTe 荧光探针为针状实心颗粒, 长径约为 350 nm, 短径约为 80 nm; HAp/CdTe 荧光探针荧光强度高、发射光谱范围较窄和其荧光强度有良好的 pH 和温度稳定性; 在用于铜离子检测方面, 铜含量为 1.3~51.2 mg/L 范围内, 探针的荧光强度变化与 Cu^{2+} 浓度之间呈现出良好的线性关系, 相关系数为 0.9986, 检测限为 0.4 mg/L, 且其他离子 (Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 和 Cd^{2+}) 对该检测方法无明显干扰作用。合成的 HAp/CdTe 荧光探针具有制备方法简单、成本较低、荧光性质稳定和可长期保存的特点, 是作为检测铜离子浓度的理想材料。

关键词: 羟基磷灰石; 量子点; 铜离子检测; 荧光探针

中图分类号: Q279

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0049-07

Preparation of hydroxyapatite fluorescent probe doped with CdTe quantum dots and its application in copper ion detection

CUI Zhengyang^a, LUO Dandan^a, FENG Cui^a, MA Shitu^a, KONG Xiangdong^b

(a.College of Life Science; b.College of Materials and Textiles,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this study, a cadmium telluride (CdTe) quantum dot precursor was added during the hydrothermal synthesis of hydroxyapatite (HAp) particles to synthesize hydroxyapatite/cadmium telluride (HAp/CdTe) fluorescent probe which could excite red fluorescence. The morphology, size and fluorescence characteristics of the obtained fluorescent probe were characterized, and the feasibility of its application in the field of copper ion detection was explored. The results showed that the obtained HAp/CdTe fluorescent probes were needle-shaped solid particles with a major diameter of about 350 nm and a minor diameter of about 80 nm. The fluorescence intensity of HAp/CdTe was high, the emission spectrum range was narrow, and the fluorescence intensity owned good pH and temperature stability. In terms of copper ion detection, the fluorescence intensity change of the probe presented the favorable linear relation with Cu^{2+} concentration when copper content was 1.3~51.2 mg/L. The correlation coefficient was 0.9986 and the limit of detection was 0.4 mg/L. Besides, other ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , NH_4^+ , K^+ , Cd^{2+}) had no obvious interference effect on the detection method. The prepared HAp/CdTe fluorescent probe has the characteristics of simple preparation, low cost, stable fluorescence properties and long-term

收稿日期: 2018-03-12 网络出版日期: 2018-10-09

作者简介: 崔正阳(1992-), 男, 河南永城人, 硕士研究生, 主要从事生物纳米材料方面的研究。

通信作者: 孔祥东, E-mail: kxd01@126.com

conservation, so it is an ideal material for detecting copper ion concentration.

Key words: hydroxyapatite; quantum dots; copper ion detection; fluorescent probe

0 引言

铜是人体和其他动物必需的微量元素,适量的铜离子在众多生命活动中扮演着重要的角色,然而过量的铜离子可能对生物体产生高毒性,甚至对中枢神经系统造成损害,导致一些疾病,如 Wilson 病、阿尔茨海默病、肌萎缩侧索硬化症和朊病毒病、胃肠功能障碍及肝肾损伤等^[1-2]。因此,寻找快速、灵敏和简便的检测铜离子的方法具有重要意义。传统测定铜离子的方法有分光光度法、原子吸收光谱法和电感耦合等离子体-质谱法^[3-5]等,但上述方法检测过程较为复杂、成本较高,不适合用于大批量检测和实时检测^[6]。

荧光探针检测方法灵敏度高,选择性好且方法简便,因此,荧光探针检测技术作为一种新型高效简便的检测手段,广泛应用于铜离子的检测中^[7]。翁文婷^[8]建立 6-二溴荧光素测定微量铜离子的方法,该方法在铜含量为 12.00~170.00 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈现良好的线性关系,相关系数为 0.9989,检出限为 5.30 $\mu\text{g/L}$ 。该方法操作简单,但荧光素等一些有机荧光染料的荧光性质不稳定,易发生光淬灭等限制其进一步的应用。

量子点是一类准零维的半导体荧光材料,与有机荧光染料相比,量子点具有优异的光学和电子性质,如抗光漂白强、激发光谱宽、发射光谱较窄并且光谱范围可调等^[9],因此,量子点被认为是基于荧光淬灭或荧光增强的重金属离子定量或定性检测的理想材料^[10-11]。Lu 等^[12]利用加入铜离子会引起碲化镉量子点(Cadmium telluride quantum dots, CdTe QDs)的荧光激发光谱发生红移的现象,设计可视化检测铜离子浓度的方法,该方法虽然简单快捷,但只能依靠颜色变化来定性检测铜离子浓度,精度较差。与可视化检测铜离子浓度的方法相比,基于铜离子能使 CdTe 量子点荧光淬灭的机制检测铜离子浓度的方法精度高和可信度强。Wu 等^[13]分析用牛血清蛋白修饰的水溶性碲化镉(Cadmium telluride, CdTe)量子点作为荧光探针检测水中铜离子浓度的方法,发现在 6.40~518.40 $\mu\text{g/L}$ 范围内该方法具有良好的线性关系,相关系数为 0.9716,检测限低至 6.00 $\mu\text{g/L}$ 。郑元青等^[14]通过表面配体交换的方式

将乙硫氮(Sodium diethyl dithiocarbamate, DDTC)接枝到 CdSe/CdS 核上形成的量子点复合物(DDTC-CdSe/Cds),根据铜离子对该材料的荧光淬灭效应能有效检测铜离子浓度,结果显示该复合物对铜离子具有良好的选择性,其铜离子检测范围为 0~100.00 $\mu\text{g/L}$,检测限为 0.29 $\mu\text{g/L}$ 。尽管量子点有许多优点,但其作为荧光探针的实际应用受到许多的限制,如荧光特性随温度、pH 值变化明显与不易保存等,主要的限制是检测后的量子点的分离和回收,因为半导体量子点太小分离较困难,残留的量子点会导致二次污染。基于以上问题,开发新的荧光探针纳米材料势在必行。

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAp)是动物骨组织中重要的无机矿物成分^[15],其化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$,羟基磷灰石是众多的磷酸钙晶型中最稳定的类型^[16]。体外合成的纳米羟基磷灰石颗粒具有表面易修饰、生物相容性好等特性^[17-18],在骨组织修复^[19]、基因和药物载体^[15]等研究领域应用广泛。本文在合成羟基磷灰石方法的基础上,掺入碲化镉量子点前体,合成一种能激发出红色荧光的 HAp/CdTe 荧光探针,分析其荧光光谱和荧光稳定性的特点,并初步探究了其在铜离子检测方面的应用的可行性。

1 材料与方法

1.1 材料

氯化钙、磷酸氢二钠购自美国 Amresco 公司,无水乙醇购自杭州高精精细化工有限公司,本文所用其他化学试剂购自美国阿拉丁公司。

1.2 CdTe 量子点前体的制备

配制 50 mL 浓度为 4×10^{-3} mol/L 乙酸镉($\text{Cd}(\text{AC})_2$)溶液,并用 1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 值至 10.5~11.5 之间,搅拌 5 min;加入 18 μL 硫代乙醇酸(TGA),维持 pH 值不变,继续搅拌 5 min;分别加入 50 mL 8×10^{-4} mol/L 的亚碲酸钾(K_2TeO_3)溶液和 80 mg 硼氢化钠(NaBH_4),维持 pH 值不变,搅拌 5 min;将反应体系于 120 $^\circ\text{C}$ 回流反应 20 min 后获得 CdTe 量子点前体悬液,并保存 4 $^\circ\text{C}$ 备用。

1.3 HAp/CdTe 荧光探针的制备

配制 80 mL 浓度为 5×10^{-2} mol/L CaCl_2 溶液

并用 1 mol/L NaOH 溶液调节其 pH 值约为 10.0, 70 °C 水浴加热并持续搅拌;逐滴加入 80 mL 浓度为 3×10^{-2} mol/L Na_2HPO_4 溶液,维持反应温度和 pH 值恒定并持续搅拌,滴加结束后,继续搅拌 30 min;将上述合成的 CdTe 量子点前体加入反应体系中,维持反应条件不变,搅拌 2 h;搅拌结束后静置 24 h,洗涤、离心、冷冻干燥后得到 HAp/CdTe 荧光探针粉末。

1.4 HAp/CdTe 材料表征

HAp/CdTe 荧光探针的晶型进行 X 射线衍射分析仪分析(ARL-X TRA,美国 Thermo 公司),测试条件 CuK α 射线($\lambda = 1.54$ nm)为靶材,管电压和管电流分别为 40 kV、35 mA。傅里叶变换红外光谱分析(Nicolet 5700,美国 Thermo 公司)进行官能团分析。制备颗粒的表面形貌等用扫描电镜(S4800,日本 Hitachi 公司)和透射电镜(JEM-2010,日本 JEOL 公司)分析测试。

1.5 HAp/CdTe 荧光特性分析

1.5.1 测定荧光激发光谱

HAp/CdTe 荧光探针中,CdTe 的理论含量约为 2.32% wt,本文对比分析 HAp/CdTe 荧光探针与 CdTe 量子点以及单纯 HAp 的荧光光谱,具体实验方法如下:配制 1.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 荧光探针和 HAp 的水悬液和对应浓度的 CdTe 量子点悬液,用荧光分光光度计(F-4500,日本 HITECH 公司)检测三组的荧光发射光谱,激发光波长为 400 nm。

1.5.2 荧光稳定性分析

配制 1.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 颗粒的水悬液并将其分成 5 个实验组,用 1 mol/L NaOH 和 5% HCl 调节各组的 pH 值,pH 值分别为 11.0、8.5、7.0、6.5 和 5.0;超微量荧光分光光度计分别记录各组在室温下静置 0、15、45、120 min 和 240 min 后的荧光强度,激发光波长为 400 nm,对比分析。温度的影响:配制 1.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 颗粒的水悬液并将其分成 5 个实验组,将各实验组分别放置在温度为 0、4、20、30 °C 和 50 °C 的环境中 24 h;用超微量荧光分光光度计检测各组荧光强度,激发光波长为 400 nm,对比分析。

1.6 Cu^{2+} 的检测

1.6.1 HAp/CdTe 荧光探针检测铜离子最佳检测条件分析

探究 HAp/CdTe 荧光探针检测铜离子 pH 敏感性:配制梯度 pH 值(6.0、7.0、7.3、7.5、7.9、8.4、

9.0、9.5、10.0、10.5)的 HAp/CdTe 颗粒悬液,超微量荧光分光光度计测荧光强度并记录(F_0);按照 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10$ (v/v) 的量向各实验组中加入配制好的 64.0 mg/L Cu^{2+} 后,超微量荧光分光光度计检测荧光强度并记录(F);计算加入 Cu^{2+} 前、后各实验组的荧光强度变化 ΔF ,对比分析,激发光波长为 400 nm。确定 HAp/CdTe 荧光探针的最佳检测浓度:配制梯度浓度(0.50、0.95、1.75、2.25、2.75、3.25、3.75、4.00 mg/mL)的 HAp/CdTe 颗粒悬液;超微量荧光分光光度计检测各组的荧光强度(F_0);按照 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10$ (v/v) 的量向各实验组中加入 64.0 mg/L Cu^{2+} ,超微量荧光分光光度计检测各组荧光强度(F);计算加入 Cu^{2+} 前、后各实验组的荧光强度变化 ΔF ,激发光波长为 400 nm,对比分析。

1.6.2 计算检测 Cu^{2+} 浓度的标准曲线

制备 3.0 mg/mL pH 值为 7.5 的所得 HAp/CdTe 颗粒悬液,超微量荧光分光光度计测荧光强度并记录;制备 1.3~51.2 mg/L 浓度梯度的 Cu^{2+} 溶液并分组按 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10$ (v/v) 的量加入上述悬液中,用超微量荧光分光光度计测定数据,并记录各组的荧光强度 F ;以 $\lg(F_0/F)$ 对铜离子浓度 C 进行线性分析并做标准曲线。

1.6.3 其他一些常见离子对本方法检测 Cu^{2+} 浓度的干扰作用分析

制备浓度为 3.0 mg/mL、pH 值为 7.5 的所得 HAp/CdTe 颗粒悬液,超微量荧光分光光度计测荧光强度并记录为 F_0 ;制备 64.0 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液及 6400.0 mg/L 浓度的其他几种常见离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 和 Cd^{2+}) 的溶液,并分组加入上述悬液中,用超微量荧光分光光度计检测并记录各组的荧光强度 F ;计算加入各离子前与后各实验组的荧光强度变化 ΔF ,对比分析,激发光波长为 400 nm。

1.6.4 水中标样 Cu^{2+} 检测

在 1.3~51.2 mg/L 浓度范围内随机选择 5 组不同浓度的 Cu^{2+} 水溶液;制备 3.0 mg/mL 的 HAp/CdTe 荧光探针,调节 pH 7.5,超微量荧光分光光度计测定荧光强度(F_0);按照 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10$ (v/v) 的量分别加入 Cu^{2+} 标样水溶液,超微量荧光分光光度计检测各组荧光强度(F),计算各组 Cu^{2+} 实际测得浓度,并与标准浓度对比计

算回收率。

2 实验结果与分析

2.1 HAp/CdTe 荧光探针的表征

采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线衍射分析仪以及傅里叶变换红外光谱分析仪对所得 HAp/CdTe 荧光探针进行表征,结果如图 1 所示。图 1(a)~(b)为 HAp/CdTe 荧光探针的扫描电镜和透射电镜结果图,由图可知 HAp/CdTe 颗粒为针状实心颗粒,颗粒的长径约为 350 nm,短径约为 80 nm。X 射线衍射分析结果如图 1(c)所示,与标准羟基磷灰石峰谱(JCPDS # 09-00432)对比分析可知,本文合成的 HAp/CdTe 荧光探针主要为羟基磷

灰石的晶型。HAp/CdTe 红外光谱分析结果如图 1(d)所示,1039 cm^{-1} 是 PO_4^{3-} 中 P—O 的 ν_3 吸收峰,565、604 是 PO_4^{3-} 中 P—O 的 ν_4 吸收峰,875、1420、1456 是 CO_3^{2-} 的吸收峰,3433 是 H_2O 的吸收峰,结合 X 射线衍射分析 XRD 结果,可以说明本文所制备的 HAp/CdTe 颗粒为羟基磷灰石颗粒。能谱分析结果如图 1(e)示,HAp/CdTe 荧光探针的 Ca 和 P 的原子比(Ca:P)约为 1.6,而 Ca 与 Cd 的原子数之和与磷的原子比((Ca+Cd):P)约为 1.6,Cd 与 Te 的质量分数之和大于 2.32%,这表明 HAp/CdTe 颗粒在合成过程中极少部分钙离子可能被镉离子替代进入 HAp 晶型中,而因取代量太少未检测到明显的晶型变化。

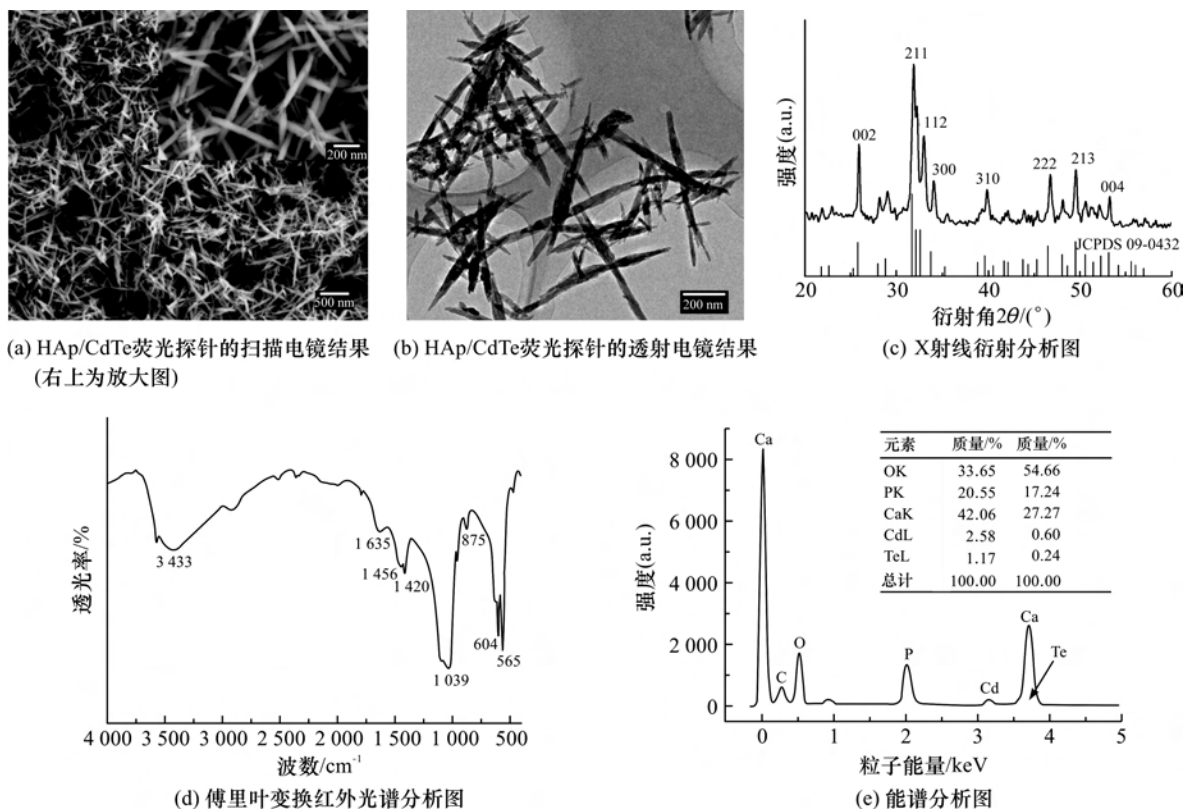


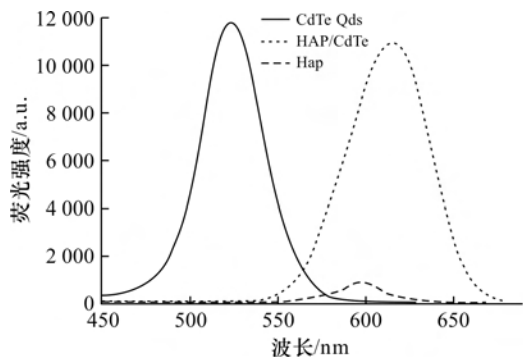
图 1 HAp/CdTe 荧光探针表征图

2.2 HAp/CdTe 荧光探针的荧光光谱分析

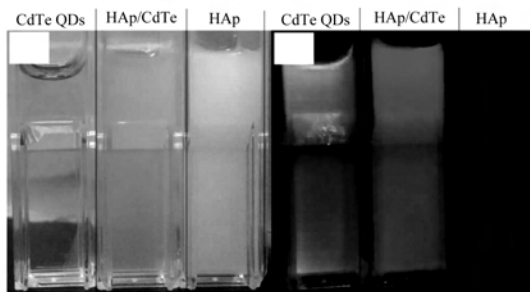
本文测定 HAp/CdTe 荧光探针、CdTe 量子点和单纯 HAp 的荧光光谱,结果如图 2 所示。根据三种材料分别在明场和紫外光激发荧光对比图可知,在近紫外光激发下,本文合成的 CdTe 量子点发绿色荧光,HAp/CdTe 荧光探针发出红色荧光,而单纯的 HAp 激发荧光峰不明显;对比三种材料的荧光光谱可知,HAp/CdTe 荧光探针的发射峰半峰宽约为 60 nm,与合成的 CdTe 量子点相比,HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度无较大差距。

2.3 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度测定

本文分析 pH 值和温度对 HAp/CdTe 荧光探针的荧光稳定性影响,结果如图 3 所示。由图 3(a)可知,本文合成的 HAp/CdTe 荧光探针在 pH 值为 6.5、7.0、8.5 和 11.0 时,其荧光强度随时间变化幅度较小,在 pH 值为 5.0 时,其荧光强度较低且荧光强度随时间的变化较大,推测可能与 HAp 在酸性环境下会降解有关;图 3(b)为 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度随温度变化的变化趋势图,图中显示,在 0~50 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度波动不大。

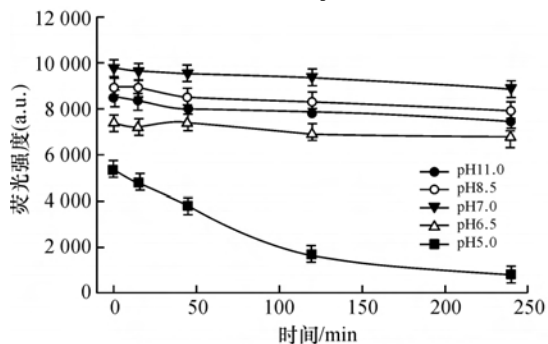


(a) 三种材料的荧光光谱图

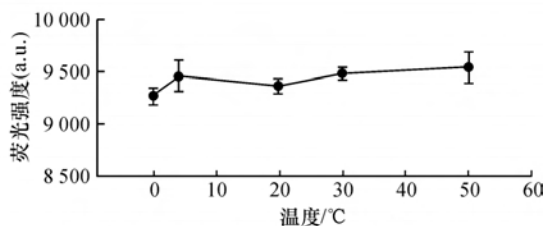


(b) 三种材料在明场和紫外光下的照片(左为明场, 右为紫外光)

图 2 HAp/CdTe 荧光探针与 CdTe 量子点以及单纯 HAp 的荧光对比



(a) pH对HAp/CdTe颗粒荧光强度的关系曲线



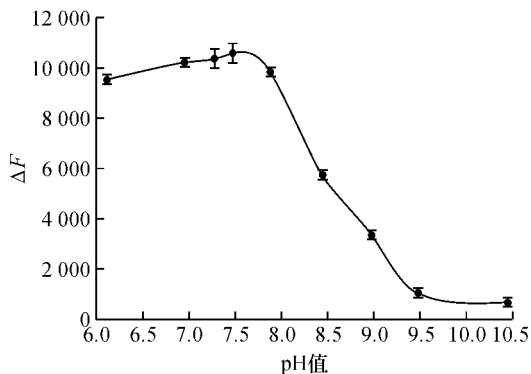
(b) 温度对HAp/CdTe颗粒荧光强度的影响

图 3 pH 和温度对 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度影响

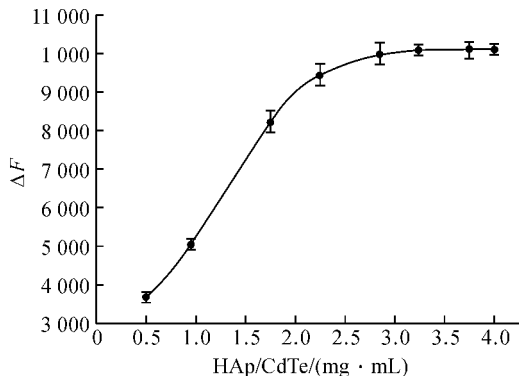
2.4 铜离子的最佳检测条件

本实验分别探究 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu^{2+} 的最佳 pH 和 HAp/CdTe 荧光探针浓度条件,结果如图 4 所示。图 4(a)表明:在 pH 值 6.0 ~10.5 范围内,随着 pH 值的变大,加入 Cu^{2+} 后 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度变化有先增大再减小的趋势,并在 pH 值为 7.5 左右时达到最大变化,说明 HAp/CdTe 荧光探针在 pH 值 7.5 左右时对 Cu^{2+} 最敏感,而在较高 pH 值下, HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度变化小,可能与 Cu^{2+} 与 OH^- 结合产生沉淀有关;图 4(b)显示,随着 HAp/CdTe

荧光探针浓度的增加,加入 64.0 mg/L 浓度的 Cu^{2+} 后其荧光强度变化逐渐增大,并在浓度为 3.0 mg/mL 左右时达到最大,说明当 HAp/CdTe 荧光探针浓度为 3.0 mg/mL 时,按 $\text{Cu}^{2+} : \text{HAp/CdTe} = 1 : 10(\text{v/v})$ 的量加入浓度为 64.0 mg/L Cu^{2+} 前后的荧光强度变化达到最大,在加入等体积的较低浓度 Cu^{2+} 溶液时,3.0 mg/mL 浓度的 HAp/CdTe 荧光探针荧光强度变化不会达到上限值,故本文采用 pH 值为 7.5, HAp/CdTe 荧光探针浓度为 3.0 mg/mL 的条件进行后续测定标准曲线的实验探究。



(a) pH对HAp/CdTe荧光强度变化的影响



(b) HAp/CdTe浓度对其荧光强度变化的影响

图 4 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu^{2+} 的最佳 pH 和浓度

2.5 Cu^{2+} 浓度的标准曲线

HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu^{2+} 的标准曲线如图 5 所示(标准曲线在室温、探针浓度 3.0 mg/mL, pH7.5、激发光波长为 400 nm 条件下测得)。由图 5 可知,随着 Cu^{2+} 浓度的增加,HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度逐渐降低, $\lg(F_0/F)$ 对 Cu^{2+} 含量在 1.3 ~ 51.2 mg/L 范围内有良好的线性关系,线性方程为 $\lg(F_0/F) = 0.1555 + 0.04C$,相关系数 $R^2 = 0.9986$,检测限(标样的 3 倍标准偏差)为 0.4 mg/L。

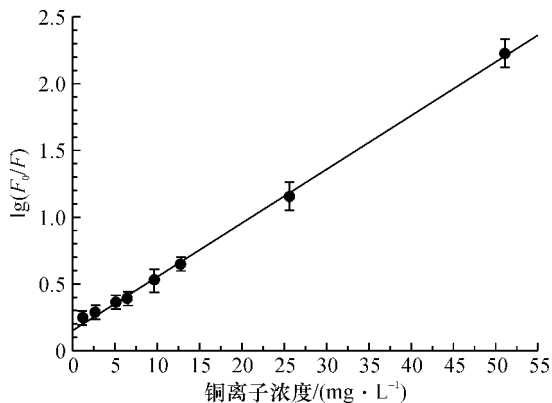


图 5 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu^{2+} 浓度的标准曲线

2.6 其他一些常见离子对该方法检测 Cu^{2+} 浓度的干扰作用

基于荧光淬灭的原理检测离子浓度的方法虽然简单,但易受其他离子的干扰^[7],因此对于其他离子的干扰作用也是铜离子检测研究中重点; Cu^{2+} 与其他常见离子分别加入荧光探针前后的荧光强度变化进行比较发现,其他离子对荧光探针的荧光强度影响极小,说明这些离子对所用方法的无明显的干扰作用^[20-21]。本文分析常见离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Cd^{2+})对 HAp/CdTe 荧光探针检测 Cu^{2+} 的干扰作用,结果如图 6 所示。图中显示,与加入 Cu^{2+} 相比,加入高于 100 倍 Cu^{2+} 浓度的其他离子时 HAp/CdTe 荧光探针的荧光强度变化极小。Wu 等^[22] 研究发现, Cu^{2+} 的加入会使 CdTe QDs 表面产生缺陷, Cu^{2+} 与 CdTe 量子点非辐射重组使 Cu^{2+} 转换成 Cu^+ 并替换 CdTe 量子点中的 Cd^{2+} 导致荧光发生猝灭。本文合成的荧光探针中掺杂有 CdTe 量子点, Cu^{2+} 可使该荧光探针的荧光淬灭,而 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等离子对 HAp/CdTe 荧光探针的荧光无明显的干扰作用。

2.7 标准样中 Cu^{2+} 浓度检测

为验证本方法检测铜离子浓度的准确性,本文制备五种标准浓度的铜离子溶液,检测五种标准铜离子溶液的铜离子浓度并加以对比,结果如表 1 所示,表中显示,依据本方法对 Cu^{2+} 标准样进行检测,

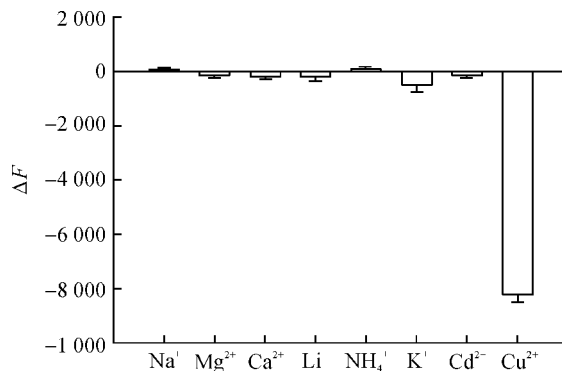


图 6 常见离子对 HAp/CdTe 颗粒荧光强度的影响

通过计算可知,其回收率在 96.9%~102.0% 之间,表明该方法具有可行性。

表 1 水中标样 Cu^{2+} 浓度检测结果

Cu^{2+} 标准样/(g · L ⁻¹)	测得样/(g · L ⁻¹)	回收率/%
3.2	3.1	96.9
5.1	5.2	102.0
6.4	6.5	101.5
19.2	19.0	99.0
32.0	31.5	98.4

3 结 论

本文在水热法合成羟基磷灰石的过程中将碲化镉量子点溶液掺入,旨在制备一种发光纳米羟基磷灰石颗粒,并探究其作为铜离子荧光探针在铜离子检测方面应用的可行性,所得主要结论如下:

a) 本文制备一种碲化镉量子点掺杂的羟基磷灰石荧光探针,该探针为针状实心颗粒,颗粒的长径约为 350 nm,短径约为 80 nm。

b) 所得荧光探针在近紫外光激发下可发出红色荧光,具有较高的荧光强度,在 pH 值大于 6.5 时具有较好的荧光稳定性。

c) 制备的 HAp/CdTe 荧光探针, $\lg(F_0/F)$ 对 Cu^{2+} 在 1.3~51.2 mg/L 范围内有良好的线性关系,线性方程为 $\lg(F_0/F) = 0.1555 + 0.04C$,相关系数为 0.9986,检测限(标样的 3 倍标准偏差)0.4 mg/L。

本文提供一种可方便、快捷的检测水中微量 Cu^{2+} 的荧光探针,为基于荧光淬灭机制检测 Cu^{2+} 浓度的研究方法奠定基础。

参考文献:

- [1] Chen Z, Meng H, Xing G, et al. Acute toxicological effects of copper nanoparticles in vivo[J]. Toxicology Letters, 2006,163(2): 109-120.
- [2] Lu Y, Jiang H, Zhang N Q, et al. Assembly and copper

- ions detection of highly sensible and stable hydroxyapatite nanocomposite fluorescence probe[J]. *Micro & Nano Letters*, 2014, 9(2):127-131.
- [3] Pinto J J, Moreno C, García-Vargas M. A very sensitive flow system for the direct determination of copper in natural waters based on spectrophotometric detection [J]. *Talanta*, 2004, 64(2):562-565.
- [4] Pourreza N, Hoveizavi R. Simultaneous preconcentration of Cu, Fe and Pb as methylthymol blue complexes on naphthalene adsorbent and flame atomic absorption determination[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 549(1/2):124-128.
- [5] Becker J S, Zoriy M V, Pickhardt C, et al. Imaging of Copper, Zinc, and other elements in thin section of human brain samples (hippocampus) by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77(10):3208.
- [6] 向雨秘, 龙少波, 朱勃. 铜离子荧光探针的研究进展[J]. *浙江化工*, 2013, 44(2):18-22.
- [7] 孟圆圆, 魏凤, 祁海平. 痕量铜离子的测定进展[J]. *广州化工*, 2015, 12(1):15-16.
- [8] 翁文婷. 4,6-二溴荧光素荧光法测定微量铜离子的研究[J]. *泉州师范学院学报*, 2007, 25(2):71-74.
- [9] 宋国龙, 赵雪芹, 孔祥东. Ca^{2+} 对 CdTe 量子点复合丝素蛋白凝胶的影响[J]. *蚕桑通报*, 2016, 47(1):16-19.
- [10] Wang J, Zhou X, Ma H, et al. Diethyldithiocarbamate functionalized CdSe/CdS quantum dots as a fluorescent probe for copper ion detection[J]. *Spectrochimica acta Part A, Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 81(1):178-183.
- [11] Fernández-Lodeiro J, Nuñez C, Lodeiro A F, et al. New-coated fluorescent silver nanoparticles with a fluorescein thiol ester derivative: Fluorescent enhancement upon interaction with heavy metal ions[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(3):2315-2326.
- [12] Lu X, Zhao Y, Zhang J, et al. Copper ion-induced fluorescence band shift of CdTe quantum dots: A highly specific strategy for visual detection of Cu^{2+} with a portable UV lamp[J]. *Analyst*, 2015, 140(23):7859-7863.
- [13] Wu P, Zhao T, Wang S, et al. Semiconductor quantum dots-based metal ion probes[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(1):43-64.
- [14] 郑元青, 李丹, 孔翰, 等. 牛血清蛋白修饰的 CdTe 量子点作为铜离子检测探针的实验研究[J]. *工业卫生与职业病*, 2009(4):193-197.
- [15] Zhao R, Yang X, Chen C, et al. The anti-tumor effect of p53 gene-loaded hydroxyapatite nanoparticles in vitro and in vivo[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(4):1-15.
- [16] Lin K, Wu C, Jiang C. Advances in synthesis of calcium phosphate crystals with controlled size and shape[J]. *Acta Biomaterialia*, 2014, 10(10):4071-4092.
- [17] Fihri A, Len C, Varma RS, Solhy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 347(5):48-76.
- [18] Fox K, Tran P A, Tran N. Recent advances in research applications of nanophase hydroxyapatite[J]. *Chemphyschem*, 2012, 13(10):2495-2506.
- [19] Liao J, Li Y, Duan X, et al. Nano-Hydroxyapatite / Polymer composite as bone repair materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2015, 27(3):220-228.
- [20] Lu X, Zhao Y, Zhang J, et al. Copper ion-induced fluorescence band shift of CdTe quantum dots: A highly specific strategy for visual detection of Cu^{2+} with a portable UV lamp[J]. *Analyst*, 2015, 140(23):7859-7863.
- [21] Xie X, Qin Y. A dual functional near infrared fluorescent probe based on the bodipy fluorophores for selective detection of copper and aluminum ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 156(1):213-217.
- [22] Wu P, Zhao T, Wang S, et al. Semiconductor quantum dots-based metal ion probes[J]. *Nanoscale*, 2013, 6(1):43-64.

(责任编辑:唐志荣)



壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纤维制备及其生物性能探究

陈 鹏^a, 王耐艳^b, 郑莹莹^a

(浙江理工大学, a.理学院; b.材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 为提高壳聚糖的可纺性和生物相容性进行了材料设计。通过在壳聚糖(CS)乙酸溶液中引入高度可纺性的聚氧化乙烯(PEO)来提高壳聚糖的可纺性,并以高度可纺性的明胶(GEL)作为核模板,通过同轴静电纺丝技术进一步提高壳聚糖的可纺性,并制备出核壳结构的壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶(CS-PEO@GEL)纤维。纺丝实验结果显示,CS和GEL浓度对纤维成型有显著影响,最佳条件为:CS浓度为3%(W/V),CS和PEO质量比为4:1,GEL浓度为41%(W/V);扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)显示CS-PEO@GEL纳米纤维表面均匀光滑,具有核壳结构,内径约为100 nm,外径约为150 nm;亲水性测试结果表明,亲水性较好的PEO和GEL能够明显提高CS的亲水性;骨肉瘤细胞MG-63培养过程中,CS-PEO@GEL纤维呈现出良好的生物相容性。所制备的CS-PEO@GEL纤维材料在骨组织工程上具有潜在的研究价值。

关键词: 壳聚糖;明胶;同轴电纺;细胞培养

中图分类号: Q28

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)01-0056-09

Preparation and biological properties of Chitosan-PEO@Gelatin nanofibers

CHEN peng^a, WANG Naiyan^b, ZHENG Yingying^a

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

Abstract: To improve spinnability and biocompatibility of chitosan (CS), material design was conducted. Spinnability of chitosan improved through introducing PEO with high spinnability in CS acetic acid solution. Besides, gelatin (GEL) with high spinnability was used as the template to further improve spinnability of chitosan through coaxial electrospinning technology. And chitosan-polyethylene oxide-gelatin(CS-PEO@GEL) nanofibers with core-shell structure were prepared. The experimental results showed that, the concentration of CS and GEL had significant influence on fiber forming. The optimal conditions are as follows: CS concentration 3%(W/V), CS/PEO mass ratio 4/1 and GEL concentration 41%(W/V). SEM and TEM showed that CS-PEO@GEL nanofibers with the inner diameter of about 100 nm and external diameter of about 150 nm were uniform and smooth on the surface, and had core-shell structure. The hydrophilicity test result indicated that, hydrophilicity of the CS was improved by adding PEO and GEL. When MG-63 cells were cultured, CS-PEO@GEL nanofibers presented good biocompatibility. The prepared CS-PEO@GEL nanofibers have potential research value for bone tissue engineering.

Key words: chitosan; gelatin; coaxial electrospinning; cell culture

收稿日期: 2017-03-22 网络出版日期: 2018-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51603187);浙江省自然科学基金项目(LY15E030011)

作者简介: 陈 鹏(1992-),男,江苏南京人,硕士研究生,主要从事生物复合材料的制备以及生物性能方面的研究。

通信作者: 郑莹莹, E-mail: zhengyy1718@zstu.edu.cn

0 引言

骨骼损伤不易修复的是医学界的一大难题,组织工程学提出一种新的思路,即利用支架材料与细胞结合,在体内外构建组织或者器官对骨损伤修复进行外部干预,从而提高骨损伤修复的效率^[1]。目前,以天然多糖为原料,通过静电纺丝技术制备出的三维多孔结构纤维膜被认为是理想的生物支架材料^[2]。甲壳素(Chitin)是一种天然多糖,产量丰富,经脱乙酰基处理后获得线性多糖为壳聚糖。壳聚糖(Chitosan,CS)是由氨基葡萄糖和乙酰基葡萄糖两种基本单元通过 β -1,4糖苷键构成的,其结构与人体内的粘多糖相似,有着良好的生物相容性^[3-5];其分子链上具有大量的氨基,氨基基团在质子化后使壳聚糖带正电,赋予壳聚糖优异的性能,如抗菌性和凝血性等^[6];壳聚糖在生物体内能通过酶催化作用进行生物降解,降解产物为氨基葡萄糖和乙酰基葡萄糖、CO₂和H₂O,对人体无毒无害,因此在生物组织工程上得到广泛应用,如眼科材料、人工皮肤材料、神经材料以及目前备受关注的骨科材料^[7-8]。

静电纺丝被认为是一种简单而有效的制备壳聚糖支架材料的方法。但壳聚糖分子链上大量的氨基基团具有很强的相互作用,因此壳聚糖很难被溶剂溶解,即使溶解一小部分,得到的也是低浓度高粘度的纺丝液,这使纺丝过程变得很困难,并且由于壳聚糖溶液低浓度高粘度的特点而导致产量很低^[9]。在早期的研究中,为了解决壳聚糖溶解问题,一般采用具有毒性、腐蚀性的溶剂,如三氟乙酸或者二氯甲烷。Kousaku等^[10]将壳聚糖三氟乙酸溶液和壳聚糖三氟乙酸-二氯甲烷溶液作为纺丝液,采用静电纺丝技术能够形成均匀的壳聚糖纤维。由于三氟乙酸和二氯甲烷都具有一定的毒性,以三氟乙酸和二氯甲烷作为溶剂来制备壳聚糖生物材料是不可取的。Geng等^[11]认为利用稀乙酸来溶解壳聚糖能有效的解决溶剂毒性。

通过将壳聚糖和其他具有生物活性且高度可纺的聚合物形成均匀的混合液进行静电纺丝成为了更有效的方法,不仅解决壳聚糖难纺的问题,并且提高壳聚糖纤维的生物活性,常见的用于改性壳聚糖溶液纺丝效率的聚合物有聚氧化乙烯^[12-14](Polyethylene oxide,PEO)、明胶^[15](Gelatin,GEL)、胶原蛋白^[16](Collagen,COL)、丝素蛋白^[17-18](Silk fibroin,SF)、聚己内酯^[19](Polycaprolactone,PCL)、海藻酸盐^[20]

(Sodium alginate,SA)、聚乳酸^[21](Polylactic acid,PLA)等。目前I型胶原蛋白来进行纤维改性应用的比较广泛,但是I型胶原蛋白成本过高且在体内具有抗原性,限制其应用^[22]。明胶作为胶原蛋白的变形产物,具有很多的优点,如价格低、无抗原性、生物相容性以及生物可吸收降解性等,能较好地解决胶原蛋白抗原性的问题,并且纯的明胶纤维也可作为骨损伤修复支架材料^[23]。明胶与壳聚糖结合时能形成一种类似于精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸序列(Arg-Gly-Asp,RGD序列)^[24],该序列大多存在于骨细胞外基质中^[25],壳聚糖和明胶两者复合,能很好地模拟出骨组织的细胞外基质,可以促进成骨细胞的粘附、增殖和分化^[26-27]。明胶与壳聚糖共混能提高壳聚糖溶液的可纺性,但由于是共混体系,溶液浓度容易变大从而导致纺丝过程变得困难^[28]。作为壳层的壳聚糖分子链上丰富的氨基基团具备螯合金属的性能,更容易接触细胞,促进细胞的粘附和增殖以及生物矿化,并与核层的明胶形成了精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸序列结构,模拟骨组织的细胞外基质来提高壳聚糖支架材料的生物性能^[29]。

本文以壳聚糖、聚氧化乙烯和明胶为原料,采用同轴静电纺丝技术,制备核壳结构纳米纤维构成的三维多孔生物支架材料,并探究材料成型的条件并研究其生物性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

壳聚糖(脱乙酰度95%以上,阿拉丁试剂),明胶(Type I,分析纯,阿拉丁试剂),聚氧化乙烯(Polyethylene oxide,PEO,平均分子量为300000,阿拉丁试剂),戊二醛(GA,25%,分析纯,阿拉丁试剂),无水乙醇(阿拉丁试剂),乙酸(分析纯,阿拉丁试剂),磷酸盐缓冲液(PBS,HyClone),二甲基亚砷(DMSO,分析纯,阿拉丁试剂)。实验中所用水为蒸馏水。

1.2 纺丝液的制备

1.2.1 壳聚糖溶液制备

称取不同质量的壳聚糖粉末溶于20%的乙酸水溶液中,搅拌至完全溶解,配置成不同浓度的壳聚糖乙酸溶液;将聚氧化乙烯粉末加入壳聚糖乙酸溶液中,聚氧化乙烯质量为壳聚糖的四分之一,搅拌至溶解,静置12h消泡。

1.2.2 明胶溶液制备

称取不同质量的明胶颗粒溶于20%的乙酸水

溶液中,室温下搅拌使明胶溶胀后,置于 60 °C 水浴中搅拌 6 h 溶解,静置 12 h 消泡。

1.3 静电纺丝过程

同轴针头选择 18 G(0.90 mm)和 23 G(0.33 mm)两种型号;将壳聚糖-聚氧化乙烯溶液和明胶溶液分别装入 20.00 mL 注射器内并连接到同轴针头上,其中壳聚糖-聚氧化乙烯溶液连接外针头(即作为壳溶液),而明胶溶液连接内针头(即作为核溶液)。滚筒收集器用一层 0.50 mm 厚的铝箔纸包裹,并与针头顶端相距 16 cm。纺丝过程中,为了能够得到稳定连续的纤维,需调节电压和内外纺丝液的推进速度,其中电压为 20.00 kV,内外层纺丝液推进速度分别为 0.40 mL/h 和 0.30 mL/h,滚筒收集器转速为 1000 r/min,并保持外界温度为 25 °C,相对湿度为 35%~45%。纺丝结束后,收集滚筒外铝箔纸上的薄膜并置于 80 °C 烘箱中干燥,待用。为了后续对比试验,壳聚糖-聚氧化乙烯溶液和明胶溶液分别进行单溶液静电纺丝,制备条件及过程与同轴静电纺丝一致。

1.4 化学交联实验

壳聚糖和明胶是高亲水性材料,通过同轴静电纺丝形成的纤维遇水很容易被破坏。为了避免这种情况,需要进行化学交联处理,本文所采用的交联剂为戊二醛溶液^[30]。用无水乙醇将戊二醛溶液稀释到不同的溶度;将干燥的壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纤维(CS-PEO@GEL)薄膜裁剪成 1 cm×1 cm 大小以方便后续实验,并放在戊二醛溶液中浸泡 24 h;用去离子水洗涤多次,每次 5 min,以除去 CS-PEO@GEL 薄膜表面上没有反应掉的戊二醛。将交联好的薄膜进行冷冻干燥 24 h。壳聚糖-聚氧化乙烯薄膜和明胶薄膜进行同样的戊二醛溶液化学交联处理。

1.5 材料表征

采用日本 HATACHI 公司的 S-4800 场发射扫描电子显微镜(加速电压 10 kV,测试时样品需喷金 20 s)和日本 JEOL 公司的 JEM-2011 透射电子显微镜(加速电压 200 kV)对材料的表面形貌以及核壳结构进行表征。采用美国热电公司的傅里叶红外光谱分析仪(FTIR-ATR, Nicolet 5700)对材料的表面基团和分子结构进行分析,样品与溴化钾(KBr)混合压片,光谱范围 4000~550 cm⁻¹,分辨率 0.09 cm⁻¹。采用美国 PerkinElmer 公司的热重分析仪(TGA, PYRIS 1)对样品质量与温度变化关系进行测试以判断材料的热稳定性以及对应组份含量,测试时,取 5~10 mg 样品在氮气气氛下进行,以 10 °C/min 的升

温速率从室温加热到 800 °C。材料的亲水性采用德国克鲁斯公司的接触角测量仪(DSA100)进行测试。

1.6 细胞毒性测试

将材料灭菌后浸泡在培养基 72 h,将培养基收集起来作为浸提液。骨肉瘤细胞(MG-63)细胞经消化离心重悬后,以 5×10⁴个/mL 的细胞密度接种在 96 孔板中。每个孔板加入 100 μL 的细胞悬液后,放入饱和湿度、37 °C、体积分数 5% CO₂ 的培养箱内培养 12 h,使细胞贴壁。然后每孔换上 100 μL 的浸提液在培养箱中继续培养 24 h 和 48 h。细胞活性的检测可以通过 MTT(四甲基偶氮唑盐, 3-(4, 5-dimethylthiazoly-2)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide)法获得。具体操作为:细胞在浸提液中培养 24 h 和 48 h 后,每孔避光加入 10 μL 的 MTT 溶液,在培养箱中孵育 4 h 后,移除上清液,加入 200 μL 的二甲基亚砜,晃动 10 min。选择 570 nm 波长,在酶标仪上测定各孔吸光度,记录结果。实验组、空白组和控制组都需做 5 个平行实验,吸光度取平均值以减少误差。

1.7 细胞增殖测试

细胞增殖实验是指材料显示低毒性后,将细胞接种在材料上后共同培养 1、3、5 d 和 7 d 后观察细胞的生长情况,能直观的表达出材料的生物活性以及可能存在的应用。材料灭菌后置于 48 孔板中, MG-63 细胞经消化离心重悬后,以 2×10⁴/mL 的细胞密度接种在材料上,每孔接种 200 μL 的细胞悬液。之后在培养箱中培养 1、3、5 d 和 7 d,隔天换次培养基。对于细胞活性的定量分析可以通过 CCK-8 法(2-(2-甲氧基-4-硝基苯基)-3-(4-硝基苯基)-5-(2,4-二磺酸苯)-2H-四唑单钠盐)测试。具体步骤如下:细胞接种在材料上培养了 1、3、5 d 和 7 d 后,每孔避光加入 20 μL 的 CCK-8 溶液,在培养箱中孵育 1 h 后,选择 450 nm 波长,在酶标仪上测定各孔吸光度,记录结果。实验组、空白组和控制组都需做 5 个平行实验,取平均值,避免误差。

在扫描电子显微镜(SEM)下观察细胞形态进行定性分析。细胞接种在材料上培养 1、3、5 d 和 7 d 后, PBS 溶液冲洗 48 孔板中的生物材料 5 次,每次 5 min;500 μL 的 4%多聚甲醛加入孔板中,室温下固定样品 15 min;用 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%和 100%的乙醇水溶液进行梯度脱水后冷冻干燥过夜;将样品喷金处理,在扫描电子显微镜下观察。

2 结果与讨论

2.1 壳聚糖溶液浓度对壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维形貌的影响

图 1 为 CS 溶液浓度大小对纤维成型的影响。CS 浓度为 1%，溶液具有较低的粘度，在表面张力和电压的作用下，达不到溶液喷射出流体的临界值，因此在此浓度下，只能形成不稳定的串珠或者液滴，结果如图 1(a) 所示。而随着浓度的增加，聚合物溶液粘度增加。大于临界值时，分子链与分子链之间纠缠数量增加，溶液松弛需要的时间增加，在针头能形成稳定的液滴。通过电场力的作用下，能保持一定的形态，并且形成纤维状，因此串珠现象随着浓度

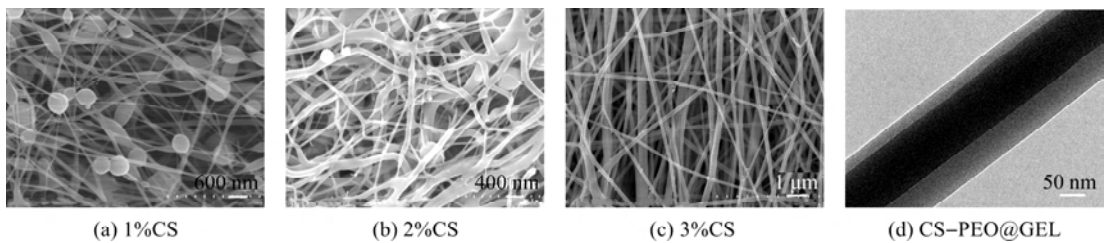


图 1 CS 浓度不同时 CS-PEO@GEL 纳米纤维的 SEM 图以及 CS-PEO@GEL 纳米纤维的核壳结构 TEM 图

2.2 明胶溶液浓度对壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维形貌的影响

图 2 为 GEL 溶液浓度大小对纤维成型的影响。图 2 表明，GEL 溶液浓度对 CS-PEO@GEL 纳米纤维有着显著影响，串珠现象随着浓度的变化也在相应的改变。当 GEL 浓度较低的时候(36%)，溶液粘度很低，达不到溶液喷射出流体的临界值，因此在此浓度下，只能形成不稳定的串珠或者液滴，而且串珠很多

的增加而减少。CS 浓度到 2%，结果如图 1(b) 所示，串珠现象变少；CS 浓度为 3%，串珠现象消失，形成均匀光滑的纤维(图 1(c))。纤维的直径大约在 100~200 nm 之间，并且纤维与纤维之间形成三维多孔结构。三维多孔结构不仅有利于小分子营养物质的传输和氧气进入、代谢产物的排出，也为细胞的粘附、增殖、分化提供了良好的环境^[31-32]。图 1(d) 为单根 CS-PEO@GEL 纤维的透射电镜图(TEM)，结果表明纤维的内部结构；由于明胶和壳聚糖对电子束穿透能力不同，在 TEM 结果中呈现出明显的核壳结构，纤维内径约为 100 nm，外径约为 150 nm，与扫描电镜(图 1(c))显示的结果相符合。

(图 2(a))。随着 GEL 浓度的增加(37%~39%)，即纺丝液粘度的增加，串珠开始变少(图 2(b—d))。GEL 浓度在 40%(图 2(e))的时候串珠现象与之前低浓度的结果相比，明显减少。GEL 浓度为 41%(图 2(f))的时候，串珠现象消失。GEL 溶液在电场力的作用下，能保持一定的形态，形成均匀光滑的纤维，纤维的直径大约在 100~200 nm 之间，并且纤维与纤维之间形成三维多孔结构，符合生物支架材料的要求。

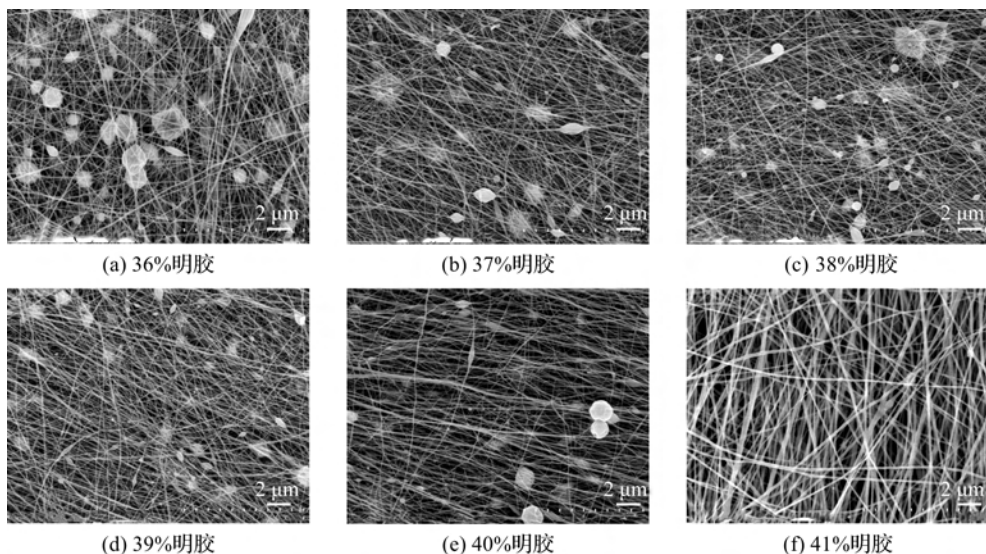


图 2 明胶浓度不同时 CS-PEO@GEL 纳米纤维的 SEM 图

2.3 不同浓度的戊二醛交联对壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维形貌的影响

图3为CS-PEO@GEL薄膜交联前后的SEM图。CS-PEO@GEL薄膜呈白色薄膜状(图3(a)),有着很弱的水稳定性。当在薄膜上滴上去离子水,薄膜很快溶解消失,露出底部的铝箔纸(图3(b))。本文采用戊二醛(GA)为交联剂进行化学交联,GA交联的原理是CS分子链中的氨基基团和GA分子链中的醛基形成一种更加稳定的席夫碱,从而提高CS-PEO@GEL薄膜的水稳定性^[30-33]。图3(c)结果表明,将交联后的薄膜置于去离子水中,薄膜仍然保持原状,呈现出很好的水稳定性。图3(e)为经过浓度为3%的GA交联后放在水中薄膜的SEM图,

