

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(网络版)(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3期

Vol. 41, No. 3 May. 2019

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA

ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS



目次

纺织与服装工程

- 保湿剂对改性特种矿物土平网印花堵网性能的影响
..... 翁柳燕,王莉莉,黄 益,马俊然,王成龙,邵建中(277)
- 多组分染液浓度分析方法的建立与应用
..... 秦 寒,范艳林,张亚茹,赵强强,沈一峰(284)
- 交联温敏微凝胶的棉织物舒适度调控性能
..... 范 娜,钟 齐,王际平(292)

材料科学与技术

- 无应力条件下双向形状记忆聚合物及其复合材料的研究进展
..... 齐晓明,王恩亮,董余兵,傅雅琴(300)
- 聚丙烯酸酯/聚氨酯/SiO₂ 纳米复合黏合剂的细乳液法制备及其粘接性能
..... 王宁宁,高 峰,陈智杰,叶凤莲,戚栋明,曹志海(308)
- 钙钛矿 PbTiO₃ 纳米片对金红石相 TiO₂ 微纳结构晶体生长的调控
..... 端木佳杰,程睿珊,尹思敏,袁永锋,郭绍义(314)
- g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的制备及可见光催化性能
..... 廖金龙,朱曜峰(319)
- 活性炭纤维网状体负载金属硫化物及其电化学性能
..... 王 健,杨天鹏,金达莱,王耐艳(327)
- 温敏聚合物负载钨催化剂的制备及其催化性能
..... 张 硕,华来玉,周 磊,徐振凯,陈 涛,王际平(333)
- 小分子醇对 PES/CDA 膜结构和性能的影响 金中茜,王 峰,陈建勇(341)

电子与信息技术

- 基于级联网络的快速人脸检测算法
..... 包晓安,胡玲玲,张 娜,吴 彪,桂江生(347)
- 基于改进萤火虫算法的云计算任务调度算法
..... 李成辉,李仁旺,杨强光,贾江鸣(354)
- 基于 IBBS-SIFT 算法的 PCB 板 Mark 点定位方法
..... 包晓敏,吴小荣,吕文涛(360)

生物与生命科学

- 东方水韭种群分布格局研究
..... 胡 蔚,黄均华,吕超鹏,邵建均,胡惠珍,葛佳颖,胡绍庆(367)
- 大麦半矮秆基因 *ari-e.GP* 的分子标记开发
..... 谢思宇,吴康靖,王飞凤,赖丽华,朱靖环,贾巧君(374)
- 铁皮石斛叶总黄酮的大孔树脂纯化工艺及抗氧化活性
..... 高海立,郁吉锋,黄路瑶,钱央央,徐 涛(380)
- 宫颈癌 HeLa 细胞株高纯度同步化模型的建立与分析
..... 奚银银,任 磊,赵雪芹(387)

建筑与环境工程

- O-cell 试桩承载力转换公式改进及平衡点确定
..... 雷珊珊,马海龙,张立新,马宇飞,姚文宏(393)
- 矩形直肋地埋管换热器换热特性模拟分析
..... 马景辉,汪 辰,魏厚福,杨艺真(400)
- 杭州西湖风景区森林植被空间分布格局研究
..... 叶琰迪,刘凤丹,胡 广(407)

Contents

Textile and Clothing Engineering

Effect of humectants on the screen blocking performance of flat screen printing of modified mineral soil
..... WENG Liuyan, WANG Lili, HUANG Yi, MA Junran, WANG Chenglong, SHAO Jianzhong(277)

Establishment and application of concentration analysis method for multi-component acid dye solution
..... QIN Han, FAN Yanlin, ZHANG Yaru, ZHAO Qiangqiang, SHEN Yifeng(284)

Comfort control of cotton fabrics containing crosslinking thermosensitive microgels
..... FAN Na, ZHONG Qi, WANG Jiping(292)

Materials Science and Technology

Research progress of two-way shape memory polymer and its composites under stress-free conditio
..... QI Xiaoming, WANG Enliang, DONG Yubing, FU yaqin(300)

Preparation of polyacrylate/polyurethane/SiO₂ nanocomposite adhesives through miniemulsion polymerization and their bonding performance
..... WANG Ningning, GAO Feng, CHEN Zhijie, YE Fenglian, QI Dongming, CAO Zhihai(308)

Regulation of rutile TiO₂ micro/nanostructures by the effect of Perovskite PbTiO₃ Nanoplates
..... DUANMU Jiajie, CHENG Ruishan, YIN Simin, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi(314)

Preparation and visible-light photocatalytic properties of g-C₃N₄/NaTaO₃ composites
..... LIAO Jinlong, ZHU Yaofeng(319)

Preparation and electrochemical performance of metal sulfide loaded with carbon network
..... WANG Jian, YANG Tianpeng, JIN Dalai, WANG Naiyan(327)

Preparation of palladium catalyst supported by thermo-responsive polymer and its catalytic performance
..... ZHANG Shuo, HUA Laiyu, ZHOU Lei, XU Zhenkai, CHEN Tao, WANG Jiping(333)

Effect of small molecular alcohol on structure and properties of PES/CDA membranes
..... JIN Zhongqian, WANG Feng, CHEN Jianyong(341)

Electronics and Information Technology

Fast face detection algorithm based on cascade network
..... BAO Xiaolan, HU Lingling, ZHANG Na, WU Biao, GUI Jiangshen(347)

Cloud computing task scheduling algorithm based on improved firefly algorithm
..... LI Chenghui, LI Renwang, YANG Qiangguang, JIA Jiangming(354)

Mark point positioning method of PCB board based on IBBS-SIFT algorithm
..... BAO Xiaomin, WU Xiaorong, LÜ Wentao(360)

Biology and Life Science

Study on the distribution pattern of *Isoetes orientalis*
... HU Wei, HUANG Junhua, LÜ Chaopeng, SHAO Jianjun, HU Huizhen, GE Jiaying, HU Shaoqing(367)

Development of a molecular marker for the barley semi-dwarf gene *ari-e.GP*
..... XIE Siyu, WU Kangjing, WANG Feifeng, LAI Lihua, ZHU Jinghuan, JIA Qiaojun(374)

Study on total flavonoids purification by macroporous adsorption resin and antioxidant activity of *Dendrobium officinal* leaf
..... GAO Haili, YU Jifeng, HUANG Luyao, QIAN Yangyang, XU Tao(380)

Establishment and analysis of high-purity synchronization model of HeLa cell strain
..... XI Yinyin, REN Lei, ZHAO Xueqin(387)

Architectural and Environmental Engineering

Improvement of bearing capacity conversion formula for O-cell test pile and determination of equilibrium point
..... LEI Shanshan, MA Hailong, ZHANG Lixin, MA Yufei, YAO Wenhong(393)

Simulation study on heat transfer characteristics of ground heat exchangers with radial rectangular fins
..... MA Jinghui, WANG Chen, WEI Houfu, YANG Yizhen(400)

Spatial pattern of forest vegetation in West Lake Scenic Area, Hangzhou
..... YE Yandi, LIU Fengdan, HU Guang(407)



保湿剂对改性特种矿物土平网印花堵网性能的影响

翁柳燕,王莉莉,黄 益,马俊然,王成龙,邵建中
(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘 要: 针对改性特种矿物土易干结而导致的堵网问题,通过在色浆中加入四种不同的保湿剂,改变保湿剂种类和用量来探究其对改性特种矿物土堵网性能以及印制效果的影响。研究表明:质量分数为 9.0%的丙三醇或质量分数为 4.0%的三乙醇胺可以有效改善改性特种矿物土的堵网性能,但两者的印花织物表面得色量低;质量分数为 10.0%的尿素和质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 可以有效改善改性特种矿物土的堵网性能,且其印制效果能与传统海藻酸钠/尿素活性染料印花工艺相媲美。使用改性特种矿物土/保湿剂-Z 活性染料印花工艺可实现无尿素印花,并且能够解决常规海藻酸钠/尿素印花中存在的氨氮、生化需氧量和化学需氧量超标的问题,符合环保要求。

关键词: 特种矿物土;堵网;保湿剂;活性染料;印花

中图分类号: TS194.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2019) 05-0277-07

Effect of humectants on the screen blocking performance of flat screen printing of modified mineral soil
WENG Liuyan, WANG Lili, HUANG Yi, MA Junran, WANG Chenglong, SHAO Jianzhong
(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The modified special mineral soil is easy to be dry and hard, thus leading to screen blocking problem. The influence of humectant type and dosage on screen blocking property and printing effect of modified special mineral soil was explored through adding four different humectants in color paste. The results showed that 9.0% glycerol or 4.0% triethanolamine could effectively improve the screen blocking property of modified special mineral soil, but the printed fabrics showed low color yield. 2.0% humectant-Z and 10.0% urea could effectively improve the screen blocking property of modified special mineral soil, and the printing effect could be comparable to traditional sodium alginate/urea printing process. Application of modified mineral soil/humectant-Z reactive dye printing process could realize urea-free printing, and solve the problems of ammonia nitrogen, COD and BOD existing in the traditional sodium alginate/urea printing process, and it meets the requirements of environmental protection.

Key words: special mineral soil; screen blocking; humectant; reactive dye; printing

0 引 言

目前,海藻酸钠是活性染料印花最常用的糊料之一,由于海藻酸钠在食品方面的应用逐渐扩大,导

致海藻酸钠的价格不断上涨^[1-2]。为此,国内外的学者一直在寻求一种性能良好、价格低廉的印花糊料来代替海藻酸钠^[3-6]。

特种矿物土是我国境内发现的一种新型混层粘

土矿,是天然的纳米细度材料,储量丰富,价格低廉,具备作为纺织品新型印花糊料的潜力^[7]。曹刚^[8]研究发现,该特种矿物土具有良好的增稠、粘结、膨胀、稳定和触变性等性能,具有作为印花糊料的潜质。黄嘉敏等^[9-10]和黎涛等^[11]以特种矿物土为印花糊料,研究其基本理化性能及其用于活性染料和分散染料印花的印制性能,并对特种矿物土糊料进行了改性,研究结果表明:改性特种矿物土不与活性染料反应,印制性能佳,可作为替代海藻酸钠的新型印花糊料。但在后续的实际生产应用过程中发现,改性特种矿物土糊料易出现网印花版堵网问题。同时,经过一系列的探索研究发现,造成改性特种矿物土堵网的最主要原因是该原糊的含固率高(12.0%),相应的含水率低,从而容易干结。Lee 等^[12]研究发现在墨水加入二甘醇、三甘醇和聚乙二醇作为保湿剂可防止数码印花墨水中溶剂挥发堵塞喷头。曹万里等^[13]通过以喷嘴连续印花 3 min 后观察喷嘴堵塞情况来对墨水进行堵塞性能的评级。项伟等^[14]以三甘醇与尿素以 7:3 的比例作为吸湿膨化剂在真丝织物印花中代替纯尿素。

本文通过在色浆中加入丙三醇、三乙醇胺、尿素和保湿剂-Z 四种保湿剂,以改善改性特种矿物土的堵网性能。采用连续印制的方式评价堵网性能,以表面得色量和印制花纹轮廓清晰度表征印制性能。探究四种不同的保湿剂对改性特种矿物土堵网情况以及在活性染料印花中印制效果的影响,得到优化工艺,以期实现改性特种矿物土的产业化应用。

1 实验部分

1.1 实验的主要材料和仪器

织物:纯棉府绸织物(上海华伦印染厂,支数为 40×40,经密为 133 根/10 cm,纬密为 72 根/10 cm)。

本文所用的实验药品见表 1。本文所用保湿剂的基本信息见表 2。

表 1 实验药品		
药品名称	规格	生产厂家
改性特种矿物土	工业级	广西上思县矿富石矿业有限公司
海藻酸钠	工业级	青岛明月海藻集团有限公司
防染盐 S	分析纯	济南宝达染料化工有限公司
碳酸氢钠	分析纯	杭州高晶精细化工有限公司
碳酸钠	分析纯	杭州高晶精细化工有限公司
活性红 P-3B	工业级	亚邦染料股份有限公司
活性橙 K-7R	工业级	亚邦染料股份有限公司
活性蓝 P-R	工业级	亚邦染料股份有限公司
活性黑 P-G	工业级	亚邦染料股份有限公司
皂片	工业级	上海纺织工业技术监督所

表 2 保湿剂的基本信息			
保湿剂名称	结构式	纯度	来源
丙三醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	分析纯	杭州高晶精细化工有限公司
三乙醇胺	$\begin{array}{c} \text{HOH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
尿素	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
保湿剂-Z	$\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2-\text{R}_3-\text{OH}$	纯度 99%	自行开发

本文所使用的主要仪器见表 3。

表 3 实验仪器		
仪器名称	型号	生产厂家
磁棒印花机	MINIMDF/767	奥地利 Zimmer 公司
旋转流变仪	MCR52	奥地利安东帕商贸有限公司
精密增力电动搅拌机	JJ-1	金坛市城东新瑞仪器厂
电脑测色配色仪	SF-600	美国 DataColor 公司
电热鼓风干燥箱	DHG-9140 A	上海一恒科技有限公司
DigiEye 成像系统	Digifull	锡莱亚太拉斯(深圳)有限公司
恒温水浴锅	SL	上海树立仪器仪表有限公司

1.2 原糊和色浆制备

原糊制备:将改性特种矿物土糊料和海藻酸钠分别与定量的蒸馏水混合,用电动搅拌机搅拌,直至成稳定均一无颗粒的糊料体系,静置 24 h 使原糊充分膨化溶胀。

色浆制备:称取质量分数为 1.0% 的染料溶于定量的蒸馏水中,然后依次加入保湿剂和防染盐 S,搅拌至完全溶解,再加入 3.0% 碳酸氢钠,搅拌至完全溶解,最后加入原糊,搅拌均匀。

色浆处方:活性染料质量分数 1.0%,防染盐 S 质量分数 1.0%,碳酸氢钠质量分数 3.0%,保湿剂质量分数 0~5.0%,原糊质量分数 70.0%,加蒸馏水至 100 g。

1.3 印花工艺

1.3.1 工艺流程

调制色浆→印花→烘干(80 ℃,2 min)→汽蒸(102 ℃,10 min)→冷水洗→热水洗(50~60 ℃)→皂煮(皂片 3 g/L,纯碱 2 g/L,浴比 1:50,95 ℃,10 min)→热水洗(50~60 ℃)→冷水洗→烘干。

1.3.2 印制条件

花版网目 200 目,磁棒直径 10 mm,磁力 3 档,车速 6 档。

1.4 性能测试

1.4.1 堵网性能

2.8%质量分数的海藻酸钠原糊按照色浆配方并加入 15.0%尿素配制成色浆,在白色棉布样上连续刮印 10 次直径为 100~4000 μm 的 31 个

竖排圆点图案,烘干,目测图案中点的缺失情况,并以此作为标准评价糊料的堵网性能。评级标准详见图 1(a)—(j)及表 4,其中 10 级为堵网最为严重。一般认为,糊料的堵网性达到 3 级就可用于连续化生产。

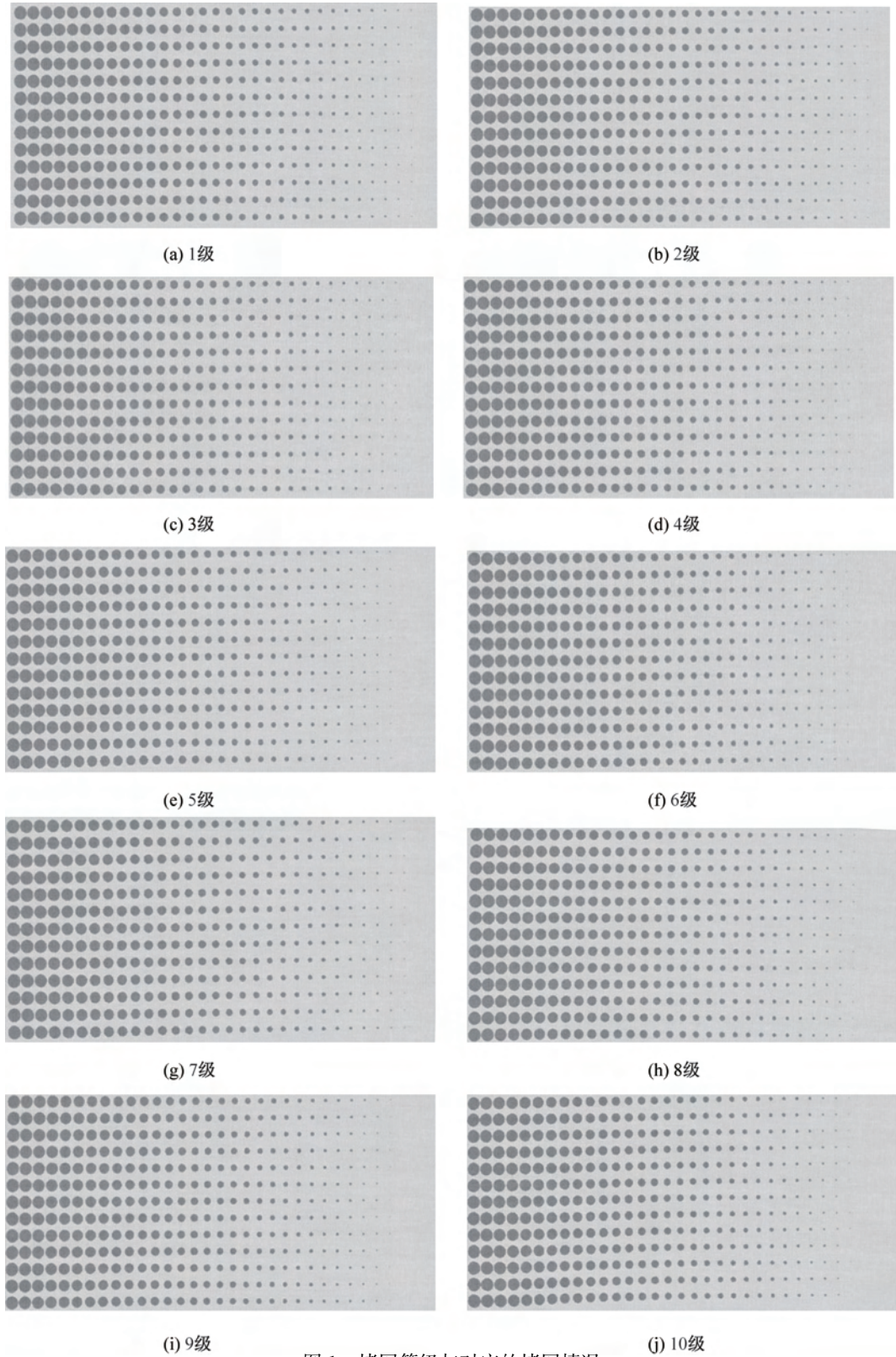


图 1 堵网等级与对应的堵网情况

表 4 堵网等级与对应的堵网情况

级数	堵网情况
1 级	如图 1(a)所示,共 31 排点全,且每排的点都很清晰,评定堵网性为 1 级
2 级	如图 1(b)所示,共 31 排点全,直径最小的点(第 31 排)直径稍有减小,评定堵网性为 2 级
3 级	如图 1(c)所示,共 31 排点全,直径最小的点(第 31 排)有 1~3 个点缺失,评定堵网性为 3 级,可用于连续化印制
4 级	如图 1(d)所示,共 31 排点全,直径最小的点(第 31 排)有 3~6 个点缺失,评定堵网性为 4 级
5 级	如图 1(e)所示,缺失了一排点,第 30 排点都很清晰,评定堵网性为 5 级
6 级	如图 1(f)所示,共 30 排点,缺失了一排点,但第 30 排点仍都很清晰,评定堵网性为 6 级
7 级	如图 1(g)所示,共 30 排点,缺失了一排点,第 30 排有 1~3 个点缺失,评定堵网性为 7 级
8 级	如图 1(h)所示,共 30 排点,缺失了一排点,第 30 排有 3~6 个点缺失,评定堵网性为 8 级
9 级	如图 1(i)所示,共 29 排点,缺失了两排点,评定堵网性为 9 级
10 级	如图 1(j)所示,缺失至少两排点,点的缺失更严重,评定堵网性为 10 级

1. 4. 2 粘度测定

将溶胀 24 h 的原糊在 MCR52 旋转流变仪上测试粘度,设定温度为 25 ℃±1 ℃,固定剪切速率 10 s⁻¹,扫描 21 个点;最后计算所得的平均值即为原糊的粘度。

1. 4. 3 表面得色量(K/S 值)

在白色棉布样上印制 10 cm×10 cm 的有色方形图案,经汽蒸、水洗后用测色配色仪测试印花织物正面不同位置的 12 个点的 K/S 值,最后取平均值即为表面得色量。

1. 4. 4 花纹轮廓清晰度

分别印制精细花纹图案,烘干后以目测法评定清晰度等级。

2 结果与讨论

2. 1 保湿剂的优选

改性特种矿物土原糊含固率较高,在印制过程中色浆易失水干结,造成堵网问题。因此,选用合适的保湿剂可望改善此问题。本文选用丙三醇、三乙醇胺、己内酰胺、尿素和保湿剂-Z 五种保湿剂来探究其对特种矿物土堵网性以及印制效果的影响。

2. 1. 1 丙三醇对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

丙三醇能与水形成氢键,是一种具有良好吸湿性和助溶性的物质^[12]。按照印花色浆配方,取质量分数为 0%、3.0%、6.0%、9.0%和 12.0%的丙三醇,分别调制色浆后对棉织物进行印花,印花后测得印花织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度,结果如表 5 和图 2 所示。由表 5 和图 2 可知,随着丙三醇质量分数的增加,改性特种矿物土原糊的堵网性不断改善,印制后图案花纹轮廓清晰度变化不大,但是表面得色量下降明显,其原因可能是丙三醇分子上羟基含量高,具有较强的吸湿性,改善特种矿

物土的干结堵网情况;由于丙三醇分子上三个活泼羟基会与活性染料分子反应,使得印花织物表面得色量下降^[12]。因此,虽然丙三醇能够有效改善改性特种矿物土的堵网性能,但是印制后花纹表面得色量下降明显,难以应用于改性特种矿物土活性染料印花。

表 5 丙三醇对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

丙三醇用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	18.43	6 级	较好
3.0	18.47	4 级	好
6.0	19.16	4 级	好
9.0	19.99	3 级	好
12.0	20.04	2 级	好

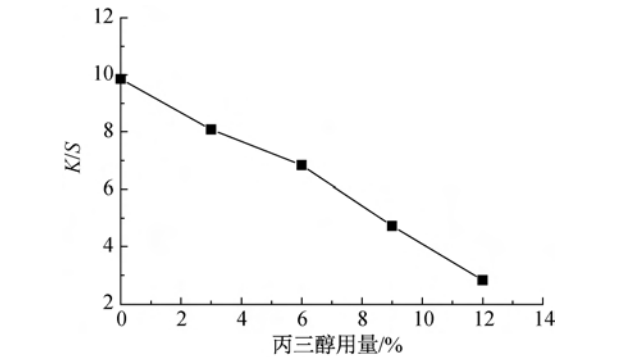


图 2 不同丙三醇用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

2. 1. 2 三乙醇胺对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

按照印花色浆配方,取质量分数为 0、1.0%、2.0%、3.0%、4.0%和 5.0%的三乙醇胺,分别调制成色浆后对棉织物进行印花,印花后测得的印花织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度,结果如表 6 和图 3 所示。由表 6 和图 3 可知,三乙醇胺质量分数为 4.0%可有效改善改性特种矿物土的堵网性,并且不影响印花花纹轮廓清晰度,但印花织物表面得色量很低,其原因可能是:由于三乙醇胺分子中含有三个伯羟基,与水形成大量的氢键^[13],在印花过程中起

到了很好的保湿作用,防止色浆干结而堵网;但分子中的伯羟基能与活性染料反应,从而导致印花织物表面得色量降低^[13]。综上可知,三乙醇胺应用于改性特种矿物土糊料印花存在一定的局限性。

表 6 三乙醇胺对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

三乙醇胺用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	15.85	6 级	较好
1.0	16.95	6 级	好
2.0	17.33	5 级	好
3.0	18.06	4 级	好
4.0	18.85	3 级	好
5.0	19.27	3 级	好

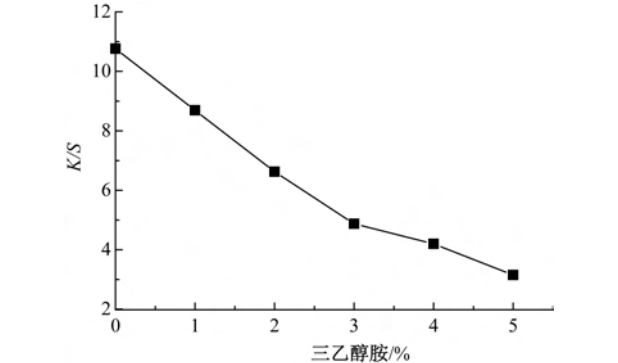


图 3 不同三乙醇胺用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

2.1.3 尿素对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

尿素中的氨基能与水形成氢键结合,发生水合作用,具有保水吸湿的性能^[14]。按照印花色浆配方,取质量分数为 0、5.0%、10.0%、15.0% 和 20.0% 的尿素,分别调制成色浆后对棉织物进行印花,印花后测得织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度如表 7 和图 4 所示。

表 7 尿素对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

尿素用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	15.85	6 级	好
5.0	15.25	4 级	好
10.0	14.79	3 级	较好
15.0	13.86	3 级	较好
20.0	13.30	2 级	较差

由表 7 和图 4 可知,随着尿素用量的增加,改性特种矿物土原糊的堵网性明显改善,当尿素质量分数超过 10.0% 后堵网性从 6 级改善到了 3 级。由于尿素具有很好的吸湿性能,在刮印过程中能够保持印花花版上色浆的湿度,减缓水分的蒸发;尿素分子中羰基的吸电子效应使得分子中氨基的反应性减

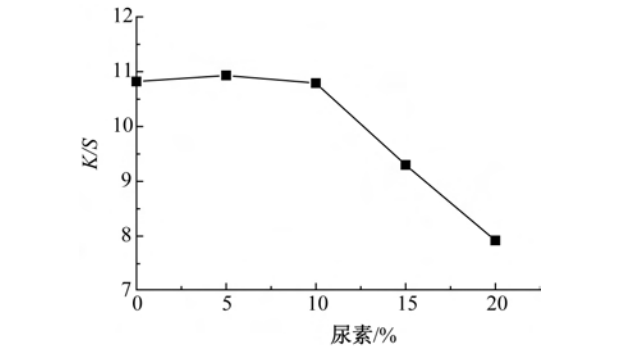


图 4 不同尿素用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

弱^[14],所以当尿素用量在低于 10.0% 时,印花织物的表面得色量几乎不受影响;而当尿素用量大于 10.0% 时,随着尿素用量的增加,印制后织物表面得色量明显降低,且花纹轮廓清晰度也明显下降,这是因为尿素的加入使色浆变稀,粘度下降,渗透性增强,从而使织物表面的色浆易渗透到反面,导致印花织物的表面得色量下降。综上所述,选择尿素的质量分数为 10.0% 较合理。

2.1.4 保湿剂-Z 对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

保湿剂-Z 分子中含有羟基和醚键,因而具有良好的吸湿性和助溶性,且其分子中不含有氮元素,不会产生氨氮。按照印花色浆配方,取质量分数为 0、1.0%、2.0%、3.0%、4.0% 和 5.0% 的保湿剂-Z,分别调制成色浆后对棉织物进行印花,印花后测得的印花织物表面得色量、堵网性以及花纹轮廓清晰度如表 8 及图 5 所示。

表 8 保湿剂-Z 对改性特种矿物土堵网性和印制效果的影响

保湿剂-Z 用量/%	粘度/(Pa·s ⁻¹)	堵网性	花纹轮廓清晰度
0	15.85	6 级	较好
1.0	17.08	4 级	较好
2.0	17.86	3 级	好
3.0	18.45	2 级	好
4.0	19.24	1 级	好
5.0	20.41	1 级	较好

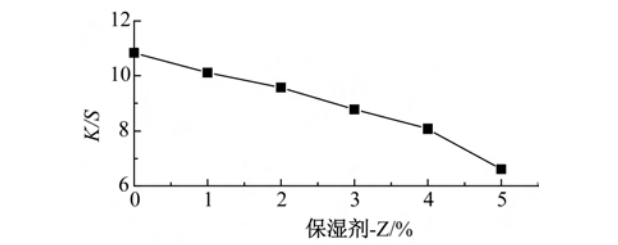


图 5 不同保湿剂-Z 用量下改性特种矿物土印花织物的表面得色量

表 8 表明,加入少量保湿剂-Z 可明显改善特种

矿物土的堵网性,质量分数为 2.0%就可应用于连续印制;随着保湿剂-Z 用量增加,改性特种矿物土原糊的粘度有所增大,印花织物花纹轮廓清晰度随之改善。由图 5 知,虽然保湿剂-Z 分子中含有羟基,但质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 对印花织物表面得色量的影响很小,远远低于丙三醇和三乙醇胺的加入对表面得色量的影响程度,丙三醇和三乙醇胺分子中的羟基是反应活泼性强的自由羟基,易与活性染料反应^[14];而如图 6 所示,保湿剂-Z 分子中的羟基与自身醚键上的氧形成了分子内氢键,成为较稳定的五元环,减弱了羟基的活泼性,减缓了其活性染料反应;但保湿剂-Z 用量超过 2.0%时,对印花织物表面得色量的影响逐渐增大,且保湿剂-Z 分子中不含有氮元素。因此综合考虑,选用保湿剂-Z 质量分数为 2.0%,在解决改性特种矿物土印花堵网问题的同时,也降低了印花废水中氨氮的排放量。

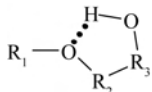


图 6 保湿剂-Z 分子内氢键示意

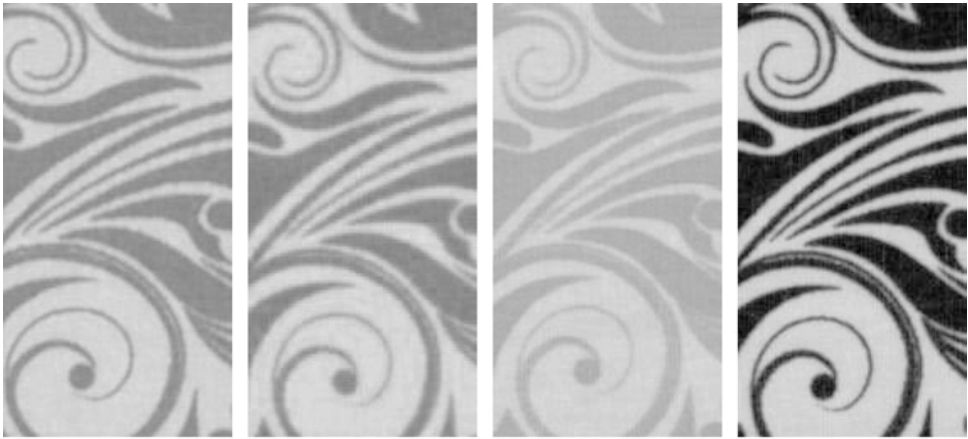
2.2 优选工艺的印制性能

长期以来,活性染料印花常用的糊料是海藻酸钠,吸湿剂主要是尿素,其工艺已经成熟,印制效果好。因此选用海藻酸钠(2.8%)/尿素(10.0%)原糊为对比进行印花试验,以此来评价本课题所优化开发的改性特种矿物土(12.0%)/保湿剂-Z(2.0%)和改性特种矿物土(12.0%)/尿素(10.0%)两种原糊的印制性能,印制结果如表 9 和图 7(a)——(c)所示。

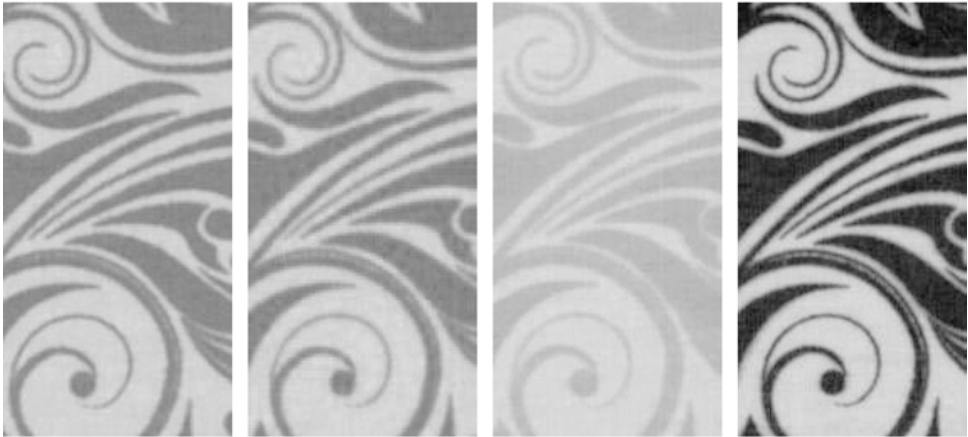
表 9 不同印花工艺下改性特种土印花织物的表面得色量

原糊	保湿剂	K/S			
		红色	橙色	蓝色	黑色
改性特种矿物土	2.0%保湿剂-Z	9.57	9.92	1.33	8.67
	10.0%尿素	10.79	9.53	1.28	9.64
海藻酸钠	10.0%尿素	8.70	9.44	1.28	7.62

由表 9 和图 7 可知,添加质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 或 10.0%尿素可解决改性特种矿物土在印花过程中的干结堵网问题,同时其印制效果相对于传统海藻酸钠/尿素印花工艺的表面得色量更高,



(a) 改性特种矿物土/保湿剂-Z(2.0%)



(b) 改性特种矿物土/尿素(10.0%)



(c) 海藻酸钠/尿素(10.0%)

图7 不同印花工艺印制的花型效果

且花纹轮廓清晰度更好。进一步比较两组优化工艺,改性特种矿物土中添加 2.0%保湿剂-Z 印制所得 K/S 值与加入 10.0%尿素的 K/S 值相当,甚至优于尿素工艺。综合考虑印花废水的氨氮、生化需氧量和化学需氧量指标,选用质量分数为 2.0%保湿剂-Z 更为合理。

3 结 论

本文针对改性特种矿物土堵网问题,在其色浆中分别加入三种常用的保湿剂和一种自行研究开发的保湿剂,探究保湿剂用量和种类对其堵网性能和印制效果的影响,所得主要研究结果如下:

a) 质量分数为 9.0%的丙三醇或质量分数为 4.0%的三乙醇胺可以改善改性特种矿物土的堵网问题,但两者的印花织物表面得色量很低;添加质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 或质量分数为 10.0%的尿素可解决改性特种矿物土的堵网问题,且基本不影响印花织物的表面得色量。

b) 添加质量分数为 2.0%的保湿剂-Z 或质量分数为 10.0%的尿素不仅可有效改善特种矿物土糊的堵网性能,而且其印制效果也能与传统海藻酸钠/尿素活性染料印花工艺相媲美。使用改性特种矿物土/保湿剂-Z(2.0%)印花工艺可实现无尿素印花,解决常规海藻酸钠/尿素印花的氨氮问题,符合环保需求。

参考文献:

[1] 黄艳,朱平,王炳,等. 活性染料用印花糊料现状[J]. 印染助剂,2008,25(5):5-8.
[2] 唐增荣. 活性染料印花糊料概述[J]. 印染助剂,2000,17(2):1-6.

[3] 赵涛. 染整工艺与原理[M]. 北京:中国纺织出版社,2009:268-285.
[4] 赵军子,翁志学. 活性染料印花糊料研究进展[J]. 精细石油化工,2002(1):53-57.
[5] Turk S Š, Schneider R. Printing properties of a high substituted guar gum and its mixture with alginate[J]. Dyes & Pigments, 2000, 47(3):269-275.
[6] 王小奇,易长海,邹汉涛,等. 活性染料印花糊料 NDY 的印花性能[J]. 纺织学报,2010,31(8):92-96.
[7] 恽建荣,周立群. 膨润土糊料在活性染料印花中的应用[J]. 染整技术,1999(3):25-26.
[8] 曹刚. 广西某伊利石粘土矿的特征和开发利用研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2013:20-46.
[9] 黄嘉敏. 特种矿物土的流变性能及其在棉织物活性染料印花中的应用研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2017:15-62.
[10] Huang J, Wang L, Li T, et al. Rheological studies of mineral clay and its application in reactive dye printing of cotton [J]. Textile Research Journal, 2017 (1): 233-256.
[11] 黎涛,黄嘉敏,王莉莉,等. 特种矿物土糊料在涤纶分散染料印花中的应用研究[J]. 染整技术,2017(6):16-20.
[12] Lee H K, Joyce M K, Fleming P D. Interpretation of paper gloss and associated printability in terms of pigment particle size and composition for glossy ink jet papers [C]//International Conference on Digital Printing Technologies,Media,2004: 174-183.
[13] 曹万里,屠天民,杨辉,等. 纺织品喷墨印花墨水的研制[J]. 轻纺工业与技术,2001,30(4):2-7.
[14] 项伟,杨宏林,刘今强. 真丝织物低尿素活性染料喷墨印花工艺研究[J]. 丝绸,2014,51(4):74-74.

(责任编辑:廖乾生)



多组分染液浓度分析方法的建立与应用

秦 寒¹, 范艳林², 张亚茹¹, 赵强强^{1,3}, 沈一峰^{1,3}

(1.浙江理工大学, a.生态染整技术教育部工程中心; b.先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;
2.浙江俏尔婷婷服饰有限公司, 浙江绍兴 312300; 3.浙江理工大学上虞工业技术研究院有限公司, 浙江绍兴 312300)

摘 要: 染液中染料浓度的实时分析是实现染色过程可控、节能、高效的关键。以紫外-可见吸收光谱为基础, 分别采用最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法测定了二组分、三组分染液的浓度, 比较了不同方法的准确度和适用性。结果表明: 二组分染液分析时, 三种方法计算浓度与实际浓度线性关系较好, 准确度高; 当染液浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ g/L 时, 三种方法的相对误差小于 2.15%, 其中最大吸收波长-联立方程法数据处理简单、实用性最好。三组分染液分析时, 三种方法的准确性均小于二组分染液, 准确性顺序为零交点比光谱-导数法、吸收光谱峰面积法、最大吸收波长-联立方程法。零交点比光谱-导数法在染料浓度 $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L 时, 相对误差为 1.30%~6.47%。

关键词: 紫外可见吸收光谱; 多组分浓度分析; 酸性染料; 比值导数法

中图分类号: TS193.5

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0284-08

Establishment and application of concentration analysis method for multi-component acid dye solution

QIN Han¹, FAN Yanlin², ZHANG Yaru¹, ZHAO Qiangqiang^{1,3}, SHEN Yifeng^{1,3}

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

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

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Qiaor Tingting Clothing Co., Ltd., Shaoxing 312300, China;

3. Zhejiang Sci-Tech University Shangyu Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Shaoxing 312300, China)

Abstract: Real-time analysis of dye concentration in the solution is the key to achieving controllable, energy-saving and efficient dyeing process. Based on the UV-Vis absorption spectroscopy, the maximum absorption wavelength-simultaneous equation method, peak area method and ratio derivative method were used to determine the concentration of the dye in the two-component and three-component solutions. The accuracy and applicability of these three methods were compared. For the analysis of the two-component solution, the three methods exhibit a high accuracy, and the calculated concentration has a linear relationship with the actual concentration. The relative error was less than 2.15% when the concentration was $1.0 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ g/L. The maximum absorption wavelength-simultaneous equation method is a preferred method because of the higher practicability and convenience. The accuracy of the three methods for the analysis of the three-component solution was less than that for the analysis of the two-component

收稿日期: 2018-11-02 网络出版日期: 2019-04-02

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

作者简介: 秦寒(1989—), 男, 湖北襄阳人, 硕士研究生, 主要从事染整新技术方面的研究。

通信作者: 赵强强, E-mail: qqzh@zstu.edu.cn

solution. The order of accuracy of these three methods is as follows: the zero intersection ratio spectroscopy-derivative method, the peak area method, and the maximum absorption wavelength-simultaneous equation method. The relative error for the zero intersection ratio spectroscopy-derivative method ranged from 1.30% to 6.47% when the concentration was $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L.

Key words: UV-Vis absorption spectroscopy; multi-component concentration analysis; acid dye; ratio derivative method

0 引言

染色加工过程中,实时掌控染料的上染情况,不仅可优化生产效率,提升染色一次准确率,实现物料的精确控制与生产的节能高效,也可为染色残液的回用与处理奠定基础^[1-2]。染液中染料浓度的测定,是掌控染料上染过程的关键,备受工业界与学术界关注^[3]。目前,常用的染料浓度测定方法,可分为色谱法和光谱法。色谱法包括高效液相色谱法^[4-7]、气相色谱法^[8-10]和高效液相色谱-串联质谱法^[11]等;光谱法包括紫外-可见分光光度法^[12-13]和荧光分光光度法等^[14]。色谱法在染液浓度分析时,存在检测耗时长、受流动相影响大、成本高、易出现峰型差等问题。荧光分光光度法要求染料有一定的荧光强度,而浓度较高时会产生自淬灭现象,使用范围有限。紫外-可见分光光度法不受待测物限制,无需引入其他试剂、预分离,具有操作方便、快捷灵敏、精确度高等优点^[15-16],最具有工业应用前景。

在溶液浓度测定时,紫外-可见分光光度法需要对吸收光谱数据计算处理,建立浓度与吸光度之间的关系。目前,最常用的计算处理方法有最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法等。汪晨^[17]采用最大吸收波长-联立方程法对二组分染液浓度进行分析;房文杰^[18]采用最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法对两组分活性染料进行染液浓度测定;朱昱等^[19]采用比值导数法测定了红色彩笔墨水中的曙红和酸性大红 3R 含量。但现有研究多集中于二组分染液浓度测定,三组分染液浓度分析应用的准确性与可靠性研究鲜有报道。

本文以酸性染料为例,选用紫外-可见分光光度法,采用最大吸收波长-联立方程法(θ 法)、吸收光谱峰面积法(μ 法)和比值导数法(比光谱-导数吸光度法(ψ 法)、零交点比光谱-导数吸光度法)三种计算方法分别对二组分、三组分染液进行浓度分析,比较了三种计算方法的适用性与准确度,以期建立高适用性的多组分染液浓度分析方法,为染料浓

度在线监测系统的建立提供理论基础。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

兰纳洒脱酱红 B、兰纳洒脱黄 2R、兰纳洒脱藏青 PA-01(工业级,亨斯迈纺织染化(中国)有限公司),紫外可见分光光度计(Lambda 35 型,美国珀金埃尔默公司)。

1.2 溶液配置

标准溶液:称取 0.40 g 染料稀释定容于 1 L 容量瓶中,配置成 0.40 g/L 单一组分的母液酱红 B、黄 2R 和藏青 PA-01。

溶液 A:选用适宜度数的移液管分别移取标准溶液 5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、17.5、20.0、22.5、25.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,配置成浓度为 0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10 g/L 的单组份待测液。

溶液 B(二组分):一组分浓度固定为 0.02 g/L,另一组分浓度(变动)分别为 0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08 g/L。选用移液管移取 0.40 g/L 的固定组分母液 5.0 mL 于 100.0 mL 容量瓶中,依次加入另一组份母液 5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、17.5、20.0 mL,用蒸馏水定容。

待测溶液:选用移液管定量量取若干酱红 B、黄 2R、藏青 PA-01 标准溶液,于 100.0 mL 容量瓶中定容,配置成多组分混合溶液,将溶液摇匀待测。

1.3 溶液紫外可见吸收光谱测定

测试条件:去离子水为参比溶液,波长扫描间隔为 1 nm,石英比色皿光程为 10 mm。扫描波长范围为 300~750 nm。

2 结果与讨论

2.1 分析方法的建立

标准溶液 A 用于建立最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法浓度计算标准线性方程;标准溶液 B 用于建立比光谱-导数吸光度法(二组分染液)、零交点比光谱-导数吸光度法(三组分染液)

浓度计算标准线性方程。

2.1.1 最大吸收波长-联立方程法与吸收光谱峰面积法

溶液 A 对应的紫外可见分光光谱,如图 1 所示。由图 1 可知,酱红 B、黄 2R 和藏青 PA-01 单一组分最大吸光度 $A_{\max}$ 对应的波长分别为 519、437、577 nm。吸收光谱峰面积法选取 $0.9 A_{\max}$ 对应的波长区间,则酱红 B、黄 2R、藏青 PA-01 区间分别为 $[499\text{ nm}, 543\text{ nm}](X)$ 、 $[412\text{ nm}, 452\text{ nm}](Y)$ 、 $[552\text{ nm}, 606\text{ nm}](Z)$ 。

根据不同浓度下最大吸收波长处的吸光度或 $0.9 A_{\max}$ 区间的曲线积分面积,建立其与浓度间的线性方程: $A=kC+b(R^2)$, $S=kC+b(R^2)$, 其中 A 为吸光度, S 为 $0.9 A_{\max}$ 波长下对应的吸光度积分区间面积, k 为斜率, C 为浓度, b 为截距值, R^2

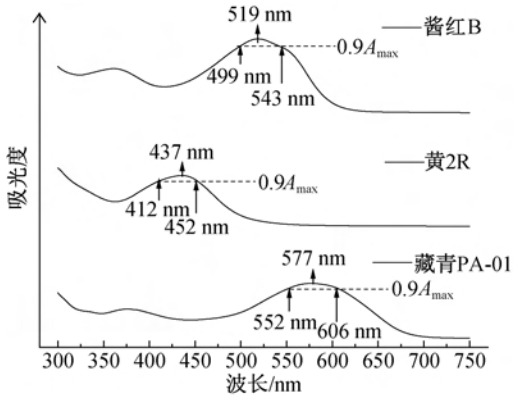


图 1 吸光度与波长的关系曲线

为相关性系数,三种染料对应的线性方程如表 1 和表 2 所示。根据线性方程,通过波长点对应的吸光度或积分区间对应的峰面积与浓度建立三元一次方程组,解方程即可得到各组分浓度。

表 1 最大吸收波长-联立方程法对应标准线性方程

参数	酱红 B			黄 2R			藏青 PA-01		
	519 nm	437 nm	577 nm	519 nm	437 nm	577 nm	519 nm	437 nm	577 nm
k	13.803	5.622	6.411	0.891	7.768	0.190	8.689	4.705	13.629
b	-0.029	-0.015	-0.029	0.002	-0.006	0.003	0.007	0.016	0.027
R^2	0.999	0.999	0.999	0.997	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999

表 2 吸收光谱峰面积法对应标准线性方程

参数	酱红 B			黄 2R			藏青 PA-01		
	区间 X	区间 Y	区间 Z	区间 X	区间 Y	区间 Z	区间 X	区间 Y	区间 Z
k	584.042	221.940	336.546	40.630	300.021	10.792	395.253	196.635	716.230
b	-1.260	-0.605	-1.267	0.097	-0.217	0.333	0.333	0.613	1.172
R^2	0.999	0.999	0.999	0.997	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999

2.1.2 比值导数法

2.1.2.1 比光谱-导数吸光光度法

溶液 B 吸光度除以相对干扰组分吸光度值(干扰组分为 0.02 g/L)得到吸光度比值,再将其对波长求一次导数,得到比值导数-波长曲线(一阶比值导数)如图 2 所示。

某波长下,不同浓度对应的比值导数值与浓度间的线性方程为 $Y=kC+b(R^2)$, 其中 Y 为吸光度, k 为斜率, C 为浓度, b 为截距值, R^2 为相关性系数。选取比值导数值较大的波长点为计算波长点,其中图 2(a—f)波长点分别为 512、397、451、614、410、553 nm。浓度计算线性方程,如表 3 所示。

2.1.2.2 零交点比光谱-导数吸光光度法

溶液吸光度数据除以相对应干扰组分 I 吸光度

(单一干扰组分 I 为 0.02 g/L)并对波长求一次导数,可得到比值导数,此时,比值导数只与组分 II、III 浓度有关,而当干扰组分 II 对应比值导数为 0 时,比值导数值则只与待测组分 III 浓度有关。如图 2(a)和(f),黄 2R 均为干扰组分,图 2(a)酱红 B 染料比值导数为 0 对应的波长点为 361、424、558、708 nm,而图 2(f)中 558 nm 比值导数值较大,于是选用 558 nm 作为零交点比光谱-导数吸光光度法中藏青 PA-01 浓度计算点。同理,图 2(a)中 602 nm 作为酱红 B 浓度计算点。由图 2(b)和图 2(d)可以得到,选用图 2(b)中 450 nm 作为零交点比光谱-导数吸光光度法中黄 2R 浓度计算点。浓度计算线性方程,如表 4 所示。

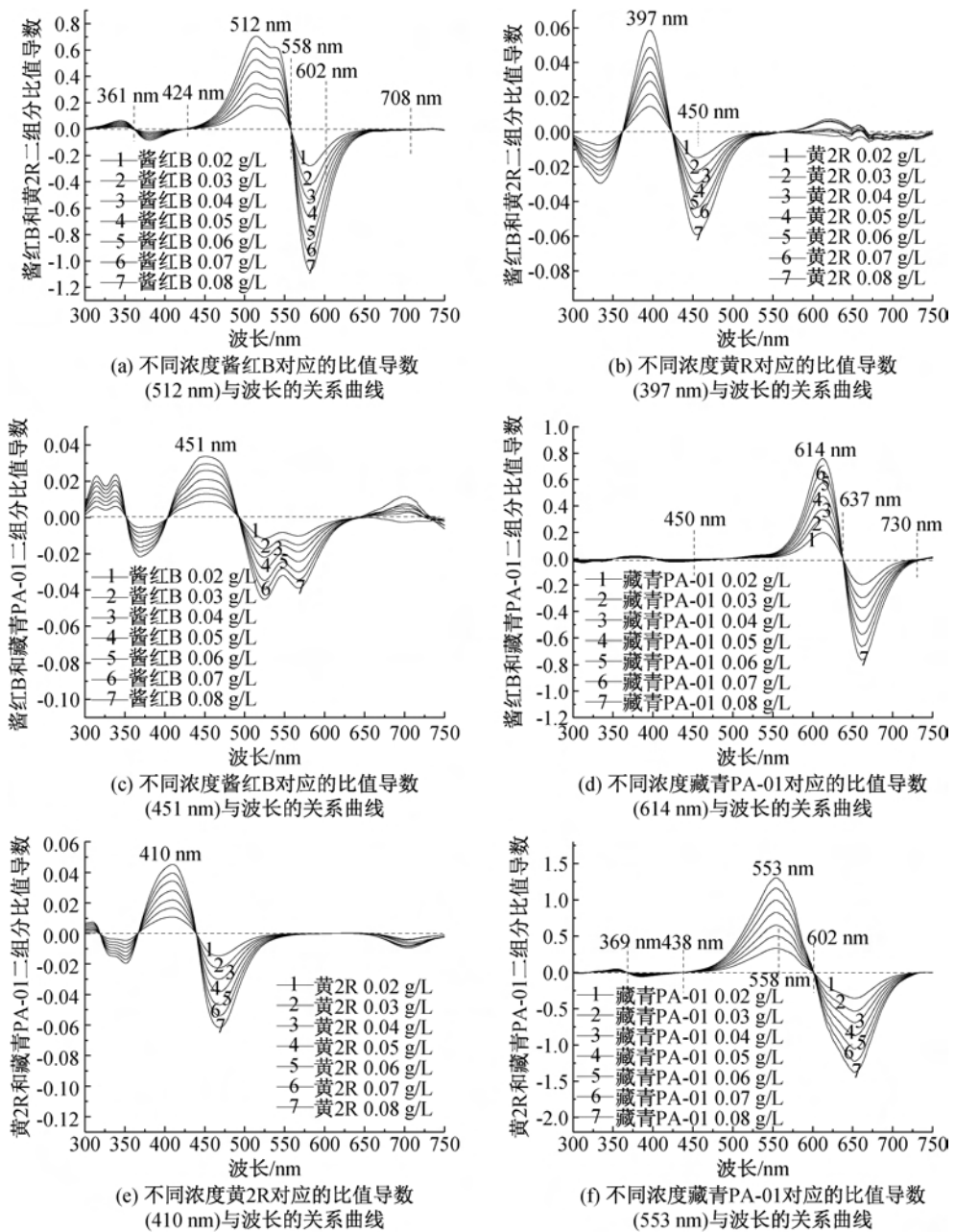


图 2 混合二组分比值导数与波长的关系曲线

表 3 比光谱-导数吸光光度法对应标准线性方程

参数	酱红 B 和黄 2R 混合		酱红 B 和藏青 PA-01 混合		黄 2R 和藏青 PA-01 混合	
	512 nm	397 nm	451 nm	614 nm	410 nm	553 nm
k	8.691	0.708	0.420	9.332	0.576	16.316
b	0.002	0.000	0.000	0.008	0.000	0.008
R^2	0.999	0.998	0.999	0.999	0.999	0.999

表 4 零交点比光谱-导数吸光光度法
对应标准线性方程数值

参数	酱红 B、黄 2R 和藏青 PA-01 三组分混合		
	602 nm	450 nm	558 nm
k	-7.675	-0.691	16.070
b	0.001	0	0.009
R^2	0.999	0.996	0.999

2.2 二组分混合染液浓度分析

配置不同比例的二组分溶液,采用上述三种方法计算得到实测浓度,建立实配浓度与实测浓度间的线性关系图,如图 3 所示。由图 3 可以看出,三种方法计算的待测组分浓度在 $1.0\times10^{-3}\sim8.0\times10^{-2}$ g/L 时,实测值与实配值线性相关性较好。说明三种计

算方法在二组分浓度分析时,均具有较高的准确性。由于二组分染液中染料种类较少,紫外光谱之间的叠加有限,吸光度间的干扰较易排除。在线性关系中,斜率 k 值对应于计算方法的实测浓度与实配浓度的比值,即相对误差为 $(1-k)\times 100\%$ 。可以看出,最大吸收波长法-联立方程法的相对误差值在2.15%以内,吸收光谱峰面积法相对误差在0.42%以内,比光谱-导数吸光光度法误差在0.44%以内。

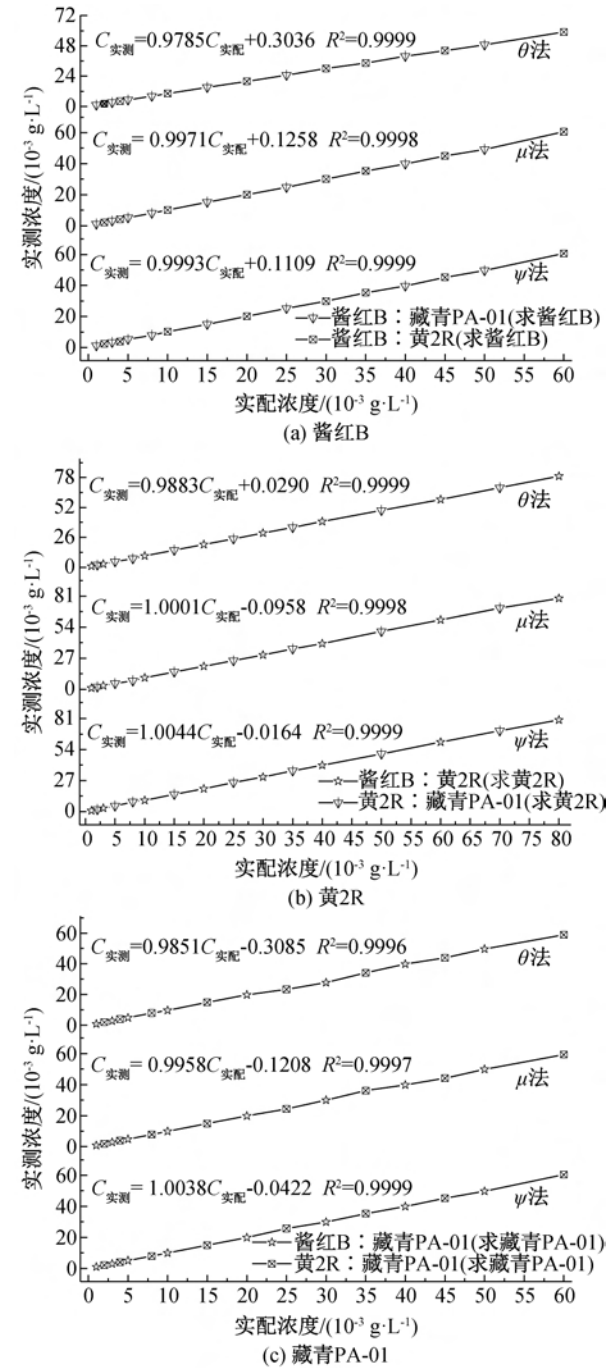


图3 二组分染料实测浓度与实配浓度间的关系

故比光谱-导数吸光光度法准确性较高,同时由于线性关系存在,可以通过相关系数的调整实现浓

度的准确测量。

2.3 三组分混合染液浓度分析

待测三组分染液中各组分的浓度比例,如表5所示。三种计算方法所得的实测浓度值如图4—6所示。

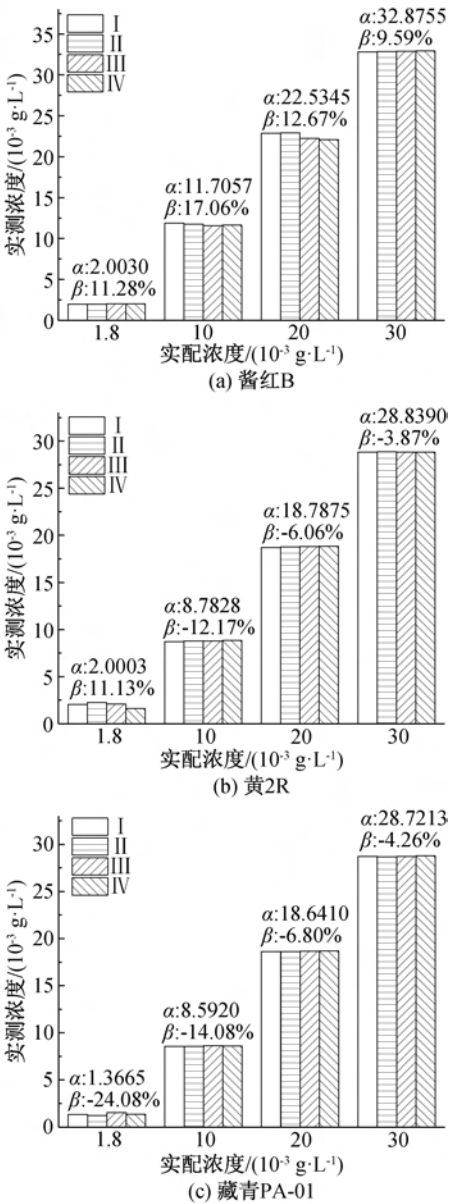


图4 实测浓度柱状图(最大吸收波长-联立方程法)
注: α 为不同比例对应的实测浓度均值; β 为均值的相对误差

2.3.1 最大吸收波长-联立方程法浓度分析

采用最大吸收波长-联立方程法计算所得实测值,如图4所示。由图4可知,与二组分染液计算对比,三组分染液浓度分析时最大吸收波长-联立方程法准确度下降,其相对误差在3.87%以上,浓度为 $1.8\times 10^{-3} \text{ g/L}$ 时,相对误差高达24.08%。三种染料吸收光谱的叠加导致计算方法的准确性下降。对

表 5 待测三组分染液的配方

染料类别	浓度/(g·L ⁻¹)	I	II	III	IV
酱红 B	1.8×10 ⁻³	1 _{st} :25:25	1 _{st} :20:20	1 _{st} :10:10	1 _{st} :5:5
	1.0×10 ⁻²	1 _{st} :3:1	1 _{st} :3:2	1 _{st} :1:3	1 _{st} :2:3
	2.0×10 ⁻²	2 _{st} :3:2	2 _{st} :3:1	2 _{st} :2:3	2 _{st} :1:3
	3.0×10 ⁻²	3 _{st} :1:1	3 _{st} :2:2	3 _{st} :2:1	3 _{st} :1:2
黄 2R	1.8×10 ⁻³	25:25:1 _{st}	20:20:1 _{st}	10:10:1 _{st}	5:5:1 _{st}
	1.0×10 ⁻²	3:1:1 _{st}	3:2:1 _{st}	1:3:1 _{st}	2:3:1 _{st}
	2.0×10 ⁻²	3:2:2 _{st}	3:1:2 _{st}	2:3:2 _{st}	1:3:2 _{st}
	3.0×10 ⁻²	1:3 _{st} :1	2:2:3 _{st}	2:1:3 _{st}	1:3 _{st} :2
藏青 PA-01	1.8×10 ⁻³	25:25:1 _{st}	20:20:1 _{st}	10:10:1 _{st}	5:5:1 _{st}
	1.0×10 ⁻²	3:1:1 _{st}	3:2:1 _{st}	1:3:1 _{st}	2:3:1 _{st}
	2.0×10 ⁻²	3:2:2 _{st}	3:1:2 _{st}	2:3:2 _{st}	1:3:2 _{st}
	3.0×10 ⁻²	1:1:3 _{st}	2:2:3 _{st}	2:1:3 _{st}	1:2:3 _{st}

注:“st”为待测组分对应的浓度比例。例如,酱红 B:黄2R:藏青 PA-01 比例为 1_{st}:25:25 时,1_{st}对应的溶液浓度 1.8×10⁻³ g/L。

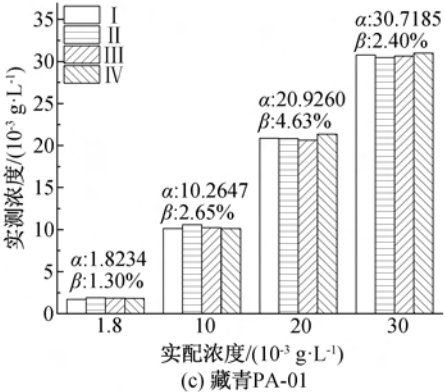
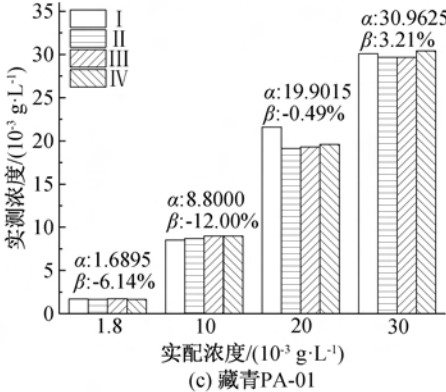
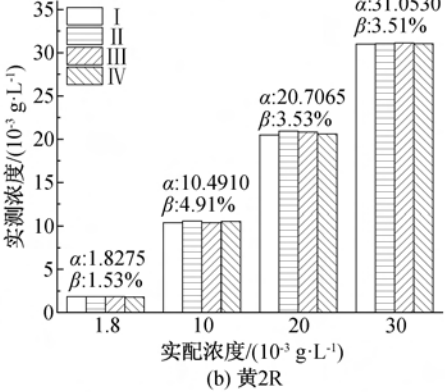
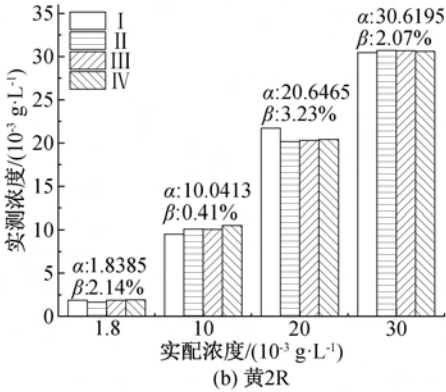
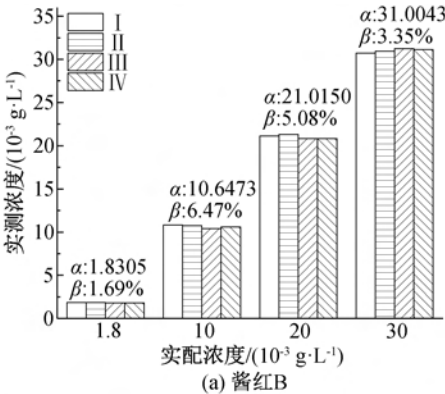
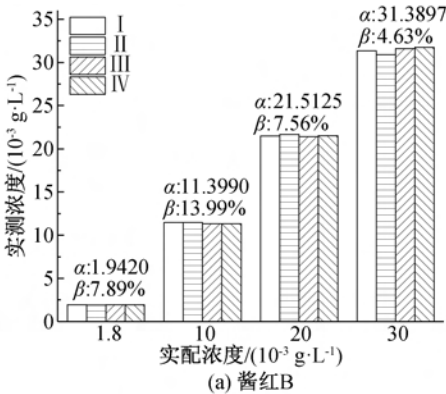


图 5 实测浓度柱状图(吸收光谱峰面积法)

图 6 实测浓度柱状图(零交点比光谱-导数吸光光度法)

比不同组份的计算准确性可知:红色染料的实测值偏大,相对误差均在9.59%以上;藏青组分的实测值均低于实配值,随着浓度的增大,准确性稍有提升;黄色组分的准确性最好,相对误差在12.17%以下。图1中各组分染料吸收光谱曲线可知,红色染料的最大吸收波长介于黄色与藏青染料之间,故在计算时黄色、藏青组分均会对其产生干扰,导致计算的准确性下降;红色与藏青组分吸收光谱的主峰位置较近,光谱叠加较多,从而引起红色组分对藏青组分的干扰相对大于黄色组分。

2.3.2 吸收光谱峰面积法浓度分析

采用吸收光谱峰面积法计算所得实测值,如图5所示。由图5可知,三种组分的计算相对误差均小于14.00%,明显优于最大吸收波长-联立方程法。相对于最大吸收波长-联立方程法,吸收光谱峰面积法采用了更多的光谱数据,能够更好地反映波长对光谱的影响,从而准确性提高。计算黄色组分时,不同浓度下的相对误差均小于3.23%,与二组分溶液计算时相当;计算红色组分时,相对误差在4.63%~13.99%范围内;计算藏青组分时,浓度为 $2.0 \times 10^{-2} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L时,相对误差小于3.21%,浓度为 1.8×10^{-3} g/L时,相对误差为6.14%。染料种类对计算准确性的影响与使用最大吸收波长-联立方程法时一致,这是由于两种方法的计算均基于吸光度的加和性,均采用浓度与吸光度数值间的关系,解三元一次方程得到浓度值,故各组分间的光谱叠加干扰相同。

2.3.3 零交点比光谱-导数吸光光度法浓度分析

采用零交点比光谱-导数吸光光度法计算所得实测值,如图6所示。由图6可知,三组分染液实测值准确度进一步提升,相对误差均在6.47%以下,但仍大于二组分染液。三组分染液浓度分析时,零交点比光谱-导数吸光光度法克服了组分间吸收谱图相近引起的干扰及吸光度非等位叠加,相对于其他两种方法的计算精确度有一定的提高。与二组分染液相比,三组分染液光谱数据处理时,较多的组分限制了波长的选择范围,导致波长对应的导数数值较小,进而计算准确度下降。

3 结 论

本文选用紫外-可见分光光度法,采用最大吸收波长-联立方程法、吸收光谱峰面积法和比值导数法三种浓度计算方法,对酸性染料二组分、三组分染液中各组分的浓度进行了分析,得出以下结论:

a)基于紫外可见光吸收光谱的三种计算方法,均可建立相关性较高的浓度计算标准线性方程。

b)三种计算方法分析二组分染液时,实测浓度与实际浓度具有良好的线性关系,三种方法的准确性相差不大,其中比值光谱法准确性最高。溶液浓度在 $1.0 \times 10^{-2} \sim 8.0 \times 10^{-2}$ g/L时,三种方法的相对误差均可控制2.15%以下。由于线性关系的存在,可通过相关系数的调整进一步提高准确性。考虑到计算方法的方便性,最大吸收波长-联立方程法最具实用性。

c)三组分染液分析时,由于各组分紫外吸收光谱间的叠加,导致三种计算方法的准确性均小于二组分染液,料浓度计算准确性顺序为零交点比光谱-导数吸光光度法、吸收光谱峰面积法、最大吸收波长-联立方程法。采用零交点比光谱-导数吸光光度法,浓度为 $1.8 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-2}$ g/L的溶液,相对误差可控制6.50%以下,该方法可用于三组分染液浓度分析。

参考文献:

- [1] 胥朝阳,王晨晨.基于可持续发展的印染业环境成本控制研究[J].武汉纺织大学学报,2016,29(2):8-11.
- [2] 贾艳萍,姜成,郭泽辉,等.印染废水深度处理及回用研究进展[J].纺织学报,2017,38(8):172-180.
- [3] 靳晓松,屠天民,张明明.染料浓度在线监测技术[J].印染,2012,38(14):50-53.
- [4] 叶梦妮,邵敏.蚕丝纤维表层酪氨酸含量及其与活性染料染色性能的关系[J].浙江理工大学学报,2015,33(5):596-600.
- [5] 王海瑞,陈少波,徐振东.高效液相色谱法同时测定染发剂中10种染料组分[J].分析测试技术与仪器,2018,24(1):28-33.
- [6] 李兰,刘俊,王丰.高效液相色谱-二极管阵列检测器法测定胶囊壳中20种禁用工业染料[J].分析化学,2016,44(7):1112-1118.
- [7] 丁燕,邵建中,邵敏.高效液相色谱研究C.I.Reactive Blue194的水解性能[J].浙江理工大学学报,2011,28(3):328-332.
- [8] 胡灿,朱军,石慧霞,等.纤维染料分析方法的研究进展[J].色谱,2017,35(2):143-149.
- [9] 朱然,张旭龙,王吉德,等.气相色谱法测定染发剂中13种染料及杂质[J].理化检验(化学分册),2012,48(5):526-529.
- [10] 朱英,杨艳伟,李静.气相色谱-质谱法同时测定氧化型染发剂中的多种染料中间体[J].色谱,2005,23(5):566.

[11] 邵超英, 秦婷, 孙多志, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定染发剂中 11 种苯胺和苯酚类染料[J]. 分析化学, 2014, 42(5): 781-782.

[12] 蒋德敏, 黄美英, 方荣美, 等. 分光光度法测定水样中偶氮染料刚果红[J]. 分析试验室, 2017(3): 264-268.

[13] 朱同贺, 陈思浩, 楼建中, 等. 一种光度法测定双组分染料浓度的方法研究[J]. 化学世界, 2013, 54(11): 652-655.

[14] 姜红. 荧光分光光度法无损检验纤维上的染料[J]. 印染助剂, 2004, 21(6): 49-50.

[15] Sohrabi M R, Mirzabeygi V, Davallo M. Use of continuous wavelet transform approach for simultaneous quantitative determination of multicomponent mixture by UV-Vis spectrophotometry[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 201(8): 306-314.

[16] 缪宏超, 陈远洋, 赵连英, 等. 负载氧化物的羊毛活性炭对模拟染料废水吸附效果[J]. 纺织学报, 2017, 38(2): 146-151.

[17] 汪晨. 紫外-可见光谱技术在连缸染色浓度分析中的应用研究[D]. 杭州: 中国计量学院, 2013: 17-18.

[18] 房文杰. 染液中染料组分的浓度分析[D]. 上海: 东华大学, 2011: 49-53.

[19] 朱昱, 史晓凡, 王俭, 等. 比值光谱-导数分光光度法同时测定红色彩笔墨水中的曙红和酸性大红 3R[J]. 光谱仪器与分析, 1997(2): 19-21.

(责任编辑:刘国金)



交联温敏微凝胶的棉织物舒适度调控性能

范 娜^a, 钟 齐^{a,b}, 王际平^{a,b}

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

摘 要:以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)、聚乙二醇甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)和聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(EGMA)为单体,通过自由基乳液聚合的方法合成聚(N-异丙基丙烯酰胺-co-聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯-co-聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯)温敏微凝胶(P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA));利用傅立叶变换红外光谱(FTIR-ATR)、紫外可见分光光度计(UV-Vis)、动态光散射(DLS)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和视频接触角(CA)对 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)进行表征;采用 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)制备智能纺织品,通过扫描电子显微镜、智能白度测试仪、智能风格仪、多功能电子织物强力机等对织物的性能进行表征。结果表明,经过 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶整理后的棉织物柔软度下降,透湿性可以通过外界环境温度进行调节。

关键词: 温敏;微凝胶;智能纺织品;透湿性;舒适度调控

中图分类号: TS195.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0292-08

Comfort control of cotton fabrics containing crosslinking thermosensitive microgels

FAN Na^a, ZHONG Qi^{a,b}, WANG Jiping^{a,b}

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

Abstract: Poly(N-isopropyl acrylamide-co-Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate) thermosensitive microgel (P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)) was synthesized with free radical emulsion polymerization by using N-isopropyl acrylamide (NIPAM), poly((ethylene glycol) methyl ether methacrylate) (OEGMA₃₀₀) and ethylene glycol methacrylate as monomers. The P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) microgels were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis), dynamic light scattering (DLS), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), video contact angle (CA). The P(NIPAM-co-POEGMA₃₀₀-co-EGMA) was used to produce smart textiles. The properties of the textiles were characterized by scanning electron microscopy, intelligent whiteness tester, smart style instrument and multi-function electronic fabric strength machine. The test results showed that the softness of cotton fabrics reduced after the finishing by P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) microgels and moisture penetrability could be adjusted by external circumstance temperature.

