

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4期

Vol. 41, No. 4 Jul. 2019

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA



ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

目 次

材料科学与技术

丝素蛋白基生物粘结剂的制备及性能评价
..... 袁梅华,刘 涵,蔡玉荣,姚菊明(413)

SiC 纳米纤维增强碳化硅陶瓷的性能
..... 孔文龙,傅肃嘉,刘东旭,陈建军(421)

SF/SA/HBG 纤维支架材料的构建及体外生物矿化
..... 訾园兴,刘 涛,陈颖睿,任 旭,丁新波(427)

掺铜中空生物玻璃纳米球的制备及可控掺杂
..... 张丽香,刘 涛,任 旭,陈颖睿,丁新波(433)

MoS₂ 纳米片@碳纳米管中管复合材料的制备及其锂离子电池性能
..... 张天宇,袁永锋,郭邵义,尹思敏(440)

核壳型 ZIF-67 派生非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列
复合材料的制备及其锂离子电池性能 彭兴元,袁永锋,郭绍义,尹思敏(447)

机械与动力工程

空气自由射流能量分离的数值模拟
..... 翟卓凡,董若凌(453)

进口肋条对离心泵定常流动影响的数值研究
..... 林培锋,徐文斌(461)

分流叶片弦长与周向分布对无蜗壳离心通风机内部流动影响
..... 马寅辉,窦华书(466)

电子与信息技术

基于枝切线和可靠度的区域增长相位解包裹算法
..... 张 睿,严利平,张海燕,冯浩亮,楼盈天,周砚江(474)

基于多属性偏好信息集结的复杂网络重要节点辨识
..... 胡 钢,高 浩,徐 翔(482)

基于混合神经网络的单文档自动文摘模型
..... 陈巧红,董 雯,孙 麒,贾宇波(489)

基于生成对抗网络的图像超分辨率方法
..... 包晓安,高春波,张 娜,徐 璐,吴 彪(499)

基于混合神经网络的中文短文本分类模型
..... 陈巧红,王 磊,孙 麒,贾宇波(509)

数学及应用

广义 Hersch-Pfluger 偏差函数的单调性及不等式
..... 王 飞,周培桂(517)

一类复 mKdV 方程的精确行波解
..... 原培英,张建明,张丽俊(522)

三台同类机 MapReduce 排序问题的最优算法
..... 韩曙光,郑 聪(527)

化学及应用

三聚氰胺甲醛树脂改性羟基封端聚二甲基硅氧烷的性能
..... 董月本,裴克梅(532)

二甲戊灵悬浮剂用三元磺酸盐分散剂的合成与性能
..... 余 泉,董 强,裴克梅(537)

三角形配位构型碘化亚铜配合物的合成、结构与性质
..... 王亚君,宋 莉(544)

Contents

Materials Science and Technology

- Preparation and properties of silk fibroin based bioadhesive
 YUAN Meihua, LIU Han, CAI Yurong, YAO Jumeng(413)
- Properties of silicon carbide ceramics reinforced by SiC nanofibers
 KONG Wenlong, FU Sujia, LIU Dongxu, CHEN Jianjun(421)
- Construction of SF/SA/HBG fiber scaffold materials and in-vitro biomineralization
 ZI Yuanxing, LIU Tao, CHEN Yingrui, REN Xu, DING Xinbo(427)
- Preparation and controlled doping of copper substituted hollow bioactive glass nanospheres
 ZHANG Lixiang, LIU Tao, REN Xu, CHEN Yingrui, DING Xinbo(433)
- Preparation of MoS₂ nanosheets-wrapped carbon nanotube-in-nanotube and performance of lithium ion batteries
 ZHANG Tianyu, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, YIN Simin(440)
- Preparation of core-shell amorphous C polyhedron derived from ZIF-67@MnO₂ nanosheet array composite and performance of lithium-ion batteries PENG Xingyuan, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, YIN Simin(447)

Mechanical and Power Engineering

- Numerical study of energy separation in free air jet
 ZHAI Zhuofan, DONG Ruoling(453)
- Numerical study of influence of inlet ribs on steady flow of centrifugal pump
 LIN Peifeng, XU Wenbin(461)
- Influence of chord length and circumferential distribution of splitter blade on internal flow of volute-free centrifugal fan
 MA Yinhui, DOU Huashu(466)

Electronics and Information Technology

- Region-growing phase unwrapping algorithm based on branch-cuts and reliability
 ZHANG Rui, YAN Liping, ZHANG Haiyan, FENG Haoliang, LOU Yingtian, ZHOU Yanjiang(474)
- Identify important nodes in complex network based on aggregation of multi-attribute preference information
 HU Gang, GAO Hao, XU Xiang(482)
- Single document automatic summarization model based on hybrid neural network
 CHEN Qiaohong, DONG Wen, SUN Qi, JIA Yubo(489)
- Image super-resolution method based on generative adversarial network
 BAO Xiaolan, GAO Chunbo, ZHANG Na, XU Lu, WU Biao(499)
- Chinese short text classification model based on hybrid neural network
 CHEN Qiaohong, WANG Lei, SUN Qi, JIA Yubo(509)

Mathematics and Application

- Monotonicity and inequalities for generalized Hersch-Pfluger distortion function
 WANG Fei, ZHOU Peigui(517)
- Exact traveling wave solutions to a complex mKdV equation
 YUAN Peiying, ZHANG Jianming, ZHANG Lijun(522)
- An optimal preemptive algorithm for MapReduce scheduling on three uniform machines
 HAN Shuguang, ZHENG Cong(527)

Chemistry and Application

- Study on properties of hydroxy-terminated polydimethylsilane modified with melamine-formaldehyde
 DONG Yueben, PEI Kemei(532)
- Synthesis and properties of ternary sulfonate dispersant for pendimethalin suspension
 YU Xiao, DONG Qiang, PEI Kemei(537)
- Syntheses, structures and properties of cuprous iodide complexes of triangle coordination geometry
 WANG Yajun, SONG Li(544)



丝素蛋白基生物粘结剂的制备及性能评价

袁梅华, 刘 涵, 蔡玉荣, 姚菊明

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘要: 传统创口缝合方式费时费力,且容易留下疤痕,生物粘合剂为解决这些问题提供了一种有效的手段。仿照海洋生物的天然蛋白粘合剂,在聚乙二醇溶液中通过质子作用制备出一种耐水的丝素蛋白基生物粘合剂(SFB),考察了各个反应参数对该生物粘结剂的形貌、结构、粘结性能及体外降解性能的影响。实验结果表明:制得的丝素蛋白生物粘合剂具有大孔结构,通过改变丝素含量、pH 和作用时间,可以调整 SFB 的粘合强度。所制得的 SFB 在干态环境中的粘合强度为 120 kPa,在湿态环境中的粘合强度为 150 kPa,且具有较好的降解性能。该生物粘结剂在创口闭合方面具有可观的应用前景。

关键词: 丝素蛋白;创口修复;降解;粘性;耐水

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0413-08

Preparation and properties of silk fibroin based bioadhesive

YUAN Meihua, LIU Han, CAI Yurong, YAO Juming

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

Abstract: Traditional wound suturing method is time-consuming and labor-consuming, and may easily cause scars on the tissue. Bioadhesives provide an effective means of solving these problems. A water-immiscible silk fibroin based bioadhesive (SFB) was prepared by taking inspirations from the natural protein-based adhesives of marine organisms with the assistance of polyethyleneglycol (PEG) solution. The influence of each reaction parameter on morphology, structure, adhesive property and in-vitro degradation property of the bioadhesive was investigated. The results showed that the prepared SFB exhibited macroporous structure. The adhesive strength of SFB could be adjusted through changing fibroin content, pH and action time. The adhesive strength of SFB in the dry environment was about 120 kPa and that in the wet environment was about 150 kPa. These findings presented herein showed good degradation property of SFB. Therefore, SFB has a great application prospect in wound closure.

Key words: silk fibroin; wound repair; degradation; viscosity; water resistance

0 引言

外科手术中有一半的伤口是用传统方式封闭的,如缝合线和吻合器,具有一定的技术难度,耗时长,且容易对周围健康组织造成伤害^[1-2]。此外,缝合线或吻合器不适合用于修复薄壁组织缺损(例如

肺、肝或肾等)。对于外科手术而言,如果缝合不严密,易导致继发性组织损伤、微生物感染^[3]。生物粘合剂是一种用于防止组织粘连、止血、手术中防止空气和体液泄漏的生物医学材料。作为一种新的闭合材料,生物粘合剂具有瞬间粘合、操作方便、生物相容性好和避免缝合疤痕等优点^[4]。目前,临床上使

收稿日期:2018-09-12 网络出版日期:2018-12-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51672251)

作者简介:袁梅华(1993-),女,浙江杭州人,硕士研究生,主要从事生物材料方面的研究。

通信作者:姚菊明,Email:yaoj@zstu.edu.cn

用的粘合剂以氰基丙烯酸酯聚合物和纤维蛋白胶为主。氰基丙烯酸酯聚合物从体外粘合皮肤,降解会产生有毒气体甲醛,在水环境中粘合性弱。纤维蛋白胶粘性较弱,体内降解快,易流失^[5]。因此这两类粘合剂的应用均受到了限制。

为了解决当前各类粘合剂存在的诸多问题,科研人员开始关注以贻贝为典型代表的海洋生物的粘附行为,期望从仿生的角度研发出理想的生物粘合剂^[6-7]。研究表明,以海洋贻贝粘附蛋白为原材料制备的天然生物粘合剂与人工合成的材料相比,具有更优异的粘结强度和耐水性。然而,由于天然贻贝粘附蛋白的直接提取法和 DNA 基因重组技术存在工艺繁琐、低产率和高成本等问题,极大地限制了仿贻贝材料的发展^[8]。因此,近年来一些天然、合成的生物高分子材料被用来制备生物粘合剂,例如丝素蛋白。丝素蛋白是一种天然高分子材料,具有一定的力学强度和良好的生物相容性,已应用于电子产品^[9]、药物纳米载体^[10-11]、智能传感器^[12]以及伤口愈合^[13-14]等多个研究领域。Lu 等^[15]通过电解久置的丝素蛋白溶液,发现在正极富集形成一种具有粘性的丝素蛋白水凝胶,但是存在产率低和凝胶状态不稳定等问题,限制了其进一步的发展。

本文通过可批量化生产的方法制备出一种耐水的丝素蛋白基生物粘合剂(Silk fibroin based bioadhesive, SFB),探讨了丝素含量、pH、作用时间和环境对水凝胶的粘结性能的影响,并对其形貌、结构和体外降解进行表征。

1 材料与方 法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂:蚕茧购自湖州新天丝生物技术有限公司,溴化锂和聚乙二醇(平均分子量为 2×10^4 g/mol)购自阿拉丁试剂(上海)有限公司,盐酸购自天津市科密欧化学试剂有限公司,蛋白酶 XIV 购自 GIBCO 公司,新鲜猪皮购自当地超市。

仪器:PBI 型 pH 计(Sartorius),纯水仪(Millipore Milli-Q Biocel),J-25 高速冷冻离心机(New Brunswick Scientific Co., INC),U101 超低温冰箱(New Brunswick Aneppendorf),ALPHA 1-2LD 冷冻干燥机(BMH Instruents Co., LTD),恒温箱(EYELA, LEY-700),S-4800 型场发射扫描电镜(日本 Hitachi 公司),傅里叶变换红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司),5943 型材料试验机(Instron, a Division of Illinois Tool Works Inc)。

1.2 再生丝素蛋白溶液的制备

将剪碎的蚕茧在 0.02 mol/L 的碳酸钠溶液中煮沸 30 min 后用超纯水洗净,重复两次,置于 60 °C 烘箱中干燥,得脱胶后的丝素纤维。称取 15 g 的丝素纤维溶解于 100 mL 浓度为 9.3 mol/L 的 LiBr 溶液中,在 60 °C 烘箱中放置 4 h。将溶解的丝素溶液倒入透析袋中,用去离子水透析 3 d,每隔 12 h 更换去离子水,再通过离心去除不溶物得透明的丝素溶液。将离心所得再生丝素蛋白溶液置于透析袋中,在 10%(w/w)的聚乙二醇溶液中透析过夜即得到 8%(w/w)左右的丝素蛋白溶液(Silk fibroin solution, SFS),置于 4 °C 冰箱保存备用^[16]。

1.3 丝素蛋白基粘剂的制备

配置质量分数为 10% 的聚乙二醇(PEG)溶液,将溶液用 0.22 μ m 一次性针头过滤器进行过滤备用。配置 0.1 mol/L 的稀 HCl 溶液备用。在室温((25 \pm 3)°C)下,取出制备好的 8% SFS 和 10% PEG 溶液分别按 $M_{SF} : M_{PEG}$ 为 18:2, 16:4, 14:6, 12:8, 10:10(w/w) 的配比进行混合,再向混合溶液中滴加 0.1 mol/L 的稀 HCl 溶液调节 pH 至 4.0,在室温下缓慢搅拌至形成凝胶,用超纯水洗涤三次以上,得 SFB。研究丝素(SF)含量对 SFB 粘结性能的影响,选择最优的配比作为下一步研究的工艺条件。

在室温下,8% SFS 和 10% PEG 溶液以最优配比进行混合,滴加 0.1 mol/L 的稀 HCl 溶液将混合溶液的 pH 分别调节至 3.5、4.0、4.5、5.0、5.5,在室温下缓慢搅拌至形成凝胶,用超纯水洗涤三次以上,得到 SFB。研究 pH 对 SFB 粘结性能的影响,选择最优的 pH 作为下一步研究的工艺条件。

在室温下,8% SFS 和 10% PEG 溶液以最优配比进行混合,将混合溶液调节至最优 pH,在室温下缓慢搅拌至形成凝胶,用超纯水洗涤三次以上,得到 SFB。将 SFB 粘结两片猪皮后在室温下分别放置 0、15、30 min 和 60 min,研究时间对 SFB 粘结性能的影响。

在室温下,8% SFS 和 10% PEG 溶液以最优配比进行混合,将混合溶液调节至最优 pH,在室温下缓慢搅拌至形成凝胶,用超纯水洗涤三次以上,得到 SFB。分别在室温空气环境和水环境下用猪皮粘合两片猪皮并浸泡 2 h,研究干湿态对 SFB 粘结性能的影响。

1.4 形貌结构分析

在室温下,以不同的 $M_{SF} : M_{PEG}$, pH 为 4.0 制备得到 SFB 样品,利用 S-4800 型场发射扫描电镜

(FE-SEM)进行形貌分析。

利用傅里叶红外变换衰减全反射红外吸收光谱仪 (FTIR, 美国 Thermo Electron) 对在室温下放置了不同时间的 SFB 进行结构分析。

1.5 粘结性能测试

采用配备 1000 N 测力传感器的材料试验机 (Instron, 型号 5943), 通过美国材料与试验协会 (ASTM) 标准方案 F2255 定义的猪皮搭接剪切测试来测定样品的粘结性能。从当地市场购买新鲜猪皮, 去除脂肪层, 并切成矩形块 (4.0 cm × 1.0 cm × 1.5 mm)。在 4 °C 下, 将切好的猪皮片置于超纯水中浸泡过夜, 并在测试之前使其温热至室温 ((25 ± 3) °C)。在粘合步骤中, 首先将新制备的 SFB 添加到猪皮片的内表面一端, 再将另一块猪皮片立即覆盖在前一片上, 使其重叠区域为 1.0 cm × 1.0 cm × 1.0 mm, 用手指施加轻微压力约 5~10 s 以增强粘附力。在室温下进行拉伸 (如图 1 所示), 拉伸速率为 1 mm/min, 均测试 3 个平行样。

1.6 体外降解

将 5 mm × 5 mm × 5 mm 的凝胶块置于含有 0.1 μg/mL 蛋白酶 XIV 的 PBS 溶液于 37 °C 温育, 以不含蛋白酶 XIV 的 PBS 溶液为空白样。将样品 ($n=3$) 在 PBS 溶液 (浴比 1:100) 中温育 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50 d 和 55 d, 所有降解样品每天在固定时间替换新鲜溶液。将降解产物在 60 °C 下干燥, 称量样品的质量变化, 剩余质量保留率 R_M 的计算公式如式(1):

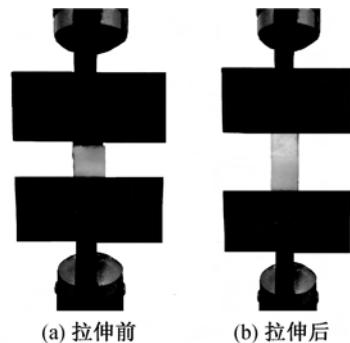


图 1 猪皮粘合拉伸测试的示意

$$R_M/\% = \frac{M_{dt}}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

其中: M_i 为初始的质量, mg; M_{dt} 为 t 天后保留的质量, mg。

2 结果与讨论

2.1 丝素含量对 SFB 形貌的影响

通过改变丝素含量制备得到的粘结剂的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出粘结剂是多孔结构, 整体形态为随机取向的网状结构。此外, 图 2 显示随着丝素含量的减少, 制备得到的粘结剂的孔隙越大, 当 $M_{SF}:M_{PEG} = 18:2$ 时, 孔的大小为 100 μm, 当 $M_{SF}:M_{PEG} = 10:10$ 时, 孔的大小为 300 μm。这与凝胶形成的速度有关^[17]。随丝素蛋白的浓度的增加, 丝素蛋白分子中的物理交联形成的更容易, 这些孔洞会变小。孔径大小对材料的力学性能有重要的影响。因为孔的尺寸越小, 当凝胶受力时压力越能均匀分散, 从而能抵抗应力集中^[18]。

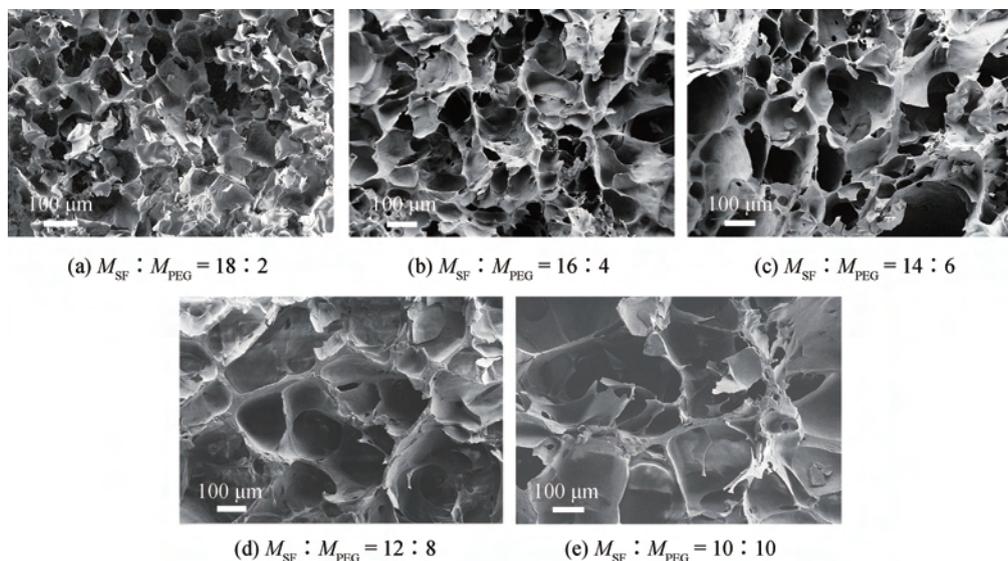


图 2 不同丝素含量制备的粘合剂的扫描电镜图

2.2 胶凝过程中 SFB 的构象变化

在室温(25℃)下,将 SF 和 PEG 按 $M_{SF}:M_{PEG}=16:4$ 混合调节 pH 至 4.0 制备得到的 SFB 放置不同时间(15、30 min 和 60 min)后冷冻干燥,得 SFS、SFB-15 min、SFB-30 min、SFB-60 min 的红外光谱如图 3 所示。再生丝素蛋白溶液的酰胺 I 和酰胺 II 振动带分别出现在 1658 cm^{-1} 和 1546 cm^{-1} 处,为典型的无规卷曲结构。样品 SFB-15 min 的酰胺 I 和酰胺 II 的吸收峰与 SFS 样品基本一致,

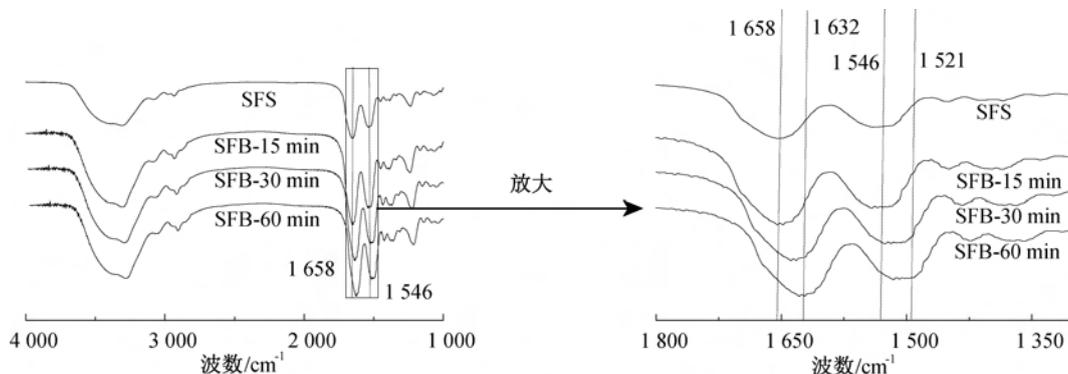


图3 丝素蛋白基生物粘结剂的红外光谱图

2.3 生物降解性

作为生物粘结剂,其本身必须具有良好的生物降解性,根据使用目的或者在完成其胶接使命后能完全生物降解,并被吸收、代谢出体外。在室温下,将 SF 和 PEG 按 $M_{SF}:M_{PEG}=16:4$ 混合调节 pH 至 4.0 制备得 SFB,冷冻干燥,并切成块状。在 37℃ 下,SFB 在蛋白酶 XIV 溶液中的体外降解结果如图 4 所示。从图 4 中看出 SFB 在 PBS 缓冲溶液中随着时间降解十分缓慢,第 55 d 时只降解了 8.4%。SFB 在蛋白酶 XIV 溶液中降解分为 3 个阶段:第一阶段(0~25 d),降解速度较缓慢,第 25 d 时剩余重量为 58.69%;第二阶段(25~35 d),降解速度变快,第 35 d 时还剩下 17.12% 未降解;第三阶段(35~55 d),降解速度减缓,当第 55 d 时,基本降解完全了。这样的时间跨度有利于伤口的愈合,在第一个阶段,粘合剂可以将组织的粘附固定在一起,以避免开裂,同时降解缓慢。残留的粘合剂成分能够在伤口愈合的最后阶段完全降解。

2.4 SFB 的粘合理

丝素蛋白是一种富含疏水性嵌段的共聚物,并通过很多亲水嵌段进行连接。丝素蛋白的结晶区主要由甘氨酸-X 重复组成,其中 X 是丙氨酸,丝氨酸,苏氨酸或缬氨酸。这些氨基酸均存在大量的 $-NH_2$,易形成氢键^[20]。尽管目前丝素蛋白黏结剂

说明在聚乙二醇的帮助下,通过质子的作用加速丝素蛋白凝胶化的初期,丝素蛋白的构象并未发生明显的变化。SFB-30 min 的酰胺 I 和酰胺 II 振动吸收峰明显向低波数移动,SFB-60 min 的酰胺 I 和酰胺 II 振动带分别出现在约 1632 cm^{-1} 和 1521 cm^{-1} 处,为 β -折叠结构。结果表明,随着反应时间的增加,丝素蛋白的二级结构逐渐从无规卷曲结构向 β -折叠结构转变。这种结构的转变利于提高其力学性能^[19]。

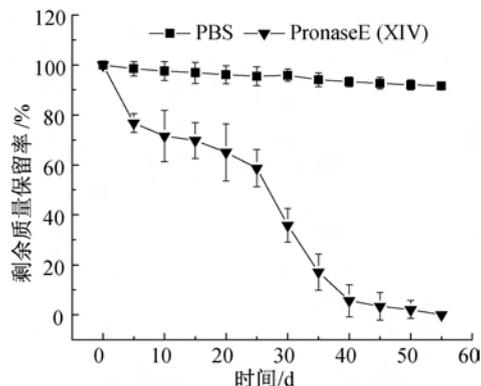


图4 SFB 的剩余质量保留率随时间的变化

的黏结机理尚不完全清楚,但是笔者认为,丝素蛋白粘结剂分子间氢键及分子间范德华力对其粘性的产生以及粘性的大小有着重要作用。SFB 黏结剂可能是通过氢键作用和分子间范德华力将猪皮粘起来,与 Eslah 等^[21]的报道相一致。此外,当新制的 SFB 涂覆到猪皮表面时,SFB 会渗透到猪皮内表皮的空隙中,固化后就像有许多铆钉连接在粘合剂与猪皮之间,增加了两者的接触面积,从而提高了粘合强度^[22]。此外,猪皮粗糙的表面也可增大其与 SFB 的接触面积,从而形成牢固的黏结。

2.5 反应条件对 SFB 粘结性能的影响

2.5.1 丝素含量对 SFB 粘结性能的影响

适宜的粘合强度可以有效地粘合伤口,避免缝合不严密、继发性组织损伤等,因此粘合强度是保证

实际应用的重要指标之一。图 5 是随丝素含量的增加,制备得到的粘合剂的拉伸强度、断裂伸长率的变化趋势。从图 5 中可以看出,由较低丝素含量制备得到的粘合剂具有较低的拉伸强度,样品 $M_{SF}:M_{PEG}=10:10$ 的拉伸强度仅为 (54.7 ± 5.8) kPa。随着丝素含量的增加,制备所得的粘合剂的拉伸强度逐渐增大,样品 $M_{SF}:M_{PEG}=16:4$ 的拉伸强度为 (91.3 ± 14.3) kPa,再增加丝素含量时,拉伸强度增加得不明显,当 $M_{SF}:M_{PEG}=18:2$ 时制备的样品的

拉伸强度为 (93.1 ± 5.5) kPa。拉伸强度的变化趋势与其丝素蛋白凝胶的内部结构有关,由于当丝素含量较高,使得丝素分子链间的交互作用增加,凝胶化的时间自然缩短^[23],形成孔隙较小的凝胶,因此当该粘性凝胶受到剪切力时,力越能均匀分散,使其抗拉强度增强。断裂伸长率随着丝素含量的增加而呈递增的趋势, $M_{SF}:M_{PEG}=18:2$ 时制备的样品的断裂伸长率为 $(67.5 \pm 2.9)\%$,具有较高的弹性。综合考虑拉伸强度,这里 $M_{SF}:M_{PEG}$ 选择 16:4。

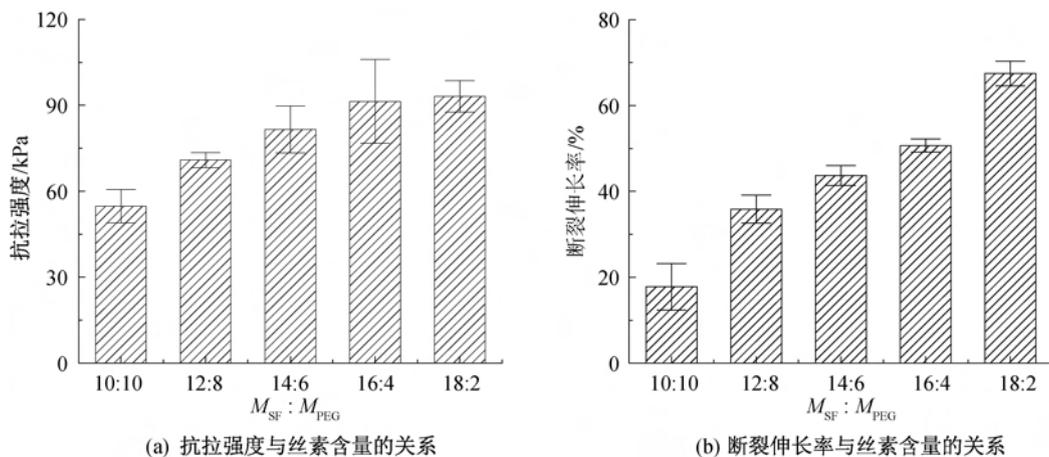


图 5 不同丝素含量制得的 SFB 的粘结性能

2.5.2 pH 值对 SFB 粘结性能的影响

不同 pH 值条件下制备的 SFB 的拉伸强度和断裂伸长率如图 6 所示。由图 6 可以看到,当 pH 值为 4.0 时制备得到 SFB 具有较高的拉伸强度为 (93.3 ± 16.6) kPa。因为当丝素溶液的 pH 值等于等电点(3.8~4.0)时,螺旋构象增多,形成亚稳态的纳米粒子,能量最低效应使丝素蛋白更容易团聚成凝胶态,此时形成的凝胶结构均一稳定,力学强度较

高^[24]。当 pH 降低至 3.5 或升高至 4.5 时,所制得的 SFB 的拉伸强度均有所降低。当 pH 值继续升高至 5.0 时,所制得的 SFB 的拉伸强度明显大幅度下降,为 (50.7 ± 6.7) kPa。相比较而言,断裂伸长率的变化没有这么明显,也是先增加后减小。在 pH 值为(4.5~5.5)时,断裂伸长率基本上在 62% 左右,在该 pH 值范围下制备得到的 SFB 具有较好的弹性。综合考虑拉伸强度,这里选取 pH 为 4.0。

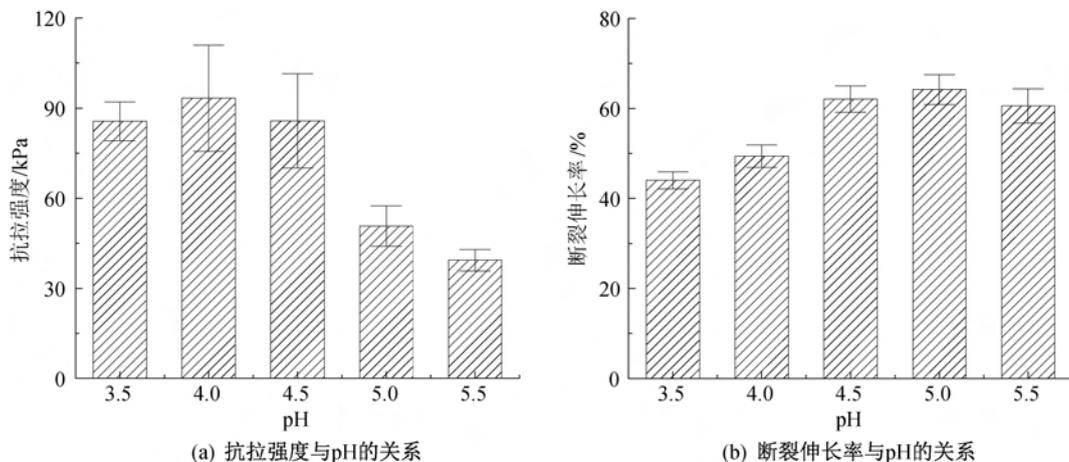
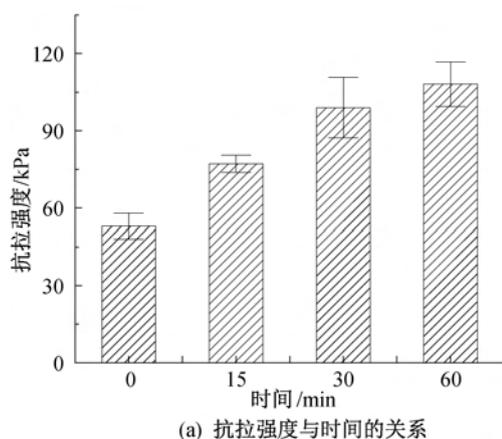


图 6 不同 pH 制得的 SFB 的粘结性能

2.5.3 时间对 SFB 粘结性能的影响

图 7 显示的是 SFB 的粘合力随着时间的变化情况。从图 7 中可以看到随着时间的推移, SFB 的粘合力在逐渐增加。0~30 min 之间粘合力度的递增幅度较大, 30~60 min 之间明显递增幅度减



缓。这可能是由 SFB 中 β -折叠转变引起, 与红外谱图中 β -折叠转变变化相一致。当经过 60 min 后, SFB 的粘合力为 (108.1 ± 8.7) kPa, 比初始的粘合力增加了一倍。而断裂伸长率基本上维持在 60%~65%。

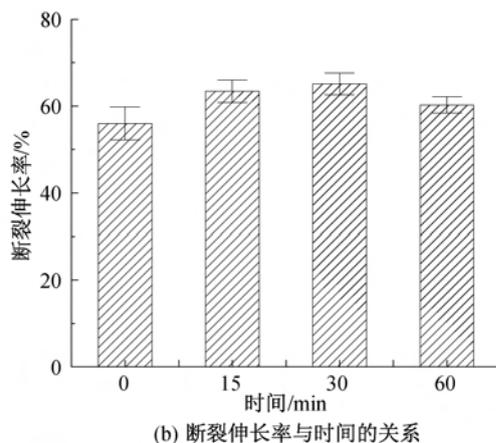


图 7 不同时间的 SFB 的粘合力

2.6 环境对 SFB 粘结性能的影响

生物粘剂在研究过程中具有一个主要障碍, 即水下性能差, 其会在水中膨胀而失去其粘性。通常, 在人体内使用粘剂的部位充满水状体液, 由于较低的粘驱动力, 难以用粘剂来粘组织, 因此耐水性也是生物粘剂的重要指标之一。SFB 直接应用于空气中和水下的砝码 (5、10、20 g 和 50 g) 表面示意如图 8 所示, 说明 SFB 具有与水不混溶的性质且在水下也具有优异的粘性。然而, 由于浮力的影响, 粘剂可承受的重量小于砝码的重量。于是利用猪皮搭载拉伸测试来测量浸泡过水后的 SFB 的粘结性能。

在水中, 将 SF 和 PEG 按 $M_{SF} : M_{PEG} = 16 : 4$ 混合调节 pH 为 4.0 制备的 SFB 涂覆到猪皮片的内表面一端, 再将另一块猪皮片立即覆盖在前一片上, 重叠面积为 $1.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$, 用手指施加轻微压力约 5~10 s。将制好的样浸泡 2 h 后, 取出并拭去表面残余的溶液, 在室温下进行拉伸测试其粘结性能。如图 9 所示, 干态和湿态下 SFB 的粘合力分别为

(124.1 ± 3.8) kPa、 (152.2 ± 11.4) kPa, 可以看出 SFB 在湿态下具有更优异的粘合力, 并且湿态下的断裂伸长率也比干态下大, 说明 SFB 在湿态下能更好地保持弹性。查阅相关文献(表 1), SFB 的粘合力与 Guo 等^[26]研制 AbAf iCs (168.2 ± 17.0 kPa) 的粘合力接近。表 1 中的纤维蛋白胶是目前临床上正在使用的生物粘剂, 在神经修复、胃肠道、局部伤口和眼科等方面已经获得广泛应用^[25], 其粘合力约为 10 kPa 或更低。良好的耐水性能进一步支持在外科手术期间使用 SFB 的可能性。

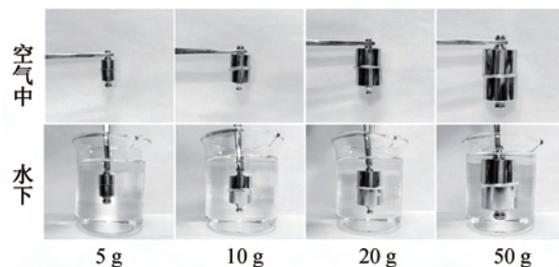


图 8 干湿态下 SFB 的砝码示意

表 1 已报道的聚合物粘剂的粘合力

粘剂	测试条件与时间	最大粘合力/kPa	文献
AbAf iCs	潮湿, 2 h	168.2 ± 17.0	Guo 等 ^[26]
iCMBA	潮湿, 2 h	123.2 ± 13.2	Mehdizade 等 ^[27]
LAMBA	RT, 2 h, PBS	72.2 ± 3.7	Jeon 等 ^[28]
DCTA (gelatin macromer, Fe^{3+} , genipin)	37°C , 2 h	24.7 ± 3.3	Fan 等 ^[29]
纤维蛋白胶	37°C , 24 h	~10.0	Burke 等 ^[30]
SFB	RT, 2 h	152.2 ± 11.4	

注:粘合力度的测试方法均采用猪皮搭载测试。

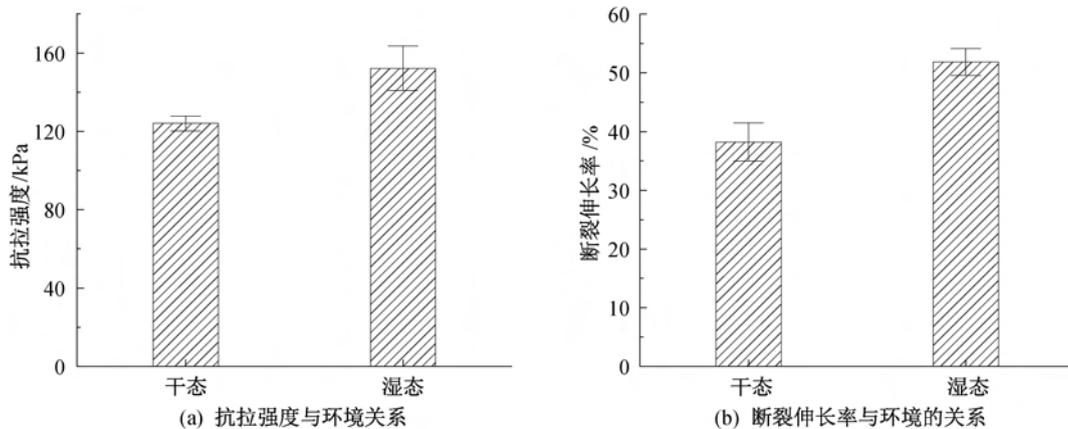


图9 干湿态下SFB的粘结性能

3 结论

在聚乙二醇溶液中制备得到丝素蛋白水凝胶, 通过改变丝素含量、pH值和作用时间可以调整其粘结强度。随着丝素含量的增加、pH值(5.5~4.0)的降低和作用时间的增加, 凝胶的粘结强度呈现增大的趋势。SFB在干态和湿态环境中均表现出较好的粘合强度, 在干态环境中的粘合强度为120 kPa, 在湿态环境中的粘合强度为150 kPa, 与已经报道过的生物粘结剂相比, 该粘结剂具有较好的耐水性。并且该粘结剂具有较好的降解性能, 在伤口愈合方面具有可观的医用前景。

参考文献:

[1] Bré L P, Zheng Y, Pêgo A P, et al. Taking tissue adhesives to the future: From traditional synthetic to new biomimetic approaches[J]. *Biomaterials Science*, 2013, 1(3): 239-253.

[2] Miguel S P, Figueira D R, Simões D, et al. Electrospun polymeric nanofibres as wound dressings: A review[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018(169): 60-71.

[3] Duarte A P, Coelho J F, Bordado J C, et al. Surgical adhesives: Systematic review of the main types and development forecast[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(8): 1031-1050.

[4] 王敏, 龚文辉, 黄鹏, 等. 一种新型可降解蓝光固化医用粘合剂的合成及其性能研究[J]. *合成化学*, 2017, 25(7): 585-590.

[5] Bhagat V, Becker M L. Degradable adhesives for surgery and tissue engineering[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(10): 3009-3039.

[6] Stewart R J, Ransom T C, Hlady V. Natural underwater adhesives[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(11): 757-771.

[7] Burke K A, Roberts D C, Kaplan D L. Silk fibroin aqueous-based adhesives inspired by mussel adhesive proteins[J]. *Biomacromolecules*, 2015, 17(1): 237-245.

[8] 艾宇飞. 仿贻贝粘附蛋白生物粘合剂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2014: 1-168.

[9] Zhu B, Wang H, Leow W R, et al. Silk fibroin for flexible electronic devices [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(22): 4250-4265.

[10] Huang D, Wang L, Dong Y, et al. A novel technology using transscleral ultrasound to deliver protein loaded nanoparticles[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2014, 88(1): 104-115.

[11] Jun W, Lin L, Yurong C, et al. Recent advances of calcium phosphate nanoparticles for controlled drug delivery [J]. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 2013, 13(10): 1501-1507.

[12] Burke K A, Brengle M A, Kaplan D L, et al. Evaluation of the spectral response of functionalized silk inverse opals as colorimetric immunosensors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(25): 16218-16226.

[13] Deng A, Yang Y, Du S, et al. Electrospinning of in situ crosslinked recombinant human collagen peptide/chitosan nanofibers for wound healing[J]. *Biomaterials Science*, 2018, 6(8): 2197-2208.

[14] Selvaraj S, Fathima N N. Fenugreek incorporated silk fibroin nanofibers-A potential antioxidant scaffold for enhanced wound healing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 5916-5926.

[15] Lu Q, Huang Y, Li M, et al. Silk fibroin electrogelation mechanisms [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(6): 2394-2400.

[16] Kim U J, Park J, Kim H J, et al. Three-dimensional aqueous-derived biomaterial scaffolds from silk fibroin [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2775-2785.

- [17] 刘迪, 许宗溥, 杨明英, 等. 丝素蛋白水凝胶的凝胶机理及改性方法研究进展[J]. 蚕业科学, 2018(1): 023.
- [18] 邓春闽, 左保齐. 再生丝素蛋白水凝胶[J]. 现代丝绸科学与技术, 2012, 27(6): 249-252.
- [19] Bini E, Knight D P, Kaplan D L. Mapping domain structures in silks from insects and spiders related to protein assembly[J]. Journal of Molecular Biology, 2004, 335(1): 27-40.
- [20] Rockwood D N, Preda R C, Yücel T, et al. Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin[J]. Nature Protocols, 2011, 6(10): 1612.
- [21] Eslah F, Jonoobi M, Faezipour M, et al. Preparation and development of a chemically modified bio-adhesive derived from soybean flour protein[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 71: 48-54.
- [22] Bhagat V, Becker M L. Degradable adhesives for surgery and tissue engineering[J]. Biomacromolecules, 2017, 18(10): 3009-3039.
- [23] 成莹栋. 再生家蚕丝素蛋白结构转变的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2008.
- [24] 朱良均, 胡国梁, 姚菊明, 等. 丝素蛋白在胶凝时的分子结构、结晶性的探讨[J]. 蚕业科学, 1998, 24(4): 226-230.
- [25] Vernengo A J. Adhesive Materials for Biomedical Applications[M]. Rijeka: In Tech, 2016: 100-136.
- [26] Guo J, Wang W, Hu J, et al. Synthesis and characterization of anti-bacterial and anti-fungal citrate-based mussel-inspired bioadhesives [J]. Biomaterials, 2016(85): 204-217.
- [27] Mehdizadeh M, Weng H, Gyawali D, et al. Injectable citrate-based mussel-inspired tissue bioadhesives with high wet strength for sutureless wound closure [J]. Biomaterials, 2012, 33(32): 7972-7983.
- [28] Jeon E Y, Hwang B H, Yang Y J, et al. Rapidly light-activated surgical protein glue inspired by mussel adhesion and insect structural crosslinking [J]. Biomaterials, 2015(67): 11-19.
- [29] Fan C, Fu J, Zhu W, et al. A mussel-inspired double-crosslinked tissue adhesive intended for internal medical use[J]. Acta Biomaterialia, 2016(33): 51-63.
- [30] Burke S A, Ritter-Jones M, Lee B P, et al. Thermal gelation and tissue adhesion of biomimetic hydrogels [J]. Biomedical Materials, 2007, 2(4): 203.

(责任编辑:唐志荣)



SiC 纳米纤维增强碳化硅陶瓷的性能

孔文龙¹, 傅肃嘉², 刘东旭¹, 陈建军¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018;

2. 浙江立泰复合材料股份有限公司, 浙江湖州 313000)

摘要: 以 SiC 纳米纤维作为增强体, 采用凝胶注模成型工艺制备碳化硅陶瓷坯体, 通过反应烧结制备 SiC 纳米纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料; 采用两种不同粒径的碳化硅粉体为原料, 加入不同质量分数的 SiC 纳米纤维, 通过丙烯酸酰胺聚合体系制备素坯, 坯体经干燥、脱胶后渗硅烧结得到复合陶瓷。利用万能试验机和扫描电镜分析碳化硅陶瓷力学性能及显微结构。结果表明: SiC 纳米纤维的加入有助于复合陶瓷力学性能的提高; SiC 纳米纤维含量为 12 wt%, 复合陶瓷抗弯强度为 267 MPa, 与未加 SiC 纳米纤维相比提高 28%。

关键词: SiC 纳米纤维; 凝胶注模; 反应烧结; 碳化硅复合陶瓷

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0421-06

Properties of silicon carbide ceramics reinforced by SiC nanofibers

KONG Wenlong¹, FU Sujia², LIU Dongxu¹, CHEN Jianjun¹

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

2. Zhejiang Light-Tough Composite Materials Co., Ltd., Huzhou 313000, China)

Abstract: Silicon carbide ceramics body was prepared by gel-casting technology. Then, silicon carbide ceramic matrix composites reinforced by SiC nanofibers were prepared through reactive sintering. Silicon carbide biscuit was prepared with polymerization of acrylamide system by using SiC powder with two different sizes as raw material and adding different mass fraction of SiC nanofibers. The composite ceramics was obtained by drying, degumming and reactive sintering. mechanical properties and microstructure of silicon carbide ceramics were analyzed by universal tester and scanning electron microscope. The results showed that the addition of SiC nanofibers could improve the mechanical properties of composite ceramics. When the content of SiC nanofibers was 12 wt%, the bending strength of composite ceramics was 267 MPa, 28% higher than that without SiC nanofibers.

Key words: SiC nanofibers; gel-casting; reaction sintering; SiC composite ceramics

0 引言

碳化硅陶瓷具有高强度、高硬度、高抗热震性、低热膨胀、耐磨损和耐腐蚀等优良性能, 在航空航

天、机械能源和国防军工等领域中具有重要的应用价值^[1]。碳化硅陶瓷的高强度、高硬度和脆性特性, 导致陶瓷材料后续加工困难(尤其是大型复杂陶瓷部件的制备), 因而制约了碳化硅陶瓷的应用。凝胶

注模成型是一种近尺寸成型方法,该方法将含有单体、交联剂的低粘度、高固相体积分数陶瓷浆料浇注到一定形状的模具中,在引发剂和催化剂的作用下单体原位聚合交联形成三维网状结构,将浆料中的陶瓷颗粒固定在其中,从而得到具有一定强度的陶瓷素坯^[2-4]。Yang等^[5]采用具有自凝固特性的异丁烯、顺丁烯二酸酐体系材料,得到抗压强度达75 MPa的氧化铝陶瓷素坯,高强度的坯体可以进行精细后加工,降低陶瓷后加工的难度及成本。

碳化硅陶瓷不具备金属材料具有的塑性变形能力,断裂过程中一般只能通过产生新的断裂表面吸收能量,因此容易发生脆性断裂,因而严重限制其应用范围^[6]。因此陶瓷的补强增韧一直是结构陶瓷的重点研究方向^[7]。纤维增韧陶瓷基复合材料是有效的补强增韧方式,复合陶瓷的性能主要取决于各组分的性能、比例以及纤维结构^[8]。SiC纳米纤维具有高强度、高模量、低膨胀系数、耐高温、抗腐蚀和抗氧化等优异性能,在陶瓷基复合材料中的增强效果引起众多学者的广泛关注^[9]。He等^[10]通过化学气相渗透法在碳纤维预制件表面生长SiC纳米线,获得包含SiC纳米线界面的C_f/SiC_{mw}/PyC/SiC和C_f/SiC_{mw}/SiC复合材料,由于SiC纳米线优异的拔出和桥接特性,复合材料体现出更高的强度和韧性。Pei等^[11]研究表明,与无SiC纳米线的C/SiC复合材料比较,碳纤维表面原位生长SiC纳米线增强型C/SiC复合材料体现更高的体密度和弯曲强度。

基于上述凝胶注模成型工艺的优点及SiC纳米纤维的增强特点。本文提出SiC纳米纤维增强凝胶注模成型碳化硅陶瓷基复合材料的制备方法,该方法采用凝胶注模成型工艺制备陶瓷素坯,以SiC纳米纤维用作增强体,通过反应烧结渗硅工艺制备碳化硅陶瓷基复合材料,并分析SiC纳米纤维对陶瓷材料抗弯强度及显微结构的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

SiC纳米纤维(浙江金刚云纳米纤维科技有限公司)、碳化硅(W10、W14,山东青州微粉有限公司)、硅粉(浙江开化元通硅业有限公司)、四甲基氢氧化铵(TMAH,化学纯,上海国药集团化学试剂有限公司)、丙烯酰胺(AM,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、绵白糖(市售)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM,化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、过硫酸铵(APS,化学纯,无锡展望

化工试剂有限公司)和N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED,化学纯,上海一研生物科技有限公司)。

1.2 实验方法

将单体AM和交联剂MBAM溶解于去离子水中,配制质量分数为15.0%~20.0%的预混液,单体和交联剂的质量比为10:1。待单体和交联剂完全溶解后,加入碳化硅粉体、绵白糖、分散剂TMAH制备得到碳化硅陶瓷浆料;其中,碳化硅粉体W10与W14质量比为2:1,碳化硅粉体与绵白糖(残炭率为20.0%)质量比为9:5,分散剂TMAH为碳化硅粉体质量的0.5%~1.0%。球磨24 h后出料,加入不同质量分数(3.0%、6.0%、9.0%、12.0%、15.0%)的SiC纳米纤维,机械搅拌均匀后加入引发剂APS、催化剂TEMED,其中引发剂加入量为单体质量的0.5%~1.0%,引发剂与催化剂质量比为2:1。真空除泡后将浆料浇入模具中,于25℃下固化成型。固化后的湿坯脱模后置于恒温恒湿试验箱内干燥,温度及湿度参数见表1。素坯干燥完成后在800℃下进行脱胶去除有机物,并于1500℃下进行反应烧结并保温1 h,最后得到碳化硅复合陶瓷材料。

通过阿基米德排水法测定复合陶瓷试样的密度;利用X射线衍射仪测定复合陶瓷材料的物相组成;利用CMT 4024型万能试验机,采用三点弯曲法测定试样抗弯强度,采用场发射扫描电子显微镜观察复合陶瓷试样断口形貌。

表1 坯体干燥温度及湿度参数

温度/℃	湿度/%	保温时间/h
20	90	4
40	80	4
60	60	8
80	40	8

2 结果与分析

2.1 凝胶注模成型坯体的干燥收缩

合理的坯体干燥制度可以防止素坯表面及内部产生微裂纹,因此一般不采用高温干燥,而是通过延长时间进行坯体干燥过程;凝胶注模成型过程中,为了避免坯体的变形开裂,要尽可能降低坯体在干燥过程中的收缩率^[12]。本文分析陶瓷浆料不同单体含量、不同固相体积分数对坯体干燥收缩率的影响,图1为单体含量为陶瓷粉体质量的10%时,成型坯体的干燥收缩率随固相体积分数的变化曲线。由图1可知当浆料固相体积分数由48 vol%增加至

54 vol%时,坯体的干燥收缩率迅速降低,继续提高浆料固相体积分数,坯体的干燥收缩率无明显变化。

图2为素坯密度随固相体积分数的变化曲线,图2表明:素坯密度随固相体积分数的增加而逐渐增加,其原因可能是由于坯体中陶瓷颗粒所占的比

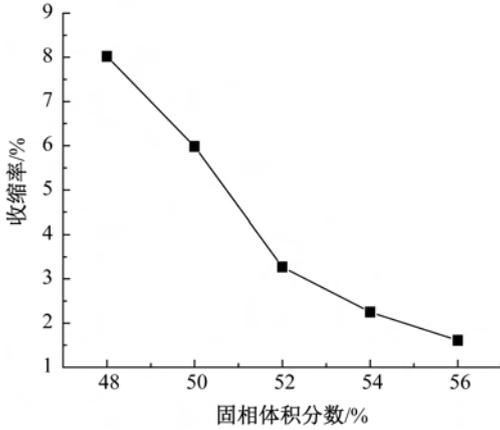


图1 坯体收缩率随固相体积分数的变化曲线

图3为固相体积分数为50 vol%时,成型坯体的干燥收缩随单体含量的变化曲线。图3表明:随着单体含量的增加,坯体的干燥收缩率呈降低趋势;其原因可能是由于随着单体含量的增加,单体聚合后形成的坯体强度更高,高分子网络致密度更高,足以抵制后期坯体干燥时水分挥发所形成的毛细管力作用,因而降低坯体的干燥收缩率^[13]。

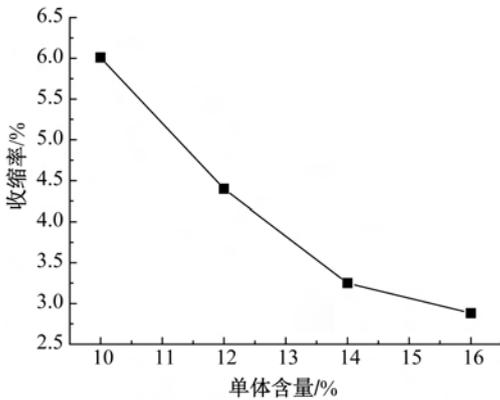


图3 坯体收缩率随单体含量的变化曲线

2.2 复合陶瓷材料的物相组成

图5为不同SiC纳米纤维含量对复合陶瓷材料物相组成的影响。由图5可知,复合陶瓷材料主要由 α -SiC、二次生成的 β -SiC和游离硅三相组成;硅相对应的衍射峰的强度随着SiC纳米纤维含量的增加而增强,这表明过量的SiC纳米纤维会增加复合陶瓷中游离硅的含量。因此,过量的SiC纳米纤维

重随浆料固相体积分数的增加而增加,浆料原位凝固之后,坯体内颗粒的堆积更加紧密,从而增加了坯体密度,降低坯体干燥过程中的收缩率。因此,采用凝胶注模成型工艺在保证浆料流动性的前提下应尽可能提高浆料固相体积分数,以最大限度减小样品的干燥收缩。

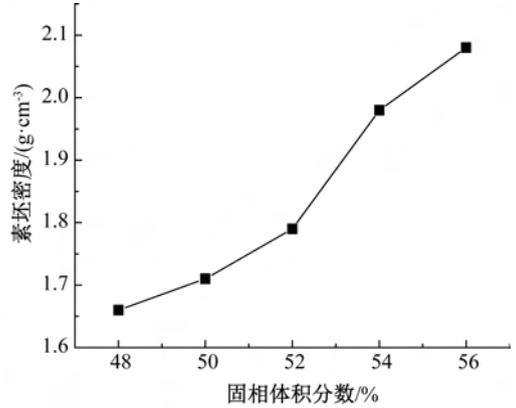


图2 素坯密度随固相体积分数的变化曲线

图4为素坯密度随单体含量的变化曲线。由图4可知,单体含量的增加对坯体密度并无显著影响,其原因可能是坯体收缩率降低使素坯密度下降和单体含量的增加提高了素坯密度,使素坯密度没有明显变化。本实验中单体含量为碳化硅粉体质量的16%,陶瓷浆料固相体积分数为56 vol%。

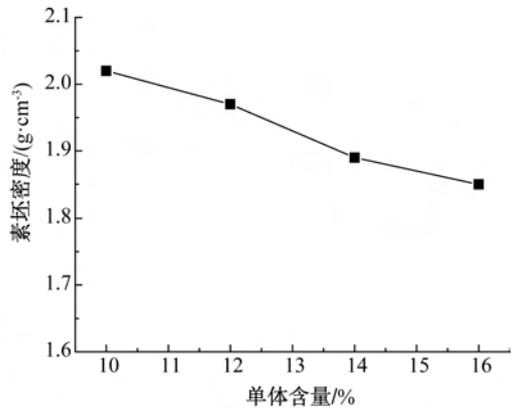


图4 素坯密度随单体含量的变化曲线

可能导致纤维之间的“架桥”现象过多,纤维架桥现象会增加素坯孔隙率,反应渗硅过程中液硅会填充多余的孔隙,因此增加复合陶瓷中硅相的含量。

2.3 复合陶瓷力学性能及密度分析

图6为复合陶瓷抗弯强度随SiC纳米纤维含量的变化曲线。由图6可知,随着SiC纳米纤维用量的增加,陶瓷抗弯强度呈现先增加后降低的趋势。

SiC 纳米纤维添加量为 12 wt%，陶瓷抗弯强度达到最高值为 267 MPa，相比没有添加 SiC 纳米纤维时提高 28%。随着 SiC 纳米纤维含量的进一步增加，陶瓷抗弯强度并没有继续提高而是略有降低。添加一定量的 SiC 纳米纤维有助于提高复合陶瓷的力学性能，继续增加 SiC 纳米纤维用量，无法进一步提高

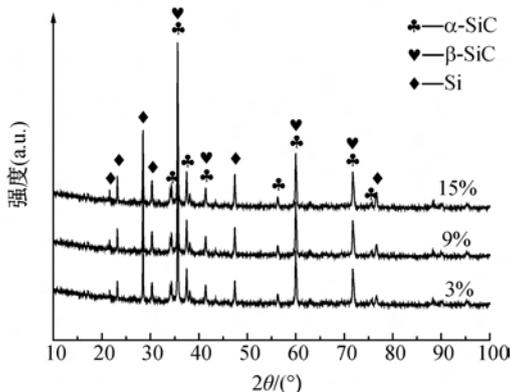


图5 不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷材料的物相组成

图 7 为复合陶瓷烧结密度随 SiC 纳米纤维含量的变化曲线。由图 7 可知，烧结密度随 SiC 纳米纤维用量的增加而略有降低，其原因可能是素坯中增加的孔隙反应烧结时被液硅所填充，增加了陶瓷中硅相的含量，因硅的密度远低于碳化硅的密度，故过量 SiC 纳米纤维的加入会降低陶瓷烧结密度，同时影响复合陶瓷抗弯强度的提高。

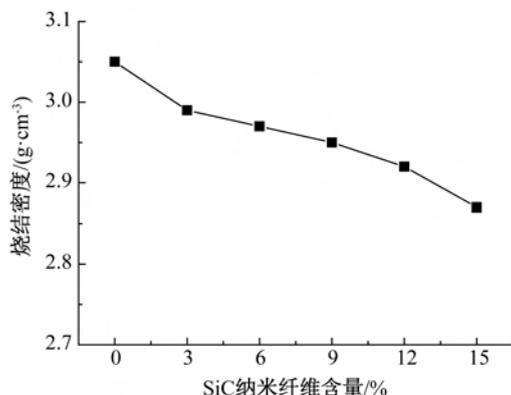


图7 复合陶瓷烧结密度随 SiC 纳米纤维含量的变化曲线

固体材料在载荷作用下，吸收能量的方式一般有两种：材料变形和形成新的表面^[16]。对于脆性的陶瓷材料，断裂时发生的形变很小，消耗其断裂能只能通过增加断裂表面，增加裂纹的扩展路径实现^[17]。对于纤维增强陶瓷基复合材料，纤维的高强度和高质量既能为基体分担大部分外加应力，又可阻碍裂纹的扩展，并能在局部纤维发生断裂时以拔出功的形式消耗部分能量，起到提高断裂能并克服

复合陶瓷的力学性能，其原因可能是当复合陶瓷中 SiC 纳米纤维含量过高时，纤维之间过多的“架桥”和团聚现象导致陶瓷素坯孔隙率增加；反应烧结过程中液硅会填充素坯中残留的孔隙，从而增加复合陶瓷中硅相的含量。硅脆性大且硬度低于碳化硅，因此降低复合陶瓷的抗弯强度^[14]。

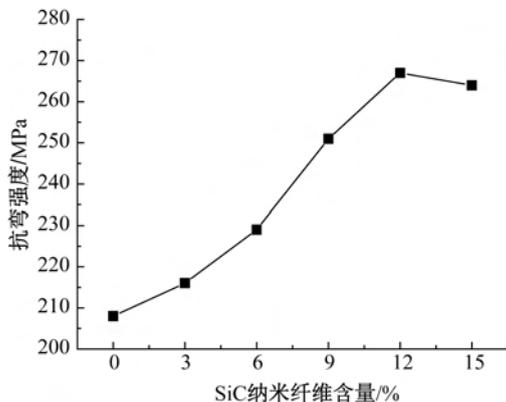


图6 复合陶瓷抗弯强度随 SiC 纳米纤维含量的变化曲线

2.4 素坯及复合陶瓷显微结构分析

SiC 纳米纤维由于纤维之间的范德华力作用，使纤维之间极易发生缠绕和团聚的现象，陶瓷浆料具有的高粘度同样会影响纤维在基体中的分散^[15]。因此选择合适的分散剂对 SiC 纳米纤维在陶瓷基体中的分散具有重要作用。图 8 为添加 SiC 纳米纤维陶瓷素坯显微结构。由图 8 可知，SiC 纳米纤维可以较均匀的分散在陶瓷基体中，同时发现机械搅拌会破坏纤维的形貌和结构，降低纤维的长径比。

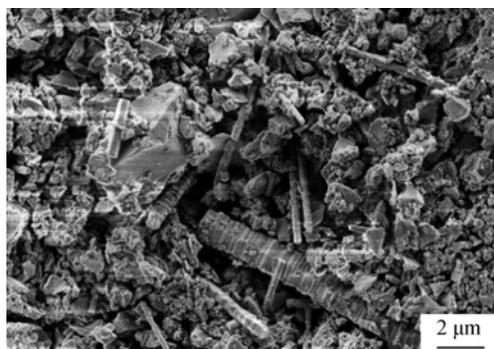


图8 SiC 纳米纤维陶瓷素坯显微结构

脆性的效果^[18]。纤维增强陶瓷基复合材料的补强增韧机理主要包括微裂纹增韧、裂纹偏转、纤维拔出和纤维桥连等^[19]。图 9 为不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷试样金相显微结构。由图 9 可知，SiC 纳米纤维添加量为 12 wt%，复合陶瓷显微结构中碳化硅和游离硅两相分布较均匀，无明显硅相聚集现象；当 SiC 纳米纤维含量增加至 15 wt% 时，由显微结构可观察到游离硅含量明显增加，并出现较大尺

寸的硅相。因此添加过量的 SiC 纳米纤维会增加复合陶瓷中游离硅的含量,使陶瓷抗弯强度有所降低。

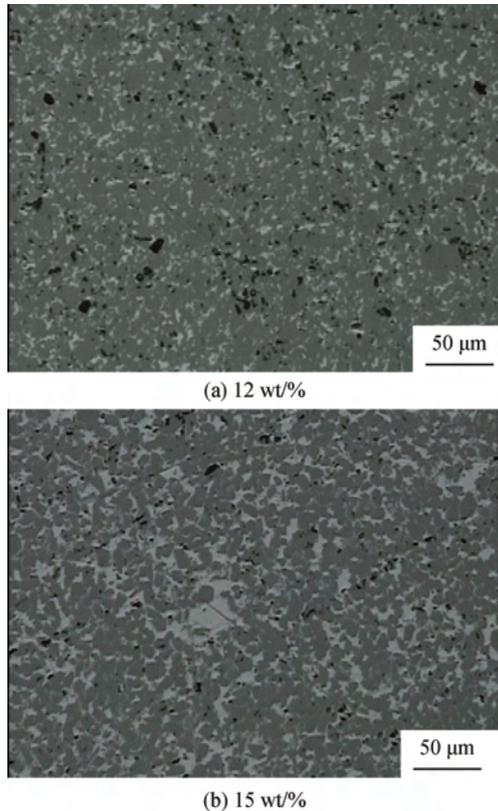


图9 不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷试样金相显微结构

图 10 为不同 SiC 纳米纤维含量复合陶瓷材料断口形貌图。图 10(a)显示反应烧结后 SiC 纳米纤维仍然保持原有的形貌特征,表明 SiC 纳米纤维具有良好的热稳定性,高温烧结后仍可以保持原有的力学性能。从图 10(a)中可以明显观察到 SiC 纳米纤维的拔出现象,纤维的拔出需要克服纤维与基体的界面结合力,适中的界面结合强度有利于 SiC 纳米纤维的拔出,消耗断裂时产生的能量,同时纤维拔出会使裂纹扩展尖端应力松弛而缓解裂纹的传播,起到裂纹偏转的作用^[14]。由图 10(b)可以看出:添加过量的 SiC 纳米纤维导致的团聚现象,以及纤维之间桥连产生的孔隙现象。复合陶瓷基体开裂后,纤维并不会立即断裂,而是在基体的裂纹之间“架桥”,此时桥联的纤维依靠自身的轴向收缩促使裂纹闭合,诱导裂纹偏离固有的扩展方向,裂纹扩展路径的增加有利于应力释放,提高陶瓷基复合材料的强度^[20]。当 SiC 纳米纤维含量过高时,纤维之间桥连现象会影响陶瓷烧结密度,从而限制复合陶瓷力学性能的进一步提高。因此适量 SiC 纳米纤维的加入丰富了碳化硅复合陶瓷断裂时裂纹扩展机制,有助于提高复合陶瓷材料的力学性能。

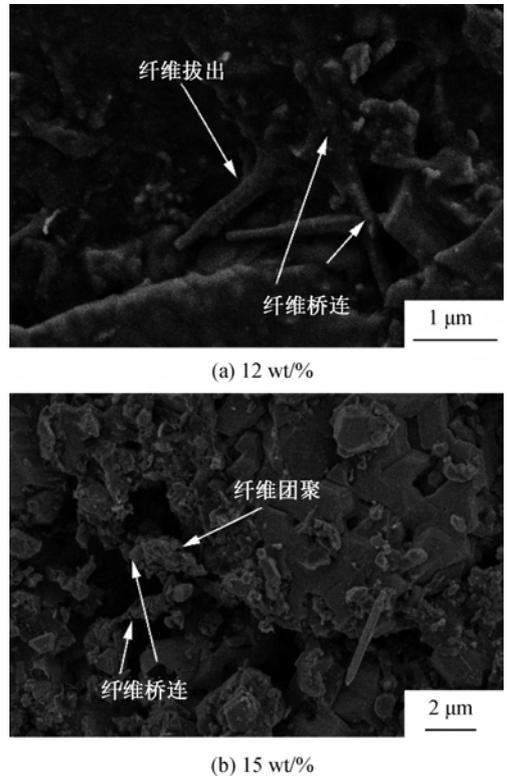


图 10 SiC 纳米纤维增强碳化硅复合陶瓷断口形貌

3 结 论

本文采用凝胶注模成型工艺,在单体含量为碳化硅粉体质量的 16%,陶瓷浆料固相体积分数为 56 vol%条件下,制备得到密度大于 2.0 g/cm^3 、收缩率低于 2%的陶瓷素坯。SiC 纳米纤维的加入可以提高反应烧结碳化硅复合陶瓷的抗弯强度,当 SiC 纳米纤维添加量为 12 wt%时,复合陶瓷的抗弯强度由 208 MPa 提高到 267 MPa,提高 28%。SiC 纳米纤维的加入量超过 12 wt%时,复合材料中游离硅的含量明显增多,导致烧结密度降低并限制了抗弯强度的提高。后续的工作中,将对粉料颗粒级配、浆料固相体积分数、SiC 纳米纤维的分散以及对复合陶瓷断裂韧性的影响等问题做进一步深入研究。以实现更优的原料配比、具有良好流动性的高固相体积分数以及优化 SiC 纳米纤维在陶瓷基体中的分散均匀性和纤维增韧机理的分析。

参考文献:

- [1] 余继红, 江东亮. 碳化硅陶瓷的发展与应用[J]. 陶瓷科学与艺术, 1998, 32(3):3-11.
- [2] Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. Gelcasting of alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 74(3):612-618.