结果显示纤维保存的比较完整,和未交联前的形貌(图2(c))基本保持一致。图3(d-f)为GA浓度分别为2%、3%、4%时壳聚糖-聚氧化乙烯@明胶纳米纤维形貌特征图,结果表明看出在GA浓度较低的时候(2%),交联程度不够,在水中受到水分子作用时纤维变得弯曲,且有部分相连接在一起(图3(d));而GA浓度过高的时候(4%),交联程度过高,纤维变得粗厚,多孔结构也被破坏(图3(f));最合适的GA交联浓度为3%(图3(e))。图4分别显示CS-PEO纤维(图4(a)),GEL纤维(图4(b))以及分别通过3%(V/V)GA交联后纤维的扫描电镜图,结果表明交联后的CS-PEO纤维(图4(c))和GEL纤维(图4(d))保存原先的微观形貌。

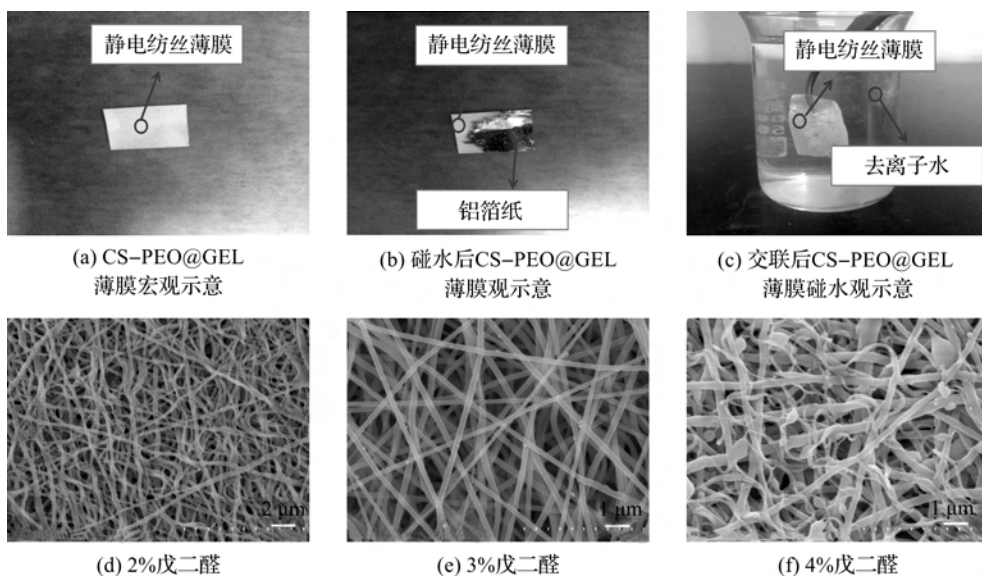


图3 CS-PEO@GEL薄膜交联实验

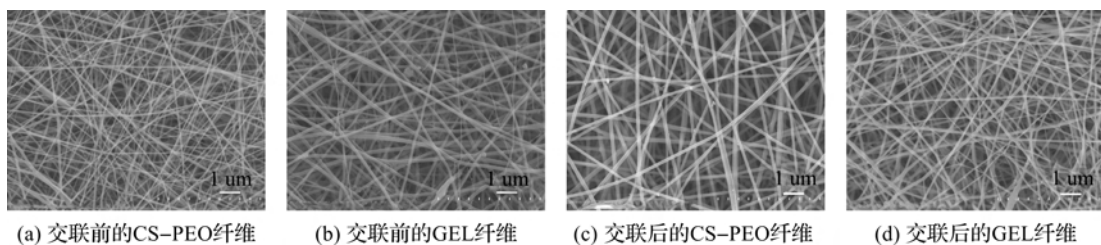


图4 CS-PEO纤维和GEL纤维交联前后的SEM图

2.4 热重和光谱分析

为了探究复合材料的组分构成,本文对纤维复合材料进行傅里叶红外光谱分析和热重分析。图5分别显示CS-PEO、GEL、未交联的CS-PEO@GEL和交联后的CS-PEO@GEL纳米纤维的傅里叶红外光谱图。在CS-PEO和GEL复合材料中,3100—3500 cm^{-1} 处的吸收峰属于O—H的伸缩振动;2800 cm^{-1} 处的吸收峰为N—H的伸缩振动;1638 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺I带(C=O)伸缩振动峰,

1537 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺II带(N—H)伸缩振动峰,1240 cm^{-1} 处为酰胺III带(C—N)的吸收峰。以上这些都是CS和GEL的特征峰。CS-PEO的吸收图谱中,1030 cm^{-1} 的吸收峰是CS分子中C—O—C对称和不对称伸缩导致的^[34]。CS-PEO@GEL纤维交联前的吸收峰位置基本与CS-PEO和GEL一致,说明该复合材料中含有CS、PEO和GEL。对比交联前和交联后的吸收光谱,发现交联后的纳米纤维在1380—1400 cm^{-1} 的光谱范围内出

现一个新的吸收峰,是 GA 交联产生新的醛亚胺($C=NH-$)吸收造成的^[35],证明 CS-PEO@GEL 纳米纤维与 GA 的成功交联。

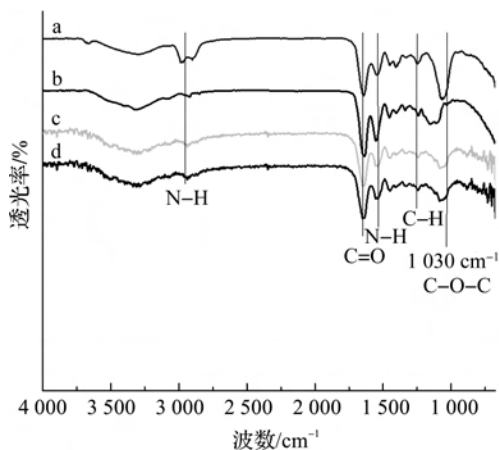


图 5 傅里叶红外光谱图

采用热重分析对 CS-PEO@GEL 纤维中的 PEO、CS 和 GEL 的含量进行分析,结果如图 6 所示,图 6 中的 a—d 分别显示 GEL、CS-PEO@GEL 纤维、CS 和 PEO 的热重曲线。从图 6 中曲线 a 表明,GEL 的分解分两步,除了在 295 °C 热失重外,在 500 °C 时曲线有个大幅度的降低,到 610 °C 以上,在氮气气氛下,明胶剩有 6% 的碳化物;图 6 中曲线 c 表明,CS 的分解也分两步,温度分别为 250 °C 和 320 °C。图 6 中曲线 d 可见 PEO 分解温度为 181 °C。CS-PEO@GEL 纤维的热重曲线和 GEL 以及 PEO 的热重曲线相比,在各个有机物达到各自的分解温度时,复合材料的失重情况也相应的有所变化,在三个温度区间有明显的失重现象,分别对应 PEO、CS、GEL 达到各自分解温度造成的。0~100 °C

之间 9.4% 的失重是由于材料失水;100~250 °C 区间失重 3.8%,是由于 PEO 的分解;250~295 °C 区间失重 10.1%,主要为 CS 的分解;295~610 °C 失重 71.6%,主要是 GEL 和 CS 的分解;610 °C 以上仍然剩有 5.1%,为明胶的碳化物。

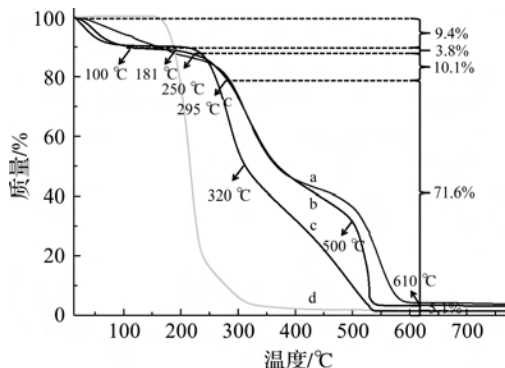


图 6 纤维复合材料的热重曲线

2.5 亲水性性能

CS 分子链上含有丰富的氨基基团,形成大量的分子内氢键,影响着纤维材料的亲水性,限制了后续细胞在材料上的粘附作用^[36]。添加 PEO 和 GEL 明显改善纤维材料的亲水性能,结果如图 7(a) 所示,纯 CS 的水接触角约为 81.4°,加入 PEO 这种具有较强的亲水性材料后,接触角变小约为 73.0°(图 7(b)),因此 PEO 通过干扰 CS 分子链中的氢键作用,既增加 CS 的溶解性,又使亲水性增加。纯 GEL 是高亲水性的材料,接触角为 37.8°(如图 7(c) 所示)。复合后材料的亲水性明显改善,接触角明显减少,约为 46.9°,结果如图 7(d) 所示。

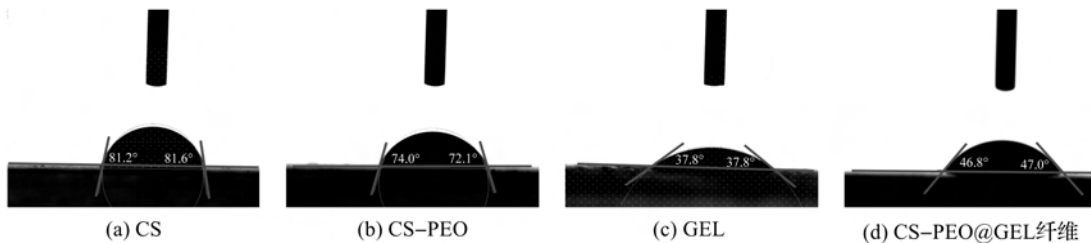


图 7 复合纤维材料的接触角测量

2.6 纤维材料的毒性测试分析

图 8 为 MG-63 细胞接种在 CS-PEO 纤维、GEL 纤维和 CS-PEO@GEL 纤维上,并培养了 24 h 和 48 h 后的毒性测试结果。采用的方法是 MTT 比色法,其中 570 nm 处的吸光度代表 MG-63 的细胞活性。和对照组相比,细胞活性基本在 80% 左右。细胞培养 24 h 后,CS-PEO 纤维,GEL 纤维和 CS-PEO@GEL 纤维上的细胞活性分别为 77.37%、79.20% 和

81.98%;培养 48 h 后,细胞活性分别为 79.97%、82.26%、83.70%。以上结果均高于体内毒性测试标准 70% (ISO 10993-5:2009),因此 CS-PEO 纤维、GEL 纤维和 CS-PEO@GEL 纤维是低毒的,具有良好的生物相容性。CS-PEO@GEL 纤维的细胞活性要比单纯的 CS-PEO 纤维和 GEL 纤维上的细胞活性分别高约 3.73% 和 1.44%,其原因可能是 CS 和 GEL 结合形成精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸序列

(RGD)结构,进一步提高生物活性,有利于细胞的生长。

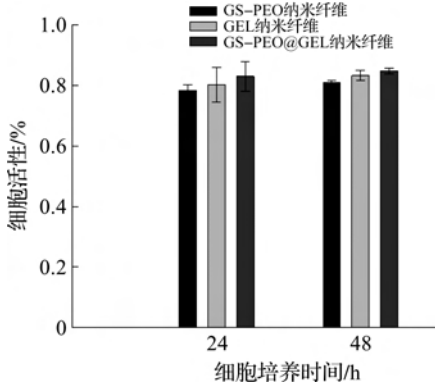


图8 纳米纤维对 MG-63 细胞毒性影响的分析

图9为MG-63细胞接种到CS-PEO纤维,GEL纤维和CS-PEO@GEL纳米纤维生物支架材料上并共同培养1,3,5d和7d后的增殖结果。结果表明:7d内细胞活性在CS-PEO纤维,GEL纤维和CS-PEO@GEL纳米纤维上呈现出一个上升的趋势,说明细胞成功地贴附在材料上,并且继续增殖,三种材料均具有良好的生物相容性,能为细胞的生长提供良好的环境。CS-PEO@GEL纳米纤维上的细胞活性整体上要比CS-PEO纤维和GEL纤维要高。

图10为MG-63细胞分布在纤维材料上的形态特征。结果表明:MG-63细胞在CS-PEO纤维,GEL纤维和CS-PEO@GEL纳米纤维上培养7d,细胞数量随时间的推移而增多;细胞在CS-PEO@GEL纳米纤维上生长速率要比单纯的CS-PEO纤维

和GEL纤维上的高。第1d和3d,细胞数量比较少,比较分散,但是在第3d,CS-PEO@GEL纳米纤维上的大部分的细胞开始相互连接;第5d,细胞在CS-PEO纤维和GEL纤维上比较聚集,连接在一起,而CS-PEO@GEL纳米纤维上的细胞相互连接并且数量增多;到第7d,CS-PEO纤维和GEL纤维上的细胞相互连接数量增多,与CS-PEO@GEL纳米纤维上的细胞在第5d的结果相似。而此时CS-PEO@GEL纳米纤维已经被细胞完全覆盖。图9和图10的结果表明,核壳结构的CS-PEO@GEL纳米纤维中,壳聚糖和明胶形成一种RGD结构,并且壳聚糖作为壳层,分子链上丰富的氨基基团有着良好的生物相容性,可以促进细胞的粘附和增殖。

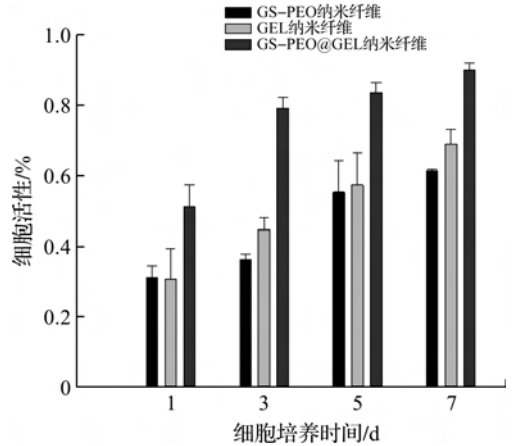


图9 纳米纤维对 MG-63 细胞增殖影响的分析

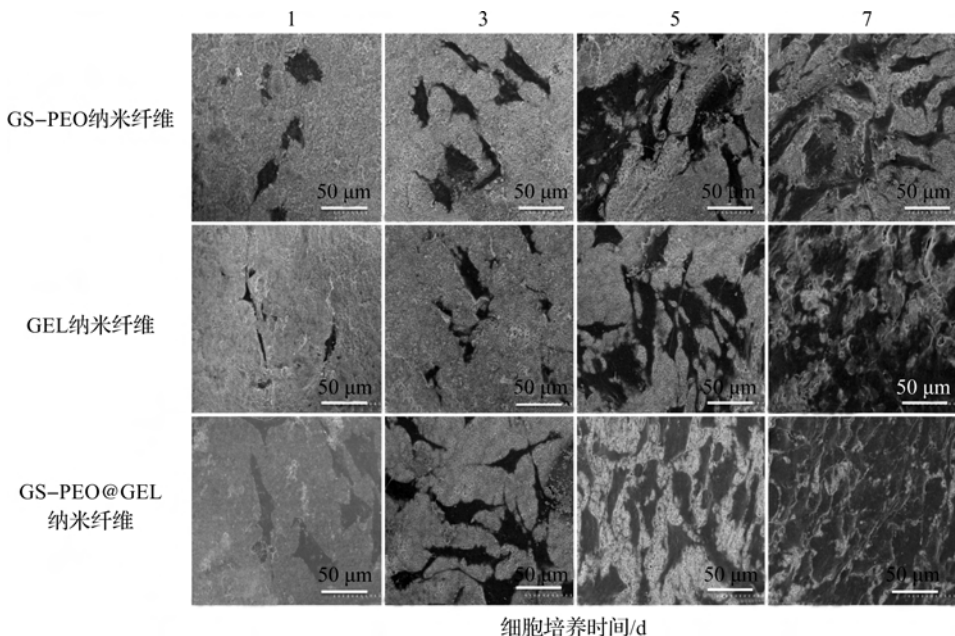


图10 纳米纤维对 MG-63 细胞增殖作用的 SEM 图

3 结 论

本文以 CS-PEO 乙酸溶液为壳层, GEL 乙酸溶液为核层, 通过同轴静电纺丝技术制备的 CS-PEO@GEL 核壳纳米纤维生物支架材料具有三维多孔结构以及良好的生物活性, 主要结果如下:

a) 通过调节壳聚糖和明胶的浓度发现壳聚糖和明胶的浓度影响纤维的成型, 其中壳聚糖浓度为 3%, 明胶浓度为 41% 时, CS-PEO@GEL 纤维光滑均匀。

b) 亲水性较好的 PEO 和 GEL 明显提高了 CS 的亲水性。

c) 利用戊二醛溶液不仅能有效地提高 CS-PEO@GEL 薄膜的水稳定性, 通过调节戊二醛的浓度发现, 戊二醛浓度在 3% (V/V) 时能保存 CS-PEO@GEL 纳米纤维原先的微观形貌。

d) 细胞毒性试验和细胞增殖实验可见, 相对于纯 CS-PEO 纤维和纯 GEL 纤维, 核壳结构的 CS-PEO@GEL 复合纤维, 形成精氨酸-甘氨酸-天冬氨酸序列 (RGD) 结构, 呈现出更好的生物相容性。

本文通过同轴电纺技术制备出的 CS-PEO@GEL 生物支架材料能为细胞的生长提供良好的微环境, 在骨损伤修复的支架材料中有着潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] Mourino V, Boccaccini A R. Bone tissue engineering therapeutics: Controlled drug delivery in three-dimensional scaffolds[J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2010, 7(43): 209-227.
- [2] Polocorrales L, Latorreesteves M, Ramirezvick J E. Scaffold design for bone regeneration[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2014, 14(1): 15-56.
- [3] LogithKumar R, KeshavNarayan A, Dhivya S, et al. A review of chitosan and its derivatives in bone tissue engineering[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151(1): 172-188.
- [4] Desai K, Kit K, Li J, et al. Morphological and surface properties of electrospun chitosan nanofibers[J]. *Biomacromolecules*, 2008, 9(3): 1000-1006.
- [5] Liu X D, Tokura S, Haruki M, et al. Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 49(2): 103-108.
- [6] Bispo V M, Mansur A A P, Barbosa-Stancioli E F, et al. Biocompatibility of nanostructured chitosan/poly (vinyl alcohol) blends chemically crosslinked with genipin for biomedical applications[J]. *Journal of*

- Biomedical Nanotechnology*, 2010, 6(2): 166-175.
- [7] Duan B, Dong C, Yuan X, et al. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly (ethylene oxide)[J]. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition*, 2004, 15(6): 797-811.
- [8] Alves N M, Mano J F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 43(5): 401-414.
- [9] Zhang Y, Su B, Ramakrishna S, et al. Chitosan nanofibers from an easily electrospinnable Uhmwpeo-doped chitosan solution system [J]. *Biomacromolecules*, 2007, 9(1): 136-141.
- [10] Kousaku O, Dongil C, Hakyong K, et al. Electrospinning of chitosan[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(18): 1600-1605.
- [11] Geng X, Kwon O h, Jang J. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(27): 5427-5432.
- [12] Bhattarai N, Edmondson D, Veisoh O, et al. Electrospun chitosan-based nanofibers and their cellular compatibility [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(31): 6176-6184.
- [13] Aliabadi M, Irani M, Ismaeili J, et al. Electrospun nanofiber membrane of PEO/chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220(11): 237-243.
- [14] Zarghami A, Irani M, Golpour M, et al. Fabrication of PEO/chitosan/PCL/olive oil nanofibrous scaffolds for wound dressing applications[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(6): 1201-1212.
- [15] Huang Z M, Zhang Y Z, Lim C T, et al. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers[J]. *Polymer*, 2004, 45(15): 5361-5368.
- [16] Shalumon K T, Lai G J, Chen C H, et al. Modulation of bone-specific tissue regeneration by incorporating bone morphogenetic protein and controlling the shell thickness of silk fibroin/chitosan/nanohydroxyapatite core-shell nanofibrous membranes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(38): 21170-21181.
- [17] Chen J P, Chen S H, Lai G J. Preparation and characterization of biomimetic silk fibroin-chitosan composite nanofibers by electrospinning for osteoblasts culture [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 170.
- [18] Pal P, Dadhich P, Srivas P K, et al. Bilayered nanofibrous 3D hierarchy as skin rudiment by emulsion electrospinning for burn wound management[J].

- Biomaterials Science, 2017, 5(10):1786-1799.
- [19] Teboho C M, Adriaan S L. Development of multifunctional nano-ultrafiltration membrane based on a chitosan thin film on alginate electrospun nanofibres[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 156(10):470-479.
- [20] Ignatova M, Manolova N, Markova N, et al. Electrospun non-woven nanofibrous hybrid mats based on chitosan and PLA for wound-dressing applications[J]. Macromolecular Bioscience, 2009, 9(1):102-111.
- [21] Huang Z M, Zhang Y Z, Ramakrishna S, et al. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers [J]. Polymer, 2004, 45 (15): 5361-5368.
- [22] Dhandayuthapani B, Krishnan U M, Sethuraman S. Fabrication and characterization of chitosan-gelatin blend nanofibers for skin tissue engineering[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2010, 94(1):264-272.
- [23] Huang Z M, Zhang Y Z, Ramakrishna S, et al. Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers [J]. Polymer, 2004, 45 (15): 5361-5368.
- [24] Huang Y, Onyeri S, Siewe M, et al. In vitro characterization of chitosan-gelatin scaffolds for tissue engineering[J]. Biomaterials, 2005, 26(36):7616-7627.
- [25] Chien C Y, Tsai W B. Poly (dopamine)-assisted immobilization of Arg-Gly-Asp peptides, hydroxyapatite, and bone morphogenic protein-2 on titanium to improve the osteogenesis of bone marrow stem cells[J]. Acs Applied Materials Interfaces, 2013, 5(15):6975-6983.
- [26] Nandagiri V K, Gentile P, Chiono V, et al. Incorporation of PLGA nanoparticles into porous chitosan-gelatin scaffolds: Influence on the physical properties and cell behavior[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2011, 4(7):1318-1327.
- [27] Li J, Chen Y, Yin Y, et al. Modulation of nanohydroxyapatite size via formation on chitosan-gelatin network film in situ[J]. Biomaterials, 2007, 28 (5):781-790.
- [28] 梁红培,王英波,粟智,等.电纺制备明胶/壳聚糖/羟基磷灰石/氧化石墨烯抗菌复合纳米纤维的研究[J].无机材料科学学报, 2015, 30(5):516-522.
- [29] Gupta N, Kushwah A K, Chattopadhyay M C. Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(1):125-131.
- [30] Yan L, Jie Z, Cong X, et al. Crosslinked chitosan nanofiber mats fabricated by one-step electrospinning and ion-imprinting methods for metal ions adsorption [J]. Science China Chemistry, 2016, 59(1):95-105.
- [31] Murphy C M, Haugh M G, O'Brien F J. The effect of mean pore size on cell attachment, proliferation and migration in collagenglycosaminoglycan scaffolds for bone tissue engineering[J]. Biomaterials, 2010, 31(3): 461-466.
- [32] Sun L J, Guo D G, Zhao W A, et al. Influences of reaction parameters and Ce contents on structure and properties of nano-scale Ce-HA powders[J]. Journal of Materials Science Technology, 2014, 30(8):776-781.
- [33] Tual C, Espuche E, Escoubes M, et al. Transport properties of chitosan membranes: Influence of crosslinking[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 2000, 38(11):1521-1529.
- [34] Paluszkiwicz C, Stodolak E, Hasik M, et al. FT-IR study of montmorillonite-chitosan nanocomposite materials[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2011, 79(4):784-788.
- [35] Schiffman J D, Schauer C L. One-step electrospinning of cross-linked chitosan fibers[J]. Biomacromolecules, 2007, 8(9):2665-2667.
- [36] Zhang Y, Su B, Ramakrishna S, et al. Chitosan nanofibers from an easily electrospinnable UHMWPEO-doped chitosan solution system[J]. Biomacromolecules, 2007, 9(1):136-141.
- [37] Hao L L, Wang H L, Cai R Z, et al. Mesoporous hydroxylapatite/activated carbon bead-on-string nanofibers and their sorption towards $Co(II)$ [J]. RSC Advances, 2016, 6(74):69947-69955.

(责任编辑:廖乾生)



基于相似路径的动态引导测试数据生成策略

包晓安¹, 徐海霞¹, 张娜¹, 吴彪², 钱俊彦³

(1.浙江理工大学信息学院, 杭州 310018; 2.山口大学东亚研究科, 日本山口 753-8514;
3.桂林电子科技大学计算机科学与工程学院, 广西桂林 541004)

摘要: 为了有效提高满足路径覆盖的测试数据质量, 提出一种利用相似路径间启发信息的引导测试数据生成策略。首先, 对初始测试数据与路径节点间的覆盖情况进行分析, 区分出难覆盖路径; 其次, 设计了一种路径相似度的计算方法, 分析得出路径相关启发信息, 并将该启发信息用于遗传算法寻优过程中; 然后, 构造带有权重影响因子的适应度评价函数, 结合保留精英个体思想, 设计自适应遗传算子并定向引导个体交叉变异; 最后, 将该策略应用于多个基准程序和工业程序, 并与 Ahmed 方法、多路径覆盖方法和 EGA 方法比较。仿真实验结果表明, 该策略在运行时间、路径覆盖率和已有测试数据的利用率上均有优势。

关键词: 启发信息; 遗传算法; 动态引导; 测试数据生成

中图分类号: TP311.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0065-07

Dynamic guided test data generation strategy based on similar path

BAO Xiaolan¹, XU Haixia¹, ZHANG Na¹, WU Biao², QIAN Junyan³

(1.School of Information Science and Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Graduate School of East Asian Studies, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8514, Japan;
3.School of Computer Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In order to effectively improve the quality of the test data that satisfies the path coverage, a guided test data generation strategy based on heuristic information between similar paths is proposed. Firstly, the difficult coverage paths were distinguished by analyzing the coverage between the initial test data and the path nodes. Secondly, a path similarity calculation method was designed to get path-related heuristic information, and the heuristic information was used for genetic algorithm optimization. Thirdly, a fitness evaluation function with the weight impact factor was constructed. In combination with the individual idea of retaining elites, the adaptive genetic operator was design, and the individual cross-variation was guided directionally. Finally, this strategy was applied in multiple benchmarks and industrial processes, and compared with Ahmed method, multipath coverage method and EGA method. The simulation results showed that the strategy had great advantages in running time, path coverage and utilization of existing test data.

Key words: heuristic information; genetic algorithm; dynamic guidance; test data generation

收稿日期: 2018-08-21 网络出版日期: 2018-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(61502430, 61562015); 广西自然科学基金重点项目(2015GXNSFDA139038); 浙江理工大学 521 人才培养计划项目

作者简介: 包晓安(1973-), 男, 浙江东阳人, 教授, 硕士, 主要从事软件测试、智能信息处理方面的研究。

通信作者: 张娜, E-mail: zhangna@zstu.edu.cn

0 引言

在软件测试领域,测试数据的自动生成技术一直是研究热点^[1-2]。已有研究表明,基于语句、分支等许多软件测试数据的生成问题,均可以转化为基于路径覆盖的测试数据生成问题^[2]。因而,研究关于路径覆盖测试数据的生成问题很有必要。近年来,遗传算法普遍应用于基于路径覆盖的测试数据自动生成领域^[3]并取得了一些成果。Ahmed等^[4]通过转化测试数据生成问题为结合遗传算法求解多个目标的优化问题,发现覆盖多条目标路径的测试数据只要运行一次遗传算法即可生成。张岩等^[5]在面向目标路径覆盖的测试数据生成框架的基础上,将每代种群中目标路径经过的节点个体总数作为计算个体贡献度的依据,并且将个体贡献度作为权重来提升稀有数据的适应值。Pachauri等^[6]保留种群中精英个体以及上一代种群的执行记忆,使用覆盖给定路径中的兄弟路径的个体替换最差个体,以避免种群向低劣的方向退化。Gong等^[7]通过对路径间的相关性分析,进而对多路径覆盖的测试数据生成问题进行建模,将复杂问题简化为多个目标的优化问题,以此提高问题求解效率。丁蕊等^[8]通过转换控制流图为关键点图,提出了关键点路径表示法,并且给出了软件测试数据快速生成的完整模型。

尽管对基于标准遗传算法^[9]的路径覆盖测试数据生成方法的研究已经得到了一些有效的解决方法,但依旧存在一些缺陷:a)在搜索最优解的过程中,难以确保算法收敛至全局最优解^[10];b)没有考虑路径间的相互关系,已覆盖路径的测试数据没有得到充分利用^[11];c)缺乏有效的适应度评价函数来合理选择测试数据;d)随机的遗传算子的设定影响了遗传算法后期进化的效率。

针对标准遗传算法在路径覆盖应用上的缺陷,本文提出一种基于相似路径的动态引导进化生成测试数据策略。该策略首先区分出难易覆盖路径,将难覆盖路径作为目标路径进行求解;然后设计了一种路径相似度的计算公式,分析出难易覆盖路径间的启发信息并用于替代遗传算法的部分初始种群;最后考虑了分支权重对种群适应度的影响,分别为各影响因子赋予权重,构造带有权重影响因子的适应度评价函数,并以此设计自适应遗传概率,定向引导个体交叉变异,以快速得到满足路径覆盖的高质量测试数据。

1 路径相关性

本文首先对被测程序静态分析,给出相应的控制流图。对控制流图中的判定节点使用Z路径覆盖^[8]方法处理成两个分支的选择结构,将其中多层循环嵌套结构转化成多个选择的并列结构,从而得到满足路径覆盖的全部理论路径。为了更好地表述路径之间、路径与节点间的关系,本文对文中涉及的路径的基本符号进行定义:

路径集 P : 记待测程序为 G , 由程序 G 中控制流图转化而来的全部理论路径集合为 $P = \{P_1, P_2, \dots, P_s\}$, 其中 s 表示路径集 P 中的路径总个数。

节点集 N : $N = \{N_1, N_2, \dots, N_n\}$ 表示为某条路径上的节点集合, 其中: n 表示路径 P_i 经过的节点总个数, 集合 N 中的节点序列为程序 G 在运行时控制流经过的节点序列。那么第 i 条路径 P_i 上的第 j 个节点表示为 Pi_{N_j} 。

测试数据集 C : $C = \{C_1, C_2, \dots, C_m\}$ 表示为随机生成的初始测试数据的集合。其中 m 为测试数据的个数。

1.1 难易覆盖路径区分

结合随机生成的初始测试数据和程序 G 的路径信息进行分析, 记录测试数据对全部理论路径的覆盖情况, 若测试数据集 C 覆盖了分支路径 P_i 上的节点 N_j , 则将该节点的覆盖矩阵值记为 1, 若该节点没有被覆盖, 则记为 0。那么, 测试数据对路径节点的覆盖关系如式(1)所示:

$$\varphi(C_q, Pi_{N_j}) = \begin{cases} 1, C_q \text{ 覆盖了 } Pi_{N_j} \\ 0, C_q \text{ 未覆盖 } Pi_{N_j} \end{cases} \quad (1)$$

其中: q 表示第 q 个测试数据。

本文根据二进制矩阵(1)中初始测试数据对路径节点的覆盖情况, 对难易覆盖路径作出如下划分:

a) 易覆盖路径: 路径上的每个节点均被初始测试数据覆盖, 即其覆盖矩阵中的每个节点的覆盖值均为 1 (例如 6 个节点的路径, 其节点覆盖值表示为 111111), 则将该路径划分为易覆盖路径。

b) 难覆盖路径: 路径上存在节点没有被初始测试数据覆盖, 即其覆盖矩阵中的节点覆盖值存在 0 (节点覆盖值为 0 的个数大于等于 1), 则将该路径划分为难覆盖路径。

保留每条易覆盖路径的初始测试数据, 作为被测程序最终的部分测试数据, 将难覆盖路径作为目标路径, 其测试数据运用优化后的遗传算法寻优求解, 不断地迭代进化直至找出最佳路径覆盖的测试

数据。

1.2 路径相似度分析

目前,研究路径间启发式信息的方法较多,有从覆盖顺序路径节点角度,通过考虑上下节点的测试数据覆盖情况从而找到中间节点的测试数据,或者从覆盖组合路径的角度,考虑兄弟分支节点间的关系得到相应的启发信息,但这些方法比较模糊,前期需要大量的人工研究,没有具体的定量的计算方法。

本文为了便于寻找难覆盖路径的启发信息,设计一种路径相似度的计算方式。对于程序 G 中易覆盖路径 P_i 与难覆盖路径 P_j ,将这两条等长路径中经过相同的节点数与路径总长度的比值,作为路径 P_i 与路径 P_j 的相似度值,记为 $S(P_i, P_j)$,那么,难易覆盖路径间的相似度可以表示为:

$$S(P_i, P_j) = \frac{1}{n} \sum_{l=1}^n \alpha_l(P_i, P_j) \quad (2)$$

其中:

$$\alpha_l(P_i, P_j) = \begin{cases} 1, & P_i^{Nl} = P_j^{Nl} \\ 0, & \text{其他} \end{cases} \quad (3)$$

n 表示等长路径的节点总数; l 表示相同的分支节点数。式(3)取值表示两条路径 P_i, P_j 经过的分支节点是否相同,若相同则记 1,不同则记 0。例如:存在两条路径 $P_1: a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d, P_2: a \rightarrow b' \rightarrow c \rightarrow d$,总节点数均为 4,共用 3 个相同的节点 a, c, d ,只有 b 与 b' 此处节点不同,则这两条路径相似度为 $S(P_1, P_2) = 0.75$ 。

由式(2)可知,相似度 $S(P_i, P_j)$ 的取值范围为 $[0, 1]$,且其值越大,表明两条路径穿越相同的节点数越多,利用易覆盖路径的测试数据来生成难覆盖路径测试数据的可能性也越大。

从路径相似度角度考虑,难覆盖路径的启发信息的具体获取方法为:计算难易覆盖路径间的相似度值,当相似度值大于某个阈值时,将该易覆盖路径的测试数据视为启发信息,并且将该启发信息用于替换求解难覆盖路径算法的部分初始种群,其余初始种群为随机生成的,提高初始种群适应度的同时不破坏种群的多样性。依据路径相似度值对待覆盖的难覆盖目标路径降序排序,优先求解相似度值较高的难覆盖路径,同时,优先被找到的难覆盖路径的测试数据将作为已有测试数据,一起参与启发信息的选取,减少剩余难覆盖目标路径的寻优时间。

2 自适应引导进化遗传算法

2.1 适应度函数设计

遗传算法的关键部分之一就是适应度函数的构造^[12],也就是设计一个标准去判定一个可行解的优劣。本文借鉴寻找多目标路径覆盖^[7]遗传算法中的适应度函数,其公式由层接近度 $A_{P_k}(x)$ 和分支距离 $D_{P_k}(x)$ 组成,具体如式(4)所示:

$$f_k(x) = A_{P_k}(x) + D_{P_k}(x) \quad (4)$$

其中:

$$A_{P_k}(x) = \frac{b(P_k, p(x))}{|P_k|} \quad (5)$$

$$D_{P_k}(x) = \begin{cases} 0, & \text{满足分支条件} \\ |c_2 - c_1| + t, & \text{不满足分支条件} \end{cases} \quad (6)$$

式(5)中: $p(x)$ 表示当前个体 x 覆盖的分支路径; P_k 为待覆盖的第 k 条路径; $b(P_k, p(x))$ 表示路径 $p(x)$ 与 P_k 的层接近度,其值为从第一个分支节点开始路径 P_k 与 $p(x)$ 不同节点的数目; $|P_k|$ 表示路径 P_k 中包含的分支节点数目。式(6)中: $|c_1 - c_2|$ 是分支节点的表达式,为了区分表达 $c_1 \neq c_2$ 的情况,加上一个常量 t (本文中取值范围为 $[0, 1]$)^[7-8]。

在寻找多个目标的遗传算法基础之上,本文考虑了分支权重因子对适应度的影响。若分支节点的嵌套深度越深,也就是该节点在路径上的序列越靠后,则生成覆盖该节点的测试数据的可能性就越低,其分支权重就会越大,对适应度值的影响也就越大。并且本文考虑到不同程序中循环嵌套结构的复杂度不尽相同,导致层接近度、分支距离、分支权重对各程序适应度值的影响也不相同,因此分别给予三个影响因子不同的权重系数^[13]。根据实际运行的程序对影响因子赋予不同权重系数以权衡比例,新的个体适应度函数公式如式(7):

$$Fit(x) = \alpha A_{P_k}(x) + \beta D_{P_k}(x) + \gamma W_{P_k}(x) \quad (7)$$

其中:

$$W_{P_k}(x) = \frac{nd_i}{\sum_{i=1}^l nd_i} \quad (8)$$

式(7)中, $W_{P_k}(x)$ 是分支路径 P_k 上第 i 个节点的分支权重。其中, α, β, γ 为各影响因子的权重系数, $0 \leq \alpha \leq 1, 0 \leq \beta \leq 1, 0 \leq \gamma \leq 1$,且权重系数之和等于 1,各影响因子均不为零。本文的权重系数根据不同程序的特征,依靠以往的人工经验以及大量的仿真实验数据给出实验的具体取值。式(8)中, nd_i 为程序静态分析过程中所获得的节点的嵌套深度,分支权重值为当前节点 i 的嵌套深度与所有节点嵌套深

度总和的比值。

本文中算法评价条件包含两个层次:底层是测试数据对目标路径中每一个分支节点的覆盖程度,该条路径上所有节点均被覆盖,则该路径的测试数据寻优完成;顶层是多个难覆盖目标路径逐一被覆盖,直到所有难覆盖目标路径均被覆盖,则算法寻优结束。

2.2 遗传算子设计

本文在运用遗传算法求解时,结合保留精英个体思想,按适应度值降序排列当代种群,选取前若干组为精英种群,将余下的有序种群等分为若干个小种群并行遗传算法操作。在传统遗传算法的基础上,对传统随机的交叉算子以及变异算子进行调整,促使种群向优异的方向进化。

a) 自适应交叉策略

为避免精英种群的优秀基因被破坏,将种群个体与当代精英个体的复制体进行自适应交叉,当种群个体与精英个体间适应度值相差较大时,使用较大的交叉率,相应地,当适应度值相差较小时,减小交叉率。本文假设为5个等分,则子种群为 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 ,且各子种群与精英个体间适应度值的差异度依次从小到大,即 $S_1 < S_2 < S_3 < S_4 < S_5$ 。本文中设置 S_4 与 S_5 两个子种群的交叉率为0.9, $S_1 \sim S_3$ 三个子种群的交叉率设为0.7。

b) 自适应引导变异策略

由于精英个体已被保留,为使种群个体基因发生理想变异,可直接将“关键基因位”和“优秀基因值”^[14]定位到精英个体上,引导种群中适应度较差的个体向精英个体的优秀基因变异。同时,根据种群个体与精英个体间适应度值的差异,自适应调整变异率。同上文交叉率的选取原则,本文中设置 S_4 与 S_5 两个子种群的变异率为0.3, $S_1 \sim S_3$ 三个子种群的变异率设为0.1。

3 策略框架与步骤

基于遗传算法的测试数据自动生成模型是近年来较为常用且简单高效的一种模型^[15-16],如图1所示。该模型由三个部分组成,第一部分为测试环境部分,主要包括程序静态分析以及程序插装,是整个模型的基础;第二部分为遗传算法搜索部分,主要包括对种群个体评价以及遗传算子操作;第三部分为测试运行部分,运行插装的被测程序。

本文策略以上述模型为基础,给出动态引导测试数据进化生成策略的具体步骤,其描述如下:

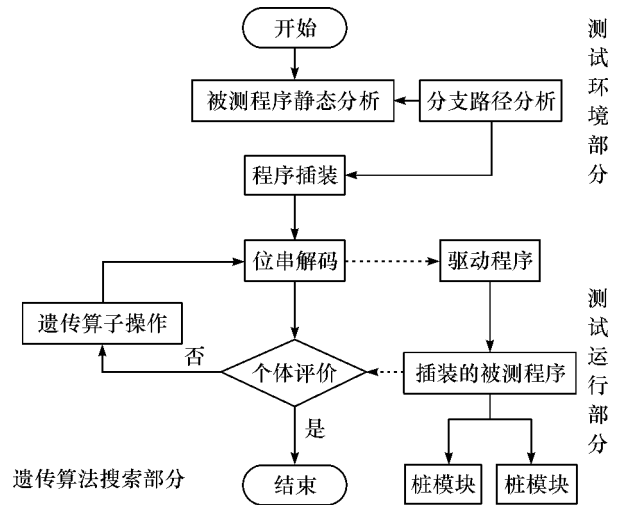


图1 基于遗传算法的测试数据生成模型

a) 静态分析被测程序,根据本文方法区分出难覆盖路径。

b) 给算法参数赋值,按式(2)计算路径相似度并初始化种群,对待覆盖目标路径进行排序。

c) 根据式(7)计算初始种群适应度值并筛选出精英种群。

d) 采用本文设计的遗传算子对划分的子种群并行遗传算法迭代寻优操作。

e) 计算下一代种群的适应度值,与精英种群竞争并更新精英库。

f) 判断当前目标路径的所有节点是否均已被覆盖,若是,将该路径的测试数据用于启发信息的查找并更新启发信息,然后从难覆盖路径集中删除该路径,选取下一条难覆盖路径作为目标路径,否则,跳转至步骤b)。

g) 判断待覆盖目标路径是否已完全被覆盖或者种群达到最大迭代次数,若满足,则迭代停止,输出测试数据集;反之,跳转到步骤f)。

4 仿真实验及结果分析

本文选择三角形分类和冒泡排序两个基准程序,以及 Huffman 程序、Sed 工业程序、Flex 词法分析器的部分程序作为被测程序,将本文方法与 Ahmed 方法^[4]、多路径覆盖法^[7]、使用已有测试数据方法(EGA 方法)进行比较实验,对比各方法在运行时间、路径覆盖率以及已覆盖路径测试数据的利用率三个方面的效果。实验程序采用 C++ 编写,并在 Visual Studio 2015 中运行,微机配置为 Intel (R) Core (TM) i5-3210M CPU @ 2.50GHz 2.49GHz,2.00GBRAM,64 位操作系统。遗传算法相关参数配置见表 1。

表 1 遗传算法相关参数设置

算法策略	参数取值
选择策略	精英选择,随机选择
交叉策略	单点交叉,定向交叉
变异策略	单点变异,定向变异
最大迭代次数	1000
种群大小	50

对于不同的程序,本文实验中的进化个体采用不同的编码方式^[17]。各程序的基本信息见表 2。

经过 80 次仿真实验数据汇总以及以往的人工经验,最终本仿真实验中三角形分类程序的适应度函数权重系数取值设置为 $\alpha=0.8, \beta=0.1, \gamma=0.1$, 路径相似度阈值设置为 0.7; 冒泡排序程序和 Huffcode 程序的适应度函数权重系数取值设置为 $\alpha=0.7, \beta=0.1, \gamma=0.2$, 路径相似度阈值设置为 0.75; Sed 工业程序以及 Flex 部分程序的适应度函

数权重系数取值设置为 $\alpha=0.75, \beta=0.15, \gamma=0.10$, 路径相似度阈值设置为 0.6。仿真实验数据表明,当各程序的权重系数和阈值为以上取值时本文策略可以取得较好的实验结果。

为验证本文测试数据生成效率,按照第 3 节所示策略步骤进行实验,对每组实验均运行 50 次后统计实验结果,不同方法在各程序中所需要的平均运行时间以及目标路径覆盖率见表 3。

表 2 被测程序基本信息

被测程序	代码行数	函数数目	输入范围	编码方式	待覆盖路径数目	易覆盖路径数目
三角形分类	26	1	[0,2048]	二进制	12	3
冒泡排序	24	1	[0,128]	二进制	24	12
Huffcode	163	2	[0,10000]	实数	64	21
Sed	108	6	[0,128]	字符	32	8
Flex	516	21	[0,128]	字符	252	15

表 3 不同方法的运行时间以及路径覆盖率

测试函数	Ahmed 方法		多路径覆盖方法		EGA 方法		本文方法	
	时间/s	覆盖率/%	时间/s	覆盖率/%	时间/s	覆盖率/%	时间/s	覆盖率/%
三角形分类	5.294	67.32	1.097	78.21	0.087	84.26	0.052	94.71
冒泡排序	4.321	58.46	2.245	81.73	0.236	91.54	0.136	96.62
Huffcode	1.313	62.89	0.873	76.14	0.528	98.96	0.332	99.71
Sed	—	—	3.675	40.88	0.312	63.51	0.172	82.45
Flex	—	—	15.865	73.58	7.961	79.53	3.894	87.89

对比表 2 和表 3 数据可以分析得出,采用本文策略,三角形分类程序的平均覆盖率达到 94.71%, 算法运行所需时间为 0.052 s; 冒泡排序程序和 Huffcode 程序由于目标路径间的相似度较大,可利用的含有启发式信息的数据较三角形分类程序多,所以其结果显著好于三角形分类程序,其运行时间略高于三角形分类程序,但平均覆盖率分别达到了 96.62% 和 99.71%, 体现了较高的路径覆盖率。由表 3 中各数据的对比容易看出,与 Ahmed 方法、多路径覆盖方法以及 EGA 方法相比,对于三角形分类、冒泡排序、Huffcode、Sed 以及 Flex 程序,本文策略均可以在较短时间内取得较高的路径覆盖率。与 Ahmed 方法相比,本文策略在三角形分类程序中的目标路径覆盖率平均提高了 27.39%, 消耗的时间平均降低了 5.242 s。以工业程序 Flex 为例,由于工业程序 Flex 中的选择循环嵌套结构较多,输入变量也更多,所以它的耗时相较于其他程序长,覆盖率也较难达到 100%; 与运行时间最少的 EGA 相比,本文的平均耗时减少了 4.067 s, 路径覆盖率也提升了 8.36%; 与多路径覆盖方法相比,本文策略具有更明显的优势。

为了更直观地体现本文对易覆盖路径测试数据的利用效果,与另一种同样使用已有测试数据的方法 EGA 法相比(EGA 方法通过计算测试数据覆盖的路径与目标路径的差异度来选出可利用的测试数据,并将该测试数据用于替换遗传算法当前种群的部分个体,其中,遗传算法未考虑分支权重因素),给出在两种不同的方法下,各程序目标路径覆盖率随着已有数据利用率变动效果图,如图 2 所示。

从图 2 中各程序的实验对比曲线可以看出:a) 当未使用已有测试数据时,本文方法比 EGA 方法的目标路径覆盖率高,这是因为自适应引导遗传算子操作促使算法快速找到最优解,带有权重影响因子的适应度评价函数也能根据程序特征准确筛选出符合条件的测试数据,这说明本文对遗传算子和适应度函数的优化是有效的;b) 随着越来越多的已有测试数据的利用,本文策略趋近于 100% 目标路径覆盖率的速度比 EGA 方法更快,在已有的易覆盖路径数据利用率达到 40% 时,各程序目标路径覆盖率均达到了 80%, 而 EGA 方法则需要利用更多的已有数据才能达到相同的目标路径覆盖率,由此体现了本文策略更高效的测试数据利用。

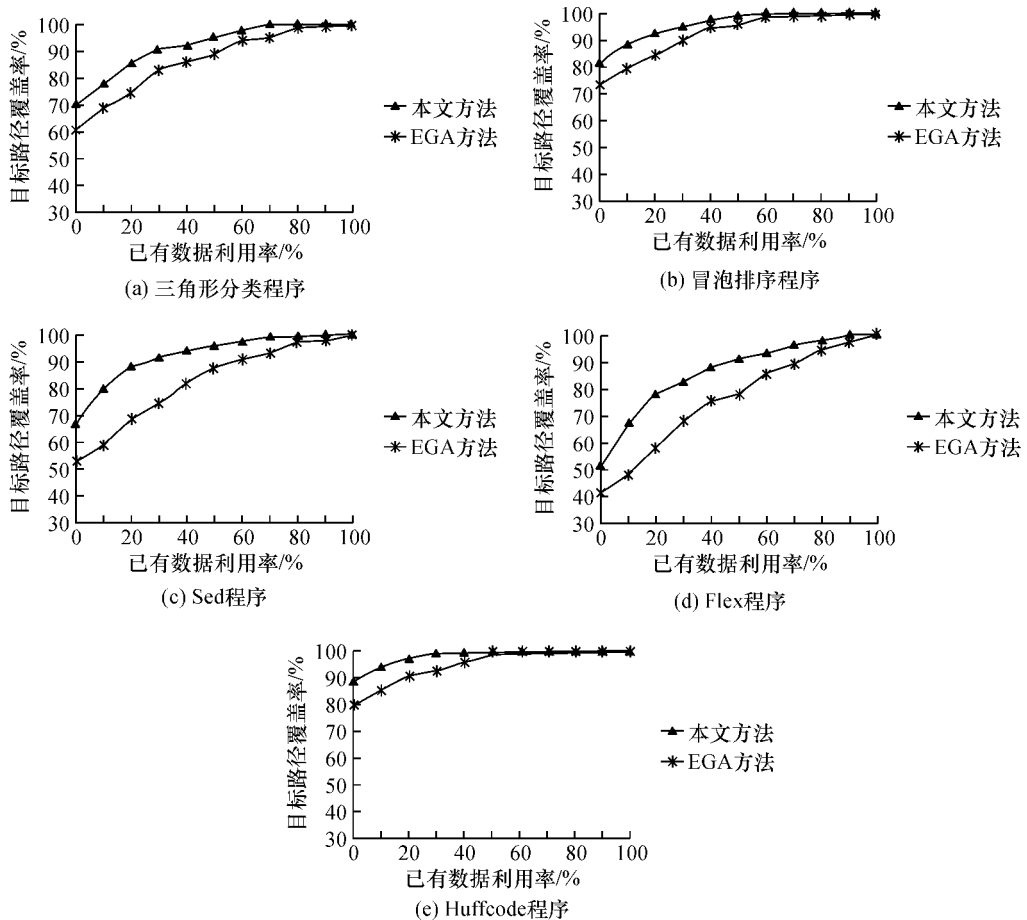


图2 各程序目标路径覆盖率曲线

综合以上实验结果,本文策略生成的测试数据在运行时间上有优势,但不明显,而在路径覆盖率以及已有数据利用率上则明显优于其他方法;同时,由所选程序静态分析可以得知,本文策略对于包含循环嵌套结构的程序以及复杂工业程序也是适用且高效的。

5 结论

本文提出的基于相似路径的动态引导测试数据进化生成策略的主要内容如下:区分出了难易覆盖路径,将难覆盖路径作为目标路径进行排序,减少算法寻优的工作量;通过计算难易路径间的相似度,分析得出路径相关启发信息,并将该启发信息用于替换求解难覆盖路径的部分初始种群,提高算法初始种群的适应度值,实现了已有的易覆盖路径测试数据的高效利用;然后,增加对分支权重影响因素的考虑,设计了含有权重影响因子的适应度评价函数,使得评价结果更精确,并且设计了自适应遗传算子并定向引导个体交叉变异,最终达到快速生成满足理论路径覆盖的测试数据的目的。

另外,在仿真实验中发现,遗传算法参数阈值的

设定在不同的被测程序中会产生不同的变化,根据不同程序的特征,如何利用较成熟的方法合理地选择算法参数(权重系数和阈值),如何更好地利用已有测试数据的启发信息将是接下来进一步研究的工作。

参考文献:

- [1] 巩敦卫,张岩.一种新的多路径覆盖测试数据进化生成方法[J].电子学报,2010,38(6):1299-1304.
- [2] 单锦辉,姜瑛,孙萍.软件测试研究进展[J].北京大学学报(自然科学版),2005,41(1):134-145.
- [3] 夏春艳,张岩,宋丽.基于节点概率的路径覆盖测试数据进化生成[J].软件学报,2016,27(4):802-813.
- [4] Ahmed M A, Hermadi I. GA-Based multiple paths test data generator[J]. Computer & Operations Research, 2008,35(10):3107-3127.
- [5] 张岩,巩敦卫.基于稀有数据扑捉的路径覆盖测试数据进化生成方法[J].计算机学报,2013,36(12):2429-2440.
- [6] Pachauri A, Srivastava G. Automated test data generation for branch testing using genetic algorithm: An improved approach using branch ordering, memory and elitism[J]. Journal of Systems & Software, 2013,

- 86(5):1191-1208.
- [7] Gong D W, Zhang W Q, Zhang Y. Evolutionary generation of test data for multiple paths coverage[J]. Chinese Journal of Electronics, 2011, 19(2): 233-237.
- [8] 丁蕊,董红斌,张岩,等.基于关键点路径的快速测试用例自动生成方法[J].软件学报,2016,27(4):814-827.
- [9] 高雪笛,周丽娟,张树东,等.基于改进遗传算法的测试数据自动生成的研究[J].计算机科学,2017,44(3):209-214.
- [10] 张娜,胡国亨,包晓安,等.基于多种群进化算法的测试用例优先级排序研究[J].浙江理工大学学报,2018,39(2):218-223.
- [11] 吴川,巩敦卫,姚香娟.基于分支覆盖的回归测试路径选择[J].软件学报,2016,27(4):839-854.
- [12] 史娇娇,姜淑娟.基于遗传算法的动态可变参数的测试数据自动生成工具[J].计算机科学,2012,39(5):124-127.
- [13] 张娜,姚澜,包晓安,等.多目标优化的测试用例优先级在线调整策略[J].软件学报,2015,26(10):2451-2464.
- [14] 曹凯,陈国虎,江桦,等.自适应引导进化遗传算法[J].电子与信息学报,2014,36(8):1884-1890.
- [15] 谢晓园,徐宝文,史亮,等.面向路径覆盖的演化测试用例生成技术[J].软件学报,2009,20(12):3117-3136.
- [16] Alshraideh M A, Mahafzah B A, Salman H S E, et al. Using genetic algorithm as test data generator for stored PL/SQL program units[J]. Journal of Software Engineering & Applications, 2015, 6(2): 65-73
- [17] 吴川,巩敦卫.基于路径相关性的回归测试数据进化生成[J].计算机学报,2015,38(11):2247-2261.