Key words: thermo-responsive; microgel; smart textiles; moisture permeability; comfort control

收稿日期:2018-11-23 网络出版日期:2018-12-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51403186,51611130312)

作者简介:范 娜(1993—),女,陕西渭南,硕士研究生,主要从事温敏微凝胶及智能纺织品方面的研究。

通信作者:钟 齐,E-mail:qi.zhong@zstu.edu.cn

0 引言

近年来,环境刺激响应性微凝胶在药物输送、智能纺织品和生物传感器等各个领域都受到越来越多的关注^[1-6]。温敏微凝胶由于温度的控制极易实现,成为研究较多的一类微凝胶^[7-8]。在温敏聚合物的应用研究中,聚 N-异丙基丙烯酰胺(Poly N-isopropyl acrylamide, PNIPAM)的体积相转变温度(Volume phase transition temperature, VPTT)接近人体生理温度,因此被广泛研究^[9-11]。PNIPAM 微凝胶通常可利用自由基乳液聚合法制备,在室温下,PNIPAM 微凝胶更倾向于与水形成分子间氢键,表现出亲水性,在水中处于溶胀状态;当温度升高到 PNIPAM 的 VPTT 以上,微凝胶与水形成的氢键被破坏,更倾向于自身分子链之间形成氢键,微凝胶表现出疏水性,在水中从溶胀状态变为收缩状态^[12-15]。Wang 等^[16]和 Chen 等^[17]对温敏高分子在纺织品上的应用进行一系列研究,通过对棉织物引入聚(N-异丙基丙烯酰胺)共聚((乙二醇)甲基丙烯酸酯)(P(NIPAM-co-EGMA))温敏聚合物实现织物的透湿率在 30 °C 和 44 °C 之间突变的效果,棉织物引入聚(2-甲基-2-丙烯酸-2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯)共聚((乙二醇)甲基丙烯酸酯)(P(MEO₂MA-co-EGMA))温敏聚合物,实现棉织物的透湿率在 25 °C 和 45 °C 之间突变的效果。Save 等^[18]合成对 N-叔丁基丙烯酰胺(NTBA)和丙烯酰胺(Am)的无规共聚物,并将其高聚物薄膜涂层在棉织物上,使棉织物的水蒸气透过率随环境温度变化表现出明显的响应性。Zeiser 等^[19]使用聚 N-异丙基甲基丙烯酸酯(PNIPMAM, VPTT = 44 °C)作为内核,聚 N-正丙基丙烯酰胺(PNNAM, VPTT = 21 °C)作为外壳制备具有温度线性响应的核壳温敏微凝胶,该凝胶的线性响应范围为 25 ~ 41 °C,但制备方法比较复杂。Hou 等^[20]采用一种更简单的方法合成一种新型聚(2-甲氧乙基丙烯酸酯)共聚低聚((乙二醇)甲基丙烯酸酯)(P(MEA-co-OEGA))微凝胶。

本文采用自由基乳液聚合的方法合成具有宽温度范围内响应的温敏微凝胶,聚合单体为 N-异丙基丙烯酰胺(N-isopropyl acrylamide, NIPAM)和聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(Polyethylene glycol methyl ether methacrylate, OEGMA₃₀₀)和聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(EGMA),通过一步聚合法制备 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶;并且利用合成的微凝胶乳液为整理液,1,2,3,4-丁烷四

羧酸(1,2,3,4-Butane tetracarboxylic acid, BTCA)为交联剂,次磷酸钠(Sodium hypophosphite, SHP)为引发剂,通过浸渍-预烘-焙烘的方法将微凝胶整理到棉织物上,利用微凝胶在宽温度范围内粒径逐渐变化的特殊性质,以实现棉织物在宽温度范围内的舒适度调控。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

材料: N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)(98%, Macklin); 聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯(OEGMA₃₀₀)(Sigma); 聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(EGMA)(95%, Sigma); 十二烷基硫酸钠(SDS)(99%, Macklin); N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)(99%, Macklin); 过硫酸铵(APS)(99%, Macklin); 1,2,3,4-丁烷四羧酸(BTCA)(99%, Alddin); 次磷酸钠(SHP)(99%, Alddin)

仪器: ML104/02 电子天平(Mettler Toledo 上海有限公司); IKA EUROSTAR 60 型数显型悬臂搅拌器(德国 IKA 公司); Zetasizer Nano S 型纳米粒度及分子量分析仪(英国 Malvern 公司); Lambda 35 型紫外可见分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司); Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司); S-4800 型扫描电子显微镜(日立高新技术公司); CTHI-100B 型恒温恒湿箱(上海施都凯仪器设备有限公司); PhabrOmeter 3 型智能风格仪(美国欣赛宝科技公司); JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社); WSB-2 型智能白度测试仪(杭州大成光电仪器有限公司); YG026H 型多功能电子织物强力机(宁波纺织仪器厂)。

1.2 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的合成

向装有冷凝管、氮气入口、搅拌器和进料口的四口烧瓶中加入 160 mL 超纯水后,通入氮气除氧 10 min。然后从中抽取 2 mL 装入样品瓶以溶解引发剂。本实验将搅拌速率暂定为 300 r/min。首先将表面活性剂 SDS(0.87 mmol)加入到烧瓶中,充分溶解后加入单体 NIPAM(24.00 mmol)、OEGMA₃₀₀(6.00 mmol)和 EGMA(1.60 mmol),待单体充分乳化后加入交联剂 MBA(0.87 mmol),然后将体系加热升温,同时持续通氮气 1 h,待体系温度达到 70 °C 后加入引发剂 APS(0.31 mmol),最后将体系密封,在氮气条件下反应 6 h。反应结束后,将体系的温度降低至室温,得到微凝胶分散液。

1.3 智能纺织品的制备

智能纺织品的制备步骤如下:浸渍前将棉织物放入 80 ℃烘箱中预烘 1 h,迅速称重,记为 m_0 ;取 120 mL 微凝胶乳液,加入 BTCA(2.40 mmol)和 SHP(1.20 mmol),充分搅拌至溶解,将棉织物在整理液中浸渍 10 min 后取出放入 80 ℃烘箱中预烘 30 min,重复此操作 5 次使织物的增重率达到 15%;放入 130 ℃烘箱中焙烘 5 min,使微凝胶与棉织物交联,并称量其重量,记为 m_1 。织物的增重率 WGR 计算公式如下:

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

其中: m_1 为经过微凝胶整理后棉织物的重量; m_0 为整理前原棉织物的重量。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱表征

取 5 cm×5 cm 大小的 PE 膜,首先用无水乙醇反复冲洗直至 PE 膜表面无杂质,然后用超纯水清洗干净,最后用氮气吹干。制备样品前,将合成好的微凝胶乳液用截取分子量为 500KD 的透析袋透析一周,除去乳液中未反应的单体,然后取适量透析后的乳液滴加在 PE 膜上,自然晾干,反复此操作 5 次以保证样品的厚度。利用衰减全反射法(ATR)测试微凝胶薄膜表面,以表征微凝胶的化学结构。实验参数设置如下:扫描次数 32 次,分辨率 4 cm⁻¹,扫描波数范围 700~4000 cm⁻¹。

1.4.2 紫外可见分光光度计表征

将合成好的微凝胶乳液用超纯水稀释 15 倍,测试样品在不同温度下的透光率(Transmittance, T),测试温度范围为 20~60 ℃。利用连接恒温水浴循环槽的紫外可见分光光度计对样品进行测试,升温间隔为 5 ℃,测试波长 500 nm。测试前,使样品在每个温度下平衡 15 min,以保证微凝胶的溶胀/收缩平衡,将测试的结果作 温度- $T\%$ 曲线。

1.4.3 动态光散射表征

粒子扩散速度的信息可以通过动态光散射获得,流体动力学直径(Hydrodynamic diameter, D_H)由 Stokes-Einstein 方程获得^[21]。将样品稀释 2 倍并在 40 Hz 下的超声波中超声分散 30 min;在测量过程中,将样品从 10 ℃加热到 60 ℃,升温间隔为 5 ℃。在每个温度测试之前,将样品平衡 120 s,使微凝胶在水溶液达到溶胀/收缩平衡,同时每个温度测量 3 次取平均值,将测试的结果作 温度- D_H 图。

1.4.4 扫描电子显微镜表征

将合成的微凝胶乳液稀释 2 倍并将其放在 40 Hz 下的超声仪中超声分散 30 min,均匀分散的乳液滴加在导电胶上,自然晾干;利用喷金仪对样品进行喷金处理,并用 S-4800 型扫描电子显微镜测试微凝胶在干燥状态下的分布情况。测试参数为加速电压 10 kV,工作距离 10.8 mm,放大倍数 10000 倍。JSM-5610LV 型场发射扫描电子显微镜对棉织物的表面形貌进行观察,测试参数为加速电压 5 kV,工作距离 19 mm,放大倍数 1000 倍。

1.4.5 微凝胶在织物上的耐洗性表征

将制备好的棉织物放入浴比 1:50,洗涤剂为 1 g/L 的去离子水中,在 25 ℃下恒温搅拌 30 min,取出织物后用去离子水反复冲洗几次,烘干并称量其重量记为 w_2 ,反复此洗涤操作 5 次,计算织物的失重率,失重率 WLR 计算公式如下:

$$WLR/\% = \frac{w_2 - w_1}{w_1 - w_0} \times 100 \quad (2)$$

其中: w_1 为经过微凝胶整理后棉织物的重量; w_0 为整理前原棉织物的重量; w_2 为经过洗涤后织物的重量。

1.4.6 白度表征

本实验采用 WSB-2 型智能白度测试仪,按照 GB 8425—1987 标准方法进行测试。将整理后棉织物以及未整理的棉织物分别对折 2 次,测量织物的白度,测试时在织物的正反两面共取 3 个不同的点进行测量,结果取平均值。

1.4.7 柔软度和硬挺度表征

将织物裁剪成直径为 11.3 cm 的圆,然后放在恒温恒湿箱($T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 65\% \pm 2\%$)中平衡 24 h。测量其重量和厚度作为柔软度和硬挺度的参数设置。对于每种织物测量 3 个平行样,结果取平均值。

1.4.8 断裂强力表征

参照标准(GB/T 3923.1—1997)对织物进行断裂强力的测定。对每组实验样品剪取经向试样和纬向试样各 3 块,每块试样的宽度为 60 mm,长度为 30 mm,然后将试样两边各扯去 15 根纱线的毛边。测试条件如下:测试温度 20 ℃,湿度 65%。测试参数设置为:夹持距离 200 mm,移动速度 100 mm/min。

1.4.9 透湿率表征

透湿率的测试参考(GB/T 12704.2—2009)规定的蒸发法。测试原理是通过将装有超纯水和织物

的透湿杯在一定温湿度条件下放置一定时间后,根据透湿杯质量的变化计算织物的透湿率。具体实验步骤如下:将装有 34 mL 超纯水,织物,垫圈和压环的透湿杯用宽度大于 10 mm 的乙烯胶带从侧面封住透湿杯,然后将透湿杯放置在温湿度一定($RH=90\%\pm 2\%$)的恒温恒湿箱中,平衡 1 h 后盖上杯盖取出,且迅速称重记为 M_1 。整个试验组合体称重过程应在 15 s 内完成,以减小实验误差。称量结束后再次将透湿杯放置在上述实验条件下平衡 1 h,且使用同样的方法称重记为 M_2 。则织物的透湿率 WVT 计算公式如下:

$$WVT/\% = \frac{\Delta M}{A \times t} \times 100 \quad (3)$$

其中: ΔM 为 $M_2 - M_1$, g; A 为组合体中有效的透湿面积, 0.00283 m^2 ; t 为两次称量时间之差, h。

2 结果与讨论

2.1 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的 FTIR 表征

红外光可以激发分子内原子核之间的振动和转动能级的跃迁,红外吸收光谱可以通过测定能级跃迁的信息来研究被测物质的分子结构,不同的基团存在不同的特征吸收峰,因此可以通过对不同特征吸收峰的分析来判断聚合物中官能团的信息^[22]。图 1 为 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的红外光谱图。由图 1 可知, $3509 \sim 3293 \text{ cm}^{-1}$ 为 PNIPAM 中酰胺键上 N-H 的伸缩振动峰和 PEGMA 中 O-H 的伸缩振动峰, 2929 cm^{-1} 处的一组吸收峰为微凝胶分子结构中 C-H 的伸缩振动峰, 1726 cm^{-1} 和 1645 cm^{-1} 分别为 POEGMA₃₀₀ 中酯基上 C=O 的伸缩振动峰和 PNIPAM 中酰胺键上 C=O 的伸缩振动峰, 1540 cm^{-1} 为酰胺键上 N-H 弯曲振动峰, 1367 cm^{-1} 为分子结构中 C-H 的弯曲振动峰, 1108 cm^{-1} 既是 POEGMA₃₀₀ 和 PEGMA₃₆₀ 中醚键的伸缩振动,也是 PNIPAM 中 C-N 的伸缩振动峰。温敏聚合物随温度变化具有突变的性质,不同单体聚合的温敏聚合物具有特定的 VPTT, PNIPAM 微凝胶在一个极小的温度范围内 ($25 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$) 完成转变^[23]。本文合成的 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶是均聚物,粒径的测试结果会观察到两个 VPTT 区间(分别对应两种均聚物)。

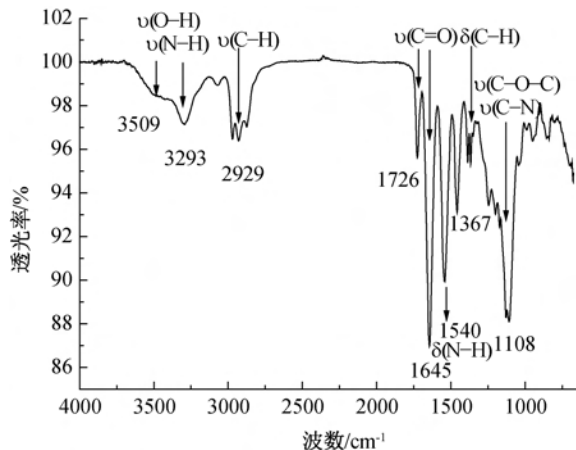


图 1 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的红外光谱图

2.2 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的 UV-Vis 表征

紫外可见光分光光度计可以测定微凝胶在温度变化过程中透光率的变化,从而可以反应微凝胶的温敏性能。分散液的透光率主要由微凝胶与水之间的折射指数决定,折射指数相差越大,分散液的透光率越小;折射指数相差越小,分散液的透光率越大^[24-25]。图 2 为 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的透光率随温度变化曲线,由图 2 知,微凝胶的透光率随温度的升高逐渐降低,说明微凝胶发生体积相转变;并且透光率的变化证明合成的 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶具有温敏性,温度升高到 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 后,乳液的透光率呈线性变化,说明合成的微凝胶具有温度线性响应性。

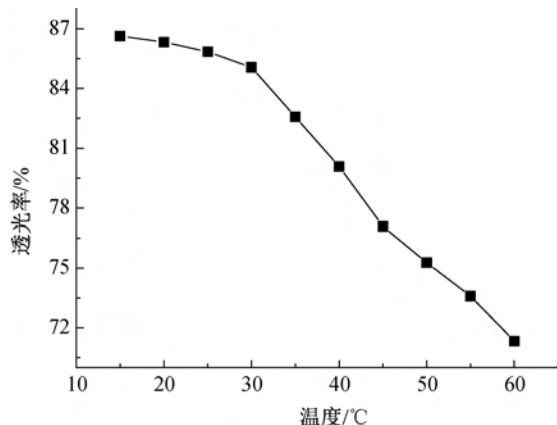


图 2 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的透光率随温度变化图

2.3 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的粒径及其稳定性表征

在低温状态下,微凝胶分子链上的亲水基团酰

胺键(CO—NH),乙氧基(C—O—C)易于与溶剂中的水分子形成氢键,导致微凝胶网络结构中囊括许多水分子,同时由于乳化剂的乳化作用,微凝胶在水中处于溶胀状态^[26]。温度升高,微凝胶与水形成的氢键稳定性较差,易于断裂,导致微凝胶网络结构中的水分子被逐渐排出,微凝胶分子链自身之间形成氢键的结合,微凝胶逐渐收缩,粒径减小^[26]。图3为微凝胶的粒径随温度的变化图,由图3可知,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径随温度的升高而减小。随着温度的升高,微凝胶粒径随温度的变化呈线性趋势。P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀)微凝胶中含有两种不同VPTT的聚合物,其中由NIPAM单体所组成的聚合物PNIPAM的VPTT约为32℃,而POEGMA₃₀₀单体所组成的聚合物POEGMA₃₀₀的VPTT约为64℃^[27-28]。20~30℃,未达到PNIPAM的VPTT,在低温条件下形成的PNIPAM与水分子间的氢键仍然会逐渐发生断裂,表现为微凝胶逐渐发生收缩,当温度继续升高时,达到PNIPAM的VPTT,微凝胶继续收缩,但是由于本文合成的微凝胶由PNIPAM和POEGMA₃₀₀两种组份组成,因此微凝胶的收缩会受到POEGMA₃₀₀的限制,收缩程度在PNIPAM的VPTT时没有纯的PNIPAM剧烈。因此在20~35℃,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶粒径的收缩主要靠PNIPAM与水分子之间的氢键断裂作用实现;在35~50℃之间时,微凝胶的收缩则主要依靠POEGMA₃₀₀与水分子之间的氢键断裂作用而实现。

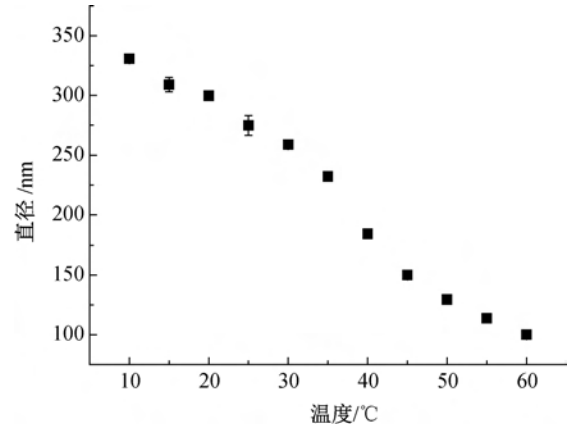


图3 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径随温度变化图

图4是P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径在25~50℃之间的拟合曲线,由图4可知,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的拟合度为0.98054,由图4 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径在25~50℃

之间的拟合曲线可知,微凝胶的粒径在25~50℃范围内随温度变化具有逐渐变化的效果;合成微凝胶的单体不具备温敏性,因此可以推断出合成的微凝胶属于共聚物。

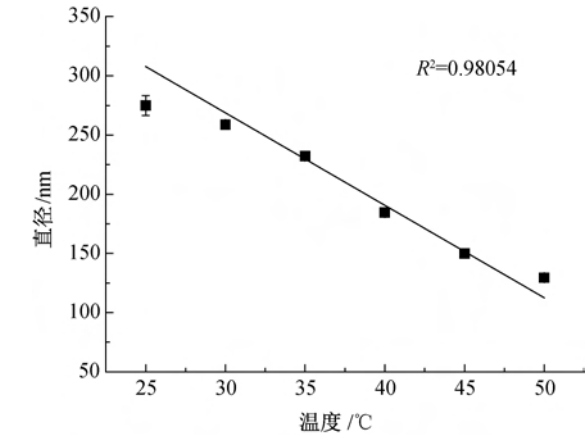


图4 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶的粒径在25~50℃之间的拟合曲线

P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶放置稳定性测试结果图5所示。图5表明,微凝胶经过放置2个月和4个月后粒径仍然没有发生较大的变化,且仍然具有温度线性响应性。P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶具有良好的放置稳定性,为其在纺织品上的应用奠定基础。由于P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶通过交联作用固定于棉织物表面,并形成一层具有疏松结构的微凝胶薄膜,其粒径随温度的变化无法直接测试获得。只能通过间接的方法进行探究。由于微凝胶的存在而导致整理后织物的透湿率随温度的变化与未整理棉织物的透湿率随温度的变化,表现出明显的差别,微凝胶粒径随温度的变化发挥作用,因此P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶在织物上基本处于稳定状态,具有良好的宽温度范围响应特性。

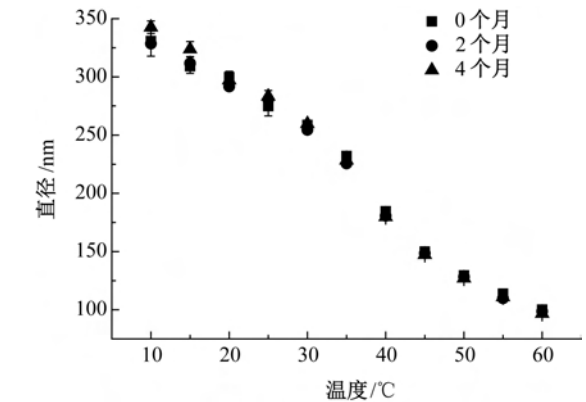


图5 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶粒径放置稳定性图

2.4 P (NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 的 FE-SEM 表征

通过扫描电子显微镜可以直观的观察微凝胶在干燥状态下的表面形貌及粒径分布。图 6 为微凝胶在干燥状态下 SEM 分析结果,图 6 显示,合成的微凝胶明显的呈球状颗粒,且大小分布比较均一旦微凝胶的粒径分布在 200~500 nm 之间。

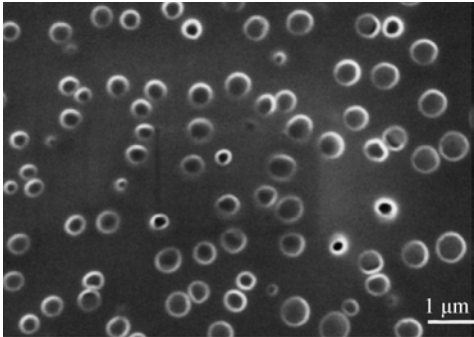
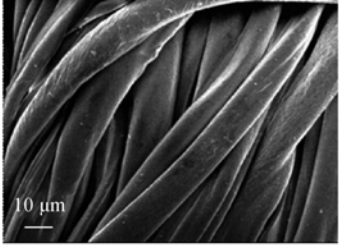


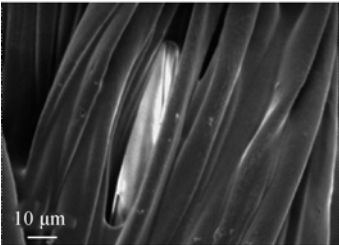
图 6 P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA) 微凝胶的 FE-SEM 图

2.5 棉织物的 SEM 表征

图 7 为未整理棉织物以及经过微凝胶整理后的棉织物的扫描电镜图,从图 7 中可以直观的观察微凝胶在织物表面的分布情况。图 7(a)为未整理棉织物的扫描电镜图,天然的棉纤维表面光滑,且具有天然扭曲。图 7(b)表明,增重率为 15% 的棉织物表面明显被一层温敏微凝胶所覆盖,且纤维与纤维的间隙之间被温敏微凝胶填充。扫描电镜的测试结果表明,微凝胶被成功引入棉织物表面,P(NIPAM-co-OEGMA₃₀₀-co-EGMA)微凝胶在交联于棉织物后,形成一层具有疏松结构的微凝胶薄膜层,单个的未发生交联的微凝胶在交联后的清洗过程中已经去除,在扫描电镜中未能观察到。



(a) 未整理棉织物



(b) 整理后棉织物

图 7 棉织物的 SEM 图

2.6 微凝胶在棉织物上的耐洗性

微凝胶在棉织物上的耐洗性反映微凝胶与棉织物交联程度,织物的失重率越小,说明微凝胶与棉织物交联度越好,反之,交联度越差。微凝胶交联程度可以通过交联后织物的增重率表示,结果如图 8 所示。图 8 表明,经过 5 次洗涤后织物的失重率基本在 35% 左右,35% 的微凝胶在洗涤过程中被洗去,其原因可能是微凝胶与织物通过物理吸附的方式相结合,并没有真正形成共价键。

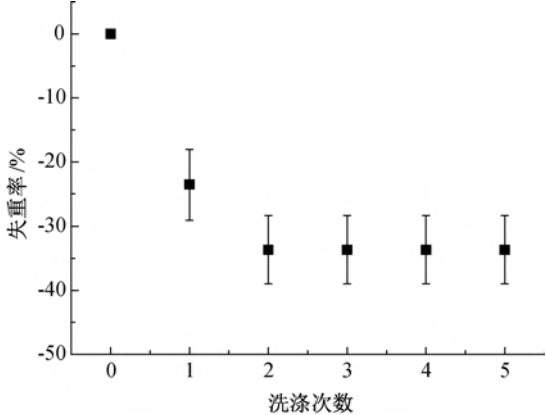


图 8 棉织物的耐洗性测试

2.7 棉织物在不同温度下的透湿率测试

微凝胶调节织物的舒适度可以通过不同温度下织物的透湿率来表征,孔隙是影响织物透湿率的重要因素,织物的孔隙越多,织物的透湿率越高^[29]。图 9 为织物的透湿率比随温度变化的曲线,其中 WVT_T/WVT_{20} 为不同温度下织物的透湿率与其 20 °C 的透湿率之比。由图 9 可知,当温度升高到 25 °C 时,未整理棉织物与 20 °C 的透湿率比为 1.5,说明升高温度后织物的透湿率变化不大;增重率为 15% 的棉织物 25 °C 的透湿率与 20 °C 相比有所提高,表现为透湿率比值大于 2。并且随着温度的升高,织物的透湿率比值逐渐增加。因此,织物的透湿率不仅和织物的孔隙有关,还可能与水分子的运动有关。

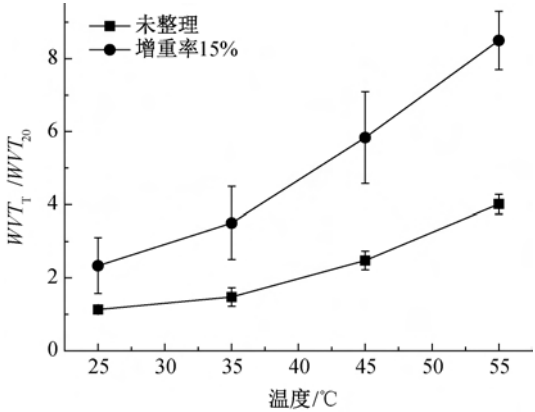


图 9 棉织物的透湿率比随温度的变化曲线

2.8 棉织物的白度测试

整理前后织物的白度会发生改变,因此测量整理前后织物的白度变化以衡量微凝胶及实验条件,如焙烘温度等对织物白度的影响,如高温焙烘会使织物泛黄和手感变硬,因此通过测试织物的白度评价微凝胶对织物的影响。未整理棉织物的白度为 78.9,增重率为 15% 的棉织物白度为 75.7,略有下降,但是下降并不明显,因此微凝胶及实验条件(焙烘温度和时间)对织物的白度影响较小。

2.9 棉织物的柔软度和硬挺度测试

柔软度是表征织物手感的重要方法之一,通过测量未整理织物与整理织物的柔软度来比较微凝胶及实验条件对织物手感的影响。影响织物手感的主要原因是由微凝胶的性质决定的,微凝胶的玻璃化转变温度(T_g)越高,微凝胶在常温下的硬度越大,交联到棉织物上织物的手感越差^[30]。表 1 为未整理织物与整理织物的柔软度与硬挺度变化,由表 1 可知,经过微凝胶整理的棉织物柔软度明显降低,微凝胶对织物的柔软度具有较大的影响。由于微凝胶中 PNIPAM 的玻璃化转变温度(T_g)大于 100 ℃,在温度低于 T_g 时,高分子只有振动运动使得聚合物变硬,导致织物柔软度下降;同时,经过整理的棉织物硬挺度有所提高,使得智能纺织品的应用具有一定的局限性。

表 1 织物的柔软度和硬挺度变化表

WGR/%	柔软度/%	硬挺度/%
0(未整理)	80.45	44.63
15	66.58	58.68

2.10 棉织物的断裂强力测试

织物的强力容易受到实验条件的影响,尤其是反复预烘和高温焙烘^[31]。通过对未整理棉织物和整理棉织物的强力测试可以表征织物的强力损伤情况,利用 YG026H 型多功能电子织物强力机分别测试未整理棉织物和整理后棉织物的断裂强力,测试结果如下图 10 所示。由图 10 可知,经过整理的棉织物断经向的/纬向的裂强力有略微的提升。

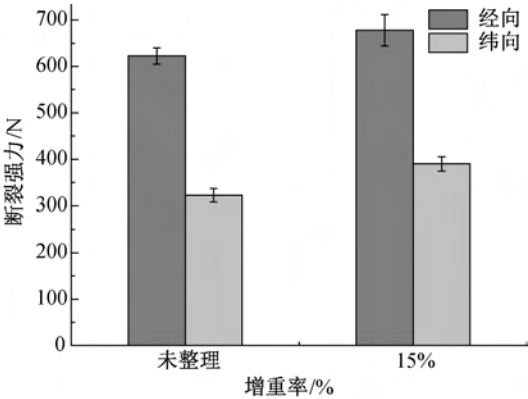


图 10 棉织物的断裂强力变化图

3 结 论

本文采用自由基乳液聚合的方法合成 P(NIPAM-*co*-OEGMA₃₀₀-*co*-EGMA) 温敏微凝胶,对其温度线性响应性进行研究,并通过浸渍-预烘-焙烘的方法,将温敏微凝胶引入到棉织物上,并对棉织物的舒适度调节性能进行研究,主要研究结果如下:

- a) 合成的 P (NIPAM-*co*-OEGMA₃₀₀-*co*-EGMA) 温敏微凝胶在 25~50 ℃ 具有温度线性响应性,可用于智能纺织品的制备。
- b) 使用浸渍-预烘-焙烘的方法可以将微凝胶交联到棉织物上得到智能纺织品。
- c) 制备的智能纺织品的透湿性能够随温度提高而增加,从而实现了较宽的温度范围内对舒适度的调节。

参考文献:

[1] Berndt I, Richtering W. Doubly temperature sensitive core-shell microgels [J]. *Macromolecules*, 2003, 36 (23): 8780-8785.

[2] Tauer K, Gau D, Schulze S, et al. Thermal property changes of poly (N-isopropyl acrylamide) microgel particles and block copolymers[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287(3):299-312.

[3] Zhong Q, Chen Y Y, Guan S L, et al. Smart cleaning cotton fabrics cross-linked with thermo-responsive and flexible poly (2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate) [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(48):38382-38390.

[4] Debord J D, Lyon L A, Synthesis and characterization of pH-responsive copolymer microgels with tunable volume phase transition temperatures [J]. *Langmuir*, 2003, 19(18):7662-7664.

[5] Richter A, Paschew G, Klatt S, et al. Review on

- hydrogel-based pH sensors and microsensors [J]. *Sensors*, 2008, 8(1):561-581.
- [6] Suzuki A, Tanaka T. Phase transition in polymer gels induced by visible light[J]. *Nature*, 1990, 346(6282): 345-347.
- [7] 罗宣干, 王坦. N-异丙基丙烯酰胺系温度敏感聚合物和水凝胶的研究进展[J]. *化学通报*, 1996(4):10-15.
- [8] 张胜兰, 沈新元, 杨庆, 等. 热敏水凝胶的研究进展[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2000, 28(1):42-46.
- [9] Oya T, Nikodem T, Aliakbar J, et al. Influence of the length and grafting density of PNIPAM chains on the colloidal and optical properties of quantum dot/PNIPAM assemblies [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22 (26): 265701-265706.
- [10] Guan Y, Zhang Y J. PNIPAM microgels for biomedical applications: From dispersed particles to 3D assemblies [J]. *Soft Matter*, 2011, 7(14):6375-6384.
- [11] Wang W, Kaune G, Perlich J, et al. Swelling and switching kinetics of gold coated end-capped poly(N-isopropyl acrylamide) thin films[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2444-2452.
- [12] Tauer K, Gau D, Schulze S, et al. Thermal property changes of poly (N-isopropyl acrylamide) microgel particles and block copolymers[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2009, 287(3):299-312.
- [13] Schild H G. Poly (N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application [J]. *Progress in Polymer Science*, 1992, 17(2):163-249.
- [14] Ging-Ho H, Shan-Hui H, Chih-Chao Y, et al. Preparation of controlled release ophthalmic drops, for glaucoma therapy using thermosensitive poly-N-isopropyl acrylamide[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(2): 457-462.
- [15] Macková H, Horák D. Effects of the reaction parameters on the properties of thermosensitive poly (N-isopropyl acrylamide) microspheres prepared by precipitation and dispersion polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006, 44(2): 968-982.
- [16] Wang J, Chen Y, An J, et al. Intelligent textiles with comfort regulation and inhibition of bacterial adhesion realized by cross-linking poly (n-isopropylacrylamide-co-ethylene glycol methacrylate) to Cotton Fabrics[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9 (15): 13647-13656.
- [17] Chen Y, An J, Zhong Q, et al. Smart control of cotton fabric comfort by cross-linking thermo-responsive poly (2-(2-methoxyethoxy) ethoxyethyl methacrylate-co-ethylene glycol methacrylate) [J]. *Textile Research Journal*, 2017, 87(13): 1620-1630.
- [18] Save N S, Agrawal A K. Smart breathable fabric[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2005, 34(3): 139-155.
- [19] Zeiser M, Freudensprung I, Hellweg T. Linearly thermoresponsive core-shell microgels: Towards a new class of nanoactuators[J]. *Polymer*, 2012, 53(2012): 6096-6101.
- [20] Hou L, Wu P Y. Microgels with linear thermosensitivity in a wide temperature range[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(16), 6095-6100.
- [21] Chanteau B, Fresnais J, Berret J F. Electrosteric enhanced stability of functional sub-10 nm cerium and iron oxide particles in cell culture medium [J]. *Langmuir*, 2009, 25(16):9064-9070.
- [22] 杨睿. 聚合物近代仪器分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010: 27-28.
- [23] Karl K, Thomas H, Wolfgang E. Structural changes in PNIPAM microgel particles as seen by SANS, DLS, and EM techniques [J]. *Polymer*, 2001, 42 (15): 6631-6639.
- [24] 刘维俊, 范娉萍, 周丽绘, 等. 浊度法表征温敏性微凝胶体积的相转变行为[J]. *功能高分子学报*, 2007, 19/20(4):352-357.
- [25] Woodward N C, Chowdhry B Z, Snowden M J, et al. Calorimetric investigation of the influence of cross-linker concentration on the volume phase transition of poly(N-isopropyl acrylamide) colloidal microgels[J]. *Langmuir*, 2003, 19(8):3202-3211.
- [26] 任彦荣, 霍丹群, 侯长军. 温敏性聚合物聚 N-异丙基丙烯酰胺及其应用[J]. *材料导报*, 2004, 18(11): 54-56.
- [27] Yu Y, Kievet B D, Liu F et al. Stretching of collapsed polymers causes an enhanced dissipative response of PNIPAM brushes near their LCST[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(43):8506-8516.
- [28] Jean-François L. Polymerization of oligo (ethylene glycol) (meth)acrylates: Toward new generations of smart biocompatible materials[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46, 3459-3470.
- [29] 吕海荣, 杨彩云. 机织物孔隙率对织物性能的影响及预测方法[J]. *河北纺织*, 2008(4): 20-25.
- [30] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2006: 22-24.
- [31] 韩国军, 刘卫, 焦真, 等. 抗皱整理对纯棉织物拉伸性能的影响[J]. *青岛大学学报: 工程技术版*, 2010, 25 (2):24-26.



无应力条件下双向形状记忆聚合物 及其复合材料的研究进展

齐晓明,王恩亮,董余兵,傅雅琴

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘要: 双向形状记忆聚合物(Two-way shape memory polymer, 2W-SMP)具有很高的使用价值和开发前景,近年来受到了国内外研究者广泛关注。按照特定的复合结构、化学交联结晶和物理交联结晶聚合物的分类,分别介绍无应力条件下 2W-SMP 的制备方法和双向形状记忆效应(Two-way shape memory effect, 2W-SME)的机理。重点讨论材料选择与制备方法对无应力条件下 2W-SME 的影响,并对 2W-SMP 应用前景进行了展望。

关键词: 双向形状记忆聚合物;无应力;双向形状记忆效应;复合材料;研究进展

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0300-08

Research progress of two-way shape memory polymer and its composites under stress-free condition

QI Xiaoming, WANG Enliang, DONG Yubing, FU yaqin

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

Abstract: Two-way shape memory polymer (2W-SMP) has received extensive attention in recent years because of its high application value and development prospect. In this review, the preparation of 2W-SMP and the mechanism of two-way shape memory effect (2W-SME) under stress-free condition were introduced respectively according to the specific composite structures, chemically crosslinked and physically crosslinked crystalline polymers. The influence of material selection and preparation methods on 2W-SME under stress-free condition was mainly discussed, and the application prospects were prospected.

Key words: two-way shape memory polymer; stress-free; two-way shape memory effect; composites; research progress

0 引言

形状记忆聚合物(Shape memory polymers, SMP)是一种能够在一定的温度和外力作用下被赋予临时形状,再次接受外界刺激(例如温度、光、电、磁和溶剂等)时能从临时形状恢复至起始形状的智能材料^[1-6]。SMP 具有质轻、价廉、易于赋形和较大的形状记忆应变等优点,在纺织服饰^[7]、生物医

学^[8-9]和航空航天^[10-11]等领域具有巨大的应用潜力。根据形状记忆循环中临时形状与起始形状间的转换是否需要外力再次赋形,可以将 SMP 分为单向形状记忆聚合物(One-way shape memory polymers, 1W-SMP)和双向形状记忆聚合物(Two-way shape memory polymers, 2W-SMP)^[1-2]。1W-SMP 在一定的应力和温度时赋予形状,升高温度使其临时形状恢复至起始形状,没有应力再次赋形时 1W-SMP

无法实现临时与起始两个不同形状的主动变换,此过程表现为一种单向形状记忆效应(One-way shape memory effect, 1W-SME)。而 2W-SMP 可以在一次应力赋形后,仅通过温度的变化就可以实现临时形状和起始形状的主动变换,表现出可逆的形状记忆效应(Reversible shape memory effect, RSME),即双向形状记忆效应(Two-way shape memory effect, 2W-SME)^[12]。上述特性使得 2W-SMP 在 4D 打印^[13-14]、人工肌肉^[15]、表面微结构控制^[16-17]、动态光学器材^[18]、柔性驱动器和传感器^[19-20]等领域的应用优势更加突出。

研究表明,2W-SMP 在形状变化过程中需要保持一定的应力:一种方式是液晶弹性体在外力作用时,通过温度变化使液晶基元呈现出各向异性而实现 2W-SME^[21-22];另一种方式是交联半结晶弹性体在外力作用时,利用结晶诱导伸长(Crystallization induced elongation, CIE)和熔融诱导收缩(Melting induced contraction, MIC)实现 2W-SME^[23-24]。以上两种方式虽然都通过温度的变化实现了 2W-SME,但在去除外力作用后就无法实现 2W-SME。因此,为了实现无应力下的 2W-SME,制备无应力下的 2W-SMP 具有很高的理论研究价值和广阔的应用前景。本文按照特定的复合结构、化学交联结晶和物理交联结晶聚合物的分类分别对无应力条件下 2W-SMP 的研究进展、应用和面临问题进行论述。

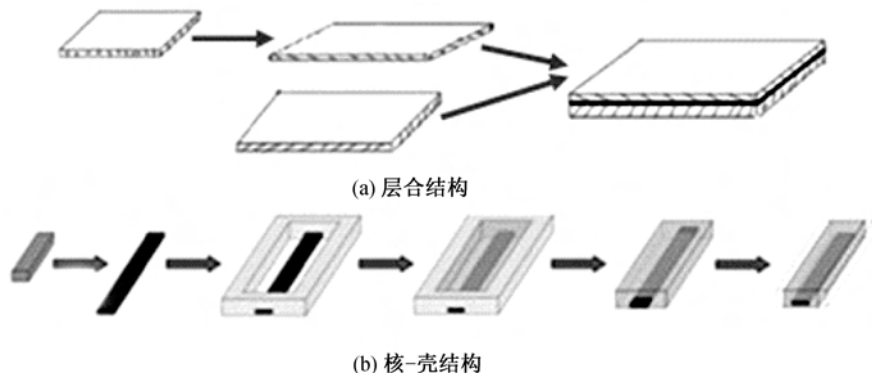
1 特定复合结构聚合物

受单向形状记忆的启发,早期无应力条件下实现 2W-SME 的方法包括层合结构和核-壳结构。Chen 等^[25]将预赋形的形状记忆聚氨酯(Shape memory polyurethane, SMPU)粘合到未赋形弹性体聚氨酯(Polyurethane, PU)基质上,如图 1(a)为层合结构制备过程示意。在升温过程中,其双向形状记忆的驱动力由预拉伸的 SMPU 转化到基质层,进而达到应力平衡状态而得以储存。降温过程中,释放储存在基质层中的应力,使其弯曲的形状恢复。温度在 25~60 °C 之间循环,经过两次以上的循环测试,形状回复趋于稳定。Tamagawa 等^[26]利用碳纤维增强环氧树脂和纯组分环氧树脂的热膨胀系数的较大差异而实现。升温过程中热膨胀系数大的一侧体积变化的速率较快,从而使其偏转至膨胀系数小的一侧。由于这种层压体的形状变化不是由于其热收缩引起的,而是由层压体的组分之一的热膨胀引

起,这与第一种方法中所提到的预先赋形的 SMP 的变形行为不同。两者的 2W-SME 机理虽截然不同,但都实现了热响应 2W-SME。

使用核-壳结构制备无应力下 2W-SMP 由 Westbrook 等^[27]提出,核-壳结构是将预拉伸的 SMP 通过包埋的方式置于弹性体基质内部,如图 1(b)为核-壳结构制备过程示意。他们用过氧化二异丙苯引发聚环辛烯交联形成凝胶后拉伸赋形,并固定至特定模具中,使用安息香双甲醚在紫外光下引发丙烯酸叔丁酯与聚乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚形成外部弹性体。双向形状记忆性能测试表明,随着热循环次数的增加,其横向弯曲 2W-SME 逐渐趋于稳定值约为 4.95 mm,此复合结构可以实现试样长度 10% 的横向可逆驱动。Kang 等^[28]使用同样的结构制备无应力 2W-SMP,通过改变内部 SMP 的形态进而调控其双向形状记忆性能。他们利用 SMPU 和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(Styrene-butadiene-styrene, SBS)构建了核-壳结构的复合材料,SMPU 分别以薄膜和纤维的形式通过浸渍涂覆的方法引入到紫外光引发交联的 SBS 中。薄膜状 SMPU 层厚度设定为 1.30 mm, SBS 弹性体层厚度设定为 0.33 mm。纤维状 SMPU, SBS 层厚度设定为 0.16 mm 和 0.30 mm。两种形式的核-壳复合结构均表现出了良好的 2W-SME,其中薄膜状 SMPU 的 2W-SME 趋于 10%;而纤维状 SMPU,由于 SBS 厚度的降低表现出了更加快速的回复速率和更大的 2W-SME 趋于 20%。此种核-壳结构通过改变“核”-SMP 的形态和“壳”-弹性体厚度,调控了 2W-SME,为制备无应力下性能良好的 2W-SMP 提供了简便的途径和新的策略。

层合结构和核-壳结构都能实现 2W-SME,但两者的局限性在于单一组分的聚合物力学强度低和响应方式单一。为了改善这种不足,研究者通过复合改性的方式得到了双向形状记忆聚合物复合材料(Two-way shape memory polymer composites, 2W-SMPC)。Chen 等^[29]将纳米炭黑(Carbon black, CB)引入到 SMPU 中,采用层合的方式制备出了兼有电热双响应的 2W-SMPC。当 CB 质量分数为 5% 时,其体积电阻率从纯组分的 $1.1 \times 10^9 \Omega/\text{cm}$ 降至 $2.3 \times 10^4 \Omega/\text{cm}$, 2W-SMPC 表现出良好的导电性。将 CB/SMPU 复合膜拉长并粘合到 PU 基材上,得到的聚合物层压体表现出良好的电致 2W-SME。通过施加一定电压弯曲,且在没有电压和外力的情况下冷却反向弯曲。

图1 层合结构与核-壳结构制造过程示意^[25-27]

尽管使用层合结构和核-壳结构制备无应力下的2W-SMP较为简便,但仍存在以下不足:a)形状记忆特性需要材料满足任意一种形状的赋形和回复,而这种从宏观结构出发设计的无应力下的只能满足弯曲和反向弯曲的形状改变,双向形状变化过程比较单一;b)复合结构的几何尺寸直接影响到无应力2W-SMP的形状固定和回复过程,通过改变几何尺寸进而调控无应力2W-SME是一种简单高效的方法,但是关于可逆弯曲过程的形状固定和回复过程的力学模型目前研究较少;c)刺激响应方法比较单一,力学性能仍需要提高,这就需要开发性能优良兼具多种刺激响应的无应力2W-SMP复合结构。另外从形状记忆的角度出发,对于拉伸赋形的材料,其一维方向的热收缩和冷伸长并没有满足。因此,制备出无应力下性能可调的2W-SMP具有非常重要的意义。

2 化学交联结晶聚合物

严格意义上的2W-SMP多为结晶聚合物,交联半结晶聚合物网络的CIE和MIC是实现2W-SME的必要条件。早期的研究表明^[23],应力使聚合物的分子链结晶沿着力的方向优先排列,表现出宏观上的热收缩和冷膨胀。无外应力势必要求2W-SMP内部存在某种形式的驱动力,使其在没有外力的作用下,内部结晶行为表现出各向异性。为了使无应力下的2W-SMP分子链表现出各向异性的结晶行为,研究者采取两种方式构建无应力2W-SMP,根据其不同的机理可大致分为两类:一种是包含“结晶模板骨架”的一步交联结晶聚合物^[31-35],另一种是包含“弹性力”的分步交联结晶聚合物^[36-41]。

2.1 一步交联结晶聚合物

一步交联结晶聚合物的2W-SME机理:在一定温度范围内交联结晶聚合物网络中结晶区和无定形

区共存,利用结晶区的分子链为无定形区的分子链提供取向重结晶的“模板骨架”,使其结晶沿某一方向优先排列。Behl等^[30]使用结晶性的聚己内酯(Poly(ϵ -caprolactone), PCL)和聚十五内酯(Poly(ω -pentadecalactone), PPD)合成了多相聚氨酯网络。此双结晶聚合物网络中PPD熔融温度($T_{m, high} = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$)高于PCL的熔融温度($T_{m, low} = 34\text{ }^{\circ}\text{C}$),在合适的转变温度 T_{reset} ($T_{reset} > T_{m, high}$)对其进行拉伸赋形,降温至 T_{low} ($T_{low} < T_{m, low}$)固定形状。研究表明,当PPD-PCL中PCL组分质量分数为75%时,其呈现出约21%的2W-SME,当PPD的质量分数为15%时就可以满足“模板骨架”的作用,当PPD超过40%时PCL结晶区就失去了2W-SME。多相交联网络需要合适的组分比例来充当固定相和可逆相,通过调整组分的比例可以改变其2W-SME。而Zhou等^[31]报道的双向可逆弹性体,其2W-SME仅利用聚己二酸辛二醇酯(Poly(octylene adipate), POA)结晶相的部分熔融与结晶就可以实现。当处于低温时,小晶体的熔融负责形状切换,加热至 $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并冷却至 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不同形状的2W-SME如图2(a)—(c)。其弹性体的2W-SME随着交联密度增加而增加,在较高的交联密度时(70%),增加交联密度使2W-SME降低。另外,他们还利用自由基引发和硫醇-烯加成两种不同方式制备了一系列POA网络无规和网络规整的聚合物。研究表明,材料的交联密度是影响其2W-SME的主要因素,而交联网络的规整性对其2W-SME影响较小。相比于多相交联网络,单组分聚合物的部分结晶与熔融行为需要考量交联密度对结晶行为的影响。Saatchi等^[32]利用甲基丙烯酸异氰基乙酯对不同分子量分布的聚己内酯二醇进行端基改性,通过紫外光引发与丙烯酸丁酯交联得到了较宽熔融转变的共聚材料,实现了人体体温下的2W-SME。当体系结晶单元比例增加时,2W-

SME 从 12.5% 增加到 17.1%。Yang 等^[33] 利用甲基丙烯酸酯封端的聚乙二醇 (Poly (ethylene glycol), PEG) 和丙烯酸正丁酯 (*n*-Butyl acrylate, BA) 制备交联聚合物网络, 其兼具了热响应 2W-SME 和水响应 1W-SME。通过改变 PEG 分子量及其分布和 BA 的含量, 改善了结晶性、熔融温度范围和机械性能。升温至 37 °C 并冷却至 0 °C, PEG-2, 4, 10 k 的 2W-SME 为 8.2%, 而 PEG-2, 6, 10 k 的 2W-SME 仅为 6.2%。这种差异是由于两者熔融温度不同引起的, PEG-2, 4, 10 k 和 PEG-2, 6, 10 k 的完全熔融温度分别为 49.3 °C 和 51.1 °C。本课题组 Qian 等^[34] 利用化学交联的聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (Poly (ethylene-co-vinyl acetate), EVA) 的熔融温度范围较宽的特点, 在熔融温度为 70 °C 时 *c*-PEVA 的 2W-SME 为 13.62%。Fan 等^[35] 合成了化学交联 EVA 双向形状记忆纤维作为人工肌肉。为了使 EVA 固化过程中保持纤维形态, 挤出熔体用聚四氟乙烯包裹, 将铝箔包裹在最外层以保持固化期间的纤维状。研究发现纤维在加热时收缩并在冷却时膨胀, 当温度从 20 °C 增加到 67 °C 时, *c*-PEVA 纤维收缩约 18%, 在人工肌肉中表现出高达 68% 的致动应变。无论是单组分或是多组分的交联聚合物网络, 其结晶行为的各向异性均是在无应力下实现的, 所不同的是单组分网络需要交联聚合物网络具有较宽的熔融温度范围, 而多组分交联聚合物网络需要明显分离的熔融温度, 熔融温度的选择对实现无应力的 2W-SME 至关重要。

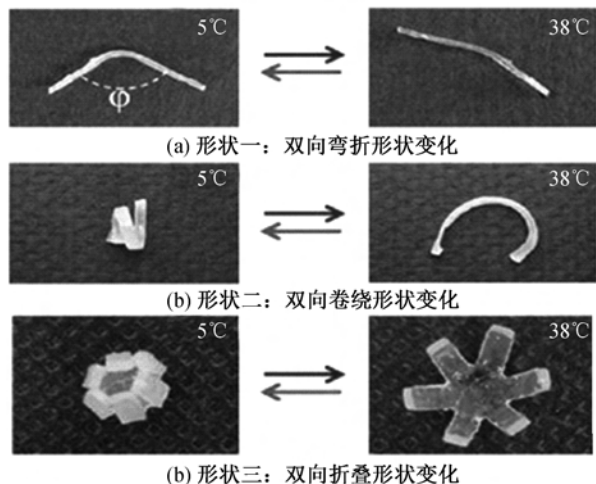


图 2 化学交联 POA 在加热到 38 °C 并冷却到 5 °C 时的三种不同形状的 2W-SME^[31]

一步交联结晶聚合物的 2W-SME 关键在于利用结晶-熔融温度的差异来实现。单组分的交联结晶网络势必要选择合适的转变温度 (即熔融温度),

在熔融温度以上时, 利用晶体结构的完全熔融赋予一定形状, 之后在熔融范围内选择某个中间温度使晶体部分熔融利用结晶的各向异性实现无应力的 2W-SME, 此时未熔融的结晶区为完全熔融的分子链的提供取向结晶的“模版骨架”。双结晶组分的交联网络中熔融温度较高的组分为完全熔融的另一组分提供“模版骨架”。两种策略都能实现无应力 2W-SME, 单一组分需要关注的是交联密度和可逆转变温度对 2W-SME 的影响, 双组分交联结晶体系的 2W-SME 受组分含量和交联密度的综合影响。

2.2 分步交联结晶聚合物

分步交联与一步交联不同之处在于: 交联反应分步进行可以将第一步交联制备的 SMP 进行拉伸赋形, 第二步交联反应的目的是将赋形的 SMP 产生的应力储存到聚合物网络中, 2W-SMP 的形状固定和形状回复的驱动力由材料内部储存的应力提供。Wu^[36] 等采用了一种新型的分子策略来制造无应力下 2W-SMP, 互穿网络中晶体组分和弹性体的组合提供了“开关-弹簧”功能。他们利用丙烯酸-2-羟乙基酯封端的 PCL 和环氧封端的聚四氢呋喃 (Poly (tetra-methylene ether) glycol, PTMEG) 在紫外光辐照下固化形成凝胶, 将凝胶拉伸至 100% 的应变后在 80 °C 热交联固定。互穿网络中 PCL 晶体作为“开关”负责形状变换, 压缩的 PTMEG 交联网络作为“弹簧”提供形状恢复的推力。经过多次双向形状记忆测试, 其 2W-SME 均大于 5.5%。Meng 等^[37] 同样采用紫外光引发交联作为第二步交联, 他们首先采用 4-二甲氨基吡啶催化三羟甲基丙烷三 (3-巯基丙酸) 酯与丙烯酸酯改性的 PCL 进行硫醇-烯交联, 通过将凝胶单轴拉伸至预设的比例 ($\lambda = 0, 3.5, 5.5, 6.5, 7.5$), 随后用紫外光引发丙烯酸酯交联固化, 其 2W-SME 均大于 15%。Wang 等^[38] 仅通过控制紫外光辐照时间就完成了聚 (3-巯基丙基甲基硅氧烷) 和乙烯基封端的介晶基元的分步交联反应, 他们利用紫外光引发硫醇-烯加成反应, 控制辐照时间调整体系交联程度, 使液晶基元在合适的交联密度下沿着拉伸方向排列。相比于传统液晶弹性体 2W-SMP, 他们提供了一种简易, 快速并且稳定的制备无应力下 2W-SMP 的方法。硫醇-烯交联反应的应用使分步交联过程易于控制, Wang 等^[38] 首先以脂肪酶 B 为催化剂合成了 ϵ -己内酯 ((ϵ -Caprolactone), CL) 和 ω -十五内酯 ((ω -Pentadecalactone), PDL) 的均聚物和无规共聚物, 同样采用硫醇-烯交联反应制备了一系列规整和无

规的共聚物网络,通过调整 CL 和 PDL 的比例,研究了聚合物网络有应力和无应力下的 2W-SME。[PCL-P(CL-co-PDL)_{1:2}]_{2:1} (数字代表两单体的摩尔比,例如 P(CL-co-PDL)_{1:2} 表示 CL 和 PDL 单体摩尔比例为 1:2)体系在 65 °C 时无应力下的收缩应变和伸长应变达到最大值,分别为 21.6% 和 11.5%。值得注意的是,此项工作是首次采用无规共聚结晶单元制备 2W-SMP,而且其无应力下的可逆转变温度可在较大的范围(52~92 °C)内调节,使用生物酶作催化剂有利于扩大 2W-SMP 在生物医药领域的应用。Fan 等^[40]利用单一交联剂三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和两步交联方法将 SBS 与聚己内酯基聚氨酯(Polyurethane, PU)共混交联,共混体系具有紧密连接的微相分离的海-岛结构,SBS 为分散相,PU 为连续相。PU 中的 PCL 结晶相提供可逆转变,SBS 提供形状回复的内部驱动力。第一步交联过程 PU 网络在 60 °C 拉伸至 500% 应变,降温至 25 °C 固定预拉伸应变并利用紫外光引发第二步交联。温度在 -20~60 °C 之间经历 7 个循环后,其 2W-SME 趋于稳定,2W-SME 为 8.7%。使用共混的方法和单一交联剂将两相不相容体系进行分步交联,可以为制备无应力下的 2W-SMP 提供更多的可选材料和更加简便的制备方法。

在上面提到的体系中,最常用的网点是基于化学交联的共价键构建的,尽管共价交联的聚合物网络表现出优异的 2W-SME,但因它们通常不可重构、不可回收和再处理困难限制了其应用。使用动态共价键设计聚合物分子结构,则允许共价键在施加一定的外部刺激时被破坏或重新形成。Jin 等^[41]利用 CL 和季戊四醇合成了四臂 PCL,通过硝基肉桂酸的部分末端改性制备了含有光敏基团的 PU,体系中的肉桂酸酯可以在一定波长的紫外光辐照下发生可逆二聚反应形成动态的化学交联。薄膜在 80 °C 拉伸,此时的温度不足以激活热可逆键,维持相同温度和预拉伸力的同时,薄膜暴露于波长为 312 nm 的紫外光下引发肉桂酸酯二聚反应,将预拉伸的分子链固定在新形成的网络中。可逆应变随着硝基肉桂酸酯基团与起始末端羟基基团之间的比例的(R_c)增加而提高,当 R_c 为 0.47 时,2W-SME 到达最大约 40%;预拉伸应变的增大使得可逆应变提高,预拉伸应变超过 400% 时,2W-SME 趋于平衡为 40%。不同于一般的化学交联结晶聚合物体系,光可逆化学键的引入在保持交联密度的同时,一定程度上提高了分子链的结晶能力,增加了可逆应变量。

动态交联网络的引入和先成型后交联的策略,突破了传统先交联的限制,可以改善多数半结晶聚合物网络交联后难以加工的不足,为交联结晶聚合物制备 2W-SMP 提供了新的途径。

分步交联结晶聚合物首先需要制备交联结晶聚合物,然后在拉伸状态下对交联结晶聚合物进行赋形,之后进行第二步交联反应。分步交联反应可以是热引发和紫外光引发联合作用,或者只采用紫外光引发通过控制时间进行不同程度的交联反应,第二步交联反应通常采用紫外光引发以便于基体处于低温时维持拉伸赋形的稳定性。互穿网络、共混和共聚等常用的改性方法均可以用来制备分步交联结晶聚合物,不同于互穿网络结构,共混和共聚存在明显的相分离现象。化学交联将不同功能的两组分通过化学键的作用连接,拉伸赋形后的交联结晶组分在转变温度以上热收缩,压缩的弹性体网络提供回复力。动态化学键的引入,可赋予交联结构具有刺激响应的特性,这将使其同时具备热塑性和热固性材料的优势,不仅改善了成型和加工性能,而且可以赋予 2W-SMP 更加复杂的临时形状。需要关注的是,分步交联过程拉伸应变、交联密度和结晶组含量对 2W-SME 的综合作用。

3 物理交联结晶聚合物

物理交联结晶聚合物是依靠结晶聚合物共聚体系中结晶尺寸和熔融结晶行为的差异实现 2W-SME。熔融温度较高的晶体作为物理交联点,而较低温度的结晶与熔融则作为可逆转变相。无永久性的化学交联,结晶聚合物可以多次成型加工,这将有利于拓宽无应力 2W-SMP 的应用。

Gao 等^[42]报道了无化学交联的热塑性乙烯/1-辛烯嵌段共聚物在无应力条件下的双向形状记忆效应。通过调整两共聚单元的比例,共聚物形成了不同尺寸的晶体,短序的乙烯链段(软链段)晶体尺寸较小,而具有较长结晶序列链段(硬链段)具有大的晶体尺寸,熔融转变在 5~95 °C。无应力条件下在 82 °C 赋形并在 5 °C 时固定临时形状,分别升温至 50、60 °C 和 70 °C,2W-SME 分别为 2.2%、2.8% 和 3.0%。上述研究表明,链状微结构的热塑性乙烯/1-辛烯二嵌段共聚物不仅具有传统的单向多重形记忆效应,而且在应力或无应力下具有 2W-SME。增加硬链段的含量,由于其高结晶度而在低温下提供高固定性;而高的软链段含量具有高弹性,为共聚物提供高回复性。因此,他们通过设计硬链段和软链

段的长度和比例来改变链状微结构,调节嵌段共聚物的形状记忆性能,并提出无化学交联的二嵌段共聚物的2W-SME是由其宽晶体尺寸分布和取向结晶诱导形成的。此种方法更明显的优势在于热塑性聚合物易于成型加工和赋形。Lu等^[43]系统地研究了商用离聚物聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸)单向多重形状记忆效应和可调节的2W-SME。无应力下的2W-SME温度范围为25~77℃,预赋形的应变分别为204%、150%和106%,经过多次循环测试后,可逆应变分别为6.7%、3.9%和3.4%。通过改变应力,应变和温度,系统的比较了三者对形状记忆性能的影响,结果表明经历过大的应力-应变历史后,在较小的应力条件下依然可以表现出2W-SME。结合热性能和晶体结构分析,提出了离聚物宽的熔融范围与多尺寸结晶是驱动其实现2W-SME的内在机制。但物理交联的结晶聚合物的2W-SME明显低于化学交联的结晶聚合物,并且需要两相结晶结构的结晶行为有很大的差异。虽然加工成型较为便捷,但材料的合成过程却相对繁琐,这也就限制了2W-SMP的制备与应用。

4 展 望

尽管无应力条件下2W-SMP复合材料的制备拓宽了2W-SMP应用领域,但为满足不同领域的应用需求仍需要深入的研究。第一,从分子结构设计角度,开发可控2W-SME,包括热转变温度、可逆应变和可逆应变回复率的控制,构建与2W-SMP有关的可逆形状记忆的本构方程。第二,无应力2W-SMP功能改性方面仍存在很大的发展空间,引入功能性材料改善无应力2W-SMP的力学性能、双向形状记忆性能和磁场等响应特性。最后,选择更加精准高效的成型加工工艺制备出多种成型形态和结构的无应力2W-SMP。目前薄膜材料居多,开发满足更多的领域应用则需要完善分子结构设计和功能改性等方面的理论研究。例如:a)在生物医药领域的应用更加注重材料的生物相容性以及人体体温附近能够实现可逆形变,并且选择满足人体复杂生物环境的无应力2W-SMP,开发良好生物相容性的磁场响应2W-SMP;b)在航空航天领域的应用需要更加准确的形状固定和可逆回复过程,并满足一定的力学性能和严苛的空间外部环境;c)柔性传感器和驱动器需要2W-SMP能够实现多样和复杂的可逆形状变化、可调节转变温度和远程刺激响应等特点。笔者坚信,随着研究的不断深入,将开发出综合性能

优良和驱动方式多元的无应力2W-SMP,以拓宽其在生物医药、柔性传感器和航空航天等领域的应用。

参考文献:

- [1] Hu J L, Zhu Y, Huang H H, et al. Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(12): 1720-1763.
- [2] Zhao Q, Qi H J, Xie T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 49: 79-120.
- [3] Dong Y B, Ni Q Q, Fu Y Q. Preparation and characterization of water-borne epoxy shape memory composites containing silica[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 72(16): 1-10.
- [4] 王恩亮,董余兵. 形状记忆聚合物复合材料研究进展[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(1): 19-24.
- [5] Dong Y B, Qian C, Lu J, et al. Clay montmorillonite-poly(E-caprolactone) electrospun microfiber/epoxy composites with triple shape memory effect[J]. Pigment & Resin Technology, 2018, 47(1): 29-37.
- [6] Lu J, Arsalan A, Dong Y B, et al. Shape memory effect and recovery stress property of carbon nanotube/waterborne epoxy nanocomposites investigated via TMA[J]. Polymer Testing, 2017, 59: 462-469.
- [7] 全琼瑛,胡金莲,吕晶,等. 纺织用形状记忆材料的应用开发[J]. 纺织导报, 2012(4): 99-101.
- [8] Safranski D L, Smith K E, Gall K. Mechanical requirements of shape-memory polymers in biomedical devices[J]. Polymer Reviews, 2013, 53(1): 76-91.
- [9] 胡金莲. 形状记忆聚合物在生物医学领域的研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(3): 191-203.
- [10] Liu Y J, Du H Y, Liu L W, et al. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: A review [J]. Smart Materials and Structures, 2014, 23(2): 1-22.
- [11] 刘立武,赵伟,兰鑫,等. 智能软聚合物及其航空航天领域应用[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(5): 1-17.
- [12] Li J J, Rodgers W R, Xie T. Semi-crystalline two-way shape memory elastomer[J]. Polymer, 2011, 52(23): 5320-5325.
- [13] Lee A Y, An J, Chua C K. Two-way 4D printing: A review on the reversibility of 3D-printed shape memory materials[J]. Engineering, 2017, 3(5): 663-674.
- [14] 魏洪秋,万雪,刘彦菊,等. 4D打印形状记忆聚合物

- 材料的研究现状与应用前景[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(1): 2-16.
- [15] Yang Q X, Fan J Z, Li G Q. Artificial muscles made of chiral two-way shape memory polymer fibers [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(18): 3701-3705.
- [16] Zhang L D, Qiu X X, Yuan Y H, et al. Humidity- and sunlight-driven motion of a chemically bonded polymer bilayer with programmable surface patterns[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9 (47): 41599-41606.
- [17] Dong Y B, Zhu Y F, Chen S J, et al. Epoxy system with two-way shape memory effect under isostress condition[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2018, 29(12): 3181-3185.
- [18] Tippets C A, Li Q X, Fu Y L, et al. Dynamic optical gratings accessed by reversible shape memory[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (26): 14288-14293.
- [19] 郑宁, 黄银, 赵骞, 等. 面向柔性电子的形状记忆聚合物[J]. 中国科学:物理学 力学 天文学, 2016, 46(4): 8-17
- [20] Qian C, Zhu Y F, Dong Y B, et al. Vapor-grown carbon nanofiber/poly (ethylene-Co-vinyl acetate) composites with electrical-active two-way shape memory behavior[J]. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2017, 28(19): 2749-2756.
- [21] Brömmel F, Kramer D, Finkelmann H. Preparation of Liquid Crystalline Elastomers [M]. *Liquid Crystal Elastomers: Materials and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012: 1-48.
- [22] Ohm C, Brehmer M, Zentel R. Liquid crystalline elastomers as actuators and sensors [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(31): 3366-3387.
- [23] Chung T, Romo-Uribe A, Mather P T. Two-way reversible shape memory in a semicrystalline network [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(1): 184-192.
- [24] Pandini S, Passera S, Messori M, et al. Two-way reversible shape memory behaviour of crosslinked poly (ϵ -caprolactone) [J]. *Polymer*, 2012, 53 (9): 1915-1924.
- [25] Chen S J, Hu J L, Zhuo H T, et al. Two-way shape memory effect in polymer laminates [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(25): 4088-4090.
- [26] Tamagawa H. Thermo-responsive two-way shape changeable polymeric laminate[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(6): 749-751.
- [27] Westbrook K K, Mather P T, Parakh V, et al. Two-way reversible shape memory effects in a free-standing polymer composite [J]. *Smart Materials and Structures*, 2011, 20(6): 065010.
- [28] Kang T H, Lee J M, Yu W R, et al. Two-way actuation behavior of shape memory polymer/elastomer core/shell composites [J]. *Smart Materials and Structures*, 2012, 21(3): 035028.
- [29] Chen S J, Yang S X, Li Z Y, et al. Electroactive two-way shape memory polymer laminates [J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(3): 439-444.
- [30] Behl M, Kratz K, Zotzmann J, et al. Reversible bidirectional shape-memory polymers [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(32): 4466-4469.
- [31] Zhou J, Turner S A, Brosnan S M, et al. Shapeshifting: Reversible shape memory in semicrystalline elastomers[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(5): 1768-1776.
- [32] Saatchi M, Behl M, Nöchel U, et al. Copolymer networks from oligo (ϵ -caprolactone) and n-butyl acrylate enable a reversible bidirectional shape-memory effect at human body temperature[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2015, 36(10): 880-884.
- [33] Yang G, Liu X Y, Tok A I Y, et al. Body temperature-responsive two-way and moisture-responsive one-way shape memory behaviors of poly (ethylene glycol)-based networks [J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(25): 3833-3840.
- [34] Qian C, Dong Y B, Zhu Y F, et al. Two-way shape memory behavior of semi-crystalline elastomer under stress-free condition [J]. *Smart Materials and Structures*, 2016, 25(8): 085023.
- [35] Fan J, Li G. High performance and tunable artificial muscle based on two-way shape memory polymer[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(2):1127-1136.
- [36] Wu Y, Hu J, Han J, et al. Two-way shape memory polymer with “ switch-spring ” composition by interpenetrating polymer network [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(44): 18816-18822.
- [37] Meng Y, Jiang J S, Anthamatten M. Shape actuation via internal stress-induced crystallization of dual-cure networks[J]. *ACS Macro Letters*, 2015, 4 (1): 115-118.
- [38] Wang L, Liu W, Guo L X, et al. A room-temperature two-stage thiolene photoaddition approach towards monodomain liquid crystalline elastomers[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(8): 1364-1370.
- [39] Wang K J, Jia Y G, Zhu X X. Two-way reversible shape memory polymers made of cross-linked cocrystallizable random copolymers with tunable

- actuation temperatures[J]. *Macromolecules*, 2017, 50 (21): 8570-8579.
- [40] Fan L F, Rong M Z, Zhang M Q, et al. A facile approach toward scalable fabrication of reversible shape-memory polymers with bonded elastomer microphases as internal stress provider [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2017, 38 (16): 1700124.
- [41] Jin B J, Song H J, Jiang R Q, et al. Programming a crystalline shape memory polymer network with thermo- and photo-reversible bonds toward a single-component soft robot[J]. *Science Advances*, 2018, 4 (1): eaao3865.
- [42] Gao Y, Liu W F, Zhu S P. Polyolefin thermoplastics for multiple shape and reversible shape memory[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (5): 4882-4889.
- [43] Lu L, Li G Q. One-way multishape-memory effect and tunable two-way shape memory effect of ionomer poly (ethylene-Co-methacrylic acid) [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(23): 14812-14823.

(责任编辑:唐志荣)



聚丙烯酸酯/聚氨酯/SiO₂ 纳米复合黏合剂的 细乳液法制备及其粘接性能

王宁宁¹, 高峰¹, 陈智杰¹, 叶凤莲², 戚栋明¹, 曹志海¹

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

2. 浙江海泰新材料有限公司, 浙江 金华, 321100)

摘要: 以表面乙烯基修饰的 SiO₂ 纳米粒子为无机组分, 以丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸 2-羟乙酯为自由基共聚单体, 以异氟尔酮二异氰酸酯和聚己内脂二醇为聚氨酯(PU)预聚单体, 采用细乳液聚合法一步制备聚丙烯酸酯(PAcr)/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂, 同时以细乳液聚合法制备的 PAcr 和 PAcr/PU 黏合剂作为参照。利用动态光散射、红外光谱、力学性能测试和差示扫描量热等手段对黏合剂的组成、粒子的颗粒特征、粘接性能和热性能等进行表征, 系统比较了上述三类黏合剂的差异。结果表明: 引入 PU 和 SiO₂ 组分能显著提升黏合剂的粘接性能, PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂胶膜强度最高, 初粘力和剥离力间能达到较好的平衡。

关键词: 细乳液聚合; 黏合剂; 聚丙烯酸酯; 聚氨酯; 粘接性能

中图分类号: TQ433

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0308-06

Preparation of polyacrylate/polyurethane/SiO₂ nanocomposite adhesives through miniemulsion polymerization and their bonding performance

WANG Ningning¹, GAO Feng¹, CHEN Zhijie¹, YE Fenglian², QI Dongming¹, CAO Zhihai¹

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

2. Zhejiang Haitai New Materials Co., Ltd., Jinhua 32100, China)

Abstract: In this paper, polyacrylate (PAcr)/polyurethane (PU)/SiO₂ nanocomposite adhesives were conveniently prepared with miniemulsion polymerization method by using SiO₂ nanoparticles modified with surface vinyl as the inorganic component, isooctyl acrylate, methyl methacrylate, methacrylic acid, and 2-hydroxyethyl methacrylate as the free radical comonomers, isoflurone diisocyanate and polycaprolactone glycol as the PU pre-polymerized monomers. Meanwhile, PAcr and PAcr/PU adhesives prepared with miniemulsion polymerization method were used as the reference adhesives. The composition, particle features, bonding performance and thermal performance of the above three kinds of adhesives were characterized by dynamic light scattering, Fourier transform infrared spectroscopy, mechanical properties test, and differential scanning calorimetry. At the same time, their differences were systematically compared. The results indicated that, the adhesive performance of PAcr/PU/SiO₂ nanocomposite adhesive was significantly improved by introducing PU and SiO₂. The PAcr/PU/SiO₂ nanocomposite adhesives displayed the highest film strength, and its initial adhesion and peeling force could reach a good balance.

Key words: miniemulsion polymerization; adhesives; polyacrylate; polyurethane; bonding performance

收稿日期: 2018-09-29 网络出版日期: 2018-11-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(51573168); 浙江省自然科学基金项目(LY16E030006)

作者简介: 王宁宁(1991—), 女, 山西运城人, 硕士研究生, 主要从事有机无机复合材料制备及表征方面的研究。

通信作者: 曹志海, E-mail: zhcao@zstu.edu.cn

0 引言

水性聚丙烯酸酯(PAcr)黏合剂具有配方简单、粘接范围广、成本低、绿色环保等优点,已被广泛用于塑料薄膜、织物、金属箔片和纸张等各种材料的粘接,但水性 PAcr 黏合剂仍存在粘结性和胶膜强度不如溶剂型 PAcr 黏合剂的缺陷^[1-2]。目前,已有利用聚氨酯(PU)来改善水性 PAcr 黏合剂粘接性能的报道,通过 PU 与 PAcr 的复合,利用两者各自的特点,能制备兼具良好粘接性和高剥离强度的 PAcr/PU 复合黏合剂^[3-5]。另一方面,亦有学者通过引入无机粒子,来增强黏合剂粘接性能的报道^[6-8]。Khan 等^[6]以四氢呋喃为溶剂,实现了聚醋酸乙烯酯和石墨烯纳米片的复合,制得粘接强度和韧性均较好的纳米复合黏合剂。Danilowska 等^[7]研究发现,MoS₂ 纳米片在一定程度上能提升 PAcr/PU 复合黏合剂的粘接性能和胶膜的机械强度。上述研究推动了水性有机/无机复合黏合剂领域的发展,但上述研究中有有机/无机材料的复合均通过简单共混的方式,制得的有机/无机复合型黏合剂还存在无机组分分布不均匀的问题。

通过无机颗粒表面的接枝反应,使无机和聚合物组分经化学键连接,能改善两组分的相容性,提高无机组分在聚合物基体中的分散性,有望获得更优异的综合粘接性能。吴立霞等^[9]在 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂的制备方面做了有益的尝试,他们以表面乙烯基修饰的 SiO₂ 为无机组分,采用乳液聚合制备了以 PU 为壳、PAcr/SiO₂ 为核的核壳型粒子。化学接枝的 SiO₂ 能均匀地分布在 PAcr 基体中,一定程度上提升了黏合剂的粘接性能,但该研究中 PU 预聚物需预先制备,合成过程复杂,且 PU 与 PAcr 组分存在一定程度的相分离。

本文以表面乙烯基修饰的 SiO₂ 纳米粒子为无机组分,丙烯酸酯为主单体,添加聚酯二元醇、异佛尔酮二异氰酸酯和含羟基的丙烯酸酯单体,在细乳液聚合体系中,通过同时进行的自由基共聚合和聚加成反应,并经无机颗粒表面的接枝反应,一步制备化学链接的 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂。从化学组成、颗粒特征、粘接性能和热性能等角度,系统比较了 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 三类黏合剂的差异,分析 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂的综合粘接性能。

1 实验部分

1.1 实验药品

甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR, 杭州高精精细化

工有限公司)使用前减压蒸馏除阻聚剂,甲基丙烯酸(MAA, 98%, 上海展云化工有限公司)、丙烯酸异辛酯(2-EHA, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)和甲基丙烯酸 2-羟乙酯(HEMA, 96%, 阿拉丁试剂有限公司)使用前用碱性氧化铝除阻聚剂。聚己内脂二醇(PCL 二醇, $M_n = 1000$ g/mol, 和氏璧化工有限公司)使用前在 100.0 °C 的真空烘箱中干燥除水 2 h。异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)、正十六烷(HD, 98%, 阿拉丁试剂有限公司)、十二烷基硫酸钠(SDS, AR, 阿拉丁试剂有限公司)、过硫酸钾(KPS, AR, 阿拉丁试剂有限公司)、丙烯酸十八酯(SA, 96%, 武汉远成共创科技有限公司)、对苯二酚(AR, 阿拉丁试剂有限公司)、正硅酸乙酯(TEOS, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司)、氨水(NH₃ · H₂O, 25%~28%, 杭州高精精细化工有限公司)、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS, 97%, 阿拉丁试剂有限公司)、乙醇(AR, 杭州高精精细化工有限公司)和碳酸氢钠(NaHCO₃, AR, 杭州高精精细化工有限公司)均直接使用。所有实验均使用实验室自制的去离子水。

1.2 SiO₂ 纳米粒子的制备、表面修饰及其单体分散液的制备

采用 Stöber 法制备 SiO₂ 纳米粒子^[10]。首先,取 800.00 g 乙醇、80 mL TEOS、72.00 g 去离子水和 6 mL 浓 NH₃ · H₂O, 加到夹套反应釜中。在 25.0 °C 和搅拌速率为 200 r/min 的条件下,反应 24 h, 然后升温至 60.0 °C, 再反应 6 h, 制得所需粒径的 SiO₂ 粒子。称取 200.00 g 新制的 SiO₂ 乙醇分散液, 加至 250 mL 的夹套反应釜中, 根据所需的改性程度称取一定量的 MPS, 加入反应釜后, 升温至 40.0 °C, 搅拌反应 48 h, 制得 MPS 改性的 SiO₂ 粒子, 简称 MPS-SiO₂。

2-EHA/SiO₂ 单体分散液的制备方法: 首先将 200 mL 的 MPS-SiO₂ 的乙醇分散液加到 500 mL 的单口旋蒸瓶中, 以冰水为冷凝水, 在减压、25.0 °C 的条件下进行旋蒸; 然后在蒸出 1/2 的乙醇时, 添加 100 mL 的 2-EHA 继续进行旋蒸, 直至将乙醇完全蒸出; 最后通过抽滤去除溶剂置换过程中产生的沉淀, 得到稳定的 MPS-SiO₂ 的 2-EHA 分散液。

1.3 PAcr 乳液的制备

称取 0.50 g 的 SDS, 溶解于 55.00 g 去离子水中, 制得乳化剂水溶液; 将 0.11 g MAA、0.22 g MMA 和 0.33 g HD 加到 10.00 g 2-EHA 中, 得到油相溶液。将油相溶液加到乳化剂水溶液中, 向经

预乳化和超声处理制得的单体细乳液添加 0.75 g 水溶性引发剂 KPS, 在 70.0 °C 和氮气保护下反应 10 h, 制得 PAcr 乳液。

1.4 PAcr/PU 乳液的制备

称取 0.50 g SDS 和 0.50 g NaHCO₃, 溶解于 55.00 g 蒸馏水中, 制得弱碱性乳化剂水溶液; 将 0.11 g MAA、0.22 g MMA、0.22 g IPDI、0.05 g PCL、0.15 g HEMA、0.31 g SA 和 0.33 g HD 加入到 10.00 g 的 2-EHA 中, 制得油相溶液。将油相溶液加到乳化剂水溶液中, 经预乳化和超声处理后制得单体细乳液, 再向单体细乳液添加 0.75 g KPS, 在氮气保护下, 70.0 °C 的反应温度下反应 10 h, 制得 PAcr/PU 乳液。

1.5 PAcr/PU/SiO₂ 乳液的制备

称取 0.50 g SDS 和 0.50 g NaHCO₃, 溶解于 55.00 g 蒸馏水中, 制得弱碱性乳化剂水溶液。称取 0.11 g MAA、0.22 g MMA、0.22 g IPDI、0.05 g PCL、0.15 g HEMA、0.31 g SA、0.33 g HD 和 2.00 g 2-EHA/SiO₂ 单体分散液, 加至 8.00 g 2-EHA 中, 制得油相分散液。将油相溶液加到乳化剂水溶液中, 经预乳化和超声处理后, 制得单体细乳液。最后, 向单体细乳液添加 0.75 g KPS, 在 70.0 °C 和氮气保护下反应 10 h, 制得 PAcr/PU/SiO₂ 乳液。

1.6 黏合剂固体样品的制备

称取 10.00 g 乳液置于透析袋($M_n = 3500$ g/mol) 中透析 72 h, 将透析后的乳液固含量调至 10.00 wt%, 取 5.00 g 乳液, 置于 4.0 cm×4.0 cm 的四氟模具中。将装有乳液的四氟模具置于液氮中淬冷 5 min, 淬冷后的样品用冷冻干燥机 (Lab-1C-80E, 北京博医康实验仪器有限公司) 干燥 48 h, 干燥后的样品储存在干燥器内备用。

1.7 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)胶膜的制备

将乳液固含量调至 20.00 wt% 后, 取 3.00 g 乳液, 加入 1.50 g 固含量为 2.90 wt% 的 PTE 增稠剂 (佛山市三水大唐树脂有限公司), 制得黏合剂工作液。将 PET 薄膜裁剪成 20.0 cm×26.0 cm 的样片, 置于等离子体处理设备 (HD-1B, 常州中科常泰等离子体科技有限公司) 中, 在氧气气氛和 200 W 的功率下, 处理 5 min, 制得亲水 PET 膜。将亲水 PET 膜放在自动涂覆机 (K control coater model 202, R K Print Coat Instruments Ltd.) 上, 选取 3 号滚轮, 在 100 mm/min 的条件下涂覆黏合剂工作液, 随后在 100.0 °C 条件下烘焙 2 min, 制得 PET 胶膜。

1.8 测试与表征

用 Malvern Zetasizer Nano 系列动态光散射仪测定纳米粒子的 Z 均粒径和多分布指数 (PDI)。单体转化率的测量步骤如下: 向预先称重的铁坩埚 (质量为 m_1 , g) 中加入一定质量的乳液, 称得总质量为 m_2 , g; 待适量的阻聚剂 (对苯二酚水溶液) 加入坩埚中后, 将装有样品的坩埚置于 80.0 °C 的烘箱中, 干燥至恒重后称得质量计为 m_3 , g。转化率 C 根据下式^[11]进行计算:

$$C/\% = \frac{\frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times m_T - m_s}{m_M} \times 100,$$

其中: m_T 为反应体系的总质量, g; m_s 为反应体系中不挥发组分的质量, g; m_M 为反应体系中单体的总质量, g。

用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪测得 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 三种黏合剂的红外谱图。在氮气气氛下, 用 TA Q2000 差示扫描量热仪测得 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的 DSC 曲线, 温度扫描范围为 -80.0 ~ 240.0 °C, 升温速率为 20.0 °C/min。

将 PET 胶膜裁剪成 2.5 cm×26.0 cm 的条形样品, 对裁剪好的 PET 胶膜进行面积为 2.5 cm×25.0 cm 平角对接, 并用 2 kg 滚轮对其进行均匀施压, 将其用夹头固定在万能拉伸机上, 拉伸速率设定为 100 mm/min, 得到剪切曲线。将 PET 胶膜制成 2.5 cm×12.5 cm 的条形样品, 然后弯曲制成周长为 98 mm 的标准环形, 使得环形胶带的有胶一侧向外与标准试验钢板接触, 以 300 mm/min 的速率向上拉, 测定其初粘力值, 取五次实验的平均值。将 PET 胶膜制成 2.5 cm×25.0 cm 的条形样品, 对裁剪好的 PET 胶膜进行面积为 2.5 cm×20.0 cm 的 T 形剥离制样, 并用 2 公斤滚轮对其进行均匀施压, 在 KJ-1065 系列拉伸机上进行剥离, 剥离速率为 300 mm/min, 测定其剥离力, 取五次实验的平均值。

选取在 4.0 cm×4.0 cm 的四氟板中制备的乳胶膜样品, 测定其质量为 M_0 , g; 将裁剪好的滤纸置于 70.0 °C 的烘箱中干燥 6 h, 称得质量为 M_1 , g, 将干燥好的乳胶膜装入滤纸袋中, 抽提 72 h, 取出烘干后测得其质量为 M_2 , g, 样品的凝胶率 G 计算公式如下:

$$G/\% = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \times 100.$$

2 结果与讨论

2.1 黏合剂乳液的制备

采用细乳液聚合制备黏合剂粒子,单体细乳液的制备及其聚合反应过程见图 1。制备纯 PAcr 黏合剂粒子的聚合机理较为简单,即为丙烯酸脂类单体的自由基共聚合反应。相对而言,制备 PAcr/PU 黏合剂粒子的反应较为复杂,丙烯酸酯类单体的自由基共聚合反应与异氰酸酯和 PCL 二醇的聚加成反应同时进行。为提高黏合剂的内聚力,引入了一定量含羟基的乙烯基单体 HEMA,其分子中所含的羟基能参与聚加成反应,乙烯基能参与自由基共聚合反应。由于 HEMA 的加入,PU 组分在黏合剂粒子内部以多种形式存在,包括简单的物理共混、接枝和交联(图 1)^[12]。在 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂粒子中,表面乙烯基修饰的 SiO₂ 粒子通过接枝反应化学接入 PAcr 和 PU 构成的网络中,形成一定数量的颗粒交联点(图 1)。