- [3] Omatete O O. Gelcasting: A new ceramic forming[J]. Ceramic Bulletin, 1991, 70(10):1641-1649.
- [4] Prabhakaran K, Pavithran C. Gelcasting of alumina using urea-formaldehyde II. Gelation and ceramic forming[J]. Ceramics International, 2000, 26(1): 67-71.
- [5] Yang Y, Shimai S, Sun Y, et al. Fabrication of porous Al_2O_3 ceramics by rapid gelation and mechanical foaming[J]. Journal of Materials Research, 2013, 28(15):2012-2016.
- [6] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1):24-32.
- [7] 谢志鹏. 结构陶瓷[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011: 469-486.
- [8] 何柏林, 孙佳. 碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展及应用[J]. 硅酸盐通报, 2009, 28(6): 1197-1202.
- [9] Chen J, Shi Q, Xin L, et al. A simple catalyst-free route for large-scale synthesis of SiC nanowires [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2011, 509(24): 6844-6847.
- [10] He F, Liu Y, Tian Z, et al. Improvement of the strength and toughness of carbon fiber/SiC composites via chemical vapor infiltration-grown SiC nanowire interphases[J]. Ceramics International, 2017, 44(2): 2311-2319.
- [11] Pei B, Zhu Y, Yuan M, et al. Effect of in situ grown SiC nanowires on microstructure and mechanical properties of C/SiC composites [J]. Ceramics International, 2014, 40(4):5191-5195.
- [12] 郎莹, 魏红康, 赵林, 等. 凝胶-注模法制备多孔陶瓷材料中的坯体干燥过程分析[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(5):1255-1260.
- [13] Briscoe B J, Lo Biundo G. Drying of aqueous ceramic suspensions[J]. Key Engineering Materials, 1997, 132-136:354-357.
- [14] 曾凡, 陈建军, 姜敏, 等. SiC 纳米线增强反应烧结碳化硅陶瓷的性能研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 586-590.
- [15] 张国莲, 陈廷. 纳米纤维的研究现状及其应用[J]. 纺织导报, 2005(01):14-16.
- [16] 王零森, 黄培云, 黄伯云, 等. 特种陶瓷[M]. 2版. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 274-304.
- [17] 史国普. 纤维增强陶瓷基复合材料概述[J]. 陶瓷, 2009(1):16-20.
- [18] 萧虹, 艾兴. SiC 晶须增韧 Al_2O_3 陶瓷刀具材料的增韧特性及其对刀具破损的影响[J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(1):1-7.
- [19] 闫联生, 李贺军, 崔红, 等. 连续纤维补强增韧碳化硅陶瓷复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(1):60-63.
- [20] 陈明伟, 谢巍杰, 邱海鹏. 连续碳化硅纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(6):393-402.

(责任编辑:廖乾生)



SF/SA/HBG 纤维支架材料的构建 及体外生物矿化

訾园兴^a, 刘涛^b, 陈颖睿^a, 任旭^a, 丁新波^a

(浙江理工大学, a.材料与纺织学院、丝绸学院, b.科技与艺术学院, 杭州 310018)

摘要: 由静电纺丝技术纺制的纤维支架材料能够提供大的比表面积及较高的孔隙率。以甲酸为溶剂, 丝素蛋白(Silk fibroin, SF)和海藻酸钠(Sodium alginate, SA)为基体材料, 并加入中空生物活性玻璃(Hollow bioactive glass, HBG), 复合成体外生物活性较好的生物支架材料; 通过体外生物矿化可以加速羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAp)的沉积及生长。经过一系列测试分析, 结果显示: 通过静电纺丝制备出 SF/SA/HBG 纤维复合膜, 其平均直径分布在 200~300 nm; 经过乙醇处理后, 纤维表面发生溶胀, 直径变粗, 平均直径分布在 230~380 nm; 进行体外生物矿化后, 在纤维表面形成 HAp, SF/SA/HBG 纤维复合支架材料具有良好的生物活性。

关键词: 静电纺丝; 生物支架材料; 体外生物矿化; 生物活性

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0427-06

Construction of SF/SA/HBG fiber scaffold materials and in-vitro biomineralization

ZI Yuanxing^a, LIU Tao^b, CHEN Yingrui^a, REN Xu^a, DING Xinbo^a

(a. Silk Institute, College of Materials and Textiles;

b. Keyi College, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The fiber scaffold material spun by electrospinning technology can provide large specific surface area and high porosity. In this paper, the biological scaffold material with good in-vitro biological activity was synthesized by using formic acid as the solvent, using silk fibroin (SF) and sodium alginate (SA) as matrix materials, and adding hollow bioactive glass (HBG). The deposition and growth of hydroxyapatite (HAp) could be accelerated through in-vitro biomineralization. After a series of tests and analysis, the results showed that the average diameter of the SF/SA/HBG fiber composite membrane prepared by electrospinning was between 200 nm and 300 nm. After ethanol treatment, the surface of the fiber swelled and the diameter became thick and the average diameter was distributed within is 230 ~ 380 nm. After in vitro biomineralization, hydroxyapatite was formed on the fiber surface, indicating that the SF/SA/HBG fiber composite scaffold material has good biological activity.

Key words: electrospinning; biological scaffold material; in-vitro biomineralization; biological activity

收稿日期: 2018-09-27 网络出版日期: 2018-12-01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY16E020012); 浙江理工大学科研启动基金项目(15012081-Y); 浙江理工大学研究生创新基金项目(111110131201716); 浙江理工大学科技与艺术学院面上项目(KY2017010)

作者简介: 訾园兴(1992-), 男, 河南周口人, 硕士研究生, 主要从事现代纺织技术及新产品开发方面的研究。

通信作者: 丁新波, E-mail: dxblt@zstu.edu.cn

0 引言

目前纳米纤维的制备方法备受广泛关注,主要包括模板合成^[1]、超声波技术^[2]、自组装技术^[3]和静电纺丝技术^[4],其中静电纺丝技术是一种能够连续生产简单有效的生产工艺,能生产出直径为亚微米级或纳米级纤维,常作为一种生物支架材料可应用于支持细胞生长^[5]、伤口敷料^[6]和组织工程^[7]等领域。静电纺丝技术生产出的纳米纤维膜结构材料的广泛应用,受益于大的比表面和较高的孔隙率^[8]。

桑蚕丝脱胶后形成的丝素蛋白(Silk fibroin, SF)具有良好的生物相容性和取代细胞外基质胶原蛋白的潜力^[9],SF在生物材料、临床医学、骨修复材料、组织细胞工程^[10]和改性材料中的应用前景广阔。海藻酸钠(Sodium alginate, SA)是一种存在于褐藻中的一种天然高分子材料,具有无毒、无害、可以生物降解的一种纯天然绿色生物材料。SA有优异的吸湿保湿、生物相容性及可降解吸收性能,在医用卫生材料^[11]领域广泛应用。Ming等^[12]采用SF/SA纤维水凝胶来调节和控制羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAp)晶体的生长制备含有SF和SA多糖的纤维水凝胶,该纤维水凝胶模仿真正的骨骼矿化系统,是一种仿生途径可以控制其形态及结构的生物材料。生物玻璃(Bioactive glass, BG)在骨组织工程和药物载体应用广泛,具有较高的比表面积,较大的孔容结构,可以作为生物活性和降解性优异的骨修复材料^[13]。Hench等^[14]认为由于BG表面反应释放的钙、磷、硅和钠离子可以促进BG界面细胞的胞内和胞外反应,从而促进成骨细胞的增殖与分化,与骨组织发生化学键结合。Liu等^[15]以聚丙烯酸为模板剂,成功地制备出中空生物玻璃(Hollow bioactive glass, HBG),在模拟体液中验证其具有良好的生物活性,可用于骨修复材料。

有机/无机复合支架材料既可以克服无机材料脆性大和不易加工等缺点,同时又可以弥补有机材料力学性能差、生物活性低及与骨结合力差的不足,从而达到骨修复和促进组织再生所需的要求。以SF/SA/HBG的纤维复合支架材料目前还未见系统的报道,本文采用SF/SA为基体材料,添加HBG无机粒子构建纤维支架材料,并改善其生物活性。

1 材料与方法

1.1 实验原料和仪器设备

桑蚕茧购于浙江湖州,海藻酸钠购于国药化工

集团有限公司,无水乙醇、正硅酸乙酯(TEP)、磷酸三乙酯(TEOS)、四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、聚丙烯酸(PAA)、氨水、无水氯化钙(CaCl_2)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、碳酸钠(Na_2CO_3)和透析袋(分子量8000~14000),均购于杭州市米克化工有限公司和去离子水实验室自制备用。

冷冻干燥机采用美国Labconco公司、KDS100型微量注射泵(KDS Scientific, Inc.)、DW-P303-1 ACFO型高压直流电源(东文高压电源有限公司)、DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器(杭州惠创仪器设备有限公司)、HH-4型数显恒温水浴锅(常州普天仪器制造有限公司)、FE20型PH计(上海梅特勒-托利多仪器公司)、TGL-15B型号的高速台式离心机(上海安亭科学仪器厂)和SSJ-III型马弗炉(河南洛阳神佳窑业有限公司)。

1.2 试样制备

1.2.1 SF样品的制备

将桑蚕丝置于0.05 wt%的 Na_2CO_3 溶液中,在98℃条件下1 h,上述步骤重复2次。脱胶后用去离子水清洗数次,以除去丝胶蛋白及杂质。溶解的过程:将脱胶后蚕丝放入 $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 摩尔比为1:8:2的三元溶剂中,在75℃下溶解3 h;然后将丝素蛋白溶液冷却后抽滤去除杂质,将溶液转移到分子截留量为8000~14000的透析袋中,在去离子水中透析3 d后,在离心机中反复离心2次,而后在冷冻干燥机中冷冻干燥。

1.2.2 HBG样品的制备

取0.4 g聚丙烯酸为模板剂($M_w=3000$),分别加入18 mL氨水,180 mL无水乙醇,搅拌1 h后加入3.6 g正硅酸乙酯,继续搅拌10 h,得到澄清透明溶液。按硅源、磷源、钙源的摩尔比为80:15:5,向上述溶液中依次加入0.4 g四水硝酸钙、1.2 g磷酸三乙酯,常温下搅拌反应48 h,形成乳白色溶液。将反应后的溶液经3次无水乙醇离心水洗,在50℃鼓风烘箱中烘干得到白色粉末。将干燥的白色粉末在650℃马弗炉中煅烧5 h去除模板剂,设定升温速率为2 min/h,即得中空生物活性玻璃球。

1.2.3 SF/SA/HBG复合纤维膜的制备

取1.0 g海绵状的SF溶解到9.0 g甲酸中制备出10 wt% SF溶液。而后在超声波超声下再加入0.2 g的SA和一定比例的HBG(HBG占溶质的百分比),在混合容器中混合搅拌12 h后可以得到均匀且不发生团聚的纺丝溶液,纺丝条件:温度(20 ±

5) $^{\circ}\text{C}$, 湿度 50%~60%, 纺丝电压设定为 14 kV, 针头到接收板距离为 14 cm, 注射泵的进料速度设定为 0.5 mL/h。

1.2.4 SF/SA/HBG 复合纤维膜的交联处理

通过将三种含有不同比例的 HBG 的纤维复合膜, 室温下浸泡在无水乙醇中 1 h, 然后取出试样于室温下放置 20 h 去除乙醇分子, 在自然状态下晾干, 以备后续测试分析使用。

1.2.5 SF/SA/HBG 生物矿化产生 HAp 晶体

生物矿化工艺是在 SF/SA/HBG 纤维支架材料上生长 HAp 晶体。将制备好的纤维复合膜用 75% (V/V) 的乙醇水溶液中浸泡 30 min, 取出后在去离子水中浸泡半小时去除多余的有机溶剂; 再将样品按照与溶液 1.5 mg/mL 浸入到 0.1 mol/L 的 CaCl_2 溶液, 在室温下 1 h 用去离子水洗涤两次以除去游离的钙离子。将样品置于过饱和的 0.1 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 中, 在混合反应中, 使得钙和磷原子的摩尔比接近于 1.67。采用氨水将混合溶液 pH 值调节到 10, 并将混合溶液在室温下超声 1 h, 而后在 37°C 下矿化 48 h, HAp 的沉积在 SF/SA/HBG 纤维支架材料表面上, 并且将样品用去离子水将多余的离子去除, 样品可以多次反复矿化, 形成层层堆积的 HAp 晶体^[16]。

1.3 表征及性能测试

1.3.1 SEM 和 EDS 分析

用 JFC-1600 离子溅射仪镀铂金 40 s, 来提高样品的导电性能。在加速电压为 3 kV 条件下, 利用日本日立公司 HITACHI S-4800 型热场发射扫描电子显微镜对待测样品的表面形貌特征进行测试。设定样品在加速电压为 10 kV 条件下, 样品放大倍数为 500 倍, 利用电子能谱仪 (EDS) 对样品进行测试分析元素组成及其含量。

1.3.2 TEM 分析

在 200 kV 加速电压条件下, 通过日本电子公司 JEOL-2100 型透射电子显微镜对经过红外灯干燥后静电纺丝接收在微珊膜上的纤维可以观测到微观结构形貌进行测试分析。

1.3.3 XRD 测试分析

通过德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8 discover 型 X 射线衍射仪对样品进行检测, 所采用的放射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 扫描步长取 0.02° , 在扫描区间为 $2\theta = 10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 进行广角物相分析。

2 结果与讨论

2.1 SF/SA/HBG 静电纺丝纤维膜形貌分析

图 1 为 SF/SA/HBG 复合膜纤维的 SEM 形貌。由图 1 可知: 纤维表面呈现圆柱形, 部分纤维表面有轻微粘连和相互交叉现象, 这可能是由于纺丝过程中溶液的进料速率不均匀, 溶剂仍残留在纤维表面, 未能完全挥发^[17]。为了得到生物活性最佳的复合纤维材料, 通过添加适量的 SA 和不同含量的 HBG, 随着 HBG 含量的增多, 纤维在纺丝的过程中 SF/SA/HBG 复合纤维膜显示出团聚现象比较严重, 结果如图 2 中 TEM 电镜图所示。添加一定量的无机粒子 HBG, 可增加纤维复合膜的生物活性。采用 imageProplus 图像分析软件, 测量纤维的直径分布在 200~300 nm。

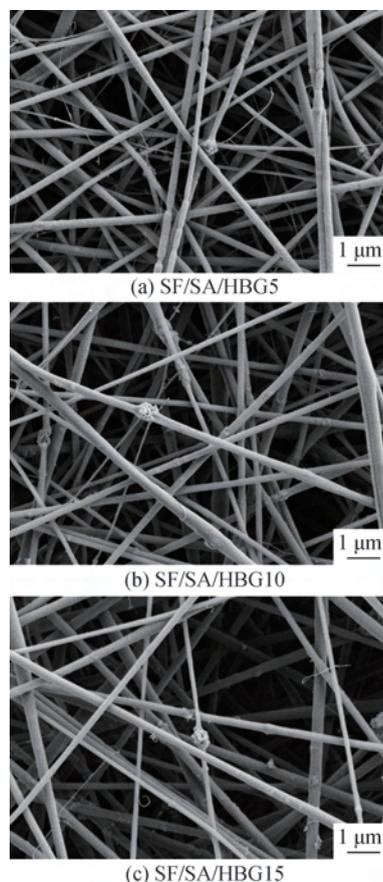


图 1 SF/SA/HBG 静电纺丝纤维复合膜的扫描电镜图

图 2 为纤维复合膜内部 TEM 形貌, 由图 2 可知, 添加直径分布在 40~60 nm 的 HBG, 当含量为 5 wt% 的 HBG 在纺丝过程中, 纤维表面比较平整光滑, 分布较为均匀, 不发生团聚, 随着 HBG 含量的增加, HBG 在纤维内部容易发生团聚现象并且

在纤维表面较为粗糙。由于 HBG 是纳米级别的颗粒主要嵌入在纤维内部,当含量增多时,纳米颗粒分布不匀,容易发生团聚被附着或固定在表面上。

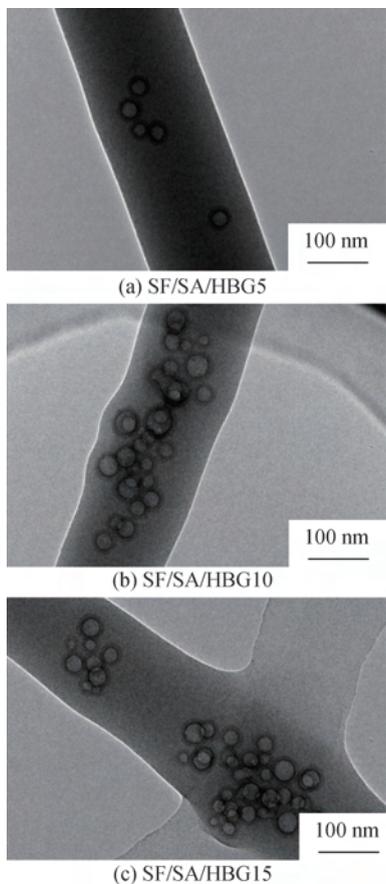


图2 SF/SA/HBG 静电纺丝纤维复合膜的透射电镜图

2.2 交联后 SF/SA/HBG 静电纺丝纤维膜形貌变化

为了使得纤维复合膜在组织工程中具有良好的应用,必须对其结构与性能进行控制,采用无水乙醇交联。交联是对丝素蛋白分子结构诱导处理,使得丝素蛋白肽链间的氢键重新组合,形成了结构较为紧密的 β -折叠构象^[18]。交联后纤维分子结构稳定,由于乙醇会与蛋白质分子链中的基团形成氢键作用,出现丝素蛋白分子链的 β -折叠构象,由于 β 折叠区的氨基酸排列,促使丝素蛋白分子内部二级结构转变,形成稳定形态的酰胺键^[19]。图3为SF/SA/HBG静电纺丝纤维复合膜交联后的SEM表面形貌,结果表明SF/SA/HBG复合纤维膜表面随着HBG含量的增多,纤维表面有微幅度突起,故而增加了纤维表面的粗糙度,有利于后续细胞的黏附与增殖。

乙醇处理后的纤维复合膜材料会因 β -折叠晶体的形成而发生溶胀,使得纤维直径变粗,其平均直径分布230~380 nm,使得纤维间的孔隙较明显减少。乙醇交联能使纤维膜中水溶性分子结构稳定而不会很快被溶解;乙醇处理后的纤维膜结构使得纤维之间的孔径变大;而且增大纤维膜的韧性,能承受较大的冲击;同时在后续细胞黏附、生长和增殖,提供优异的生物支架材料。

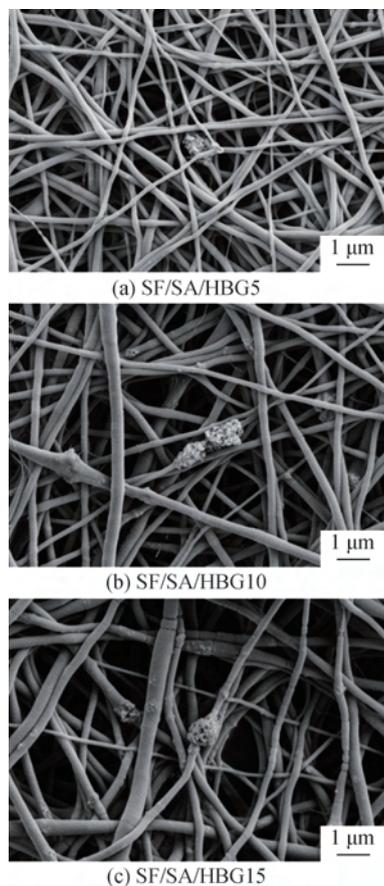


图3 SF/SA/HBG 静电纺丝纤维复合膜交联后的 SEM 形貌

2.3 体外生物矿化评估

骨组织修复材料在进行构建之前,一般会对材料在体外模拟体液环境进行诱导骨细胞的生长,能否诱导羟基磷灰石沉积是判断是否具有生物活性的依据之一^[20-21]。为了研究SF/SA/HBG纤维复合膜对HAp晶体的沉积能力,使用SEM观察矿化48 h后HAp晶体的形貌特征,图4为SF/SA/HBG纤维复合膜仿生矿化的SEM形貌图,图4显示:纤维复合膜的表面为针状形态结构,当添加含量为10 wt% HBG时HAp的沉积量最多。

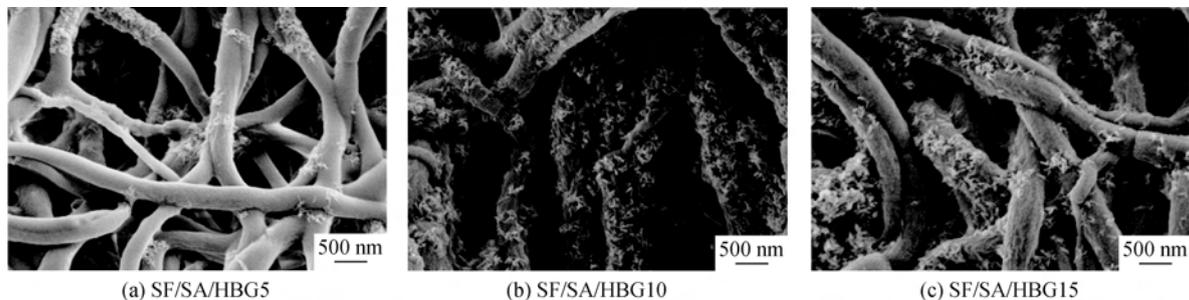


图 4 SF/SA/HBG 纤维复合膜生物矿化的 SEM 形貌图

图 5 为纤维复合膜生物矿化的 EDS 图,采用 EDS 表征矿化前表面元素主要 C、O、Si 和少量的 Ca 元素,图 5 表明:矿化后纤维表面沉积的颗粒物主要为 Ca、P 元素,且 10 wt% HBG 纤维的沉积量较多。

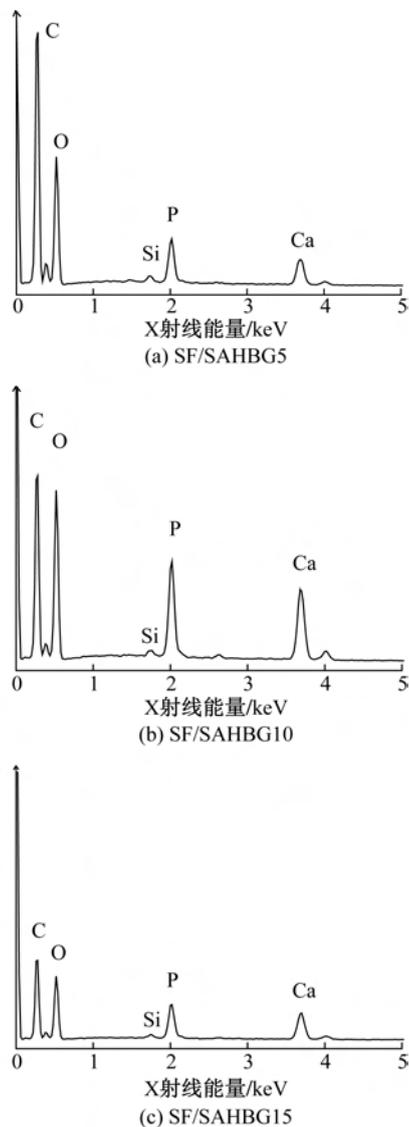


图 5 SF/SA/HBG 纤维复合膜生物矿化的 EDS 图

图 6 为 SF/SA/HBG 不同比例的纤维复合膜的 XRD 图谱,由图 6 可知,HAp 晶体 XRD 特征峰在 $2\theta=27.2^\circ$ (002) 晶面、 $2\theta=31.9^\circ$ 处 (211) 晶面、 $2\theta=45.7^\circ$ 处 (113) 晶面附近有三处结晶峰比较符合羟基磷灰石的结晶峰 (JCPDS # 090432)^[22],且衍射峰较为细长有较好的结晶性能。在一定的范围内,随着 HBG 含量的增多,HAp 沉积的量越多,生物活性越好,其中 10 wt% HBG 时 XRD 中 HA 的衍射峰宽较明显,经过以上测试分析结果表明 SF/SA/HBG 纤维复合材料中含量为 10 wt% 的生物活性最佳。

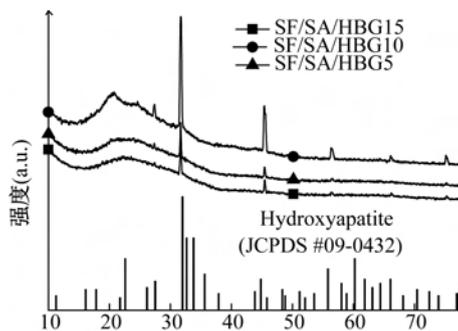


图 6 SF/SA/HBG 纤维复合膜仿生矿化后的 XRD 图

3 结论

本文采用甲酸为溶剂,以 SF/SA 为基体材料,添加具有较好生物活性的中空生物玻璃,通过静电纺丝获得 SF/SA/HBG 纤维复合支架材料,并经过体外仿生矿化制备出具有较好生物活性的支架材料,主要结果如下:

a) 通过静电纺丝制备出最佳的纺丝浓度为丝素蛋白 10 wt%,海藻酸钠与丝素蛋白的质量比为 5:1 的基体支架材料,添加中空生物玻璃的量为 10 wt%,制备出 SF/SA/HBG 复合纤维平均直径分布在 200~300 nm。

b) 采用无水乙醇处理后,SF/SA/HBG 纤维复

合膜的分子结构稳定,水溶性较好;经过交联处理后纤维表面发生溶胀,使得纤维的直径变粗,平均直径分布在 230~380 nm;。

c) SF/SA/HBG 纤维复合膜材料在温度为 37 °C, pH 值为 10 的条件下,经过矿化 48 h 后,在纤维表面沉积羟基磷灰石基质,纤维复合膜具有良好的生物活性。

参考文献:

- [1] Jin H J, Park J, Valluzzi R, et al. Biomaterial films of bombyx mori silk fibroin with poly (ethylene oxide)[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3): 711-717.
- [2] Hofmann S, Foo C T W P, Rossetti F, et al. Silk fibroin as an organic polymer for controlled drug delivery[J]. *Journal of Controlled Release*, 2006, 111(1/2): 219-227.
- [3] Kim U J, Park J, Kim H J, et al. Three-dimensional aqueous-derived biomaterial scaffolds from silk fibroin [J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2775-2785.
- [4] Inouye K, Kurokawa M, Nishikawa S, et al. Use of *Bombyx mori* silk fibroin as a substratum for cultivation of animal cells [J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 1998, 37(3): 159-164.
- [5] Yoshimoto H, Shin Y M, Terai H, et al. A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering [J]. *Biomaterials*, 2003, 24(12): 2077-2082.
- [6] Kim H J, Kim U J, Kim H S, et al. Bone tissue engineering with premineralized silk scaffolds[J]. *Bone*, 2008, 42(6): 1226-1234.
- [7] Holzwarth J M, Ma P X. Biomimetic nanofibrous scaffolds for bone tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2011, 32(36): 9622-9629.
- [8] Zahedi P, Rezaeian I, Ranaei-Siadat S O, et al. A review on wound dressings with an emphasis on electrospun nanofibrous polymeric bandages [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 21(2): 77-95.
- [9] Sahoo S, Toh S L, Goh J C H. A bFGF-releasing silk/PLGA-based biohybrid scaffold for ligament/tendon tissue engineering using mesenchymal progenitor cells [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(11): 2990-2998.
- [10] Jin H J, Chen J, Karageorgiou V, et al. Human bone marrow stromal cell responses on electrospun silk fibroin mats [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(6): 1039-1047.
- [11] Li W J, Laurencin C T, Caterson E J, et al. Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering[J]. *Journal of Biomedical Materials Research part A*, 2002, 60(4): 613-621.
- [12] Ming J, Bie S, Jiang Z, et al. Novel hydroxyapatite nanorods crystal growth in silk fibroin/sodium alginate nanofiber hydrogel[J]. *Materials Letters*, 2014, 126: 169-173.
- [13] Rahaman M N, Day D E, Bal B S, et al. Bioactive glass in tissue engineering [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(6): 2355-2373.
- [14] Hench L L, Splinter R J, Allen W C, et al. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 1971, 5(6): 117-141.
- [15] Liu T, Li Z, Ding X, et al. Facile synthesis of hollow bioactive glass nanospheres with tunable size [J]. *Materials Letters*, 2017, 190(3): 99-102.
- [16] Ming J, Zuo B. A novel electrospun silk fibroin/hydroxyapatite hybrid nanofibers [J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 137(1): 421-427.
- [17] Ayutsede J, Gandhi M, Sukigara S, et al. Regeneration of *Bombyx mori* silk by electrospinning. Part 3: characterization of electrospun nonwoven mat [J]. *Polymer*, 2005, 46(5): 1625-1634.
- [18] 吴佳林, 王曙东, 张幼珠, 等. 有机醇处理对 PLA/丝素复合纳米纤维的影响[J]. *丝绸*, 2008, 45(4): 24-26.
- [19] Minoura N, Tsukada M, Nagura M. Physico-chemical properties of silk fibroin membrane as a biomaterial. [J]. *Biomaterials*, 1990, 11(6): 430-434.
- [20] Xu S, Lin K, Wang Z, et al. Reconstruction of calvarial defect of rabbits using porous calcium silicate bioactive ceramics [J]. *Biomaterials*, 2008, 29(17): 2588-2596.
- [21] Wu C, Zhang Y, Ke X, et al. Bioactive mesopore-glass microspheres with controllable protein-delivery properties by biomimetic surface modification [J]. *Journal of Biomedical Materials Research part A*, 2010, 95(2): 476-485.
- [22] Liu T, Li Z, Ding X, et al. Facile synthesis of hollow bioactive glass nanospheres with tunable size [J]. *Materials Letters*, 2017, 190: 99-102.

(责任编辑:廖乾生)



掺铜中空生物玻璃纳米球的制备及可控掺杂

张丽香^a, 刘涛^b, 任旭^a, 陈颖睿^a, 丁新波^a

(浙江理工大学, a.材料与纺织学院; b.科技与艺术学院, 杭州 310018)

摘要: 通过研究铜元素掺杂对中空生物玻璃纳米球形貌结构的影响, 进一步探究中空生物玻璃铜掺杂与药物缓释性能的关系, 以获得具有一定抗菌作用和药物控释性能的骨组织工程支架。以聚丙烯酸 (Polyacrylic acid, PAA) 为模板剂, 以硅源、磷源、钙源及铜源为无机盐前驱体, 结合采用溶胶-凝胶法制备掺铜中空生物玻璃纳米球 (Copper substituted hollow bioactive glass, Cu-HBGNs), 改变 CaO、CuO 组分的原料添加量来调控所得掺铜中空生物玻璃纳米球的掺杂量; 采用 SEM、TEM、EDS、FTIR、XRD、TGA 及 N₂ 吸附-脱附等测试表征掺铜中空生物玻璃纳米球的形貌结构、元素组成及热稳定性。结果表明: 在生物玻璃体系中引入不同摩尔比的 CaO、CuO 组分能实现掺铜中空生物玻璃纳米球的可控掺杂, 所制备纳米球样品外观形貌及结构基本不变, 粒径、孔径均可调。溶胶-凝胶法制备的可控掺铜中空生物玻璃在药物输送和骨组织修复领域具有广阔的应用前景。

关键词: 中空生物玻璃纳米球; 铜; 溶胶-凝胶法; 制备; 可控掺杂

中图分类号: TQ127.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0433-07

Preparation and controlled doping of copper substituted hollow bioactive glass nanospheres

ZHANG Lixiang^a, LIU Tao^b, REN Xu^a, CHEN Yingrui^a, DING Xinbo^a

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

Abstract: The influence of copper doping on morphology and structure of hollow bioactive glass nanospheres (HBGNs) was studied. On this basis, the relationship between copper doping of hollow bioactive glass nanospheres and drug sustained release was explored to gain bone tissue engineering scaffold with certain antibacterial action and controlled release property of drugs. Copper substituted hollow bioactive glass nanospheres (Cu-HBGNs) were prepared with sol-gel method by using polyacrylic acid (PAA) as the template and silicon source, phosphorus source, calcium sources and copper source as inorganic resources. The doping content of Cu-HBGNs was regulated by changing additive amount of CaO and CuO component. Morphology, structure, element composition and thermal stability of Cu-HBGNs were characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier-transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and N₂ adsorption-desorption. The results showed that the controlled copper doping of Cu-HBGNs could be realized through introducing different mole ratios of CaO and CuO component in bioactive glass system. The morphology and structure of these samples basically remained unchanged, and the particle size and pore size could be adjusted. Cu-HBGNs prepared with sol-gel method has the wide application prospect in drug delivery and bone tissue repair.

Key words: hollow bioactive glass nanospheres; copper; sol-gel method; synthesis; controlled doping

收稿日期: 2018-09-28 网络出版日期: 2018-12-01

基金项目: 浙江理工大学纺织科学与工程一流学科(A)研究生创新基金项目(11110131201716); 浙江省自然科学基金项目(LY16E020012); 浙江理工大学科研启动基金项目(15012081-Y); 浙江理工大学科技与艺术学院面上项目(KY2017010)

作者简介: 张丽香(1992-), 女, 湖南岳阳人, 硕士研究生, 主要从事现代纺织技术及新产品开发方面的研究。

通信作者: 丁新波, E-mail: dxblt@zstu.edu.cn

0 引言

生物活性玻璃(BG)是一种典型的生物活性无机材料,是 SiO_2 、 CaO 、 P_2O_5 和 Na_2O 等基础成分组成的硅酸盐玻璃材料^[1-2]。生物活性玻璃自1971年被Hench等发现以来,就成了材料学、生物学及医学领域的研究热点^[3-4],尤其中空生物玻璃纳米球(HBGNs)因其独特的微观结构特征备受关注。与非中空生物玻璃纳米球相比,HBGNs具有高比表面积、大孔容、可控孔径^[5-6],内部中空使其储藏大量药物分子,增强了药物输送能力^[7-8]。HBGNs具有良好生物相容性及生物活性,适合于骨组织再生工程应用^[9-10]。研究也发现HBGNs血管生成及抗菌性能不理想,但降解性能优越,有望通过掺杂抗菌金属或其氧化物提高其抗菌性能等^[11-12]。

近年来,为提高生物玻璃材料的生理性能,扩大其应用范围,玻璃基体常被掺入金属离子,如镁(Mg)、锌(Zn)、锶(Sr)、银(Ag)等,当无机基质溶解后,便释放出金属离子,从而达到特定的治疗效果^[13-15]。铜(Cu)是人体重要微量元素,利于内皮细胞的增值与分化,在血管生成及成熟过程中起关键作用, Cu^{2+} 在 $1\ \mu\text{M}$ 浓度下,可抑制破骨细胞活性,促进骨重构过程^[16-17]。此外, Cu^{2+} 具有的抗菌效果使金属Cu具有强大的抗菌活性^[18]。将HBGNs固有的生物活性及药物输送性能与Cu特有的血管生成及抗菌性能结合,可制备多功能性Cu-HBGNs,它不仅拥有良好的药物装载及药物持续释放性能,还能增强血管生成能力、骨刺激及抗菌性能,是一种更令人满意的骨组织工程材料。

本文以聚丙烯酸(PAA)为模板剂,通过溶胶-凝

胶法并控制生物玻璃组分的摩尔比来制备掺铜中空生物玻璃纳米球(Cu-HBGNs),利用一系列测试手段表征掺铜中空生物玻璃纳米球的形貌结构及组成成分,研究掺杂量对掺铜中空生物玻璃纳米球形貌结构、孔径粒径及热学性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验药剂

聚丙烯酸(PAA,分子量约3000,AR);无水乙醇(EtOH,AR);氨水($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$,浓度25%~28%,AR);正硅酸乙酯(TEOS,AR);磷酸三乙酯(TEP,AR);四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,AR);氯化铜($\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,AR);去离子水(DI Water,实验室自制)。

1.2 掺铜中空生物玻璃纳米球的制备方法

以PAA为模板剂,以TEOS、TEP、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分别为硅源、磷源、钙源及铜源制备Cu-HBGNs,其中硅源、磷源与(钙源+铜源)的摩尔比为80:5:15。首先,常温下将0.40 g PAA溶于180 mL EtOH,搅拌均匀至澄清后,加入9 mL $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 磁力搅拌1 h。然后,加入1.87 g TEOS搅拌10 h,得到有乳白色浑浊溶液。接着,加入0.20 g TEP搅拌1 h,再加入一定量的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,搅拌48 h后,形成白色及深浅程度不同的蓝色溶液。之后,离心清洗处理3次,并在70 °C条件下干燥12 h,得到白色及蓝色粉末。最后,将其置于升温速率2 °C/min温度700 °C的马氟炉中煅烧5 h,即可得到Cu-HBGNs。实验中不同摩尔比掺铜量的Cu-HBGNs样品命名及相应化学组成如表1所示。

表1 Cu-HBGNs样品命名及相应的化学组成

样品	$\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5:\text{CaO}:\text{CuO}$ (摩尔比)	PAA/g	EtOH/mL	$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ /mL	TEOS/g	TEP/g	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /g	$\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /g
HBGNs	80:5:15:0	0.40	180	9	1.87	0.20	0.40	0
5Cu-HBGNs	80:5:10:5	0.40	180	9	1.87	0.20	0.26	0.10
10Cu-HBGNs	80:5:5:10	0.40	180	9	1.87	0.20	0.13	0.19
15Cu-HBGNs	80:5:0:15	0.40	180	9	1.87	0.20	0	0.29

1.3 掺铜中空生物玻璃纳米球的形成原理

Cu-HBGNs的制备流程及形成原理如图1所示。先将PAA溶于EtOH,PAA分子中含大量羧基,羧基分子间的氢键作用使其凝聚自组装形成球形。加入硅源后,TEOS在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 催化作用下水解生成 SiO_2 ,而硅源中富含的硅羟基(Si-OH)与PAA中羧基分子间的氢键作用,使得 SiO_2 均匀有序吸附于PAA球体表面,形成单分

散的PAA@ SiO_2 复合颗粒。继续加入磷源、钙源、铜源后,由于各体系间存在的关联和协同作用,壳层相继渗入的无机源自发组装成致密有序的Si-P-Ca-Cu四组分生物玻璃,与核层一起形成PAA@Cu-BGNs。最后,通过离心水洗,烘干煅烧完全去除模板剂PAA,得到Cu-HBGNs,其掺杂量可通过改变生物玻璃组分CaO、CuO的摩尔比来调控^[19-21]。

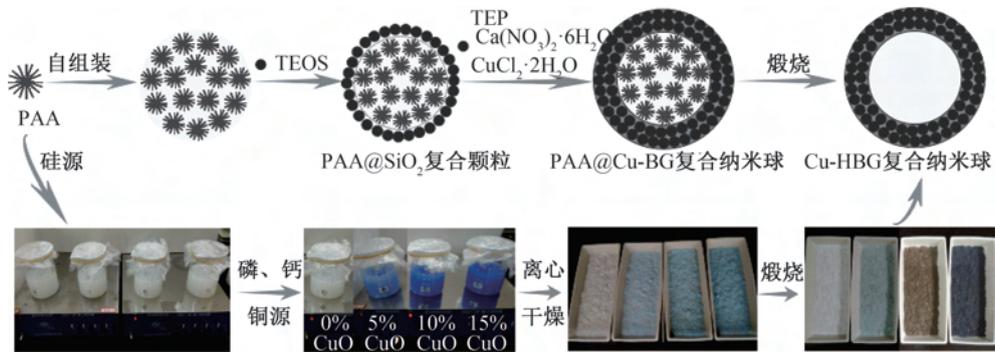


图 1 Cu-HBGs 的制备流程及形成原理

1.4 测试与表征

采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Ultra55 型,德国 Carl Zeiss 公司)在 3 kV 加速电压下观察样品的表面形貌及分散情况;采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100 型,日本 Jeol 公司)在 200 kV 加速电压下观察样品内部微观结构;采用马尔文激光粒度仪(Zetasizer, NanoZS90 型,英国 Malvern 仪器有限公司)测定纳米球样品的粒径及其分布;采用热重分析仪(TGA, Pyris-1 型,美国 Perkin Elmer 公司)以 10 °C/min 的升温速率在 25~800 °C 温度范围内分析未煅烧样品在不同温度下的热学性能;采用物理吸附仪(ASAP2020 HD88 型,美国 Micromeritics 仪器有限公司)在 77 K 条件下对样品进行 N₂ 吸附-脱附测试,并根据 BET 方程和 BJH 方法得到样品比表面积和孔径分布;采用电子能谱仪(EDS, JSM-5610LV 型,日本 Jeol 公司)在 10 kV 加速电压下测试分析样品的元素组成;采用傅立叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet 5700 型,美国 Thermo Electron 公司)通过溴化钾压片法在 4000~400 cm⁻¹ 扫描范围内对样品的化学组成成分进行扫描测试;采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 discover 型,德国 Bruker AXS 有限公司)通过粉末法在 2θ = 20°~80° 扫描范围内分析样品的晶体结构和组成。

2 结果与讨论

2.1 掺铜中空生物玻璃纳米球的热学性能分析

图 2 为未煅烧 Cu-HBGs 的 TGA 曲线。CaO-SiO₂-P₂O₅ 生物玻璃的结晶温度约在 800 °C 左右,故选择 25~800 °C 作为热重分析测试温度范围^[22]。样品失重过程及原因^[16,23]如下:首先,低于 100 °C 温度范围内,样品吸附的水分及残留溶剂的蒸发导致首次失重。然后,在 100~500 °C 温度范围内,样品所含有有机模板剂 PAA 的分解导

致其明显失重。接着,在 500~560 °C 温度范围内,一OH 及非水解一OR 等硅基团的分解导致再次失重。最后,在高于 560 °C 温度范围内,TGA 曲线逐渐趋于平稳,说明样品结构不再变化,HBGNs 形成。纵观整个失重过程,HBGNs 总失重最大,5~15Cu-HBGs 的总失重则随着掺 Cu 量的增加而减小,说明高掺量的 Cu 元素提高了生物玻璃的热稳定性。

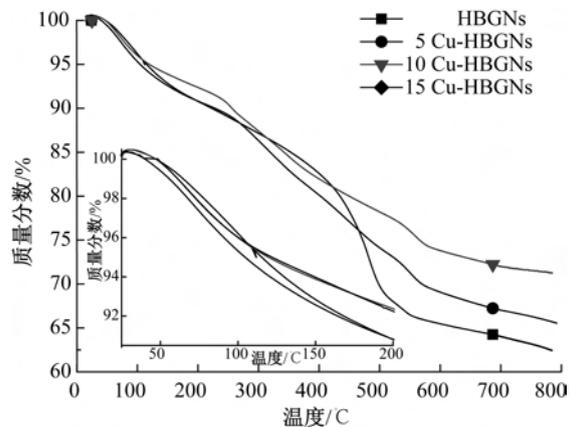


图 2 未煅烧 Cu-HBGs 的 TGA 曲线

2.2 掺铜中空生物玻璃纳米球的结构和形貌分析

图 3 和图 4 分别为 Cu-HBGs 的 FE-SEM 图像和 TEM 图像。如图 3 所示,样品均具球形形貌、表面相对光滑、粒径较为均匀,单分散性良好。如图 4 所示,样品均含中空结构,去除模板剂后形成的内部空心核与外层生物玻璃构成的实心壳形成鲜明对比。综合图 3 和图 4 可知,采用 CuO 替代 CaO 的方式制备 Cu-HBGs 并不影响 HBGNs 的球形结构与中空结构,且 5~15Cu-HBGs 球形更规则、球体边缘更清晰、单分散性更好。结合 Cu-HBGs 的粒度测试结果,当掺 Cu 量逐渐增加时,样品 HBGNs、5Cu-HBGs、10Cu-HBGs 和 15Cu-HBGs 的平均粒径分别为 118.12±13.34、88.14

±8.38、74.50±8.88 nm 及 72.21±8.33 nm。很明显,5~15Cu-HBGNs 粒径相较于 HBGNs 粒径

有下降的趋势,且随着掺杂含量的增加,样品粒径逐渐减小。

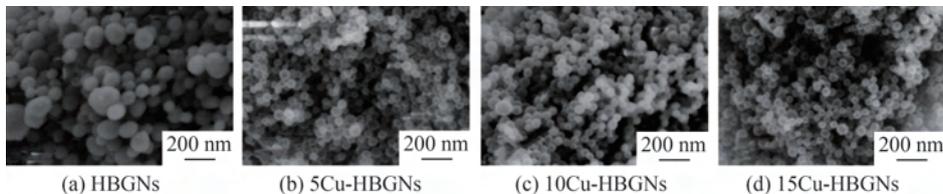


图3 Cu-HBGNs的FE-SEM图

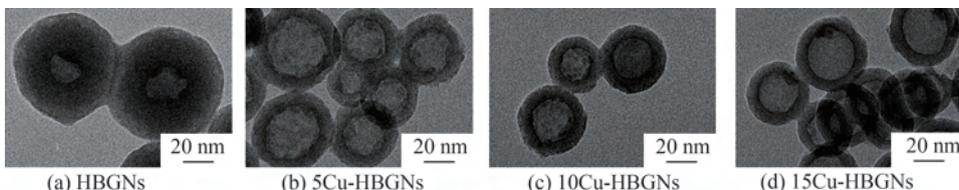


图4 Cu-HBGNs的TEM图

图5为Cu-HBGNs的N₂吸附-脱附等温线及孔径分布图。样品的吸附曲线均为IV型曲线,毛细凝聚导致其在0.6~1.0 P/P₀范围出现明显的滞后环,说明所制纳米球为介孔中空材料。孔径分布图进一步显示样品孔径均呈双模态分布,以25.51~45.21 nm为中心的孔径分布主要是由于纳米球内部所含中空,而壳层均匀的介孔则集中分布在3.86~

9.27 nm左右^[24]。测试得出,样品HBGNs和5~15Cu-HBGNs的比表面积范围分别为50.16 m²/g和53.12~60.54 m²/g,孔容为0.13 cm³/g和0.25~0.32 cm³/g,孔径为10.31 nm和17.74~20.68 nm。说明掺Cu增加了HBGNs的比表面积、孔容及孔径,该性能使其有望作为药物输送载体。

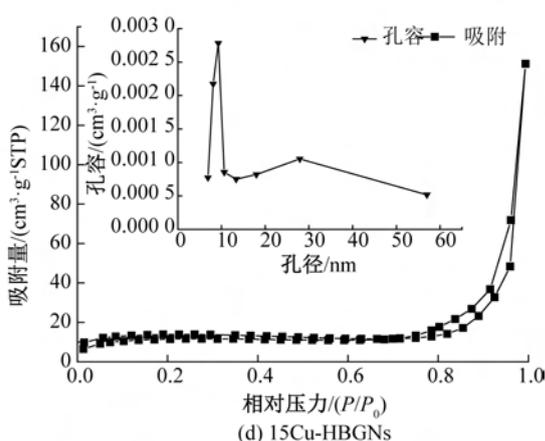
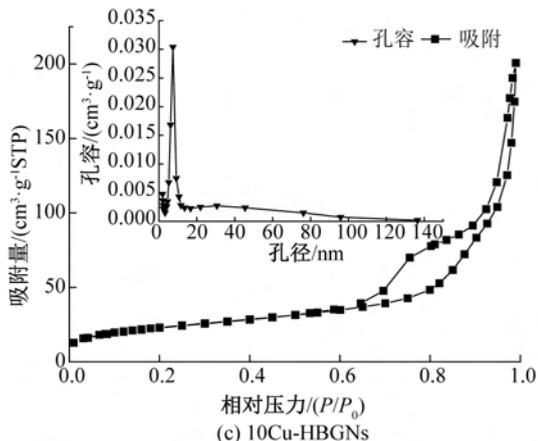
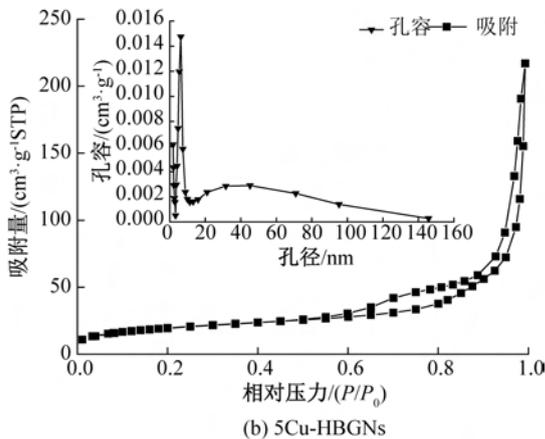
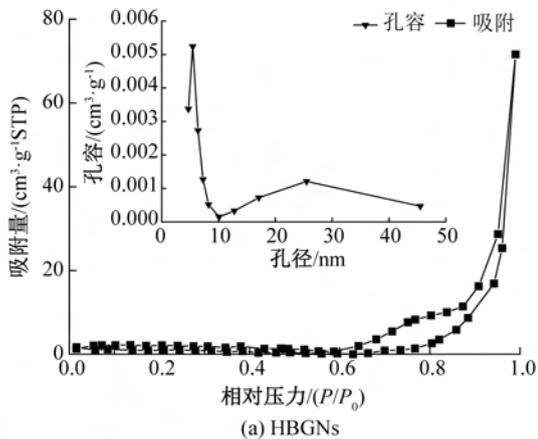


图5 Cu-HBGNs的N₂吸附-脱附等温线及相应孔径分布图

2.3 掺铜中空生物玻璃纳米球的成分分析

图 6 为 Cu-HBGNs 的 EDS 图谱。由 0.28、0.54、1.76、1.98 keV 及 3.72 keV 处明显的特征衍射峰可知, HBGNs 样品的主要元素为 C、O、Si、P、Ca, 而 5~15Cu-HBGNs 还在 0.93 keV 处出现了 Cu 的特征峰。此外, 能谱数据显示在 Cu-HBGNs 样品中, Cu 原子质

量比在 0~1.73 范围内逐渐增加, Ca 原子质量比在 2.61~0 范围内逐渐减小, 这与样品制备时 CuO 及 CaO 组分的原料投入成正比。结果证明样品已经成功引入 Si、Ca 和 P 元素, 且 Cu 元素已经成功替换 Ca 元素, Cu 掺杂量能被有效调控, 故样品为 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CuO}$ 生物活性玻璃。

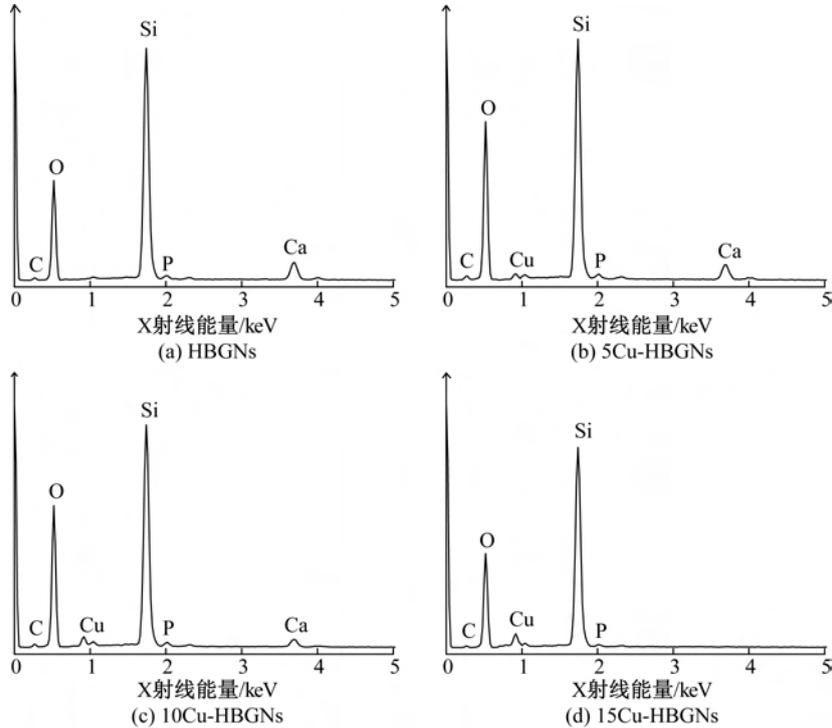


图 6 Cu-HBGNs 的 EDS 图

图 7 和图 8 分别为 Cu-HBGNs 的 FTIR 图谱和 XRD 图谱。如图 7 所示, 样品在 470、805、1100 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰分别为 Si-O-Si 对称弯曲振动峰、Si-O 对称伸缩振动峰、Si-O-Si 非对称伸缩振动峰, 三者均为硅基纳米材料特征峰, 这说明样品符合生物玻璃结构特征。如图 8 所示, 所有样品在 $2\theta =$

$22^\circ\sim 25^\circ$ 处出现了一个无定型 SiO_2 馒头峰, 随后 HBGNs 样品衍射强度衰减平滑, 无晶体特征峰出现, 表明样品表面已成功包覆无机成分; 而 5~15Cu-HBGNs 样品在 $2\theta = 35.66^\circ, 38.82^\circ, 48.86^\circ$ 处出现了明显的 CuO 特征峰, 其强度随掺 Cu 量的增加而增强, 说明引入 HBGNs 的 Cu 元素含量可控。

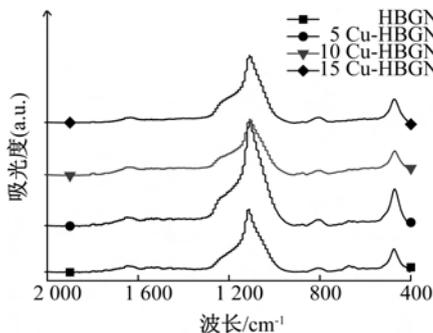


图 7 Cu-HBGNs 的 FTIR 图谱

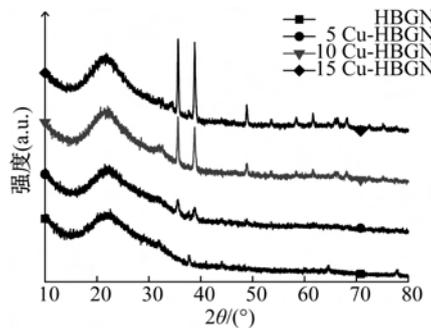


图 8 Cu-HBGNs 的 XRD 图谱

3 结论

以 PAA 为模板剂, 结合溶胶-凝胶法, 通过控制生物玻璃中 CaO、CuO 组分的摩尔比来制备不同掺

杂量的 Cu-HBGNs, 所得主要研究结果如下:

a) 利用改进的溶胶-凝胶技术制备出 Cu-HBGNs 时, 模板剂 PAA 分子所含羧基使其先凝聚成球形, 陆续加入玻璃前驱体后, 硅源所含硅羟基与

羧基分子间的氢键作用及硅源与磷源、钙源、铜源间的聚合交联作用形成了 PAA@Cu-BGNs,再离心煅烧去除 PAA 即得 Cu-HBGNs 粉末;

b)采用不同摩尔比的 CuO 替换相应摩尔比 CaO 的方法实现对 Cu-HBGNs 的可控掺杂,在 SiO₂、P₅O₅ 和 CaO 的摩尔比为 80:5:15 时,分别用 0、5%、10%、15% 摩尔比的 CuO 替换相应摩尔比 CaO 成功制备出 Cu-HBGNs,结果证明 Cu-HBGNs 的壳层为 SiO₂-P₂O₅-CaO-CuO 四组分生物玻璃,其最终掺杂量与 CuO 组分初始添加量成正比;

c)实验调控制备的 Cu-HBGNs 内部含中空、球形规则、表面光滑、粒径均匀、分散性良好,经掺杂后,5~15Cu-HBGNs 的球形结构及中空结构不受影响,甚至球形更规则、单分散性更好,且随着掺 Cu 量的增加,Cu-HBGNs 粒径逐渐减小,孔径、比表面积及孔容均增大。

参考文献:

- [1] Jiang P, Lin H, Xing R, et al. Synthesis of multifunctional macroporous-mesoporous TiO₂-bioglasses for bone tissue engineering[J]. Journal of Sol-gel Science and Technology, 2012, 61(2): 421-428.
- [2] 轩肖娜,朱海霖,陈建勇. 丝素蛋白/纳米生物玻璃复合多孔支架的结构与性能[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 226-231.
- [3] Hench L L. Bioceramics: From concept to clinic[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(7): 1487-1510.
- [4] Du X, He J. Spherical silica micro/nanomaterials with hierarchical structures: Synthesis and applications[J]. Nanoscale, 2011, 3(10): 3984-4002.
- [5] Wang F, Tang Y, Zhang B, et al. Preparation of novel magnetic hollow mesoporous silica microspheres and their efficient adsorption[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 386(1): 129-134.
- [6] Yang Y H, Liu C H, Liang Y H, et al. Hollow mesoporous hydroxyapatite nanoparticles (hmHANPs) with enhanced drug loading and pH-responsive release properties for intracellular drug delivery[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(19): 2447-2450.
- [7] Wu C, Chang J, Xiao Y. Mesoporous bioactive glasses as drug delivery and bone tissue regeneration platforms [J]. Therapeutic Delivery, 2011, 2(9): 1189-1198.
- [8] Pappas G S, Bilalis P, Kordas G C. Synthesis and characterization of SiO₂-CaO-P₂O₅ hollow nanospheres for biomedical applications[J]. Materials Letters, 2012, 67(1): 273-276.
- [9] Li B, Luo W, Wang Y, et al. Bioactive SiO₂-CaO-P₂O₅ hollow nanospheres for drug delivery [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 447: 98-103.
- [10] Wu C, Zhou Y, Xu M, et al. Copper-containing mesoporous bioactive glass scaffolds with multifunctional properties of angiogenesis capacity, osteostimulation and antibacterial activity [J]. Biomaterials, 2013, 34(2): 422-433.
- [11] Ye J, He J, Wang C, et al. Copper-containing mesoporous bioactive glass coatings on orbital implants for improving drug delivery capacity and antibacterial activity [J]. Biotechnology Letters, 2014, 36 (5): 961-968.
- [12] 杜瑞林,常江. 含 Zn, Mg 生物玻璃的制备及性能研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1353-1358.
- [13] Solgi S, Khakbiz M, Shahrezaee M, et al. Synthesis, characterization and in vitro biological evaluation of Sol-gel derived Sr-containing nano bioactive glass [J]. Silicon, 2017, 9(4): 535-542.
- [14] Carta D, Jones J R, Lin S, et al. Neutron diffraction study of antibacterial bioactive calcium silicate sol-gel glasses containing silver [J]. International Journal of Applied Glass Science, 2017, 8(4): 364-371.
- [15] Hu G. Copper stimulates proliferation of human endothelial cells under culture [J]. Journal of Cellular Biochemistry, 1998, 69(3): 326-335.
- [16] Hoppe A, Meszaros R, Stähli C, et al. In vitro reactivity of Cu doped 45S5 Bioglass © derived scaffolds for bone tissue engineering [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(41): 5659-5674.
- [17] Ruparelia J P, Chatterjee A K, Dutttagupta S P, et al. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles [J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4 (3): 707-716.
- [18] Neel E A A, Ahmed I, Pratten J, et al. Characterisation of antibacterial copper releasing degradable phosphate glass fibres [J]. Biomaterials, 2005, 26(15): 2247-2254.
- [19] 孙志娟,陈雪莲,蒋春跃. 自组合法制备中空二氧化硅纳米粒子减反射薄膜 [J]. 无机材料学报, 2014, 29 (9): 947-955.
- [20] 黄世斌,董亚明,郭旭虹. 以纳米球形聚电解质刷为模板制备 PS/SiO₂ 核-壳纳米杂化粒子和 SiO₂ 空心微球 [J]. 华东理工大学学报:自然科学版, 2011, 37(6): 655-658
- [21] 万勇. 二氧化硅空心球及核壳结构的制备与形成机理研究 [D]. 合肥:中国科学技术大学, 2007:1-18.