(责任编辑:康 锋)



基于 IRAPSO 的组合测试用例生成方法

李晨晨, 丁佐华

(浙江理工大学信息学院, 杭州 310018)

摘要: 最小覆盖表的生成是组合测试研究领域的一个关键问题, 虽然粒子群优化算法是生成最小覆盖表的方法之一, 但该算法存在易陷入局部最优和搜索精度低等问题。针对该问题提出了一种改进的约简自适应粒子群算法。该方法首先对粒子群优化算法的进化方程进行约简, 消去其速度项, 得到约简的粒子群进化方程; 然后提出了惯性权重的自适应调整策略并且在适应值策略中引入汉明距, 以提高该算法生成测试用例的覆盖率。与已有算法的比较结果表明, 该算法在克服粒子群优化算法易陷入局部最优等问题的同时能够在较短的时间内生成规模更小的覆盖表。

关键词: 组合测试; 覆盖表; 约简粒子群算法; 进化方程约简; 自适应算法

中图分类号: TP311

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0072-07

Test case generation method based on improved reduced adaptive particle swarm optimization

LI Chenchen, DING Zuohua

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

Abstract: In the study of combination testing, the generation of the minimum covering array is a key problem. The particle swarm optimization algorithm is one of methods to generate the maximum covering array. However, the algorithm is easy to fall into the local optimal solution, with low searching precision. For such problems, an improved reduced adaptive particle swarm optimization (IRAPSO) algorithm is proposed to address the above problems. Firstly, the evolutionary equation of the particle swarm optimization algorithm (PSO) was simplified by removing the velocity term to gain the reduced particle swarm optimization equation. Then, in order to improve the coverage of the test cases generated by the algorithm, an adaptive adjustment scheme of inertia weight was proposed and the Hamming distance was introduced into the fitness value strategy. The comparison result with the existing algorithms showed that, the proposed algorithm overcame the defect of PSO which is easy to fall into the local optimal solution and could generate the smaller-scale covering array in a short time.

Key words: combination testing; covering array; reduced particle swarm optimization; reduction of the evolution equation; adaptive algorithm

0 引言

软件测试是软件开发过程中必不可少的环节,

而且成本高昂。如何以较小的代价检测出软件系统中的故障一直是软件测试研究的热点。组合测试作为一种科学有效的测试方法, 能够从庞大的组合空

收稿日期: 2018-09-08 网络出版日期: 2018-11-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(61751210, 61572441)

作者简介: 李晨晨(1992-), 女, 山东泰安人, 硕士研究生, 主要从事软件测试方面的研究。

通信作者: 丁佐华, E-mail: zouhuading@hotmail.com

间中选取少量的测试用例,覆盖待测软件中各因素之间的交互组合^[1]。Kuhn 等^[2]研究发现,超过 70% 的软件故障是由任意 2 个因素的相互作用引起的,而全部的软件故障可以由 6 个因素之间的相互作用检测出。因此,组合测试可以以较少的测试用例检测出系统的故障。

目前,国内外学者对于组合测试中最小覆盖表生成的研究已经取得了不少的成果。对于最小覆盖表的生成方法主要分为 3 大类:数学方法、贪心算法、启发式搜索算法。近几年,启发式搜索算法被广泛的应用于组合测试中,如模拟退火(Simulated annealing, SA)^[3-4]、禁忌搜索算法、蚁群优化算法(Ant colony optimization, ACO)^[5-7]、遗传算法(Genetic algorithm, GA)^[8-10]、粒子群优化算法(Particle swarm optimization, PSO)^[11-13]等都被应用于覆盖表的生成。其中,粒子群优化算法由于规则简单、可调参数少等特点,被广泛应用于该领域。Chen 等^[11]提出了一种基于 PSO 生成成对组合测试用例的框架,并分别结合 one-test-at-a-time 策略和类 IPO 策略生成覆盖表。Ahmed 等^[12]介绍了一种基于 PSO 生成可变强度组合测试用例的方法,该方法能够生成任意覆盖强度的覆盖表。包晓安等^[13]提出了一种自适应粒子群优化算法,并构造了一个优先级度量函数来提升算法性能。

在覆盖表的生成中,为了生成最小覆盖表往往忽略了粒子群算法容易陷入局部最优、搜索精度低等缺点。本文为克服这些缺点采用了史娇娇等^[14]提出的约简自适应粒子群算法(Reduced adaptive particle swarm optimization, RAPSO)来生成覆盖表。RAPSO 将 PSO 进化方程中的速度项进行约简,来克服粒子群算法容易陷入局部优化的缺点。本文在 RAPSO 中,引入惯性权重的自适应调整方案以及新的适应值策略,提出了一种改进的约简自适应粒子群算法(Improved RAPSO, IRAPSO),并将其与 one-test-at-a-time 策略相结合,提出了一种能够生成任意覆盖强度覆盖表的方法。本文分析了每个覆盖矩阵的参数,并对 IRAPSO 生成测试用例集的规模以及生成时间进行实验验证。

1 相关理论基础

1.1 组合测试

假设有 n 个独立因素影响待测软件系统(Software under test, SUT),这 n 个因素可用有限集合 $F = \{f_1, f_2, f_3, \dots, f_n\}$ 表示,其中第 i 个因素

f_i 的候选值有 l_i 个,其对应的候选值集可表示为 $D_i = \{1, 2, 3, \dots, l_i\}$ 。

定义 1(覆盖矩阵) 覆盖矩阵 $CA(N; t, k, v)$ 是一个 $N \times k$ 矩阵,每一列有 v 个不同的取值; $N \times t$ 的子矩阵至少包含任意 t 个因素的所有取值一次^[3],其中 t 代表覆盖强度。

定义 2(混合覆盖矩阵) 混合覆盖矩阵 $MCA(N; t, k, (v_1, v_2, \dots, v_k))$ 是一个 $N \times k$ 的矩阵,每一列的取值数目不同,分别用 v_1, v_2, \dots, v_k 来表示。

定义 3(可变强度覆盖矩阵) 可变强度覆盖矩阵 $VSCA(N; t, k, v, C)$ 是一个 $N \times k$ 的矩阵,其中 C_1, C_2, \dots, C_j 表示该矩阵中包含的子矩阵,并且其对应的覆盖强度 t_1, t_2, \dots, t_j 大于覆盖强度 t 。

下面以网络软件系统为例(见表 1)来分析其生成的组合测试用例集。该系统包含 5 个不同的因素,每个因素的候选值的个数分别为 2、2、2、3、3。为了详尽地测试所有因素的候选值,需要 $2 \times 2 \times 2 \times 3 \times 3 = 72$ 个测试用例。当因素和候选值的数量增加时,要生成的测试用例的数量以及所需代价将呈指数增长。为了减少测试成本,本文采用覆盖强度为 2 的组合测试,即只考虑该软件系统中任意 2 个因素之间的相互作用。实验结果显示只需要 9 条测试用例即可覆盖所有组合,见表 2。

表 1 网络软件系统

浏览器	操作系统	内存/G	连接类型	数据库
		1	LAN	Oracle
Chrome	Windows 7		PPP	MySQL
Firefox	Windows 8	2	ISDN	SQL

表 2 覆盖矩阵 $MCA(9; 2, 5, 2^3 3^2)$

序号	浏览器	操作系统	内存/G	连接类型	数据库
1	Chrome	Windows 8	1	ISDN	Oracle
2	Firefox	Windows 7	2	ISDN	SQL
3	Chrome	Windows 7	1	LAN	MySQL
4	Chrome	Windows 8	2	LAN	SQL
5	Firefox	Windows 7	2	LAN	Oracle
6	Firefox	Windows 8	2	PPP	MySQL
7	Chrome	Windows 7	1	PPP	SQL
8	Firefox	Windows 7	1	ISDN	MySQL
9	Chrome	Windows 7	1	PPP	Oracle

在实际情况中,有些因素之间的交互更容易触发系统故障。为了能够覆盖这些不同的交互,本文采用了可变强度覆盖矩阵。假设在上述系统中浏览器、操作系统、数据库这 3 个因素的组合更容易触发系统的故障,即 $C = (\text{浏览器}, \text{操作系统}, \text{数据库})$ 。

为了能够完全覆盖这3个因素的组合,则需要在表2的基础上再增加表3中的测试用例。

表3 覆盖矩阵 VSCA (12;2,5,2³3²,MCA (3,2²3¹))

序号	浏览器	操作系统	内存/G	连接类型	数据库
10	Chrome	Windows 8	1	ISDN	MySQL
11	Firefox	Windows 8	2	LAN	Oracle
12	Firefox	Windows 8	2	PPP	SQL

1.2 粒子群优化算法

粒子群优化算法由 Kennedy 和 Eberhart 于 1995 年首次提出,是一种基于种群寻优的元启发式算法,该算法主要受鸟类觅食和鱼群迁徙行为的启发。在粒子群优化算法中,每个粒子的位置代表当前所求问题解的候选值,通过不断地迭代更新使粒子趋向问题的最优解。在每次迭代中,粒子会根据其自身找到的最优解 p 和整个种群找到的最优解 p_g 来更新当前的状态。

粒子群优化算法在解决实际问题时,需要建模分析粒子所在的搜索空间。假设在 M 维的搜索空间中,第 i 维代表的是 SUT 中第 i 个因素 f_i ,则第 i 维的候选值集合为 $D_i = \{1, 2, \dots, l_i\}$ 。第 i 个粒子在第 k 次迭代时,粒子位置可以表示为 $\mathbf{X}_i = (x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,n}) (x_{i,1} \in D_1, x_{i,2} \in D_2, \dots, x_{i,n} \in D_n)$,速度可以表示为 $\mathbf{V}_i = (v_{i,1}, v_{i,2}, \dots, v_{i,n})$ 。第 i 个粒子在第 $k+1$ 次迭代时,粒子的速度和位置的更新公式如式(1)–(2)所示:

$$v_{i,j}(k+1) = \omega v_{i,j}(k) + c_1 r_1 [p_{i,j}(k) - x_{i,j}(k)] + c_2 r_2 [p_{g,j}(k) - x_{i,j}(k)] \quad (1)$$

$$x_{i,j}(k+1) = x_{i,j}(k) + v_{i,j}(k+1) \quad (2)$$

其中: $v_{i,j}(k)$ 表示的是第 i 个粒子在第 j 维时的速度; $x_{i,j}(k)$ 表示的是第 i 个粒子在第 j 维时的位置。式(1)分为3部分,第1部分是惯性部分,代表了粒子对当前自身状态的继承, ω 称为惯性权重,其控制着历史速度对当前速度的影响;第2、3部分分别是认知部分和社会部分,分别表示粒子对自身找到的最优解的学习以及粒子群中各粒子之间的交互协作, c_1, c_2 称为加速因子,是将粒子推向 p 和 p_g 位置的统计加速项的权, r_1, r_2 是在 $[0, 1]$ 之间均匀分布的随机变量。

为了解决粒子有时会飞出有效搜索空间的问题,需要对粒子速度范围以及位置的边界进行约束。在每一维中,将对应因素的候选值的一半作为最大速度,即将速度限制在 $[-l_i/2, l_i/2]$ 中。通过 Chen 等^[11]的实验可知,反射墙策略能够有效的处理粒子飞出搜索空间的问题,本文采用该策略来将粒子约

束在搜索范围之内。反射墙策略指的是当粒子在超过某一维的边界时,粒子会被反弹回来。反射墙策略根据式(3)对粒子位置进行处理。

$$h(x_{i,j}) = \begin{cases} 2l_i - x_{i,j} + 1, & x_{i,j} > l_i \\ -x_{i,j} + 1, & x_{i,j} < 1 \\ x_{i,j}, & \text{其他} \end{cases} \quad (3)$$

1.3 one-test-at-a-time 策略

在组合测试用例生成中,粒子群优化算法只能生成单条测试用例。由文献[13,15]可知,为了生成所需的覆盖表,一般将元启发式算法与贪心算法相结合。one-test-at-a-time 策略作为一种便于拓展的贪心算法而被广泛应用于组合测试中^[16]。首先,根据实例 E 生成空的测试用例集 TS 以及包含全部组合数的集合 S;然后在 S 中选取一个组合 c ,根据粒子群优化算法生成适应值高的单个测试用例 T ,将其添加到 TS 中并将其覆盖的组合在 S 中移去;直到 S 中的所有组合均被移除时,返回最终的测试用例集 TS。one-test-at-a-time 策略的伪代码如算法 1 所示。

算法 1 one-test-at-a-time 策略

输入:实例 E。

输出:测试用例集 TS。

1 TS=NULL;

2 将 E 中的所有组合加入到 S 中;

3 while(S≠NULL){

4 从 S 中选取一个组合 c ;

5 根据粒子群算法生成一条适应值最大的测试用例 T ;

6 将测试用例 T 加入到测试用例集 TS 中;

7 将测试用例 T 覆盖的组合在 S 中移除;

8 }

9 返回 TS;

2 基于 IRAPSO 的组合测试用例生成方法

2.1 方法框架

本文提出了一种基于 IRAPSO 的组合测试用例生成方法。该方法的总框架是由测试环境构造模块和测试模块两部分组成,如图 1 所示。

测试环境构造模块:组合测试通过对待测软件系统(SUT)中不同因素之间的交互作用的研究,生成能够检测出系统故障的测试用例。在生成测试用例之前,需要对 SUT 进行静态分析,通过对 SUT 约束条件和覆盖强度的研究,确定需覆盖的全部组合。

测试运行模块:在该模块中生成最终的测试用

例集。首先 one-test-at-a-time 策略在测试环境模块生成的组合中任意选取一个组合,生成一条缺省的测试用例。然后将缺省的测试用例作为 IRAPSO 的输入,生成一条完整的测试用例。其中,在生成单

条测试用例的过程中,本文采用了自适应调整的惯性权重来代替 PSO 中固定的惯性权重。最后,将 IRAPSO 生成的单条测试用例返回到 one-test-at-a-time 策略中。

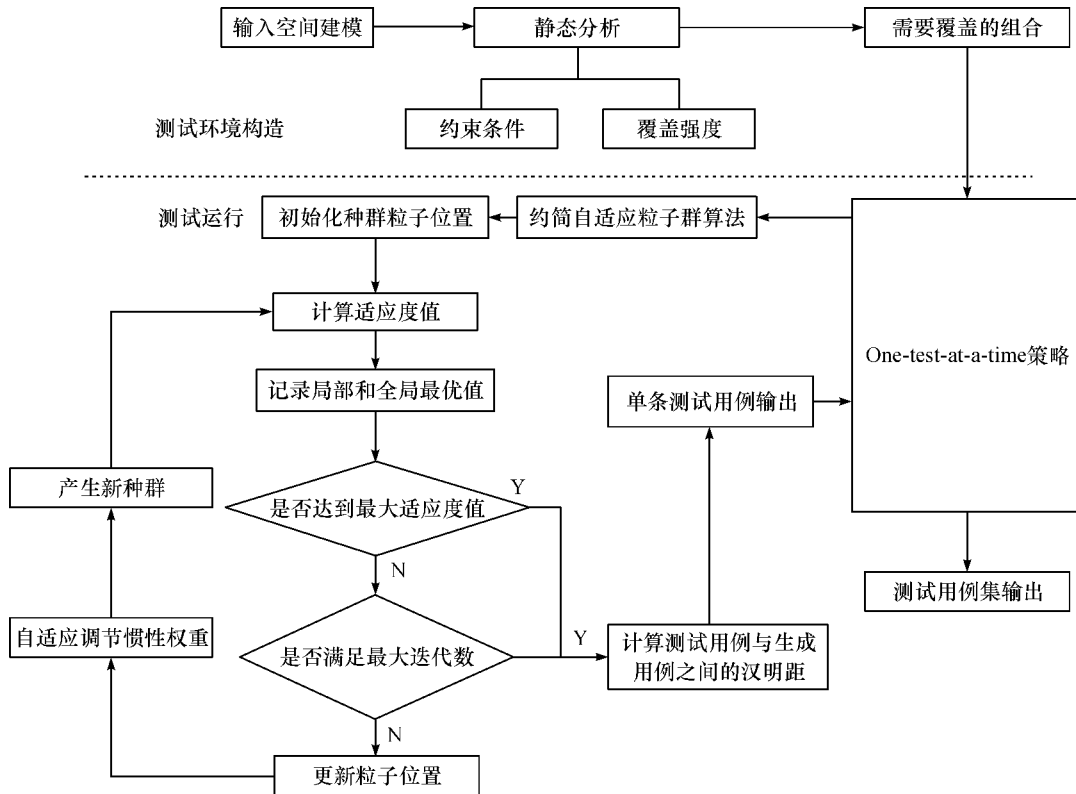


图 1 基于 PPSO 算法的组合测试框架

2.2 约简自适应粒子群算法

2.2.1 约简粒子群进化方程

PSO 粒子的速度和位置决定了粒子的进化过程。粒子的速度反映了每次迭代更新的快慢,为了防止粒子飞出有效的搜索空间,人为设定粒子速度的最大值。当粒子速度设置不当时,粒子会偏离原来正确方向导致 PSO 后期收敛速度慢、精度降低等问题^[14]。为了解决人为设置速度项所带来的问题,本文根据式 $x = v \times t$ 消去式(1)–(2)中粒子的速度项,得到没有速度项的 PSO 进化方程^[14],如式(4)所示:

$$x_{i,j}(k+1) = \omega x_{i,j}(k) + c_1 r_1 [p_{i,j}(k) - x_{i,j}(k)] + c_2 r_2 [p_{g,j}(k) - x_{i,j}(k)] \quad (4)$$

在式(4)中,各个参数与 PSO 中的参数是一一对应的,但是进化方程由原来的二阶转为一阶,使算法的复杂度降低。

2.2.2 基于惯性权重的自适应调整方案

RAPSO 算法相较于 PSO 算法的不同之处在于消去了速度项,所以 RAPSO 算法中惯性权重对粒子的收敛速度以及搜索精度方面起着至关重要的

作用。通过对 PSO 研究可知:当 ω 较大时,粒子更容易跳出局部最优,有利于全局搜索;当 ω 较小时,有利于粒子群优化算法的局部精确搜索。本文将文献[13]提出的惯性权重调整策略进行改进,并采用此策略来代替 PSO 中固定的惯性权重。惯性权重的调整策略是根据当前粒子 \mathbf{X}_i 与最优粒子 \mathbf{X}_g 之间的曼哈顿距离来评价粒子优劣。已知有两个向量 $\mathbf{X}_1 = (x_1, y_1)$ 和 $\mathbf{X}_2 = (x_2, y_2)$,两者的曼哈顿距离 d 如式(5)所示:

$$d(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2) = |x_1 - x_2| + |y_1 - y_2| \quad (5)$$

为了更好地评价当前粒子 \mathbf{X}_i 与当前最优粒子 \mathbf{X}_g 之间的差异,定义函数 f 来进行衡量。式(6)给出了衡量粒子间差异的公式:

$$f(\mathbf{X}_i) = \frac{d(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_g)}{Dist_{\max}} \quad (6)$$

其中: $d(\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_g)$ 表示 \mathbf{X}_i 与 \mathbf{X}_g 之间的曼哈顿距离; $Dist_{\max}$ 表示粒子群中粒子与 \mathbf{X}_g 之间的最大距离。 $f(\mathbf{X}_i)$ 值越大,代表 \mathbf{X}_i 与 \mathbf{X}_g 之间的差异越大,此时应该增大 ω 的值,提高粒子的全局搜索能力;反之,应该减小 ω 的值,提高粒子的局部搜索精度。根据

上述关系,定义了惯性权重的自适应调整策略。 ω 与 f 之间的关系如式(7)所示:

$$\omega = \begin{cases} \omega_{\max}, & f(\mathbf{X}_i) = 1 \\ \omega_{\max} - (\omega_{\max} - \omega_{\min}) e^{(f(\mathbf{X}_i)/(f(\mathbf{X}_i)-1))}, & \text{其他} \end{cases} \quad (7)$$

由式(7)可知,当 $f(\mathbf{X}_i)$ 取值为1时,指数部分分母为0,会导致程序在运行到该值时出现异常。由图2可知,当 $f(\mathbf{X}_i)$ 的值为1时, ω 是无限接近 ω_{\max} ,本文为了避免程序异常退出,将 $f(\mathbf{X}_i)=1$ 时的 ω 值设置为 ω_{\max} 。其中, ω_{\max} 和 ω_{\min} 分别表示惯性权重的最大值和最小值,本文根据文献[11]将其设置为: $\omega_{\max}=0.9, \omega_{\min}=0.4$ 。其中,图2给出了 ω 随 f 值的变化曲线图,由图可知 ω 随 f 值单调递增,与上述惯性权重的自适应调整策略一致。

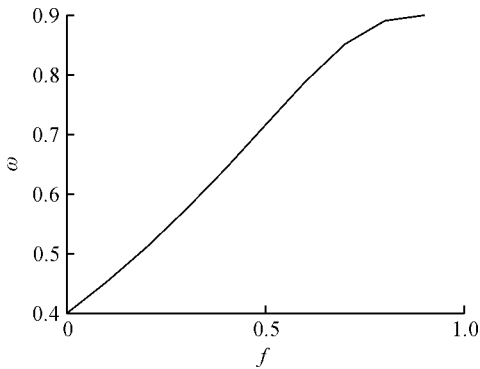


图2 随 f 的变化曲线

2.2.3 新的适应值策略

在解决不同的问题时,PSO中的适应值函数是不同的。在组合测试中,一般将单个测试用例覆盖新组合的数量设置为PSO的适应值函数。由于一条测试用例所能覆盖的最多的组合数为 $C(n, t)$ 个,所以当生成的测试用例覆盖的组合数达到 $C(n, t)$ 个时,将该测试用例作为最优测试用例添加到测试用例集中。但是该适应值函数只是选择当前覆盖组合数最多的测试用例,没有分析已经生成的测试用例集与当前生成的测试用例之间的关系,会导致粒子无法跳出局部最优。所以本文在原来的适应度函数的基础上引入Wu等[15]提出的新的适应值策略,即在适应值函数中引入汉明距,使得测试用例的构造更加的紧密。

为了衡量已经生成的测试用例集 TS 中测试用例与当前生成的测试用例 T_i 之间的关系,在此定义了平均汉明距。假如有两个测试用例 T_1 和 T_2 ,本文将两个测试用例之间不同取值的个数定义为汉明距 $z_{1,2}$,故将平均汉明距 $H(T_i, TS)$ 定义为当前测试用例 T_i 与测试用例集 TS 中测试用例汉明距

之和的平均值,如式(8)所示:

$$H(T_i, TS) = \frac{1}{|TS|} \sum_{k \in TS} z_{i,k} \quad (8)$$

通过将汉明距作为新的适应值函数,可以在多个具有相同覆盖组合个数的测试用例中选取更合适的测试用例,即选取与测试用例集中的测试用例之间的平均汉明距最小的测试用例。

2.3 IRAPSO生成单条测试用例的伪代码

本文采用上述策略,提出了适用于组合测试的改进的约简自适应粒子群算法。在算法2中给出了该算法生成单个测试用例的伪代码。

算法2 基于改进的约简自适应粒子群算法生成单个测试用例

输入:粒子数 m ,覆盖强度 t ,因素个数 n ,各个因素的值 D_i ,需覆盖的组合数 S ,迭代次数 $iter$,迭代的最大次数 $iter_{\max}$,适应值函数 $fitness(\mathbf{X}_i)$ 。

输出:最好的单个测试用例 p_g 。

```

1  iter=0;
2  for(i=0; i<m; i++){//初始化粒子群;
3  初始化粒子群的位置和速度;
4  p_i=NULL; //记录每个粒子个体的最优位置;
5  }
6  p_g=NULL; //记录全局最优位置;
7  while(iter<iter_max){
8  for(i=0; i<m; i++){
9  计算适应值函数 fitness(X_i); //单个测试用例所覆盖的组合数量;
10 if(fitness(X_i) == C(n, t) && min(H(T_i, TS))) return X_i;
11 if(fitness(X_i) > fitness(p_i) p_i = X_i;
12 if(fitness(X_i) > fitness(p_g) p_g = X_i;
13 }
14 for(i=0; i<m; i++){
15 根据式(7)对惯性权重进行调整;
16 根据式(3)和式(4)对粒子位置进行处理,并对位置进行取整运算;
17 }
18 iter++;
19 }
20 return p_g;

```

3 实验

为了验证本文所提方法的有效性,选取了文献

[13,15]中 16 个比较经典的覆盖矩阵来进行分析,其包含了任意强度的覆盖矩阵。本文根据文献[11]对参数进行设置:最大迭代次数 $iter_{max}=1000$,学习因子 $c_1=2, c_2=2$,惯性权重的范围为 $0.4 \leq \omega \leq 0.9$ 。由于 PSO 具有随机性,每个覆盖矩阵中种群数量和迭代次数是不同的。由文献[14]的实验分析可知,种群数量与迭代次数共同决定 PSO 搜索复杂程度且两者的乘积为常数 20000,因此本文将初始迭代次数设为 100,并以 100 为间隔逐渐增加到最大迭代次数。为了减少 PSO 的随机性对实验结果的影响,本文对每一组实验参数独立运行 20 次,取其生成测试用例集的平均值来进行研究。本文所选覆盖矩阵如下所示,并用下标对每个覆盖矩阵进行区分:

$CA_1(2, 4, 3), CA_2(4, 8, 5), MCA_3(2, 9, 8^2 7^3 5^2 3^2), MCA_4(3, 10, 5^1 3^4 2^5), MCA_5(4, 30, 4^6 3^4 2^{10}), VSCA_6(2, 15, 3, CA(3, 3^4)), VSCA_7(2, 15, 5^3 4^5 3^7, MCA(3, 5)), VSCA_8(3, 15, 4^5 2^{10}, MCA(3, 2^5)), CA_9(2, 3^{13}), CA_{10}(3, 3^6), CA_{11}(3, 5^7), MCA_{12}(3, 5^2 4^2 3^2), VSCA_{13}(2, 3^{15}, CA(3, 3^5)), VSCA_{14}(2, 3^{15}, CA(3, 3^6)), VSCA_{15}(2, 3^{15}, CA(3, 3^7)), VSCA_{16}(2, 3^{15}, CA(3, 3^9))$ 。

将 IRAPSO 与 CPSO^[15]、AP-PSO^[13]、GA^[5]、ACO^[5-6]等算法进行比较,结果见表 4—表 5。表 4—表 5 列出了这几种算法生成的最优测试用例集的规模,这些数据均来源于文献[5-6,14-15]。

表 4 给出了 AP-PSO、RAPSO 和 IRAPSO 生成的组合测试用例集的规模和运行时间。其中,RAPSO 代表了文献[14]提出的用于生成测试数据的约简自适应粒子群算法,为了验证本文所提算法的有效性,在 RAPSO 中引入惯性权重的自适应调整策略并将其用于组合测试用例生成中。从测试用例集的规模上看,IRAPSO 在大多数覆盖矩阵中优于 AP-PSO 和 RAPSO,尤其是在复杂的覆盖矩阵 $MCA_3, MCA_5, VSCA_7$ 中。在覆盖矩阵 CA_1 中,由于 3 种方法生成的每条测试用例的适应值都达到了最大适应值 $C(n, t)$,所以生成的测试用例集规模相同,但是通过分析 3 种方法的时间可知,IRAPSO 所需时间少于其他方法。表 4 中 p -value 表示 IRAPSO 相较于 AP-PSO 所约简的测试用例的百分比。通过 p -value 可知,IRAPSO 能够平均约简 AP-PSO 测试用例集的 18.01%。从 3 种算法的运行时间上来看,虽然 AP-PSO 与 IRAPSO 运行的平台存在差异,但是 IRAPSO 运行时间要少于 AP-

PSO,其约简的时间达到 6%~49%,表明本文所提方法可以有效的减少运行时间。

表 4 IRAPSO、AP-PSO、RAPSO 算法的实验结果

覆盖矩阵	AP-PSO ^[13]		RAPSO		IRAPSO		p -value / %
	规模	时间/s	规模	时间/s	规模	时间/s	
CA_1	9.0	12	10.0	10	9.0	6	0
CA_2	1241.6	3432	1275.0	4076	1040.0	3223	16.23
MCA_3	111.5	58	81.0	48	78.7	41	29.36
MCA_4	44.7	79	46.8	47	43.2	40	3.35
MCA_5	119.2	126	90.4	129	83.2	67	30.10
$VSCA_6$	32.7	32	32.5	25	31.6	23	3.21
$VSCA_7$	241.3	903	14.8	390	125.0	712	48.19
$VSCA_8$	125.9	612	116.6	586	108.8	405	13.58

表 5 IRAPSO、CPSO、GA、ACO 算法的最小及平均测试用例集

覆盖矩阵	CPSO ^[15]		IRAPSO		GA ^[5]	ACO ^[5-6]
	最优	均值	最优	均值	最优	均值
CA_9	18	19.1	17	19.0	17	17
CA_{10}	42	45.3	33	36.8	33	33
CA_{11}	223	225.2	216	220.1	218	218
MCA_{12}	117	123.6	101	106.2	108	106
$VSCA_{13}$	38	41.4	39	41.5	—	38
$VSCA_{14}$	45	47.3	44	46.1	—	45
$VSCA_{15}$	49	52.1	45	48.7	—	48
$VSCA_{16}$	58	60.3	56	57.8	—	57

注:“—”表示在文献中没有针对该覆盖矩阵的实验结果。

表 5 给出了 IRAPSO、CPSO、GA、ACO 生成的最小测试用例集以及平均测试用例集。从表 5 整体的实验结果来看,IRAPSO 在生成测试用例的规模上要优于其他 3 种算法。从最小测试用例集规模上来看,除了在覆盖矩阵 $VSCA_{13}$ 中 IRAPSO 的实验结果要略差于其他 3 种算法之外,IRAPSO 能够得到与其他 3 种算法相同或者更好的结果。在覆盖矩阵 CA_9, CA_{10} 中,4 种算法得到相同的最小测试用例规模,但是 IRAPSO 的测试用例集的均值要明显优于其他 3 种算法。

4 结论

目前,组合测试较多地关注最小覆盖表的生成而忽略了粒子群优化算法易陷入局部最优的问题。为了解决 PSO 容易陷入局部优化以及搜索精度低等问题,本文在 RAPSO 中引入自适应调整惯性权重策略以及新的适应值策略,提出了一种基于 IRAPSO 的组合测试用例生成方法。该方法具有广泛的适用性,可以适用于任意覆盖强度的覆盖表的生成。通过与 CPSO、AP-PSO、GA、ACO 等经典

算法的比较可知,本文所提方法可以在较短的时间内生成规模更小的测试用例集。

由于粒子群算法具有随机性,导致每个覆盖矩阵中各个参数的取值不是固定不变,为了得到每个覆盖矩阵最优的参数设置需要进行多次实验,这无疑会加大组合测试的工作量以及测试的代价。在未来的工作中,可以对各种变种的粒子群算法进行研究,寻找合适的方法来解决该问题,减少组合测试的工作量以及代价。

参考文献:

- [1] Nie C, Leung H. A survey of combinatorial testing[J]. *Acm Computing Surveys*, 2011, 43(2):1-29.
- [2] Kuhn D R, Reilly M J. An investigation of the applicability of design of experiments to software testing [C]// *Proceedings of the 27th Software Engineering. Greenbelt; IEEE Software Engineering Workshop*, 2002: 91-95.
- [3] Cohen M B, Gibbons P B, Mugridge W B, et al. Constructing test suites for interaction testing [C]// *Proceedings of the 25th International Conference on Software Engineering, Portland. IEEE Computer Society*, 2003:38-48.
- [4] Torres-Jimenez J, Rodriguez-Tello E. New bounds for binary covering arrays using simulated annealing [J]. *Information Sciences*, 2012, 185(1):137-152.
- [5] Shiba T, Tsuchiya T, Kikuno T. Using artificial life techniques to generate test cases for combinatorial testing [C]// *Computer Software and Applications Conference. Proceedings of 25th International, Hong Kong. IEEE Computer Society*, 2004:72-77.
- [6] Chen X, Gu Q, Li A, et al. Variable strength interaction testing with an ant colony system approach [C]// *Proceedings of Software Engineering Conference, Penang. IEEE Computer Society*, 2009:160-167.
- [7] Chen X, Gu Q, Zhang X, et al. Building prioritized pairwise interaction test suites with ant colony optimization [C]// *Proceedings of 9th International Conference on Quality Software, Jeju-do. IEEE Computer Society*, 2009:347-352.
- [8] Mccaffrey J D. An empirical study of pairwise test set generation using a genetic algorithm [C]// *Proceedings of Seventh International Conference on Information Technology, Las Vegas. IEEE Computer Society*, 2010: 992-997.
- [9] Flores P, Cheon Y. PWISEGen: Generating test cases for pairwise testing using genetic algorithms [C]// *Proceedings of IEEE International Conference on Computer Science and Automation Engineering, Shanghai. Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 2011:747-752.
- [10] Bansal P, Mittal N, Sabharwal A, et al. Integrating greedy based approach with genetic algorithm to generate mixed covering arrays for pair-wise testing [C]// *Proceedings of 7th International Conference on Contemporary Computing, Noida. IEEE Computer Society*, 2014:629-634.
- [11] Chen X, Gu Q, Qi J, et al. Applying particle swarm optimization to pairwise testing [C]// *Proceedings of 34th of Computer Software and Applications Conference, Seoul. IEEE Computer Society*, 2010: 107-116.
- [12] Ahmed B S, Zamli K Z. A variable strength interaction test suites generation strategy using Particle Swarm Optimization [J]. *Journal of Systems & Software*, 2011, 84(12):2171-2185.
- [13] 包晓安, 杨亚娟, 张娜, 等. 基于自适应粒子群优化的组合测试用例生成方法 [J]. *计算机科学*, 2017, 44 (6):177-181.
- [14] 史娇娇, 姜淑娟, 韩寒, 等. 自适应粒子群优化算法及其在测试数据生成中的应用研究 [J]. *电子学报*, 2013, 41(8):1555-1559.
- [15] Wu H, Nie C, Kuo F C, et al. A discrete particle swarm optimization for covering array generation [J]. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 2015, 19(4):575-591.
- [16] Colbourn C J. One-test-at-a-time heuristic search for interaction test suites [C]// *Proceedings of 9th Conference on Genetic and Evolutionary Computation, London. ACM*, 2007: 1082-1089.

(责任编辑:康 锋)



基于矩阵分解和评论嵌入表示的推荐模型研究

张佳晖, 张宇

(浙江理工大学信息学院, 杭州 310018)

摘要: 协同过滤是目前最为成功的推荐技术之一,但它只利用了评分数据,忽视了大量可以利用的用户评论。针对该问题提出了一种基于概率图的深度神经网络推荐模型,即共享表示模型(Shared representation model, SRM),并在SRM的基础上提出一种基于多任务学习思想的改进模型,即隐因子共同学习模型(Joint learning model with latent factor, LF-JLM)。LF-JLM结合了基于矩阵分解的隐因子推荐算法和doc2vec语言模型,它在doc2vec和隐因子模型的映射层使用共享的用户、商品、评论文档的向量表示,因此能够学习到具有跨任务不变性的底层特征。在Amazon数据集上对提出的两种模型与作为基线的隐因子模型和HFT模型进行了对比实验,实验结果表明:LF-JLM能够有效地抽取评论中隐含的语义信息;与隐因子模型和HFT模型相比,该算法评分预测的均方误差分别减小了7.85%和1.19%。

关键词: 推荐系统;协同过滤;深度神经网络;多任务学习;词嵌入

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)01-0079-13

Research on recommendation model based on matrix decomposition and reviews embedding

ZHANG Jiahui, ZHANG Yu

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

Abstract: Collaborative Filtering is one of the most successful recommendation technologies so far, but it only considers the rating information while ignoring a great amount of usable user comments. In order to solve this problem, a deep neural network recommendation model based on probabilistic graph was proposed, i.e. Shared representation model (SRM). And on the basis of SRM, an improved model based on multitask learning was proposed, i.e. Joint learning model with latent factor (LF-JLM). LF-JLM combined latent factor recommendation algorithm based on matrix decomposition and the doc2vec language model. By the method of introducing the shared vector representation of the user, item and comment document in the mapping layer of the doc2vec and the LFM, LF-JLM could learn the underlying features with the cross-task invariance. On the Amazon dataset, the proposed two models were compared with the LFM and the HFT model as the baseline. The experimental results showed that LF-JLM could effectively extract implied semantic information in the comments. Compared with LFM and the HFT (Hidden Factors as Topics) model, the MSE of rating of this algorithm decreased by 7.85% and 1.19% respectively.

Key words: recommendation system; collaborative filtering; deep neural network; multitask learning; word embedding

收稿日期: 2018-05-17 网络出版日期: 2018-09-03

基金项目: 浙江省科协青年科技人才培养工程资助培养项目(17038001-Q)

作者简介: 张佳晖(1991-),男,安徽黄山人,硕士研究生,主要从事机器学习、自然语言处理方面的研究。

通信作者: 张宇, E-mail: yzh@zstu.edu.cn

0 引言

随着互联网规模的迅速增大,信息过载问题愈发严峻。推荐系统可以针对不同用户提供个性化的推荐,被视为继搜索引擎后解决信息过载问题最有前景的方法^[1]。迄今为止,推荐系统已经在电子商务、音乐推荐、电影推荐等领域取得了巨大成功^[2]。然而,传统的协同过滤推荐方法存在诸多弊端,造成这些弊端的最主要原因是用于推荐的数据过于稀疏^[3]。协同过滤方法通过分析用户对产品的评分数据,寻找与目标用户相似的用户来做出推荐,但现实中各类产品的人气一般符合长尾分布^[4],即多数用户只会评价或购买少量产品,多数产品仅有很少人评价或购买。这意味着由用户对产品的评分组成的评分矩阵是稀疏矩阵。信息不足导致传统的协同过滤方法在这种情况下的推荐效果不尽如人意。

为了解决这些问题,一系列新的推荐技术不仅应用了用户对商品的评分信息,还试图结合其他辅助信息进行推荐,如用户注册信息、用户的社交网站信息、商品的描述文档信息等^[3, 5]。在这些辅助信息之中,用户评论文本是最为丰富且有待挖掘的信息之一。许多电子商务网站、电影书籍音乐推荐网站中有海量的用户评论,包含着大量非常有价值的信息,但由于这些评论在语法上的随意性和灵活性、语义上的模糊性和歧义性等原因,难以被推荐系统利用。如果人工逐条阅读这些评论进行归纳决策,则要耗费大量的时间和精力。

因此,为了有效利用用户评论文本数据,改进推荐系统的推荐效果,本文提出了一种采用深度神经网络、融合了评论文本数据和评分数据的推荐模型。首先从三个直观的假设出发,对评分和评论文本的生成过程建立概率图模型,然后证明了存在一个与概率图模型等价的深度神经网络模型,即共享表示模型;接着用隐因子模型和多任务学习的思想对共享表示模型进行改进,得到本文最终提出的模型,即隐因子共同学习模型;最后采用真实数据对隐因子共同学习模型与 HFT 模型、隐因子模型进行比较,以评价提出的推荐模型的推荐效果。

1 相关研究

1.1 结合用户评论推荐的研究现状

在结合用户评论来改进传统推荐方法的研究领域中,具有开创性的研究是 McAuley 等^[6]提出的 Hidden factors as topics(HFT)模型。HFT 用主题建

模算法隐狄利克雷分布(Latent dirichlet allocation, LDA)来建模评论文本。该模型首先聚合某种商品下的所有评论文本,对其进行主题建模后得到一个表示这种商品的概率分布向量(向量的各个维度对应文本的各个主题);然后用低秩矩阵分解,即 Koren 等^[7]提出的隐因子模型,分解评分矩阵,得到表示商品的隐因子;最后假设求解 LDA 得到的概率分布向量和矩阵分解得到的隐因子之间存在一个指数函数形式的映射函数,从而可以同时训练两个模型。实验证明,相比于仅使用评分数据,HFT 模型大大提升了推荐效果。

但是,HFT 模型有两个较大的缺陷:a) 从矩阵分解得到的商品实值向量映射到 LDA 建模得到的商品概率向量的函数形式是人为定义的,函数中仅含有一个可调整参数,不够灵活,也缺乏理论依据。b) 为了对评论文本建模,HFT 模型将同类商品下的所有评论文本聚合起来,从而丢失了这些评论文本各自评论者的对应信息。类似地,如果将同用户的所有评论聚合后进行主题建模,又会丢失关于商品的对应信息。HFT 在对评论文本进行建模时,无法同时兼顾商品因素和用户因素,只能考虑两者中的一个。

此后,在 HFT 的基础上,出现了诸多类似的用概率图模型来建模评论和评分生成过程的研究,也出现了结合深度学习和概率图模型的研究^[8-15]。其中, Bao 等^[8]提出的 TopicMF (Topic matrix factorization) 模型是对 HFT 的改进之一。topicMF 在进行评分矩阵分解时,假设用户评分的方差和其对应评论的质量有关。topicMF 用矩阵分解处理评分,得到用户向量和物品向量;又用非负矩阵分解分解词共现矩阵,得到每条评论对应的评论-主题分布,并进一步认为这个分布的概率向量由用户向量和商品向量通过一个人工给定的映射函数共同决定。Ling 等^[9]提出的 RMR(Ratings meet reviews)模型也是对 HFT 的改进。RMR 不仅用 LDA 建模文本,而且将评分生成过程也用 LDA 来建模。因为在 RMR 模型中,利用评论文本数据求得的商品向量和利用评分数据求得的商品向量是同一个,从而解决了两者之间的对应关系问题。彭敏等^[10]提出了基于情感分析的推荐算法 SACF (Sentiment analysis for collaborative filtering)。SACF 利用 LDA 挖掘商品的潜在属性面,通过用户在各个属性面上的情感偏好计算用户相似度,从而构建推荐模型,找到最相似的 N 个用户进行推荐。实验表明属性特征和情感

词的提取对 SACF 最终的推荐精度影响较大。王建等^[11]提出了一种基于用户改进的 LDA 算法,即 LDA-RR(LDA based on ratings and reviews)算法。LDA-RR 算法假设每个用户下隐含着主题分布,主题下隐含着物品分布,同时评论词语的分布由主题和物品共同决定,根据潜在主题分布挖掘用户兴趣进行推荐。实验结果表明改进的算法有效提高了推荐质量。此外,还有 Wu 等^[12]提出的 FLAME(Factorized latent aspect model)模型等。

除以上利用概率图建模用户评分及评论的一类推荐模型外,还出现了利用深度学习来求解评论文本的深层表示并融入概率图的一类推荐模型。例如,Wang 等^[13]提出了基于堆叠降噪自编码器的 CDL(Collaborative deep learning)模型。CDL 模型没有采用 LDA 建模评论文本,而是将各个商品下的评论文本作为 SDAE 的输入以学习压缩编码,然后将编码作为对评分矩阵进行概率矩阵分解的概率图中的一个已知的观测结点,通过最大后验估计来求解这个模型。Kim 等^[14]提出了基于卷积神经网络的 ConvMF(Convolutional matrix factorization)模型。ConvMF 模型将文本输入一个具有线性映射层和卷积层的神经网络,输出为向量,该向量加上期望为 0 的高斯分布的偏移量后,对应为概率图中代表商品的结点,该概率图用概率矩阵分解方法对评分矩阵进行分解。模型的优化目标同样是最大化整个概率图的后验概率。Almahairi 等^[15]提出了分别基于词袋模型和循环神经网络的 BoWLF(Bag-of-words regularized latent factor model)和 LMLF(Language model regularized latent factor model)模型。前者由隐因子模型得到的商品向量,经过 Softmax 函数变换得到对应商品下评论的词频;后者应用了 Hochreiter 等^[16]提出的长短期记忆网络,由商品向量作为 LSTM 网络的参数,得到该商品下的评论集合的“预测下一个词词频的”语言模型。LMLF 的结构更复杂,但实验中 BoWLF 的表现更好。实验证明以上模型相比传统的协同过滤,都大幅提高了推荐效果。

但是,这些模型具有共同缺点:其一是对用户给商品撰写评论的生成过程有较多限于特定问题领域的、基于作者经验的启发式的假设,同时生成过程较为复杂,因而影响了这些模型的可解释性和泛化能力。其二是为了能将评论和评分数据的学习结合到同一个模型中,评论文本和评分矩阵都用概率生成过程建模,而无法结合已有的较为成熟的文本分

析技术和推荐技术。本文提出的基于深度神经网络的模型试图在简化基本假设的基础上,不用复杂的生成过程来建模评论文本信息,而是结合已有的较为成熟的 doc2vec 模型,潜在地将评论信息融入推荐,来达到结合评论推荐的目的。

1.2 与本文理论基础相关的研究

1.2.1 隐因子模型

2009 年,Koren 等^[7]提出了隐因子模型 LFM,夺得了 Netflix 推荐系统比赛(Netflix prize competition)的冠军。隐因子模型作为一种经典的协同过滤推荐算法,由于理论清晰,实现简单,推荐结果良好,因此通常作为推荐系统比较的基准模型。

该模型假设用户 i 对商品 j 的评分的预测 $rec(i, j)$ 可以由式(1)产生:

$$rec(i, j) = \alpha + \beta_i + \beta_j + \gamma_i \cdot \gamma_j \quad (1)$$

其中: α 为整体偏置项, β_i 和 β_j 分别为用户偏置和商品偏置, γ_i 和 γ_j 分别为 K 维的用户因子和商品因子。直观上, γ_i 向量的各个维度代表了用户 i 对各个商品属性的偏好,而 γ_j 的各个维度代表了商品 j 在各种属性上的权重,两者的内积加上用户偏置、商品偏置和整体偏置,得到用户对商品的评分。给定训练集 Γ ,令 $\Theta = \{\alpha, \beta_i, \beta_j, \gamma_i, \gamma_j\}$,可以最小化均方误差(Mean square error, MSE)求得参数:

$$\hat{\Theta} = \underset{\Theta}{\operatorname{argmin}} \frac{1}{N} \sum_{x_{ij} \in \Gamma} (x_{ij} - rec(i, j))^2 + \lambda \|\gamma\|_2^2 \quad (2)$$

其中: N 为训练集中的总评分数, x_{ij} 为第 i 个用户对第 j 个商品的评分, λ 为正则项系数。式(2)可以用交替最小二乘法或梯度下降方法求解。

隐因子模型可以视为是在将原评分矩阵分解为范数和维度约束下的用户向量映射矩阵和商品向量映射矩阵的乘积,因此基于该模型的方法及其改进方法常被称为基于矩阵分解的推荐方法。

1.2.2 word2vec 模型

Mikolov 等^[17]提出了一种学习词嵌入的深度神经网络模型,即词向量模型 word2vec。该模型利用一个词的上下文信息预测这个词,并试图在这个过程中学习到编码了该词语境信息的向量表示,每个词被映射为一个特定的向量(即词嵌入),字典中所有词对应的向量组成了一个映射矩阵。Mikolov 等^[17]提出了两种结构的 word2vec 模型:Continuous-bag-of-words(CBOW)和 Skip-gram。CBOW 模型通过特定大小窗口中的其他词来预测窗口中心词。Skip-gram 则与此相反,通过一个单

独的词来预测它的上下文窗口中的词。这两种结构在实验中取得了近似的结果,本文中主要讨论 CBOW 模型。

给定训练集的词序列: $w_1, w_2, w_3, \dots, w_T$, T 为训练集的总词数, CBOW 模型的训练目标是最大化训练文本的对数似然概率(即最小化交叉熵)。对数似然概率可用式(3)表示:

$$\frac{1}{T} \sum_{t=k}^{T-k} \log p(w_t | w_{t-k}, \dots, w_{t+k}) \quad (3)$$

其中: k 为调节上下文窗口的变量, $2k+1$ 为窗口的大小; p 为对窗口中心词 w_t 的概率预测函数,可以用多类分类算法计算。模型利用 softmax 计算 p , 可用式(4)表示:

$$p(w_t | w_{t-k}, \dots, w_{t+k}) = \frac{e^{y_{wt}}}{\sum_i e^{y_i}} \quad (4)$$

其中: y_i 为未归一化的输出词的对数概率,可以通过式(5)求得:

$$\mathbf{y} = \mathbf{b} + \mathbf{U}h(w_{t-k}, \dots, w_{t+k}; \mathbf{W}) \quad (5)$$

其中: \mathbf{U} 和 \mathbf{b} 为 softmax 函数的参数, \mathbf{W} 为词映射矩阵, \mathbf{y} 为词典中所有词对应的 y_i 组成的向量, h 函数的作用是从映射矩阵 \mathbf{W} 中抽出窗口中各个词对应的词向量,并将其连接起来(或取均值)。

使用随机梯度下降和反向传播可以求解式(3),可以求得词映射矩阵 \mathbf{W} ,即得到字典中每个词对应的词向量。实践中因为 softmax 分类器的输出类别过多(取决于字典的大小,可能大至百万量级),在反向传播计算梯度时计算量很大,Mikolov 等^[17] 提出了分层 softmax 和负抽样的方法来减少计算量,并取得了较好的结果。本文提出的模型在实验中也采用了负抽样的技巧来简化 softmax 函数的计算。

1.2.3 doc2vec 模型

Le 等^[18] 基于 word2vec 的思想,提出一种可以学习段落或文档的嵌入表示的神经网络模型。该模型的主要思路是:语料中每个文档的序号通过文档映射矩阵被映射为一个独特的文档向量,在预测该文档内的上下文窗口中的窗口中心词的时候,这个文档向量和原本 CBOW 模型中上下文窗口中的词向量连接起来(或取平均),作为输入来预测目标中心词。训练这个神经网络便可得到文档映射矩阵,从而得到文档的嵌入表示。用类似的方法也可以得到段落的嵌入表示。

doc2vec 模型与 CBOW 模型非常相似,唯一的区别是在预测任务中增加了文档的序号作为输入,并增加了从文档的序号映射到文档向量的映射矩

阵。求得的文档向量直观上被认为是以某种方式编码了对应文档的主题和上下文信息。在情感分析等实验中,doc2vec 模型取得了比支持向量机和递归神经网络更好的结果^[18],验证了该模型的有效性。

2 概率假设

为了将评论信息融入到推荐系统,本文假设每个用户和商品都存在低维空间的嵌入表示,它们共同决定了用户对商品的评论文本以及评分值。用户和商品的嵌入表示是隐含的、无法观测到的,而评论和评分是含有噪声的、可观测到的。评论和评分各自自由不同的生成过程得到。本文希望学习到的嵌入表示和生成过程满足如下直观假设:

a) 内在表示,即用户和商品的低维空间嵌入表示,应尽可能简单。

b) 生成过程,即从嵌入表示到评论、评分的生成过程,应尽可能简单。

c) 噪声和误差,即预测的评论和真实的评论、预测的评分和真实的评分之间的差距,应尽可能小。

以上 3 个条件是本文提出的假设,也是约束条件。于是问题为已知评论和评分数据的情况下求嵌入表示和生成过程,并满足以上 3 个约束条件。从问题的定义可以看出,它和多传感器信息融合、多感觉整合等领域的研究有较大的相似性。贝叶斯估计在这些领域内被视为重要的方法^[19-20],因此将以上约束条件下的评论和评分生成过程用一个简单的贝叶斯概率图模型表示,如图 1 所示。

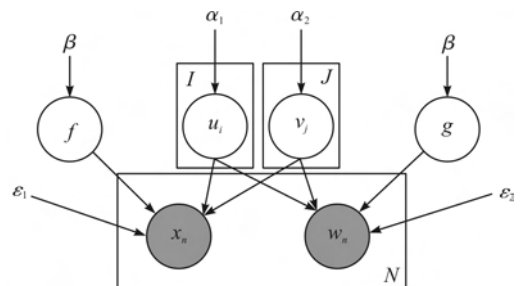


图 1 评论文本和评分生成过程的概率图

用 K 维空间中的随机向量 $\mathbf{u}_i \in \mathbf{R}^K$ 代表序号为 i 的用户的嵌入表示,称为用户向量。随机变量 \mathbf{u}_i 从期望为 0、方差为 α_1^2 的高斯分布中抽取, $\mathbf{u}_i \sim N(0, \alpha_1^2 \mathbf{I}_K)$, $i=1, 2, \dots, I$, I 为总用户数, \mathbf{I}_K 为 K 阶的单位矩阵。类似地,对于每个商品,商品向量 $\mathbf{v}_j \in \mathbf{R}^K$ 服从参数为 α_2 的先验分布,即 $\mathbf{v}_j \sim N(0, \alpha_2^2 \mathbf{I}_K)$, $j=1, 2, \dots, J$, J 为总商品数。

再假设存在函数 f , 它将商品向量和用户向量对 $(\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_j)$ 近似地映射到用户 i 对商品 j 的评分 $x_{i,j}$, 即 $x_{i,j} \sim N(f(\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_j), \epsilon_1^2)$, ϵ_1 为分布的方差, 函数 f 服从参数为 β_1 的某特定形式的先验分布(该分布的支撑集为从 $(\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_j)$ 到 $x_{i,j}$ 的函数空间)。类似地有函数 g , 它将 $(\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_j)$ 映射到该用户对商品的评论的某种嵌入表示 $\mathbf{w}_{i,j}$, $\mathbf{w}_{i,j} \sim N(g(\mathbf{u}_i, \mathbf{v}_j), \epsilon_2^2 \mathbf{I}_w)$, $\epsilon_2^2 \mathbf{I}_w$ 为分布的方差, g 的先验分布的参数为 β_2 。

若用 i_n 代表第 n 条评论对应的用户的序号, j_n 代表第 n 条评论对应的商品的序号, 则评论集中第 n 条评论的嵌入表示为 \mathbf{w}_{i_n, j_n} , 简记为 \mathbf{w}_n 。第 n 条评论对应的评分为 x_{i_n, j_n} , 简记为 x_n 。记 $\mathbf{x} = (x_n)_{n=1}^N$, $\mathbf{W} = (\mathbf{w}_n)_{n=1}^N$, $\mathbf{U} = (\mathbf{u}_i)_{i=1}^I$, $\mathbf{V} = (\mathbf{v}_j)_{j=1}^J$ 。再令 $\Theta = \{f, g, \mathbf{U}, \mathbf{V}\}$, $\mathbf{A} = \{\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2, \epsilon_1, \epsilon_2\}$, $\mathbf{X} = \{\mathbf{x}, \mathbf{W}\}$, 则参数 Θ 的后验分布可用式(6)表示为:

$$p(\Theta | \mathbf{X}, \mathbf{A}) = \frac{p(\mathbf{X} | \Theta, \mathbf{A}) \cdot p(\Theta | \mathbf{A})}{p(\mathbf{X} | \mathbf{A})} \quad (6)$$

假设函数 f 和 g 可以用含有 t 个参数的前馈神经网络拟合, 并进一步假设神经网络的权重参数分别为向量 θ_1 和 θ_2 , 且 $\theta_1 \sim N(0, \beta_1^2 \mathbf{I}_t)$, $\theta_2 \sim N(0, \beta_2^2 \mathbf{I}_t)$, 代入式(6)求得 Θ 的最大后验估计为:

$$\begin{aligned} \Theta_{\text{MLE}} = \operatorname{argmin}_{\Theta} & \frac{1}{\epsilon_1^2} \sum_n [x_n - f_{\theta_1}(\mathbf{u}_{i_n}, \mathbf{v}_{j_n})]^2 + \\ & \frac{1}{\epsilon_2^2} \sum_n \|\mathbf{w}_n - g_{\theta_2}(\mathbf{u}_{i_n}, \mathbf{v}_{j_n})\|^2 + \\ & \frac{1}{\alpha_1^2} \|\mathbf{U}\|_F^2 + \frac{1}{\alpha_2^2} \|\mathbf{V}\|_F^2 + \\ & \frac{1}{\beta_1^2} \|\theta_1\|_2^2 + \frac{1}{\beta_2^2} \|\theta_2\|_2^2 \end{aligned} \quad (7)$$