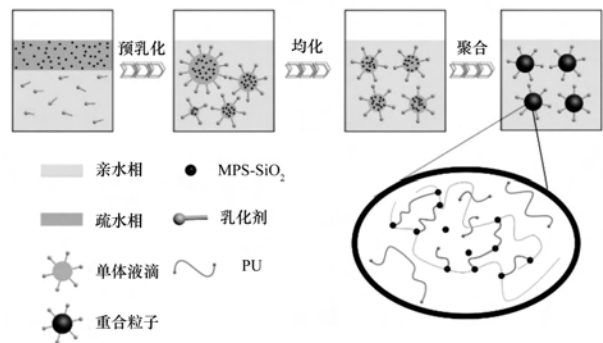


图 1 单体细乳液的制备及其聚合反应示意

在本文涉及的三类体系中,聚合反应均能顺利进行,各体系的最终转化率接近或超过 90%(表 1)。反应前后体系均未出现凝胶状产物,说明体系的胶体稳定性良好。此外,所制乳液具有优异的储存稳定性,放置 6 个月未出现明显的沉淀、分层、絮凝或变色等现象。由表 1 可知,纯 PAcr 黏合剂粒子的 Z 均粒径为 104 nm,向体系引入 IPDI 和 PCL 二醇,制得的 PAcr/PU 黏合剂粒子的粒径显著增加到 128 nm,进一步引入 SiO₂ 粒子后制得的 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合粒子的粒径增加至 147 nm。一方面,由于 PCL 二醇及 SiO₂ 组分的引入,单体相的黏度有所上升,使得超声分散难度增加,最终导致单体液滴尺寸及最终的黏合剂粒子尺寸的增加;另一方面,IPDI 分子中的 NCO 基团较为活泼,加入 IPDI 后引起的副反应会导致粒子稳定性下降,进而导致黏合剂粒子的尺寸增加。为抑制 IPDI 的副反应,提

高反应体系的稳定性,需向体系引入一定量的 pH 缓冲剂 NaHCO₃,确保聚合反应始终在近中性的条件下进行。PU 和 SiO₂ 组分的引入对黏合剂粒子的尺寸分布影响不大,各体系制得的黏合剂粒子 PDI 均在 0.290 左右。

表 1 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 的乳胶性能

样品名称	PU/ wt%	2-EHA/ SiO ₂ 分散液/g	粒径 /nm	PDI	C /%	G /%
PAcr	0	0	104	0.293	87	3
PAcr/PU	3.96	0	128	0.293	90	88
PAcr/PU/SiO ₂	3.96	2.00	147	0.289	92	91

图 2 为 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂粒子的红外谱图。由图 2 可知,PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂粒子的谱线中,NCO 基团在 2260 cm⁻¹处的特征吸收峰消失,说明 IPDI 已经反应完全^[12]。此外,PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂粒子的谱线上,3370、1730、1554 和 1240 cm⁻¹处分别出现了 N—H 的伸缩振动峰、C=O 的伸缩振动峰、C—N 伸缩振动和 N—H 的弯曲振动峰以及 C—O 的伸缩振动峰,表明形成了一NHCOO—基团。

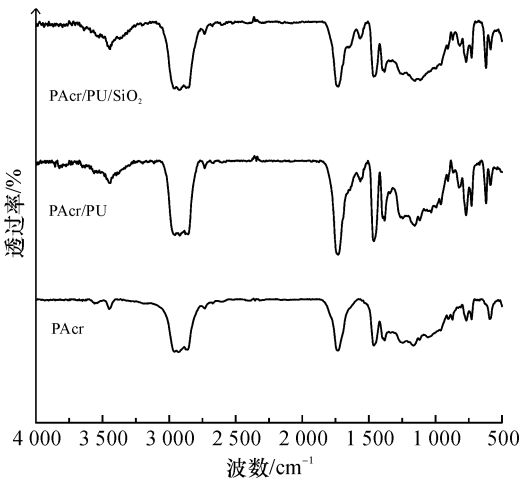


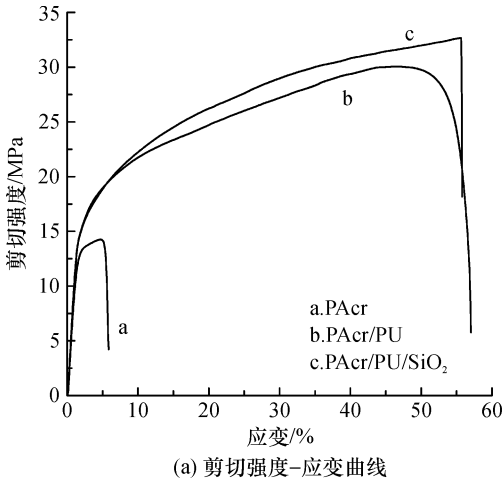
图 2 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂粒子的红外光谱图

为表征 PU 预聚体和 MPS-SiO₂ 的加入对黏合剂交联程度的影响,测定了三种黏合剂的凝胶率,结果见表 1。纯 PAcr 黏合剂的凝胶率仅为 3%,加入了 IPDI、HEMA 和 PCL 二醇后,PAcr/PU 黏合剂的凝胶率显著增加至 88%。由此可见,PU 组分的引入能在黏合剂粒子内部高效地形成交联的聚合物网络。如前所述,MPS-SiO₂ 粒子能通过表面接枝反应,形成颗粒交联点,因此与 PAcr/PU 黏合剂相比,PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的凝胶率进一步升高。

2.2 黏合剂的粘接性能

2.2.1 胶膜的剪切强度

图 3(a)是 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂胶膜的剪切强度-应变曲线,图 3(b)为三种黏合剂胶膜的断裂强度和断裂伸长率。由图 3 可知,在进行剪切时,纯 PAcr 黏合剂由于分子间作用力弱,聚合物链与链之间易解离,黏合剂层会发生内聚破坏,所以该胶膜的断裂强度和断裂伸长率均很低。与 PAcr 相比,PAcr/PU 黏合剂胶膜的断裂强度和断裂伸长率均显著提高,分别为 PAcr 胶膜的 2.1 倍和 9.8 倍。这主要是由于 PU 与 PAcr 组分通过化学键链接,形成交联网络结构,内聚力上升,胶



膜抵抗剪切作用的能力增强,使得断裂强度增加。聚合物网络中,PAcr 分子链较为柔顺,另外,与小分子交联剂相比,PU 形成的交联点间分子链较长,因此,虽然 PAcr/PU 黏合剂的凝胶率较高,但其仍具有较好的韧性,能获得较高的断裂伸长率^[13]。与 PAcr/PU 胶膜相比,PAcr/PU/SiO₂ 胶膜的断裂强度增大 8.7%,断裂伸长率增大 20.0%。这主要是因为引入的 MPS-SiO₂ 能通过表面接枝反应接入聚合物网络,形成一定数量的颗粒交联点,能在一定程度上提升胶膜的内聚力。此外,引入无机颗粒本身亦能一定程度上提升胶膜的强度。

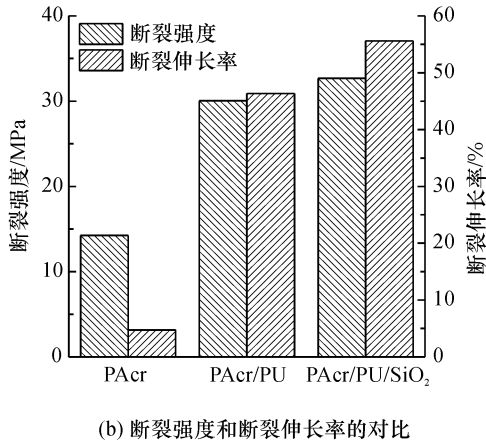


图 3 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂胶膜的剪切强度—应变曲线及断裂强度和断裂伸长率的对比

2.2.2 黏合剂的初粘力和剥离力

图 4 是 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 三种黏合剂的初粘力和剥离力。初粘力主要由软单体决定,而剥离力主要依赖于胶膜的内聚力。纯 PAcr 黏合剂是由丙烯酸酯类软单体聚合而来,其分子链间作用力小,内聚力弱,故在三种黏合剂中,其初粘力最高,剥离力最低。而 PAcr/PU 黏合剂存在交联结构,导致其分子链运动受限,粘附力下降,内聚力上升,在三种黏合剂中其初粘力和剥离力均居中。对于 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂,MPS-SiO₂ 的加入起到了类似于硬单体的作用,使其粘附力下降,而又因 MPS-SiO₂ 形成的颗粒交联点,提升了胶膜的内聚力,故该黏合剂的初粘力最小,但剥离力最大。

2.3 黏合剂的热性能

图 5 为 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的 DSC 曲线。由图 5 可知,PAcr 黏合剂的玻璃化转变温度(T_g)为 -32.9 ℃,PU 的加入促使 PAcr/PU 黏合剂内部形成交联网络结构,导致链段运动受限程度增加,使得 PAcr/PU 黏合剂的 T_g 上

升至 -22.4 ℃。对于 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂而言,除了引入 PU 引起的交联作用外,MPS-SiO₂ 作为硬组分本身会限制聚合物链段的运动能力,此外,MPS-SiO₂ 还会参与形成交联网络,进一步提升黏合剂聚合物链段运动的受限程度,因此 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的 T_g 进一步上升至 -19.8 ℃。但须指出的是,PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的 T_g 仍远低于室温,因此其能体现出较优的综合粘接性能。

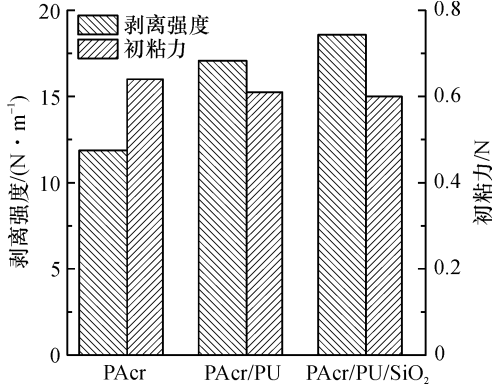


图 4 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的初粘力和剥离强度

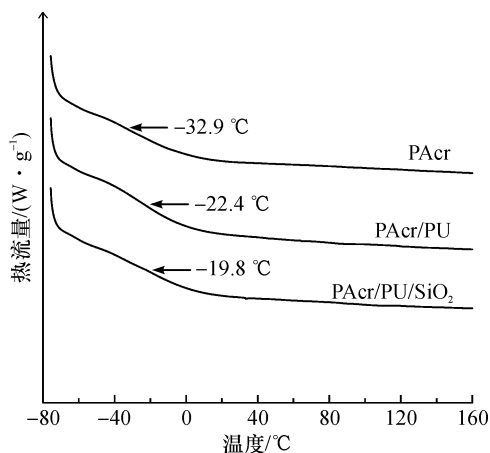


图 5 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂的 DSC 曲线

3 结 论

本文利用细乳液聚合法制备 PAcr、PAcr/PU 和 PAcr/PU/SiO₂ 三种纳米黏合剂乳液,系统研究了不同黏合剂粒子的颗粒特征、微结构、凝胶率等结构参数以及黏合剂的剪切强度、初黏力和剥离力等粘接性能,主要研究结果如下:

a) 引入 IPDI、PCL 二元醇、HEMA 和 MPS-SiO₂ 等组分后,黏合剂的凝胶率显著增加,说明黏合剂粒子内成功形成了交联的网络结构。

b) 与 PAcr 黏合剂胶膜相比,PAcr/PU 黏合剂胶膜的断裂强度和断裂伸长率分别提升了 2.1 倍和 9.8 倍,PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂在 PAcr/PU 黏合剂胶膜的基础上进一步提升了 8.7% 和 20.0%。

c) 引入 PU 和 SiO₂ 组分能一定程度上提升黏合剂的剥离强度,降低黏合剂的初黏力,总体而言,PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂具有较优的综合粘接性能。PAcr/PU/SiO₂ 黏合剂优异的性能可归咎于 PU 和 SiO₂ 通过接枝反应化学链接到交联网络中,提高了各组分的相容性和分散均匀性。

参考文献:

- [1] Zhao C, Shen Y Z, Du C W et al. Evaluation of waterborne coating for controlled-release fertilizer using wurster fluidized bed [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(20): 9644-9647.
- [2] Barbour M. Waterborne & solvent based acrylics and their end user applications [M]. New York: Wiley, 1996:142-149.
- [3] Daniloska V, Carretero P, Tomovska R, et al. High-performance adhesives resulting from spontaneous

formation of nanogels within miniemulsion particles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (5): 3559-3567.

- [4] Udagama R, Degrandi-Contraires E, Creton C, et al. Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications [J]. Macromolecules, 2011, 44 (8): 2632-2642.
- [5] Lopez A, Degrandi-Contraires E, Canetta E, et al. Waterborne polyurethane-acrylic hybrid nanoparticles by miniemulsion polymerization: Applications in pressure-sensitive adhesives [J]. Langmuir, 2011, 27 (7): 3878-3888.
- [6] Khan U, May P, Porwal H, et al. Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 (4): 1423-1428.
- [7] Daniloska V, Keddie J L, Asua J M, et al. MoS₂ nanoplatelet fillers for enhancement of the properties of waterborne pressure-sensitive adhesives [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6 (24): 22640-22648.
- [8] Diaconu G, Micusik M, Bonnefond A, et al. Macroinitiator and macromonomer modified montmorillonite for the synthesis of acrylic/MMT nanocomposite latexes [J]. Macromolecules, 2009, 42 (9): 3316-3325.
- [9] 吴立霞,许戈文,黄毅萍.聚氨酯-丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 核壳型乳液的合成及表征[J].精细化工,2013,30(10): 1086-1091.
- [10] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, 26 (1): 62-69.
- [11] 陈群.含 SiO₂ 的细乳液聚合体系中纳米复合粒子形成效率和颗粒特征的调控[D].杭州:浙江理工大学, 2017:28-29.
- [12] Degrandi-Contraires E, Lopez A, Reyes Y, et al. High-shear-strength waterborne polyurethane/acrylic soft adhesives [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2013, 298(6): 612-623.
- [13] Fei G, Yan T, Wang H, et al. Micromorphology, phase behavior, and properties of environmental, multi-cross-linked polyurethane/polyacrylate microemulsions based on in situ surfactant-free polymerization[J]. Colloid and Polymer Science, 2017, 295(10): 1743-1755.

(责任编辑:刘国金)



钙钛矿 PbTiO_3 纳米片对金红石相 TiO_2 微纳结构晶体生长的调控

端木佳杰, 程睿珊, 尹思敏, 袁永锋, 郭绍义

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 采用水热法制备三维自组装结构的金红石相 TiO_2 微米球, 然后在反应体系中引入单晶钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片, 制备顶端具有规则刻面的金红石相 TiO_2 纳米棒。利用 XRD、SEM 和 TEM 分析产物的物相和微结构, 并研究修饰剂对产物形貌的影响。结果表明: 制备的金红石相 TiO_2 微米球形貌规则, 其尺寸为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$; 制备的金红石相 TiO_2 纳米棒长约 100 nm, 直径约 20 nm, 且分散性良好; 对比二者晶体生长过程发现, 钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片在水热过程中充当了模板, 为 TiO_2 纳米棒的形成提供基本的骨架, 起到了诱导晶体生长的作用, 有效防止了 TiO_2 纳米棒的三维团聚。

关键词: 金红石相 TiO_2 ; 自组装; 模板法; 水热法

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0314-05

Regulation of rutile TiO_2 micro/nanostructures by the effect of Perovskite PbTiO_3 Nanoplates

DUANMU Jiajie, CHENG Ruishan, YIN Simin, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi

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

Abstract: Three-dimensional self-assembled rutile phase TiO_2 microspheres were prepared with hydrothermal method. On this basis, single crystal perovskite phase PbTiO_3 nanosheets were introduced into the reaction system to produce rutile phase TiO_2 nanorods with regular facets at the top. The phase and microstructures of the products were analyzed with XRD, SEM and TEM, and the effect of modifier on the morphology of the products was studied. The results show that the rutile phase TiO_2 microspheres are regular in shape with a size of about $1\sim 2\ \mu\text{m}$, and the rutile phase TiO_2 nanorods are about 100 nm in length and 20 nm in diameter with good dispersion. Comparison of the growth process of the two crystals shows that the perovskite phase PbTiO_3 nanosheet acts as a template in hydrothermal process, provides the basic framework for the formation of nanorods, acts to induce the growth of the crystals, and prevents three-dimensional aggregation of TiO_2 nanorods.

Key words: rutile TiO_2 ; self-assembly; template method; hydrothermal method

0 引言

二氧化钛(TiO_2)是一种典型的半导体功能材料,同时也是一种良好的紫外光催化剂,其禁带宽度约为 3.2 eV,在功能材料领域备受研究者关注^[1-2]。

TiO_2 具有三种晶型,包括锐钛矿、金红石和板钛矿^[3],其中金红石相 TiO_2 通常是通过锐钛矿相 TiO_2 在高温下煅烧而获得的,由于高温煅烧反应容易导致所制备的晶体材料产生严重团聚,且晶粒的形貌和尺寸难以调控。为获得形貌规则、优良性能

的 TiO_2 , 研究出低成本、低温度的金红石相 TiO_2 制备方法对探索该类型晶态的半导体材料特性具有十分重要的理论和应用价值。晶体的性能取决于晶体的生长调控和微结构, 通过调控晶体的生长和微结构合成不同形貌的 TiO_2 , 是调控其光催化、分解水、杀菌消毒等性能的关键。 TiO_2 纳米棒与其他形态的纳米 TiO_2 材料相比, 具备有较大的比表面积、易分离的光生电子—空穴对、重复利用率高等优点, 对于提高 TiO_2 的光催化性能和吸附性能有显著效果。

纳米 TiO_2 晶体的性能与其本身微结构有着紧密的联系。通过对 TiO_2 微结构进行调控, 来改进和提高其性能的研究引起极大关注。Moghimi 等^[4]采用微波辅助水热法, 通过控制结晶的时间和温度, 制备了平均尺寸为 4 nm 的 TiO_2 纳米粒子, 并将其作为一种疏水添加剂应用于聚合物超滤膜中, 取得了良好的效果。Jia 等^[5]则采用模板法, 以 CaTiO_3 为模板, 通过拓扑合成方法制备了具有合适钛矿和金红石比例的中空 TiO_2 盒。与纳米粒子相比, 具有层状结构的 TiO_2 空心盒对亚甲基蓝有机污染物具有良好的光催化降解性能。目前, 主要通过添加表面活性剂、大分子结构修饰剂、阴阳离子等方式^[6]来对 TiO_2 的形貌进行调控。最新研究表明: 在水热体系中添加无机盐作为表面活性剂可调控二元氧化物及三元氧化物等功能材料的晶体生长, 通过控制其形貌来改进其性能。Chao 等^[7]首次采用水热法成功制备了单分散的单晶铁电 PT 纳米片, 并对 PT 纳米片的“自模板”生长机制进行了研究, 所述 Pb_3O_4 片在碱性溶液中会马上生成, 并为 PT 纳米片的形成提供了基本的骨架, TiO_2 粒子则吸附并镶嵌在铅的氧化物骨架中形成薄片, 所得薄片在静电力的作用下沿薄片垂直的方向上叠加, 经过表面重构和 Ostwald 熟化过程, 将会形成 PT 纳米片。王永刚等^[8]通过在水热条件下加入 KNO_3 , 利用无机盐离子来作为调控因子生成得到 BiFeO_3 , 并随着水热反应时间的延长, 能够得到片状 BiFeO_3 。

本文采用水热法来制备顶端具有规则刻面的纳米棒团聚型自组装生长的金红石相 TiO_2 微米球, 并在此基础上引入单晶钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片作为修饰剂, 利用水热法制备出具有规则刻面的金红石相 TiO_2 纳米棒。将钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片作为修饰剂来参与水热反应, 此方法操作简单易行, 低碳环保, 成本较低, 有望在材料、光催化等领域得到

很好的应用。

1 实验

1.1 实验原料

硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$), 钛酸四正丁酯($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, TBOT), 硝酸(HNO_3), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 均为分析纯, 来自国药集团化学试剂。单晶钙钛矿 PbTiO_3 纳米片粉末为实验室水热法自制。

1.2 实验方法

分别量取 35 mL 去离子水加入两个烧杯中, 标记为溶液 1 和溶液 2, 再向每个烧杯中加入 0.22 g $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 采用超声震荡方式, 备用。然后, 向溶液 1 和 2 中分别加入 5.00 mL 的 HCl , 以及 0.25 mL 的 TBOT, 充分搅拌获得混合悬浊液 1 和 2。

将混合悬浊液 1 转移到体积为 50.00 mL 的聚四氟乙烯反应釜内胆中, 用去离子水调节其体积到反应釜内胆容积的 80%, 继续搅拌 2 h, 得到前驱体 1。在混合悬浊液 2 中加入 0.20 g 的实验室水热法自制单晶钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片粉末(纳米片边长为 600 nm, 厚度为 150 nm), 充分搅拌分散, 并将混合悬浊液 2 转移到体积为 50.00 mL 的聚四氟乙烯反应釜内胆中, 用去离子水调节其体积到反应釜内胆容积的 80%, 继续搅拌 2 h, 得到前驱体 2。将两个反应釜内胆置于反应釜中, 密闭, 于 200 °C 的炉中反应 12 h。取出样品, 清洗、烘干, 得到样品 1 和样品 2。样品 1 为顶端具有规则刻面的纳米团聚行自组装生长的金红石相 TiO_2 微米球, 样品 2 为具有规则刻面的金红石相 TiO_2 纳米棒。

1.3 材料表征分析

使用 D8 Discover X 射线衍射仪(XRD, 德国 Bruker 公司)对产物进行结构和物相分析, 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 波长 λ 为 0.15 nm, 扫描速度为 5°/min, 扫描范围为 10°~80°。使用 ULTRA-55 场发射扫描电镜(FE-SEM, 德国蔡司公司)表征材料的微观形貌。使用 JEM-2100 型的透射电子显微镜(TEM, 日本电子公司)进一步表征材料精细结构, 其工作电压为 4 kV。

2 结果与分析

2.1 TiO_2 微米球和 TiO_2 纳米棒的物相分析

图 1 为未添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 纳米片和添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 片的 XRD 图谱。对比发现, XRD 图谱中特征衍射峰与金红石相 TiO_2 的标准衍射图(JCPDS: 21-1276)一致, 没有出现其他物相衍

射峰,所呈现的衍射峰峰型尖锐,表明 PbTiO_3 纳米片结晶良好,且其(110)晶面的衍射峰强度最强。由此可以认为单晶钛酸铅 PbTiO_3 纳米片的加入并没有改变产物的物相,(110)晶面由于单晶钛酸铅 PbTiO_3 纳米片的加入,其衍射峰强度明显提高。

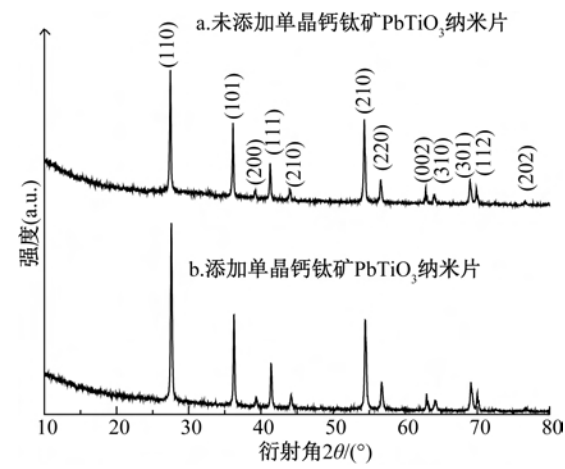


图1 水热法制备的 TiO_2 样品的 XRD 图谱

2.2 TiO_2 微米球和 TiO_2 纳米棒结构的形貌分析

图2为水热法制备的 TiO_2 微纳结构样品的 SEM 照片。由图2(a)可以看出,未添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 纳米片,即仅以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源所制备的金红石相 TiO_2 微米球,其尺寸为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,形貌清晰。由图2(b)中的局部高倍 SEM 可见,所制备的金红石相 TiO_2 微米球是由大量的顶端具有金字塔结构的纳米棒以自组装的形式团聚而成。

由图2(c)可以看出以单晶钙钛矿 PbTiO_3 纳米片和钛酸四丁酯(TBOT)共同作为钛源生成的 TiO_2 纳米棒径向尺寸为 $20\ \text{nm}$,长度尺寸为 $100\ \text{nm}$,表面比较光滑,且顶端具有规则刻面,形貌尺寸比较均匀为棒状结构。图2(d)是该条件下所得样品局部的

高倍 SEM 照片,由图可见,纳米棒的形状十分均匀且未产生明显的团聚。

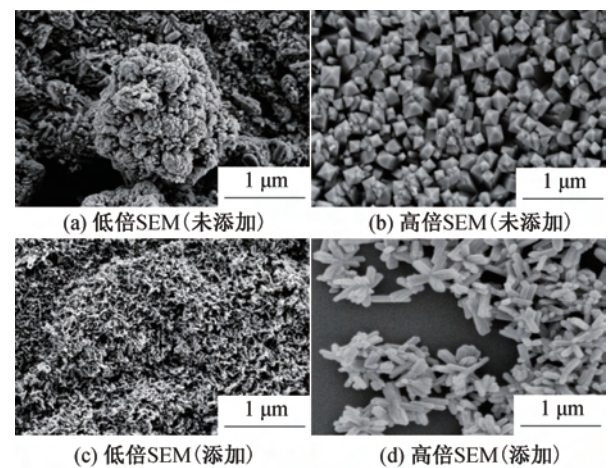


图2 添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 纳米片前后水热法制备的 TiO_2 微纳结构样品 SEM 照片

2.3 TiO_2 微米球和 TiO_2 纳米棒生长机理的研究

为了进一步研究未添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 纳米片和添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 片的晶体生长差异性,对实验过程中反应时间系列的 TiO_2 微米球样品进行了系统研究。图3是未添加单晶钙钛矿 PbTiO_3 纳米片的 TiO_2 微米球样品的 SEM 照片,其中(a)—(e)中的水热时间分别为 $1、2、4、6\ \text{h}$ 和 $8\ \text{h}$ 。从图3中看出,未添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 纳米片水热合成的 TiO_2 微米球样品是由 TiO_2 纳米棒团聚自组装生长而成的。从图3(a)中可以看出,在微米球的外部有很大一部分的絮状物,产物为无规则的块状,块的边缘很不规则,且表面粗糙。但随着反应时间的增长(图3(b—e)),块状样品逐渐变成球形,表面的絮状物减少了,团聚的 TiO_2 纳米棒顶端具有规则的刻面。

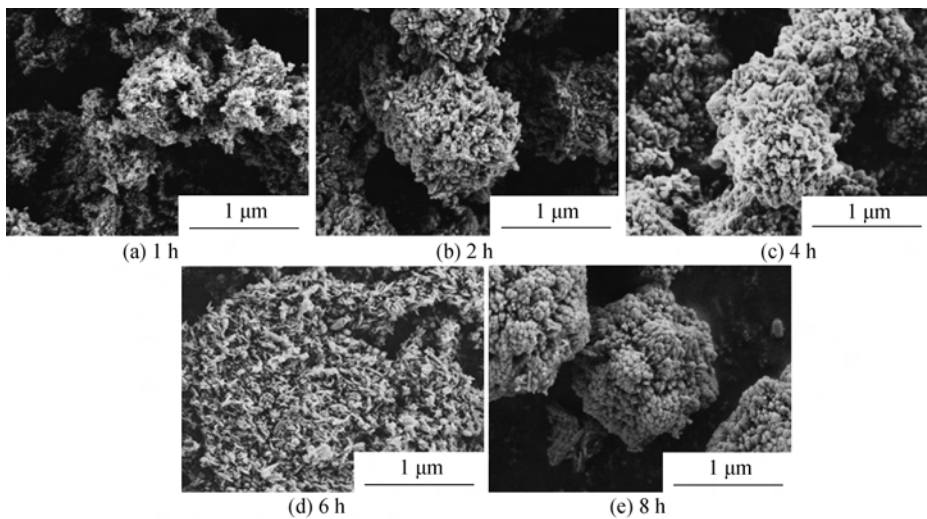


图3 水热反应温度为 $200\ ^\circ\text{C}$ 时,不同反应时间下 TiO_2 微米球的 SEM 照片

以 TBOT、硝酸和去离子水为反应原料,利用水热法制备了由大量的纳米棒以自组装的形式团聚生长而成的金红石相 TiO_2 微米球,研究者们对其生长机制来进行讨论。仲维卓等^[9-10]在对纳米材料水热法制备的研究中发现:在水热的条件下,前驱体在溶液中溶解度增高,形成原子或分子的生长基元,并逐渐成核结晶。当晶体的颗粒尺寸小于 10 nm 时,高指数的晶面就会显露出来,晶粒的表面能也会增大,这时会出现团聚和取向连生的现象。为了降低表面能,晶粒就会以高能面联结的生长方式团聚起来。对于 TiO_2 纳米棒来说,(111)晶面的能量是最高的,而(110)晶面的能量是最低的, TiO_2 纳米棒会因为高能晶面(111)而相互的联结,然后团聚在一

起,逐步形成球状颗粒。

图 4 是添加单晶钙钛矿的 PbTiO_3 纳米片制备所得 TiO_2 样品的 SEM 照片,其中(a)—(e)中的水热时间分别为 1、2、4、6 h 和 8 h。随着反应时间的延长其形貌发生了变化,从图 4(a)中可以看出, TiO_2 纳米棒表层有一部分的絮状物,但随着反应时间的增长,表面的絮状物减少了,纳米棒的表面也变得光滑了。纳米棒形貌比较均匀,长径比大。与未添加单晶钙钛矿 PbTiO_3 纳米片的 TiO_2 样品不同,纳米棒不再团聚。水热时间的延长对形成规整的纳米晶体是有利的,水热反应过程中反应时间越长,晶体生长越充分,形貌演化和结晶程度越完全。

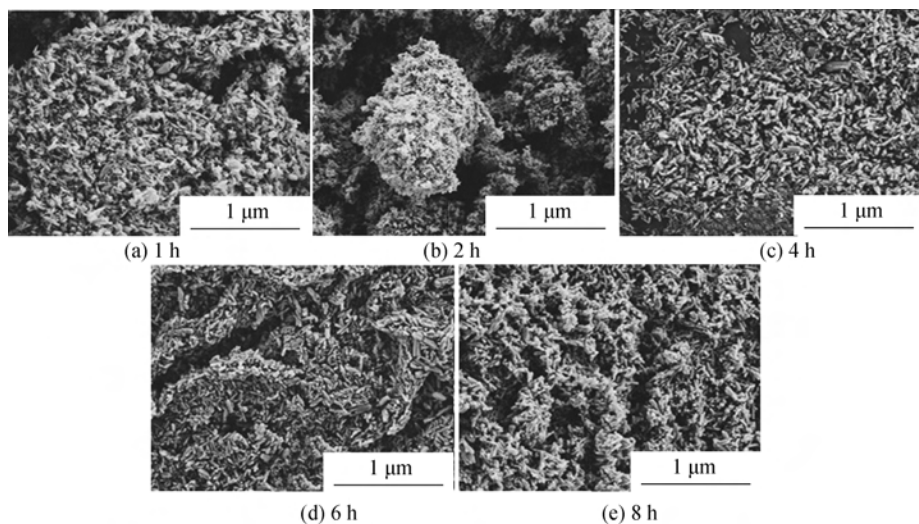


图 4 水热反应温度为 200 ℃时,不同反应时间下 TiO_2 纳米棒的 SEM 照片

基于上述生长机理,对添加了单晶钛酸铅 PbTiO_3 纳米片后水热生成的 TiO_2 纳米棒样品进行了 TEM 表征。图 5(a)是添加单晶钛酸铅纳米片后,在 200 ℃水热条件下水热 12 h 生成的 TiO_2 纳米棒的 TEM 照片。其中可以看出, TiO_2 纳米棒长约为 100 nm,径向尺寸为 20 nm,形貌比较均匀,顶端具有规则刻面。图 5(b)是添加单晶钛酸铅纳米片后,在 200 ℃水热条件下水热 12 h 生成的 TiO_2 纳米棒的 HRTEM。HRTEM 图像显示出了此晶面的规律性,其晶面的间距为 0.32 nm,与金红石相 TiO_2 的(110)晶面条纹间距 0.32 nm 相当,且与 XRD 图谱中的最强峰晶面相符。

以 TBOT、钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片、硝酸和去离子水为反应原料,利用水热法制备了顶端具有规则刻面的金红石相 TiO_2 纳米棒,并研究了其生长机理。目前在众多的对材料的形貌和尺寸控制的合成方法

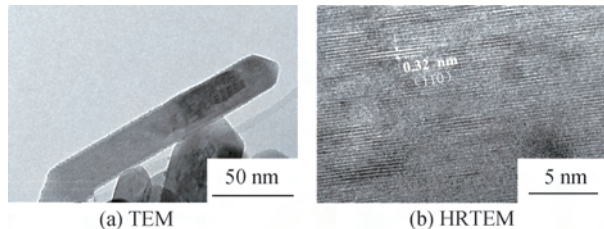


图 5 200 ℃水热温度下,水热 12 h 得到的金红石相 TiO_2 纳米棒的 TEM 和 HRTEM 照片

中,模板法^[11-12]特别是软模板法是一种很有效的方法。在合成 TiO_2 纳米棒的试验中,单晶钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片就充当了模板(自模板)和钛源的作用^[7]。基于以上的观察,对其生长机理做出了如下的推测:在酸性溶液中由单晶 PbTiO_3 纳米片形成的骨架迅速生成,并为 TiO_2 纳米棒的形成提供了有利的模板和充分的物质基础,钛酸四丁酯在水热的条件下形成的 TiO_2 粒子吸附到骨架上,形成了 TiO_2 纳米棒。

3 结 论

本文采用水热法以单晶钙钛矿 PbTiO_3 为修饰剂,成功制备了顶端具有规则刻面的 TiO_2 纳米棒,并对其生长机理进行了探讨,主要研究结论如下:

a)在 200 ℃水热条件下,水热 12 h,以钛酸四丁酯为钛源,进行水热反应,得到了由大量纳米棒自组装团聚生长形成的金红石相 TiO_2 微米球,且纳米棒顶端为具有规则暴露面的四面体形,其尺寸为1~2 μm ,形貌均匀;根据实验和晶体学分析结果,认为 TiO_2 微米球是为了降低表面能,晶粒以高能面联结的生长方式团聚起来形成。

b)在 200 ℃水热条件下,水热 12 h,添加单晶钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片作为共同钛源,得到了长为 100 nm,直径 20 nm 分散性良好的 TiO_2 纳米棒; TiO_2 纳米棒顶端具有规则刻面,其中单晶钙钛矿相 PbTiO_3 纳米片,起到了钛源和分散的作用,并充当了模板,在酸性溶液中马上生成并为 TiO_2 纳米棒的形成提供基本的骨架,起到了诱导晶体生长的作用,防止了 TiO_2 纳米棒的三维团聚。

参考文献:

[1] Ni J, Gao J, Geng X, et al. Controllable synthesis of TiO_2 nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities[J]. *Applied Physics A*, 2017, 123(3): 186.
[2] Reza K M, Kurny A, Gulshan F. Parameters affecting the

photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : A review[J]. *Applied Water Science*, 2017, 7(4): 1569-1578.
[3] 任达森. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛薄膜及其光致特性研究[D]. 上海: 复旦大学, 2004: 3-7.
[4] Moghimifar V, Raisi A, Aroujalian A, et al. Preparation of nano crystalline titanium dioxide by microwave hydrothermal method[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 829: 846-850.
[5] Jia C, Zhang X, Yang P. Construction of anatase/rutile TiO_2 hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 430: 457-465.
[6] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, et al. Anatase TiO_2 single crystals with a large percentage of reactive facets[J].*Nature*, 2008, 453(7195): 638-641.
[7] Chao C, Ren Z, Zhu Y, et al. Self-templated synthesis of single-crystal and single-domain ferroelectric nanoplates[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(37): 9417-9421.
[8] 王永刚. 钙钛矿氧化物纳米结构的水热合成、表征及性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2009: 40-44.
[9] 仲维卓, 华素坤. 纳米材料及其水热法制备(上)[J]. *上海化工*, 1998, 23(11): 25-27.
[10] 仲维卓, 华素坤. 纳米材料及其水热法制备(下)[J]. *上海化工*, 1998, 12(12): 25-27.
[11] 陈彰旭, 郑炳云, 李先学, 等. 模板法制备纳米材料研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(1): 94-99.
[12] 李宁, 刘晓峰, 孔庆平, 等. 浅谈模板法制备纳米材料[J]. *中国高新技术企业*, 2010(3): 178-179.

(责任编辑:刘国金)



$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的制备及可见光催化性能

廖金龙, 朱曜峰

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

摘要: 以三聚氰胺为原料, 通过高温煅烧法制备石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$), 然后在此基础上通过热溶剂法制备石墨相氮化碳/钽酸钠($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$)复合光催化材料。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外(FTIR)、X射线能谱仪(XPS)、紫外可见漫反射(UV-vis)等对其形貌结构进行表征, 并模拟可见光, 探讨 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料对罗丹明 B 染料的光催化降解性能。结果表明: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料具有球状结构, 粒径大小分布均匀; 与纯 NaTaO_3 相比, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的光响应范围拓展至可见光区域, 出现明显红移现象; 可见光催化测试研究表明, 当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 在复合材料的含量为 40 wt% 时, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料具有最佳的光降解性能, 在可见光下反应 120 min, 其对罗丹明 B 的降解率可达 99.6%。

关键词: 钽酸钠; 石墨相氮化碳; 热溶剂法; 可见光催化

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0319-08

Preparation and visible-light photocatalytic properties of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites

LIAO Jinlong, ZHU Yaofeng

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

Abstract: Graphite phase carbon nitride($g\text{-C}_3\text{N}_4$) was obtained with high temperature calcination by using melamine as the raw material, and then the graphite phase carbon nitride/sodium tantalate($g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$) composite photocatalytic material was successfully prepared by solvothermal method. The morphology and structures of the $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites were characterized by Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis). Besides, visible light was simulated to discuss the effect of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites on photocatalytic degradation performance of Rhodamine B. The results indicated that the $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composite presented a spherical structure with uniform particle size distribution. Compared with pure NaTaO_3 , the optical response range of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites was broadened to the visible light region, and the obvious bathochromic-shift phenomenon appeared. Visible light catalysis test showed that, optimum photocatalytic activity of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ composites was achieved when the mass fraction of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ was 40 wt%, and the degradation rate reached 99.6% for rhodamine B under visible-light irradiation for 120 min.

Key words: NaTaO_3 ; $g\text{-C}_3\text{N}_4$; solvothermal reaction; visible light photocatalysis

0 引言

全球环境污染和能源短缺等问题日益突显逐渐对人类赖以生存的空间产生了重大影响。自上世纪90年代以来,光催化半导体材料的发展为解决上述问题提供了有效的技术方案^[1-2]。目前光催化半导体材料如 TiO_2 、 CdS 、 ZnO 、 NaTaO_3 等在光催化降解有机污染物方面的研究备受国内外学者关注^[3-6]。其中, NaTaO_3 由于其具有典型的 ABO_3 型钙钛矿结构和接近 163° 的 $\text{Ta}-\text{O}-\text{Ta}$ 键角,其晶体激发态能量易发生变化,并被 Kudo 等^[7]证实具有比 TiO_2 更高的光催化活性,从而被公认为是极具应用前景的光催化材料之一。

NaTaO_3 与常用光催化材料同样具有较大的禁带宽度(约 4.0 eV),只对太阳光中的紫外光响应,光吸收率较低,量子效率低,限制了它在光催化领域的应用^[8-10]。因此,拓展 NaTaO_3 对可见光的响应范围,提高对太阳能的利用效率,进一步增强材料的光催化效率,是实现 NaTaO_3 光催化材料工业化应用的技术关键。目前光催化材料改性方法中,半导体复合技术是实现光催化材料可见光响应特性并增强其催化性能的最有效方法之一^[11-13]。两种不同的半导体复合由于能级的差异和异质结构的形成,一方面可使光生电子更易发生跃迁,拓展光响应范围;另一方面在光生载流子在迁移过程中有效防止空穴电子对的复合,提高光催化效率^[14-16]。

类石墨型氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)由于其比表面积大、吸附性好、化学稳定性好、电子传导率高,以及禁带宽度窄(2.7 eV)等特性^[17-19]。因此,基于半导体复合技术改性机理,实现 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 NaTaO_3 光催化材料的复合将有利于拓展的可见光响应范围,提高量子效率,增强可见光催化性能。目前,相关报道^[20-21]采用了物理混合或烧结法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 异质结构复合光催化材料,提高催化活性。然而,上述方法所制备的材料分散性能及重复稳定性差,从而影响复合材料的催化性能。为了解决上述问题,本文提出采用一步热溶剂法制备不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料,通过多维度测试表征技术对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的结构和形貌进行分析,研究了罗丹明 B 在可见光下的催化降解,分析了不同 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 含量对复合材料的光催化性能的影响,并探讨了 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的光催化分解机理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

五氧化二钽(Ta_2O_5 ,上海凌颢金属材料有限公司);氢氧化钠(NaOH ,杭州高晶精细化工有限公司);乙二醇($(\text{CH}_2\text{OH})_2$,上海麦克林生化科技有限公司);三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$,上海麦克林生化科技有限公司);罗丹明 B(天津市科密欧化学试剂有限公司);对苯醌、草酸铵、异丙醇(北京化工有限公司)。上述试剂均为分析纯。实验所用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)的制备

将一定量的三聚氰胺于坩埚中,并加入适量的去离子水(三聚氰胺与去离子水的质量比为 2:1),搅拌成糊状后置于烘箱中 100°C 干燥 6 h。再将干燥产物置于管式炉中氮气氛围下,以 $3.05^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至 550°C 下煅烧 3 h,待自然冷却后研磨,以备。

1.2.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化剂的制备

采用一步热溶剂法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料,称取 0.442 g 的 Ta_2O_5 和 5.000 g 的 NaOH 固体,溶于 40 mL 乙二醇和 10 mL 去离子水的混合液中并搅拌均匀,配制成 A 液;再称取不同质量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 粉末置于烧杯中并加入 10 mL 的去离子水,超声使其完全分散,配制成 B 液;然后再将 B 液缓慢加入到 A 液中,混合均匀后转移至聚四氟乙烯反应釜中。在 180°C 温度下反应 18 h。反应产物通过离心分离和去离子水反复洗涤数后置于 80°C 烘箱下干燥 12 h,得到 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料。分别将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 添加量为 0.100、0.150、0.200、0.250 g 制备的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料分别记为 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -20、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -30、 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -50。

1.3 光催化活性评价

光催化降解实验选用 350 W 的氙灯(已过滤紫外光部分)作为可见光光源,以罗丹明 B 为目标污染物,通过在可见光照射下罗丹明 B 的降解能力来评价复合光催化材料的可见光催化活性。将 40 mg 光催化剂试样加入到 40 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中(同一材料配制 5 个试管测试样,用于分析同一材料不同光照时间时的染料的降解浓度),并将其置于光催化反应仪中,先在光反应仪暗箱中搅拌 30 min 以达到吸附脱附平衡。光照开始

后,每隔 30 min 取一次样,离心分离后取上清液,然后用紫外可见近红外分光光度计测定其溶液在 $\lambda = 554 \text{ nm}$ 处(罗丹明 B 的最大吸波波长)的吸光值,并根据朗伯比尔定律计算降解率。

1.4 测试与表征

采用场发射扫描电镜(SEM, Hitachi S-4800)分析复合材料的表面形貌;采用 KBr 压片法对样品进行红外光谱测试(FT-IR, Nicolet-5700);采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker AXSD8-Discover)对材料的晶相结构进行分析,扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$;采用 X 射线光电子能谱仪(K-Alpha)对材料进行元素组成及状态分析,微聚焦单色化($\text{Al K}\alpha$)X 射线源;采用紫外-可见漫反射光谱仪分析试样的紫外可见吸收(UV-Vis, CARY-300), BaSO_4 为标准样品,测试波长范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$;用紫外可见近红外分光光度计(UH4150)测定光催化剂溶液的吸光值。

2 结果与讨论

2.1 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的表面形貌分析

图 1 为 NaTaO_3 和不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的 SEM 图。由图 1(a)可知,纯钽酸钠颗粒呈球形结构,有部分微球发生团聚现象,表面光滑,尺寸粒径约为 $100 \sim 300 \text{ nm}$ 。由图 1(b—e)可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料呈现中空球形结构。图 1(f)为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3\text{-40}$ 复合材料的 TEM 图,透射电镜结果进一步证实了复合材料为中空球形结构。这种结构的形成可能有利于提高其比表面积及增加其活性位点。材料球状结构的形成可能由于以下原因:在热溶剂的作用下, Ta_2O_5 在高温高压下溶解,形成含金属氢氧化物的前驱体,在静电作用和溶液中的乙二醇分子对 NaTaO_3 晶体的定向生长具有一定的抑制而形成微球结构。

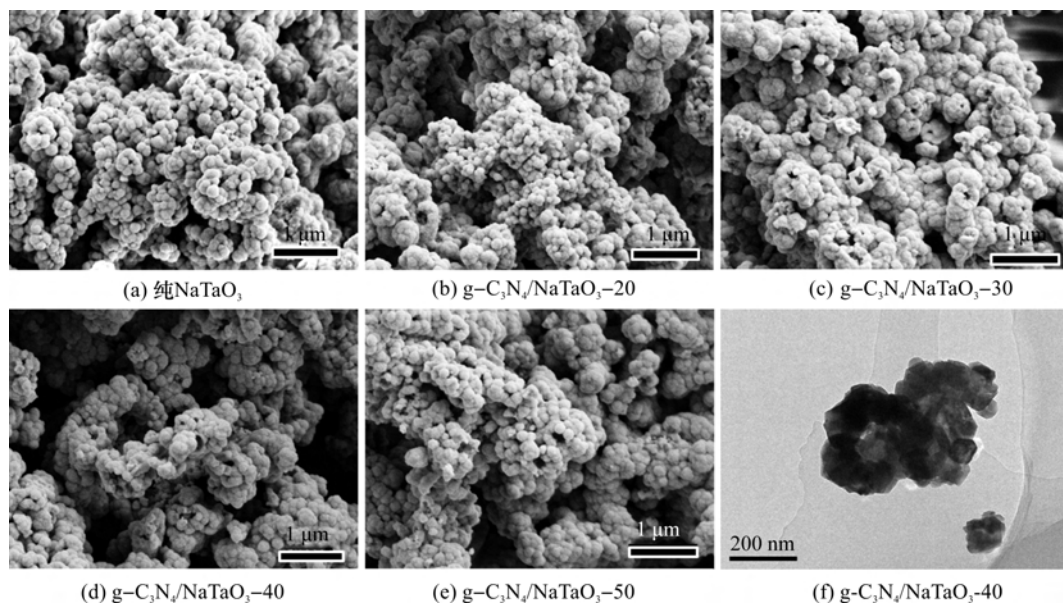


图 1 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料 FE-SEM(a-e)和 TEM(f)图

2.2 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的物相结构分析

图 2 为 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的 XRD 图。如图 2 所示, NaTaO_3 试样 2θ 在 22.9° 、 32.5° 、 40.1° 、 46.6° 、 52.5° 、 57.9° 、 68.2° 、 73.3° 、 77.8° 处出现尖锐的衍射峰,与标准卡片(JCPDS NO.73-0878)的相比可知,上述衍射峰为单斜相 NaTaO_3 的特征衍射峰,且未出现其他杂峰,表明成功制得纯相 NaTaO_3 ^[22]。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 试样在 2θ 为 13.1° 、 28.0° 出现两个衍射峰,与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 标准卡片(JCPDS No. 87-1526)对比可知,上述衍射峰为

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 试样的特征衍射峰,分别对应于(100)和(002)晶面对应^[23-24]。然而,在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料试样中只出现 NaTaO_3 的特征衍射峰,并未发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征衍射峰,这主要是由于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的结晶度较低且 NaTaO_3 的特征衍射峰较强,从而未能发现 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征衍射峰。

2.3 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的红外光谱分析

图 3 为样品纯 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 的红外光谱图。如图 3 所示, NaTaO_3 试样在 $500 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现明显

的吸收峰,这归因于 Ta—O—Ta 键的振动峰,在 1658 cm^{-1} 和 3600 cm^{-1} 处的吸收峰归因其表面吸附水的 O—H 伸缩振动峰^[25]。g-C₃N₄ 试样在 800 cm^{-1} 附近出现明显的吸收峰,这是 C—N 杂环的弯曲振动的特征吸收峰;其在 $1200\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰为芳香族 C=N 的振动和 C—N 特征吸收峰^[26]。与 NaTaO₃ 和 g-C₃N₄ 试样对比可知, g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料具有各组分的特征吸收峰,且特征吸收峰未出现偏移(蓝移或红移),这表明复合材料的形成未对组分结构产生影响。

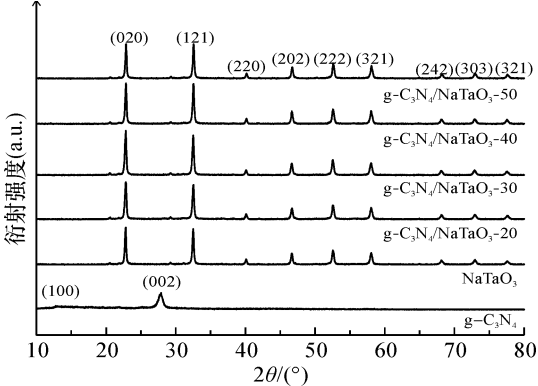


图2 纯 NaTaO₃、g-C₃N₄ 及不同 g-C₃N₄ 含量的 g-C₃N₄/NaTaO₃ 的 XRD 图

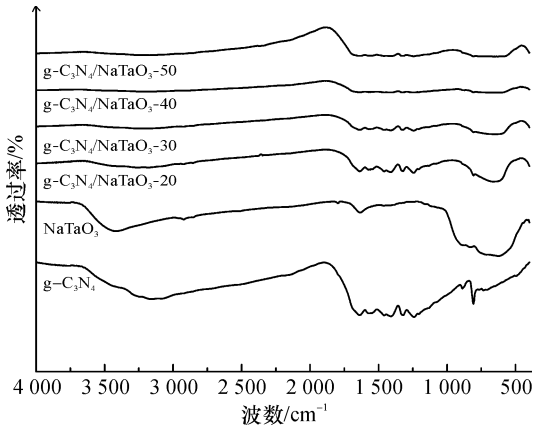
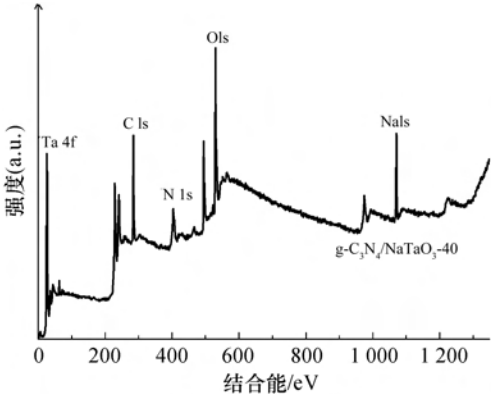


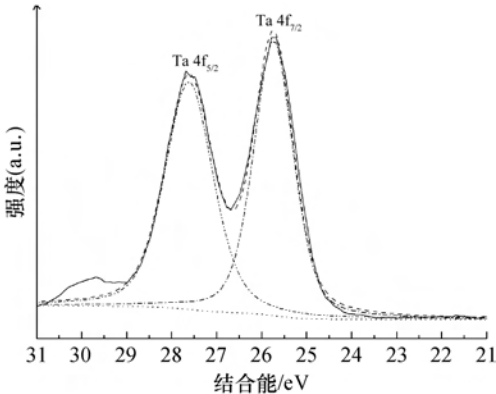
图3 纯 NaTaO₃、g-C₃N₄ 及不同 g-C₃N₄ 含量的 g-C₃N₄/NaTaO₃ 的 FTIR 图谱

2.4 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合光催化材料的化学组成

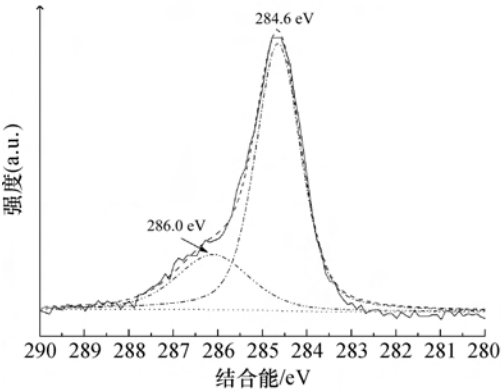
图4为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的 XPS 谱图。如图4(a)为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料的全谱图,由图可知, g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料含有 C、N、Ta、O、Na 元素。图4(b)为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料 Ta 元素的分峰拟合图,在 25.8 eV 和 27.8 eV 结合能处出现的衍射峰分别对应于 Ta4f_{7/2}、Ta4f_{5/2} 的特征峰,这表明 Ta 元素以 TaO₃⁻ 形式存在^[25]。图4(c)为 g-C₃N₄/NaTaO₃ 复合材料 C 元素的分峰



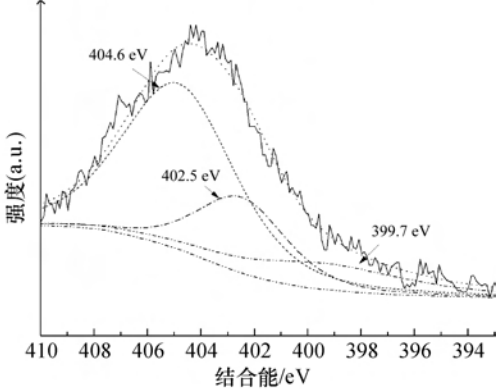
(a) 复合材料的XPS全谱图



(b) Ta 4f分谱图



(c) C 1s分谱图



(d) N 1s分谱图

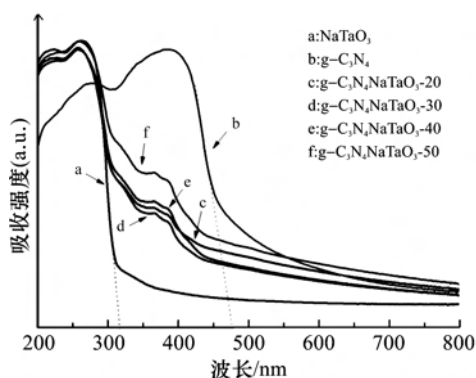
图4 为 g-C₃N₄/NaTaO₃-40 复合材料的 XPS 谱图及 Ta4f、C1s、N1s 分谱图

拟合图,在 284.6 eV 和 286.0 eV 处出现的衍射峰峰,分别对应 sp^2 杂化形式的 C—C 峰和 sp^3 杂化形式的 C—N 峰^[27]。图 4(d) 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料 N 元素的分峰拟合图,其中在 399.7、402.5、404.6 eV 处出现的衍射峰分别对应于 sp^2 杂化形式 (C—N=C) 峰和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中 (N—(C)₃) 峰及杂环化合物中的 N—H 峰^[28-29]。

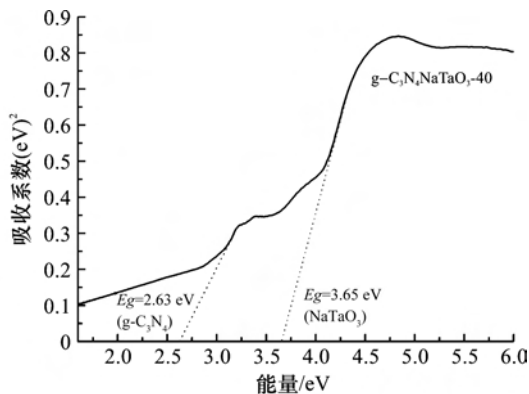
2.5 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的光吸收性能

图 5(a) 为试样 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的紫外-可见漫反射图谱,由图可知:纯 NaTaO_3 对紫外光有较强的吸收,吸收带边为 310 nm;纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 试样具有较好的可见光吸收

性能,吸收带边为 450 nm;与纯 NaTaO_3 试样相比, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料对紫外光和可见光都有明显的吸收,同时出现了 310 nm 和 430 nm 的光吸收带边,吸收峰位置发生红移现象。此外,根据计算禁带宽度公式: $(\alpha h_\nu)^2 = A(h_\nu - E_g)$, 其中,式中 α 为半导体的吸光指数, h_ν 为光子能量, A 为常数, E_g 为半导体的禁带宽度。根据 $(\alpha h_\nu)^2 - h_\nu$ 关系曲线图 5(b) 计算得,纯 NaTaO_3 和纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的禁带宽度分别为 3.97 eV 和 2.75 eV; $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 试样中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaTaO_3 的禁带宽度分别为 2.63 eV 和 3.65 eV。 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的引入可以增强复合材料对光的吸收特性,同时减小其禁带宽度。



(a) 复合材料的UV-Vis DRS谱图



(b) 复合材料的吸收系数与光子能量图谱

图5 为 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及不同含量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 的光吸收性能图

2.6 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料的光催化性能

图 6 为纯 NaTaO_3 、纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 及 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料在可见光照射下光催化降解罗丹明 B 的光降解曲线及降解速率图。如图 6(a) 中所示,在可见光光照 120 min 后,纯 NaTaO_3 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 对罗丹明 B 的降解率分别为 17.22%、44.50%、99.60%。相比于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 NaTaO_3 试样相比, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料光催化性能有了较大的提高,当复合材料中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量达到 40 wt% 时,复合材料试样表现出最佳的可见光催化活性。而当复合材料中 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量超过 40 wt% 时, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料降解罗丹明 B 的能力明显下降。这主要是由于:随着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的增加, NaTaO_3 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 形成良好的协同效应,有利于光生电子空穴对的分离,延长了光生电子与空穴的寿命,提高了光催化活性;当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量超过 40 wt% 时,复合材料的光催化活性开始降低,可能有以下原因:一方面由于两种组分之间的协同作用减弱,破坏了载流子的传输;另一方面是大量的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 将钽酸钠表面覆盖,使活性位点减少,影响

材料表面活性物种与目标降解物接触,致使复合光催化活性降低。图 6(b) 为光催化材料的降解动力学曲线,为一级动力学模型: $-\ln(C_t/C_0) = kt$, 其中 k 为反应常数, C_0 为初始浓度, C_t 为 t 时刻浓度。由图可知, $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 试样具有最大的降解速率,其反应常数为 0.0243 /min。且复合材料催化降解速率随着 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 含量的不断增加而提高,当含量达到 40 wt% 后,降解速率下降。实验进一步表明,当 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 NaTaO_3 的比例达到 40 wt% 时,复合材料催化降解速率达到最大,具有最佳的光催化活性。图 7 为 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 复合光催化材料在可见光下降解罗丹明 B 的循环实验,从图中可知,经过 5 次循环后,催化剂的催化降解能力并没有明显的下降,降解率仍可达 86%。这一结果表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料具有良好的稳定性。

2.7 光催化降解机理分析

为了进一步探讨 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 复合光催化材料的光降解机制,设计了光催化降解 RhB 过程中活性种俘获实验。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 反应体系中分别加入异丙醇 (IPA)、草酸铵 (AO)、苯醌

(BQ)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和光生空穴(h^+)及超氧自由基(O_2^-)俘获剂。结果如图8所示,与空白试验组相比,加入俘获剂后,试样对RhB的光催化氧化分解反应受到一定的抑制,光降解活性有所下降。其中,在加入AO、IPA后,试样的光催化降解

率分别降低了15.7%和19.4%,这表明 $-\text{OH}$ 和空穴在光催化氧化过程具有一定作用,但并不是主要的活性基团。而加入BQ后,试样的光催化降解率下降了78.6%,其催化降解活性受到严重抑制,这表明在该体系中超氧自由基起到了主要作用。

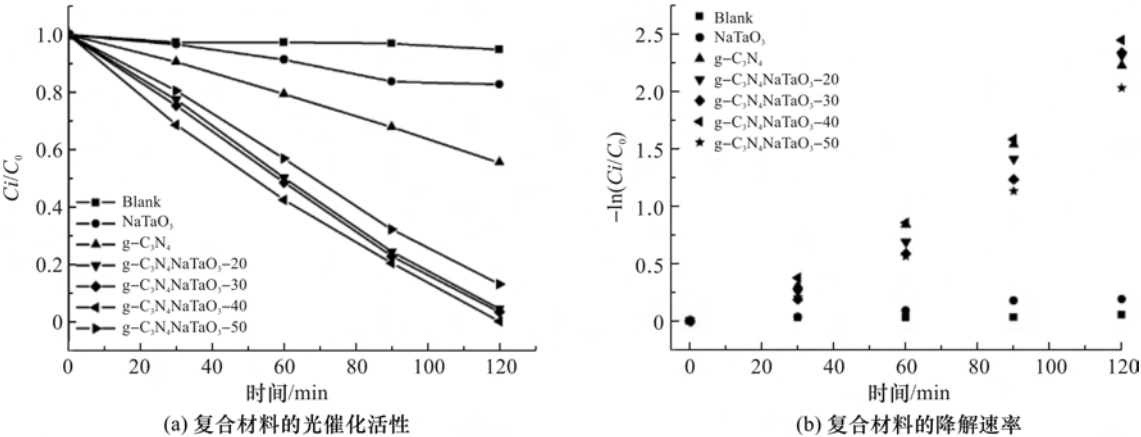


图6 NaTaO_3 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及不同含量的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 在可见光下降解罗丹明B及降解速率图

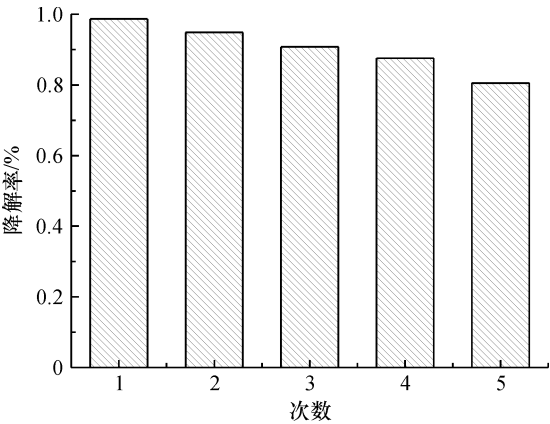


图7 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 复合光催化材料催化降解罗丹明B稳定性评价

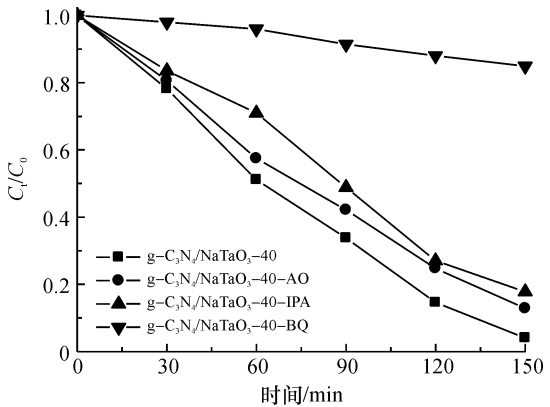


图8 加入不同的捕获剂对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 复合光催化剂可见光光催化曲线

基于相关实验结果和理论分析,提出复合材料催化降解模型图,如图9所示。 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合材料的两个组分之间形成良好的协同效应,在可

见光的照射下, NaTaO_3 不能激发产生载流子,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 激发产生光生电子对与空穴, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 价带(VB)上的电子激发到导带(CB)上, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 导带上的电子注入到 NaTaO_3 导带(CB)上,使其光生载流子有效分离,延长了载流子的寿命,电子在不同组分之间传递有效抑制电子与空穴对的复合^[21]。随后两组分中激发产生的电子移动至表面,并与吸附在复合光催化材料表面的氧气分子结合,从而形成超氧自由基(O_2^-),超氧自由基作为一种强氧化性物质,能对罗丹明B及其他有机污染物产生氧化降解作用。

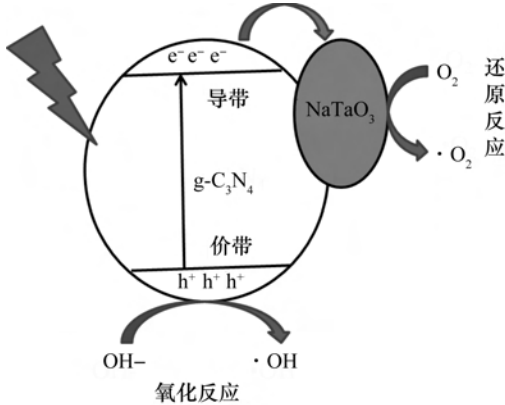


图9 复合光催化材料的光降解有机污染物模型

3 结 论

通过热溶剂法制备了具有可见光催化活性的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料,主要研究结果如下:

a) $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料呈中空球状结构, 粒径约为 100~300 nm, 紫外-可见漫反射结果表明复合光催化材料具有一定的可见光响应特性。

b) 对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ 复合光催化材料降解罗丹明 B 的催化活性进行测试, 结果表明当光照 120 min, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的含量为 40 wt% 时, $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ -40 表现出最佳的光催化活性, 且降解率达到 99.6%。

c) 通过活性种俘获实验对复合材料的光降解机理进行了进一步研究, 结果表明超氧自由基为主要活性种, 通过循环光催化实验证明复合材料可见光催化活性稳定性良好。

参考文献:

- [1] 刘欣, 李家科, 李艳艳, 等. $\text{ZnO/g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂制备及其光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(11): 2688-2692.
- [2] 庞邦永, 傅雅琴. 钒铁硫共掺杂 TiO_2/CF 光催化材料的制备及其可见光活性的研究[J]. 浙江理工大学学报, 2011, 28(4): 580-585.
- [3] Jiang J, Cao S, Hu C, et al. A comparison study of alkali metal-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for visible-light photocatalytic hydrogen evolution[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12): 1981-1989.
- [4] 刘欣, 罗文静, 李家科, 等. 水热法合成 ZnO/BiVO_4 复合光催化剂及其光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2017, 46(12): 2412-2416.
- [5] 张伟, 黄英, 邵杰, 等. 半导体纳米材料在光催化领域的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(3): 92-96.
- [6] 黄浪欢, 产启中, 张斌, 等. 不同结构钼酸钠的制备及其光解水析氢性能[J]. 催化学报, 2011, 32(12): 1822-1830.
- [7] Kato H, Kudo A. New tantalate photocatalysts for water decomposition into H_2 and O_2 [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 295(5): 487-492.
- [8] Kato H, Kudo A. Water splitting into H_2 and O_2 on alkali tantalate photocatalysts ATaO_3 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) [J]. Physical Chemistry B, 2001, 105(19): 4285-4292.
- [9] Kato A, Kudo H. Effect of lanthanide-doping into NaTaO_3 photocatalysts for efficient water splitting[J]. Chemical Physics Letters, 2000, 331(5/6): 373-377.
- [10] 赵娜, 王月花, 张旻, 等. ATaO_3 ($\text{A}=\text{K}, \text{Na}$) 电子结构和光学性质的第一性原理研究[J]. 徐州工程学院学报(自然科学版), 2010, 25(4): 26-31.
- [11] Chen F, Yang H, Wang X, et al. Facile synthesis and enhanced photocatalytic H_2 -evolution performance of NiS_2 -modified $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalysts [J]. Chinese

Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 296-304.

- [12] 安华, 林波, 薛超, 等. 新型 $\text{BiOI/g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片复合光催化剂的制备及其可见光催化活性增强[J]. 催化学报, 2018, 39(4): 654-663.
- [13] 龙球璐. 宽窄带隙半导体环境净化光催化剂的设计与优化[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 23-67.
- [14] 余长林, 周晚琴, 余济美, 等. 设计和制备能量转换和环境净化的高效异质结光催化剂[J]. 催化学报, 2014, 35(10): 1609-1618.
- [15] 钱雪峰, 宰建陶, 何青泉, 等. 异质结复合材料的设计合成与催化性能[C]//中国化学会全国无机化学学术会议. 北京: 科学出版社 2015: 34-67.
- [16] Reddy K H, Martha S, Parida K M. Facile fabrication of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi-NaTaO}_3$ photocatalysts for hydrogen generation under visible light irradiation [J]. RSC Advances, 2012, 2(25): 9423-9436.
- [17] 梁庆华. 石墨相氮化碳的结构调控及增强光催化性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2016: 25-73.
- [18] 崔言娟, 王愉雄, 王浩, 等. 石墨相氮化碳的改性及在环境净化中的应用[J]. 化学进展, 2016, 28(4): 428-437.
- [19] 姜冬冬, 张丽莎, 王海风, 等. 具有三维网状结构的石墨相氮化碳/还原氧化石墨烯/钼复合材料的合成及可见光催化性能[J]. 材料导报, 2017, 31(20): 1-5.
- [20] Kumar S, Kumar B, Surendar T, et al. $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ organic-inorganic hybrid nanocomposite: High-performance and recyclable visible light driven photocatalyst [J]. Materials Research Bulletin, 2014, 49: 310-318.
- [21] Kim T H, Jo Y H, Lee S W, et al. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NaTaO}_3$ hybrid composite photocatalysts and their photocatalytic activity under simulated solar light irradiation[J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2015, 15(9): 7125-7129.
- [22] Suzuki S, Wagata H, Yubuta K, et al. Epitaxial growth of orthorhombic NaTaO_3 crystals on SrTiO_3 (100) surface by flux coating [J]. Crystengcomm, 2015, 17(47): 9016-9019.
- [23] Groenewolt M, Antonietti M. Synthesis of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Nanoparticles in mesoporous silica host matrices[J]. Advanced Materials, 2010, 17(14): 1789-1792.
- [24] 马琳, 康晓雪, 胡绍争, 等. Fe-P 共掺杂石墨相氮化碳催化剂可见光下催化性能研究[J]. 分子催化, 2015, 29(4): 359-368.
- [25] Wang G Z, Chen H, Luo X K, et al. Bandgap engineering of $\text{SrTiO}_3/\text{NaTaO}_3$ heterojunction for visible light photocatalysis[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2017, 117(20): e25424.
- [26] Chang F, Xie Y, Li C, et al. A facile modification of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with Bi_2O_3 for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. Journal of Catalysis, 2017, 38(2): 296-304.

C_3N_4 with enhanced photocatalytic activity for degradation of methylene blue [J]. Applied Surface Science, 2013, 280(8):967-974.

[27] Pan F, Cao Z, Zhao Q, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets made from biomass as highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction [J]. Journal of Power Sources, 2014, 272:8-15.

[28] 朱永法.纳米结构和能带调控增强氮化碳光催化矿化性能的研究[C]//全国环境催化与环境材料学术会议—助力两型社会快速发展的环境催化与环境材料会议.湖南:湖南大学出版社,2015:67-93.

[29] Lan Z A, Zhang G, Wang X. A Facile synthesisi of Br-modified g- C_3N_4 semiconductors for photoredox water splitting [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 192:116-125.

(责任编辑:刘国金)



活性炭纤维网状体负载金属硫化物及其电化学性能

王 健, 杨天鹏, 金达莱, 王耐艳

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用水热法在活性炭纤维网状体(Carbon network, CNW)表面分别负载 NiS_2 、 CoS 和 NiCo_2S_4 。通过 X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜对复合体系进行结构表征, 结果表明: NiCo_2S_4 呈现纳米棒状, 单根纳米棒的长度约为 800 nm, 直径约为 50 nm。电化学性能测试结果显示: 相较于 CNW/ NiS_2 和 CNW/ CoS , CNW/ NiCo_2S_4 复合电极表现出更为优越的电化学性能, 其比电容达到 994.2 F/g (电流密度为 5 mA/cm²)。经 1000 次充放电循环后仍保持 87.4% 的电容。

关键词: NiS_2 ; CoS ; NiCo_2S_4 ; 活性炭纤维网状体; 复合材料; 电化学性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0327-06

Preparation and electrochemical performance of metal sulfide loaded with carbon network

WANG Jian, YANG Tianpeng, JIN Dalai, WANG Naiyan

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

Abstract: NiS_2 , CoS and NiCo_2S_4 were loaded on carbon network (CNW) by hydrothermal method. The composite system was characterized by X-ray diffractometer and field emission scanning electron microscopy. The results showed that NiCo_2S_4 exhibited nanorod shape. The length of a single nanorod was about 800 nm and the diameter was about 50 nm. The electrochemical performance test results showed that the CNW/ NiCo_2S_4 composite electrode exhibited superior electrochemical performance, compared with CNW/ NiS_2 and CNW/ CoS , and its specific capacitance reached 994.2 F/g (current density was 5 mA/cm²). The retention rate of specific capacitance was 87.4% after cycling for 1000 times.