- [22] 陈晓峰, 王迎军, 赵娜如, 等. 溶胶-凝胶生物玻璃多孔材料显微结构和生物活性的扫描电镜及红外光谱分析 [J]. 电子显微学报, 2003, 22(4): 304-310.
- [23] Zhu Y, Shi J. A mesoporous core-shell structure for pH-controlled storage and release of water-soluble drug [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 103(1/3): 243-249.
- [24] Liu J, Qiao S Z, Budi Hartono S, et al. Monodisperse yolk-shell nanoparticles with a hierarchical porous structure for delivery vehicles and nanoreactors [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(29): 4981-4985.

(责任编辑:刘国金)



MoS₂ 纳米片@碳纳米管中管复合材料的制备及其锂离子电池性能

张天宇, 袁永锋, 郭邵义, 尹思敏

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 为了改善二硫化钼(MoS₂)材料作为锂离子电池负极材料的电化学性能, 对其进行复合改性, 通过二氧化硅和碳前驱体在碳纳米管上的连续沉积, 结合碳化、刻蚀和水热法合成二硫化铜@碳纳米管中管(MoS₂@CTTs)复合材料。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射式电子显微镜(TEM)分析 MoS₂@CTTs 复合材料的物相组成及微观形貌; 通过恒流充放电测试、倍率性能测试和循环伏安测试研究该材料的电化学性能。结果表明: 在 150 mA/g 的电流密度时, 该材料首次放电比容量达到 1057 mAh/g; 经过 175 次循环后, 其放电容量为 856 mAh/g, 容量保持率为 81%。这说明制备所得复合材料具有较高的比容量和优异的循环性能。

关键词: 二硫化钼; 碳纳米管中管; 锂离子电池; 水热法

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0440-07

Preparation of MoS₂ nanosheets-wrapped carbon nanotube-in-nanotube and performance of lithium ion batteries

ZHANG Tianyu, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, YIN Simin

(Faculty of Mechanical Engineering & Automation, Zhejiang

Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical properties of MoS₂ as the cathode material of li-ion battery, it was improved. The MoS₂@CTTs composite was synthesized by continuous deposition of silicon dioxide and carbon precursor on carbon nanotubes and combination of carbonization, etching and hydrothermal methods. The phase composition and morphology of the composite were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical properties of the material were studied through constant current charge-discharge test, multiplier performance test and cyclic voltammetry test. The results show that at the current density of 150 mA/g, the discharge capacity of the material reaches 1057 mAh/g for the first time, while after 175 cycles, the discharge capacity is 856 mAh/g with the capacity retention rate of 81%. This indicates that the prepared composite has high specific capacity and excellent cyclic performance.

Key words: MoS₂; carbon nanotube-in-nanotube; Li-ion batteries; hydrothermal method

0 引言

锂离子电池已经广泛应用于便携式电子产品、

电动汽车和固定储能系统。然而商用石墨作为负极材料的理论容量有限, 已经不能够满足人们的应用需求, 开发新型高性能负极材料来替代商用石墨电

收稿日期: 2018-10-26 网络出版日期: 2018-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602286)

作者简介: 张天宇(1992-), 男, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池材料方面的研究。

通信作者: 袁永锋, E-mail: yuanyf@zstu.edu.cn

极成为了当下的研究热点。近年来的研究发现,过渡族金属硫化物具有较高的理论容量和能量密度^[1-2],将其作为锂离子电池的负极材料有非常好的发展前景。其中,MoS₂的理论容量高达670 mAh/g,同时具有独特的层状结构,层间距较大(0.615 nm),层间范德华力较弱,这有利于初始Li⁺嵌入/脱嵌^[3-4]。但是,由于MoS₂电导率较差,在Li⁺嵌入/脱嵌的过程中,体积膨胀较为明显,从而导致MoS₂循环稳定性变差。这些因素都大大限制了MoS₂在锂离子电池领域中的应用^[5-6]。

针对MoS₂电导率差,体积膨胀明显的问题,现阶段有效的应对方案之一是制备MoS₂纳米材料,然后与碳基体(如多孔碳、碳纳米管、石墨烯等)进行复合^[7-9]。例如,可控尺寸MoS₂/石墨烯复合材料^[10]和泡沫状MoS₂/还原氧化石墨烯三维结构^[11]已被报道用于高性能锂离子电池。碳纳米管(CNTs)具有良好的导电性、优异的机械性能和极高的比表面积,应用于锂离子电池能够充当优良导电基体并且提供足够的结构支撑。然而,半导体MoS₂壳层会增加CNTs之间的接触电阻,同时CNTs对于MoS₂体积变化的调节作用有限。因此,本文提出了以碳纳米管中管(Carbon nanotube-in-tube,CTT)为基体,合成由CTTs负载MoS₂纳米片的复合纳米材料作为LIBs负极的构思。CTTs中的内芯CNT为复合纳米结构提供了新的导电路径,能够改善复合材料之间的接触电阻。同时,CTTs的空心结构可以很好地适应循环过程中MoS₂的体积变化。

1 实验部分

1.1 实验试剂

碳纳米管(分析纯,国药集团化学试剂公司),正硅酸乙酯(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司),间苯二酚(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司),甲醛(分析纯,浓度37%~40%,杭州高晶精细化工有限公司),氟化氢铵(分析纯,浓度98.5%,上海阿拉丁生化科技控股有限公司),钼酸钠(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硫代乙酰胺(分析纯,上海麦克林生化科技有限公司)。

1.2 CNTs表面功能化处理

本文制备的复合材料是基于CNTs的包覆以及刻蚀等后续处理进行复合的,所以必须对CNTs预先进行表面功能化处理,以除去CNTs表面的杂质,并使其表面出现部分含氧官能团(如

-COOH),由此来改变其亲水性,为后续的包覆及生长提供基础^[12]。具体的处理方法如下:配置6 mol/L的稀硝酸溶液,取50.00 mL于锥形瓶中,向其中加入0.5 g CNTs,同时进行磁力搅拌,将锥形瓶移入70 °C水浴条件下,冷凝回流2.5 h,然后将沉淀物与液体离心分离,分别用无水乙醇和去离子水洗涤多次。将产物置于恒温烘箱中60 °C干燥12.0 h,得到的表面功能化处理后的CNTs。

1.3 MoS₂@CTTs复合材料的制备

将110 mg表面功能化处理后的CNTs分散在130.00 mL无水乙醇和16.00 mL去离子水中,超声分散0.5 h。然后向溶液中加入2.00 mL氨水同时进行搅拌。接下来将1.50 mL正硅酸乙酯分散在30.00 mL无水乙醇中,一起加入到黑色溶液中,在室温下持续搅拌24.0 h。将产物离心分离,得到的CNTs@SiO₂沉淀用去离子水洗涤三次,置于烘箱中70 °C下干燥12.0 h。再将300 mg CNTs@SiO₂分散在110.00 mL去离子水和48.00 mL乙醇溶液中,依次加入0.32 g间苯二酚,0.45 mL甲醛和1.00 mL氨水,在30 °C水浴条件下反应16.0 h。将产物离心分离,用无水乙醇洗涤3次,烘干。将干燥后的产物置于管式炉中进行碳化,在氩气氛围保护下,以2 °C/min的升温速率升温至800 °C保温2.0 h,得到产物CNT@SiO₂@C。取50 mg氟化氢铵分散在200.00 mL去离子水中,置于80 °C水浴条件下使氟化氢铵充分溶解,加入200 mg CNTs@SiO₂@C在80 °C水浴下搅拌3.0 h,去除二氧化硅,将产物离心分离并用去离子水洗涤5次,70 °C干燥12.0 h。将40 mg Na₂MoO₄和80 mg硫代乙酰胺溶于20.00 mL去离子水中,取20 mg去除二氧化硅后的产物添加到溶液中搅拌2.0 h。然后将混合物转移到水热反应釜中,200 °C下保温24.0 h,将产物离心分离并洗涤烘干,即得到产物MoS₂@CTTs。

1.4 仪器与设备

利用D8 discover型X-射线衍射仪(XRD,德国Bruker公司)对MoS₂@CTTs复合材料的晶体结构进行表征。利用Ultra 55型场发射扫描电镜(SEM,德国Carl Zeiss公司)和JEM-2100型透射式电子显微镜(TEM,日本电子株式会社)对复合材料的形貌及显微结构进行表征。使用PARSTAT2273型普林斯顿电化学工作站和CT-2001 A型新威电池测试仪对锂离子电池进行电化学性能测试。

1.5 锂离子电池的组装

将活性物质,导电剂乙炔黑,粘结剂 PVDF 按 8:1:1 的质量比,溶解于溶剂 1-甲基-2-吡咯烷酮中制成浆料,充分研磨,混合均匀。将配好的浆料均匀的涂抹在预处理过的铜片上,烘干之后作为测试电池的负极,金属锂片为对电极,聚乙烯复合膜为隔膜,1 mol/L LiPF_6 溶液为电解液,在高纯氩气手套箱(MB-10-G)中组装成 CR2025 型纽扣电池。将封装好的电池静置 24.0 h 后进行电化学性能测试。恒流充放电测试条件:电流密度 0.2 C,工作电压范围 0.01~3.00 V;循环伏安测试条件:扫描电位窗口 0.0~3.0 V,扫描速率 0.2 mV/s。

2 结果与分析

2.1 物相表征

图 1 是 MoS_2 @CTTs 复合材料的 XRD 和 EDS

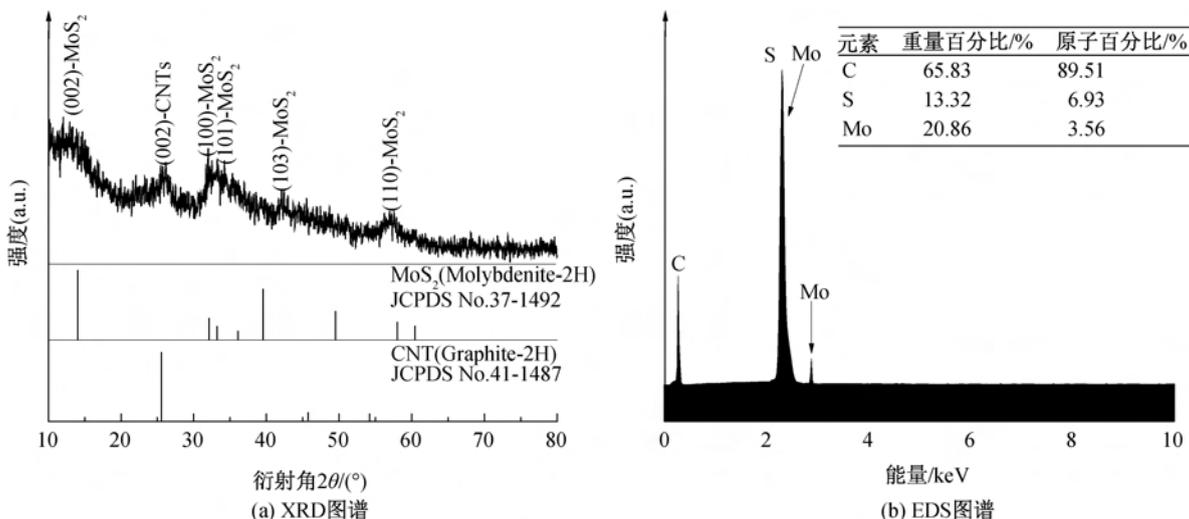


图 1 MoS_2 @CTTs 复合材料的 XRD 图谱和 EDS 能谱图

2.2 形貌表征

图 2 为 MoS_2 @CTTs 样品在制备各阶段的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片。其中,图 2(a)为表面功能化处理后的 CNTs 的扫描电镜照片,照片中 CNTs 的直径约 20~40 nm,长度可达几微米。图 2(b)为制备的 CTTs 的扫描电镜照片,可以看出其外观形貌与 CNTs 相似,但直径增大到 100~150 nm,并且可以清楚地观察到内层 CNTs 和外层的非晶碳层,说明 CNTs 在 CTTs 内部受到很好的约束,复合材料结构强度高,外层碳壳未出现坍塌破损的情况。图 2(c)为 CTTs 的透射电镜照片,可以观察到一个或两个碳纳米管被封装在一个更大的碳管中,外层碳管为非晶碳质,壳体厚度约 10 nm,

结果。图 1(a)为 MoS_2 @CTTs 复合材料的 XRD 图谱,在 26° 处的衍射峰对应于内芯 CNTs,相应的 PDF 卡片为 JCPDS No.41-1487。在 14.4° 、 32.7° 、 33.5° 、 39.5° 和 58.3° 的衍射峰分别对应于 MoS_2 纳米片的(002)、(100)、(101)、(103)、(110)晶面,相应的 PDF 卡片为 JCPDS No.37-1492。在 10° 左右的位置还观察到了一个较宽的馒头峰,证明了材料中有非晶碳存在,对应于 CTTs 外层的碳壳。通过上述 XRD 的测试结果可以初步确定,该材料的物相组成为 CNTs,非晶碳和 MoS_2 纳米片。图 1(b)为 MoS_2 @CTTs 复合材料的 EDS 图谱,其中 S 和 Mo 元素在 2.3 keV 处的峰位重合,通过 EDS 的结果可以确定复合材料中只含有 C、S、Mo 三种元素,证明了该材料中不存在其他杂质元素,其中 C 元素质量占比为 65.83%,S 元素和 Mo 元素分别为 13.32% 和 20.86%。

内外层碳管之间空心层厚度 10~20 nm 左右。同时也能观察到 CTTs 之间的连接,这种连接有利于降低 CTTs 之间的接触电阻,改善复合材料的电导率。图 2(d)为 MoS_2 @CTTs 复合材料的扫描电镜照片,与 CTTs 的扫描电镜照片对比来看, MoS_2 @CTTs 复合材料的表面形貌略显粗糙,经过水热反应在 CTTs 表面生长了 MoS_2 之后,CTTs 被许多片状材料均匀包裹,形成了 MoS_2 纳米片层,同时 MoS_2 纳米片相互搭接,这也达到了缩短 Li^+ 扩散路径的目的。图 2(e)为 MoS_2 @CTTs 复合材料的透射电镜照片,卷曲的 MoS_2 纳米片均匀包覆在 CTTs 表面。CTTs 和 MoS_2 纳米片之间有足够的结合强度,这改善了材料整体的电导率和电化学反

应动力。大多数 MoS₂ 纳米片向外裸露,这有利于 MoS₂ 与电解质的接触以及 Li⁺ 存储。在对应的高分辨透射电镜照片图 2(f)中,可以清晰的观察到

MoS₂ 的层状结构,晶面间距为 0.65 nm,对应于 MoS₂ 的(002)晶面,证明 MoS₂ 的结晶度很高,结构很完整。

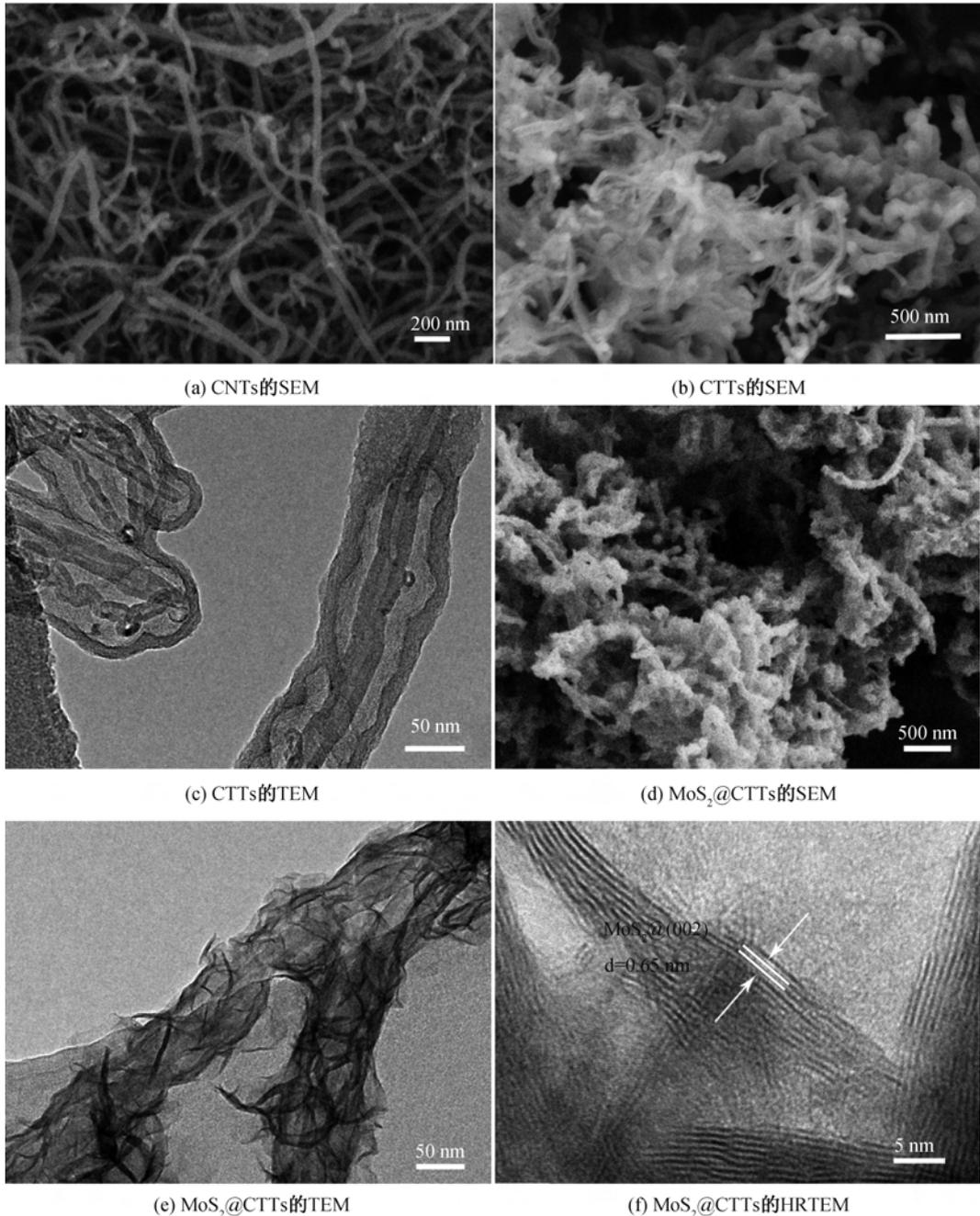


图 2 MoS₂@CTTs 样品制备各阶段的扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)照片

2.3 电化学性能测试

图 3 为 MoS₂@CTTs 复合材料的电化学性能测试图。图 3(a)为该材料在电流密度为 150 mA/g 时前三个循环的充放电曲线,电压范围为 0.01~3.00 V。首次放电曲线在 1.56 V 和 0.65 V 左右出现了两个电压平台区,分别对应于 Li⁺ 嵌入 MoS₂ 和 MoS₂ 转化为金属 Mo 颗粒嵌入到 Li₂S 基体中

两个过程。首次充电曲线在 1.79 V 和 2.22 V 处显示出两个不同的电压平台。前者是由 Mo 到 Mo⁴⁺ 再到 Mo⁶⁺ 的多步氧化反应引起的。后者则对应于 Li₂S 中 S²⁻ 氧化为单质 S 的过程,同样的电极反应也发生在其他以 MoS₂ 为基础的电极材料中。在第 2 个循环中,放电曲线在 2.12 V 和 1.46 V 处出现了两个新的电压平台。前者归因于单质 S 重新转化

为 Li_2S , 后者是 Mo^{6+} 发生还原反应的结果。它们分别与 2.22 V 和 1.79 V 的电压平台配对, 形成了两对可逆氧化还原反应 $\text{S}/\text{Li}_2\text{S}$ 、 Mo/Mo^{6+} 。接下来两个循环的充放电曲线高度重合, 表明 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 电极材料具有很好的可逆性。

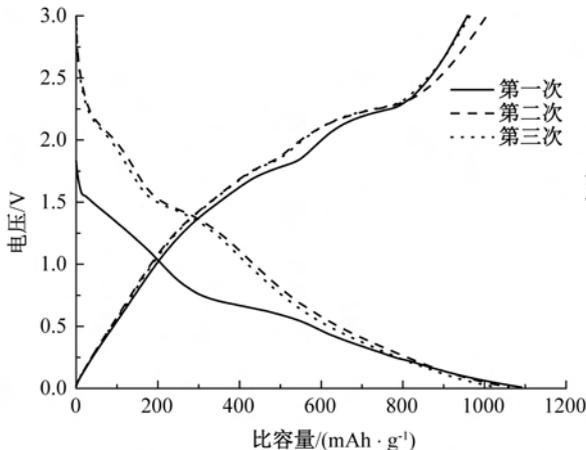
图 3(b) 是 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料的循环伏安 (CV) 曲线。该过程在 0.01~3.00 V 的电压区间进行测试。在第一个循环中, 两个还原峰分别位于 1.35 V 和 2.00 V, 其中 1.35 V 处的峰对应于 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 还原为金属 Mo 的过程, 而 2.00 V 的峰则对应于 S 单质还原为 Li_2S 。在第二个循环出现两个氧化峰分别在 1.90 V 和 2.33 V, 位于 1.89 V 处的氧化峰对应于金属 Mo 氧化为 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$, 同时, 出现在 2.33 V 处的峰则对应于 Li_2S 中 S^{2-} 氧化为 S 单质的过程。两对氧化还原峰表明了 MoS_2 的分步锂化过程, 与充放电曲线的结果相匹配。后续循环的氧化还原峰基本重合, 这说明了该材料具有较好的电化学可逆性, 但氧化还原峰位置出现轻微的偏移且渐趋稳定, 峰间距缩小, 这说明碳纳米管中管的负载减小了该复合材料电极的极化, 这是因为碳纳米管中管改善了材料的电导率, 缩短了离子扩散路径, 提高了电子传输效率。

图 3(c) 是 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料在 150 mA/g 的电流密度下, 175 次恒流充放电循环性能及库伦效率图。首次循环的放电容量为 1057 mAh/g, 充电容量为 1042 mAh/g, 库伦效率高达 98.6%。由于 Li^+ 的嵌入扩大了 MoS_2 的层间距, 同时也促进了更多的 Li^+ 嵌入到在 MoS_2 中, 所以在初始的 10 个循环中, 放电容量逐渐增加到 1102 mAh/g。随后放电容量开始下降, 在第 67 个循环

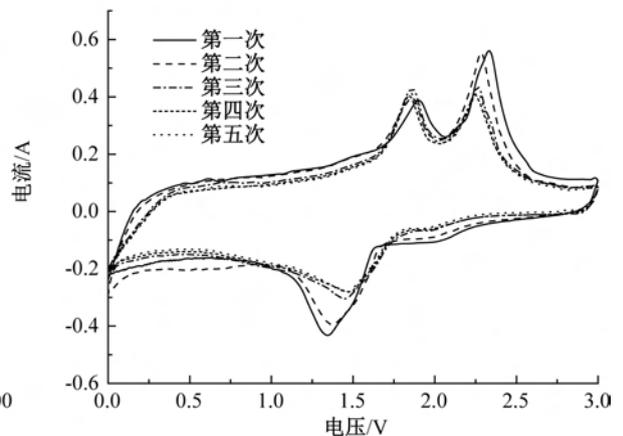
处, 放电容量达到最低值的 486 mAh/g。随后放电容量开始逐渐升高, 这是由于凝胶状聚合物层的形成引起的, 还可能与锂离子的界面存储和电化学活化有关, 类似的现象已在其他文献中有过报道^[13-14]。在第 175 次循环时, 充放电容量分别增加到 895 mAh/g 和 856 mAh/g, 库伦效率为 101.5%, 容量保持率为 81%。在已有报道的类似材料中, 石墨烯@CNT@ MoS_2 泡沫材料在 200 次循环后放电容量为 600 mAh/g^[15], MoS_2 /石墨烯纳米胶囊在 200 次循环后放电容量为 706 mAh/g^[16], MoS_2 /碳纳米片在 220 次循环后容量为 831 mAh/g^[17], 而 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料优于上面已报道过的几种材料, 展现出了 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 作为 LIBs 负极材料的潜力。

图 3(d) 是 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料的倍率性能及库伦效率图。在 0.075、0.150、0.375、0.750 A/g 和 1.500 A/g 的电流密度下, 平均放电比容量分别为 1209、1117、876、583 mAh/g 和 343 mAh/g。当电流密度重新降至 0.075 A/g 时, 放电容量达到 1091 mAh/g, 恢复到初始 0.075 A/g 电流密度下比容量的 90.3%, 这表明了 $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料具有良好的可逆性和非常优良的倍率性能。

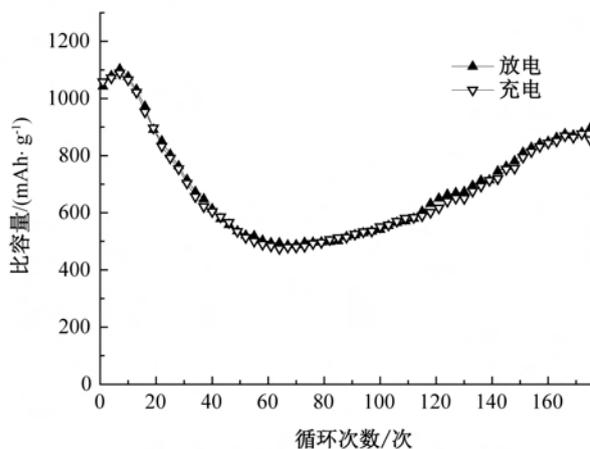
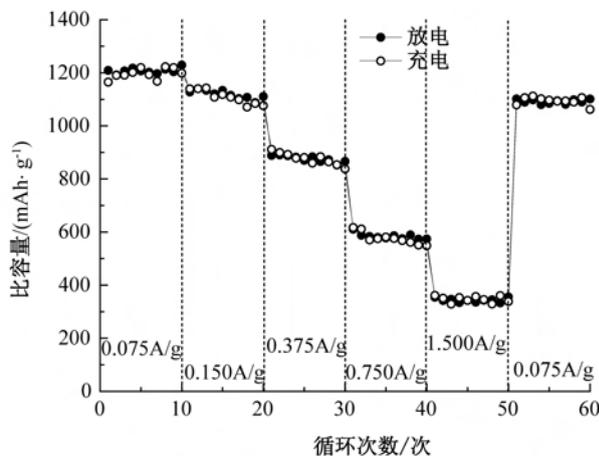
$\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 良好的储锂性能归因于合理的结构设计。 MoS_2 的二维纳米片状结构促进了电解液的渗透, MoS_2 充分的接触, MoS_2 纳米片相互交织搭接在一起, 这缩短了 Li^+ 扩散路径, 形成了丰富的锂化位点。 MoS_2 纳米片与碳基体之间紧密结合, 提高了 MoS_2 的导电性。CTTs 的空心结构使碳基体对 MoS_2 的体积变化有更强的适应能力, 也增强了 MoS_2 的循环稳定性和倍率性能。



(a) $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料前三个循环的充放电曲线



(b) $\text{MoS}_2 @ \text{CTTs}$ 复合材料的循环伏安曲线

(c) MoS₂@CTTs复合材料的恒流充放电曲线(d) MoS₂@CTTs复合材料的倍率性能曲线图 3 MoS₂@CTTs 复合材料的电化学性能测试图

3 结 论

本文采用了 CTTs 作为基底,通过二氧化硅和碳前驱体的连续沉积,配合刻蚀法、水热法制备出了均匀包覆的 MoS₂@CTTs 复合材料,并将其作为锂离子电池的负极。在电化学性能测试中,该复合材料经过 175 次循环,依旧保有 856 mAh/g 的放电比容量,库伦效率达 101.5%,容量保持率 81%,表现出了优良的循环稳定性和较高的比容量;在 MoS₂@CTTs 复合材料中,碳纳米管中管交织成网,为整个结构提供导电基础,同时也为表面负载的 MoS₂ 提供了足够的强度支撑,而其中的空心结构又为 MoS₂ 的体积效应提供了足够的适应空间,改善了 MoS₂@CTTs 材料的电化学性能。

参考文献:

[1] Ye L W, Yuan Y F, Wang L N, et al. NiCo₂S₄/Co₃S₄ heterogeneous double-shelled nanocages for high-performance electrochemical energy storage[J]. Material Letter, 2018,229:152-155.

[2] 阎鑫, 闫从祥, 赵鹏, 等. 类石墨烯结构二硫化钼纳米片的研究进展[J]. 中国铝业, 2015(5):48-53.

[3] Ding Y, Huang N, Yan S, et al. A MoS₂/sulfur-doped carbon sphere nanohybrid catalyst with high-efficiency electrocatalysis for flexible counter electrodes [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018,767:848-855.

[4] 王谭源, 申兰耀, 左自成, 等. 二硫化钼二维材料的研究与应用进展[J]. 新材料产业, 2016(2):54-57.

[5] Yang Y, Cheng D, Chen S, et al. Construction of hierarchical NiCo₂S₄@Ni(OH)₂ core-shell hybrid nanosheet arrays on Ni foam for high-performance aqueous hybrid supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2016,193:116-127.

[6] Ding P, Sun Y, Li X, et al. MoS₂ nanosheets on B, N co-doped graphene nanosheets for active lithium storage [J]. Material Letters, 2018,213:162-165.

[7] Zhou J, Qin J, Zhang X, et al. 2D space-confined synthesis of few-layer MoS₂ anchored on carbon nanosheet for lithium-ion battery Anode[J]. Acs Nano, 2015, 9(4):3837-3848.

[8] Li J, Hou Y, Gao X, et al. A three-dimensionally interconnected carbon nanotube/layered MoS₂ nanohybrid network for lithium ion battery anode with superior rate capacity and long-cycle-life [J]. Nano Energy, 2015, 16:10-18.

[9] Wang G, Zhang J, Yang S, et al. Vertically aligned MoS₂ nanosheets patterned on electrochemically exfoliated graphene for high-performance lithium and sodium storage[J]. Advanced Energy Materials, 2018,8 (8):1702254.

[10] He P, Zhao K, Huang B, et al. Mechanically robust and size-controlled MoS₂/graphene hybrid aerogels as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(6):4482-4493.

[11] You Y, Ye Y, Wei M, et al. Three-dimensional MoS₂/rGO foams as efficient sulfur hosts for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,355:671-678.

[12] 李东泽, 卢秀萍, 胡静雯, 等. 多壁碳纳米管的表面功能化及分散性研究[J]. 功能材料, 2015, 46(11): 11051-11055.

[13] Zhou X, Wan L J, Guo Y G. Synthesis of MoS₂ nanosheet-graphene nanosheet hybrid materials for stable lithium storage[J]. Chemical Communications, 2013, 49(18): 1838-1840.

[14] Li S, Tang H, Ge P, et al. Electrochemical

investigation of natural ore molybdenite (MoS_2) as a first-hand anode for lithium storages[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(7):6378-6389.

[15] Ren J, Ren R, Lv Y, et al. A flexible 3D graphene@CNT@ MoS_2 hybrid foam anode for high-performance lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 419-424.

[16] Dong Y, Jiang H, Deng Z, et al. Synthesis and assembly of three-dimensional MoS_2 /rGO nanovesicles

for high-performance lithium storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 350:1066-1072.

[17] Chen B, Lu H, Zhao N, et al. Facile synthesis and electrochemical properties of continuous porous spheres assembled from defect-rich, interlayer-expanded, and few-layered MoS_2 /C nanosheets for reversible lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 387: 16-23.

(责任编辑:刘国金)



核壳型 ZIF-67 派生非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的制备及其锂离子电池性能

彭兴元, 袁永锋, 郭绍义, 尹思敏

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 采用水浴法在 ZIF-67 派生非晶 C 压缩多面体上生长 MnO₂ 纳米片材料, 利用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 分析样品的物相组成和微观形貌, 并作为负极材料制成锂电池, 通过恒流充放电和循环伏安法研究该锂电池性能。研究表明: ZIF-67 派生非晶 C 多面体上成功生长了 MnO₂ 纳米片阵列, 纳米片高约 150 nm, 厚约 5~15 nm; 在电流密度 0.1 C 时, 非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的首次放电比容量可达 944.60 mAh/g, 200 次循环后放电比容量依旧保持在 625.00 mAh/g, 表明该复合材料具有较高的比容量和良好的循环性能。

关键词: ZIF-67; 碳多面体; MnO₂ 纳米片阵列; 锂离子电池

中图分类号: O614.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0447-06

Preparation of core-shell amorphous C polyhedron derived from ZIF-67@MnO₂ nanosheet array composite and performance of lithium-ion batteries

PENG Xingyuan, YUAN Yongfeng, GUO Shaoyi, YIN Simin

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

Abstract: The MnO₂ nanosheet material was grown on the amorphous C polyhedron derived from ZIF-67 (ZIF-67-C@MnO₂) by water bath method. The phase composition and microtopography of the sample were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). MnO₂ nanosheet material was used as negative electrode material to produce lithium battery. The performance of lithium battery was investigated through constant current charging-discharging and cyclic voltammetry method. The results showed that MnO₂ nanosheet arrays successfully grow on amorphous C polyhedron derived from ZIF-67. The height of nanosheet is about 150 nm and the thickness is about 150 nm. When the current density was 0.1 C, the first discharge specific capacity of ZIF-67-C@MnO₂ nanosheet array could reach 944.60 mAh/g, and the discharge specific capacity of the material after 200 cycles is still maintained at 625.00 mAh/g. This indicates that the composite has high specific capacity and good cycling performance.

Key words: ZIF-67; C polyhedron; MnO₂ nanosheet arrays; lithium-ion battery

收稿日期: 2018-10-11 网络出版日期: 2018-12-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51602286)

作者简介: 彭兴元 (1993-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池电极材料方面的研究。

通信作者: 袁永锋, E-mail: yuanyf@zstu.edu.cn

0 引言

锂离子电池具有电压高、能量高、循环寿命长、无记忆效应等优点,在移动电源、便携式电子设备、电动工具等领域得到广泛应用,特别在纯电动汽车、插电式混合动力汽车、电动自行车、轨道交通及航空航天等交通领域中的应用备受关注^[1-2]。为了满足工业的发展,人们对可持续和可再生电力存储资源的需求快速增长,锂离子电池作为电力存储器件受到了越来越多的关注^[3-5]。目前影响锂电池发展的因素有很多,其中负极材料的影响最为重要。过渡金属氧化物与传统石墨负极材料相比有很多优势,其中二氧化锰(MnO_2)具有理论容量高(1230 mAh/g)^[6]、成本低廉,安全性高等优势,具有很大吸引力,但 MnO_2 仍然存在如初始库仑效率低、容量衰减快等缺点^[7-9]。许多团队致力于制备导电碳材料复合纳米 MnO_2 ,从而来提高锂电池的循环性能。邹敏敏等^[10]采用软模板法制备了 $\alpha\text{-MnO}_2/\text{CNTs}$ 纳米材料,与纯 MnO_2 纳米纤维相比, $\alpha\text{-MnO}_2/\text{CNTs}$ 纳米材料具有更大的初始比容量,在电流密度为30 mA/g下放电容量达到275.3 mAh/g,这远高于纯 MnO_2 纳米纤维的比容量,但材料循环性能较差。近年来,研究人员为了得到比容量更高,循环性能更优异的 MnO_2 ,将 MnO_2 制成三维多孔结构,以获得更大的比表面积。例如Li等^[11]通过真空冷冻干燥法制成 $\text{CNTs}/\text{RGO}@\text{MnO}_2$ 三维分级多孔导电复合材料,通过电化学测试发现,复合材料表现出了优良的储能性能和良好的循环稳定性。

沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs)是一类具有微孔网络结构的类沸石材料^[12]。ZIFs因其孔隙率高、比表面积大^[13-14]、稳定性高而受到科研工作者的关注。本文尝试利用ZIF-67作为前驱体,碳化后形成多孔三维碳多面体,再采用水浴法与 KMnO_4 反应在碳多面体上生长 MnO_2 纳米片阵列,得到核壳型非晶C压缩多面体 $@\text{MnO}_2$ 纳米片阵列复合材料,利用EDS、SEM、TEM研究其物相组成、微观形貌,并制成锂电池进行循环伏安、恒流充放电和倍率测试来研究其锂电池性能。

1 实验

1.1 实验材料

六水合硝酸钴(分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司),2-甲基咪唑(分析纯,上海阿拉丁生化

科技股份有限公司),甲醇(分析纯,杭州高精细化工有限公司),高锰酸钾(分析纯,上海三鹰化学试剂有限公司)。

1.2 仪器与设备

能量色散X射线光谱仪(EDS,日本JEOL公司),X射线衍射仪ARLXTRA型(XRD,瑞士Thermo ARL公司),场发射扫描电镜(SEM, Ultra55, Carl Zeiss SMT Pte Ltd),透射电子显微镜(TEM,日本JEOL公司),普林斯顿电化学工作站(PARSTAT2273,阿美特克有限公司),新威电池测试仪(CT-4008-5V10Ma-164,深圳新威电子有限公司)。

1.3 制备ZIF-67派生的非晶C压缩多面体

将40 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和160 mmol 2-甲基咪唑分别溶于100 mL甲醇,将2-甲基咪唑的甲醇溶液倒入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的甲醇溶液并搅拌10 min,静置24.0 h后离心分离紫色粉末,甲醇洗涤3次,在70 °C干燥6.0 h,得到ZIF-67。将其放入石英管式炉,在氩气保护下,以2 °C/min的速率升温至600 °C,保温2.0 h,冷却至室温,得到黑色粉末材料。

1.4 制备非晶C多面体 $@\text{MnO}_2$ 纳米片阵列复合材料

取50 mg上述黑色粉末分散于90 mL去离子水,超声10.0 min,得到分散均匀的溶液;称50 mg高锰酸钾溶于90 mL去离子水,再倒入前者溶液,把溶液放入60 °C恒温水浴中反应7.5 h,然后将溶液离心分离,用去离子水洗三遍,再置于烘箱60 °C烘12.0 h,即得到非晶C多面体 $@\text{MnO}_2$ 纳米片阵列复合材料。

1.5 材料结构表征

通过能量色散X射线光谱仪(EDS)和X射线衍射仪(XRD)分析产物的组成及其含量。产物的微观形貌使用场发射扫描电镜(SEM)表征,测试条件为真空度小于 5.0×10^{-3} Pa,加速电压3 kV。透射电子显微镜(TEM),真空度小于 4×10^{-3} Pa,操作电压200 kV。

1.6 锂离子电池组装和电化学性能测试

将活性材料,粘结剂PVDF,导电剂乙炔黑按质量8:1:1的比例,溶解于溶剂1-甲基-2-吡咯烷酮中,混合均匀。将制得的浆料均匀涂抹于Cu片上,烘干称重后作为负极,金属锂片为对电极,隔膜聚乙烯复合膜,电解液1 mol/LLiPF₆溶液。在高纯氩气手套箱(MB-10-G)中组装成CR2025组

扣电池。封装好的电池静置 24.0 h 后再进行电化学性能测试。电化学性能测试使用普林斯顿电化学工作站 (PARSTAT2273) 和新威电池测试仪 (CT-4008-5V10Ma-164) 进行。恒流充放电条件: 电流密度 0.1 C, 电压范围 0.01~3.00 V; 循环伏安条件: 扫描电位窗口 0.00~3.00 V, 扫描速率 0.1 mV/s。

2 结果与分析

2.1 核壳型非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的物相分析

为了揭示 ZIF-67 派生的非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的基本组成及其含量, 进行了 EDS 分析, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 能谱中显示出 Mn、O、C 和 Co 四种元素的峰。综合三个不同位置的 EDS 分析, Mn、Co、O 的平均原子比是 1.00:2.37:4.57, 其中 Mn 与 O 的平均原子比超过了 1:2。这是由于 C 多面体中的纳米 Co 发生了氧化, 导致了氧的含量增加。

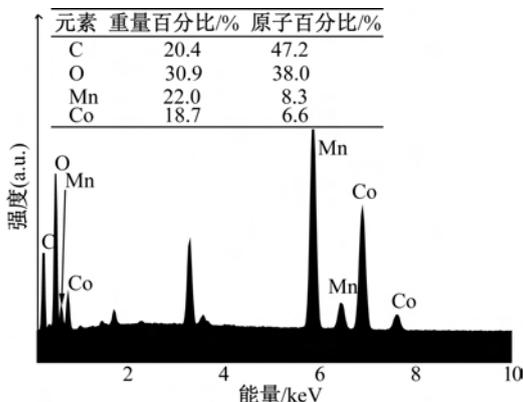


图 1 核壳型 ZIF-67 派生的非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的能谱

为了进一步确定材料的物相组成, 对样品进行了 XRD 物相分析, 结果如图 2 所示。结果发现: 样品在 12.7°、28.8°和 66.7°处的衍射峰与 MnO₂ 的标

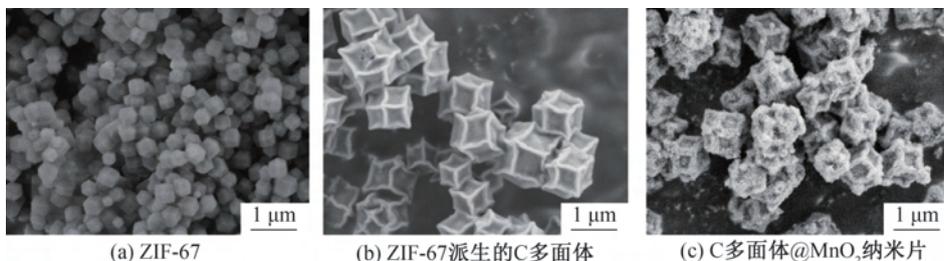


图 3 非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料各个阶段的扫描电镜照片

图 4 展示了非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的透射电镜照片。从图 4(a) 中发现,

准卡片 (JCPDS No.44-0141) 一致, 分别对应 MnO₂ 的 (110)、(310) 和 (112) 晶面。此外, 样品在 36.8° 处的衍射峰与 Co₃O₄ 的标准卡片 (JCPDS No.43-1003) 一致, 对应 Co₃O₄ 的 (311) 晶面。

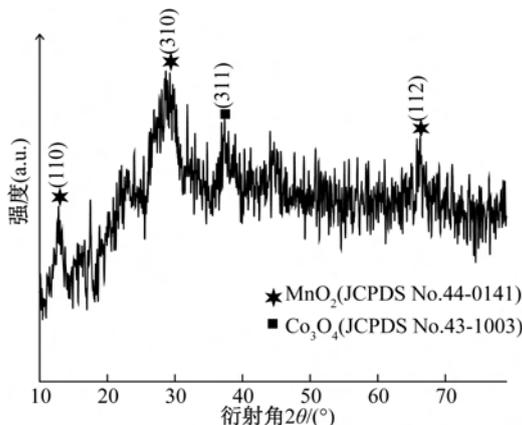


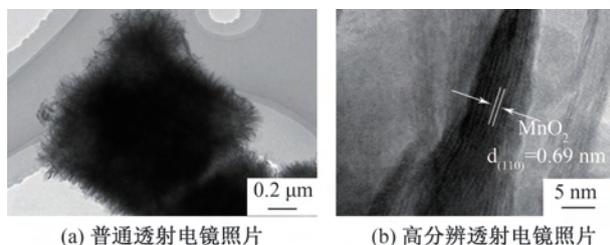
图 2 核壳型 ZIF-67 派生的非晶 C 压缩多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的 XRD 图谱

2.2 核壳型非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的形貌表征

图 3 为非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料在制备各个阶段的扫描电镜照片。其中图 3(a) 为 ZIF-67 的 SEM 照片, 可以清晰的看出 ZIF-67 是具有光滑表面的菱形十二面体, 平均粒径约 800 nm。图 3(b) 为 ZIF-67 碳化后的 SEM 照片, 因为碳化导致体积收缩, 所以多面体的所有表面都是凹陷的, 边缘被压缩并突出。碳化的 ZIF-67 看起来像一个黑色的灯笼果。图 3(c) 所示为非晶 C 多面体上生长 MnO₂ 纳米片阵列的 SEM 照片。可以发现 C 多面体的外表面生长出一层 MnO₂ 纳米片, 在 C 多面体边缘生长尤为明显。生长茂密无法看到基底, 但仍然可以粗略分辨出多面体的形状, 整体结构未发现结构崩塌, 支撑了外层材料的生长。外层纳米片之间生长形成了互相交错的结构, 导致复合材料的结构强度得到了更好的提高。

MnO₂ 纳米片阵列在 C 多面体上均匀生长, 形成典型的核-壳结构, MnO₂ 纳米片阵列的高度约为

150 nm。在高分辨透射电镜(HRTEM)图像(如图4(b))中,可以看到 MnO_2 纳米片的厚度大概 5~15 nm;可清晰分辨 MnO_2 的晶纹,晶面间距 0.69 nm,对应于 MnO_2 (PDF 卡片 72-1982) 的 (110)晶面。



(a) 普通透射电镜照片 (b) 高分辨透射电镜照片

图4 非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料的透射电镜照片

制备该复合材料的反应机理如反应方程式如式(1)所示。在反应过程中 KMnO_4 把 C 氧化成 CO_2 , 同时 KMnO_4 自身被还原成 MnO_2 , 反应生成的 MnO_2 纳米片均匀的生长在 ZIF-67 派生的 C 多面体上。



2.3 核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料的电化学性能测试

图 5(a)为核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列初始三个循环的循环伏安(CV)曲线,其在 0.01~3.00 V 的电压区间中以 0.2 mV/s 的扫描速率进行测试。在第一次扫描时,复合材料的 CV 曲线显示出一个较强的还原峰位于 0.47 V,对应于 MnO_2 还原为 MnO ($\text{MnO}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO} + \text{Li}_2\text{O}$) 和 MnO 进一步还原为 Mn 纳米颗粒 ($\text{MnO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} + \text{Li}_2\text{O}$)。该还原峰在第三个循环左移至 0.27 V,是由于 Li_2O 和金属锰的形成而产生不可逆的结构改变^[8]。在氧化过程中,可以观察到在 1.23 V 和 2.06 V 处有两个较强的氧化峰,这表明电化学氧化反应分两步进行, Mn 纳米颗粒被氧化成 Mn^{2+} 和 Mn^{2+} 氧化成 Mn^{4+} 。第二,三循环较第一循环在电压 0.47 V 和 1.23 V 处峰值电流减弱明显,这可能与电极材料表面 SEI 膜(固体电解质界面膜)的形成有关。第二和第三循环的 CV 曲线中峰的位置变化不大,说明复合材料内部结构趋于稳定^[15-17]。

图 5(b)为核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列在电流密度 0.1 C 下的恒流充放电曲线,电压范围 0.01~3.00 V。首次充放电比容量分别为 795.20 mAh/g 和 944.60 mAh/g,库伦效率为

84.2%;第二次充放电比容量分别为 841.40 mAh/g 和 871.80 mAh/g,库伦效率为 96.5%;第三次充放电比容量分别为 815.40 mAh/g 和 877.80 mAh/g,库伦效率为 92.8%。充放电曲线可以分成三个不同的区域,第一个区域是 3.00 V 至 1.50 V 的电压急剧下降区域,这对应于 Li 均匀溶入材料内部,直至 Li 在 MnO_2 中的固溶极限。第二区域是 1.50 V 至 0.50 V 的电压平台区域,其与 Li^+ 嵌入反应有关。在该区域,发生两相反应,在贫锂相和富锂相之间达到平衡,电压平台看起来更像流线型,没有观察到拐点。这意味着对于非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料,不需要额外的过电位来驱动富锂相的初始成核。这个结果可能是由于 MnO_2 与碳的复合引起了反应动力学的增强,显著增加了 MnO_2 的电导率。第三区域是低于电压平台的斜坡电压下降区域。在第一次充电过程中,有两个平台在 1.23 V 和 2.06 V 附近,对应于 CV 曲线中的两个氧化峰。在放电过程中都观察到位于 0.50-1.00 V 的平台,表明 MnO_2 电极的可逆还原反应很稳定。

图 5(c)显示了核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料的倍率性能。在电流密度 0.1 C,对应的平均放电比容量为 596.34 mAh/g,当电流密度增大到 0.2 C 时,平均放电比容量为 403.04 mAh/g,相较于电流密度为 0.1 C 时比容量衰减了 32.4%;电流密度继续增加到 0.5 C 时,放电比容量降到 211.48 mAh/g,其比容量保持率为电流密度 0.2 C 时的 50.5%;显示出的优良的倍率性能主要是由于非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料具有足够的结构强度,高导电的 ZIF-67 派生的非晶态 C 多面体为复合材料的提供了内部结构支持,材料的电导率得到了提高;在非晶 C 多面体的外表面生长的 MnO_2 纳米片使每片 MnO_2 都可以接触到电解液,纳米片两侧充分接触电解液, Li^+ 离子的扩散路径缩短了,材料的电化学反应活性增大了;并且由于纳米片的尺寸效应,在充放电反应中 MnO_2 材料的体积变化具有更强的适应能力,提高了复合材料的结构稳定性。

图 5(d)为核壳型非晶 C 多面体@ MnO_2 纳米片阵列复合材料在 0.1 C 的电流密度下,200 次恒流充放电循环性能及库伦效率图。首次循环的放电容量为 944.60 mAh/g,充电容量为 795.20 mAh/g,库伦效率高达 84.2%。表现出了高的初始比容量。前 15 次循环比容量衰减严重是由于电解

液的分解以及电极材料表面形成一层 SEI 膜。从第 25 个循环开始直到 200 个循环, 电池的充放电比容量都保持在一个较稳定的水平。200 个循环后充放电比容量仍旧有 606.25 mAh/g 和 625.00 mAh/g, 表现出较高的比容量和良好的循环稳定性。复合材料高的可逆容量和好的循环性能归因于

ZIF-67 碳骨架给予 MnO₂ 纳米片阵列良好的导电性; 同时 MnO₂ 纳米片两侧与电解液充分接触, 不仅提供足够数量的电化学活性位点, 而且纳米片的小厚度缩短了 Li⁺ 离子扩散路径, 因此增大了材料的电化学活性, 电化学性能得到了提高。

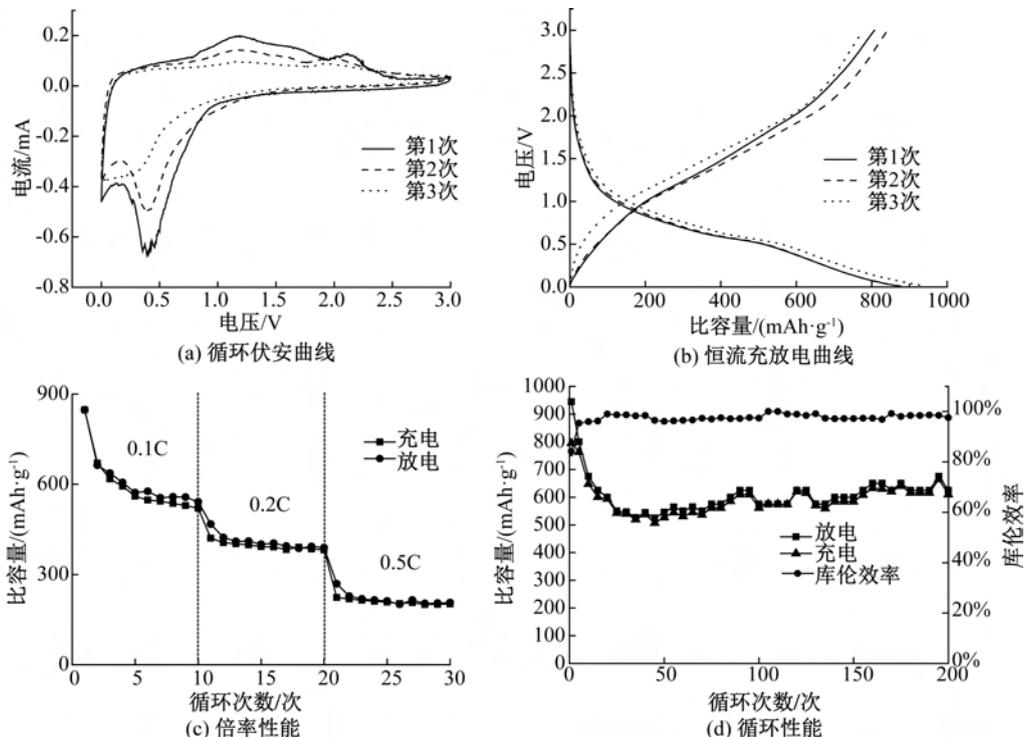


图 5 核壳型非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料的电化学性能测试

3 结论

本文以水浴法成功在 ZIF-67 派生的非晶 C 多面体上生长 MnO₂ 纳米片阵列, 形成核壳型复合材料。作为锂电池的负极材料, 在电化学性能测试中, 该复合材料经过 200 次循环, 依旧保有 625.00 mAh/g 的放电比容量, 容量保持率 66.2%, 表现出了优良的循环稳定性和较高的比容量。非晶 C 多面体@MnO₂ 纳米片阵列复合材料采用非晶 C 多面体为碳骨架, 为 MnO₂ 纳米片提供了结构支持, 并提高了 MnO₂ 纳米片的导电性。MnO₂ 纳米片两侧与电解液充分接触, 提供了许多用于锂化/脱锂的活性位点, 缩短了 Li⁺ 离子的扩散路径, 提高了复合材料的电化学性能。

参考文献:

[1] 李泓, 吕迎春. 电化学储能基本问题综述[J]. 电化学, 2015, 21(5):412-424.
[2] Wu T, Liang K. Caterpillar structured Ni(OH)₂@

MnO₂ core/shell nanocomposite arrays on nickel foam as highperformance anode materials for lithiumion batteries [J]. RSC Advances, 2016, 6(19):15541-15548.
[3] Tarascon J M, Armand M B. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861):359-367.
[4] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, et al. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction[J]. Chemical Reviews, 2016, 47(12):140-162.
[5] Li W, Song B, Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(10):3006-3059.
[6] Li L, Raji A O, Tour J M. Graphene-wrapped MnO₂-graphene nanoribbons as anode materials for highperformance lithium ion batteries [J]. Advanced Materials, 2013, 25(43):6298.
[7] Armstrong A R, Bruce P G. Synthesis of layered LiMnO₂ as an electrode for rechargeable lithium batteries[J]. Cheminform, 1996, 27(39):499-500.
[8] Chen J B, Wang Y W, He X, et al. Electrochemical

- properties of MnO_2 nanorods as anode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 142:152-156.
- [9] Yue J, Gu X, Chen L, et al. General synthesis of hollow MnO_2 , Mn_3O_4 and MnO nanospheres as superior anode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(41):17421-17426.
- [10] 邹敏敏, 艾邓均, 刘开宇. 模板法制备纳米 MnO_2/CNT 复合材料及其在锂电池中的应用[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(9):2010-2014.
- [11] Li S, Zhao Y, Liu Z, et al. Flexible graphene-wrapped carbon nanotube/graphene @ MnO_2 3D multilevel porous film for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Small*, 2018, 14(32):e1801007(1-12).
- [12] 王曦. ZIF-67 衍生纳米材料的制备及其催化性能研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2016:35-37.
- [13] Farha O K, Eryazici I, Jeong N C, et al. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 134(36):15016-15021.
- [14] Gascon J, Corma A, Kapteijn F, et al. Metal organic framework catalysis: Quo vadis [J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(2):361-378.
- [15] Li X, Song H, Wang H, et al. A nanocomposite of graphene/ MnO_2 nanoplatelets for high-capacity lithium storage [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, 42(12):1065-1070.
- [16] Gu X, Chen L, Ju Z, et al. Controlled growth of porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ branches on $\beta\text{-MnO}_2$ nanorods for excellent performance in lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(32):4049-4056.
- [17] Zhang L, Song J, Liu Y, et al. Tailoring nanostructured MnO_2 as anodes for lithium ion batteries with high reversible capacity and initial coulombic efficiency [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 379:68-73.

(责任编辑:刘国金)



空气自由射流能量分离的数值模拟

翟卓凡, 董若凌

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 为了探究能量合理利用形式, 以空气自由射流为研究对象, 考虑粘性及导热条件, 基于无量纲湍流控制方程, 采用数值模拟手段, 考察了亚音速(100、200、300 m/s)下空气自由射流的能量分离现象以及雷诺数对空气自由射流能量分离的影响。研究表明: 空气自由射流边界层外存在高低温区域共存现象; 当自由射流速度处于亚音速范围内时, 雷诺数越大, 能量分离效应越强。研究证实了空气自由射流边界层外存在的能量分离现象, 揭示了流体领域内能量分离的机理。

关键词: 能量分离; 自由射流; 数值模拟; 速度; 机理

中图分类号: TK01+1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0453-08

Numerical study of energy separation in free air jet

ZHAI Zhuofan, DONG Ruoling

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

Abstract: To explore the rational energy utilization form, free air jet was chosen as the object of study. In view of viscosity and heat transfer conditions and on the basis of dimensionless turbulence control equations, numerical simulation was used to investigate the energy separation of free air jet under subsonic flow conditions (i. e., velocities of 100, 200 and 300 m/s, respectively), and the influence of Reynolds number on the energy separation. The analysis result showed the co-existence of high temperature region and low temperature region outside the boundary layer of free air jet. The bigger the Reynolds number is, the stronger the energy separation effect is within the subsonic range. This paper confirms the existence of energy separation outside the boundary layer of free air jet and reveals the mechanism of energy separation in the fluid field.