其中: $\|\mathbf{U}\|$ 、 $\|\mathbf{V}\|$ 为矩阵 \mathbf{U} 和 \mathbf{V} 的 Frobenius 范数。

从式(7)可以看出, 该模型的目标函数是以下三项的加权和: 用于约束用户和商品嵌入表示复杂程度的正则项, 用于约束神经网络复杂程度的正则项, 以及评分和评论的均方误差。这三项分别对应上文提出的 3 个约束。式(7)关于 Θ 为凸, 于是只要给出 \mathbf{w}_n 的表示方法就可以用梯度下降求解。

3 模型推导

3.1 共享表示模型

由于 doc2vec 模型可以得到对段落的向量表示, 结合式(7), 一种直接的方法是对每条评论, 训练 doc2vec 来得到评论向量 \mathbf{w}_n 并代入式(7)。回顾式(7)以及第 2 节中对概率图模型的相关讨论, 因为假

设函数 f 和 g 可以用前馈神经网络拟合, 又假设神经网络的参数服从的先验分布是期望为 0、方差固定的高斯分布, 于是求解式(7)等价于训练如图 2 所示的前馈神经网络, 命名为共享表示模型(Shared representation model, SRM)。

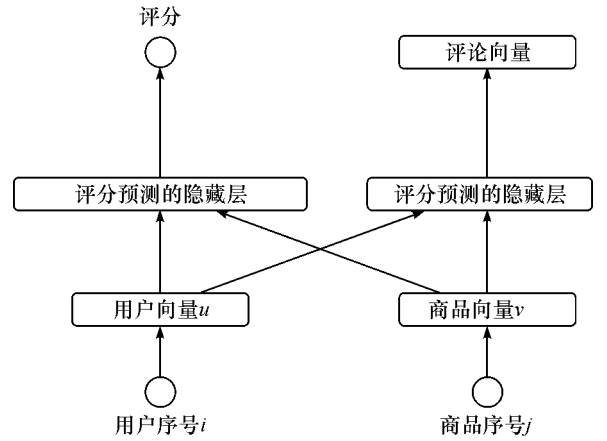


图 2 共享表示模型

图 2 左侧部分是预测评分的前馈神经网络回归模型, 用户序号和商品序号通过映射层, 映射为向量后, 两者连接起来共同作为隐藏层的输入, 用式(8)表示:

$$\mathbf{y}_1 = \mathbf{A}_1 h'(i, j; \mathbf{U}, \mathbf{V}) + \mathbf{b}_1 \quad (8)$$

其中: h' 函数输出 \mathbf{U} 矩阵第 i 列 \mathbf{u}_i 和 \mathbf{V} 矩阵第 j 列 \mathbf{v}_j 的连接; \mathbf{A}_1 和 \mathbf{b}_1 分别为从映射层连接到评分预测隐藏层的权重矩阵和偏置项, 隐藏层的输出 \mathbf{y}_1 经过激活函数的非线性变换后, 再利用线性回归进行评分拟合, 用式(9)表示:

$$\hat{x} = \mathbf{A}_2 \tanh(\mathbf{y}_1) + b_2 \quad (9)$$

其中: \mathbf{A}_2 和 b_2 是从隐藏层到评分输出的权重和偏置, \hat{x} 是预测的评分值。

与式(8)和式(9)类似, 对右侧的预测评论向量的回归模型, 同样有式(10)和式(11):

$$\mathbf{y}_2 = \mathbf{A}_3 h(i, j; \mathbf{U}, \mathbf{V}) + \mathbf{b}_3 \quad (10)$$

$$\hat{\mathbf{w}} = \mathbf{A}_4 \tanh(\mathbf{y}_2) + \mathbf{b}_4 \quad (11)$$

令 $\Theta = \{\mathbf{A}_i, \mathbf{b}_i \mid i=1, \dots, 4\} \cup \{\mathbf{U}, \mathbf{V}\}$, 整个模型的损失函数即为式(12):

$$\begin{aligned} \text{loss}(\Theta) = & \frac{\lambda_1}{2N} \sum_{n=1}^N (x_n - \hat{x}_n)^2 + \\ & \frac{\lambda_2}{2N} \sum_{n=1}^N \|\mathbf{w}_n - \hat{\mathbf{w}}_n\|^2 + \\ & \lambda_3 (\|\mathbf{U}\|) + \lambda_4 (\|\mathbf{V}\|) + \\ & \lambda_5 (\|\mathbf{A}_1\| + \|\mathbf{A}_2\|) + \lambda_6 (\|\mathbf{A}_3\| + \|\mathbf{A}_4\|) \end{aligned} \quad (12)$$

比较式(7)和式(12), 如果令式(12)中 $\lambda_1 =$

$2N/\epsilon_1^2, \lambda_2 = 2N/\epsilon_2^2, \lambda_3 = 1/\alpha_1^2, \lambda_4 = 1/\alpha_2^2, \lambda_5 = 1/\beta_1^2, \lambda_6 = 1/\beta_2^2$, 则两式是等价的。因此,图2中的神经网络模型具有概率解释:模型因为增加了评论向量预测任务,并在两个预测任务中使用同一个用户和商品映射矩阵,从而改变用户向量和商品向量的后验概率,即利用评论向量预测任务来对评分预测任务进行正则化。

因为预测评分和评论的神经网络共享了用户映射矩阵和商品映射矩阵作为参数,所以本文将该模型命名为共享表示模型。训练该模型前,先用 doc2vec 模型训练评论语料得到每条评论对应的评论向量 w_n 作为监督,使用标准的反向传播(Back propagation)算法可以求出用户映射矩阵、商品映射矩阵以及网络的权值。其中评论向量只在训练时被用到,而预测时没有使用任何评论数据,仅使用左侧预测评分的子网络。

3.2 隐因子共同学习模型

3.1 小节提出的共享表示模型直接源于式(7),较为简单。该模型实验中效果一般,主要原因是:

a) 该模型是三层前馈神经网络,在实验中发现其参数较多,容易过拟合,且超参数如隐藏层单元数也难以确定,因此难以训练。

b) 通过在概率图中增加代表评论文本的观测结点,模型改变了用户映射矩阵和商品映射矩阵的后验分布,使模型倾向于求得能够同时完成预测评论向量和预测评分两个任务的解。但由于作为训练目标之一的评论向量是通过 doc2vec 模型预先独立地训练出来的,和推荐任务的相关性不大,利用它来改进推荐效果比较困难。

本文提出了两种相应的解决方式来改进共享表示模型。

a) 改进一:针对模型参数太多容易过拟合的问题,本文的解决方式是采用 1.2.1 节中所述的隐因子模型来代替评分预测部分的三层前馈神经网络。隐因子模型的参数较少,具有更多合理的先验信息,更易于训练,且不容易过拟合。

b) 改进二:针对评论向量和任务相关性不大的问题,一个自然想法是让模型在进行评分预测任务的同时学习评论文档的嵌入向量。即不事先训练 doc2vec 模型以得到评论向量作为预测目标,而是将训练评论向量的过程融合进推荐模型,同时学习评论向量和用户、商品的嵌入表示,作为两个预测任务的共享表示。于是模型的学习目标应该是同时预测

评分值以及评论中的上下文窗口的中心词,完成第二个目标的时候应能够在中间层学习到评论文档的嵌入向量。评论向量和评分一样,应该由用户向量和商品向量共同决定。

以上方法采用的是多任务学习^[21]的思想。多任务学习是机器学习中的一种方法,即把多个相关的任务放在一起学习。这种方法非常适用于需要同时求解多个目标函数的情形。即使只有一个目标函数,对辅助任务的学习仍然能大幅改善主任务的性能。Caruana 等^[21]的研究表明,在多任务学习场景中,归纳偏置是由辅助任务来提供的,这会导致模型更倾向于那些可以同时解释多个任务的解,使其不容易在某一个特定的任务上过拟合,从而能够提高模型泛化能力。

多任务学习有两个特点:一是基于共享表示,二是同时学习多个任务之间有相关性。在本文对融合评论文本的推荐模型研究中,需要同时完成评论文本建模和评分预测这两个任务,虽然模型的主任务只有后者,但是加入前者可以改善后者的完成效果,这两个任务是高度相关的。因此,本文研究的场景非常适合多任务学习。

本文采用了基于硬参数共享的多任务学习方法。参数的硬共享机制是多任务学习中最常见的一种方式,即在各个任务之间共享隐藏层,同时保留部分任务间不同的隐藏层来学习各个任务的不同之处。例如, Yu 等^[22]的研究说明了词性标注,命名实体识别等自然语言处理中的基本任务可以被作为辅助任务使用参数的硬共享进行有监督学习,从而可以获得更好的语句嵌入表示。在本文研究中,共同学习的两个任务共享的硬参数包括用户的向量表示、商品的向量表示,评论文本中词的嵌入和评论文档嵌入。

本文将经过了两种改进得到的模型,即本文最终提出的模型,命名为隐因子共同学习模型(Joint learning model with latent factor, LF-JLM)。LF-JLM 的整体神经网络结构设计如图 3 所示。

在图 3 中,模型的左侧部分是输入用户序号和商品序号来预测评分的前馈神经网络回归模型,目标是 minimized 评分的均方误差;右侧是输入用户序号、商品序号以及评论中指定大小的上下文窗口中的词来预测窗口中心词的分类模型,目标是最大化目标词的似然概率。两个部分通过用户向量和商品向量到文档向量的一个非线性变换相联系。

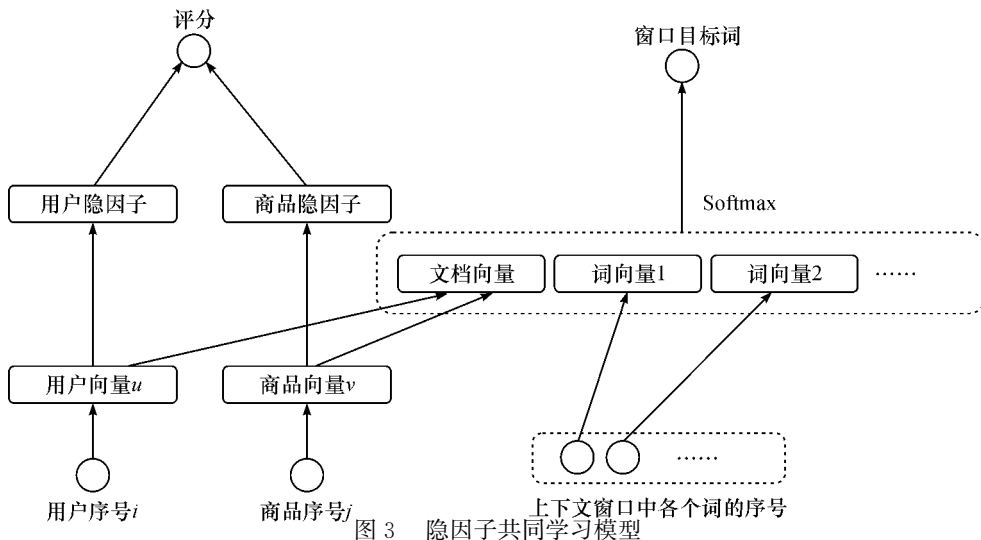


图 3 隐因子共同学习模型

在该网络的训练过程中,每条评论的每个上下文窗口都对应一个训练样本。其中用户序号 i 和商品序号 j 通过用户映射矩阵和商品映射矩阵分别映射为用户向量和商品向量。这两者经过线性变换各自作为隐藏层的输入,然后经过非线性激活函数 ReLU(Rectified linear units),输出为用户和商品的隐因子 lf_u 和 lf_v :

$$\begin{cases} lf_u = \text{ReLU}(\mathbf{A}'_1 h(i; \mathbf{U}) + \mathbf{b}'_1) \\ lf_v = \text{ReLU}(\mathbf{A}'_2 h(j; \mathbf{V}) + \mathbf{b}'_2) \end{cases} \quad (13)$$

其中: \mathbf{A}'_1 和 \mathbf{A}'_2 分别为从用户映射层和商品映射层连接到用户隐因子层和商品隐因子层的权重矩阵, \mathbf{b}'_1 和 \mathbf{b}'_2 为相应的偏置。

按照隐因子模型的方法,计算两者的内积并加上偏置项,得到对应的评分 \hat{x} :

$$\hat{x} = [lf_u, 1] \cdot [1, lf_v] + \mathbf{b}'_3 \quad (14)$$

其中:用户隐因子 lf_u 的第一维隐含地代表用户偏置,商品隐因子 lf_v 的最后一维代表商品偏置, \mathbf{b}'_3 代表全局偏置。因此在(14)式计算中,在 lf_u 向量的末尾增加一位值为 1 的维度, lf_v 向量的开头增加一位值为 1 的维度,两者内积加上 \mathbf{b}'_3 得到评分预测值,和(1)式中由隐因子计算评分的方法相同。

另一方面,假设评论向量 ω 可以通过用户向量和商品向量连接后经过 ReLU 变换得到:

$$\omega = \text{ReLU}(\mathbf{A}'_3 \cdot h'(i, j; \mathbf{U}, \mathbf{V}) + \mathbf{b}'_4) \quad (15)$$

其中: \mathbf{A}'_3 为从用户向量和商品向量的连接层到文档向量层的权重矩阵, \mathbf{b}'_4 为相应的偏置。评论的上下文窗口中的各个词的序号通过词映射矩阵映射为词向量后,这些词向量和评论向量 ω 连接起来作为 softmax 分类器的输入,输出为窗口中心词的概率分布:

$$\mathbf{y} = \mathbf{A}'_4 \cdot h''(\omega_{t-k}, \dots, \omega_{t+k}; \mathbf{W}, \omega) + \mathbf{b}_5 \quad (16)$$

$$p(\omega_t | \omega_{t-k}, \dots, \omega_{t+k}) = \frac{e^{y_{\omega_t}}}{\sum_i e^{y_i}} \quad (17)$$

式(16)中: \mathbf{A}'_4 为输出层的权重矩阵, \mathbf{b}_5 为相应的偏置。 h'' 函数将上下文窗口中的各个词通过词映射矩阵 \mathbf{W} 映射为词向量,并返回它们和评论向量 ω 连接起来的结果。令

$\Theta = \{\mathbf{A}_i, \mathbf{b}_j | i=1, \dots, 4; j=1, \dots, 5\} \cup \{\mathbf{U}, \mathbf{V}, \mathbf{W}\}$, 整个模型的损失函数即为:

$$\begin{aligned} \text{loss}(\Theta) = & \frac{\lambda_1}{T} \sum_{t=k}^{T-k} \log p(\omega_t | \omega_{t-k}, \dots, \omega_{t+k}) + \\ & \frac{\lambda_2}{2T} \sum_{t=k}^{T-k} (x_t - \hat{x}_t)^2 + \lambda_3 (\|\mathbf{U}\|) + \\ & \lambda_4 (\|\mathbf{V}\|) + \lambda_5 (\|\mathbf{W}\|) + \\ & \lambda_6 (\|\mathbf{A}_1\| + \|\mathbf{A}_2\|) + \lambda_7 (\|\mathbf{A}_3\|) + \\ & \lambda_8 (\|\mathbf{A}_4\|) \end{aligned} \quad (18)$$

比较式(18)和式(7),可以发现两者类似,都是两个任务的损失函数以及网络权重正则项、映射矩阵正则项三者的加权和,权值为该模型的超参数。因此,基于多任务学习的 LF-JLM 虽然不是纯粹的概率模型,但具有类似的概率解释。

在该模型训练过程中,因为式(14)中输出单元是内积形式而不是非线性激活函数,导致一般的反向传播算法不可用。为了确保参数正常收敛,可以采用交替梯度下降法:在用反向传播迭代优化网络权值的每一步中,对奇数步固定用户隐因子,仅对商品隐因子求导后进行梯度下降;偶数步反之,固定商品隐因子,仅对用户隐因子求导后进行梯度下降。

4 实验

4.1 数据集

本文实验中使用了 McAuley 等^[6]收集的

Amazon.com 网站的评论数据集。该数据集包含了从 Amazon.com 的各个类别的商品下收集的用户 id、商品 id、评论文本、评分等。由于机器配置的限制(实验用机器配置为 2.6 GHz 4 核处理器, 8 GB 内存), 在本实验中仅使用了 Amazon.com 网站上 instant video 子类下的数据集, 它包含 312930 个用户, 22204 个商品以及 717651 条评论, 共 88958349 个单词, 平均每条评论长度约为 124 个单词。

4.2 基线

为了便于分析和说明实验结果, 将 3.2 节中仅采用了第一种改进的模型命名为隐因子共享表示模型(Shared representation model with latent factor, LF-SRM); 将仅采用了第二种改进的模型称为共同学习模型(Joint learning model, JLM)。实验中将本文提出的模型和如下几种模型进行了比较:

a) LFM。如 1.2.1 节所述, 这是 Koren 等^[7]提出的标准矩阵分解模型。训练该模型的过程中不使用任何评论数据。实验中按照 Koren 等^[7]的描述实现了该模型, 并采用了交替梯度下降方法进行训练。

b) HFT。这是 Mcauley 等^[6]提出的结合评论和评分的推荐模型。如 1.1 节所述, HFT 模型用矩阵分解建模评分, 用 LDA 建模评论, 并用一个指数函数变换来联系两者各自得到的商品的实数值向量和商品的概率向量。本文用 Mcauley 等^[6]发表的训练结果作为对比。

c) SRM。即 3.1 节中提出的共享表示模型。实验中先使用 python 的自然语言处理和主题建模开源库 gensim^[23]训练评论文本得到每条评论的评论向量, 然后分别训练两个神经网络来预测评分和评论向量, 两个神经网络使用相同的用户向量和商品向量映射矩阵。

d) LF-SRM。仅使用 3.2 一节中提出的改进 1 的模型。预测评分的部分不采用神经网络而是采用隐因子模型, 且使用三层前馈神经网络学习 doc2vec 事先训练得到的评论向量。

e) JLM。仅使用 3.2 一节中提出的改进 2 的模型。用三层神经网络的回归模型预测评分, 用共同学习的方式学习评论向量。

f) LF-JLM。同时使用改进 1 和改进 2 的模型, 也是本文最终提出的模型。

4.3 实验过程

实验中用 Google 的 tensorflow 库^[24]来构造神经网络模型。首先将数据集按照 8:1:1 的比例随

机地分为训练集、验证集和测试集三个部分。初始化时, 用均匀分布随机初始化用户向量、商品向量、词向量的映射矩阵, 其他的神经网络权值参数均用 Glorot 等^[25]提出的 Xavier 方法进行初始化。

实验中对同一种超参数配置试验 3 次, 每次将数据集中样本的顺序打乱, 并采用 mini-batch 梯度下降和 Adam 算法进行训练。每次训练当模型在验证集上的评分均方误差达到最小时, 就停止本次训练, 并将 3 次得到的在验证集上最小均方误差的平均值作为接下来超参数选择的标准。

因为模型中超参数较多(包括正则项和目标函数的权重、神经网络隐藏层单元数、各个映射矩阵的维度、batch 的大小等), 且多为连续变量或具有有序关系的离散变量, 实验中并未使用随机搜索或网格搜索, 而是在手工选择超参数之外辅以贝叶斯优化(Bayesian optimization)算法^[26]选择超参数。利用高斯过程回归对该模型的损失函数与超参数取值之间函数关系的后验分布进行建模, 并根据建模结果选择下一次采样的超参数, 重复这个循环, 当模型的表现不再进一步提升时, 或实验的次数达到预先设定的阈值时, 就认为得到了最优的超参数配置。之后, 将这个超参数配置在测试集上的评分均方误差表现作为最终的结果。利用贝叶斯优化算法对 LF-JLM 进行超参数选择时采样的样本分布的可视化如图 4 所示。

图 4 中显示了对 LF-JLM 的 X_0 到 X_6 共 7 个超参数的采样, 它们分别为:

- X_0 : 用户嵌入向量和商品嵌入向量的维度;
- X_1 : 词嵌入向量和文档嵌入向量的维度;
- X_2 : 用户隐因子和商品隐因子的维度;
- X_3 : 窗口中心词预测的交叉熵项权重 λ_1 ;
- X_4 : 映射矩阵正则项的权重 λ_3 ($\lambda_3 = \lambda_4 = \lambda_5$);
- X_5 : mini-batch 梯度下降的批大小(Batch size);
- X_6 : 学习率(Learning rate)。

观察采样的分布, 可以看出参数 X_0 、 X_1 、 X_2 的采样比较集中, 表明它们能通过算法找到较好的解, 并且在决定模型表现的时候和其他参数的耦合不大。其余的参数没有这样优良的性质, 需要辅以手工调整。参数中没有出现用于调节非线性层的网络参数正则项权重的 λ_6 、 λ_7 、 λ_8 , 这是因为在实验中发现, 训练神经网络时对各个映射矩阵采用 L2 正则项, 而其余的神经网络隐藏层采用 dropout 方法代替 L2 正则项比单纯使用 L2 正则项取得更好的结果。

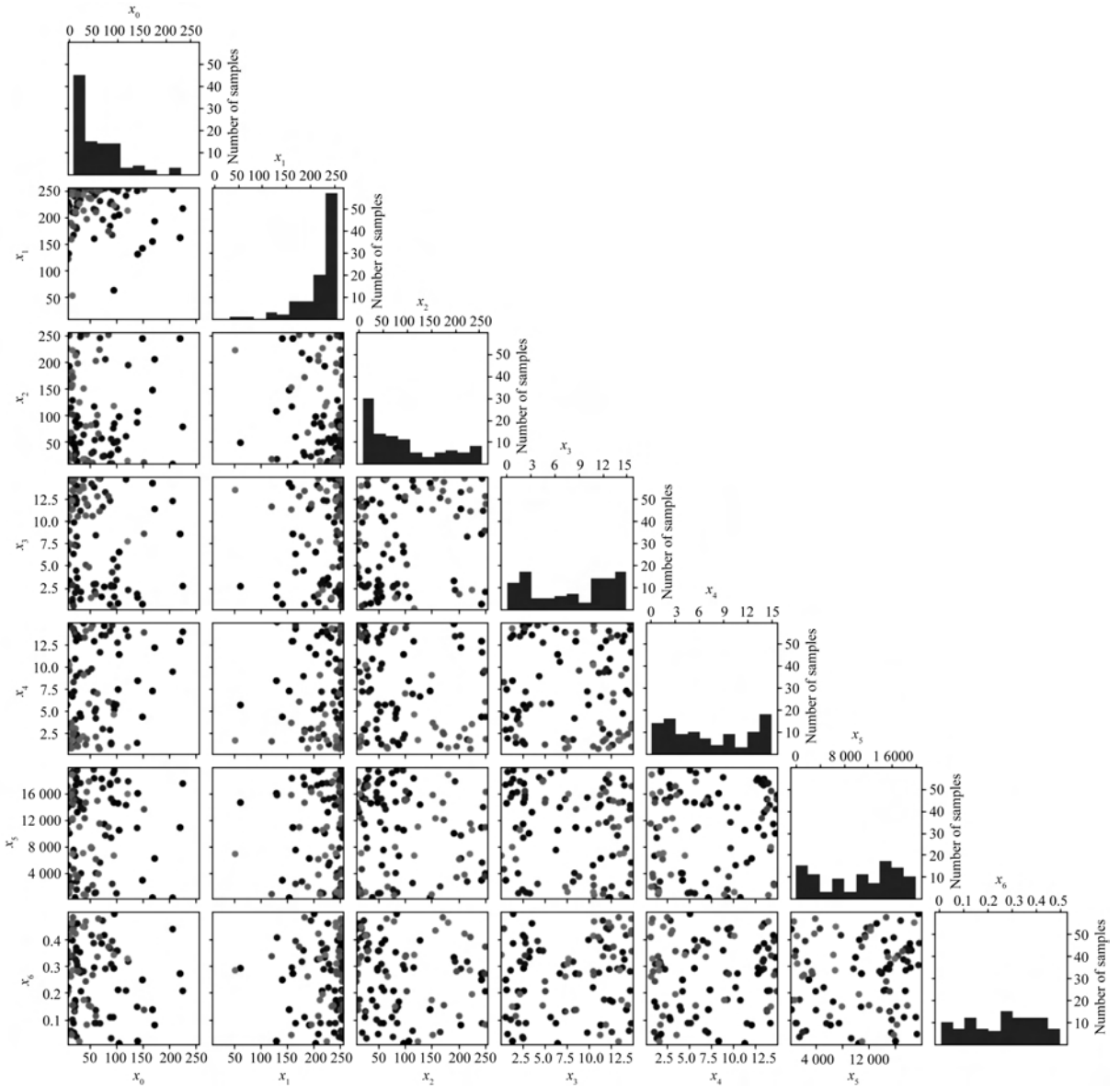


图 4 LF-JLM 超参数选择时的采样

Dropout 方法是 Srivastava 等^[27]提出的一种能有效避免神经网络过拟合的技巧,在训练深度神经网络的过程中,每训练一个 mini-batch 时网络中的每个结点有一定的概率被暂时从网络中删除,因此相当于每一个 mini-batch 都在训练不同的网络。在对本文提出的 LF-JLM 的训练中证实了这个技巧能够有效避免过拟合,且能够使训练过程更快收敛。

通过以上贝叶斯优化以及部分的人工选择超参数,最终模型的设置总结如下:

- a) 用户和商品的嵌入向量维度为 16,词向量的维度为 256。
- b) 用户隐因子、商品隐因子的维度为 32。
- c) 目标函数中评分的均方误差的权值为 1,评论窗口中心词预测的交叉熵项的权值为 10,映射矩

阵正则项的权值为 0.3。

- d) Dropout 方法删除网络结点的概率为 0.8。

4.4 实验结果和分析

使用贝叶斯优化对 SRM、LF-SRM、JLM、LF-JLM 四种模型进行超参数选择的收敛曲线如图 5 所示。各个模型在测试集上的预测评分的平均均方误差见表 1。

表 1 对比实验结果

模型	平均均方 误差	均方误差提升/%	
		相对于 LFM	相对于 HFT
LFM	1.351	—	—
HFT	1.260	6.74	—
SRM	1.297	4.00	-2.93
LF-SRM	1.295	4.15	-2.78
JLM	1.248	7.77	1.11
LF-JLM	1.245	7.85	1.19

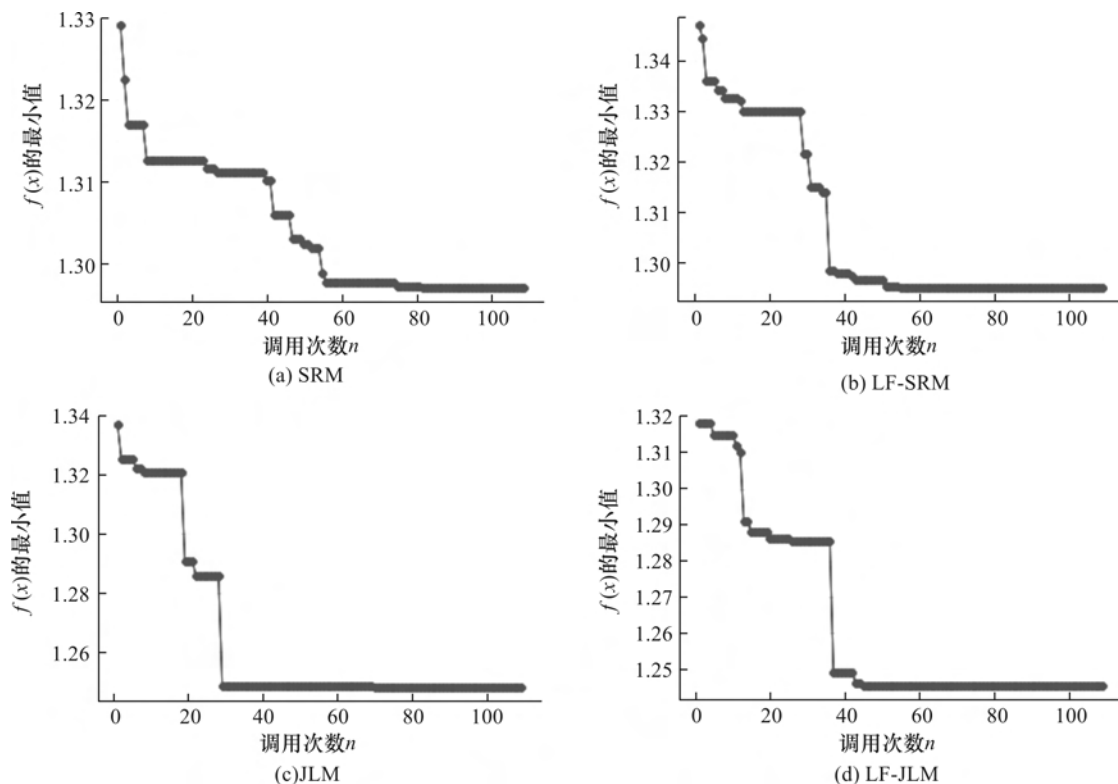


图5 超参数选择收敛曲线

从超参数选择的收敛曲线可以发现,基于共同学习的模型 JLM 和 LF-JLM 在超参数选择时收敛速度略快,这表明贝叶斯优化方法能较快地找到较好的超参数设置。而且 SRM 和 LF-SRM 的最优超参数设置相比随机初始的超参数设置,模型表现的差异不大;但 JLM 和 LF-JLM 的最优超参数设置相比随机初始的超参数设置,模型表现差异却较大。这表明共同学习模型对超参数设置比较敏感,不同的超参数设置会很大程度地影响模型的表现。因此超参数设置是该模型训练中至关重要、不可或缺的一步。

观察表 1 中对比实验的结果,可以发现:

a) 对比 LFM、LF-SRM 和 SRM 的表现,发现 LF-SRM 的推荐效果比 LFM 更好;而且即使 SRM 没有使用任何一种改进方法,其效果也超过了未考虑评论文本数据的 LFM。

b) 对比 SRM 和 LF-SRM、JLM 和 LF-JLM 的表现,发现在评分预测子任务中,基于隐因子模型的改进方法相对于简单的神经网络回归方法其表现仅有小幅度提升。

c) 对比 SRM 和 JLM、LF-SRM 和 LF-JLM 的表现,发现在评分预测子任务中,基于共同学习的方法比较显著地提高了模型的效果,其在测试集上的均方误差减小了约 4%。

d) 同时两种改进方法、结合了隐因子模型和 doc2vec 模型的 LF-JLM 推荐模型相比本文实验中的其他推荐模型,其推荐结果最好,其均方误差比 HFT 模型减小了约 1.2%。

下面对以上实验结果进行详细分析。

a) 除了用于评论向量预测任务的子网络之外,LFM 和 LF-SRM 的结构几乎相同。这表明 LF-SRM 和 SRM 相比 LFM 取得效果提升的原因正是因为它确实能够有效地利用评论文本预测的任务来辅助评分预测任务,能潜在地将评论文本中的信息提取出来并应用到预测评分的推荐任务之中。

b) 基于隐因子模型的改进方法本可以显著减少原始模型的复杂度,避免过拟合现象;但在采用 dropout 方法后,过拟合现象已经被有效缓解,因此这种改进方法的效果并不显著。

c) 基于共同学习的改进要求神经网络在建模评论文本的过程中同时兼顾评分预测任务,因此模型在两个任务之间取得了较好的平衡;而没有采用共同学习的 SRM、LF-SRM 都是先训练出文档向量再将其作为目标拟合,其预测评分的神经网络需要去拟合已经得到的文档向量,网络在评论建模的部分受到较大的限制,没有前者的灵活性。因此基于共同学习的改进方法能显著地提高模型的推荐效果。

d) 如本文 1.1 节所指出, HFT 模型中人为设定的映射函数没有足够的理论依据, 也缺乏灵活性; 而本文提出的 LF-JLM 则自动学习这个映射, 从而解决了这个问题。另一方面, HFT 模型在对文本建模时未考虑每条评论的评论者信息, 本文提出的模型则兼顾了评论者和被评论的商品, 认为每条评论由用户和商品共同决定, 这也是 LF-JLM 的优越之处。以上两点可以解释为什么 LF-JLM 的推荐效果比 HFT 更好。

因为 HFT 设定的映射函数中只有一个实数标量作为参数, 而 LF-JLM 自动学习映射需要学习的参数数量等于从用户向量和商品向量到文档向量的隐藏层矩阵的大小, 其正比于商品、用户向量维度和词向量的乘积, 这使 LF-JLM 学习映射关系所耗费的时间多于 HFT, 较 HFT 的时间复杂度更高。另一方面, LF-JLM 的表现依赖于合适的超参数, 如果超参数取值不恰当, LF-JLM 的表现可能比 HFT 更差。

为了验证本文提出的推荐模型 LF-JLM 在预测评分的同时, 其隐藏层确实正确地对评论文本进行了建模, 使用 t-SNE^[28] 可视化训练所得的词映射矩阵的局部结果, 如图 6 所示。从图 6 中可以看到, 映射到的相近向量的词的语义也有一定的相似性, 如在图 6(c) 中可见表达相似语义的词 like、love、enjoy、recommend 等词汇的词向量非常接近; 在图 6(a) 中, those、these、the、an、any、some 等词的词向量也非常接近。可以看出模型学习到的词嵌入向量能近似地将语义相似的词汇嵌入到空间内距离接近的点。

随机抽取一些评论文档, 并根据文档映射矩阵来寻找与其中每一条评论的余弦相似度最高的一些文档进行观察, 以验证它们是否具有语义的相似性。下面是从 Amazon 数据集中随机抽取的一条评论语句示例:

It's so good my husband bought the 4th season being we never watched on TV it's great in January the 5th season will air then I will watch on TV. You can not be disappointed with this TV show.

下面是与其余弦相似度最高的评论:

With every episode it seems to get better, the story lines are excellent and the characters are great. I love the family dynamic that is shown in each of the stories told.

下面是与其余弦相似度第二高的评论:

I am totally hooked on this series. The plots, dialog, and acting are good enough to keep me begging for more. There are usually 2 stories going on in each show and the editing is simply great....

从上述示例中, 可以看到 doc2vec4rec 能够发现具有语义和情感倾向上的相似性的评论。本文猜想 LF-JLM 网络的词映射层和文档映射层捕捉到了评论文本中的语义信息, 以上两个验证实验的结果都符合这个猜想, 说明 LF-JLM 学习到的嵌入向量可能潜在地编码了这些信息。

5 结 论

本文提出了一种融合了评分和评论文本的推荐模型 LF-JLM, 它使用隐因子模型建模评分矩阵, 用 doc2vec 模型建模评论文本, 并且无缝地结合了两者。LF-JLM 的超参数选择实验的结果表明, 在深层神经网络推荐模型的训练过程中, 使用贝叶斯优化方法能有效地求得合适的超参数。各推荐模型对比实验的结果表明, 本文提出的模型因为有效利用了评论文本中的信息, 其推荐效果相比于不使用评论文本数据的传统隐因子模型有了显著提高, 相比于利用 LDA 主题模型来建模评论文本的 HFT 模型也有一定提升。本文还展示了基于多任务学习思想的 LF-JLM 是建立在基于概率的模型的基础上的, 因而也具有概率解释。最后证明了 LF-JLM 能够学习到词、文档、用户、商品等低维空间的嵌入表示。

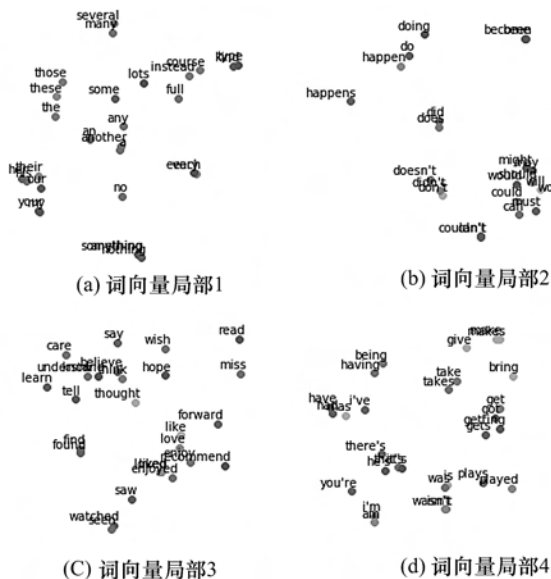


图 6 词向量可视化局部

通过本文提出的模型得到的用户和商品的嵌入表示不同于矩阵分解模型得到的用户和商品的隐因子,虽然两者都以某种方式编码了用户和商品的语义信息,但后者存在清晰的解释,而前者类似词向量,难以解释各个维度的意义是什么。但是,正如词向量具有类比性质^[29],且能作为特征加入到传统的自然语言处理任务显著地提升效果,本文得到的用户向量和商品向量可能也有类似的性质,或具有改进其他推荐模型效果的潜力,这也是本文未来的研究方向之一。

参考文献:

- [1] 王国霞,刘贺平.个性化推荐系统综述[J].计算机工程与应用,2012,48(7):66-76.
- [2] 刘平峰,陈冬林.电子商务推荐系统研究综述[J].情报杂志,2007,26(9):46-50.
- [3] Ricci F, Rokach L, Shapira B, et al. Recommender Systems Handbook[M]. Springer,2011:1-35.
- [4] Shang M, Lu L, Zhang Y C, et al. Empirical analysis of web-based user-object bipartite networks[J]. Europhysics Letters,2012,90(4):1303-1324.
- [5] Purushotham S, Liu Y, Kuo C. Collaborative topic regression with social matrix factorization for recommendation systems[C]// International Conference on International Conference on Machine Learning. Omnipress, 2012:691-698.
- [6] McAuley J, Leskovec J. Hidden factors and hidden topics: Understanding rating dimensions with review text[C]// ACM Conference on Recommender Systems. ACM, 2013:165-172.
- [7] Koren Y, Bell R, Volinsky C. Matrix factorization techniques for recommender systems [J]. Computer, 2009,42(8):30-37.
- [8] Bao Y, Fang H, Zhang J. Topic M F: Simultaneously exploiting ratings and reviews for recommendation[C]// Twenty-Eighth AAAI Conference on Artificial Intelligence. AAAI Press,2014:2-8.
- [9] Ling G, Lyu M R, King I. Ratings meet reviews, a combined approach to recommend[C]// Proceedings of the 8th ACM conference on recommender systems. ACM,2014:105-112.
- [10] 彭敏,席俊杰,代心媛,等.基于情感分析和LDA主题模型的协同过滤推荐算法[J].中文信息学报,2017,31(2):194-203.
- [11] 王建,黄佳进.LDA-RR:一种基于评分和评论的推荐方法[J].计算机科学,2017,44(2):267-269.
- [12] Wu Y, Ester M. FLAME: A probabilistic model combining aspect based opinion mining and collaborative filtering[C]// Eighth ACM International Conference on Web Search and Data Mining. ACM, 2015:199-208.
- [13] Wang H, Wang N, Yeung D Y. Collaborative deep learning for recommender systems[C]// Twenty-First ACM SIGKDD Conference on Knowledge Discovery and Data Mining,2015:1235-1244.
- [14] Kim D, Park C, Oh J, et al. Convolutional matrix factorization for document context-aware recommendation [C]// ACM Conference on Recommender Systems. ACM,2016:233-240.
- [15] Almahairi A, Kastner K, Cho K, et al. Learning distributed representations from reviews for collaborative filtering [C]// ACM Conference on Recommender Systems. ACM,2015:147-154.
- [16] Hochreiter S, Schmidhuber J. Long short-term memory [J]. Neural Computation,1997,9(8):1735-1780.
- [17] Mikolov T, Sutskever I, Chen K, et al. Distributed representations of words and phrases and their compositionality [C]// International Conference on Neural Information Processing Systems. Curran Associates Inc,2013:3111-3119.
- [18] Le Q, Mikolov T. Distributed representations of sentences and documents[C]// International Conference on Machine Learning. New York: ACM,2014:873-882.
- [19] Dong J, Zhuang D, Huang Y, et al. Advances in multi-sensor data fusion: Algorithms and applications [J]. Sensors,2009,9(10):7771.
- [20] Deneve S, Pouget A. Bayesian multisensory integration and cross-modal spatial links[J]. Journal of physiology, Paris,2004,98(1/2/3):249.
- [21] Caruana R A. Multitask learning: A knowledge-based source of inductive bias [J]. Machine Learning Proceedings,1993,10(1):41-48.
- [22] Yu J, Jiang J. Learning sentence embeddings with auxiliary tasks for cross-domain sentiment classification [C]// Conference on Empirical Methods in Natural Language Processing,2016:236-246.
- [23] Radim R. Scalability of semantic analysis in natural language processing [D]. Brno: Masaryk University,2011.
- [24] Abadi M, Agarwal A, Barham P, et al. TensorFlow: Large-scale machine learning on heterogeneous

- distributed systems[EB/OL]. (2016-03-16)[2018-05-17]. <https://arXiv.org/abs/1605.08695>.
- [25] Glorot X, Bengio Y. Understanding the difficulty of training deep feedforward neural networks [C]// Proceedings of the 13th International Conference on Artificial Intelligence and Statistics (AISTATS), Chia Laguna Resort, Sardinia, Italy, 2010, 9: 249-256.
- [26] Mockus J. Bayesian Approach to Global Optimization [M]. Kluwer Academic Publishers, 1989: 7-60
- [27] Srivastava N, Hinton G, Krizhevsky A, et al. Dropout: A simple way to prevent neural networks from overfitting [J]. Journal of Machine Learning Research, 2014, 15(1): 1929-1958.
- [28] Maaten L, Hinton G. Visualizing data using t-SNE[J]. Journal of Machine Learning Research, 2008 (9): 2579-2605.
- [29] Mikolov T, Yih W T, Zweig G. Linguistic regularities in continuous space word representations [J]. The North American Chapter of the Association for Computational Linguistics, 2013, 29(7): 71-79.

(责任编辑: 康 锋)



面向交通流信号分析的小波阈值去噪方法

郑俊褒, 饶珊珊

(浙江理工大学信息学院, 杭州 310018)

摘要: 为了提高交通流信号的去噪效果, 提出了一种自适应逐层调整阈值和改进阈值函数的去噪算法。该算法结合自然对数函数的特性, 使阈值随小波系数分解层数自适应的改变; 加入了指数函数, 构造一种介于硬、软阈值之间变化的新阈值函数, 使去噪信号和原信号之间的误差减小。实验结果表明: 相较于传统硬软阈值去噪, 采用改进算法处理的信号直观效果好, 且信噪比高和均方根误差小, 运行效率高。改进后去噪算法各方面性能都得到了提升, 具有较高的应用价值。

关键词: 小波阈值去噪; 交通流信号; 信噪比; 均方根误差

中图分类号: TN911.72

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)01-0092-06

Research on wavelet threshold denoising method for traffic flow signals analysis

ZHENG Junbao, RAO Shanshan

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

Abstract: To improve the denoising effect in traffic flow signals, a denoising algorithm which adaptively adjusts the threshold and improves threshold function layer by layer was proposed. The algorithm combined the property of natural logarithm function and made the threshold change adaptively with the wavelet coefficient decomposition layer. Meanwhile, the exponential function was added to construct a new threshold function between hard and soft thresholds, which reduced the error between denoising signal and original signal. The experimental results showed that compared with the traditional hard and soft threshold denoising, the signal processed with the improved algorithm had better visual effect, with higher signal-to-noise ratio, lower root-mean-square error and higher operation efficiency. All properties of the denoising algorithm improved. Therefore, it owns a better practical application value.

Key words: wavelet threshold de-noising; traffic flow signals; signal-to-noise ratio; root-mean-square error

0 引言

交通流量数据一般采用格拉布斯统计法处理。在格拉布斯统计法中, 通常认为某一组数据服从高斯分布, 并由此判定大部分正常的的数据分布在合理区间内, 而少部分异常值是处在合理区间外的, 所以将区间外的数据去除可达到去噪效果^[1-2]。在一些精度要求不高或者数据量较少的情况下, 把对象的

一些参数限定在某个区间内, 即使不做精确处理和 控制, 让略有溢出规定区间的噪声数据存在也不会 对整体数据造成很大影响。但由于交通流信号的有效信号和噪声混叠现象更严重, 用上述方法很难对 信号和噪声进行区分, 无法精确地去除噪声, 影响交 通流数据的后续分析。

近年来, 随着小波理论研究的发展, 小波变换作 为分析工具在图像去噪、图像增强、突变点检测、故

障诊断等领域应用广泛,表现突出^[3-6],这为交通流信号分析提供了基于小波变换实现去噪处理的启发。但基于小波变换实现交通流量信号去噪的研究很少,亟需进行与之相关的拓展研究。

在经典小波去噪算法中,各层小波系数所对应的噪声阈值强度一般取固定值。然而在实际交通流信号中,小波系数会随着分解层数的增加逐渐减小,若采用固定阈值容易导致一些有效信号被误判为噪声。现有阈值函数包括硬阈值和软阈值两类。前者在阈值处存在跳变容易产生吉布斯现象;后者虽然没有这一问题,但它会在去噪过程中引入固定的偏差,从而导致信号失真。针对这些不足,学者们提出了一些改进算法。张振凤等^[7]考虑到各层的小波系数间存在一定关系,用倍数减小的阈值代替固定阈值;周昌顺等^[8]为使重构信号更加平滑,提出了连续可导阈值函数;殷青松等^[9]为更好地保存信号的边缘信息,提出了具有指数特性的阈值函数;杨秀芳等^[10]针对强噪声干扰下的信号去噪处理,对小波变换算法进行了优化;Cui 等^[11]和 zhaoh 等^[12]提出了一种可调阈值的算法,提升了小波去噪算法的性能;Lin 等^[13]和 Deng 等^[14]提出模极大值法,使得小波去噪算法适用于含有较多奇异点的信号。

为进一步改善小波阈值去噪算法的性能,本文针对交通流信号本身的特点,在借鉴现有研究的基础上提出了一种自适应阈值选取规则及具有指数特性的阈值函数算法。首先根据小波变换各尺度上信号和噪声的特性,自适应地逐层调整阈值;然后构造了一种指数型的阈值函数,并通过调节参数优化估计合适的阈值;最后通过仿真实验对该算法的性能进行了验证和评估。

1 小波阈值去噪方法

1.1 离散小波分解与重构

离散小波变化可以表示为:

$$D[W_f(j, k)] = 2^{-\frac{j}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \overline{\varphi}(2^{-j}t - k) dt \quad (1)$$

其中: $\varphi(2^{-j}t - k)$ 为小波基,表示任意逼近函数; j 和 k 为离散化的伸缩因子和平移因子; $\overline{\varphi}$ 为 φ 的共轭。对于一个长度为 N 的一维离散交通流信号 $f(n)$,其小波变换系数为:

$$W_f(j, k) = 2^{-\frac{j}{2}} \sum_0^{N-1} f(n) \varphi(2^{-j}n - k) \quad (2)$$

对 $f(n)$ 做小波分解后,得到小波系数 $\omega_{j,k}$ 。小波系数包括近似系数 $u_{j,k}$ 和细节系数 $v_{j,k}$,表示为:

$$\omega_{j,k} = u_{j,k} + v_{j,k} \quad (3)$$

小波变换的逆运算即小波重构公式为:

$$f(n) = \frac{1}{c} \sum_{j,k} u_{j,k} V_{j,k} \quad (4)$$

其中, $V_{j,k}$ 为经过阈值函数量化处理后的细节系数。

1.2 去噪原理

交通流信号在采集的过程中,由于外界环境及设备的影响,收集到的信号不可避免地夹杂着一些噪声,因此一个含有噪声的交通流信号可以表达为:

$$s(t) = f(t) + \delta e(t) \quad (5)$$

其中: $f(t)$ 为有效信号, $e(t)$ 为白噪声, δ 为噪声强度。有效信号和噪声经过小波变换后表现出的特性有所不同,有效信号的小波系数大多集中于低频部分,而噪声的小波系数则经常处在高频部分。且随着分解层数的增加,有效信号小波系数的幅度相对稳定,变化较小,而噪声的小波系数以一定比例不断减小。小波阈值去噪法是通过设置一个合适的阈值 λ ,比较 λ 和小波系数的大小。若小波系数的绝对值大于阈值,认为它是有效信号,保留系数;反之则认为它是噪声,将系数置为零。

1.3 常见小波阈值函数

硬阈值和软阈值是最常见的小波阈值函数,其定义分别为:a) 硬阈值函数。若小波系数的绝对值大于等于给定阈值,予以保留;相反则把其置为零。表达式为:

$$\overline{\omega}_{j,k} = \begin{cases} \omega_{j,k}, & |\omega_{j,k}| \geq \lambda \\ 0, & |\omega_{j,k}| < \lambda \end{cases} \quad (6)$$

式中 $\overline{\omega}_{j,k}$ 为阈值函数处理后的小波系数。b) 软阈值函数。若小波系数的绝对值大于等于给定阈值,减去阈值后予以保留;相反则置为零。表达式为:

$$\overline{\omega}_{j,k} = \begin{cases} \text{sign}(\omega_{j,k})(|\omega_{j,k}| - \lambda), & |\omega_{j,k}| \geq \lambda \\ 0, & |\omega_{j,k}| < \lambda \end{cases} \quad (7)$$

硬、软阈值量化处理函数如图 1 所示,其中:虚线表示硬阈值函数曲线,实线表示软阈值函数曲线。从图 1 可以看出,用硬阈值函数处理的预估小波系数存在不连续的现象,在 $\pm\lambda$ 处出现间断点,利用这些小波系数重构的信号会产生震荡,从而导致信号失真;软阈值函数处理的预估小波系数连续性较好,但是当 $|\omega_{j,k}| > \lambda$ 时,小波系数和实际系数之间存在固定偏差,降低重构信号的准确性,同时软阈值也会出现导数不连续的情况,从而导致去噪的效果不好。

2 改进的小波阈值去噪法

2.1 逐层变化的阈值

阈值的选择是小波去噪法中最重要的一步,决定了最终的去噪效果。阈值法包括通用阈值、启发

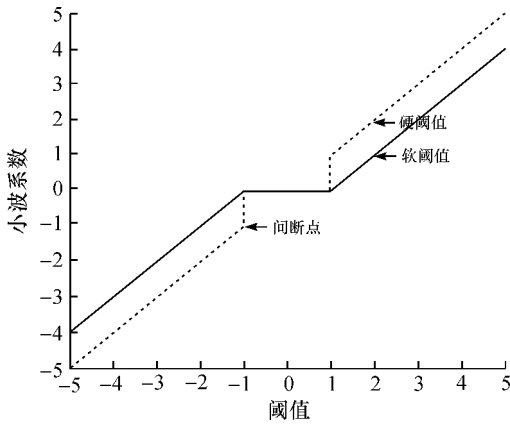


图1 软阈值函数的量化处理曲线

式阈值和极值阈值等。比较常用的是 Donoho^[15] 提出的通用阈值法,表达式为:

$$\lambda = \delta \sqrt{2 \ln N} \quad (8)$$

其中: N 为对应各层小波系数的长度。

在实际的交通流量信号中,噪声是一个未知的变量,采用通用阈值法会造成“过度扼杀”的问题,随着分解层数的增加,其有效信号丢失严重。为解决固定标准差造成的问题,要求阈值能根据有效信号和噪声小波系数的特点,随着分解层数的增加自适应地改变。本文参考文献[7-10],利用自然对数函数增长速度逐渐减慢的特性模拟交通流信号中噪声强度的衰减,给出了一种自适应变化的阈值:

$$\lambda = \frac{\delta \sqrt{2 \ln N}}{\ln(e+j-1)} \quad (9)$$

从式(9)可知:当 $j=1$ 时, $\ln(e+j-1)=1$,阈值等于通用阈值;当 $j=2$ 时, $\lambda = \frac{\delta \sqrt{2 \ln N}}{\sqrt{\ln(e+1)}}$,其值小于

通用阈值;随着分解层数的增加,阈值 λ 会自适应地逐层减小,与噪声小波系数逐层减小的特性相符,因此能够更有效地区分有效信号和噪声,同时更大程度地保留有效信号,使得去噪效果更加理想。

2.2 改进的小波阈值函数

针对硬阈值对信号尖峰处的处理有着不连续的特点和软阈值存在恒定偏差的缺陷,本文在参考文献[7-15]算法的基础上,改进了小波阈值函数,在该函数中加入了指数型的修正系数,利用指数函数各个位置收敛速度不一致的特性,使小波系数在阈值附近导数极大,小波系数连续,且偏差逐渐减小。改进的小波阈值函数定义如下:

$$\omega_{j,k} = \begin{cases} \text{sign}(\omega_{j,k}) \left[|\omega_{j,k}| - \frac{\lambda^2}{e^{\left(\frac{|\omega_{j,k}|-\lambda}{\alpha\lambda}\right)^2}} \right], & |\omega_{j,k}| \geq \lambda \\ 0, & |\omega_{j,k}| < \lambda \end{cases} \quad (10)$$

其中, $\alpha \in (0,1)$ 为调节因子。当小波系数 $\omega_{j,k}$ 向 λ 靠近,即 $|\omega_{j,k}| \rightarrow \lambda$ 时, $\bar{\omega}_{j,k} \rightarrow \text{sign}(\omega_{j,k}) (|\omega_{j,k}| - \lambda^2)$,函数的收敛速度加快,间断点消失,表现出软阈值的特性,从而避免硬阈值函数导致信号重构出现震荡的问题。而当小波系数 $\omega_{j,k}$ 远离 λ ,即 $|\omega_{j,k}| \rightarrow +\infty$ 时, $\lim_{|\omega_{j,k}| \rightarrow +\infty} \left[\text{sign}(\omega_{j,k}) \left(|\omega_{j,k}| - \frac{\lambda^2}{e^{\left(\frac{|\omega_{j,k}|-\lambda}{\alpha\lambda}\right)^2}} \right) \right] = |\omega_{j,k}|$,函数收敛速度减慢,逐渐趋于以 $|\omega_{j,k}|$ 为渐近线的直线,表现出硬阈值函数的特点,这样就解决了软阈值函数存在固定偏差的问题。不同阈值函数的量化处理曲线如图2所示。