Key words: NiS_2 ; CoS ; NiCo_2S_4 ; carbon network; composite; electrochemical performance

0 引 言

超级电容器(Supercapacitors)也称为电化学电容器, 是一种介于传统电容器和电池之间的新型储能器件^[1], 具有高功率密度、充电速率快、使用寿命长、安全系数高、抗低温能力强等优点^[2-3]。根据储能机理可将其分为双电层电容器和赝电电容器^[4]。双电层电容器通过电极与溶液界面中电子、

离子或偶极子定向排列产生双电层来储存电荷^[5]。常见的双电层电容器材料包括碳纤维、碳纳米管、石墨烯等, 具有导电率高、比表面积大、机械柔韧性好等优点^[6-8]。赝电电容器主要利用电化学活性材料互相接触发生氧化还原反应而产生电容, 可将电荷储存在电极材料内部, 因而具有更高的比电容^[9]。 RuO_2 因理论比电容较高、导电性优异和循环寿命长等优点在电容器电极材料中具有很大的潜力^[10]。

Jang 等^[11]通过热分解法制备 RuO_2 薄膜,在大电流密度下,比电容达到了 789.3 F/g, RuO_2 的毒性和高成本限制其广泛的商业应用。Lee 等^[12]通过电化学氧化将聚吡咯置于阳极氧化铝模板上,在其表面沉积 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 形成复合电极,比电容为 681 F/g,但制作过程很复杂,而且成本较高。因此,赝电容材料的研究重点以寻求 RuO_2 替代材料为主,多数围绕 MnO_2 、 NiO 、 Co_3O_4 和 CuO 等过渡金属氧化物^[13-16]开展研究。过渡金属硫化物因其良好的导电性和机械稳定性,表现出更高比电容性能^[17],Yang 等^[18]合成分层花状 $\beta\text{-NiS}$,在电流密度为 2 A/g 时比电容达到 857.7 F/g。

以碳材料作为基底,不但可以增强电荷传输,而且还能为金属硫化物提供成核位点,形成良好的负载^[19]。Zhou 等^[20]通过简单的热处理将纳米 CoS 颗粒掺入碳纳米棒中,在高电流密度(40 A/g)下比电容仍达到 356 mAh/g。Xu 等^[21]通过静电纺丝和煅烧的方式在碳纳米纤维(Carbon nanofiber)上包裹 NiS_2 纳米颗粒, CNFS- NiS 电极产生的比电容为 177.1 mAh/g,循环 5000 次后比电容仅衰减 10.5%,表现出良好的循环稳定性。近年来研究发现,相较于单组份镍钴硫化物,双金属镍钴硫化物晶体结构中 Ni^{2+} 取代四面体中 Co^{2+} 和八面体中的 Co^{3+} ,这样使得双金属镍钴硫化物的电化学活性要远远高于单组份的硫化物,具有更高的电导率,在氧化还原过程中会提供更多的活跃电子,氧化还原更加明显^[22]。Dong 等^[23]的研究结果显示,双金属硫化物 NiCo_2S_4 的电化学活性要远高于单金属硫化物,在电流密度为 3.0 A/g 下测得比电容达 1048 F/g。Liu 等^[24]通过水热法合成 3D 介孔花状 NiCo_2S_4 ,在电流密度为 2.0 A/g 下测得比电容高达 1516 F/g,经过 1000 次恒电流充放电循环后比电容保持率达到了 89.6%。目前双金属硫化物 NiCo_2S_4 的制备多以两步水热法为主,实验过程较为复杂,并且没有特殊结构的 NiCo_2S_4 在实际应用中表现出相对低的比表面积和团聚现象,影响电容性能和循环稳定性^[25]。解决这些问题的有效方法是改变镍钴硫化物的形态和结构,并将其进一步固定在具有丰富孔隙率的碳质材料上^[26]。

本文采用水热法在类石墨结构的活性炭纤维网状体表面负载 NiS_2 、 CoS 和 NiCo_2S_4 ,得到复合物 CNW/ CoS 、CNW/ NiS_2 和 CNW/ NiCo_2S_4 ,并对其进行表征分析和电化学性能测试,以期获得电化学

性能更为优异的复合材料。

1 实验部分

1.1 实验原料

网状体棉织物(市售)、氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 上海麦克林生化科技有限公司)、硫代乙酰胺(CH_3CSNH_2 , 上海凌峰化学试剂有限公司)、氟化钠(NaF , 西陇化工股份有限公司)、柠檬酸三钠($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$, 西陇化工有限公司)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 安徽安特食品股份有限公司)、尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司)、硫脲(H_2NCSNH_2 , 西陇化工股份有限公司)、醋酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司)、醋酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司)和硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 国药集团化学试剂有限公司),本实验所用试剂均为分析纯。

1.2 复合材料的制备

以市售网状体纯棉织物为原料,采用高温碳化活化法得到活性炭纤维网状体。具体实验过程和参数参考陈社等^[27]制备方法。

采用以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为前驱体两步溶剂热法合成 CNW/ NiS_2 复合材料。将 6 mmol 尿素、3 mmol 硝酸镍、和 0.04 mmol 柠檬酸三钠溶于 40 mL 无水乙醇溶液中,磁力搅拌 10 min 后将混合溶液转入 20 mL 密封反应釜中,同时加入预先清洁的 CNW。150℃ 条件下反应 24 h,待反应釜自然冷却至室温后取出样品,反复清洗后得到 CNW/ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体。将前驱体与溶有 30 mmol 硫脲的 40 mL 无水乙醇溶液中充分浸润后移至 20 mL 反应釜中,120℃ 条件下反应 24 h;反应结束后,待反应釜冷却至室温时取出样品,无水乙醇和去离子水反复清洗,再 60℃ 干燥 12 h,得到 CNW/ NiS_2 复合材料。

通过水热法制备 CNW/ CoS 复合材料。将 1 mmol 氯化钴和 5 mmol 硫代硫酸钠溶于 30 mL 水溶液中。磁力搅拌 10 min 后将混合溶液转移至 20 mL 反应釜中,同时加入预先清洁的 CNW;180℃ 下保持 24 h,反应结束后,待反应釜冷却至室温时取出样品,无水乙醇和去离子水反复清洗,再 60℃ 干燥 12 h,得到 CNW/ CoS 复合材料。

采用一步水热法合成 CNW/ NiCo_2S_4 复合材料。将 6 mmol 的醋酸钴、3 mmol 的醋酸镍和 30 mmol 的硫脲混合在 30 mL 水溶液中;磁力搅拌 10 min 后将混合溶液转入 20 mL 反应釜中,同时加入预先清洁的 CNW,180℃ 条件下密封反应 24 h;

反应结束后,待反应釜冷却至室温时取出样品,无水乙醇和去离子水反复清洗,再 60 °C 干燥 12 h,得到 CNW/NiCo₂S₄ 复合材料。

1.3 结构表征

通过 X 射线衍射仪(美国 Bruker D8)对样品进行物相表征,其中铜靶的 K_α 射线源进行照射,λ 为 0.154178 nm,扫描的范围为 10°~80°,扫描速度为 4°/min。采用 S-4800 场反射电子显微镜(FESEM, 日本日立公司)在 10 kV 的加速电压下观察样品形貌粒度和结构。

1.4 电化学性能测试。

使用三电极体系的 CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)对复合材料进行所有的电化学测量。电化学测量在电解液为 3 mol/L 的 KOH 水溶液中进行,其中将长宽各为 1.0 cm 的复合电极材料作工作电极,Pt 作对电极,Ag/AgCl 电极作参比电极,对制备的电极进行循环伏安法测试,通过式(1)计算比电容:

$$C = \frac{A}{2ms\Delta v} \quad (1)$$

其中:C 为比电容值,F/g;A 为循环伏安曲线面积;m 为电极的总质量,g;s 为扫描速率,V/s;Δv 为扫描电位窗口区间,V。

进行恒电流充放电测试,根据式(2)计算复合材料在不同电流密度下的比电容值:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta v} \quad (2)$$

其中:I 为放电电流,A;Δt 为放电时间。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

通过 X 射线衍射仪对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS₂ 和 CNW/NiCo₂S₄ 进行物相测试,结果如图 1 所示。CNW 的 XRD 图谱在 23°和 45°出现无定型的低强度峰,与石墨结构的特征峰一致^[28-29],分别对应石墨晶体的(002)、(110)晶面,证明高温碳化活化后的棉织物具有类石墨结构。CNW/CoS 的 XRD 图谱除去碳布的衍射峰,在 2θ 为 30.3°、35.3°、46.9°、54.4°的衍射峰,分别对应 PDF # 65-3418 标准卡片上(100)、(101)、(102)、(110)晶面,归属为六角形结构的 CoS。CNW/NiS₂ 的 XRD 图谱在 2θ 为 31.5°、36.2°、38.9°、45.2°、53.6°的特征衍射峰分别对应标准卡片(PDF # 11-0099)的(200)、(210)、(211)、(220)、(311)晶面,归属为

NiS₂ 晶体。CNW/NiCo₂S₄ 的 XRD 图谱呈现相对较强的衍射峰强度,在 2θ 为 26.9°、31.6°、38.3°、50.5°、55.3°、78.1°和 82.1°处的衍射峰分别对应标准卡片(JCPDS 20-0782)的(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440)和(800)晶面,衍射峰的峰位置于相对强度可归属为尖晶石结构的 NiCo₂S₄。

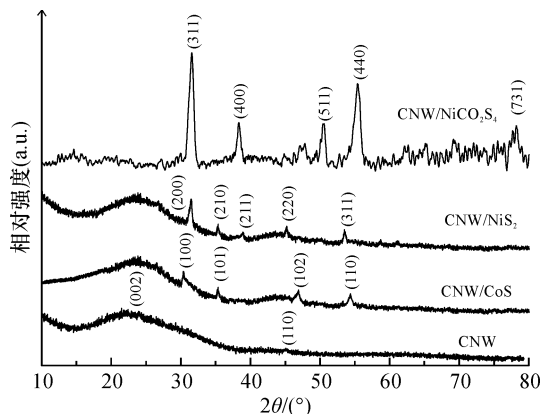


图1 复合电极材料的 XRD 图谱

2.2 形貌表征

通过扫描电子显微镜对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS₂ 和 CNW/NiCo₂S₄ 进行形貌观察,结果如图 2 所示。其中图 2(a)为 CNW 低放大倍数的 SEM 图,由图可知棉织物经过高温碳化活化后很好的保留棉织物的网状编织结构。图 2(b)为高倍下 SEM 图,结果表明:棉质纤维典型的扁平扭曲、表面不光滑、内部空心的形态^[27],其中碳纳米纤维的直径大小为 8 μm 左右,见图 2(b)。图 2(c)—(e)分别 CNW/CoS、CNW/NiS₂ 和 CNW/NiCo₂S₄ 的 SEM 图片,由图可观察到包覆在 CNW 表面的 CoS、NiS₂ 和 NiCo₂S₄ 都较为均匀致密,在经过超声清洗后未发现明显的脱落情况。高倍镜下观察 CNW/NiCo₂S₄,如图 2(f)所示,NiCo₂S₄ 为纳米棒状形态,纳米棒状出现相互交织的状态,单根纳米棒的长度约为 800 nm,直径约为 50 nm。

2.3 电化学性能测试

通过电化学工作站对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS₂ 和 CNW/NiCo₂S₄ 进行循环伏安(Cyclic voltammetry)曲线测试,结果如图 3 所示。图 3(a)为 CNW 的 CV 曲线,在扫描速度为 1.0 mV/s,电位窗口为-0.2~0.5 V 状态下得到的曲线几乎呈现为矩形状,体现了 CNW 的双电层电容特性和优异的倍率性能。通过式(1)计算出 CNW 的比电容为 185.2 F/g。图 3(b)为 CNW/NiS₂ 和 CNW/CoS 在扫描速度为 1.0 mV/s 条件下的 CV 曲线,在-0.2~0.5 电位窗口中两种复合电极均有

一对氧化还原峰,说明 CNW/NiS₂ 与 CNW/CoS 在充放电过程中发生可逆的氧化还原反应,属于典型的法拉第赝电容特性。根据式(1)计算两者的比电容分别为 685.1、501.3 F/g。图 3(c)为 CNW/NiCo₂S₄ 在扫描速度为 1 mV/s 下的 CV 曲线,结果显示 CNW/NiCo₂S₄ 复合电极表现出更大的 CV 面积、更好的对称性和更高的电流密度,计算其比电容为 1025.2 F/g,因此 CNW/NiCo₂S₄ 电极具有更好的

赝电容性能和电化学可逆性。CNW/NiCo₂S₄ 具有更加优异的电化学性能可能 NiCo₂S₄ 具有比 NiS₂ 和 CoS 高得多的导电性和显著的氧化还原性能^[30-31],并且棒状 NiCo₂S₄ 纳米颗粒粒径更小,相较于 NiS₂ 和 CoS 具有更大的比表面积,能够储存更多能量。因此, NiCo₂S₄ 的棒状结构可以使 NiCo₂S₄ 充分的与电解质溶液接触,增加离子的扩散速度,从而提高电化学性能。

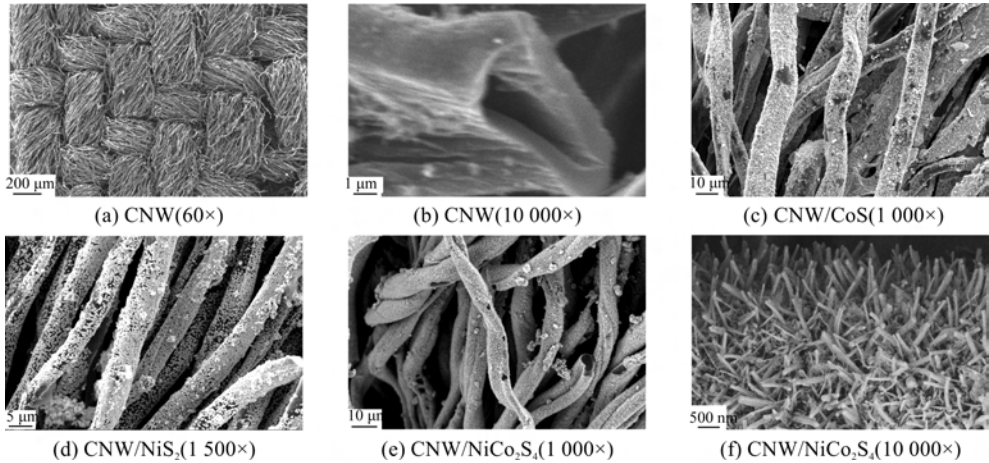


图 2 复合电极材料的 SEM 图

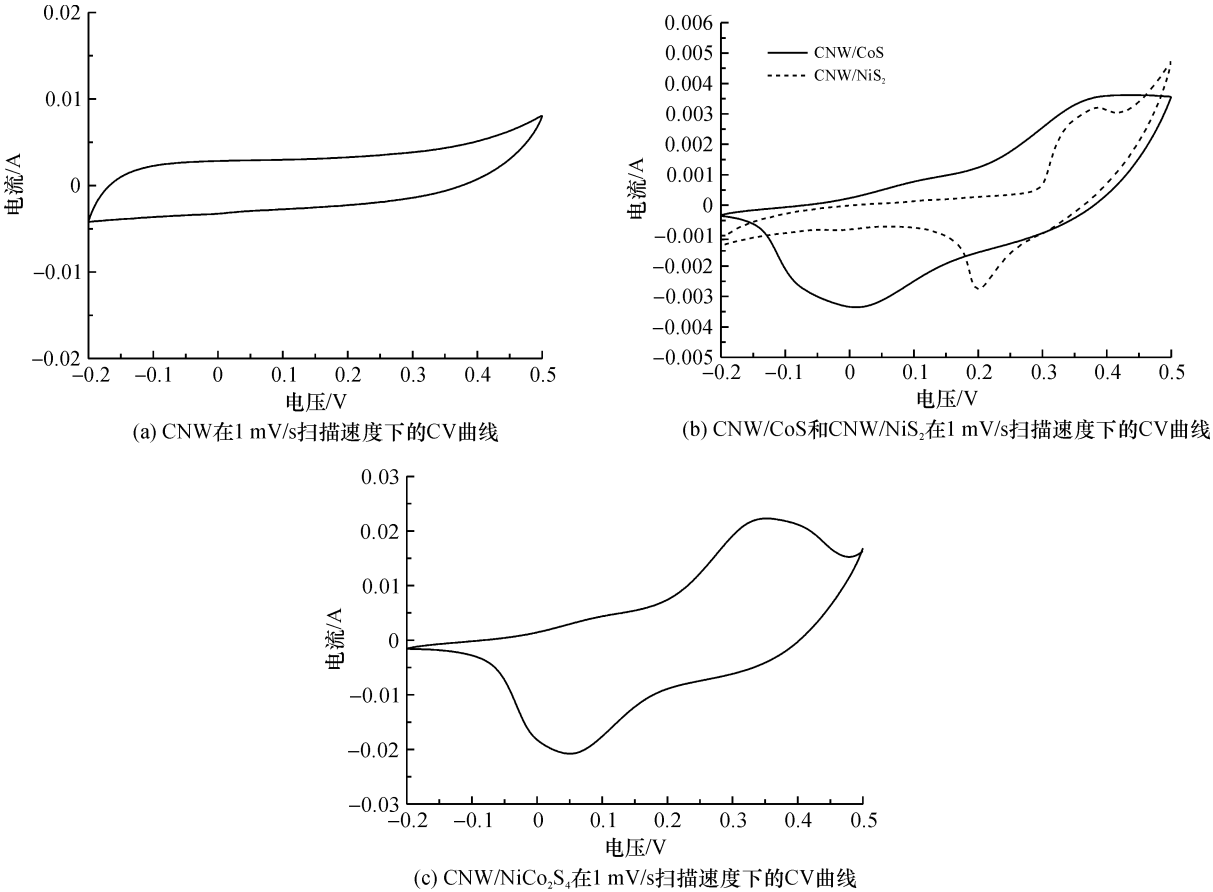
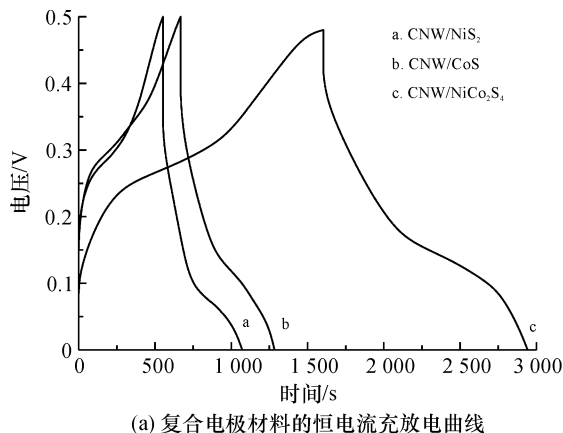


图 3 复合电极材料的 CV 曲线

图4是通过电化学工作站对 CNW、CNW/CoS、CNW/NiS₂ 和 CNW/NiCo₂S₄ 进行电化学充放电测试图。图4(a)为 CNW/NiS₂、CNW/CoS 和 CNW/NiCo₂S₄ 在电流密度为 5 mA/cm² 下的充放电曲线,结果显示:所有的充放电曲线都具有良好的对称性,说明复合电极的氧化还原过程可逆性较好;三种复合电极在充电和放电阶段都出现了明显的潜在平台,表现出典型的赝电容特性。赝电容特性是由三种复合电极发生氧化还原反应而产生电荷迁移过程引起的,与 CV 曲线中出现氧化还原峰相吻合。根据式(2)计算出 CNW/CoS、CNW/NiS₂ 和 CNW/NiCo₂S₄ 复合电极在电流密度为 5 mA/cm² 下比电



容分别为 510.5、620.0 F/g 和 994.2 F/g,与循环伏安法测得的结果基本一致,CNW/NiCo₂S₄ 复合电极显示出更长的充放电时间和更高的比电容。

图4(b)为电流密度为 5 mA/cm²,CNW/NiS₂、CNW/CoS 和 CNW/NiCo₂S₄ 电极比电容随充放电循环次数变化的曲线。三者在经过 1000 次充放电循环后,比电容衰减率分别为 15.6%、13.3%和12.6%。复合电极均表现出良好的循环充放电稳定性,其中 CNW/NiCo₂S₄ 电极略优。图中在循环初始阶段,样品的比电容略微增加,这是由于材料本身发生活化,之后样品的比电容缓慢下降最终趋于稳定,说明负载在 CNW 上的金属硫化物具有良好的稳定性。

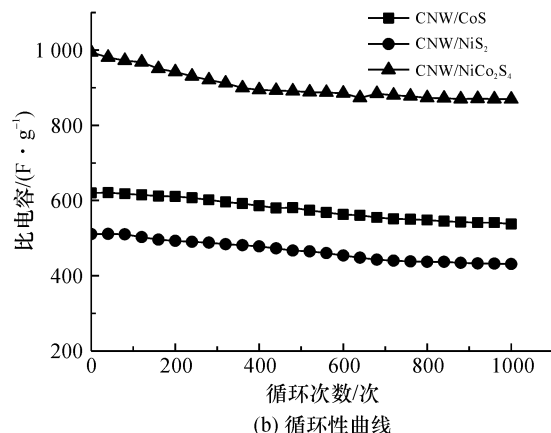


图4 复合电极材料的电化学性能对比

3 结 论

本文采用高温碳化活化棉织物获得三维立体结构的 CNW,通过水热法在活性炭纤维网状体表面分别负载 NiS₂、CoS 和 NiCo₂S₄,获得 CNW/NiS₂、CNW/CoS、CNW/NiCo₂S₄ 复合材料,并探究不同复合材料的形貌和电化学性能,得出以下结果:

a)负载在 CNW 上的 NiCo₂S₄ 为纳米棒状形态,单根纳米棒的长度约为 800 nm,直径约为 50 nm。

b)其中 CNW/NiCo₂S₄ 较于 CNW/CoS 和 CNW/NiS₂ 表现出更优异的电容特性,在电流密度为 5 mA/cm² 下复合材料比电容达到了 994.2 F/g。

c)CNW/NiCo₂S₄ 经过 1000 次充放电循环后仍具有 87.4%的电容保持率。

参考文献:

[1] 叶灵,黄正宏,沈万慈,等.石墨质多孔炭在不同电解液中的电化学性能研究[J]. 新型炭材料, 2018, 33(1): 53-60.

[2] Ma L, Liu R, Niu H, et al. Flexible and freestanding electrode based on polypyrrole/graphene/bacterial cellulose paper for supercapacitor [J]. Composites Science & Technology, 2016, 137:87-93.

[3] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2):797-828.

[4] 宋世姣.玉米皮基多孔碳材料的制备及超级电容器性能研究[D]. 哈尔滨:黑龙江大学, 2017:1-8.

[5] 周新民,孙晖.新型储能元件综述:超级电容及其应用[J]. 变频器世界, 2009(6):28-30.

[6] Kena Chen. Graphene-based materials for flexible energy storage devices [J]. Energy Chemistry, 2018, 27(1): 12-24.

[7] Kim J, Kim F, Huang J. Seeing graphene-based sheets [J]. Materials Today, 2010, 13(3):28-38.

[8] Kaempgen M, Chan C K, Ma J, et al. Printable Thin Film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes[J]. Nano Letters, 2015, 9(5):1872.

[9] Kötzt R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. Electrochimica Acta, 2000, 45(15):2483-2498.

- [10] Li X, Zheng F, Zhou D F, Luo Y M, et al. Stable RuO₂-based ternary composite electrode of sandwiched for electrochemical capacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289(11):292-310
- [11] Jang J H, Kato A, Machida K, et al. Supercapacitor performance of hydrous ruthenium oxide electrodes prepared by electrophoretic deposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(153):321-328.
- [12] Lee H, Mi S C, Kim I H, et al. RuOx/polypyrrole nanocomposite electrode for electrochemical capacitors [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(9):1055-1059.
- [13] Jiang H, Sun T, Li C, et al. Hierarchical porous nanostructures assembled from ultrathin MnO₂ nanoflakes with enhanced supercapacitive performances [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(6): 2751-2756.
- [14] Yuan C, Zhang X, Su L, et al. Facile synthesis and self-assembly of hierarchical porous NiO nano/micro spherical superstructures for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(32):5772-5777.
- [15] Du W, Liu R, Jiang Y, et al. Facile synthesis of hollow Co₃O₄, boxes for high capacity supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 227(4):101-105.
- [16] Moosavifard S E, El-Kady M F, Rahmanifar M S, et al. Designing 3D highly ordered nanoporous CuO electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors. [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4851-4860
- [17] Zhao J, Guan B, Hu B, et al. Vulcanizing time controlled synthesis of NiS microflowers and its application in asymmetric supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 230:428-437.
- [18] Yang J, Duan X, Qin Q, et al. Solvothermal synthesis of hierarchical flower-like b-NiS with excellent electrochemical performance for supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(27): 7880-7884.
- [19] Li N, Liu X, Li G D, et al. Vertically grown CoS nanosheets on carbon cloth as efficient hydrogen evolution electrocatalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15):9914-9921.
- [20] Zhou L, Zhang K, Sheng J, et al. Structural and chemical synergistic effect of CoS nanoparticles and porous carbon nanorods for high-performance sodium storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 35(2):281-289.
- [21] Xu J, Zhang L, Xu G, et al. Facile synthesis of NiS₂ anchored carbon nanofibers for high-performance supercapacitors [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434:112-119.
- [22] Sahoo S, Naik K K, Late D J, et al. Electrochemical synthesis of a ternary transition metal sulfide nanosheets on nickel foam and energy storage application[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 695:154-161.
- [23] Zhang Y, Ma M, Yang J, et al. Shape-controlled synthesis of NiCo₂S₄ and their charge storage characteristics in supercapacitors[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(16):9824-9830.
- [24] Liu X, Wu Z. Hierarchitectures of mesoporous flowerlike NiCo₂S₄, with excellent pseudocapacitive properties[J]. *Materials Letters*, 2017, 187:24-27.
- [25] Chen H, Jiang J, Zhang L, et al. In situ, growth of NiCo₂S₄, nanotube arrays on Ni foam for supercapacitors; Maximizing utilization efficiency at high mass loading to achieve ultrahigh areal pseudocapacitance [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 254(15):249-257.
- [26] Rui X, Tan H, Yan Q. Nanostructured metal sulfides for energy storage. [J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 9889-9924.
- [27] 陈社, 金达莱, 王龙成, 等. 活性炭纤维织物负载网状 NiCo₂O₄ 纳米线及其电化学性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2017, 37(3):348-353.
- [28] Aurbach D, Levi M D, Elena Levi A, et al. Failure and stabilization mechanisms of graphite electrodes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(12): 2195-2206.
- [29] Levi M D, Levi E A, Aurbach D. The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 421(1/2):89-97.
- [30] Tang Y, Chen S, Mu S, et al. Synthesis of capsule-like porous hollow nano-nickel cobalt sulfides via cation exchange based on the kirkendall effect for high-performance supercapacitors[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15):9721.
- [31] Xiao Y, Su D, Wang X, et al. In situ growth of ultradispersed NiCo₂S₄, nanoparticles on graphene for asymmetric supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 176:44-50.



温敏聚合物负载钯催化剂的制备及其催化性能

张 硕^a, 华来玉^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 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)和 4-乙烯基三苯基膦(DPPS)为单体, 偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂, 通过溶液自由基聚合制备温敏聚合物 P(NIPAAm-co-DPPS); 然后将醋酸钯引入到 P(NIPAAm-co-DPPS), 并加入 NaBH₄ 还原, 可得到温敏聚合物负载钯催化剂 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)。通过调控 NIPAAm 与 DPPS 的摩尔投料比, 可得到一系列不同转变温度的温敏聚合物; 利用¹H NMR、³¹P NMR、GPC 对温敏聚合物的结构进行表征, 利用³¹P NMR、XRD 和 TEM 对所得催化剂进行表征, 并通过 TG 对 Pd 含量进行分析; 以水相中对硝基苯酚(4-NP)的还原为模型反应, 研究温度、催化剂用量以及循环使用次数对催化性能的影响。结果表明: P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0) 中 Pd 纳米粒子具有良好的分散性且含量为 2.8 wt%; 当温度低于其转变温度时该催化剂具有较高的催化活性, 转化率较高, 且在循环使用 10 次后, 转化率仍保持在 98%, 而当温度高于其转变温度时转化率显著降低。

关键词: 自由基聚合; 温敏聚合物; 负载型 Pd 催化剂; 对硝基苯酚; 还原

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0333-08

Preparation of palladium catalyst supported by thermo-responsive polymer and its catalytic performance

ZHANG Shuo^a, HUA Laiyu^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: Thermo-responsive polymers P(NIPAAm-co-DPPS) were synthesized with solution free-radical copolymerization by using N-isopropylacrylamide (NIPAAm) and 4-vinyltriphenylphosphine (DPPS) as monomers and azodiisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. Then, palladium acetate was introduced into P(NIPAAm-co-DPPS) and reduced by NaBH₄ to obtain thermo-responsive polymer supported by palladium catalyst P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0). A series of thermo-responsive polymers with different transformation temperatures were obtained by adjusting the molar ratio of NIPAAm and DPPS. The thermo-responsive polymers were well characterized by ¹H NMR, ³¹P NMR and GPC; the catalyst was characterized by ³¹P NMR, XRD and TEM, and the content of Pd was analyzed by TG. The reduction of p-nitrophenol (4-NP) in the aqueous phase was used as a model reaction to study the effects of temperature, catalyst dosage and cycle number on catalytic performance. The results showed that the Pd nanoparticles in P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0) had good dispersity and the content was 2.8 wt%; when the

收稿日期: 2018-09-25 网络出版日期: 2018-12-01

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: 张 硕(1993-), 男, 河南许昌人, 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

temperature was below its transformation temperature, the catalyst had high catalytic activity, and the conversion rate was high. Besides, the conversion rate still remained at 98% after 10 cycles, but it decreased significantly when the temperature was above its transformation temperature.

Key words: free-radical copolymerization; thermo-responsive polymer; supported Pd catalyst; p-nitrophenol; reduction

0 引言

在有机合成化学中,三苯基膦作为一种非常重要的有机金属配体或催化剂有着许多用途,对于将三苯基膦引入到聚合物载体上的研究备受研究者重视。目前,各种不同结构的聚合物载体化的三苯基膦在有机合成化学中得到了广泛应用,促进了小分子叔膦类化合物参与的化学反应的发展^[1-2]。利用含有乙烯基结构单元的 4-乙烯基三苯基膦单体,通过自由基聚合的方法可以直接获得含膦的有机高分子材料。这种含膦的有机高分子材料可以用于制备高分子负载型的金属催化剂如:高分子负载 Pd^[3]、Ru^[4]、Au^[5]和 Rh^[6]等过渡金属催化剂,并可将其应用于众多的有机催化反应^[7-10]。除此之外,贵金属催化剂在催化降解水资源中有毒有害污染物方面也有着广泛的应用,成为国内外的研究热点^[11-13]。

温敏高分子是指对外界温度刺激产生响应行为的智能型高分子^[14-16],如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚(甲基)丙烯酸酯类、聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAAm)等均具有温敏特性。温敏高分子具有温度响应性的原因是侧链结构中往往同时含有一定数量的亲水基团和疏水基团,是一种两亲性的聚合物,在水溶液中存在一个低临界溶解温度(Lower critical solution temperature, LCST)^[17]。当环境温度低于 LCST 时,温敏高分子结构中的亲水基团能够与水分子之间形成氢键^[18],溶解于水中形成均相体系;当环境温度上升高于 LCST 时,温敏高分子与水分子间的氢键被破坏,温敏高分子间趋向于自身聚集,溶液发生相分离而变浑浊^[19]。本文通过改变 NIPAAm 与 DPPS 的摩尔投料比,利用自由基聚合的方法得到一系列具有不同 LCST 的温敏聚合物,以温敏聚合物作为 Pd 的载体制备具有高催化活性的温敏聚合物负载钯催化剂 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0),并将其应用于催化纯水体系中对硝基苯酚(4-NP)的还原反应,研究催化剂用量、反应温度以及循环使用次数对催化活性的影响。其中,温度是一种影响化学反应的重要因素,传统的有机催化反应往往随着温度的升高而反应速率加快。然

而对于温敏高分子负载型的催化剂,当环境温度高于其转变温度时,温敏聚合物链段发生收缩将催化活性位点包裹,使得催化活性降低,反应速率也大大降低。因此,本文的研究对于设计智能型催化剂具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm, 97%)购买于 Sigma-Aldrich,使用前经正己烷多次重结晶;偶氮二异丁腈(AIBN, 重结晶, 99%)、4-溴代苯乙烯(95%)均购买于麦克林试剂有限公司;1,4-二氧六环(99%)、醋酸钯(Pd(OAc)₂, 分析纯)、硼氢化钠(NaBH₄, 98%)、二苯基氯化膦(97%)、对苯二酚(HQ, 分析纯)、对硝基苯酚(4-NP, 98%)、氘代氯仿(CDCl₃, 分析纯)均购买于上海阿拉丁试剂有限公司;乙酸乙酯(分析纯)、正己烷(分析纯)、四氢呋喃(THF, 分析纯)均购买于杭州高晶精细化工有限公司,四氢呋喃经钠丝除水后备用;实验室去离子水。未说明的试剂均为市售试剂,均为分析纯。

1.2 仪器与设备

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),UV-8000 型紫外可见分光光度计(上海元析仪器有限公司),Waters-breeze 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司),ARLXTRA 型 X 射线衍射仪(美国热电公司),PYRIS 1 型热重分析仪(美国 Perkin Elmer 公司),Q2000 型差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公司),JEM-2100 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)。

1.3 4-乙烯基三苯基膦(DPPS)的合成

4-乙烯基三苯基膦(DPPS)根据文献^[20]报道的方法合成,其合成过程如图 1 所示。利用核磁共振波谱仪对 DPPS 的结构进行分析,¹H NMR(CDCl₃, 400 MHz): δ =7.69~7.43(m, 14H), 6.74

(dd, $J = 10.8, 17.6$ Hz, 1H), 5.85(d, $J = 17.6$ Hz, 1H), 5.38(d, $J = 10.8$ Hz, 1H); ^{31}P NMR(CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = -4.73$ 。

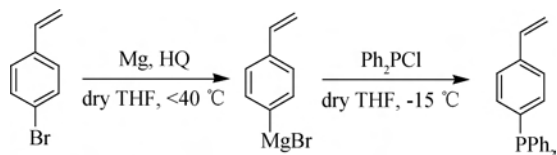


图1 4-乙炔基三苯基膦(DPPS)的合成

1.4 温敏聚合物 P(NIPAAm-co-DPPS)的合成

以 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)为温敏单体, 4-乙炔基三苯基膦(DPPS)为共聚单体, AIBN 为引发剂, 采用溶液自由基聚合的方法制备具有不同 LCST 的温敏聚合物 P(NIPAAm-co-DPPS)。其中, NIPAAm 链段为共聚物提供温敏响应特性, DPPS 为 Pd 粒子提供配位络合的位点, 实现 Pd 的原位还原, 并且其作为一类疏水性的单体, 还可以起到调节温敏共聚物 LCST 的作用。设置 NIPAAm 与 DPPS 的摩尔投料比分别为 5:1、10:1、15:1 和 20:1, 制备一系列具有不同 LCST 的温敏共聚物并依次标记为样品 I、II、III、IV, 实现温敏聚合物的 LCST 设计可控。图 2 为 P(NIPAAm-co-DPPS)的合成过程示意图。制备细节如下: 分别称取 NIPAAm(0.57 g, 5.00 mmol), DPPS(0.14 g, 0.50 mmol)于 50 mL 圆底烧瓶中, 加入 5 mL 1,4-二氧六环溶解, 通氮气除氧 30 min, 再加入引发剂 AIBN(6.6 mg, 0.04 mmol), 继续通氮气除氧 5 min, 将烧瓶转移到 75 °C 油浴中反应 48 h。反应结束后, 旋蒸除去有机溶剂得到粗产物。然后加入少量的 THF 溶解粗产物, 大量的正己烷进行沉淀, 重复此纯化过程 3 次, 40 °C 真空干燥得到白色固体产物 P(NIPAAm-co-DPPS)。

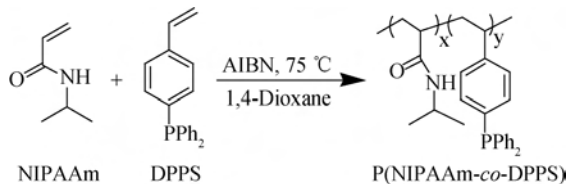


图2 P(NIPAAm-co-DPPS)的合成

1.5 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)催化剂的制备

以温敏聚合物作为 Pd 的载体, 通过 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 与 DPPS 进行配位反应, 在 NaBH_4 的还原作用下得到温敏聚合物负载 Pd 催化剂, 如图 3 所示。操作细节如下: 称取 250.0 mg P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II, DPPS 的摩尔量为 0.10 mmol)加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 再量取 20 mL THF 缓慢加入到烧瓶中,

在室温下搅拌 2 h 使其充分溶解。在搅拌的同时, 将 22.0 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 缓慢加入到上述溶液中, 待溶液由无色变为黄色, 室温下继续搅拌 12 h, 再称取 38.0 mg NaBH_4 缓慢加入到上述溶液中, 室温下继续搅拌 12 h, 当溶液由黄色变为黑色后, 加入活性炭颗粒充分搅拌 12 h, 吸附未配位的 Pd。过滤去除活性炭颗粒, 然后旋蒸除去有机溶剂并用正己烷洗涤 3 次, 40 °C 真空干燥, 即得黑色粉末状物质 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)。

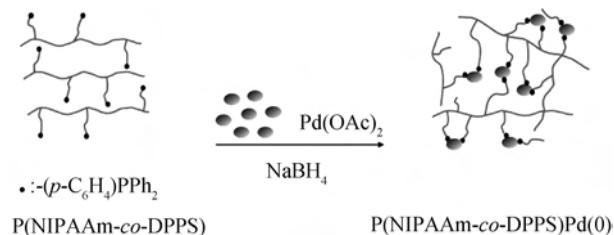


图3 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)催化剂的制备过程

1.6 温敏聚合物的 LCST 测试

利用 UV-Vis 或 DSC 测定温敏聚合物的 LCST。分别称取 10.0 mg 的样品 II、III、IV 溶解于 10 mL 的去离子水中得到 1 mg/mL 的聚合物水溶液, 使用配备循环水浴的 Lambda 35 型 UV-Vis 测定其 LCST。设定温度范围为 20~40 °C, 每一温度下稳定 5 min, 记录 500 nm 处透过率随温度的变化情况。聚合物的 LCST 定义为在 50% 透过率时的温度。利用 DSC 测试 LCST 低于室温的样品 I, 测试方法如下: 取 10.0 mg 样品 I, 氮气氛围下在 -10~40 °C 范围内以 5 °C/min 的升温速率测定其 LCST, 并将热流-温度曲线上最低点处的温度作为其 LCST。

1.7 4-NP 催化还原实验

4-NP 能够在 Pd 催化剂的催化下被某些还原剂还原为 4-AP(如图 4 所示), 4-AP 是目前应用比较广泛的一种精细有机化工中间体。在 UV-Vis 谱中, 加入 NaBH_4 的 4-NP 溶液的特征吸收峰位于 400 nm 处, 而 4-AP 的特征峰出现在 300 nm 处^[21]。因此, 在反应过程中可以通过检测 400 nm 处特征吸收峰的变化, 判断反应进程。操作细节如下: 在 100 mL 的圆底烧瓶中, 将 14.0 mg 4-NP 溶于 50 mL 去离子水中, 加入 380.0 mg NaBH_4 搅拌至完全溶解, 最后加入 5.0 mg P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0) (Pd 含量 2.8 wt%), 开始计算反应时间, 每隔 10 min 用针筒吸取反应液 1 mL, 经过滤器过滤除去催化剂并稀释 50 倍, 采用 UV-8000 型 UV-Vis 测定在 400 nm 处吸光度, 监测反应进行程度。以 4-

NP 转化率来表征催化剂的活性,公式如下:

$$X_{4\text{-NP}}/\% = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \tag{1}$$

其中: C_0 表示反应前 4-NP 的吸光度; C 表示反应后 4-NP 的吸光度。

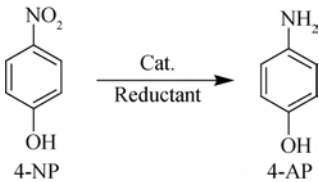


图4 4-NP 催化还原为 4-AP 的过程

2 结果与讨论

2.1 P(NIPAAm-co-DPPS)的结构表征

将成功制备的不同投料比例的 P(NIPAAm-co-DPPS)溶解于氘代氯仿(CDCl_3)中,利用核磁共振波谱(测试条件:AVANCE AV, 400 MHz)测定其 ^1H NMR 图,结果如图 5 所示。在 5.38 ppm 至 6.74 ppm 范围内未出现烯烃双键的信号,表明最终产物中没有残留的单体。对于 P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II),在 4.01 ppm 处出现的单峰(1H, $-\text{CH}-$)表明 NIPAAm 单体已经掺入到聚合物中,在 7.43 ppm 至 7.69 ppm 的区域中观察到芳环信号(14H, $\text{Ph}_2\text{P-Ph-}$),表明 DPPS 单体也掺入到聚合物中。表 1 展示了合成不同投料比的 P(NIPAAm-co-DPPS)的相关测试数据。发现:利用 GPC 测得聚合物的分子量在 3300~36000 之间,其中 P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II, 投料比 10:1)的分子量为 9746。聚合物中 NIPAAm 摩尔量与 DPPS 摩尔量的实际比例由 ^1H NMR 确定,通过计算 NIPAAm 中的 $-\text{CH}-$ (4.01 ppm)和 DPPS 中的 $\text{Ph}_2\text{P-Ph-}$ (7.43~7.69 ppm)的积分面积比例可知,两种单体具有良好的共聚性能。

表 1 P(NIPAAm-co-DPPS)的相关数据

编号	NIPAAm 与 DPPS 投料比	DPPS 含量/%	分子量 (Mn)	分子量分布(PDI)	LCST / $^{\circ}\text{C}$
I	5:1	16.5	3362	1.49	10
II	10:1	5.4	9746	1.41	29
III	15:1	4.7	15497	1.59	31
IV	20:1	2.4	35970	1.47	32

注:DPPS 含量根据 ^1H NMR 计算;聚合物的分子量 Mn 及 PDI 由 GPC 测试;聚合物样品 II、III 和 IV 的转变温度由 UV-Vis 测试,样品 I 的转变温度由 DSC 测试。

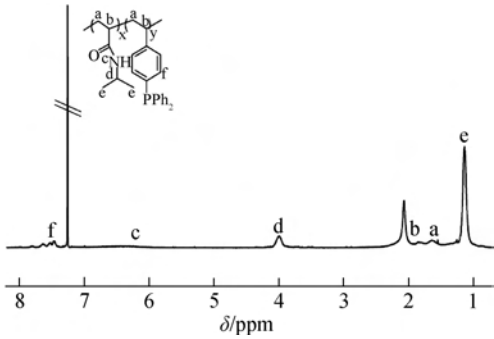
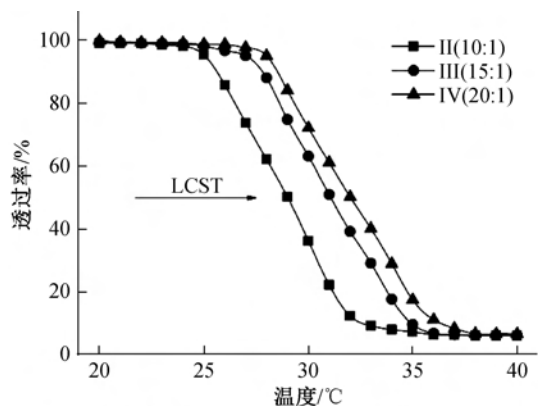


图5 P(NIPAAm-co-DPPS)的 ^1H NMR 图

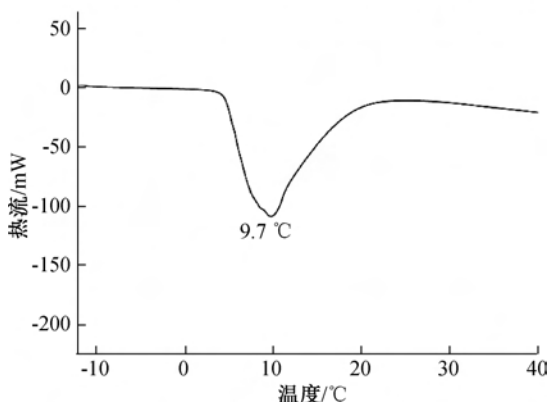
2.2 P(NIPAAm-co-DPPS) 的 LCST 及 ^{31}P NMR 分析

LCST 是温敏聚合物的一个重要特征,PNIPAAm 的 LCST 在 33 $^{\circ}\text{C}$ 左右,并且可通过引入亲水性或疏水性的共聚单体来进行调节。DPPS 是一种疏水性较强的共聚单体,与 NIPAAm 共聚可以起到调节共聚物 LCST 的作用,这种可调节性为其在催化领域的应用提供了方便。图 6(a)为温敏聚合物样品 II—IV 的水溶液透过率随温度变化的曲线,图 6(b)为 DSC 测试的温敏聚合物样品 I 的热流与温度的关系图。结果表明:DPPS 作为疏水性共聚单体与 NIPAAm 共聚,使得 PNIPAAm 的 LCST 都有不同程度的降低(表 1,样品 I—IV)。在这种情况下,由于疏水链段引入到共聚物中,更加有利于聚合物链段从亲水性转变为疏水性,使 LCST 向较低的温度转变。因此,可以通过改变投料中单体的摩尔比来实现温敏共聚物的 LCST 可控,以满足不同的应用需求。

在合成的一系列含有三苯基膦的温敏共聚物中,样品 II 的 LCST 为 29 $^{\circ}\text{C}$,在室温下可以溶解在水溶液中,并且可以通过升高温度($>\text{LCST}$)实现与水的相分离,这一特性应用于水相中的有机催化反应可以使体系由均相转变为非均相,对于控制反应的进行有着重要的意义。另一方面,三苯基膦作为一种优良的有机配体可以与各种过渡金属如钯、钌和铑等进行配位。因此,选择 P(NIPAAm-co-DPPS)(样品 II)与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 进行络合,通过加入还原剂 NaBH_4 将钯原位还原。为了证实磷原子与钯的配位成功,以 85% 的 H_3PO_4 作为外标,用 ^{31}P NMR 对 P(NIPAAm-co-DPPS)络合前后的样品进行表征,如图 7 所示。在 -3.12 ppm 处观察到 P(NIPAAm-co-DPPS)的磷原子化学位移信号,当磷原子与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 发生络合后,磷原子信号转移到 24.52 ppm,发生了明显的化学位移变化^[22-23]。



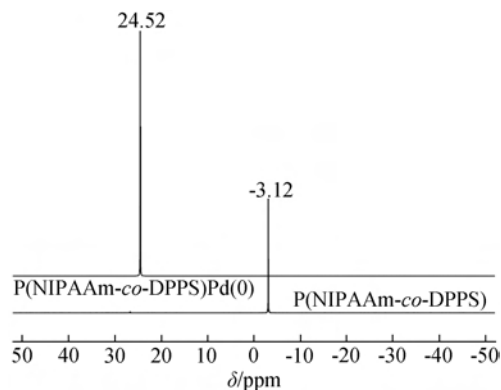
(a) 样品(II—IV)的透过率随温度变化的曲线



(b) 样品I的DSC曲线

图 6 P(NIPAAm-co-DPPS)的 LCST 测试

结果表明, 聚合物中的 DPPS 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 配位成功。通过 UV-Vis 测定 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的 LCST, 如图 8 所示。在与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 络合后, $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的 LCST 为 31°C , 与未配位前相比略有提高, 原因是 DPPS 与 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 的配位作用形成配位键, 导致其亲水性增强, 使得温敏聚合物负载钯催化剂的 LCST 增大^[24]。

图 7 P(NIPAAm-co-DPPS)配位前后的³¹P NMR 图

2.3 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 XRD 分析

将适量的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 固体粉末平铺在样品台上, 室温下利用 X 射线衍射仪测定

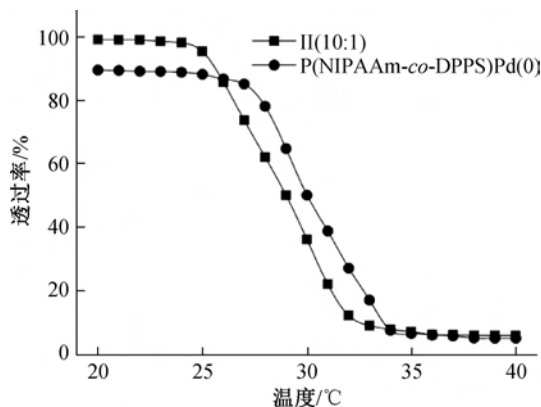


图 8 P(NIPAAm-co-DPPS)配位前后的 LCST

XRD 曲线以了解其晶体结构, 结果如图 9 所示。由图可知, 在 $2\theta = 40.1^\circ$ 处有 $\text{Pd}(111)$ 的 XRD 晶面衍射峰且 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 中 Pd 的结晶度较好^[25]。

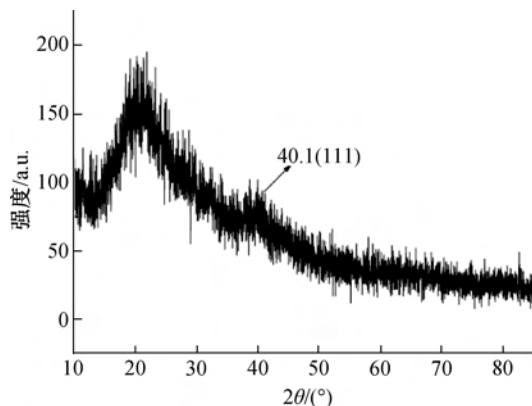


图 9 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 XRD 曲线

2.4 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TG 分析

将适量的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 固体研磨成粉末, 利用 PYRIS 1 型热重分析仪(测试条件: 氮气氛围下, $30 \sim 600^\circ\text{C}$, 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$)测定 Pd 的含量, 结果如图 10 所示。由 TG 曲线可以明显观察到, $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$ 在 315°C 开始分解, 385°C 后分解速率比较缓慢, 而 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 在 340°C 开始分解, 热稳定性有所提高, 原因在于 Pd 与温敏聚合物中的配体 DPPS 发生配位作用。当温度达到 590°C 后, 该催化剂基本分解完全质量不再发生变化, 因此将两者的平衡重量百分数相减即得到 Pd 的含量为 2.8 wt%。

2.5 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TEM 分析

利用 TEM 对 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 催化剂中的 Pd 金属纳米粒子的尺寸大小和分散程度进行表征。图 11(a) 和 (b) 分别为 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的 TEM 照片以及 Pd 纳米粒子的粒径分布柱状图, 由图可知, Pd 纳米粒子的粒径分布范

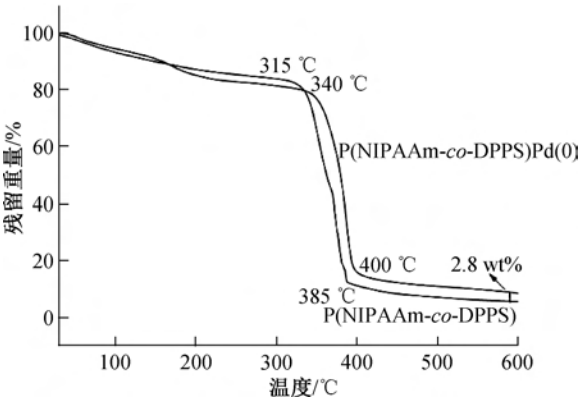
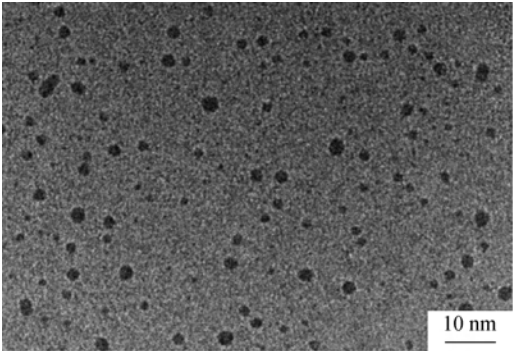
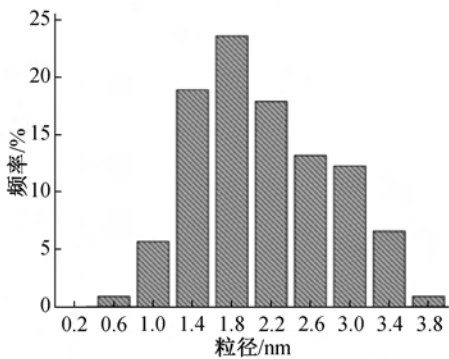


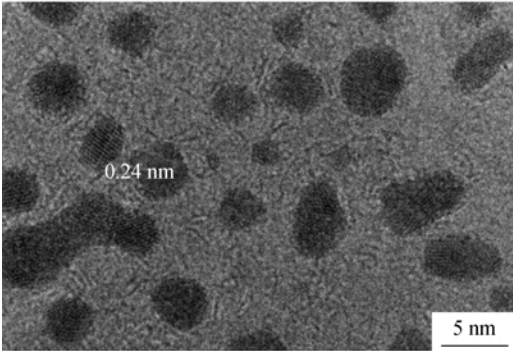
图 10 P(NIPAAm-co-DPPS)与
P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TG 曲线



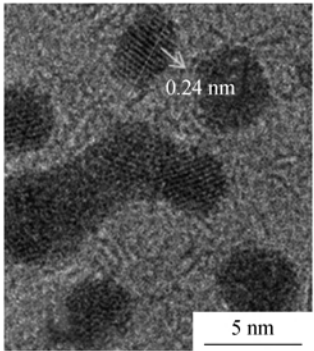
(a) P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)低倍率下TEM照片



(b) Pd纳米粒子的粒径分布图



(c) P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)高倍率下TEM照片



(d) 图(c)的放大图

图 11 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TEM 照片及 Pd 纳米粒子的粒径分布图

围主要在 1.2~2.7 nm,平均粒径大小约为 2.1 nm,尺寸较小、具有良好的单分散性。并且 Pd 纳米粒子均匀地分布在 P(NIPAAm-co-DPPS)上,没有发生团聚现象,同样具有较好的分散度,说明P(NIPAAm-co-DPPS)对 Pd 纳米粒子有良好的分散和支持作用。图 11(c)和(d)分别为高倍率下 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的 TEM 照片,通过局部放大图可以明显地观察到 Pd 纳米粒子的晶格线,测量得到晶面间距为 0.24 nm,对应的为 Pd(111)晶面。

2.6 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)的催化性能分析
将所制备的 P(NIPAAm-co-DPPS)Pd(0)催化

剂应用于催化 NaBH_4 还原 4-NP 的反应,该催化剂表现出优异的催化活性。分别研究了不同催化剂用量、反应温度对催化效果的影响并对其循环使用性能进行测试,通过计算反应前后 4-NP 吸光度的比值(C/C_0)来计算反应的转化率。图 12(a)给出了不同催化剂用量对催化 4-NP 转化率的影响并设置对照组,其中催化剂的用量分别为 0、5.0、25.0、50.0 mg 以及 75.0 mg,在 25 °C 下进行反应。由图 12(a)可知,不加催化剂只加还原剂 NaBH_4 时该反应不能进行;随着催化剂用量的增多 4-NP 的转化率显著增大,在催化剂为 75.0 mg 时,该反应最快在 20 min 内完全转化。同时通过图 12(b)的 UV-

Vis 曲线观察到反应前 4-NP 的吸收峰在 400 nm 处,加入催化剂后变为 300 nm 处 4-AP 的吸收峰,说明该反应顺利进行。图 12(c)是在催化剂用量为 25.0 mg,不同温度(25、30、35 °C 及 40 °C)下的催化性能测试。研究发现,低于 30 °C 时该催化剂具有较高的催化活性,4-NP 转化率较高,30 min 内基本完全转化;而随着温度的升高,催化剂的活性明显降低,当温度达到 40 °C,4-NP 转化率显著减慢,反应结束后的转化率仅有 60%,原因在于当外界温度高于其转变温度时,该催化剂结构中的温敏聚合物链段发生卷曲、收缩,导致金属催化活性中心被包裹,催化活性降低,进而使反应的转化率减慢。在 25 °C,催

化剂用量为 25.0 mg 的条件下,将 14.0 mg 4-NP 溶于 50 mL 去离子水中,加入 380.0 mg NaBH_4 搅拌至完全溶解,最后加入 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$,溶液由黄色逐渐变为无色,反应结束用针筒吸取反应液 1 mL,经过滤器过滤除去催化剂并稀释 50

倍测定吸光度,接着再加入 14.0 mg 4-NP 和 380.0 mg NaBH_4 对催化剂的循环使用次数进行测试。结果如图 12(d) 所示,该催化剂在循环使用 10 次后,反应的转化率仍保持在 98%,几乎完全反应。

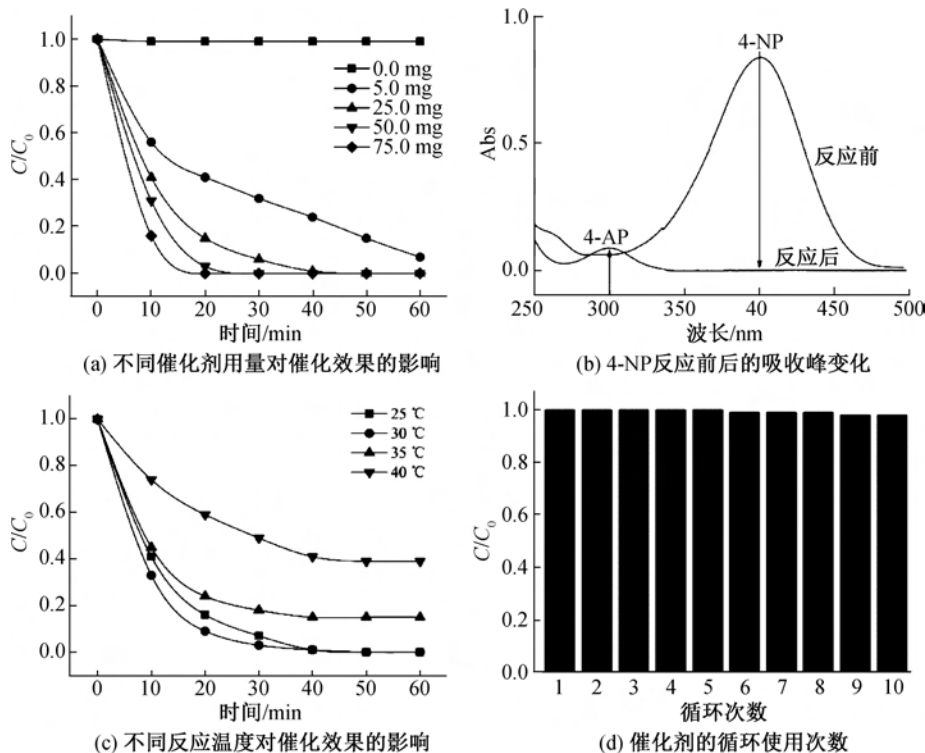


图 12 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 的催化性能测试

3 结 论

利用自由基聚合方法合成具有不同转变温度的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$, 并以其为 Pd 的载体制备一种新型的 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 催化剂, 通过 ^{31}P NMR、XRD、TEM 和 TG 对催化剂进行表征分析, 主要研究结果如下:

a) DPPS 是一种优良的金属配体且具有调节 $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$ 转变温度的作用。

b) $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})$ 对 Pd 具有良好的分散和支持作用, $\text{P}(\text{NIPAAm-co-DPPS})\text{Pd}(0)$ 中 Pd 的含量为 2.8 wt%, 转变温度在 31 °C。

c) 该催化剂应用于 4-NP 的还原反应具有优异的催化效果, 在循环使用 10 次后仍保持较高的催化活性, 且温度低于其转变温度时, 具有较高的催化活性和转化率, 而当温度高于其转变温度时, 温敏聚合物链段发生卷曲、收缩, 使得金属催化活性中心被包裹, 导致催化活性显著降低, 转化率变慢。

参考文献:

- [1] Trindade A F, Gois P M P, Afonso C A M. Recyclable stereoselective catalysts[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(2): 418-514.
- [2] Bergbreiter D E, Tian J, Hongfa C. Using soluble polymer supports to facilitate homogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(2): 530-582.
- [3] Srivastava R R, Zych A J, Jenkins D M, et al. Application of polymer-supported triphenylphosphine and microwave irradiation to the palladium-catalyzed cyanation of aryl triflates[J]. Synthetic Communications, 2007, 37(3): 431-438.
- [4] Vougioukalakis G C, Grubbs R H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts[J]. Chemical Reviews, 2009, 110(3): 1746-1787.
- [5] Chandrasekhar V, Krishnan V, Thilagar P. Hybrid polymeric ligands and polymer supported catalysts containing cyclophosphazenes[J]. Comptes Rendus Chimie, 2004, 7(8/9): 915-925.
- [6] Mastrorilli P, Nobile C F. Supported catalysts from polymerizable transition metal complexes[J].

- Coordination Chemistry Reviews, 2004, 248 (3/4): 377-395.
- [7] Godoy F, Segarra C, Poyatos M, et al. Palladium catalysts with sulfonate-functionalized-NHC ligands for Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions in water [J]. Organometallics, 2011, 30(4): 684-688.
- [8] Leadbeater N E. Preparation of a resin-bound ruthenium phosphine complex and assessment of its use in transfer hydrogenation and hydrocarbon oxidation [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2001, 66(6): 2168-2170.
- [9] Kozlov A I, Kozlova A P, Liu H, et al. A new approach to active supported Au catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 182(1): 9-28.
- [10] Guerreiro P, Ratovelomanana-Vidal V, Genêt J P, et al. Recyclable diguanidinium-BINAP and PEG-BINAP supported catalysts: Syntheses and use in Rh(I) and Ru (II) asymmetric hydrogenation reactions [J]. Tetrahedron Letters, 2001, 42(20): 3423-3426.
- [11] Mahdavi H, Heidari A A. Chelated palladium nanoparticles on the surface of plasma-treated polyethersulfone membrane for an efficient catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(2): 989-1001.
- [12] 陆标, 居乐乐, 沈秋平, 等. 一维 Cu-Au 纳米异质结构制备及催化性能研究[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(1): 146-151.
- [13] Kalarivalappil V, Divya C M, Wunderlich W, et al. Pd loaded TiO₂ nanotubes for the effective catalytic reduction of p-nitrophenol[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(2): 474-482.
- [14] Fang Q, Chen T, Zhong Q, et al. Thermoresponsive polymers based on oligo (ethylene glycol) methyl ether methacrylate and modified substrates with thermosensitivity[J]. Macromolecular Research, 2017, 25(3): 206-213.
- [15] 糜磊, 钟齐, 王际平. 无规和嵌段聚丙烯酸酯类温敏共聚物的转变行为研究[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(3): 278-283.
- [16] Roy D, Cambre J N, Sumerlin B S. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35 (1/2): 278-301.
- [17] Peleshanko S, Anderson K D, Goodman M, et al. Thermoresponsive reversible behavior of multistimuli pluronic-based pentablock copolymer at the air-water interface[J]. Langmuir, 2007, 23(1): 25-30.
- [18] Nakayama Y, Yamaoka S, Nemoto Y, et al. Thermoresponsive heparin bioconjugate as novel aqueous antithrombogenic coating material [J]. Bioconjugate Chemistry, 2011, 22(2): 193-199.
- [19] Skrabania K, Kristen J, Laschewsky A, et al. Design, synthesis, and aqueous aggregation behavior of nonionic single and multiple thermoresponsive polymers[J]. Langmuir, 2007, 23(1): 84-93.
- [20] Liu Y, Feng X J, Wang Y M, et al. Improvement on the synthetic method for 4-styryldiphenylphosphine[J]. Journal of Molecular Science, 2010, 26(3): 159-162.
- [21] 殷月月, 杨勇, 张良柱, 等. 金/钯哑铃状纳米晶的制备及其催化对硝基苯酚还原研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(1): 19-26.
- [22] Xu Y, Wang T, He Z, et al. Synthesis of triphenylphosphine-based microporous organic nanotube framework supported Pd catalysts with excellent catalytic activity [J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(48): 7408-7415.
- [23] Amatore C, Jutand A, M'Barki M A. Evidence of the formation of zerovalent palladium from Pd(OAc)₂ and triphenylphosphine[J]. Organometallics, 1992, 11(9): 3009-3013.
- [24] Sun P, Shi X, Gan Z. Synthesis of terpyridine-functionalized poly (N-isopropylacrylamide)s and their metal complexes[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 30 (4): 383-389.
- [25] 方奇生. 基于温敏高分子载体的催化剂的制备与应用 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 25-26.

(责任编辑:刘国金)



小分子醇对 PES/CDA 膜结构和性能的影响

金中茜^a, 王 峰^b, 陈建勇^b

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

摘 要: 以聚醚砜(PES)和二醋酸纤维素(CDA)为原料, 二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂, 用浸没沉淀相转化法制备出 PES/CDA 共混平板膜。研究铸膜液中添加的丙三醇质量分数和醇的种类对 PES/CDA 共混平板膜结构和性能的影响, 表征了膜的微观形貌, 测试了膜的纯水通量、水接触角、孔径等性能。结果表明: 丙三醇作为添加剂时, 质量分数为 6.0% 时综合性能最好, 此时膜的平均孔径为 0.2104 μm , 最大孔径为 0.2230 μm , 纯水通量为 134.51 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 水接触角为 79.61°; 质量分数相同时, 添加乙二醇所得膜的纯水通量最大, 添加异丙醇所得膜的水接触角最小。

关键词: 聚醚砜; 二醋酸纤维素; 共混平板膜; 小分子醇; 浸没沉淀相转化法

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0341-06

Effect of small molecular alcohol on structure and properties of PES/CDA membranes

JIN Zhongqian^a, WANG Feng^b, CHEN Jianyong^b

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

Abstract: The PES/CDA blend flat membranes were prepared with immersion precipitation phase inversion method by using polyethersulfone (PES) and cellulose diacetate (CDA) as raw materials and dimethylacetamide (DMAc) as the solvent. The effects of mass fraction of glycerin added in the casting solution and the type of alcohol on the structure and properties of PES/CDA blended flat membranes were investigated. The morphology of the membranes was characterized and the pure water flux, contact angle and pore size of the membranes were tested. The results showed that when 6.0 wt% glycerol was added, the membrane could get the best comprehensive performance with the mean pore size of 0.2104 μm , maximum pore size of 0.2230 μm , pure water flux of 134.51 $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ and the water contact angle of 79.61°. With the same mass fraction, the pure water flux was found to be largest by using ethylene glycol as an additive, while the use of isopropanol as an additive demonstrated the smallest water contact angle.

Key words: polyethersulfone; cellulose diacetate; blend flat membrane; small molecular alcohol; immersion precipitation phase inversion method

0 引 言

膜分离是最节能的分离方法之一, 污水及废气

处理、原材料的回收都离不开膜分离^[1-2]。以聚醚砜(PES)是一种性能优良的膜材料, 其优异的机械性能、化学稳定性和耐热性使其广泛地应用于膜分离

收稿日期: 2018-11-05 网络出版日期: 2018-11-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21706238)

作者简介: 金中茜(1995—), 女, 湖南常德人, 硕士研究生, 主要从事膜分离材料方面的研究。

通信作者: 陈建勇, E-mail: cjy@zstu.edu.cn

领域,但是其结构中常见的指状封闭大孔影响了膜的通量^[1-3]。二醋酸纤维素(CDA)是一种亲水性能优异的高聚物^[4]。采用浸没沉淀相转化法制备 PES/CDA 共混平板膜^[5],在相分离阶段,溶剂和非溶剂发生交换,形成有致密表皮层的非对称膜。非溶剂的种类是影响膜的结构和性能的关键因素之一^[6-7],小分子非溶剂种类多、与膜材料亲和性差、容易去除干净、成本低、易于工业化生产,具有重要的应用价值^[8-9]。丙三醇是实验中普遍使用的一种亲水性小分子非溶剂,它能促进成膜过程中孔的形成,改善孔的连通性,增加水通量^[10]。

浸没沉淀相转化法是最常用的膜制备技术之一。Zheng 等^[11]采用非溶剂致相转化法制备了 PVDF-CTFE 疏水膜,研究了多态性与相位反转的关系;Bhran 等^[12]采用相转化法成功地制备了机械性能优异的 PVC/PVP 复合膜,通过膜蒸馏技术可应用于海水和微咸水处理;Akbari 等^[13]采用相转化法制备了添加不同质量分数的氧化石墨烯纳米片的聚砜膜,提出 Janus 氧化石墨烯纳米片可用于改善膜的亲水性能、渗透性能和抗污染性。

本文采用 PES 和 CDA 为原料,二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,去离子水为凝固浴,利用浸没沉淀相转化法制膜。在研究醋酸纤维素对膜结构和性能影响的基础上,将丙三醇、乙醇、乙二醇、异丙醇等小分子醇加入到铸膜液中,共混溶解、制膜,分析丙三醇质量分数和醇的种类对膜的表面结构、截面结构、孔径、水接触角、纯水通量的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚醚砜(PES E6020P),分析纯,德国巴斯夫公司;二醋酸纤维素(CDA),分析纯,苏州甫路生物科技有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,98%),分析纯,韩国三星集团;丙三醇、乙醇、乙二醇和异丙醇,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP K-30),分析纯,攻碧克新材料科技有限公司。

1.2 实验仪器

HLK GM3125C 台式涂膜机(苏州圣悬自动化科技有限公司),真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),DF-101S 集热式磁力搅拌器(常州国宇仪器制造有限公司),HTP-312 电子天平(上海花潮电器有限公司),JY-82B 视频接触角测定仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司),毛细流动法孔径测定仪

(美国 PMI 公司),vltra55 热场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司)。

1.3 PES/CDA 膜的制备

将 PES 置于 105 ℃ 的真空干燥箱中干燥 2 h,待用。将 CDA 在 85 ℃ 的真空干燥箱中干燥 2 h,待用。按照表 1 所示,称取一定配比的原料置于 250 mL 锥形瓶中,在 60 ℃ 水浴锅中磁力搅拌 8 h,得到均匀、稳定的铸膜液。将铸膜液置于 40 ℃ 真空干燥箱中,静置脱泡 24 h 后待用。

表 1 铸膜液的组成

序号	PES /(wt%)	CDA /(wt%)	丙三醇 /(wt%)	DMAc /(wt%)
1	14.0	2.8	0	83.2
2	14.0	2.8	1.0	82.2
3	14.0	2.8	2.0	81.2
4	14.0	2.8	4.0	79.2
5	14.0	2.8	6.0	77.2
6	14.0	2.8	7.0	76.2

将脱泡完全的铸膜液倒在玻璃板上,用台式涂膜机涂膜(刮刀运行速度 30 cm/min,涂膜间距 140 μm)。初生膜在空气中静置 10 s 后迅速置于凝固浴(去离子水)中,待膜完成相转化过程,膜从玻璃板上自然脱落,将膜移置另一凝固浴(去离子水)中浸泡。在此期间,每隔 3 h 换 1 次水,重复 8 次,之后每隔 6 h 换 1 次水,重复 4 次,取出后置于 40 ℃ 真空干燥箱烘干。

在 PES 质量分数为 14.0%,CDA 质量分数为 2.8%的基础上,将丙三醇改为质量分数为 4.0%的乙醇、乙二醇、异丙醇、聚乙烯吡咯烷酮四种不同的添加剂。

1.4 膜性能测试

1.4.1 膜的形貌观察

将膜静置于纯水中,2 min 后取出置于液氮中脆断,获取膜截面测试样品,样品放在红外灯下干燥,镀金。用热场发射扫描电子显微镜观察膜的表面和截面形貌。

1.4.2 膜的孔径测试

用美国 PMI 公司毛细流动法孔径测定仪测试膜样品的平均孔径和最大孔径。

1.4.3 膜的水接触角测试

用 JY-82B 视频接触角测定仪测试膜的水接触角,每个样品测试 5 次,计算其平均值作为结果。

1.4.4 膜的纯水通量测试

本文中的纯水通量测量是指在室温下,压力为 0.2 MPa 时,测试单位时间内通过单位膜面积的纯

水流量^[2]。测试前先将膜预压 20 min,流量稳定后按下式计算:

$$J_w = \frac{M}{A \cdot t}$$

(1)

式中: J_w 为膜的纯水通量, $L/(m^2 \cdot h)$; M 为渗透水的重量, L ; A 为样品有效面积, m^2 ; t 为测试时间, h 。

2 结果与讨论

2.1 丙三醇质量分数对膜结构和性能的影响

2.1.1 表面形貌分析

添加不同质量分数的丙三醇所得膜的表面形貌如图 1 所示。未添加丙三醇时,膜表面仅有少量的微孔,随着质量分数的增加,膜表面的微孔数量逐渐增加;丙三醇的质量分数为 6.0%时,膜表面的微孔数目较多且分布较均匀,其表面形貌达到最佳;质量分数为 7.0%时,膜表面呈现较大的交错状孔和一些颗粒状物质,这是由于丙三醇添加量过多造成的溶解不均匀、微孔过大、聚合物团聚的现象。

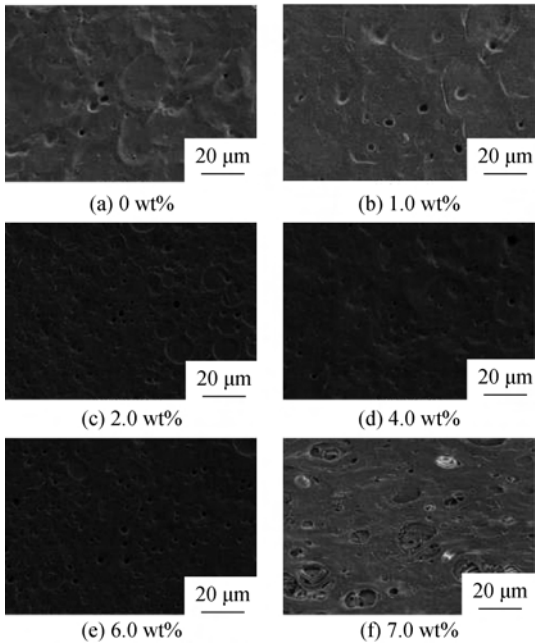


图 1 添加不同质量分数的丙三醇所得膜的表面形貌

2.1.2 截面形貌分析

添加不同质量分数的丙三醇所得膜的截面形貌如图 2 所示。未添加丙三醇时,膜截面呈现明显的指状孔结构且连贯性好;当丙三醇的质量分数为 1.0%时,膜截面的亚层开始出现大空腔结构;随着质量分数的增大,膜截面指状孔逐渐消失,开始出现圆状的空腔结构。当丙三醇的质量分数为 6.0%时,圆状空腔结构的直径最小且最均匀,是由于丙三

醇均匀分散于铸膜液中形成大量微孔,凝固过程中铸膜液瞬间固化,指状孔来不及长大即被固定,形成均匀的圆腔状结构^[7]。当丙三醇的质量分数提高到 7.0%时,指状孔结构完全消失,膜截面呈现不同直径大小的圆状空腔结构且分布杂乱无章。

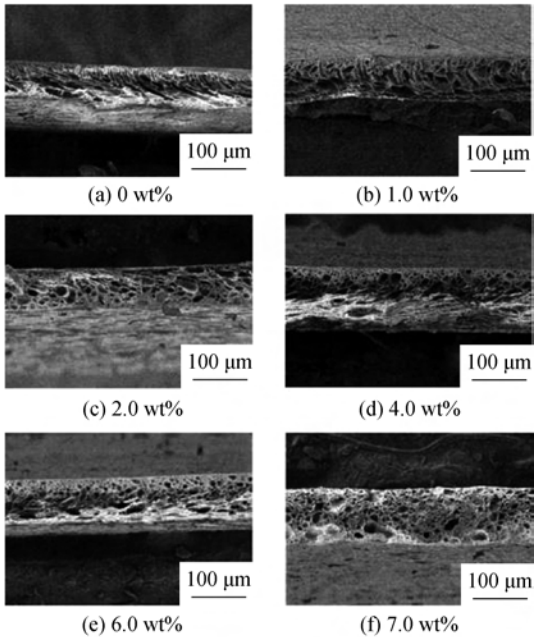


图 2 添加不同质量分数的丙三醇所得膜的截面形貌

2.1.3 孔径分析

不同的丙三醇质量分数对 PES/CDA 共混平板膜孔径的影响如表 2 所示。随着丙三醇质量分数的增加,膜的平均孔径略有增大,这是因为丙三醇在铸膜液中较为均匀地分布,相转化过程中,溶剂向凝固浴的扩散有限,故膜的平均孔径仅有略微增大^[2]。丙三醇的质量分数为 7.0%时,由于成膜性差,孔径偏大,这与图 1(f)观察到的结果一致。

表 2 孔径与丙三醇的质量分数的关系

丙三醇/(wt%)	平均孔径/ μm	最大孔径/ μm
0	0.0956	0.4342
1.0	0.1159	0.3983
2.0	0.1186	0.4356
4.0	0.1088	0.3332
6.0	0.2104	0.2230
7.0	4.4122	7.8570

2.1.4 水接触角分析

不同的丙三醇质量分数对 PES/CDA 共混平板膜水接触角的影响如图 3 所示。随着丙三醇质量分数的增加,膜的水接触角减小,且下降幅度平稳,其原因是初生膜中的丙三醇在凝固浴中大部分溶解形成了微孔结构。质量分数为 7.0%时,水接触角最小,这是因为 PES/CDA 共混平板膜表面出现较大

的交错状孔(如图 1(f)),水滴渗透较快从而造成水接触角减小。

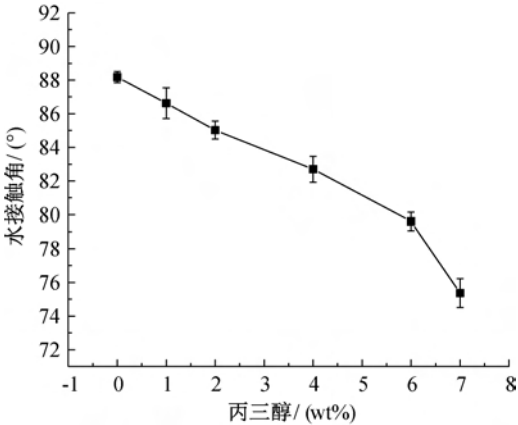


图3 水接触角与丙三醇的质量分数的关系

2.1.5 纯水通量分析

不同的丙三醇质量分数对 PES/CDA 共混平板膜纯水通量的影响如图 4 所示。随着丙三醇质量分数的增加,PES/CDA 共混平板膜的纯水通量增加,这是因为相转化过程中,丙三醇能溶于凝固浴中的水,从而改善了膜的纯水通量。当丙三醇的质量分数低于 4.0% 时,增长幅度较平缓;质量分数在 4.0%~6.0% 时,增长幅度较大。质量分数高于 6.0% 时,出现大幅度增长。丙三醇的质量分数大于 7.0% 时,形成的铸膜液均匀度差,成膜性能差,从而导致制备的平板膜表面有明显缺陷。故丙三醇作为添加剂时,其质量分数不宜超过 6.0%。

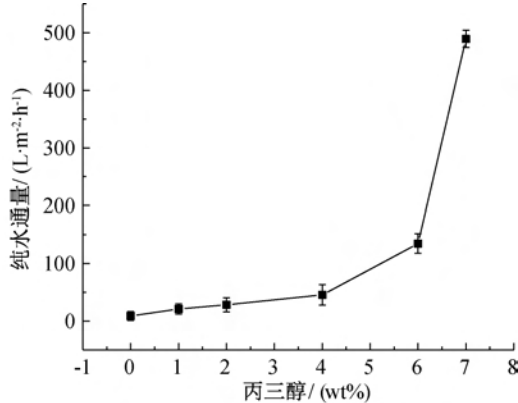


图4 纯水通量与丙三醇的质量分数的关系

2.2 醇的种类对膜结构和性能的影响

2.2.1 表面形貌分析

添加不同醇所得膜的表面形貌如图 5 所示,添加乙醇所得膜表面的大孔数目较多,这是因为对于相同质量分数的醇,分子量小的醇致孔能力稍强,这与其跟水的互溶性,相分离时与水的交换速度有关,醇的分子量越小,与水的互溶性越大,膜水界面上交

换速度越大,易发生瞬时相分离,生成的孔较大^[1]。添加乙二醇所得膜表面的微孔存在较多的大孔,添加异丙醇所得膜表面的微孔孔径较小且分布最为均匀。添加丙三醇所得膜表面的大孔数目相对较少,这是因为丙三醇中含有的羟基最多,在铸膜液中会与聚合物和溶剂分子间产生氢键,增大了溶液的粘度,增大了传质阻力,使得相分离速度变缓,减少了大孔的形成^[2]。

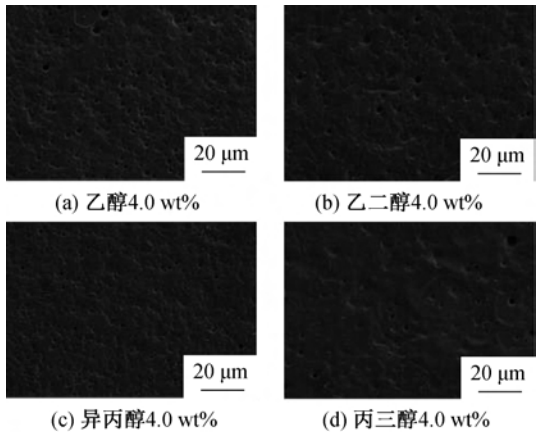


图5 添加不同醇所得膜的表面形貌

2.2.2 截面形貌分析

添加不同醇所得膜的截面形貌如图 6 所示,质量分数相同时,添加乙醇所得膜截面呈现倾斜的指状孔结构,从表层到亚层呈现由小到大的趋势。添加异丙醇所得膜截面呈现由指状孔向圆腔状孔的过渡趋势,膜表层已出现少量的圆腔状结构。添加乙二醇和丙三醇所得膜截面则呈现明显的圆腔状结构,且分布紧密,这说明羟基含量较多的醇更容易出现圆腔状结构。

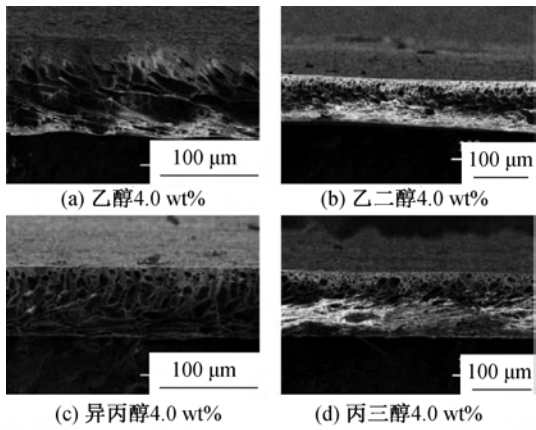


图6 添加不同醇所得膜的截面形貌

2.2.3 孔径分析

不同的添加剂对 PES/CDA 共混平板膜孔径的影响如表 3 所示,质量分数相同时,添加小分子醇所

得膜的平均孔径均小于添加聚乙烯吡咯烷酮所得膜的平均孔径。添加小分子醇所得膜的平均孔径按大小排序为：乙醇、乙二醇、丙三醇、异丙醇。乙醇的最大孔径最大，异丙醇的最大孔径最小，这与图 5 观察到的结果一致。

表 3 不同添加剂所得膜的孔径		
添加剂种类	平均孔径/ μm	最大孔径/ μm
乙醇	0.1327	0.6683
乙二醇	0.1146	0.6501
异丙醇	0.0726	0.1048
丙三醇	0.1088	0.3332
聚乙烯吡咯烷酮	0.2111	0.2237

2.2.4 水接触角分析

不同的添加剂对 PES/CDA 共混平板膜水接触角的影响如图 7 所示，添加剂的加入改善了膜的水接触角。添加小分子醇所得膜的水接触角大于添加聚乙烯吡咯烷酮所得膜的水接触角。质量分数相同时，添加小分子醇所得膜的水接触角按大小排序为：乙醇、丙三醇、乙二醇、异丙醇。异丙醇的水接触角为 79.42° ，对膜的亲水性能改善效果最好；乙醇的水接触角为 86.01° ，对膜的亲水性能改善效果最差，其原因是乙醇的分子量最小，相转化法制膜时，凝胶速度太快，膜表面应力未能消除，从而得到的膜平整性较差^[14]。

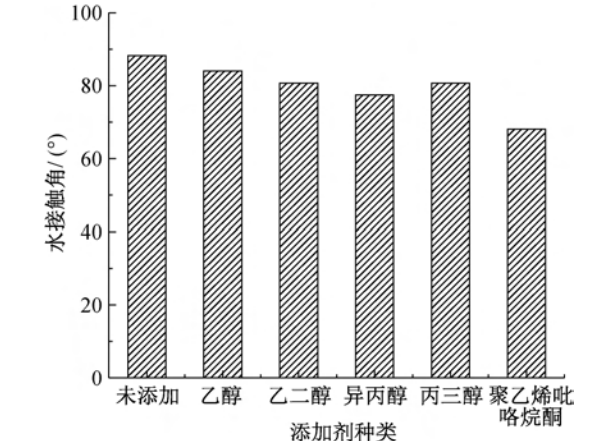


图 7 不同添加剂所得膜的水接触角

2.2.5 纯水通量的分析

不同的添加剂对 PES/CDA 共混平板膜纯水通量的影响如图 8 所示，小分子醇和聚乙烯吡咯烷酮均提高了膜的纯水通量，这是因为带有强亲水性羟基的物质有助于纯水通量的提高。质量分数相同时，小分子醇对 PES/CDA 共混平板膜的纯水通量的提高效果，略低于常用的致孔剂聚乙烯吡咯烷酮。可能的原因是聚乙烯吡咯烷酮是高分子，而醇是小分子。质量分数相同时，添加小分子醇所得膜的纯

水通量按大小排序为：乙二醇、异丙醇、丙三醇、乙醇。乙二醇对 PES/CDA 共混平板膜的纯水通量的提高效果最为显著，为 $75.48 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。丙三醇和乙醇的提高效果相近，分别为 $45.47 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $42.07 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

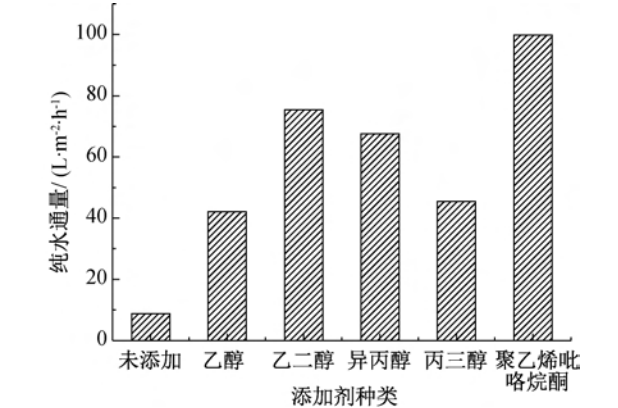


图 8 不同添加剂所得膜的纯水通量

3 结 论

以 PES 和 CDA 为原料，通过浸没沉淀相转化法，制备出 PES/CDA 共混平板膜，并研究小分子醇对膜的结构和性能的影响，主要结果如下：

a) 小分子醇对 PES/CDA 共混平板膜的结构产生了较大影响，随着丙三醇质量分数增加，膜表面微孔数目增多且分布越来越均匀，膜截面的指状孔逐渐消失，开始出现圆状空腔结构。添加相同质量分数的醇，异丙醇所得膜表面的微孔分布最为均匀，羟基含量较多的小分子醇膜截面更容易出现圆腔状结构。

b) 采用丙三醇作为添加剂时，质量分数为 6.0% 时，PES/CDA 共混平板膜的纯水通量为 $134.51 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，水接触角为 79.61° ，膜表面微孔分布均匀，膜截面呈现均匀的圆状空腔结构。当质量分数大于 7.0% 时，形成的铸膜液均匀度差，成膜性能差，故丙三醇的最佳质量分数为 6.0%。

c) 质量分数相同时，添加小分子醇所得膜的平均孔径大小排序为：乙醇、乙二醇、丙三醇、异丙醇；纯水通量大小排序为：乙二醇、异丙醇、丙三醇、乙醇；按水接触角大小排序为：乙醇、丙三醇、乙二醇、异丙醇。

参考文献：

[1] 范为. 聚醚砜超滤膜结构的影响因素与性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007: 4-6.
[2] 董曲, 钱建华, 秦刘伟, 等. 聚乙二醇对聚醚砜超滤膜的

结构和亲水性能的影响[J]. 现代纺织技术, 2017, 25 (2):10-16.