Key words: energy separation; free jet; numerical simulation; velocity; mechanism

0 引言

“能量分离”是指系统在外力做功或热传导的情况下, 自发分离成一部分高温区和另一部分低温区的现象。自 20 世纪 30 年代法国工程师 Ranque 首次在涡流管中观察到能量分离现象^[1]以来, 研究者先后在自由射流、涡流、冲击射流、圆柱绕流等其他流动条件中观测到了能量分离现象并研究其规

律。值得注意的是, 涡流管产生的能量分离与自由射流产生的能量分离属于两种不同的概念。当前, 国内对能量分离现象的研究^[2-7]主要集中在基于 Ranque-Hilsch 效应的涡流管及涡流板等技术应用层面, 属于工程热力学问题; 有关自由射流、冲击射流、钝体绕流等流体力学领域内能量分离现象的运行机理研究几乎没有。而国外对此做了很多实验性和理论性的深入研究。早在 20 世纪 40 年代,

Eckert 等^[8]通过分析空气边界层沿流向压力梯度方向的温度场,发现了边界层中存在能量分离现象。随后 Eckert 等^[9]在测量高速气流绕圆柱流的恢复温度时,发现湍流涡街中也存在能量分离现象。另有研究^[10-13]测量了圆柱绕流和自由射流的流场温度分布,证实了在一定范围内,雷诺数和声激励都可以增强能量分离效应。Han 等^[14]通过实验测量了在不同雷诺数、不同声激励条件下,自由射流的瞬时总温和速度分布,结果不仅得出了与前人相似的结论,即:雷诺数对能量分离现象存在一定影响,雷诺数越大,能量分离现象越明显;而且揭示了声激励通过影响涡旋配对融合运动从而增强能量分离效应的过程。Fox 等^[15]最先研究了超音速射流的能量分离现象。他们实验测量了自由射流从亚音速到超音速条件下的总温分布,发现当声速达到超音速时,温度分布上会出现更多的低值。这表明了超音速自由射流的能量分离现象更为明显。Leontiev 等^[16]实验研究了两个同轴管道内的热传递现象,数据验证了可压缩边界层的能量分离效应增强了两个管道间的热传递过程。人们通过这些实验一步一步发现、认识并试图解释了不同流动条件下能量分离现象的产生机理,给后续研究留下许多启迪和研究方向。

除实验研究外,数值模拟给研究者们提供了更为直观有效的方式来研究能量分离效应。Fox 等^[17]假设无粘性非导热条件,数值模拟了自由射流和冲击射流中的能量分离。作者模拟了不同马赫数条件下自由射流的能量分离现象,模拟结果与实验所得数据符合较好,清晰地表明了能量分离的存在,并且发现涡旋结对的过程增强了总温分布。Han 等^[18]对考虑粘性传热的剪切层中的能量分离进行了数值模拟,获取二维平面剪切层流场内瞬时速度、压力、温度的分布,结果可以清晰地看到能量分离效应,而且他们发现,随着雷诺数的增加,涡旋发展加快,能量分离增强。

国内外学者已对流体领域内的能量分离现象做了很多实验和数值模拟研究,但对于自由射流的数值模拟,大多集中于较低雷诺数下,且较少考虑粘性影响。本文以空气自由射流为研究对象,考虑粘性及导热条件,数值模拟入口速度均为亚音速时自由射流的能量分离现象以及较高雷诺数对其具体的影响。本文采用无量纲湍流控制方程,在前人理论和实验方法的基础上,从理论分析和数值模拟两方面进行研究,以验证亚音速范围内自由射流能量分离现象的存在以及高雷诺数对能量分离的影响,探究

自由射流能量分离的形成机理。

1 理论分析

1.1 能量分离成因分析

迄今为止,研究人员在许多流动条件下都观测到了能量分离现象,并普遍认同 Eckert^[19]提出的形成机制:假设流体与周围环境比热容恒定,则总能量守恒方程为:

$$\rho c_p \frac{DT_t}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (k \nabla T_s) + \nabla \cdot (\mathbf{u}_i : \boldsymbol{\tau}_{ij}) \quad (1)$$

其中: $\rho c_p \frac{DT_t}{Dt}$ 表示流体沿迹线的总能量变化; ρ 表示流体密度; c_p 表示定压比热容; T_t 表示 t 时刻流体瞬时总温; $\frac{\partial p}{\partial t}$ 表示某点处静压波动; p 表示压力; ∇ 表示微分算子符号; k 表示流体导热系数; T_s 表示流体静温; \mathbf{u}_i 表示速度矢量; $\boldsymbol{\tau}_{ij}$ 表示粘性剪切应力张量; $\nabla \cdot (k \nabla T_s) + \nabla \cdot (\mathbf{u}_i : \boldsymbol{\tau}_{ij})$ 表示由热传导和粘性剪切功产生的能量转移。

对于无热传导且忽略粘性作用的非稳态流动,方程(1)可简化为:

$$\rho c_p \frac{DT_t}{Dt} = \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2)$$

显然,流体总温波动只与流体静压变化相关。而静压变化普遍与涡旋运动一起发生,所以,对于亚音速下的自由射流,当忽略考虑粘滞力和热传导作用时,自由射流的能量分离更多由涡旋运动伴生的压力波动引起。

1.2 数值扰动稳定性分析

不可压缩混合层对小扰动的失稳属于 Kelvin-Helmholtz 不稳定性。空气自由射流的稳定性即属于此类。基于连续性方程、非定常 N-S 方程进行流体线性稳定性分析^[18]。

引入自由射流入口速度大小 u 如下:

$$u(0, r, t) = 0.5 \left[1 - \tanh \left(\frac{D}{\delta_0} (2r - 1) \right) \right] Ma' + \epsilon \sum_{j=1}^3 \bar{v}_j(r, t) e^{-i(\omega_j t + \phi_j)} \quad (3)$$

其中: D 表示喷管出口直径; δ_0 表示自由射流初始剪切层厚度; r 表示自由射流速度出口径向距离; Ma' 表示自由射流入口不同的马赫数; ϵ 表示扰动量级大小; \bar{v}_j 表示扰动频率下的扰动分布; ω_j 表示扰动频率; ϕ_j 表示扰动相位角。

数值模拟不同速度下自由射流的能量分离现象,能量分离强度以无量纲能量分离因子 S 表征如

下所示^[20]：

$$S = \frac{Tt - T_{t,0}}{U_e^2/2c_p} \quad (4)$$

其中： $T_{t,0}$ 表示自由射流出口总温； $U_e^2/2c_p$ 表示自由射流动温； U_e 表示喷管出口射流主速度。

无量纲时间数 t^* 定义为：

$$t^* = \frac{t}{D/u} \quad (5)$$

2 数值模拟方法

2.1 计算域、边界条件及网格划分

计算域采取二维长方形，尺寸为 300 mm × 100 mm，参照 Seol 等^[11] 的实验喷管，设置出口直径 D 为 20 mm，数值模型及边界条件如图 1 所示。

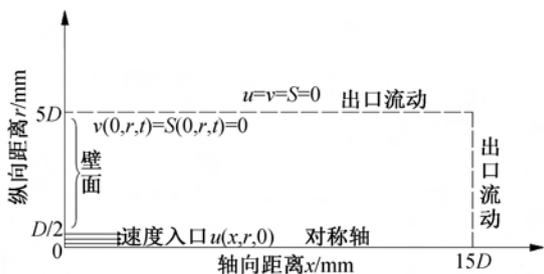


图 1 数值模型及边界条件示意

边界条件： $\frac{\partial u}{\partial r} = \frac{\partial v}{\partial r} = \frac{\partial S}{\partial r} = 0$ ；计算域左上端为

无滑移壁面边界条件；左下端为自由射流速度入口边界，自由射流来流 Re 数分别是 140000、210000、410000；下端为二维对称轴边界；上端和右端均为出口流动边界；环境温度为 300 K；基于密度基耦合求解器，湍流模型采用可实现 $k-\epsilon$ 模型，离散格式采用二阶迎风格式，一阶隐式瞬态求解，时间步长为 1×10^{-7} s。网格的划分如图 2 所示，图中右边为局部网格，在 Gambit 中采用四边形结构化网格，为了更清晰获得自由射流流场能量分离效应，对射流边界层附近进行网格加密处理，最小网格面积 $5.58 \times 10^{-5} \text{ m}^2$ 最大网格面积 $5.94 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ ，得到网格数为 45000，进行数值模拟求解。

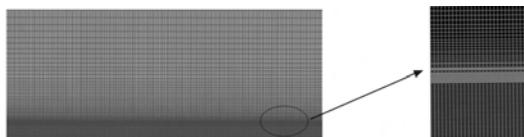


图 2 计算域网格划分示意

2.2 网格无关性验证

分别计算网格数为 45000 和 66000 两种划分，其流场静压等值线分布如图 3—图 4 所示。

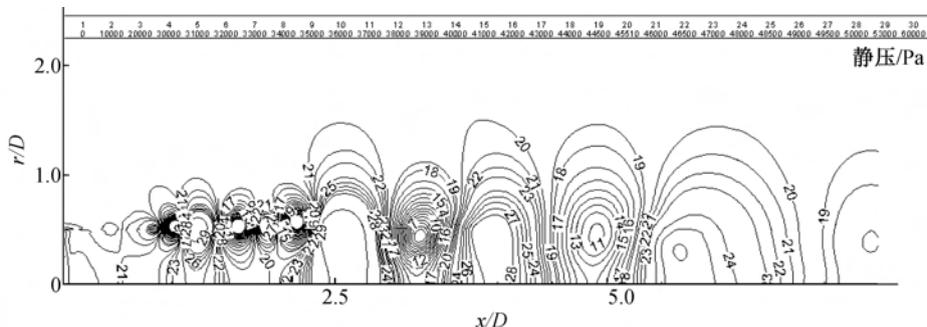


图 3 自由射流流场静压等值线分布图(网格单元数为 45000)

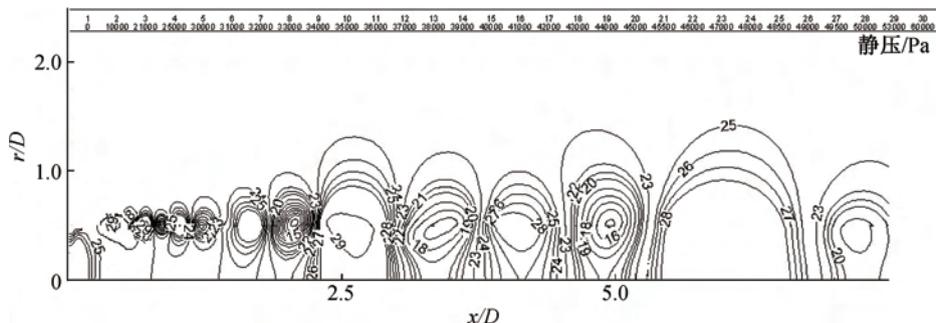


图 4 自由射流流场静压等值线分布图(网格单元数为 66000)

从图 3、图 4 可见，在两种网格精度下，自由射流流场的高低静压区基本保持一致。网格单元数为 45000 时，流场内最高静压值为 57313.8 Pa，最低静压值为 -57.13 Pa，差值为 57370.93 Pa；网格单元数为 66000 时，流场内

最高静压值为 55317.7 Pa，最低静压值为 -35.83 Pa，差值为 55353.53 Pa。两种网格运算结果差异非常小，为 3.6%，即计算方法满足网格无关性，为经济考虑，本文选择网格单元数为 45000 的网格。

3 结果分析

3.1 自由射流的能量分离现象

对 Re 数为 410000 的自由射流进行数值模拟。为

了便于分析,选取 $t^* = 36.45$ 和 $t^* = 38.70$ 两个时刻,在此时间段内,自由射流相邻两个涡旋完成融合。图 5—图 10 表示分别在两个时刻下的自由射流流场能量分离因子分布云图、总压分布云图和涡量分布云图。

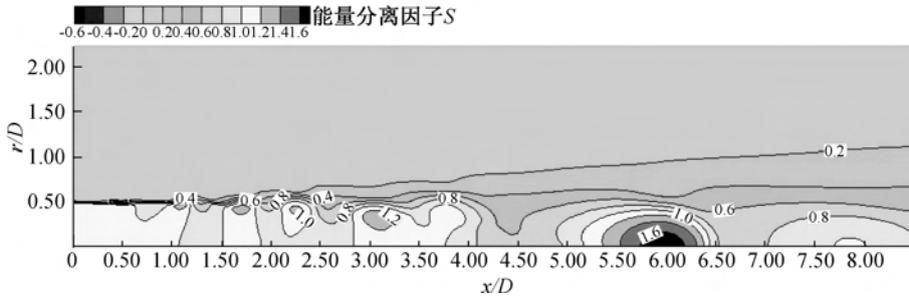


图 5 能量分离因子分布云图($t^* = 36.45$)

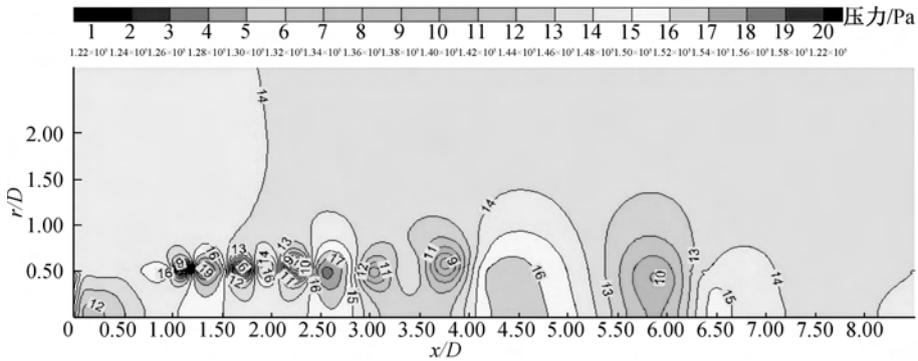


图 6 总压分布云图($t^* = 36.45$)

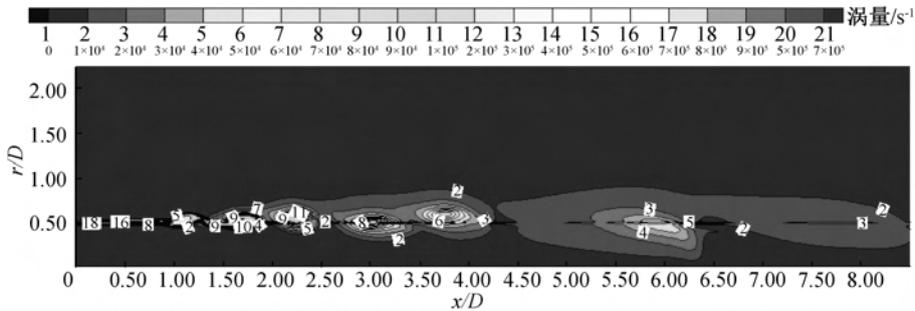


图 7 涡量分布云图($t^* = 36.45$)

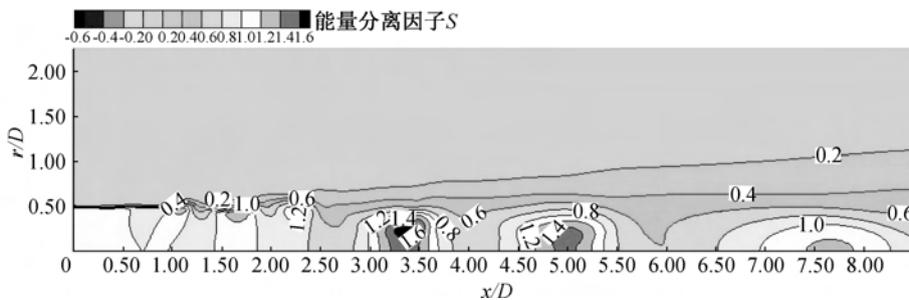


图 8 能量分离因子分布云图($t^* = 38.70$)

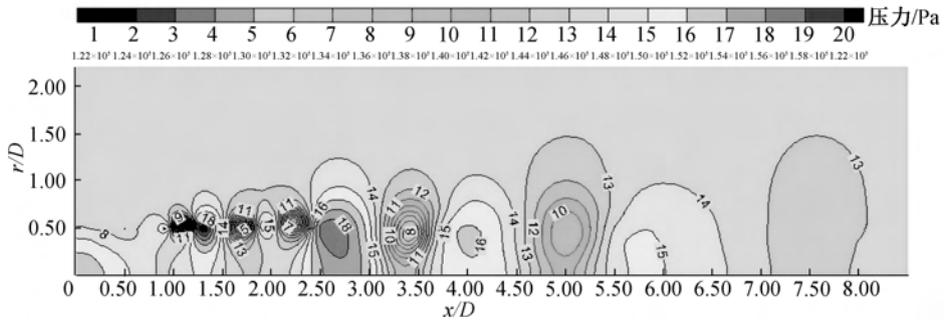
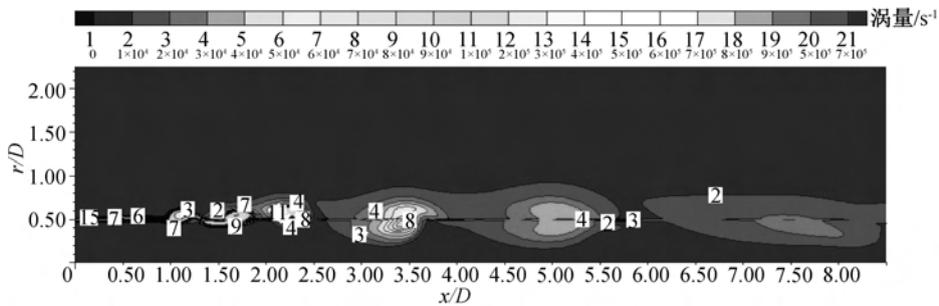
图9 总压分布云图($t^* = 38.70$)图10 涡量分布云图($t^* = 38.70$)

图5、图8能量分离因子分布云图显示了能量分离效应,可以看到自由射流流场内交替出现了高低温区域。从 $t^* = 36.45$ 时刻到 $t^* = 38.70$ 时刻,在轴向 x/D 为1.2处开始明显出现总温分离,能量分离因子值为0.4左右。并且随着射流距离喷管出口变远,能量分离区域慢慢变大,能量分离因子慢慢增强。 $t^* = 36.45$ 时刻能量分离因子最大值出现在 x/D 约为6.0处,能量分离因子值在1.6左右。此后,能量分离因子变小,能量分离效应变弱直至消失。

图6、图9总压分布云图清晰地显示了自由射流流场内交替存在的高低压区域。从 $t^* = 36.45$ 时刻到 $t^* = 38.70$ 时刻,在轴向 x/D 为1.2附近开始出现明显高低压区域: $t^* = 36.45$ 时,压力等级为9左右,右边相邻高压区等级为16左右。 $t^* = 38.70$ 时,压力等级为9左右,右边相邻高压区等级为18左右。此后高低压区慢慢变大增强。轴向 x/D 为3.5左右处以后,虽然高低压区域继续变大,但强度渐渐减弱: $t^* = 38.70$ 时, x/D 为3.5处左右的低压等级为8, x/D 为4.0处左右的高压等级为16,压力波动等级为8, x/D 为5.0处左右的低压等级为10,压力波动等级为6, x/D 为6.0处左右的高压等级为15,压力波动等级为5,可见相邻高低压波动减弱。比对能量分离因子云图可知,高压区产生低温,而低压区产生了高温。随着高低压区域变大增强,对应所产生的高低温区也变大增强。

理论分析认为,对于 Re 数为410000的自由射

流,除却粘滞力和热传导作用,自由射流流场内交替产生的压力波动主要是因涡旋的存在而伴生的。

图7、图10涡量分布云图中,从 $t^* = 36.45$ 时刻到 $t^* = 38.70$ 时刻,可以清晰地看到自由射流涡旋的产生、卷吸、配对融合及变弱消失过程。忽略剪切产生的涡量,在轴向 x/D 为1.2附近开始出现涡旋,对比图6、图9总压分布云图可知涡旋中心附近是低压区,涡旋之间是高压区。此处涡量值等级为2、3左右,涡旋较小,伴生的压力波动较小,此后,涡旋变大变强。对比能量分离因子图可知,涡旋下半部分产生高温区,上半部分产生低温区。 $t^* = 36.45$ 时刻,轴向 $x/D = 3.5$ 处相邻两个涡旋之间开始结对, $t^* = 38.70$ 时刻,两个涡旋合并融合为一个更大的涡。压力波动得以同步增强,能量分离区域同步变大,能量分离因子同步增强。涡旋合并之后,向下慢慢减弱并消失,压力波动也渐渐变小并消失,能量分离效应也渐渐变弱直至消失。

数值模拟结果证实了亚音速下空气自由射流产生了明显的能量分离效应。忽略粘滞力和热传导作用,自由射流的能量分离更多由涡旋运动伴生的压力波动产生。射流中,涡旋后半部分将周围流体夹带卷进射流中并随涡的下半部分运动,局部压力会随时间升高。使得射流被压缩,从周围流体中获得能量,产生高温区。与此相反,涡的前半部分因带出了一部分射流,造成压力损失,失去一部分能量,从而产生低温区。通过这个过程,自由射流与周围流体交换压力做功导致射流总能量的分离。

3.2 轴向不同位置处的能量分离因子分布

对 Re 数为 410000 的自由射流进行数值模拟,

沿射流方向上不同位置处能量分离因子曲线分布如图 11(a)~(h)所示。

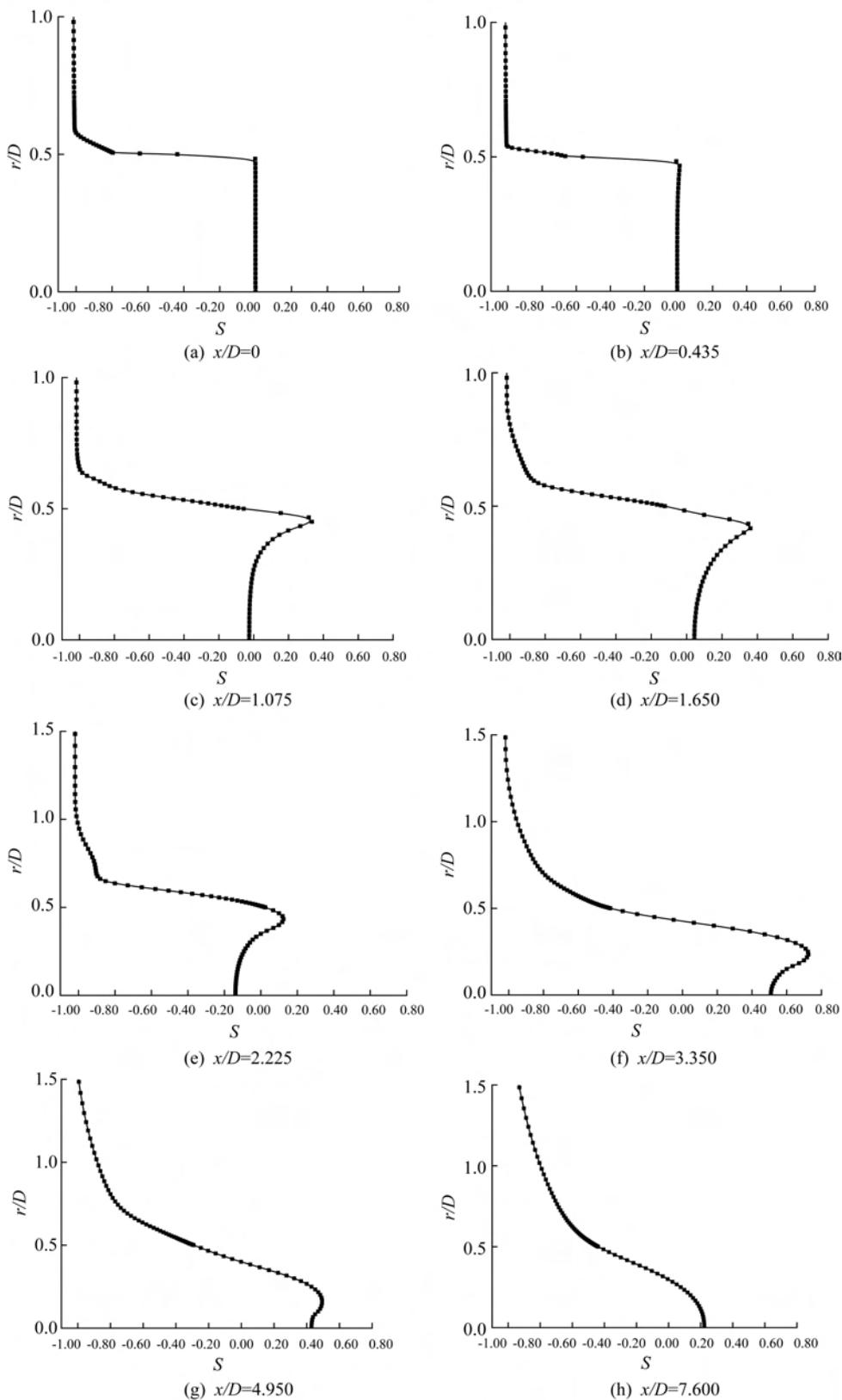


图 11 不同轴向位置处能量分离因子变化曲线($t^* = 38.70$)

观察图 11(a)—(h) 可以发现, 轴向 $x/D = 0.435$ 时, 分离因子变化曲线在 $r/D = 0.417$ 处开始出现正能量分离因子值。图 8 中可以看到此处自由射流外边界层开始出现相对微弱的高温区。从这里, 涡旋运动产生的不稳定的压力波动开始影响能量分离, 图 10 中此处涡旋尺寸非常小、强度很弱, 能量分离效应不明显。轴向 $x/D = 1.075$ 时, 能量分离因子的极值大小开始明显变大, 能量分离区域宽度开始明显增加, 产生明显的能量分离效应。轴向 $x/D = 1.650$ 时, 能量分离因子极值继续变大, 能量分离因子曲线变宽。同时图 10 中可看到此处涡旋开始变大变强, 图 9 中高低压波动区变大, 对能量分离的影响增大。轴向 $x/D = 2.225$ 时, 能量分离因子极值降低, 但能量分离区域宽度继续增加。分析可知随着射流离喷管出口距离变远, 图 10 中可以看到涡旋变大变弱。涡旋融合之后相邻涡旋之间间距变大, 产生了更小的压力波动。而且, 射流剪切层发散使得能量分离减弱。轴向 $x/D = 3.350$ 时, 能量分离因子大小变大。Fox 等^[17]认为这是周围空气被夹带进射流中所造成的一种现象。轴向 $x/D = 4.950$ 以后, 能量分离因子最大值渐渐变小, 能量分离因子曲线趋向直线, 说明自由射流能量分离现象渐渐变弱直至消失。

数值模拟结果更加清晰地显示了自由射流的能量分离过程, 通过分析自由射流轴向不同位置处的能量分离因子曲线, 证实了亚音速下自由射流能量分离现象的存在。

3.3 雷诺数对自由射流能量分离的影响

为探究雷诺数对自由射流能量分离产生的影响, 比对 Re 数分别为 140000、270000 和 410000 时, 自由射流能量分离因子的分布情况, 结果如图 12 所示。

结果对比发现, 三种 Re 数下不同轴向位置处能量分离因子分布趋势基本相同, 说明三种 Re 数下自由射流能量分离现象形成基本一致。

相邻两个最低能量分离因子值之间的轴向距离为能量分离区域宽度。在自由射流方向 $x/D = 0$ 和 $x/D = 4$ 之间, Re 数从 270000 增加到 410000, 可知 Re 数越大, 能量分离因子最大值离射流喷管出口越远, 能量分离区域宽度越宽。如, Re 数为 270000 时, 最大能量分离因子值出现在轴向 $x/D = 2.4$ 处, 能量分离区域宽度为 1.2; Re 数为 410000 时, 最大能量分离因子值出现在轴向 $x/D = 3.75$ 处, 能量分离区域宽度为 1.4。分析可知, 随着惯性力增大, 涡

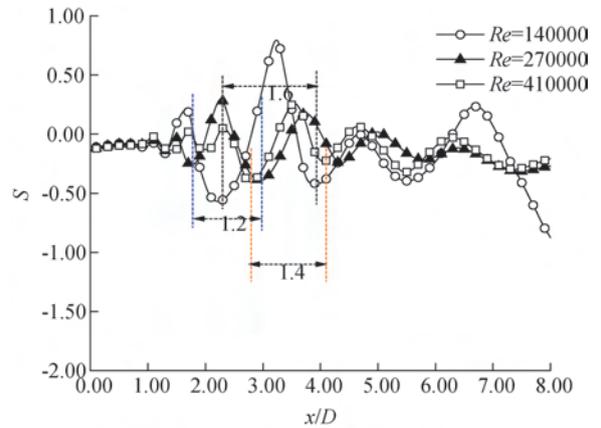


图 12 不同 Re 数下能量分离因子随轴向位置变化的曲线

旋运动加剧, 压力波动增强, 在自由射流能量分离现象中起到了主要作用。而 Re 数为 140000 时, 最大能量分离因子值出现在轴向 $x/D = 3.2$ 处, 且能量分离区域宽度明显大于 Re 为 270000 和 Re 为 410000 时的能量分离区域宽度, 达到了 1.6。这表明, 随着 Re 数的降低, 相比较涡旋产生的压力波动, 粘滞力在能量分离中起到了不可忽视的作用, 一定程度上促进了能量分离。

可见, 在一定范围内, 增大 Re 数可以增强涡旋的形成、长大和衰减过程, 从而增强压力扰动, 进而增强能量分离。

4 结论

本文通过数值模拟对亚音速下自由射流能量分离现象进行了研究, 并且对不同 Re 数下自由射流能量分离数值结果进行了分析, 得出以下主要结论:

a) 有粘导热条件下, 在亚音速范围内存在空气自由射流能量分离现象。其中涡旋运动伴生的压力波动是自由射流能量分离的主要成因。流场受扰动高低压区域与周围环境交换压力做功, 形成高温区和低温区。

b) 距离射流喷管出口一定位置范围内, 增大 Re 数能够增强涡旋结对融合过程, 增强流场内压力波动, 从而增强能量分离现象。

c) Re 数较小时, 除却涡旋伴生的压力波动, 粘滞力在自由射流能量分离现象中起到了不可忽视的作用。

参考文献:

- [1] Han B, Goldstein R J. A numerical study of energy separation in a jet flow[J]. Journal of Heat Transfer, 2007, 129(4): 577-581.

- [2] 张国庆,吴玉庭,丁雨,等.不同气体对涡流管能量分离效果的影响[J].航空动力学报,2008(1):134-137.
- [3] 李文超.基于涡流管的能量分离模拟研究[J].管道技术与设备,2018(4):50-52.
- [4] 祁海鹰,黄兴亮,胡羽,等.龙卷旋涡的真空与能量分离特性研究[J].清华大学学报(自然科学版),2016,56(8):893-907.
- [5] 汤振豪,余晓明,丁义萍.喷嘴结构对涡流管性能影响的研究[J].低温与超导,2018,46(6):96-100.
- [6] 何丽娟,潘鹏,黄艳伟,等.三维数值模拟冷孔板孔径对涡流管能量分离特性的影响[J].真空科学与技术学报,2018,38(3):252-257.
- [7] 李俐莹,刘晓明,邹积岩.高压 SF₆ 断路器能量分离喷口区域的气流参数特性[J].高电压技术,2015,41(9):3123-3129.
- [8] Eckert E R G, Drewitz O. Die berechnung des temperaturfeldes in der laminaren grenzschicht schnell angeströmter, unbeheizter körper[J]. Luftfahrtforschung, 1941, 19: 189-196.
- [9] Eckert E R G, Weise W. Messungen der temperaturverteilung auf der oberfläche schnell angeströmter unbeheizter körper [J]. Forschung Auf Dem Gebiet Des Ingenieurwesens A, 1942, 13(6): 246-254.
- [10] Goldstein R J, He B. Energy separation and acoustic interaction in flow across a circular cylinder[J]. Acta Pathologica Et Microbiologica Scandinavica, 2001, 62(4):107-11.
- [11] Seol W S, Goldstein R J. Energy separation in a jet flow[J]. Journal of Fluids Engineering, 1997, 119(1): 74-82.
- [12] Goldstein R J, Behbahani A I, Heppelmann K K. Streamwise distribution of the recovery factor and the local heat transfer coefficient to an impinging circular air jet [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1986, 29(8): 1227-1235.
- [13] Goldstein R J, Sobolik K A, Seol W S. Effect of entrainment on the heat transfer to a heated circular air jet impinging on a flat surface [J]. Journal of Heat Transfer, 1990, 112(3): 608-611.
- [14] Han B. Instantaneous Energy Separation in a Jet Flow [D]. Minnesota: University of Minnesota, 2001: 52-62.
- [15] Fox M D, Kurosaka M. Supersonic cooling by shock - vortex interaction [J]. Journal of Fluid Mechanics, 1996, 308: 363-379.
- [16] Leontiev A I, Zditovets A G, Vinogradov Y A, et al. Experimental investigation of the machine-free method of temperature separation of air flows based on the energy separation effect in a compressible boundary layer [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2017, 88: 202-219.
- [17] Fox M D, Kurosaka M, Hedges L, et al. The influence of vortical structures on the thermal fields of jets [J]. Journal of Fluid Mechanics, 1993, 255: 447-472.
- [18] Han B, Goldstein R J, Choi H G. Energy separation in shear layers [J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2002, 45(1):47-55.
- [19] Eckert E R G. Energy separation in fluid streams [J]. International Communications in Heat & Mass Transfer, 1986, 13(2):127-143.
- [20] Kulkarni K S, Goldstein R J. Energy separation in the wake of a cylinder: Effect of Reynolds number and acoustic resonance [J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2009, 52(17):3994-4000.

(责任编辑:康 锋)



进口肋条对离心泵定常流动影响的数值研究

林培锋, 徐文斌

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 为研究进口肋条对离心泵内部定常流动特性的影响, 采用 Fluent 软件三维雷诺平均 Navier-Stokes 方程和 k -epsilon 湍流模型, 对进口肋条对离心泵内部流动影响进行了定常数值模拟。对比分析了有、无进口肋条情况下不同流量点离心泵叶轮进口和叶轮中截面内部流场分布, 揭示了肋条对离心泵的内部流动及水力特性的影响。数值模拟结果表明: 进口肋条的加装对小流量点下离心泵内部流场的流动状态有明显的改善, 提高了小流量工况下离心泵的扬程, 拓宽了离心泵的高效运行区。

关键词: 进口肋条; 离心泵; 定常; 数值模拟; 内部流动

中图分类号: TH311

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0461-05

Numerical study of influence of inlet ribs on steady flow of centrifugal pump

LIN Peifeng, XU Wenbin

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

Abstract: In order to study the influence of inlet ribs on the steady flow characteristics of centrifugal pump, the three-dimensional Reynolds time-averaged Navier-Stokes equation and k -epsilon turbulence model were used to simulate the steady flow of influence of inlet ribs on internal flow of centrifugal pump by Fluent software. The flow distribution of centrifugal pump impeller entrance and impeller middle section at different flow points with or without inlet ribs were compared and analyzed. The influence of inlet ribs on the internal flow and hydraulic characteristics of centrifugal pump were revealed. The numerical simulation results showed that the inlet ribs obviously improved the flow state of internal flow field of the centrifugal pump at the small flow rate point, promoted the lift of the centrifugal pump under the small flow condition, and broadened the efficient operation area of the centrifugal pump.

Key words: inlet ribs; centrifugal pump; steady; numerical simulation; internal flow

0 引言

离心泵作为一种应用广泛的工程机械, 在农业工程、航空航天、石油化工等领域中有着重要的地位^[1]。离心泵在实际运行中存在着使用寿命短、运行效率低于设计效率等现象。研究表明, 这主要是因为离心泵实际运行工况经常低于设计要求工况, 导致离心泵长期在小流量、低效区运行^[2]。离心泵在小流量工况下

运行时, 在叶轮进口处容易产生内部旋流与回流^[3-5], 造成离心泵性能急剧下降。因此, 除了提高离心泵自身的效率^[6-8], 还可以通过改进离心泵工况调节方式对离心泵进行运行优化^[9-11]。

目前, 许多学者针对离心泵进口段工况调节进行了数值研究。离心泵进口段加装肋条(或称隔板、导叶)作为其工况调节方式^[12-14], 在各式叶轮机械中得到了较为广泛的应用。王健等^[15]分别对吸水

室有、无内置隔板的低比转速离心泵进行三维全流场数值计算,结果表明:有内置隔板时蜗壳各断面压力脉动幅值均有所减弱,作用在叶轮上的径向力幅值减小,轴向力明显减弱。桂绍波^[16]分析了离心泵前置导叶调节的基本原理,讨论了前置导叶在不同预旋角度下离心泵最优工况点的变化趋势,结果表明:前置导叶调节主要适用于流量负荷有较大变化而扬程变化不大的场合。王海民等^[17]应用叶轮机械设计和前置导叶预旋调节方法,对离心泵运行工况方式进行了优化,研究了不同翼型前置导叶对离心泵水力特性的影响,试验结果显示:弯叶片前置导叶在对离心泵高效区的拓宽、功率降低量等方面均好于等厚直叶片前置导叶。陈睿池等^[18]设计了两种不同叶高前置导叶片,并对带有不同叶高前置叶片的双吸泵进行了试验研究,结果表明:带有诱导叶片的双吸泵在大流量区域效率降低,但其功率消耗降低;14 mm 叶高诱导叶片调节效果明显优于 20 mm 叶高诱导叶片,且有效地将双吸泵高效区往小流量偏移,同时降低离心泵功率消耗。目前国内外学者对离心泵进口肋条的研究集中在外特性性能影响分析,关于离心泵进口加装肋条所带来的内部流动机理变化尚未得到广泛的研究,因此有必要对此进行研究。

本文利用 CFD 软件 Fluent,在不同流量点对有、无进口肋条的离心泵内部流场进行了定常数值模拟,分析了进口肋条对离心泵定常流动内部流场特性的影响,为今后离心泵的结构优化设计和稳定运行提供一定的理论依据。

1 几何模型

本文进行定常数值模拟的离心泵设计参数为:设计流量点 Q_d 为 $2.5 \text{ m}^3/\text{h}$,额定转速为 $1400 \text{ r}/\text{min}$,叶片数为 5,叶轮进口直径 86 mm 。模型泵的扬程 H 随流量 Q 变化的试验结果如图 1 所示。

依据以上数据,在离心泵进口管段沿轴向布置两个对称的进口肋条,对肋条的周边进行了流线型修锉处理,以降低流动中肋条对液体的阻碍,肋条结构如图 2 所示。肋条的主要设计参数包括:肋条高度 a 为 37 mm 、肋条轴向长度 b 为 50 mm 、肋条厚度 c 为 3 mm 以及肋条距叶轮进口距离 l 为 150 mm 。

2 数值模拟的网格划分及算法

2.1 网格划分

采用三维造型软件对离心泵流体计算域进行建模,对离心泵进行全流道定常湍流流场数值模拟,计

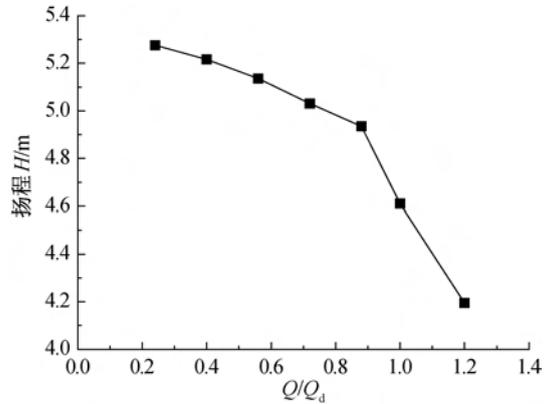


图 1 模型泵无肋条扬程试验结果

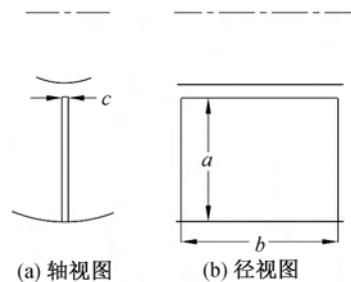


图 2 进口肋条几何结构示意图

算域包括进口肋条段、叶轮及蜗壳 3 个部分,选用多重参考坐标系 (MRF),将叶轮区域设置为旋转区域,其余计算区域设置为静止区域。为了保证流动的充分发展,对离心泵进口段进行了延长,由于模型泵为出口结构经过特殊处理的离心泵,为保证模拟结果的准确性,模型泵出口没有进行延长处理。为了保证较高的网格质量和边界层网格尺寸,叶轮和蜗壳部分采用形状规则的正六面体结构网格,进口肋条段使用自适应强的非结构四面体网格,并依据实际湍流强度对叶轮壁面和肋条壁面进行网格加密处理,离心泵整体网格见图 3。

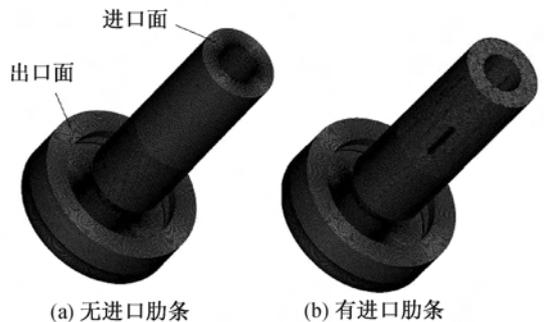


图 3 离心泵整体网格示意

2.2 基本方程

采用三维定常雷诺平均 Navier-Stokes 方程作为流体流动的基本控制方程,湍流模型选用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型。三维定常雷诺平均 Navier-

Stokes 方程的动量方程表达式为：

$$\frac{\partial \rho U_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho U_i U_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tau_{ij} - \rho \overline{u_i u_j}) + S_M \quad (1)$$

其中： U 为速度； ρ 为液体密度； p 为压强； S_M 为控制方程源项； τ 为分子应力张量。

标准 k -epsilon 湍流模型的方程表达式为：

$$\rho \frac{dk}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G_k + G_b - \rho \epsilon - Y_M \quad (2)$$

$$\rho \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} (G_k + C_{3\epsilon} G_b) - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} \quad (3)$$

其中： μ 为动力粘度； μ_t 为湍流粘性系数； G_k 为平均速度梯度形成的湍动能生成项； G_b 是存在浮力的影响形成的湍动能的生成项； ϵ 为湍动能耗散率； k 为湍动能； Y_M 是可压缩湍流脉动膨胀对总的耗散率的影响； $C_{1\epsilon}$ 、 $C_{2\epsilon}$ 、 $C_{3\epsilon}$ 为模型参数。

2.3 数值计算方法和边界条件

在方程进行求解时，方程的对流项采用二阶迎风格式进行离散，方程的其他项的离散格式则采用中心差分格式，采用 SIMPLEC 算法对速度和压力进行分离迭代求解。采用当地时间步长及残差光顺进行加速收敛，提高计算效率。当管路出口单位面积平均总压力在一定范围内变化，残差低于 1×10^{-3} 时，则认为计算结果收敛。

在进行数值计算时，该离心泵的工作介质为清水，近似看作不可压缩流体。计算区域的进口边界条件设定为均匀来流条件，速度值根据计算工况点的流量值确定；计算域的出口边界条件设置为自由出流条件，设流体到达出口边界时视流动已经充分发展；离心泵叶轮为转动边界，叶片表面及前后盖板等设置为固壁无滑移、绝热边界条件，在临近固壁区域采用标准壁面函数，对湍流模型进行修正。

3 数值模拟结果及分析

3.1 叶轮进口分析

3.1.1 吸水室流线分析

小流量点 ($0.6Q_d$)、设计工况点 ($1.0Q_d$) 和大流量点 ($1.2Q_d$) 下，离心泵锥形吸水室进口处的流线图见图 4。从图 4 中可以看出，在无进口肋条离心

泵在小流量点下，吸水室进口处出现了明显的回流现象，流动不规则造成流体流动的能量损失，在设计工况和大流量点下速度流线分布均匀，无速回流现象产生。有进口肋条离心泵在小流量点下，吸水室进口回流现象得到消除；在设计工况点，吸水室进口流线出现了小区域的分布不均匀现象，这是因为由于设计工况点离心泵进口管道流态均匀，肋条的存在会对吸水室进口流体流动产生一定的干扰；在大流量点下，有进口肋条离心泵吸水室流线分布较为均匀，肋条的存在对叶轮吸水室流体流动状态没有产生明显的影响。

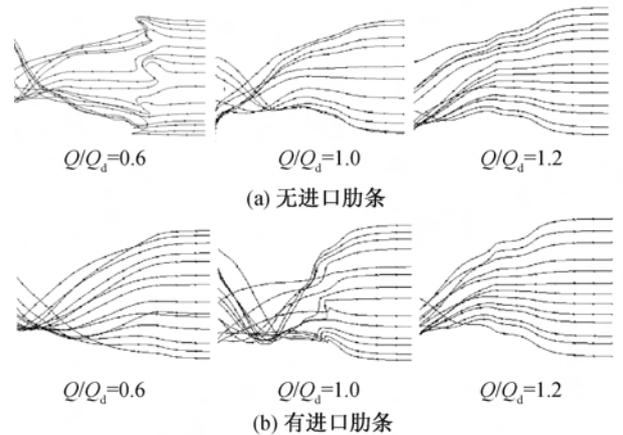


图 4 在有、无进口肋条不同流量下吸水室的速度流线

3.1.2 叶轮进口截面压力分析

在不同流量点下有、无进口肋条离心泵叶轮进口截面的压力分布见图 5。从图 5 中可以看出，由于叶轮的旋转，离心泵叶轮进口处截面存在周向分布的局部高压区，叶轮进口截面压力分布不均，存在较大的压力梯度。在小流量点，叶轮进口截面局部压力梯度最大。此时，进口肋条对离心泵叶轮进口的压力分布有较好的改善效果，使得叶轮进口处的压力梯度变小，压力分布更加均匀，减少了因较大压力梯度造成的能量损失，提高了叶轮进口处的水利性能和能量转化效率。在设计流量点和大流量点，进口肋条对离心泵叶轮进口压力梯度分布无明显影响。

3.1.3 叶轮进口段涡结构分析

叶轮进口段处涡结构分布见图 6。涡核是涡旋内部有涡量的密集区，是一种可以显示涡旋的特殊类型的等值面。数值模拟结果表明：在小流量点下，在叶轮进口处，无肋条离心泵在叶轮入口处存在大区域密集的涡核区。涡流引起的强烈剪切导致湍流强度的增大，是引起叶轮进口总压力损失的主要原因。小流量点下，有进口肋条离心泵相比无进口肋条离心泵，在叶轮进口处的涡核区域面积大大减小，

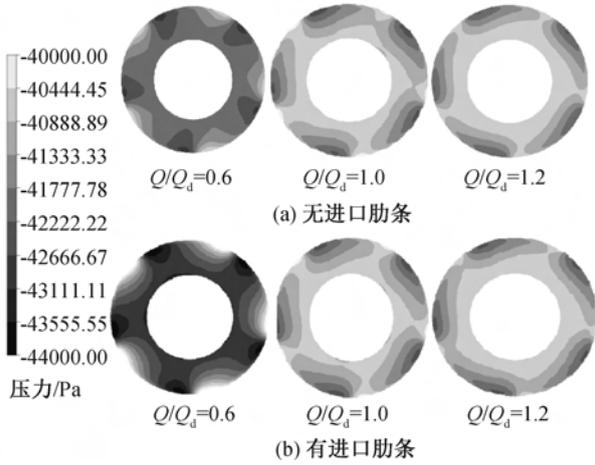


图5 有、无进口肋条不同流量点叶轮进口压力

进口肋条有效抑制了叶轮进口处涡旋的产生,改善了叶轮进口处流场流动状态,减少了总压力的损失;在设计流量点和大流量点下,有、无进口肋条离心泵在叶轮进口处都只存在少量稀疏的涡核区域,流体在叶轮进口处的流态良好,叶轮进口处流场的总压力损失较小。

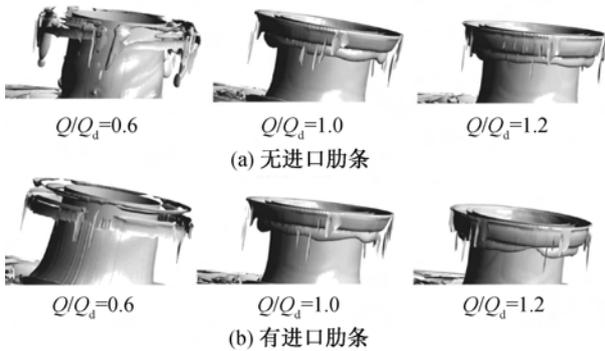


图6 在有、无进口肋条不同流量下叶轮进口的速度流线

3.2 叶轮中截面分析

3.2.1 叶轮中截面速度分析

叶轮中截面的速度云图如图7所示。流体由进口管路流入叶轮入口时,叶轮通过旋转做功将机械能传递给流体,使流体获得能量。流体从叶轮进口流经出口时速度增大导致流体速度在流道内存在明显的速度梯度。小流量工况下叶片压力面存在较大的低速区域,速度分布不均匀,导致叶轮流道内较大的流动损失。有进口肋条离心泵在小流量点相比无进口肋条离心泵,有进口肋条离心泵叶轮叶片对液体的导流效果更佳,离心泵内液体流动得到更好的控制,叶片压力面低速区域得以减小,叶轮中截面速度分布更加均匀合理。

3.2.2 叶轮中截面湍动能分析

叶轮中截面湍动能云图如图8所示。离心泵

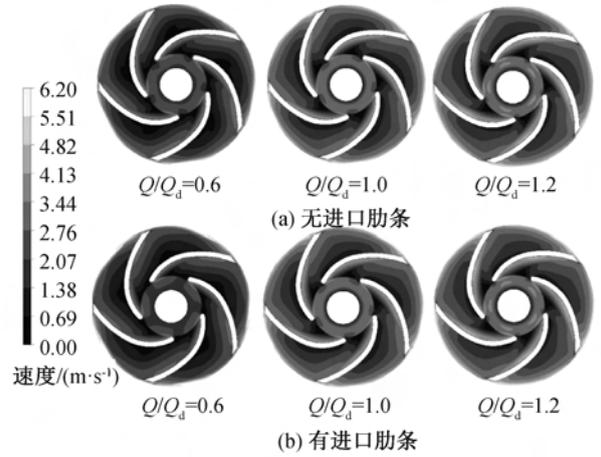


图7 有、无进口肋条不同流量点下叶轮中截面速度云图

内部叶轮流域主要是来源于时均流,湍流的能量来源于雷诺切应力做功,湍动能数值较大的区域,代表流体能量损失较多。离心泵叶轮中截面湍动能分布情况表明,离心泵叶轮中湍动能数值较大的区域主要存在于叶片前端。这是由于叶轮的旋转,流体流经叶片前端时与叶片产生较大冲击,叶片前端区域流体一部分的能量提供给了湍流,造成了叶片前端区域流体能量的损失。叶片的尾端区域,流体的湍动能数值较小,叶轮中截面湍动能在流道内呈明显的梯度分布。在小流量点,有进口肋条的离心泵在叶片前端湍动能高数值区域要小于无进口肋条离心泵,湍动能在流道内的分布梯度较小,流体在叶片前端能量损失较小。在设计流量点和大流量点,进口肋条的存在对离心泵叶轮中截面的湍动能分布影响较小。

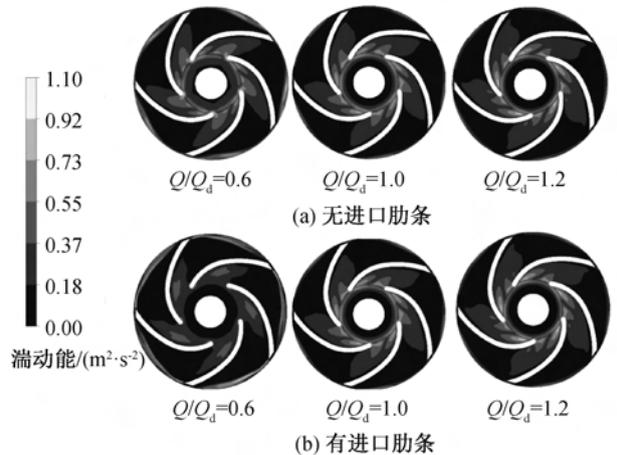


图8 有、无进口肋条不同流量点下叶轮中截面湍动能云图

3.3 扬程分析

模型泵的有、无进口肋条的数值模拟结果如图9所示。设计流量点 $Q_d = 2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,试验扬程 $H = 4.61 \text{ m}$,数值模拟扬程 4.59 m ,数值模拟预测

的离心泵扬程在设计流量点的数值与试验值比较接近。数值模拟预测扬程与试验值扬程在小流量点附近的趋势基本一致,但是数值上偏小。数值模拟采用的离心泵模型为忽略实际出口面形状细节的简化模型,与实际的试验泵存在一定的差别,导致了数值模拟结果与试验值的不同。数值模拟结果表明:在小流量点附近,有进口肋条离心泵的扬程要高于无进口肋条离心泵的扬程,在小流量点,有进口肋条离心泵数值模拟结果相比无进口肋条离心泵扬程提高了1.96%;在设计流量点和大流量点下,肋条对离心泵的扬程影响很小;随着流量的增加,有进口肋条离心泵的扬程逐渐减小的幅度要小于无进口肋条离心泵扬程逐渐减小的幅度。

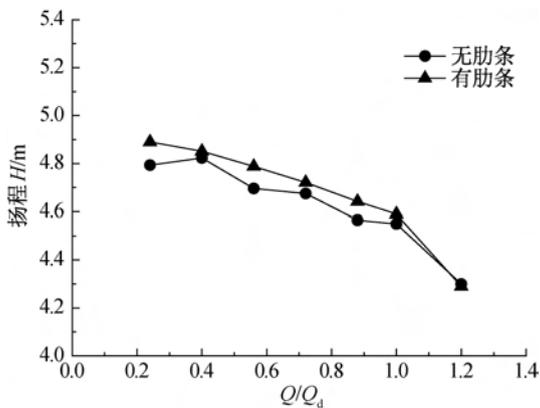


图9 有、无肋条的离心泵扬程数值模拟值对比

4 结论与展望

本文通过对离心泵在不同流量工况条件下的数值模拟,分析了进口肋条对离心泵内部流场的影响机理,对于所选离心泵加装进口肋条的研究发现:

a)进口肋条在一定程度上能改善离心泵的水力性能。相对于无进口肋条离心泵,加装进口肋条的离心泵在小流量点的扬程得以提高,降低了离心泵扬程随流量增加而逐渐减小的幅度。

b)在小流量工况点,进口肋条能有效改善离心泵内部流体流动状态,使得压力、速度分布更加均匀;在设计工况点及大流量点,进口肋条对离心泵的内部流动影响较小。

c)进口肋条减少了小流量工况点下叶轮进口段旋涡的产生,并减少了因湍流动能损耗造成的离心泵叶轮中流体的能量损失。

本文采用了数值模拟的方法着重分析了进口肋条在离心泵小流量工况下,对离心泵内部流动特性的影响,缺少一定的试验验证,希望后续研究中补充试验,来验证数值模拟的可靠与准确性,并设计出针

对设计工况点和大流量工况下的肋条方案。

参考文献:

- [1] 关醒凡. 现代泵理论与设计[M].北京:中国宇航出版社,2011:18-25.
- [2] 耿鑫琪. 离心泵小流量工况下的内部流动特性[J]. 山西农经, 2016(18):89-90.
- [3] 张金凤, 梁赞, 袁建平, 等. 离心泵进口回流场及其控制方法的数值模拟[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2012, 33(4):402-407.
- [4] 袁寿其, 梁赞, 袁建平, 等. 离心泵进口回流场特性的数值模拟及试验[J]. 排灌机械工程学报, 2011, 29(6):461-465.
- [5] 魏立超, 宋文武, 石建伟, 等. 基于CFD的高速离心泵进口段流动数值模拟分析[J]. 热能动力工程, 2016, 31(7):103-109.
- [6] 齐学义, 刘永明, 胡家旺, 等. 提高超低比转速离心泵效率的方法[J]. 水电能源科学, 2011, 29(2):118-120.
- [7] 商延康, 金娥, 可庆朋, 等. 仿海豚皮肤结构的功能表面提高离心泵效率[J]. 农业工程学报, 2016, 32(7):72-78.
- [8] 杨军虎, 张人会. 关于离心泵效率问题的分析[J]. 流体机械, 2002, 30(10):25-27.
- [9] 方清华. 单台离心泵工况调节方式分析[J]. 石油和化工设备, 2014(3):52-54.
- [10] 段富生, 庞文杰, 嘉红贤. 离心泵运转工况的调节[J]. 有色设备, 2004(3):80-81.
- [11] 伍年青, 盖学辉, 于景龙. 不同工况条件下离心泵调速运行的节能分析[J]. 石油机械, 2000, 28(7):40-43.
- [12] Tan L, Zhu B, Cao S, et al. Influence of prewhirl regulation by inlet guide vanes on cavitation performance of a centrifugal pump[J]. Energies, 2014, 7(2):1050-1065.
- [13] 宋文武, 魏立超, 石建伟, 等. 孔板对带诱导轮高速离心泵进口段流动特性的影响研究[J]. 中国农村水利水电, 2017(2):190-195.
- [14] Oro J M F, Díaz K M A, Morros C S, et al. On the structure of turbulence in a low-speed axial fan with inlet guide vanes[J]. Experimental Thermal & Fluid Science, 2008, 32(1):316-331.
- [15] 王健, 严骏, 刘厚林, 等. 吸水室隔板对低比转速离心泵非定常特性影响[J]. 流体机械, 2018, 46(11):28-33.
- [16] 桂绍波. 离心泵前置导叶预旋调节的理论分析[J]. 水泵技术, 2008(6):1-6.
- [17] 王海民, 周裁民, 黄雄, 等. 不同翼型前置导叶正预旋对离心泵性能影响[J]. 排灌机械工程学报, 2012, 30(6):660-664.
- [18] 陈睿池, 谢淑娟, 赵越, 等. 前置导叶对双吸离心泵性能影响试验研究[J]. 能源研究与信息, 2016, 32(2):108-112.



分流叶片弦长与周向分布对无蜗壳离心 通风机内部流动影响

马寅辉, 窦华书

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘要: 在无蜗壳离心通风机叶轮流道内, 加装分流叶片并修改了分流叶片弦长及分流叶片在流道内的周向位置。采用定常的三维 N-S 方程和 RNG $k-\epsilon$ 湍流模型, 对不带分流叶片的离心通风机与加装了不同弦长及周向位置分流叶片的离心通风机性能进行了数值模拟, 结果发现: 当分流叶片的周向位置处于流道正中部位置且分流叶片弦长为主叶片弦长的 50% 时, 在各工况下均能削弱叶片吸力面上的分离涡并抑制流道内的二次流, 使得风机静压提升 10 Pa, 静压效率提升 7%。数值模拟结果表明, 将分流叶片结构置于流道中央有效提升了无蜗壳离心通风机的静压及静压效率, 改善了内部流动情况。

关键词: 无蜗壳风机; 数值计算; 分流叶片; 分离涡; 二次流

中图分类号: TK83

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0466-08

Influence of chord length and circumferential distribution of splitter blade on internal flow of volute-free centrifugal fan

MA Yinhui, DOU Huashu

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

Abstract: Splitter blades were added into the impeller flow channel of the volute-free centrifugal fan, and the chord length of the splitter blade and the circumferential position of the splitter blade in the flow channel were modified. The numerical simulation was carried out for the properties of centrifugal fans without splitter blade and with different chord length and circumferential position splitter blade by the steady three-dimensional N-S equation and RNG $k-\epsilon$ turbulence model. The results show that when the circumferential position of the splitter blade was at the middle of the flow channel and the chord length of the splitter blade was 50% of that of main blades, the separation vortex on the suction surface of the blade could be weakened under various working conditions and secondary flow in the flow channel could be suppressed. As a result, the static pressure of the fan increased by 10 Pa and the static pressure efficiency increased by 7%. It has been confirmed that placing the splitter blade in the center of the flow passage effectively promote the static pressure and static pressure efficiency of volute-free centrifugal fan and improve the internal flow.