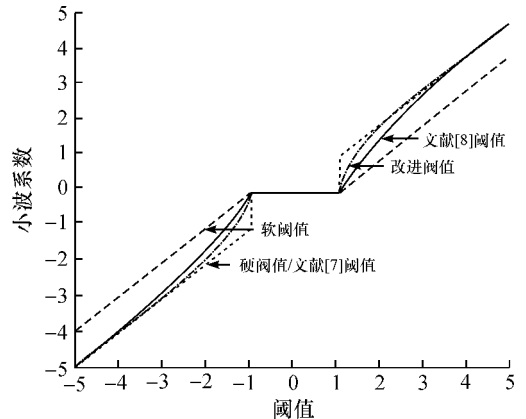


图2 不同阈值函数的量化处理曲线

从图2可以看出,改进阈值函数介于硬阈值与软阈值之间,其处理后的信号更加平滑,同时更大程度保留信号的边缘特征,去噪效果更好;同时对比于文献[7]只改进阈值选取规则和文献[8]改进的阈值函数,本文改进算法收敛速度更快,精度更高。

3 实验仿真与结果

为了验证本文改进小波阈值算法对交通流量信号去噪的可行性和有效性,在64位,2GB RAM, Windows 7操作系统上,采用 MATLAB R2014a 平台进行仿真实验,并与传统软、硬阈值去噪函数和文献[7-8]的算法对比分析,通过实验结果和指标进行综合评价。

原始信号选取为 PeMS 系统采集的 2017 年 6 月 19 日至 20 日,US101-N, District 6,间隔 5 min 收集一次的总共 350 个交通流数据。

交通流信号具有数字信号的特征,小波基函数中 db 小波和 haar 小波常用于处理数字信号,考虑到 haar 小波在时域上不连续,其作为基本小波基性能不是很好,所以本文选用具有良好正则性的 db9 函数作为小波基。在实际应用中,分解层数越多其重构信号失真越严重,一般选取 3~5 层之间,所以本文选用 3 层分解层数。去噪处理的具体步骤为:首先对交通流信号 $s(i)$ 做离散小波变换,得到近似系数、细节系数

和小波系数;然后根据阈值公式求出各层阈值,使用阈值函数对各层细节系数做阈值量化处理;最后根据小波分解的第三层的近似系数和经过阈值函数量化处理过的三层细节系数,重构信号^[16-19]。经过对比可知,本文改进阈值函数在 α 取 0.3 时去噪效果最好。

根据本文算法计算得到的阈值参数见表 1,其中第一行为交通流信号做离散变化后细节系数的长度,第二行为本文改进阈值确定法得到的各层阈值,用于与小波系数对比。

本文分别采用传统阈值、文献[7-8]和本文提出的改进阈值算法进行仿真实验,结果见图 3。从

表 1 阈值参数

层数	第一层	第二层	第三层
长度	183	100	58
阈值	3.2278	2.6483	2.2879

图 3 可以看出:硬阈值去噪后的信号含有一些震荡点,部分噪声未被滤除,光滑程度较差;软阈值去噪后的信号较前者平滑,但是在奇异点变化缓慢,且与原信号存在固定偏差;文献[7-8]与本文改进阈值算法克服了以上两种缺点,去噪后的信号震荡点减少,信号更加平滑,并且保留了交通流信号的边缘特征,去噪效果更好。

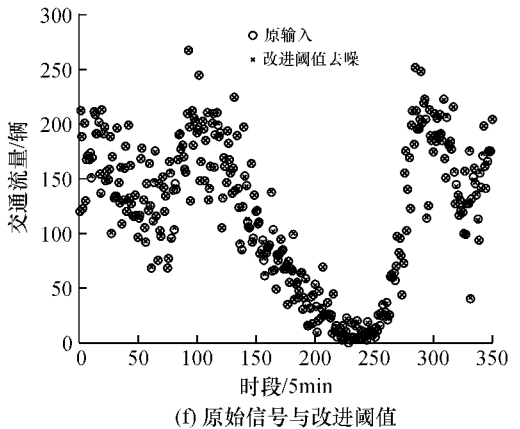
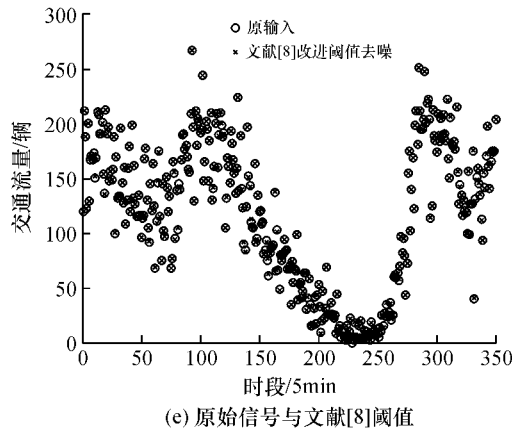
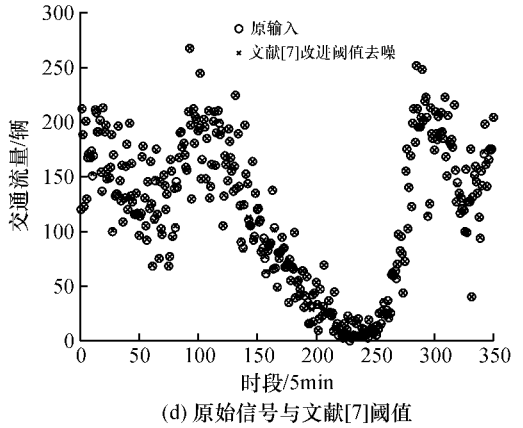
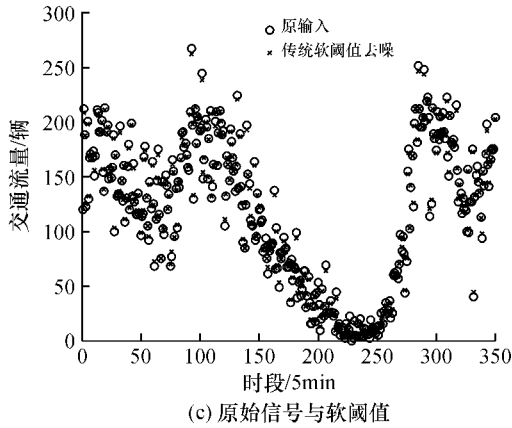
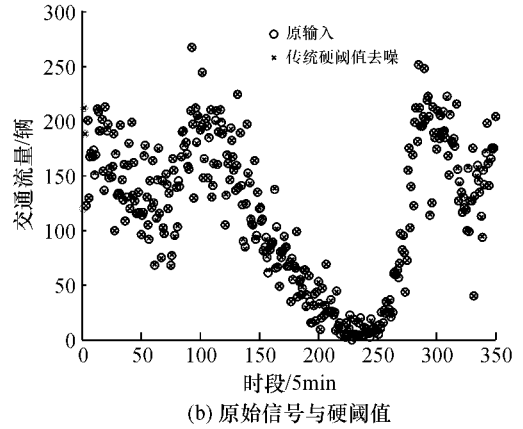
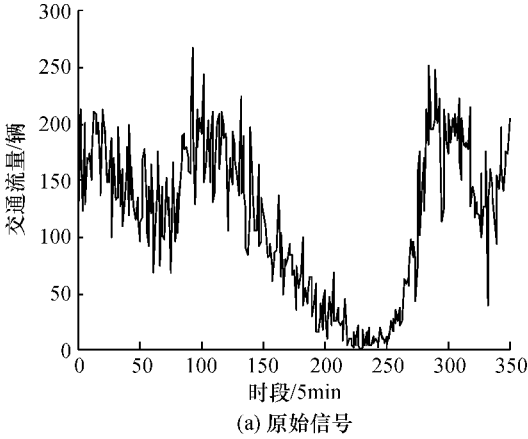


图 3 原信号和不同阈值算法处理后的去噪信号

为了客观评价不同去噪算法的效果,本文采用信噪比 SNR 和均方根误差 $RMSE$ 两个性能评价指标对去噪性能进行对比,定义为:

$$SNR = 10 \log \left[\frac{\sum_{i=1}^n s^2(i)}{\sum_{i=1}^n (s(i) - s_{\delta}(i))^2} \right] \quad (11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (s(i) - s_{\delta}(i))^2} \quad (12)$$

其中: $s(i)$ 为原始信号, $s_{\delta}(i)$ 为去噪后的信号, $\sum_{i=1}^n s^2(i)$ 表示原始信号的功率, $\sum_{i=1}^n (s(i) - s_{\delta}(i))^2$ 表示噪声的功率,信噪比越大,均方根误差越小,表示去噪效果越好。

表2归纳了不同阈值函数的去噪效果。可以看出,相比于传统的硬、软阈值函数,本文改进算法得到的 SNR 上升了 1.65% 和 2.75%, $RMSE$ 下降了 5.11% 和 8.97%; 对比文献[7-8]算法去噪后的信噪比提升了 0.86% 和 0.44%, 均方根误差下降了 2.71% 和 2.36%。数据表明,本文改进小波阈值去噪算法集合了硬软阈值的优点,消除了两者的固有缺点,同时选用逐层变化的阈值,明显提高了信号去噪的质量。

表2 硬软阈值与改进阈值函数去噪效果

阈值函数	SNR/dB	$RMSE$
硬阈值	68.9960	0.0567
软阈值	68.2442	0.0591
文献[7]	69.5242	0.0553
文献[8]	69.8186	0.0551
改进阈值	70.1232	0.0538

考虑到交通流信号的实时性,本文通过去噪算法的运行时间对比各个阈值函数的复杂度。数据为运行多次取平均值得到,由表3可知,改进阈值相比传统阈值提高了 8.98% 和 8.53%, 相比文献[7-8]也提高了和 4.09% 和 3.35% 的运行速度,算法复杂度降低,从而验证了本文算法的有效性和优越性。

表3 不同阈值函数的运行时间

阈值函数	运行时间/s
硬阈值	0.0412
软阈值	0.0410
文献[7]	0.0391
文献[8]	0.0388
改进阈值	0.0375

4 结论

本文分析了小波阈值去噪算法,针对硬软阈值函数存在震荡点和固定偏差的问题,提出了逐层自适应调整的阈值和加入指数函数的改进阈值函数去噪算法。该算法不仅保留了小波阈值去噪的优点,还有效解决了硬、软阈值函数的缺陷。实验结果表明,该改进阈值的小波去噪算法具有更优良的去噪效果, SNR 和 $RMSE$ 指标均优于硬、软阈值函数,运行时间最短。因此,本文提出的改进算法不仅有效地抑制噪声,同时保留了细节特征,具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 李红伟,陆键,姜桂艳,等.快速路交通事件检测方法[J].东南大学学报:自然科学版,2013,43(3):649-653.
- [2] 向红艳,刘伟,朱顺应.基于偏差分析的交通事件自动检测算法[J].中南公路工程,2007,32(2):142-144.
- [3] Chui C K, Lian J A. A study of orthonormal multi-wavelets[J]. Applied Numerical Mathematics, 1996, 20(3):273-298.
- [4] 李健,罗晓,罗蔓.基于小波变换的多模态医学图像融合[J].中国医学装备,2017,14(11):22-26.
- [5] 赵鸿图,刘云.改进的小波阈值语音去噪算法[J].河南理工大学学报:自然科学版,2014,33(5):647-650.
- [6] Cetin A E, Tofighi M. Projection-based wavelet denoising[J]. IEEE Signal Processing Magazine, 2015, 32(5):120-124.
- [7] 张振凤,威欢,谭博文.一种改进的小波阈值去噪方法[J].光信号研究,2018,206(2):75-78.
- [8] 周昌顺,张欣,文章,等.一种逐层变化的阈值和改进的小波阈值去噪算法[J].通信技术,2018,51(3):563-567.
- [9] 殷青松,戴曙光.基于改进的小波阈值图像去噪算法研究[J].软件导刊,2018,17(1):90-91.
- [10] 杨秀芳,张伟,杨宇祥.基于提升小波变换的雷达生命信号去噪技术[J].光学学报,2014,34(3):292-297.
- [11] Cui H M, Zhao R M, Hou Y L. Improved threshold denoising method based on wavelet transform[C]// International Conference on Modelling, Identification and Control (ICMIC). IEEE, 2016:1354-1359.
- [12] Zhao Q M, Dai W Z. A wavelet denoising method of new adjustable threshold[C]// International Conference on Communication Technology (ICCT). IEEE, 2015: 684-688.
- [13] Lin Y T, Cai J L. A new threshold function for signal

- denoising based on wavelet transform[C]//International Conference on Measuring Technology and Mechatronics Automation (ICMTMA).IEEE,2010,1:200-203.
- [14] Deng C X, Yang X R, Zhong T Y. The study on improved wavelet threshold method[C]//International Conference on Measurement, Information and Control (ICMIC). IEEE,2013,2:1014-1018.
- [15] Denoho D L. De-noising by soft-thresholding[J]. IEEE Transactions on Information Theory, 1995, 41 (3): 613-627.
- [16] Chang F X, Hong W, Zhang T, et al. Research on wavelet denoising for pulse signal based on improved wavelet thresholding [C]//First International Conference on Pervasive Computing, Signal Processing and Applications (PCSPA).IEEE,2010:564-567.
- [17] 黄庭刚,赵国忱.改进的小波阈值函数在变形预报中的应用[J].测绘与空间地理信息,2018,41(5):213-217.
- [18] Chang S G, Yu B, Vetterli M. Adaptive wavelet thresholding for image denoising and compression[J]. IEEE Transactions on Image Processing, 2000, 9(9): 1532-1546.
- [19] 杜浩藩,丛爽.基于 MATLAB 小波去噪方法的研究[J].计算机仿真,2003,20(7):119-122.

(责任编辑:康 锋)



液体发酵桦褐孔菌三萜类成分抑制肿瘤细胞活性研究

金黎达, 欧文斌, 徐向群

(浙江理工大学生命科学学院, 杭州 310018)

摘要: 探究桦褐孔菌液体深层发酵所得菌丝体中三萜类成分的抗肿瘤活性。采用高效液相色谱法鉴定桦褐孔菌液体深层发酵产物中含有 5 种已知具有肿瘤细胞生长抑制活性的三萜类成分, 采用 MTT 比色法分析三萜类成分对卵巢癌细胞 ES2、SKOV3 和肺癌细胞 A549 和 PC9 的生长活性的影响, 通过细胞周期和细胞凋亡实验研究三萜类成分对卵巢癌细胞和肺癌细胞增殖的影响。结果表明: 经过三萜类成分处理 3 d 和 6 d 的肿瘤细胞生长活性均被明显抑制, 对卵巢癌细胞 ES2 抑制的 IC_{50} 分别为 21.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 17.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 对 SKOV3 抑制的 IC_{50} 值分别为 33.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 10.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$; 对肺癌细胞 PC9 抑制的 IC_{50} 分别为 21.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 19.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 对 A549 抑制的 IC_{50} 值分别为 28.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 23.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。细胞周期实验结果表明三萜类成分对 ES2、A549、PC9、SKOV3 的阻滞可能发生在 G0/G1 期, 在 16.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的三萜类成分处理下, PC9、A549、ES2、SKOV3 处在 G1 期的细胞比例与对照组中各细胞 G1 期的占比分别提高 32.3%、45.7%、10.9%、6.2%, S 期的细胞数降低 19.1%、57.3%、23.1%、17.5%。细胞凋亡结果表明, 经过药物处理 2 d 后, 三萜类成分能够有效的诱导卵巢癌细胞 ES2、SKOV3 和肺癌细胞 A549 和 PC9 的细胞凋亡, 进一步验证桦褐孔菌三萜类成分具有肿瘤抑制活性。

关键词: 桦褐孔菌; 液体深层发酵; 三萜; 肿瘤细胞抑制

中图分类号: Q936

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0098-08

Preliminary study on tumor cell activity inhibition effect of triterpene from submerged fermentation of *Inonotus obliquus*

JIN Lida, OU Wenbin, XU Xiangqun

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

Abstract: This study aims to investigate the anticancer activity of triterpene from submerged fermentation of *Inonotus obliquus*. HPLC experiments showed that submerged fermentation products of *Inonotus obliquus* contained five triterpenes which could inhibit tumor cell growth. MTT colorimetric assay was used to analyze the influence of triterpenes on growth activity of ovarian cancer cells ES2 and SKOV3, and lung cancer cells A549 and PC9. Cell cycle and cell apoptosis experiments were carried out to investigate the effect of triterpenes on proliferation of ovarian cancer cells and lung cancer cells. The results showed that, growth activity of the cancer cells treated by triterpenes for 3d and 6d was obviously inhibited. The IC_{50} values of ES2 were 21.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 17.6 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively; the IC_{50} values of SKOV3 were 33.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 10.9 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively; the IC_{50} values of PC9 were 21.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 19.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively; the IC_{50} values of A549 were 28.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ and 23.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$, respectively. The results of the cell cycle experiments showed that the inhibition of ES2, SKOV3, PC9 and A549 may occur in G0/G1 phase. After treatment with 16.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ triterpenes, the proportion of cells in G1 phase of PC9, A549,

收稿日期: 2018-05-22 网络出版日期: 2018-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(81728012); 浙江省自然科学基金项目(LY16B020013, LY18H160065)

作者简介: 金黎达(1993-), 男, 浙江绍兴人, 硕士研究生, 主要从事桦褐孔菌的研究。

通信作者: 徐向群, xuxiangqun@zstu.edu.cn

SKOV3 and ES2 increased by 32.3%, 45.7%, 10.9% and 6.2% respectively, compared with the control group, and the proportion of cells in S phase reduced 19.1%, 57.3%, 23.1% and 17.5%, respectively. Apoptosis results showed that after treatment with triterpenoid for 2d, triterpenes could effectively induce apoptosis of ES2, SKOV3, PC9 and A549, which further verifies the triterpenoids of *Inonotus obliquus* possess tumor cell inhibition activity.

Key words: *Inonotus obliquus*; submerged fermentation; triterpene; tumor cell inhibition

桦褐孔菌作为一种药用真菌,具有多种生物活性,被认为是一种珍贵的、具有极好疗效的药物^[1]。在桦褐孔菌中,起到活性作用的是多糖、多酚以及三萜类物质等^[2],这类物质在抗炎症、抗肿瘤、抗真菌、抗病毒、抗细菌、提高机体免疫力、保肝和抗氧化等方面都具有药物活性^[3-4]。在自然条件下桦褐孔菌的子实体所需要的生长条件较为苛刻,通常寄生在极寒条件下的桦树上,其子实体的生长周期长,需要十年及以上的时间,因此,实验室多采用液体深层发酵的方法来培养桦褐孔菌,并获得桦褐孔菌的菌丝体以及在菌丝体形成过程中产生的次生代谢产物^[5]。

癌症是一种极为严重、致死率极高的疾病,桦褐孔菌的子实体在被作为民间药物使用时,有作为抗肿瘤的治疗药物的记载^[6],桦褐孔菌的液体深层发酵所获得的菌丝体虽然和桦褐孔菌子实体的组成成分含量有所差别^[7],但是组成成分的大致相同^[8]。因此,桦褐孔菌液体深层发酵菌丝体的三萜提取物具有作为抗癌药物的研究价值^[9]。

近年来,国内外研究者对桦褐孔菌抗肿瘤作用的研究对象多数是桦褐孔菌提取物中的多糖成分^[10-11],而桦褐孔菌三萜类化合物作为研究对象的文献较少,本文通过对 4 种癌细胞以及一种正常肺细胞进行噻唑蓝(Thiazolyl blue tetrazolium bromide, MTT)检测分析,确定三萜类化合物对某一些癌细胞的增殖具有抑制作用,并且与已知的几种三萜类抗肿瘤成分相比,以评价桦褐孔菌三萜成分的抗肿瘤活性的效果;进行细胞周期以及细胞凋亡实验分析,初步评价桦褐孔菌三萜类化合物对卵巢癌细胞 ES2、SKOV3 和肺癌细胞 PC9、A549 细胞周期及细胞凋亡的影响,并通过 HPLC 来进一步确定桦褐孔菌三萜类化合物中的具有抗癌活性的活性成分,为进一步分析其作用机制奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材料

活化培养基:麦芽浸膏 2.0 g,葡萄糖 2.0 g,蛋白胨 0.1 g,琼脂 2.0 g。

种子培养基:KH₂PO₄ 30.0 mg, MgSO₄ 20.0 mg, 酵母浸膏 0.3 g, 蛋白胨 50.0 mg, 葡萄糖 1.0 g。

基础培养基的配方参考文献^[12],具体为:玉米粉 5.3 g, 蛋白胨 0.3 g, CoCl₂ · 6H₂O 2.0 mg, KH₂PO₄ 0.1 g, MgSO₄ 20.0 mg, ZnSO₄ · 7H₂O 1.0 mg, K₂HPO₄ · 3H₂O 50.0 mg, FeSO₄ · 7H₂O 5.0 mg, CuSO₄ · 5H₂O 2.0 mg, MnSO₄ · 4H₂O 9.0 mg, 用蒸馏水定容至 100.0 mL。

原始细胞株: Besa2、SKOV3、PC9、A549、ES2 均由哈佛医学院 Fletcher 博士实验室保存。

实验试剂: Propidium Iodide (PI) 溶液购自 BD 公司, 牛血清、RPMI 1640、2.5% Trypsin-EDTA、PBS 缓冲液和 DMSO 购自鼎国生物有限公司。

1.2 菌种活化和发酵

菌种活化和发酵方法参考文献^[13],具体为:在超净台中用接种环把原始菌种接到麦芽浸膏琼脂(Malt extract broth, Mea)斜面培养基中,并将含有培养基的试管转移到相对湿度为 90.0%,温度为 28 °C 的恒温恒湿箱中培养 10 d,完成菌种的活化。在超净台中,用接种环从活化的菌种中挑取几块少量的菌丝体,接种到 Mea 培养基平板上,置温度为 28 °C、湿度为 90.0% 的恒温恒湿箱中,倒置培养。液体种子培养基在超净台中完成接种过程,放到恒温恒湿箱中培养 3~4 d,培养条件为 25 °C、相对湿度 85.0%;最后将锥形瓶放到摇床之中进行培养,条件为 28 °C, 150 r/min。每瓶发酵培养基中加入 2.0 mL 的液体种子,放入 28 °C, 150 r/min 的气浴恒温振荡器中培养 7 d。

1.3 细胞培养

将冻存的细胞从液氮灌中取出,在 37 °C 水浴锅中快速解冻,在超净台中,吸取出冻存管中的细胞液并转移到 15.0 mL 的离心管中,加入 7.0 mL 的完全培养基混匀,1000 r/min 离心 5 min,弃上清液,用 5.0 mL 的完全培养基重新混匀细胞,将混匀后的细胞液转移到 T25 中,在 37 °C、5.0% CO₂ 的培养箱中静置培养。

弃去 T25 中的旧完全培养基;用 1.0 mL 的 PBS

溶液清洗;弃 PBS,在 T25 中加入 1.0 mL 的 2.5%胰酶(Trypsin-EDTA);在培养箱中静置消化 5 min;消化完成后加入等量的完全培养基;收集细胞液并转移到离心管中,室温条件下 1000 r/min 离心 5 min;弃去上清;加入 10.0 mL 或者 15.0 mL 的完全培养基,将细胞 1:3 的比例传代;培养箱中静置培养,培养条件为 37 °C 和 5.0% CO₂。

1.4 香草醛-冰醋酸法分析含量

三萜的测定方法参考文献^[14],具体为:用无水乙醇溶解 8.0 mg 的白桦脂醇标准品,并定容到 50.0 mL,配制成标准溶液;将上述溶液振荡、摇匀,选取不同浓度的标准品溶液;将标准品在沸水中蒸干,然后加入 5% 的香草醛冰醋酸溶液,每管加入 0.2 mL;再在每管中加入 0.8 mL 的高氯酸,充分混匀;在恒温水浴锅中 70 °C 反应 15 min,反应完成后放入冰水浴中静置 5 min;加入 4.0 mL 的乙酸乙酯,混匀;将试管中的溶液,置于紫外分光光度计 551.0 nm 处测定其吸光度,获得标准曲线。

样品总三萜含量的测定:液体深层发酵桦褐孔菌的菌丝体,在烘箱中烘干;用粉碎机研磨成粉末状,并过 60 目筛子;精确从菌丝体粉末中称取 0.1 g,放到 10.0 mL 的离心管中;加入 2.0 mL 的异丙醇后用超声波破碎仪进行破壁(每个试管的破壁总时长为 4 min,间歇时间为 3 s);破壁结束之后,向离心管中加入 6.0 mL 的异丙醇使得试管中的提取剂达到 8.0 mL,在 50 °C 的恒温水浴锅中水浴 1 d;根据上述步骤再重复两次后合并上清液,取 0.1 mL 上清液溶液进行和获得标准曲线相同的实验,测定吸光度。

1.5 MTT 测定肿瘤细胞生长抑制率

收集对数生长期的细胞,在细胞计数板中计算收集细胞的总数;向 96 孔板中每孔加入稀释后的细胞液 100.0 μL,控制每孔中细胞数量约为 5000 个;放到培养箱中静置培养 12 h;将 96 孔板中的培养基更换成不同浓度的含药培养基(设立 5 个平行组,并且设有空白对照组);继续放入培养箱中培养 3 d 或者 6 d;向 96 孔板中加入 20.0 μL 的 MTT 溶液,孵育 4 h;取出 96 孔板,并吸去孔内的培养液;向 96 孔板中的对照组以及实验组的孔中加入 150.0 μL 二甲亚砜,放到摇床中低速振荡 10 min,使得 96 孔板中的甲臞充分溶解;用酶标仪测定各孔在 490.0 nm 下的 OD 值^[15],数据用 GraphPad Prism 6 处理。

1.6 细胞周期分析

将 T25 中的细胞传代到六孔板中,在培养箱内

继续培养 1 d,向六孔板中加入不同浓度(4.0、16.0 μg/mL)的药物,并设立对照组(按 4.0%添加异丙醇);经过含药培养基培养 3 d 之后,取出六孔板,收集六孔板中的旧培养基到 15.0 mL 的无菌离心管中;用 1.0 mL 的 PBS 清洗并转移到相同的离心管中;向六孔板每孔中加入 1.0 mL 的胰酶消化细胞 5 min 后收集到对应的离心管中,编号记录相应的药物浓度;在室温下,对 15.0 mL 离心管进行离心,转速为 1000 r/min,持续 5 min,弃去上清液;加入 1.0 mL 预冷的 PBS 溶液,轻轻吹打离心管中细胞重悬混匀;将含有细胞的 PBS 溶液转移到 1.5 mL 的离心管中,并进行标记,在 1000 r/min 转速下持续离心 5 min,弃去上清液;加入 1.0 mL 的预冷 PBS,重复两次上述步骤;每个离心管中加入 1.0 mL 的 75% 乙醇,混匀,放到 4 °C 冰箱中固定过夜;2 d 后离心弃上清,加入 1.0 mL 预冷的 PBS 清洗 2 遍,加入 0.5 mL 的 PI 染料,避光染色 30 min;在流式细胞仪中检测经过不同浓度三萜类成分处理,4 种细胞的细胞周期 G1 期、S 期以及 G2 期细胞数量占比的变化;实验数据通过 CFlow 软件处理,具体方法参考文献^[16]。

1.7 细胞凋亡分析

将 T25 中的细胞传代到六孔板中,在培养箱内继续培养 1 d,向六孔板中加入不同浓度(4.0、16.0 μg/mL)的药物,并设立对照组(按 4.0%添加异丙醇);经过含药培养基培养 2 d 之后,取出六孔板,收集六孔板中的旧培养基到 15.0 mL 的无菌离心管中;用 1.0 mL 的 PBS 清洗并转移到相同的离心管中;向六孔板每孔中加入 1.0 mL 的胰酶消化细胞 5 min 后收集到对应的离心管中,编号记录相应的药物浓度;在室温下,对 15.0 mL 离心管进行离心,转速为 1000 r/min,持续 5 min,弃去上清液;加入 1.0 mL 预冷的 PBS 溶液,轻轻吹打离心管中细胞重悬混匀;将含有细胞的 PBS 溶液转移到 1.5 mL 的离心管中,并进行标记,在 1000 r/min 转速下持续离心 5 min,弃去上清液;加入 1.0 mL 的预冷 PBS,重复两次上述步骤;每管中加入 1.0 mL 1×Binding buffer(保证细胞数量大于 1.0×10⁶ 个);取 100.0 μL 细胞悬液,加入 Annexin V 和 7-ADD 各 3.0 μL,室温避光孵育 15 min;加入 400.0 μL 1×Binding buffer 后在 BD 流式仪中检测经过不同浓度的三萜类成分处理,4 种细胞的早期凋亡细胞、晚期凋亡细胞、死细胞以及活细胞数量占比的变化情况;数据用 CFlow 软件处理。

1.8 HPLC 测定已知三萜含量

分别称量 200.0 μg 的 3β -hydroxy-lanosta-8,24-dien-21-al、白桦脂醇、桦褐孔菌醇和栓菌酸(其中白桦脂醇购于 sigma),分别配置成 2.0 mg/L 的标准溶液,分别取 500.0 μL 上述标准溶液将其混合,用甲醇调整混合溶液浓度,使其混合溶液最终浓度分别为 10.0、50.0、100.0、150.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 和 250.0 $\mu\text{g}/\text{L}$,将溶液通过 2.2×10^{-4} mm 的有机微孔滤器,将其置于 HPLC 中梯度洗脱,流动相为水和乙腈,柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$,进样量为 20.0 μL ,每组上样 3 次,以浓度为横坐标,平均峰面积为纵坐标,获得标准曲线,将对照组与实验组所提取的三萜稀释到之后,按上

述方法进样,并分析成分。

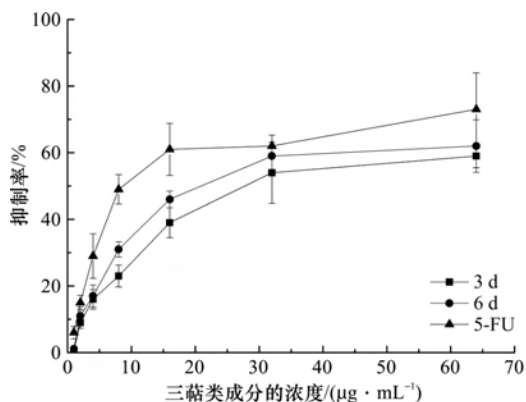
1.9 统计学方法

所有结果数据都设立至少三个平行组,并加入标准差,用 $\pm SD$ 表示, $p < 0.05$ 为有统计学差异, $p < 0.01$ 为有显著统计学差异, $p < 0.001$ 为有极其显著的统计学差异, IC_{50} 值采用 GraphPad Grism 6 计算。

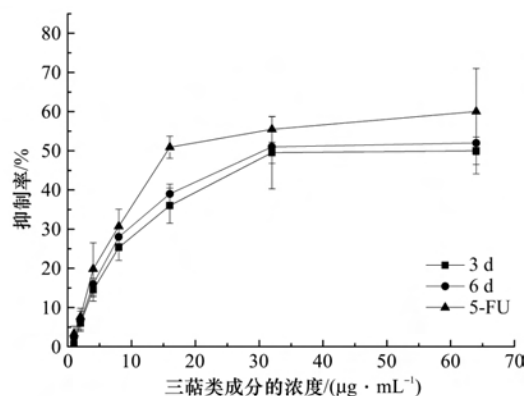
2 结果与分析

2.1 肿瘤细胞抑制率

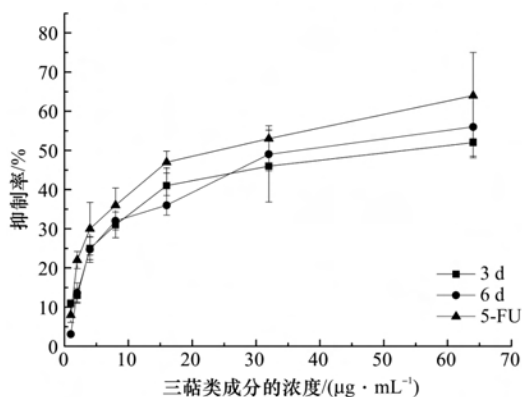
添加不同浓度的三萜类成分处理 3 d 和 6 d 后,对卵巢癌细胞 SKOV3、ES2 和肺癌细胞 PC9、A549 以及正常肺细胞 Besa2 的抑制作用效果如图 1 所示。



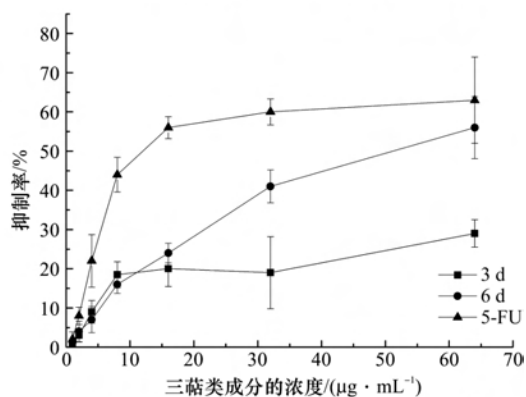
(a) 三萜类成分对 A549 细胞株生长的影响



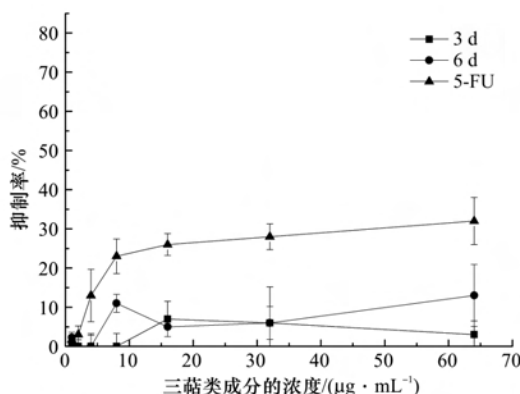
(b) 三萜类成分对 ES2 细胞株生长的影响



(c) 三萜类成分对 PC9 细胞株生长的影响



(d) 三萜类成分对 SKOV-3 细胞株生长的影响



(e) 三萜类成分对 Besa2 细胞株生长的影响

图 1 三萜类成分对 5 种肿瘤细胞抑制作用

图1表明,桦褐孔菌三萜类成分对卵巢癌和肺癌细胞的抑制效果较明显,并且呈现出和浓度正相关的趋势,同时对 Besa2 细胞的抑制效果并不明显。通过 GraphPad Prism 6 进行计算之后,获得三萜类成分对 5 种癌细胞的 IC₅₀ 值,结果如表 1 所示,抑制卵巢癌细胞 ES2 增殖的 IC₅₀ 分别为 21.1 μg/mL 和 17.6 μg/mL、抑制 SKOV3 增殖的 IC₅₀ 值分别为 33.8 μg/mL 和 10.9 μg/mL;抑制肺癌细胞 PC9 增殖的 IC₅₀ 分别为 21.4 μg/mL 和 19.7 μg/mL、抑制 A549 增殖的 IC₅₀ 值分别为 28.5 μg/mL 和 23.5 μg/mL。以 5-氟尿嘧啶(5-FU)作为阳性对照药物,由表 1 中所列 IC₅₀ 值知,5-Fu 对肿瘤细胞的增殖抑制能力要明显强于两种不同处理时间的三萜,但对正常肺细胞 Besa2 的极大损伤,具有明显的副作用。

2.2 细胞周期实验

不同浓度的三萜类成分处理 4 种肿瘤细胞 3 d 后收集细胞,在流式细胞仪中进行细胞周期分析,结

果如表 2 所示。由表 2 可知,肺癌细胞 PC9、A549 和卵巢癌细胞 ES2、SKOV3 经过三萜类成分处理,随着桦褐孔菌提取物的浓度升高,4 种细胞的 S 期和 G2/M 期的比例降低,G0/G1 期的比例提高,表明在 G0/G1 期细胞周期受到阻滞,其中 A549 的变化最为明显;经过 16 μg/mL 三萜类成分处理的 PC9、A549、ES2、SKOV3 与对照相比各细胞处在 G1 期的细胞数分别提高 32.3%、45.7%、10.9%、6.2%,S 期的细胞数降低 19.1%、57.3%、23.1%、17.5%。

表 1 抑制五种细胞增殖的 IC₅₀

细胞株	3 d 的 IC ₅₀ 值/ (μg·mL ⁻¹)	6 d 的 IC ₅₀ 值/ (μg·mL ⁻¹)	3 d 的 5-FU IC ₅₀ 值/(μg·mL ⁻¹)
A549	28.5	23.5**	11.3
PC9	21.4	19.7	10.2
ES2	21.0	17.6**	10.1
SKOV3	42.5	18.4***	15.0

注:**表示 $p < 0.01$,***表示 $p < 0.001$

表 2 三萜类成分对 5 种细胞细胞周期影响

细胞周期所占比例	三萜类成分浓度/(μg·mL ⁻¹)											
	PC9			A549			SKOV3			ES2		
	0.0	4.0	16.0	0.0	4.0	16.0	0.0	4.0	16.0	0.0	4.0	16.0
G1 期/%	35.8±0.9	42.6±1.7	47.4±1.7	53.3±1.6	56.8±0.3	77.7±1.7	55.0±1.9	59.8±2.6	61.0±1.4	66.6±1.1	67.2±0.5	70.7±0.6
S 期/%	51.5±3.3	46.3±2.5	41.7±4.0	26.1±2.6	22.5±1.3	11.1±5.0	26.4±2.3	22.6±1.6	20.3±1.6	20.3±0.9	18.7±0.5	16.7±0.3
G2 期/%	12.7±4.2	11.1±6.0	11.9±2.5	20.6±3.1	20.7±0.1	11.2±2.5	18.6±1.3	17.6±0.7	18.7±0.8	13.1±1.7	14.1±0.6	12.6±2.2

2.3 细胞凋亡实验

用不同浓度的三萜类成分处理 4 种肿瘤细胞 2 d 后收集细胞,在流式细胞仪中测定细胞凋亡情形,结果如表 3 显示,肺癌细胞 PC9、A549 和卵巢癌细胞 SKOV3、ES2 的凋亡比例均有所增加,高于未加入三萜类成分。细胞不同状态的分布如图 2 所示,

经过三萜类成分处理 4 种肿瘤细胞之后,在早期凋亡和晚期凋亡象限中的细胞比例明显增多;经过三萜类成分处理,不仅会引起 4 种肿瘤细胞的细胞凋亡,在死亡细胞象限中的细胞比例也提高。因此,除了引起细胞凋亡之外,三萜类成分的细胞毒性也可能是其药效的方式之一。

表 3 三萜类成分处理对肿瘤细胞凋亡影响

不同细胞状态所占比例	三萜类成分浓度/(μg·mL ⁻¹)											
	PC9			A549			SKOV3			ES2		
	0.0	4.0	16.0	0.0	4.0	16.0	0.0	4.0	16.0	0.0	4.0	16.0
UL/%	0.5±0.5	0.9±0.1	0.7±0.1	0.4±0.1	0.5±0.2	0±0.1	0.2±0.1	0.1±0.1	0±0.1	0.7±0.9	0.3±0.1	0.2±0.1
UR/%	3.9±0.4	4.5±0.6	9.6±1.2	2.0±0.3	1.9±0.7	2.4±1.1	0.5±0.2	3.9±0.5	7.0±0.8	3.3±0.9	1.6±0.5	3.5±0.8
LL/%	90.6±0.6	76.8±2.7	65.7±5.1	96.4±1.4	88.6±3.3	82.6±5.2	97.2±0.2	73.8±10	59.4±4.2	94.7±1.9	83.7±3.3	68.9±3.0
LR/%	5.0±1.2	17.8±3.7	20.8±4.8	1.2±0.3	9.0±0.2	15.0±2.1	2.1±0.4	22.2±5.0	33.6±5.6	1.4±0.1	14.4±3.4	27.4±4.7

注:表中 LL 代表左下方区域为活细胞,LR 代表右下方区域为早期凋亡细胞,UL 代表左上方区域为晚期凋亡细胞,UR 代表右上方区域为死细胞

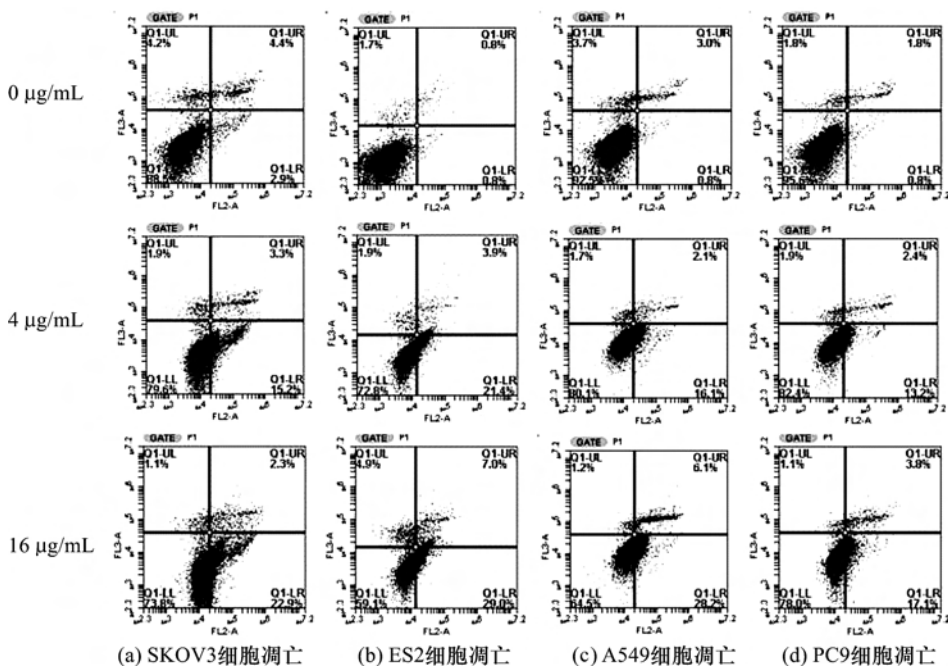


图 2 不同浓度三萜成分处理对 4 种肿瘤细胞凋亡的影响

2.4 三萜类成分中已知化合物的含量

将三萜类成分稀释到 250.0 μg/mL 进行 HPLC 分析,结果如图 3 所示。由图 3 可知,在三萜类成分中,的确含有白桦脂醇、栓菌酸、桦褐孔菌醇、3β-hydroxy-lanosta-8,24-dien-21-al 和羊毛甾醇,三萜类成分中所占的比例分别为 1.2%、2.6%、2.4%、0.4 和 27.9%。液体发酵桦褐孔菌菌丝体中所提取的三萜类成分含有白桦脂醇、栓菌酸、桦褐孔菌醇、3β-hydroxy-lanosta-8,24-dien-21-al 和羊毛甾醇。白桦脂醇、栓菌酸和桦褐孔菌醇具备一定的抗癌活性^[17-19],因此桦褐孔菌菌丝体所提取的三萜产生抗癌作用可能是通过这 3 种三萜成分中的一种或者几种达到的。

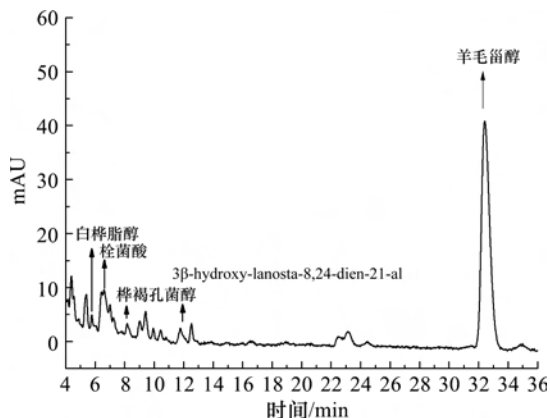


图 3 桦褐孔菌液体深层发酵三萜类成分的 HPLC 分析

3 讨论

Dong 等^[20]发现 4 种新的羊毛甾烷型三萜,对

肿瘤细胞株 MG-803 和 HepG2 的 IC_{50} 值有 42.9 μg/mL 和 44.1 μg/mL;Ma 等^[21]利用人参水提取物进行抗癌活性实验,其中一种三萜化合物对 HL-60 和 HepG2 的 IC_{50} 值分别为 11.5 μg/mL 和 23.1 μg/mL;刘红兵等^[22]从风杨中提取分离出一种化合物,该化合物在对 K562 细胞有十分显著的抑制效果,并且测定出 IC_{50} 值为 13.6 μg/mL。与已报到的三萜化合物对肿瘤细胞增殖能力相比,本文研究所得结果桦褐孔菌三萜类成分对 4 种肿瘤细胞增殖的抑制效果较明显,因此桦褐孔菌三萜作为一种癌细胞的抑制的药源是可行的。

细胞周期中 G1 其主要为 S 期合成 DNA 所需 RNA 和蛋白质进行准备,G0/G1 期阻滞说明三萜化合物影响肿瘤细胞在 G1/S 期的检查点,DNA 合成所需的关键蛋白以及关键基因受到抑制^[23],因此,肿瘤细胞就被阻滞在细胞周期中的 G0/G1 期,同时三萜类化合物就可能在细胞凋亡相关的调控点中,对控制细胞凋亡的基因进行诱导,使肿瘤细胞发生自我凋亡^[24]。在细胞周期中,有许多参与对细胞周期调控的因子,通过对细胞周期调控基因 Cyclin D1、Cyclin E1、CDK2 和 CDK4 的抑制以及对 P27 基因的促进可以达到对 G0/G1 期阻滞的效果^[25-27],三萜类成分对肺癌细胞 A549、PC9 和卵巢癌细胞 SKOV3、ES2 细胞的阻滞作用可能就是通过影响上述调控因子来达到阻滞细胞周期的效果。细胞凋亡实验选用 Annexin V 和 7-ADD 试剂进行染色,以此来测定细胞的凋亡比例,其中 Annexin V 用来检

测细胞是否凋亡,7-ADD用来检测细胞是否存活,两种染色剂就可以将细胞分成活细胞、死细胞、早期凋亡细胞和晚期凋亡细胞四种^[28]。本文中经过不同浓度三萜类成分处理之后的4种细胞的凋亡比例均有所增加,说明加入三萜类成分之后,促进卵巢癌细胞(ES2,SKOV3)和肺癌细胞(PC9,A549)的细胞凋亡。

通过HPLC实验,鉴定桦褐孔菌菌丝体中的三萜类成分,主要成分中桦褐孔菌醇具有良好的抗突变抗氧化活性^[29],白桦脂醇的衍生物白桦脂酸能够诱导细胞凋亡来达到抗肿瘤的效果^[30],栓菌酸能够通过调节P-糖蛋白的表达起到抗肿瘤效果^[31],后续实验中,尝试进一步对三萜类成分进行纯化分离,将其分成具有不同极性的9种成分,栓菌酸的一种成分,具有比未纯化之前更加有效的肿瘤抑制活性。因此栓菌酸可能是桦褐孔菌三萜类成分中起到肿瘤抑制活性的成分之一,但仍需进一步实验确定其成分以及另外几种更有效分部的结构才能更好了解桦褐孔菌三萜类成分的抗肿瘤机制。

4 结 论

本文鉴定桦褐孔菌液体深层发酵的三萜产物,并研究抑制肿瘤细胞株生长效果,主要结果如下:

a)三萜类成分具有良好的肿瘤抑制活性,对抑制肺癌细胞A549、PC9,卵巢癌细胞ES2、SKOV3增殖、引起细胞周期G0/G1期阻滞和诱导细胞凋亡都具有良好的效果;

b)桦褐孔菌中存在白桦脂醇、栓菌酸、桦褐孔菌醇、 β -3-hydroxy-lanosta-8,24-dien-21-al和羊毛甾醇5种具备抑制肿瘤细胞株生长效果的活性成分。

本文通过鉴定桦褐孔菌中存在多种具备抗癌活性的物质,为研究桦褐孔菌深层发酵三萜类成分的肿瘤抑制效果奠定基础。

参考文献:

[1] 陈程,徐向群.桦褐孔菌子实体三萜单体的分离及鉴定[J].浙江理工大学学报,2015,33(3):264-268.
 [2] 董爱荣,刘雪峰,宋福强.桦褐孔菌子实体与菌丝体营养成分比较分析[J].食品科学,2015,36(14):96-101.
 [3] Mothana R A, Awadh A N, Jansen R, et al. Antiviral lanostanoid triterpenes from the fungus *Ganoderma pfeifferi*[J]. Fitoterapia,2003,74(1-2):177-180.
 [4] 李喜范,李军,刘鑫.桦褐孔菌的药用价值及人工段木培养技术[J].食药用菌,2014(2):99-101.
 [5] 苏跃稳,路鹏,郭群群.食用菌液体深层发酵的研究进展

[J].食品安全质量检测学报,2016,7(2):645-650.
 [6] Kim Y O, Park H W, Kim J H, et al. Anti-cancer effect and structural characterization of endo-polysaccharide from cultivated mycelia of *Inonotus obliquus* [J]. Life Sciences,2006,9(1):72-80.
 [7] 张振宇,田雪梅,卜祥辉.桦褐孔菌提取物体外抗肿瘤作用研究[C]//刘杏忠,中国菌物学会会员代表大会暨2011年学术年会,北京:中国菌物学会,2011:104-105.
 [8] Xu X, Zhang X, Chen C. Stimulated production of triterpenoids of *Inonotus obliquus* using methyl jasmonate and fatty acids [J]. Industrial Crops & Products,2016,85(7):49-57.
 [9] 董爱荣,刘雪峰,宋福强.桦褐孔菌子实体与菌丝体营养成分比较分析[J].食品科学,2015,36(14):96-101.
 [10] 李雪,王金玲,潘景芝.桦褐孔菌胞外多糖抗肿瘤作用研究[C]//李玉,中国菌物学会2009学术年会论文摘要集,北京:中国菌物学会,2009:101-103
 [11] 姚雪松,弥春霞.药用真菌桦褐孔菌的研究进展[J].吉林农业,2016,(1):80-80.
 [12] Wasser S P. Current findings, future trends, and unsolved problems in studies of medicinal mushrooms [J]. Applied Microbiology & Biotechnology,2011,89(5):1323-1332.
 [13] 张昕.液体深层发酵桦褐孔菌三萜类化合物的鉴定和生物合成的促进[D].杭州:浙江理工大学,2016:58-63.
 [14] 黄秀香,袁霞,林翠梧.分光光度法测定毛老虎茎中三萜酸的总含量[J].时珍国医国药,2007,18(2):297-298.
 [15] 田志刚,张建华.MTT法在检测细胞因子与细胞毒效应中的应用[J].中国肿瘤生物治疗杂志,1994,1(1):74-79.
 [16] 王晓波,刘珍清,崔巍.流式细胞术检测细胞周期实验样品制备条件的研究[J].现代检验医学杂志,2013,28(1):95-97.
 [17] Yang S J, Liu M C, Xiang H M, et al. Synthesis and invitro antitumor evaluation of betulin acid ester derivatives as novel apoptosis inducers [J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2015, 102 (18): 249-255.
 [18] Zhang Q, Huang N, Wang J, et al. The H⁺/K⁺-ATPase inhibitory activities of Trametenolic acid B from *Trametes lactinea* (Berk.) Pat, and its effects on gastric cancer cells [J]. Fitoterapia, 2013, 89 (3): 210-217.
 [19] Zhang X, Bao C, Zhang J. Inotodiol suppresses proliferation of breast cancer in rat model of type 2 diabetes mellitus via downregulation of β -catenin signaling [J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2018, 99(3):142-150.

- [20] Dong H J, Xue Z Z, Geng Y L, et al. Lanostane triterpenes isolated from epidermis of *Poria cocos*[J]. *Phytochemistry Letters*, 2017,22(12):102-106.
- [21] Ma L Y, Yang X W. Six new dammarane-type triterpenes from acidic hydrolysate of the stems-leaves of *Panax ginseng* and their inhibitory-activities against three human cancer cell lines [J]. *Phytochemistry Letters*, 2015,13:406-412.
- [22] 刘红兵,崔承彬,蔡兵.东京枫杨中三萜类化合物的分离鉴定与抗肿瘤活性[J]. *中国药物化学杂志*, 2004, 14(3):165-168.
- [23] 林兆民.五种苔类植物的化学成分及其抗肿瘤活性研究[D].济南:山东大学,2014:173-191.
- [24] 李国辉,钟庆庆,沈涛.没药中环阿廷烷型三萜抑制前列腺肿瘤细胞增殖的研究[J]. *中药材*, 2013, 36(10): 1640-1643.
- [25] 詹雄宇,陈奇彪,吕秀秀.小檗碱增强表柔比星诱导 T24 细胞 G0/G1 期阻滞的作用机制[J]. *中国病理生理杂志*, 2017, 33(6): 1048-1052.
- [26] 易婷娇.猫人参总皂苷对小鼠肝癌皮下移植瘤的抑制作用和对肝癌细胞周期的影响[D].上海:第二军医大学,2009:14-29.
- [27] 刘如明.灵芝酸的结构修饰及其新型衍生物的抗肿瘤机制研究[D].上海:华东理工大学,2012:13-28.
- [28] 朱家晴.胃肠道间质瘤 CK2 和 KIT 的协同靶向研究[D].杭州:浙江理工大学,2016:26-30.
- [29] Ham S S, Kim S H, Moon S Y, et al. Antimutagenic effects of subfractions of Chaga mushroom (*Inonotus obliquus*) extract [J]. *Mutation Research*, 2009, 672(1):55-59.
- [30] Mullauer F B, Kessler J H, Medema J P. Betulin is a potent anti-tumor agent that is enhanced by cholesterol [J]. *Plos One*, 2009,4(4):1-8.
- [31] Zhang Q, Wang J, He H, et al. Trametenolic acid B reverses multidrug resistance in breast cancer cells through regulating the expression level of P-glycoprotein[J]. *Phytotherapy Research Ptr*, 2014,28(7):1037-1044.

(责任编辑:唐志荣)



双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 抗肝癌活性的初步探究

杜春明¹, 刘新垣^{1,2}

(1. 浙江理工大学生命科学学院, 杭州 310018;
2. 中国科学院上海生物化学与细胞生物学研究所, 上海 200031)

摘要: 研究携带 mK5 和 shPKM2 的双基因溶瘤腺病毒(O^{Ad}-mK5-shPKM2)对肝癌细胞的体内和体外杀伤作用,通过 PCR 技术证明 O^{Ad}-mK5-shPKM2 中无野毒污染,Western blot 检测腺病毒早期基因 E1A 和抗癌基因的表达,CCK8 细胞增殖实验和动物实验检测溶瘤腺病毒对肝癌细胞的体外和体内杀伤作用。结果表明:O^{Ad}-mK5-shPKM2 在细胞实验和动物实验中均可有效地抑制肝癌细胞的增殖,并且 O^{Ad}-mK5-shPKM2 对肝癌细胞增殖的抑制效果要强于单基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5 或 O^{Ad}-shPKM2。双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 携带的两个基因可以共同促进溶瘤腺病毒对肝癌细胞的杀伤作用,为进一步研究恶性肿瘤的生物治疗提供理论依据。

关键词: O^{Ad}-mK5-shPKM2; 肝癌; 抗癌基因; 生物治疗

中图分类号: Q789

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0106-07

Antitumor effect of oncolytic adenovirus armed with mK5 and shPKM2 in liver cancer

DU Chunming¹, LIU Xinyuan^{1,2}

(1. College of Life Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Shanghai Institute of Biochemistry and Cell Biology, Chinese Academy
of Sciences, Shanghai 200031, China)

Abstract: In vivo and in vitro killing effects of a recombinant oncolytic adenovirus armed with anticancer gene mK5 and shPKM2 (O^{Ad}-mK5-shPKM2) on liver cancer cells were explored in this study. PCR was used to prove the recombinant oncolytic adenovirus is free from wild virus contamination. Western blot was adopted to detect expression of early adenovirus gene E1A and anticancer gene. CCK8 cell proliferation experiment and animal experiment were employed to detect in vivo and in vitro killing effects of oncolytic adenovirus on liver cancer cells. The results showed that O^{Ad}-mK5-shPKM2 could effectively inhibit liver cancer cell proliferation in both cell experiment and animal experiment, and O^{Ad}-mK5-shPKM2 had a better antitumor effect than O^{Ad}-mK5 or O^{Ad}-shPKM2. This indicates that mK5 and shPKM2 can jointly enhance the antitumor effect of oncolytic adenovirus on liver cancer cells. This study provides basis for biotherapy of cancer.