[3] 刘闪闪, 金建波, 韩玉, 等. 聚醚砜和磺化聚醚砜膜结构及性能研究[J]. 水处理技术, 2011, 37(7):17-20.

[4] 顾如茜, 高英, 何春菊. PVDF/PES/CA 平板式共混超滤膜的研究[J]. 材料导报, 2011(S2):386-389.

[5] 王广东, 胡小玲, 管萍, 等. 溶剂/非溶剂组合对聚醚砜分离膜结构与性能的影响[J]. 材料导报, 2006, 20(1): 132-134.

[6] Guillen G R, Pan Y, Li M, et al. Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation; A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research 2011, 50 (7): 3798-3817.

[7] Jasiewicz K, Pietrzak R. The influence of pore generating agent on the efficiency of copper and iron ions removal from liquid phase by polyethersulfone membranes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228(14):449-454.

[8] 涂凯, 李健, 樊波, 等. 非溶剂调控铸膜液制备海绵状结构聚醚砜超滤膜[J]. 化工新型材料, 2015(12):73-75.

[9] 李井峰, 许振良, 杨虎. 溶剂/非溶剂体系对聚醚砜微孔膜性能和结构的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21 (1):20-25.

[10] 刘楠楠, 卢彦越, 廖安平. 两种不同的添加剂对 PVDF 平板膜结构和性能的影响[J]. 材料导报, 2015(S1): 272-276.

[11] Zheng L, Wang J, Yu D, et al. Preparation of PVDF-CTFE hydrophobic membrane by non-solvent induced phase inversion; Relation between polymorphism and phase inversion [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 550(3): 480-491.

[12] Bhran A, Shoaib A, Elsadeg D, et al. Preparation of PVC/PVP composite polymer membranes via phase inversion process for water treatment purposes [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26 (4): 715-722.

[13] Akbari M, Shariatyniassar M, Matsuura T, et al. Janus graphene oxide nanosheet: A promising additive for enhancement of polymeric membranes performance prepared via phase inversion.[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 527: 10-24.

[14] 陈忠祥, 周美娟, 肖通虎, 等. 停留时间对聚醚砜微孔膜的作用[J]. 宁波大学学报(理工版), 2001, 14(1): 14-18.

(责任编辑:唐志荣)



基于级联网络的快速人脸检测算法

包晓安, 胡玲玲¹, 张娜¹, 吴彪², 桂江生¹

(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)

摘要: 采用卷积神经网络可有效提高人脸检测算法的精度, 然而其模型参数过于复杂, 在一般设备上检测速度很慢。针对这个问题, 提出了一种三层网络级联的人脸检测算法, 利用级联方式实现网络小型化, 通过多任务方式提高人脸检测的精度。在网络的第一级采用金字塔结构网络, 结合 anchor 机制提取多尺度人脸建议框, 在此基础上结合卷积分解策略和网络加速的方法, 进一步增强网络特征提取的有效性并减少模型参数。实验结果表明: 在 FDDB 上该算法的检测精度和检测速度均优于 MTCNN; 在主频为 2.0 GHz 的八核设备上, 检测速度可以达到 80 fps。

关键词: 人脸检测; 金字塔网络; 网络加速; 小型化; 级联网络

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0347-07

Fast face detection algorithm based on cascade network

BAO Xiaolan¹, HU Lingling¹, ZHANG Na¹, WU Biao², GUI Jiangshen¹

(1. School of Information Science and Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Department of East Asian Studies, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8514, Japan)

Abstract: Convolutional Neural Network (CNN) can effectively improve the accuracy of face detection algorithm. However, the complex parameters in the model always cause the slow detection speed on common devices. To solve this problem, a face detection algorithm based on three-layer network cascaded was proposed in this paper. It can achieve miniaturization of the network by cascade system, and can improve the accuracy of face detection by using multitask mode. In the first stage of the network, the network with pyramid structure was applied, and multi-scale face prediction boxes were extracted by combining anchor mechanism. On this basis, convolutional decomposition strategy and network acceleration method were combined to further enhance effectiveness of network characteristic extraction and reduce model parameters. The results showed that, both detection precision and detection speed of the algorithm on FDDB were better than that of MTCNN. The speed could reach 80 fps on the eight-core device with the main frequency of 2.0 GHz.

Key words: face detection; pyramid network; network acceleration; miniaturization; cascade network

0 引言

人脸检测^[1]是计算机视觉领域的热门研究方

向。随着生物特征技术的快速发展, 人脸检测技术已经被广泛应用于各个领域, 产生了一定的商业价值, 同时具有非常重要的学术价值。Viola 等^[2]提

收稿日期: 2018-08-12 网络出版日期: 2018-12-03

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

出的 haar 特征结合 AdaBoost 级联分类器的方法,可以快速检测正面人脸。此后,许多研究者致力于用更高级的特征来提高人脸检测精度,如局部二值模式(Local binary pattern, LBP)^[3]、方向梯度直方图(Histogram of oriented gradient, HOG)^[4]、尺度不变特征变换(Scale-invariant feature transform, SIFT)^[5]等。有研究者采用分割策略将多个模型进行组合用于多角度人脸检测^[6],其中一种传统方法采用可变形组件模型(Deformable part model, DPM)^[7],即用面部各部分的集合来定义一张人脸,先分别检测五官位置,再判定是否为人脸。基于 DPM 的方法对于有遮挡的人脸检测具有较好的效果,但计算过于复杂,大多依赖手工设计的特征,缺乏代表性,且模型需要分步训练,即先提取特征,再统一利用特征和对应的标签训练出合适的分类器。

卷积神经网络(Convolutional neural network, CNN)在 ILSVRC2012 取得了巨大成功,被应用于各个研究领域。近年来,目标检测领域出现了很多基于 CNN 的方法,在挑战性极高的人脸数据集(Face detection data set and bench-mark, Fddb)上拥有较好表现力的检测方法均采用 CNN 实现,其中精度较高的方法均使用多任务学习的策略。除此之外,基于多任务级联卷积神经网络(Multi-task cascaded convolutional networks, MTCNN)^[8]的人脸检测算法采用多层网络级联的方法,其网络包含人脸分类、边框回归和人脸特征点检测三项任务。Ranjan 等^[9]进一步将人脸检测、特征点定位、姿势估计以及性别识别四种任务融合到一个网络中,在四项任务中都提高了精度。

然而,一般的基于 CNN 的方法算法复杂且计算量大,从而限制了它的应用环境,例如在手机这类的移动设备,就很难应用这类算法。为了解决该问题,研究人员提出了一系列的算法。Ren 等^[10]提出了一种两级结构的目标检测框架,其中包含一个全卷积网络^[11]用于提取建议框和一个深层网络用于调整建议框。为解决尺度不变性, R-CNN 摒弃了传统的图像金字塔结合滑动窗口的耗时方法,而是采用两个网络共享参数,再结合 anchor 模板,避免额外的参数量,提高了检测速度。因为这种方法需要一个深层网络来保证检测的精度,加大了计算量,不能达到实时效果。由此, Li 等^[12]提出了级联 CNN 的人脸检测方法,该方法不同于 R-CNN 系列,使用浅层网络,从而减少了计算量。该算法在采用 Titan GPU 时速度达到了 100 fps。MTCNN 中

的多任务学习^[13]方法再一次提升了精度,但速度仍没有提升。

在实际应用中,人脸检测算法不仅要满足光照变化、各种表情及遮挡有鲁棒性,同时还需要满足现实场景需求。之前的研究验证了基于级联方式的人脸检测算法在速度上的优势,但该算法在平衡精度和速度上仍然未达到较好的效果。级联中的第一级网络生成建议框仍然是整个网络最耗时部分。因此,本文提出了一种三层网络级联的人脸检测方法,通过第一层网络提取出大量的人脸建议框,排除大量的背景区域;第二、三层网络对上一层输出的建议框进行进一步分类,获得最终的建议框。该方法利用网络级联、多任务学习,在达到实时应用的情况下获得很好的精度,以期在移动端或无网络的状态下可以快速准确检测人脸。

1 人脸检测的级联网络

人脸检测的主要任务是确定图像中检测框的位置以及是否为人脸,而目前各种基于 CNN 的人脸检测算法中,级联 CNN 的人脸检测方案是速度最快的^[14]。通常级联 CNN 的检测方法包含两个部分,第一部分称为预测阶段,第二部分称为回归阶段。在第一部分需要产生大量的物体建议框,将大部分的背景区域排除,这部分达到的效果越好、越快,一般整个网络在检测精度和检测速度上也是越好、越快。而第二部分则是对第一部分产生的建议框进行更优的回归提取,得到最终的目标检测框及其所属分类。

1.1 网络结构设计

1.1.1 第一级网络的设计

针对多尺寸人脸检测问题,传统方法是采用图像金字塔结合滑动窗口,但是生成图像金字塔,即生成网络的多个输入,是一种很耗时的操作。MTCNN 是基于 Cascade CNN 改进,级联三个多任务网络,预处理时采用了图像金字塔的方法,精度明显提升但是速度并未提升。Faster R-CNN 使用了区域预测网络(Region proposal net, RPN)实现端到端的训练,采用 anchor 机制解决尺度不变的问题,并将 RPN 与 Fast R-CNN 网络进行特征共享,实现检测速度的提升。但是 RPN 和检测网络所共享的是深层特征。针对浅层网络,本文设计了一种基于 anchor 的粗略图像金字塔网络,包含一组 anchor 覆盖一个小范围的目标尺度,例如,目标大小从 12×12 到 96×96 ,第一级网络的结构如图 1 所示。

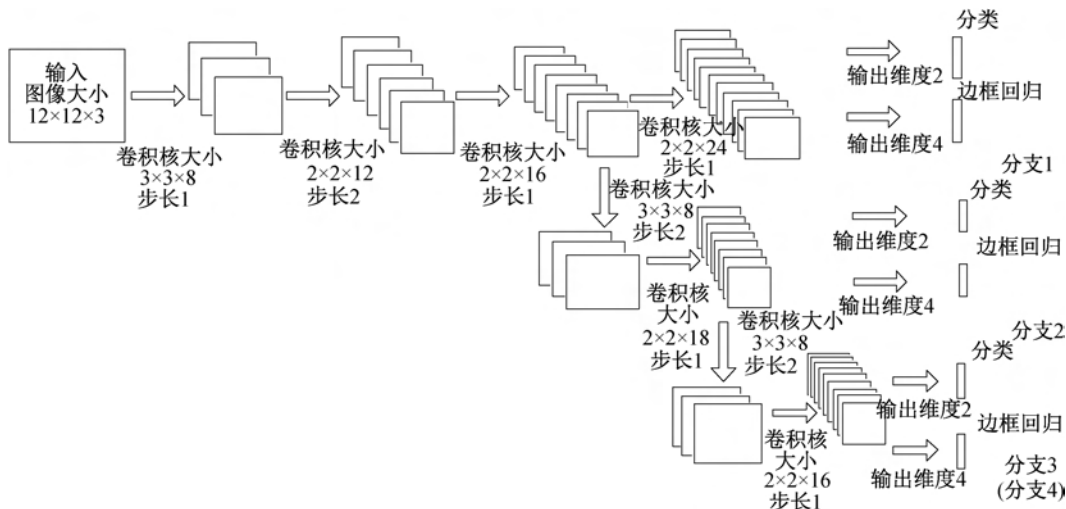


图 1 第一级网络的结构

该级网络采用了双任务，即人脸分类和边框回归，并包含 4 个分支的全卷积网络(FCN)。第一个分支包含 5 个卷积层，每层卷积后紧跟一个 ReLU 层，检测窗口大小为 12×12 。第二个分支检测窗口采用 24×24 的大小，网络保留前三层的权重参数，并将第三层卷积的输出作为该分支的输入，因此相较于原图做网络的输入拥有更好的目标特征，且对于较小的分支网络易于训练，分类精度也更好。第三个分支检测窗口大小为 48×48 ，如上一个分支一样，将第二个分支的第二层卷积的输出作为这一级分支的输入。第四个分支结构设计和第三分支相同，输入检测窗口大小为 96×96 。每层网络的第一个卷积步长均为 2，其余卷积层的步长设置为 1。

1.1.2 第二、三级网络的设计

卷积层是对局部区域的特征提取，对全局特征不敏感。全卷积网络多用于语义分割，在人脸检测中用于确定建议框的位置。而一般的 CNN 网络是带有全连接层的神经网络，全连接层有别于卷积层，

感应区域为全局的特征信息，因此对于需要实现分类的网络来说，全连接层是必不可少的。而本文的级联网络的第二、三级主要是对第一级网络产生的大量建议框进行回归分类，因此第二、三级网络采用全连接层。而有全连接层的网络要求网络的输入大小是一致的，因此第二、三级网络的输入均需要将上一级网络生成的建议框缩放至下一级网络的输入大小。

在第一级网络输出的大量建议框中，仍然存在很多非人脸的建议框，因此往往会再训练一个或多个更深层的网络来进一步提炼建议框，从而降低第一级网络输出建议框中的困难样本数。本文的回归阶段采用类似 MTCNN 中方法，训练两个浅层网络，网络的输入大小分别为 24 和 48。第二、三级网络的设计如图 2 所示。不同于 MTCNN，在第二级网络训练包含两个任务，相比 MTCNN 中的三个任务，可以将模型的参数进一步缩减，第三级网络采用三个任务训练。后两级网络中均不使用池化层，对应将所有的卷积核步长设置为 2。

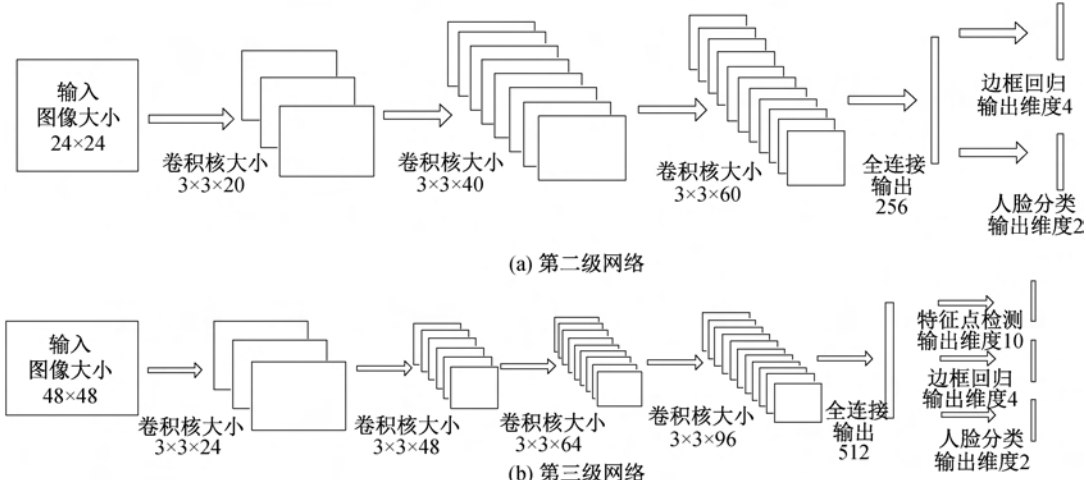


图 2 第二、三级网络的结构

1.2 网络优化

1.2.1 网络速度优化

目前基于 CNN 的深度学习方法在实现速度上主要存在三个问题:需要大量的数据集,且训练花费时间太长;前向传播^[15]时,卷积层的计算花费时间太长;全连接层的参数太多。为此,本文网络采用网络加速方法,主要从三个方面提升网络速度,分别为用同等的参数量加速网络模型、分解卷积算子减少参数数量以及训练一个小模型且精度高。

在网络中引入 BN(Batch normalize)层^[16],可以加快网络训练速度,同时降低权重初始化的成本。训练时,固定 BN 层的权重参数训练整个网络,训练结束后,将每个 BN 层权重和它相邻的前一层卷积权重进行合并,实际检测时的网络不包含 BN 层,从而减少网络运行时间。卷积层和 BN 层的表达式为:

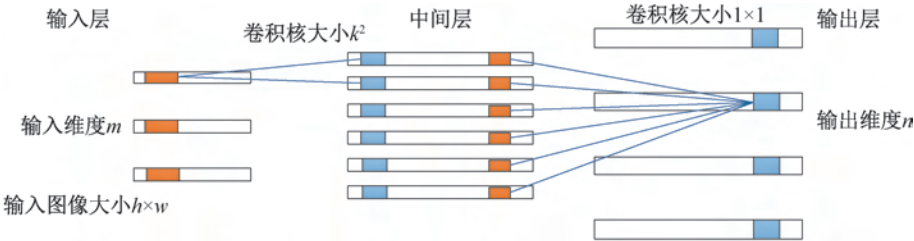


图 3 加入基层结构后的卷积层结构

原始卷积核为 $k \times k$ 的原始卷积层的计算量为 $k^2 \times m \times n \times h \times w$,参数量为 $k^2 \times m \times n$ 。加入基层结构后的卷积层的计算量为 $k^2 \times h \times w \times m + h \times w \times m \times n$,参数量为 $k^2 \times m + m \times n$ 。对比可以看出,加入基层结构的卷积层计算次数和参数量均小于传统卷积层,也表示这种卷积构成的网络的运行速度和模型大小也均小于传统卷积构成的网络。

1.2.2 网络精度优化

通常模型的运行速度和表现力是对立的关系,即模型运行速度越快,模型的表现力将越差。针对该问题,在网络加速之后,本文所设计的网络在训练时将采用以下几种方法来保持模型的表现力甚至提高模型的表现力。

每级网络的多任务损失设置类似 MTCNN。人脸分类的损失函数采用传统的交叉熵^[18]函数,边框回归和特征点检测的损失函数根据各个位置坐标采用交叉熵进行计算。而在模型训练过程中,经常会存在样本被判错的情况,例如,负样本和标记人脸有超过阈值的交叉区,此时,负样本会被误判为正样本;或者包含较大背景区域的正样本也会有很大可能被误判为负样本。然而,一般的 softmax 分类层

$$y_1 = wx + b \tag{1}$$

$$y_1 = \alpha \frac{y_1 - \mu}{\sigma} + \beta = \frac{\alpha w}{\sigma} + \frac{\alpha b - \alpha \mu + \alpha \beta}{\sigma} = w'x + b' \tag{2}$$

其中: w 和 b 是卷积层的权重和偏置值, μ 、 σ 、 α 和 β 分别代表 BN 层的均值、方差、刻度以及滑动系数。BN 层实际上是对卷积层的结果进行一次再处理,两层合并后,模型中的权重和偏置值替换为 w' 和 b' 。

级联方法中的网络通常层数较少,训练困难,模型容易过拟合,收敛不稳定。为了解决这些问题,本文引入基层结构^[17],替换传统的卷积算子。加入基层结构后的卷积层结构如图 3 所示,初始卷积核的大小为 $k, h \times w$ 为输入目标的大小, m 和 n 为输入、输出通道数,传统的卷积核大小为 $k \times k$,基层结构是引入中间结构,如此可以加深网络的深度。

会忽略掉样本之间的差距从而产生困难样本,这也是小型网络训练困难的一个重要原因。为了解决该问题,训练小型网络时应用知识提炼(Knowledge distillation)^[19]。首先用 softmax 层训练一个紧密的网络,然后将所有训练样本的阈值重新计算,计算公式为:

$$p = \frac{e^{y'_0}}{e^{\frac{y'_0}{T}} + e^{\frac{y'_1}{T}}} \tag{3}$$

其中: y'_0 和 y'_1 分别代表紧密网络的输出, T 代表控制 soft 阈值分布的固定参数。本文实验中将其设置为 10,最终本文网络的 loss 函数的表达式为:

$$L = \alpha L^{\text{soft}} + (1 - \alpha) L^{\text{hard}} \tag{4}$$

$$L^{\text{soft}} = - \left[p \log \frac{e^{\frac{y_1}{T}}}{e^{\frac{y_0}{T}} + e^{\frac{y_1}{T}}} + (1 - p) \log \frac{e^{\frac{y_0}{T}}}{e^{\frac{y_0}{T}} + e^{\frac{y_1}{T}}} \right] \tag{5}$$

其中: L^{hard} 代表 softmax 函数是对困难样本的交叉熵, L^{soft} 代表 soft 目标的交叉熵值, y_0 和 y_1 是当前轻量级网络的输出, α 是权重系数。

一般目标检测算法中,网络输出的建议框之后需要应用非极大值抑制(Non-maximum

suppression, NMS), 即将网络输出的建议框按得分进行排序, 合并重叠面积大于阈值的建议框。但是该方法存在阈值难以确定的问题, 过低会增加漏检率, 过高又会增大误检率。NMS 表达式如下:

$$S_i = \begin{cases} S_i, iou(M, b_i) < N_t \\ 0, iou(M, b_i) \geq N_t \end{cases} \quad (6)$$

其中: iou 表示重合区域, b_i 表示第 i 个建议框, M 表示得分最高的建议框, N_t 表示 NMS 的阈值, S_i 表示第 i 个建议框的得分。

而高斯加权的非极大值抑制方法^[20] (Soft-NMS) 不同于传统的 NMS 是采用的单一阈值, 该方法对与得分最高的建议框 M 重叠部分超过阈值 N_t 的建议框进行抑制, 表达式为:

$$S_i = S_i e^{-\frac{iou(M, b_i)^2}{\sigma}}, \forall b_i \notin D \quad (7)$$

其中: σ 为高斯函数的方差, D 表示最终保留的建议框集合。

1.3 算法步骤

本文设计的第一级网络为全卷积网络, 因此在实际检测时对输入图像的大小没有限制, 但考虑图像中目标的尺度不变性, 网络的输入不是单一的原图像。基于级联网络的快速人脸检测的流程如图 4 所示。

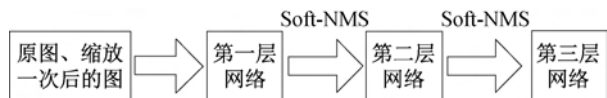


图 4 基于级联网络的快速人脸检测的流程

从图 4 中可以发现, 网络的输入是原图和经过一次缩放后的图, 将第一级网络输出的建议框经过 Soft-NMS 处理, 再进入第二级网络, 输出的建议框再经过 Soft-NMS 的处理, 然后进入最后一层网络, 得出最终的建议框位置及其对应的分类得分。

预先设定好的参数: $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 代表每一级网络的建议框类别得分阈值。 B 是 b_i 的集合, 代表输出的人脸建议框。

算法实现的具体流程步骤如下:

a) 图像预处理;

b) 图像输入第一级网络, 并保留输出人脸建议框中得分高于阈值 θ_1 的 b_i , 构成 B ;

c) 将 B 中每个建议框根据对应的回归值, 重新定位并对 B 做高斯 NMS 处理, 更新 B 中的建议框;

d) 更新后的建议框缩放为 24×24 并送入第二级网络;

e) 保留第二级网络的输出人脸建议框中得分高于阈值 θ_2 的 b_i , 再次更新 B ;

f) 重复步骤 c);

g) 更新后的建议框缩放设为 48×48 , 送入第三级网络;

h) 保留第三级网络的输出人脸建议框中得分高于阈值 θ_3 和 b_i , 将 B 中每个建议框根据对应的回归值, 重新定位, 输出最终人脸检测框 B 。

2 实验及结果分析

2.1 实验环境

本文中实验用到的硬件设备: 主机为华为荣耀 X2, CPU 为海思 Kirin 930, 主频为 2.0 GHz, RAM 为 3 G。软件条件: 安卓系统版本为 android 7.2, 采用 Android Studio 编写。Java development kit 版本为 8.0.144。

实验分别在 Wilder Face、CelebA 以及实验室自建的人脸数据集上运行测试。Wilder Face 数据集包含 32203 张图像, 标注了 393703 张人脸图像, 涵盖了各种尺度大小, 各种姿势以及遮挡, 是复杂度最高的人脸数据集。CelebA 包含 202599 张图像, 每张图像包含只包含一张人脸, 且标注了 5 个特征点的信息。而自建数据集则是一个视频数据集, 包含了 22 个人的样本, 每人 3 段 90 s 的视频, 视频所采用的编码为每秒 25 帧的 H.265 格式, 颜色空间为 YCrCb, 按 LFW 要求为每人每段视频的关键帧^[21]标注人脸。同时为训练所得的模型编写接口用于安卓程序使用, 实验将从移动设备直接读取数据进行实时人脸检测。

2.2 模型训练

本文人脸检测网络的任务主要有三个, 分别是人脸分类、边框回归以及人脸特征点检测。人脸分类和边框回归的目的是从图像中确定人脸的位置信息并根据数据集中的标签进行矫正, 训练数据主要来自 Wilder Face 数据集和自建的人脸数据集。人脸特征点检测目的是确定人脸五官的位置, 监督提高人脸分类的精度, 训练数据来自 CelebA 数据集。所有训练集中负样本与正样本的比率固定为 3:1。

第一级网络包含四个分支, 分别对数据集中图像随机截取大小为 12×12 、 24×24 、 48×48 以及 96×96 的区域, 根据与标准人脸的重叠区域分为正负样本, 本文实验中学习率设为 0.1。首先训练第一个分支, 训练好的模型去掉最后两层的参数, 其余保留做为第二级网络前半部分的初始权重。构建第二个分支结构并完成训练, 训练大小为 24×24 的样本集, 完成第二个分支的训练。同理, 对第三和第四个

分支依次训练。尽管第一级网络包含四层,但是训练不会耗时很久。高层分支的输入是优化后的特征,因而网络的收敛速度会更快。

2.3 结果对比

MTCNN 是目前效果最好的人脸检测模型,因此,本文将训练好的网络模型与它在各级网络中的模型大小、网络运行速度及在验证集中准确率三个方面进行对比。参数量代表生成的模型的大小,1000 个建议框的提取时间,即生成固定数量的建议框所需的运行时间,代表网络运行的速度。

第一级网络各分支与 PNet 参数量、速度和精度见表 1。从表 1 中可以很明显地发现,本文所提出的模型的表现能力比 PNet 要好,多层分支结构的实现是并行运算,所以并不会因为分支数目的增多而影响速度;从而也可以看出该模型的速度更快,并且验证精度随着层数级别的增加而增高,这也表明了更大的窗口可以获得更高的分类精度,而传统的方法对小窗口和大窗口只能保持相同的分类精度。此外,实验中发现,随着分支数进一步增加,分类精度将渐渐不再提高,因为高层次的分支结构缺乏较大的人脸做正样本。因此本文只采用了四个分支的金字塔网络结构。

表 1 第一级网络各分支与 PNet 参数量、计算时间和精度			
模型	参数量 /kb	10 ³ 个建议框 计算时间/s	精度
PNet	27.5	0.044	0.950
分支 1	18.1	0.020	0.953
分支 2	9.4	0.018	0.957
分支 3	7.8	0.015	0.961
分支 4	7.2	0.014	0.963

级联网络后两级和 MTCNN 的 RNet 以及 ONet 的参数量、速度和精度见表 2。从表 2 中对比可以明显发现在建议框数相同的情况下,本文方法的运行时间相较 MTCNN 有较大的提升。采用优化加速方法后的层网络在速度和精度上明显优于 MTCNN,模型也有缩小,这表明使用网络加速的方法可以实现网络的性能提升。

表 2 级联网络后两级和 MTCNN 的 RNet 以及 ONet 的参数量、计算时间和精度			
模型	参数量 /kb	10 ³ 个建议框计 算时间/s	精度
RNet	399	0.598	0.972
第二级	322	0.128	0.976
ONet	1522	2.625	0.984
第三级	1172	0.615	0.989

在采用和不采用知识提炼的情况下,在 FDDB 上分别对本文网络不同层上的人脸建议框数进行了比较,结果见表 3。由表 3 可见,在每一级网络保持相同召回率^[22]的条件下,采用知识提炼的效率比不采用的时候更高。因为知识提炼的方法可以提升网络分类的性能,所以人脸的建议框数在同样的召回率下会减少,也意味着检测速度会大大提升。

表 3 在 FDDB 上每一级采用知识提炼和不采用情况下人脸建议框数目			
知识提炼	第一级/10 ³ 个	第二级/10 ³ 个	第三级/10 ³ 个
有	252	26	5.7
无	302	31	6.4

3 结 语

本文提出了一种基于轻量级联网络的人脸检测方法,第一阶段提出的人脸的预提取框是基于 anchor 的金字塔网络结构,无需构造图像金字塔,给网络多个输入,提高了检测速度。对比级联网络 MTCNN 的 PNet,建议框的准确度也有提升。第二阶段的两层网络采用知识提炼、BN 层结构、改进后的卷积层以及高斯 NMS 优化方法,对比 MTCNN 的 RNet 和 ONet 进一步提高了网络的精度和检测速度。尽管本文的网络对人脸的提取速度相较其他基于 CNN 的方法有明显提升,但是,第一阶段生成人脸建议框的过程仍然占用了大部分的检测时间。下一步将继续致力于进一步提高初始人脸建议框提取速度的研究,从而更进一步提高人脸检测速度。

参考文献:

[1] 梁路宏,海舟. 脸检测研究综述[J]. 计算机学报, 2002, 25(5):449-458.

[2] Viola P, Jones M J. Robust real-time face detection[J]. International Journal of Computer Vision, 2004,57(2): 137-154.

[3] Ojala T, Pietikäinen M, Mäenpää T. Multiresolution gray-scale and rotation invariant texture classification with local binary patterns[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2002,24(7): 971-987.

[4] Dalal N, Triggs B. Histograms of oriented gradients for human detection[C]// IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, 2005. IEEE, 2005, 1: 886-893.

[5] Ng P C, Henikoff S. SIFT: Predicting amino acid changes that affect protein function[J]. Nucleic acids research, 2003, 31(13): 3812-3814.

- [6] Wu B, Haizhou A I, Huang C, et al. Fast rotation invariant multi-view face detection based on real adaboost [C] //IEEE International Conference on Automatic Face and Gesture Recognition, IEEE, 2004: 79-84.
- [7] Benini L, Bogliolo A, De Micheli G. A survey of design techniques for system-level dynamic power management [J]. IEEE Transactions on Very Large Scale Integration (VLSI) Systems, 2000, 8(3): 299-316.
- [8] Zhang K, Zhang Z, Li Z, et al. Joint face detection and alignment using multitask cascaded convolutional networks[J]. IEEE Signal Processing Letters, 2016, 23(10): 1499-1503.
- [9] Ranjan R, Patel V M, Chellappa R. Hyperface: A deep multi-task learning framework for face detection, landmark localization, pose estimation, and gender recognition [J/OL]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2017. (2017-12-08) [2018-08-12]. <https://doi.org/10.1109/TPAMI.2017.2781233>.
- [10] Ren S, He K, Girshick R, et al. Faster r-cnn: Towards real-time object detection with region proposal networks [J]. International Conference on Neural Information Processing Systems, 2015, 39(6): 91-99.
- [11] 郑云飞, 张雄伟, 曹铁勇, 等. 基于全卷积网络的语义显著性区域检测方法研究[J]. 电子学报, 2017, 45(11):2593-2601.
- [12] Li H, Lin Z, Shen X, et al. A convolutional neural network cascade for face detection[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, IEEE, 2015: 5325-5334.
- [13] Xue Y, Liao X, Carin L, et al. Multi-task learning for classification with dirichlet process priors[J]. Journal of Machine Learning Research, 2007, 8(1): 35-63.
- [14] 伍凯, 朱恒亮, 郝阳阳, 等. 级联回归的多姿态人脸配准[J]. 中国图象图形学报, 2017, 22(2):257-264.
- [15] 李鸣, 张鸿. 基于卷积神经网络迭代优化的图像分类算法[J]. 计算机工程与设计, 2017, 38(1):198-202.
- [16] Ioffe S, Szegedy C. Batch normalization: Accelerating deep network training by reducing internal covariate shift [C]//Proceedings of the 32nd International Conference on International Conference on Machine Learning. JMLR, 2015: 448-456.
- [17] Chollet F. Xception: Deep learning with depthwise separable convolutions[C]// 2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, IEEE, 2017:1800-1807.
- [18] Shore J, Johnson R. Axiomatic derivation of the principle of maximum entropy and the principle of minimum cross-entropy [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 1980, 26(1): 26-37.
- [19] Hinton G, Vinyals O, Dean J. Distilling the knowledge in a neural network[J]. Computer Science, 2015, 14(7):38-39.
- [20] Bodla N, Singh B, Chellappa R, et al. Soft-nms: Improving object detection with one line of code[C]// Computer Vision (ICCV), 2017 IEEE International Conference on. IEEE, 2017: 5562-5570.
- [21] 张娜, 周冬, 张俊为, 等. 基于 H.264 编码帧内预测模式的视频监控算法研究[J]. 浙江理工大学学报, 2017, 37(3):432-437.
- [22] Wessely S, Unwin C, Hotopf M, et al. Stability of recall of military hazards over time[J]. British Journal of Psychiatry, 2003, 183(4):314-322.

(责任编辑:康 锋)



基于改进萤火虫算法的云计算任务调度算法

李成辉^a, 李仁旺^b, 杨强光^b, 贾江鸣^b

(浙江理工大学, a.信息学院; b.机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 针对云计算环境中的大量任务, 为提高资源利用率, 缩短任务完成时间, 提出了一种基于改进萤火虫算法的任务调度算法。首先用每只萤火虫的位置表示一种可行的调度方案, 利用自然数对萤火虫进行编码表示其所在位置, 并随机初始化种群; 然后在搜索过程中利用混沌扰动对适应度函数值较低的萤火虫进行激活, 保持种群活性, 利用真实物理反弹理论对飞出搜索区域的萤火虫进行控制, 维护种群多样性, 降低陷入局部最优的概率。在CloudSim平台进行仿真测试, 结果表明, 该算法能够有效缩短任务完成时间, 且寻优结果更佳。

关键词: 云计算; 任务调度; 萤火虫算法; 混沌; 多样性

中图分类号: TP311

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0354-06

Cloud computing task scheduling algorithm based on improved firefly algorithm

LI Chenghui^a, LI Renwang^b, YANG Qiangguang^b, JIA Jiangming^b

(a. School of Information Science and Technology, b. Faculty of Mechanical

Engineering & Automation, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the utilization rate of resources and shorten the task completion time, a task scheduling algorithm based on improved firefly algorithm was proposed to deal with a large number of tasks in the cloud computing environment. Firstly, the location of each firefly was used to express a feasible scheduling scheme, and natural numbers were applied to encode fireflies and represent their locations. Meanwhile, the population was randomly initialized. Secondly, in the search process, chaos disturbance was used to activate the firefly with low fitness function value and maintain the population activity. Real physical rebound theory was utilized to control the firefly flying out of the search area so as to maintain the population diversity and reduce the probability of falling into local optimal. Finally, the simulation test of CloudSim platform was conducted. The test results show that the algorithm can shorten the task completion time and the optimization result is better.

Key words: cloud computing; task scheduling; firefly algorithm; chaos; diversity

0 引言

云计算是计算机技术发展中的焦点领域, 它是利用互联网将物理上分散分布的资源节点整合成一个逻辑上为一体的数据服务系统。随着对云计算研

究的不断深入, 云服务已经从单纯的分布式计算框架发展成并行计算、分布式计算、虚拟化、网络存储、负载均衡、热备份冗余等互联网技术综合运用的产物^[1], 是已经投入商业运营的基于互联网的资源虚拟化的服务模式。这种服务模式将计算资源(包括

收稿日期: 2018-10-07 网络出版日期: 2018-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51475434); 浙江省自然科学基金项目(LY14G010007)

作者简介: 李成辉(1992—), 男, 安徽颖上人, 硕士研究生, 主要从事计算机应用技术方面的研究。

通信作者: 李仁旺, E-mail: renwangli@zstu.edu.cn

但不限于计算、存储、应用软件、网络、服务等)作为可配置的共享资源按需对外提供服务。目前,云计算提供的服务可划分为三种类型:基础设施即服务(IaaS)、平台即服务(PaaS)以及软件即服务(SaaS)^[2]。

在商业领域,企业运营管理所涉及的产品供应链包含了采购、加工、库存以及销售等多个环节,各环节的生产数据反映了企业运行的实际状况。现代企业为了在激烈的市场竞争中占据一定的优势,势必要在尽可能短的时间内对生产数据进行分析,辅助生产监管、采购计划、库存管理等各项工作,这就要求云计算系统能够及时有效地完成用户提交的任务^[3],云计算提供的强大的计算服务满足了企业对数据快速处理的需求。在云计算中,硬件和软件都是可分配的资源,这些资源接受云环境中资源管理器的统一管理。伴随着云计算环境的不断扩大和任务需求的不断增长,资源管理器对任务合理的调度和资源高效的使用显得越来越重要。传统的经典调度算法如优先级调度法、时间片轮转法、多级反馈队列调度法等,并不能满足云环境下大规模任务调度的准确性和实时性要求,容易造成服务器负载均衡问题。因此,设计出性能更优的云计算任务调度算法成为目前云计算领域研究的热点^[4]。

云计算中的任务调度问题属于 NP 完全问题^[5],天牛须搜索、遗传、蚁群、粒子群等智能算法可用于求解此类组合优化问题。目前,很多学者在此方面取得了一些研究成果。葛君伟等^[6]通过分析已有调度算法存在的缺陷,以总任务完成时间和负载均衡为调度目标,提出了基于遗传加差分算法的调度算法。娄建峰等^[7]针对粒子群算法易过早收敛的缺陷,提出了基于改进粒子群算法的任务调度算法,通过引入混沌扰动使种群跳出局部最优。杨单等^[8]提出了基于改进混沌萤火虫

算法的资源调度算法,通过使用拉格朗日松弛函数对调度模型进行化简,较好地解决了负载不均的问题。

目前,企业的管理方式、业务处理趋向于标准化,即使存在一定的个性化管理,其任务的范围和粒度也都可以控制。对于成熟的产品供应链,其生产数据的产生速度和数据量是可预期的,即使出现波动一般也在可控范围内,计算资源也是可以预估的。云计算系统大多采用分布式集群搭建,扩展性可以得到保障。本文根据云计算中计算资源和任务量的特点,提出了基于改进萤火虫算法的任务调度算法,针对传统萤火虫算法容易早熟陷入局部最优的问题,引入混沌扰动策略对目标值较低的部分进行扰动,同时在萤火虫位置更新中依据真实物理反弹理论将飞出搜索空间的萤火虫反弹回来,维持种群的寻优能力。

1 云计算中的任务调度描述

在云计算中,任务执行不仅要考虑总的完成时间,还要兼顾虚拟资源的负载均衡。云计算系统通常会将复杂庞大的计算任务切分为若干个子任务,然后依据任务调度策略将其分配到不同的资源节点上运行。目前,已经用于生产环境的云计算服务采用的是 Google 提出的 MapReduce 编程模式^[9]。MapReduce 是一种用于处理分布式海量数据集的并行编程模式,它充分借鉴了分而治之的理念,用于大规模数据集的并行计算。MapReduce 将一个较大的待处理对象切分成若干个较小的块,每个块都有一个 Map 任务对其加工,Map 任务之间相互独立、并发执行。Reduce 任务就是对 Map 任务产生的中间结果进行合并、排序。所有 Reduce 任务输出的结果集中起来便是完整的结果集。MapReduce 运行模式如图 1 所示。

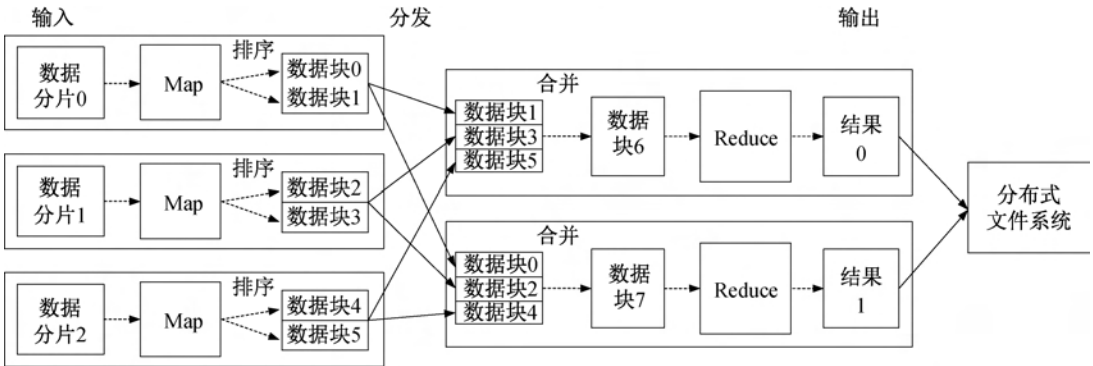


图 1 MapReduce 运行模式

2 标准萤火虫算法

2.1 算法机理

萤火虫算法(Firefly algorithm, FA)是由剑桥大学学者 Yang 提出的一种启发式群智能优化算法^[10-11]。算法思想源自于自然界中萤火虫在夜晚进行集群活动时出现的行为现象。萤火虫算法将搜索空间中的点描述为自然界中的萤火虫个体,将搜索和迭代过程看作成萤火虫个体间相互吸引和位移的过程,用适应度函数的适应值表示萤火虫的荧光亮度,荧光亮度体现了萤火虫所处位置的优劣。种群中亮度较低的萤火虫不断地向比自己更亮的萤火虫靠拢,如果两个萤火虫的荧光亮度相同,则各自随机移动。萤火虫的位置在移动的过程中完成迭代,最终聚集在荧光亮度最高的萤火虫周围,即最优位置附近,至此完成了寻优过程。

萤火虫算法涉及两个关键因素:萤火虫的荧光亮度和个体间的吸引度。萤火虫的荧光亮度受自身位置影响,位置越好则适应值越佳,萤火虫的荧光亮度就越高。萤火虫是彼此吸引的,吸引度的高低只与萤火虫发出荧光的亮度和萤火虫之间的距离有关。其中,亮度会随着萤火虫之间距离的增加而减小,这是模拟光在介质中传播逐渐衰竭的现象。吸引度与萤火虫之间的距离成反比,距离越大则吸引度越小。

2.2 算法的数学描述

萤火虫*i*的荧光亮度

$$I_i = f(\mathbf{X}_i)$$

(1)

其中: $\mathbf{X}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{id})$ 为萤火虫*i*在*d*维空间中的位置;*f*为萤火虫荧光亮度的计算函数;*I_i*为萤火虫*i*在位置 $\mathbf{X}_i$ 处的荧光亮度值。本文直接使用适应度函数值来表示萤火虫的荧光亮度,以此建立萤火虫*i*的荧光亮度与适应度函数值之间的联系。

萤火虫*i*对萤火虫*j*的吸引度

$$\beta_{ij} = \beta_0 e^{-\lambda r_{ij}^2}$$

(2)

其中: β_0 为光源处的吸引度,即最大吸引度,通常为1; λ 为光吸收系数, $\lambda \in [0.01, 100]$; *r_{ij}*为萤火虫*i*与萤火虫*j*之间的笛卡尔距离,即:

$$r_{ij} = \|\mathbf{X}_i - \mathbf{X}_j\| = \sqrt{\sum_{k=1}^d (x_{ik} - x_{jk})^2}$$

(3)

萤火虫*j*在*t*时刻被萤火虫*i*吸引,则萤火虫*j*的位置更新公式为:

$$\mathbf{X}_j^{t+1} = \mathbf{X}_j^t + \beta_{ij}(\mathbf{X}_i^t - \mathbf{X}_j^t) + \alpha^t \epsilon^t$$

(4)

其中: $\mathbf{X}_i^t, \mathbf{X}_j^t$ 为萤火虫*i*和萤火虫*j*在*t*时刻的位置; α^t 为*t*时刻的步长因子,通常是取[0,1]的常数; ϵ^t 为*t*时刻服从高斯分布的随机数向量。

3 基于改进萤火虫算法的云计算任务调度

3.1 萤火虫编码

将萤火虫算法应用到云计算任务调度系统中,首先需要对萤火虫进行编码,将云计算任务调度与萤火虫的荧光亮度、吸引度等结合起来。由于任务数量是离散的整型数值,故对萤火虫的编码也是取离散的整型数值。本文采用自然数对萤火虫编码,萤火虫位置的维数等于接受调度的云计算任务数量。假设有*m*个任务,云环境中有*n*个可分配资源,则萤火虫可以编码成*m*维向量:

$$\mathbf{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_m)$$

(5)

其中: $1 \leq y_i \leq n, 1 \leq i \leq m$,萤火虫每一维下标代表一个任务编号,每个一维分量*y_i*表示云环境分配给此任务的资源编号。假设集群中有10个任务,有5个可使用资源,则粒子可编码为(3, 4, 1, 2, 3, 5, 2, 1, 3, 5),如表1所示。因为每只萤火虫代表一种可行的调度方案,对萤火虫解码便可获知任务分配状况,如表2所示。

表 1 萤火虫编码示例

任务编号	萤火虫编码(资源编号)
1	3
2	4
3	1
4	2
5	3
6	5
7	2
8	1
9	3
10	5

表 2 萤火虫解码示例

资源编号	任务编号
1	3,8
2	4,7
3	1,5,9
4	2
5	6,8

3.2 初始化种群的产生

假设对*m*个任务在资源数量为*n*的环境下进行调度,种群依据问题规模初始化时系统随机生成*NP*只萤火虫,记第*i*只萤火虫的位置向量为:

$$\mathbf{X}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ij}, \dots, x_{im}),$$

其中: $1 \leq x_{ij} \leq n$, x_{ij} 表示第 i 号资源分配给第 j 号任务, 初始化时 x_{ij} 取 $[1, n]$ 区间上的随机整数。

3.3 适应度函数

适应度函数是用来评估调度方案优劣的标准。萤火虫的位置代表一种任务调度方案, 萤火虫的荧光亮度可以表示萤火虫此刻所在位置的优劣, 故可以建立萤火虫位置与荧光亮度的关联关系, 将萤火虫的荧光亮度作为适应度函数值来评估任务调度方案的优劣, 适应度函数值越大表示荧光亮度越高, 萤火虫的位置也就越好, 调度方案也就越好。本文以适应值代表萤火虫的荧光亮度, 萤火虫以最优适应值为目标, 迭代更新位置和吸引度, 直至满足停止条件。本文采用 $m \times n$ 阶矩阵 **ETC** 表示任务在云环境中的运行时间, 其中 **ETC**(i, j) 表示任务 i 占用资源 j 的时间。根据 **ETC** 和对萤火虫解码结果, 可以得到云环境中每个资源被任务占用的时长 $Time(j)$:

$$Time(j) = \sum_{i=1}^m ETC(i, j), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

当云环境中所有的资源均被释放, 表示所有任务都执行完毕, 任务整体完成时间 $FTime$:

$$FTime = \max(Time(j)), \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

定义适应度函数:

$$Fitness = \frac{1}{FTime} \quad (8)$$

3.4 混沌扰动策略

混沌是一种存在于自然界中的较为普遍的现象, 大多数非线性系统会出现不同程度的混沌运动^[12]。混沌运动看似混乱, 其内部却具有规律性、遍历性及随机性等重要特征。混沌优化已经作为仿生智能算法的优化策略被广泛的应用^[13]。为防止迭代后期由于种群多样性不足导致收敛速度放缓, 引入混沌序列对萤火虫进行混沌扰动, 增强萤火虫的搜索能力。本文选择 Tent 映射^[14]生成混沌序列, 其公式为:

$$x_{n+1} = \begin{cases} 2x_n, & x \in [0, 0.5) \\ 2(1 - x_n), & x \in [0.5, 1] \end{cases} \quad (9)$$

当种群收敛速度开始减缓时, 根据适应度函数值对萤火虫进行排序, 用 Tent 混沌映射对当前种群中适应值较低的 20% 的萤火虫进行扰动。首先将萤火虫的每一维分量映射到 $(0, 1)$ 区间, 生成一个新的向量 $\mathbf{D} = (d_1, d_2, \dots, d_m)$, $d_i = (x_i - l_i) / (u_i - l_i)$, 其中 x_i 表示该萤火虫的第 i 维分量, l_i 和 u_i 分别表示此维度值域的下边界和上边界。然

后以新向量 $\mathbf{D}$ 为初始值, 利用 Tent 映射生成新的序列, 以新序列作为萤火虫的新位置, 计算出其适应值。若萤火虫在新位置上的适应值优于此前萤火虫的适应值, 则替换原来的位置, 与适应值较高的 80% 部分重新组合进入下一轮搜索。

3.5 种群多样性控制策略

利用 3.4 的混沌扰动策略对萤火虫的位置进行调整, 由于混沌运动的随机性, 可能会出现萤火虫飞出搜索空间的情况, 导致种群因多样性的降低而无法快速跳出局部最优。在标准萤火虫算法中, 对于飞出搜索空间的萤火虫都作了限制, 限制操作会使得飞到搜索空间外的萤火虫停留在边界上。这种处理机制较为粗糙, 对种群多样性的维护并没有显著成效。为此, 引入文献^[15]的真实物理反弹理论将飞出搜索空间的萤火虫反弹回空间内, 维护种群的多样性。

位置更新公式为:

$$x'_{id}(t) = \begin{cases} lb_{id} + \gamma[ub_{id} - x_{id}(t)], & lb_{id} - a < x_{id}(t) < lb_{id} \\ x_{id}(t) + v_{id}(t+1), & lb_{id} < x_{id}(t) < ub_{id} \\ ub_{id} - \gamma[x_{id}(t) - ub_{id}], & ub_{id} < x_{id}(t) < ub_{id} + a \\ lb_{id} + \gamma[ub_{id} - lb_{id}], & lb_{id} - a > x_{id}(t) \text{ 或} \\ & x_{id}(t) > ub_{id} + a \end{cases} \quad (10)$$

其中: lb_{id} 和 ub_{id} 为搜索空间内第 i 个萤火虫在第 d 维空间上的下界和上界; γ 为满足 $[0, 1]$ 内的随机数; a 为用户自定义常量。

3.6 算法描述

基于改进的萤火虫算法的云计算任务调度算法的基本执行步骤如下:

Step1 初始化萤火虫种群, 依据问题规模随机初始化 NP 个萤火虫的位置, 设定算法各参数: 最大吸引度、步长因子、触发混沌扰动的迭代阈值等。

Step2 判断迭代次数是达到最大迭代次数, 若达到最大迭代次数, 执行 Step10, 否则执行 Step3。

Step3 对编码萤火虫进行解码, 求得资源与云计算任务间的分配关系, 计算出矩阵 **ETC**。

Step4 依据矩阵 **ETC** 计算出萤火虫的适应度函数值, 即萤火虫的荧光亮度。

Step5 所有萤火虫开始趋光移位: 首先对于每只萤火虫, 搜索其附近亮度比它高的萤火虫, 依据距离公式计算两者之间的距离; 然后根据公式计算萤火虫的相对吸引度, 萤火虫依此决定下一步的移动

方向,由公式更新位置。

Step6 检测萤火虫的位置,运用公式控制种群多样性。

Step7 种群迭代次数达到触发混沌扰动的迭代阈值且最优位置连续 5 次没有更新时执行 Setp8,否则执行 Step2。

Step8 依据亮度对萤火虫进行排序,根据本文的扰动策略对排在后 20% 的萤火虫采取混沌扰动。

Step9 计算被扰动的萤火虫在新位置上的适应值,若优于之前的适应值则替换之前的萤火虫,否则不变。将被扰动后的萤火虫与其余 80% 的萤火虫重新组合,执行 Step2。

Step10 解码全局最优萤火虫,解码结果作为最佳调度方案输出。

4 实验分析

实验使用 CloudSim-3. 0. 3 模拟云计算环境,对文章提出的任务调度算法进行测试实验。CloudSim^[16] 是由澳大利亚墨尔本大学 RajkumarBuyya 教授主导研发的云计算仿真环境。CloudSim 是基于 GridSim 模型发展而来,提供了云计算的特征,主要应用于云计算服务和任务调度策略的性能测试。CloudSim 平台的 DatacenterBroker 类提供虚拟机代理功能,用户通过对其添加实现了自定义调度算法的方法来扩展代理类的功能,从而完成测试实验。

实验中只考虑云环境中资源的计算速度和任务的大小,调度能力以所有任务的总完成时间作为评估指标。为验证本文调度算法的性能,在相同条件下与粒子群算法、蚁群算法进行对比实验。

4.1 算法改进前后的收敛值对比

在 5 个云计算资源、1000 个云计算任务的调度规模下,用本文算法和基于传统萤火虫算法的调度算法分别求解调度问题,结果曲线如图 2 所示。从图 2 中可见,传统萤火虫算法在快速收敛的过程中由于搜索能力的衰减,收敛速度由快变慢,在全局寻优的过程中陷入了早熟;相比于传统萤火虫算法,本文算法的收敛速度和寻优速度明显较快。这主要得益于在算法中引入了混沌干扰以及基于真实物理反弹理论的种群多样性控制策略,在全局寻优的过程中减缓了搜索能力的衰减,降低陷入局部最优的概率。

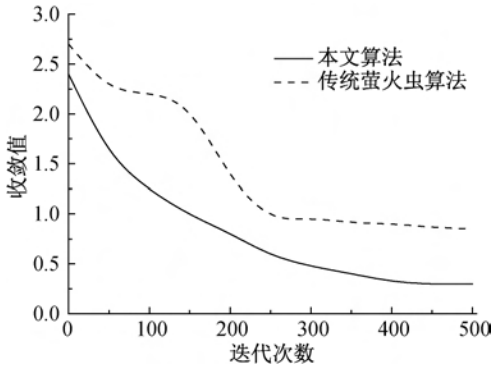


图 2 算法改进前后的收敛值曲线

4.2 任务完成总时间对比

为对比验证本文算法在任务完成总时间上的优化,在拥有 5 个计算资源的云环境中,分别测试云计算任务数量为 50 个和 500 个时,不同迭代次数下任务完成的总时间,并利用粒子群传算法、蚁群算法与本文提出的算法进行对比实验。实验中各云计算资源的计算能力由函数在[400, 1200] MPIs 区间内随机生成,云计算任务的任务长度在[400, 1000] MI 区间内。遗传算法、蚁群算法的种群规模、迭代次数与本文算法的种群规模、迭代次数相同,其它参数依照相应文献设置。各算法重复运行 20 次取平均值。实验结果如图 3—图 4 所示。

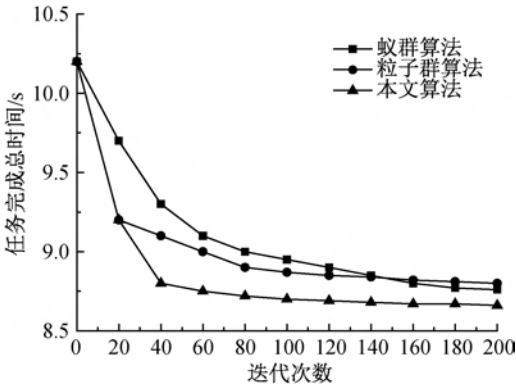


图 3 任务量为 50 的总完成时间

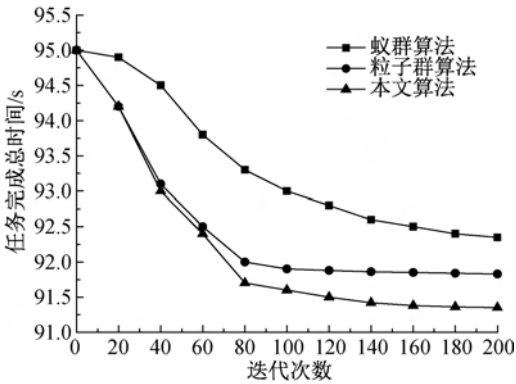


图 4 任务量为 500 的总完成时间

对比实验结果可知,本文所提的云计算任务调度算法继承了萤火虫算法快速收敛的能力,任务完成时间相比其他算法明显减小,引进混沌扰动策略和种群多样性控制策略,维护了种群的寻优能力,减小算法陷入局部最优解的概率,更加适合解答云计算调度问题。

4.3 资源数量对比

将 10000 个云计算任务分配到 5~10 个资源节点上运行,实验结果如图 5 所示。随着计算资源数量的增加,任务完成总时间逐渐减少,这是由于资源数量的增多导致任务竞争资源的激烈程度变小。通过图 5 对比可见,本文算法可以缩短云计算任务的总执行时间。

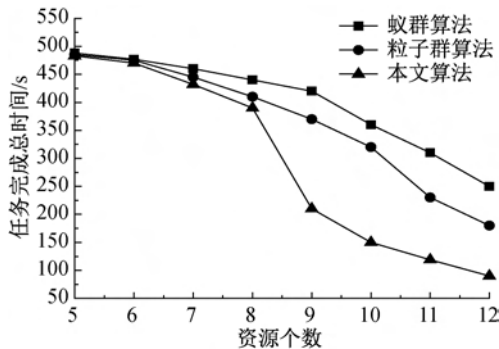


图5 任务完成总时间随资源数量的变化曲线

5 结 语

本文针对云计算过程中的任务调度问题,采用萤火虫算法对云环境中的资源做合理分配,并在传统萤火虫算法的基础上进行了改进。针对传统萤火虫算法容易早熟陷入局部最优的问题,引入混沌扰动策略对目标值较低的部分进行扰动,同时基于真实物理反弹理论将搜索过程中飞出搜索空间的萤火虫反弹回来,有效地维持了种群的搜索能力。该算法与传统萤火虫算法以及其他智能算法的对比测试结果表明,具有较好的寻优能力和实时性。本文仅考虑了资源数量和任务数量等因素,而实际应用中还需考虑计算成本、传输时延、任务优先级、耗能等其他因素的影响,还有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 孟必平,王腾蛟,李红燕,等.分片位图索引:一种适用于云数据管理的辅助索引机制[J].计算机学报,2012,35(11):2306-2316.
- [2] 刘鹏.云计算[M].2版.北京:电子工业出版社,2011:3-15.
- [3] 钟鸣.基于云计算模式的ERP企业管理信息系统分析[J].通讯世界,2018(9):20-21.
- [4] 陈全,邓倩妮.云计算及其关键技术[J].计算机应用,2009,29(9):2562-2567.
- [5] Arfeen M A, Pawlikowski K, Willig A. A framework for resource allocation strategies in cloud computing environment[C]//Computer Software and Applications Conference Workshops (COMPSACW), 2011 IEEE 35th Annual. IEEE, 2011:261-266.
- [6] 葛君伟,孙方方,方义秋.基于遗传加差分算法的云计算任务调度[J].微电子学与计算机,2016,33(11):5-9.
- [7] 娄建峰,高岳林,李飞,等.基于改进粒子群算法的云计算任务调度算法[J].微电子学与计算机,2016,33(8):12-116.
- [8] 杨单,李超锋,杨健.基于改进混沌萤火虫算法的云计算资源调度[J].计算机工程,2015,41(2):17-20.
- [9] 杜江,张铮,张杰鑫,等.MapReduce并行编程模型研究综述[J].计算机科学,2015,42(S1):537-541.
- [10] Yang X S. Firefly algorithm, stochastic test functions and design optimization[J]. International Journal of Bio-Inspired Computation, 2010, 2(2):78-84.
- [11] 程美英,倪志伟,朱旭辉.萤火虫优化算法理论研究综述[J].计算机科学,2015,42(4):19-24.
- [12] 李宗岳,陈志军,李名远.基于混沌扰动策略的果蝇优化算法[J].微电子学与计算机,2016,33(7):64-68.
- [13] 张燕.基于混沌优化的最优运输路径问题研究[J].计算机科学,2017,44(S1):133-135.
- [14] 匡芳君,金忠,徐蔚鸿,等.Tent混沌人工蜂群与粒子群混合算法[J].控制与决策,2015,30(5):839-847.
- [15] 徐刚,杨玉群,刘斌斌,等.一种基于多样性策略的粒子群算法[J].南昌大学学报(理科版),2013,37(1):17-21.
- [16] 何婧媛.云计算仿真工具CloudSim的研究与应用[J].科技资讯,2016,14(2):32-33.

(责任编辑:康 锋)



基于 IBBS-SIFT 算法的 PCB 板 Mark 点定位方法

包晓敏, 吴小荣, 吕文涛

(浙江理工大学 信息学院, 杭州 310018)

摘要: 针对最佳伙伴相似性(Best-buddies similarity, BBS)算法和 SIFT 算法的不足,提出了一种基于 IBBS-SIFT(Improved best-buddies similarity-scale invariant feature transform)算法的印刷电路板 Mark 点定位方法。首先对 BBS 算法进行改进,通过结合置信度图和权值,在采集的 PCB 板图像中得到与模板图像相似的多个区域;然后采用最佳相似点对匹配准则代替 SIFT 算法的欧氏距离匹配准则,用改进的 SIFT 算法对这些相似区域计算描述子并进行匹配;最后根据匹配的描述子得到主位置,通过主位置剔除误匹配点,精确定位到 Mark 点位置。实验结果表明:该方法可以有效提高 Mark 点定位效率,将耗时减至 SIFT 算法的 10%~15%,同时减少误匹配点数目,实现 Mark 点精确定位。

关键词: Mark 点定位;BBS 算法;主位置;PCB;SIFT 算法

中图分类号: TP301.6

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)05-0360-07

Mark point positioning method of PCB board based on IBBS-SIFT algorithm

BAO Xiaomin, WU Xiaorong, LÜ Wentao

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

Abstract: Aiming at the shortcomings of best-buddies similarity (BBS) algorithm and SIFT algorithm, a Mark point positioning method of printed circuit board based on IBBS-SIFT (Improved best-buddies similarity scale-invariant feature transform) algorithm was proposed. Firstly, the algorithm of best-buddies similarity (BBS) was improved. By combining confidence map and weight, multiple regions similar to the template image were obtained in the PCB board image collected. Then, the Euclidean distance matching criterion of SIFT algorithm was replaced by the matching criterion of optimal similarity point pair, and the descriptors of these similar regions were calculated and matched by the improved SIFT algorithm. Finally, the main position was obtained according to the matched descriptor, and the mismatched points were removed by the main position to accurately locate the Mark point. Experimental results show that the algorithm proposed in this paper can effectively improve the efficiency of Mark point positioning, reduce the time consumption to 10%~15% of SIFT algorithm, and decrease the number of mismatched points and achieve accurate Mark point positioning.

Key words: mark point positioning; BBS algorithm; main position; PCB; SIFT algorithm

0 引 言

PCB 板上的 Mark 点也称为基准点,是 PCB 板的定位标志,通常分布在 PCB 板对角线位置。Mark 点为贴片机进行贴片和元器件检测提供位置参照,因此对 Mark 点进行精确定位是贴片机进行贴片和元器件检测的前提。传统的 Mark 点定位有基于模板匹配^[1]、霍夫变换^[2-3]、最小二乘法拟合^[4-7]等算法。基于模板匹配算法速度快,满足实时性需求,但在实际处理过程中,由于传送带震动的影响,采集的 PCB 板图像存在各种问题,导致该算法定位 Mark 点成功率低;基于霍夫变换算法定位 Mark 点抗干扰能力强,容错性好,但是计算量大,实时性较差;基于最小二乘法拟合算法可以很好地拟合圆形 Mark 点,但是对噪声、光线变化敏感。

虽然采集的 PCB 板图像存在轻微变形、倾斜、光线变化等情况,但是图像中的特征点未受其影响,目前最典型的图像特征点提取算法是尺度不变特征变换 (Scale-invariant feature transform, SIFT) 算法^[8]。在 SIFT 算法中描述子是 128 维,数据量非常大,导致匹配时间过长,不能满足实时性的需求;同时 SIFT 算法采用欧氏距离匹配准则,在匹配结果中会存在一定数量的误匹配点。针对这些缺点,研究人员提出了多种改进方法,如:通过主成分分析 (Principal components analysis, PCA) 对 SIFT 算法中的描述子进行降维^[9],以满足实时性的要求,但是匹配效果较差;通过分级放射状分区^[10]构建描述子,将特征点邻域划分成 8 个区域,计算得到 64 维的描述子,将描述子的数量减少 50%,从而减少描述子匹配时间,提高了算法的匹配速度,但是降低了匹配的准确度。

针对传统 Mark 点定位算法和 SIFT 算法的缺陷,本文提出了一种改进算法,称为 IBBS-SIFT 算法。首先通过改进的 BBS 算法对 PCB 板图像进行粗匹配,得到与 Mark 点相似的区域,然后用改进的 SIFT 算法对相似区域计算描述子并进行匹配,并通过主位置剔除误匹配点从而精确定位 Mark 点。该算法不仅减少 Mark 点定位的时间,而且减少误匹配点数目,提高 Mark 点定位的精确性。

1 IBBS-SIFT 算法

1.1 BBS 算法及其缺陷

2015 年 Dekel 等^[11]提出最佳伙伴相似性 (Best-buddies similarity, BBS) 匹配算法。该算法

把模板图像和测试子图划分为大小固定的像素块,计算这些像素块颜色距离和空间距离之和,并统计测试子图中像素块和模板图像中像素块的距离都互为最短的数量,把数量最多的测试子图作为测试图像和模板图像最相似的区域。

然而在实际处理过程中,一方面流水线在传送过程中持续震动,导致采集的 PCB 板图像出现轻微变形、倾斜、光线变化等情况;另一方面 PCB 板存在多个和 Mark 点相似的区域,而 BBS 算法得到的匹配区域唯一,导致 BBS 算法对 Mark 点匹配稳健性不强。

1.2 IBBS 算法

针对 BBS 算法的不足,本文提出了一种改进的 BBS 算法,即 IBBS (Improved best-buddies similarity) 算法。首先根据置信度图^[12]概念,把置信度图大小设置为 $(M-m+1) \times (N-n+1)$,其中: M 和 N 分别为测试图像长和宽, m 和 n 分别为模板图像长和宽。逐点计算每一个测试子图和模板图像像素块距离互为最短的数量,计算结果作为该测试子图在置信度图中映射位置的像素值,对所有测试子图处理后,生成置信度图。然后对置信度图进行均值滤波和阈值处理,得到相似区域。测试图像的置信度图获取过程如图 1 所示。其中:图 1(a)为测试图像;图 1(b)为模板图像;图 1(c)为计算得到的置信度图,图中颜色越深表示距离互为最短的像素块数量越多,即相似性越高。

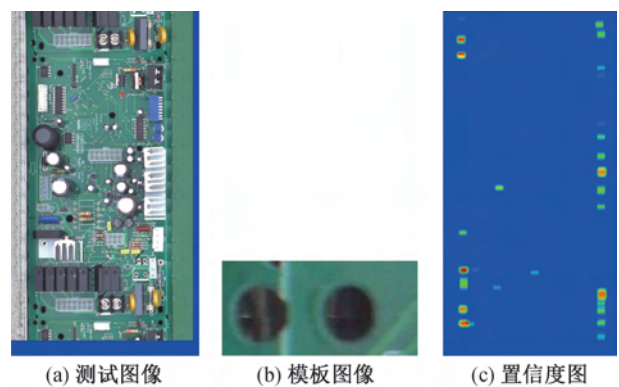


图 1 测试图像的置信度图获取过程

通过对置信度图的观察发现,对置信度图进行阈值处理后,在正确 Mark 点位置附近分布许多离散像素点,因此可进行膨胀处理,使其组合成闭合区域。膨胀处理既能加快算法的运行速度,又能提高匹配精确性。膨胀处理的表达式为:

$$(f \oplus b)(x, y) = \max\{f(x - x', y - y') + b(x', y') \mid (x', y') \in D_b\} \quad (1)$$

式(1)中 f 表示原图; b 代表结构元素; (x,y) 表示图像中的一个像素位置, (x',y') 表示结构元素的位置; D_b 表示结构元素中所有元素的集合。

对置信度图进行膨胀处理后,计算闭合区域的面积,闭合区域面积最大的位置即为匹配的正确位置。但是当图像中噪声较多时,或者测试图像中存在多个和 Mark 点相似的区域时,会影响置信度图中闭合区域的面积。因此,本文通过设置权值提高算法的稳健性。通过统计闭合区域中最大像素值的数目,得到该闭合区域的权值,权值公式定义如下:

$$\omega=\alpha^n \tag{2}$$

其中: ω 表示权值; α 表示一个常数值,根据实验定为 1.5; n 为该闭合区域中像素最大值的数量。将 ω 与该闭合区域的面积相乘,最后对所有的乘积值进行降序排序,选择排序前 30% 的闭合区域进行下一步操作。

1.3 SIFT 算法基本原理

SIFT 算法^[8]是一种基于尺度空间的图像局部特征描述算子,该算子对图像缩放、旋转、轻微变形保持不变性。该算法由哥伦比亚大学 David G. Lowe 教授于 1999 年提出并在 2004 年改进,在特征点检测领域得到广泛应用^[13],同时也涌现许多改进算法^[14-15]。SIFT 算法的核心步骤为:首先通过原图和原图的降采样图与一个变化尺度的高斯核进行卷积,生成若干组多尺度空间;然后组内相邻尺度空间相减生成高斯差分尺度空间,并寻找该尺度下的极值点,通过拟合三维二次函数获得关键点,根据关键点的信息生成描述子;最后基于欧氏距离匹配准则对测试图像和模板图像中的描述子进行匹配。

1.4 SIFT 算法改进

SIFT 算法是基于欧氏距离匹配准则对测试图像和模板图像中的描述子进行匹配,匹配的精确性与选取的阈值相关。同时由于 PCB 板本身的特性,当基于欧氏距离匹配准则进行描述子匹配时,会出现大量的误匹配点,SIFT 算法对测试图像和模板图像描述子匹配的结果如图 2 所示。图 2(a)为 SIFT 算法匹配的结果图,图 2(b)为模板图像。在图 2(a)中出现许多误匹配点,因此需要对匹配准则进行改进,减少误匹配点的数量。

在 PCB 板中存在与 Mark 点相似的区域,基于欧氏距离匹配准则对描述子进行匹配,会出现较多的误匹配点,如图 2(a)所示,导致 Mark 点定位不够精确。本文针对这个问题,提出了一种基于最佳相似点对的匹配准则。假定存在两个点集

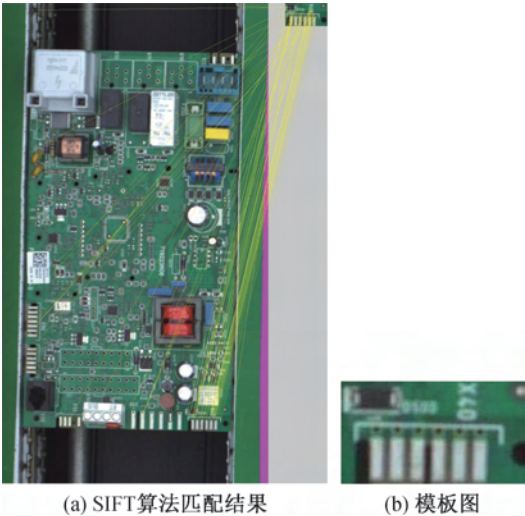


图 2 SIFT 算法对测试图像和模板图像描述子的匹配结果

$P=\{p_i\}^N$ 和 $Q=\{q_j\}^M$,其中 N 和 M 分别为 P 和 Q 点集中点的数目,若点 p_i 在点集 Q 中的最相似点为 q_j ,且点 q_j 在点集 P 中的最相似点也为 p_i 时,则将 p_i 和 q_j 称为最佳相似点对(BBP),BBP 的表达式为:

$$BBP(p_i,q_j,P,Q)=\begin{cases} 1, & N(p_i,Q)=q_j \cap N(q_j,P)=p_i \\ 0, & \text{其它} \end{cases} \tag{3}$$

式(3)中: $N(p_i,Q)$ 表示 p_i 在 Q 中最相似的点, $N(q_j,P)$ 表示点 q_j 在 P 中最相似的点; $\cap$ 为逻辑与符号。

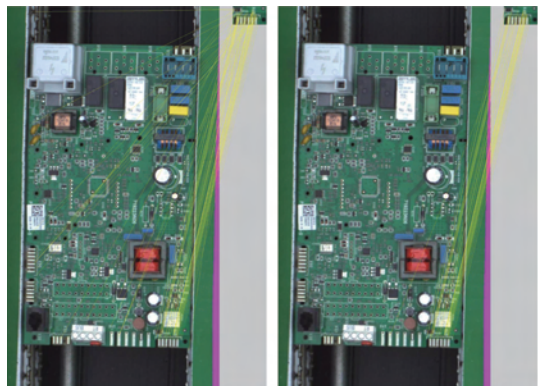
在测试图像和模板图像中,经过计算得到一系列描述子,每一个描述子为 128 维,一对描述子的距离可以定义为:

$$D(d_1,d_2,\cdots,d_{127},d_{128})^T=X(x_1,x_2,\cdots,x_{127},x_{128})^T-Y(y_1,y_2,\cdots,y_{127},y_{128})^T \tag{4}$$

式(4)中 D 表示向量 X 和向量 Y 的向量差, d 表示 D 中的一个维度; X 表示测试图中的一个描述子向量, x 表示向量 X 中的一个维度; Y 表示模板中的一个描述子向量, y 表示向量 Y 中的一个维度。则一对描述子的距离值可以定义为:

$$|D|=\sum_{i=1}^{128}(d_i)^2 \tag{5}$$

当模板图像和测试子图中的描述子都互为最小距离时,则这一对描述子为最佳相似点对,基于最佳相似点对匹配准则将这一对描述子定为相匹配的描述子。SIFT 算法和改进的 SIFT 算法匹配结果如图 3 所示。图 3(a)为 SIFT 算法匹配结果,存在大量误匹配点;图 3(b)为改进的 SIFT 算法匹配结果,可以发现误匹配点大量减少。

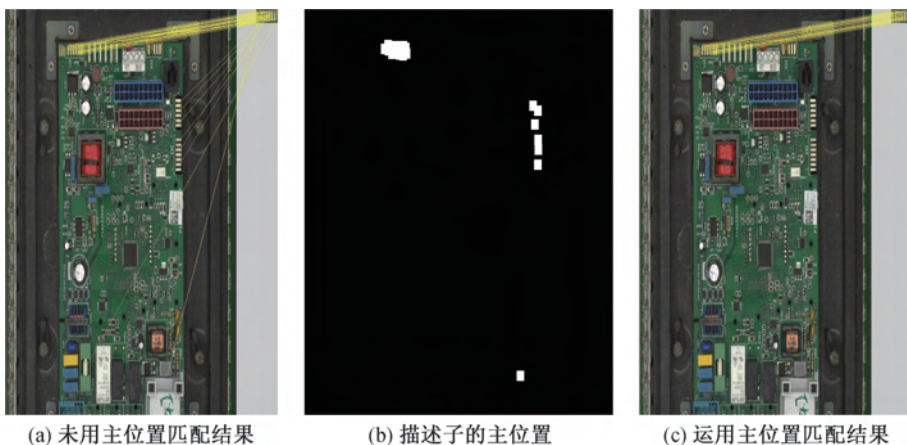


(a) SIFT算法匹配结果 (b)改进的SIFT算法匹配结果

图 3 SIFT 算法和改进的 SIFT 算法匹配结果

1.5 Mark 点定位

首先通过 IBBS 算法得到相似区域,然后利用



(a) 未用主位置匹配结果

(b) 描述子的主位置

(c) 运用主位置匹配结果

图 4 未运用主位置和运用主位置匹配结果

2 实验与结果分析

本文实验的运行环境为: Intel 酷睿 i5-2400 处理器, 频率为 3.1 GHz, 内存 4 GB, 运行平台是 Windows2007, 编程语言是 C++ 结合 OpenCV, 其中 OpenCV 版本是 3.2。