Key words: volute-free centrifugal fan; numerical calculation; splitter blades; separation vortex; secondary flow

0 引言

在石油化工、矿井通风、空调制冷等领域,传统的离心通风机发挥着重要的作用^[1]。无蜗壳离心通风机因具有无喘振、高效、噪声低、易安装等优点,近几年来颇受关注^[2-3]。刘春霞等^[4]通过实验测量,得到了无蜗壳离心通风机在不同流量工况下的进出口流动特性。孙政等^[5]通过数值计算,研究了蜗壳对于离心风机性能影响。高钰等^[6]对无蜗壳离心通风机进行了研究,发现无蜗壳离心通风机存在气动噪声大、出口动能损失多、气流摩擦损失高等缺点,改善无蜗壳离心通风机内部流动情况,是提升无蜗壳离心通风机静压效率有效手段。

针对无蜗壳离心通风机静压效率低等特点,王杨等^[7]通过改变旋转无叶扩压器直径比有效提升了无蜗壳离心通风机的性能,但旋转无叶扩压器会增加内部流动摩擦损失。李建森等^[8]对无蜗壳离心通风机叶片型线进行优化设计,得到了能够改善风机流动情况的翼型结构。复杂的翼型叶片增加制造成本,而板式叶片加工方便,利于无蜗壳离心通风机的大规模工业生产。在对传统离心通风机内部流动的研究过程中,一些学者提出通过安装分流叶片来提升风机性能,以达到了提升风机效率的目的^[9-11]。特别是在离心泵领域,分流叶片结构已经被验证是一种有效改善内部流动情况的手段^[12-14]。已有关于无蜗壳风机内部流动的研究并未涉及分流叶片,因此本文综合考虑分流叶片弦长与安装位置对无蜗壳风机的影响,对不同风机模型进行数值模拟并进行对比分析,最终得到静压效率提升最为明显的无蜗壳风机结构。

1 模型与数值方法

1.1 通风机模型及流动特性

本文研究的板式无蜗壳离心通风机如图1所示。风机叶轮由前盘、后盘、主叶片组成,其中叶片为板式叶片,叶片数为6。离心风机叶轮转速为1200 r/min,流量为0.50 kg/s,叶轮入口半径125 mm,叶轮出口半径180 mm。已有研究^[15-16]发现:在低流量系数工况下,叶片吸力面分离会导致风机效率下降;在额定工况与大流量系数工况下,二次流等复杂流动的相互作用是造成风机效率下降的主要原因。分流叶片结构能够有效地抑制分离涡的产生,并在一定程度上削弱了流道内部二次流。本文综合考虑分流叶片长度与周向位置分布对风机出口流动情况与静压效率的影响。

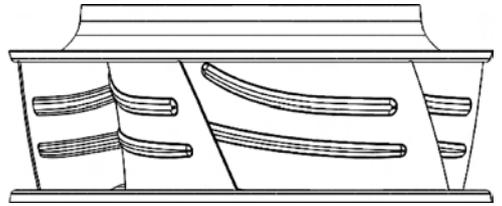


图1 板式后向无蜗壳离心通风机叶轮示意图

1.2 实验装置

本文研究的离心通风机与风机测试装置皆来自浙江某公司。无蜗壳风机的测试与实验按照《工业通风机用标准化风道性能试验》(GB/T 1236—2017)进行,并结合国内外测量方法搭建的试验台,无蜗壳风机测试装置示意图如图2所示,试验台照片如图3所示,详细设备参数见文献^[17]。在试验台入口处安装辅助风机以达到调节气流并克服管道阻力的目的。气流经过风室整流进入叶轮,叶轮出口处直接与大气相连。风机入口处静压在气流流经风室时测得。通过毕托管测试法测得压差 Δp 来计算风道气体流速。

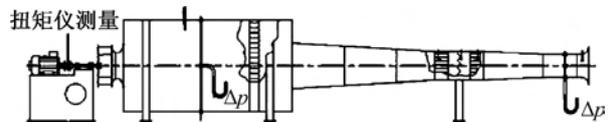


图2 无蜗壳离心通风机测试装置示意图^[17]

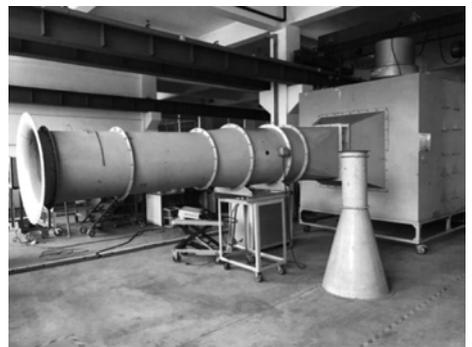


图3 无蜗壳离心通风机测试台装置照片^[17]

1.3 离心通风机网格划分

流域网格的划分对于数值模拟结果的精确程度有很大的影响。根据实验测量,将整体流域划分为叶轮进口域、叶轮出口域以及叶轮域(如图4所示),其中叶轮进口域直径为叶轮直径的1.5倍,长度为叶轮直径的10.0倍,叶轮出口域直径为叶轮直径的5.0倍。放大的叶轮域网格如图5所示,因叶片结构复杂,对全流道采用非结构网格划分,并对叶片近壁面进行网格加密(如图6所示),以保证计算准确性。

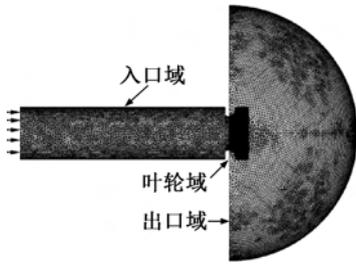


图4 全流域网格



图5 板式无蜗壳后向离心通风机叶轮网格

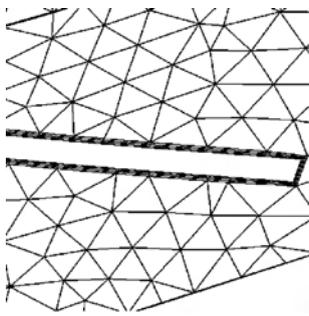


图6 叶片表面网格加密

1.4 计算模型与边界条件

对流域网格进行三维定常计算,流体介质为 25℃ 的空气,风机转速较低,故不考虑气体的可压缩性。采用有限体积法求解时均化连续方程,时均化控制方程如式(1)所示:

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} \right) = 0 \\ & \frac{\partial \rho \bar{u}}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{u} \mathbf{u}) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial x} + \text{div}(\mu \text{grad} \bar{u}) + \\ & \quad \left(-\frac{\partial \rho \overline{u'u'}}{\partial x} - \frac{\partial \rho \overline{u'v'}}{\partial y} - \frac{\partial \rho \overline{u'w'}}{\partial z} \right) \\ & \frac{\partial \rho \bar{v}}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{v} \mathbf{u}) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial y} + \text{div}(\mu \text{grad} \bar{v}) + \\ & \quad \left(-\frac{\partial \rho \overline{v'u'}}{\partial x} - \frac{\partial \rho \overline{v'v'}}{\partial y} - \frac{\partial \rho \overline{v'w'}}{\partial z} \right) \\ & \frac{\partial \rho \bar{w}}{\partial t} + \text{div}(\rho \bar{w} \mathbf{u}) = -\frac{\partial \bar{p}}{\partial z} + \text{div}(\mu \text{grad} \bar{w}) + \\ & \quad \left(-\frac{\partial \rho \overline{w'u'}}{\partial x} - \frac{\partial \rho \overline{w'v'}}{\partial y} - \frac{\partial \rho \overline{w'w'}}{\partial z} \right) \end{aligned} \right. \quad (1)$$

其中: ρ 为气体密度, t 为时间, $\bar{\mathbf{u}}$ 为时均速度矢量, \bar{u} 、 \bar{v} 、 \bar{w} 为时均速度分量, \bar{p} 为时均压力, μ 为气体粘度, u' 、 v' 、 w' 为脉动速度分量, $\overline{u'u'}$ 为脉动速度分量乘积的时均值。对 N-S 中的对流项采用高分辨率的二阶精度差分格式,对其他项采用中心差分格式,选取湍流模型为 RNG $k-\epsilon$ 模型。RNG $k-\epsilon$ 模型相比于标准的 $k-\epsilon$ 模型对湍流粘性系数进行了进一步改进,提高了对旋转流动的计算精度。同时 RNG $k-\epsilon$ 模型针对于工程中采用的普朗特系数提出了解析公式,有助于处理低雷诺数和近壁面流动问题。该模型在保证计算量无明显提升的前提下,相比于原始的 $k-\epsilon$ 模型,有着更高的计算准确性。

对于边界条件设置,近壁面采用无滑移边界条件并采用标准壁面函数。质量流量作为入口边界条件,静压作为出口边界条件。旋转的叶轮域与静止的进口域及出口域的连接方式为 GGI,针对旋转的叶轮域采用冻结转子的方法进行计算。针对差分格式的微分方程选择 SIMPLE 方法进行求解。将网格模型导入 CFX 求解器进行三维定常数值计算。监测进出口的静压值、速度值及叶轮扭矩。当计算结果的残差低于 10^{-4} 时,且监测值稳定,判定计算收敛,对计算结果进行处理与分析。计算 350 万、530 万、700 万、962 万网格数量的模型以验证网格无关性,并将入口处的平均静压值作为网格无关性验证的指标,数值模拟结果如表 1 所示。从表 1 中得出,当网格数量从 530 万增长到 962 万的过程中,静压值并无明显变化,说明此时网格数量对于计算结果无明显影响。考虑到计算资源与计算时间,选择 702 万网格对风机内部流动进行数值模拟。

表1 网格无关性验证结果

序号	网格数量/万	静压/Pa
1	352	160
2	530	163
3	702	166
4	962	167

2 数值模拟及结果分析

2.1 数值计算数据与实验数据对比

对原始离心通风机进行了流量从高到低 5 组工况的实验测量,无蜗壳离心通风机外特性测量实验数据见表 2。实验测量结果与数值计算结果如图 7 所示。在第 3 组工况下风机性能达到最优,将此工况设定为额定工况,并以此工况作为标准,对流量进

行无量纲化处理。以进口流量和出口大气压作为边界条件对 5 组工况进行数值计算, 对比入口静压、全

压、风机静压效率和风机全压效率, 以验证计算方法的准确性。

表 2 板式无蜗壳后向离心通风机实验数据

工况	流量/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	全压/Pa	静压/Pa	静压效率/%	全压效率/%	质量流量/($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$)	流量系数
1	1996.32	85.65	69.48	32.91	40.57	0.66	1.31
2	1723.48	142.62	130.57	48.81	53.31	0.57	1.13
3	1524.87	176.10	166.66	52.85	55.85	0.50	1.00
4	1099.80	217.84	212.92	48.21	49.32	0.36	0.72
5	520.60	257.00	255.90	33.37	33.52	0.17	0.34

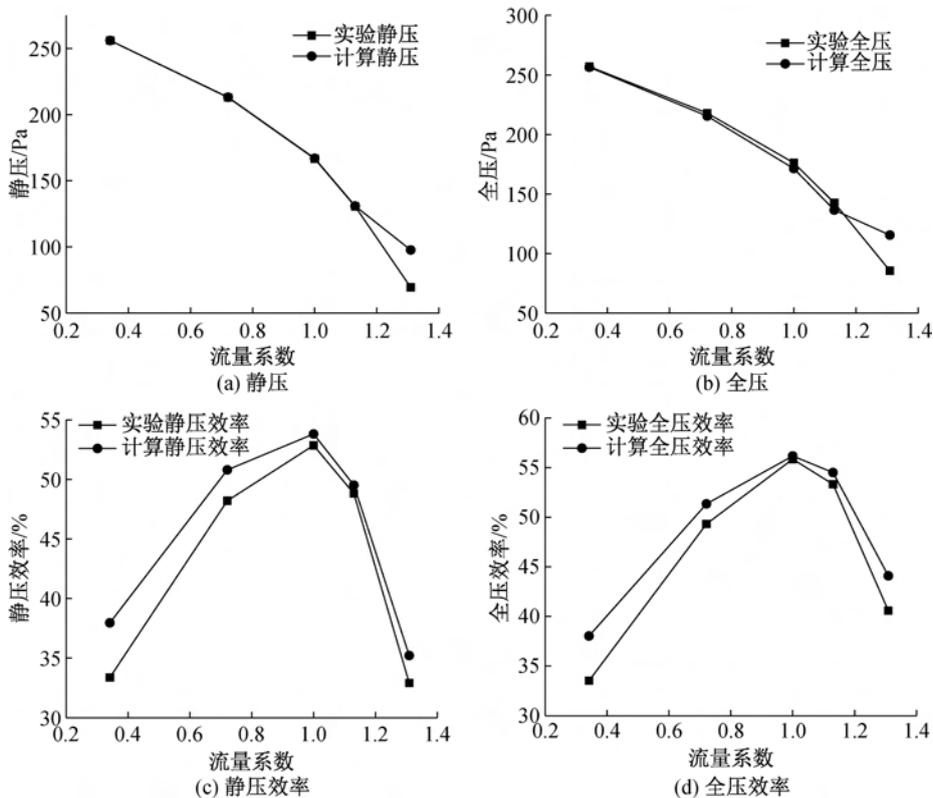


图 7 板式无蜗壳后向离心通风机数值计算结果与测试结果对比 ($n=1200 \text{ r/min}$)

从图 7(a)~(d)中可以看出, 在额定流量工况与大流量工况下, 原始风机模型数值计算结果与实验结果误差在 5% 以内; 在低流量工况下, 原始风机模型数值计算结果与实验结果误差在 7% 以内。数值模拟结果与实验数据接近, 这表明计算的准确性。静压与全压值随着流量的增加而减小, 同时静压效率与全压效率随着流量系数的增大呈现出先增大后减小的趋势。对分流叶片在传统旋转机械上的研究^[18-19]表明, 分流叶片能够减少分离涡的产生, 并且抑制二次流等复杂流动, 提升风机效率。本文研究分流叶片周向分布对无蜗壳离心通风机性能及内部流动情况的影响。风机结构示意图如图 8(a) 所示。此处 R_1 为分流叶片径向投影长度, R_0 为进出口半径差值, θ 为分流叶片与主叶片周向偏移角度。

本文研究了 3 个长度系数分流叶片 ($R_1/R_0=0.25$ 、 0.38 、 0.50) 和不同周向分布 ($\theta=15^\circ$ 、 30° 、 45°) 对风机内部流动影响。为保证计算的一致性, 对安装有分流叶片结构的叶轮域用非结构网格进行划分, 如图 8(b) 所示。

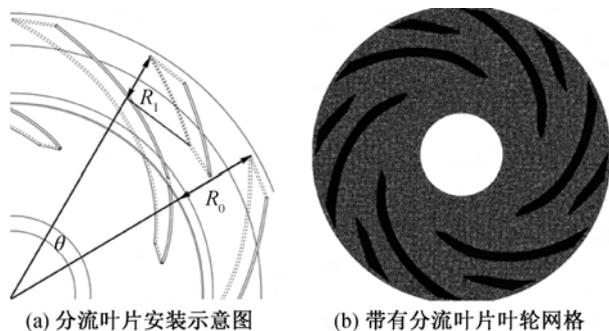


图 8 分流叶片安装示意图及网格

2.2 分流叶片周向分布对风机性能影响

图9(a)~(c)为相同分流叶片长度系数下不同分流叶片周向分布风机静压效率曲线,分别显示了在不同长度分流叶片下分流叶片周向位置对于无蜗

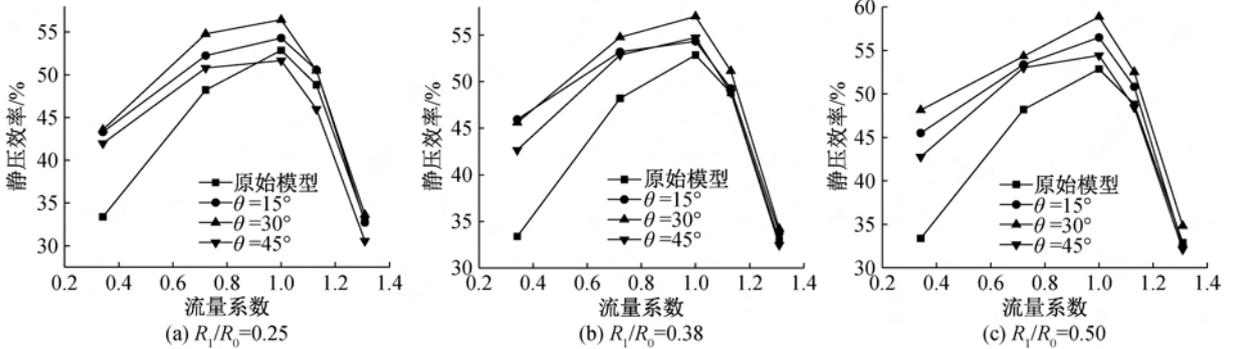


图9 相同分流叶片长度系数下不同分流叶片周向分布风机静压效率曲线 ($n = 1200 \text{ r/min}$)

从图9中可以看出,安装于流道中心处的分流叶片对于风机效率提升最为明显。靠近主叶片吸力面安装分流叶片,对于风机提升程度略低于前者。当分流叶片安装在主叶片压力面侧时,其静压效率提升不明显,在大流量系数下其静压效率会略低于原始模型。因此推测:当分流叶片安装在主叶片吸力面与中间流道之间能破坏主叶片吸力面处的涡流,减少涡流对于出口流动的影响,有效提升风机静压效率。当分流叶片位于主叶片压力面与中间流道之间,不能有效改善出口流动情况,并且在大流量工况下,会加剧涡流,降低风机效率。为证明推测结论,将从定性与定量两个角度对风机内部流动情况进行分析。从图9中可以看出,当分流叶片长度系数 $R_1/R_0 = 0.50$ 时,对于风机静压效率提升最为明显,故选取 $R_1/R_0 = 0.50$ 的工况进行讨论。

2.3 分流叶片周向分布对风机内部流动影响

截取离心通风机径向面并分析流线,风机径向面流线图如图10所示,在风机运行过程中,会在叶片吸力面产生分离涡。在图10(a)中,没有安装分流叶片结构的离心风机会在叶片吸力面处产生尺寸较大的分离涡,分离涡的存在会导致风机出口处周向速度增大。因风机无蜗壳结构,风机出口处周向速度产生的动压不能有效转化为静压从而降低了风机的效率。减少分离涡或将涡流进行破坏是降低风机出口处周向速度并提升风机静压效率有效手段。如图10(b)~(c)所示,安装分流叶片结构的叶轮,在分流叶片吸力面与主叶片压力面之间流动的气体均能沿径向流出。当分流叶片靠近主叶片压力面时,仍存在一定的分离涡影响流出气体。当分流叶片位于流道中间时,分离涡依然存在,但分离涡的尺

壳离心通风机静压效率的影响。从图9中可以看出,分流叶片结构均能提高风机的静压效率,在不同长度系数分流叶片结构当中,随着 θ 增大,对风机静压效率的提升均呈现出先增加后减小的趋势。

寸及影响范围均有所减小。在图10(d)中,当分流叶片安装于叶片吸力面,会在分流叶片吸力面产生了尺寸较小的分离涡,没有明显改善通道内气体流动情况。



图10 叶轮径向面流线

2.4 分流叶片周向分布对风机出口速度影响

从定量的角度对无蜗壳风机出口处的速度进行分析。图11所示为风机出口轴向速度曲线图,纵坐标为速度大小,横坐标为标准化叶轮后盘到前盘的距离,数值为0代表叶轮后盘,数值为1代表叶轮前盘。从图11可以看出:在低流量系数下,当分流叶片安装于主叶片压力面处,会在分流叶片吸力面产生分离涡,该现象导致了出口轴向速度的增大;而其他两种安装位置的叶片能够将分离涡进行一定程度

的破坏,因此轴向速度变化规律与波动幅度与原始风机模型接近。在额定工况下,分流叶片仅从一定程度上缓解了因复杂流动造成的轴向冲击,其变化规律与原始模型相同,但优化了出口处轴向速度的波动幅度,使得出口轴向气流更为均匀。在大流量

工况下,可以明显看出,安装于流道中央的分流叶片能够有效优化出口气体轴向速度,而其他分流叶片并无明显优化作用,说明此时位于流道中央处的分流叶片有效缓解了因复杂流动导致的出口气流轴向流动不均匀现象。

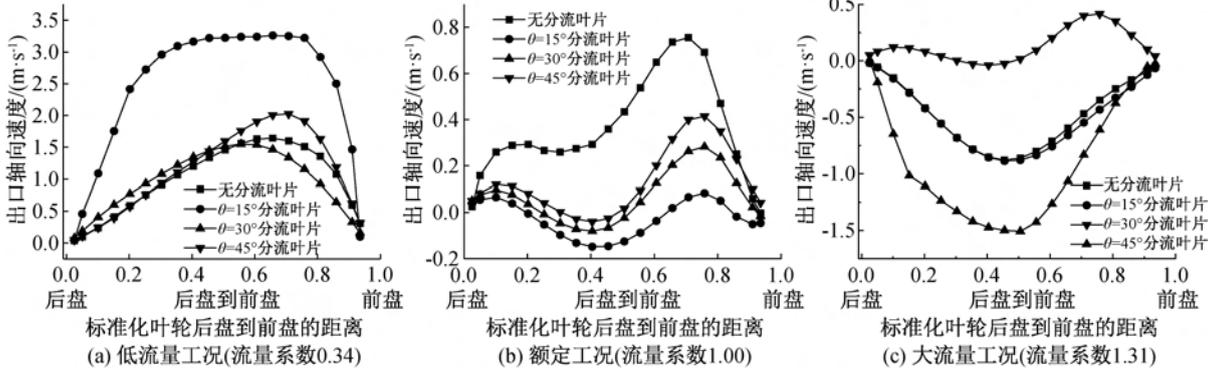


图 11 风机出口轴向速度分布

出口周向速度是无蜗壳通风机损失的主要原因之一,降低出口处气流的周向速度能够有效提升风机的静压效率。叶轮出口处的周向速度如图 12 所示,在低流量系数下,安装在压力面附近的分流叶片会使得风机出口周向速度增大,而其他两种分流叶片均能减少风机出口处的周向速度,其中安装于流道中间的分流叶片使得低流量下出口处气流的周向

速度更为平均。在额定工况下,分流叶片仅降低了出口处的周向速度,对于周向速度的变化规律并无影响,其中安装于流道中央的分流叶片对于周向速度的降低最为明显。在大流量工况下,分流叶片对于出口周向速度的影响与额定工况下相同,靠近叶片吸力面处的分流叶片对于周向速度的降低最为明显,其次是安装于流道中央的分流叶片。

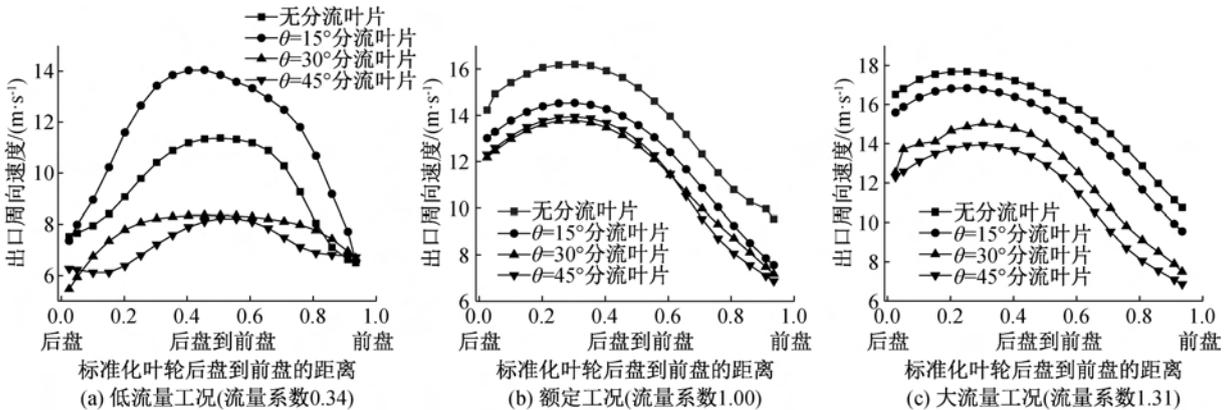


图 12 风机出口周向速度分布

无蜗壳通风机出口处的径向速度是体现无蜗壳风机性能的重要指标。图 12 所示的是各个工况下,安装于不同位置处分流叶片对于叶轮出口处径向速度的影响。在低流量工况下,安装于流道中央的分流叶片对于出口径向速度有着明显的提升,但速度波动较大。相同工况下,安装于叶片压力面与吸力面处的分流叶片均能减小出口处径向速度的波动幅度。在额定工况下,带有分流叶片结构的风机相比与原始风机,径向速度更大,风机做功能力更强。在此工况下,分流叶片安装位置对于出口处径向速度

变化规律无明显影响。在大流量工况下,安装于压力面与吸力面处的分流叶片,均导致了径向速度一定程度的降低。同时,安装于流道中央处的分流叶片对于径向速度大小仅有略微提升,径向速度变化规律与原始模型相同。

从本节对于出口处流出气体速度的分析发现:在低流量工况下,分流叶片能够有效减小分离涡尺寸,从而对于叶轮出口处流出气体的流动情况有明显的改善;在额定工况与大流量工况下,分流叶片仅从一定程度上减小了出口处流出气体的周向速度,

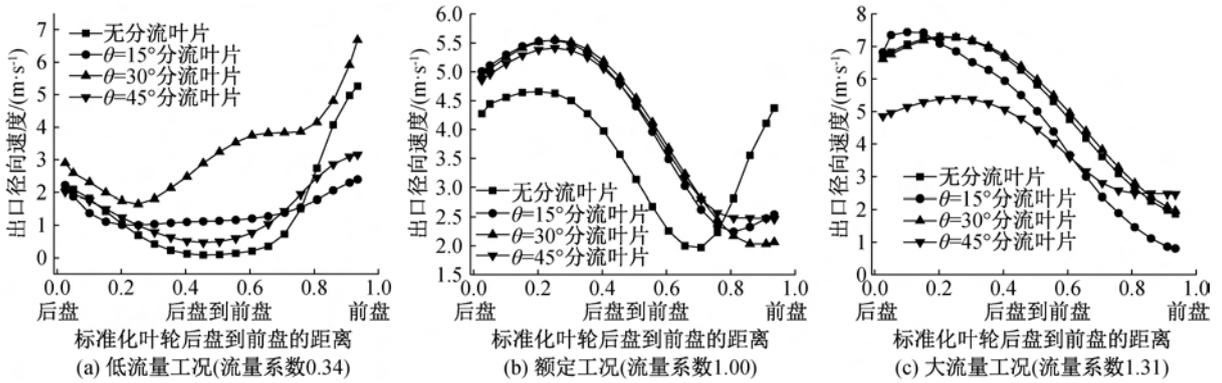


图13 风机出口径向速度分布

增加出口处流出气体的径向速度。结合图12与图13可以发现,在额定工况与大流量工况下,速度均呈现出由高到低的非线性变化趋势,造成这种现象的原因是流道中二次流等复杂流动形成了“射流—尾迹”结构导致出口速度不均匀。安装有分流叶片结构的离心风机,其出口处流出气体速度变化规律相比于原始风机无明显区别,说明分流叶片结构并不能有效削弱“射流—尾迹”现象。

综上所述,当分流叶片安装于流道中央时,在低流量工况下能够有效改善内部流动明显提升风机静压效率;在额定流量与大流量工况下,将比与其他两种安装位置,最有效提升了出口径向速度。因此将分流叶片安装于流道中央,是改善风机内部流动提升风机静压效率最为有效的手段。

3 结论

通过对安装有分流叶片的无蜗壳离心风机进行数值模拟,主要分析了分流叶片周向分布对于无蜗壳风机内部流动及静压效率的影响,得出如下结论:

a) 安装有分流叶片结构的无蜗壳离心通风机,其外特性相比于原始风机,其静压效率在全流量工况下均有一定程度提升。其中位于流道中央处的分流叶片对于风机静压效率的提升最为明显。

b) 从定性角度分析发现,分流叶片结构能够有效减少分离涡的尺寸,改善流道内气体的流动情况。其中靠近叶片压力面与位于流道中央处的分流叶片均能使分流叶片吸力面与主叶片压力面之间的流动情况得到明显改善。对于安装在叶片吸力面处的分流叶片,会在分流叶片吸力面处生成分离涡,对于叶轮内部流动情况并无明显提升。

c) 从定量角度分析发现,安装于流道中央的分流叶片能够有效的降低出口处的周向速度,并能够提升出口处的径向速度,同时降低出口气流对于叶

轮后盘的冲击。在低流量系数下,因分流叶片能够有效抑制分离涡,所以对于叶轮出口处的速度有明显的改善。在额定工况与大流量工况下,分流叶片仅降低了出口处流出气体的周向速度并提升径向速度,没有改变出口处流出气体的速度变化规律。

参考文献:

- [1] 郁惟昌, 陆城军, 龚兴龙. 无蜗壳风机空气动力性能解读及其应用[J]. 暖通空调, 2018, 48(6):69-73.
- [2] 廖明仕, 卢隼. 无蜗壳离心通风机特性及其在空调领域的应用[J]. 四川建材, 2013, 39(2):261-263.
- [3] 郁惟昌, 唐学波, 卜庭栋, 等. 无蜗壳风机的特性研究[J]. 暖通空调, 2005, 35(1):61-64.
- [4] 刘春霞, 聂波, 陈金鑫. 无蜗壳离心通风机性能研究[J]. 流体机械, 2010, 38(4):4-7.
- [5] 孙政, 许敏, 顾晓卫, 等. 无蜗壳与有蜗壳离心式风机在空调系统中的流场对比分析[J]. 制冷与空调, 2016, 16(5):37-39.
- [6] 高钰, 孟丽, 贾玲, 等. 无蜗壳风机研发中的几个问题[J]. 风机技术, 2012(3):16-18.
- [7] 王杨, 刘艳. 旋转扩压器对通风机性能影响研究[J]. 热科学与技术, 2018, 17(3):253-258.
- [8] 李建森, 朱与伦, 王磊. 无蜗壳风机分析与优化设计[J]. 现代商贸工业, 2017(16):169-170.
- [9] Wang X L, Yang D H, Yang G S, et al. Air flow simulation in high-pressure fan with splitter blade[J]. Advanced Materials Research, 2013:805-806.
- [10] Shigemitsu T, Fukutomi J, Kaji K, et al. Unsteady internal flow conditions of mini-centrifugal pump with splitter blades[J]. Journal of Thermal Science, 2013, 22(1):86-91.
- [11] 陈强, 赛庆毅. 分流叶片对小型高速离心风机性能影响的试验研究[J]. 机械研究与应用, 2017, 30(5):102-104.
- [12] 胡全友, 刘小兵, 赵琴, 等. 叶片数及分流叶片对离心泵流场和空化性能的影响[J]. 中国农村水利水电,

2016(4):112-115.

- [13] Shigemitsu T, Fukutomi J, Wada T, et al. Performance analysis of mini centrifugal pump with splitter blades[J]. Journal of Thermal Science, 2013, 22(6):573-579.
- [14] Guo X M, Zhu L, Zhu Z C, et al. Numerical and experimental investigations on the cavitation characteristics of a high-speed centrifugal pump with a splitter-blade inducer[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2015, 29(1):259-267.
- [15] 张晓伟, 杨爱玲, 陈二云. 离心风机双圆弧型线的气动特性研究[J]. 能源工程, 2018(2):7-11.
- [16] 毛义军, 汤宏涛. 双吸离心通风机流场数值研究[J]. 流体机械, 2013, 41(11):37-42.
- [17] 曹文斌, 杨立军, 陈永宁, 等. 无蜗壳风机的特性研究及应用[J]. 风机技术, 2016, 58(3):60-65.
- [18] 张海涛, 邵文洋, 王巍, 等. 离心叶轮分流叶片位置与扩压器相互影响的模拟研究[J]. 风机技术, 2017, 59(5):13-19.
- [19] 卜远远, 楚武利. 分流叶片周向位置对离心叶轮性能及内部流动的影响[J]. 流体机械, 2011, 39(9):16-20.

(责任编辑:康 锋)



基于枝切线和可靠度的区域增长相位解包裹算法

张睿, 严利平, 张海燕, 冯浩亮, 楼盈天, 周砚江

(浙江理工大学纳米测量实验室, 杭州 310018)

摘要: 为了提高相位解包裹精度, 提出了一种基于枝切线阻止误差传播和可靠度指引路径的解包裹算法。该算法首先计算像素点是否为残差点, 根据残差点生成枝切线; 然后计算像素点的可靠度, 以两相邻像素可靠度之和作为边的可靠度, 并按可靠度大小对边排序; 接着从可靠度最大的边开始判断, 若边对应的任一点未解包且未解包点不在枝切线上, 则对边进行解包操作, 若边对应的两点都已解包且不属于同一解包区域, 则对解包区域进行归并操作; 最后对枝切线解包。仿真和实验结果表明: 该算法能有效减少误差传播, 提高相位解包裹精度。

关键词: 相位解包裹; 残差点; 枝切线; 可靠度; 区域增长

中图分类号: TN247

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0474-08

Region-growing phase unwrapping algorithm based on branch-cuts and reliability

ZHANG Rui, YAN Liping, ZHANG Haiyan, FENG Haoliang, LOU Yingtian, ZHOU Yanjiang

(Nanometer Measurement Laboratory, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to improve the accuracy of phase unwrapping, an unwrapping algorithm based on branch-cuts and reliability was proposed, which stops error propagation by branch-cut and guides the unwrapping path by reliability. Firstly, whether the pixel is the residue was calculated, and branch-cuts were generated according to the residue. Then, the reliability of pixels was calculated. The sum of reliabilities of two adjacent pixels was deemed as the reliability of the edges, and the edges were sorted according to the reliability. Next, the judgement started from the edge with the largest reliability. If any point corresponding to the edge is not wrapped, and the unwrapping point is not on the branch-cuts, unwrapping operation is conducted for the edge. If two points corresponding to the edge have been unwrapped and do not belong to the same unwrapping region, merger operation is conducted for the unwrapping region. Finally, the branch-cuts were unwrapped. Simulation and experiment show that the algorithm can effectively reduce error propagation and improve the accuracy of phase unwrapping.

Key words: phase unwrapping; residue; branch-cuts; reliability; region-growing

0 引言

数字散斑干涉测量技术因其高精度、高灵敏度、非接触测量等优点, 广泛应用于形貌测量^[1-2]、无损

检测^[3]、形变测量^[4-5]等领域。数字散斑干涉测量技术通过提取相位信息获得所需测量信息, 然而直接获得的相位是被包裹在 $(-\pi, \pi]$ 范围内的包裹相位, 需要通过相位解包裹技术将其恢复到连续相位。

收稿日期: 2018-12-26 网络出版日期: 2019-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51475435); 浙江省自然科学基金项目(LZ18E050003)

作者简介: 张睿(1992—), 男, 安徽蚌埠人, 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: 严利平, E-mail: yanliping@zstu.edu.cn

能否正确地解出连续相位,直接关系到能否正确地获得所需的测量值,因此相位解包裹成为数字散斑干涉测量技术领域的一个研究重点^[6]。

局部解包裹算法是解包裹算法中具有代表性的一类算法,众多学者对其进行了大量的研究,提出了许多相关的算法,其中典型的有枝切算法、区域增长算法等。枝切法最初由 Richard 等^[7]提出,该算法通过识别包裹相位中的残差点,以枝切线上残差点极性和为零为原则生成最短枝切线来阻止解包路径穿过误差区域,从而减少误差传播。其中,枝切线的长度是影响其解包精度的重要因素。随后, Buckland 等^[8]提出了一种最小成本匹配解包裹算法,该算法优化了枝切线长度,从而提高了抗噪性能。于向明等^[9]提出了优化枝切线设置的相位解包裹方法,采用遗传算法对枝切线的长度进行了优化,从而减少了封闭区域数量。王军飞等^[10]提出了一种改进的积分算法,使用行扫描积分法提高了解包速度。Du 等^[11]提出了一种空间域算法,采用空间上的乘法运算来实现频谱的频移,从而提高了解包速度。然而学者们忽略了从优化解包路径层面提高枝切法解包精度。

区域增长算法中最为经典的是 Miguel 等^[12]提出的基于可靠度指引路径的区域增长解包裹算法,该算法利用可靠度指引区域扩张路径进行区域展开,最终将区域展开归并至整体相位展开。该算法中可靠度基于二阶差分运算,可以有效地表征像素的可靠性及检测出残差点。Yan 等^[13]利用可靠度的优点,提出了基于可靠度的加权最小二乘算法,提高了解包精度。然而基于可靠度的区域增长算法是根据两相邻像素的可靠度之和作为区域扩张路径的指引,存在一像素点可靠度大、一像素点可靠度小的情况,从而导致将低可靠度像素点先展开的问题。

由于传统的枝切算法存在解包路径选择问题, Miguel 算法存在解包误差较大问题,针对这两类算法的不足,本文提出了一种基于枝切线和可靠度的区域增长解包裹算法。该算法利用可靠度指引解包裹路径,解决了枝切算法的解包路径选择问题,利用枝切线阻止低可靠度像素点先展开,解决了 Miguel 算法的解包误差较大问题,融合了两种算法的优点,从而提高了解包精度。

1 基于可靠度的区域增长算法

基于可靠度的区域增长算法的基本思想为:以

可靠度作为区域扩张的路径指引,进行局部区域解包并扩展至整体解包。假设 $M \times N$ 个像素点的二维包裹相位,点 (m, n) 处的包裹相位为 $\Phi(m, n)$,对应的连续相位为 $\varphi(m, n)$,则包裹相位与连续相位之间的关系可以表示为:

$$\varphi(m, n) = \Phi(m, n) + 2k(m, n)\pi, \quad (1 \leq m \leq M, 1 \leq n \leq N) \quad (1)$$

其中: $k(m, n)$ 为使等式成立的任意整数。图 1 为以 (i, j) 为中心的 3×3 像素的包裹相位,点 (i, j) 的可靠度 $R(i, j)$ 定义为:

$$R(i, j) = \frac{1}{\sqrt{H^2(i, j) + V^2(i, j) + X^2(i, j) + Y^2(i, j)}} \quad (2)$$

其中:

$$H(i, j) = \text{mod}(\Phi(i-1, j) - \Phi(i, j)) - \text{mod}(\Phi(i, j) - \Phi(i+1, j)),$$

$$V(i, j) = \text{mod}(\Phi(i, j-1) - \Phi(i, j)) - \text{mod}(\Phi(i, j) - \Phi(i, j+1)),$$

$$X(i, j) = \text{mod}(\Phi(i-1, j-1) - \Phi(i, j)) - \text{mod}(\Phi(i, j) - \Phi(i+1, j+1)),$$

$$Y(i, j) = \text{mod}(\Phi(i-1, j+1) - \Phi(i, j)) - \text{mod}(\Phi(i, j) - \Phi(i+1, j-1)),$$

mod 为对 2π 的取模函数。

$(i-1, j-1)$	$(i, j-1)$	$(i+1, j-1)$
$(i-1, j)$	(i, j)	$(i+1, j)$
$(i-1, j+1)$	$(i, j+1)$	$(i+1, j+1)$

图 1 3×3 像素的包裹相位

Miguel 算法解包过程为:首先计算像素点的可靠度,然后计算两相邻像素可靠度之和作为边的可靠度,并按可靠度大小对边排序,算法总是选择可靠度最高的边,判断边对应两点的解包情况,若两点都未解包,则以可靠度高的点为准对可靠度低的点解包;若其中一点已解包,则以已解包点为准,对另一点解包;若两点都已解包,但不属于同一解包区域,则以所属解包区域点数多的点为准,对所属解包区域点数少的点解包,并将对应的 2π 差值补到小区域余下像素点,两区域合并。

2 改进的区域增长算法

Miguel 算法从可靠度最大的边开始解包,由于

边的可靠度等于对应两像素点可靠度之和,存在一像素点可靠度大、另一像素点可靠度小的情况。可靠度小说明该点数据可靠性低,极有可能是误差点。若对这样的边解包,会导致解包路径穿过误差区域,从而造成误差传播。而枝切线可以很好地解决这种不足,因此使用枝切线对 Miguel 算法进行改进,可提高算法在较高噪声时的鲁棒性。

在设置枝切线之前,需要计算包裹相位中的残差点,如图 2 所示,按逆时针计算包裹相位中相邻四点 (i, j) 、 $(i, j+1)$ 、 $(i+1, j+1)$ 和 $(i+1, j)$ 的差分 d_1 、 d_2 、 d_3 和 d_4 。若 $d_1+d_2+d_3+d_4$ 的值为 2π , 则点 (i, j) 为正残差点;若 $d_1+d_2+d_3+d_4$ 的值为 -2π , 则点 (i, j) 为负残差点;若 $d_1+d_2+d_3+d_4$ 的值为 0, 则点 (i, j) 为正常点。

$$d_1 = \text{mod}(\Phi(i, j+1) - \Phi(i, j) + \pi) - \pi \quad (3)$$

$$d_2 = \text{mod}(\Phi(i+1, j+1) - \Phi(i, j+1) + \pi) - \pi \quad (4)$$

$$d_3 = \text{mod}(\Phi(i+1, j) - \Phi(i+1, j+1) + \pi) - \pi \quad (5)$$

$$d_4 = \text{mod}(\Phi(i, j) - \Phi(i+1, j) + \pi) - \pi \quad (6)$$

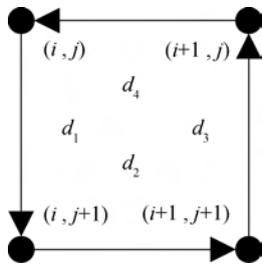


图 2 残差点的计算方法示意图

基于枝切线阻止误差传播和可靠度指引解包路径的改进区域增长算法的流程如图 3 所示,实现步骤为:

a) 计算除边界像素外所有点是否为残差点(边界像素值为 0),以枝切线上的残差点极性和为零为原则,生成最短枝切线;

b) 计算除边界像素外所有点的可靠度(边界像素值为 0);

c) 计算所有边的可靠度,边的可靠度等于其对应两点可靠度之和;

d) 将边按可靠度从大到小排序;

e) 取出未处理的可靠度最高的边,并判断边对应两点的解包情况;

f) 若两点都未解包且都不在枝切线上,则以可靠度高的点为准对可靠度低的点解包,将两点标记为新的解包区域;若其中一点已解包且另一点不在枝切线上,则以已解包点为准,对另一点解包,并放

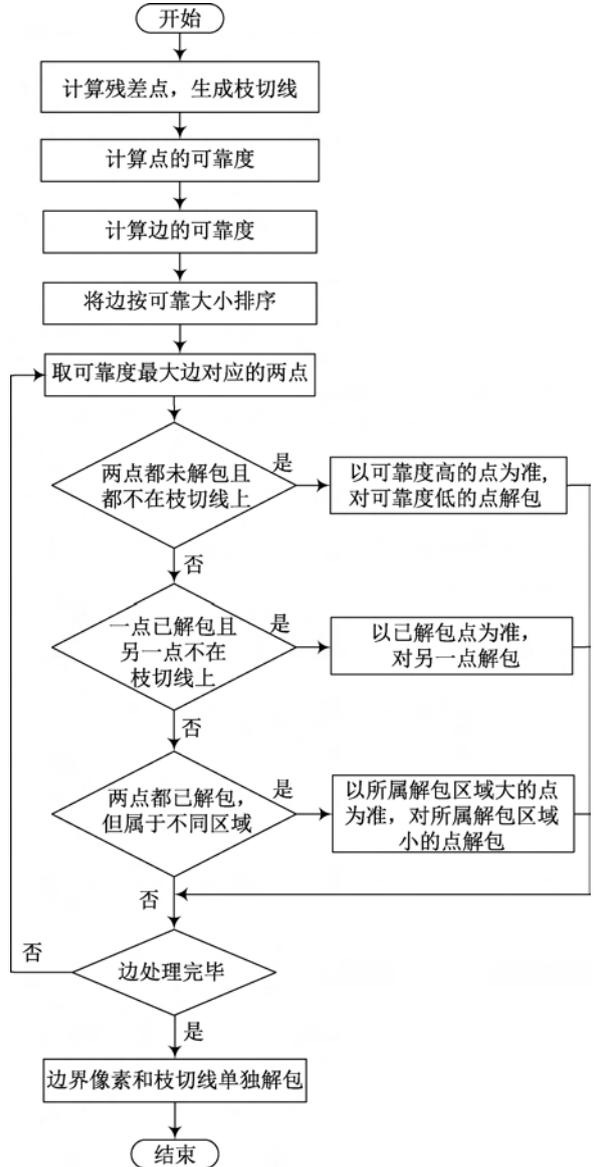


图 3 改进算法的流程

入已解包点所属区域;若两点都已解包,但不属于同一区域,则以所属解包区域点数多的点为准,对所属解包区域点数少的点解包,并将对应的 2π 差值补到小区域余下所有点,将两区域合并为一个区域;

g) 转步骤 e, 循环直到所有边被处理;

h) 边界像素和枝切线单独解包。

现以图 4 所示的 4×4 像素的包裹相位为例,详细说明改进算法解包过程。图 4(a) 为点的可靠度和枝切线,图 4(b) 为两点之间边的可靠度。算法从可靠度最高的边开始解包,因此首先展开可靠度为 4.5 的边,边对应的两点都未解包,以可靠度为 3.5 的点为准,对可靠度为 1.0 的点解包,可靠度为 4.4 的边类似处理,解包结果如图 4(c) 所示。然后展开可靠度为 4.2 的边,由于可靠度为 3.5 的点已解包,以其为准对可靠度为 0.7 的点解包,解包结果如

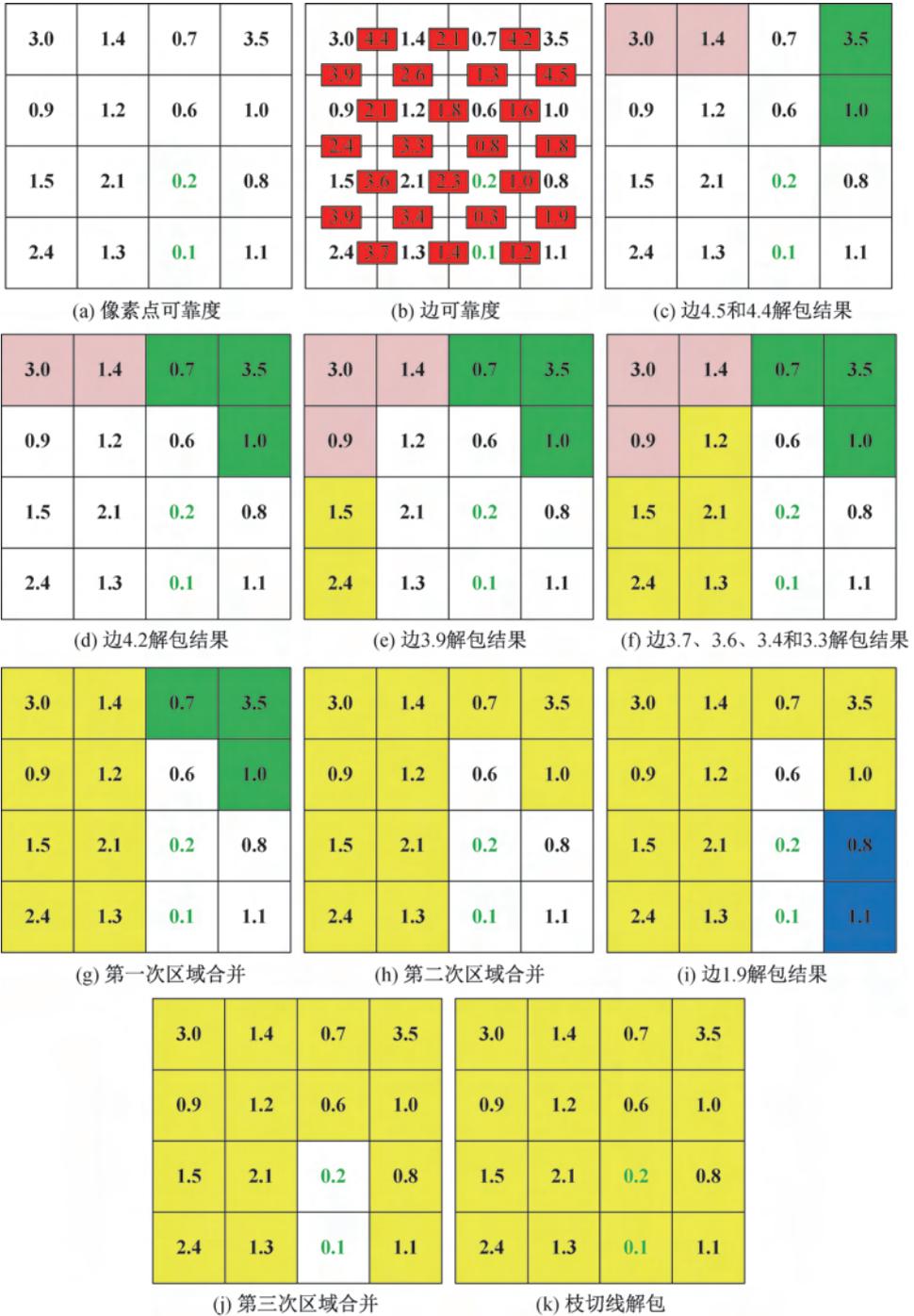


图 4 改进算法解包过程

图 4(d)所示。然后展开可靠度为 3.9 的两条边(具体顺序与排序有关),按上述方法展开,结果如图 4(e)所示。在依次展开可靠度为 3.7、3.6、3.4、3.3 的边后(在展开可靠度为 3.4 的边时,对应两点都已解包且属于同一区域,不予以处理),解包结果如图 4(f)所示。然后展开可靠度为 2.6 的边,由于对应两点都已解包,但不属于同一区域,以可靠度为 1.2 的点为准(所在区域解包点数多),对可靠度为 1.4 的点解包,对应的 2π 差值补到小区域余下所有点,

两区域合并,如图 4(g)所示。可靠度为 2.4 的边不予以处理。然后展开可靠度为 2.3 的边,由于边对应的两点中存在一点在枝切线上,放弃处理。然后展开可靠度为 2.1 的两条边,按上述方法展开,结果如图 4(h)所示。然后展开可靠度为 1.9 的边,解包结果如图 4(i)所示。展开可靠度为 1.8 的两条边后,解包结果如图 4(j)所示,其余边均不处理。最后以可靠度为 2.1 的点为准(其余已解包点均可),沿着枝切线解包,解包结果如图 4(k)所示,至此解包完成。

3 仿真和实验

为了验证本文提出算法的有效性,进行了仿真和实验验证,并将改进算法解包结果与枝切法、Miguel算法解包结果进行了对比。仿真和实验环境均为: windows 732 位, Matlab2014a 32 位, Celeron (R) Dual-Core CPU T3000, 1.80 GHz, 3GB RAM。

3.1 仿真

首先对含有全局噪声的包裹相位,分别采用枝切法、Miguel算法和改进算法进行解包,解包结果如图5所示。图5(a)为 Matlab 中 peaks 函数生成的相位图,图片大小为 256×256 像素;图5(b)为5

(a)中加入全局噪声后的包裹相位,噪声类型:randn函数生成的服从标准正态分布的均值为0、标准差为0.7的随机高斯噪声;图5(c)为枝切线;图5(d)为Miguel算法解包结果;图5(e)为枝切算法解包结果;图5(f)为改进算法解包结果。将各算法解包结果数据与图5(a)的数据相减,得到的误差数据如表1所示。

表1 含有全局噪声时三种算法解包结果比较

解包裹算法	时间/s	误差绝对值 平均值/rad	误差标准 差/rad
Miguel 算法	24.321992	6.8238	9.6920
枝切算法	20.553372	0.8531	1.7272
改进算法	24.491725	0.5580	0.7010

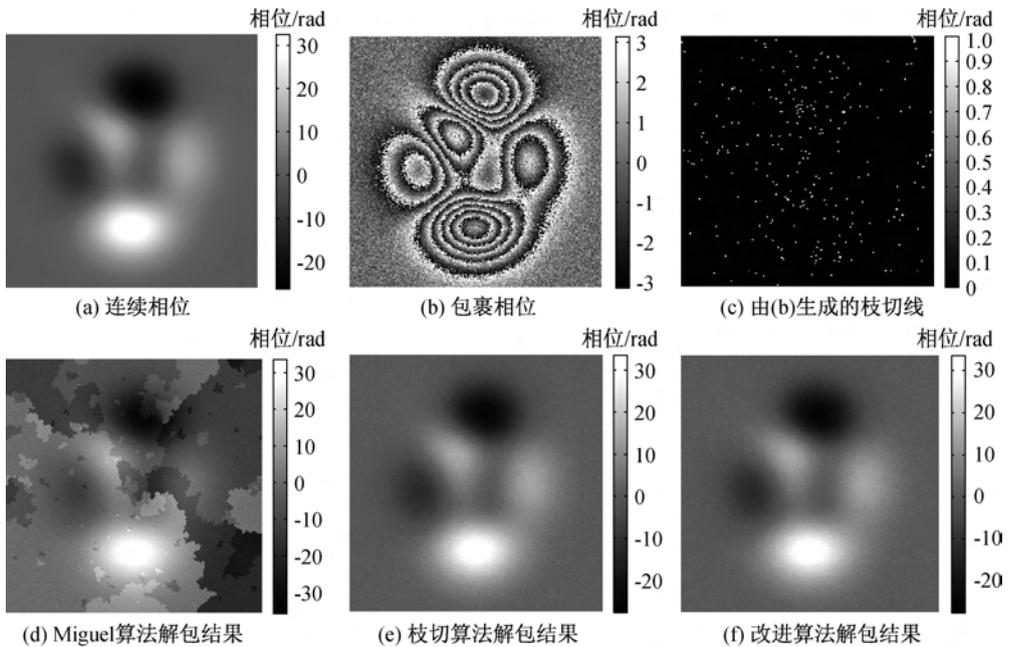


图5 含有全局噪声的包裹相位的解包结果

从仿真结果可以看出,在全局噪声较强时,Miguel算法解包误差绝对值平均值和误差标准差大,解包效果差;枝切算法解包误差绝对值平均值较小,而误差标准差较大,解包结果比较平滑;改进算法解包误差绝对值平均值和误差标准差均较小,解包结果较平滑;三种算法运行时间相当。全局仿真数据表明,改进算法有效地抑制了误差传播,提高了解包精度。

然后对另一全局噪声较弱、局部噪声较强的包裹相位图,同样采用三种算法进行了解包,结果如图6所示。图6(a)为 Matlab 程序生成的相位图,图片大小为 256×256 像素;图6(b)为6(a)中同时加入全局和局部噪声后的包裹相位,全局噪声类型:

randn函数生成的服从标准正态分布的均值为0、标准差为0.4的随机高斯噪声,局部噪声类型:randn函数生成的服从标准正态分布的均值为0、标准差为0.8的随机高斯噪声,局部噪声区域为 50×50 像素;图6(c)为枝切线。从图6(c)可以看出,在局部噪声区域,由于残差点分布密集,枝切线比较明显,而局部以外的区域,由于全局噪声减弱,残差点减少,因此枝切线数量少且短。图6(d)为Miguel算法解包结果;图6(e)为枝切算法解包结果;图6(f)为改进算法解包结果。将各算法解包结果数据与图6(a)的数据相减,得到的误差数据如表2所示。

从仿真结果可以看出,在局部噪声较强时,

表 2 含有全局和局部噪声时三种算法解包结果比较

解包裹算法	时间/s	误差绝对值平均值/rad	误差标准差/rad
Miguel 算法	25.429946	12.8525	15.0604
枝切算法	20.219133	0.4371	1.0132
改进算法	25.578124	0.3440	0.4429

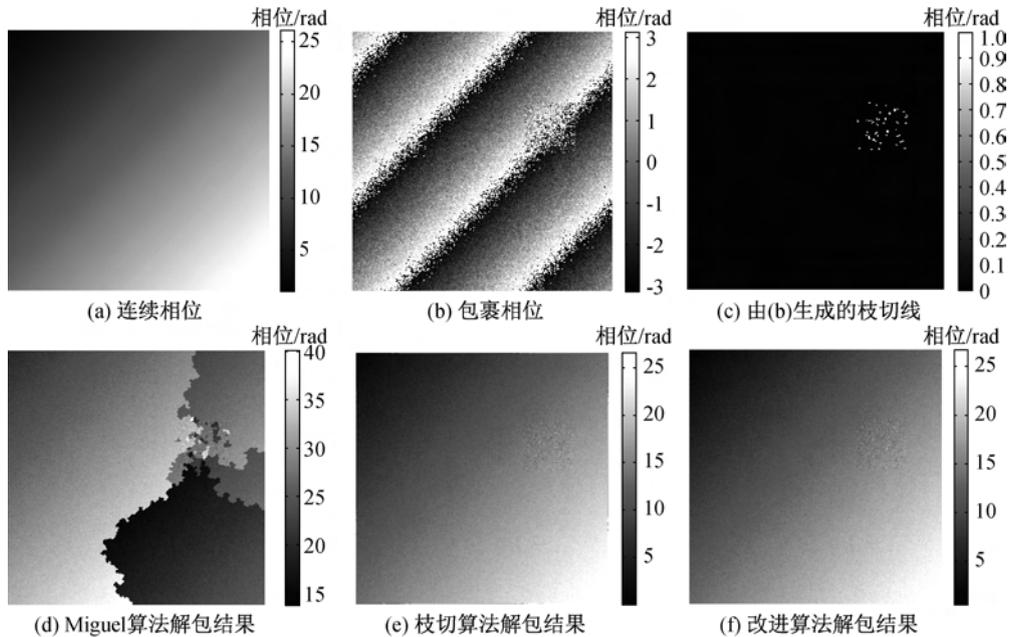


图 6 包含全局噪声和局部噪声的包裹相位的解包结果

3.2 实验

为了验证改进算法的实用性,搭建了如图 7(a)所示的基于空间载波的一维散斑干涉形变测量光路。激光器射出的激光经分光片分成两束光,一束作为物光,另一束作为参考光。物光经过反射镜和扩束镜打到待测物上,经待测物漫反射形成散斑场,并经过成像透镜、小孔光阑和立方棱镜汇聚打到 CCD 上;参考光经光纤耦合器耦合进光纤,在光纤输出端经光纤转接板后以一定倾斜角照射到立方棱镜,最后经立方棱镜打到 CCD 上,与物光在 CCD 上形成散斑干涉场。实际搭建的光路如图 7(b)所示,其中 CCD 采用凯视佳的 MU3S230 M 型号的 CMOS 相机,激光器采用长春新产业光电公司的 MSL-FN-671 nm 的单模激光器,待测物为背面带有螺旋测微杆的薄铝圆片。

实验过程如下:a)通过旋转待测物背面的螺旋测微杆,使其产生离面形变量,采集变形前后的两幅散斑干涉图;b)对干涉图做傅里叶变换,提取正一级频谱,再对频谱图做傅里叶逆变换和反正切运算,

Miguel 算法解包误差绝对值平均值和误差标准差大,解包效果差;枝切算法解包误差绝对值平均值较小,误差标准差差强人意,图 6(e)上侧和右侧边界存在解包误差;改进算法解包误差绝对值平均值和误差标准差较小,解包结果较平滑;三种算法运行时间相当。局部仿真数据表明,改进算法有效地抑制了误差传播,提高了解包精度。

获得干涉图的包裹相位;c)将变形前后干涉图的包裹相位相减,获得与待测物形变量相关的包裹相位,再进行 5 次 3×3 的相位滤波后,得到图 8(a)所示包裹相位图,大小为 700×700 像素。

对实验获得的包裹相位采用枝切法、Miguel 算法和改进算法分别进行解包裹,解包结果如图 8 所示。其中,图 8(b)为枝切线;图 8(c)为 Miguel 算法解包结果;图 8(d)为枝切算法解包结果;图 8(e)为改进算法解包结果;图 8(f)为 $x = 294$ 时,枝切法和改进算法相位数据对比。Miguel 算法运行时间为 632.757294 s,枝切算法运行时间为 203.075530 s,改进算法运行时间为 628.923769 s。从图 8(c)—(e)可以看出,Miguel 算法解包结果存在多处误差,这是解包路径穿过误差区域所致,枝切法和改进算法由于采用了枝切线,解包误差被消除。从图 8(f)可以看出,改进算法解包结果比枝切法更平滑,这是由于改进算法采用了可靠度指引解包路径。实验表明,改进算法有效地抑制了误差传播,提高了解包精度。

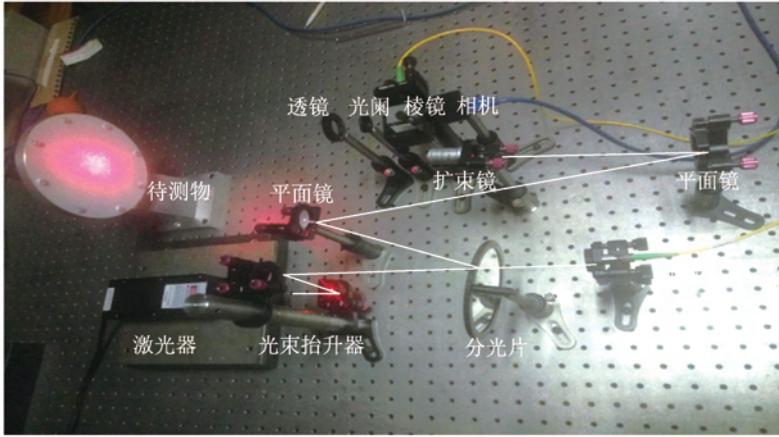
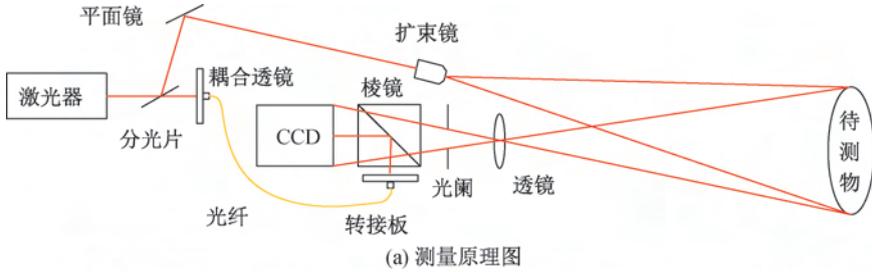


图7 基于空间载波的一维散斑干涉实验

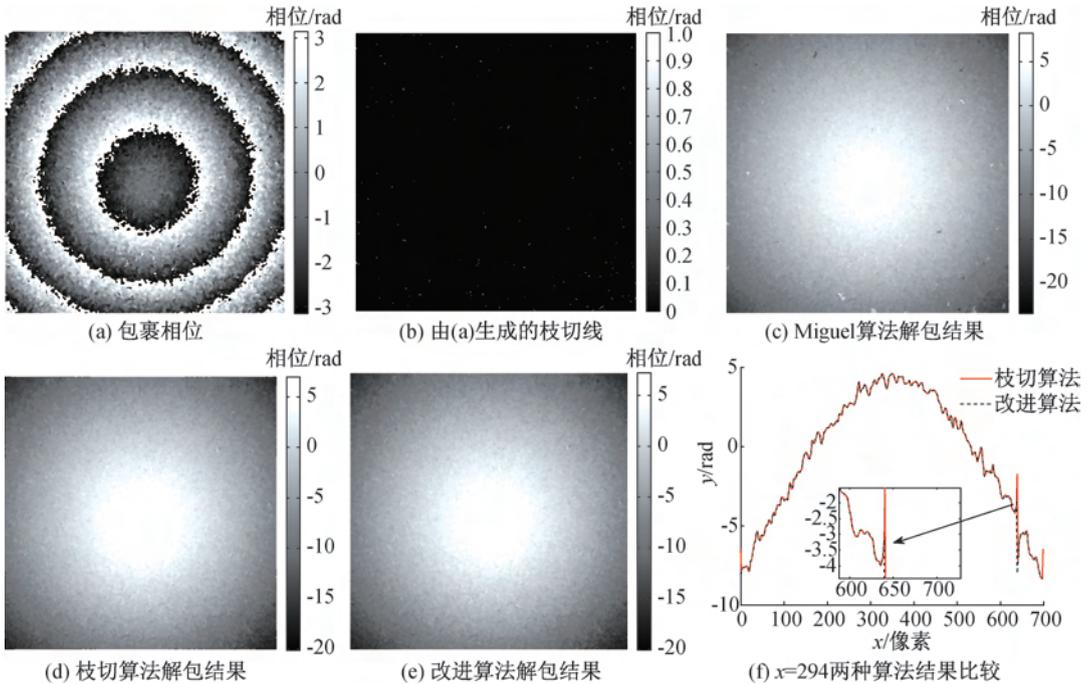


图8 散斑干涉实验相位解包结果

4 结 语

本文提出了一种基于枝切线和可靠度的区域增长解包裹算法。该算法结合了枝切线能够阻止解包路径穿过误差区域从而减少误差传播的优点和可靠度能够可靠地指引解包路径从而提高解包精度的优点。采用了枝切法和 Miguel 算法作为对比算法,进

行了仿真和实验测试。仿真和实验结果表明,改进算法比两种对比算法精度更高,证实了改进算法的有效性。然而算法的高精度是以时间的消耗为代价,因此改进算法的运行时间亟待优化。

参考文献:

[1] 许仁超,周方艳,张启灿. 基于双目视觉的数字散斑时空

- 相关三维面形测量[J]. 激光杂志, 2018, 39(3):32-36.
- [2] 杭超, 燕群. 基于投影散斑的结构表面形貌测量[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(19):230-236.
- [3] 陈肖, 陆锦玲, 李鹏程. 生物组织黏弹性激光散斑检测方法研究进展[J]. 中国激光, 2018, 45(2):0207005.
- [4] 赵冉, 孙平. 一种基于散斑相关理论测量变形相位的新方法[J]. 光学学报, 2016, 36(6):0612004.
- [5] 李翔宇, 黄战华, 朱猛, 等. 瞬态形变的高速时域散斑干涉测量[J]. 光学学报, 2015, 35(6):121-127.
- [6] 韩宇, 张启灿, 吴应山. 三种基本相位展开算法及其融合算法的性能比较[J]. 光学学报, 2018, 38(8):0815006.
- [7] Richard M G, Howard A Z, Charles L W. Satellite radar interferometry: Two-dimensional phase unwrapping[J]. Radio Scienc, 1988, 23(4):713-720.
- [8] Buckland J R, Huntley J M, Turner S R E. Unwrapping noisy phase maps by use of a minimum-cost-matching algorithm[J]. Applied Optics, 1995, 34(23):5100-5108.
- [9] 于向明, 孙学宏, 刘丽萍, 等. 优化枝切线设置的孔径雷达相位解缠方法[J]. 测绘科学, 2015, 40(9):43-47.
- [10] 王军飞, 彭军还, 杨红磊, 等. 改进积分法的 InSAR 相位解缠算法[J]. 测绘科学, 2016, 41(12):85-88.
- [11] Du G L, Wang M, Zhou C L, et al. A simple spatial domain algorithm to increase the residues of wrapped phase maps[J]. Journal of Modern Optics, 2016, 64(3):231-237.
- [12] Miguel A H, David R B, Michael J L, et al. Fast two-dimensional phase-unwrapping algorithm based on sorting by reliability following a noncontinuous path [J]. Applied Optics, 2002, 41(35):7437-7444.
- [13] Yan L P, Zhang H Y, Zhang R, et al. A robust phase unwrapping algorithm based on reliability mask and weighted minimum least-squares method [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2019, 112:39-45.

(责任编辑:康 锋)



基于多属性偏好信息集结的复杂网络重要节点辨识

胡 钢, 高 浩, 徐 翔

(安徽工业大学管理科学与工程学院, 安徽马鞍山 243032)

摘 要: 为了准确辨识复杂网络中的重要节点, 避免单一属性指标评价节点重要性出现的偏差, 提出了一种基于多属性偏好信息集结的复杂网络重要节点辨识方法。首先根据节点的局部特性、全局特性及空间位置等特性, 选取度中心性、介数中心性、紧密度、结构洞、 K -核(K_s)五个属性指标构建多属性复杂网络重要节点辨识模型, 对节点属性偏好信息进行分析、集结和融合; 然后将网络中所有节点作为评价主体, 构建复杂网络多属性决策矩阵, 根据熵理论对节点属性赋权, 计算其与理想重要节点的贴近度, 对节点重要性进行精细化排序。将该模型应用到“风筝网络”和“ARPA网络”中, 根据节点重要性辨识结果对网络进行破坏性实验, 结果表明, 该方法的准确性比已有方法更高。

关键词: 复杂网络; 重要节点辨识; 多属性决策; 偏好信息集结; 结构洞; 紧密度

中图分类号: TP393

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0482-07

Identify important nodes in complex network based on aggregation of multi-attribute preference information

HU Gang, GAO Hao, XU Xiang

(School of Management Science & Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: A method of identifying important nodes in complex network based on aggregation of multi-attribute preference information was proposed for purpose of facilitating identification of important nodes in complex network accurately and avoiding deviation of node importance evaluation based on single attribute index. Firstly, a multi-attribute model for identifying important nodes in complex network consisting of degree centrality, betweenness centrality, closeness centrality, structural hole and K -core indicators was built based on the local characteristics, global characteristics and spatial location of nodes, for analyzing, aggregating and fusing node attribute preference information. Secondly, a multi-attribute decision matrix for complex network was established with all nodes in the network as evaluation subjects, and the node attributes were weighted in accordance with the entropy theory, to calculate its closeness to the desired important node, and sort the importance of network nodes in a refined way. Finally, the model was applied to the "kite network" and "ARPA network", and destructive experiment of the network was conducted according to the result of node importance identification. The results suggest that the method is superior to the existing methods in respect of accuracy.