Key words: O^{Ad}-mK5-shPKM2; liver cancer; antitumor gene; biotherapy

收稿日期: 2018-06-02 网络出版日期: 2018-11-02

基金项目: 康恩贝-浙理工“中美院士工作站”(116129A4J14365); 国家自然科学基金项目(81372453, 81572999)

作者简介: 杜春明(1992-), 男, 河北承德人, 硕士研究生, 主要从事癌症的靶向基因-病毒治疗方面的研究。

通信作者: 刘新垣, E-mail: xyliu@sibs.ac.cn

0 引言

基于人口结构和癌症死亡率的变化,肝癌将要在 2030 年成为美国第三大癌症死亡原因^[1]。在中国,乙肝患者具有很高的肝癌发生率,并且新发肝癌患者较多,占到全球肝癌患者总数的 55%,肝癌的治疗是一个对人类健康意义非常重大的课题,对我国人民的健康和人类的健康起到非常重要的作用^[2]。Hananha 等^[3]研究发现,肝癌不是由单一因素调控的疾病,而是一种由多个细胞信号通路来调控的多因素疾病,在肝癌的治疗过程中,针对几个靶点来用药的效果要好于针对单一靶点来用药。治疗肝癌的方法主要是放化疗和手术,对于早期的肝癌患者,传统的肝癌治疗方法可以取得显著的治疗效果;但传统的肝癌治疗方法对晚期肝癌患者往往没有特别好的治疗效果^[4]。

溶瘤病毒被广泛用于癌症治疗的研究,溶瘤病毒对肿瘤的治疗有非常好的效果^[5]。溶瘤病毒可以在肿瘤细胞中特异性地复制,而不伤害正常细胞^[6]。将抗癌基因插入到溶瘤腺病毒基因组中,溶瘤腺病毒介导抗癌基因进入肿瘤细胞,因而抗癌基因伴随着溶瘤病毒的复制而在肿瘤细胞中特异性地大量复制^[7]。Liu 等^[8]研究发现,癌症的靶向基因一病毒治疗策略对肿瘤的治疗效果,往往要强于单独用溶瘤病毒或单独用抗癌基因对肿瘤的治疗。在癌症的靶向基因一病毒治疗策略的基础上,向溶瘤病毒载体中插入两个抗癌基因,往往能取得更好的抗癌效果^[9]。

Survivin 蛋白是一种在肿瘤组织中表达量很高的蛋白,但是在正常的组织中,Survivin 蛋白的表达量非常低,很难被检测到^[10-11]。*survivin* 启动子被用于调控溶瘤腺病毒中 E1A 基因的转录,溶瘤腺病毒在 *survivin* 启动子的特异性转录作用下,在肿瘤细胞中特异性复制^[12]。mK5 是人血纤维蛋白溶酶原上第五个环装结构域 k5 的突变体,与 k5 相比, mK5 上第 71 位的亮氨酸被突变为精氨酸^[13]。Fan 等^[14]研究发现,这个突变使得 k5 与靶蛋白的结合能力变强, mK5 具有比 k5 更强的抑制血管生成的作用。PKM2 是丙酮酸激酶(PK)的 M2 亚型, PKM2 的高表达往往伴随着肿瘤恶性程度的增加^[15-16]。shPKM2 是 PKM2 的短发夹 RNA (shRNA),它可以特异性地清除肿瘤细胞中 PKM2 的信使 RNA,使 PKM2 无法表达,从而抑制肿瘤细胞的生长^[17]。

癌症的靶向基因一病毒治疗策略已经成为一个重要的肿瘤治疗策略^[18]。在癌症的靶向基因一病毒治疗策略的指导下,成功构建了双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2。为了更好地靶向杀伤肿瘤,本文通过改造溶瘤腺病毒的方法,向溶瘤腺病毒的基因组中插入 mK5 抗癌基因和 shPKM2,通过 PCR 和 Western blot 检测其在溶瘤腺病毒基因组中的插入情况和表达水平;通过 CCK8 细胞增值实验和以裸鼠为模型的动物实验,检测携带抗癌基因的溶瘤腺病毒在体外和体内对肝癌细胞的杀伤作用。

1 材料与方法

1.1 材料

人胚肾细胞 HEK293 (Microbix 公司); QSG-7701、Huh-7、Hep3B 和 HepG2(中科院上海细胞库);穿梭质粒 pShuttle-surp- Δ E1B(本实验室保存);大肠杆菌菌株 DH5 α 和 BJ5183-AdEasy-E3(本实验室保存);核酸染料 Gelstain(全式金生物技术有限公司);Western 实验所用到的抗体 Anti-mK5(本实验室保存); Anti-GAPDH (碧云天); Anti-PKM2 和 Anti-E1A(Santa Cruz 公司);细胞培养基和血清(Gibco 公司); HB-InfusionTM 试剂盒(汉恒生物); CCK8 试剂(同仁化学科技有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 溶瘤腺病毒的构建,包装和鉴定

mK5 抗癌基因和 shPKM2 的表达框被以酶切连接的方式插入到穿梭质粒 pShuttle-surp- Δ E1B 中,构建出携带 mK5 抗癌基因和 shPKM2 的穿梭质粒 pShuttle-mK5-surp- Δ E1B, pShuttle-surp- Δ E1B-shPKM2 和 pShuttle-mK5-surp- Δ E1B-shPKM2。通过基因同源重组原理,将携带抗癌基因的穿梭质粒转化到大肠杆菌 BJ5183-AdEasy-E3 中同源重组,然后涂平板,挑取单克隆菌落,37 °C 恒温摇床中 220 r/min 震荡培养过夜后,抽提质粒进行酶切鉴定,得到溶瘤腺病毒骨架质粒 pAd-surp- Δ E1B、pAd-mK5-surp- Δ E1B, pAd-surp- Δ E1B-shPKM2 和 pAd-mK5-surp- Δ E1B-shPKM2。在构建好溶瘤腺病毒骨架质粒的基础上,通过脂质体包埋技术,把溶瘤腺病毒骨架质粒转染到状态良好的 HEK293 细胞中,将细胞放入培养箱中培养 7 d, HEK293 细胞将出现空斑,并且大量细胞漂浮起来,既为病变现象,收取病毒,获得重组溶瘤腺病毒 O^{Ad}、O^{Ad}-mK5、O^{Ad}-shPKM2 和 O^{Ad}-mK5-shPKM2。重组溶瘤腺病毒

通过 PCR 的方法,确定溶瘤腺病毒中是否存在野生型溶瘤腺病毒。

1.2.2 CCK8 细胞增殖实验

向铺在 96 孔板中的 Huh-7 肝癌细胞中分别加入 0.1、1.0、10.0 MOI 以及 100 MOI 的溶瘤腺病毒;96 h 后采用 CCK8 法检测肿瘤细胞的活性。为了检测溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 对不同肝癌细胞系的抗癌效果,以及对正常肝细胞的安全性,选择 3 种肝癌细胞和 1 种正常肝细胞用于 CCK8 实验。设置 4 个实验组,分别往各组中加入 10.0 MOI 的重组溶瘤腺病毒 O^{Ad}、O^{Ad}-mK5、O^{Ad}-shPKM2 和 O^{Ad}-mK5-shPKM2,同时设置对照组和空白组。分别在 24、48、72 h 和 96 h 后,CCK 法检测细胞活性,根据各孔的吸光度计算出溶瘤腺病毒对肿瘤细胞的杀伤力。

1.2.3 动物实验

本文所用动物为 4 周龄雌性 BALB/c 裸鼠,购买自上海灵畅生物科技有限公司。为了检测溶瘤腺病毒对实体瘤的杀伤能力,构建 BALB/c 裸鼠移植瘤模型。通过皮下成瘤的方式,往每只 4 周龄裸鼠右侧背部皮下注入 2×10⁶ 个驯化后的 Huh-7 肝癌细胞,待肿瘤体积达到 80~120 mm³,通过随机分组的方式,将裸鼠分为 5 组,每组 6 只。通过瘤内注射的给药方式,分别把 50 μL 总量为 5×10⁸ pfu 的重组溶瘤腺病毒 O^{Ad}、O^{Ad}-mK5、O^{Ad}-shPKM2 和

O^{Ad}-mK5-shPKM2 注射到不同组别的裸鼠肿瘤内,对照组注射等体积的 PBS 溶液。采用隔 1 d 给一次药的方式,一共给药 4 次。每隔 1 d 用游标卡尺测量一次肿瘤的体积。

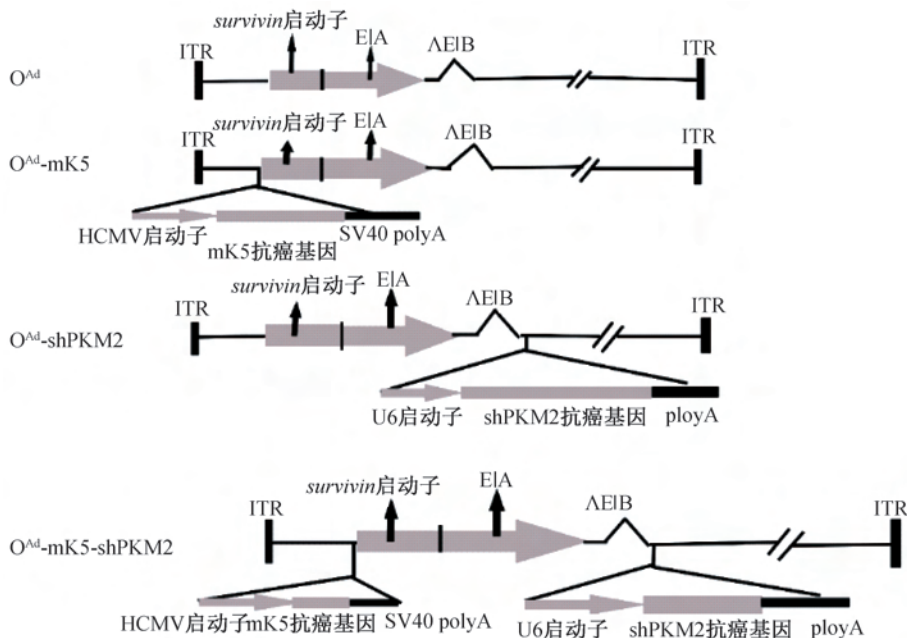
1.2.4 统计学分析

本文的相关实验数据,都以平均值±标准差表示,组间的比较,使用 Graphpad Prism 5 软件进行 t 检验或单因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 溶瘤腺病毒的构建和鉴定

利用癌症的靶向基因-病毒治疗策略,成功构建 4 种重组溶瘤腺病毒,分别是 O^{Ad}、O^{Ad}-mK5、O^{Ad}-shPKM2 和 O^{Ad}-mK5-shPKM2,溶瘤腺病毒的基因骨架结构如图 1 所示。在成功构建出携带抗癌基因的重组溶瘤腺病毒的基础上,通过 PCR 的方法,证明重组溶瘤腺病毒中无野生型溶瘤腺病毒污染,结果如图 2 所示,PCR 结果显示重组溶瘤腺病毒中无野生型溶瘤腺病毒污染。为了确定溶瘤腺病毒中插入的 mK5 抗癌基因和 shPKM2 能否成功表达,通过 Western blot 的方法,检测其在溶瘤腺病毒中的表达情况,结果如图 3 所示。以上结果表明:重组溶瘤腺病毒中成功表达 mK5 抗癌蛋白和 shPKM2,并且腺病毒早期蛋白 E1A 表达正常。



注:ITR 为末端反向重复序列。

图1 溶瘤腺病毒的基因骨架结构

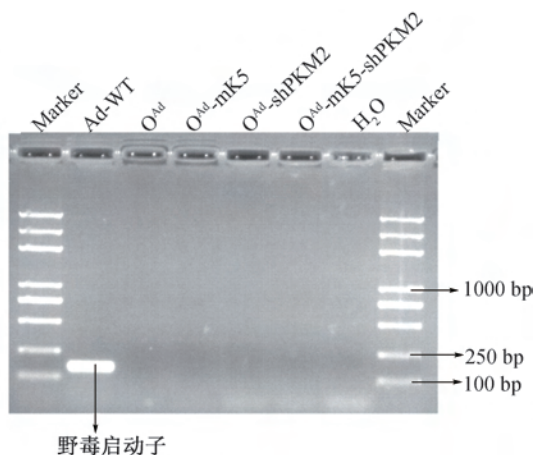


图 2 PCR 鉴定溶瘤腺病毒无野生型腺病毒污染

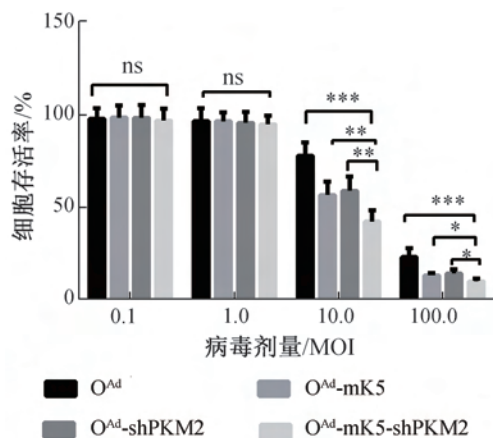
注: ns 表示无统计学差异 ($p > 0.05$), * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$ 。

图 4 细胞增殖实验检测细胞存活率

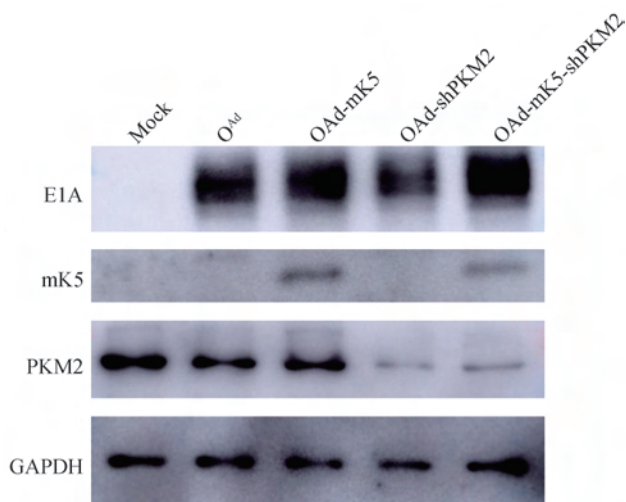


图 3 Western blot 检测抗癌蛋白和 E1A 的表达

2.2 溶瘤腺病毒对 Huh-7 肝癌细胞杀伤力的剂量梯度分析

为了获得合适的用于细胞实验的重组溶瘤腺病毒剂量,本文设计溶瘤腺病毒的剂量梯度实验,通过 CCK8 法检测不同剂量溶瘤腺病毒对肿瘤细胞的杀伤能力,结果如图 4 所示。由图 4 知,当溶瘤腺病毒的剂量是 0.1 MOI 或者是 1.0 MOI, Huh-7 细胞并没有受到显著的杀伤;当溶瘤病毒的剂量为 10.0 MOI 或 100.0 MOI 的时候, Huh-7 细胞受到显著的杀伤,并且双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 比单基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5 或 O^{Ad}-shPKM2 具有更强的对肿瘤细胞的杀伤能力。因为 100.0 MOI 是一个较大的用药剂量,不利于药物的安全性,所以本文选用 10.0 MOI 的剂量来做后续的动物杀伤实验。

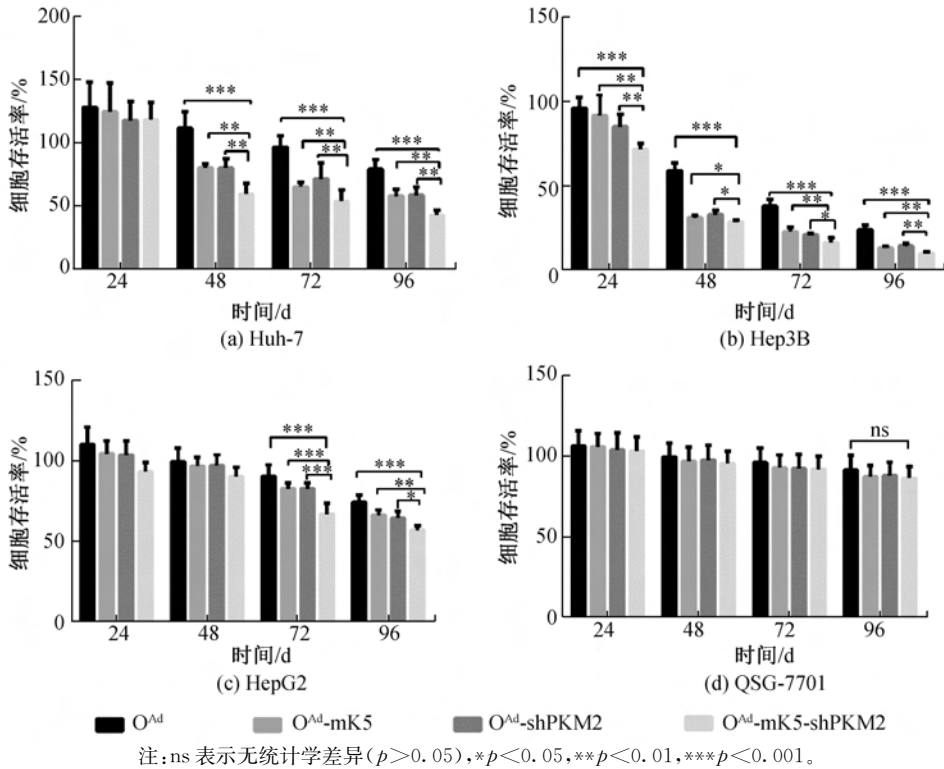
2.3 CCK8 细胞增殖实验检测溶瘤腺病毒对肝癌细胞的杀伤力以及对正常肝细胞的安全性

本文通过 CCK8 细胞增殖实验检测重组溶瘤腺

病毒 O^{Ad}、O^{Ad}-mK5、O^{Ad}-shPKM2 和 O^{Ad}-mK5-shPKM 对肝癌细胞的杀伤力,以及对正常肝脏细胞的安全性。实验结果如图 5 所示。由图 5 知,本文中的重组溶瘤腺病毒对肝癌细胞有明显的杀伤效果,可有效抑制肿瘤细胞的增殖。图 5(a)—(c)表明:相比于单基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5 或 O^{Ad}-shPKM2,双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 具有更强的抑制肝癌细胞增殖的能力;溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 对 Hep3B 肝癌细胞具有非常强的杀伤能力,对 Huh-7 肝癌细胞的杀伤能力较强,对肝癌细胞 HepG2 的杀伤能力较弱。在 3 种肝癌细胞系中,双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 对肝癌细胞的杀伤效果均强于单基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5 或 O^{Ad}-shPKM2。其原因可能是双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 所携带的 mK5 抗癌基因和 shPKM2 共同促进 O^{Ad}-mK5-shPKM2 的抗肿瘤能力。由图 5(d)可知,在 CCK8 细胞增殖实验中,溶瘤腺病毒不能抑制正常肝细胞 QSG-7701 的增殖,表明溶瘤腺病毒对正常肝细胞 QSG-7701 没有杀伤作用,具有明显的安全性。

2.4 动物实验检测溶瘤腺病毒对肿瘤生长的抑制作用

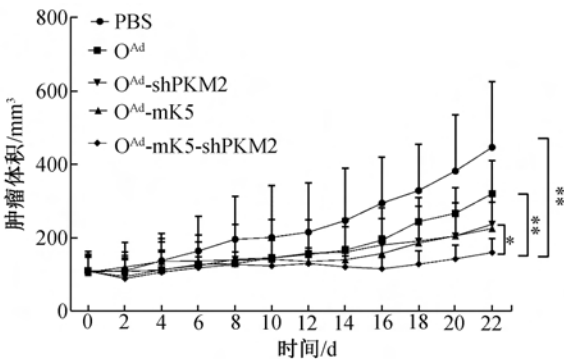
通过构建 Huh-7 肝癌细胞的 BALB/c 裸鼠移植瘤模型评价溶瘤腺病毒在动物体内的抗癌效果,动物实验结果如图 6 所示。由图 6 可知,O^{Ad}、O^{Ad}-mK5、O^{Ad}-shPKM2 和 O^{Ad}-mK5-shPKM2 对实验裸鼠的肿瘤抑制率分别为 28%、50%、47%和 64%,重组溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM 显著地抑制裸鼠 Huh-7 肝癌移植瘤模型肿瘤体积的增长;并且双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 的抗癌效果



注: ns 表示无统计学差异 ($p > 0.05$), * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$, *** $p < 0.001$ 。

图5 CCK8 细胞增殖实验检测细胞存活率

要明显地强于携带单一抗癌基因的溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5 或 O^{Ad}-shPKM2。



注: * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ 。

图6 溶瘤腺病毒在动物体内的抗癌效果

3 讨论

肝癌是我国高发的,对人体健康和生命危害极大的恶性肿瘤;肝癌的治疗难度较大以及肝癌患者的生存时间普遍较短,因而对肝癌治疗方法的研究十分重要^[19]。传统治疗肝癌的方法有外科手术、放疗和化疗,但治疗效果都不理想,癌症的生物疗法作为一种新的癌症治疗手段,可以突破传统疗法的局限。溶瘤病毒作为一种肿瘤生物疗法,可以特异性地消灭人体内的肿瘤细胞,是一种有效的抗癌手段。溶瘤腺病毒具有抗癌效果显著、可以在肿瘤组织中

特异性复制,安全性高等特点,是一种抗癌效果显著的溶瘤病毒,溶瘤腺病毒还可以作为抗癌基因的载体,携带抗癌基因进入肿瘤组织,使抗癌基因可以持续地在肿瘤组织中特异性表达,发挥抗癌作用。相较于空载的溶瘤腺病毒,携带抗癌基因的溶瘤腺病毒往往具有更强的抗癌效果^[20]。

本文获得的病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 具有以下特点:第一、用 *survivin* 肿瘤特异性启动子取代溶瘤腺病毒野生型启动子,使溶瘤腺病毒在肿瘤细胞中可以特异性复制;第二、敲除溶瘤腺病毒的 E1B 区域,使溶瘤腺病毒在正常细胞中无法正常复制;第三、把 mK5 抗癌基因和 shPKM2 插入溶瘤病毒载体,抗癌基因伴随着溶瘤腺病毒的复制在肿瘤细胞中大量复制。通过以上的优化,可以极大地增强溶瘤腺病毒的抗癌效果。k5 有很强的抑制血管生成的作用,mK5 是 k5 的突变体,mK5 在 k5 的基础上,以定点突变的方式把 k5 亮氨酸结合结构域上面的第 71 位亮氨酸突变成精氨酸,增强此结构域对受体的结合^[13]。本文将 mK5 基因插入到溶瘤腺病毒基因组中,构建单基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5,在细胞实验和动物实验中,携带 mK5 的单基因溶瘤腺病毒对肝癌细胞有显著的抗癌效果。PKM2 不仅仅是糖酵解过程中的一个限速酶,还有很多非代谢功能,在多种癌症中 PKM2 都具有十分重要的作

用^[21-22]。PKM2 在肿瘤的发生发展过程中具有多种重要功能,并且 PKM2 的表达量与肝癌肿瘤病人的治疗效果成反比^[12]。本文将 PKM2 所对应的短发夹 RNA-shPKM2 插入到溶瘤腺病毒中,构建出携带 shPKM2 的溶瘤腺病毒。

多种溶瘤病毒类新药在抗肿瘤方面取得了非常好的效果,DNX-2401 是一款用于治疗神经胶质瘤的溶瘤病毒类药物,此药物已经获得美国国家食品药品监督管理局的批准^[12],Talimogene laherparepvec 是一款携带粒细胞巨噬细胞集落刺激因子(GM-CSF)的溶瘤疱疹病毒,该溶瘤病毒可以治疗一些难以通过手术来治疗的黑色素瘤,目前已经在美国和欧洲上市^[23]。此外,一种通过瘤内注射方式给药的用来治疗复发恶性胶质瘤的呼肠孤病毒,也已经进入 I 期临床试验^[24]。综上所述,溶瘤病毒抗肿瘤是一种很有前景的抗癌策略。本文结果证实携带 mK5 抗癌基因和 shPKM2 的双基因溶瘤腺病毒相比于携带单个基因的溶瘤腺病毒具有更强的抗癌效果,mK5 抗癌基因和 shPKM2 在治疗肿瘤的过程中都发挥抗癌作用。k5 基因可以诱导肿瘤细胞的凋亡,shPKM2 基因可以抑制肿瘤细胞的自噬,mK5 抗癌基因和 shPKM2 可能在诱导细胞的凋亡和自噬的过程中,相互协同^[25-26]。此外,溶瘤腺病毒本身也能诱导肿瘤细胞的凋亡。

4 结 论

本文构建、包装和鉴定了以下 4 种溶瘤腺病毒: O^{Ad}、O^{Ad}-mK5、O^{Ad}-shPKM2 和 O^{Ad}-mK5-shPKM2;在细胞实验和动物实验中,对比 4 种溶瘤腺病毒的抗肿瘤效果发现:双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 的抗肿瘤效果要明显强于单基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5 或 O^{Ad}-shPKM2,双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 具有显著的抗肿瘤作用,因此利用双基因溶瘤腺病毒 O^{Ad}-mK5-shPKM2 对抗肿瘤是一个新的肝癌治疗思路。

参考文献:

[1] Rahib L, Smith B D, Aizenberg R, et al. Projecting cancer incidence and deaths to 2030: The unexpected burden of thyroid, liver, and pancreas cancers in the United States[J]. *Cancer Research*, 2014, 74(11): 2913-2921.

[2] Ma B, Wang Y, Zhou X, et al. Synergistic suppression effect on tumor growth of hepatocellular carcinoma by combining oncolytic adenovirus carrying XAF1 with

cisplatin[J]. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 2015, 141(3):419-429.

[3] Hanahan D, Weinberg R A. Hallmarks of cancer: The next generation[J]. *Cell*, 2011, 14,(5):646-674.

[4] Wang Y, Huang F, Cai H, et al. Potent antitumor effect of TRAIL mediated by a novel adeno-associated viral vector targeting to telomerase activity for human hepatocellular carcinoma [J]. *The Journal of Gene Medicine*, 2008, 10(5):518-526.

[5] 郭婉,金槿,肖伯端,等. 基于溶瘤腺病毒抗肿瘤免疫治疗的前景与展望[J]. *中国细胞生物学学报*, 2018, 40(6):1016-1022.

[6] Russell S J, Peng K W, Bell J C. Oncolytic virotherapy [J]. *Nature Biotechnology*, 2012, 30(7):658-670.

[7] Zhao L, Gu J, Zhang Y, et al. Potent antitumor activity of oncolytic adenovirus expressing mda-7/IL-24 for colorectal cancer[J]. *Human Gene Therapy*, 2005, 16(7):845-858.

[8] Liu X Y, Gu J F. Targeting gene-virotherapy of cancer [J]. *Cell Research*, 2006, 16(1):25-30.

[9] 王世兵,孟树林,武虎,等. 双基因溶瘤腺病毒联合 5-FU 抑制肺癌细胞增殖的研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2014, 31(4):445-450.

[10] Fukuda S, Pelus L M. Survivin, a cancer target with an emerging role in normal adult tissues[J]. *Molecular Cancer Therapeutics*, 2006, 5(5):1087-1098.

[11] Shepelev M V, Kopantzev E P, Vinogradova T V, et al. HTERT and BIRC5 gene promoters for cancer gene therapy: A comparative study[J]. *Oncology Letters*, 2016, 12(2):1204-1211.

[12] Xu Y, Chu L, Yuan S, et al. RGD-modified oncolytic adenovirus-harboring shPKM2 exhibits a potent cytotoxic effect in pancreatic cancer via autophagy inhibition and apoptosis promotion[J]. *Cell Death & Disease*, 2017, 8(6):e2835.

[13] Chang Y, Mochalkin I, McCance S G, et al. Structure and ligand binding determinants of the recombinant kringle 5 domain of human plasminogen [J]. *Biochemistry*, 1998, 37(10):3258-3271.

[14] Fan J K, Xiao T, Gu J F, et al. Increased suppression of oncolytic adenovirus carrying mutant k5 on colorectal tumor [J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2008, 374(2):198-203.

[15] Gao X, Wang H, Yang J J, et al. Pyruvate kinase M2 regulates gene transcription by acting as a protein kinase[J]. *Molecular Cell*, 2012, 45(5):598-609.

[16] Yang W, Xia Y, Hawke D, et al. PKM2 phosphorylates histone H3 and promotes gene transcription and

- tumorigenesis[J]. Cell, 2012, 150(4):685-696.
- [17] 李玉环. PKM2 在肿瘤代谢及进展中的作用[J]. 安徽医科大学学报, 2018, 53(5):818-821.
- [18] Liu X Y, Li H G, Zhang K J, et al. Strategy of cancer targeting gene-viro-therapy (CTGVT) a trend in both cancer gene therapy and cancer virotherapy[J]. Current Pharmaceutical Biotechnology, 2012, 13 (9): 1761-1767.
- [19] 刑荣春,秦周萍. 肝癌免疫治疗的研究进展[J]. 医药导报, 2018, 37(9):1094-1098.
- [20] 肖睿娟,张越峰,潘素晶,等. 溶瘤腺病毒 ZD55-Mn-SOD 联合 TPL 对骨髓瘤细胞的生长抑制效应[J]. 浙江理工大学学报, 2012, 29(3):408-413.
- [21] Wang X, Xu Y, Jiang C, et al. LincRNA-p21 suppresses development of human prostate cancer through inhibition of PKM2[J]. Cell Proliferation, 2017, 50(6):e12395.
- [22] Li Y H, Li X F, Liu J T, et al. PKM2, a potential target for regulating cancer[J]. Gene, 2018, 668(1): 48-53.
- [23] Andtbacka R H, Kaufman H L, Collichio F, et al. Talimogene laherparepvec improves durable response rate in patients with advanced melanoma[J]. Journal of Clinical Oncology, 2015, 33(25):2780-2788.
- [24] Kicielinski K P, Chiocca E A, Yu J S, et al. Phase 1 clinical trial of intratumoral reovirus infusion for the treatment of recurrent malignant gliomas in adults[J]. Molecular Therapy, 2014, 22(5):1056-1062.
- [25] 姚亚超. VDAC1 在 K5 诱导血管内皮细胞凋亡中的关键作用及机制研究[D]. 广州:中山大学, 2013:7-33.
- [26] 张瑜,侯勇丽,平毅. PKM2 与恶性肿瘤关系的研究进展[J]. 世界最新医学信息文摘, 2018, 18(16):45-47.

(责任编辑:唐志荣)



基于相似度的一般全蕴涵推理方法

王兰婷, 裴道武

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 自我国著名数学家王国俊提出全蕴涵推理方法以来, 对该推理方法的改进或完善已成为模糊推理研究的热点之一。为了使得全蕴涵推理方法有更广泛的适用性, 结合相似度推理方法, 在全蕴涵推理方法的基础上, 提出了一种新的模糊推理方法, 即基于相似度的一般全蕴涵推理方法。给出针对两个基本推理模型 FMP 和 FMT 的统一算法, 并且分别讨论该方法在两个模型下算法的还原性, 从而为模糊推理提供了更多的方法。

关键词: 模糊逻辑; 模糊推理; 全蕴涵推理方法; 一般全蕴涵推理方法; 相似度

中图分类号: O159

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0113-05

General full implication fuzzy reasoning method based on similarity

WONG Lanting, PEI Daowu

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

Abstract: Since the Chinese famous mathematician Wang Guojun proposed the full implication reasoning method, improving the reasoning method has become one of the hot topics in the study of fuzzy reasoning. In order to make full implication reasoning method more widely applicable, a new fuzzy reasoning method based on full implication reasoning method is proposed by combining similarity reasoning method, i.e. similarity-based general full implication reasoning method. A unified algorithm for two basic reasoning models FMP and FMT is given, and the reductiveness of the algorithm under the two models is discussed respectively, which provides more methods for fuzzy reasoning.

Key words: fuzzy logic; fuzzy reasoning; full implication reasoning method; general full implication reasoning method; similarity

0 引言

模糊推理在模糊系统控制、模糊专家系统、模糊模式识别、模糊决策分析、模糊数据挖掘和人工智能等领域中扮演着越来越重要的角色^[1-3]。Fuzzy Modus Ponens (FMP) 和 Fuzzy Modus Tollens (FMT) 是模糊推理中的两个最基本的模型。简单来说, 这两个规则即: 给定一个模糊规则“如果 A 那么 B”, 且给出 A^* , 求出 B^* ; 或者, “如果 A 那么 B”, 且给出 B^* , 求出 A^* 。

1973 年, Zadeh 提出了模糊推理的合成推理规则, 简称为 CRI 方法^[2]。王国俊^[4]指出, CRI 方法采用了复合运算, 缺少严格的逻辑依据。为了解决这一问题, 王国俊^[2,4]提出了模糊推理的全蕴涵推理方法, 简称为三 I 方法。Pei^[5]给出了该方法的统一算法公式; Tang 等^[6]认为, 在三 I 方法中, 可以将第一和第三个蕴涵看作是逻辑系统中的模糊联结词; Zhou 等^[7]考虑了规则前提对于新输入的支持度, 作为三 I 方法的另一种改进, 提出了五蕴涵推理方法。关于基于三 I 方法的研究, 读者可参阅综述文献^[8]。

收稿日期: 2018-07-08 网络出版日期: 2018-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(11171308, 61379018, 61472471)

作者简介: 王兰婷(1993-), 女, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 主要从事模糊数学方面的研究。

通信作者: 裴道武, E-mail: peidw@163.com

模糊相似度在近似推理中发挥着重要的作用。Tursken 等^[9]提出了基于相似度的模糊推理方法。Wang 等^[10]把蕴涵与相似度相结合,提出了基于蕴涵构造相似度的方法。Zhou 等^[7]认为,三 I 算法只体现了 A 与 B 之间的关系,以及 A^* 与 B^* 之间的关系,但没有体现出 A 与 A^* 之间的关系。他们认为 A 与 A^* 之间也应该存在某种关系,并把这种关系认为是蕴涵关系。然而,本文认为这种关系应该是相似关系。本文将相似度和本文作者提出的一般全蕴涵推理方法相结合,提出了一种新的推理方法,即基于相似度的一般全蕴涵推理方法(SGTI),并且讨论这一新方法的基本性质。

1 预备知识

本节给出将要用到的一些概念、记号、术语。本文用 E 记实数单位区间 $[0, 1]$, $F(X)$ 记论域 X 上的所有模糊集构成的集合。

定义 1^[1] 算子 $R: E^2 \rightarrow E$ 是模糊蕴涵, 简称为蕴涵, 如果 $\forall a, b, c \in E$, 有

- $a \leq b \Rightarrow R(a, c) \geq R(b, c)$,
- $b \leq c \Rightarrow R(a, b) \leq R(a, c)$,
- $R(0, a) = R(a, 1) = 1, R(1, 0) = 0$.

为了方便起见, 本文中有时用 R , 有时用 \rightarrow 表示蕴涵。

定义 2^[1] 函数 $T: E^2 \rightarrow E$ 是三角模, 简称为 t 模。如果 $\forall a, b, c \in E$, 有

- $T(a, 1) = a$,
- $T(a, b) = T(b, a)$,
- $T(a, T(b, c)) = T(T(a, b), c)$,
- $a \leq b \Rightarrow T(a, c) \leq T(b, c)$.

如果 T 是 t 模, 令

$$R(a, b) = \bigvee \{c \in E \mid T(a, c) \leq b\}, a, b, c \in E.$$

这样定义的算子 R 是蕴涵, 称之为由 T 生成的剩余蕴涵, 简称为 R 蕴涵。

引理 1^[1] 设算子 R 是 R 蕴涵, 则 R 有如下性质: 对于任意的 $a, b, c \in E$,

- $R(a, 1) = 1$,
- $R(a, b) = 1$ 当且仅当 $a \leq b$,
- $R(1, a) = a$.

定义 3^[1] 设 T 是 t 模, R 是蕴涵, (T, R) 是剩余对, 如果 $\forall a, b, c \in E$, 有

$$T(a, b) \leq c \text{ 当且仅当 } a \leq R(b, c).$$

已有研究结果^[2]表明, 如果 T 是左连续 t 模, R 是由 T 生成的 R 蕴涵, 则 (T, R) 是剩余对。

例 以下给出三个剩余对:

a) Lukasiewicz 模 T_L 和它对应的剩余蕴涵 R_L :
 $T_L(a, b) = 0 \vee (a + b - 1), R_L(a, b) = 1 \wedge (1 - a + b)$.

b) Goguent 模 T_{GO} 和它对应的剩余蕴涵 R_{GO} :

$$T_{GO}(a, b) = ab, R_{GO}(a, b) = \begin{cases} 1, & a \leq b \\ \frac{a}{b}, & a > b \end{cases}.$$

c) Godelt 模 T_G 和它对应的剩余蕴涵 R_G :

$$T_G(a, b) = a \wedge b, R_G(a, b) = \begin{cases} 1, & a \leq b \\ b, & a > b \end{cases}.$$

定义 4^[2] FMP 问题的某个推理方法称为还原的, 如果由 $A^* = A$ 可推出 $B^* = B$ 。类似地, FMT 问题的某个推理方法称为还原的, 如果由 $B^* = B$ 可推出 $A^* = A$ 。

定义 5^[11] 称映射 $S: F(X) \times F(X) \rightarrow E$ 为 $F(X)$ 上的相似度, 若 S 满足下列条件:

- $S(X, 0) = 0$,
- $S(A, A) = 1, A \in F(X)$,
- $S(A, B) = S(B, A), A, B \in F(X)$,
- 如果 $A \subset B \subset C$, 则 $S(A, C) \leq S(A, B) \wedge S(B, C), A, B, C \in F(X)$ 。

2 SGTI 方法

本文仅考虑模糊推理最基本的形式 FMP 和 FMT, 即:

FMP: 已知 $A \rightarrow B$, 且给定 A^* , 求 B^* ;

FMT: 已知 $A \rightarrow B$, 且给定 B^* , 求 A^* 。

在以上的推理形式中, $A, A^* \in F(X), B, B^* \in F(Y)$ 。

Zadeh^[12]将 $A \rightarrow B$ 视为模糊关系 $R(x, y)$, 这里 $R(x, y) = R(A(x), B(y)), (x, y) \in X \times Y$, 并提出了模糊推理方法 CRI, 其主要做法是用 A^* 简单地和 $A \rightarrow B$ 进行复合以求得 B^* 。

Wang^[4]认为, Zadeh 没有考虑到 $A^* \rightarrow B^*$ 与 $A \rightarrow B$ 之间的关系, 同时他认为这种关系应该是: $R(A^*(x), B^*(y))$ 与 $R(A(x), B(y))$ 之间应该满足最大可能的蕴涵关系, 即表达式

$$(A(x) \rightarrow B(y)) \rightarrow (A^*(x) \rightarrow B^*(y)) \quad (1)$$

的值越大越好。本文把能使(1)式取得最大值的集合称为“好集”。对于 FMP 问题来说, 当 B^* 等于 1 时, 即(1)取得最大值 1 的好集。显然, 这里的最大模糊集是不符合要求的。对于 FMP 问题来说, 寻求的是使得式(1)取得最大值的最小模糊集 B^* 。

然而, 本文认为只有考虑 A 和 B 之间的模糊关

系与 A^* 和 B^* 之间的模糊关系之间的联系是不够的。

例如:命题 A 表示“昨天的天气比较阴”,命题 B 表示“昨天下雨”,命题 A^* 表示“今天天气有点阴”, B^* 表示“今天下雨”。如果今天的天气阴的程度和昨天很相近,那么就可以很自然得到“由 A^* 则 B^* ”。

因此,本文希望用 $R(A, B)$ 和 $S(A, B)$ 共同去支持 $R(A^*, B^*)$,即使得式(2)取得尽可能大的值:

$$((A(x) \rightarrow_1 B(y)) \wedge S(A^*(x), A(x))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 B^*(y)) \quad (2)$$

这时要求 B^* 应当是使得上式 $\forall x \in X, \forall y \in Y$ 取得最大值。然而,对于模糊蕴涵只要 $a \leq b$ 时就有 $a \rightarrow b = 1$,当 $B^* = 1$ 时,在 $F(Y)$ 中,式(2)对于任意的 x 和 y 都取最大值 1。显然,这种 B^* 是不适用的。所以本文所求的 B^* 应当是使得式(2)取得最大值的最小模糊集。

显然, $\forall x \in X, \forall y \in Y$, 式(2)的最大值总是存在的,本文令 $M(x, y)$ 为其最大值。

命题 1 设 $A, A^* \in F(X), B \in F(Y)$, 则当蕴涵算子 \rightarrow_1 是右连续的, 则存在使得式(2)取得最大值的最小模糊集 $B^* \in F(Y)$ 。

证明 首先证明, 存在能够使得式(2)取得最大值的模糊集。由蕴涵关于第二个元素不减的性质, 当蕴涵 \rightarrow 满足 $a \leq b$ 时 $a \rightarrow b = 1$, 易得

$$\begin{aligned} M(x, y) &= ((A(x) \rightarrow_1 B(y)) \wedge S(A^*(x), A(x))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 B^*(y)) \\ &= ((A(x) \rightarrow_1 B(y)) \wedge S(A^*(x), A(x))) \rightarrow_2 1 = 1. \end{aligned}$$

下面证明在 $F(Y)$ 中有最小的好集 B^* 。设 $B = \{B \mid B \in F(Y), B \text{ 是好集}\}$, 则由 $1 \in B$ 知 B 非空。固定一对 (x, y) , 则对每一个 $B_i \in B$,

$$M(x, y) = ((A(x) \rightarrow_1 B(y)) \wedge S(A^*(x), A(x))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 B_i) \quad (3)$$

令 $B^* = \bigwedge \{B_i \mid B_i \in B\}$, 则必有某 i_0 , 使得 $B^*(y) = B_{i_0}(y)$, 从而

$$M(x, y) = ((A(x) \rightarrow_1 B(y)) \wedge S(A^*(x), A(x))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 B^*(y)).$$

因为反之, B 中有 B_{i_1}, B_{i_2}, \dots , 使

$$B^*(y) = \lim_{n \rightarrow \infty} B_{i_n}(y).$$

因为 $B_{i_k}(y) > B^*(y)$, 所以上式表明 $B^*(y)$ 是 $\{B_{i_n}(y)\}$ 的右极限, 因为 \rightarrow_1 是右连续的, 则当 $i = i_n$ 时式(3)成立, 即 B^* 是好集, 从而有 i_0 , 使得 $B^*(y) = B_{i_0}(y)$, 矛盾。□

本文用基于相似度的一般全蕴涵推理方法来解模糊推理中的两个基本问题 FMP 和 FMT。

定义 6 设 $\alpha \in E, R: E^2 \rightarrow E$ 关于第二个变量不减, $A, A^* \in F(X), B \in F(Y)$ 。如果论域 Y 上的模糊集 C 满足

$$\begin{aligned} R_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), \\ R_1(A^*(x), C(y))) = M(x, y), x \in X, y \in Y, \end{aligned}$$

则称 C 为 FMP 问题的基于相似度的一般全蕴涵推理方法(SGTI)可行解。

定义 7 设 $\alpha \in ER: E^2 \rightarrow E$ 关于第二个变量不减, $A \in F(X), B, B^* \in F(Y)$ 。令

$$N(x, y) = R_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), R_1(0, B^*(y))).$$

如果论域 X 上的模糊集 D 满足

$$\begin{aligned} R_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), \\ R_1(D(x), B^*(y))) = N(x, y), x \in X, y \in Y, \end{aligned}$$

则称 D 为 FMT 问题的基于相似度的一般全蕴涵推理方法(SGTI)可行解。

命题 2 设 $\rightarrow_1, \rightarrow_2$ 是两个模糊蕴涵, 若 C_1 为 FMP 问题的 SGTI 可行解, 且 $C_1 \leq C_2$, 则 C_2 也是 FMT 问题的 SGTI 可行解。

证明 因为 C_1 为 FMP 问题的 SGTI 可行解, 则 $(A(x) \rightarrow_1 B(y) \wedge S(A(x), B(y))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 C_1(y)) = M(x, y), x \in X, y \in Y$ 。

又因为 $C_1 \leq C_2, \rightarrow_1$ 关于第二个变量不减, 则

$$A^*(x) \rightarrow_1 C_1(y) \leq A^*(x) \rightarrow_1 C_2(y).$$

这表明 \rightarrow_2 关于第二个变量不减。于是

$$\begin{aligned} (A(x) \rightarrow_1 B(y) \wedge S(A(x), B(y))) \rightarrow_2 \\ (A^*(x) \rightarrow_1 C_1(y)) \leq \\ (A(x) \rightarrow_1 B(y) \wedge S(A(x), B(y))) \rightarrow_2 \\ (A^*(x) \rightarrow_1 C_2(y)). \end{aligned}$$

所以

$$M(x, y) \leq (A(x) \rightarrow_1 B(y) \wedge S(A(x), B(y))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 C_2(y)).$$

又因为

$$M(x, y) \geq (A(x) \rightarrow_1 B(y) \wedge S(A(x), B(y))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 C_2(y)),$$

由此可以得到

$$M(x, y) = (A(x) \rightarrow_1 B(y) \wedge S(A(x), B(y))) \rightarrow_2 (A^*(x) \rightarrow_1 C_2(y)).$$

$$(y)) \rightarrow_2(A^*(x) \rightarrow_1 C_2(y)).$$

所以 C_2 也是 FMP 问题的 SGTI 可行解。□

命题 3 设 $\rightarrow_1, \rightarrow_2$ 是两个模糊蕴涵, 若 D_1 为 FMT 问题的 SGTI 可行解, 且 $D_1 \leq D_2$, 则 D_2 也是 FMT 问题的 SGTI 可行解。

证明 根据模糊蕴涵关于第一个变量不减, 命题 3 的证明与命题 2 相似, 故略去证明细节。□

进一步, 如果 FMP 问题的 SGTI 可行解集合中存在最小元 B^* , 则称 B^* 是 FMP 问题的 SGTI 解。如果 FMT 问题的 SGTI 可行解集合中存在最大元 A^* , 则称 A^* 是 FMT 问题的 SGTI 解。

命题 4 设 T_1, T_2 是左连续 t 模, $R_1 = \rightarrow_1, R_2 = \rightarrow_2$ 分别是由 T_1, T_2 生成的剩余蕴涵, 则 FMP 问题的 SGTI 解如下:

$$B^*(y) = \bigvee_{x \in X} T_1((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), A^*(x)), y \in Y \quad (4)$$

命题 5 设 T_1, T_2 是左连续 t 模, $R_1 = \rightarrow_1, R_2 = \rightarrow_2$ 分别是由 T_1, T_2 生成的剩余蕴涵, 则 FMT 问题的 SGTI 解如下:

$$A^*(x) = \bigwedge_{y \in Y} R_1((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(y), B^*(y))), B^*(y)), x \in X \quad (5)$$

由于以上两个命题是下一节更一般命题的特殊形式, 故此省略其证明。

3 α -SGTI 方法

下面本文给出基于相似度的一般全蕴涵推理方法的更一般形式, 即 α -一般全蕴涵推理方法, 称为 α -SGTI 方法, 并分别给出 α -SGTI 关于 FMP 和 FMT 问题的解的统一形式。

定义 8 设 $\alpha \in E, R: E^2 \rightarrow E$ 关于第二个变量不减, $A, A^* \in F(X), B \in F(Y)$ 。令

$$FMP_\alpha(A, B, A^*) = \{C \in F(Y) \mid R_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), R_1(A^*(x), C(y))) \geq \alpha\} \quad (6)$$

如果 B_α^* 是 $FMP_\alpha(A, B, A^*)$ 中的最大模糊集, 则称 B_α^* 是 FMP 问题的 α -基于相似度得一般推理方法(α -SGTI)解。

定义 9 设 $\alpha \in E, R: E^2 \rightarrow E$ 关于第一个变量不减, $A \in F(X), B, B^* \in F(Y)$ 。令

$$FMT_\alpha(A, B, B^*) = \{D \in F(X) \mid R_2((R_1(A(x), A(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), R_1(D(x), B^*(y))) \geq \alpha\} \quad (7)$$

如果 A_α^* 是 $FMT_\alpha(A, B, B^*)$ 中的最小模糊集, 则称 A_α^* 是 FMT 问题的 α -基于相似度得一般推理方法(α -SGTI)解。

命题 6 设 T_1, T_2 是左连续 t 模, $R_1 = \rightarrow_1, R_2 = \rightarrow_2$ 分别是由 T_1, T_2 生成的剩余蕴涵, 则 FMP 的 α -SGTI 解为

$$B_\alpha^*(y) = \bigvee_{x \in X} T_1(T_2(R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), \alpha), A^*(x)), y \in Y \quad (8)$$

证明 首先证明 $B_\alpha^*(y)$ 使得式(6)成立。显然, $\forall x \in X$, 都有下式成立:

$$\begin{aligned} & T_1(T_2(R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x))), \alpha), \\ & A^*(x)) \leq B_\alpha^*(y), \\ & T_2(R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x)), \alpha) \leq \\ & R_1(A^*(x), B_\alpha^*(y)), \\ & \alpha \leq R_2(R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x)), \\ & \alpha), \\ & R_1(A^*(x), B_\alpha^*(y))). \end{aligned}$$

下面证明 $B_\alpha^*(y)$ 是满足式(6)的最小模糊集。对于 $C \in F(Y), x \in X, y \in Y$, 满足

$$\begin{aligned} & \alpha \leq R_2(R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x)), \\ & \alpha), R_1(A^*(x), C(y))), \\ & T_2(R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x)), \alpha) \leq \\ & R_1(A^*(x), C(y)), \\ & T_1(T_2(R_1(A(x), B(y)) \wedge S(A(x), A^*(x)), \\ & \alpha), A^*(x)) \leq C(y). \end{aligned}$$

所以, $B_\alpha^*(y)$ 是使得式(6)成立的最小模糊集。□

命题 7 设 T_1, T_2 是左连续 t 模, $R_1 = \rightarrow_1, R_2 = \rightarrow_2$ 分别是由 T_1, T_2 生成的剩余蕴涵, 则 FMT 的 α -SGTI 解为

$$A_\alpha^*(x) = \bigwedge_{y \in Y} R_1(T_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(y), B^*(y))), \alpha), B^*(y)), x \in X \quad (9)$$

证明 首先证明 $A_\alpha^*(x)$ 使得式(7)成立。

$$\begin{aligned} & A_\alpha^*(x) \leq R_1(T_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(x), \\ & B^*(x))), \alpha), B^*(y)), \\ & T_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(x), B^*(x))), \alpha) \\ & \leq R_1(A_\alpha^*(x), B^*(y)), \\ & \alpha \leq R_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(x), B^*(x))), \\ & R_1(A_\alpha^*(x), B^*(y))). \end{aligned}$$

由此可见 $A_\alpha^*(x)$ 使得式(7)成立。

下面证明 $A_\alpha^*(x)$ 是使得式(7)成立的最小模糊集。假设 $D \in FMT_\alpha(A, B, B^*)$, 则

$$\alpha \leq R_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(x), B^*(x))), \alpha), R_1(D(x), B^*(y)),$$

$$T_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(x), B^*(x))), \alpha) \\ \leq R_1(D(x), B^*(y)), \\ D(x) \leq R_1(T_2((R_1(A(x), B(y)) \wedge S(B(x), \\ B^*(x))), \alpha), B^*(y)))$$

所以 $A_a^*(x)$ 是使得式(7)成立的最大模糊集。□

4 SGTI 方法的还原性

命题 8 设 A 是 X 上的正规模糊集, 即 $\exists x_0 \in X$, 使得 $A(x_0) = 1$, 那么由命题 4 给的 FMP 问题的 SGTI 算法是还原的。

证明 $B \in F(Y)$ 使得式(4)成立, 因此

$$B(y) \geq B^*(y) = \bigvee_{x \in X} T_1((R_1(A(x), B(y)) \wedge \\ S(A(x), A^*(x))), A^*(x)) \geq \\ T_1((R_1(A(x_0), B(y)) \wedge S(A(x_0), \\ A^*(x_0))), A^*(x_0)) = \\ T_1((R_1(1, B(y)) \wedge S(1, 1)), 1) = B(y)。$$

故 $B^*(y) = B(y)$, $y \in Y$ 。所以, 由命题 4 给出的 FMP 问题的 SGTI 算法是还原的。□

接下来讨论 FMT 问题的 SGTI 算法的还原性。

命题 9 设 B 是 Y 上的正规模糊集, 即 $\exists y_0 \in Y$, 使得 $B(y_0) = 1$, 那么由命题 5 给出的 FMT 问题的 SGTI 算法是还原的。

证明 显然, 如果 $A \in F(X)$ 使得式(5)成立, 则

$$A(x) \leq A^*(x) = \bigwedge_{y \in Y} R_1((R_1(A(x), B(y)) \wedge \\ S(B(y), B^*(y))), B^*(y)) \leq \\ R_1((R_1(A(x), B(y_0)) \wedge S(B(y_0), \\ B^*(y_0))), B^*(y_0)) = \\ R_1((R_1(A(x), 1) \wedge S(1, 1)), 1) = A(x)。$$

由此可知, $A^*(x) = A(x)$, 即由命题 5 给出的 FMT 问题的 SGTI 算法是还原的。□

5 结束语

模糊相似度反映了模糊集之间的相似程度。本文提出了一种基于相似度的模糊推理方法, 把相似度运用到本文提出的一般全蕴涵推理方法上, 得到

了基于相似度的一般全蕴涵模糊方法, 给出了这种新的推理方法关于 FMP 和 FMT 问题解的统一表达式, 并且证明了这种新的模糊推理方法具有很好的还原性。后续将探索这种新的推理方法的鲁棒性等其他性质。

参考文献:

- [1] 刘华文. 基于三角模的模糊逻辑理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 1-167.
- [2] 王国俊. 非经典数理逻辑与近似推理[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 69-116.
- [3] 刘华文. 关于模糊逻辑与模糊推理逻辑基础问题的十年研究综述[J]. 工程数学学报, 2004, 21(2): 249-258.
- [4] Wang G J. On the logic foundation of fuzzy reasoning [J]. Information Sciences, 1999, 177(1): 47-88.
- [5] Pei D W. Unified full implication algorithms of fuzzy reasoning [J]. Information Sciences, 2008, 178(2): 520-530.
- [6] Tang Y M, Yang X Z. Symmetric implicational method of fuzzy reasoning[J]. International Journal of Approximate Reasoning, 2013, 54(8): 1034-1048.
- [7] Zhou B K, Xu G, Li S. The quintuple implication principle of fuzzy reasoning [J]. Information Sciences, 2015, 297(10): 202-215.
- [8] 王国俊, 刘华文, 宋建社. 三 I 方法综述[J]. 模糊系统与数学, 2006, 20(6): 1-14.
- [9] Tursken I B, Zhao Z. An approximate analogical reasoning approach based on similarity measures [J]. IEEE Transactions Systems Man and Cybernetics, 1988, 18(6): 1049-1056.
- [10] Wang D G, Meng Y P. A fuzzy similarity inference method for fuzzy reasoning [J]. Computers and Mathematics with Applications, 2008, 56(10): 2445-2454.
- [11] 汪培庄. 模糊集公论及其应用[M]. 上海: 上海科技出版社, 1983: 22-158.
- [12] Zadeh L A. Fuzzy Sets. Information and Control, 1965, 8(3): 338-335.