2.1 IBBS 算法和其它算法比较

实验中将 IBBS 算法与 BBS^[11]、基于 BBS 改进的 GBBS^[12] 进行比较, 同时也与常见的传统模板匹配算法进行比较, 包括差值平方和 (Sum of squared differences, SSD)、差值绝对和 (Sum absolute difference, SAD)、归一化互相关 (Normalized cross correlation, NCC)^[16-17]、颜色直方图 (Histogram match, HM)^[18] 等算法。其中 SSD 和 SAD 算法对模板图像和测试图像进行像素做差处理, 差值最小的位置为匹配位置; NCC 算法通过计算模板图像和测试图像的互相关性, 确定匹配的位置; HM 算法通过比较颜色直方图相似度确定匹配位置。由于

改进的 SIFT 算法对相似区域计算描述子并进行匹配, 减少了误匹配点, 但仍存在少量误匹配点, 所以还需要进一步处理。当获得匹配点后, 对其进行膨胀处理, 将离散的像素点组合成闭合区域, 闭合区域面积最大的位置作为主位置, 剔除在主位置之外的匹配点, 通过这样处理可以精确定位到 Mark 点位置。未运用主位置匹配和运用主位置匹配结果如图 4 所示。图 4(a) 为未运用主位置的匹配结果, 图 4(b) 为匹配描述子的主位置, 图中白色区域表示在测试图像中描述子的聚集位置, 图 4(c) 为运用主位置匹配结果。从图 4 可以发现, 运用主位置可以剔除误匹配点, 精确定位 Mark 点。

IBBS 算法可以得到多个相似区域, 因此将相似区域中乘积值最大的闭合区域所在位置与其他算法匹配到的位置进行比较。

为了验证 IBBS 算法的稳健性, 对 500 张存在轻微变形、倾斜、光线变化等情况的 PCB 板图像进行实验。本文使用重叠率来评估各算法粗匹配的优劣, 重叠率 $score$ 定义为:

$$score = \frac{R_T \cap R_G}{R_T \cup R_G} \quad (6)$$

其中: R_G 表示真实的 Mark 点位置, 即人工手动定位到的 Mark 点位置; R_T 表示各算法粗匹配位置。将 R_G 与 R_T 的交集和并集的面积比值作为重叠率, 显然 $score$ 的值越大, 则粗匹配越接近实际位置, 即粗匹配效果越好。计算整个测试图集中每一张测试图像的重叠率, 统计重叠率大于某个阈值的测试图像在整个测试图集中的比例, 定义为成功率。在 $[0, 1]$ 范围内等间隔取阈值, 计算每种算法在不同阈值下的成功率, 从而得到每种算法在该测试图集下的工作特性曲线 (Receiver Operating Characteristic

Curve, ROC)。ROC 与横纵坐标相交构成闭合区域的面积称为 ROC 下面积 (Area Under Curve, AUC), AUC 可以用来表示算法的稳健性。

各算法在测试图像集的 ROC 如图 5 所示。由图 5 可知, IBBS 算法的 AUC 得分为 0.620, 比 GBBS 高 3.3%, 比 BBS 高 13.1%, 且明显高于传统的模板匹配算法, 故 IBBS 算法较其它算法稳健性更强。

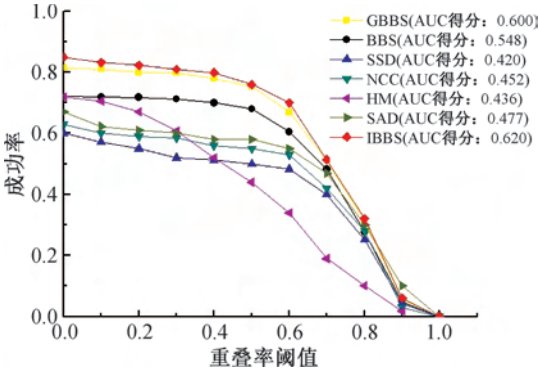


图 5 各算法的 ROC

2.2 描述子匹配成功率比较

SIFT 算法基于欧氏距离匹配准则匹配描述子, 而本文改进的 SIFT 算法基于最佳相似点对匹配准则匹配描述子, 故本文只对最佳相似点对匹配准则和欧氏距离匹配准则进行比较。描述子匹配成

功率指成功匹配到 Mark 点位置的描述子在全体描述子中的占比, 两种匹配准则下的描述子匹配成功率如表 1 所示。由表 1 可知, 不管是基于欧氏距离匹配准则还是基于最佳相似点对匹配准则, 测试图像像素越小, 描述子匹配成功率越高, 但是对于同一像素大小的 PCB 板图像, 基于最佳相似点对匹配准则的描述子匹配成功率比基于欧氏距离匹配准则高 10%。

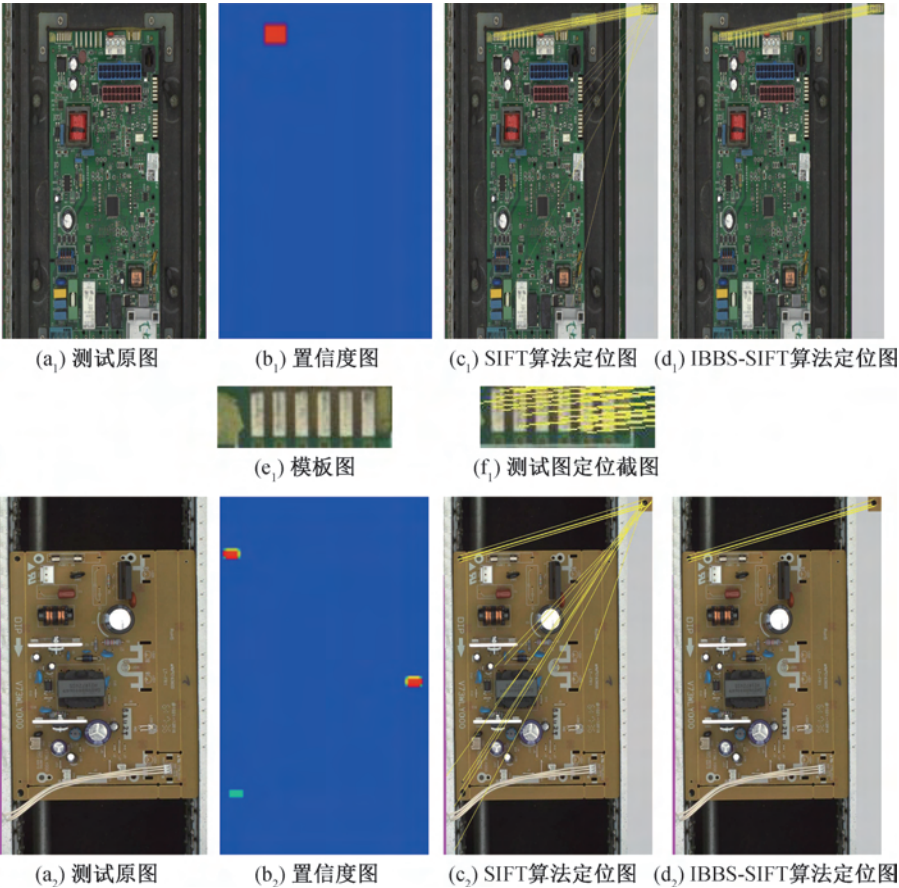
表 1 不同匹配准则下的描述子匹配成功率 %

匹配准则	图像大小/像素			
	1570×4000	1570×2000	1170×1140	512×512
欧氏距离	65.68	68.80	70.78	71.39
最佳相似点对	77.90	78.28	79.89	82.64

2.3 IBBS-SIFT 算法与其他算法比较

2.3.1 精确性比较

采用本文提出的 IBBS-SIFT 算法进行 Mark 点定位, 测试了 4 种不同大小的 PCB 板图像, 每种 PCB 板测试图像为 1000 张, 从中随机抽取 4 组作为示例展示, 并与传统 SIFT 算法比较, 结果如图 6 所示。图 6(a_i) 为示例 *i* 的测试原图, 图 6(b_i) 为示例 *i* 的置信度图, 图 6(c_i) 为示例 *i* 的 SIFT 算法定位图, 图 6(d_i) 为示例 *i* 的 IBBS-SIFT 算法定位图, 图 6(e_i) 为示例 *i* 的模板图, 图 6(f_i) 为示例 *i* 的测试图定位区域截图, *i* = 1, 2, 3, 4。



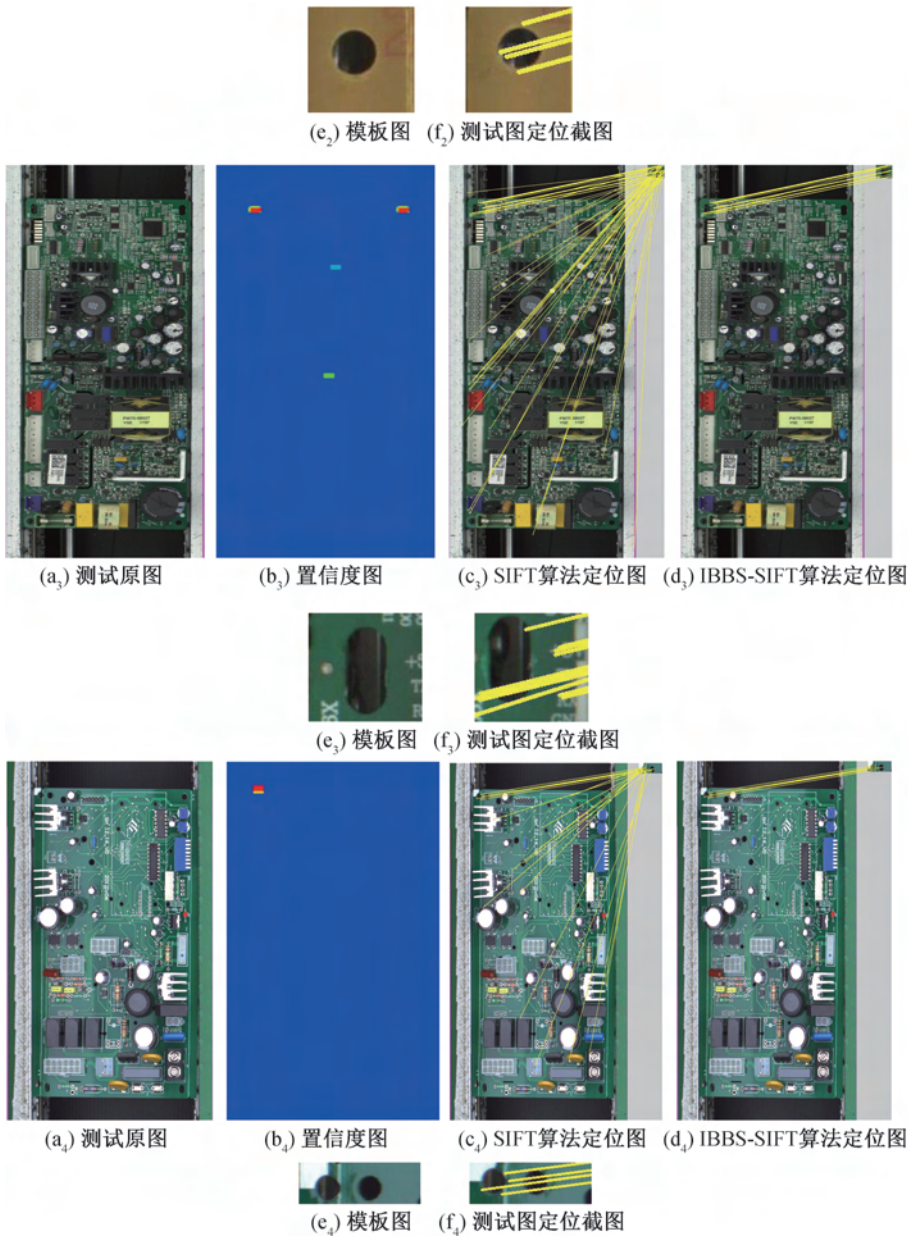


图 6 SIFT 算法和 IBBS-SIFT 算法 Mark 点定位结果图

从图 6 中可以发现,SIFT 算法对 Mark 点定位存在大量的误匹配点,并且误匹配点分布散乱;而 IBBS-SIFT 算法剔除误匹配点,从而精确定位到 Mark 点。

2.3.2 定位时间比较

由于采集的 PCB 板图像不仅质量高,而且图像信息复杂,因此运行时间长,所以定位时间也是衡量算法优劣的重要依据。将 IBBS-SIFT 算法和 SIFT 算法、基于 SIFT 改进的 GSIFT 算法^[10]进行比较。测试图像集为 4 种不同大小,每种 1000 张的 PCB 板图像集,分别计算 3 种算法对每一组 PCB 板图像的平均定位时间,结果如表 2 所示。由表 2 可知,在

这 3 种算法中,IBBS-SIFT 算法的平均定位时间最短,且图像像素越高,该算法的时间优越性越明显。当图像像素较高时,IBBS- SIFT 算法的定位时间是 SIFT 算法的 10%~15%,是 GSIFT 算法的 14%~20%,可以大大减少程序的耗时,满足 PCB 板实时检测的需求。

表 2 不同算法 Mark 点定位时间 s				
算法	图像大小/像素			
	1570×4000	1570×2000	1170×1140	512×512
SIFT 算法	50.20	22.50	13.06	2.03
GSIFT 算法	43.50	18.20	9.50	1.80
IBBS-SIFT 算法	6.30	3.20	1.80	1.10

3 结 语

针对BBS算法和SIFT算法对Mark点进行定位存在的缺陷,本文提出了IBBS-SIFT算法。第一步提出一种基于BBS改进的IBBS算法,通过IBBS算法获得测试图像和模板图像相似的区域;第二步用最佳相似点对替代欧氏距离匹配准则,用改进后的SIFT算法计算相似区域的描述子,然后对测试图像和模板图像中的描述子进行匹配;第三步确定Mark点位置,匹配结束后大量匹配点定位到了测试图像中Mark点的位置,但仍存在少量误匹配点,因此把匹配点聚集的位置定为主位置,把主位置之外的匹配点判定为误匹配点从而进行剔除,最终精确定位到Mark点位置。该方法通过IBBS算法减少了计算时间,采用改进的SIFT算法提高了匹配的正确率,结合主位置的方法提高了定位的精确性,因此IBBS-SIFT算法既可以提高运行效率,又可以减少误匹配点的数量,实现PCB板Mark点精确定位。但是当Mark点存在遮挡等情况,本文算法的定位准确度不高,容易出现误匹配,这也是今后要研究的方向。

参考文献:

- [1] Quyang W, Tombari F, Mattoccia S, et al. Performance evaluation of full search equivalent pattern matching algorithms [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis & Machine Intelligence, 2011, 34 (1): 127-143.
- [2] 周欣,魏海坤,张侃健,等.PCB板Mark点的定位算法研究[J].工业控制计算机,2018,31(4):111-112.
- [3] 陈小艳,王强,李柏林.改进的Hough变换检测圆方法[J].计算机系统应用,2015,24(8):197-201.
- [4] 陈若珠,孙岳.基于最小二乘法的椭圆拟合改进算法研究[J].工业仪表与自动化装置,2017(2):35-38.
- [5] 王万国,王仕荣,徐正飞.基于边界的最小二乘椭圆拟合改进算法[J].计算机技术与发展,2013(4):67-70.
- [6] 熊风光,李希,韩燮.基于整体最小二乘的椭圆拟合方法[J].微电子学与计算机,2017,34(1):102-105.
- [7] 刘政,熊昊,肖森林,等.基于PCA和分段RHT的PCB板圆Mark点定位[J].重庆理工大学学报(自然科学),2017,31(1):93-99.
- [8] Lowe D G. Distinctive image features from scale invariant key points [J]. International Journal of Computer Vision, 2004, 60(2): 581-588.
- [9] Ke Y, Sukthankar R. PCA-SIFT: A more distinctive representation for local image descriptors [C]//IEEE Compute Society Conference Vision and Pattern Recognition. IEEE Computer Society, 2004:506-513.
- [10] 冯文斌,刘宝华.改进的SIFT算法图像匹配研究[J].计算机工程与应用,2018,54(3):200-205.
- [11] Dekel T, Oron S, Rubinstein M, et al. Best-buddies similarity for robust template matching [C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE Computer Society, 2015: 2021-2019.
- [12] 王刚,孙晓亮,尚洋,等.一种基于最佳相似点对的稳健模板匹配算法[J].光学学报,2017,37(3): 274-280.
- [13] 刘佳,傅卫平,王雯,等.基于改进SIFT算法的图像匹配[J].仪器仪表学报,2013,34(5):1107-1112.
- [14] 吴丽君,文吉成,陈志聪,等.改进SIFT算法实现图像的快速匹配[J].福州大学学报(自然科学版),2017,45(6):801-809.
- [15] 完文韬,杨成禹.改进的SIFT算法在图像特征点匹配中的应用[J].长春理工大学学报(自然科学版),2018,41(1):44-47.
- [16] 贺一楠,耿娟,秦军,等.结合Forstner与NCC约束的UAV图像配准研究[J].国土资源遥感,2015,27(1): 48-54.
- [17] 孙卜郊,周东华.基于NCC的快速匹配算法[J].传感器与微系统,2007(9):104-106.
- [18] 曹一溪,王斌.基于颜色直方图匹配的半透明材质估计[J].计算机辅助设计与图形学学报,2015,27(3): 441-450.

(责任编辑:康 锋)



东方水韭种群分布格局研究

胡蔚^{1a}, 黄均华^{1b}, 吕超鹏^{1b}, 邵建均², 胡惠珍², 葛佳颖², 胡绍庆^{1b}

(1.浙江理工大学, a.生命科学学院; b.建筑工程学院, 杭州 310018;

2.浙江省农业生态与能源办公室, 杭州 310012)

摘要:以浙江省松阳县的安民乡安岱后村小烂湖和叔婆湾为样地,对濒危珍稀物种东方水韭的种群空间分布格局进行研究,探讨其分布规律、形成原因、种群保护及更新策略。结果显示:松阳县的东方水韭种群的分布格局以聚集分布为主,且叔婆湾种群聚集强度明显高于小烂湖种群。东方水韭种群聚集分布的原因在于东方水韭本身的生物和生态学特性,且与其种群分布的小生境水域流动性有关,即水域流动越慢种群聚集强度越大。做好生境保护,加强人工繁殖扩大种群规模有利于保护和更新东方水韭的种群。

关键词: 东方水韭; 种群; 分布格局; 群落结构; 聚集强度

中图分类号: Q948.13

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0367-07

Study on the distribution pattern of *Isoetes orientalis*

HU Wei^{1a}, HUANG Junhua^{1b}, LÜ Chaopeng^{1b}, SHAO Jianjun², HU Huizhen², GE Jiaying², HU Shaoqing^{1b}

(1a.College of Life Science; 1b.School of Civil Engineering and Architecture,

Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2.Zhejiang Agricultural Ecology and Energy Office, Hangzhou 310012, China)

Abstract: The sample fields of Xiaolanhu and Shupowan in Andiahou Village, Anmin Town, Songyang County, Zhejiang Province were chosen to study the spatial distribution pattern of the endangered rare species *Isoetes orientalis* H.Liu et Q.F.Wang. Its distribution law, forming reasons, population protection and update strategies were discussed. The results showed that the distribution pattern of this species in Songyang County is dominated by cluster distribution, and population aggregating intensity of Shupowan is obviously higher than that of Xiaolanhu. The population distribution reason lies in biological and ecological characteristics of *Isoetes orientalis* H.Liu et Q.F.Wang and it is also related to water fluidity in the microhabitat. The slower water fluidity, the larger population aggregating intensity. To protect the habitat and increase the population scale of artificial breeding are new strategies to protect the *Isoetes orientalis* H.Liu et Q.F.Wang.

Key words: *Isoetes orientalis*; population; distribution pattern; community structure; cluster intensity

东方水韭 (*Isoetes orientalis* H. Liu et Q. F. Wang) 隶属于水韭科水韭属的孑遗植物, 是 Liu 等^[1] 2005 年在浙江省松阳发现的水韭属新种, 为中

国特有种。近年来, 由于人类活动对生境的干扰, 水韭属植物在中国的分布范围日趋缩小^[2], 东方水韭仅在浙江松阳县的安民乡安岱后村和福建省泰宁峨

眉峰自然保护区有零星分布,处于极度濒危状态,属于国家一级野生保护植物^[3],2005 年国际生物物种命名委员会确认为世界濒危植物^[1]。研究东方水韭的主要意义在于对生物进化和植物系统发育研究起到支撑佐证功能,为研究古气候、古地理和地质学方面提供材料。此外,东方水韭在湿地和湿地生物多样性保护以及水生生态系统恢复与重建中具有十分重要的指示作用。

近年来对东方水韭种群的研究主要集中在遗传结构、生理形态、群落结构和生境特征等方面。陈进明等^[3]通过东方水韭与中华水韭自然种群中样品的 DNA 多态性分析发现东方水韭遗传变异主要存在于种群内的规律。刘虹等^[4]对东方水韭外部形态与根部进行解剖学研究,发现不同东方水韭的二歧根发育存在差异。朱圣潮等^[5]对处于不同阶段的东方水韭的群落特征、物种多样性及繁殖方式进行研究分析,但有关东方水韭种群空间分布格局方面的研究尚未见报道。

植物种群的空间分布格局是植物种群生物学特性对环境条件长期适应和相互选择的结果,是植物种群的基本特征之一^[6]。本文以浙江省松阳县自然分布地小烂湖和叔婆湾的东方水韭种群为研究对象,采集东方水韭种群分布数据,应用方差均值比(*ID*)、Cassie 指数(*Ca*)、负二项参数(*K*)、平均拥挤度(*m*^{*})及聚块性指数(*P*)数据处理方法研究东方水韭种群的空间分布格局及其群落类型,对其种群水平结构进行定量描述,同时探讨其形成原因,为种

群保护与更新提供策略支持。

1 材料与方法

1.1 研究地自然概况

东方水韭小烂湖和叔婆湾样地均位于浙江松阳县安民乡安岱后村,是目前发现少数仅存的东方水韭自然分布地。该地区位于松古盆地,属于亚热带季风气候,温暖湿润,四季分明,雨量充,无霜期长,气候垂直差异明显,年平均气温 17.7℃,月平均气温最高为 7 月、最低为 1 月。境内多年平均降水量 1700 mm,3—6 月为多雨季节,平均降水量 816.8 mm;7—8 月高温晴热,易出现伏旱;11 月雨量最小。

东方水韭研究样地的基本情况见表 1。小烂湖样地呈菱形,地理坐标为北纬 28°16′25″、东经 119°16′11″,水流方向为西南至东北,开口于东北方向,测算面积约为 300 m²,形成从西南最高处向东北方向高差约 1.5 m 左右的三片小梯田,水流随梯田的高差有缓慢的流动。该样地原为山间小水塘,后因山泥沉积而逐渐成为沼泽湿地,土壤以黄壤为主,生长区域范围狭窄,周边为天然次生林。叔婆湾样地呈矩形,地理坐标为北纬 28°16′18″、东经 119°25′05″,叔婆湾样地为独立的低洼小湿地,湿地内没有高差,呈西北东南走向,面积约为 200 m²,湿地水几乎静止,流速极慢。两块湿地均是山溪冲积形成的沼泽湿地,20 世纪 70 年代被开垦为农田,80 年代中期弃耕荒芜至今,均有草本植被分布。

表 1 调查样地的基本情况

生境名称	平均海拔/m	面积/m ²	湿地形态	水流速	平均有机质含量/(g·kg ⁻¹)	土壤类型
小烂湖	1107	300	三层梯田沼泽	缓慢	122.8	黄壤
叔婆湾	1039	200	低洼沼泽	静止	102.7	黄壤

1.2 样地调查与数据采集

野外调查分别对小烂湖和叔婆湾的东方水韭种群进行典型抽样法调查,具体方法参考文献[7-8],兼顾群落分布的海拔和坡向,选择典型性地段。小烂湖和叔婆湾各设置调查样方 9 个,均为面积为 2 m×2 m 的正方形,测出东方水韭的空间坐标及每个个体的高度、株数、盖度;把 2 m×2 m 样方划分为 4 个 1 m×1 m 的小样方,在小样方内识别出所有草本层(东方水韭及其伴生种)植物种类,以西南方向的一个小样方为样本分别记录小样方内各种草本植物的平均高和盖度。

1.3 数据处理

1.3.1 种群重要值(Important value)

种群在群落中的地位和作用可由重要值(*I.V.*)来描述,其计算公式如下:

$$I.V. = (R.D. + R.F. + R.C.) / 3$$

其中:*R.D.*为相对密度,*R.F.*为相对频度,*R.C.*为相对盖度。

1.3.2 分布示意图

以每块样方西南角为原点,每个个体视为二维空间的一个点,记录每株坐标的 *x* 值和 *y* 值,绘制空间分布的点图。

1.3.3 种群空间分布格局分析

种群格局一般分为随机分布、聚集分布和均匀分布 3 个类型,为确保判定的准确度与研究的科学性,分布格局类型采用方差/均值比和 Cassie 指标进行分析,具体方法参考文献[9-11]。

方差/均值比(*ID*),计算公式如下:

$$ID = S^2 / \bar{x}$$

其中 *S*² 代表样本方差, $\bar{x}$ 代表样本平均值。若

$ID=1$,种群为随机分布;若 $ID>1$,种群为聚集分布;若 $ID<1$,种群为均匀分布^[9]。 ID 值对预期值 1 的偏离采用 t 检验来检查,如果 t 值超过, $n-1$ 自由度下 0.01 水平的 t 值,可确认其分布格局。

Cassie 指数(Ca),计算公式如下:

$$Ca = (S^2 - \bar{x}) / \bar{x}^2。$$

若 $Ca=0$,种群为随机分布;若 $Ca>0$,种群为聚集分布;若 $Ca<0$,种群为均匀分布。

1.3.4 种群集聚强度分析

本文中东方水韭的集聚强度采用负二项参、平均拥挤度和聚块性指数 3 种指标进行集聚强度分析,以避免不同模型的片面性。

负二项参数(K),计算公式如下:

$$K = 1/Ca,$$

其中 K 值越小,则表示种群集聚强度越大,若 $K>8$,种群为随机分布。

平均拥挤度(m^*),计算公式如下:

$$m^* = \bar{x} + (S^2/\bar{x} - 1);$$

其中 m^* 代表一个样方内每个个体的平均拥挤程度。当 $m^*>1$ 时为聚集分布; $m^*=1$ 时为随机分布, $m^*<1$ 时为均匀分布。

聚块性指数(P),计算公式如下:

$$P = m^* / \bar{x}$$

其中 P 表示种群每个个体平均有多少个其他个体对它产生拥挤度,用于客观反映格局强度。若 $P=$

1,种群为随机分布,若 $P>1$,种群为聚集分布,若 $P<1$,种群为均匀分布,其中 P 值越大表示种群聚集程度越强。

2 结果与分析

2.1 群落结构

小烂湖样地内植物群落类型为沼泽湿地型群落,种类达到 22 种,结果如表 2 所示。表 2 显示:除东方水韭外,分布在同一层次的有稀花蓼(*Polygonum dissitiflorum*)、荇草(*Arthraxon hispidus*)、灯心草(*Juncus effusus*)、黄毛耳草(*Hedyotis chrysotricha*)、南丹参(*Radix salviae*)夏枯草(*Prunella vulgaris*)、长籽柳叶菜(*Epilobium pyrricholophum*)等,较高层草本主要有糠稷(*Panicumbisulcatum*)、鸭茅(*Ischaemumcrassipes*)等。群落周边还有水莎草(*Juncellusserotinus*)、长苞谷精草(*Eriocaulon nipponicum*)、芒(*Miscanthussinensis*)等,并零星生长有黄山松(*Pinus taiwanensis*)幼树、圆锥绣球(*Hydrangea paniculata*)、中国绣球(*Hydrangea chinensis*)、映山红(*Rhododendron simsii*)、华山矾(*Symplocos chinensis*)、毛叶石楠(*Photinia villosa*)等木本植物。其中草本层植物重要值从高到低依次为荇草(18.42)、稀花蓼(17.49)、灯心草(15.51)、等,而东方水韭的重要值排序处于第 6 位。

表 2 小烂湖种群物种重要值

序号	植物名称	R.C./%	R.D./%	R.F./%	I.V./%
1	荇草(<i>Arthraxon hispidus</i>)	15.97	27.75	11.54	18.42
2	稀花蓼(<i>Polygonum dissitiflorum</i>)	22.35	18.58	11.54	17.49
3	灯心草(<i>Juncus effusus</i>)	18.45	19.09	8.97	15.51
4	黄毛耳草(<i>Hedyotis chrysotricha</i>)	10.64	5.47	7.69	7.94
5	南丹参(<i>Radix salviae</i>)	4.97	7.64	1.28	4.63
6	东方水韭(<i>Isoetes orientalis</i> H. Liu et Q. F. Wang)	2.86	1.02	8.97	4.29
7	夏枯草(<i>Prunella vulgaris</i>)	1.56	1.86	6.41	3.28
8	长籽柳叶菜(<i>Epilobium pyrricholophum</i>)	1.99	1.17	6.41	3.19
9	雀舌草(<i>Stellaria uliginosa</i>)	1.92	1.91	5.13	2.98
10	藎草(<i>Scirpus triqueter</i>)	2.13	5.09	1.28	2.83
11	珍珠菜(<i>Lysimachia clethroides</i>)	1.56	0.81	5.13	2.50
12	败酱(<i>Patrinia scabiosifolia</i>)	3.55	1.27	2.56	2.46
13	鸡眼草(<i>Kummerowia striata</i>)	2.13	1.78	2.56	2.16
14	菖蒲(<i>Acorus calamus</i>)	2.34	1.27	2.56	2.06
15	龙芽草(<i>Agrimonia pilosa</i>)	1.77	1.02	2.56	1.79
16	糯米团(<i>Gonostegia hirta</i>)	0.78	0.64	3.85	1.75
17	毛蕨(<i>Cyclosorus interruptus</i>)	1.28	1.02	2.56	1.62
18	蛇含(<i>Potentilla kleiniana</i>)	1.06	0.76	2.56	1.46
19	长苞谷精草(<i>Eriocaulon nipponicum</i>)	1.06	1.27	1.28	1.21
20	地榆(<i>Sanguisorba officinalis</i>)	0.50	0.51	2.56	1.19
21	苔草(<i>Carex</i> spp.)	1.06	0.03	1.28	0.79
22	马唐(<i>Digitaria sanguinalis</i>)	0.07	0.03	1.28	0.46

叔婆湾样地除东方水韭外草本种类达 17 种,如表 3 所示。由表 3 可知,群落优势种为风轮草(*Clinopodium chinense*) (25. 11)、荇草(15. 80)、黄毛耳草(13. 31)、藎草(*Scirpus* sp.) (12. 02)、稀花蓼(9. 85)等,而东方水韭在样地中的重要值排在第 8 位。叔婆湾样地伴生植物种类较多,零星散生有短叶柳叶菜(*Epilobium brevifolium*)、灯芯草、辣蓼(*Polygonum hydropiper*)等植物,在地势稍高处,植物较丰富,主要有委陵菜(*Potentilla chinensis*)、单性苔草(*Carex unisexualis*)、习见蓼(*Polygonum plebeium*)、辣蓼、藎草

(*Phalaris arundinacea*)、茵 草 (*Beckmannia syzigachne*)、芒尖苔草(*Carex doniana*)、双穗雀稗(*Paspalum distichum*)等。该区域滞水明显,水面还生长大量满江红(*Azolla pinnata* subsp. *asiatica*)、膜蕨(*Hymenophyllum barbatum*)等水湿生植物。对比叔婆湾和小烂湖群落,小烂湖草本群落组成种类更为丰富。其中稀花蓼、荇草和黄毛耳草是两块区域共同的优势种,而灯心草和南丹参是小烂湖特有的优势种,风轮草和藎草是叔婆湾特有的优势种。东方水韭在两个样地中的竞争地位相似,处于中等偏上位置。

表 3 叔婆湾种群物种重要值

序号	植物名称	相对盖度/%	相对密度/%	相对频度/%	重要值/%
1	风轮草(<i>Clinopodium chinensis</i>)	37. 21	26. 81	11. 32	25. 11
2	荇草(<i>Arthraxon hispidus</i>)	13. 22	19. 09	15. 09	15. 80
3	黄毛耳草(<i>Hedyotis chrysotricha</i>)	12. 24	12. 59	15. 09	13. 31
4	藎草(<i>Scirpus triqueter</i>)	15. 34	11. 29	9. 43	12. 02
5	稀花蓼(<i>Polygonum dissitiflorum</i>)	6. 36	9. 99	13. 21	9. 85
6	短叶柳叶菜(<i>Epilobium brevifolium</i>)	4. 08	6. 50	3. 77	4. 78
7	长苞谷精草(<i>Eriocaulon nipponicum</i>)	2. 45	3. 25	5. 66	3. 79
8	东方水韭 (<i>Isoetes orientalis</i> H. Liu et Q. F. Wang)	1. 10	2. 19	5. 66	2. 99
9	灯芯草(<i>Juncus effusus</i>)	1. 63	1. 62	3. 77	2. 34
10	辣蓼(<i>Polygonum hydropiper</i>)	1. 14	1. 22	3. 77	2. 04
11	复序飘拂草(<i>Fimbristylis bisumbellata</i>)	1. 63	1. 62	1. 89	1. 71
12	天竺草(<i>Eleocharis tetraquetra</i>)	1. 63	0. 49	1. 89	1. 34
13	地榆(<i>Sanguisorba officinalis</i>)	0. 49	0. 81	1. 89	1. 06
14	毛蕨(<i>Cyclosorus interruptus</i>)	0. 49	0. 81	1. 89	1. 06
15	雀舌草(<i>Stellaria uliginosa</i>)	0. 49	0. 81	1. 89	1. 06
16	南丹参(<i>Radix salviae</i>)	0. 49	0. 81	1. 89	1. 06
17	小苦荬(<i>Ixeridium dentatum</i>)	0. 01	0. 08	1. 89	0. 66

2.2 种群空间分布格局和聚集强度

根据小烂湖与叔婆湾样地的调查数据绘制出东方水韭的个体分布(1 m×1 m 范围内)状况如图 1 和图 2 所示。图 1 和图 2 表明:在叔婆湾样地,东方水韭的分布频度为 33. 33%,每

样方的平均数为 0. 75,而在小烂湖样地,东方水韭的分布频度高达 77. 78%,每样方平均数为 4. 47,高出叔婆湾近 6 倍,东方水韭在小烂湖区域的群落中是优势种,且分布较叔婆湾地区更加均匀。

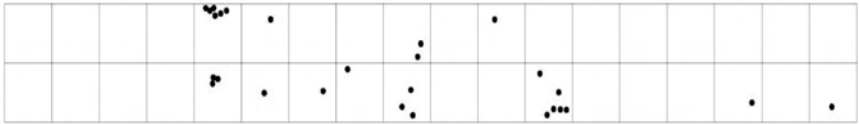


图 1 叔婆湾样方示意图
注:黑点是表示东方水韭植株分布点。

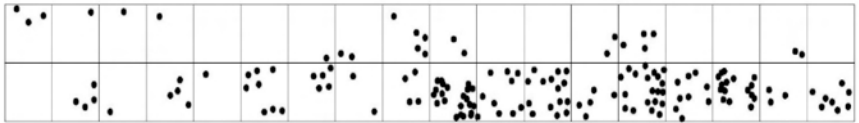


图 2 小烂湖样方示意图
注:黑点是表示东方水韭植株分布点。

两块样地的调查数据应用种群分布格局和聚集强度分析指标进行计算分析,结果如表 4 所示。由表 4 可知,叔婆湾东方水韭种群的方差均值比 ID 为 3.08, $ID > 1$, t 值为 8.69,查表 $t_{0.01/35}$ 为 2.72, $t > t_{0.01/35}$, 差异显著,故判定该群落东方水韭种群呈

表 4 东方水韭种群空间分布格局测定结果

群落区域	ID	t	$t_{0.01/35}$	Ca	K	m^*	P	格局类型
叔婆湾	3.08	8.69	2.72	2.77	0.36	2.83	3.77	聚集分布
小烂湖	7.26	26.20	2.72	1.40	0.71	10.74	2.40	聚集分布

小烂湖种群种群方差均值比 ID 为 7.26, $ID > 1$, t 值为 26.20,查表 $t_{0.01/35}$ 为 2.72, $t > t_{0.01/35}$, 差异显著,该群落东方水韭种群呈聚集分布; 又根据 Cassie 指数(Ca) 1.40 > 0 , 负二项参数(K) 0.71 < 8 , 平均拥挤度(m^*) 10.74 > 1 , 聚块性指数(P) 2.40 > 1 , 以上综合判定该样地东方水韭种群呈聚集分布。

综上所述,在小烂湖和叔婆湾群落中东方水韭种群的分布均呈现聚集分布的规律。小烂湖和叔婆湾样地东方水韭种群的聚集程度存在差异,以聚块性指数(P)和负二项参数(K)来看,根据聚块性指数越大聚集程度越强、负二项参数越小聚集程度越强,通过对比两块样地的负二项参数和聚块性指数,判定东方水韭在叔婆湾样地的聚集强度高于小烂湖。

3 讨 论

3.1 东方水韭种群分布格局的形成原因

植物种群空间分布格局是研究植物生态学特性的重要指标之一^[6]。相对于随机分布和均匀分布而言,聚集分布是植物种群最普遍的分布形式,不管是森林植被种群系统还是草原、沙漠植被种群系统,多数种群都呈现趋向于聚集分布的特征,因为聚集分布更利于植物界生命体生长存活过程中,提高竞争能力、便于繁衍和适应环境的变化^[12]。东方水韭种群也表现出种群聚集分布的规律,这与东方水韭本身的繁殖特征和与生境的互相作用紧密相关。其主要原因有:a)生境的异质性影响东方水韭的分布,导致其聚集生长。东方水韭喜湿,多为水生或沼生,对空气和土壤的相对湿度要求较高,在缺水的地方不能健康生长,而小烂湖样地和叔婆湾样地因地势低洼,降水充足形成湿地,因此东方水韭种群在湿地范围内生长良好,无法随机分布于各地,湿地的聚集分布格局导致其形成呈聚集分布的格局。b)繁殖策略是影响东方水韭种群扩张的重要因素。东方水韭

聚集分布,又根据 Cassie 指数(Ca) 2.77 > 0 , 负二项参数(K) 0.36 < 8 , 平均拥挤度(m^*) 2.83 > 1 , 聚块性指数(P) 3.77 > 1 , 以上综合判定该样地东方水韭种群呈聚集分布。

由于体形小、有性繁殖退化等特点,种群的繁殖策略由有性繁殖为主转为以无性、营养繁殖为主,各子株离母株距离较近,易形成聚集分布格局。c)就东方水韭的有性繁殖而言,其孢子的传播与植株周边的水流速有一定的关系,即水域流动越慢,越有利于东方水韭的繁殖,且种群聚集强度越大。

不同生境的植被有不同的分布格局,同一物种的分布格局在不同生境亦存在差异^[13]。小烂湖和叔婆湾虽然都是山溪冲积形成的沼泽湿地,但由于沼泽湿地内高差的不同,而形成了不同的生境类型,小烂湖湿地呈梯田状,上下有 1.5 m 的高差,湿地内水流速虽然缓慢,但对东方水韭的繁殖产生了一定影响,聚集强度较低;叔婆湾湿地为低洼沼泽,湿地内水几乎静止不流动,东方水韭的就近繁殖,聚集强度较高。说明东方水韭聚集原因在于其本身的生物生态学特性,且与其生长的小生境水域流动性有关,即水域流动越慢种群聚集强度越大。

此外本研究发现东方水韭小烂湖种群较叔婆湾分布更加均匀,数量更多,且在群落中处在更加优势地位。分析其原因,物种多样性有利于群落稳定,小烂湖群落的种类数量较叔婆湾更为丰富,相应的群落结构、功能和抵抗外力干扰的能力更强,因此推测东方水韭种群在小烂湖群落中抵抗干扰的能力更强,导致其种群分布也更加均匀。此外,根据朱文杰等^[14]的研究,小烂湖样地土壤中的有机质、总氮、和速效钾含量显著或极显著高于叔婆湾,而东方水韭的生长对土壤中有有机质和总氮量的依赖也可能导致其在小烂湖区域更加优势。

3.2 东方水韭种群衰退的原因

a)群落演替对群落种群的发展产生影响^[15],随着小烂湖和叔婆湾湿地群落的更新演替,原为东方水韭伴生物种如荇草、灯心草、稀花蓼、风轮菜、蕹草等由于繁殖力强,种群扩展明显更快,并逐渐成为优势种。生存空间的缩小,限制了东方水韭种群的发

展,东方水韭种群为争夺资源而产生聚集现象。通过对小烂湖及叔婆湾样地群落的调查,两种群内东方水韭星散混生于杂草丛中,濒临灭绝。随着杂草盖度的增加,东方水韭的生存空间不断被挤压,东方水韭数量逐年减少。其中叔婆湾种群在2009年的调查显示,东方水韭数量和密度均大于小烂湖种群,株数约有1000株左右^[5],本次调查发现只剩不足100株,数量严重枯竭。群落中生物多样性越高,竞争强度越大。由于东方水韭比较适合生长在物种多样性较低的生境中,其他湿生杂草如禾草和灯芯草等大量繁衍从而取代水韭种群的主体地位,这也造成东方水韭种群严重衰退^[16]。

b)东方水韭的生存环境发生变化。叔婆湾东方水韭的分布聚集程度更高,东方水韭生长更加适应弱酸环境,叔婆湾水质在2010年检测pH值已经开始较小烂湖逐渐呈中性^[14],这也暗示了种群响应环境改变,逐渐退出优势种,分布模式向着更加聚集的方向发展的原因。东方水韭生存要求有湿生和浅水环境,而这一生境已明显缩小。人类对土地资源的开发利用,附近农民常年放牛,种群植被长期遭啃食、踩踏,对该物种的衰退造成直接影响。

3.3 东方水韭种群的保护策略

本文揭示浙江松阳县安民乡安岱后村东方水韭种群空间分布呈聚集分布,是由于东方水韭种群为了提高竞争能力、便于繁衍和适应环境变化的结果。通过分析发现东方水韭种群衰退的主要原因是其生境发生变化,以及群落演替产生的影响。因此要保护东方水韭首先要做好生境保护,在东方水韭种群周边进行隔离保护,控制人工放牧对其的影响,并开展对环境保护的监测和评价,对自然生境的东方水韭实行就地保护。其次是进行迁移繁殖保护,在安民乡选择湿地和水田,从自然生境移植部分东方水韭进行人工繁殖,增加种群数量,确保东方水韭种群不灭绝。三是加强东方水韭濒危性宣传和教育。很多人对野生植物东方水韭知甚少,不像保护古树名木那样普及,东方水韭不仅在生物进化、植物系统发育、古生物、古气候、古地理和地质学研究中有很大价值,还在湿地和湿地生物多样性保护以及水生生态系统恢复与重建研究中起十分重要作用^[17]。加强对东方水韭的科普宣传,让更多人了解东方水韭在生物进化和植物系统发育中的重要作用和历史地位。

4 结 论

本文对中国特有濒危珍惜植物东方水韭在江松阳县的安民乡安岱后村的空间分布格局进行研究,比对了小烂湖和叔婆湾两块样地东方水韭种群在聚集程度上的差异,对其原因进行分析,并对东方水韭种群衰退原因和保护策略进行探讨。

a)浙江松阳县的安民乡安岱后村东方水韭种群空间分布格局呈聚集分布,各样地聚集程度均较高。导致聚集分布的主要原因与东方水韭本身的繁殖特征和与生境的互相作用紧密相关。

b)小烂湖和叔婆湾东方水韭种群的聚集程度存在差异,叔婆湾种群聚集程度更高,主要原因在于两处生境的水域流动性不同,水域流动越慢种群聚集程度越高。

c)东方水韭种群衰退的原因主要在于群落演替和生存环境发生变化,因此,要保护东方水韭要做好生境保护和迁移繁殖保护,确保我国这一特有物种的繁育。

参考文献:

- [1] Liu H, Wang Q F, Taylor W C. *Isoetes orientalis*, a new hexaploid quillwort from China[J]. *Annals of the Missouri Botanical Garden*, 2005, 15 (1):164-167.
- [2] 郝日明,黄致远,刘兴剑,等.中国珍稀濒危保护植物在江苏省的自然分布及其特点[J].*生物多样性*,2000,8 (2):153-162.
- [3] 陈进明,王青锋.珍稀濒危蕨类植物东方水韭的遗传多样性[J].*武汉植物学研究*,2006,24(6):569-573.
- [4] 刘虹,王青锋.中国珍稀濒危植物东方水韭二歧根的发 育[J].*武汉大学学报(理学版)*,2006,52(6):757-762.
- [5] 朱圣潮,朱文杰,陈欣,等.不同演替阶段东方水韭群落特征初步研究[J].*植物资源与环境学报*,2009,18 (2):22-27.
- [6] 周纪伦,郑师章,杨持,等.植物种群生态学[M].北京:高等教育出版社,1992:75-88.
- [7] 金则新.浙江仙居俞坑森林群落优势种群结构与分布格局研究[J].*武汉植物学研究*.2000,18(5):383-389.
- [8] 李景侠,张文辉,李红.稀有濒危植物独叶草种群分布格局的研究[J].*西北植物学报*.2001,21(5):879-884.
- [9] Cassie R M. Frequency distribution medle in ecology plant and ot her organism[J]. *Animal. Ecology*, 1962, 31:65-95.
- [10] 兰国玉.植物种群空间分布格局研究方法概述[J].*西北林学院学报*,2003,18(2):17-21.
- [11] Gittins R. Canonical analysis: A review with

applications in ecology[J]. Acta Biotheoretica, 1986, 35 (1/2):135-136.

[12] Lim Y, Na S T, Lee S J, et al. Spatial distribution patterns and implications for conservation of *Scrophulariatakesimensis*, (*Scrophulariaceae*), an endangered endemic species on Ulleung Island, Korea [J]. Journal of Plant Biology, 2008, 51(3):213-220.

[13] 杜凤国,姜洪源,郭忠玲,等. 吉林濒危植物天女木兰种群分布格局与生态位研究[J]. 南京林业大学学报, 2011,35(3):33-37.

[14] 朱文杰, 陈欣, 唐建军, 等. 濒危植物东方水韭(*Isoetes orientalis*)自然生境土壤营养状况及水体 pH 值分析[J]. 植物资源与环境学报,2010, 19(2):75-78.

[15] Pillay T, Ward D. Spatial pattern analysis and competition between *Acacia karroo*, trees in humid savannas [J]. Plant Ecology, 2012, 213 (10): 1609-1619.

[16] Rhazi M, Grillas P, Charpentier A, et al. Experimental managelment of mediterranean temporary pools for conservation of the rarequillwort *Isoetes setaeaa* [J]. Biological Conservation, 2004, 118 (5): 675-684.

[17] 杨伟波. 湘西地区蛇足石杉种群分布格局研究[D]. 张家界：吉首大学, 2009:1-43

(责任编辑:唐志荣)



大麦半矮秆基因 *ari-e.GP* 的分子标记开发

谢思宇^{1,2}, 吴康靖^{1,2}, 王飞凤^{1,2}, 赖丽华¹, 朱靖环³, 贾巧君^{1,2}

(1. 浙江理工大学生命科学与医药学院, 杭州 310018; 2. 浙江省植物次生代谢调控重点实验室, 杭州 310018;
3. 浙江省农业科学院作物与核技术利用研究所, 杭州 310021)

摘要: 大麦品种 Golden Promise 携带的隐性半矮秆基因 *ari-e.GP* 对大麦矮秆育种具有重要利用价值。为了使 *ari-e.GP* 基因在大麦分子标记辅助选择育种中得到高效和快速利用, 开发一个 dCAPS 功能性分子标记 dcDep1。dcDep1 标记属于共显性标记, 在携带野生型 *Ari-e.GP* 基因的中高秆品种和携带突变型 *ari-e.GP* 基因的半矮秆品种间存在明显的多态性, 能准确区分这两种基因型。利用 dcDep1 标记对藏 QB09/Golden Promise 的 F₂ 和 Dash/VB9104 双单倍体(Double haploid, DH)分离群体进行基因型检测和株高测定, 发现 *ari-e.GP* 基因型结果和株高表型结果完全吻合, 进一步证实 dcDep1 分子标记选择的准确性。利用该方法对 *ari-e.GP* 基因进行分子标记辅助选择育种, 可有效快速导入目标大麦品种, 加快大麦矮秆品种选育进程。

关键词: 大麦; 半矮秆; *ari-e.GP*; dCAPS 标记

中图分类号: S512.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0374-06

Development of a molecular marker for the barley semi-dwarf gene *ari-e.GP*

XIE Siyu^{1,2}, WU Kangjing^{1,2}, WANG Feifeng^{1,2}, LAI Lihua¹, ZHU Jinghuan³, JIA Qiaojun^{1,2}

(1. College of Life Sciences and Medicine, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Key Laboratory of Plant Secondary Metabolism and Regulation of Zhejiang Province, Hangzhou 310018, China;
3. Institute of Crop and Nuclear Technology Utilization, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China)

Abstract: The recessive semi-dwarf gene *ari-e.GP* derived from barley variety Golden Promise has the most important value for barley dwarf breeding. In order to promote the application of *ari-e.GP* gene in marker-assisted selection of barley breeding, a dCAPS (Derived Cleaved Amplified Polymorphic Sequence) functional molecular marker dcDep1 was developed in this study. The marker dcDep1 is a co-dominant marker and shows the significant polymorphism between medium/tall barley variety with *Ari-e.GP* and semi-dwarf variety with *ari-e.GP*. So, it can accurately distinguish the two genotypes. The dcDep1 marker was used to carry out genotype detection and plant height determination for Zang QB09/Golden Promise F₂ and Dash/VB9104 double haploid (DH) segregation population. It was found that the genotype outcome of *ari-e.GP* was totally in accordance with the phenotype of plant height, which further verifies the accuracy of dcDep1 molecular marker selection. This method was applied for marker-assisted selection of breeding for *ari-e.GP*, which could effectively and fast introduce the target barley varieties, and speed up the breeding process of semi-dwarf barley varieties.

Key words: barley; semi-dwarf; *ari-e.GP*; dCAPS marker

收稿日期: 2019-01-13 网络出版日期: 2019-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(31471495); 浙江省基础公益研究计划项目(2017C32071); 浙江省大学生科技创新项目(2018R406038); 浙江省农业(粮食)新品种选育重大科技专项(2016C02050-9-6); 浙江理工大学科研启动项目(16042063-Y)

作者简介: 谢思宇(1993—), 女, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事大麦分子生物学方面的研究。

通信作者: 贾巧君, E-mail: jiaqiaojun@163.com

0 引言

大麦是世界第四大禾谷类作物,其种植面积和总产量仅次于小麦、水稻和玉米,目前世界大麦总产量约为1.3亿~1.5亿吨。中国大麦面积和总产次于水稻、小麦、玉米和粟,居第5位。由于大麦茎秆的机械组织不发达,纤维化程度低,在高水肥栽培条件下,品种的抗倒性尤为重要^[1]。倒伏不但降低大麦产量,且影响大麦品质,因此倒伏已成为大麦产量和品质的主要限制因素^[2]。适度矮化的大麦品种有利于增强抗倒性和机械化收获^[3]。矮秆基因是大麦矮化育种的重要资源,合理利用矮秆基因可增强大麦抗倒伏能力,有效提高大麦产量^[4]。

迄今,已报导的大麦矮秆突变体有100多个,但在大麦育种中主要应用的仅有4个半矮秆基因,分别是 *hcm1*、*uzu1*、*sdw1/denso* 和 *ari-e.GP*^[3]。*hcm1* 半矮秆基因是通过自主突变获得的,位于大麦2HL染色体的基因热点区域,与6棱基因 *vrsl*、抗赤霉病基因和早熟基因 *eam6* 紧密连锁^[3]。目前,该基因尚未被克隆,主要用于美国六棱大麦育种。*uzu1* 半矮秆基因位于大麦3HL染色体,广泛应用于中国、日本和韩国大麦育种。张京^[1,5] 调查发现,在20世纪80年代前中国选育的大麦矮秆品种中,携带 *uzu1* 半矮秆基因的品种占80%;在20世纪80年代后选育的大麦矮秆品种中,携带 *uzu1* 半矮秆基因的品种仍超过50%。20世纪30年代,携带 *uzu1* 基因的大麦品种在日本种植面积为70%;在韩国种植面积也超过30%^[6]。Chono等^[7] 研究发现,*uzu1* 基因即 *HvBR11*,该基因的单碱基替换显著降低大麦对芸苔素内酯(一种植物生长调节剂)的响应,从而降低了株高。*sdw1/denso* 半矮秆基因也位于大麦3HL染色体,表现为赤霉素敏感型,在美国、加拿大和澳大利亚,*sdw1* 主要用于饲料大麦育种,而 *denso* 被广泛应用于欧洲的啤酒大麦育种^[8]。2009年,Jia等^[9] 克隆另一重要的大麦半矮秆基因 *sdw1/denso*,该基因与水稻半矮秆基因 *sd1* 同源,编码GA20氧化酶,参与赤霉素合成。通过序列比对分析,开发用于鉴定 *sdw1/denso* 基因的分子标记;*sdw1/denso* 半矮秆基因不但用于欧美、澳大利亚大麦育种中,而且在中国甘肃和云南等省的大麦品种选育中也有应用^[10-11]。*ari-e* 也是重要的大麦隐性半矮秆基因,有不同来源的等位基因,如 *ari-e.1*、*ari-e.30*、*ari-e.39*、*ari-e.119*、*ari-e.156*、*ari-e.166*、*ari-e.178*、*ari-e.222* 和 *ari-e.228*;

大麦半矮秆品种 Golden Promise 携带的半矮秆基因命名为 *Gpert*^[12-13]。1969年,Persson^[14] 将 *ari-e* 基因定位于大麦5HS染色体;Thomas等^[15] 将 *Gpert* 基因定位于大麦5H染色体;Franckowiak^[16] 通过等位基因检测,发现 *ari-e* 与 *Gpert* 互为等位基因,因此将 *Gpert* 改名为 *ari-e.GP*。

Golden Promise 是英国大麦育种家在1956年通过 γ 射线诱变 Maythorpe 品种选育获得的,并于1968年开始推广^[15]。20世纪70年代以来,Golden Promise 及其衍生系苗期都表现为直立型,具有半矮秆、早熟、高产和啤酒品质佳等特性^[15],广泛应用于欧美啤酒大麦育种,是欧美大麦矮秆育种的重要的矮源之一^[17]。20世纪70年代至21世纪初,Golden Promise 一直是苏格兰威士忌的上等原料,现今大部分35~40年威士忌都是以 Golden Promise 为原料酿造的。

ari-e.GP 基因不但影响株高、产量和品质等性状,而且对耐盐也有重要影响。高浓度NaCl处理后,由于Golden Promise和Maythorpe区别在于 *ari-e.GP* 基因,因此认为 *ari-e.GP* 基因有助于大麦耐盐性的提高,Golden Promise 地上部Na⁺含量比诱变亲本 Maythorpe 降低50%^[18]。已鉴定大麦矮秆基因中,仅 *ari-e.GP* 与耐盐相关,且在不同遗传背景下都表现耐盐性^[19]。Golden Promise 是大麦遗传转化模式品种。鉴于 *ari-e.GP* 基因对大麦重要农艺性状的影响,研究者采用不同的分子标记结合新一代测序技术对其进行精细定位,试图克隆该基因,但由于大麦基因组信息不够完善而未成功^[20-21]。Wendt等^[13] 采用同源克隆结合电子克隆法获得大麦 *HvDep1* 基因,该基因与水稻 *DEP1* 基因同源,编码G蛋白 γ 亚基。根据 *HvDep1* 基因与 *ari-e.GP* 在大麦染色体上相似的位置以及 Golden Promise 和水稻 *DEP1* 突变体相似的表现(半矮秆、密穗等),推测 *HvDep1* 为 *ari-e.GP* 基因的候选基因^[13]。序列分析进一步发现,*ari-e.1*、*ari-e.30* 和 *ari-e.119* 突变体的 *HvDep1* 基因缺失;*ari-e.39*、*ari-e.156* 和 *ari-e.166* 突变体的 *HvDep1* 基因3号外显子2007位点C变为T,导致翻译提前终止;Golden Promise 的 *HvDep1* 基因在第1508、1509位点间插入一个碱基A,该突变位点位于2号外显子,也导致翻译提前终止,造成 *HvDep1* 功能缺失,植株表现半矮秆^[13]。*ari-e.178*、*ari-e.222*、*ari-e.228* 中 *HvDep1* 基因没有变异,进一步表型分析发现,这3个材料苗期不表现直立型,因此以上大麦植

株不是 *ari-e* 的突变体,转基因互补实验进一步证实 *ari-e* 系列突变体是由于 *HvDep1* 基因突变造成的^[13]。

中国在 20 世纪 60 年代中后期开始采用杂交方法培育大麦新品种,将株高从原来的 100~120 cm 降低到现在的 80~95 cm,产量由 893 kg/hm² 提高到 4200 kg/hm²,增长 4.7 倍,显示矮秆品种的丰产潜力^[5]。但中国大麦矮秆育种以 *uzul* 基因为主,矮源矮源单一,因此有必要拓宽大麦矮秆资源^[1,5]。迄今,*ari-e.GP* 基因在中国大麦育种中的应用未报道,该基因鉴定标记尚未开发。鉴于 *ari-e.GP* 基因的重要性以及 Golden Promise 品种在产量、品质、耐盐、遗传转化上的优异表现,可将其用于中国大麦的矮秆育种。但由于 *ari-e.GP* 基因属于隐性遗传^[21-13],常规矮化育种采用系谱法,选择速度慢,因此有必要开发与 *ari-e.GP* 基因完全连锁的分子标记用于辅助选择育种。本文通过引物设计、PCR、酶切和琼脂糖电泳,开发一种快速鉴定携带半矮秆 *ari-e.GP* 基因的大麦株系或品种的方法,为加快我国大麦矮化育种进程奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

中高秆大麦品种藏 QB09 和 VB9104,半矮秆大麦品种 Golden Promise 和 Dash (携带 *ari-e.GP*)^[21],Dash/VB9104 双单倍体(DH)群体和藏 QB09/Golden Promise F2 群体。其中藏 QB09 由杭州国家大麦改良中心提供,VB9104、Golden Promise、Dash 及 Dash/VB9104 DH 群体由澳大利亚 Murdoch 大学李承道教授提供。藏 QB09/Golden Promise F2 群体由本实验室构建。亲本材料和群体材料种植于海宁试验基地,按常规方法种植管理,并在苗期和成熟期调查其生长特性和株高。

1.2 DNA 提取和检测

取每份大麦材料的幼嫩叶片 100 mg 于加钢珠的 2 mL 离心管中,用组织破碎仪(Biopre-24)磨碎叶片后按照 CTAB 法提取 DNA。所得 DNA 利用 NanoDrop2000 分光光度计检测 DNA 浓度和质量,并将 DNA 稀释为 50 ng/ μ L, -20 °C 冷冻备用。

1.3 特异引物序列设计

根据 Wendt 等^[13]报道的 *HvDep1* (*HORVU5-Hr1G061840*) 基因序列以及引物信息,进行巢式扩

增:选用引物 IL280(上游引物 5'-CGTCAAGTCC-AGTCCACACC-3') 和 IL281 (下游引物 5'-CGTGCGAGGATATTGGCGAC-3') 进行第一次扩增,获得一次 PCR 产物(760 bp 左右),1%琼脂糖电泳检测后割胶回收一次 PCR 产物,并以稀释 10 倍的回收产物为模板,再根据序列特征设计 dCAPS 标记引物 dcDep1(内侧引物)进行巢式扩增,获得二次 PCR 产物,最后进行 *Sal* I 内切酶酶切,酶切产物电泳检测。

dCAPS 引物设计是根据 *HvDep1* 序列以及 Golden Promise 半矮秆大麦品种在该基因序列的第 1508、1509 位点间插入 A 碱基这一特性进行的。利用在线软件 dCAPS Finder 2.0 (<http://helix.wustl.edu/dcaps/dcaps.html>) 确认插入位点的酶切信息,该位点不存在限制性酶切位点,利用反向互补序列,人工引入 2 个错配碱基,查找限制性酶切位点,开发 dCAPS 标记,选择特异、经济的 *Sal*I 作为候选标记所用酶。利用 Oligo 7.0 软件在候选 dCAPS 标记位点两侧设计 PCR 引物 dcDep1,其上游引物序列:5'-GCTACATTTACTTGAAGGGG GTCGA-3' (斜体为错配碱基),下游引物序列为:5'-CATCCAGACC-TAATTAGCTG -3'。dcDep1 引物扩增产物涵盖插入位点,PCR 产物预期长度大小为 140 bp。理论上,野生型 *Ari-e.GP* 基因(无插入位点)可被 *Sal*I 酶酶切,获得 116 bp 和 24 bp 片段,而突变型 *ari-e.GP* 基因(有插入位点),无法被 *Sal* I 酶识别,获得 140 bp 片段。

1.4 PCR 反应

IL280 和 IL281 引物 PCR 条件为:95 °C 预变性 3 min,每个循环 94 °C 变性 30 s,60 °C 退火 30 s,72 °C 延伸 1 min,共 35 个循环,最后 72 °C 延伸 5 min,4 °C 保存。引物 dcDep1 的 PCR 条件为:95 °C 预变性 3 min,每个循环 94 °C 变性 30 s,60 °C 退火 30 s,72 °C 延伸 20 s,共 35 个循环,最后 72 °C 延伸 5 min,4 °C 保存。

1.5 PCR 产物回收

采用琼脂糖凝胶 DNA 回收试剂盒(Magen D2111),操作方法按说明书进行。

1.6 *Sal* I 酶切和电泳检测

dCAPS 标记的酶切反应体系:二次 PCR 产物 4.0 μ L,*Sal* I 内切酶反应缓冲液 2.0 μ L,*Sal* I 内切酶 0.4 μ L,ddH₂O 补足 20 μ L,37 °C 温浴 2 h,酶切产物用 3%琼脂糖胶电泳检测。

2 结果与分析

2.1 大麦半矮秆基因 *ari-e.GP* 基因特异性标记的开发

利用上游引物 IL280 和下游引物 IL281 进行第一次 PCR 扩增,一次 PCR 产物的电泳结果见图 1。由图 1 可知,大麦品种藏 QB09、VB9104、Golden Promise(携带 *ari-e.GP* 基因)和 Dash(携带 *ari-e.GP* 基因)都获得单一条带。

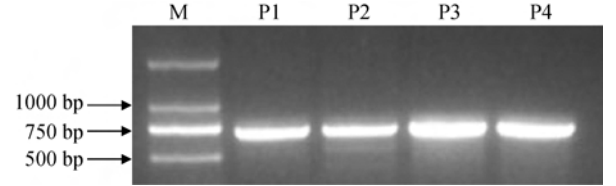


图 1 引物 IL280 和 IL281 的一次 PCR 产物电泳图
注:M 为 DNA Marker DL2000;P1 为藏 QB09;P2 为 VB9104;
P3 为 Golden Promise;P4 为 Dash。

二次 PCR 产物用 *Sal* I 内切酶进行酶切,电泳结果见图 2 所示。图 2 表明,未酶切前,4 个亲本的产物大小为 140 bp 左右;*Sal* I 内切酶酶切后,中高秆品种藏 QB09 和 VB9104 检测到约 116 bp 的小片段,表明二次 PCR 产物被 *Sal* I 内切酶识别;半矮秆品种 Golden Promise 和 Dash 因插入 A 碱基,因此不包含被 *Sal* I 内切酶识别序列,仍然能检测到 140 bp 的大片段。

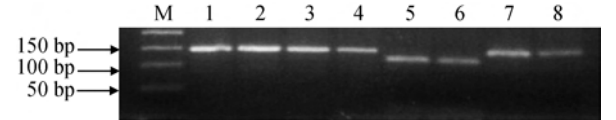


图 2 dcDep1 分子标记检测 *ari-e.GP* 基因
注:M 为 DNA Marker 50 bp ladder;1—4 为大麦品种藏 QB09、
VB9104、Golden Promise 和 Dash 的二次 PCR 产物;
5—8 依次为 *Sal* I 内切酶酶切大麦品种藏 QB09、VB9104、
Golden Promise 和 Dash 的二次 PCR 产物。

2.2 *ari-e.GP* 基因特异性标记的群体内验证

为验证分子标记 dcDep1 对大麦半矮秆表型的选择效率,保证分子标记辅助育种结果的准确性,对藏 QB09 和 Golden Promise 组合的 F2 群体随机选取 107 个单株进行 *ari-e.GP* 基因型鉴定。先用外侧引物(IL280 和 IL281)进行第一次扩增,再用内侧引物 dcDep1 进行巢式扩增,最后用 *Sal* I 内切酶酶切和电泳检测,共有 28 个单株扩增出中高秆亲本藏 QB09 带型,20 个单株扩增出半矮秆亲本 Golden Promise 带型,其余 59 个单株为杂合带型。对基因型分型比(28:59:20)进行卡方检验表明符合 1:2:1 的孟德尔单基因分离比($\chi^2 = 2.25 < \chi^2_{0.05} = 5.99$),

基因型鉴定结果和表型鉴定结果吻合,同时该标记表现为共显性标记。部分样品的电泳结果如图 3 所示。

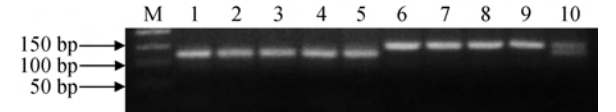


图 3 dcDep1 分子标记检测藏 QB09/Golden Promise F2 群体
注:M 为 DNA Marker 50 bp ladder;1—5 为中高秆株系,
6—9 为半矮秆株系,10 为杂合株系。

对 Dash 和 VB9104 组合的 DH 群体的 20 个高秆株系和 20 个半矮秆株系进行 *ari-e.GP* 基因型检测,发现高秆株系都检测到小片段,而半矮秆株系都检测到大片段,部分样品的电泳结果如图 4 所示。进一步表明 *HvDep1* 基因的插入位点 A 与半矮秆性状共分离。

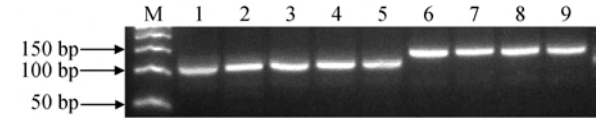


图 4 dcDep1 分子标记检测藏 Dash/VB9104 DH 群体
注:M 为 DNA Marker 50 bp ladder;1—5 为中高秆株系,
6—9 为半矮秆株系。

3 讨论

ari-e.GP 半矮秆基因,即 *HvDep1*,是水稻 *DEP1* 的同源基因,编码 G 蛋白 γ 亚基;该基因在第 1508、1509 位点间插入 A 碱基,引起移码突变,造成翻译提前终止,使 Golden Promise 表现为半矮秆^[13]。根据 *ari-e.GP* 基因 2 号外显子插入 A 碱基这一特征,利用在线软件 dCAPS Finder 2.0 设计 dCAPs 标记 dcDep1,引入错配碱基使野生型 *Ari-e.GP* 基因可被 *Sal* I 内切酶识别,而突变型 *ari-e.GP* 基因因有插入位点 A,无法被 *Sal* I 内切酶识别,因此通过 PCR、酶切和电泳的方式进行 *ari-e.GP* 基因型鉴定。

dCAPS 产物大小一般为 100~300 bp,鉴于大麦基因组的复杂性和高重复性^[22],小片段扩增容易产生多个同源序列。因此,将 *HvDep1* 基因序列比对大麦基因组,发现其与大麦基因组 3H 染色体上的基因 *HORVU3Hr1G051800* 同源性高达 99.9%。为了避免非目的片段的扩增,本文通过引入巢式扩增的方法,先用一对外侧引物(IL280 和 IL281)进行第一次扩增,然后以一次 PCR 产物为模板,再通过内侧引物 dcDep1 进行巢式扩增,获得 dcDep1 标记的特异酶切序列。该方法适合于重复度高、同源基因较多的目标

基因的 dCAPS 分子标记的开发。

分子标记辅助选择育种能有效提高育种选择效率,成为传统育种方法的有效补充^[23]。Andersen 等^[24]提出功能性分子标记,其定义是基于与表型性状紧密相关的功能基因内部的多肽序列而开发的分子标记。功能性分子标记避免传统基因连锁标记存在的遗传累赘和重组等问题^[24],因此是分子辅助选择育种的理想标记^[24]。大麦中仅研发小部分与农艺性状相关的功能性分子标记,如基于错配技术的 SNP 分型法鉴定大麦蜡质 *Waxy* 基因^[26],春化基因 *Vrn-H1* 和半矮秆基因 *sdw1/denso* 的 InDel 标记^[10,27]、抗白粉病基因 *mlo* 基因的 CAPS 标记和 InDel 标记^[28]。本文开发的 dcDep1 分子标记位于功能基因 *ari-e.GP* 内,属于功能性分子标记,对 *ari-e.GP* 基因的选择准确率达 100%。通过对藏 QB09/Golden Promise F2 群体和 Dash/VB9104 DH 群体中 *ari-e.GP* 基因型的准确选择,进一步验证了 dcDep1 分子标记能有效的用于大麦矮秆分子标记辅助选择育种。随着大麦全基因组序列的公布和完善,分子标记技术和高通量测序技术的日益成熟,越来越多的大麦功能基因被克隆和相应功能分子标记被发掘,功能性分子标记的大量应用必将极大提高分子标记辅助选择的效率,从而节省大麦品种选育的人力、物力和财力。

4 结 论

为了使大麦 *ari-e.GP* 半矮秆基因在我国大麦矮秆育种中进行有效应用,本文利用该基因 2 号外显子单碱基插入突变位点设计并开发 dCAPS 功能性分子标记 dcDep1,主要结果如下:

- a)dcDep1 分子标记扩增条带清晰,亲本间差异明显,且位于 *ari-e.GP* 基因序列内,因此标记选择准确度为 100%。
- b)两个遗传群体的基因型鉴定与田间观察结果完全吻合,进一步证实该分子标记筛选的准确性。
- c)dcDep1 分子标记操作简单,只需 PCR 扩增和酶切就可完成,而且属于共显性标记,检测效率高,因此非常适合用于隐性大麦半矮秆基因 *ari-e.GP* 的分子标记辅助选择。

参考文献:

[1] 张京. 我国大麦育种的矮源分析[J]. 中国农业科学, 2002, 35(7):758-764.
[2] 徐忆中, 陈世明, 杨建明, 等. 大麦离体诱变后代中一

个早熟突变的发生及遗传分析[J], 大麦科学, 1996, 4 (4):6-9.
[3] Kuczyńska A, Surma M, Adamski T, et al. Effects of the semi-dwarfing *sdw1/denso* gene in barley[J]. Journal of Applied Genetics, 2013, 54(4): 381-390.
[4] 贾巧君. 大麦半矮秆基因 *sdw1/denso* 的克隆与功能分析[D]. 杭州: 浙江大学, 2015:23-24.
[5] 张京. 中国大麦育种主要矮源的遗传等位测验[J]. 作物学报, 1998, 24(1):42-46.
[6] Takahashi R, Yamashi J. Studies on the classification and the geographical distribution of the Japanese barley varieties. III. On the linkage relations and the origin of the “uzu” or semibrachytic characters in barley[J]. Ber Ohara Inst Landwirth Biol, 1951, 9: 399-410.
[7] Chono M, Honda I, Zeniya H, et al. A semidwarf phenotype of barley *uzu* results from a nucleotide substitution in the gene encoding a putative brassinosteroid receptor[J]. Plant Physiol, 2003, 133(3):1209-1219.
[8] Mickelson H R, Rasmusson D C. Genes for short stature in barley [J]. Crop Science, 1994, 34 (5): 1180-1183.
[9] Jia Q J, Zhang J G, Westcott S, et al. GA-20oxidase as a candidate for the semidwarf gene *sdw1/denso* in barley [J]. Funct Integr Genomics, 2009, 9(2):255-262.
[10] 贾巧君, 杨建明, 李承道, 等. 大麦半矮秆基因 *sdw1/denso* 的基因标记及其应用: ZL201410053080 [P]. 2015-06-17.
[11] Xu Y H, Jia Q J, Zhou G F, et al. Characterization of the *sdw1* semi-dwarf gene in barley[J]. BMC plant biology, 2017, 17(1): 11.
[12] Pakniyat H, Handley L L, Thomas W T B, et al. Comparison of shoot dry weight, Na⁺ content and δ13C values of *ari-e* and other semi-dwarf barley mutants under salt stress[J]. Euphytica, 1997, 94(1):7-14.
[13] Wendt T, Holme I, Dockter C, et al. *HvDep1* is a positive regulator of culm elongation and grain size in barley and impacts yield in an environment-dependent manners[J]. Plos One, 2016, 11(12):e0168924.
[14] Persson, G. An attempt to find suitable genetic markers for dense ear loci in barley[J]. Hereditas, 1969, 62(3):25-96.
[15] Thomas W T B, Powell W, Wood W. The chromosomal location of the dwarfing gene present in the spring barley variety Golden Promise [J]. Heredity, 1984, 53 (1): 177-183.
[16] Franckowiak J D. Allelism tests among selected semi-dwarf barleys[J]. Barley Genetics, 1991, 21: 17-23.
[17] Forster B P. Mutation genetics of salt tolerance in

- barley: An assessment of Golden Promise and other semi-dwarf mutants [J]. *Euphytica*, 2001, 120: 317-338.
- [18] Forster B P, Pakniyat H, Macaulay M, et al. Variation in the leaf sodium content of the *Hordeum vulgare* (barley) cultivar Maythorpe and its derived mutant cv. Golden Promise[J]. *Heredity*, 1994, 73 (3):249-253.
- [19] Pakniyat H, Thomas W T B, Caligari P D S, et al. Comparison of salt tolerance of *GPert* and *non-GPert* barleys[J]. *Plant Breeding*, 1997, 116(2):189-191.
- [20] Liu H, Bayer M, Druka A, et al. An evaluation of genotyping by sequencing (GBS) to map the *Breviatistatum-e* (*ari-e*) locus in cultivated barley[J]. *BMC Genomics*, 2014, 15:104.
- [21] Jia Q J, Tan C, Wang J M, et al. Marker development using SLAF-seq and whole-genome shotgun strategy to fine-map the semi-dwarf gene *ari-e* in barley[J]. *BMC Genomics*, 2016, 17(1):911.
- [22] Ariyadasa R, Mascher M, Nussbaumer T, et al. A sequence-ready physical map of barley anchored genetically by two million single-nucleotide polymorphisms[J]. *Plant Physiology*, 2014, 164(1): 412-423.
- [23] Varshney R K, Langridge P, Graner A. Application of genomics to molecular breeding of wheat and barley[J]. *Advances in Genetics*, 2007, 58:121-155.
- [24] Andersen J R, Lübberstedt T. Functional markers in plants[J]. *Trends in Plant Science*, 2003, 8(11): 554-560.
- [25] 刘国圣,张大乐.功能性分子标记在小麦育种中的应用[J]. *生物技术通报*, 2016, 32(11):18-29.
- [26] Domon E, Yanagisawa T, Saito A, et al. Single nucleotide polymorphism genotyping of the barley *waxy* gene by polymerase chain reaction with confronting two-pair primers [J]. *Plant Breeding*, 2003, 123(3):225-228.
- [27] Fu D, Szucs P, Yan L, et al. Large deletions within the first intron in *VRN-1* are associated with spring growth habit in barley and wheat [J]. *Molecular Genetics and Genomics*, 2005, 273(1):54-65.
- [28] Kokina A, Legzdina L, Berzina I, et al. Molecular marker-based characterization of barley powdery mildew *MLO* resistance locus in European varieties and breeding lines [J]. *AgronomijasVestis*, 2008, 11: 77-83.

(责任编辑:唐志荣)



铁皮石斛叶总黄酮的大孔树脂纯化工艺及抗氧化活性

高海立, 郁吉锋, 黄路瑶, 钱央央, 徐 涛

(浙江理工大学生命科学学院, 杭州 310018)

摘 要: 研究铁皮石斛叶总黄酮(Total flavonoids of *Dendrobium officinal* leaf, TFDL)的 D101 型大孔吸附树脂纯化工艺及其抗氧化活性。以动态吸附率、解吸率和总黄酮含量为指标, 对影响大孔吸附树脂纯化效果的因素进行分析, 确定最优的吸附-解吸附工艺条件; 以抗坏血酸(Vc)和乙二胺四乙酸(EDTA)为阳性对照, 采用 1,1-二苯基-2-苦肟基自由基(DPPH)法、2,2'-联氮-二(3-乙基-苯并噻唑-6-磺酸)二铵盐阳离子自由基(ABTS⁺)法和菲洛嗪(Ferrozine)法测定 TFDL 对 DPPH 和 ABTS⁺ 的抗氧化活性以及对金属离子(Fe²⁺)的螯合能力。结果表明: 总黄酮的最佳纯化工艺为上样液浓度 2.2 mg/mL、上样液体积 16 倍床体积(Bed volume, BV)、上样液 pH 值 2.4、洗脱液 80% 乙醇、洗脱体积 3.25 BV(解吸率达到 90.83%), 室温, 总黄酮含量可达到 193.95 mg/g; 在 DPPH 和 ABTS⁺ 自由基清除以及 Fe²⁺ 的螯合 3 种抗氧化体系中, TFDL 抗氧化活性具有浓度依赖性, 清除 DPPH、ABTS⁺ 和 Fe²⁺ 的半数抑制浓度(IC₅₀)分别为 0.1123、0.7845 mg/mL 和 0.6434 mg/mL, 其中对 DPPH 的清除能力最强, 即 TFDL 具有较强的提供氢原子的能力。D101 大孔吸附树脂适用于对 TFDL 的分离纯化, 铁皮石斛叶总黄酮类化合物具有较强的抗氧化活性, 有进一步开发的價值。

关键词: 铁皮石斛叶; 总黄酮; D101 大孔吸附树脂; 纯化; 抗氧化活性

中图分类号: R284.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0380-07

Study on total flavonoids purification by macroporous adsorption resin and antioxidant activity of *Dendrobium officinal* leaf

GAO Haili, YU Jifeng, HUANG Luyao, QIAN Yangyang, XU Tao

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

Abstract: It aims to study the purification process by D101 macroporous resin and antioxidant activity of total flavonoids of *Dendrobium officinale* leaves. Analyses were made on the factors influencing the purification effect of macroporous adsorption resin from the aspect of dynamic adsorption ratio, desorption ratio and total flavonoid content as evaluation factors, to determine the optimum purification-desorption process conditions. The antioxidant activity of TFDL to DPPH and ABTS⁺ and its chelating ability to metal ion (Fe²⁺) were measured via DPPH, ABTS⁺ and ferrozine methods with Vc and EDTA as positive control. The results indicate that the optimal purification conditions of total flavonoids are: loading buffer of concentration of 2.2 mg/mL, 16 bed volume (BV), and of 2.4 pH value, 80%-ethanol-contained eluent of elution volume of 3.25 BV (desorption rate up to 90.83%), and room temperature, under which the content of total flavonoids can reach 193.95 mg/g. In the three antioxidant systems of DPPH and ABTS⁺ radicals scavenging and Fe²⁺ chelating, the antioxidant activity of TFDL depends on concentration, the half inhibitory concentrations (IC₅₀) for DPPH, ABTS⁺ and Fe²⁺ scavenging were 0.1123 mg/mL, 0.7845 mg/mL and 0.6434 mg/mL respectively; the DPPH radical scavenging capacity was strongest, namely TFDL

has a strong ability to provide hydrogen atoms. D101 macroporous adsorption resin is suitable for separation and purification of TFDL, and the compounds of TFDL are of strong antioxidant activity. It is worth further development.