Key words: complex network; important node identification; multi-attribute decision making; preference information aggregation; structural hole; closeness

0 引言

随着复杂网络研究的深入,如何通过节点的特征研究复杂网络深层次结构,进一步提高网络的稳定性和可靠性,已经成为网络科学中亟待解决的热点课题之一^[1-2]。复杂网络的非同质拓扑结构^[3],使得节点在网络中的重要性存在较大差异,少量但重要的节点受到攻击后,可能会对整个网络的结构和功能造成毁灭性的打击。因此,准确辨识复杂网络中重要节点并深入研究其性质具有重大意义^[4-5]。

目前,已有众多学者对复杂网络重要节点辨识进行了研究,提出了度中心性指标^[6]、介数中心性指标^[7]、紧密度指标^[8]、 K -核(K_s)指标^[9]、结构洞理论^[10]等方法。度中心指标能快速得到节点重要性排序,但该指标只描述节点局部区域的性质,没有考虑节点在网络中的位置、节点之间的间接关联等因素。Chen等^[11]考虑节点的二阶邻居信息,扩展了度中心性指标。张喜平等^[12]给出多阶邻居的定义,提出了基于节点自身和多阶邻居的节点重要性评价方法。阮逸润等^[13]从信息传播的角度,提出了考虑三阶邻居间的有效可达路径及信息传播率的节点影响力评价指标。Yang等^[14]通过计算邻居节点的核数,提出了扩展的核数指标方法。苏晓萍等^[15]在结构洞基础上提出了改进的节点重要度评价方法。

以上关于重要节点辨识方法的研究大多是从某个属性或指标对节点重要性进行分析,而现实中复杂网络内部错综复杂,单一辨识指标或属性的评价存在偏差。因此,综合考虑多指标、多属性辨识重要节点,成为学者研究节点重要性的一个思路。Comin等^[16]为了消除网络拓扑特性对节点重要性评价造成的偏差,将度中心性与介数中心性结合,提出了改进的介数中心性。Hou等^[17]从网络局部特性、全局特性和空间位置特性选取三个中心性指标,利用欧拉距离公式计算节点的重要性。Namtritha等^[18]提出了综合核数(K_s)指标、度指标、节点间距离和多阶邻居影响潜力的 K -shell混合法,深入挖掘节点的位置特性。郭晓成等^[19]通过计算节点与理想节点的余弦相似度,给出了相应的多指标节点重要性辨识方法。付凯等^[20]考虑网络拓扑结构,将节点中心性融合,构建了动态融合的节点重要性排序方法。胡钢等^[21]根据解释结构模型对网络邻接矩阵进行划分、分级,得到节点间的相互关系,确定节点的重要性。

在利用多属性指标评价节点重要性时,上述研

究仅将几种指标结合扩展,没有考虑属性间的相关性影响。针对复杂网络中重要节点辨识问题,本文考虑属性指标间的相关性影响,提出了一种基于多属性偏好信息集结的重要节点辨识方法,以避免单一指标辨识重要节点出现的偏差。本文通过建立多属性偏好信息集结的综合辨识模型,选取节点的度中心性、介数中心性、紧密度中心性、结构洞指标、核数(K_s)指标作为辨识节点重要性的五个属性,并构建属性间相关系数矩阵,应用熵理论及多属性决策,建立集结融合系统模型,并给出重要节点辨识具体步骤及应用。通过多个属性指标对节点进行综合评价,融合节点在网络中的多个属性特征,可以更加准确的辨识网络中的重要节点。

1 复杂网络重要节点辨识指标

假设图 $G = (V, L)$ 为一个抽象的复杂网络, $V = \{v_1, v_2, \dots, v_m\}$ 是节点集合,节点数为 $|V| = m$; $L = \{l_1, l_2, \dots, l_z\}$ 为边集合,边数为 $|L| = Z$ 。

重要节点辨识方法从不同角度刻画节点的重要性,重要节点辨识指标定义与计算也各有差异。本文从网络的局部特性、全局特性和位置特征等方面,选取五个指标并给出相应定义与公式。

a) 度中心性(Degree centrality, DC)。度中心性为局部特性的重要节点辨识指标,定义为节点 q 的邻居节点数占网络节点总数的比值,计算公式为:

$$DC_q = \frac{k_q}{m} \quad (1)$$

其中 k_q 为节点 q 的连边数。度中心性数值越大,节点的局部影响力越大。

b) 介数中心性(Betweenness centrality, BC)。介数中心性为所有最短路径经过节点的路径数目的比率,表示节点对介质传输的控制能力,属于全局特性的指标。节点 q 的介数中心性计算公式为:

$$BC_q = \sum_{s \neq t, s \neq q, t \neq q} \frac{\alpha(s, t | q)}{\alpha(s, t)} \quad (2)$$

其中: $\alpha(s, t)$ 为介质从节点 s 传输到节点 t 的最短路径数, $\alpha(s, t | q)$ 为介质在 s 与 t 间传输过程经过节点 q 的最短路径数。介数中心性越大,表明介质传输经过节点 q 的频率越高,破坏该节点对网络的破坏更大。

c) 紧密度中心性(Closeness centrality, CC)。紧密度中心性为节点通过传播对其他节点产生影响的能力,由节点到网络中其他所有节点的距离总和的倒数衡量。节点 q 的紧密度中心性计算公式为:

$$CC_q = \frac{m-1}{\sum_{t \neq s} d_{st}} \quad (3)$$

其中 d_{st} 为节点 s 到节点 t 的最短距离。节点紧密密度越大,在网络中的传播影响范围越大。

d) 结构洞(Structural holes)。Burt^[10]认为,在网络中如果两个节点或区块间没有直接交互关系,且没有间接冗余关系,阻碍两者间交互的就是结构洞。利用结构洞的网络约束系数可度量网络结构洞特性。节点 q 的网络约束系数 C_q 计算公式为:

$$C_q = \sum_t (P_{st} + \sum_{q \neq s \neq t} P_{sq} P_{qt})^2 \quad (4)$$

其中: q 为节点 s 和节点 t 间的连接点, P_{st} 表示节点 s 为维持与节点 t 的紧密关系所消耗在节点 t 上的投入占其总投入的比例。网络约束系数 C_q 越小,结构洞化程度越大,节点的传播影响力越大。

e) K -核(K_s)指标。根据 K -shell 分解方法可知,传播过程中位于网络核心位置的节点,即使度很小,也具有较大的影响力。具体的分解方法为:首先移除网络中度为 1 的节点及其连边,剩下的网络可能会重新出现度为 1 的节点,再次移除度为 1 的节点,重复这个过程,直到网络中所有节点的度都至少为 2。此时,被移除的节点为第一层,其 K_s 值为 1。以此类推,直到网络中所有节点都被分到各自的层级,节点所在的层数为各自的 K_s 指标值。 K_s 值越大,节点重要性越大。

2 多属性复杂网络重要节点辨识模型

基于多属性偏好信息集结的重要节点辨识的思想是把网络中的节点作为评价方案,多个节点重要性辨识指标作为方案属性,将重要节点辨识转化为一个多属性决策问题。在决策过程中,考虑节点属性间的相关性影响,将属性间相关系数矩阵引入 TOPSIS 方法中,融合各属性偏好信息,计算各节点方案与理想节点方案的贴近度,最终得到节点重要性综合辨识结果。其中,理想节点是指在网络中各指标值都为最优的节点。在构建辨识重要节点模型中,本文利用熵理论对属性赋权,避免了主观赋权的偏差。

2.1 重要节点辨识模型建立

假设复杂网络有 m 个节点,辨识重要节点的属性有 n 个, b_{ij} 表示节点 i 的第 j 个属性值。重要节点辨识体系模型构建分下面几个步骤:

step1 复杂网络节点多属性决策矩阵构建。原始决策矩阵 B 为:

$$B = \begin{bmatrix} b_{11} & \cdots & b_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{m1} & \cdots & b_{mn} \end{bmatrix} \quad (5)$$

对原始决策矩阵 B 无量纲处理,得到规范化决策矩阵 $U = (u_{ij})_{m \times n}$:

$$U = \begin{bmatrix} u_{11} & \cdots & u_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ u_{m1} & \cdots & u_{mn} \end{bmatrix} \quad (6)$$

其中: $u_{ij} = b_{ij} / (\sum_i b_{ij}^2)^{1/2}$ 。

step2 节点属性赋权。利用熵理论计算各属性的权重,计算公式为:

$$\omega_j = \frac{1 - H_j}{n - \sum_{i=1}^n H_j} \quad (7)$$

其中: $H_j = -\frac{1}{\ln m} \sum_{i=1}^m f_{ij} \ln f_{ij}$, 为信息熵; $f_{ij} =$

$\frac{u_{ij}}{\sum_{i=1}^m u_{ij}}$, 为属性的特征比重。权重向量 W 为:

$$W = (\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_j) \quad (8)$$

其中: ω_j 为第 j 个属性的权重。

step3 正理想方案和负理想方案的确定。正理想方案为: $u_j^+ = \max_i(u_{ij})$ (效益型属性), 或 $\min_i(u_{ij})$ (成本型属性); 负理想方案为: $u_j^- = \max_i(u_{ij})$ (效益型属性), 或 $\max_i(u_{ij})$ (成本型属性)。

step4 各方案到正、负理想方案的加权差计算。

$$X = (x_1, x_2, \cdots, x_n)^T, x_j = \omega_j u_{ij} - \omega_j u_j^+ \quad (9)$$

$$Y = (y_1, y_2, \cdots, y_n)^T, y_j = \omega_j u_{ij} - \omega_j u_j^- \quad (10)$$

其中: X, Y 分别为第 i 个方案到正理想方案和负理想方案的加权差。

step5 属性相关系数计算。协方差为:

$$\text{cov}(u_\varphi, u_\gamma) = E(u_\varphi - Eu_\varphi)(u_\gamma - Eu_\gamma) \quad (11)$$

相关系数为:

$$\rho(u_\varphi, u_\gamma) = \frac{\text{cov}(u_\varphi, u_\gamma)}{\sqrt{Du_\varphi} \sqrt{Du_\gamma}} \quad (12)$$

其中: u_φ, u_γ 分别为属性 φ, γ 的属性值向量。

step6 基于相关系数矩阵的各方案与正理想方案的距离计算。基于相关系数矩阵的各方案与正理想方案的距离为:

$$d_i^+ = (X^T \sum^{-1} X)^{1/2} \quad (13)$$

基于相关系数矩阵的各方案与负理想方案的距离为:

$$d_i^- = (Y^T \sum^{-1} Y)^{1/2} \quad (14)$$

其中： $i=1,2,\dots,m$ ； $j=1,2,\dots,n$ ； Σ 为规范决策矩阵 U 的相关系数矩阵。

step7 计算与理想方案的贴近度。

$$R_i = \frac{d_i^-}{d_i^- + d_i^+}, i=1,2,\dots,m \quad (15)$$

其中： R_i 为方案 i 与理想方案的贴近度，值越大，对应的方案越重要。

2.2 基于五指标的重要节点辨识步骤

为了全面辨识网络节点重要性，从局部、全局、空间位置等特征属性，选取度中心性 DC 、介数中心性 BC 、紧密度指标 CC 、结构洞 C 及核数 K_s 指标作为重要节点辨识的属性。其中度中心性指标、核数指标、紧密度指标及介数指标属于效益型指标，指标值越大，节点越重要；结构洞指标属于成本型指标，指标值越小，节点重要性越大。

step1 仿真计算 $DC_q, BC_q, CC_q, C_q, K_{s_q}$ ，构建原始决策矩阵 B ，由式(6)得标准化矩阵 $U = (u_{ij})_{m \times n}$ ，其中 DC, K_s, BC, CC 为效益型指标， C 为成本型指标。

step2 根据式(7)计算五个属性的权重。

step3 确定正理想方案和负理想方案，由式(9)–(10)计算各节点的评价方案到理想化节点方案的加权差。

step4 由式(11)–(12)计算五个属性之间的相关系数并构建相关系数矩阵。

step5 由式(13)–(14)计算基于相关系数矩阵的各方案与理想方案的距离。

step6 由式(15)计算各节点方案与正理想节点方案之间的贴近度 R_q ，根据贴近度 R_q 的大小进行排序，排序越靠前，则节点重要性越大。

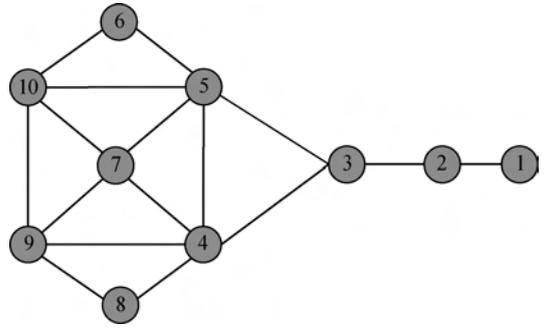


图1 “风筝网络”拓扑图

表1 “风筝网络”中各节点的属性值

节点	DC	BC	CC	C	K_s
1	0.1111	0	0.3448	1.2500	1
2	0.2222	16.00	0.4762	0.5556	1
3	0.3333	28.00	0.6667	0.4944	2
4	0.5556	16.67	0.7143	0.4701	3
5	0.5556	16.67	0.7143	0.4701	3
6	0.3333	0	0.5556	0.7059	3
7	0.6667	7.33	0.6667	0.4746	4
8	0.3333	0	0.5556	0.7059	3
9	0.4444	1.67	0.5885	0.5783	3
10	0.4444	1.67	0.5882	0.5783	3

$$U = \begin{bmatrix} 0.0816 & 0.0000 & 0.1826 & 0.5841 & 0.1147 \\ 0.1633 & 0.3933 & 0.2522 & 0.2596 & 0.1147 \\ 0.2449 & 0.6883 & 0.3531 & 0.2310 & 0.2294 \\ 0.4083 & 0.4098 & 0.3783 & 0.2197 & 0.3441 \\ 0.4083 & 0.4098 & 0.3783 & 0.2197 & 0.3441 \\ 0.2449 & 0.0000 & 0.2943 & 0.3509 & 0.3441 \\ 0.4899 & 0.1802 & 0.3531 & 0.2218 & 0.4588 \\ 0.2449 & 0.0000 & 0.2943 & 0.3509 & 0.3441 \\ 0.3266 & 0.0410 & 0.3116 & 0.2702 & 0.3441 \\ 0.3266 & 0.0410 & 0.3116 & 0.2702 & 0.3441 \end{bmatrix}$$

各属性的权重为： $\{0.0987, 0.7353, 0.0211, 0.0627, 0.0822\}$ ；正理想评价方案 u^+ 为： $\{0.4899, 0.6883, 0.3783, 0.2197, 0.4588\}$ ；负理想评价方案 u^- 为： $\{0.0816, 0, 0.1826, 0.5841, 0.1147\}$ 。

利用 SPSS 软件计算属性之间相关系数构建相关系数矩阵：

$$\begin{bmatrix} 1.000 & -0.022 & 0.783 & -0.570 & 0.801 \\ -0.022 & 1.000 & 0.450 & -0.703 & -0.498 \\ 0.783 & 0.450 & 1.000 & -0.667 & 0.509 \\ -0.570 & -0.703 & -0.667 & 1.000 & 0.010 \\ 0.801 & -0.498 & 0.509 & 0.010 & 1.000 \end{bmatrix}$$

计算各方案与正理想解方案和负理想解方案的加权差。根据式(13)–(14)计算基于相关系数矩阵的各方案与正理想方案和负理想方案的距离，得到

3 实验及结果分析

3.1 “风筝网络”重要节点辨识实验

对“风筝网络”(图1)进行仿真实验。计算每个节点的属性值，结果如表1所示。由图1和表1可知，节点7的度值最大。虽然节点3只有三个邻居节点，但其介数值最大，其处于网络中介质传输的关键位置。节点4和5处于网络结构中对称的位置，二者同时具有最小的结构洞和最大的紧密度特性。

基于表1中节点的属性值，构建节点重要性初始决策矩阵 $B = (b_{ij})_{m \times n}$ 。通过对矩阵 B 标准化后得到规范化矩阵 U 为：

每个方案到正理想方案的贴近度 R_i , 结果见表 2。

表 2 “风筝网络”的节点重要性评价结果

节点	d_i^+	d_i^-	R_i
1	4.3316	0.0000	0.0000
2	0.9383	1.9124	0.6709
3	0.0111	3.6710	0.9970
4	0.7105	2.3588	0.7685
5	0.7105	2.3588	0.7685
6	4.2121	1.2014	0.2219
7	2.1690	2.1293	0.4954
8	4.2121	1.2014	0.2219
9	3.6997	1.9162	0.3412
10	3.6997	1.9162	0.3412

由表 2 得到节点重要性贴近度 R_i 排序: $R_3 > (R_4 = R_5) > R_2 > R_7 > (R_9 = R_{10}) > (R_6 = R_8) > R_1$ 。从相关系数矩阵可以看到, 度中心性与核数指标的相关系数为 0.801, 二者具有较大的相关性。而介数中心性与结构洞指标相关系数为 -0.703, 表明二者在实际应用中存在较大的负相关性影响, 即介数指标越大, 结构洞指标越小。度中心性、接近中心性与结构洞有类似的关系。无直接连接的两个个体或群体之间, 结构洞指标越大, 两者之间的阻碍就越大, 节点就不会有较好的介数指标。因此, 在综合多属性指标评价节点重要性时, 有必要考虑属性间的相关性影响。

对“风筝网络”节点重要性排序进行分析, 从图 1 可以看出: 节点 3 占据网络最关键的传输位置, 节点 3 的移除大大降低网络的连通性, 其重要性最大; 节点 4 与节点 5 位于网络中对称的位置, 其重要性相同, 移除其中任意一个会使网络的平均交互距离变大, 重要程度低于节点 3; 节点 2 具有较大的介数中心性, 移除节点 2 会使节点 1 成为孤立节点, 说明节点 2 虽然是关键的桥梁节点, 但相比移除节点 4 和 5, 其对网络的破坏程度较小; 节点 7 连边数最大, 但节点 7 的移除仅会使网络的连通冗余度降低, 并未对整个网络的连通性产生较大影响; 节点 9 和节点 10, 节点 6 和节点 8, 在网络中分别位于对称的位置, 破坏这些节点不会对网络的通信产生影响, 其在网络中的重要性更低。

3.2 “ARPA 网络”重要节点辨识破坏性分析

为了进一步验证本文方法的有效性, 对研究网络节点重要性最常用的美国“ARPA 网络”^[22] 干线拓扑结构进行分析, 如图 2 所示, 该网络有 21 个节点, 网络平均度在 2~3 之间。

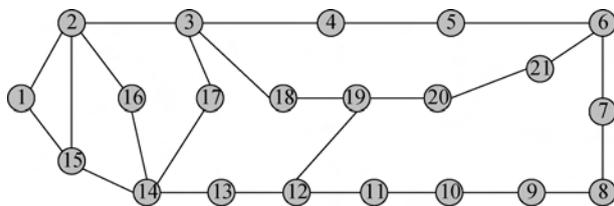


图 2 美国“ARPA 网络”拓扑图

本文方法及文献[23]、文献[24]和文献[25]得到的节点重要性排序结果见表 3, 不同相关文献从不同角度对节点进行重要性辨识, 得到的节点重要性排序结果稍有不同。其中, 文献[23]是结合改进的主成分分析法和 TOPSIS 方法综合评价节点的重要性; 文献[24]与文献[25]借助社会网络的分析方法, 利用重要度贡献矩阵识别复杂网络中重要节点。本文利用多属性偏好信息集结方法综合辨识节点重要性, 考虑了节点属性间的相关性影响。

表 3 “ARPA 网络”节点重要性排序结果

重要性序号	重要性排序结果			
	本文	文献[23]	文献[24]	文献[25]
1	3	3	2	3
2	12	14	3	12
3	19	2	15	19
4	6	15	14	6
5	4	12	17	4
6	14	19	16	5
7	13	16	18	11
8	5	17	19	14
9	11	6	13	13
10	2	1	12	18
11	18	13	4	10
12	10	18	1	7
13	7	4	6	2
14	20	5	20	20
15	21	11	5	21
16	9	20	11	17
17	8	7	21	8
18	17	10	7	9
19	15	21	10	15
20	16	9	8	16
21	1	8	9	1

根据上述四种节点重要性辨识方法得到节点重要性排序, 按照节点重要性从大到小删除“ARPA 网络”中前 30% 的节点, 得到网络拓扑子图(如图 3—图 6)。通过删除节点后的网络拓扑子图, 可以看到本文使原网络分解为 4 个孤立点和 3 个孤立社区, 网络遭到了严重的破坏, 表明本文方法能够有效地辨识“ARPA 网络”中的重要节点; 根据文献[23]

最终得到 6 个社区, 其中一个社区包含较多的节点; 根据文献[24]和文献[25]网络分别被破坏为 2 个社区和 4 个社区。

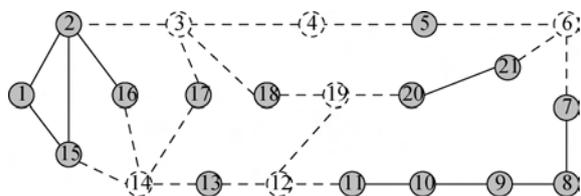


图 3 本文方法删除前 30% 节点的拓扑图

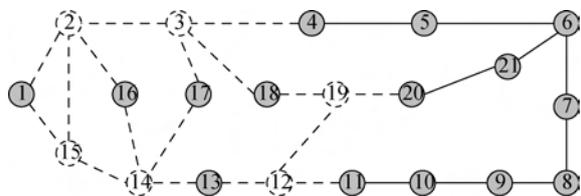


图 4 文献[23]删除前 30% 节点的拓扑图

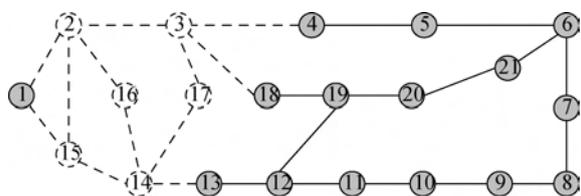


图 5 文献[24]删除前 30% 节点的拓扑图

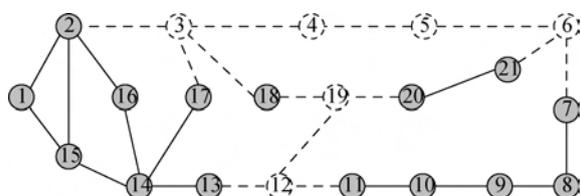


图 6 文献[25]删除前 30% 节点的拓扑图

为了再次验证本文方法的可靠性, 对“ARPA 网络”进行连锁故障分析, 进一步得到网络的鲁棒性变化情况, 其通过故障前后网络最大连通子图的节点数之比 Q 进行衡量, 计算公式为:

$$Q = \frac{\psi_{\max}}{\psi} \quad (15)$$

其中, ψ_{\max} 表示网络遭到攻击后最大连通子图中的节点数目。通过不断删除网络中的节点, 根据网络的鲁棒性变化判断重要节点辨识方法的准确性。 Q 值越小, 表明网络被破坏的越严重, 对应的辨识方法越准确。本文及文献[23-25]对应的连锁故障分析结果如图 7 所示。

从 Q 值的下降趋势可以看出, 随着节点的不断删除, 本文方法对应的 Q 值曲线下下降较快, 对网络的破坏性较大。虽然本文对应的 Q 值变化趋势与文献[25]整体相差不大, 但也可以看到节点 6、7 被

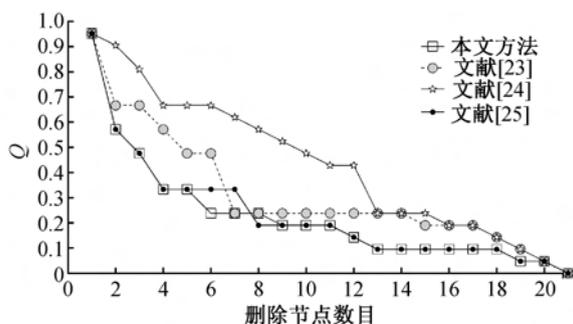


图 7 删除节点对 Q 值的影响

删除时, 本文方法对应的 Q 值最小; 相比于文献[23]、[24], 本文对应的 Q 值曲线基本位于所有曲线下, 因此本文提出的重要节点辨识方法有较好的适用性。通过“风筝网络”和“ARPA 网络”实验结果分析可知, 本文提出的重要节点辨识方法得到了较好的排序结果, 有效地划分了网络中各个节点的重要性, 同时通过与其他文献对比删除节点对网络的破坏性情况, 进一步表明了本文方法的有效性和准确性。

4 结 论

本文根据网络多属性偏好信息集结与融合, 考虑节点在网络中的拓扑特性, 建立了节点重要性综合辨识模型, 为重要节点辨识提供了新方法。通过对节点度中心性、介数中心性、紧密度中心性、结构洞以及核数指标进行偏好信息集结、融合与关联性分析, 根据所得结果与相关文献结果进行破坏性实验对比分析, 结果表明本文方法更加有效、准确。如何对复杂网络多属性偏好信息集结与信息融合理论进行创新研究, 并构建网络节点随机一致性辨识方法, 进一步探索动态时序网络的演化规律将成为下一阶段的研究重点。

参考文献:

- [1] Holme P, Kim B J, Yoon C N, et al. Attack vulnerability of complex networks [J]. Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics, 2002, 65 (5):056109.
- [2] 刘建国, 任卓明, 郭强, 等. 复杂网络中节点重要性排序的研究进展[J]. 物理学报, 2013, 62(17):178901.
- [3] Barabási A L, Bonabeau E. Scale-free networks [J]. Scientific American, 2003, 288(5):60-69.
- [4] Ma Q, Ma J. Identifying and ranking influential spreaders in complex networks with consideration of spreading probability [J]. Physica A: Statistical

- Mechanics and its Applications, 2017, 465:312-330.
- [5] Liu Y, Tang M, Do Y, et al. Accurate ranking of influential spreaders in networks based on dynamically asymmetric link weights[J]. Physical Review E, 2017, 96(2):022323.
- [6] Albert R, Jeong H, Barabasi A L. The diameter of the world wide web [J]. Nature, 1999, 401(6):130-131.
- [7] Freeman L C. A set of measures of centrality based on betweenness[J]. Sociometry, 1977, 40(1):35-41.
- [8] Borgatti S P, Everett M G. A Graph-theoretic perspective on centrality [J]. Social Networks, 2006, 28(4):466-484.
- [9] Kitsak M, Gallosi K, Havlin S, et al. Identification of influential spreaders in complex networks [J]. Nature Physics, 2010, 6(11):888-893.
- [10] Burt R S. Structural Holes and Good Ideas [J]. American Journal of Sociology, 2004, 110(2):349-399.
- [11] Chen D, Linyuan Lü, Shang M S, et al. Identifying influential nodes in complex networks [J]. Fuel and Energy Abstracts, 2012, 391(4):1777-1787.
- [12] 张喜平,李永树,刘刚,等. 节点重要度贡献的复杂网络节点重要度评估方法[J]. 复杂系统与复杂性科学, 2014,11(3):26-32.
- [13] 阮逸润,老松杨,王竣德,等.一种改进的基于信息传播率的复杂网络影响力评估算法[J].物理学报,2017,66(20):208901.
- [14] Yang F, Zhang R, Yang Z, et al. Identifying the most influential spreaders in complex networks by an Extended Local K-Shell Sum[J]. International Journal of Modern Physics C, 2017, 28(1):1-17.
- [15] 苏晓萍,宋玉蓉. 利用邻域“结构洞”寻找社会网络中最具影响力节点[J]. 物理学报,2015,64(2):5-15.
- [16] Comin C H, Costa L D F. Identifying the starting point of a spreading process in complex networks [J]. Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics, 2011, 84(2):056105.
- [17] Hou B, Yao Y, Liao D. Identifying all-around nodes for spreading dynamics in complex networks [J]. Physica A Statistical Mechanics & Its Applications, 2012, 391(15):4012-4017.
- [18] Namtirtha A, Dutta A, Dutta B. Identifying influential spreaders in complex networks based on kshell hybrid method[J]. Physica A Statistical Mechanics & Its Applications, 2018, 499:310-324.
- [19] 郭晓成,马润年,王刚. 复杂网络中节点重要性综合评价方法研究[J]. 计算机仿真,2017, 34(7):264-268.
- [20] 付凯,夏靖波,赵小欢. 动态融合复杂网络节点重要度评估方法[J]. 哈尔滨工业大学学报,2017, 49(10):112-119.
- [21] 胡钢,徐翔,过秀成. 基于解释结构模型的复杂网络节点重要性计算[J]. 浙江大学学报(工学版), 2018,52(10):1989-1997.
- [22] Page L B, Perry J E. Reliability polynomials and link importance in networks [J]. Reliability IEEE Transactions on, 1994, 43(1):51-58.
- [23] 秦李,杨子龙,黄曙光. 复杂网络的节点重要性综合评价[J]. 计算机科学,2015,42(2):60-64.
- [24] 周游,张凤鸣,李克武,等. 利用重要度评价矩阵确定复杂网络关键节点 [J]. 物理学报, 2012, 61(5):050201.
- [25] 赵毅寰,王祖林,郑晶,等. 利用重要性贡献矩阵确定通信网中最重要节点[J]. 北京航空航天大学学报,2009, 35(9):1076-1079.

(责任编辑:康 锋)



基于混合神经网络的单文档自动文摘模型

陈巧红,董雯,孙麒,贾宇波

(浙江理工大学信息学院,杭州 310018)

摘要:针对现有单文档自动文摘方法获取文摘的连贯性和准确度较差的问题,提出了一种基于混合神经网络的自动文摘模型。该模型将卷积神经网络和长短期记忆网络相结合,并在长短期记忆网络的输入端增加了一个记忆细胞状态。该模型首先利用卷积神经网络对句子进行向量表示;然后将每个句子中的词向量和文档中的句向量分别输入两个长短期记忆网络,得到句子和文档的匹配程度;最后将匹配程度高的句子进行组合,获得文摘。实验发现:基于混合神经网络的单文档自动文摘模型与 LSI、LDA、TextRank、PCA 以及长短期记忆网络模型相比, ROUGE-2 和 ROUGE-3 值均有 0.01 左右的提升,这表明提出的模型获取文摘的可读性较好,上下文关系明确,有效提升了自动文摘的质量。

关键词: 混合神经网络;自动文摘;卷积神经网络;长短期记忆网络;深度学习

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0489-10

Single document automatic summarization model based on hybrid neural network

CHEN Qiaohong, DONG Wen, SUN Qi, JIA Yubo

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

Abstract: Since the existing single document automatic summarization method has poor coherence and accuracy, an automatic summarization model based on hybrid neural network was proposed. The proposed model combined convolutional neural network with long short-term memory network, and added a memory cell state to the input terminal of long short-term memory network. In this model, the convolutional neural network was used to represent the sentence with vector firstly. Then, the word vector in each sentence and the sentence vector in the document were inputted into two long short-term memory networks respectively to get the matching degree between the sentence and the document. And finally, the sentences with high matching degree were combined to gain the summarization. It was found that, compared with LSI, LDA, TextRank, PCA and long short-term memory network models, the values of ROUGE-2 and ROUGE-3 of single-document automatic summarization model increased by about 0.01, which indicates that the proposed model can obtain the summarization with good readability and clear context relationship, and effectively improves the quality of automatic summarization.

Key words: hybrid neural network; automatic summarization; convolutional neural network; long short-term memory network; deep learning

0 引言

随着互联网上各种信息的迅猛增长,如何快速有效地捕捉到网上的关键信息是目前自动文摘领域急需解决的问题之一。自动文摘模型可以将长篇文章进行压缩,抽取能表示原文核心内容的文本,更方便、直接地了解和掌握大量信息。近年来,自动文摘技术的成熟为互联网用户提供了极大的便利^[1],大幅度地节省用户的阅读时间。自动文摘主要分为单文档自动文摘和多文档自动文摘。单文档自动文摘是对单个文档的文本内容进行抽取的一种方法,常见的技术主要有基于特征、基于词汇链和基于图排序的三种方法^[2]。多文档自动文摘是将多篇同一主题的文档进行汇总,提供给人们简洁、全面的信息。多文档自动文摘常采用基于多文档集合特征的方法,将多个文档集合作为一个整体进行研究。但是由于多文档自动文摘技术现阶段并不成熟,关于单文档自动文摘的研究相对较多。

自动文摘主要分为文本预处理、句子相似度计算、句子权重计算、文摘句提取 4 个步骤。Hu 等^[3]提出了一种基于递归神经网络的自动文摘方法,该方法用于短文本自动文摘生成,取得了较好的效果,但是只适用于短文本自动文摘的生成,对于较长篇幅的文档适用性不高。Nichols 等^[4]提出一种改进的词频-逆文本频率指数(Term frequency-inverse document frequency, TF-IDF)方法,该方法对句子和句子之间的相似度进行计算,并利用相似度值对文档中的句子进行聚类,最后从多个包含若干句子的簇中按照一定比例抽取句子形成摘要。实验结果表明,采用该方法产生的摘要可读性和连贯性比以往算法好,但是存在生成的摘要中包含偏见的问题。Blei 等^[5]提出一种文档主题生成(Latent dirichlet allocation, LDA)模型,它以概率分布的形式集中表示每篇文档的主题,再根据主题进行聚类。这种方法的思想比较简单,是通过聚类生成文摘,但是利用该方法生成的文摘的可读性和上下文连贯性较差。Rush 等^[6]提出了一种利用数据驱动的方法,该方法使用一个局部 attention 机制的模型生成多个词语,最终将这些词语按照一定的规则组成文摘。该方法虽然结构简单,很容易进行训练,但是生成摘要的语法性、精确性和一致性还有待提高。Wong 等^[7]在协同训练方法的基础上提出了基于支持向量机(Support vector machine, SVM)和朴素贝叶斯(NaiveBayes, NB)的自动文摘方法。该方法可以对

语料库进行大规模特征测试,从而筛选出最合适的特征,其缺点是为了达到最合适的效果,需要大规模的训练语料进行训练^[8]。

针对上述方法准确度不够高且连贯性较差等问题,本文提出一种基于混合神经网络的单文档自动文摘模型。该模型使用的卷积神经网络(Convolutional neural network, CNN)比全连接的前向神经网络有着更少的训练参数,从而使得在训练过程中高效且不易过拟合,而且 CNN 可以通过数据集的训练将文本之间的语义相似性提取出来^[9-10];同时利用长短期记忆网络(Long short-term memory, LSTM)模型实现对文本模型的表示,能够丰富文本内部的联系,使其具有上下文联系性^[11-13]。该模型首先利用 CNN 根据词向量对句子向量进行向量化表示,然后将句子向量和词向量分别通过两个 LSTM,将两个 LSTM 得到的结果进行组合拼接,然后利用评分函数进行打分,将评分较高的句子作为文摘的候选句子。由于这种基于混合神经网络的单文档自动文摘模型结合了 CNN 和 LSTM,生成文摘的效果将得到提升。

1 基于混合神经网络的单文档自动文摘模型

本文设计的基于混合神经网络的单文档自动文摘模型主要分为 5 个步骤:文本预处理、CNN 句子向量表示、LSTM 文档向量表示、句子抽取和摘要生成。文本预处理阶段首先使用结巴(jieba)分词工具^[14]对句子进行分词,然后根据分词后的结果去除停用词等对理解文档没帮助的成分,接着使用 word2vec^[15]词转向量工具对分好词的结果进行向量化,生成每一个词的向量表示形式;CNN 句子向量表示是将每个句子中词向量通过卷积神经网络进行句子向量表示,然后将句子向量表示作为 LSTM 的输入,用来组合句子生成文档表示;后三个过程是将每个句子中的词向量和文档中的句向量分别输入两个长短期记忆网络得到句子和文档的匹配程度,将匹配程度较高的句子抽取出来进行组合作为最终的文摘。整体模型如图 1 所示。

图 1 中 w_i 表示句子中的词向量, s_i 表示文档中的每一个句子向量。该模型结合了在训练过程中高效且不易过拟合的 CNN 和对时间序列比较敏感的 LSTM。在获得语料之后,将其进行预处理并通过 word2vec 词转向量工具将每个词进行向量化表示,然后将整个句子中的每个词通过 CNN 表示成一

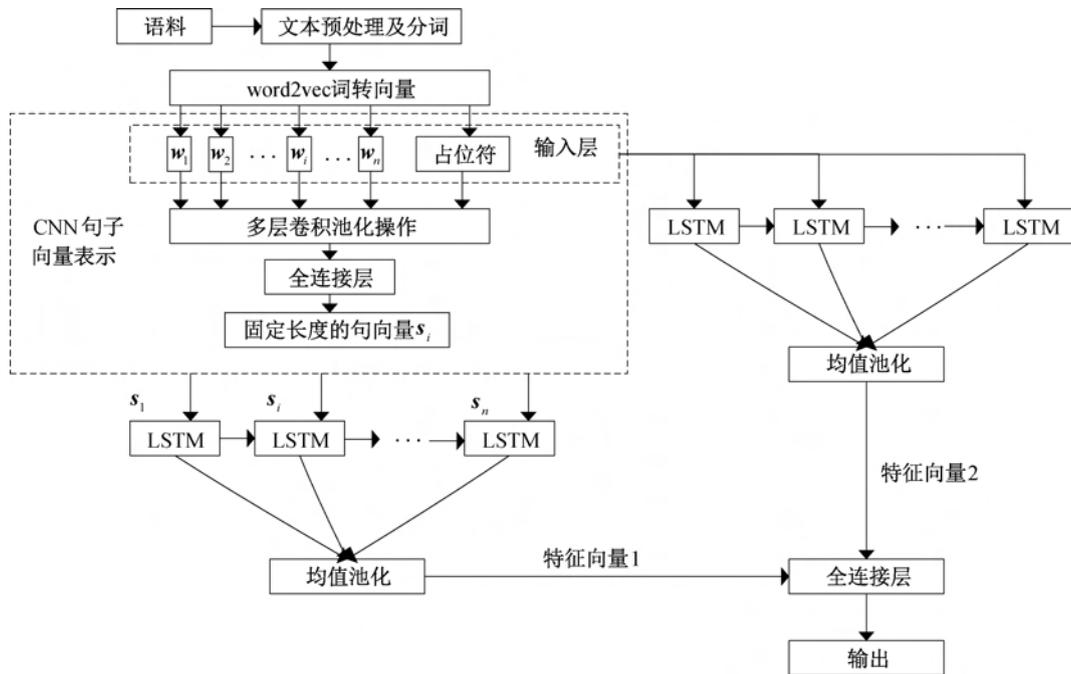


图 1 混合神经网络自动文摘模型

个句子向量表示形式,接着再将每个句子和句子中的每个词输入到两个不同的 LSTM 模型中,得到句子和文档的匹配程度,将匹配程度较高的句子抽取出来作为文档的摘要,从而完成整个自动文摘生成的过程。

1.1 文本预处理

原始文档中存在一些对理解文档没有任何帮助的成分,比如一些标点符号或者停用词等,将这些词删除掉对理解文档不会有太大的影响,因此需要将这些词删除掉。对文档中的句子进行预处理,主要包括句子切分、去除标点符号、词干、去停用词等。句子切分是将文本内容按句号、问号、感叹号等标点符号进行分句,然后利用 jieba 分词工具对各个句子进行分词并去停用词,便可得到每一篇文章的一个词表表示。在文本中出现频率高且很少单独表达文档相关程度的信息的词称为停用词,如常见的“的”、“和”、“在”、“接着”之类的词,去停用词的具体思路是将常见的停用词放在一个文本文件中构成一个停用词表,然后遍历分词后的结果,删掉在停用词中存在的词。文本的预处理阶段非常重要,因为在后续各阶段都会用到这些数据,整个模型的效果也会因此受到影响^[16]。

1.2 CNN 句子向量表示

CNN 在特征提取方面具有非常好的拟合作用,因此本文将 CNN 用于句子向量的表示。由于 CNN 无法对分词后的文本直接进行卷积操作,需要

先转成词向量。本文使用的词转向量工具为 word2vec,通过该工具将分词后的结果转化成词向量,然后将获得的词向量作为 CNN 的输入。CNN 在进行不断训练后,能够以向量的形式对句子进行表示。句子中邻近词语的特征可以在 CNN 的卷积操作后获得,而池化操作则是将句子中能较强表示词语特征的组合进行抽取并重新组合。通过这种卷积池化的方式,进行多次的卷积池化拼接,原始语句的向量表示就可以通过 CNN 模型生成。同时,通过这种生成方式生成的句子向量表示的维度是统一的,也就是说每个句子向量的维度是固定不变的,这种表示形式能够保证句子向量在通过后续模型时不会出现长短不一的情况。基于 CNN 的句子向量表示模型如图 2 所示。

在句子向量表示模型中添加占位符,是为了保证每个句子具有相同的长度。在一篇文章中,句子中词的长度往往是不一致的,这样会导致在 CNN 训练过程中输入节点大小不一致,训练过程将会增加难度。本文中 CNN 的输入节点数为文章中最长句子中词向量的个数,对于长度小于该数量的句子利用全零的向量表示占位符向量,而在 CNN 的训练过程中,占位符的影响会逐渐减弱,因此这种方法产生了非常好的效果。每个句子中的词向量经过 CNN 的训练最终能够得到每个句子的向量表示形式。

1.3 改进的 LSTM 句子抽取

LSTM 是对循环神经网络 (Recurrent neural

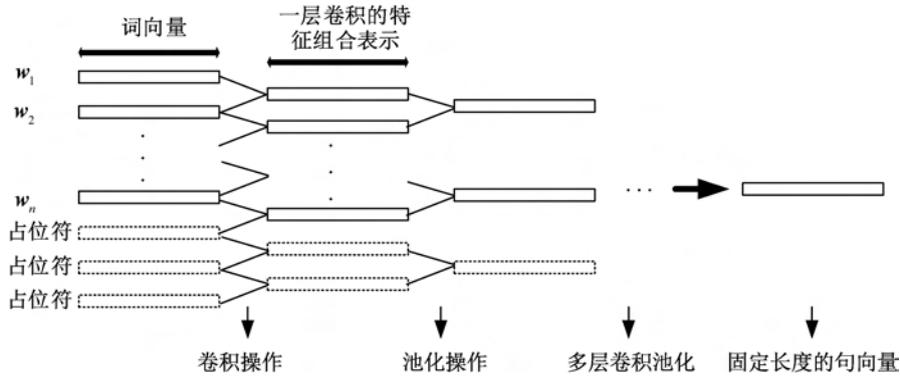


图2 基于 CNN 的句子向量表示模型

networks, RNN) 的改进, 即用一个记忆单元对 RNN 的隐藏层节点进行替换, 从而可以学习长期依赖信息。本文采用的 LSTM 记忆单元分为 4 个部分, 分别是记忆细胞、输入门、遗忘门和输出门。其中记忆细胞用来存储和更新历史信息, 其余 3 个门用来保护和控制细胞状态。门的主要组成结构为 sigmoid 函数, 并且是由 sigmoid 函数和控制信息传递多少的点乘操作组成, 其中 sigmoid 函数的输出介于 0 和 1 之间, 即将输入值映射为大于 0 小于 1 的值。LSTM 记忆单元的结构如图 3 所示。

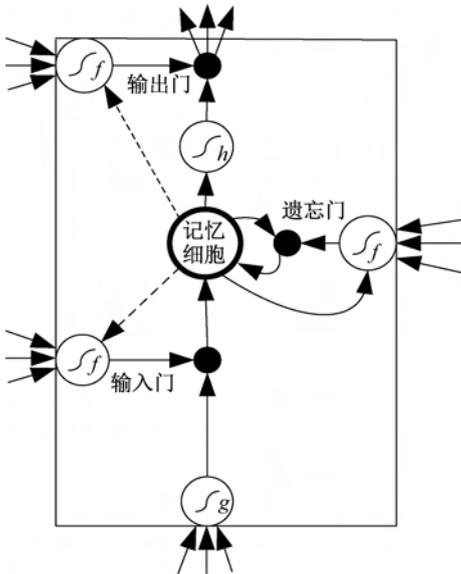


图3 LSTM 记忆单元结构

图 3 中输入门用来决定是否允许输入层的新信息进入; 遗忘门用来决定是否保留历史信息; 输出门用来决定是否将信息输出。在该结构的基础上为每个门的输入增加一个记忆细胞状态 (cell state), 形成一种改进的 LSTM 模型, 该记忆细胞状态表示的是整个模型中的记忆空间, 随着时间的变化而变化。这种模型能够对原始 LSTM 模型的性能进行改进。改进的 LSTM 的计算公式可以表示为:

$$\begin{aligned}
 f_t &= S(\mathbf{W}_f \cdot [C_{t-1}, \mathbf{h}_{t-1}, \mathbf{x}_t] + \mathbf{b}_f), \\
 i_t &= S(\mathbf{W}_i \cdot [C_{t-1}, \mathbf{h}_{t-1}, \mathbf{x}_t] + \mathbf{b}_i), \\
 o_t &= S(\mathbf{W}_o \cdot [C_{t-1}, \mathbf{h}_{t-1}, \mathbf{x}_t] + \mathbf{b}_o), \\
 C_t &= f_t * C_{t-1} + (1 - f_t) * \tilde{C}_t, \\
 \tilde{C}_t &= \tanh(\mathbf{W}_C \cdot [\mathbf{h}_{t-1}, \mathbf{x}_t] + \mathbf{b}_C), \\
 h_t &= o_t * \tanh(C_t).
 \end{aligned}$$

其中: S, tanh 是 sigmoid 函数和双曲正切函数, \mathbf{W} 、 \mathbf{b} 、 \mathbf{x} 、 \mathbf{h} 分别是权重矩阵、偏置向量、记忆单元的输入和输出向量; f_t 、 i_t 、 o_t 、 C_t 、 C_{t-1} 分别是 t 时刻遗忘门、输入门、输出门、候选值和新的细胞状态; h_t 表示最终的输出。

在获得了句子中每个词的向量表示和句子的向量表示之后, 本文采用 LSTM 模型进行文档摘要的抽取。LSTM 对传统的 RNN 进行了改进, 因为当 RNN 的层数过多时, 训练过程中会出现梯度下降的情况, 而将 RNN 的隐藏层节点利用 LSTM 的记忆单元进行替代, 这样改进的模型则不会出现这种情况。在 LSTM 模型中, 主要利用记忆模块记录历史信息, 然后通过输入门、遗忘门以及输出门三个门完成对信息的更新和利用。

LSTM 的输入是上一步中生成的词向量表示和句子向量表示。本文的主要思想是将句子中每个词的向量表示通过一个 LSTM 表示成一个句子向量表示形式, 同时将文档中的每个句子向量表示通过另一个 LSTM 表示成一个文档向量表示形式, 接着对这两个生成的向量进行向量之间的拼接, 最后使用逻辑回归的方法进行预测评分, 对于打分较高的句子直接进行抽取, 作为组成自动文摘的句子。根据这种思想, 对每个句子都进行打分, 从而能够得到文摘的最终结果。LSTM 句子抽取模型如图 4 所示。

图 4 中 w_x^i 表示待评测句子中第 i 个词所对应的词向量表示, 经过 LSTM 模型之后的向量表示为

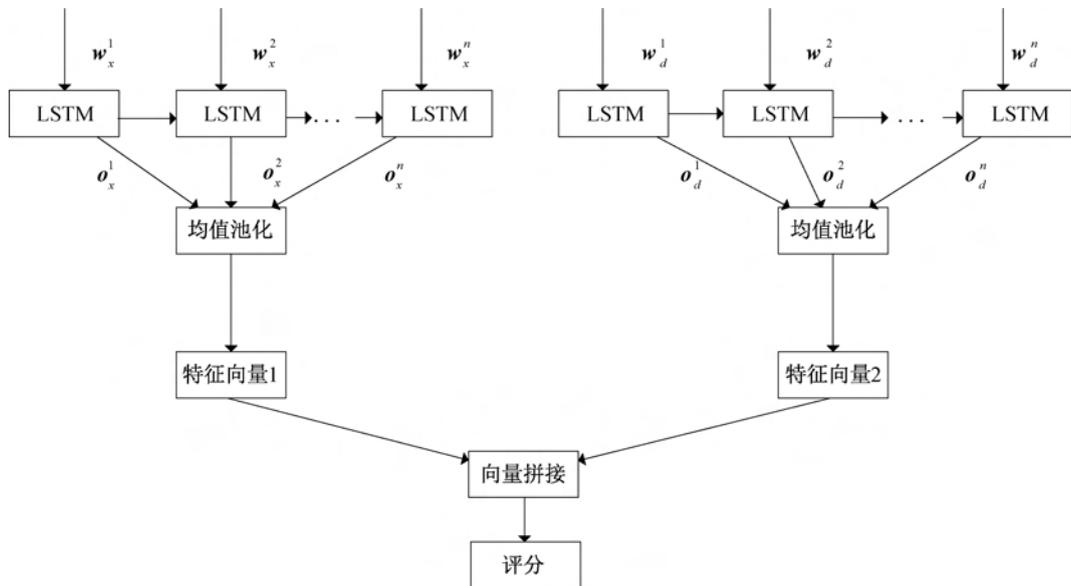


图 4 LSTM 句子抽取模型

o_s^j 。原文档中第 j 个句子的向量表示通过 w_d^j 来表示, 经过 LSTM 之后表示为 o_d^j 。将 o_s^j 和 o_d^j 分别进行均值池化, 然后进行拼接得到最终的向量表示。利用此模型能够实现文摘的自动获取, 在实现过程中, 模型的隐藏层和均值池化层均设置为 2 层。

1.4 评测标准

本文采用的是 ROUGE 评价方法, 该评价方法的主要思想是对比系统生成的自动摘要与人工生成的标准摘要, 通过统计两者摘要之间重叠的基本单元的数目来评价摘要的质量, 其中基本单元指 n 元词 (n -gram)、词序列和词对^[17]。通过与多个专家人工提取的摘要进行对比来提高系统的鲁棒性。使用 ROUGE- N 表示 n 个共现词数的召回值, 其计算公式可以表示为:

$$ROUGE-N = \frac{\sum_{S \in (\text{ReferenceSummaries})} \sum_{n\text{-gram} \in S} \text{Count}_{\text{match}}(n\text{-gram})}{\sum_{S \in (\text{ReferenceSummaries})} \sum_{n\text{-gram} \in S} \text{Count}(n\text{-gram})},$$

其中: $\text{Count}_{\text{match}}(n\text{-gram})$ 表示同时出现在一篇候选摘要和参考摘要集合中的最大的 n -gram 的个数, 参考摘要集合中的 n -gram 的个数用 $\text{Count}(n\text{-gram})$ 进行表示。ROUGE- N 的值越高, 说明文摘的质量越好。本文采用具有 2 个共现词和 3 个共现词的 ROUGE-2 和 ROUGE-3。

2 实验及结果分析

2.1 数据准备

实验选用新浪微博文本数据作为实验语料来源, 经过预处理和去噪后, 最终实验得到了包含微博文摘和对应原文的中文微博语料库, 选定了 6852 条

微博数据, 分为训练数据 4796 条和测试数据 2056 条。数据处理的过程主要包含: 去除特殊字符、去除表情符号、替换括号内的内容、替换日期标签、替换超链接标签、替换全角英文标签、替换数字等。在对文本进行预处理后, 准备训练语料: 将微博的原文作为输入, 待预测的 Target 序列作为微博的文摘。准备好语料之后, 对文本进行分词, 并进行去停用词。

2.2 特征处理

分词后的结果中有很多词对于自动文摘的生成没有积极的作用, 这些词的存在会增加特征向量的维度, 因此考虑将这些词进行删减。本文的基本做法是将出现次数从高到低的前 3000 个词作为特征词, 选取这些特征词的方法是 TF-IDF 模型。此方法能够通过下式表示句子中每个词的权重 $\omega_{i,j}$:

$$\omega_{i,j} = TF_{i,j} * IDF_i,$$

其中: $TF_{i,j} = \frac{f_{i,j}}{\sum_z f_{z,j}}$, 表示句子 s_j 的词频, $f_{i,j}$ 表

示关键词 k_i 在句子 s_j 中出现的次数, $\sum_z f_{z,j}$ 表示

句子 s_j 中所有词的个数; $IDF_i = \log \frac{N}{c_i}$, 表示 k_i 的

逆文档频率, c_i 表示存在词 k_i 的句子的数量, N 表示文档总数。获得每个词的权重之后, 取数值从高到低排列的前 3000 个词作为特征词, 然后利用 word2vec 词转向量工具将每个句子中的特征词训练成一个固定维度的向量, 其中 word2vec 的基本思想是通过训练将句子中的每个词映射为 K 维实数向量, 词和词之间的语义相似度通过它们之间的距离进行表示。其采用一个三层的神经网络, 输入层-

隐层-输出层。使用 word2vec 工具的优点在于丰富地利用了词的上下文和语义信息。本文把训练过程中词向量的维度固定成 200, 滑动窗口大小设置为 5, 同时将词频小于 5 的词语直接过滤掉。

2.3 实验结果及分析

在采用本文模型实现中文单文档文摘生成的过程中, 进行了多组对比实验来分析提出模型的性能, 对比的模型主要包括常用文摘模型和深度学习中的 LSTM 模型。本文提出的混合神经网络模型的第一步是获得词向量的表示, 然后通过 CNN 获取句子向量表示, 最后将词向量和句子向量分别通过 LSTM 模型, 能够得到句子和文章的匹配程度, 挑选出匹配程度较高的句子作为文档的文摘。其中在利用 CNN 获取句子向量表示的时候, 采用 3 层卷积池化层, 第一层卷积核的参数为(kernel size 5×5 , padding 1, stride 2), 第二层卷积核的参数为(kernel size 3×3 , padding 0, stride 1), 第三层卷积核的参数为(kernel size 3×3 , padding 1, stride 1), 模型的输入神经元个数为 200, 对于句子中词数不足 200 的, 通过添加占位符的形式进行补充, 而 CNN 的输出也是长度固定的向量, 它表示输入句子的向量表示形式。在获取句子的匹配程度时, LSTM 模型的输入向量维数为 200, LSTM 具有两层连接, 两层的滑动窗口分别为 20 和 10。当模型训练结束后, 将匹配概率高的若干句子作为文档的摘要。

本文选择了下面 5 种模型进行对比实验, 分别为基于潜在语义(Latent semantic index, LSI)的自动文摘模型、基于 LDA 的自动文摘模型、基于 TextRank 的文摘生成模型、基于主成分分析(Principal component analysis, PCA)的文摘抽取模型以及基于 LSTM 的自动文摘模型。5 种对比模型的实验参数见表 1。

表 1 5 种对比模型的实验参数

模型参数	参数取值	参数实验范围
LSI 特征数/个	50	2~1000
LDA 主题数/个	8	2~10
TextRank 压缩率/%	20	10~30
PCA 降维后的特征数/个	50	20~80
LSTM 隐藏层大小	128	64~256

对于 LSI 模型, 不同的特征数目将直接影响到文摘的生成效果; 对于 LDA 模型, 主题数的选择也将直接影响实验的最终效果。因此, 对 LSI 和 LDA 模型在参数选择方面进行了一系列的对比实验, 实验结果如图 5 和图 6 所示。从图 5 和图 6 中能够得

出 LSI 和 LDA 模型的最终参数。

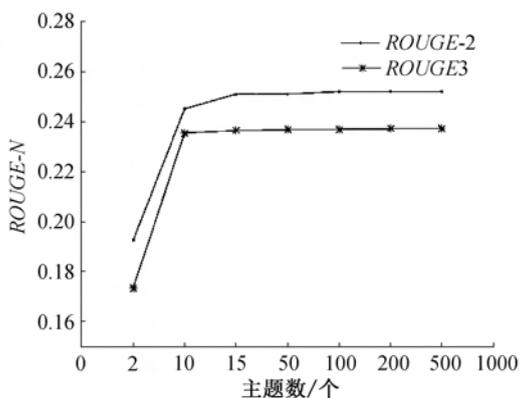


图 5 基于 LSI 模型的不同特征数量选择实验结果

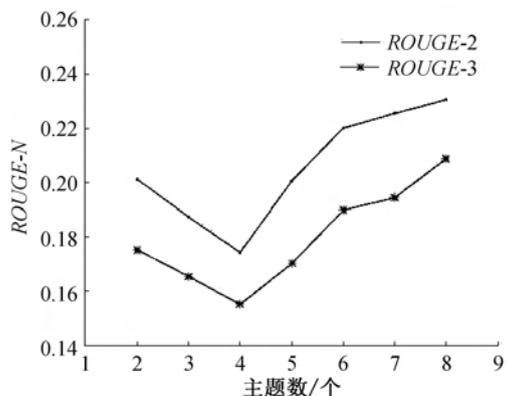


图 6 基于 LDA 模型的不同主题数量选择实验对比

从图 5 可以看出, 当 LSI 的特征数设为 200 时, 得到的实验结果的 ROUGE-2 和 ROUGE-3 达到最大, 在特征数大于或小于 200 时, 得到的实验结果不会有太大的提升, 所以本文在测试过程中选择 200 作为特征数目的最终值。同理从图 6 中看出, 文摘的质量受主题个数的影响较大。在本实验中, 主题数目的多少直接和 LDA 的参数相关, 实验结果显示当主题数为 8 时该模型能取得比较理想的实验结果, 所以在测试的过程中, 主题数最终设置为 8。

利用 LSTM 模型生成文摘时, 实验采用的是单一序列的 LSTM 模型, 这种模型将文档和句子合并为一个序列, 并用一个 LSTM 模型对合并后的序列进行训练, 实验表明这种模型能够提升自动文摘的效果, 对于 ROUGE-2 和 ROUGE-3 的提升具有一定的帮助, 最终获得的文摘符合上下文联系。图 7 显示了在 LSTM 中使用不同的隐藏层大小得到的实验结果。从实验结果可以看出当 LSTM 的隐藏层大小选择为 128 时, ROUGE-2 和 ROUGE-3 的值达到最大, 在隐藏层大小大于或小于 128 时, 模型的性能急剧下降, 所以本文在最终的对比实验过程中选择隐藏层大小为 128 作为实验参数。

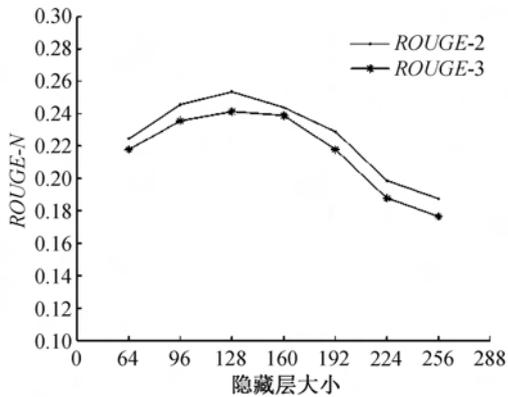


图 7 不同隐藏层大小对模型性能的影响

为了测试 TextRank 中不同压缩率对模型的影响,分别选择了 3 种不同的压缩率得到各自的 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 值。具体实验结果见表 2。从表 2 中可以看出选取压缩率为 20% 时, $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 的值最大,同时从表中可以看出,不同的压缩率对 TextRank 模型的性能影响较大。因此,本文在最终的对比实验中选择压缩率为 20% 作为实验参数。

表 2 TextRank 中不同压缩率对模型性能的影响

压缩率/%	$ROUGE-2$	$ROUGE-3$
10	0.1215	0.1067
20	0.2461	0.2256
30	0.1834	0.1787

PCA 降维是将高维度的数据保留下最重要的一些特征,去除噪声和不重要的特征,本文中使用的 PCA 降维的方法提取文档的文摘,选择不同降维后的特征维度的 PCA 模型将会产生不同的结果。本文将降维后特征维数设置成不同的值可以得到不同的 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 值,具体实验结果如图 8 所示。从中可以看出,降维后的向量维度过小会导致 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 的值变小,这是因为降维后的向量包含原文的信息变少,和原文的匹配程度较低。从实验结果可以看出,当降维后的特征维度设置为 70 时得到的 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 值最大,大于或小于 70 时, $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 的值偏低。因此,本文在最终的对比实验中选择降维后的特征维度为 70 作为实验参数。

在进行了上述 5 种模型的实验之后,下面给出本文模型的实验结果。本文模型的实验参数见表 3。

利用表 3 中的参数建立本文模型并进行实验得到的 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 值和上述 5 种模型的对比结果见表 4。其中 5 种对比模型中使用的参数是各自模型中最优的参数。

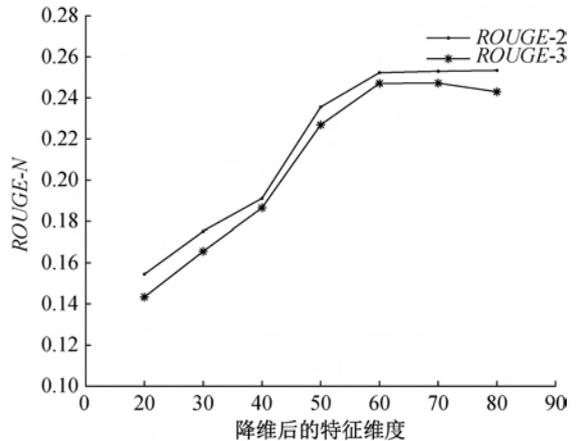


图 8 降维后的特征维度对模型性能的影响

表 3 本文模型参数

模型参数	参数取值
LSTM 隐藏层大小	128
CNN 隐藏层数	3
CNN 卷积核个数	100
CNN 卷积核大小	$5 \times 5, 3 \times 3, 3 \times 3$
迭代次数	50
学习率	0.01

由表 4 可以看出,传统的自动文摘生成方法性能较为理想的是 LSI,其 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 分别为 0.2523 和 0.2372,采用 LSTM 模型生成自动文摘的 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 分别为 0.2534 和 0.2265,而本文算法的 $ROUGE-2$ 和 $ROUGE-3$ 为 0.2624 和 0.2445。通过比较可以看出,本文提出的模型相较于其他几种对比模型, $ROUGE-2$ 值和 $ROUGE-3$ 值都更大,说明提出的模型对于文摘的自动生成具有改进作用,同时由于本文提出的模型将 CNN 和 LSTM 进行了结合,从而有效地提高了文摘的准确性和连贯性,这样使得生成的文摘更加具有可读性,表示的中心内容更加明确。下面对这几种现存的模型和本文提出的模型生成的文摘进行比较,为了进一步说明本文提出的模型所生成的摘要更加具有可读性以及表示的中心内容更加明确,选取了其中一篇文档作为实验结果的展示,进行对比的原文档内容如图 9 所示。

对图 9 的文档,使用不同模型生成的文摘如图 10—图 15 所示。

表 4 不同算法的 ROUGE 值

模型	$ROUGE-2$	$ROUGE-3$
LSI	0.2523	0.2372
LDA	0.2306	0.2088
LSTM	0.2534	0.2413
TextRank	0.2461	0.2256
PCA	0.2335	0.2038
本文模型	0.2624	0.2445

原文档:

从汽车发明到现在,平均每天因事故死亡3300人左右,相当于10架大型客机坠毁。这些事故中,95%的事故都与人员失误有关,只有4%的事故是纯机械故障。为此,21世纪经济报道与广汽丰田汽车有限公司联合发起“文明驾驶”理念普及行动,邀请全国范围内的社会人士、专业机构及各高校参与,以“文明驾驶”为主题,针对各种不文明驾驶行为,通过公益视觉设计的方式进行普罗教育。视频入围作品展示如下:一.留住童真,作品名称:留住童真。作者:崔艺文/广东商学院。创意说明:以简单可爱的剪纸造型作为表现手法,故事简单易懂,通过天真无邪的小女孩和酒后驾车的醉鬼之间形成鲜明的对比,告诫人们不要酒后驾车。二.缘分,作品名称:缘份。作者:李在锦/中山大学。创意说明:《缘份》讲了一个很简单故事,两个大学生通过在线网络认识,但是并没有见过面。终于最后相约见面。不料男生撞上同样去赴约的女生却不知道这个女生就是去赴约的女生。三.幸福在文明时,作品名称:幸福在文明时。作者:周泽娜、周思华、陈晓曼、陈晓燕/华南农业大学。创意说明:以不文明驾车,乱闯乱撞,最后导致悲惨事故发生作为开头,给观众强大的视觉冲击,通过通俗易懂的象征性游戏告诫人们:不要把生命当成儿戏,游戏可以重来,生命却已不再。文明驾驶,幸福生活。四.安全驾驶——这是汽车系列之不要把你的汽车当成办公室,作品名称:安全驾驶——这是汽车系列之不要把你的汽车当成办公室,作者:肖永鸿、罗豫、李国成/中山大学。创意说明:本短片“这是汽车”系列广告代表在汽车安全驾驶中“打电话”的行为。短片通过模拟“办公室”情景,将这种不安全驾驶行为在情景中的体现与现实的驾驶过程结合起来,达到巧妙的移情效果。

图9 样例文档内容

从汽车发明到现在,平均每天因事故死亡3300人左右,相当于10架大型客机坠毁。21世纪经济报道与广汽丰田汽车有限公司联合发起“文明驾驶”理念普及行动,邀请全国范围内的社会人士、专业机构及各高校参与,以“文明驾驶”为主题,针对各种不文明驾驶行为,通过公益视觉设计的方式进行普罗教育。

图10 LSI自动文摘结果

21世纪经济报道与广汽丰田汽车有限公司联合发起“文明驾驶”理念普及行动,一.留住童真,作品名称:留住童真。作者:崔艺文/广东商学院。创意说明:以简单可爱的剪纸造型作为表现手法,二.缘分,作品名称:缘份。作者:李在锦/中山大学。创意说明:《缘份》讲了一个很简单故事,两个大学生通过在线网络认识,但是并没有见过面。终于最后相约见面。不料男生撞上同样去赴约的女生却不知道这个女生就是去赴约的女生。三.幸福在文明时,作品名称:幸福在文明时。作者:周泽娜、周思华、陈晓曼、陈晓燕/华南农业大学。创意说明:以不文明驾车,乱闯乱撞,最后导致悲惨事故发生作为开头,三.幸福在文明时,作品名称:幸福在文明时。作者:周泽娜、周思华、陈晓曼、陈晓燕/华南农业大学。

图11 LDA自动文摘结果

从汽车发明到现在,平均每天因事故死亡3300人左右,相当于10架大型客机坠毁。这些事故中,95%的事故都与人员失误有关,只有4%的事故是纯机械故障。为此,21世纪经济报道与广汽丰田汽车有限公司联合发起“文明驾驶”理念普及行动,邀请全国范围内的社会人士、专业机构及各高校参与,以“文明驾驶”为主题,针对各种不文明驾驶行为,通过公益视觉设计的方式进行普罗教育。

图12 LSTM自动文摘结果

一.留住童真,作品名称:留住童真。作者:崔艺文/广东商学院。创意说明:以简单可爱的剪纸造型作为表现手法,故事简单易懂,通过天真无邪的小女孩和酒后驾车的醉鬼之间形成鲜明的对比,告诫人们不要酒后驾车。二.缘分,作品名称:缘份。作者:李在锦/中山大学。创意说明:《缘份》讲了一个很简单故事,两个大学生通过在线网络认识,但是并没有见过面。终于最后相约见面。不料男生撞上同样去赴约的女生却不知道这个女生就是去赴约的女生。三.幸福在文明时,作品名称:幸福在文明时。作者:周泽娜、周思华、陈晓曼、陈晓燕/华南农业大学。创意说明:以不文明驾车,乱闯乱撞,最后导致悲惨事故发生作为开头,给观众强大的视觉冲击,通过通俗易懂的象征性游戏告诫人们:不要把生命当成儿戏,游戏可以重来,生命却已不再。文明驾驶,幸福生活。四.安全驾驶——这是汽车系列之不要把你的汽车当成办公室,作品名称:安全驾驶——这是汽车系列之不要把你的汽车当成办公室,作者:肖永鸿、罗豫、李国成/中山大学。创意说明:本短片“这是汽车”系列广告代表在汽车安全驾驶中“打电话”的行为。短片通过模拟“办公室”情景,将这种不安全驾驶行为在情景中的体现与现实的驾驶过程结合起来,达到巧妙的移情效果。

图13 TextRank自动文摘结果

二. 缘分, 作品名称: 缘份。作者: 李在锦/中山大学。创意说明: 《缘份》讲了一个很简单的故事, 两个大学生通过在线网络认识, 但是并没有见过面。终于最后相约见面。不料男生撞上同样去赴约的女生却不知道这个女生就是去赴约的女生。

图 14 PCA 自动文摘结果

平均每天因事故死亡 3300 人左右, 相当于 10 架大型客机坠毁。21 世纪经济报道与广汽丰田汽车有限公司联合发起“文明驾驶”理念普及行动, 通过公益视觉设计的方式进行普罗教育。视频入围作品展示如下: 留住童真, 缘分, 幸福在文明时, 安全驾驶。

图 15 本文模型自动文摘结果

图 10—图 15 分别给出了对于一篇文档利用几种不同模型得到的自动文摘结果。在对多篇单一文档进行实验后的结果可以看出, 和其他 5 种模型相比较, 本文提出的模型生成的摘要的语义更加连贯, 上下文关系明确, 同时非常好地表示了整个文档的主要内容。其余几种模型得到的结果有的不能很好的表达文档的中心含义, 有的结果虽然语句上下文连贯, 但是个别句子的上下文关系不太明确。通过 ROUGE-2、ROUGE-3 值的对比和不同自动文摘模型产生摘要的比较来看, 本文提出的基于混合神经网络的单文档自动文摘模型具有较好的性能。

3 结 论

本文利用神经网络将前人提出的两种方法进行融合, 提出一种混合神经网络 CNN-LSTM 模型, 并将该模型应用到自动文摘中, 从而形成一种基于混合神经网络的单文档自动文摘模型。该模型首先通过 jieba 分词工具对文本句子进行分词并删除部分停用词, 然后用词转向量工具 word2vec 将句子中的词转换成向量表示形式; 接着将整个句子的词向量输入 CNN 模型从而获得句子的向量表示形式; 最后将获得的词向量和句子向量分别通过 LSTM 模型, 并将两个 LSTM 的输出结果进行拼接, 通过得到的结果判断句子和文章的匹配程度, 挑选出匹配程度较高的句子作为文档的文摘。为了验证本文提出模型的性能, 分别从两个角度对实验进行验证。首先对比了本文模型和其余 5 种模型的 ROUGE-2 和 ROUGE-3 值, 从这两个值的对比可以看出, 本文模型得到的文摘更加准确; 接着对比了本文模型和其余 5 种模型生成文摘的结果, 随机选取某一篇文章以及 6 种模型生成的摘要, 从结果可以看出, 本文模型得到的文摘语句更加连贯, 上下文关系更好, 生成的文摘能很好地表达原文档的主要含义。通过这两组对比能够看出本文提出的基于混合神经网络的

模型在自动文摘获取上效果良好, 能提升文摘的质量。

参考文献:

- [1] Hadyan F, Shaufiah, Bijaksana M A. Comparison of document index graph using TextRank and HITS weighting method in automatic text summarization[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2017, 801 (1): 012076.
- [2] 胡侠, 林晔, 王灿, 等. 自动文本摘要技术综述[J]. 情报杂志, 2010, 29(8): 144-147.
- [3] Hu B, Chen Q, Zhu F. LCSTS: A large scale Chinese short text summarization dataset[EB/OL]. (2016-02-19)[2018-07-10]. <https://arxiv.org/abs/1506.05865v4>.
- [4] Nichols J, Mahmud J, Drews C. Summarizing sporting events using twitter [C]// ACM International Conference on Intelligent User Interfaces. ACM, 2012: 189-198.
- [5] Blei D M, Ng A Y, Jordan M I. Latent dirichlet allocation[J]. Journal of Machine Learning Research, 2003, 3: 993-1022.
- [6] Rush A M, Chopra S, Weston J. A neural attention model for abstractive sentence summarization[EB/OL]. (2015-09-03) [2018-07-10]. <https://arxiv.org/abs/1509.00685>.
- [7] Wong K F, Wu M, Li W. Extractive summarization using supervised and semi-supervised learning [C]// 22nd International Conference on Computational Linguistics. Manchester: Association for Computational Linguistics Stroudsburg, 2008: 985-992.
- [8] Majak M, Zolnierek A, Wegrzyn K, et al. Tweet classification framework for detecting events related to health problems[C]// 10th International Conference on Computer Recognition Systems. Polanica Zdroj: Springer, 2017: 453-461.
- [9] Nahian M A, Iftekhhar A S M, Islam M T, et al. CNN-based prediction of frame-level shot importance for video summarization [EB/OL]. (2017-8-23) [2018-07-10].