(责任编辑: 康 锋)



广义三角函数与双曲函数的 Wilker-Huygens 型不等式

钟根红^a, 李林钟^b, 马晓艳^b

(浙江理工大学, a.科技与艺术学院; b.理学院, 杭州 310018)

摘要: 通过初等解析方法与不等式理论, 研究了带有一个参数 p 的广义三角函数及广义双曲函数的 Wilker 型与 Huygens 型不等式, 所给出的广义三角函数与双曲函数的加强不等式改进了已知结果; 同时用初等解析方法解决了一个公开问题, 得到了广义双曲函数的相应不等式, 补充了该公开问题的完整性。

关键词: Wilker 型不等式; Huguens 型不等式; 广义三角函数; 广义双曲函数; 不等式

中图分类号: O178

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)01-0118-04

Wilker-Huygens inequalities involving generalized trigonometric function and hyperbolic function

ZHONG Genhong^a, LI Linzhong^b, MA Xiaoyan^b

(a.Keyi College; b.School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Wilker-Huygens inequalities for generalized trigonometric and hyperbolic Function with a parameter P were studied by using elementarily analytic method and inequality theory. The strengthened inequality of generalized trigonometric and hyperbolic Function improved the known result. Meanwhile, an open problem was solved by using elementary analytic method, and the corresponding inequalities of generalized hyperbolic functions were obtained, which supplemented integrity of the open problem.

Key words: Wilker-type inequality; Huguens-type inequality; generalized trigonometric function; generalized hyperbolic function, inequality

0 引言

带参数的广义三角函数与双曲函数的是最近发展起来的新课题, 特别是关于三角函数以及双曲函数的 Wilker 型不等式及 Huygens 型不等式^[1-4], 即:

$$\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 + \frac{\tan x}{x} > 2, \quad 2 \frac{\sin x}{x} + \frac{\tan x}{x} > 3 \quad (1)$$

$$\left(\frac{\sinh x}{x}\right)^2 + \frac{\tanh x}{x} > 2, \quad 2 \frac{\sinh x}{x} + \frac{\tanh x}{x} > 3 \quad (2)$$

得到了广泛研究^[5-7]。

当 $1 < p < \infty$ 时, 从 $[0, 1]$ 到 $[0, \pi_p/2]$ 定义带有一个参数 p 的反三角函数^[8]:

$$\arcsin_p(x) = \int_0^x \frac{1}{\sqrt[p]{1-t^p}} dt, \quad x \in [0, 1],$$

其中 $\frac{\pi_p}{2} = \arcsin_p(1) = \int_0^1 \frac{1}{\sqrt[p]{1-t^p}} dt$, 在 $x \in [0, \pi_p/2]$ 上的函数 $\arcsin_p(x)$ 的反函数称为带有一个参数 p 的广义正弦函数 $\sin_p(x)$ 。显然, $\sin_p(x)$ 在 $[0, \pi_p/2]$ 上为单调递增的凹函数。用同样的方法, 对于 $1 < p < \infty, x \in [0, \pi_p/2]$, 可以定义推广广义余弦函数 $\cos_p(x)$:

$$\cos_p(x) = \frac{d}{dx} \sin_p(x) = (1 - \sin_p(x)^p)^{1/p}.$$

类似地可定义其它推广正切函数以及双曲正切

函数等,如:

$$\tan_p(x) = \frac{\sin_p(x)}{\cos_p(x)}, \quad \tanh_p(x) = \frac{\sinh_p(x)}{\cosh_p(x)}.$$

当 $p=2$ 时,推广的广义三角函数及双曲函数 $\sin_p(x)$ 、 $\tan_p(x)$ 、 $\sinh_p(x)$ 等退化为三角函数 $\sin x$ 、 $\tan x$ 、 $\sinh x$ 等。

广义三角函数以及双曲函数的 Wilker 型、Huygens 型不等式的相关研究已有一些结果,但仍有很多猜想没有解决。如 2014 年, Yin 等^[9] 提出:当 $x \in (0, \pi_p/2)$ 时,不等式

$$\frac{p \sin_p(x)}{x} + \frac{\tan_p(x)}{x} > \frac{px}{\sin_p(x)} + \frac{x}{\tan_p(x)} \quad (3)$$

成立,这个公开问题尚待解决; Neuman^[10] 定理 5.8 给出了式(1)–(2)的 Wilker 型、Huygens 型不等式的推广形式,即当 $x \in (0, \pi_p/2)$ 与 $x \in (0, \infty)$ 时,分别成立不等式

$$2 \frac{\sin_p(x)}{x} + \frac{\tan_p(x)}{x} > 3, \\ \left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right)^2 + \frac{\tan_p(x)}{x} > 2, \quad p \geq 2 \quad (4)$$

$$2 \frac{\sinh_p(x)}{x} + \frac{\tanh_p(x)}{x} > 3, \\ \left(\frac{\sinh_p(x)}{x}\right)^2 + \frac{\tanh_p(x)}{x} > 2, \quad 1 < p \leq 2 \quad (5)$$

随后 Klén 等^[11] 定理 3.16 又将式(4)–(5)中的 Huygens 型不等式进一步推广,即当 $x \in (0, \pi_p/2)$ 与 $x \in (0, \infty)$ 时,分别成立不等式

$$p \frac{\sin_p(x)}{x} + \frac{\tan_p(x)}{x} > p+1, \\ p \frac{\sinh_p(x)}{x} + \frac{\tanh_p(x)}{x} > p+1, \quad p > 1 \quad (6)$$

本文得到了带有一个参数 p 的广义三角函数以及广义双曲函数的 Wilker 型、Huygens 型的加强不等式,并解决了 Yin 等^[9] 提出的公开问题。

1 引理

为了论证新的结果需要引出以下引理。

引理 1^[11] 定理 3.32 对于 $p > 1$,

a) 函数 $f_1(x) = \frac{\sin_p(x)}{x}$ 从 $(0, \frac{\pi_p}{2})$ 到

$(\frac{2}{\pi_p}, 1)$ 严格单调递减。特别地,对于 $x \in (0, 1)$, 有

$$\frac{x}{\arcsin_p(x)} < \frac{\sin_p(x)}{x} < \frac{2x/\pi_p}{\arcsin_p(2x/\pi_p)}.$$

b) 函数 $f_2(x) = \frac{\tanh_p(x)}{x}$ 从 $(0, \frac{\pi_p}{2})$ 到 $(1, \infty)$ 上

严格单调递增。特别地,对于 $x \in (0, k)$ 有

$$\frac{x}{\arctan_p(x)} < \frac{\tan_p(x)}{x} < \frac{ax}{\arctan_p(ax)}, \text{ 其中 } 0 < x < \frac{\pi_p}{2}, a = \frac{\tan_p(k)}{k}.$$

c) 函数 $f_3(x) = \frac{\sinh_p(x)}{x}$ 从 $(0, \infty)$ 到 $(1, \infty)$

上严格单调递增。特别地,对于 $x \in (0, k)$, 有

$$\frac{x}{\operatorname{arcsinh}_p(x)} < \frac{\sinh_p(x)}{x} < \frac{bx}{\operatorname{arcsinh}_p(bx)}, \text{ 其中 } k > 0, b = \frac{\sinh_p(k)}{k}.$$

d) 函数 $f_4(x) = \frac{\tanh_p(x)}{x}$ 从 $(0, \infty)$ 到

$(0, 1)$ 上严格单调递减。特别地,对于 $x \in (0, k)$, 有

$$\frac{x}{\operatorname{arctanh}_p(x)} < \frac{\tanh_p(x)}{x} < \frac{cx}{\operatorname{arctanh}_p(cx)}, \text{ 其中 } k > 0, c = \frac{\tanh_p(k)}{k}.$$

引理 2^[11] 定理 3.6 对于 $p \in (1, \infty)$, 函数 $g(x) \equiv \frac{\log(\sin_p(x)/x)}{\log \cos_p(x)}$ 从 $(0, \frac{\pi_p}{2})$ 到 $(0, \frac{1}{p+1})$ 上严格单调递减。特别地,对于任意的 $p \in (1, \infty)$, $x \in (0, \frac{\pi_p}{2})$, 有

$$\cos_p^\alpha(x) < \frac{\sin_p(x)}{x} < 1 \quad (7)$$

其中 $\alpha = \frac{1}{p+1}$ 为最佳常数。

引理 3^[11] 定理 3.8 对于 $p \in (1, \infty)$, 函数 $h(x) \equiv \frac{\log(\sinh_p(x)/x)}{\log \cosh_p(x)}$ 从 $(0, \infty)$ 到 $(\frac{1}{p+1}, 1)$ 上是严格单调递增的。特别地,对于任意的 $p \in (1, \infty)$, $x \in (0, \infty)$, 有

$$\cosh_p(x)^\alpha < \frac{\sinh_p(x)}{x} < \cosh_p(x)^\beta \quad (8)$$

其中 $\alpha = \frac{1}{p+1}$, $\beta = 1$ 为最佳常数。

2 主要结果

定理 1 对于 $p > 1$, 成立不等式:

$$\frac{p \sin_p(x)}{x} + \frac{\tan_p(x)}{x} > \frac{px}{\sin_p(x)} + \frac{x}{\tan_p(x)}, \\ x \in \left(0, \frac{\pi_p}{2}\right) \quad (9)$$

$$\frac{p \tanh_p(x)}{x} + \frac{\sinh_p(x)}{x} > \frac{px}{\tanh_p(x)} + \frac{x}{\sinh_p(x)}, x \in (0, \infty) \quad (10)$$

定理 2 对于 $p > 1, m, n \in \mathbb{N}^*, \beta \leq 0$,

a) 当 $x \in (0, \frac{\pi_p}{2}), m\alpha - pn\beta \geq 0$ 时, 成立不等式:

$$m \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^\alpha + n \left(\frac{x}{\tan_p(x)}\right)^\beta > m+n \quad (11)$$

b) 当 $x \in (0, +\infty), m\alpha - pn\beta \leq 0$ 时, 成立不等式

$$m \left(\frac{x}{\sinh_p(x)}\right)^\alpha + n \left(\frac{x}{\tanh_p(x)}\right)^\beta > m+n \quad (12)$$

3 主要结果的证明

定理 1 的证明: 令 $f(x) = x - \frac{1}{x}, f'(x) = 1 + \frac{1}{x^2} > 0$. $f(x)$ 在 $(-\infty, 0) \cup (0, +\infty)$ 上严格单调递增. 由引理 1 中 a) 和 b), $\frac{\sin_p(x)}{x} > 0 > -\frac{\tan_p(x)}{x}$, 根据 $f(x)$ 的单调性, 有 $f\left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right) > f\left(-\frac{\tan_p(x)}{x}\right)$, 又因为 $p > 1$, 所以有 $pf\left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right) > f\left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right) > f\left(-\frac{\tan_p(x)}{x}\right)$, 即 $pf\left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right) > f\left(-\frac{\tan_p(x)}{x}\right)$, 亦即 $p\left(\frac{\sin_p(x)}{x} - \frac{x}{\sin_p(x)}\right) > -\frac{\tan_p(x)}{x} + \frac{x}{\tan_p(x)}$ 即不等式(9)成立.

由引理 1 中 c) 和 d), $\frac{\tanh_p(x)}{x} > 0 > -\frac{\sinh_p(x)}{x}$, 再利用上述方法, 同理可证得不等式(10)成立.

定理 2 的证明: a) 因为 $\frac{x}{\sin_p(x)} > 1$, 利用均值的

不等式 $\frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \geq \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} (x_i > 0, n > 1)$, 有

$$\frac{\sum_{i=1}^{m+n} x_i}{m+n} \geq \sqrt[m+n]{\prod_{i=1}^{m+n} x_i}, \text{ 因为 } \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^\alpha > 0,$$

$$\left(\frac{x}{\tan_p(x)}\right)^\beta > 0, \text{ 令 } x_i = \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^\alpha,$$

$(i = 1, 2, \dots, m), x_i = \left(\frac{x}{\tan_p(x)}\right)^\beta (i = m+1, m+2, \dots, m+n)$, 则有

$$m \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^\alpha + n \left(\frac{x}{\tan_p(x)}\right)^\beta \geq (m+n) \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^{\frac{m\alpha}{m+n}} \left(\frac{x}{\tan_p(x)}\right)^{\frac{n\beta}{m+n}} = (m+n) \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^{\frac{m\alpha+n\beta}{m+n}} \cos_{\beta^{\frac{n\beta}{m+n}}}(x) \quad (13)$$

由引理 2, $\cos_{\beta^{\frac{1}{m+n}}}(x) < \frac{\sin_p(x)}{x}$, 则有 $\cos_p(x) < \left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right)^{p+1}$, 又因为 $\beta \leq 0$, 所以 $\cos_{\beta^{\frac{n\beta}{m+n}}}(x) > \left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right)^{\frac{(\beta+1)n\beta}{m+n}}$, 故当 $m\alpha - pn\beta \geq 0$ 时, 又 $\frac{x}{\sin_p(x)} > 1$, 由式(13)可得

$$m \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^\alpha + n \left(\frac{x}{\tan_p(x)}\right)^\beta \geq (m+n) \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^{\frac{m\alpha+n\beta}{m+n}} \cos_{\beta^{\frac{n\beta}{m+n}}}(x) > (m+n) \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^{\frac{m\alpha+n\beta}{m+n}} \left(\frac{\sin_p(x)}{x}\right)^{\frac{(\beta+1)n\beta}{m+n}} = (m+n) \left(\frac{x}{\sin_p(x)}\right)^{\frac{m\alpha-pn\beta}{m+n}} \geq m+n.$$

即不等式(11)成立.

b) 根据引理 3 及 $\frac{\sinh_p(x)}{x} > 1$, 同理可证不等式(12)成立.

4 结论

本文得到了带有一个参数 p 的广义三角函数以及双曲函数的 Wilker 型与 Huygens 型不等式, 改进了已知结果.

a) 定理 1 用初等解析方法解决了 Yin 等^[9] 在 2014 年提出的公开问题, 即不等式(3); 同时也得到了广义双曲函数的相应不等式, 补充了该公开问题的完整性.

b) 在定理 2 中,

b1) 当 $m=p, n=1, \alpha=-1, \beta=-1$ 时, 显然有 $m\alpha - pn\beta = -p + p = 0$, 不等式(11)与不等式(12)退化为不等式(6), 即 Klén 等^[11]定理 3.16 发现的式(3.17)–(3.18).

b2) 取 $m=2, n=1, \alpha=-1, \beta=-1$, 当 $p \geq 2$ 时, 显然 $m\alpha - pn\beta = p - 2 \geq 0$, 不等式(11)退化为不等式(4)的第一个不等式; 当 $1 < p \leq 2$ 时有 $m\alpha - pn\beta = p - 2 \leq 0$, 不等式(12), 即退化为不等式(5)的第一个不等式. 特别地, 取 $p=2, m=2, n=1, \alpha=-$

$-1, \beta = -1$ 时, 不等式(11)–(12)即退化为经典的第二类 Huygens 型不等式: $2 \frac{\sin x}{x} + \frac{\tan x}{x} > 3$ 及 $2 \frac{\sinh x}{x} + \frac{\tanh x}{x} > 3$, 从而改进了 Neuman^[10]定理^{5,8}发现的不等式(35)和不等式(42)。

c) 取 $m = 2, n = 2, \alpha = -2, \beta = -1$, 当 $p \geq 2$ 时, 显然 $m\alpha - pn\beta = 2(p-2) \geq 0$ 。不等式(11)即退化为不等式(4)的第二个不等式; 当 $1 < p \leq 2$ 时, 有 $m\alpha - pn\beta = 2(p-2) \leq 0$ 。不等式(12)即退化为不等式(5)的第二个不等式。特别的取 $p = 2, m = 2, n = 2, \alpha = -2, \beta = -1$ 时, 不等式(11)–(12)即退化为经典的第二类 Wilker 不等式: $\left(\frac{\sin x}{x}\right)^2 + \frac{\tan x}{x} > 2$ 及 $\left(\frac{\sinh x}{x}\right)^2 + \frac{\tanh x}{x} > 2$, 从而改进了 Neuman^[10]定理^{5,8}发现的不等式(36)和不等式(43)。

参考文献:

- [1] Wilker J B. Problem E3306[J]. American Mathematical Monthly, 1989, 96(1): 55.
- [2] Huygens C. Oeuvres Completes [M]. Haga: Societe Houondaise des Science, 1962: 1888-1940.
- [3] Zhu L. On Wilker-type inequalities [J]. Mathematical Inequalities & Applications, 2007, 10(4): 727-731.
- [4] Neuman E, Sandor E. On some inequalities involving

trigonometric and hyperbolic function with emphasis on the Cusa-Huygens, Wilker and Huygens inequalities[J]. Mathematical Inequalities & Applications, 2010, 13(4): 715-723.

- [5] Neuman E. On Wilker and Huygens type inequalities [J]. Mathematical Inequalities & Applications, 2012, 15(15): 271-279.
- [6] Zhu L. A new simple proof of Wilker's inequalities [J]. Mathematical Inequalities & Applications, 2005, 8(4): 749-750.
- [7] Wu S. On extension and refinement of Wilker inequality [J]. Rocky Mountain Journal of Mathematics, 2009, 39(2): 683-687.
- [8] Lindqvist P. Some remarkable sine and cosine functions [J]. Ricerche di Matematica, 1995, 44(2): 269-290.
- [9] Yin L, Huang L G, Qi F. Some inequalities for the generalized trigonometric and hyperbolic functions [J]. Turkish Journal of Analysis and Number Theory, 2014, 2(3): 96-101.
- [10] Neuman E. Inequalities involving generalized trigonometric and hyperbolic functions [J]. Journal of Mathematical Inequalities, 2014, 8(4): 725-736.
- [11] Klén R, Vuorinen M, Zhang X H. Inequalities for the generalized trigonometric and hyperbolic functions [J]. Journal of Mathematical Analysis & Applications, 2014, 409(1): 521-529.

(责任编辑: 康 锋)



带有装卸服务器的三台平行机排序问题的 LS 算法

马春磊, 胡觉亮, 蒋义伟

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 针对一个装载服务器和一个卸载服务器的情形, 研究三台平行机上的排序问题。每个工件在加工前需由装载服务器安装到机器上, 加工结束后由卸载服务器进行卸载。装载和卸载时间均为单位时间, 目标是极小化最大完工时间。该问题是 NP-难问题, 因此采用经典的 List scheduling (LS) 算法进行求解。通过引入块的概念对 LS 排序的结构进行分析, 进而证明了 LS 算法的最坏情况界至多为 17/9。

关键词: 平行机排序; 服务器; 最坏情况界; makespan; LS 算法

中图分类号: O233

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0122-05

LS algorithm for scheduling three parallel machines with loading and unloading server

MA Chunlei, HU Jueliang, JIANG Yirwei

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

Abstract: In this paper, the scheduling problem for three parallel machines was studied for the case of one loading server and one unloading server. Before processing, each job needs to be installed on the machine by the loading server. After the processing ends, the unloading server unloads. The loading and unloading time is the unit time. Our goal is to minimize the makespan. Since the problem is NP-hard problem, the classical List scheduling (LS) algorithm is applied to solve it. The structure of LS scheduling is analyzed by introducing the concept of block. Finally, it is shown that the worst-case ratio of LS algorithm is at most 17/9.

Key words: parallel machine scheduling; server; worst case ratio; makespan; LS algorithm

0 引言

带服务器的平行机排序问题是一类新型的排序模型, 该类问题在很多领域, 特别是在制造业中有着广泛的应用。在柔性制造系统 (Flexible manufacturing system) 中, 往往通过一个机器人^[1] 或者一台自动导引车辆^[2] 服务于各台生产机器, 负责安装和卸载产品。在单元式制造中 (Cellular manufacturing)^[3] 和半导体行业^[4], 也需要服务装置来回于各个工作台进行物料的装卸操作。

关于带服务器的平行机排序问题, 最初的研究主要集中在带有一个装载服务器的排序问题。Kravchenko 等^[5] 首先证明了装载时间为单位时间的两台机排序问题是 NP-难的, 并给出了一个伪多项式时间算法。Hall 等^[6] 则证明了加工时间为单位时间的两台机问题是多项式可解的, 而当装载时间相等时, 该问题是 NP-难的。当所有工件的加工时间相等时, Burcker 等^[7] 证明了该问题是 NP-难的。Jiang 等^[8] 则考虑了工件允许中断的情形, 分别对单位装载时间和单位加工时间情形给出了最优算

收稿日期: 2018-06-08 网络出版日期: 2018-10-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11471286, 11571013)

作者简介: 马春磊 (1990-), 男, 河南叶县人, 硕士研究生, 主要从事运筹与组合优化理论方面的研究。

通信作者: 蒋义伟, E-mail: ywjiang@zjgsu.edu.cn

法。Cheng 等^[9]考虑了更为一般的可中断情形,给出了 m 台机的近似算法。Hamzadayi 等^[10-11]研究了 m 台机器环境下的新模型和智能优化算法。Su^[12]应用 LPT 算法了带服务器问题的在线排序问题。Jiang 等^[13]则分析了两台机情形的 LS(List scheduling)算法并给出了改进的在线算法。

近年来,关于服务器同时具有装载和卸载操作功能的研究开始陆续出现。当装、卸载时间均为单位时间时的两台机排序问题,Jiang 等^[14]证明了 LS 和 LPT 的最坏情况紧界分别为 $12/7$ 和 $4/3$ 。而在可中断情形下,该问题存在 $O(n \log n)$ 的多项式时间算法^[15]。在工件事先分划好的情况下,Xie 等^[16]给出了一个 2 的紧界算法。

在上述的研究中,所有的装卸载操作均由一个服务器来完成。Jiang 等^[17]则首次考虑了带有两个专用服务器的情形,即一个服务器用来装载工件,另一个服务器用来卸载工件,问题可以表示为 $P2, S2 | s_j = t_j = 1 | C_{\max}$ 。他们分别给出了 LS 和 LPT 算法的最坏情况界至多为 $8/5$ 和 $6/5$ 。

本文在以上成果的基础上研究带有一个装载和一个卸载服务器的三台平行机排序问题。具体来说,给定一个包含 n 个工件的工件集 $N = \{J_1, J_2, J_3, \dots, J_n\}$ 和三台机器 M_1, M_2 和 M_3 , 每个工件在加工之前需要由装载服务器将工件安装到一台机器上,在加工完后由卸载服务器进行卸载。工件 J_j 的装载时间工件 s_j 和卸载时间工件 t_j 均为单位时间,即 $s_j = t_j = 1$, 加工时间 p_j 为正整数。一旦装载

(卸载)完毕,装载(卸载)服务器就可以装载(卸载)其他工件。当机器在加工工件时,该机器不能再进行装载和卸载操作。工件不允许中断,目标是极小化最大完工时间,用三参数法可表示为 $P3, S2 | s_j = t_j = 1 | C_{\max}$ 。由于机器数量的增加,本文重新定义了块的概念,并分析了 LS 排序的结构特点,最后证明了 LS 算法的最坏情况界至多为 $17/9$ 。

1 符号与预备结论

为方便具体描述带有装卸服务器平行机排序问题,定义如下记号:记 $e_j = s_j + p_j + t_j$ 为工件 J_j 的执行时间,其中 $s_j = t_j = 1$, 因此 $e_j = p_j + 2 \geq 3$ 。记 $E = \sum_{i=1}^n e_i$ 和 $e_{\max} = \max_{1 \leq i \leq n} e_i$ 为所有工件的总执行时间和最大执行时间。分别用 C^A 和 C^* 表示在算法 A 下得到的最大完工时间和最优完工时间。

首先,给出两个定义:

定义 1 若三台机器上有两个连续卸载时间且在此时间段内第三台机非空闲,则称这两个连续卸载操作的结束点为结点;若三台机器上存在三个连续卸载时间,也称这三个连续卸载操作的结束点为结点。特别地,称零时刻为第一个结点。

定义 2 a) 两个结点之间的时间段称为一个块。b) 最后一个结点至排序结束称为一个不完全块。

对于上述两个定义中提到的概念,图 1 具体给出了机器 M_1, M_2 和 M_3 结点的位置以及块与不完全块的分布和结构。

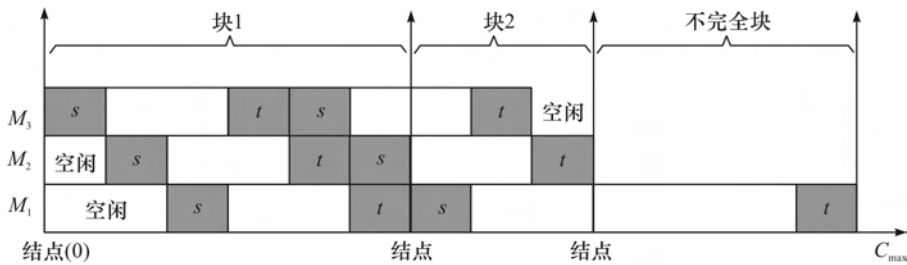


图 1 结点、块与不完全块示意图

与文献^[17]关于两台机情形类似,可以得到关于三台机情形下的最优目标函数值的下界。

引理 1 对于问题 $P3, S2 | s_j = t_j = 1 | C_{\max}$, $C^* \geq \left\{ e_{\max}, \frac{E+6}{2} \right\}$ 。

下面给出三台机情形下 LS 排序的相关性质。LS 算法的主要思想是把当前工件安排在最早空闲的机器上进行加工,具体到本文所考虑的问题,可以表述如下:

- a) 记 $J_j (1 \leq j \leq n)$ 为当前所需加工的工件, l_i 为机器 M_i 的当前完工时间。
- b) 令 $l_k = \min\{l_i\}$, 把工件 J_j 分给机器 M_k 。
- c) 在保证装载服务器空闲且不会与其他工件的卸载时间冲突的情况下,尽可能早地装载工件 J_j 到机器上并开始加工。

引理 2 按 LS 算法得到的最终排序 σ , 必为下面三种情形之一。

- a) 整个排序为一个不完全块, 记作 $\sigma = B'$;

b) 整个排序由连续的块构成, 记作 $\sigma = (B_1, B_2, \dots, B_k)$;

c) 整个排序由一些连续的块和一个不完全块构成, 记作 $\sigma = (B_1, B_2, \dots, B_k, B')$ 。

为方便叙述, 用 $r(B)$ 表示块 B 内部所产生的空闲单位的数量, 这里不包括块开始加工所产生的空闲。根据块的定义以及 LS 的规则可以得到以下结论。

引理 3 对任意的一个块 $B, r(B) \leq 3$ 。

推论 1 对于经典的 LS 算法 $\sigma = (B_1, B_2, \dots, B_k, B')$, 有:

a) $r(B_1) = 3, 4, 5, 6$ 。若 $B' = \emptyset$ 且 $k = 1$, 则有 $r(B_1) = 6, 7, 8, 9$;

b) 对于任意 $2 \leq i \leq k$, 有 $r(B_i) = 0, 1, 2, 3$ 。若 $B' = \emptyset$, 则有 $r(B_k) = 3, 4, 5, 6$;

c) 若 $k > 0$, 则有 $r(B') = 0$; 若 $k = 0$, 则有 $r(B') = 3$ 。

证明 a) 块 B_1 在开始加工时至少有三个单位的空闲, 由于卸载时间不允许重叠, 又会导致其内部产生空闲, 由引理 3 知, 至多形成三个单位的空闲, 因此会产生 3~6 个单位空闲时间。如果 $B' = \emptyset$, 块的结尾也会产生三个单位空闲, 故有 6~9 个空闲时间。与 a) 类似可得 b) 和 c) 中的结论。

引理 4 当 $k \geq 2$ 时, 对于块 B_i 有如下结论:

$$a) e(B_i) \geq \begin{cases} \frac{9}{4}l(B_i) - 2, & i = 1 \text{ 或 } k \\ \frac{9}{4}l(B_i), & 1 < i < k \end{cases}.$$

$$b) Y \geq \frac{9}{4}X - 4.$$

证明 当 $i = 1$ 时, 由于 $k \geq 2$, 由推论 1 a) 可知, B_1 至多包含 6 个单位的空闲时间。根据块的定义可进行如下讨论:

a) 若 B_1 包含 3 个单位空闲时间, 则 $l(B_1) \geq 4$,

因此可得

$$e(B_1) \geq 3l(B_1) - 3 \geq \frac{9}{4}l(B_1).$$

b) 若 B_1 包含 4 个单位空闲时间, 则有 $l(B_1) \geq 5$,

因此可得

$$e(B_1) \geq 3l(B_1) - 4 \geq \frac{9}{4}l(B_1) - 1.$$

c) 若 B_1 包含 5 个单位空闲时间, 则 $l(B_1) \geq 6$,

因此可得

$$e(B_1) \geq 3l(B_1) - 5 \geq \frac{9}{4}l(B_1) - 2.$$

d) 若 B_1 包含 6 个单位空闲时间, 则 $l(B_1) \geq 6$,

因此可得

$$e(B_1) \geq 3l(B_1) - 6 \geq \frac{9}{4}l(B_1) - 2.$$

综上所述, 有

$$e(B_1) \geq 3l(B_1) - 6 \geq \frac{9}{4}l(B_1) - 2.$$

当 $i = k$ 时, 由推论 1 b) 可知, B_k 至多包含 6 个单位的空闲时间。同样地, 有

$$e(B_k) \geq 3l(B_k) - 6 \geq \frac{9}{4}l(B_k) - 2.$$

当 $1 < i < k$ 时, 由推论 1 b) 可知, B_i 中至多出现 3 个单位空闲时间, 因此有

$$e(B_i) \geq 3l(B_i) - 3.$$

若 $l(B_i) \geq 4$, 则有

$$\frac{e(B_i)}{l(B_i)} \geq 3 - \frac{3}{l(B_i)} \geq \frac{9}{4}.$$

若 $l(B_i) \geq 4$, 不难得到 B_i 是没有空闲的。于是,

$$e(B_i) \geq 3l(B_i) \geq \frac{9}{4}l(B_i).$$

b) 由 a) 直接计算可得。

2 LS 算法界的证明

本节主要证明 LS 算法的最坏情况界为至多为 17/9。

定理 1 LS 算法的最坏情况界为 17/9。

证明 设 J_l 为最后完工的工件, T 为工件 J_l 的开工时间, 即有 $C^{LS} = T + e_l$ 。根据引理 2 分情形讨论。

若 $\sigma = B'$, 即整个排序由一个不完整的块组成。由推论 1 c) 可知最多在零时刻产生 3 个单位的空闲时间, 故

$$E \geq 3T + e_l - 3,$$

由引理 1 知

$$C^* \geq \max\left\{\frac{3T + e_l + 3}{3}, e_l\right\} \geq \max\left\{\frac{3T + e_l}{3}, e_l\right\}.$$

因此,

$$C^{LS} \leq \frac{T + e_l}{\max\left\{\frac{3T + e_l}{3}, e_l\right\}} \leq \begin{cases} \frac{3T + 3e_l}{3}, & e_l \leq \frac{3}{2}T \\ \frac{T + e_l}{e_l}, & e_l > \frac{3}{2}T \leq \frac{5}{3} < \frac{17}{9} \end{cases}$$

接下来考虑 $\sigma = (B_1, B_2, \dots, B_k, B')$ 的情形。若 $B' = \emptyset$, 即 $\sigma = (B_1, B_2, \dots, B_k)$, 则有

$$C^{LS} = X。$$

另外, 每个块的长度至少为 3, 由此可知 $X \geq 3k$ 。据推论 1 a) 和 b) 可得总的空闲时间至多为 $3k + 6$, 即有

$$E \geq 3X - (3k + 6),$$

进而由引理 1 可知

$$C^* \geq \frac{3X - (3k + 6) + 6}{3},$$

因此,

$$\frac{C^{LS}}{C^*} \leq \frac{3X}{3X - 3k} \leq \frac{3}{2} < \frac{17}{9}。$$

若 $B' \neq \emptyset$, 注意到此时最后一个完工的工件 J_l 必在 B' 中。若 J_l 是 B' 中的前 3 个工件之一, 则有

$$C^{LS} = T + e_l \leq X + e_l。$$

结合引理 4 可得

$$E \geq Y + e_l \geq \frac{9}{4}X - 4 + e_l,$$

故

$$C^* \geq \max\left\{\frac{E + 6}{3}, e_{max}\right\} \geq \max\left\{\frac{9}{4}X + e_l, e_l\right\},$$

因此,

$$\frac{C^{LS}}{C^*} \leq \frac{X + e_l}{\max\left\{\frac{9}{4}X + e_l, e_l\right\}} \leq \frac{17}{9}。$$

若 J_l 不是 B' 中的前 3 个工件之一, 则在 B' 中至少存在其他工件在 J_l 之前加工, 记

$$\Delta = T - X > 0,$$

即

$$C^{LS} = T + e_l = X + \Delta + e_l。$$

令 $e(\Delta)$ 表示从 X 到 T 这个时间段内三台机器上总的加工时间。显然在这段时间内不存在空闲时间, 即有 $e(\Delta) = 3\Delta > \frac{9}{4}\Delta$ 不难得到

$$E \geq Y + e(\Delta) + e_l \geq \frac{9}{4}(X + \Delta) + e_l,$$

因此,

$$\frac{C^{LS}}{C^*} \leq \frac{X + \Delta + e_l}{\max\left\{\frac{9}{4}(X + \Delta) + e_l, e_l\right\}} \leq \frac{17}{9}。$$

证毕。

表 1 给出了 10 组实例的算法结果和最优解目

标值。

表 1 LS 算法与最优解的比较结果

组别	C^{LS}	C^*	C^{LS}/C^*
1	69	65	69/65
2	64	57	64/57
3	70	61	70/61
4	48	48	1/1
5	80	62	80/62
6	72	62	72/62
7	51	46	51/46
8	64	60	64/60
9	70	64	70/64
10	54	44	54/44

以上 10 组实例由计算机随机产生, 每个实例包含 10 个工件, 每个工件的执行时间在 3~30 之间随机产生。从结果上来看, 性能比均优于本文理论证明的界, 一方面说明 LS 算法在解决此类问题的实际效果还不错, 另一方面也说明本文所给的界不一定是紧界。

3 结论

本文研究带有装、卸载服务器的三台平行机排序问题, 目标是极小化最大完工时间。在装、卸载时间均为单位时间的情形下, 证明了 LS 算法的最坏情况界至多为 17/9。在后续的研究中, 将考虑一般 m 台机情形下的 LS 和 LPT 排序, 并分析他们的最坏情况紧界。

参考文献:

- [1] Koulamas C. Scheduling two parallel semiautomatic machines to minimize machine interference [J]. Computers and Operations Research, 1996, 23(10): 945-56.
- [2] Ganesharajah T, Hall N, Sriskandarajah, C. Design and operational issues in AGV-served manufacturing systems [J]. Annals of Operations Research, 1998, 76(1): 109-154.
- [3] Dawande M, Geismar H, Sethi S, et al. Sequencing and scheduling in robotic cells: Recent developments [J]. Journal of Scheduling, 2005, 8(5): 387-426.
- [4] Kim M Y, Lee Y H. MIP models and hybrid algorithm for minimizing the makespan of parallel machines scheduling problem with a single server [J]. Computers and Operations Research, 2012, 39(11): 2457-2468.
- [5] Kravchenko S, Werner F. Parallel machine scheduling problems with a single server [J]. Mathematical and Computer Modelling, 1997, 26(12): 1-11.
- [6] Hall N, Potts C, Sriskandarajah C. Parallel machine

- scheduling with a common server[J]. *Discrete Applied Mathematics*, 2000, 102(3): 223-243.
- [7] Brucker P, Dhaenens-Flipo C, Knust S, et al. Complexity results for parallel machine problems with a single server[J]. *Journal of Scheduling*, 2002, 5(6): 429-457.
- [8] Jiang Y, Dong J, Ji M. Preemptive scheduling on two parallel machines with a single server[J]. *Computers & Industrial Engineering*, 2013, 66(2): 514-518.
- [9] Cheng T C E, Kravchenko S A, Lin B M T. Preemptive parallel-machine scheduling with a common server to minimize makespan[J]. *Naval Research Logistics*, 2017, 64(5): 388-398.
- [10] Hamzadayi A, Yildiz G. Event driven strategy based complete rescheduling approaches for dynamic m identical parallel machines scheduling problem with a common server[J]. *Computers & Industrial Engineering*, 2016, 91: 66-84.
- [11] Hamzadayi A, Yildiz G. Modeling and solving static m identical parallel machines scheduling problem with a common server and sequence dependent setup times [J]. *Computers & Industrial Engineering*, 2017, 106: 287-298.
- [12] Su C. Online LPT algorithms for parallel machines scheduling with a single server[J]. *Journal of Combinatorial Optimization*, 2013, 26(3): 480-488.
- [13] Jiang Y, Yu F, Zhou P, et al. Online algorithms for scheduling on two parallel machines with a single server[J]. *International Transactions in Operational Research*, 2015, 22: 913-927.
- [14] Jiang Y, Zhang Q, Hu J, et al. Single-server parallel-machine scheduling with loading and unloading times [J]. *Journal of Combinatorial Optimization*, 2015, 30(2): 201-213.
- [15] Jiang Y, Wang H, Zhou P. An optimal preemptive algorithm for the single-server parallel-machine scheduling with loading and unloading times[J]. *Asia-Pacific Journal of Operational Research*, 2014, 31(5): 1450039.
- [16] Xie X, Zheng Y, Li Y. Scheduling parallel machines with a single server: A dedicated case [C] // Fifth International Joint Conference on Computational Sciences and Optimization (CSO). IEEE, 2012: 146-149.
- [17] Jiang Y, Zhou P, Wang H, et al. Scheduling on two parallel machines with two dedicated servers [J]. *Anziam Journal*, 2017, 58(3-4): 314-323.

(责任编辑: 康 锋)



1,4-二甲氧基柱[5]芳炔醌类的环氧衍生化

王 杰, 薛 敏

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 为了扩大柱[5]芳炔衍生类型, 扩展其在主客体化学与分子器件等领域的潜在应用, 以 1,4-二甲氧基柱[3]芳炔[2]醌(或 1,4-二甲氧基柱[4]芳炔[1]醌)为原料, 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯和过氧化叔丁醇为催化剂, 制备环氧化醌类柱[5]芳炔, 并采用¹H NMR、¹³C NMR、高分辨质谱和 X-射线衍射测试其结构性质。结果表明: 合成反应条件温和, 收率较高, 收率分别为 81% 和 42%; ¹H NMR 实验和 X-射线衍射法表明, 与 1,4-二甲氧基柱[4]芳炔[1]醌相比, 环氧化柱[4]芳炔[1]醌结构中一个对苯二甲醚单元空间位置发生约为 90° 偏转; 而 ¹H NMR 数据和结构模拟图表明, 环氧化柱[3]芳炔[2]醌中对苯二甲醚单元并未有偏转, 成规整的柱型空腔。柱[5]芳炔衍生物及其结构信息为进一步构筑柱[5]芳炔高级组装体奠定基础。

关键词: 柱[5]芳炔; 环氧化; X-射线衍射; 柱型空腔

中图分类号: O6225.46

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0127-07

Epoxidation of 1,4-dimethoxypillar[5]arenequinones

WANG Jie, XUE Min

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

Abstract: To expand derived types of pillar[5]arenes and extend its potential application in host-guest chemistry and molecular device fields, 1,4-dimethoxypillar[3]arene[2]quinone (or 1,4-dimethoxypillar[4]arene[1]quinone) was used as the raw material, and 1,8-diazabicyclo 11 carbon-7 alkenetert butyl hydroperoxide was used as the catalyst to prepare epoxidation quinones pillar[5]arenes. Their structures were investigated by ¹H NMR, ¹³C NMR, HRMS and X-ray crystallography. The results show that, the synthetic reaction conditions are mild, and the yield is high, 81% and 42%, respectively. ¹H NMR experiment and X-ray diffraction method indicate that, compared with 1,4-dimethoxypillar[4]arene[1]quinone, space position of one dimethoxybenzene unit in epoxidation pillar [4]arene[1]quinone structure rotated about 90°. ¹H NMR data and structural simulation diagram show that, dimethoxybenzene unit in epoxidation pillar [3]arene[2]quinone do not rotate, and present the regular columnar cavity. Pillar [5]arene derivative and its structural information lay the foundation for further constructing advanced assembly of pillar [5]arene.

Key words: pillar[5]arenes; epoxidation; X-ray diffraction; columnar cavity

0 引 言

大环主体分子的构筑和功能化是当前超分子化学领域的难点和热点, 冠醚、环糊精、杯芳炔和葫芦

脲等环状分子的出现促进主客体化学研究和分子机器等领域的飞速发展^[1], 大环主体分子的衍生化对于扩展其识别行为及构筑更高级的超分子组装体具有重要的意义。

收稿日期: 2018-01-26 网络出版日期: 2018-06-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(21772178); 浙江理工大学科研启动基金; 浙江理工大学 521 人才培养计划

作者简介: 王 杰(1990-), 男, 山西朔州人, 硕士研究生, 主要从事超分子化学方面的研究。

通信作者: 薛 敏, E-mail: minxue@zstu.edu.cn

Ogoshi 等^[2]报道新型大环柱[5]芳烃的合成, 1,4-二甲氧基苯和多聚甲醛在三氟化硼乙醚催化下, 在 1,2-二氯乙烷中形成带有十个甲氧基的五边形环状化合物, 且晶体结构为柱状, 称为 1,4-二甲氧柱[5]芳烃(1,4-dimethoxypillar[5]arene, DMP[5])。柱芳烃由于合成便捷、易于衍生化和柱状结构等特点, 成为一类新颖大环主体并得到化学家的广泛关注, 并且柱芳烃主客体化学性质以及自组装体系取得飞速发展, 使得该类化合物在构筑高级互锁结构、分子器件、光电传感、药物释放等领域都有着潜在的应用前景^[3-7]。

柱芳烃的合成及其功能化为后续构筑高级组装体和超分子器件等应用奠定基础, 柱芳烃已经发展为一个庞大的家族, 从柱[5]芳烃至柱[15]芳烃相继出现^[8]。柱[5]芳烃是柱芳烃家族里最小的一员, 其合成收率最高, 衍生物最为广泛, 柱[5]芳烃衍生一方面从单体出发, 在单体上引入各种官能团, 再直接成环制备官能化柱[5]芳烃^[9], 单体种类不同可以衍生出部分官能化或者全官能化柱[5]芳烃, 并且简单衍生化的柱[5]芳烃可以继续进一步官能团化^[10]。

柱[5]芳烃衍生化位点理论上有三处^[11-20]: 酚羟基位点、柱芳烃苯环、亚甲基桥碳。到目前为止, 亚甲基桥碳位点还未有衍生化报道; 大部分衍生化主要集中在酚羟基位点上^[11-12], 柱[5]芳烃酚羟基位点可进行全衍生化和部分衍生化, 衍生基团也丰富多样^[13], 如烷氧基柱[5]芳烃可进一步修饰得到羧酸盐水溶性柱[5]芳烃, 拓宽柱[5]芳烃的应用范围^[14], 十溴代柱[5]芳烃可以和三甲胺反应制备出带正电荷的阳离子型柱[5]芳烃^[15], 十酯基柱[5]芳烃经过溴化、叠氮化和氢化还原等反应可得到十氨基中性水溶性柱[5]芳烃^[16], Hu 等^[17]将十酯基柱[5]芳烃经多步衍生化得到空腔扩展的酰肼类柱[5]芳烃, 并应用于单分子跨膜通道, Zhang 等^[18]将脲基引入单衍生化柱[5]芳烃, 制备第一个基于柱[5]芳烃的[c2]维菊链互锁结构, 在氘代氯仿中这种互锁结构处于收缩状态, 加入氘代二甲基亚砷则使互锁结构伸长, 构筑“分子弹簧”。Stoddart 等^[19]在柱[5]芳烃一个苯环的酚羟基邻位衍生两个氨基, 进而制备刚性柱[5]芳烃寡聚体, 此外, 柱[5]芳烃对苯二甲醚单元可以进行氧化形成柱[5]芳烃醌类衍生物^[20], 本课题组通过调整氧化剂的用量选择性氧化制备一系列柱[m]芳烃[n]醌类衍生物^[13, 21-22]。

到目前为止, 柱[5]芳烃芳环位点衍生化非常少见, 而芳环官能团化有望改变柱[5]芳烃的结构和性

质, 为其潜在应用增加新的可能性。为丰富柱[5]芳烃衍生化类型, 本文对柱[4]芳烃[1]醌(DMP[4]A[1]Q)和柱[3]芳烃[2]醌(DMP[3]A[2]Q)进一步环氧化, 并分析环氧化柱[5]芳烃衍生物在结构和性质上的变化。

1 实验部分

1.1 仪器、原料与试剂

WRX-4 显微熔点仪(上海易测仪器设备有限公司); Bruker Avance II DMX 400 核磁共振仪(布鲁克科技有限公司), 四甲基硅烷; Bruker Daltonics Apex III FT-ICR 质谱系统(Billerica, MA, USA); Bruker APEXDUO 型 X 光单晶衍射仪(布鲁克科技有限公司)。实验所用原料及试剂均为分析纯或化学纯, 具体如下: 四甲基硅烷、对苯二甲醚、多聚甲醛、三氟化硼乙醚溶液、硝酸铈铵、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯、过氧化叔丁醇、无水硫酸钠、氯化钠、二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、四氢呋喃、丙酮和甲醇等。

1.2 环氧化醌类柱[5]芳烃的合成

本文以 1,4-二甲氧基苯和多聚甲醛为原料, 在三氟化硼乙醚催化下, 于 1,2-二氯乙烷中合成 1,4-二甲氧柱[5]芳烃; 并以硝酸铈铵为氧化剂进行选择氧化, 获得化合物柱[4]芳烃[1]醌(DMP[4]A[1]Q)和柱[3]芳烃[2]醌(DMP[3]A[2]Q)。以 DMP[4]A[1]Q 或 DMP[3]A[2]Q 为前驱体, 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)和过氧化叔丁醇为催化剂, 在二氯甲烷中进一步氧化, 合成环氧化柱[5]芳烃衍生物 1 或 2。化合物柱[4]芳烃[1]醌和柱[3]芳烃[2]醌的合成路线如图 1 所示。具体方法为: 在对苯二甲醚(1.40 g, 10.00 mmol)的 1,2-二氯乙烷溶液(50.00 mL)中, 加入多聚甲醛(0.93 g, 30.00 mmol), 搅拌至分散均匀, 再加入三氟化硼乙醚溶液(1.25 mL, 10.00 mmol), 常温下搅拌 30 min, 加入甲醇淬灭反应。过滤, 将滤液减压蒸馏, 使用氯仿丙酮(1:1)重结晶, 得到白色固体 DMP[5]。在 250.00 mL 的圆底烧瓶中加入 DMP[5](2.10 g, 3.00 mmol)及 THF(100.00 mL), 搅拌下逐滴加入 $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ (4.90 g, 9.00 mmol)的水溶液。反应物在室温下搅拌 12 h。除去有机溶剂, 并用二氯甲烷(20.00 mL \times 3)萃取水层。合并有机相, 用水和饱和 NaCl 溶液洗涤, 并用无水硫酸钠干燥。过滤并蒸干溶剂后, 将残余物通过柱色谱分离纯化(石油醚/二氯甲烷为 4:1), 得到 0.91 g 红色固体 DMP[4]A[1]Q 和 0.33 g 红色固体 DMP[3]A[2]Q。

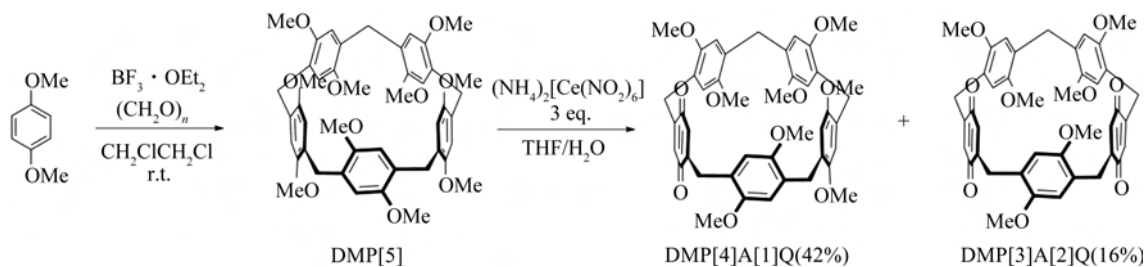


图 1 化合物柱[4]芳烃[1]醌和柱[3]芳烃[2]醌的合成路线

1.2.1 化合物单醌环氧化柱[5]芳烃 1 的合成

取化合物 DMP[4]A[1]Q (0.30 g, 0.41 mmol) 溶于干燥的二氯甲烷 (5.00 mL) 中, 冰浴搅拌, 再加入 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯 (DBU, 0.75 mL, 9.80 mmol) 和过氧化叔丁醇 (*t*-BuOOH, 1.10 mL, 9.80 mmol) 的干燥二氯甲烷 (5.00 mL) 溶液, 将反应液冰浴搅拌 6 h。停止反应, 反应液放置至室

温, 减压条件下蒸除溶剂; 残留物溶于 50.00 mL 二氯甲烷中, 用 50.00 mL 3 M 的盐酸洗涤 3 次; 萃取分液, 有机层使用无水硫酸钠干燥后过滤, 将滤液减压蒸馏。固体混合物用硅胶柱分离, 洗脱剂为二氯甲烷/石油醚 (1:1), 最终得到 0.25 g 白色固体 1。单醌环氧化柱[5]芳烃 1 的合成路线如图 2 所示。

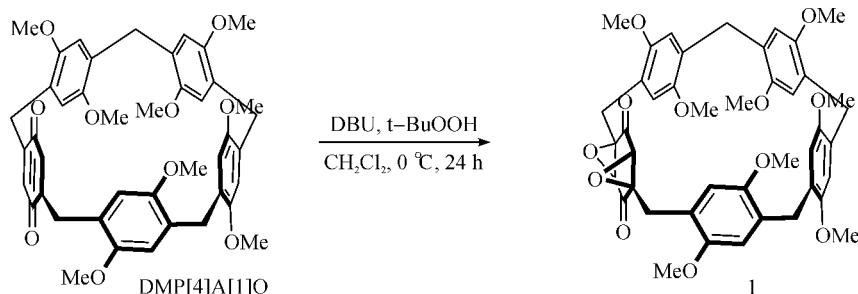


图 2 目标化合物 1 的合成路线

1.2.2 化合物双醌环氧化柱[5]芳烃 2 的合成

取化合物 DMP[3]A[2]Q (0.55 g, 0.80 mmol) 溶于干燥的二氯甲烷 (5.00 mL) 中, 冰浴搅拌, 再加入 DBU (1.50 mL, 19.00 mmol) 和 *t*-BuOOH (2.20 mL, 19.00 mmol) 的干燥二氯甲烷 (5.00 mL) 溶液, 将反应液冰浴搅拌 3 h。停止反应, 反应液放置至室温,

减压条件下蒸除溶剂; 残留物溶于 50.00 mL 二氯甲烷中, 再用 50.00 mL 3 mol/L 的盐酸洗涤 3 次; 萃取分液, 有机层使用无水硫酸钠干燥后过滤, 将滤液减压蒸馏。固体混合物用硅胶柱分离, 洗脱剂为二氯甲烷/石油醚 (1:1), 最终得到 0.25 g 产物 2。双醌环氧化柱[5]芳烃 2 如图 3 所示。

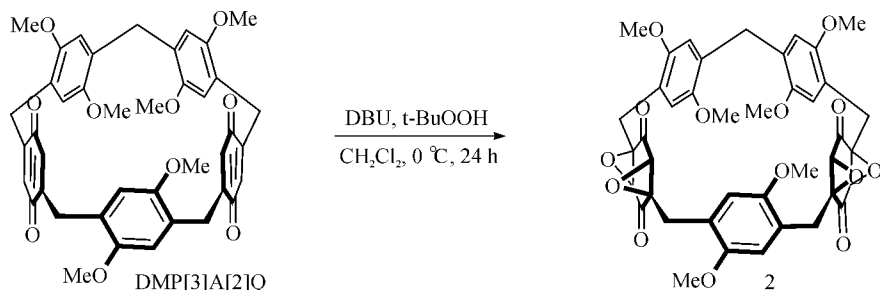


图 3 目标化合物 2 的合成路线

2 结果与讨论

2.1 环氧化醌类柱[5]芳烃的结构表征与合成收率影响因素

按照缺电子烯烃的环氧化方法^[23], 本文以 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯做碱、过氧化叔丁醇为氧化

剂进行柱[5]芳烃醌类物质的环氧化, 并对目标产物进行熔点、一维核磁氢谱和碳谱与高分辨质谱结构表征。结果表明: 环氧化单醌柱[5]芳烃 1 的收率为 81%, 熔点 *M. p.* 大于 300 °C。一维核磁氢谱¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 室温) 数据 δ : 2.41 (d, *J* = 14.80 Hz, 2H), 3.01 (s, 6H), 3.66 ~ 3.69 (m, 4H),