Key words: *Dendrobium officinale* leaf; total flavonoids; D101 macroporous resin; purification; antioxidant activity

0 引言

铁皮石斛(*Dendrobium officinale* Kimura et Migo),属多年生草本植物,传统名贵中药材,常取茎部入药;迄今为止,有关石斛茎成分分析和药理药效研究已有大量报道^[1-2],但对其他部位的药用成分研究仍有不足。铁皮石斛叶属于非药用部位,在石斛植株中占很大比例,其中黄酮类化合物为其主要有效成分^[3]。黄酮类化合物一种普遍存在于高等植物中的次生代谢产物,具有广泛的药理活性,如抗氧化、抗肿瘤、抗感染和抗病毒等,保护身体免受由氧化应激所诱发的诸多慢性病的侵害^[4-7]。

黄酮类化合物的纯化方法主要有大孔吸附树脂、硅胶柱、聚酰胺、葡聚糖凝胶和高速逆流色谱等^[8-9]。其中大孔吸附树脂利用其多孔结构和选择性吸附功能从天然药物中分离纯化有效成分,具有花费少、纯化效率高、溶剂用量少、易再生等优点,目前已经广泛应用于中药成分研究^[9-11]。不同的树脂由于其极性、粒径、表面积范德华力和氢键相互作用等物理特性的差异,可以用来富集不同的成分^[8]。另外,大孔吸附树脂主要以乙醇-水体系用作洗脱溶剂来解吸目标化合物,无论是对纯化目标产物还是环境都是安全友好的^[12]。

本文选用D101大孔吸附树脂对铁皮石斛总黄酮进行分离纯化,通过DPPH法、ABTS⁺法和Ferrozine法对TFDL类化合物进行抗氧化活性评价,探讨其对DPPH、ABTS⁺、Fe²⁺的清除能力,为铁皮石斛叶的深度开发奠定基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料

铁皮石斛叶干品,由浙江省湖州市德清牧歌石斛有限公司提供,经粉碎机粉碎,过60目筛,备用。

D101型大孔吸附树脂(Cat # M0041),购于北京索莱宝科技有限公司。

1.2 实验主要仪器与试剂

KQ-250DE型数控超声波清洗仪(昆山市超声仪器有限公司);721紫外-可见分光光度计(上海菁

华科技仪器有限公司);纯水仪 Heal Force NW15UV(上海康雷分析仪器有限公司);真空干燥箱(宁波扬辉仪器有限公司);旋转式蒸发器 RE-52 A型(上海亚容生化仪器厂);DU800型紫外-可见分光光度计(Beckman, USA);普通层析柱(16×200 mm, Sangon Biotech)。

芦丁标准品(产品编号:SR8250,北京索莱宝科技有限公司);木瓜蛋白酶(2000 U/mg, Sangon Biotech);纤维素酶(110 U/mg, Worthington Biochemical Corporation);DPPH(阿拉丁生化科技股份有限公司);ABTS(北京索莱宝科技有限公司);菲洛嗪(Sangon Biotech)。试剂均为分析纯。

1.3 芦丁标准曲线绘制

参照Jia等^[13]的方法并稍加改进。称取10 mg芦丁标准品,用80%乙醇溶液溶解并定容至50 mL,配成浓度为0.2 mg/mL的标准液。分别取芦丁标准液0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL和6.0 mL,加水至10 mL;分别加入1.5 mL亚硝酸钠(5%),充分摇匀,静置6 min,加入1.5 mL硝酸铝(10%),充分摇匀,静置6 min;最后加入4 mL氢氧化钠(4%),摇匀,并放置20 min。在510 nm波长处测定吸光度,以吸光度(A)为纵坐标,芦丁质量浓度(C)为横坐标,绘制标准曲线。线性回归方程为 $y=6.9155x-0.0123$, $R=0.9988$ 。

1.4 TFDL干浸膏制备及总黄酮含量测定

由实验室前期工作得到TFDL粗提液的最优化提取工艺:液料比30:1,乙醇浓度45%,pH值6,酶解温度55℃,酶解时间60 min,复合酶比(纤维素酶:木瓜蛋白酶)1.5:1.0,加酶量1.0%,超声处理时间10 min,超声功率100 W。按标准曲线测定方法确定TFDL的提取率为1.81%。将粗提液4℃静置过夜,过滤,滤液用旋转蒸发仪浓缩(-0.1 MPa,80℃),再真空干燥箱(-0.1 MPa,60℃)干燥至恒重,得干浸膏,4℃储存备用。

1.5 大孔吸附树脂的动态吸附-解吸附

1.5.1 大孔吸附树脂预处理

大孔吸附树脂预处理的方法参考文献^[14-15],具体方法如下:取D101大孔吸附树脂用95%乙醇浸泡

24 h,湿法装柱,以 95%乙醇连续冲柱,收集流出液,测定在 254 nm 处吸光度,直到与 95%乙醇吸光度值一致时,表明树脂处理干净,水洗至无醇味,备用。

1.5.2 影响大孔吸附树脂纯化效果的单因素分析
准确量取湿树脂 20 mL,按 1.5.1 方法预处理。精确称取铁皮石斛叶总黄酮干浸膏 0.5 g 进行过柱纯化,固定过柱条件为上样速率 4 BV/h,水洗脱速率

4 BV/h,水洗脱体积 3 BV,乙醇洗脱速率 1 BV/h,其它过柱条件见表 1(1 mol/L HCl 和 1 mol/LNaOH 调节 pH 值)。以树脂吸附率和吸附量为指标,探究不同上样液浓度(系列一)和不同 pH 值(系列二)对纯化效果的影响;以解吸率和纯化样品中总黄酮含量为指标,探究不同乙醇体积分数(系列三)对纯化效果的影响。

表 1 影响大孔树脂纯化效果的单因素分析

实验系列	因子		
	上样液浓度/(mg·mL ⁻¹)	pH 值	乙醇体积分数/%
系列一	0.6、1.0、1.4、1.8、2.2、2.6	3.6	70
系列二	2.2	1.8、2.4、3.0、3.6、4.8、6.0	70
系列三	2.2	2.4	40、50、60、70、80、90

上述所涉计算公式:

$$E/\%=(C_0-C_1)/C_0\times 100\tag{1}$$
$$Q_e=(C_0-C_1)V_1/M\tag{2}$$
$$D/\%=C_2V_2/(C_0-C_1)V_1\times 100\tag{3}$$
$$C/\%=C_2V_2/Mp\times 100\tag{4}$$

其中: E 为吸附率,%; Q_e 为吸附量,mg/g; D 为解吸率,%; C 为纯化后总黄酮含量,mg/g; C_0 为上样液黄酮含量,mg/mL; C_1 为过柱后黄酮含量,mg/mL; V_1 为上样液体积,mL; M 为大孔吸附树脂质量(烘干),g; C_2 为洗脱液黄酮含量,mg/mL; V_2 为洗脱液黄酮体积,mL; Mp 为纯化后得到的总黄酮质量,g。

1.5.3 动态泄露曲线考察

称取铁皮石斛叶总黄酮干浸膏 1.5 g,用水配制成 2.2 mg/mL 的上样液,用 1 mol/L HCl 调至 pH 值为 2.4,按 1.5.2 所得条件过柱处理,每间隔 20 min 收集一管流出液(约 4 mL),测定每管中流出液总黄酮浓度,以上样时间为横坐标, (C_1/C_0) 为纵坐标绘制动态泄露曲线。

1.5.4 动态洗脱曲线考察

称取铁皮石斛叶总黄酮干浸膏 0.7 g,配制成 2.2 mg/mL 的上样液,用 1 mol/L HCl 调至 pH 值为 2.4,按 1.5.2 所得条件过柱处理,用 80%乙醇洗脱,每 5 mL 收集一管,测定每管中洗脱液总黄酮浓度,以洗脱液体积为横坐标,洗脱液中 TFDL 浓度为纵坐标绘制动态洗脱曲线。

1.6 紫外吸收光谱测试

称取铁皮石斛叶总黄酮干浸膏和最优工艺得到的叶总黄酮样品,分别用无水甲醇配制成 0.2 mg/mL 和 0.1 mg/mL 溶液。采用 DU-800 型紫外分光光度计检测 TFDL 在 200~600 nm 范围内的吸收光谱变化,选

用无水甲醇为参比液,扫描速度 240 nm/min,扫描间隔 0.2 nm。

1.7 体外抗氧化活性测定

1.7.1 DPPH 自由基清除

DPPH 自由基清除方法参考文献[16-17],具体为:称取铁皮石斛叶总黄酮干浸膏和纯化后样品,分别用水配成不同浓度的样品溶液(50、100、300、500、1000 μ g/mL 和 1500 μ g/mL)。取 1.5 mL 不同浓度的样品溶液,加入 1.5 mL 0.25 mmol/L DPPH 溶液,摇匀,室温下避光反应 30 min,517 nm 处测定吸光度,记为 A_1 (样品组吸光度)。以 1.5 mL 无水乙醇和 1.5 mL 样品溶液测吸光度,记为 A_2 (样品对照组吸光度)。以 1.5 mL 的 0.25 mmol/L DPPH 溶液和 1.5 mL 水为空白对照,记为 A_0 (空白对照吸光度)。Vc 作阳性对照。计算各浓度的清除率及 IC_{50} 值。DPPH 自由基清除率由 $(1-(A_1-A_2)/A_0)\times 100\%$ 计算得出。

1.7.2 ABTS⁺ 自由基清除

ABTS⁺ 自由基清除方法参考文献[18],具体方法为:分别取 0.1 mL 不同浓度(100、300、600、1200、1800 μ g/mL 和 2400 μ g/mL)的黄酮干浸膏样品溶液和纯化后样品溶液,加入 3.9 mL ABTS⁺ 溶液,摇匀,室温下避光反应 7 min,在 734 nm 处测定吸光度,记为 A_i (样品组吸光度)。以 3.9 mL 无水乙醇代替 3.9 mL ABTS⁺ 溶液测吸光度,记作 A_j (样品对照组吸光度)。以 0.1 mL 水代替 0.1 mL 样品溶液作为空白对照,记为 A_k (空白对照吸光度)。Vc 作阳性对照。计算各浓度样品溶液的 ABTS⁺ 清除率及 IC_{50} 值。ABTS⁺ 自由基清除率由 $(1-(A_i-A_j)/A_k)\times 100\%$ 计算得出。

1.7.3 Fe²⁺ 螯合能力测定

Fe²⁺ 螯合能力测定参考文献[19-20], 具体方法为: 试管中分别加入 1 mL 不同浓度(100、200、400、800、1200 μg/mL 和 1600 μg/mL) 的黄酮干浸膏样品溶液和纯化后样品溶液, 3.7 mL 水, 0.1 mL 2 mmol/L 的 FeCl₂ 溶液, 混和均匀, 5 min 后加入 0.2 mL 5 mmol/L 的菲洛嗪溶液, 室温放置 10 min 后, 于 562 nm 处测定吸收值, 记为 A_m (样品组吸光度)。以 1 mL 样品溶液和 4.0 mL 水测吸光度, 记为 A_n (样品对照组吸光度)。以 1 mL 水代替样品溶液作为空白对照, 记为 A_l (空白对照吸光度)。以 EDTA 作阳性对照。计算各浓度的清除率及 IC₅₀ 值。Fe²⁺ 螯合能力由 $(1 - A_m - A_n)/A_t \times 100\%$ 计算得出。

1.8 数据分析

本文所得数据统计分析和单因素 ANOVN 分析 (显著性分析 $P \leq 0.05$) 均由 Excel 2010 和 IBM SPSS Statistics 22 完成, 绘图由 OriginPro9.0 完成。

2 结果与分析

2.1 单因素考察结果分析

图 1 是不同因素对 D101 大孔吸附树脂纯化效果的影响。图 1(a) 为上样液浓度对总黄酮吸附率和吸附量的影响, 在 0.6~2.2 mg/mL 范围内, 树脂吸附率和吸附量随上样液浓度增加而增大, 2.2 mg/mL 达到最大值, 分别为 60.71% 和 6.37 mg/g; 上样液浓度 1.8 mg/mL 和 2.2 mg/mL 的吸附率和吸附量差异不显著; 上样液浓度 2.6 mg/mL 时, 吸附率和吸附量值骤降, 其原因可能是上样液浓度太高没有完全溶解, 堵塞树脂, 或泄露点出现太早, 造成黄酮类成分损失, 因此上样液浓度范围为 1.8~2.2 mg/mL。图 1(b) 为上样液 pH 对总黄酮吸附率和吸附量的影响, 在酸性条件下大孔吸附树脂对铁皮石斛叶总黄酮类化合物的更好的吸附性能, 随着 pH 值(2.4~6.0) 增加, 树脂吸附率和吸附量逐渐减小; 当 pH 值为 1.8 时, 上样液中有沉淀析出, 可能为黄酮苷类成分形成的, 故最合适的 pH 值为 2.4。图 1(c) 为乙醇浓度对大孔吸附树脂解吸率和纯化样品中总黄酮含量的影响, 在乙醇浓度为 40%~80% 时, 树脂的解吸率和纯化样品中黄酮类化合物含量迅速增大。进一步增加乙醇浓度, 树脂的解吸率和纯化样品中黄酮类化合物含量不升反降。80% 乙醇为最佳洗脱浓度, 本文选择 80% 乙醇作为洗脱剂。

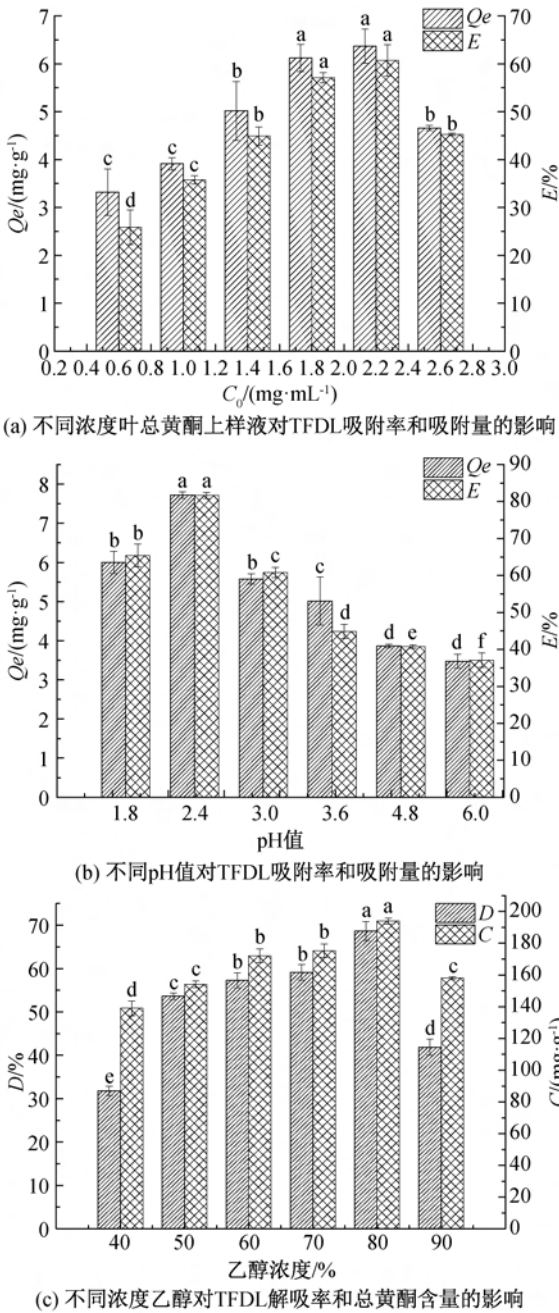


图 1 不同因素对 D101 大孔吸附树脂纯化效果的影响

2.2 动态泄露曲线

为了明确 D101 大孔吸附树脂吸附状态, 确定上样液体积, 对其动态吸附过程进行测定, 结果如图 2 所示。图 2 表明, 160 min 之前有少部分黄酮类成分流出并缓慢增加, 其原因可能是少量极性较大的黄酮类成分不能被非极性的 D101 大孔吸附树脂所吸附。160~280 min 为树脂吸附的稳定期, 280 min 之后, 黄酮类成分的泄露量迅速增加, 280 min 树脂达到饱和吸附状态。故可以确定上样液体积为 16 倍床体积。

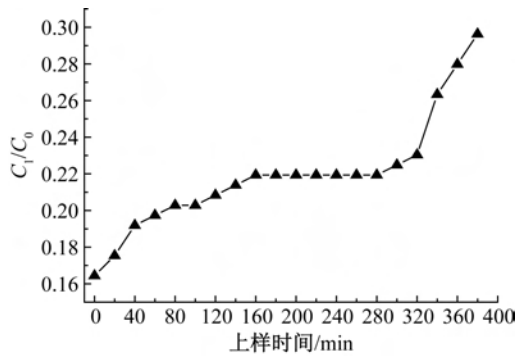


图2 TFDL的动态泄露曲线

2.3 动态解吸附曲线

图3为TFDL的动态解吸附曲线,图3表明:洗脱液中总黄酮含量随着乙醇溶液体积的增加,呈现先增加后减少的趋势。洗脱液中总黄酮含量达到最大值,所需洗脱液体积为20 mL;随着洗脱液体积增加,洗脱液中总黄酮含量迅速降低。洗脱液体积3.25 BV时,解吸率达到90.83%;5 BV时,解吸率达到96.15%。将大部分铁皮石斛叶黄酮类成分从树脂上洗脱下来,至少需要80%乙醇3.25 BV,因此,采用3.25 BV的80%乙醇进行洗脱。

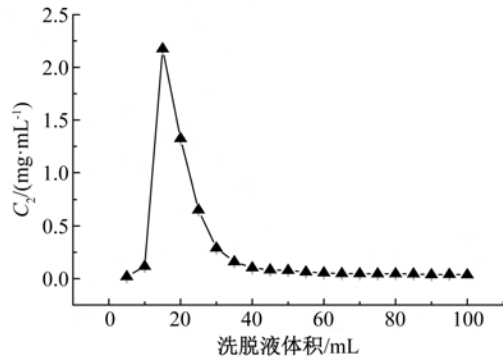


图3 TFDL的动态解吸附曲线

2.4 紫外吸收光谱图

图4为TFDL的紫外吸收光谱图,由图4可知,TFDL在220~280 nm和300~400 nm两个波长范围内,有两个特征峰存在,证明提取和纯化的样品确实为黄酮类成分,且纯化后的TFDL紫外吸光度显著高于纯化前,特征峰更明显,表明纯化过程明显提高目标产物的纯度。

2.5 抗氧化活性分析

图5是不同浓度铁皮石斛叶干浸膏和叶纯化样品黄酮溶液的抗氧化能力。由图5(a)显示,铁皮石斛叶总黄酮对DPPH的清除能力随着浓度升高迅速增加,表现出较强的浓度依赖性。纯化前后铁皮石斛叶总黄酮的半数抑制浓度(IC_{50})分别是245.30 $\mu\text{g/mL}$ 和112.28 $\mu\text{g/mL}$,经过初步纯化后

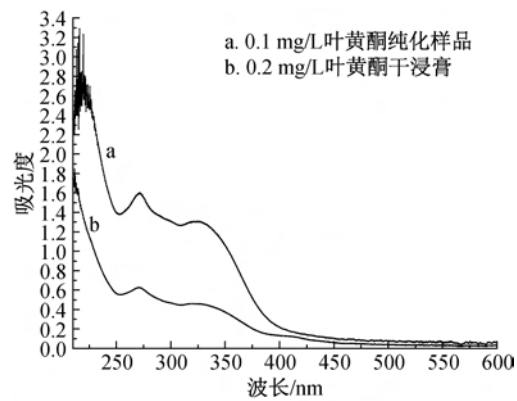
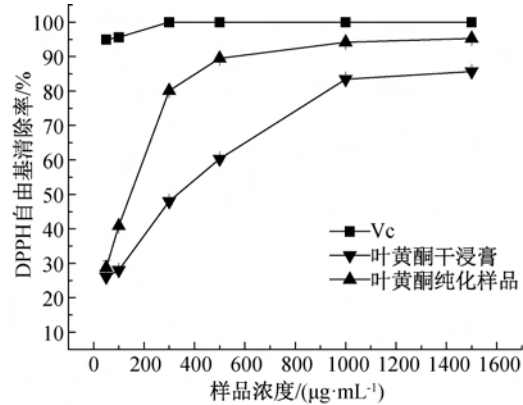
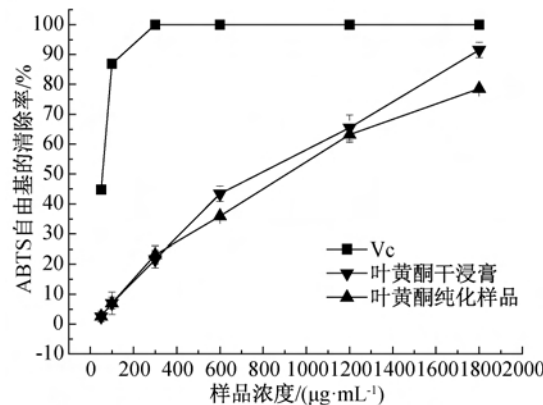


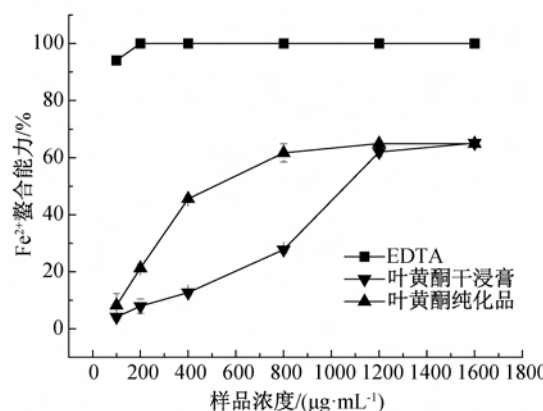
图4 TFDL的紫外吸收光谱



(a) 不同浓度的叶总黄酮溶液对DPPH自由基清除能力的影响



(b) 不同浓度的叶总黄酮溶液对ABTS自由基清除能力的影响



(c) 不同浓度的叶总黄酮溶液对Fe²⁺螯合能力的影响

图5 不同浓度铁皮石斛叶干浸膏和叶纯化样品黄酮溶液的抗氧化能力

的叶黄酮样品对 DPPH 清除能力明显提高。在 1500 $\mu\text{g/mL}$ 时, 纯化后样品的清除率达到 95.28%, 表明叶黄酮样品对 DPPH 具有较强的清除能力。在图 5(b) 中, 50~1800 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, TFDL 对 ABTS⁺ 的清除能力随着浓度的增加而逐渐增大。在浓度为 1800 $\mu\text{g/mL}$ 时, 铁皮石斛叶粗提液对 ABTS⁺ 的清除率达到 91.51%, 而纯化后样品的清除能力却略有降低。结合图 2 动态泄露曲线, 从上样开始就有少部分极性较大的黄酮类成分流出树脂, 故分析可能是由于这部分黄酮类成分的损失造成的, 但具体的原因还有待进一步实验验证。纯化前后 TFDL 的 IC_{50} 分别是 653.08 $\mu\text{g/mL}$ 和 784.49 $\mu\text{g/mL}$ 。图 5(c) 显示, 在测定范围内(100~1600 $\mu\text{g/mL}$), TFDL 对 Fe^{2+} 螯合能力随着浓度的增大而逐渐增大, TFDL 纯化前后 IC_{50} 值分别为 1106.33 $\mu\text{g/mL}$ 和 643.40 $\mu\text{g/mL}$ 。纯化前后 TFDL 对 Fe^{2+} 离子的最大螯合能力分别达到 65.11% 和 64.92%, 差异不明显, 因此纯化前后黄酮类成分变化不明显, 纯化明显提高产品纯度。

3 讨论

大孔吸附树脂是一种表面活性吸附剂, 通过物理吸附从中草药及其制剂提取物的水溶液中有选择性地吸附其中的有效成分, 去除无效成分的一种分离纯化工艺, 可以达到分离、富集的目的^[14]。Zhang 等^[21]利用 D101 大孔吸附树脂纯化鱼腥草黄酮类化合物, 在最佳纯化条件下, 黄酮类化合物的含量可达 60% 以上, 总收率达 93.3%。李腾等^[22]对 D101 大孔吸附树脂分离纯化栀子大黄汤有效部位群条件进行研究, 发现依次运用 30% 乙醇、60% 乙醇、70% 乙醇可以将总环烯醚萜苷、总黄酮、总异黄酮和总蒽醌分别洗脱完全。汤如莹等^[15]采用正交设计法优选 D101 大孔吸附树脂分离纯化沙苑子总黄酮的工艺, 采用优选工艺得到的沙苑子总黄酮含量为 56.24%, 工艺转移率为 68.37%。本文研究 D101 大孔吸附树脂分离纯化 TFDL 工艺, 采用最佳工艺, 得到树脂对 TFDL 的吸附率为 81.64%, 解吸率为 68.67%。通过纯化去除了其中大量水溶性非目标成分, 如糖类、蛋白质、鞣质等, 使得到的黄酮类化合物样品颜色鲜亮, 改变黑、大、粗的现象。实验结果表明, D101 大孔吸附树脂适用于对铁皮石斛叶黄酮类化合物的分离纯化, 效率高, 操作简单, 绿色环保。大孔吸附树脂分离纯化效果受多种因素的影响, 主要包括树脂本身结构、被吸附化合物结构、上

样液浓度、上样流速、洗脱液、洗脱液的流速、pH、温度等^[23]。上样液浓度是影响大孔吸附树脂纯化效果的重要因素, 当上样液浓度过低时过柱时间增加, 工作效率降低; 当上样液浓度过高时泄露点出现早, 目标成分损失严重, 树脂利用率低。当上样液浓度在 1.8~2.2 mg/mL 范围内, 吸附率和吸附量均达到最大值, 且差异不明显。为了使树脂得到最大限度的利用, 本文选择 2.2 mg/mL 进行上样。上样液的 pH 值影响溶质的电离程度, 是影响大孔吸附树脂吸附量的关键参数^[24]。当 pH 值较高时, 黄酮酚羟基分离 H^+ , 氢键相互作用减少, 从而导致较低的吸附能力^[9]。本文结果表明, 随 pH 值(2.4~6.0) 的升高, 树脂的纯化效果逐渐减弱, pH 值为 2.4 时, 纯化效果最好。从安全和环保角度考虑, 本文选择一定浓度乙醇作为洗脱剂。图 1(a)—(b) 和图 2 显示 D101 大孔吸附树脂进行叶黄酮的分离纯化过程中, 吸附率略低, 有少部分极性较大的黄酮类成分损失, 故可以尝试用弱极性大孔吸附树脂进一步提高其吸附率。

大多数黄酮类化合物分子中具有桂皮酰基及苯甲酰基组成的交叉共轭体系, 因此其甲醇溶液在 200~400 nm 波长范围内, 会出现两个紫外吸收带, 峰带 I(300~400 nm) 及峰带 II(220~280 nm)^[25]。纯化前后 TFDL 样品经 DU-800 型紫外分光光度计 200~400 nm 波长范围内扫描验证, 出现两个显著的特征峰, 进一步说明大孔吸附树脂纯化效果显著。在植物体内存在很多天然的抗氧化剂, 例如黄酮类、酚酸类、多糖、鞣质类等^[26]。其中黄酮类化合物通过提供氢原子或电子来清除自由基, 自身被转化为苯氧基。本文所获得的 TFDL 纯化样品在 DPPH 清除和 Fe^{2+} 螯合能力上得到明显提高, 对 DPPH、ABTS⁺、 Fe^{2+} 的半数抑制浓度(IC_{50}) 分别为 112.28、784.49 $\mu\text{g/mL}$ 和 643.40 $\mu\text{g/mL}$ 。

4 结论

本文通过对 D101 型大孔吸附树脂法在不同因素影响下对 TFDL 纯化效果及 TFDL 的抗氧化活性分析, 得到以下结论:

a) 在上样液浓度为 2.2 mg/mL, 上样液 pH 值为 2.4, 上样量为 16 BV, 洗脱乙醇浓度为 80% 条件下, 最终得到的样品中总黄酮含量达到 193.95 mg/g, 是粗提液中总黄酮含量的 10.72 倍, 纯化效果明显。这说明 D101 大孔吸附树脂适用于 TFDL 的分离纯化。

b) TFDL 具有良好的抗氧化能力, 且呈浓度依

赖性关系。D101 大孔吸附树脂的纯化进一步提高了其在 DPPH 清除和 Fe^{2+} 螯合上的能力,其中对 DPPH 自由基的清除能力最强。TFDL 有望开发成一种天然抗氧化剂。

参考文献:

- [1] Da Silva J A T, Ng T B. The medicinal and pharmaceutical importance of *Dendrobium* species[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2017, 101(6): 2227-2239.
- [2] Tang H, Zhao T, Sheng Y, et al. *Dendrobium officinale* Kimura et Migo: A review on its ethnopharmacology, phytochemistry, pharmacology, and industrialization[J]. Evidence-Based Complementray and Alternative Medicine, 2017, 2017(5):1-19.
- [3] 周桂芬, 吕圭源. 铁皮石斛不同部位黄酮碳苷类成分及清除 DPPH 自由基能力比较研究[J]. 中国中药杂志, 2012, 37(11):1536-1540.
- [4] Chandrasekara A, Shahidi F. Inhibitory activities of soluble and bound millet seed phenolics on free radicals and reactive oxygen species[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59(1):428-36.
- [5] Huang Y S, Ho S C. Polymethoxy flavones are responsible for the anti-inflammatory activity of citrus fruit peel[J]. Food Chemistry, 2010, 119(3):868-873.
- [6] 王晓梅, 王燕, 胡君萍, 等. 新疆蔷薇红景天黄酮提取工艺的研究[J]. 中国现代药物应用, 2011, 5(4):5-6.
- [7] Machha A, Achike F I, Mustafa A M, et al. Quercetin, a flavonoid antioxidant, modulates endothelium-derived nitric oxide bioavailability in diabetic rat aortas [J]. Nitric Oxide Biology & Chemistry, 2007, 16(4): 442-447.
- [8] 刘玥. 大孔吸附树脂在中药提取纯化中的应用进展[J]. 世界中医药, 2013, 8(2):232-234.
- [9] 聂超, 赵梓燕, 徐晓丹, 等. 大孔树脂 AB-8 分离纯化伦晚脐橙总黄酮[J]. 食品工业科技, 2017, 38(18): 221-225.
- [10] Dong Y, Zhao M, Sunwaterhouse D, et al. Absorption and desorption behaviour of the flavonoids from *Glycyrrhiza glabra* L. leaf on macroporous adsorption resins[J]. Food Chemistry, 2015, 168(1):538-545.
- [11] Li H, Liu Y, Yi Y, et al. Purification of quercetin-3-O-sophoroside and isoquercitrin from *Poacynum hendersonii* leaves using macroporous resins followed by Sephadex LH-20 column chromatography [J]. Journal of Chromatography B, 2017, 1048(1):56-63.
- [12] Yin L, Xu Y, Qi Y, et al. A green and efficient protocol for industrial-scale preparation of dioscin from *Dioscorea nipponica* Makino by two-step macroporous resin column chromatography [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165(1):281-289.
- [13] Jia Z, Tang M, Wu J. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals[J]. Food Chemistry, 1999, 64(4): 555-559.
- [14] 贾存勤, 李阳春, 屠鹏飞, 等. D-101 型大孔吸附树脂预处理方法的研究[J]. 中草药, 2006, 37(2):193-196.
- [15] 汤如莹, 王玉杰, 李伟, 等. D101 型大孔吸附树脂分离纯化沙苑子总黄酮工艺研究[J]. 中草药, 2017, 48(16):3342-3346.
- [16] Zhao G R, Xiang Z J, Ye T X, et al. Antioxidant activities of *Salvia miltiorrhiza*, and *Panax notoginseng* [J]. Food Chemistry, 2006, 99(4): 767-774.)
- [17] Mukti Ram Paudel, Mukesh Babu Chand, et al. Antioxidant activity and total phenolic and flavonoid contents of *Dendrobium amoenum* Wall. ex Lindl [J]. Journal of Plant Science, 2015, 9(1): 20 - 26
- [18] Gan C Y, Latiff A A. Optimisation of the solvent extraction of bioactive compounds from *Parkia speciosa* pod using response surface methodology[J]. Food Chemistry, 2011, 124(3):1277-1283.
- [19] Gülçin I, Elias R, Gepdiremen A, et al. Antioxidant activity of bisbenzylisoquinoline alkaloids from *Stephania rotunda*: Cepharanthine and fangchinoline[J]. J Enzyme Inhib Med Chem, 2010, 25(1):44-53.
- [20] Lin J T, Liu S C, Kuo L C, et al. Composition of phenolic compounds and antioxidant attributes of *Cyclea gracillima* diels extracts[J]. Journal of Food & Drug Analysis, 2018, 26(1):193-200.
- [21] Zhang Y, Shufen L I, Xiwen W U, et al. Macroporous resin adsorption for purification of flavonoids in *Houttuynia cordata* Thunb. [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(6):872-876.
- [22] 李腾, 马鑫, 朱德康, 等. 梔子大黄汤有效部位群分离纯化研究[J]. 时珍国医国药, 2018, 29(1):81-83.
- [23] 葛淑兰, 陈龙华, 李中文. 大孔吸附树脂及其在黄酮类成分分离纯化中的应用进展[J]. 中国药师, 2008, 11(6):702-705.
- [24] Zhao Z, Dong L, Wu Y, et al. Preliminary separation and purification of rutin and quercetin from *Euonymus alatus* (Thunb.) Siebold extracts by macroporous resins [J]. Food & Bioproducts Processing, 2011, 89(4): 266-272.
- [25] 吴立军. 天然药物化学[M]. 北京:人民卫生出版社, 2008: 187-188.
- [26] Shahidi F, Nacz M. Phenolics in Food and Nutraceuticals[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2004:403,421-426.

(责任编辑:唐志荣)



宫颈癌 HeLa 细胞株高纯度同步化模型的建立与分析

奚银银¹, 任磊², 赵雪芹¹

(1. 浙江理工大学生命科学与医药学院, 杭州 310018; 2. 厦门大学材料学院, 福建厦门 361005)

摘要: 利用药物抑制法, 采用胸苷、含羞草素、秋水仙碱和羟基脲阻断或两种试剂共同阻断 HeLa 细胞, 去除药物后正常培养细胞, 根据流式细胞术确认细胞在不同时间点的细胞周期情况, 建立宫颈癌 HeLa 细胞株 G₁、S 和 G₂/M 期高纯度的同步化模型。药物阻断实验结果表明: 胸苷和羟基脲顺序阻断后释放可获得 90.0% 以上 S 期细胞; 胸苷和秋水仙碱顺序阻断后释放可获得 96.0% 的 G₁ 期和 99.0% 的 G₂/M 细胞; 胸苷单阻断也可获得持续 8 h 高于 85.0% 的 G₁ 同步率。此外, 细胞种植密度从 10⁵ 个/mL 提高到 10⁷ 个/mL, G₁ 期百分比也由 50.0% 提高至 75.0%。宫颈癌 HeLa 细胞株高同步率模型可以通过以下方式建立: 高 S 期细胞可通过胸苷和羟基脲顺序阻断实现; G₂/M 细胞可通过胸苷和秋水仙碱顺序阻断后释放获得; 高 G₁ 期细胞可通过胸苷和秋水仙碱顺序阻断或胸苷单阻断实现, 接触抑制对提高 G₁ 期的比率影响要大于血清饥饿。

关键词: 宫颈癌 HeLa 细胞; 细胞周期; 同步化; 羟基脲; 秋水仙碱

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0387-06

Establishment and analysis of high-purity synchronization model of HeLa cell strain

XI Yinyin¹, REN Lei², ZHAO Xueqin¹

(1. College of Life Sciences and Medicine, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: One or two of reagents (thymidine, hydroxyurea, L-mimosine and colchicine) were used to interdict HeLa cells by drug inhibition method. Then, the cells were cultured normally after the drug removed. Cell cycle at different time was tested by flow cytometry, and high-purity synchronization model of HeLa cell strain in the phases of G₁, S and G₂/M was established. The results showed that above 90.0% of cells in S phase could be obtained by thymidine and hydroxyurea interdiction sequentially. 96.0% of cells in G₁ phase and can 99.0% of cells in G₂/M phase could be obtained by thymidine and cochicine interdiction sequentially. In addition, over 85.0% of G₁ synchronous rate which could last for 8 h could be gained only by thymidine interdiction. Besides, cell seeding density increased to 10⁷/mL from 10⁵/mL, and the percentage of G₁ phase also rose to 75.0% from 50.0%. High-purity synchronization model of HeLa cell strain can be established through the following method: the cells in S phase could be achieved through thymidine and hydroxyurea interdiction; the cells in G₂/M phases could be achieved by thymidine and cochicine interdiction sequentially. The cells in G₁ phase could be achieved by thymidine and cochicine interdiction sequentially or single thymidine interdiction. The influence of contact inhibition on improvement of G₁ phase was greater than that of serum starvation.

Key words: HeLa cell; cell cycle; synchronization; hydroxyurea; colchicine

收稿日期: 2019-01-11 网络出版日期: 2019-03-30

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY18C100002); 国家自然科学基金项目(81171448)

作者简介: 奚银银(1993—), 女, 安徽霍山人, 硕士研究生, 主要从事生物材料方面的研究。

通信作者: 赵雪芹, E-mail: zhaoxueqin2004@163.com

0 引 言

肿瘤恶性程度与细胞周期密切相关,并且不同周期时相的肿瘤细胞对药物和环境条件的敏感程度也不同^[1]。如喜树碱、阿糖胞苷和丝裂霉素等主要诱导 S 期细胞凋亡,氮芥、高温引起 G₁ 期细胞凋亡,而 γ 射线主要诱导 G₂/M 期细胞凋亡^[2]。基因转染效率以及物质的内吞作用也与不同周期时相的细胞的敏感性有关^[3-4]。如 S 期的 CHO 细胞有助于提高聚乙烯亚胺的转染效率^[5];逆转录病毒在分裂期胃癌细胞株 SGC-7901 的转染效率可达 100.0%^[6];纳米二氧化钛、量子点也在分裂期细胞内转化效率较高^[7-8]。因此,制备高度同步化肿瘤细胞模型,可为研究肿瘤周期治疗以及纳米材料毒理学评估提供实验依据。

由于肿瘤组织中的细胞是处于不同的生长时期,对细胞进行同步化可以使组织中的细胞处于同一时期,进而可以更为有效的治疗肿瘤^[9]。细胞同步化是研究肿瘤机理与治疗的基础。细胞的增殖分裂是其最基本的生理活动。处于不同周期的细胞,其生化、形态、机械特征均不同^[10]。经同步化处理后可以收集处于特定时相的细胞,并且可以进一步研究处于特定时相细胞的基因表达谱、生化和代谢特点^[11]。良好的细胞同步化模型,是深入研究细胞周期发生变化及调控机理的关键环节。体外培养的人工同步化细胞已广泛应用于细胞动力学以及药物对细胞周期阻滞等方面的研究^[12]。药物抑制法是常用的细胞同步化方法,既要求阻断药物能获得同步化水平较高的各期细胞,又要对细胞损伤小^[13]。

宫颈鳞状细胞癌是常见于发展中国家妇女的恶性肿瘤。人宫颈癌 HeLa 细胞株是普遍使用的实验细胞。目前主要采用胸苷^[14]、羟基脲^[15]、诺考达唑等药物阻断以及血清饥饿法对其进行同步化^[16-17]。无血清培养 44 h 虽可获得 90.0% 以上高纯度 G₀/G₁ 期细胞,但凋亡细胞达 10.0%~20.0%^[18]。而诺考达唑对 G₂/M 期同步率低于 60.0%^[19],胸苷与羟基脲阻断也都存着 S 期细胞纯度不高的问题。

本课题组采用含羞草素对肝癌细胞 QGY-7703 细胞周期进行阻断,发现含羞草素期阻滞,且可获得 G₁ 期高同步率(80.0%以上)持续 10 h,并可使 S 期延后 6 h,可应用于耗时较长的生物物理方面的研究^[20]。本文采用一种或两种试剂进行顺序阻断细胞周期,以人宫颈癌 HeLa 细胞株为研究对象,含羞

草素、胸苷和秋水仙碱、羟基脲进行细胞周期阻断,对比各方案下的同步效率,优化同步细胞培养条件,建立 HeLa 细胞株高同步率模型为人宫颈癌治疗的相关细胞周期研究提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

DMEM 高糖培养基、南美胎牛血清、青霉素/链霉素和胰酶细胞消化液均为美国 Hyclone 公司产品。胸苷(Thymidine, TdR)、秋水仙碱(Colchicine)、羟基脲(Hydroxyurea, HU)、碘化丙啶(PI)和胰核糖核酸酶(Rnase A)为美国 Sigma 公司产品。含羞草素(L-Mimosine)购于美国 Acros Organic 公司。HeLa 细胞株为本室保存,来源于上海细胞库的细胞。

1.2 主要仪器

流式细胞仪(FACSVantage SE 型,BD 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 细胞培养

HeLa 细胞于液氮罐中取出复苏后接种于含 10.0% 南美胎牛血清及含 1.0% 青霉素(100 U/mL)、链霉素(100 U/mL)的 DMEM 高糖培养基中,于 37 °C、5.0% CO₂ 条件下培养传代。

1.3.2 细胞同步化方法

a) 胸苷阻断

单阻断(T 法):选取对数期生长的细胞,以含 250 μ mol/L 的 TdR 的培养液培养 24 h 后,弃去旧培养基,用 PBS 清洗 2 遍,正常培养使细胞从药物阻滞中释放至设定时间收获。

双阻断(TT 法)法参考文献[21],具体如下:选取对数期生长的细胞,进行一次 TdR 阻断后,弃去旧培养基清洗药物,正常培养 10 h,再加入含 250 μ mol/L 的 TdR 的培养基培养 16 h,弃去旧培养基清洗药物,正常培养至设定时间收获。

b) 含羞草素阻断

含羞草素阻断方法参考文献[20],具体如下:选取对数期生长的细胞,以含 300 μ mol/L 的 L-Mimosine 的培养基培养 24 h 后,弃去旧培养基,用 PBS 清洗 2 次除去残余药物,正常培养使细胞从药物阻滞中释放至设定时间收获。

c) 胸苷和秋水仙碱顺序阻断

选取对数期生长的细胞,进行一次 TdR 阻断后,弃去旧培养基清洗药物,正常培养 5 h 后,加入含 1 μ g/mL 秋水仙碱的培养液培养 4 h。弃去旧培养基清洗药物,正常培养至设定时间收获。

d) 胸苷和羟基脲顺序阻断

选取对数期生长的细胞,进行一次 TdR 阻断后,弃去旧培养基清洗药物,正常培养 10 h 后,加入含 2 mmol/L 的 HU 的培养基培养 16 h。弃去旧培养基清洗药物,正常培养至 4 h 后收获。

1.3.3 周期检测

各实验组细胞经 0.25%胰酶细胞消化液消化,离心(1200 r/min,10 min)后清洗,加 70.0%预冷乙醇固定。检测前,离心去乙醇,加入 0.5 mL 碘化丙啶染料(50 mg/mL PI, 100 mg/mL RNase A, 0.20% Trixon-100),室温避光染色 30 min,用流式细胞仪进行测试。各周期时相由 CellQuest 或 ModFit 软件分析获得。

2 结果与讨论

2.1 胸苷单阻断

胸苷、羟基脲、5-氟脱氧尿嘧啶和氨甲蝶呤等可抑制 DNA 的合成,阻滞细胞于 G₁/S 点。其中高浓度胸苷毒性小,是 DNA 合成抑制法常用试剂,适用于任何培养体系^[9]。用胸苷处理细胞 24 h 后,PBS 清洗去除胸苷,此时收获记为 0 h。各释放时点周期分布如图 1 所示。由图 1 可知,0 h 时,G₁ 期与 S 期细胞比率占细胞总数的 95.1%,细胞基本被阻断在 G₁ 期末;细胞 S 期比例升高,最大值出现第 4 h,同步率为 60.4%,且可持续 60.0%以上的同步率至少 2 h;G₂/M 期增加,8 h 时达到峰值,同步率为 46.0%;G₁ 期细胞增加,峰值出现在第 20 h,同步率为 88.2%,且在 14~22 h 的 8 h 内同步率均稳定在 85.0%以上。从细胞 G₁ 期峰值间隔判断,胸苷阻断后细胞周期总长约 22 h,胸苷可能不影响 HeLa 细胞周期时长。未处理的 HeLa 细胞,其各周期时相的百分比分别为:G₁ 为 64.3%,S 为 23.6%,G₂/M 为 12.1%。通过计算可得出:G₁ 期时长 14.1 h,S 期时长 5.2 h,G₂/M 期时长 2.7 h。HeLa 细胞 G₁ 期长于已报道的 10 h^[15],而 S 期缩短 2 h,其原因可能是细胞数目增多引起接触抑制^[22]。因此胸苷能较好同步化 HeLa 细胞。

2.2 胸苷双阻断

为了进一步提高同步率,本文测试胸苷双阻断方案,各释放时点周期布见分图 2。由图 2 知,G₁ 期细胞同步率最大值出现在阻断结束第 0 h,同步率最大值为 96.9%,大于胸苷单阻断方案,说明细胞基本被阻断在 G₁/S 点。S 期细胞在释放 2 h 达到其最大值 77.6%;G₂/M 期细胞在第 8 h 达到其最

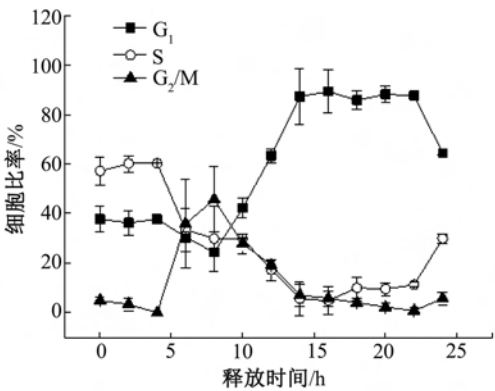


图 1 胸苷单阻断后释放的各时点周期分布

大值 54.4%,也高于单阻断的同步率;G₁ 期细胞开始增加,在释放第 12~24 h 的 12 h 内其同步率均稳定在 80.0%以上。

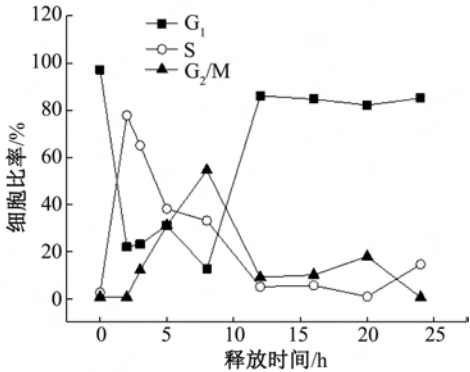


图 2 胸苷双阻断后释放的各时点周期分布

2.3 含羞草素阻断

含羞草素与胸腺嘧啶具有高度相似的化学结构,可竞争性地与腺嘌呤结合^[23-24]。含羞草素能将 PC-3 细胞阻滞在 G₁ 期以及 LNCaP 细胞的阻滞在 S 期^[25]。含羞草素阻断后释放,各时间点细胞周期分布如图 3 所示。由图 3 可知,阻断结束后 0 h,G₁ 期达到 95.0%的高同步率,细胞基本被阻断在 G₁ 期末,表明含羞草素可以实现 HeLa 细胞的同步化;10 h 内,G₁ 期细胞减少,S 期细胞增加;第 10 h,S 期细胞达到 50.4%的最大值;第 18 h,G₂/M 期细胞达到峰值,同步率为 64.9%;此后 G₁ 期细胞增加,在第 20 h 出现 47.7%的峰值。含羞草素也可以实现对 HeLa 细胞的同步化,但其各时相峰值整体低于胸苷。比较图 2 与图 3,可发现含羞草素阻断后,S 期的峰值延后 6 h;含羞草素可使 HeLa 细胞 S 早期延后 4 h,与含羞草素阻滞 DNA 合成开始有关^[26]。G₁ 期的最高值 95.0%与最低值 12.4%相差 14 h 出现,与无药物处理的 G₁ 期时长基本相同。三条曲线在 20 h 处,均出现拐点,因此含羞草素未影响 HeLa 细胞周期总长。

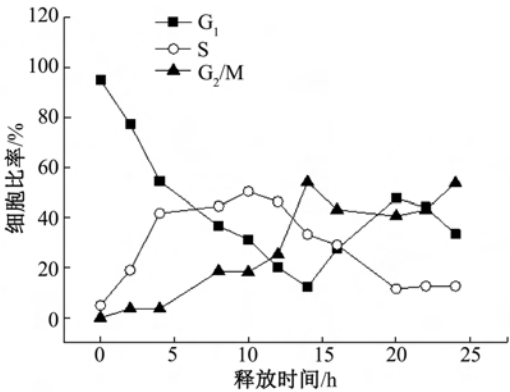


图3 含羞草素阻断后释放的各时点周期分布

2.4 胸苷/秋水仙碱阻断

秋水仙碱通过与微管结合,干扰纺锤体的形成,阻断细胞于G₂/M期,微管破坏剂持续存在,所有哺乳动物细胞将退出有丝分裂^[27]。当剂量低,作用时间短时,关卡功能完备的细胞将有机会修复微管,继续周期进程^[28]。为减弱秋水仙碱对细胞纺锤体损害,本文将作用时间缩短为4 h,同时采用胸苷预阻断。药物去除后各时间点周期分布如表1所示,表1显示,阻断结束后0 h,G₂/M期达到98.5%的高同步率。G₁期细胞在第9 h达到最大值96.8%,且可持续90.0%以上的同步率5 h。S期细胞在第14 h达到最大值,其同步率为93.6%。此后,G₂/M期细胞开始增加,同步率在第17~20 h稳定在85.0%以上。各曲线的最大值均在90.0%以上,因此胸苷/秋水仙碱阻断法可实现对HeLa细胞的高同步化。

表1 TC阻断后释放的细胞周期分布			
释放时间/h	G ₁ /%	S/%	G ₂ /M/%
0	0.0	1.5	98.5
4	94.4	1.0	4.6
9	96.8	1.3	1.9
12	52.9	47.1	0.0
14	1.4	93.6	5.0
17	0.9	11.5	87.6
20	5.4	0.0	94.6
24	25.6	0.0	74.4

2.5 胸苷/羟基脲阻断

羟基脲是尿素羟基化产物,可阻止核苷酸还原为脱氧核苷酸,阻滞细胞在G₁/S点^[29]。先采用胸苷预阻断,后用羟基脲进行阻断。胸苷/羟基脲阻断和胸苷双阻断后释放4 h流式细胞图如图4所示:胸苷双阻断后释放第4 h,G₁期同步率为22.5%,G₂/M期同步率为10.6%,S期同步率为66.9%。采用不同试剂HU进行二次阻断,其G₁期同步率

为3.6%,G₂/M期同步率为5.5%,而S期同步率可达90.9%。该同步率虽低于T/C法(93.6%),但避免秋水仙碱的使用,提高细胞数量。

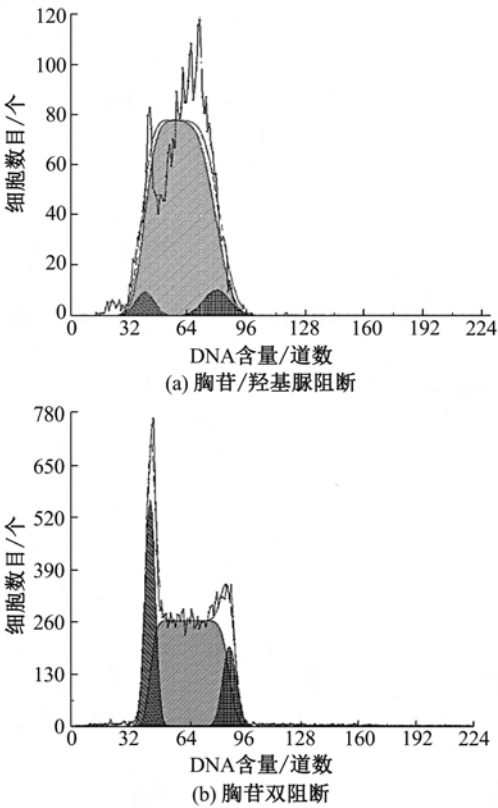


图4 胸苷/羟基脲阻断和胸苷双阻断后释放4 h流式细胞图

2.6 影响因素

2.6.1 血清

血清饥饿法可获得多种G₀期动物细胞,G₀期细胞在恢复培养后,可进入G₁期^[30-31]。本文考察血清浓度对HeLa细胞周期的影响,结果表2所示。由表2可知,血清饥饿36 h提高G₁期细胞比例,但不能获得较高的G₁期,其原因可能由于癌细胞恶性化程度高,对血清的依赖程度不高造成。

表2 不同血清含量培养36 h细胞周期分布			
组别	G ₁ /%	S/%	G ₂ /M/%
0.2% FCS	68.6	31.4	0.0
0.5% FCS	69.2	30.8	0.0
5.0% FCS	75.9	16.8	7.3
10.0% FCS	60.9	29.8	9.3

2.6.2 接触抑制

由于对照组细胞G₁期比例偏高,本文进一步考察细胞间的接触抑制作用对HeLa细胞周期的影响,结果如表3所示。由表3知,随着细胞密度的增

加,G₁ 期所占比例不同程度的增加,因此获得高 G₁ 期细胞可通过提高种板细胞密度来实现。

表 3 不同种植密度下细胞培养 24 h 后周期分布

细胞浓度/(个·mL ⁻¹)	G ₁ /%	S/%	G ₂ /M/%
1×10 ⁵	50.4	45.8	3.8
2×10 ⁵	53.2	21.6	25.2
5×10 ⁵	61.5	16.8	21.7
1×10 ⁶	64.3	23.6	12.1
5×10 ⁶	71.4	25.7	2.9
1×10 ⁷	75.1	15.2	9.7

3 结 论

本文中采用胸苷、含羞草素、秋水仙碱和羟基脲或两种试剂共同对 HeLa 细胞进行药物阻断,在清除药物后正常培养细胞,根据流式细胞术对经处理后的细胞周期检测结果来建立宫颈癌 HeLa 细胞株 G₁、S 和 G₂/M 期高纯度的同步化模型,主要结论如下:

a) 胸苷双阻断 HeLa 细胞对比单次胸苷阻断的 G₁ 期曲线,可发现在第 14~22 h,单阻断可持续 85.0% 以上的同步率达 8 h。长时间胸苷作用将造成不均等生长,故高同步率的 G₁ 期细胞可采用胸苷单阻断后释放 14~22 h 获得。

b) 胸苷/羟基脲阻断法可获得高同步率的 S 期 HeLa 细胞。

c) 以胸苷进行初次阻断后,采用秋水仙碱作用 4 h 后释放,G₂/M 同步率便可达 80.0% 以上,且可持续 4 h,同时,细胞数量也增加约为 3 倍。

d) 含羞草素延长 HeLa 细胞 S 期时长,阻断细胞于 G₁ 期,且初始同步率不低于胸苷双阻断,然而后续各时相峰值均低于胸苷阻断。

综上所述,HeLa 细胞的 G₁ 期细胞可通过胸苷单阻断实现高同步率,高同步率的 S 期细胞可通过胸苷和羟基脲顺序阻断来实现,G₂/M 期细胞可通过胸苷和秋水仙碱顺序阻断后释放获得,接触抑制对提高 G₁ 期的比率影响要大于血清饥饿。由此,可建立具有高同步率的 HeLa 细胞模型,为宫颈癌周期治疗策略提供实验依据。

参考文献:

[1] 刘宏,王庆伟,章晓梅,等. 体外胆管癌细胞 X 线照射后细胞周期及放射敏感性变化[J]. 中国现代普通外科进展, 2003, 6(3):156-158.

[2] 高志清,海春旭,梁欣,等. 过氧化氢诱导同步化 HepG2 细胞 DNA 损伤和凋亡的敏感时相研究[J]. 第四军医大学学报, 2004, 25(8):744-748.

[3] Pellegrin P, Fernandez A, Lamb, N J, et al. Macromolecular uptake is a spontaneous event during mitosis in cultured fibroblasts: Implications for vector-dependent plasmid transfection[J]. Molecular Biology of the Cell, 2002, 13(2):570-578.

[4] Tacheva-Grigorova S K, Santos A, Boucrot E, et al. Clathrin-mediated endocytosis persists during unperturbed mitosis [J]. Cell Reports, 2013, 4 (4): 659-668.

[5] 李春艳,张莹,薛晓霞,等. 流式细胞仪分选非染色 S 期 CHO 细胞有助于提高聚乙烯亚胺的转染效率[J]. 解剖科学进展, 2009, 15(2):156-160.

[6] 杨金亮,房殿春,张海荣,等. 细胞同步化能显著提高逆转录病毒载体的转染效率[J]. 第三军医大学学报, 2002, 24(1):34-34.

[7] Medina-Reyes E I, Bucio-Lopez L, Freyre-Fonseca V, et al. Cell cycle synchronization reveals greater G₂/M-phase accumulation of lung epithelial cells exposed to titanium dioxide nanoparticles [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2015, 22 (5): 3976-3982.

[8] 郑神. 细胞内荧光量子点的双光子吸收截面及摄取率等的相关研究[D]. 上海:复旦大学, 2011:54-65.

[9] 高世勇,曲笑莹. 细胞周期同步化研究进展[J]. 中国药理学通报, 2014, 30(1):17-21.

[10] 孔宁. Marc-145 细胞周期同步化及 PRRSV 细胞受体表达与病毒感染的关系[D]. 泰安:山东农业大学, 2013:4-47.

[11] 孔德钦. 百草枯引起非同步化与同步化细胞氧化、凋亡损伤效应的比较研究[D]. 西安:第四军医大学, 2016:23-61.

[12] 高志清. 同步化肿瘤细胞氧化损伤机理的初步研究 [D]. 西安:第四军医大学, 2004:13-49.

[13] Yoshizawa-Sugata N, Masai H. Cell Cycle Synchronization and Flow Cytometry Analysis of Mammalian Cells [M]. New York: Humana Press, 2014,1170:279-293.

[14] 方娟,王珺,龚坚,等. hFAM92A1 在人宫颈癌细胞不同周期时相的表达[J]. 贵阳医学院学报, 2015(3): 304-306.

[15] 王昱,卢仲毅,许峰,等. 羟基脲对体外 HeLa 细胞周期同步化作用的研究[J]. 重庆医学, 2010, 39(24): 3331-3332.

[16] Ma H T, Poon R Y. Synchronization of HeLa Cells [M].New York: Humana Press, 2011, 761:151-161.

- [17] Pedrali-Noy G, Spadari S, Miller-Faurès A, et al. Synchronization of HeLa cell cultures by inhibition of DNA polymerase alpha with aphidicolin[J]. *Nucleic Acids Research*, 1980, 8(2):377-387.
- [18] 张凤秋, 杨战国. 血清浓度及饥饿时间在 HeLa 细胞 G_0/G_1 期同步化中的影响[J]. *细胞与分子免疫学杂志*, 2008, 24(9):928-929.
- [19] 徐秋芳, 余克花, 易婷, 等. 不同浓度 Nocodazole 对 HeLa 细胞 G_2/M 期同步化的调节作用[J]. *上海交通大学学报:医学版*, 2010, 30(3):284-287.
- [20] 赵雪芹, 任磊, 王大巾, 等. 含羞草素对肝癌细胞 QGY-7703 周期同步化的作用[J]. *浙江理工大学学报*, 2016, 35(4):620-624.
- [21] 黄蕾, 江千令, 阙云超, 等. 家蚕 BmN 细胞 S 期同步化体系建立[J]. *中国农学通报*, 2014, 30(2):39-44.
- [22] Wu F, Buckley S, Bui K C, et al. Cell cycle arrest in G_0/G_1 phase by contact inhibition and TGF-beta 1 in mink Mv1Lu lung epithelial cells[J]. *American Journal of Physiology*, 1996, 270(5):L879-L888.
- [23] Galgano P J, Schildkraut C L. G_1/S phase synchronization using mimosine arrest[J]. *Cold Spring Harbor Protocol*, 2006(4):869-870.
- [24] Mladenov E, Anachkova B. DNA breaks induction by mimosine[J]. *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 2014, 58(9/10):732-735.
- [25] Chung L C, Tsui K H, Feng T H, et al. L-Mimosine blocks cell proliferation via upregulation of B-cell translocation gene 2 and N-myc downstream regulated gene 1 in prostate carcinoma cells[J]. *American Journal of Physiology-Cell Physiology*, 2012, 302 (4): C676-C685.
- [26] Soon-Young P, Jun-Sub I, Sung-Ryeet P, et al. Mimosine arrests the cell cycle prior to the onset of DNA replication by preventing the binding of human Ctf4/And-1 to chromatin via Hif-1 α activation in HeLa cells[J]. *Cell Cycle*, 2012, 11(4):761-766.
- [27] Zu H L, Zhang B L, Yu M R, et al. Effect of phytohaemagglutinin and concanavalin A in different stimulants on mitosis metaphase of cashmere goat lymphocyte [J]. *China Animal Husbandry & Veterinary Medicine*, 2014, 41(10):118-122.
- [28] 姜彦杰, 刘兆鹏. 微管蛋白聚合抑制剂秋水仙碱衍生物的研究进展[J]. *中国药物化学杂志*, 2017, 27(2): 138-151.
- [29] Vankayala S L, Hargis J C, Woodcock H L. Unlocking the binding and reaction mechanism of hydroxyurea substrates as biological nitric oxide donors [J]. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2012, 52(5):1288-1297.
- [30] 宋春娇, 吕冰洁, 张小玲, 等. 血清饥饿法用于细胞周期同步化的方法学研究[J]. *中国地方病学杂志*, 2003, 22(4):362-364.
- [31] Aghababazadeh M, Kerachian M A. Cell fasting: Cellular response and application of serum starvation [J]. *Journal of Fasting & Health*, 2014, 2 (4): 147-150.

(责任编辑:唐志荣)



O-cell 试桩承载力转换公式改进及平衡点确定

雷珊珊¹, 马海龙¹, 张立新², 马宇飞³, 姚文宏³

(1. 浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018; 2. 镇江市建设工程施工图审查中心, 江苏镇江 212001;
3. 杭州西南检测技术股份有限公司, 杭州 310015)

摘要: O-cell 试桩转换公式由于忽略了 O-cell 试桩上段桩的负摩阻力, 从而导致 O-cell 试桩桩端承载力比顶压桩低且影响平衡点位置的确定。为了解决该问题, 采用 Mindlin 应力解对 Meyerhof 桩端阻力计算公式进行了改进, 并提出了 O-cell 试桩承载力转换公式及平衡点确定方法。首先, 计算由桩侧摩阻力产生的桩端平面附加应力, 然后将该附加应力作为外荷载代入 Meyerhof 桩端阻力计算公式, 分别求得 O-cell 试桩及顶压桩的桩端阻力, 最后以两者的比值作为端阻力修正系数来改进现有 O-cell 试桩转换公式。在确定平衡点时, 先按经验公式法预估平衡点, 再根据修正后的 O-cell 试桩端阻力确定新的平衡点。数值模拟结果表明: 按照改进公式确定的平衡点能使上下段桩同时破坏, 同时改进公式计算的 O-cell 试桩承载力更接近顶压桩承载力。得出改进公式较现有公式计算的 O-cell 试桩承载力及平衡点更准确的结论。

关键词: 极限承载力; 附加应力; 卸载效应; 承载力转换公式; 平衡点

中图分类号: TU47

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0393-07

Improvement of bearing capacity conversion formula for O-cell test pile and determination of equilibrium point

LEI Shanshan¹, MA Hailong¹, ZHANG Lixin², MA Yufei³, YAO Wenhong³

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Zhenjiang Center of Construction Drawing Examination for Construction Projects, Zhejiang 212001, China;
3. Hangzhou Southwest Testing Technology Corp, Hangzhou 310015, China)

Abstract: The O-cell test pile conversion formula neglects the negative frictional resistance of the upper pile of O-cell test pile. As a result, the bearing capacity of O-cell test pile end is lower than that of the top pile, and the determination of equilibrium point is affected. In order to solve the problems, the Mindlin stress solution was used to improve the Meyerhof pile end resistance calculation formula. Besides, the bearing capacity conversion formula of O-cell test pile and the method of determining equilibrium point were proposed. Firstly, the additional stress of pile end plane caused by the pile side friction resistance was calculated. Then, the additional stress was substituted into the Meyerhof pile end resistance calculation formula as the external load to figure out the pile end resistance of O-cell test pile and the top-loaded pile respectively. Finally, the ratio of the two was used as the end resistance correction coefficient to improve the existing O-cell test pile conversion formula. During determining the equilibrium point, the equilibrium point was first estimated according to the empirical formula method, and then, a new equilibrium point was determined according to the corrected O-cell test pile end

收稿日期: 2019-01-14 网络出版日期: 2019-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51878618)

作者简介: 雷珊珊(1993—), 女, 浙江温州人, 硕士研究生, 主要从事桩基工程方面的研究。

通信作者: 马海龙, E-mail: ma-hailong@163.com

resistance. The numerical simulation results showed that the equilibrium point determined by the improved formula could destroy the upper and lower piles at the same time, and the bearing capacity of O-cell test pile calculated by the improved formula was closer to that of the top-loaded pile. It is concluded that the improved formula is more accurate than the existing formula in calculating the bearing capacity and equilibrium point of the O-cell test pile.

Key words: ultimate bearing capacity; additional stress; unloading effect; bearing capacity conversion formula; equilibrium point

0 引言

O-cell 试桩是一种区别于传统静载荷试桩的试桩方法,适用于荷载大、场地试桩条件苛刻、难以采用传统静载荷试桩(简称顶压桩)等环境。当前主要有两个问题影响 O-cell 试桩承载力的计算精度,一是目前的 O-cell 试桩承载力转换公式未考虑上段桩对下段桩桩端平面的卸载问题,二是平衡点位置确定不够准确。现有承载力转换公式仅考虑桩体受力,忽略了土体的连续性及土体应力对桩体承载力的影响,而平衡点的确定方法依托于承载力转换公式,承载力转换公式的缺陷同样影响平衡点的确定。

工程实践表明^[1-2],O-cell 试桩达到极限承载力时,上段桩桩侧的负摩阻力值经过修正,与顶压桩的正摩阻力大小相近,而下段桩的桩端阻力却往往低于相同截面、相同长度、同一场地中的顶压桩,按照转换公式获得的竖向抗压承载力必然小于顶压桩。赵学勤^[3]提出:因 O-cell 试桩与顶压桩侧摩阻力会影响桩周土,对试桩产生吸附力,该吸附力不仅影响桩侧摩阻力也会影响桩端阻力。该吸附力使底托桩(O-cell 试桩上段桩桩底向上顶离,为底托桩)的桩侧负摩阻力^[4]对下段桩桩端平面产生卸载效应,从而导致下段桩承载力降低。

为了提高 O-cell 试桩承载力转换的准确度,马远刚等^[5]提出:将下段桩视为“虚拟桩端”,假定 O-cell 试桩下段桩荷载-沉降曲线($Q-s$ 曲线)等同于顶压桩 $Q-s$ 曲线,将上段桩看作独立单桩,根据位移相等原则(以荷载箱向下的位移为基准),提出了考虑上段桩弹性压缩量的等效转换方法。谭现江等^[6]考虑土体连续性,以及由侧摩阻力引起附加应力对土体参数的影响,采用改进的剪切位移法确定桩基沉降值,从而建立新的 $Q-s$ 转换曲线。以上方法均对 $Q-s$ 曲线中的沉降量进行改进,从而使 O-cell 试桩的 $Q-s$ 曲线更接近顶压桩,但这些方法过程复杂,工程应用困难,且未解决 O-cell 试桩侧摩阻力对桩

端土产生的加卸载效应问题。

除了 O-cell 试桩承载力转换公式有待改进,现有的 O-cell 试桩平衡点位置的确定方法也同样存在问题。平衡点^[7]的定义为:O-cell 试桩中上段桩的侧摩阻力与上段桩重量之和,与下段桩侧摩阻力及端阻力之和相等的位置。平衡点位置确定的准确度决定了 O-cell 试桩的承载力曲线的完整性。目前确定平衡点位置的方法主要有规范经验公式法、数值模拟法、相似模拟试验法,上述方法均未考虑 O-cell 试桩侧摩阻力对下段桩桩端承载力的影响,平衡点位置时常出错,张先林^[8]、黄显彬等^[9]指出,平衡点位置确定问题没有从理论上和实践上得到完善。

本文从力学概念出发,认为桩侧摩阻力在土中产生的附加应力使桩端平面出现加卸载效应,并将该附加应力作为外荷载计入 O-cell 试桩及顶压桩的桩端阻力,从而改进了 O-cell 试桩转换公式。在确定平衡点时,先按经验公式法预估平衡点,再根据引入附加应力的 O-cell 试桩端阻力确定新的平衡点,从而提高平衡点的准确度。

1 O-cell 试桩加卸载机理及承载力

1.1 桩端处土加卸载效应

O-cell 试桩上段桩的负摩阻力与顶压桩的正摩阻力会在桩端平面产生方向相反的附加应力^[10],相较于顶压桩,O-cell 试桩桩端平面土处于卸载状态。

为了计算加卸载效应的影响,采用弹性理论获得加卸载效应产生的桩端附加应力,并建立考虑该附加应力影响的桩端承载力计算公式。

1.2 考虑加卸载效应的桩端附加应力

假设土体是连续、均匀、各向同性的半无限空间弹性体,竖向集中力作用在弹性半无限体内所引起的应力如图 1 所示。当集中力 F 作用在土体深度 h 处时,采用 Mindlin 公式^[11-12]求解土体内任一点坐标为 (x, y, z) ,与集中力 F 的水平距离为 r_k 的点 M 处的附加应力 σ_i 。

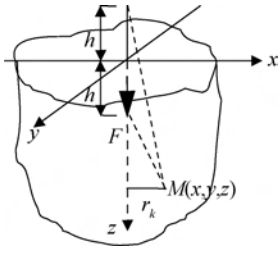


图 1 竖向集中力作用在弹性半无限体内所引起的应力

将桩身分为 n 个微单元, 设第 i 个桩单元侧摩阻力对土体的合力为 F , 则合力 F 在土中产生的附加应力 σ_i [13] 为:

$$\sigma_i = \frac{F}{h_i^2} I_{b,ij} \quad (1)$$

其中: h_i 表示桩土 i 单元到桩顶平面距离, m; $I_{b,ij}$ 为竖向应力系数。

$$I_{b,ij} = \frac{1}{8\pi(1-\mu)} \left[-\frac{(1-2\mu)(m-1)}{A^3} + \frac{(1-2\mu)(m-1)}{B^3} - \frac{3(m-1)^3}{A^5} - \frac{3(3-4\mu)m(m+1)^2 - 3(m+1)(5m-1)}{B^5} - \frac{30m(m+1)^3}{B^7} \right] \quad (2)$$

其中: $A^2 = s^2 + (m-1)^2$; $B^2 = s^2 + (m+1)^2$; $s = r_k/h_i$; $m = z/h_i$; μ 为土体泊松比。

附加应力的大小与距离有关, 随着 r_k 的增大, σ_i 逐渐变小, 当超过临界距离后, 可不再考虑附加应力的影响, 临界距离可定为桩端平面与滑移线的交点到桩侧面的距离 L 。则在桩端平面处, 桩侧摩阻力产生的附加应力为:

$$\sigma_z = \sum_{i=1}^n \frac{\int_0^L \frac{F}{h_i^2} I_{b,ij} dr}{L} \quad (3)$$

附加应力方向朝下时为正值, 方向朝上时为负值。

1.3 考虑加卸载效应的极限端阻力

桩侧摩阻力在土中产生的附加应力可视为外荷载, 桩端极限承载力计算公式应考虑附加应力因素。深度很大的基础, 基底土体滑裂面无法到达地面, 而是向上卷曲, 与基础侧壁相交, 形状呈梨形 [14], 相应的滑动体分区如图 2 所示。

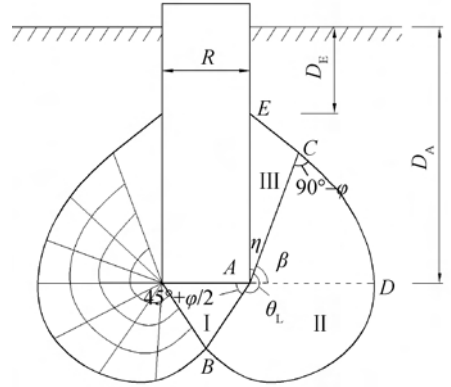


图 2 深基础基底附近土体滑动体分区

深基础极限承载力根据 Meyerhof 极限承载力计算公式求得 [15]:

$$f_u = \xi_c c N_c + \xi_q K_0 \gamma \frac{D_A + D_E}{2} N_q + \xi_\gamma 0.5 \gamma b N_\gamma \quad (4)$$

考虑桩侧摩阻力对桩端平面产生的加卸载效应, 导致 O-cell 试桩桩端极限承载力与顶压桩存在差异, 将采用 Mindlin 应力解计算的桩端平面附加应力 σ_z 作为外荷载加入 Meyerhof 端阻力计算公式进行修正, 得到改进的桩端极限承载力计算公式为:

$$f_u = \xi_c c N_c + \xi_q K_0 \left(\gamma \frac{D_A + D_E}{2} + \sigma_z \right) N_q + \xi_\gamma 0.5 \gamma b N_\gamma \quad (5)$$

其中: K_0 为土的侧压力系数, 正常固结土 $K_0 = (1 - \sin \varphi')$, 超固结土 $K_0 = (1 - \sin \varphi') OCR^{\sin \varphi'}$, OCR 为土的超固结比; b 为基础宽度, m; c 为土体黏聚力, kPa; γ 为土体重度, kN/m³; φ 为土体内摩擦角, ($^\circ$); σ_z 为桩侧摩阻力对桩端平面产生的附加应力, kPa; N_c 、 N_q 、 N_γ 为承载力系数; ξ_c 、 ξ_q 、 ξ_γ 为桩端为方形或圆形时的形状系数。 N_c 、 N_q 、 N_γ 的计算公式分别为:

$$N_c = (N_q - 1) \cot \varphi \quad (6)$$

$$N_q = \frac{(1 + \sin \varphi) e^{2\theta_L \tan \varphi}}{1 - \sin \varphi \sin(2\eta + \varphi)} \quad (7)$$

$$N_\gamma = \frac{4 P_{py} \sin \left(45^\circ + \frac{\varphi}{2} \right)}{\gamma b^2} - \frac{1}{2} \tan \left(45^\circ + \frac{\varphi}{2} \right) \quad (8)$$

其中: P_{py} 为与土体重力相对应的被动土压力, 可由 II 区土体平衡分析求得; η 可由式 (9) 试算求得:

$$\left\{ c + \frac{\frac{1}{2} K_0 \gamma (D_A + D_E) + \frac{c}{\cos \varphi} [\sin(2\eta + \varphi) - \sin \varphi]}{1 - \frac{\sin \varphi}{\cos^2 \varphi} [\sin(2\eta + \varphi) - \sin \varphi]} \tan \varphi \right\} \times \cos(2\eta + \varphi) = \frac{1}{2} K_0 \gamma (D_A + D_E) \tan \delta \cos \varphi \quad (9)$$

其中 δ 为土体外摩擦角, ($^{\circ}$)。

因 N_q 与 N_γ 的数值相近,且桩基础中的桩径远小于桩长,因此可将式(5)中第三项省略或不进行修正。深基础形状系数见表1。

表1 深基础形状系数

$\varphi/(^{\circ})$	ξ_c	ξ_q	ξ_γ
<22	1.20	0.80	1.00
25	1.21	0.79	1.00
30	1.24	0.76	1.00
35	1.32	0.68	1.00
40	1.68	0.52	1.00

1.4 O-cell 试桩承载力转换公式改进

为推广 O-cell 试桩,东南大学土木系与江苏省建委合作编制了江苏省地方标准《桩承载力自平衡测试技术规程》(DB/T 291—1999),规程给出了 O-cell 试桩承载力转换公式:

$$P=(Q_u-W)/\xi+Q_1 \tag{10}$$

其中: Q_u 为实测的试桩上段桩加载极限值; Q_1 为实测的试桩下段桩加载极限值; W 为试桩荷载箱上部桩自重,若荷载箱处于透水层,取浮自重; ξ 为上段桩侧摩阻力修正系数,根据荷载箱上部土的类型确定,粘性土、粉土为0.8,砂土为0.7,岩石为1.0,若有不同土层,取加权平均值。

对下段桩而言,转换公式(10)中的下段桩极限承载力 Q_1 为被折减后的承载力,这种折减是 O-cell 试桩施工工艺引起的,而顶压桩在受荷时端阻力不仅不会折减,反而会增加,因此在转换公式中, Q_1 应乘以端阻力修正系数 ψ ,从而变为真实端阻力。

ψ 可用式(11)求得:

$$\psi=\frac{f_{u1}}{f_{u2}} \tag{11}$$

其中: f_{u1} 为顶压桩极限端阻; f_{u2} 为 O-cell 试桩极限端阻。 f_{u1} 、 f_{u2} 采用改进的极限端阻公式(5)计算。

考虑桩端阻力的折减,引入端阻力修正系数 ψ ,可得改进的 O-cell 试桩承载力转换公式为。当荷载箱位于桩端时:

$$P=(Q_u-W)/\xi+\psi Q_1 \tag{12}$$

当荷载箱位于桩身时:

$$P=(Q_u-W)/\xi+\psi(Q_1-Q_s)+Q_s \tag{13}$$

其中: Q_s 为下段桩桩侧摩阻力总和。

2 平衡点位置修正

根据平衡点选择位置的高低,O-cell 试桩加载后可能出现以下三种情况:

a)平衡点准确,上、下段桩同时达到破坏状态,如图3(a)所示,图中数据来源于实测工程案例^[8,16]。

b)平衡点偏上,上段桩先破坏,无足够反力维持下段桩加载,下段桩荷载-沉降曲线(Q - s 曲线)呈缓变型且承载力无法达到极限,如图3(b)所示。

c)平衡点偏下,下段桩先破坏,当下方土体为软弱土层时,上段桩 Q - s 曲线呈缓变型,难以出现陡降,荷载被下段桩的位移消耗,无法令上段桩充分发挥承载力,如图3(c)所示;当下方土体为非软弱土层,土体竖向及侧向位移受限,即使下段桩位移陡降,仍能提供一定的反力使上段桩加载至极限,如图3(d)所示。