- <https://arxiv.org/abs/1708.07023>.
- [10] 应文豪,肖欣延,李素建,等.一种利用语义相似度改进问答摘要的方法[J].北京大学学报,2017,53(2):197-203.
- [11] Le P, Zuidema W. Quantifying the vanishing gradient and long distance dependency problem in recursive neural networks and recursive LSTMs [EB/OL]. (2016-03-01) [2018-07-10]. <https://arxiv.org/abs/1603.00423>.
- [12] Misawa S, Taniguchi M, Miura Y, et al. Character-based bidirectional LSTM-CRF with words and characters for Japanese named entity recognition[C]// First Workshop on Subword and Character Level Models in NLP. Copenhagen: Proceedings of the Workshop,2017:97-102.
- [13] Wu M, Liu L, Yao W, et al. Semantic relation classification by bi-directional LSTM architecture[C]// 26th International Conference on Computational Linguistics. Osaka: The COLING 2016 Organizing Committee, 2017: 1254-1263.
- [14] Sugawara H, Takamura H, Sasano R, et al. Context representation with word embeddings for WSD[C]// Computational Linguistics. Singapore: Springer, 2015: 108-119.
- [15] Chen Z, He Z, Liu X, et al. Evaluating semantic relations in neural word embeddings with biomedical and general domain knowledge bases[J]. BMC Medical Informatics & Decision Making, 2018, 18(2): 53-68.
- [16] Bharti S K, Babu K S, Pradhan A. Automatic keyword extraction for text summarization in multidocument e-newspapers articles[J]. European Journal of Advances in Engineering and Technology, 2017, 4 (6):410-427.
- [17] Lin C Y. ROUGE: A package for automatic evaluation of summaries[C]// Text Summarization Branches Out. Barce: Association for Computational Linguistics, 2004: 74-81.

(责任编辑:康 锋)



基于生成对抗网络的图像超分辨率方法

包晓安¹, 高春波¹, 张娜¹, 徐璐¹, 吴彪²

(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: 为了解决生成对抗网络(Generative adversarial network, GAN)训练不稳定问题,降低模型复杂度,加快网络学习速率,提高超分辨率图像的视觉效果和重建速率,提出了一种基于改进生成对抗网络的图像超分辨率方法。该方法以改进的生成对抗网络为模型,通过粗粒度主体内容和细粒度细节边缘结合的方式提取图像特征,利用线性组合的方式重建超分辨率图像,采用 Wasserstein 距离优化生成对抗网络。实验结果表明:该方法能够生成视觉效果良好的超分辨率图像,在 Set5、Set14 等测试集上,其主观视觉评价和客观量化指标(PSNR、SSIM)都优于 SRGAN 方法。该方法通过重新设计网络模型,使得特征提取更为全面,网络训练更加充分,有助于提高超分辨率图像重建速度,提高图像质量。

关键词: 图像超分辨率;生成对抗网络;残差学习;深度学习;图像重建

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0499-10

Image super-resolution method based on generative adversarial network

BAO Xiaohan¹, GAO Chunbo¹, ZHANG Na¹, XU Lu¹, WU Biao²

(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: To solve the problem of training instability of generative adversarial network, reduce model complexity, and speed up network learning rate, and improve the visual effect and reconstruction rate of super-resolution image, an image super-resolution method based on improved generative adversarial networks is proposed. In the method, improved generative adversarial network is taken as the model, image features are extracted by combining main content of coarse granularity with detail edge of fine granularity, super-resolution images are reconstructed by means of linear combination, and generative adversarial network is optimized via Wasserstein distance. Experimental results show that super-resolution images with advanced visual effect can be generated with this method, and the method is superior to SRGAN in respect of subjective evaluation and objective quantification (PSNR/SSIM) in Set5, Set14 and such test sets. With this method, by redesigning the network model, feature extraction is conducted more comprehensively, and network training is conducted more completely, which helps to improve the speed of super-resolution image reconstruction and image quality.

Key words: image super-resolution; GAN; residual learning; deep learning; image reconstruction

收稿日期:2018-11-06 网络出版日期:2019-03-04

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

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

通信作者:张娜, E-mail: zhangna@zstu.edu.cn

0 引言

随着信息技术的发展,低分辨率(Low resolution, LR)图像已经难以满足人们对于高清影像的需求。高分辨率(High resolution, HR)图像的像素密度高,细节清晰,信息丰富,因而能够满足图像分析、图像理解的实际应用需求。在实际应用中,如果成像设备较为低端或受到存储容量等因素的限制,获取到的图像分辨率往往较低。因此,如何提高图像分辨率成为亟需解决的问题。图像超分辨率(Super resolution, SR)重建作为一种提高图像分辨率的技术,在医学影像、卫星遥感、视频监控等众多领域都具有广阔的前景和巨大的应用价值。

目前,图像超分辨率重建方法主要分为三类,分别是基于插值、重建和学习的方法。基于插值(Interpolation based)的方法^[1]假设图像具有连续的灰度值,待插像素的灰度值可以根据邻域像素估计得到。在实际应用中获取的图像往往不符合这种假设,因而重建出的图像容易出现锯齿、模糊等现象。基于重建(Reconstruction based)的方法^[2]通常需要将同一场景的多幅图像进行信息融合,其过程主要包括配准和重建两个步骤。该方法严重依赖高分辨率图像的先验知识,性能表现波动很大,当放大倍数较高时,图像重建质量会迅速下滑,导致图像细节严重丢失。基于学习(Learning based)的方法^[3]通过学习低分辨率图像和高分辨率图像之间的统计学关系,将低分辨率图像映射为高分辨率图像。相较于其他两类方法,基于学习的方法可以更好地表达和利用图像的先验知识,具有更突出的性能,恢复出的图像具有更优秀的视觉效果,是目前的研究热点之一。

深度学习在计算机视觉领域表现出巨大潜力,越来越多的学者开始探索深度学习与图像超分辨率之间的联系。Dong等^[4]提出了一种基于卷积神经网络的图像超分辨率(Super-resolution convolutional neural network, SRCNN)方法,首次将深度学习应用于图像超分辨率领域,在算法性能和重建效果方面都超越了传统的图像超分辨率重建方法。SRCNN方法构建了一种卷积神经网络模型,该模型主要包括特征提取、非线性映射和图像重建三个部分,极大地提升了超分辨率重建图像的量化指标和视觉效果。在此之后,又出现了若干基于深度学习的图像超分辨率方法。Kim等^[5]提出了基于深度递归网络(Deeply-recursive convolutional network, DRCN)的图像超

分辨率方法,增加了卷积网络的感受野,相较于SRCNN方法提高了图像重建的效果。Kim等^[6]又提出基于深度卷积网络的图像超分辨率(Very deep super-resolution, VDSR)方法,将残差的思想引入图像超分辨率,加快了网络学习的速度,同时降低了学习成本,证明了通过增加网络深度来提高图像分辨率的有效性。Tai等^[7]提出了基于递归残差网络(Deep recursive residual network, DRRN)的图像超分辨率方法,通过递归的残差结构来增加网络深度,在一定程度上提高了图像分辨率。Lai等^[8]构建了基于拉普拉斯金字塔的卷积神经网络(Laplacian super-resolution network, LapSRN)模型,通过逐步上采样的方式重建超分辨率图像。Ledig等^[9]提出了基于生成对抗网络(Generative adversarial network, GAN)的图像超分辨率(Super-resolution generative adversarial network, SRGAN)方法,采用生成对抗网络的架构,进一步提升了超分辨率图像的视觉效果。

尽管目前深度学习方法在一定程度上提升了图像超分辨率的复原效果,但是仍然存在以下问题^[10]:第一,浅层网络提取图像特征不够充分,模型学习能力不足;第二,随着网络加深,会出现梯度消失的现象,造成网络的不稳定;第三,忽视了超分辨率属于低层视觉任务的本质,冗余的网络层不仅对图像重建没有帮助,还影响了图像重建速率。

本文提出了基于生成对抗网络的图像超分辨率方法。该方法结合图像的高频特征和低频特征,改进了生成对抗网络的结构,挖掘原始低分辨率图像和高分辨率图像之间的映射关系,重新设计网络模型,从而恢复出图像质量更高的超分辨率图像。另外,根据生成对抗网络的特性,本文设计了更为简单的深度学习模型,修改了超分辨率图像的重建方式,删除冗余的网络层,减小模型的规模,加快网络训练和图像生成的速度。

1 生成对抗网络模型

1.1 模型原理

生成对抗网络包括生成模型(Generative model, G)和判别模型(Discriminative model, D)两个部分,训练过程采用二人零和博弈的思想^[11]。在原始GAN中,生成模型将噪声作为输入,输出生成数据。判别模型需要尽可能判别数据来自生成数据还是真实数据,生成模型则需要尽可能提高生成数据的可信度。GAN的损失函数(Loss function)定义如式(1)所示:

$$\min_G \max_D V(D, G) = E_{\mathbf{x} \sim p_{\text{data}}(\mathbf{x})} [\log D(\mathbf{x})] + E_{\mathbf{z} \sim p_z(\mathbf{z})} [\log(1 - D(G(\mathbf{z})))] \quad (1)$$

其中： \mathbf{x} 为真实数据， p_{data} 为生成器的数据分布， \mathbf{z} 为随机噪声， p_z 为输入噪声的先验概率。GAN 的目的是使得判别器无法判断出输入数据来自生成数据还是真实数据，本质是使得生成数据和真实数据同分布。

本文提出的基于生成对抗网络的图像超分辨率

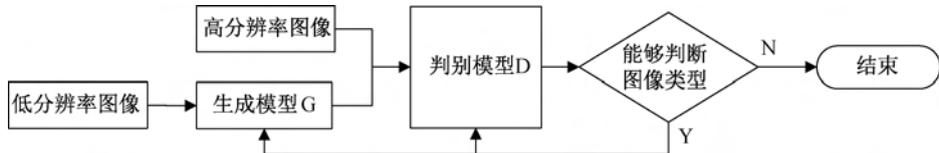


图 1 基于生成对抗网络的超分辨率模型更新流程

1.2 模型设计与分析

通过 SRGAN 方法生成的图像具有良好的视觉效果，但是在实验中仍有以下不足^[12]：a) 直接套用 GAN 框架的结构，没有考虑 GAN 网络本身的不稳定性；b) 直接套用残差结构到图像超分辨率这样的低层视觉任务中，可能导致特征提取不够充分，图像信息单一，影响重建图像的质量；c) 使用反卷积方式

重建模型的更新流程如图 1 所示。生成模型 G 将低分辨率图像作为输入，超分辨率图像作为输出。判别网络 D 将原始高分辨率图像和生成网络 G 生成的超分辨率图像作为输入，判别结果作为输出。生成网络 G 和判别网络 D 相互对抗，通过反向传播算法更新模型参数，当判别网络 D 无法区分输入图像类型是高分辨率图像还是超分辨率图像时，生成对抗网络就完成了图像重建的任务。

进行图像重建，图像生成速率有待提高。针对以上问题，本文根据 GAN 的特性和低分辨率图像到高分辨率图像之间的映射关系，重新设计了超分辨率模型的网络结构，提出了基于改进的生成对抗网络的图像超分辨率方法 SRWGAN (Wasserstein GAN for image super-resolution)。SRWGAN 的网络结构如图 2 所示。

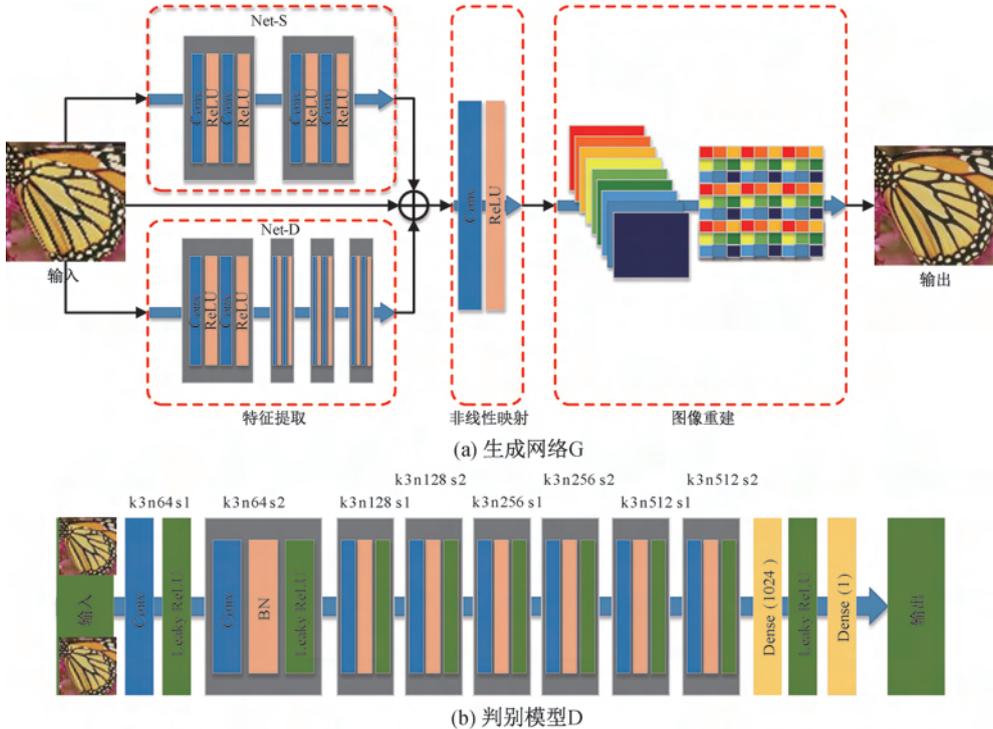


图 2 SRWGAN 网络模型

图 2(a) 为改进的生成网络模型，其中：Net-S 表示低频结构网络，Net-D 表示高频细节网络。生成模型将低分辨率图像作为输入，通过 Net-S 和 Net-D 提取图像特征，然后经过非线性映射和图像重建，输出

超分辨率图像。图 2(b) 为改进的判别网络模型，该模型与原始 SRGAN 的判别模型结构相同，只在最后一层去除了 sigmoid 函数。

2 图像超分辨率方法

2.1 特征提取

低层视觉任务通常涉及两个部分:低频轮廓和 高频细节^[13]。而 SRGAN 方法忽略了低层视觉任 务的复杂性,导致提取到的图像特征较为单一,无法

拟合色彩纹理多变的图像。本文采用两条分支提取 图像特征,同时处理高频细节信息和低频结构信息, 低频结构网络(Net-S)提取低频结构特征,高频细节 网络(Net-D)提取高频细节特征,然后利用残差结 构对两方面的信息进行融合,从而得到完整图像特 征。SRWGAN 特征提取过程如图 3 所示。

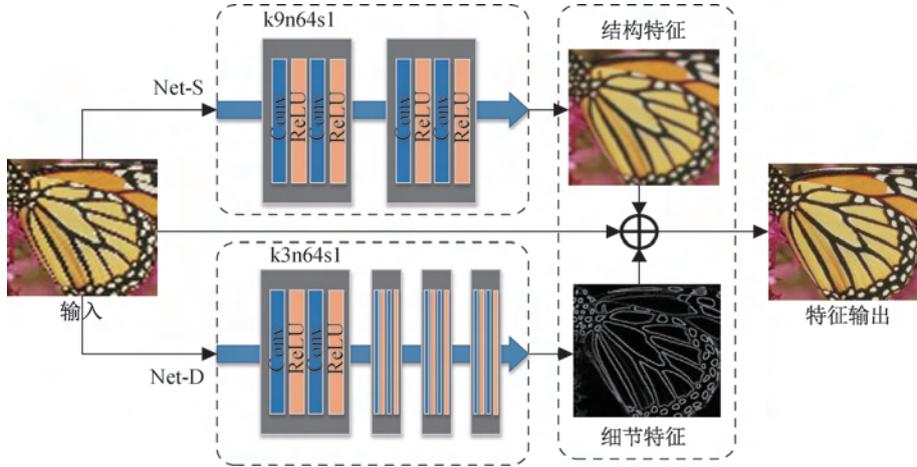


图3 SRWGAN 特征提取过程

如图 3 所示,低频结构网络采用 4 层卷积网络 提取结构特征,每层包含一个卷积核数量为 64,大 小为 9×9 的卷积网络和一个 ReLU 激活函数。低 频结构网络特征提取过程如式(2)所示:

$$F_l(Y_{l-1}) = \max(0, W_l \cdot Y_{l-1} + b_l) \quad (2)$$

其中: l 为当前网络层数,取值范围为 $[1, 4]$; F_l 为 当前卷积层的特征提取操作; W_l 为当前卷积层的参 数; b_l 为偏置项; Y_{l-1} 为上一层的输出,即当前层 的输入,当 $l=1$ 时, Y_0 为输入的低分辨率图像。卷积 运算采用大小为 9×9 的滤波器,以此扩大特征提取 的感知范围,抽象出图像的低频特征。高频细节网 络的网络结构与低频结构网络类似,但是采用 8 层 卷积网络,并将卷积核大小设置为 3×3 。通过更深的 卷积层和较小的卷积核,能够为网络提供更深的 感受野,同时将图像块进行更细致的分解,以此提高 对图像细节信息的处理能力。当低频结构网络和高 频细节网络各自完成特征提取操作时,对各自提取 到的信息进行融合,信息融合过程如式(3)所示:

$$Y = X + \mu h_s(X) + \nu h_d(X) \quad (3)$$

其中: μ 为低频结构网络的非负权重, ν 为高频细 节网络的非负权重, X 为输入的低分辨率图像, h_s 为 低频结构网络的特征提取函数, h_d 为高频细节网 络的特征提取函数, Y 为细节信息和结构信息融合后 的特征图像。

在 SRGAN 中,每个残差块中都有批归一化

(Batch normalization, BN)^[14] 的处理过程。批归一 化是通过均值和方差的方式对卷积后的数据进行白 化处理、重构变换的过程,能够增强网络对数据的学 习能力,在一定程度上可以避免梯度消失,加快网络 收敛。批归一化处理适用于图像分类问题,但并不 适用于图像超分辨率问题。批归一化白化中间特征 的方式破坏了原始空间的表征,在重建过程中需要 模型的部分层或者部分参数来恢复这种表征。同样 多的参数,包含 BN 层的网络需要部分参数恢复这 部分特征,导致网络收敛速度降低,loss 值波动变 大。此外,BN 层增加了内存和计算负担,导致训练 速度下降,所以在改进的网络中去除了 BN 层。

2.2 非线性映射和图像重建

原始低分辨率图像经过特征提取网络,输出与 原始图像相同分辨率的特征图像。首先将特征图像 输入卷积神经网络进行非线性映射,输出 $r \times r$ (r 为 图像的目标放大倍数)个像素子通道;然后将每个通 道通过线性组合方式生成一个 $r \times r$ 的像素区域,该 区域对应于高分辨率图像的像素子块,从而将 $r \times r \times H \times W \times C$ (H 为图像的高, W 为图像的宽, C 为图像的通道数)的特征图像重建为 $r \times H \times r \times W \times C$ 的高分辨率图像。插值过程被隐含的包含在图 像特征提取的过程中,只在最后一层通过线性组合 重建图像。特征提取和非线性映射的卷积运算在低 分辨率图像上进行,图像的超分辨率重建是一个线

性的过程,网络训练和图像生成的时间复杂度会大幅降低。非线性映射与图像重建过程如式(4)所示:

$$\mathbf{I}_{\text{SR}} = f_{\text{SR}}(f_{\text{mapping}}(\mathbf{Y})) \quad (4)$$

其中: \mathbf{I}_{SR} 为超分辨率图像, f_{mapping} 表示低分辨率图像到特征图像的特征映射, f_{SR} 表示重建超分辨率图像操作。非线性映射如式(5)所示。

$$f_{\text{mapping}}(\mathbf{Y}) = \max(0, \mathbf{W} \cdot \mathbf{Y} + \mathbf{b}) \quad (5)$$

其中:参数 \mathbf{W} 为非线性映射层的卷积核,其大小为 3×3 ,个数为 $r \times r$, \mathbf{b} 为偏置项。经过卷积运算,得到 $r \times r$ 个与输入图像相同分辨率的特征图像。重建过程如式(6)所示:

$$f_{\text{SR}}(T)_{w,h,c} = T_{\lfloor h/r, \lfloor w/r, C \times r \bmod(h,r) + C \bmod(w,r) \rfloor + c} \quad (6)$$

其中: h 为图像的高, w 为图像的宽, r 为图像的分辨率放大倍数, T 为超分辨率特征图像集合。本层输入的图像为 $r \times r$ 个 $H \times W \times C$ 的低分辨率图像,经过线性组合,输出为超分辨率图像。

2.3 网络优化

GAN 采用 JS 散度 (Jensen-Shannon divergence, JS)^[15] 计算生成数据和真实数据的距离,但是由于 JS 散度的不连续性,导致判别网络训练不稳定。因此,本文通过 Wasserstein 距离优化 SRWGAN 模型,以此提高图像重建的稳定性。Wasserstein 距离^[16]定义如式(7)所示:

$$W_L(P_r, P_g) = \inf_{\gamma \in \Pi(P_r, P_g)} E_{(x,y) \sim \gamma} [\|x - y\|] \quad (7)$$

其中: P_r 为真实样本分布, P_g 为生成样本分布, y 为生成数据, $\Pi(P_r, P_g)$ 为所有联合分布 $\gamma(x, y)$ 的集合。对于任意可能的联合分布 γ ,从 $(x, y) \sim \gamma$ 中采样得到真实样本 x 、生成样本 y 、样本距离 $\|x - y\|$ 和距离的期望值 $E_{(x,y) \sim \gamma} [\|x - y\|]$ 。相比于 JS 散度,无论生成数据和真实数据的分布是否发生重叠,Wasserstein 距离都可以反映它们的相似性,避免了梯度消失问题。为了求解 Wasserstein 距离,通过 Lipschitz 连续^[17]将 Wasserstein 距离变换为式(8)的形式:

$$W_L(P_r, P_g) \approx \max_{\theta: \|f_{\theta}\|_L \leq 1} E_{x \sim P_r} [f_{\theta}(x)] - E_{x \sim P_g} [f_{\theta}(x)] \quad (8)$$

其中: θ 为判别器参数, f_{θ} 表示判别器网络, \mathbf{I} 为高分辨率图像和生成图像分布之间的 Wasserstein 距离。因此,优化 SRWGAN 模型的任务可以转换为:构建一个带参数 θ 的拟合函数 f_{θ} 来最大化 Wasserstein 距离 $W_L(P_r, P_g)$ 。原始 SRGAN 方法属于二分类任

务,判别器采用 sigmoid 作为损失函数,本文的 SRWGAN 方法属于回归任务,去掉了最后一层 sigmoid 函数,采用判别器 f_{θ} 近似拟合 Wasserstein 距离,最小化损失函数。损失函数的值越小,生成图像与高分辨率图像越相近。判别器 D 的 loss 函数和生成器 G 的 loss 函数如式(9)–(10)所示。

$$E_{x \sim P_g} [f_{\theta}(x)] - E_{x \sim P_r} [f_{\theta}(x)] = \nabla_{\theta} \left[\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m f_{\theta}((\mathbf{I}_{\text{HR}})_i) - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m f_{\theta}(G((\mathbf{I}_{\text{LR}})_i)) \right] \quad (9)$$

$$- E_{x \sim P_g} [f_{\theta}(x)] = \nabla_{\theta} \left[\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m f_{\theta}(G((\mathbf{I}_{\text{LR}})_i)) \right] \quad (10)$$

其中: \mathbf{I}_{LR} 为低分辨率图像, \mathbf{I}_{HR} 为高分辨率图像, m 为批尺寸。

本文超分辨率方法主要流程如下:

- 1) 开始;
- 2) 初始化参数,令学习率 $a = 0.00005$,裁剪参数 $c = 0.01$,单次迭代次数 $n_{\text{critic}} = 5$, $m = 64$;
- 3) 定义生成器参数 ω ;
- 4) 开始训练;
- 5) 开始 n_{critic} 次迭代;
- 6) 从高分辨率图像中采样 m 张图像 $\{(\mathbf{I}_{\text{HR}})_i\}$;
- 7) 从超分辨率图像中采样 m 张图像 $\{(\mathbf{I}_{\text{SR}})_i\}$;
- 8) 根据式(9)计算判别损失 g_{θ} ;
- 9) 通过 RMSProp^[18]算法更新参数 $\theta \leftarrow \theta + a \cdot \text{RMSProp}(\theta, g_{\theta})$;
- 10) 裁剪参数 $\theta \leftarrow \theta + \text{clip}(\theta, -c, c)$;
- 11) 结束迭代过程;
- 12) 从低分辨率图像中采样 m 张图像 $\{(\mathbf{I}_{\text{LR}})_i\}$;
- 13) 根据式(10)计算生成损失 g_{ω} ;
- 14) 更新参数 $\omega \leftarrow \omega + a \cdot \text{RMSProp}(\omega, g_{\omega})$;
- 15) 结束训练;
- 16) 保存模型参数;
- 17) 结束。

3 仿真实验与结果分析

3.1 实验环境

网络训练采用的数据集为 BSD200 (共 200 张)、General100 (共 100 张) 和 T91 (共 91 张),共 391 张不同的彩色图像,对以上图像进行降采样处理,得到相应的低分辨率图像。将图像裁剪为步长为 3,大小为 7×7 的图像块,得到 381073 张图像以扩充训练集。用于测试的数据集都是通用数据集,

分别为BSD100(共100张)、Set14(共14张)和Set5(共5张)。

实验的软件环境:Tensorflow1.2深度学习框架。用于训练和测试的硬件配置:Ubuntu 16.04操作系统,NVIDIA GeForce GTX 1080 Ti显卡,Intel(R) Core(TM) i7-4790 K CPU @4.00 GHz处理器,Kingstom DDR332 GB内存。

现有超分辨率图像质量评价指标构建主要包括主观评价和客观量化。主观评价是指通过人眼观察超分辨率图像,评定重建图像的质量。客观量化是指定量分析重建图像的数学指标。本文采用图像超分辨率问题普遍的两种量化方式,即峰值信噪比(Peak signal to noise ratio,PSNR)^[19]和结构相似

性(Structural similarity index method,SSIM)^[19]。重建图像的PSNR值越高,表明超分辨率图像失真越少,图像质量越高;超分辨率图像和高分辨率图像的SSIM值越趋近于1,表明超分辨率图像与高分辨率图像越相似。

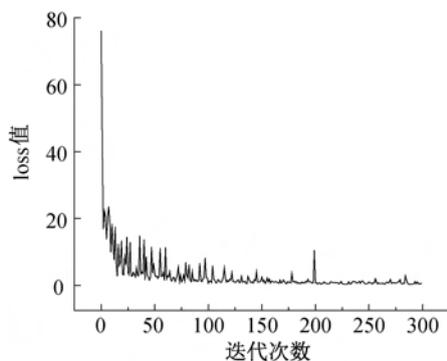
3.2 图像重建实验分析与对比

3.2.1 BN层对比验证

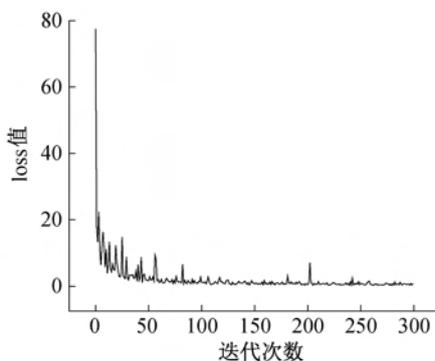
为了验证BN层对算法性能的影响,实验分别对去除BN层和保留BN层的SRGAN模型和SRWGAN模型进行300次迭代,在每次迭代完成后记录模型的loss值,并且计算模型生成4倍图像的平均PSNR值和平均SSIM值。实验结果如表1和图4所示。

表1 Batch Normalization层对网络性能影响

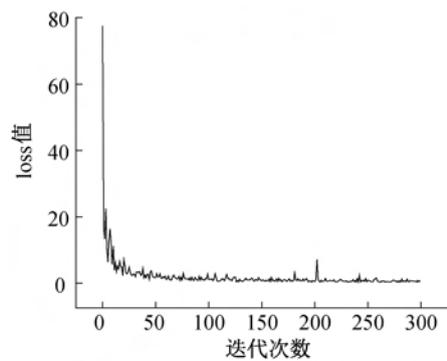
模型	数据集	放大倍数	保留BN层			去除BN层		
			PSNR/dB	SSIM	运行时间/s	PSNR/dB	SSIM	运行时间/s
SRGAN	Set5	4	31.63	0.884	0.20	31.68	0.885	0.19
	Set14	4	28.03	0.768	0.41	28.10	0.770	0.40
	BSD100	4	27.10	0.725	0.20	27.21	0.728	0.18
SRWGAN	Set5	4	31.70	0.889	0.11	31.79	0.890	0.08
	Set14	4	28.21	0.772	0.16	28.36	0.778	0.12
	BSD100	4	27.32	0.731	0.11	27.49	0.739	0.07



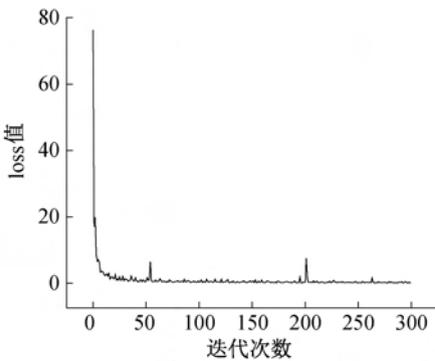
(a)保留BN层的SRGAN模型



(b)去除BN层的SRGAN模型



(c)保留BN层的SRWGAN模型



(d)去除BN层的SRWGAN模型

图4 损失值随迭代次数变化曲线

表1反映了图像生成质量受BN层影响的情况,其中去除BN层的网络模型重建图像的平均

PSNR和平均SSIM值均有所提升,而且去除BN层的SRWGAN模型的图像生成时间均有所下降。

图 4 显示了模型的 loss 值随迭代次数的变化情况, 其 loss 值的迭代曲线总体趋于下降。对于保留 BN 层的 SRGAN 模型, 其 loss 值在 128 次迭代后趋于稳定状态, 在 221 次迭代后出现最小值 0.4130。对于去除 BN 层的 SRGAN 模型, 其 loss 值在 97 次迭代后趋于稳定状态, 在 145 次迭代后出现最小值 0.4042。对于保留 BN 层的 SRWGAN 模型, 其 loss 值在 38 次迭代后趋于稳定状态, 在 128 次迭代后出现最小值 0.3983。对于本文的 SRWGAN 模型, 其 loss 值在 21 次迭代后趋于稳定状态, 在 76 次迭代后出现最小值 0.2708。相对于保留 BN 层的网络模型, 本文的 SRWGAN 方法保留了原始图像

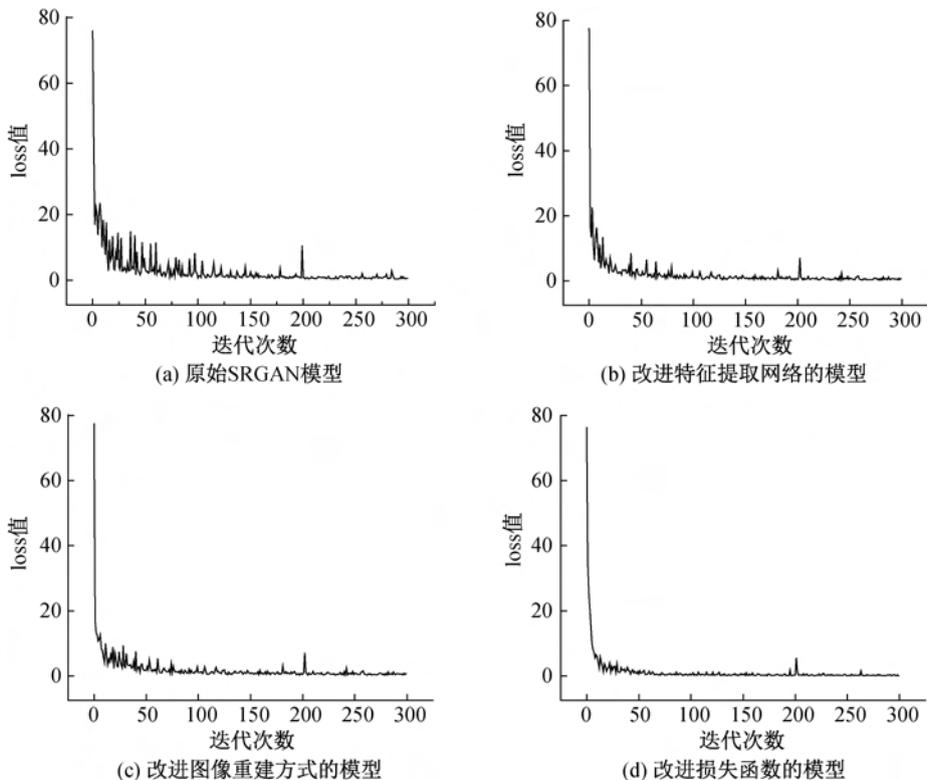


图 5 损失函数随迭代次数变化曲线

图 5 显示了改进模型的 loss 值随迭代次数的变化。对于原始 SRGAN 模型, 其损失函数的训练波动巨大, 需要多次迭代才能达到收敛状态。对于改进特征提取网络的模型, 虽然训练过程中存在一定的波动, 但是损失函数的曲线相对稳定。对于改进图像重建方式的模型, 前期能够迅速达到收敛状态, 网络训练过程相对平缓。对于改进损失函数的模型, 其 loss 值在训练过程中的波动很小, 损失函数曲线最为平滑, 需要较少的训练即可得到最优解。以上实验结果表明, 本文提出的改进方案能够有效提高网络性能, 高频细节和低频结构融合的特征提取方式能够提升图像信息的完整性, 线性重建的方

的空间表征, 加快了网络训练的收敛速度, 而且网络训练更为稳定, 更早达到饱和状态。实验结果表明, 去除 BN 层有助于加快图像生成速度, 提高图像生成质量。

3.2.2 框架修改对比验证

将原始 SRGAN 模型作为对比, 对本文提出的改进模型实验分析, 实验包括 4 个部分: a) 原始 SRGAN 模型, b) 改进特征提取网络的 SRGAN 模型, c) 改进图像重建方式的 SRGAN 模型, d) 改进优化函数的 SRGAN 模型。分别对 4 种模型进行 300 次迭代, 记录损失函数随时间变化曲线。实验结果如图 5 所示。

式能够加快图像的生成速率, Wasserstein 距离优化模型的方式能够提高网络训练的稳定性。

3.2.3 图像重建对比验证

对本文所提 SRWGAN 模型进行实验分析, 实验选取近年来的经典超分辨率方法进行对比, 参与对比的方法包括 Bicubic、SRCNN、VDSR、DRCN、SRGAN 以及本文的 SRWGAN 方法。分别记录每个模型的平均图像生成时间、重建图像的平均 PSNR 值和平均 SSIM 值, 并展示生成图像的局部放大图像。表 2—表 4 显示了 Bicubic、SRCNN、VDSR、DRCN、SRGAN 本文的 SRWGAN 模型在不同放大倍数下重建图像的 PSNR、SSIM 和生成

时间。在相同测试集和相等放大倍数的情况下,本文所提的 SRWGAN 方法能够用最短的时间重建出 PSNR 和 SSIM 值较高的超分辨率图像。图 6 显示了以上几种方法在不同放大倍数下的部分重建图像。当前显示图片为 butterfly (Set5) 和 baboon

(Set14),放大倍数分别为 2 倍、3 倍和 4 倍。由重建图像可以看出,本文所提的 SRWGAN 方法重建出的图像边缘最为清晰,纹理更加清楚。以上实验结果表明,SRWGAN 能够降低模型时间复杂度,重建出视觉效果良好的超分辨率图像。

表 2 不同超分辨率方法的平均 PSNR 值

数据集	放大倍数	超分辨率方法的平均 PSNR/dB					
		Bicubic	SRCNN	VDSR	DRCN	SRGAN	SRWGAN
Set5	2	33.69	36.60	37.53	37.63	37.74	37.78
	3	30.41	32.62	33.67	33.83	33.82	34.08
	4	28.43	30.32	31.35	31.54	31.54	31.79
Set14	2	30.25	32.32	33.05	33.06	33.08	33.09
	3	27.55	29.15	29.78	29.77	29.58	29.75
	4	26.01	27.34	28.02	28.03	28.03	28.36
BSD100	2	29.57	31.24	31.90	31.85	31.95	32.03
	3	27.22	28.31	28.83	28.82	28.74	28.94
	4	25.97	26.83	27.29	27.24	27.10	27.49

表 3 不同超分辨率方法的平均 SSIM 值

数据集	放大倍数	超分辨率方法平均的 SSIM 值					
		Bicubic	SRCNN	VDSR	DRCN	SRGAN	SRWGAN
Set5	2	0.931	0.955	0.959	0.959	0.950	0.956
	3	0.869	0.909	0.921	0.912	0.910	0.923
	4	0.811	0.863	0.883	0.884	0.879	0.890
Set14	2	0.870	0.908	0.913	0.912	0.913	0.917
	3	0.775	0.823	0.832	0.836	0.832	0.838
	4	0.704	0.753	0.768	0.768	0.770	0.778
BSD100	2	0.844	0.889	0.896	0.898	0.892	0.896
	3	0.741	0.786	0.799	0.797	0.801	0.812
	4	0.670	0.712	0.726	0.725	0.723	0.739

表 4 不同超分辨率方法的平均图像生成时间

数据集	放大倍数	超分辨率方法的平均图像生成时间/s					
		Bicubic	SRCNN	VDSR	DRCN	SRGAN	SRWGAN
Set5	2	0.00	2.18	0.12	0.64	0.20	0.08
	3	0.00	2.24	0.14	0.45	0.21	0.09
	4	0.00	2.11	0.15	0.33	0.20	0.08
Set14	2	0.00	4.34	0.26	1.12	0.42	0.11
	3	0.00	4.45	0.27	0.81	0.43	0.12
	4	0.00	4.36	0.25	0.63	0.41	0.13
BSD100	2	0.00	2.57	0.17	0.84	0.19	0.07
	3	0.00	2.58	0.20	0.65	0.22	0.07
	4	0.00	2.59	0.20	0.46	0.21	0.06

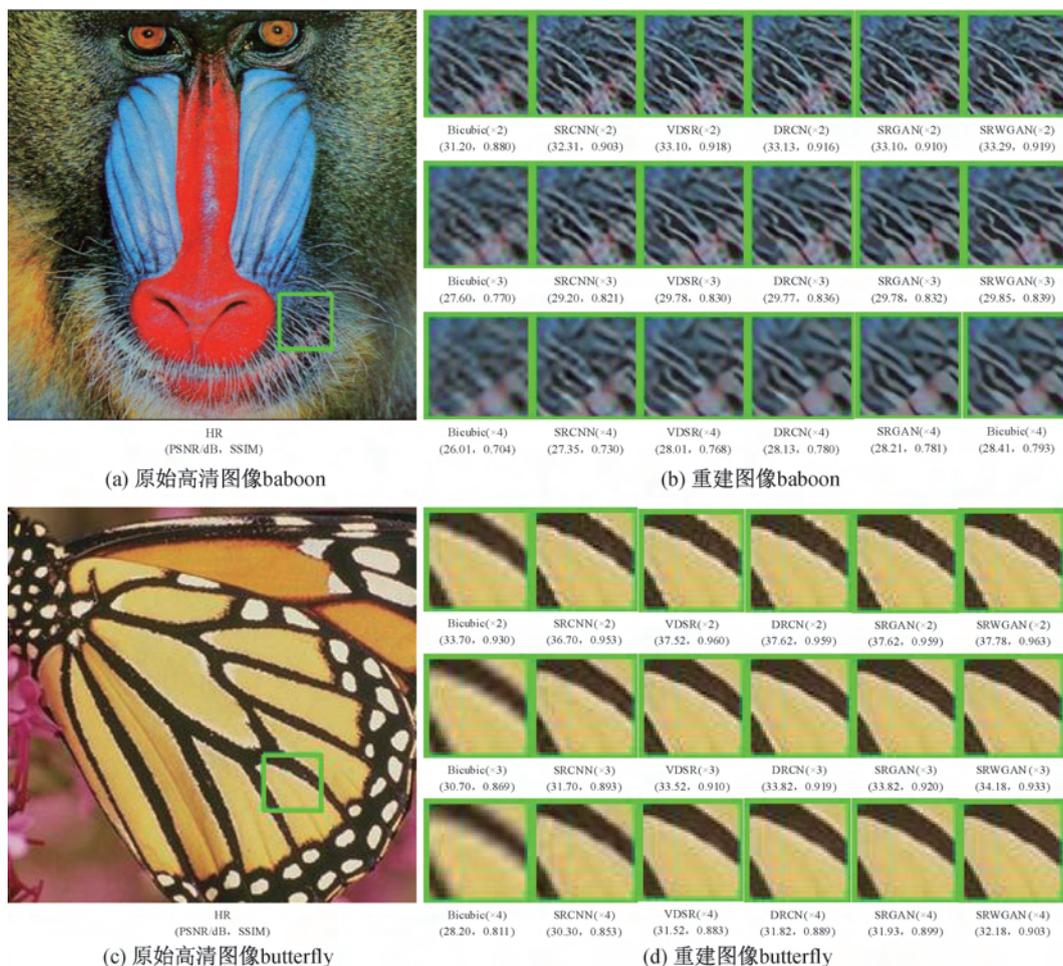


图 6 不同超分辨率方法的重建图像

4 结 语

本文提出了一种基于生成对抗网络的图像超分辨率方法,该方法通过图像的高频结构特征和低频细节特征融合,使深度网络提取的特征更为全面;利用线性的方式对图像进行重建,有效提高了图像重建的速度;采用 Wasserstein 距离优化 GAN 网络,保证了算法运行的稳定性;去除 BN 层可以有效提升算法性能。通过 Set5、Set14 和 BSD100 数据集对所提算法进行验证,实验结果表明,SRWGAN 方法可以有效降低时间复杂度,提升网络训练的稳定性,其重建图像的 PSNR、SSIM 值和视觉效果均优于 SRGAN。

由于本文采用高频细节网络和低频结构网络两条分支提取图像特征,可能会出现对称解,从而造成网络训练的不稳定,后续将研究解决对称解造成的梯度消失问题,提高模型学习效率。

参考文献:

[1] Zhou F, Yang W, Liao Q. Interpolation-based image super-resolution using multisurface fitting [J]. IEEE

Transactions on Image Processing, 2012, 21(7): 3312-3318.

[2] 曾凯,丁世飞. 图像超分辨率重建的研究进展[J]. 计算机工程与应用, 2017, 53(16): 29-35.

[3] 胡长胜, 詹曙, 吴从中. 基于深度特征学习的图像超分辨率重建[J]. 自动化学报, 2017, 43(5): 814-821.

[4] Dong C, Loy C C, He K, et al. Image super-resolution using deep convolutional networks [J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 2016, 38(2): 295-307.

[5] Kim J, Lee J K, Lee K M. Deeply-recursive convolutional network for image super-resolution[C]// Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Las Vegas. IEEE, 2016: 1637-1645.

[6] Kim J, Lee J K, Lee K M. Accurate image super-resolution using very deep convolutional networks[C]// Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Las Vegas. IEEE, 2016: 1646-1654.

[7] Tai Y, Yang J, Liu X. Image super-resolution via deep recursive residual network [C]// Proceedings of the

- IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Hawaii, IEEE, 2017; 2790-2798.
- [8] Lai W S, Huang J B, Ahuja N, et al. Deep Laplacian pyramid networks for fast and accurate super-resolution [C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Hawaii, IEEE, 2017; 5835-5843.
- [9] Ledig C, Theis L, Huszár F, et al. Photo-realistic single image super-resolution using a generative adversarial network[C]//IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Hawaii, IEEE, 2017; 105-114.
- [10] 孙旭, 李晓光, 李嘉锋, 等. 基于深度学习的图像超分辨率复原研究进展[J]. 自动化学报, 2017, 43(5): 697-709.
- [11] Goodfellow I, Pouget-Abadie J, Mirza M, et al. Generative adversarial nets[C]//Advances in Neural Information Processing Systems. Cambridge: MIT Press, 2014; 2672-2680.
- [12] 王一宁, 秦品乐, 李传朋, 等. 基于残差神经网络的图像超分辨率改进算法[J]. 计算机应用, 2018, 38(1): 246-254.
- [13] Pan J, Liu S, Sun D, et al. Learning dual convolutional neural networks for low-level vision[C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Salt Lake City. IEEE, 2018; 3070-3079.
- [14] 麻旋, 戴曙光. 基于残差网络的图像超分辨率算法改进研究[J]. 软件导刊, 2018, 17(4): 91-93.
- [15] 王耀杰, 钮可, 杨晓元. 基于生成对抗网络的信息隐藏方案[J]. 计算机应用, 2018, 38(10): 2923-2928.
- [16] Arjovsky M, Chintala S, Bottou L. Wasserstein generative adversarial networks [C]//International Conference on Machine Learning. Sydney: PMLR, 2017; 214-223.
- [17] 杨延涛. L_p 空间中 Lipschitz 强单调算子方程解的迭代算法[J]. 浙江大学学报(理学版), 2018, 45(4): 405-408.
- [18] Andrychowicz M, Denil M, Gomez S, et al. Learning to learn by gradient descent by gradient descent[C]//Advances in Neural Information Processing Systems. Cambridge: MIT Press, 2016; 3981-3989.
- [19] Hore A, Ziou D. Image quality metrics: PSNR vs. SSIM [C]// International Conference on Pattern Recognition, Istanbul. IEEE, 2010; 2366-2369.

(责任编辑: 康 锋)



基于混合神经网络的中文短文本分类模型

陈巧红, 王磊, 孙麒, 贾宇波

(浙江理工大学信息学院, 杭州 310018)

摘要: 针对已有算法中特征表示存在的稀疏问题以及文本高层特征提取效果不佳问题, 提出了一种基于混合神经网络的中文短文本分类模型。该模型首先通过自定义筛选机制将文档以短语层和字符层进行特征词筛选; 然后将卷积神经网络(CNN)和循环神经网络(RNN)相结合, 提取文本高阶特征, 并引入注意力机制优化高阶向量特征; 最后将得到的高阶向量特征输入到全连接层得到分类结果。实验结果表明: 该方法能有效提取出文档的短语层和字符层特征; 与传统 CNN、传统 LSTM 和 CLSTM 模型对比, 二分类数据集上准确率分别提高 10.36%、5.01% 和 2.39%, 多分类数据集上准确率分别提高 12.33%、4.16% 和 2.33%。

关键词: 卷积神经网络; 循环神经网络; 短文本分类; 特征表示; 注意力机制

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0509-08

Chinese short text classification model based on hybrid neural network

CHEN Qiaohong, WANG Lei, SUN Qi, JIA Yubo

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

Abstract: In the existing algorithms, feature representation has the sparse problem and high-level extractin effect of texts is poor. Aiming at these problems, a Chinese short text classification model based on hybrid neural network was proposed. Firstly, the model screened the feature words at phrase level and character level through a self-defined the filtering mechanism. Then, convolutional neural network (CNN) and recurrent neural network (RNN) were combined to extract high-order features of texts, and the attention mechanism was introduced to optimize high-order vector features. Finally, the obtained high-order vector features were inputted into the full connection layer to obtain classification results. The experimental results showed that the proposed method could extract the features of phrase and character layers. Compared with CNN, LSTM and CLSTM models, the classification accuracy of the proposed model improveby 10.36%, 5.01% and 2.39% on binary dataset respectively, and the classification accuracyimproveby 12.33%, 4.16% and 2.33%on multiclass dataset respectively.

Key words: CNN; RNN; short text classification; feature representation; attention mechanism

0 引言

随着互联网大规模普及和上网人数急剧增加, 网络上产生的各种短文本数量呈指数式增长, 如何使这些海量的短文本数据产生实际价值, 是科研工作者急需解决的问题。提高短文本分类准确率, 在

一定程度上可以解决网络信息杂乱现象, 方便用户分流信息和准确定位所需信息; 帮助企业了解大众喜好, 掌握商机, 改进产品, 增加收益; 协助政府机构了解民情民意, 服务人民, 监管网络内容, 进行正确的舆论引导。互联网短文本分类作为信息处理关键技术之一, 在信息检索和知识挖掘领域已经取得很

大进展^[1]。

短文本分类相关研究主要有文本数据的特征表示和算法模型的选择与改进。王义真等^[2]提出了一种基于SVM的短文本分类方法,该方法在提取短文本相关特征时采用高维混合特征模型,但存在大量的特征工程工作,且在对短文本数据进行特征向量表示时会出现维度过高和数据稀疏问题,同时要求使用者对该领域要有足够的专业知识。Kim^[3]采用卷积神经网络(Convolutional neural network, CNN)对电影评论短文本进行分类,仅通过一层卷积和一层最大池化,最后将得到的高阶向量特征输入到全连接层得出分类结果。该方法虽然利用了深度学习模型,但是隐藏层太浅,不足以提取出更高层特征。Kalchbrenner等^[4]提出了一种全新的模型,该模型采用动态卷积神经网络方法对句子进行自动建模,通过K-max池化操作来获取全文的特征向量。黄文明等^[5]将K近邻运用在文本加权上,对初始文本通过一定的权重采样,最后运用K近邻分类器得出分类结果。但该方法面对海量的数据集运算量过高,训练时间太长,实际效果不好。黄磊等^[6]使用基于循环神经网络(Recurrent neural network, RNN)改进的长短项记忆网络(Long short-term memory, LSTM)和门阈递归单元(Gated recurrent unit, GRU)计算节点的文本特征,最后通过softmax函数进行文本分类。该方法对时间序列问题处理效果很好,但是在处理长短不一致的短文本数据时效果不好,虽然该文采用了补齐和剔除的方式,但这种方式会引起信息冗余和信息丢失。

针对现有方法存在的特征表示稀疏问题以及提取文本高层特征效果不佳问题,本文提出一种基于混合神经网络的中文短文本分类模型。该模型采用自定义特征词筛选机制,通过一个全局字典对每一句短文本进行线性表示,给每一句短文本分词后的短语进行权重赋值;为解决传统分类方法中特征工程工作量大、特征提取不充分问题,采用一种CNN和RNN相结合的高阶特征提取网络,引入注意力机制对提取到的高阶特征向量进行优化,突出对短文本分类起作用的短语向量的重要性,以保证提取到的高阶特征向量更加符合语义信息。

1 混合神经网络模型

1.1 字符短语相结合的混合双通道

从语义分析的角度看,短语与字符对短文本分类具有重要意义,一句短文本中某几个单词或字符

可以确定短文本的类别。例如,“计算机”、“程序”是比较独特的信息技术。在线产品评论中,字符“好”、“坏”和“棒”可以直接显示情感类别信息。Wang等^[7]提出了基于词嵌入技术和CNN的中文分词方法,实验结果表明,该方法解释了字符级分词和短语级分词,可以提升短文本分类准确率;Zhou等^[8]提出了基于复合递归神经网络的中文短文本分类方法,结果发现,将字符级和短语级相结合能带来更优的分类结果。为了进一步提高中文短文本分类准确率,本文在短语层分词和字符层分词基础上,采用自定义特征词筛选机制进行特征词权重筛选,将CNN和RNN结合以提取短文本高层特征,引入注意力机制优化高阶特征向量。本文设计的短语字符相结合混合双通道短文本分类模型如图1所示。其中: \mathbf{W} 表示短语序列, \mathbf{C} 表示字符序列, \mathbf{M}_w 和 \mathbf{M}_c 分别表示经过CNN特征提取后的中间短语特征向量和中间字符特征向量, \mathbf{h}_w 和 \mathbf{h}_c 分别表示将CNN提取到的中间特征向量输入给RNN进一步高阶特征提取得到的短语特征向量和字符特征向量, \mathbf{S}_w 和 \mathbf{S}_c 分别表示经过注意力机制优化后的短语向量和字符向量。

本文混合神经网络模型总共分为四层:自定义特征词筛选和词嵌入层、特征提取层、特征向量优化层与全连接层。自定义特征词筛选和词嵌入层同时作用在短语序列 \mathbf{W} 和字符序列 \mathbf{C} 。特征提取层和特征向量优化层分为两个平行的神经网络模块,分别提取短语向量 \mathbf{S}_w 和字符向量 \mathbf{S}_c ,然后根据式(1)将 \mathbf{S}_w 和 \mathbf{S}_c 合并,得到最终的文本特征向量 \mathbf{S} 。将得到的 \mathbf{S} 输入到全连接层进行分类。全连接层采用softmax函数计算分类结果,如式(2)所示。

$$\mathbf{S} = [\mathbf{S}_w \oplus \mathbf{S}_c] \quad (1)$$

$$\mathbf{P} = \text{softmax}(\mathbf{W}_s \mathbf{S} + \mathbf{b}_s) \quad (2)$$

1.2 自定义特征词筛选和词嵌入

a)自定义特征词筛选。由于短文本中几个关键词往往就能代表整句的信息,所以本文通过将特定类别下整个训练集经过人工筛选和结合网络信息构造出一个高质量的全局字典,这个字典包含了某类别下经过筛选后的所有高质量短语,筛选的标准是人工判断和结合网络信息提供的与该类别相关度高的短语。最后将该类别下的每一篇文本用这个全局字典进行线性表示,计算如式(3)所示:

$$\mathbf{T}(D_i) = \theta_i \sum_{j=1}^n D_j \quad (3)$$

其中: D_i 表示某一特定的文本经过分词后的一

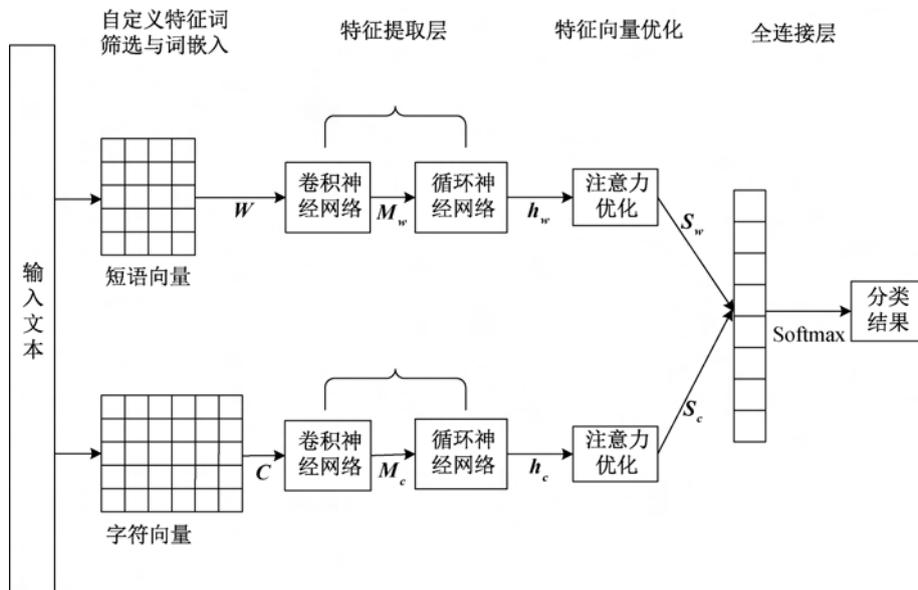


图 1 短语字符相结合混合双通道模型

些短语； θ_i 表示一个权重系数向量， T 表示权重系数向量与文本分词后的短语之间的映射关系；如果该篇文本的短语在全局字典中筛选到，表示该短语对该类别的分类比较重要，若没有筛选到，表示该短语对该类别的分类不是很重要。本文通过实验选择权重系数向量 θ_i 的最优值，在全局字典 D_i 中筛选到为 0.9，没有筛选到为 0.1。

b)词嵌入。经过自定义特征词筛选对每一篇短文本提取到的特征词，本文采用了 word2vec^[9] 将其训练成一个 100 维的向量，然后将自定义特征词筛选得到的权重系数与其相对应的短语向量相乘，得到的最终向量就代表该短语的一个向量表示，作为卷积神经网络的输入。

1.3 特征提取层

经过自定义特征词筛选和词嵌入技术后得到的短语向量作为卷积神经网络的输入，进一步提取出该文本的高阶特征，CNN 和 RNN 主要由两个模块组成，总体结构如图 2 所示。

卷积神经网络文本特征提取主要包括三个部分：文本卷积、K-max 池化和相同位置向量整合。为避免宽卷积的补零操作，使用窄卷积作为卷积策略^[10]，卷积核的选取使用长度为 2 的单卷积核。K-max 池化引用 Kalchbrenner 等^[4] 提出的动态卷积神经网络模型学习动态变化的句子，K-max 池化统一长度，得到长度一致的特征图。相同位置向量整合的具体操作如图 2 中 K-max 池化后的虚线连接所示，经过将相同位置的特征值合并，形成中间特征向量 M ，作为循环神经网络的输入。

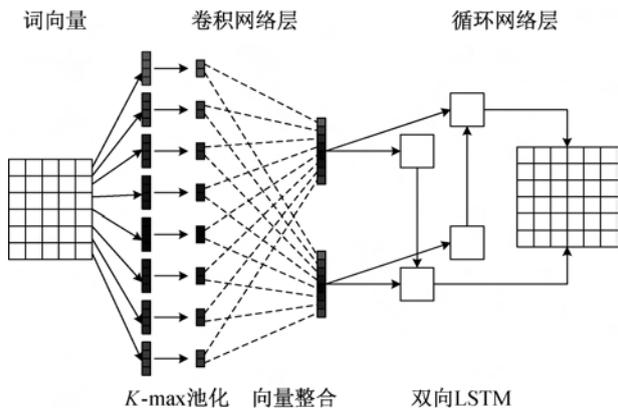


图 2 卷积循环神经网络结构

循环神经网络文本特征提取采用了双向长短期记忆网络(Bi-directional long short-term memory, Bi-LSTM)作为循环网络层的实现^[11]，Bi-LSTM 网络的整体流程如图 3 所示。