3.74(s, 6H), 3.78~3.91(m, 18H), 6.21(s, 2H), 6.77(s, 2H), 6.78(s, 2H), 6.91(s, 2H), 一维核磁碳谱 ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3 , 室温)数据 δ : 28.8, 29.7, 30.0, 32.2, 54.6, 55.8, 55.9, 56.0, 56.0, 63.3, 65.7, 112.6, 113.5, 114.1, 114.3, 114.6, 120.2, 126.5, 128.2, 129.7, 129.8, 150.5, 150.7, 150.8, 150.9, 151.2, 196.5。高分辨质谱 HRMS 数据为: m/z 计算值 $[\text{M} + \text{H}^+]$ $\text{C}_{43}\text{H}_{44}\text{O}_{12}\text{H}^+$: 753.2911; 实验值: 753.2926。环氧化双酞柱[5]芳烃 **2** 的收率为 42%, 熔点 M.p. 大于 300 °C。一维核磁氢谱 ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 室温)数据 δ : 2.43(d, $J = 14.44$ Hz, 2H), 2.53(d, $J = 13.96$ Hz, 2H), 3.54~3.61(m, 16H), 3.81(s, 2H), 3.83(s, 6H), 3.88(s, 2H), 3.90(s, 2H), 6.77(s, 2H), 6.78(s, 2H), 6.95(s, 2H)。一维核磁碳谱 ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 室温)数据 δ : 30.0, 30.8, 31.6, 55.4, 55.4, 55.9, 62.5, 63.2, 65.6, 66.4, 113.6, 114.8, 115.6, 121.0, 122.5, 129.1, 151.0, 151.1, 151.3, 196.6, 197.0。高分辨质谱 HRMS 数据为: m/z 计算值 $[\text{M} + \text{H}^+]$ $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_{14}\text{H}^+$: 755.2340, 实验值: 755.2348。

表 1 为不同条件下柱[4]芳烃[1]酞的环氧化收率, 序列 1-4 分析催化剂 DBU 和 $t\text{-BuOOH}$ 量对反应的影响, 结果表明当 DBU 和 $t\text{-BuOOH}$ 为 24 当量时, 反应收率最高, 再增加催化剂用量, 收率基本没有变化; 序列 5-8 为溶剂对反应的影响, 干燥的二氯甲烷做溶剂, 反应收率最高, 氯仿次之, 而使

用极性溶剂 THF 和 CH_3CN 时, 反应收率很低。温度对反应也有一定影响, 0 °C 条件下收率最高, 常温时副产物增多, 收率下降; 反应时间对收率影响较小, 当反应液由红色变为无色时, 柱[4]芳烃[1]酞反应完全, 停止反应即可(结果未显示)。化合物 **2** 的合成条件与化合物 **1** 类似, 两个对苯酞单元增加反应复杂度, 收率相对较低。

表 1 不同条件下化合物 **1** 的收率

序列	催化剂用量/当量		溶剂	收率/%
	DBU	$t\text{-BuOOH}$		
1	6	6	CH_2Cl_2	43
2	12	12	CH_2Cl_2	60
3	24	24	CH_2Cl_2	81
4	30	30	CH_2Cl_2	80
5	24	24	CHCl_3	75
6	24	24	n-Hexane	70
7	24	24	THF	23
8	24	24	CH_3CN	18

2.2 环氧化酞类柱[5]芳烃在溶液中的构象研究

以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂, 在四支核磁管中分别配制 0.50 mL 的 DMP[4]A[1]Q、**1**、DMP[3]A[2]Q 和 **2** 的溶液(浓度均为 5.00 mmol/L), 本文通过一维核磁氢谱分析环氧化酞类柱[5]芳烃 **1** 和 **2** 在溶液中的构象, 结果如图 4 所示。由图 4 可知: 与 DMP[4]A[1]Q 相比, 化合物 **1** 中与环氧化对苯二酞相连的桥连碳氢质子裂分为两个峰, 分别为 H^a 的 δ (化学位移)为 2.41 和 H^b 的 δ 为 3.66, 其原

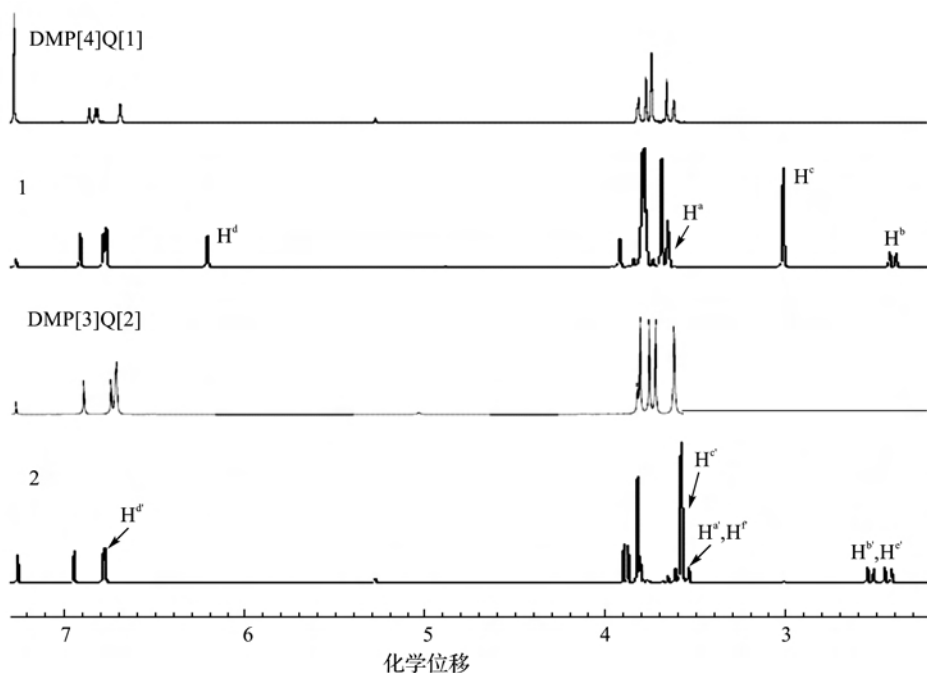


图 4 4 种化合物的一维核磁氢谱图

因可能是对苯二醌环氧化限制 H^a 和 H^b 质子运动, 导致磁场环境不同; 与环氧化对苯二醌相邻的一个对苯二甲醚片段上甲氧基氢质子 H^c 和苯环氢质子 H^d 的化学位移明显向高场移动。图 5 中化合物 1 的立体图的显示表明 H^c 和 H^d 处于柱[5]芳烃其他芳环屏蔽区, 由此推测, H^c 和 H^d 所在苯环平面与柱状空腔轴向垂直, 与 DMP[4]A[1]Q 中五个芳环片段平行于柱状空腔轴向的构象不同。化合物 2, 与环氧化对苯二醌相连的桥连碳氢质子 $H^{a'}$ 和 $H^{b'}$ 、 $H^{c'}$ 和 $H^{d'}$ 也裂分为两个峰, 原因与化合物 1 类似, 两个环氧化基团限制相邻桥连碳氢质子的运动; 化合物 2 中与环氧化对苯二醌相邻的对苯二甲醚片段上甲氧基氢质子 H^c 和苯环氢质子 H^d 的化学位移未见明显移动, 表明 $H^{c'}$ 和 $H^{d'}$ 不在其他芳环屏蔽区, 推测 $H^{c'}$ 和 $H^{d'}$ 所在苯环平面与柱状空腔轴向平行(图 5), 与 DMP[3]A[2]Q^[13] 中五个芳环片段平行于柱状空腔轴向的构象相同。

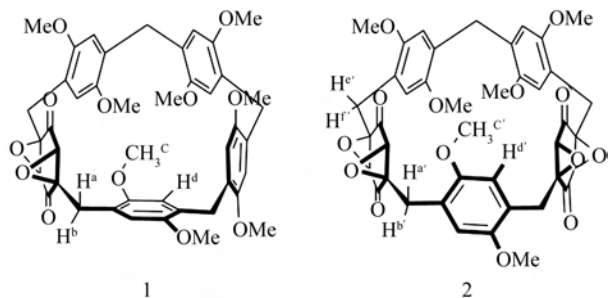


图 5 化合物 1 和 2 的立体结构图

2.3 化合物 1 在固态下的构象研究

柱[5]芳烃的单晶结构已见报道^[2], 1,4-二甲氧基柱[5]芳烃的单晶结构表明, 五个对苯二甲醚单元由桥连碳连接围绕成非常规整的五边形柱状结构, 两个桥碳之间的夹角约为 $107^\circ 9'$, 非常接近于正五边形的内角 108° 。芳环所在平面均与柱状空腔的轴向平行, 形成高级对称结构。为研究化合物 1 和 2 在固态下的构象, 培养单晶必不可少。将甲醇缓慢挥发至化合物 1 或 2 的氯仿溶液中, 得到化合物 1 和 2 的单晶。化合物 2 的晶体呈针状, X-射线衍射实验未能解析, 化合物 1 的晶体呈平行六面体状, 通过 X-射线衍射实验成功解析, 化合物 1 单晶数据为: 无色, $C_{43}H_{44}O_{12}$, 分子量: 752.78, 单斜, 空间群 P1 21/c 1, $a = 15.8028(8) \text{ \AA}$, $b = 12.9094(7) \text{ \AA}$, $c = 37.769(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00$, $\beta = 97.686(5)$, $\gamma = 90.00$, $V = 7635.8(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.310 \text{ g/cm}^3$, $T = 170(2) \text{ K}$, $\mu = 0.096 \text{ mm}$, $F(000) = 3184$, $R_1 = 0.1853$, $wR_2 = 0.2881$, $R_1 = 0.1558$, $wR_2 = 0.3023 [I > 2(I)]$, CCDC: 1493788。

X-射线衍射实验呈现出化合物 1 在固态下的构象如图 6 所示, 由图 6 可知, 四个对苯二甲醚片段和环氧化对苯二醌单元由五个碳原子桥连围成柱状空腔, 其中三个对苯二甲醚片段和环氧化对苯二醌单元所在平面与空腔轴向平行, 而与环氧化对苯二醌单元相邻的一个对苯二甲醚片段与柱状空腔轴向近乎垂直, 与一维核磁氢谱结果一致, 垂直于轴向的芳环上一个甲氧基氢质子和苯环氢质子处于空腔内部, 受到其他三个芳环的屏蔽作用, 导致化学位移向高场移动。

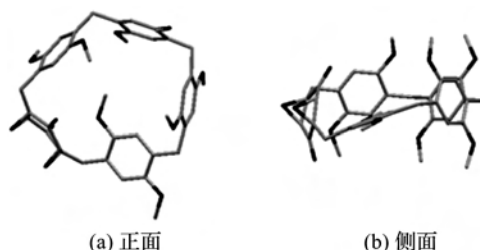


图 6 化合物 1 的单晶结构

注: 灰色表示碳原子, 黑色表示氧原子, 氢原子略去。

将化合物 1 的晶体结构参数与已知的 DMP[5]和 DMP[4]A[1]Q 的晶体结构参数相比较, 结果如表 2 所示, 由表 2 可知, 3 种化合物的五边形的边长变化很小(DMP[5]平均为 0.584 nm , DMP[4]A[1]Q 平均为 0.585 nm , 化合物 1 平均为 0.586 nm), 而五边形的夹角 DMP[5]平均为 $107^\circ 9'$, DMP[4]A[1]Q 平均为 $107^\circ 9'$, 化合物 1 平均为 $113^\circ 2'$ 。因此 1,4-二甲氧基柱[5]芳烃在氧化为柱[5]芳烃单醌后, 柱状空腔非常对称, 大小和构象近似相同, 而环氧化后, 化合物 1 由于一个芳环片段空间位置发生变化, 使得五边形夹角改变较大, 形状更加不对称。

表 2 1,4-二甲氧基柱[5]芳烃、柱[4]芳烃[1]醌和 1 的单晶衍射数据

化合物	A/nm	$\alpha/(\circ)$
1,4-二甲氧基柱[5]芳烃	0.584	107.9
柱[4]芳烃[1]醌	0.585	107.9
化合物 1	0.586	113.2

注: A 为柱[5]芳烃五边形空腔的边长, α 为五边形顶角角度。

化合物 2 的结构通过 MM2 模拟图结果如图 7 所示, 三个对苯二甲醚片段和两个环氧化对苯二醌单元所在平面与柱状空腔轴向平行, 结构较对称, 这与一维核磁氢谱结果一致。

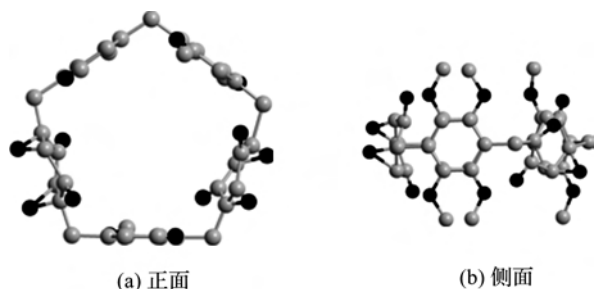


图7 化合物2的MM2结构模拟图

注:灰色表示碳原子,黑色表示氧原子,为了清晰可见,氢原子略去。

3 结论

本文通过制备环氧化醌类柱[5]芳烃衍生物并研究其结构性质,扩展了柱[5]芳烃衍生物类型,为主客体识别研究和高级组装体制备奠定了基础。本文的主要结果如下:

a) 以1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯做碱、过氧化叔丁醇为氧化剂,成功合成环氧化柱[4]芳烃[1]醌**1**和环氧化柱[3]芳烃[2]醌**2**,收率分别为81%和42%。

b) 一维核磁氢谱和X-射线衍射实验表明,化合物**1**的一个对苯二甲醚所在平面与空腔轴向垂直,位于空腔内部的甲氧基质子和苯环氢质子峰化学位移明显向高场移动。

c) 一维核磁氢谱和MM2结构模拟图表明,化合物**2**围成五边形柱状空腔的单元均与轴向平行,结构较对称。

参考文献:

[1] Zhu X Z, Chen C F. A highly efficient approach to [4] pseudocatenanes by threefold metathesis reactions of a triptycene-based tris[2]pseudorotaxane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(38): 13158-13159.

[2] Ogoshi T, Kanai S, Fujinami S, et al. Para-bridged symmetrical pillar[5]arenes: Their lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(15): 5022-5023.

[3] Ogoshi T, Yamagishi T, Nakamoto Y. Pillar-shaped macrocyclic hosts pillar[n]arenes: New key players for supramolecular chemistry[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(14): 7937-8002.

[4] Jie K, Liu M, Huang F, et al. Styrene purification by guest-induced restructuring of pillar[6]arene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(8): 2908-2911.

[5] Cao D, Kou Y, Liang J, et al. A facile and efficient preparation of pillararenes and a pillarquinone[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(51): 9721-9723.

[6] Yao J, Wu W, Yang C, et al. Temperature-driven planar chirality switching of a pillar[5]arene-based molecular universal joint[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(24): 6869-6873.

[7] Li H, Chen D X, Yang Y W, et al. Viologen-mediated assembly of and sensing with carboxylatopillar[5]arene-modified gold nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1570-1576.

[8] Ogoshi T, Ueshima N, Sakakibara F, et al. Conversion from pillar[5]arene to pillar[6-15]arenes by ring expansion and encapsulation of C₆₀ by pillar[n]arenes with nanosize cavities[J]. *Organic Letters*, 2014, 16(11): 2896-2899.

[9] Yao Y, Xue M, Huang F, et al. A new water-soluble pillar[5]arene: Synthesis and application in the preparation of gold nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(52): 6505-6507.

[10] Hu X B, Chen L, Hou J L, et al. Pillar[5]arene decaamine: Synthesis, encapsulation of very long linear diacids and formation of ion pair-stopped [2]rotaxanes[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(16): 4694-4696.

[11] Shu X, Chen W, Li C, et al. Novel binding regioselectivity in the interpenetration of a non-symmetric axle into a non-symmetric pillar[5]arene wheel[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(37): 4820-4823.

[12] Ni M, Lin C, Wang L, et al. Dramatically promoted swelling of a hydrogel by pillar[6]arene-ferrocene complexation with multistimuli responsiveness[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(20): 6643-6649.

[13] Pan M, Xue M. Selective preparation of isomeric tetrahydroxypillar[5]arenes and pillar[3]arene[2]quinones[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013(22): 4787-4793.

[14] Li C, Ma J, Zhao L, et al. Molecular selective binding of basic amino acids by a water-soluble pillar[5]arene[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(19): 1924-1926.

[15] Ma Y, Ji X, Huang F, et al. A cationic water-soluble pillar[5]arene: Synthesis and host-guest complexation with sodium 1-octanesulfonate[J]. *Chemical Communications*,

2011, 47(45): 12340-12342.

- [16] Hu X B, Chen L, Hou J L, et al. Pillar[5]arene decaamine: Synthesis, encapsulation of very long linear diacids and formation of ion pair-stopped [2]rotaxanes [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 (16): 4694-4696.
- [17] Hu X B, Chen J, Hou J L, et al. Single-molecular artificial transmembrane water channels[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (20): 8384-8387.
- [18] Zhang Z, Han C, Huang F, et al. A solvent-driven molecular spring[J]. *Chemical Science*, 2012, 3(10): 3026-3031.
- [19] Strutt N L, Zhang H, Stoddart J F, et al. Amino-functionalized pillar[5]arene[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(35): 10996-11004.
- [20] Han C, Zhang Z, Huang F, et al. Syntheses of a pillar

[4]arene[1]quinone and a difunctionalized pillar[5]arene by partial oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(79): 9876-9878.

- [21] Pan M, Xue M. A pillar[2]arene[3]hydroquinone which can selfassemble to form a molecular zipper in the solid state[J]. *RSC Advances*, 2013, 3 (43): 20287-20290.
- [22] Pan M, Xue M. Pillar[5]arene derivatives with three different kinds of repeating units: First examples, crystal structures and selective preparation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(1): 260-263.
- [23] Yadav V K, Kapoor K K. 1, 8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene: a remarkable base in the epoxidation of α , β -unsaturated- δ -lactones and other enones with anhydrous *t*-BuOOH[J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(31): 8573-8584.

(责任编辑: 廖乾生)



三吡啶基 Cu(II)配合物的合成及其 催化降解活性艳蓝 KN-R 的研究

华来玉^a, 张 硕^a, 周 磊^a, 徐振凯^a, 陈 涛^{a,b,c}, 王际平^{a,b,c}

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;

b. 教育部生态染整工程技术研究中心; c. 国家纺织与日用化学国际科技合作基地, 杭州 310018)

摘 要: 以 2-吡啶甲酸乙酯和无水丙酮为原料, 通过三步法合成有机配体三联吡啶(tpy-Cl), 再将其与过渡金属盐 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配位得到三吡啶基 Cu(II)配合物, 并以该配合物为催化剂应用于催化降解活性艳蓝 KN-R。通过 $^1\text{H NMR}$ 、FTIR 以及 XRD 对三吡啶基 Cu(II)配合物的结构进行表征, 利用 TG 对配合物中 CuO 含量进行分析以间接算出 Cu 的含量, 利用 EDS 直接测定配合物中 Cu 的含量, 同时探讨该配合物催化剂在活性艳蓝 KN-R 降解中的催化性能; 系统研究了催化剂用量、温度、pH、过氧化氢浓度以及循环使用次数对活性艳蓝 KN-R 脱色效果的影响。结果表明: 有机配体三联吡啶(tpy-Cl)与金属 Cu(II)可形成稳定的 Cu 配合物, 并且 Cu 的含量达 14%; 该催化剂具有优异的催化脱色性能, 室温下, 55 min 脱色率可达到 95% 以上, 在循环使用 5 次后仍可保持着较高的催化活性, 在印染废水处理领域展现出良好的应用前景。

关键词: 三联吡啶配体; Cu(II)配合物; 催化降解; 活性艳蓝 KN-R; 脱色率

中图分类号: O614.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 01-0134-07

Synthesis of tripyridyl Cu(II) complexes and its catalytic degradation of reactive brilliant blue KN-R

HUA Laiyu^a, ZHANG Shuo^a, ZHOU Lei^a, XU Zhenkai^a, CHEN Tao^{a,b,c}, WANG Jiping^{a,b,c}

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education;

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

c. National Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The organic ligand terpyridine (tpy-Cl) was synthesized with three-step approach by using ethyl 2-piccolinate and acetone as the initial raw materials, and then coordinated with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to obtain tripyridyl Cu(II) complex. The complex was used as the catalyst to catalyze the degradation of reactive brilliant blue KN-R. The structure of tripyridyl Cu(II) complex was well characterized by $^1\text{H NMR}$, FTIR and XRD. CuO content in tripyridyl Cu(II) complex was analyzed by TG to indirectly figure out the content of Cu. EDS was used to directly measure Cu content in the complex. Meanwhile, the catalytic performance of the catalyst in the degradation of reactive brilliant blue KN-R was also investigated. The effects of catalyst dosage, temperature, pH, the concentration of hydrogen peroxide and number of cycles on decoloration effect of reactive brilliant blue KN-R were studied in detail. The results showed that the terpyridine (tpy-Cl) and Cu(II) could form stable complex, and Cu content reached 14%.

收稿日期: 2018-09-13 网络出版日期: 2018-11-01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY17B020013); 浙江省重点科技研发项目(2017C03016)

作者简介: 华来玉(1993-), 女, 安徽天长人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成方面的研究。

通信作者: 陈涛, E-mail: tao.chen@zstu.edu.cn

The tripyridyl Cu(II) complex had excellent decoloration property. The decoloration ratio in 55 min could reach more than 95% under room temperature, and the catalytic system still kept high catalytic activity after cyclic utilization for 5 times. Therefore, the tripyridyl Cu(II) complex has good application prospect in wastewater treatment field.

Key words: terpyridine ligand; Cu(II) complex; catalytic degradation; reactive brilliant blue KN-R; decoloration ratio

0 引言

在印染工业中,纺织品的染色以及印花加工过程常常会使用大量的染料,然而其中 10%~20% 的染料无法得到有效利用而被直接排放到水体中^[1];同时,随着染料品种的日益多样化,一些具有抗氧化降解、抗光降解以及抗生物氧化降解染料被陆续开发,导致印染废水的处理难度进一步增加。印染废水的污染源主要来自于生产过程中使用的染料和助剂,具有污染物成分复杂、水质颜色较深的特点,其通常为一些含有显色基团和极性基团且以芳香烃和杂环化合物为母体的一类化合物^[2]。目前,染料废水的脱色方法主要有三类:以物理絮凝沉淀法^[3]、吸附法^[4]、膜分离法^[5]等为主的物理法,以氯氧化法^[6]、臭氧氧化法^[7]、光催化氧化法^[8]、电化学法^[9]等为主的化学法,以及利用某些微生物自身的代谢作用对染料废水进行降解脱色的生物降解法^[10]。Fenton 法是一种典型的化学氧化法,主要利用 Fe^{2+} 离子和过氧化氢生成羟基自由基氧化降解废水中的有机物,对印染废水的处理效果较为显著,因而得到广泛地关注^[11]。然而,传统 Fenton 法存在着试剂使用条件较为苛刻,易产生大量副产物等缺陷。近些年来发展的类 Fenton 氧化法,通过非 Fe^{2+} 离子催化过氧化氢氧化分解能够克服上述缺点,达到高效处理染料废水的目的。

在具有特定几何形状组装体中,有机配体是一种优良的骨架材料且具有诸多用途。合成许多具有新型空间结构的配合物通常需要选择合适的有机配体,并且通过控制有机配体的用量来实现并赋予其特殊的性能^[12]。在催化领域中,金属有机配合物的类型众多、应用广泛,其中一些配合物的催化活性结构单元与生物酶的结构相似,将其应用于染料废水的催化降解有着重要的意义。在现代配位化学中,三联吡啶作为一种重要的三齿配体,其能够与许多过渡金属离子形成稳定的络合物,将其作为金属配合物催化剂可以催化氧化水、芳基化合物羰基化、醇类烷基化等反应^[13-15],以及作为携氧分子^[16]。金属

配合物催化剂具有催化效率高、使用方便等优点,因此在催化领域有着广泛地应用。故本文通过有机配体三联吡啶(tpy-Cl)与过渡金属盐 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配位制备了金属 Cu(II)配合物催化剂,吡啶对位的氯取代基为今后催化剂的固载提供了可能;将 Cu(II)配合物应用于催化降解活性艳蓝 KN-R 染料,系统研究了催化剂用量、温度、pH、过氧化氢浓度以及循环使用次数等外界因素对脱色效果的影响。本文的研究结果可为染料废水处理提供一定的指导。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

2-吡啶甲酸乙酯(98%)、乙酸铵(AcONH_4 , 分析纯)、五氯化磷(PCl_5 , 分析纯)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、氢化钠(NaH , 60%)、氘代氯仿(CDCl_3 , 分析纯)均来自阿拉丁公司;三氯氧磷(POCl_3 , 分析纯)来自山东西亚化学工业有限公司;冰醋酸(分析纯)、乙醇(分析纯)、无水硫酸钠(Na_2SO_4 , 分析纯)、二氯甲烷(CH_2Cl_2 , 分析纯)均来自杭州高晶精细化工有限公司;四氢呋喃(THF, 分析纯)来自天津市永大化学试剂有限公司,使用前经金属钠和二苯甲酮回流至蓝色后蒸出备用;30%过氧化氢(分析纯)来自上海凌峰化学试剂有限公司;丙酮(分析纯)来自浙江汉诺化工科技有限公司,使用前经高锰酸钾回流蒸出备用;活性艳蓝 KN-R 来自 Sigma-Aldrich,常用于棉织物的染色,其化学结构如图 1 所示。

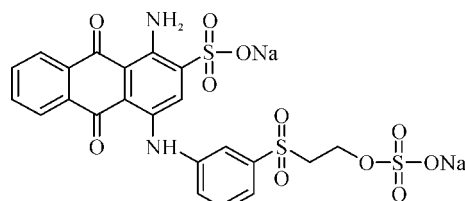


图 1 活性艳蓝 KN-R 化学结构

1.2 仪器与设备

Bruker Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪(瑞士 BRUKER 公司),D-91128 型温控加热磁力搅拌仪(德国 Heidolph 公司),ARA 520 型电子精密

天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司), AVANCE AV 400 MHz 型傅里叶变换核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司), Lambda 35 型紫外分光光度计(珀金埃尔默仪器上海有限公司), JSM-5610 LV 型 X 射线能谱仪(日本 JEOL 公司), ARLXTRA 型 X 射线衍射仪(美国热电 ARL 公司), PYRIS 1 型热重分析仪(美国 PerkinElmer 公司)。

1.3 有机配体 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(tpy-Cl)的合成

有机配体 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(tpy-Cl)的合成路线^[17]如图 2 所示。以 2-吡啶甲酸乙酯和无水丙酮为原料加热回流合成 1,5-双(2'-吡啶基)-1,3,5-三羰基戊烷,然后在回流条件下与 AcONH₄ 进行环化反应,最后通过与 PCl₅ 的氯化反应得到目标产物 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶。

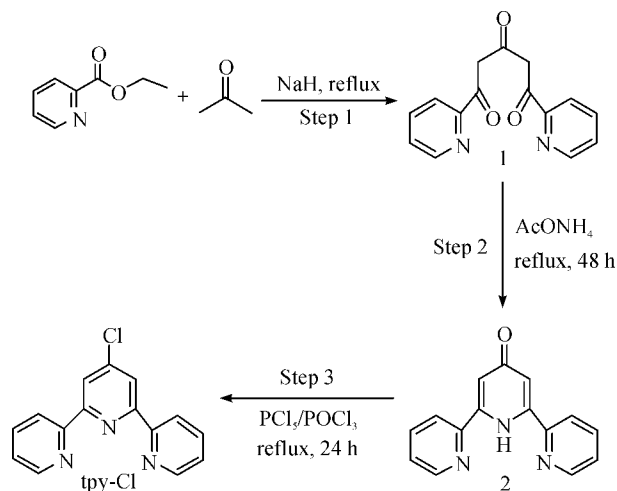


图 2 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(tpy-Cl)的合成路线

具体操作如下:

第一步,向装有恒压滴液漏斗和冷凝管的 100 mL 三口圆底烧瓶中,加入无水 THF(50 mL)、NaH(60%, 1.60 g, 24.0 mmol)和 2-吡啶甲酸乙酯(4 mL, 30.0 mmol),加热回流;再将无水丙酮(1 mL, 14.0 mmol)的 THF(15 mL)溶液加入恒压滴液漏斗,然后将上述溶液缓慢滴加到三口圆底烧瓶中,1.5 h 内滴加完毕,搅拌混合物,继续回流 6.0 h。反应结束后,减压浓缩,将得到的橙色糊状物溶于 150 mL 水中,用硅藻土过滤,滤液用乙酸中和析出粗产品为黄色固体,再将粗产品溶解于 CH₂Cl₂,静置后分离,有机相用无水 Na₂SO₄ 干燥,减压旋蒸除去有机溶剂,最后置于无水乙醇中重结晶析出黄色针状晶体 1(2.59 g, 69%)。

第二步,向装有索氏提取器(填充活化后的 4A 型分子筛)的 100 mL 圆底烧瓶中加入无水乙醇(35

mL),再加入 AcONH₄(2.70 g, 35.0 mmol)和 1,5-双(2'-吡啶基)-1,3,5-三羰基戊烷(1.34 g, 5.0 mmol),将反应混合物加热回流 48.0 h。反应结束后,先将反应混合物冷却到室温,再减压旋蒸除去 60% 的乙醇,最后将得到的无色溶液在 4 °C 下静置过夜,析出白色针状结晶沉淀 2(1.02 g, 82%)。

第三步,向装有冷凝管的 100 mL 圆底烧瓶中加入 POCl₃(30 mL),再加入 2,6-双(2'-吡啶基)-4-吡啶酮(0.75 g, 3.0 mmol)和 PCl₅(1.56 g, 7.5 mmol),将混合物搅拌并加热回流 9.0 h。反应结束后,先减压蒸馏除掉溶剂,再向残余物中加入 30 mL 水,水溶液用 CH₂Cl₂ 萃取(4×25 mL),剩余的水溶液用 Na₂CO₃·10H₂O 中和并用 CH₂Cl₂ 萃取(2×25 mL),合并有机相并用无水 Na₂SO₄ 干燥,最后减压旋蒸除去有机溶剂,得到白色晶体 tpy-Cl(0.60 g, 75%)。¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 7.36(ddd, J = 0.8, 5.2, 6.8 Hz, 2H), 7.87(ddd, J = 1.6, 7.2, 7.2 Hz, 2H), 8.48(s, 2H), 8.59(d, J = 8.0 Hz, 2H), 8.70(d, J = 4.8 Hz, 2H)。

1.4 三联吡啶(tpy-Cl)与 CuCl₂·2H₂O 的配位反应

60 °C 条件下,首先将 CuCl₂·2H₂O(0.85 g, 5.0 mmol)溶于无水乙醇(20 mL)中,再向上述铜盐溶液中缓慢滴加 4'-氯-2,2':6',2''-三联吡啶(0.27 g, 1.0 mmol)的无水乙醇(15 mL)溶液,产生绿色沉淀,过夜搅拌后,抽滤,洗涤,干燥得到绿色粉末。通过 EDS 和 TG 测试,得到络合物中 Cu 的含量。

1.5 催化降解活性艳蓝 KN-R

将 30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中,再分别量取 14 mL 缓冲溶液以及 56 mL 蒸馏水加入到上述染料中,充分搅拌均匀后,用针筒量取 2 mL 混合溶液,测量在最大吸收波长 593 nm 处的初始吸光度 C₀。然后再将 Cu(II)配合物催化剂以及 20 mL 过氧化氢溶液加入到上述混合溶液中,开始计时,反应每隔 5 min 取一次样,测量此时溶液的吸光度值 C,根据式(1)将吸光度值转换为脱色率。系统研究了影响脱色效果的因素如:Cu(II)配合物用量、反应温度、缓冲溶液 pH、过氧化氢浓度以及循环使用次数。

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

其中:R 表示时测脱色率;溶液初始吸光度记为 C₀;溶液时测吸光度记为 C。

2 结果与讨论

2.1 三吡啶基 Cu(II)配合物的 FTIR 分析

FTIR 表征配位前后配体结构的变化如图 3 所示。从图 3 可以看出,在波数 3056 cm^{-1} 处出现苯环上碳氢键的伸缩振动 $\nu(\text{C}-\text{H})$ 的吸收峰,在 1554 cm^{-1} 左右出现的尖峰为吡啶骨架以及苯环上碳骨架的伸缩振动 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 和 $\nu(\text{C}=\text{C})$ 的吸收峰,出现在 1465 cm^{-1} 及 1394 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰为吡啶的特征吸收峰。芳环 C—H 的面内弯曲振动 $\delta(\text{C}-\text{H})$ 的吸收峰出现在 1265 cm^{-1} 处, 788 、 732 cm^{-1} 和 680 cm^{-1} 处则均为芳环上 C—H 的面外弯曲振动 $\gamma(\text{C}-\text{H})$ 的吸收峰。

当配体与 Cu^{2+} 发生配位后,芳环上 C—H 的弯曲振动吸收峰基本不变, 3434 cm^{-1} 处出现的宽峰是 —OH 基团的伸缩振动 $\nu(\text{—OH})$ 的吸收峰。同时, 1554 cm^{-1} 处的吡啶骨架的伸缩振动峰 $\nu(\text{C}=\text{N})$ 变小,而在较高波数位置 (1594 cm^{-1}) 出现了一个新的吸收峰,且位于 1465 cm^{-1} 及 1396 cm^{-1} 处吡啶的特征吸收峰也分别移动到 1473 cm^{-1} 和 1419 cm^{-1} 处,其主要原因在于吡啶环与 Cu^{2+} 发生配位后发生蓝移现象^[18]。该现象证明配体上的吡啶环与 Cu^{2+} 是以配位键结合的,其牢度较强、不易离去。

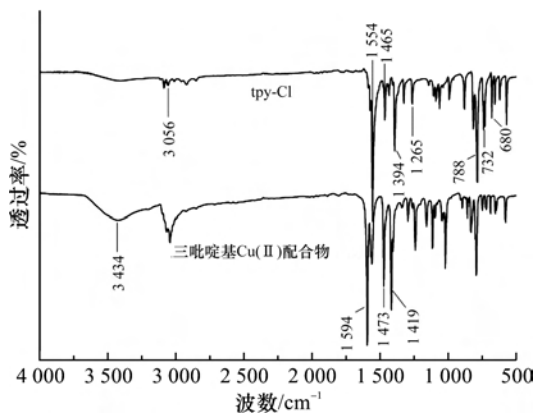


图 3 三联吡啶配位前后的 FTIR

2.2 三吡啶基 Cu(II)配合物的 XRD 分析

金属配合物本身的结构影响其特性,通过 XRD 测定配合物的晶体结构,可以直观地对配合物的分子尺寸和形状进行分析,有利于了解许多重要的化学反应过程。三联吡啶及其 Cu(II)配合物的粉末衍射测试如图 4 所示,从中发现配合物具有明显的晶体结构。其中,单独的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射主峰在 16.1° 和 32.7° ,三联吡啶 (tpy-Cl) 的衍射主峰在 17.7° ,配体与 Cu(II) 发生配位生成络合物后,衍射主峰位置变化到 27.2° 左右,与络合前相比发生明显

的变化,这种现象也证明 Cu(II) 与三联吡啶 (tpy-Cl) 发生配位作用,并以配位键的形式形成了稳定的 Cu(II) 配合物。

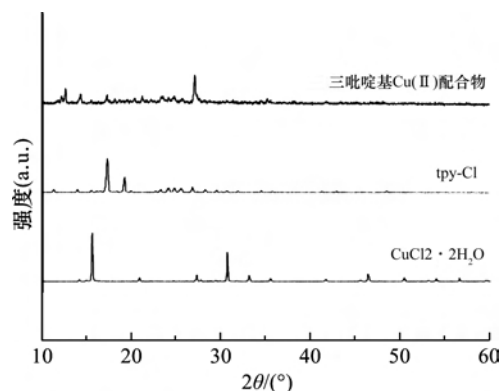


图 4 三联吡啶配位前后的 XRD

2.3 三吡啶基 Cu(II)配合物的 TG 分析

三吡啶基 Cu(II)配合物的 TG (N_2 氛围下, $20 \sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$), 结果如图 5 所示。有机配体 tpy-Cl 从 165°C 开始分解,到 435°C 时已基本分解完全,重量不再发生变化。与配位前相比,三吡啶基 Cu(II)配合物从 300°C 开始分解,其热稳定性显著提高,主要原因在于 Cu(II) 与有机配体 tpy-Cl 之间形成了 Cu—N 键。从图中可以清楚地观察到三吡啶基 Cu(II)配合物在 $60 \sim 270^\circ\text{C}$ 出现一个微小的失重过程,是因为在加热过程中配合物失去了游离的 H_2O ,且失重率为 2%,可推测出配合物的组成为 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{tpy-Cl} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 。此后随着温度的继续升高,在 $300 \sim 789^\circ\text{C}$ 处出现明显的失重现象,归咎于三吡啶基的分解,最终分解产物 CuO 的含量为 17%^[19]。再经进一步计算,可得到三吡啶基 Cu(II)配合物中金属 Cu 的含量为 14% (以重量百分数计)。

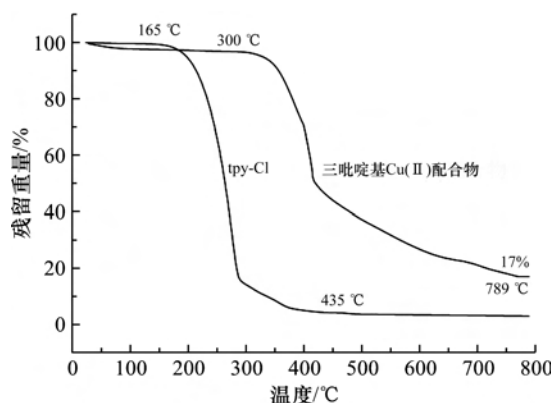


图 5 三联吡啶配位前后的 TG 曲线

2.4 三吡啶基 Cu(II)配合物的 EDS 分析

通过 EDS 能谱分析三吡啶基 Cu(II)配合物中各元素的含量,发现该配合物中含有 C、N、Cl、Cu 元

素(图6),元素含量分别为:52%、12%、20%和15%,与制备的三吡啶基Cu(II)配合物中元素的理论含量基本一致,并且Cu的含量与热重分析结果相近,本文以TG测试结果为准。

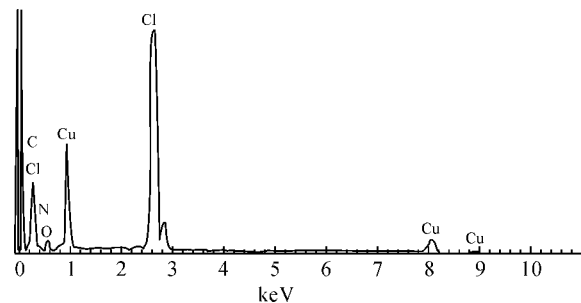


图6 三吡啶基Cu(II)配合物的EDS谱图

2.5 催化降解活性艳蓝KN-R的研究

将成功制备的三吡啶基Cu(II)配合物催化剂应用于活性艳蓝KN-R的催化降解,分别探讨了催化剂用量、温度、pH、过氧化氢浓度以及催化剂的循环使用次数对脱色效果的影响,并对催化降解机理进行了研究。

2.5.1 催化剂用量对脱色效果的影响

25℃条件下,将30 mL浓度为500 mg/L活性艳蓝KN-R染料溶液加入到250 mL的锥形瓶中,再分别量取14 mL pH=9缓冲溶液以及56 mL蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取2 mL混合溶液,测量在最大吸收波长593 nm处的初始吸光度 C_0 。随后再加入20 mL质量分数为3%的过氧化氢溶液以及不同量(0、5、10、15 mg和20 mg)的催化剂,所得实验结果如图7所示。从图7中发现,加入三吡啶基Cu(II)配合物的脱色率明显高于不加催化剂的,表明三吡啶基Cu(II)配合物对活性艳蓝KN-R染液具有很好的催化脱色效果。当催化剂用量在15 mg时脱色率达到95%以上,再继续增加三吡啶基Cu(II)配合物的用量,脱色率不再增加。因此,后续降解实验选用15 mg的三吡啶基Cu(II)配合物。

2.5.2 温度对脱色效果的影响

将30 mL浓度为500 mg/L活性艳蓝KN-R染料溶液加入到250 mL的锥形瓶中,再分别量取14 mL pH=9缓冲溶液以及56 mL蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取2 mL混合溶液,测量在最大吸收波长593 nm处的初始吸光度 C_0 。然后加入15 mg的三吡啶基Cu(II)配合物和20 mL质量分数为3%的过氧化氢溶液,分别在不同温度(20、30、40、50℃和60℃)条件下进行,

反应时间为55 min。实验结果如图8所示,当温度从20℃升高到60℃,脱色率均能达到95%以上,表明升高温度对脱色效果基本没有影响,其在室温下就能达到较好的脱色效果,从脱色效果与节约能源的角度考虑,后续降解实验选择在室温下进行。

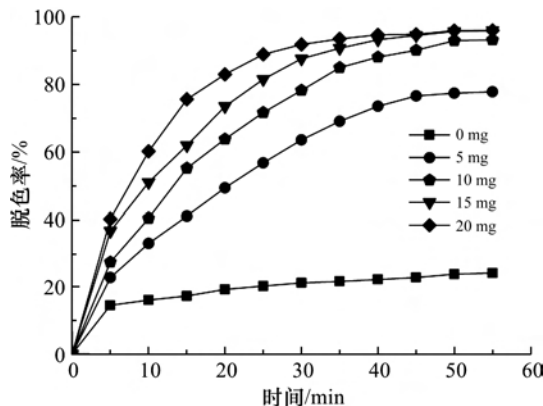


图7 不同催化剂用量时脱色率与时间的关系曲线

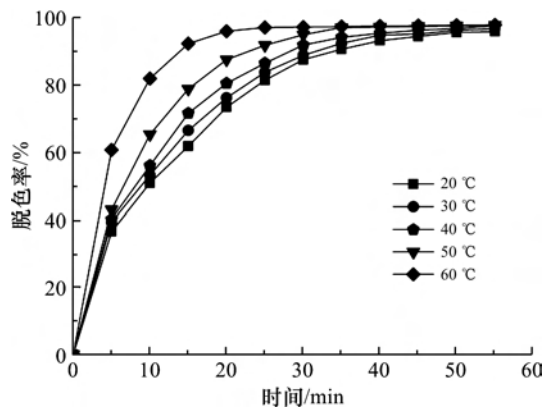


图8 不同温度下脱色率与时间的关系曲线

2.5.3 pH对脱色效果的影响

25℃下,将30 mL浓度为500 mg/L活性艳蓝KN-R染料溶液加入到250 mL的锥形瓶中,再分别量取14 mL pH分别为3、5、7、9、11和13的缓冲溶液(注:pH值为3、5、7的缓冲液为磷酸氢二钠与柠檬酸的混合液,pH值为9和11的缓冲液为碳酸钠与碳酸氢钠的混合液,pH值为13的缓冲液为碳酸钠、碳酸氢钠和氢氧化钠的混合液)以及56 mL蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取2 mL混合溶液,测量在最大吸收波长593 nm处的初始吸光度 C_0 ,接着加入15 mg的三吡啶基Cu(II)配合物和20 mL质量分数为3%的过氧化氢溶液进行脱色试验。实验结果如图9所示,当pH值从3增加到13,脱色率明显提高。在碱性条件下的脱色率均可达到95%以上,几乎完全脱色,而脱色率在酸性条件下只有12%,相比较而言酸性条件下不利于脱色。因此,最佳条件应为 $\text{pH} \geq 9$,

后续降解实验选用 pH=9 的缓冲溶液。

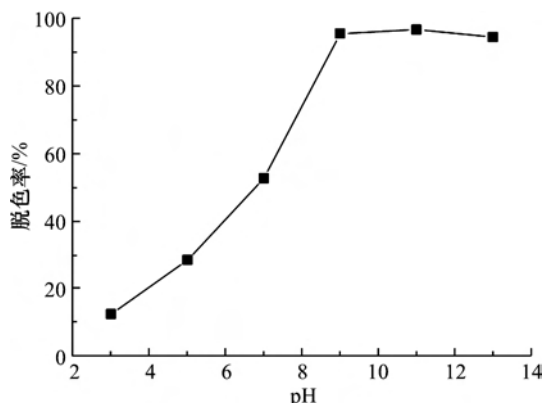


图 9 脱色率与 pH 值的关系曲线

2.5.4 过氧化氢浓度对脱色效果的影响

25 °C 下,将 30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液加入到 250 mL 的锥形瓶中,再分别量取 14 mL pH=9 的缓冲溶液以及 56 mL 蒸馏水加入到上述染液中,充分搅拌均匀后,用针筒量取 2 mL 混合溶液,测量在最大吸收波长 593 nm 处的初始吸光度 C_0 。然后加入 20 mL 质量分数分别为 1%、3%、5% 和 7% 的过氧化氢溶液和 15 mg 催化剂进行脱色。实验结果如图 10 所示,脱色率随着过氧化氢浓度的不断增加而明显增大,达到足够处理时间后,过氧化氢浓度在 1% 时的脱色率趋近于 90%,继续增加过氧化氢的浓度,脱色率均可达到 95% 以上。综合来看,过氧化氢的最佳使用浓度为 3%。

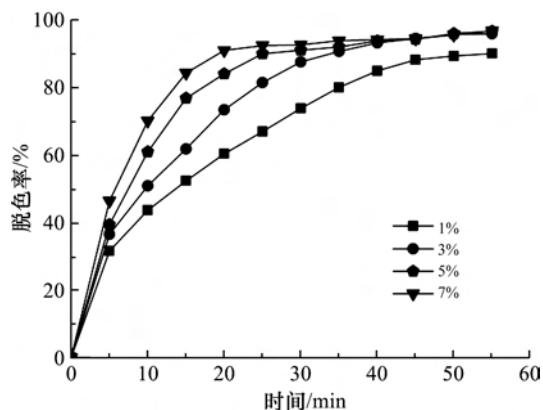


图 10 不同过氧化氢浓度时脱色率与时间的关系曲线

2.5.5 循环使用研究

25 °C 下,在 250 mL 的锥形瓶中加入 56 mL 蒸馏水,30 mL 浓度为 500 mg/L 活性艳蓝 KN-R 染料溶液,14 mL pH 为 9 的缓冲溶液以及 20 mL 质量分数为 3% 的过氧化氢溶液和 15 mg 催化剂,脱色 55 min 以后,再接着加入 15 mg 活性艳蓝 KN-R,继续反应 55 min,进行循环使用研究。实验结果

如图 11 所示,循环使用 5 次脱色率仍能达到 95% 以上,说明该催化剂具有较高的稳定性和较好的催化性能。

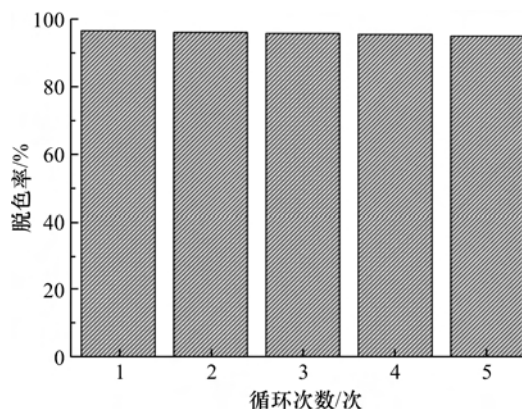


图 11 循环次数对脱色效果的影响

2.5.6 催化机理研究

过氧化氢是一种应用范围十分广泛的强氧化剂,常见的催化机理包括过氧根负离子机理以及羟基自由基机理^[20]。溶液 pH 值对过氧根负离子的产生具有较大的影响,通常在酸性环境下不利于产生过氧根负离子,而在碱性环境下有利于产生过氧根负离子。实验结果表明,染液仅用 NaOH 调节 pH 而不使用缓冲溶液调节时染液基本不会脱色。由此可知,过氧根负离子没有参与三吡啶基 Cu(II) 配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 的脱色。

甲醇是一种有效的羟基自由基捕捉剂,当溶液中存在羟基自由基时,甲醇会与羟基自由基之间产生作用并淬灭羟基自由基^[21]。实验结果表明;向染液体系中加入羟基自由基捕捉剂甲醇后,脱色效果明显变差。因此可以判断,在三吡啶基 Cu(II) 配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 脱色过程中过氧化氢提供了羟基自由基,并且羟基自由基具有较高的反应活性,在催化降解活性艳蓝 KN-R 的反应中起到至关重要的作用。通过向染液体系中加入羟基自由基捕捉剂甲醇,间接地证明了脱色反应中产生羟基自由基,但是关于该反应更系统、完全的降解机理需要更加深入的研究。

3 结 论

首先合成有机配体三联吡啶(tpy-Cl),然后与 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配位得到三吡啶基 Cu(II) 配合物,并通过催化降解活性艳蓝 KN-R 对其催化性能进行评价。结果表明:三吡啶基 Cu(II) 配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 时的最佳脱色工艺为:室温, pH = 9, 染料浓度 150 mg/L, 三吡啶基 Cu(II) 配合物

用量 15 mg/100 mL, 脱色 55 min, 染液的脱色率可达到 95% 以上; 在循环使用 5 次后, 仍保持较高的脱色率。此外, 通过自由基捕获实验可知, 三吡啶基 Cu(II) 配合物催化降解活性艳蓝 KN-R 的过程中羟基自由基起到了至关重要的作用, 且过氧化氢在反应过程中提供了羟基自由基。

参考文献:

[1] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展 [J]. 化工学报, 2013, 64(1): 84-94.

[2] Chang J B, Hwang J H, Park J S, et al. The effect of dye structure on the dyeing and optical properties of dichroic dyes for PVA polarizing film [J]. *Dyes & Pigments*, 2011, 88(3): 366-371.

[3] 田洋名, 姚菊明, 张勇, 等. 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 [J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(3): 284-291.

[4] Danwittayakul S, Jaisai M, Dutta J. Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 163: 1-8.

[5] Ghadiri M, Asadollahzadeh M, Hemmati A. CFD simulation for separation of ion from wastewater in a membrane contactor [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 6: 144-150.

[6] Chen K H, Shih Y J, Huang Y H. Mineralization of citric acid wastewater by photo-electrochemical chlorine oxidation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 121(7): 1-5.

[7] 刘梦, 戚秀芝, 张科亭, 等. 非均相催化臭氧氧化法深度处理染料废水 [J]. 环境污染与防治, 2018, 40(5): 572-576, 615.

[8] 张称称, 李楠, 吕汪洋, 等. 类石墨相 C₃N₄ 的制备及其光催化降解酸性红 G 的研究 [J]. 浙江理工大学学报, 2014, 31(2): 117-121.

[9] Cong V H, Sakakibara Y, Komori M, et al. Recent developments in electrochemical technology for water and wastewater treatments [J]. *Journal of Water & Environment Technology*, 2016, 14(2): 25-36.

[10] Dellamatrice P M, Silva-Stenico M E, de Moraes L A B, et al. Degradation of textile dyes by cyanobacteria [J]. *Brazilian Journal of Microbiology*, 2017, 48(1): 25-31.

[11] 王笑笑, 陈涛, 王际平. 改性 PANF 铁配合物催化降解偶氮染料的研究 [J]. 浙江理工大学学报, 2016, 35(4): 515-520.

[12] Zhang Z, Zhang L, Wojtas L, et al. Template-directed synthesis of nets based upon octahemioctahedral cages that encapsulate catalytically active metalloporphyrins [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 928-933.

[13] Wada T, Tsuge K, Tanaka K. Syntheses and redox properties of bis(hydroxoruthenium) complexes with quinone and bipyridine ligands. Water-oxidation catalysis [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(2): 329-337.

[14] Vavasori A, Toniolo L. The promoting effect of chelating ligands in the oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate catalyzed by Pd-Co-benzoquinone system [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, 151(1/2): 37-45.

[15] Chen X, Liu Q, Sun H B, et al. A BINOL-terpyridine-based multi-task catalyst for a sequential oxidation and asymmetric alkylation of alcohols [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(17): 2345-2347.

[16] Limburg J, Crabtree R H, Brudvig G W. Kinetic analysis of the O₂-forming reaction between [Mn(III)(dpa)₂]⁻ (dpa = dipicolinate) and potassium peroxomonosulfate [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2000, 297(1/2): 301-306.

[17] Ulrich S S, Stefan S, Andrei A P. Access to supramolecular polymers: Large scale synthesis of 4'-chloro-2, 2': 6', 2''-terpyridine and an application to poly(propylene oxide) telechelics [J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2002, 5(2/3): 211-221.

[18] 王春玲. Cu(II) 配合物的合成、结构表征及其在萘满氧化反应中的催化性能 [D]. 天津: 河北工业大学, 2011: 31.

[19] 赵本桢. 三联吡啶 Zn(II)/Cd(II)/Cu(II) 配合物的合成、表征及性能研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2009: 51-53.

[20] 杨作毅, 盛钊君, 杜志云, 等. 过氧化物酶模拟化合物在低温漂白中的研究进展 [J]. 日用化学工业, 2010, 40(3): 205-209.

[21] 赵吉, 杨晶晶, 马军. Cu²⁺ 强化 Fenton 反应氧化降解 2, 4, 6-三氯酚 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(12): 22-25.

(责任编辑: 刘国金)



《浙江理工大学学报》第九届编委会

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41卷 第1期 2019年1月

Jan. 2019, Vol.41 No.1

(1979年9月创刊)

(Started Publication in Sept. 1979)

主管单位: 浙江省教育厅

主办单位: 浙江理工大学

出版: 浙江理工大学杂志社

社长: 郑今欢

编辑: 浙江理工大学学报编辑部

电话: (0571) 86843739 (兼传真) 86843152

电子信箱: Journal@zstu.edu.cn

网址: <http://xuebao.zstu.edu.cn/>

地址: 杭州下沙高教园区

浙江理工大学 (310018)

主编: 陈文兴

印刷: 山西同方知网印刷有限公司

订购发行: 浙江理工大学学报编辑部

发行范围: 公开发行人

出版日期: 2019年1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: Shanxi Tongfang Knowledge Network Printing Co., Ltd.

Issue Date: Jan. 10, 2019

中国标准连续出版物号: ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

定价: 20.00元

ISSN 1673-3851



9 771673 385190