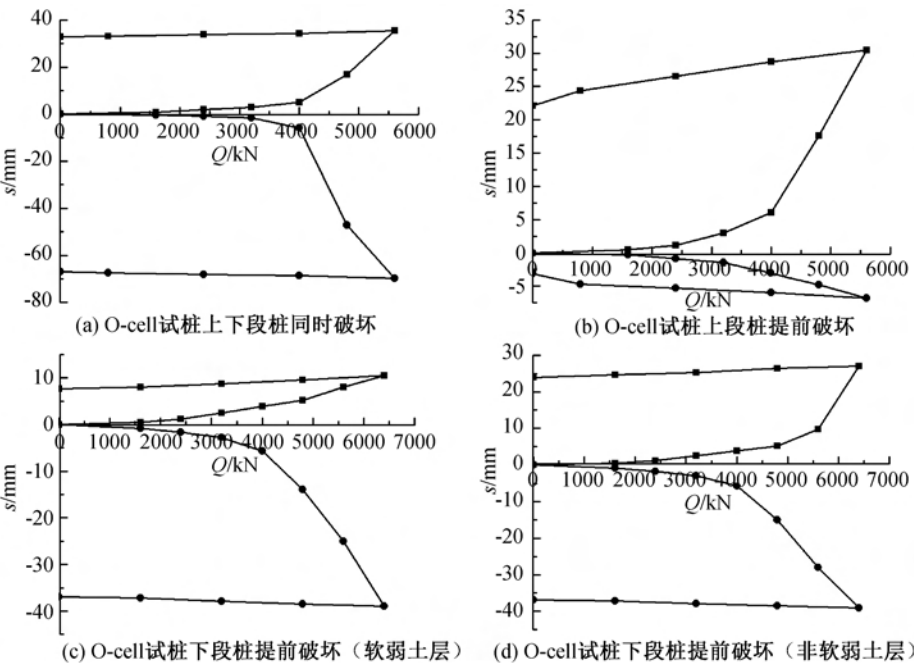


图3 不同平衡点位置的试桩 Q-s 曲线

经验公式法是常见的确定平衡点的方法。根据平衡点位置的不同,O-cell 试桩的侧摩阻力在桩端产生的附加应力可能是加载或者是卸载。荷载箱位于桩端时,桩端土为卸载,当荷载箱位置较高时,下段桩对桩端产生的加载效应大于上段桩产生的卸载效应时,桩端是加载的。而采用经验公式法试算平衡点时,下段桩采用的是不考虑加卸载效应影响的桩端阻力(即岩土工程勘察报告给出的端阻值),导致确定的平衡点位置不准确,时常出现上段桩或下段桩其中一方提前破坏的情况。

因此,可用引入附加应力的改进公式(14)确定平衡点。

$$Q_u + W = \lambda(Q_1 - Q_s) + Q_s$$

(14)

$$\lambda = \frac{f_{u2}}{f_{u3}}$$

(15)

其中: λ 为承载力修正系数; f_{u3} 为不考虑桩端加卸载效应的端阻力,由岩土工程勘察报告给出。

3 数值分析

3.1 模型参数

采用 FLAC3D 有限差分软件,分析不同受力状态的桩对周围土体产生的应力,以及正、负侧摩阻力

对桩端承载力的影响,模型计算原型如图 4 所示。为减小边界约束对桩体变形的影响,桩径与土体长宽的比值达 1:20,桩长与土高的比值达 1:2,同时因计算原型为轴对称模型,仅取一半进行计算。

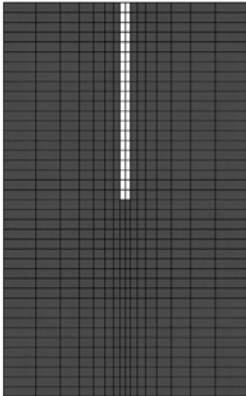


图 4 单桩加载模型

土体为粉质黏土,桩体为强度等级 C30 的混凝土,具体参数如表 2 所示。

分 4 种情况进行数值模拟,分别为单压桩端、顶压桩、底托桩、O-cell 试桩,其中顶压桩、单压桩端、O-cell 试桩用于分析正、负侧摩阻力作用下桩端阻力的变化,底托桩用来比较与顶压桩之间的摩阻力大小问题。

表 2 模型参数

类别	模型	尺寸	参数
土体	摩尔库伦模型	长 5 m,宽 5 m,高 10 m	$c=7.79 \text{ kPa}, \varphi=25^\circ, \gamma=18.75 \text{ kN/m}^3, E=8.5 \text{ MPa}$
桩体	弹性模型	桩长 $l=5.0 \text{ m}$,桩径 $d=0.25 \text{ m}$	$\mu=0.38$,体积模量 $K=19.2 \times 10^9 \text{ Pa}$,剪切模量 $G=14.4 \times 10^9 \text{ Pa}$

3.2 单压桩端、顶压桩及底托桩的 Q-s 曲线

单压桩端即仅对桩端加载,此时无桩侧摩阻力产生,可得原始土层的极限桩端承载力。建模时,桩体仍然保留,因荷载不可直接施加于土体,在桩端处取小段桩体与原桩分离,作为压板,荷载施加在压板处。单压桩端的 Q-s 曲线如图 5 所示,顶压桩及底托桩的 Q-s 曲线如图 6 所示。

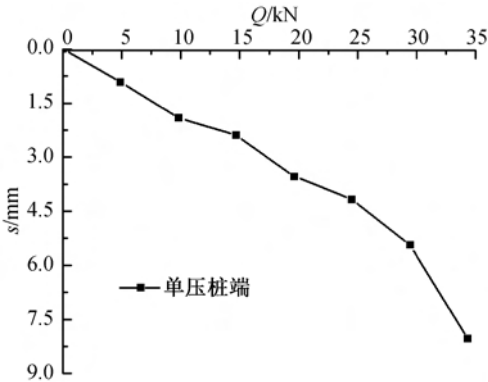


图 5 单压桩端的 Q-s 曲线

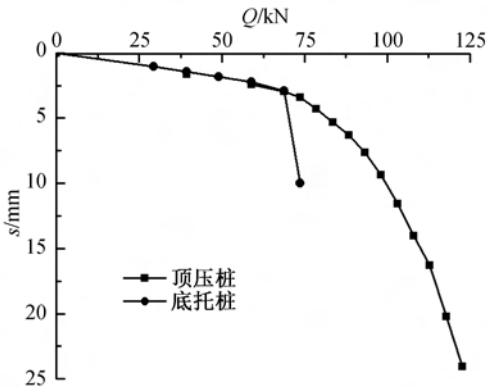


图 6 顶压桩、底托桩的 Q-s 曲线

图 5 中的 Q-s 曲线基本上呈缓变型,单压桩端的极限桩端承载力为 29.45 kN。

由图 6 可得底托桩的极限荷载为 68.72 kN。因顶压桩曲线转折点不明显,难以确定破坏点,现根据曲线斜率法判断极限值。《建筑地基基础设计规范》(GB 50007—2011)规定当 Q-s 曲线某点与上级及下级沉降量的增量较荷载增量的比值大于 0.1 mm/kN

时,且荷载增量为设计荷载的 1/8~1/5,取该级荷载的前一级为极限荷载。经过计算,顶压桩极限荷载为 112.9 kN,且顶压桩桩端承载力为 39.3 kN。

3.3 未修正平衡点及修正平衡点的 Q-s 曲线

进行 O-cell 试桩加载时,关键点在于平衡点的选择。O-cell 上段桩为底托桩,下段桩为顶压桩,计算得上段桩侧摩阻力修正系数 $\xi=0.93$,当采用未经修正的经验公式,根据 O-cell 上段桩的反力与下段桩的反力相等的原则,可得平衡点位于桩顶以下 3.62 m。O-cell 试桩计算 Q-s 曲线如图 7 所示。

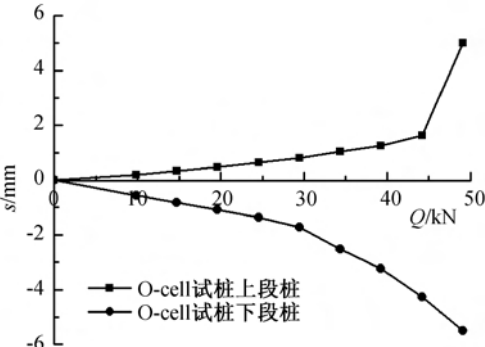


图7 未修正的 O-cell 试桩的 Q-s 曲线

上段桩极限荷载为 44.18 kN,下段桩的 Q-s 曲线呈现较平缓的变形递增趋势,未达到破坏,可以判断平衡点的选择偏上。

将 O-cell 试桩侧摩阻力作为外荷载,按照式(1)~(3)计算得, $\sigma_z=5.06$ kPa,根据式(15)计算得, $\lambda=1.25$,新平衡点位于桩顶以下 3.88 m,新的 O-cell 试桩的 Q-s 曲线如图 8 所示。可见平衡点经过修正后,O-cell 试桩在荷载为 49.09 kN 时,上下段桩达到同时破坏。

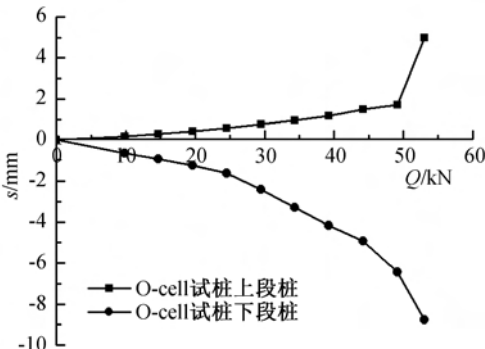


图8 平衡点修正后 O-cell 试桩的 Q-s 曲线

3.4 修正的 O-cell 试桩承载力

顶压桩、底托桩、O-cell 桩三种加载方法会对桩端平面处土的应力产生影响,计算桩端平面处土应力分布如图 9 所示。从图 9 中可以看出,底托桩因桩侧为负摩阻力,对桩侧土有明显的卸载作用,其桩端平面应力小于土层自重应力。

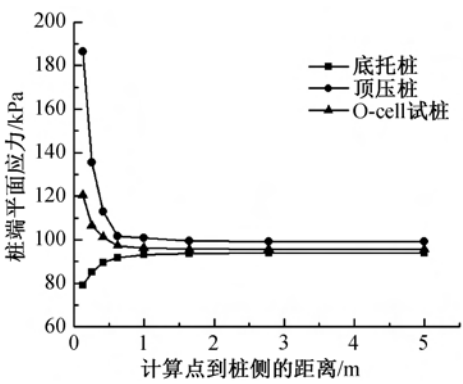


图9 土应力分布

顶压桩与 O-cell 试桩桩端平面应力均大于土体自重应力,但 O-cell 试桩应力小于顶压桩,证明受上段桩负摩阻力的影响,O-cell 试桩相较于顶压桩有卸载效应。顶压桩、单压桩端、O-cell 桩的端阻力如表 3 所示。

表3 顶压桩、单压桩端、O-cell 桩的端承载力

桩型	极限荷载/kN	极限桩端承载力/kN
顶压桩	112.90	39.30
单压桩端	29.45	29.45
O-cell 桩	96.74	32.60

可见即使平衡点准确,按照现有的转换公式(10)计算的 O-cell 试桩极限承载力为 96.74 kN,仍然与顶压桩有一定差距,这是因为受加卸载效应影响,桩侧土体卸载的 O-cell 桩端阻力小于顶压桩。若采用改进公式(13),则由式(3)计算得顶压桩桩端平面附加应力 $\sigma_z=10.41$ kPa,O-cell 试桩桩端平面附加应力 $\sigma_z=5.61$ kPa,代入式(5)计算各自端阻力后,由式(11)得端阻力增大系数 $\phi=1.47$,则采用式(13)计算的改进 O-cell 试桩承载力为

$$P = (Q_u - W)/\xi + \phi(Q_1 - Q_s) + Q_s =$$
$$\frac{49.09 - 4.77}{0.93} + 1.47 \times (49.09 - 15.43) +$$
$$15.43 = 112.56 \text{ kN}.$$

修正后的 O-cell 试桩转换承载力 112.56 kN 较原转换公式承载力 96.74 kN 提高 14.1%,更接近顶压桩的 112.90 kN。

4 结 论

对于 O-cell 试桩极限承载力的确定,现有的转换公式忽略了 O-cell 试桩上段桩的负摩阻力对桩端平面产生的卸载效应,以及顶压桩的正摩阻力对桩端的加载效应,导致 O-cell 试桩承载力向顶压桩转换时,桩端承载力被低估,进而影响计算的平衡点

位置的准确性。本文从 O-cell 试桩及顶压桩侧摩阻力对桩端平面产生的加卸载效应入手,采用 Mindlin 应力解计算侧摩阻力在桩端产生的附加应力,并用附加应力改进 Meyerhof 桩端阻力计算公式,改善了现有的 O-cell 试桩承载力偏低及平衡点不准的问题。主要结论如下:

a) O-cell 试桩根据荷载箱位置的不同,桩端平面处可能出现向下的附加应力,也可能出现向上的附加应力,表现为对桩端平面处土加载或卸载的力学现象,即使附加应力方向向下,但其附加应力的大小必然低于顶压桩, O-cell 试桩端阻力也必然低于顶压桩。

b) 将附加应力作为外荷载代入 Meyerhof 桩端阻力计算公式,以改进的顶压桩与 O-cell 试桩的端阻力比值作为端阻力修正系数,改进了 O-cell 试桩承载力转换公式,数值模拟结果表明,改进公式计算的 O-cell 试桩承载力较原经验公式更接近顶压桩。

c) 受加卸载效应的影响,采用原经验公式法确定的平衡点位置较真实平衡点有偏差,以改进的 O-cell 试桩端阻力及地勘报告的端阻力比值作为承载力修正系数,确定新的平衡点,数值模拟结果表明,新的平衡点计算公式能更好的确定平衡点位置,使上下桩段同时达到破坏。

参考文献:

[1] 徐长节,李碧青,蔡袁强. 自平衡法试桩的承载特性试验研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2012, 46(7): 1262-1268.

[2] Pelecanos L, Soga K, Chung M P M, et al. Distributed fibre-optic monitoring of an Osterberg-cell pile test in London[J]. Geotechnique Letters, 2017, 7(2):152-160.

[3] 赵学勤. 有关钻孔桩承载力自平衡法的几个问题[J]. 公路, 2007(12):60-62.

[4] 刘源, 蒋玉川. 自平衡试桩法上段桩有限元研究[J]. 土工基础, 2018, 32(1):55-58.

[5] 马远刚, 陈开利, 杨春和. 自平衡试验等效转换的附加压缩量修正[J]. 交通科技, 2009(5):13-16.

[6] 谭现江, 杨高尚, 雷明锋, 等. 自平衡试桩法桩基承载力等效转换新方法[J]. 铁道科学与工程学报, 2016, 13(12):2388-2395.

[7] 罗伟斌, 陈美村, 钟雪琳. 自平衡法平衡点位置对基桩承载力影响的试验研究[J]. 桥隧工程, 2015(4):46-48.

[8] 张先林. 自平衡试桩法与传统锚桩试桩法工程实例对比[J]. 岩土工程技术, 2017, 31(60):283-288.

[9] 黄显彬, 侯松, 蒲鸿, 等. 自平衡试验测试桩基竖向承载力现状分析[J]. 建筑结构, 2015, 45(21):79-84.

[10] 胡永强, 汤连生, 李兆源. 静压桩桩-土界面滑动摩擦机制研究[J]. 岩土力学, 2015, 36(5):1288-1294.

[11] Mindlin R D. Force at a point in the interior of a semi infinite solid[J]. Physics, 1936, 7(5): 195-202.

[12] 刘金砺, 邱明兵, 秋仁东, 等. Mindlin 解均化应力分层总和法计算群桩基础沉降[J]. 土木工程学报, 2014, 47(5): 118-127.

[13] Geddes J D. Stresses in foundation soils due to vertical subsurface loadin[J]. Geotechnique, 1966, 16(3): 231-255.

[14] 肖金品, 彭文韬, 胡春林, 等. 基于桩身位移测量的自平衡试桩极限承载力确定方法[J]. 武汉理工大学报, 2013, 35(8):103-107.

[15] Meyerhof G G. The ultimate bearing capacity of foundations[J]. Geotechnique, 1951, 2(4):301-331.

[16] 马晔, 王陶. 超长钻孔灌注桩自平衡法荷载试验研究[J]. 岩土工程学报, 2005, 27(3):275-278.

(责任编辑:康 锋)



矩形直肋地埋管换热器换热特性模拟分析

马景辉,汪 辰,魏厚福,杨艺真

(浙江理工大学建筑工程学院,杭州 310018)

摘 要: 为强化地源热泵系统竖直地埋管换热器换热性能,设计了一种矩形直肋地埋管换热器,建立了矩形直肋地埋管换热器地下传热模型,利用 Matlab 软件模拟分析了直肋地埋管结构参数、运行参数对单 U 型和双 U 型地埋管换热器换热性能的影响。结果表明:当入口水温 32 ℃,流速 0.6 m/s,埋深 100 m 时,8 片直肋单 U 型与双 U 型 PE 地埋管的单位埋深换热量与光滑管相比,分别提高了 19.12%和 18.28%。根据矩形直肋地埋管各参数与单位埋深换热量的相关性分析,肋片高度和肋片个数对换热性能的影响最为显著。

关键词: 竖直地埋管换热器;矩形直肋;强化传热;相关性分析

中图分类号: TU83

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 05-0400-07

Simulation study on heat transfer characteristics of ground heat exchangers with radial rectangular fins

MA Jinghui, WANG Chen, WEI Houfu, YANG Yizhen

(School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang
Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To enhance the heat exchange performance of vertical ground heat exchangers (GHE) for ground source heat pump system, a ground heat exchanger with radial rectangular fins was designed, and ground heat transfer model was established. Matlab software was utilized to simulate and analyze the effects of structure parameters and operation parameters of ground heat exchanger with radial rectangular fins on the thermal performance of single U-tube and double U-tube ground heat exchangers. The simulation results show that the heat exchange capacity per unit borehole depth of single-U and double-U PE tube with 8 fins is 19.12% and 18.28% higher than that of the smooth U-tube, under the condition of the inlet water temperature of 32 ℃, the flow rate of 0.6 m/s and the buried depth of 100 m. According to the correlation analysis between parameters and heat exchange capacity per unit borehole depth, the effect of fin height and number of fins on heat exchange performance are most significant.

Key words: vertical ground heat exchangers (GHE); radial rectangular fin; heat transfer enhancement; correlation analysis

0 引 言

地源热泵技术利用地下层地热资源作为冷热源,属于可再生能源高效利用技术之一,在解决能源与环境问题、实现节能减排等方面具有重要意义。

地埋管换热器是地源热泵系统的重要组成部分,其换热性能的优劣直接关系到系统的运行效率和初投资大小^[1]。

地埋管换热器的换热性能主要受管内流体与管壁换热效果、换热器的结构参数以及回填材料热物

性等因素影响^[2-3]。近年来,关于强化地埋管换热器换热性能的研究受到国内外学者的广泛关注。王宏磊^[4]对含有内肋片的换热器进行了分析,得出含4片内肋管的热效率最高,为普通光滑管的1.33倍。肖益民等^[5]将换热器结构改进成三根进水管和一根保温出水管形式,有效减小了换热器的热阻。袁亚飞^[6]提出一种地埋管微肋换热器,得出单U型外肋状翅片管换热器在不同条件下换热性能均优于普通单U型管换热器。Ren等^[7]认为换热器管材的热工性能是影响其换热性能的重要因素,钢管的流体出口温度比聚乙烯(Polyethylene, PE)管高出1.4~1.7℃,每米换热量提高70%。

综上所述,既有研究中以改变管内流体的流态和埋管材质强化地埋管换热器换热性能为主,通过优化传统PE光滑管形状结构、减小综合传热热阻、提高地埋管换热器换热性能的研究还不够全面。本文设计了一种矩形直肋地埋管换热器,建立矩形直肋地埋管换热器地下传热模型,利用Matlab软件模拟分析直肋地埋管结构参数、运行参数对单U型和双U型地埋管换热器换热性能的影响。

1 矩形直肋地埋管换热器的传热过程

矩形直肋地埋管换热器示意图如图1所示,其中: r_o 为U型管的外半径,m; r_i 为U型管的内半径,m; δ 为肋厚,m; H 为肋高,m; L 为肋长,m。地埋管换热器的传热过程如图1(a)所示,该传热过程由内向外为:管内流体→埋管壁→回填材料→土壤,是受多种因素影响的非稳态三维传热过程。矩形直肋地埋管换热器示意图如图1(b)所示,本文忽略回填材料和土壤竖直方向的传热,应用基于叠加原理的 g -函数方法^[8-9]和准三维模型^[10-12],分析矩形直肋地埋管传热过程中各部分热阻,建立管内流体能量平衡方程。

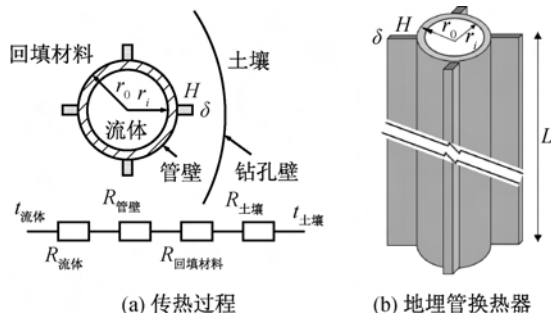


图1 矩形直肋地埋管换热器示意

1.1 地埋管换热器水平方向传热过程

1.1.1 埋管内流体至埋管壁的传热

管内流体至管壁的传热过程中,热阻为:管内流体流动产生的对流换热热阻,埋管壁的导热热阻,假设支管外壁与回填材料之间存在饱和水蒸气层产生的对流换热热阻。在此过程中,埋管壁的导热热阻最大,可以通过在支管外壁增设外肋片强化传热。

对于外壁无矩形直肋的光滑管,该传热过程的热阻为:

$$R'_p = \frac{1}{2\pi r_i h} + \frac{1}{2\pi k_p} \ln \frac{r_o}{r_i} + \frac{1}{2\pi r_o h_f} \quad (1)$$

其中: k_p 为U型管管材的导热系数,W/(m·K); h 为U型管内流体和内管壁间的对流换热系数,W/(m²·K); h_f 为支管外壁与回填材料间存在的饱和水蒸气层所产生的对流换热系数,W/(m²·K),本文取值8.5 W/(m²·K)。

由于本文U型管外壁上具有矩形直肋,埋管外壁结构和光滑管相比有所改变。为求得加外肋片后的热阻,可先得其肋效率 η_f 为:

$$\eta_f = \frac{\tanh(mH')}{mH'} \quad (2)$$

其中: $m = \sqrt{\frac{2h_f}{\lambda\delta}}$; $H' = H + \frac{\delta}{2}$; λ 为肋片导热系数,W/(m·K)。

由式(1)、式(2)可得具有外肋片的外管壁综合传热热阻 R_{p-f} 和管内流体至支管外壁的总热阻 R_p ,即:

$$\begin{cases} R_{p-f} = \frac{1}{h_f(A_r + \eta_f \cdot A_f)} \\ R_p = \frac{1}{2\pi r_i h} + \frac{1}{2\pi k_p} \ln \frac{r_o}{r_i} + R_{p-f} \end{cases} \quad (3)$$

其中: A_r 为肋片间根部的表面积,m²; A_f 为肋片的表面积,m²。

由上述可见,钻孔内的传热热阻是地埋管换热器换热性能的重要影响因素。改变矩形直肋U型管的结构参数,减小支管内流体至支管外壁的传热热阻,可强化换热性能。

1.1.2 埋管壁至钻孔壁的传热

钻孔内线热源水平截面示意图如图2所示。将U型管支管中流体到管壁的传热情况简化为一个位于支管中心线(x_1, y_1)处,发热量为 q 的线热源,根据虚拟热源法可得该温度场的钻孔壁过余温度为^[8]:

$$T(x, y) = \frac{q}{2\pi k_b} \left[\ln \frac{r_b}{\sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2}} + \right.$$

$$\sigma \cdot \ln \frac{r_b/b}{(x-x'_1)^2+(y-y'_1)^2} \Big] , r \leq r_b \quad (4)$$

其中: $\sigma = \frac{k_b - k_s}{k_b + k_s}$; $b = \frac{\sqrt{x_1^2 + y_1^2}}{r_b}$; $x'_1 = \frac{x_1}{b^2}$; $y'_1 = \frac{y_1}{b^2}$; k_s 为钻孔外土壤的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; k_b 为钻孔内回填材料的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; r_b 为钻孔的半径, m 。

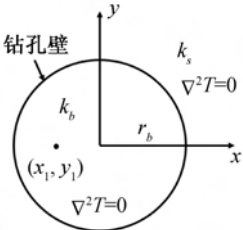


图2 钻孔内线热源水平截面示意

将几何尺寸代入式(4),可得支管外壁与钻孔壁间的热阻 R'_{11} 和两支管间的热阻 R_{12} :

$$\begin{cases} R'_{11} = \frac{1}{2\pi k_b} \left(\ln \frac{r_b}{r_o} + \sigma \cdot \ln \frac{r_b^2}{r_b^2 - D^2} \right) \\ R_{12} = \frac{1}{2\pi k_b} \left(\ln \frac{r_b}{2D} + \sigma \cdot \ln \frac{r_b^2}{r_b^2 + D^2} \right) \end{cases} \quad (5)$$

其中 D 为支管中心距的一半, m 。

1.1.3 钻孔外的传热

钻孔外的传热过程,根据虚拟热源法原理,应用钻孔深度和地面作为边界条件的二维导热有限长线热源模型^[13],可以得出温度响应趋于稳定后的地下温度场分布情况和钻孔壁上的温度。

1.2 钻孔内的热平衡方程

1.2.1 单U型地埋管

钻孔内的热平衡方程可由流体在U型管内的流动过程得出,对式(6)求解后可得出单U型地埋管中流体沿程的温度分布^[11,14]:

$$\begin{cases} -M \cdot c_p \frac{dT_{f1}}{dz} = \frac{T_{f1} - T_b}{R_1^\Delta} + \frac{T_{f1} - T_{f2}}{R_{12}^\Delta} \\ M \cdot c_p \frac{dT_{f2}}{dz} = \frac{T_{f2} - T_b}{R_2^\Delta} + \frac{T_{f2} - T_{f1}}{R_{12}^\Delta} \end{cases} \quad (6)$$

其中: c_p 为流体的定压比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; M 为U型管内流体的质量流量, kg/s ; T_{f1} 为支管内向下流动流体的温度, $^\circ\text{C}$; T_{f2} 为支管内向上流动流体的温度, $^\circ\text{C}$; T_b 为钻孔壁温度, $^\circ\text{C}$; z 为钻孔深度, m 。

由式(3)、式(5)可知,支管内流体与钻孔壁间的热阻 R_{11} 为:

$$R_{11} = R'_{11} + R_p \quad (7)$$

由于单U型地埋管支管的对称性,即 $R_{11} =$

R_{22} 。根据线性叠加原理,式(6)中的热阻为:

$$\begin{cases} R_1^\Delta = R_2^\Delta = R_{11} + R_{12} \\ R_{12}^\Delta = \frac{R_{11}^2 - R_{12}^2}{R_{12}} \end{cases} \quad (8)$$

1.2.2 双U型地埋管

双U型地埋管换热器管呈(1—3,2—4)并联对称布置,热阻可简化为 R_{11} 、 R_{12} 和 R_{13} 。根据线性叠加原理,双U型地埋管热平衡方程中的热阻为^[15]:

$$\begin{cases} R_1^\Delta = R_{11} + R_{12} + R_{13} \\ R_{12}^\Delta = \frac{R_{11}^2 + R_{12}^2 + 2R_{11} \cdot R_{12} - 4R_{12}^2}{R_{12}} \\ R_{13}^\Delta = \frac{(R_{11} - R_{13}) \cdot (R_{11}^2 + R_{13}^2 + 2R_{11} \cdot R_{13} - 4R_{12}^2)}{R_{13}^2 + R_{11} \cdot R_{12} - 2R_{12}^2} \end{cases} \quad (9)$$

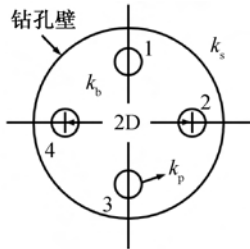


图3 双U型地埋管布置示意

钻孔的热平衡方程同单U型地埋管,各支管内流体与钻孔壁间热阻 R_{11} 和 R_{12} 、两支管间热阻 R_{13} 可由式(3)、式(4)确定。

据上分析,本文利用Matlab软件分别建立矩形直肋单U型和双U型地埋管换热器的传热模型并进行研究。

2 参数及条件

2.1 模型基本参数

模型中地埋管换热器的U型管内径和外径分别为26 mm和32 mm,支管间距为90 mm,钻孔直径为150 mm,各材料的热物性参数^[16-17]见表1。

表1 各材料的热物性参数			
材料类型	密度 / $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	比热容 / $(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	导热系数 / $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
水	996	4174	0.62
PE管	950	2300	0.45
回填材料	1900	900	2.34
土壤	1925	1335	2.07

注:U型管中热媒为水,管材和肋片材料选取PE,回填材料选取CS^[18],土壤的热物性由各岩土层比例加权平均计算确定。

本文中典型工况为夏季连续运行 48 h,地埋管换热器埋深 100 m,流体流速 0.6 m/s(流量为 19.11 L/min),流体进口温度 32 ℃。

2.2 土壤初始温度

根据传热学理论,土壤的传热过程可以看成是半无限大物体在周期性变化的第一类边界条件下的非稳态导热过程。土壤表面温度呈周期性波动,按简谐波规律变化。设过余温度 $\theta(H,\tau)=t(H,\tau)-t_m$,通过求解温度控制方程,可得土壤温度场随深度和时间变化的表达式:

$$t(H,\tau)=t_m+A_me^{-H\sqrt{\frac{\pi}{aT}}}\cos\left[\frac{2\pi}{T}(\tau-\tau_o)-H\sqrt{\frac{\pi}{aT}}\right]+\frac{H}{30}$$

(10)

其中: t_m 为土壤表面年平均温度,℃; A_m 为土壤表面年周期性波动幅度,℃; a 为土壤热扩散率, m^2/h ; T 为温度年波动周期, h; τ_0 为土壤表面最高温度出现时刻, h; $H/30$ 为平原地区地层深度对土壤温度影响的附加值,℃。

图 4 是根据中国气象数据网累年月平均土壤表面温度(1981—2010 年)^[19],计算得到杭州等地区土壤温度分布结果。如图 4 所示,当地下深度为 0~10 m 时,土壤温度受外界气象的影响波动幅度较大,随着深度的增加而逐渐减小。当地下深度大于 20 m 时,土壤温度基本保持恒定状态,且随着深度的增加而缓慢上升。在地下深度为 100 m 内时,按深度的累加平均后的土壤温度约为 18 ℃,因此本文定土壤初始温度条件为 18 ℃。

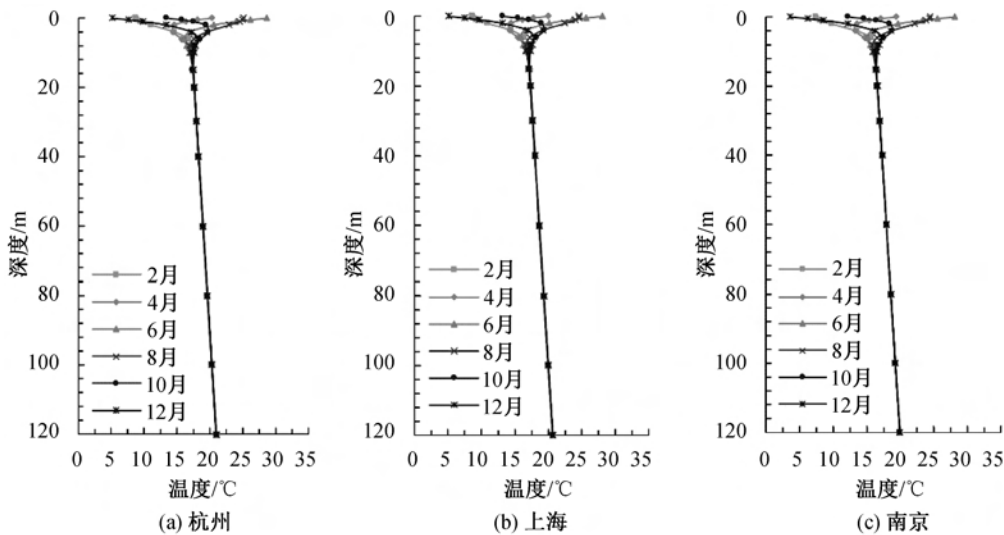


图 4 杭州等地区土壤温度分布曲线

3 地埋管换热器传热影响因素分析

3.1 肋片结构参数对单 U 型地埋管换热性能的影响

典型工况下,单 U 型地埋管换热器单位埋深换热量随肋片的高度和厚度变化如图 5 所示。地埋管换热器单位埋深换热量随着肋高的增大而增加,但增长幅度逐渐下降。肋高大于 2 mm 的单位埋深换热量随着肋厚的增加呈先增后减的趋势。肋高为 5 mm,肋厚分别为 3、4 mm 和 5 mm 时,单位埋深换热量为 56.01、56.18 W/m 和 56.19 W/m。结合管材及工程安装等情况,本文以肋高 5 mm 和肋厚 3 mm 为对象开展相关分析。

3.2 肋片个数对单 U 型地埋管换热性能的影响

典型工况下,单 U 型地埋管换热器单位埋深

换热量随埋深及肋片个数变化的计算结果如图 6 (a)所示。当埋深为 100 m 时,8 片直肋管的单位埋深换热量为 56.01 W/m,与光滑管的单位埋深换热量为 47.02 W/m 相比提升了 19.12%。可见增设一定个数的外肋片有助于提升地埋管换热器的换热性能。但埋深一定时,单位埋深换热量随肋片个数的增加而增加,且增加幅度逐渐减缓。这是因为随着肋片个数的增加,肋片和 U 型管外管壁间的热短路现象加重,导致热量在两个肋片间的回填土处堆积,造成热损失。当埋深为 60、80、120 m 和 140 m 时,8 片直肋管与光滑管的单位埋深换热量相比,分别提升了 19.68%、19.40%、18.84%和 18.57%。可见肋片个数一定时,单位埋深换热量的增益随着埋深的增加而减少。

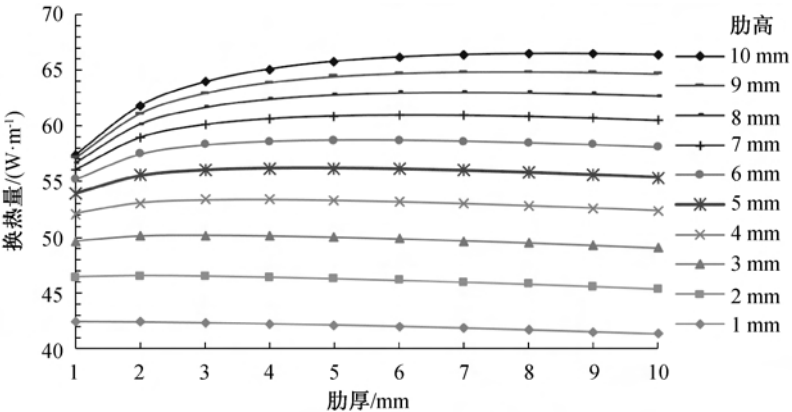


图5 肋片结构参数对单U管单位埋深换热量的影响曲线

单井的总换热量如图 6(b)所示。当埋深为 100 m 时,8 片直肋地埋管的单井换热量为 5601 W,比 120 m 埋深的光滑管单井换热量多约 23 W。使用埋深 100 m 的 8 片直肋地埋管换热器可将埋深减少 20 m。

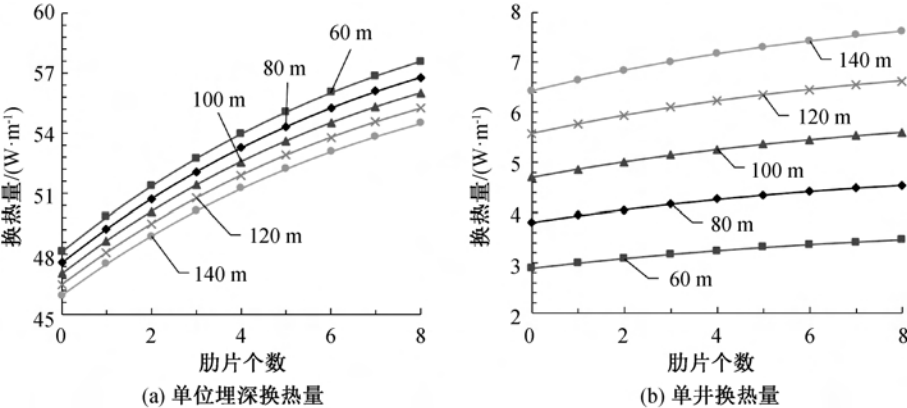


图6 埋深及肋片个数对换热量的影响曲线

3.3 埋管运行参数对单U型地埋管换热性能的影响

典型工况下,单U型地埋管换热器单位埋深换热量随流体流速变化如图 7(a)所示。由于流速增加引起的流体质量流量的增加,管内流体的对流换热系数变大,地埋管换热器的单位埋深换热量随着流体流速的增加而增大。当流体流速从 0.4 m/s (12.74 L/min)增至 1.2 m/s(38.23 L/min)时,单位埋深换热量从 54.03 W/m 增加到 58.11 W/m,增大了 7.55%,而流体进出口温度差由 6.13 ℃减

至 2.2 ℃。当流速大于 0.8 m/s(25.48 L/min)时,单位埋深换热量的增加幅度趋缓,继续增大流速对换热量的提升有限。

如图 7(b)所示,从单位埋深换热量随流体进口温度变化的计算结果可见,随着流体进口温度的增加,单位埋深换热量逐渐增加。这主要是管内流体温度与周围土壤温度差逐渐增大,造成地埋管换热器与周围土壤传热效果增强。当进口温度从 28 ℃增至 36 ℃,流体进出口温度差由 3.7 ℃增大到 4.77 ℃,单位埋深换热量从 49.00 W/m 增加到 63.02 W/m。

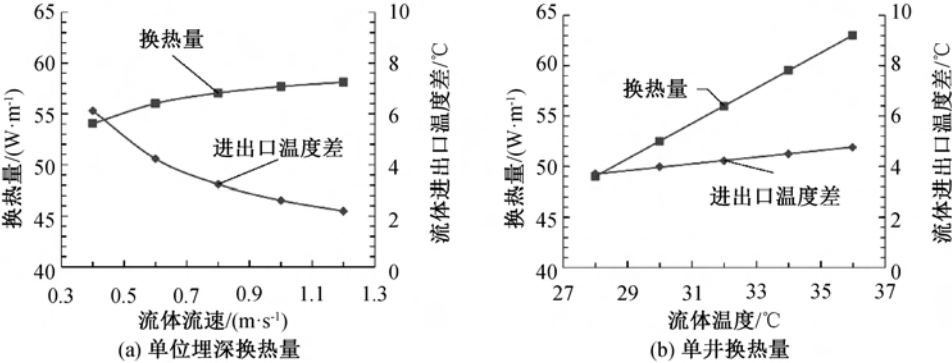


图7 流体流速与进口温度对单位埋深换热量的影响曲线

3.4 回填材料参数对单 U 型地埋管换热性能的影响

保持典型工况，针对膨润土(0.65 W/(m·K)，水灰比为 0.6 的纯水泥(0.97 W/(m·K))，CS 材料(2.34 W/(m·K))三种典型回填材料^[20]，及导热系数分别为 1.3、1.6 W/(m·K)和 1.9 W/(m·K)其他性能回填材料^[21]的地埋管换热器换热量进行计算分析。如图 8 所示，回填材料为膨润土，水灰比为 0.6 的纯水泥，CS 材料的地埋管换热器的单位埋深换热量分别为 44.87、49.31 W/m 和 56.01 W/m，可见地埋管换热器的换热效果随着回填材料导热系数的增加而增强，且增强趋势逐渐减弱。流体进出口温度差随着回填材料的导热系数的增加而变大。

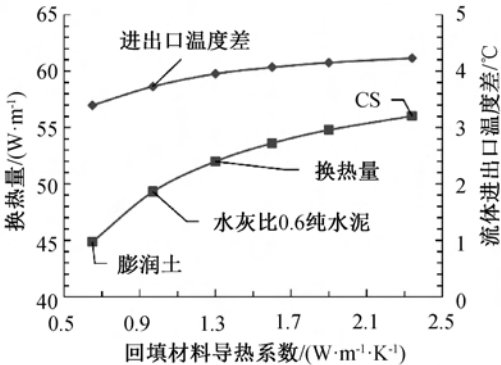
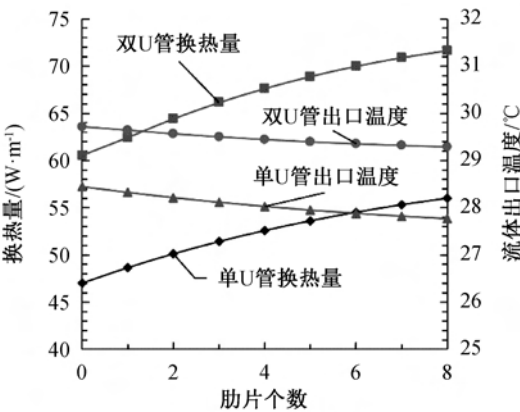


图 8 回填材料导热系数对单位埋深换热量的影响曲线

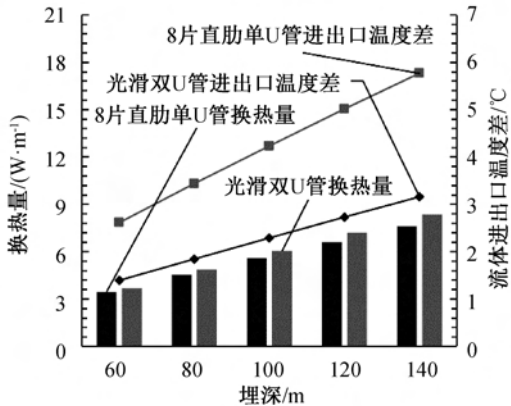
3.5 单、双 U 型地埋管换热器对比分析

如图 9(a)所示，当支管内流体流量相同，100 m 埋深，入口水温 32 ℃，流速 0.6 m/s 的典型工况下，直肋单 U 型和双 U 型地埋管的单位埋深换热量随肋片个数的增加而增加。8 片直肋双 U 型地埋管单位埋深换热量为 71.63 W/m，与光滑双 U 型地埋管相比提高了 18.28%，是 8 片直肋单 U 型地埋管的 1.28 倍。8 片直肋双 U 型地埋管的出口温度为 29.29 ℃，与光滑双 U 型地埋管相比低 0.42 ℃，比 8 片直肋单 U 型地埋管高 1.53 ℃。

保持支管内流体流量不变，典型工况下 8 片直肋单 U 型地埋管和光滑双 U 型地埋管的单井换热量如图 9(b)所示。100 m 埋深 8 片直肋单 U 型地埋管的单井换热量和进出口温差为 5601 W 和 4.23 ℃，与 80 m 埋深的双 U 型光滑地埋管单井换



(a) 单位埋深换热量



(b) 单井换热量

图 9 肋片个数对换热量的影响曲线

热量和进出口温度差相比，分别多 720 W 和 2.39 ℃。使用直肋单 U 型地埋管，虽然由于埋深增加导致初投资的提高，但流量是双 U 型地埋管的一半，可以减少地源侧流体输配能耗。

3.6 换热性能影响因素相关性分析

表 2 为矩形直肋单 U 型和双 U 型地埋管换热器换热性能影响因素的相关性分析结果。如表 2 所示，肋片高度、肋片个数对单 U 型和双 U 型换热器换热性能的影响最为显著，相关系数分别为 0.750、0.479 和 0.846、0.432，这是因为两者均能有效增大直肋 U 型管的换热面积。肋片厚度、流体进口温度和回填材料对换热性能的改变均有作用，应在条件允许范围内选取合适的参数值。流体流速和埋深与换热量相关性较弱，当改变两者参数值时，并不能有效提升地埋管换热器的换热性能。为提升地埋管换热器的换热性能，应重点考虑对肋高，肋片个数的参数选择。

表 2 单 U 型和双 U 型地埋管换热器各参数与换热量间的相关系数							
参数	肋高	肋片个数	回填材料	进口温度	肋厚	流体流速	埋深
单 U 型换热量	0.750	0.479	0.389	0.311	0.231	0.056	-0.064
双 U 型换热量	0.846	0.432	0.265	0.276	0.218	0.010	-0.036

注：使用 CORREL 函数计算相关系数矩阵。相关系数值趋向于+1 为正相关，趋向于-1 为负相关，趋向于 0 为互不相关。

4 结 论

本文通过建立矩形直肋地埋管换热器传热模型,对矩形直肋地埋管结构参数、运行参数对单 U 型和双 U 型地埋管换热器换热性能的影响进行模拟分析,结论如下:

a)入口水温 32 ℃,流速 0.6 m/s,埋深 100 m 时,具有肋高 5 mm,肋厚 3 mm,8 片直肋的单 U 型和双 U 型 PE 地埋管的单位埋深换热量与光滑管相比,分别提高了 19.12%和 18.28%,换热性能得到有效提高。

b)100 m 埋深 8 片直肋单 U 型地埋管的单井换热量为 5601 W,大于 120 m 埋深光滑管的单井换热量,采用 8 片直肋单 U 型地埋管换热器可减少 20 m 埋深。

c)支管流量相同时,100 m 埋深 8 片直肋单 U 型地埋管的单井换热量和进出口温度差均大于 80 m 埋深光滑双 U 型地埋管,采用 8 片直肋单 U 型地埋管换热器可以减少地源侧流体输配能耗。

d)根据矩形直肋地埋管换热器换热性能影响因素的相关性分析,肋高和肋片个数对单 U 型和双 U 型地埋管换热器换热性能的影响最为显著。为提升矩形直肋地埋管换热器的换热性能,应首先考虑肋高、肋片个数的参数选择。

本文针对矩形直肋地埋管换热器换热特性开展了相关理论模拟分析,优化地埋管管群换热模型、提升源侧系统热性能是下一步研究的重点。今后,将针对矩形直肋地埋管地源热泵系统的系统性能及土壤热平衡特性开展相关研究。

参考文献:

- [1] Lin Q L, Ma J H, Lei S. Study on finned pipe performance as a ground heat exchanger[C]// Proceedings of the 2nd International Conference on Materials Science, Energy Technology and Environmental Engineering. Zhuhai, Guangzhou. IOP Publishing Ltd, 2017:012120.
- [2] Lee C, Park M, Nguyen T B, et al. Performance evaluation of closed-loop vertical ground heat exchangers by conducting in-situ thermal response tests [J]. Renewable Energy, 2012, 42(1): 77-83.
- [3] Borinaga-Trevino R, Norambuena-Contreras J, Castro-Fresno D. How to correct the ambient temperature influence on the thermal response test results [J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 82(3): 39-47.
- [4] 王宏磊.土壤源热泵 U 型内肋埋管换热器传热特性竖直

模拟[D].西安:西安科技大学,2011:47-48.

- [5] 肖益民,刘希臣,张华廷,等.竖直地埋管换热器的结构改进与性能试验[J].哈尔滨工业大学学报,2015,47(2): 92-97.
- [6] 袁亚飞.土壤源热泵垂直埋管微肋换热器的强化换热性能研究[D].西安:长安大学,2017: 37-62.
- [7] Ren C, Deng Y L, Cao S J. Evaluation of polyethylene and steel heat exchangers of ground source heat pump systems based on seasonal performance comparison and life cycle assessment[J]. Energy and Buildings, 2018, 162: 54-64.
- [8] Hellstrom G. Ground heat storage: Thermal analyses of duct storage systems[D]. Skane: University of Lund, 1991: 73-98.
- [9] Eskilson P. Thermal analysis of heat extraction boreholes[D]. Skane: University of Lund, 1987: 8-12.
- [10] 刁乃仁,曾和义,方肇洪.竖直 U 型管地热换热器的三维传热模型[J].热能动力工程,2003,18(4): 387-390.
- [11] 曾和义,方肇洪. U 型管地热换热器中介质轴向温度的数学模型[J].山东建筑工程学院学报,2002,17(1):7-11.
- [12] Zeng H Y, Diao N R, Fang Z H. Heat transfer analysis of boreholes in vertical ground heat exchangers [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003,46(23): 4467-4481.
- [13] 曾和义,刁乃仁,方肇洪.竖直埋管地热换热器的稳态温度场分析[J].山东建筑工程学院学报,2002,17(1): 1-6.
- [14] 曾和义,刁乃仁,方肇洪.竖直埋管地热换热器钻孔内的传热分析[J].太阳能学报,2004,25(3):399-405.
- [15] 曾和义,方肇洪.双 U 型埋管地热换热器的传热模型[J].山东建筑工程学院学报,2003,18(1):11-17.
- [16] 朱祖文,蒋云云,何一坚.天津地区双 U 型地源热泵地埋管换热器性能模拟研究[J].流体机械,2013,41(6): 58-64.
- [17] 段新胜,林清龙,毛汉川,等.岩土层原位导热系数的多元线性回归分析方法[J].太阳能学报,2018,39(2): 385-389.
- [18] 刁乃仁,方肇洪.地埋管地源热泵技术[M].北京:高等教育出版社,2006:123.
- [19] 中国气象数据网.中国地面累年值月值数据集(1981-2010 年)[G/OL].(2012-08-28)[2018-09-10]. <http://data.cma.cn/data/detail/dataCode/A.0029.0004.html>
- [20] 陈卫翠,刘巧玲,贾立群,等.高性能地埋管换热器钻孔回填材料的实验研究[J].暖通空调,2006,36(9):1-6.
- [21] 丁勇,李百战,卢军,等.地源热泵系统地下埋管换热器设计[J].暖通空调,2005,35(3):86-89.

(责任编辑:康 锋)



杭州西湖风景区森林植被空间分布格局研究

叶琰迪, 刘凤丹, 胡 广
(浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 根据卫星遥感数据, 采用监督分类法对杭州西湖风景名胜区的植被类型进行判别, 利用 Fragstats 软件计算各植被类型的空间景观特征, 并结合典型植物群落样地获取物种组成信息, 进行植被空间分布格局和植物物种多样性的分析, 进而得到两者之间的关系。结果显示: 西湖风景区内植被类型丰富度整体呈现出从湖滨向西部山区逐渐减少的趋势; 环湖区域植被类型丰富, 多以小斑块分布; 西湖山区则以常绿阔叶林、针阔叶混交林为主要植被类型, 并多以较大斑块分布。植被类型整体物种丰富度以落叶阔叶林为最高, 常绿阔叶林为最低。在森林垂直结构中, 以灌木层物种多样性最高, 草本层次之, 乔木层最低。

关键词: 植被类型; 分布; 西湖风景区; 物种多样性
中图分类号: Q948 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2019) 05-0407-06

Spatial pattern of forest vegetation in West Lake Scenic Area, Hangzhou

YE Yandi, LIU Fengdan, HU Guang
(School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang
Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In this paper, satellite remote sensing data and supervised classification were used to classify the types of vegetation in West Lake Scenic Area, Hangzhou. Space landscape characteristics of each type of vegetation were calculated by Fragstats. Then, species composition information was gained by combining sample plot of typical phytocoenosium, and spatial distribution pattern and plant species diversity were analyzed. Thus, the relationship between the two was obtained. The results illustrated that the richness of vegetation type declined from the lakeshore to the western mountains in West Lake Scenic Area. The vegetation types around the lakeshore were rich and mostly distributed in small patches. Evergreen broad-leaf forest and mixed coniferous broad leaved forest in western mountains were the main vegetation types, and the vegetation was mostly distributed in larger patches. Broadleaved deciduous forest had the highest species richness, and evergreen broad-leaf forest had the lowest species richness. In the vertical forest structure, shrub layer had the highest diversity of species, followed by herb layer and arborous layer. And evergreen broad-leaved forests, coniferous and broad-leaved mixed forests are the dominant vegetation types in this region. Among different vegetation types, it mainly presented that the richness in shrub layer was higher than herb layer, and that in shrub layer is lowest. Deciduous broad-leaved forest has the highest species richness, while evergreen broad-leaved forest has the lowest.

Key words: vegetation type; distribution; West Lake Scenic Area; species diversit

收稿日期: 2018-10-15 网络出版日期: 2018-11-30
基金项目: 国家自然科学基金项目(31611130181); 浙江理工大学 521 人才项目
作者简介: 叶琰迪(1994—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事城市景观生态规划设计方面的研究。
通信作者: 胡广, E-mail: hug163@163.com

0 引言

西湖风景名胜区保存着中国东部地区难得一见的大面积城市森林植被,是浙江省目前保存较完整、发育较好的次生植被之一^[1]。该区域内植被类型丰富,其中常绿阔叶林为地带性植被,落叶阔叶林和针阔叶混交林也较为常见。西湖风景名胜区兼具城市公园的职能,是市民游览休闲的集中区域,区域内的森林植被对杭州市的生态环境、城市景观等均有着不容小觑的作用。在国家倡导生态文明建设的时代背景下,对西湖风景区的植被开展保护与提升是景区管理者和研究人员所面临的新挑战,而了解西湖风景区植被的整体空间分布格局和形成机制则是解决该问题的基本前提。

20世纪80年代陈启瑞^[1]和蔡壬侯等^[2]对西湖风景区内植被类型、分布与植被性质进行研究,判定该区植被归属于北亚热带常绿与落叶阔叶混交林地带。2007年前后慎佳泓等^[3]和张洋等^[4]进一步对西湖风景区森林群落物种多样性及人为干扰的影响进行研究。然而目前对于西湖植物景观的研究大多集中于局部地区,对于西湖风景区整体植被分布研究相对较少;同时对西湖风景区森林植被的研究缺乏长期追踪调查,研究手段以传统野外调查为主,缺乏大空间尺度与多途径的研究方法^[5-6]。因此在当前杭州“公园城市”建设的过程中,利用不同方法从多个角度对西湖风景区的植物整体景观格局进行深入研究,具有重要的现实意义。

本文利用卫星遥感数据,结合土地利用类型分类方法和植物群落调查,从群落、景观等多尺度对森林植被进行判定和空间分析,利于政府及相关部门进行产业规划与政策制定,使得杭州在快速城市化背景下实现经济、社会与生态环境的协调发展。同时通过对植被类型和植物多样性的关联性研究,进一步探讨杭州植被的地带性特点和演替趋势,为西湖风景区天然植被和生物多样性保护,以及西湖风景区未来的可持续发展提供理论和数据支持。

1 西湖风景名胜区概况

西湖风景名胜区位于杭州城区西部,以低山丘陵为主,地处亚热带季风气候区,四季分明。年平均气温16.2℃,7月平均气温28.6℃,最冷的1月平均气温3.7℃;年均降水量1410 mm,年均相对湿度80%左右,无霜期246 d,生长期可达311 d^[2]。

西湖风景名胜区内有多种森林群落类型,植被

类型以常绿阔叶林为主,但受亚热带北部地区季风气候影响,产生了针阔叶混交林和常绿落叶阔叶混交林等,森林结构较为复杂^[7],具有自身独特的地带性特点。常绿阔叶林的建群种大多为壳斗科和樟科植物,如苦槠、米槠、紫楠、浙江楠、青冈等,既有单独成林,也有多种常绿树种组成的常绿阔叶林^[8]。近年来由于旅游开发与气候变化,西湖风景区内森林植被的分布和物种组成受到较大冲击,不同植被受到的具体影响各有不同^[3-4]。

2 研究方法

2.1 遥感数据处理

从美国地质勘测局网站(<http://earthexplorer.usgs.gov/>)上选取2017年7月涵盖西湖风景区范围的Landsat8卫星遥感影像数据(分辨率30 m),利用ENVI5.3进行图像融合、辐射定标、大气校正、几何校正等数据预处理后,再根据地面已知的土地利用数据作为参考进行监督分类,初步将西湖风景名胜区内地物分为水体、建设用地、林地、茶园、竹林、草地和耕地7类,并进一步根据实地调查数据将林地分为针叶林、针阔混交林、落叶阔叶林、常绿落叶阔叶混交林和常绿阔叶林,最后将生成的植被分类图导入Fragstats软件^[9]进行景观格局指数的计算。

2.2 样地设置

根据植被分类图,结合森林植被的实地勘察,2017年7—9月在西湖风景区内选取21个植物样地(每种植被类型3个样地),在每个调查样地设置20 m×20 m的样方,并将每一个样方进一步分成16个5 m×5 m的小样方进行植物群落结构调查。

2.3 植物群落结构调查

参考慎佳泓等^[3]和张洋等^[4]在西湖山区采用的植被调查方法,对西湖风景区内的21个植物样地进行群落物种组成调查,以便进行数据比较和动态分析。记录样地内的群落特征以及样方周围的环境因子,包括乔木层、灌木层、草本层在内的所有维管植物信息。对于树高大于5 m的乔木层植物,记录其植株的名称、胸径大小、冠幅、高度;灌木层和草本层植物则分别记录其物种名称、个体数量、高度和盖度。

3 研究结果

3.1 植被分布与物种组成

西湖风景区的植被分布受地形、水文、气候等因

子影响,各植被群落分布区位各不相同。根据《中国植被》和《浙江森林》的划分原则和分类系统,西湖风景区的森林植被可被划分为针叶林、针阔叶混交林、落叶阔叶林、常绿落叶阔叶混交林、常绿阔叶林、竹林,同时增加西湖风景区内较为典型的茶园,共 7 个森林植被类型;运用卫星遥感数据结合 ENVI5.3 监督分类方法,得到不同植被类型在西湖风景区内的空间分布(图 1)。

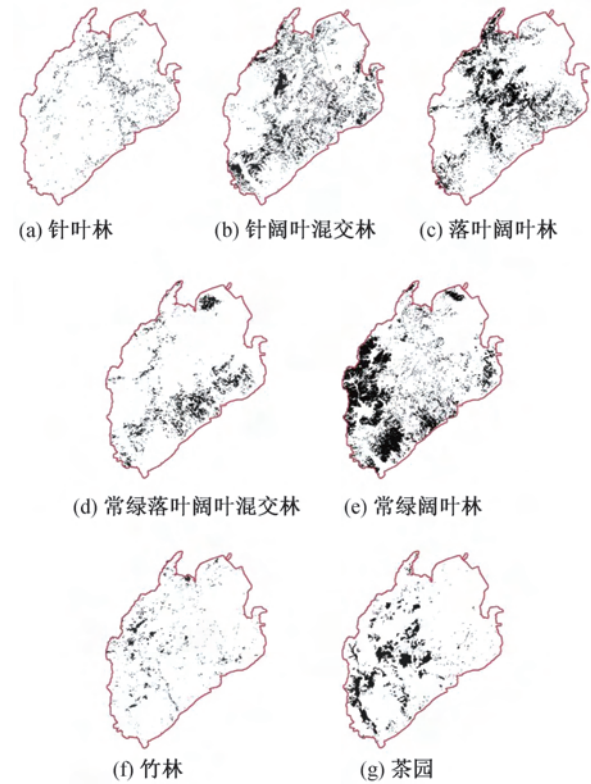


图 1 西湖风景区森林植被类型分布

植物群落样地调查表明,天然林地中落叶阔叶林、针叶林与常绿落叶阔叶混交林的总物种丰富度相对较高,常绿阔叶林总物种丰富度最低(图 2)。其中落叶阔叶林、常绿落叶阔叶混交林与常绿阔叶林的灌木层物种丰富度最高,草本层次之,乔木层物种丰富度相对较低;针叶林、针阔叶混交林乔木层物种丰富度则高于草本层。针叶林与常绿阔叶林、针阔叶混交林与常绿阔叶林以及落叶阔叶林与常绿阔叶林在不同层次间的物种丰富度存在显著差异($P < 0.05$)。人工种植的茶园和竹林的物种丰富度在乔木层与灌木层上均显著低于自然植被($P < 0.05$)。乔、灌木层物种构成单一。

3.2 植被景观空间特征

根据 Fragstats 的计算结果显示,常绿阔叶林是西湖风景区植被类型中面积最大、分布最广的森林

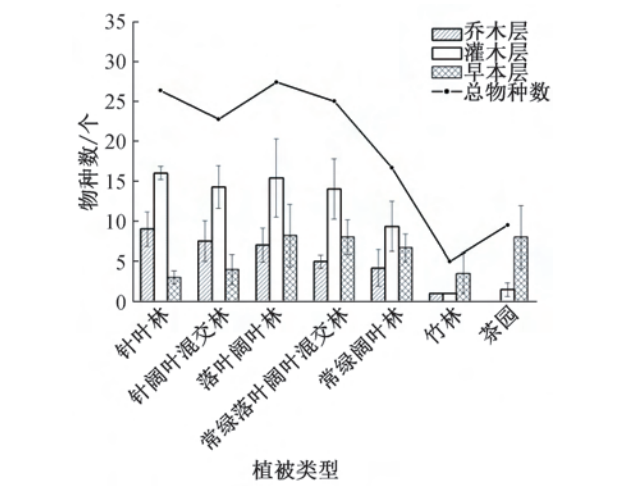


图 2 各森林植被类型物种丰富度

类型(表 1),除风景区内公园中人为规划的观赏林地外,天然常绿阔叶林主要分布于西湖周边山区,集中在北高峰、五云山、梅家坞、九溪、云栖竹径等地(图 1(e))。落叶阔叶林在西湖风景区植被类型中规模仅次于常绿阔叶林,在景区内呈零散分布,主要位于灵峰山、灵隐、龙井等地(图 1(c))。针阔叶混交林在西湖风景区内分布的斑块数量最多,主要集中在龙井、云栖竹径、梅家坞等地(图 1(b))。常绿落叶阔叶混交林亦为常见植被类型,主要分布于五云山、宝石山、虎跑等地(图 1(d))。针叶林面积较小,分布十分零散,主要分布于山脊、环湖地区的公园及道路两侧的带状区域(图 1(a))。竹林均为人工栽植,主要分布在植物园和云栖竹径、上天竺等地(图 1(f))。茶园在西湖风景区分布范围较广,主要分布于龙井、灵隐、梅家坞等地各村落周边(图 1(g))。

表 1 不同植被类型空间分布

植被类型	主要分布区域	面积/hm ²	斑块数量/个
针叶林	北部山区、环湖区域	209	1197
针阔叶混交林	中部、南部山区	858	2608
落叶阔叶林	北部、中部山区	864	1655
常绿落叶阔叶混交林	南部、东南部山区	434	1038
常绿阔叶林	西部、西南部山区	1254	1963
竹林	西部山区	164	826
茶园	西南部、中部山区	526	962

各森林植被类型斑块面积分布均呈现出“倒 J 型”曲线(图 3),大多数植被斑块面积集中于 0.5 hm² 以下,小面积斑块数量多,空间分布范围广。斑块数量较多的针阔叶混交林(图 3(b))、落叶阔叶林(图 3(c))和常绿阔叶林(图 3(e)),其面积分布也较为相似;而茶园由于受人为调控,除了 0.1 hm² 以下的斑块数量较多,其他面积的斑块之间数量差别不大(图 3(g))。结合植被类型空间分布(图 1)和植被斑

块面积分布(图 3)整体判断,各种植被在西湖风景区内呈交错分布,景观破碎化程度较高,一定程度上

丰富了西湖风景区整体的植物景观,但对区域内的生物多样性可能具有一定负面影响。

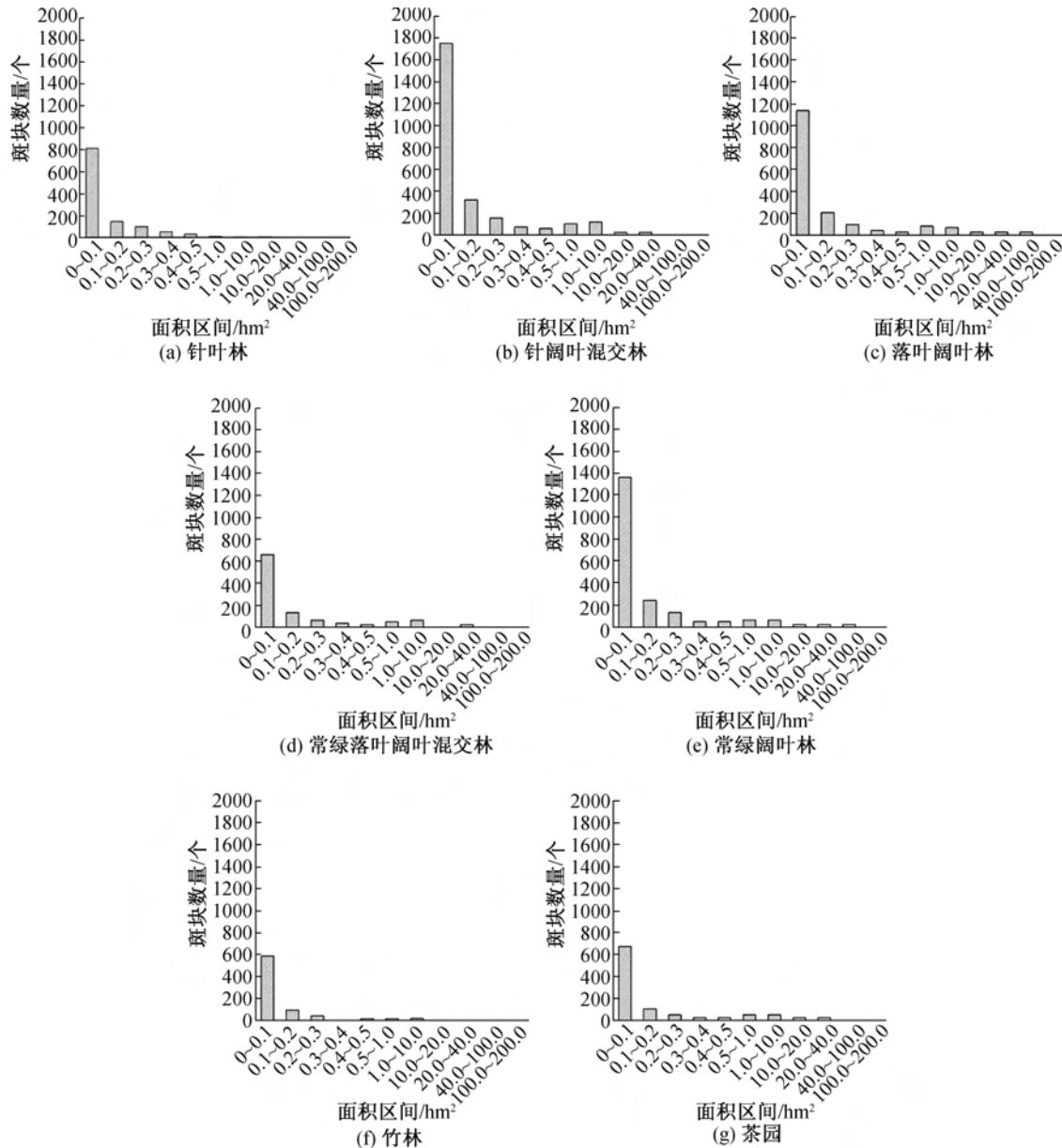


图 3 各植被类型斑块面积分布情况

4 讨论与分析

4.1 影响西湖风景区植被分布的因素

植被斑块的交错分布为西湖风景区营造出了四季分明的景观效果:于西湖湖滨眺望周边山地,大规模的常绿阔叶林呈现出苍翠的视觉效果;而在湖滨地带分布的落叶树种,春季观花、秋季观果赏叶树种,又为西湖风景区营造出富于变化的景观效果。

伴随着杭州快速的城市化进程,西湖风景区的人为活动强度和频率不断增强,对景区内的植被也产生了相应影响。人为活动对于植被分布格局和植

物多样性的影响有利有弊:人工栽植的观赏植物,对于物种丰富度起到促进作用;景区修缮工程、违章建筑拆除,以及对周边景观保护的重视,一定程度上减少了建设用地使得植被的占地面积增加,植被群落的物种丰富度也相对有所增加;另一方面上述人类活动也给原生植物群落的生存带来竞争压力,在一定程度上削弱了乡土植物多样性和植被景观的地域特性。

人工栽植的茶园与竹林受人类活动影响最大,龙井茶作为杭州重要的经济物种与文化代表^[10],在西湖风景区中所占比例逐年增大;竹林由于自身较

强的扩散能力导致其集中分布区的面积逐年扩大,侵蚀周边的自然植物群落,最终导致自然林地面积减少,区域生物多样性降低。

植被分布在一定程度上还受西湖风景区不同土壤类型分布的影响。常绿阔叶林大多分布在砂岩页岩地区;落叶阔叶林和常绿落叶阔叶混交林则主要分布在石灰岩地区;针叶林一般分布在山顶、山脊等地区;竹林在西湖风景区内为人工抚育,主要分布于云栖竹径^[4]。

4.2 植被类型与物种多样性的关系

结构复杂、层次分化多的植物群落,其物种多样性指数愈高^[11],群落的稳定性也越高^[12]。从群落整体来看,落叶阔叶林、针叶林与常绿落叶阔叶混交林的植物物种多样性较高,主要是由其灌木层的高物种丰富度导致。落叶阔叶林由于上层乔木秋季落叶,郁闭度降低,使得下层灌木层、草本层获得更多光照,阳性物种种类较丰富。风景区内的针叶林中常伴生阔叶树种,也增加了其物种多样性。常绿阔叶林因其郁闭度较高,林下光照分布不均,抑制阳性植物生长。高郁闭作用使得灌木层物种丰富度偏低^[13],草本层也多表现为结构相对简单的耐荫地被。从垂直结构上看,除针叶林与针阔叶混交林外,其他植被类型的物种丰富度均呈现出灌木层>草本层>乔木层,主要是由于灌木层中同时包含了灌木树种和乔木幼苗所致。

与十年前的植被调查数据^[3-4,14]比较发现,在群落总体物种多样性上,针叶林的物种多样性明显增加,主要由于马尾松林在人工干扰^[3-4]和自然演替的共同作用下,林下的阔叶树种幼苗快速生长进入林冠层^[2],这种变化目前尽管没有改变植被的类型,但对林内小生境产生显著影响,导致林下伴生的耐阴树种不断增多,物种多样性提高。同时植被垂直结构与各层物种丰富度在近十年也发生了一定转变,主要表现为常绿阔叶林和常绿落叶阔叶混交林中物种丰富度的变化,以灌木层物种多样性最高,草本层次之,乔木层最低。其原因可能为:演替所导致的乔木层建群种优势更加突出,使得其他伴生乔木物种丰富度减少,以及林冠的进一步郁闭使得草本层中耐荫物种增加。

4.3 植被景观格局与植物多样性的关系

西湖风景区的植物多样性分布总体上受地理环境以及人为活动影响,从东部环湖地区到西部山区呈现出逐渐降低的趋势。

环湖地区游人密集,除部分自然林地外还多有

公园分布,并以湖西较为集中。公园由于人工的规划设计,多以小斑块组合为主,人工营造的植物景观更为丰富,植被类型更多样化。除本地树种外还大量引进观赏植物,营造出湖滨四季变化的景观效果。破碎化的景观格局使得环湖地区植物多样性丰富,但主要以阳性和外来植物为主,耐阴植物和乡土植物的物种丰富度相对较低。因此在今后的公园景观设计中,应当考虑增加以乡土植物为主体的植物景观比例,提升公园植被的地域性特征^[10],同时也增强了植被的生态服务功能和抗干扰能力;对外来植物的引入也需要慎重考虑,以避免生物入侵的风险。

湖北岸、南岸地区较湖西地区植被斑块面积有所增加,多为常绿落叶阔叶混交林与针阔叶混交林,植物多样性也相对较高;中部沟谷地带分布大量茶园,周边山地多分布针阔叶混交林与落叶阔叶林,总体多样性居中。

风景区内的西部山区则多为大面积斑块的常绿阔叶林、茶园与竹林,天然林地和人工园地犬牙交错,单位面积上的植物多样性相对较低。尽管其植物多样性低于环湖地区,但大面积连续分布的森林中保留了大量乡土植物与耐荫植物,是杭州自然植被的代表类型。对于此类山地天然植被的保护,关键在于控制竹林和茶园对周边天然林地的过度侵蚀,适当科学的人为调控能为城市森林的健康发展提供更好的保护。

5 结 语

在西湖风景区内以常绿阔叶林面积最大、分布最广,落叶阔叶林面积仅次于常绿阔叶林。针阔叶混交林面积居第三位,常绿落叶阔叶混交林也相对常见,上述植被类型大多分布于西湖西部山区。针叶林分布较为零散,主要分布于山脊、环湖地区的公园及道路两侧的带状区域。茶园分布范围较广,主要分布于龙井茶室、灵隐、梅家坞等地。竹林则多为人工抚育,分布在植物园和云栖竹径、上天竺等地。

落叶阔叶林、针叶林与常绿落叶阔叶混交林整体的植物物种多样性较高;常绿阔叶林因其郁闭度较高,灌木层物种丰富度偏低,草本层也多为耐荫植被。各植被类型间物种丰富度存在差异,其中以茶园和竹林与其他植被类型相差最大。除针叶林与针阔叶混交林外,物种丰富度在垂直结构上一般以灌木层物种多样性最高,草本层次之,乔木层最低。

城市植被对城市生态环境、景观风貌都有着举足轻重的作用,在当今快速城市化进程和“公园城

市”建设的背景下,探讨西湖风景区内植被分布格局以及多样性特征显得尤为重要。西湖风景区作为国家级风景名胜区,其景观格局的空间规划与城市植被的保护措施对国内类似的城市山林景观具有示范性作用。传统植被调查方法配合遥感的运用,为大尺度区域的长期动态监测提供了可能,以更便捷、高效与可靠的途径为西湖风景区内生物多样性保护、小气候改善以及景观营造等提供详实的基础数据,也为杭州市的生态建设、环境保护政策制定和城市未来发展提供相应的理论支持。

参考文献:

[1] 陈启瑞.杭州西湖山区次生植被性质研究:一[J].杭州大学学报,1987, 14(4): 473-481.

[2] 蔡壬侯,何绍箕.杭州西湖山区的植被类型及其分布[J].杭州大学学报,1980, 7(4): 100-107.

[3] 慎佳泓. 西湖风景名胜区森林植被多样性及人为干扰的影响研究[D]. 杭州:浙江大学,2006: 11-66.

[4] 张洋, 慎佳泓, 张方钢, 等.西湖风景名胜区森林群落物种多样性及人为干扰的影响[J].浙江大学学报(理学版), 2008, 35(5): 567-575.

[5] 张华丽, 张毅.LUCC 视角下神农架地区植被景观特征及其变化研究[J].华中师范大学学报(自然科学版), 2018,52 (3): 432-441.

[6] 郭庆华, 胡天宇, 姜媛茜, 等.遥感在生物多样性研究中

的应用进展[J].生物多样性,2018, 26(8): 789-806.

[7] 伊贤贵, 丁晖, 方炎明, 等.基于固定样地的黄山不同海拔森林群落物种多样性分析[J].南京林业大学学报(自然科学版),2018, 42(1): 149-155.

[8] 吴安驰, 邓湘雯, 任小丽, 等.中国典型森林生态系统乔木层群落物种多样性的空间分布格局及其影响因素[J].生态学报,2018, 21(38): 1-12.

[9] McGarigal K, Cushman S A, Ene E. FRAGSTATS v4: Spatial Pattern Analysis Program for Categorical and Continuous Maps[CP/OL]. (2015-01-23)[2018-10-15]. <http://www.umass.edu/landeco/research/fragstats/downloads/fragstats4.2.zip>.

[10] 陈朝霞. 杭州西湖风景区乡村植物景观的文化象征性:以“龙井问茶”与“满陇桂雨”为例[J]. 园林, 2012(7): 76-79.

[11] 陈北光, 苏志尧. 广东八宝山常绿阔叶林物种多样性分析[J]. 华南农业大学学报, 1995, 16 (4): 32-36.

[12] 林夏斌, 彭东辉, 黄华达, 等. 福州长安山森林公园植物群落物种多样性研究[J]. 林业资源管理, 2017(1): 104-109.

[13] 黄团冲, 贺康宁, 王先棒, 等.北川河流域森林冠层结构对林下植被多样性的影响[J].中国水土保持科学, 2018, 16(4): 106-114.

[14] 邓志平, 卢毅军, 谢佳彦, 等.杭州西湖山区不同植被类型植物多样性比较研究[J].中国生态农业学报, 2008, 16(1): 25-29.

(责任编辑:康锋)



《浙江理工大学学报》第十届编委会

主 任 陈文兴 常务副主任 陈文华

委 员 (按姓氏笔画为序)

丁佐华 王 健 李加林 李良玉 杨 杨 何庆机
邹奉元 汪亚明 张瑞林 陈本永 陈改玲 陈爱喜
武传宇 季晓芬 周 超 郑今欢 郑旭明 胡旭东
胡觉亮 胡剑锋 姚菊明 唐志荣 盛 清 渠长根
梁宗锁 程 华 傅雅琴 熊 杰

主 编 陈文兴

执行主编 郑今欢

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3期 2019年5月

May. 2019, Vol.41 No.3

(1979年9月创刊)

(Started Publication in Sept. 1979)

主管单位: 浙江省教育厅

主办单位: 浙江理工大学

出 版: 浙江理工大学杂志社

社 长: 郑今欢

编 辑: 浙江理工大学学报编辑部

电话: (0571)86843739 (兼传真)86843152

电子信箱: Journal@zstu.edu.cn

网址: <http://xuebao.zstu.edu.cn/>

地址: 杭州下沙高教园区

浙江理工大学 (310018)

主 编: 陈文兴

印 刷: 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5月10日

Authority in Charge: Department of Education of Zhejiang Province

Sponsor: Zhejiang Sci-Tech University

Published by: Periodicals Agency of Zhejiang Sci-Tech University

Edited by: J. of Zhejiang Sci-Tech University Editorial Dept.

Address: Xiasha Higher Education Zone, Hangzhou 310018, China

Tel: (0571) 86843739 86843152

E-mail: Journal@zstu.edu.cn

Website: <http://xuebao.zstu.edu.cn/>

Editor in Chief: Chen Wenxing

Printed by: Shanxi Tongfang Knowledge Network Printing Co., Ltd.

Issue Date: May. 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