将中间特征向量 M 作为图 3 的输入，因为经过相同位置向量整合后得到的中间特征向量 M 可以作为一个时间序列的向量表示，经过 Bi-LSTM 的处理进一步提取到短文本的高阶特征。

1.4 注意力机制优化特征向量

将图 3 中的输出向量矩阵看成是某一篇文章经过卷积循环后的高阶向量特征，注意力机制关注的是一篇文章中的某几个重要字词，此时，注意力关注的是该输出矩阵中的某几个重要向量，本文选择 Soft Attention^[12] 实现方式，其计算流程如图 4 所示，将图 3 中得到的输出向量矩阵 $H(H = \{h_1, h_2, \dots, h_n\})$ 作为注意力机制的输入，通过 tanh 函数将 H 的各个子向量进行转换，如式(4)所示：

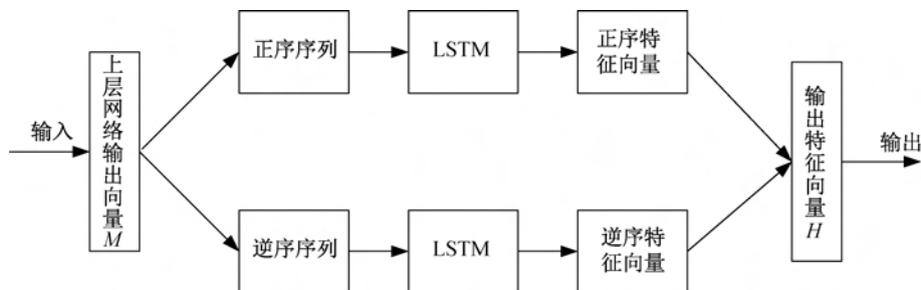


图3 Bi-LSTM网络流程图

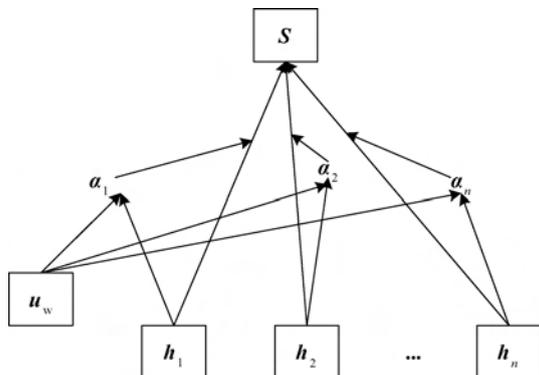


图4 Soft Attention 计算流程

$$u_i = \tanh(W_h h_i + b_h) \quad (4)$$

为了获得注意力机制的权重系数,将通过式(4)计算得到的中间向量 u_i 与文本上下文向量 u_w 同时输入给 softmax 函数,计算出两者的相似度 α_i ,如式(5)所示。

$$\alpha_i = \text{softmax}(u_i, u_w) = \frac{\exp(u_i^T u_w)}{\sum_n \exp(u_i^T u_w)} \quad (5)$$

其中文本上下文向量 u_w 也可以称为记忆向量,作为

筛选图3中得到的输出向量矩阵中各个子向量重要性的抽象参数。通过式(5)计算出的相似度 α_i 作为归一化后的注意力权重,将得到的注意力权重和向量矩阵 H 中对应的子向量相乘,两者相乘后得到的特征向量 S_i 就是经过注意力机制优化后的最终文档向量特征,如式(6)所示,将其输入给全连接层得到最终的分类结果。

$$S_i = \sum_n \alpha_i h_i \quad (6)$$

2 实验结果分析

2.1 数据准备

本文使用 Sougou 语料库提供的多类别数据进行多分类实验,使用爬虫库在电影网站爬取一部分电影评论数据进行二分类实验,这两类数据集都没有验证集,本文随机选择了 10% 的数据集作为验证集,分别都在短语层和字符层进行分词操作,统计结果见表 1。其中: $|W|$ 为中文文本分词后的短语个数, $|C|$ 为中文文本分词后单个字符个数。

表1 训练集测试集数据

数据集	类别	$ W $	$ C $	训练集	测试集	平均句子长度/个	最大句子长度/个
Sougou 语料库	9	62410	4852	48562	15950	89	112
电影评论数据	2	81204	6014	61248	27141	18	64

2.2 衡量指标

文本分类的评测标准可以采用准确率、精确率、召回率、F1 值作为指标,本文使用准确率作为衡量标准,在计算准确率时用到混淆矩阵进行解释,根据分类结果可建立混淆矩阵如表 2 所示。

表2 分类结果混淆矩阵

判别结果	真正属于该类别文档	真正不属于该类别文档
判别属于该类别文档	P	Q
判别不属于该类别文档	R	U

准确率在文本分类算法中表示的是分类正确的文档数除以整个训练集的文档总数,如式(7)所示:

$$f/\% = \frac{P + U}{P + Q + R + U} \times 100 \quad (7)$$

其中: f 表示准确率, P 表示模型判定的类别为真且该样本标注的类别也为真, Q 表示模型判定的类别为真且该样本标注的类别为假, R 表示模型判定的类别为假且该样本标注的类别为真, U 表示模型判定的类别为假且该样本标注的类别也为假。

2.3 结果分析

本文设计了 4 组对比实验,分别是传统文本卷积模型^[3](CNN)、传统 LSTM 模型^[13]、传统卷积神经网络模型^[14](CLSTM)和本文提出的混合神经网络模型。

在实验过程中,为了做到实验的可对比性,所有

模型的参数设计都是一致的,显示如表 3 所示。表 3 中的模型参数取值这一列是取得最优结果时对应的参数值,模型参数实验范围这一列是实验过程中

参数的可选值。模型参数取不同的值会得到不同的实验结果,在多分类数据集上模型参数选取不同值对准确率的影响如图 5 所示。

表 3 模型参数设计

模型参数	模型参数最优取值	模型参数取值范围
词嵌入维度	100	50, 100, 300
LSTM/CNN 隐藏层特征个数	128	64, 100, 128, 256
CNN 卷积核个数	100	64, 100, 128, 256
CNN 卷积核大小	2	2~5
Dropout 随机失活率	0.4	0.1,0.4, 0.5,0.6,0.9
模型迭代轮次	30	10, 30, 50,100
学习率	0.001	0.100,0.001,0.010,0.050
每批训练集数据大小	16	8, 16, 32, 64
自定义特征词筛选权重	0.9	0.50,0.60,0.70,0.80,0.90,0.95

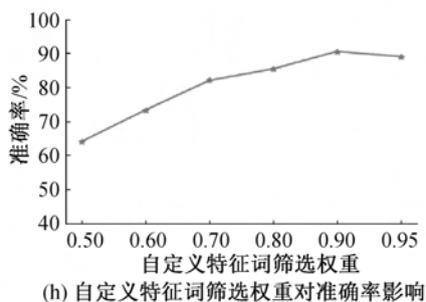
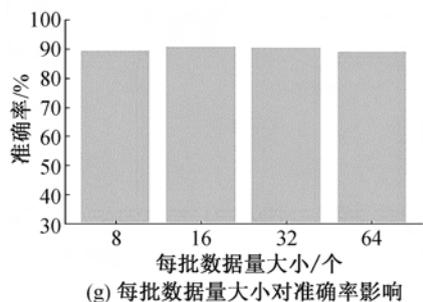
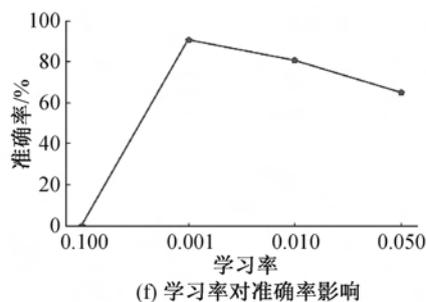
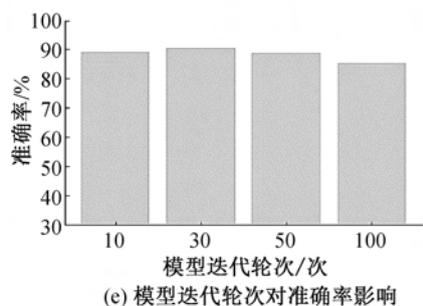
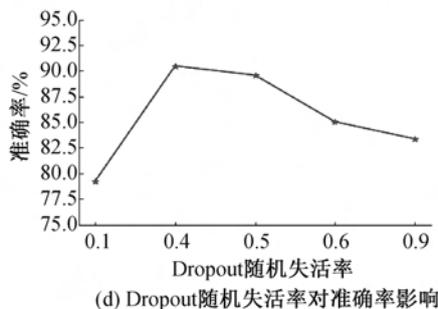
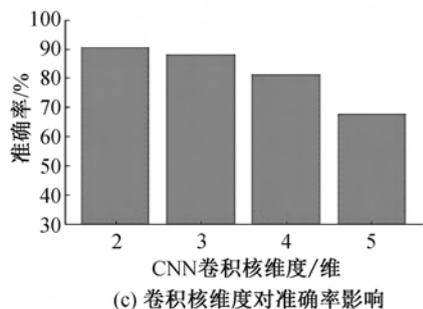
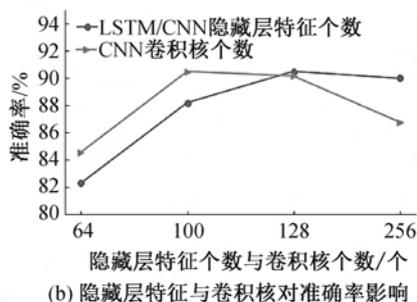
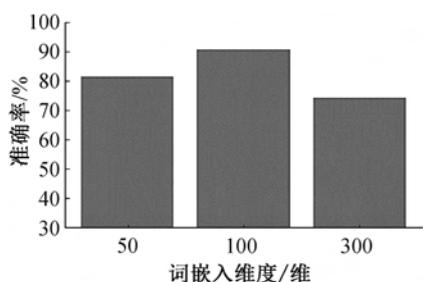


图 5 模型参数选不同值对准确率影响(多分类数据集)

图 5(a)~(h)中每个子图的最高值代表的是本文设计的模型在该参数选取时选到对应值时的最优结果(多分类数据集上)。词嵌入维度选择 100 时最优,当增大到 300,准确率会快速下降,表明当增大词向量维度时,在计算机中存储会过于稀疏,缺失精度。隐藏层和卷积核个数分别选到 128 和 100 时最优,当低于或高于该值时,准确率会下降,因为隐藏层和卷积核个数代表特征提取的大小,过低时对特征的提取就不够,存在欠拟合问题,过高时又会发生过拟合问题。CNN 卷积核大小在选取 2 时最好,对于中文短文本分类问题,文本在经过预处理以及自定义特征词筛选后剩下的词会减少,如果此时卷积核还取得比较大,卷积就不能起到作用。Dropout 失活率选到 0.4 时效果最优,但选择过低和过高时,准确率会大幅下降,选择过低时,模型在训练集上就不能很好的进行学习,会出现欠拟合问题,过高时又起不到正则化的作用,在测试集上泛化能力会很差。模型的迭代次数和每批数据量的大小从各子图中发现,差别很小,实验过程中,分别取 30 和 16 时准确率最高。学习率选到 0.001 时结果最好,当选择 0.100 时,发现模型不能进行学习训练,这是因为学习率过大,用随机梯度下降法更新模型参数时,在接近局部最低点时会发散掉,导致模型参数无法更新。自定义特征词筛选权重设置在 0.90 时结果最好,当低于该值时,比如 0.50,起不到筛选的作用,0.60、0.70 等也是如此,当选到 0.95 时结果比选 0.90 差,因为当该值设定得太大,就相当于将某一篇文章特有的词直接删掉,没有考虑某些文档中特定词特有的属性,对结果也会造成一定影响。

二分类数据集上模型参数选取不同值对准确率的影响如图 6(a)~(h)所示。

图 6(a)~(h)中每个子图的最高值代表的是本文设计的模型在该参数选取时选到对应值时的最优结果(二分类数据集上)。通过图 6 的各子图和图 5 中的各子图对比分析,可以得出,不同的模型参数选取得到的结论是一样的,这也进一步验证了本文所选取得到的参数最优值不管在二分类数据集上还是多分类数据集上都是一致的。

在对比实验过程中,本文同时做了短语层和字符层实验,实验结果如表 4—表 5 中的前 4 行所示,最后做了将短语层和字符层混合实验,实验结果如表 4—表 5 中最后一行所示。

表 4 显示了在 Sougou 多分类数据集上该论文

模型与对比模型的详细比较,从第 1 行到第 4 行结果表明,基于短语层分词的结果比基于字符层分词的结果要好,而且从表 4 也可以看出,卷积循环相结合的 CLSTM 模型不管在短语层还是在字符层上都比单模型的传统 CNN 和传统 LSTM 效果更好,这也验证了本文的卷积循环文档特征提取是可以提取到更加合理的高阶向量特征。从第 4 行的结果来看,不管在短语层还是在字符层上又比 CLSTM 的结果好,这进一步验证了本文提出的基于注意力机制优化特征向量方法对卷积循环提取到的高阶特征进行优化是有效的。最后一行的结果显示,将经过注意力机制优化后的文档向量在短语层和字符层进行合并还可以进一步提升文本分类的准确率,从结果上看,虽然只比第 4 行的短语层分类准确率高了 0.60%,但总体来看这种将短语层和字符层相结合的方式可以提高中文短文本分类准确率。从表 4 的各模型分类准确率可以得出,本文模型比传统 CNN、LSTM 和 CLSTM 模型的准确率分别提高了 12.33%、4.16%和 2.33%。

电影评论二分类数据集的结果显示,整体的分类准确率要比在多分类数据集上好。从前 3 行的分类结果看,可以得出和多分类数据集上一样的结论,循环卷积相结合的 CLSTM 模型在短语层和字符层的分类准确率比单模型得到的准确率高,而且也都是短语层上的准确率普遍高于字符层上得到的准确率,从第 4 行的结果看,得到的高阶特征向量经过注意力机制优化后,在短语层和字符层上准确率可以大幅提升。最后从第 5 行的结果可以得出,将短语层和字符层分别得到的向量相结合的方式,输入给分类器得到的结果是最好的,可以达到 94.04%。从表 5 的各模型分类准确率可以得出,本文模型比传统 CNN、LSTM 和 CLSTM 模型的准确率分别提高了 10.36%、5.01%和 2.39%。所以,不管是在多分类数据集上还是二分类数据集上,本文提出的这种短语字符相结合的混合神经网络模型是行之有效的。

3 结 论

本文提出了一种基于中文短文本分类的混合注意力网络模型。该模型基于短语层和字符层将每一个句子切分成一个个单一的短语或字符,运用 word2vec 训练成词向量,将二者分别输入给卷积神经网络进行高阶特征的提取,再将提取到的高阶向量经过注意力机制优化,最后将短语层和字符层优

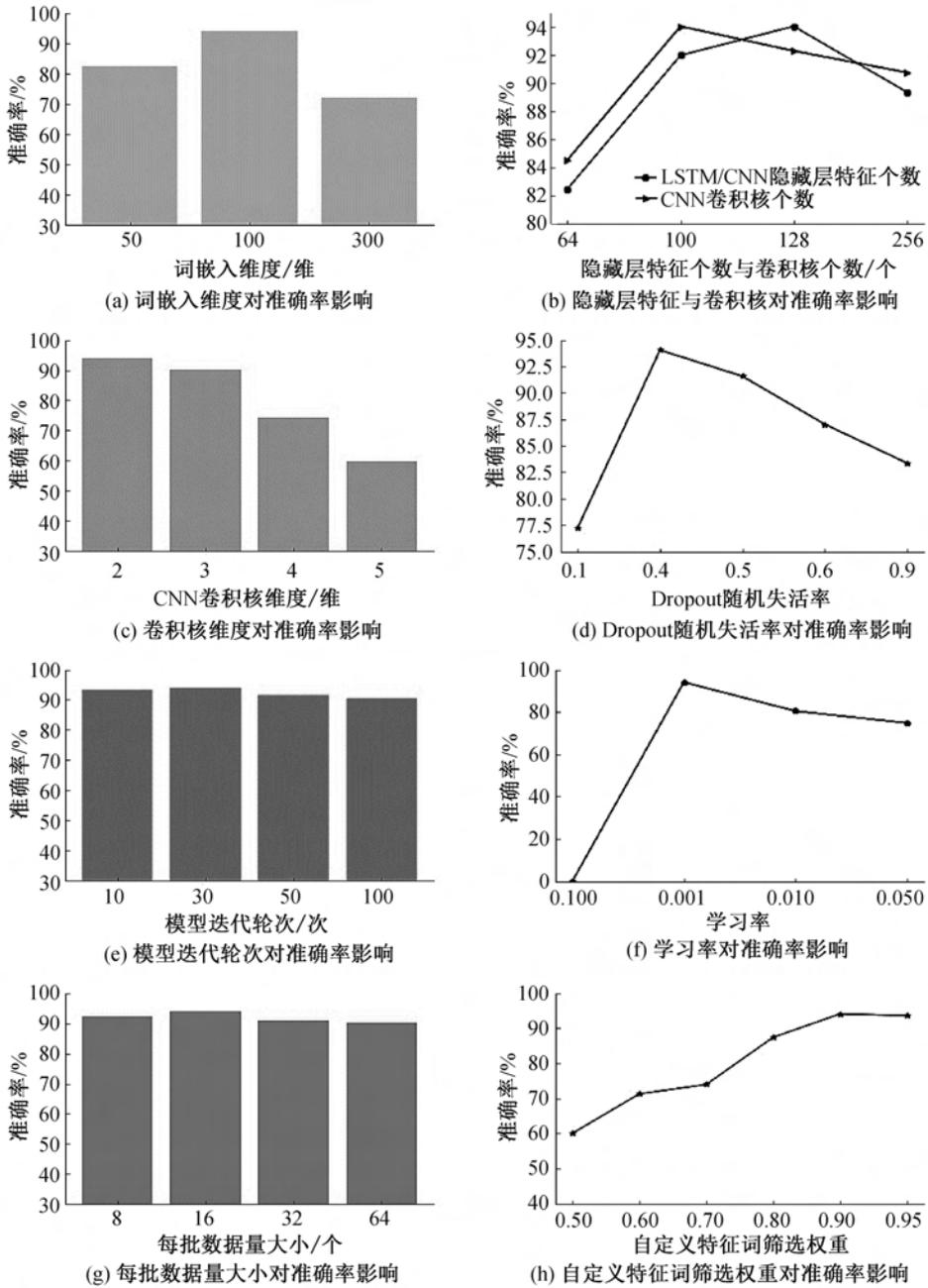


图 6 模型参数选不同值对准确率影响(二分类数据集)

表 4 Sougou 多分类数据集分类准确类

模型	分类准确率/%	
	短语层	字符层
传统 CNN	78.32	71.06
传统 LSTM	84.95	80.76
CLSTM	86.14	83.24
本文模型(短语字符分开)	89.87	84.17
本文模型(短语字符混合)	90.47	

表 5 电影评论二分类数据集分类准确率

模型	分类准确率/%	
	短语层	字符层
传统 CNN	82.79	78.43
传统 LSTM	86.36	85.13
CLSTM	89.24	87.91
本文模型(短语字符分开)	92.47	89.46
本文模型(短语字符混合)	94.04	

化后的文档向量相结合,得到文档最终的向量表示,输入给分类器层得到分类结果。实验对比结果显示,本文设计的模型比传统的 CNN 和 LSTM 模型

在准确率上有比较高的提升,表明将卷积神经网络相结合的方式进行高阶特征提取是可行的。与传统的 CLSTM 模型对比,运用注意力机制优化特征向

量还能将准确率进一步提升,最后将短语层和字符层进行合并,得到的分类准确率是最好的。

由于本文的方法虽然在深度学习上使用了 tensorflow 的 gpu 加速功能,但对于文本处理还需很长时间,面对今后海量的数据分类实用性比较低。因此,如何采用分布式平台进行基于深度学习的互联网短文本分类将是笔者的研究重点,该研究不仅能在分类精度上做到显著提高,在分类速度上也可以提高。

参考文献:

- [1] Sebastiani F. Machine learning in automated text categorization[J]. ACM Computing Surveys, 2001, 34(1):1-47.
- [2] 王义真,郑啸,后盾,等. 基于 SVM 的高维混合特征短文本情感分类[J]. 计算机技术与发展, 2018,28(2),88-93
- [3] Kim Y. Convolutional neural networks for sentence classification[EB/OL]. (2014-09-03) [2018-12-17]. <https://arxiv.org/abs/1408.5882>.
- [4] Kalchbrenner N, Grefenstette E, Blunsom P. A convolutional neural network for modelling sentences [EB/OL]. (2014-04-08) [2018-12-17]. <https://arxiv.org/abs/1404.2188>.
- [5] 黄文明,莫阳. 基于文本加权 KNN 算法的中文垃圾短信过滤[J]. 计算机工程, 2017, 43(3):193-199.
- [6] 黄磊,杜昌顺. 基于递归神经网络的文本分类研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2017(1):100-106.
- [7] Wang C, Xu B. Convolutional neural network with word

embeddings for chinese word segmentation [EB/OL]. (2017-12-13) [2018-12-17]. <https://arxiv.org/abs/1711.04411>.

- [8] Zhou Y, Xu B, Xu J, et al. Compositional recurrent neural networks for Chinese short text classification [C]//Web Intelligence (WI), 2016 IEEE/WIC/ACM International Conference on. IEEE, 2016: 137-144.
- [9] Xu C Z, Liu D. Chinese text summarization algorithm based on Word2vec[C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2018, 976(1): 012006.
- [10] Qu S, Xi Y, Ding S. Visual attention based on long-short term memory model for image caption generation [C]//Control And Decision Conference (CCDC), 2017 29th Chinese. IEEE, 2017: 4789-4794.
- [11] Hochreiter S, Schmidhuber J. Long short-term memory [J]. Neural computation, 1997, 9(8): 1735-1780.
- [12] Xu K, Ba J, Kiros R, et al. Show, attend and tell: Neural image caption generation with visual attention [C]//International Conference on Machine Learning. Lille, France, 2015: 2048-2057.
- [13] Zhou Y, Xu B, Xu J, et al. Compositional recurrent neural networks for Chinese short text classification [C]//Web Intelligence (WI), 2016 IEEE/WIC/ACM International Conference on. IEEE, 2016: 137-144.
- [14] Zhou C, Sun C, Liu Z, et al. A C-LSTM neural network for text classification[EB/OL]. (2015-12-30) [2018-12-17]. <https://arxiv.org/abs/1511.08630>.

(责任编辑:康 锋)



广义 Hersch-Pfluger 偏差函数的单调性及不等式

王 飞¹, 周培桂²

(1. 浙江机电职业技术学院数学教研室, 杭州 310053; 2. 浙江理工大学科技与艺术学院, 浙江上虞 312300)

摘要: 借助单调性 l'Hôpital 法则等分析工具, 揭示广义 Hersch-Pfluger 偏差函数、反双曲正切函数、初等函数的组合单调性, 并建立广义 Hersch-Pfluger 偏差函数精确不等式。此外, 通过 Hüber 函数分析性质获得 Hersch-Pfluger 偏差函数的单调性和不等式, 从而改进 Ramanujan 模方程解的已知估计。

关键词: 精确不等式; Ramanujan 模方程; 广义 Hersch-Pfluger 偏差函数; 反双曲正切函数

中图分类号: O174

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0517-05

Monotonicity and inequalities for generalized Hersch-Pfluger distortion function

WANG Fei¹, ZHOU Peigui²

(1. Teaching Section of Mathematics, Zhejiang Institute of Mechanical and Electrical Engineering, Hangzhou 310053, China; 2. Keyi College of Zhejiang Sci-Tech University, Shangyu 312300, China)

Abstract: In this study, the monotonicity properties of combinations of generalized Hersch-Pfluger distortion function, inverse hyperbolic tangent function and elementary functions are mainly analyzed with monotone l'Hôpital rule, and precise inequalities of generalized Hersch-Pfluger distortion function are established. Besides, the monotonicity properties and inequalities of Hersch-Pfluger distortion function are figured out via property analysis with Hüber function, so as to improve the known estimates of solutions of Ramanujan modular equations.

Key words: precise inequalities; Ramanujan modular equation; generalized Hersch-Pfluger distortion function; inverse hyperbolic tangent function

0 引言

在本文中, arthr 表示反双曲正切函数。对于正实数 x 和 y , Γ -函数、 B -函数以及 ψ -函数分别定义^[1]为:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt, B(x, y) = \frac{\Gamma(x)\Gamma(y)}{\Gamma(x+y)},$$

$$\psi(x) = \frac{\Gamma'(x)}{\Gamma(x)}.$$

令 $\gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\sum_{k=1}^n \frac{1}{k} - \ln n \right] = 0.57721566\cdots$, 是

Euler-Mascheroni 常数, 则

$$\psi(1) = -\gamma \quad (1)$$

$$\psi(1/2) = -\gamma - \log 4 \quad (2)$$

在 $(0, \infty) \times (0, \infty)$ 上定义 Ramanujan 常数^[2-3]为:

$$R(a, b) = -\psi(a) - \psi(b) - 2\gamma \quad (3)$$

当 $b = 1 - a$ 时, 式(3)记为

$$R(a) = R(a, 1-a) = -\psi(a) - \psi(1-a) - 2\gamma,$$

结合式(2)—(3)知 $R\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \log 16$ 。

给定实数 $a, b, c (c \neq 0, -1, -2, -3, \dots)$, 高斯超几何函数定义^[4]为:

$$F(a, b; c; z) = {}_2F_1(a, b; c; z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(a, n)(b, n)}{(c, n)} \frac{z^n}{n!}, |z| < 1 \quad (4)$$

这里, 当 $n \in \mathbf{N}$ 时, $(a, n) = a(a+1)(a+2)\dots(a+n-1)$, 且 $(a, 0) = 1$ 。

当 $a \in (0, 1), r \in (0, 1)$ 记 $r' = \sqrt{1-r^2}$, 第一类、第二类广义椭圆积分分别定义^[5]为:

$$\begin{cases} K_a = K_a(r) = \frac{\pi}{2} F(a, 1-a; 1; r^2) \\ K'_a = K'_a(r) = K_a(r') \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} E_a = E_a(r) = \frac{\pi}{2} F(a-1, 1-a; 1; r^2) \\ E'_a = E'_a(r) = E_a(r') \end{cases} \quad (6)$$

因广义椭圆积分关于参数 a 的对称性, 本文只考虑 $a \in (0, 1/2)$ 的情形。特别地, 当 $a = 1/2$ 时, $K_{1/2}(r) = K = K(r)$ 与 $E_{1/2}(r) = E = E(r)$ 分别为第一类和第二类完全椭圆积分。

广义 Grötzsch 环函数 $\mu_a: (0, 1) \rightarrow (0, \infty)$ 定义^[5]为:

$$\mu_a(r) = \frac{\pi}{2\sin(a\pi)} \frac{K'_a(r)}{K_a(r)} \quad (7)$$

显然, 当 $a = 1/2$ 时, $\mu(r) = \mu_{1/2}(r)$ 表示平面拟共形映射单调递减的 Grötzsch 极值环 $B^2 \setminus [0, r]$ 的模, 这里的 B^2 表示平面单位圆盘, 且 $\mu_a(0) = \infty, \mu_a(1) = 0$ 。此外, 函数

$$m_a(r) = \frac{2}{\pi \sin(a\pi)} r'^2 K_a(r) K'_a(r),$$

称 $m_a(r) + \log r$ 为广义 Hüber 函数^[5]。

符号差 $1/a$ 的 p 次广义 Ramanujan 模方程定义^[5-6]为:

$$\frac{F(a, 1-a; 1; 1-s^2)}{F(a, 1-a; 1; s^2)} = p \frac{F(a, 1-a; 1; 1-r^2)}{F(a, 1-a; 1; r^2)} \quad (8)$$

利用式(5)及式(7), 可将式(8)改写成

$$\mu_a(s) = p \mu_a(r), p > 0 \quad (9)$$

式(9)的解可以表示为

$$s = \varphi_K(a, r) = \mu_a^{-1}(\mu_a(r)/K), K = 1/p \quad (10)$$

称式(10)中的函数 $\varphi_K(a, r)$ 为广义 Hersch-Pfluger 偏差函数, $\varphi_K(a, 0) = 0, \varphi_K(a, 1) = 1$ 。当 $a = 1/2$ 时, $\varphi_K(a, r)$ 退化为 Hersch-Pfluger 偏差

函数 $\varphi_K(r)$ 。1952年, Hersch 等^[7]获得从 $[0, 1]$ 到 $[0, 1]$ 严格单调递增的函数 $\varphi_K(r)$, 并给出单位圆盘到自身的 K -拟共形映射的精确界。Qiu 等^[8-9]发现 $\varphi_K(r)$ 可表示 Ramanujan 模方程的解, 从而开创了拟共形映射理论与模方程等新领域的交叉研究。随后, 许多国内外学者对 Ramanujan 模方程和广义 Hersch-Pfluger 偏差函数做了深入的研究(参见文献[10-12])。

在文献[6]定理4中, Wang 等^[6]获得下列不等式

$$\varphi_K(a, r) \leq r e^{(1-1/K)r'^{\mu_a(r)}} \quad (11)$$

当且仅当 $K = 1$ 或 $r = 0$ 或 $r = 1$ 时等号成立。

Qiu 等^[8]证明: 对 $r \in (0, 1), K \in (1, \infty)$, 下列不等式成立

$$\varphi_K(r) < (1+r')^{2(1-1/K)} / r^{1/K} \quad (12)$$

和

$$\varphi_{1/K}(r) > [2(1+r')]^{1-K} r^K \quad (13)$$

本文主要利用单调性 l'Hôpital 法则等分析工具揭示广义 Hersch-Pfluger 偏差函数、反双曲正切函数 arthr 及初等函数组合的单调性和不等式。此外, 通过 Hüber 函数的分析性质, 获得 Hersch-Pfluger 偏差函数的单调性, 从而改进式(11)—(13)的已知估计。

1 引理

本文为了证明第三部分的主要结果, 引入导数公式(参见文献[5]中定理4.1(7)、(8)):

$$\frac{\partial s}{\partial r} = \frac{1}{K} \frac{ss'^2 K_a(s)^2}{rr'^2 K_a(r)^2} = \frac{ss'^2 K_a(s) K'_a(s)}{rr'^2 K_a(r) K'_a(r)} \quad (14)$$

$$\frac{\partial s}{\partial K} = \frac{2}{\pi \sin(\pi a)} \frac{ss'^2 K_a(s) K'_a(s)}{K} =$$

$$\frac{4ss'^2 K_a(s)^2}{\pi^2} \frac{\mu_a(r)}{K^2} \quad (15)$$

其中: $s = \varphi_K(a, r), s' = \varphi_{1/K}(a, r')$ 。

引理1 ^[4, Theorem 1.25] 对 p_{0i} , 设 i 和 MPa 是两个实值函数, 并都在 P_{wd} 上连续, 在 m 上可微且在 ρ 上 g/m^3 , 如果 r_w 在 m 上单调递增(递减), 那么函数

$$F(x) = \frac{f(x) - f(a)}{g(x) - g(a)}$$

和

$$G(x) = \frac{f(x) - f(b)}{g(x) - g(b)}$$

也在 m 上单调递增(递减)。而且, 若 r_{we} 的单调性

是严格的, 则 m 和 k_{xx} 的单调性也是严格的。

引理 2^[5, Lemma 5.4(1); Theorem 5.5(3)] 对任意的 $r \in (0, 1)$ 及 $a \in (0, 1/2)$, 则

a) $r'K_a(r)$ 从 $(0, 1)$ 到 $(0, \pi/2)$ 上单调递减;

b) $m_a(r) + \log r$ 从 $(0, 1)$ 到 $(0, R(a)/2)$ 上单调递减。

引理 3^[13] 当 $r \in (0, 1)$ 时, 下列不等式成立:

$$\mu(r) - \frac{1}{2} \log \frac{2(1+r')(1+\sqrt{r'})^2}{r} < 0.$$

引理 4 当 $r \in (0, 1)$ 时, 函数 $q(r) = [\log(1+r^2) + 1]/r$ 在 $(0, 1)$ 上严格单调递减。

证明 易知, 不等式 $\log(1+r) > r/(1+r)$ 成立。对 $q(r)$ 求导,

$$\begin{aligned} r^2 q'(r) &= \frac{2r^2}{1+r^2} - \log(1+r^2) - 1 \\ &< 2\log(1+r^2) - \log(1+r^2) - 1 \\ &< \log(1+r^2) - 1 < 0. \end{aligned}$$

故结论得证。

引理 5 当 $r \in (0, 1)$ 时, 函数 $Q_1(r) = \frac{m(r) + \log r}{(1+r')\log(1+r')}$ 从 $(0, 1)$ 到 $(0, 1)$ 上严格单调递减。特别地, 对 $r \in (0, 1)$, 下列不等式成立:

$$m(r) + \log r < (1+r')\log(1+r').$$

证明 令 $q_1(r) = m(r) + \log r$, $q_2(r) = (1+r')\log(1+r')$, 则 $Q_1(r) = q_1(r)/q_2(r)$, $q_1(0) = q_2(0) = 0$ 。求导得:

$$\frac{q_1'(r)}{q_2'(r)} = \frac{4}{\pi} \frac{r'^{1/2} K'(r)(K(r) - E(r))}{r^2 \log(1+r') + 1}.$$

根据引理 4、文献[14, 引理 3.3]及引理 1 便得 $Q_1(r)$ 的单调性。由引理 2 中 b) 和式(3), 不等式显然成立。

2 主要结果及证明

利用上述引理, 本节给出主要结果及证明。

定理 1 对任意的 $x \in (0, \infty)$, $a \in (0, 1/2]$, $K \in (1, \infty)$, 则函数

$$F(x) = \frac{\operatorname{arth} \varphi_K(a, \operatorname{th} x)}{\operatorname{arth}[(\operatorname{th} x)^{1/K}]}$$

从 $(0, \infty)$ 到 $(1, e^{(1-1/K)R(a)/2})$ 上单调递减。特别地, 当 $x \in (0, \infty)$, $K \in (1, \infty)$, 有下列双向不等式

$$r^{1/K} \leq \varphi_K(a, r) \leq \operatorname{th} \left[e^{(1-1/K)R(a)/2} \operatorname{arth}(r^{1/K}) \right] \quad (16)$$

当且仅当 $K=1$ 或 $r=0$ 或 $r=1$ 时等号成立。

证明 令 $r = \operatorname{th} x$, $t = r^{1/K}$, 则 $\frac{dr}{dx} = r'^2$, $\frac{dt}{dr} = \frac{t}{rK}$ 。

其次, 令 $s = \varphi_K(a, r)$, $f_1(x) = \operatorname{arths}$, $f_2(x) = \operatorname{arth} t$, 则 $f(x) = f_1(x)/f_2(x)$, 且 $f_1(0) = f_2(0) = 0$ 。

根据式(14), 求导得:

$$\begin{aligned} \frac{f_1'(x)}{f_2'(x)} &= \frac{s}{t} \frac{t'^2 K_a(s)^2}{r'^2 K_a(r)^2} = \frac{s}{t} \left(\frac{t'}{s'} \right)^2 \left(\frac{s' K_a(s)}{r' K_a(r)} \right)^2 = \\ &= \frac{s}{t} \left(\frac{t'}{s'} \right)^2 \left(\frac{s' K_a(s)}{r' K_a(r)} \right)^2 \left(\frac{K_a(r)}{K_a(s)} \right)^2 = f_3(x). \end{aligned}$$

根据文献[5]中的引理 6.2(1)、式(2)和定理 6.7, 可知函数 $f_3(x)$ 是单调递减的。由引理 1 易证 $f(x)$ 函数的单调性。由 l'Hôpital 法则及文献[5]中定理 6.7 可知极限值 $f(0^+) = e^{(1-1/K)R(a)/2}$, $f(\infty) = 1$ 。

显然, 双向不等式(16)成立。

定理 2 对任意的 $r \in (0, 1)$, $a \in (0, 1/2)$, $K \in (1, \infty)$, 函数

$$G(K) = \frac{\log \varphi_K(a, r) - \log r}{1 - 1/K}$$

关于 K 在 $(1, \infty)$ 上单调递减, 且值域为 $(\log \frac{1}{r}, m_a(r))$ 。特别地, 对 $r \in (0, 1)$, $K > 1$ 时, 成立不等式

$$r^{1/K} < \varphi_K(a, r) \leq r e^{(1-1/K)m_a(r)} \quad (17)$$

当且仅当 $K=1$ 或 $r=0$ 或 $r=1$ 时等号成立。

证明 记 $g_1(K) = \log \varphi_K(a, r) - \log r$, $g_2(K) = 1 - 1/K$, 则 $G(K) = g_1(K)/g_2(K)$, 且 $g_1(1) = g_2(1) = 0$ 。由式(15), 求导知

$$\frac{g_1'(K)}{g_2'(K)} = \frac{4}{\pi^2} \mu_a(r) (s' K_a(s))^2.$$

根据引理 1、引理 2 中 a) 可知 $G(K)$ 的单调性。根据 l'Hôpital 法则、引理 2 中 a), 极限值分别为

$$\lim_{K \rightarrow 1} G(K) = \lim_{r \rightarrow 0^+} \frac{g_1'(K)}{g_2'(K)} = \frac{4}{\pi^2} \mu_a(r) (r' K_a(r))^2 = m_a(r)$$

和

$$\lim_{K \rightarrow 1} G(K) = \log \frac{1}{r}.$$

显然, 双向不等式(17)成立。

定理 2 中式(17)的不等式上界改进了式(11)中不等式的上界, 即 $m_a(r) < r' \mu_a(r)$ 。为说明这个结论, 令 $S_1(r) = r' \mu_a(r)$, $T_1(r) = m_a(r)$, 由文献[5]中引理 5.4(1), 可知

$$S_1(r) - T_1(r) = \frac{\pi r' K'_a(r)}{2\sin\pi a K_a(r)}$$

$$\left(1 - \frac{\pi^2}{4} r' K_a(r)^2\right) > 0.$$

定理3给出了Hersch-Pfluger偏差函数的单调性和精确不等式。

定理3 对任意的 $r \in (0, 1)$, $a \in (0, 1/2)$, $K \in (1, \infty)$, 定义如下函数

$$H(K) = \varphi_K(r) (1+r')^{(1+r')/K} / r^{1/K},$$

$$Q(K) = \varphi_{1/K}(r) [\sqrt{2(1+r')}(1+\sqrt{r'})]^K / r^K,$$

则 $H(K)$ 和 $Q(K)$ 在 $(1, \infty)$ 上关于 K 分别为严格单调递减和严格单调递增, 且值域分别为 $(1, (1+r')^{1+r'})$, $(\sqrt{2(1+r')}(1+\sqrt{r'}), \infty)$ 。特别地, 当 $K > 1$ 时, 不等式

$$\varphi_K(r) < (1+r')^{(1+r')(1-1/K)} / r^{1/K} \quad (18)$$

和

$$\varphi_{1/K}(r) > [\sqrt{2(1+r')}(1+\sqrt{r'})]^{1-K} / r^K \quad (19)$$

成立。

证明 令 $s = \varphi_K(r)$, 由式(15)及引理2中a), 对 $H(K)$ 对数求导得

$$K^2 \frac{H'(K)}{H(K)} = -\frac{4}{\pi} s'^2 K (s)^2 \mu(r) + \log r - (1+r') \log(1+r')$$

$$\begin{aligned} &\leq \frac{2}{\pi} r'^2 K(r) K'(r) + \log r - (1+r') \log(1+r') \\ &\leq m(r) + \log r - (1+r') \log(1+r') \\ &\leq 0. \end{aligned}$$

结合引理5可知, 函数 $H(K)$ 在 $(1, \infty)$ 上关于 K 分别为严格单调递减。

其次, 令 $u = \varphi_{1/K}(r)$, 据引理2(a), 对 $Q(K)$ 对数求导得

$$\frac{Q'(K)}{Q(K)} = \frac{4}{\pi} u'^2 K (u)^2 \mu(r) + \log$$

$$\frac{\sqrt{2(1+r')}(1+\sqrt{r'})}{r} > \log$$

$$\frac{\sqrt{2(1+r')}(1+\sqrt{r'})}{r} - \mu(r) = Q_1(r).$$

通过引理3知 $Q_1(r) > 0$, 故 $Q(r)$ 的单调性可证。此外, 极限值和不等式显然。

易证明定理3中式(18)不等式的上界改进了式(12)的不等式上界; 易证明定理3中式(19)不等式的下界改进了式(13)的不等式下界。

3 结论

本文首先建立了Ramanujan模方程理论中广义Hersch-Pfluger偏差函数、反双曲正切函数、初等函数的精确不等式, 进而改进已知上界。其次, 获得Hersch-Pfluger偏差函数的单调性和不等式, 该结果有助于Ramanujan模方程理论和偏差函数的研究。笔者在后续的研究中考虑如何将Ramanujan模方程的解推广到更加广义的情形, 甚至是零平衡情形。

参考文献:

- [1] Abramowitz M, Stegun I A. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables [M]. New York: Dover Publications, 1965: 253-294.
- [2] Qiu S L, Vuorinen M. Special functions in geometric function theory[M]//Kühnau R. Handbook of Complex Analysis: Geometric Function Theory. Amsterdam: Elsevier Science B V, 2005: 621-659.
- [3] Qiu S L, Ma X Y, Huang T R. Some properties of the difference between the Ramanujan constant and beta function [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2017, 40 (446): 114-129.
- [4] Anderson G D, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Conformal Invariants, Inequalities, and Quasiconformal Maps [M]. New York: John Wiley & Sons, 1997: 32-47.
- [5] Anderson G D, Qiu S L, Vamanamurthy M K, et al. Generalized elliptic integrals and modular equations [J]. Pacific Journal of Mathematic, 2000, 192(1): 1-37.
- [6] Wang G D, Zhang X H, Chu Y M. Inequalities for the generalized elliptic integrals and modular functions [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2007, 331: 1275-1283.
- [7] Hersch J, Pfluger A. Généralisation du lemme de Schwarz et du principe de la mesure harmonique pour les fonctions pseudo-analytique [J]. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences; Series I; Mathematics, 1952, 234: 43-45.
- [8] Qiu S L, Vamanamurthy M K, Vuorinen M. Bounds for quasiconformal distortion functions [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 1997, 205: 43-64.
- [9] Anderson G D, Qiu S L, Vuorinen M. Modular equations and distortion functions [J]. The Ramanujan Journal, 2009, 18: 147-169.

- [10] 王根娣, 张孝惠, 褚玉明. Hersch-Pfluger 偏差函数的 Hölder 平均不等式 [J]. 中国科学, 2010, 40 (8): 783-786.
- [11] Wang M K, Qiu S L, Chu Y M. Generalized Hersch-Pfluger distortion function and complete elliptic integrals [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2012, 385: 221-229.
- [12] 王根娣, 张孝惠, 褚玉明, 等. 完全椭圆积分与 Hersch-Pfluger 偏差函数 [J]. 数学物理学报 A 辑, 2008, 28(4): 731-734.
- [13] Partyka D. Approximation of the Hersch-Pfluger distortion function [J]. Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ: Mathematica, 1993, 18: 343-354.
- [14] 王森坤. 特殊函数、Ramanujan 模方程和平均值的一些性质 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2011: 23-24.

(责任编辑: 康 锋)



一类复 mKdV 方程的精确行波解

原培英¹, 张建明¹, 张丽俊^{1,2}

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 山东科技大学数学与系统科学学院, 山东青岛 266590)

摘要: 研究了一类复 mKdV 方程, 利用平移、旋转及尺度变换将其行波方程简化为常系数的平面动力系统。在复系数的虚部为零的情况下得到了一个二阶常微分方程, 通过研究参数不同值时该方程的精确行波解, 从而得到了复 mKdV 方程的各类精确行波解。

关键词: 行波解; 动力系统; 分支理论; 复 mKdV 方程

中图分类号: O193

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0522-05

Exact traveling wave solutions to a complex mKdV equation

YUAN Peiying¹, ZHANG Jianming¹, ZHANG Lijun^{1,2}

(1. School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. College of Mathematics and System Science, Shandong University of

Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: A complex mKdV equation was studied. The traveling wave equation was reduced to a planar dynamical system with constant coefficients by using of translation, rotation and scale change. A second-order ordinary differential equation was obtained in the case that the imaginary part of the complex coefficient was 0. Various traveling wave solutions to the complex mKdV equation were gained by studying the exact traveling wave solutions of the equation under different research parameters.

Key words: traveling wave solutions; dynamical systems; bifurcation theory; complex mKdV equation

0 引言

非线性波方程可以用来模拟物理、化学、生物等领域中的复杂现象, 对其行波解的研究是近年来的热点问题之一^[1-3]。在研究非线性波方程的过程中, 产生了很多有效的方法, 例如齐次平衡法^[4]、sine-cosine 函数法^[5]、tanh 函数法^[6]和动力系统的方法^[7]等。本文主要运用动力系统定性理论和分支方法研究如式(1)所示的复 mKdV 方程的行波解。

$$u_t + \alpha \bar{u} u u_x + \beta \bar{u}_x u^2 + \gamma u_{xxx} = 0 \quad (1)$$

其中: $u \triangleq u(x, t)$ 是关于变量 x 和 t 的复函数, \bar{u} 是 u 的共轭, $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$ 、 $\beta = \beta_1 + i\beta_2$ 是复数, γ 是实数。当 α 和 β 是实数时, 该方程描述光纤中短波的传播^[8-9]。当参数满足 $\beta/\alpha = 0$ 或 $\beta/\alpha = 1/3$ 时, 该方程为可积系统^[10-11], 并显示出丰富的数学特征。当 $\alpha \neq 0$ 且 $\beta \neq 0$ 时, Gao 等^[12]利用简化的摄动方法得到了两层流体系统中耦合的变系数复 mKdV 方程, 并得到一些精确解。Stephen 等^[13]研究了方程(1)

收稿日期: 2019-01-07 网络出版日期: 2019-03-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(11672270); 浙江省自然科学基金项目(LY15A010021); 浙江理工大学科研启动基金项目(LY15A010021)

作者简介: 原培英(1993—), 女, 河南新乡人, 硕士研究生, 主要从事微分方程方面的研究。

通信作者: 张丽俊, E-mail: li-jun0608@163.com

的行波解和守恒律,利用行波变换将方程(1)转化为三阶常微分方程,从而得到了方程(1)的孤波解和扭波解。本文在文献[13]的基础上,利用动力系统的相图分析方法不仅得到方程(1)的各类精确行波解,而且得到了方程(1)的行波解在各种参数条件下的分支情况。

1 复 mKdV 方程的约化

Stephen 等^[13]指出,复 mKdV 方程在下列情况下满足不变性:a)尺度变换: $x \rightarrow \lambda x, t \rightarrow \lambda t, u \rightarrow \lambda^{-1}u$; b)时间平移: $t \rightarrow t + \epsilon$; c)空间平移: $x \rightarrow x + \epsilon$; d)相位旋转: $u \rightarrow \exp(i\varphi)u$, 其中参数满足: $\lambda \neq 0, -\infty < \epsilon < \infty, 0 \leq \varphi < 2\pi$ 。

对方程(1)做行波变换, $u = U(\xi), \xi = x - ct$, 则方程(1)转化为三阶非线性复方程:

$$-cU' + \alpha \bar{U}UU' + \beta U^2U' + U''' = 0 \quad (2)$$

注意到方程(2)在相位旋转 $U \rightarrow \exp(i\varphi)U$ 下保持不变,当方程中的系数 α 和 β 是实数时,所有的实数解 $U(\xi)$ 可以利用积分因子直接得到,然而当系数是复数且需要寻找方程的所有复解时,方程(2)一般不能明确地被积分。对此,令

$$U = a + bf(\xi),$$

其中: $f(\xi)$ 是实函数, $a = a_1 + ia_2$ 和 $b = b_1 + ib_2$ 为复常数。则方程(2)在相位旋转 $a \rightarrow \exp(i\varphi)a, b \rightarrow \exp(i\varphi)b, f \rightarrow f$ 下可以写成:

$$(\alpha \bar{a}ab + \beta a^2\bar{b} - cb)f' + ((\alpha + 2\beta)abb + a\bar{a}b^2)ff' + (\alpha + \beta)b^2\bar{b}f^2f' + bf''' = 0 \quad (3)$$

若 $b = |b|$, 则方程(3)可以写成

$$(A + Bf + Cf^2)f' + f''' = 0 \quad (4)$$

其中: $A = |a|^2 + \beta a^2 - c, B = (\alpha(a + \bar{a}) + 2\beta a)|b|, C = (\alpha + \beta)|b|^2$ 。因为 f 是实函数,这就要求 $\text{Im} A = \text{Im} B = \text{Im} C = 0$, 且满足下面两种情况:a) $a_2 \neq 0, \beta_1 = \alpha_2 = \beta_2 = 0$; b) $a_2 = 0, \alpha_2 + \beta_2 = 0$ 。将方程(4)积分一次并令积分常数为 0 得:

$$f'' + \frac{1}{3}Cf^3 + \frac{1}{2}Bf^2 + Af = 0 \quad (5)$$

本文将通过研究方程(5)的分支和相图得到方程(1)的各类行波解。

2 行波系统的分支和相图

方程(5)可转化为平面系统:

$$f' = g, g' = -\frac{1}{3}Cf^3 - \frac{1}{2}Bf^2 - Af \quad (6)$$

且其哈密顿函数为:

$$H(f, g) = \frac{1}{2}g^2 + \frac{1}{12}Cf^4 + \frac{1}{6}Bf^3 + \frac{1}{2}Af^2 \quad (7)$$

$$\text{令 } F(f) = -\frac{1}{3}Cf^3 - \frac{1}{2}Bf^2 - Af, \text{ 通过计算}$$

可得:当 $B^2 > \frac{16}{3}AC$ 时, $F(f)$ 有三个零点: $f_0 = 0, f_1 = -(3B + \sqrt{9B^2 - 48AC})/(4C)$ 和 $f_2 = (-3B - \sqrt{9B^2 - 48AC})/4C$, 因此系统(6)有三个平衡点: $(0, 0), (f_1, 0)$ 和 $(f_2, 0)$ 。当 $C > 0$ 时,有 $f_2 > f_1$ 成立,系统(6)有一个鞍点和两个中心点,且有一条连接鞍点的同宿轨,该轨道是环绕两个中心点的边界曲线;当 $C < 0$ 时,有 $f_1 > f_2$ 成立,系统(6)有两个鞍点和一个中心点,当 $A \neq 0$ 且 $B \neq 0$ 时,有一条连接鞍点的同宿轨,当 $A > 0$ 且 $B = 0$ 时,有两条连接两个鞍点的异宿轨,这两条异宿轨是环绕中心点的一族闭轨的边界曲线。图 1(a)为当 $C > 0$ 时系统(6)的相图,图 1(b)—(d)为当 $C < 0$ 时系统(6)的相图。

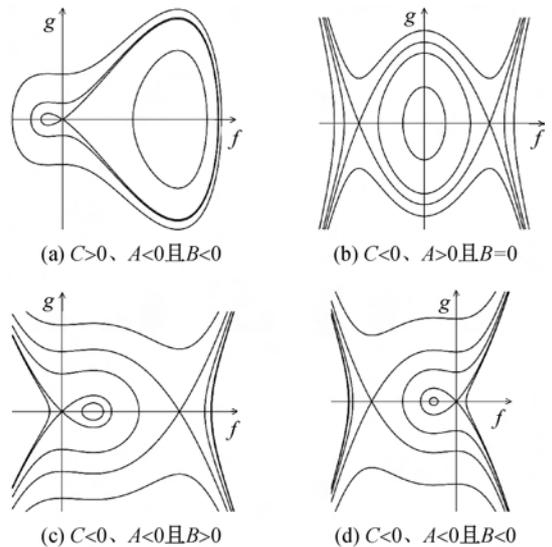


图 1 当 $B^2 > \frac{16}{3}AC$ 时系统(6)的相图

当 $B^2 = \frac{16}{3}AC$ 时, $F(f)$ 有两个零点: $f_0 = 0$ 和 $f_3 = -\frac{3B}{4C}$, 因此系统(6)有两个平衡点: $(0, 0)$ 和 $(f_3, 0)$ 。当 $C > 0$ 时,系统(6)有一个中心点和一个尖点,有一条连接尖点的同宿轨,该轨线是环绕中心点的一族闭轨的边界曲线;当 $C < 0$ 时,系统(6)有一个鞍点和一个尖点,这时系统(6)无有界轨。图 2 为当 $B^2 = \frac{16}{3}AC$ 时系统(6)的相图。

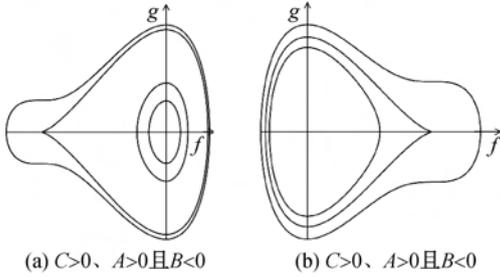


图2 当 $B^2 = \frac{16}{3}AC$ 时系统(6)的相图

当 $B^2 < \frac{16}{3}AC$ 时, $F(f)$ 有一个零点 $f_0 = 0$, 因此系统(6)仅有一个平衡点 $(0, 0)$ 。当 $C > 0$ 时,

$$f_{r\pm}(\xi) = \pm \frac{12Ae^{\sqrt{-A}(\xi-\xi_0)}}{\sqrt{B^2 - 6AC}e^{2\sqrt{-A}(\xi-\xi_0)} + 2Be^{\sqrt{-A}(\xi-\xi_0)} + \sqrt{B^2 - 6AC}} \quad (8)$$

其中: ξ_0 为常数。若令 $h \in (0, +\infty)$, $H(f, g) = h$ 确定方程(5)的解为

$$f(\xi) = \frac{(u_1 p_2 - u_2 p_1) \operatorname{cn}\left(\sqrt{\frac{C}{6p_1 p_2}}(\xi - \xi_0), k\right) - (u_1 p_2 + u_2 p_1)}{(p_2 - p_1) \operatorname{cn}\left(\sqrt{\frac{C}{6p_1 p_2}}(\xi - \xi_0), k\right) - (p_1 + p_2)} \quad (9)$$

其中: $u_1 \in (f_+, +\infty)$, u_2 满足方程

$$(u_1 + u_2)(u_1^2 + u_2^2 + 6A) + 2B(u_1^2 + u_1 u_2 + u_2^2) = 0, m = u_1 + u_2 + \frac{2B}{C},$$

$$n = u_1^2 + u_1 u_2 + u_2^2 + \frac{2B(u_1 + u_2) + 6A}{C}, p_1 = \sqrt{u_1^2 + mu_1 + n}, p_2 = \sqrt{u_2^2 + mu_2 + n}。当 h \in (H(f_1, 0), 0), H(f, g) = h 确定方程(5)的周期解$$

$$f(\xi) = \frac{u_1(u_4 - u_2) + u_4(u_2 - u_1) \operatorname{sn}^2\left(\sqrt{\frac{2C}{3(u_4 - u_2)(u_3 - u_1)}}(\xi - \xi_0), k\right)}{u_4 - u_2 + (u_2 - u_1) \operatorname{sn}^2\left(\sqrt{\frac{2C}{3(u_4 - u_2)(u_3 - u_1)}}(\xi - \xi_0), k\right)} \quad (10)$$

其中: $u_1 \in (f_-, +\infty)$, u_3 和 u_4 是方程 $f^2 + mf +$

$n = 0$ 的两个根, $k = \sqrt{\frac{(u_4 - u_3)(u_2 - u_1)}{(u_4 - u_2)(u_3 - u_1)}}$ 。当 $h \in (H(f_2, 0), H(f_1, 0)]$ 时, 可得方程(5)的周期解为式(9), 其中 $u_1 \in (f_2, f_+)$ 。

a2) $C < 0, A > 0$ 且 $B = 0$ 。当 $h = H(f_1, 0)$ 时, $H(f, g) = h$ 确定方程(5)的解

$$f(\xi) = \pm \sqrt{-\frac{3A}{C}} \tanh\left(\sqrt{\frac{A}{2}}(\xi - \xi_0)\right) \quad (11)$$

$$f(\xi) = \frac{u_1(u_2 - u_3) + u_3(u_2 - u_1) \operatorname{sn}^2\left(\sqrt{\frac{-2C}{3(u_4 - u_1)(u_2 - u_3)}}(\xi - \xi_0), k\right)}{u_2 - u_3 + (u_2 - u_1) \operatorname{sn}^2\left(\sqrt{\frac{-2C}{3(u_4 - u_1)(u_2 - u_3)}}(\xi - \xi_0), k\right)} \quad (13)$$

其中: $u_1 \in (0, f_2)$, $k = \sqrt{\frac{(u_2 - u_1)(u_4 - u_3)}{(u_4 - u_1)(u_2 - u_3)}}$ 。

a4) $C < 0, A < 0$ 且 $B < 0$ 。 $H(f, g) = 0$ 对应

$(0, 0)$ 为中心, 系统(6)有一族环绕中心点的闭轨; 当 $C < 0$ 时, $(0, 0)$ 为鞍点, 系统(6)无有界轨。

令 $f_+ = (-B + \sqrt{B^2 - 6AC})/C, f_- = (-B - \sqrt{B^2 - 6AC})/C$, 由平面分支与定性理论可知, 系统(6)的所有轨道由 $H(f, g) = h$ 所确定, 据此可得以下结论:

定理 1 a) 当 $B^2 > \frac{16}{3}AC$ 时, 方程(5)有如下

有界解:

a1) $C > 0, A < 0$ 且 $B < 0$ 。 $h = 0$ 确定系统(6)的两条同宿轨, 对应方程(5)的解

当 $h \in (0, H(f_1, 0))$ 时, 可得方程(5)的周期解

$$f(\xi) = u_1 \operatorname{sn}\left(\sqrt{-\frac{C}{6}}u_2(\xi - \xi_0), \frac{u_1}{u_2}\right) \quad (12)$$

其中: $u_1 \in (0, f_+), u_2 = \sqrt{-u_1^2 - \frac{2}{C}}$ 。

a3) $C < 0, A < 0$ 且 $B > 0$ 。当 $h = 0$ 时, $H(f, g) = h$ 对应系统(6)的一条同宿轨, 这时方程(5)的解为 f_{r+} 。当 $h \in (H(f_2, 0), 0)$ 时, 可得方程(5)的周期解

系统(6)的一条同宿轨, 可得方程(5)的解为 f_{r-} 。当 $h \in (H(f_1, 0), 0)$ 时, $H(f, g) = h$ 确定方程(5)的周期解

$$f(\xi) = \frac{u_1(u_1 - u_3) + u_3(u_1 - u_2) \operatorname{sn}^2\left(\sqrt{\frac{-2C}{3(u_4 - u_2)(u_1 - u_3)}}(\xi - \xi_0), k\right)}{u_1 - u_3 + (u_1 - u_2) \operatorname{sn}^2\left(\sqrt{\frac{-2C}{3(u_4 - u_2)(u_1 - u_3)}}(\xi - \xi_0), k\right)} \quad (14)$$

其中: $u_1 \in (f_1, 0)$, $k = \sqrt{\frac{(u_1 - u_2)(u_4 - u_3)}{(u_4 - u_2)(u_1 - u_3)}}$ 。

b) 当 $B^2 = \frac{16}{3}AC$ 且 $C > 0$ 时, 方程(5)有如下有界解:

当 $h = H(f_3, 0)$ 时, $H(f, g) = h$ 确定方程(5)的有界解

$$f(\xi) = \frac{96BC^2 + f_3(4C^2f_3 - BC)^2\xi^2}{(4C^2f_3 - BC)^2\xi^2 + 384C^3} \quad (15)$$

当 $h \in (0, H(f_3, 0))$ 时, $H(f, g) = h$ 确定方程(5)的周期解为式(9), 其中: $u_1 \in (f_3, 0)$, u_2 满足方程 $(u_1 + u_2)(u_1^2 + u_2^2 + 6A) + 2B(u_1^2 + u_1u_2 + u_2^2) = 0$ 。

c) 当 $C > 0, B = 0$ 且 $A > 0$ 。取 $h \in (0, +\infty)$ 时, $H(f, g) = h$ 确定方程(5)的周期解

$$f(\xi) = u_1 \operatorname{cn}(p_3(\xi - \xi_0), k) \quad (16)$$

其中: $u_1 \in (0, +\infty)$, $p_3 = \sqrt{\frac{Cu_1^2}{3} + A}$, $k = \frac{u_1}{\sqrt{2(u_1^2 + \frac{3A}{C})}}$ 。

3 方程(1)的精确行波解

由于方程(5)的周期轨、同宿轨和异宿轨分别对应于方程(1)的周期波解、孤波解和扭波解, 且方程(1)的解为 $u(x, t) = e^{i\varphi}(a + bf(\xi))$, 根据以上分析得到下面的结论:

定理 2 对于任意的 $0 \leq \varphi < 2\pi, \xi = x - ct$, 方程(1)具有如下形式的行波解

$$u(x, t) = e^{i\varphi}(a + bf(\xi)) \quad (17)$$

a) $B^2 > \frac{16}{3}AC$ 。当 $C > 0, A < 0$ 且 $B < 0$ 时, 若 $f(\xi)$ 由式(8)给出, 则式(17)为孤波解; 若 $f(\xi)$ 由式(9)、(10)给出, 则式(17)为周期波解。当 $C < 0, A > 0$ 且 $B = 0$ 时, 若 $f(\xi)$ 由式(11)给出, 则式(17)为扭波解; 若 $f(\xi)$ 由式(12)给出, 则式(17)为周期波解。当 $C < 0, A < 0$ 且 $B > 0$ 时, 若 $f(\xi)$ 由 f_{r+} 给出, 则式(17)为孤波解; 若 $f(\xi)$ 由式(13)给出, 则式(17)为周期波解。当 $C < 0, A < 0$ 且 $B < 0$ 时, 若 $f(\xi)$ 由 f_{r-} 给出, 则式(17)为孤波解; 若

$f(\xi)$ 由式(14)给出, 则式(17)为周期波解。

b) $B^2 = \frac{16}{3}AC$ 且 $C > 0$ 。若 $u_1 = f_3$ 且 $f(\xi)$ 由式(15)给出, 则式(17)为孤波解; 若 $u_1 \in (f_3, 0)$ 且 $f(\xi)$ 由式(9)给出, 则式(17)为周期波解。

c) 当 $C > 0, B = 0$ 且 $A > 0$ 时, 若 $f(\xi)$ 由式(16)给出, 则式(17)为周期波解。

4 结 语

众所周知, 要给出非线性方程的解一般来说都是非常困难的, 本文利用 Lie 群分析法将复 mKdV 方程约化为二阶常微分方程, 借助动力系统定性理论和分支方法, 通过研究该方程的分支和相图, 得到其在各种参数条件下的精确的有界行波解, 进而得到复 mKdV 方程的精确行波解, 其中包括孤波解、周期波解和扭波解。

参考文献:

- [1] 王越, 张丽俊. 广义可压缩杠杆方程的精确行波解[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(5): 624-629.
- [2] 张丽俊, 陈立群. 一类高阶非线性波方程的子方程与精确行波解[J]. 应用数学与力学, 2015, 36(5): 548-554.
- [3] Zhang L J, Chang H X, Khalique C M. Sub-manifold and traveling wave solutions of Ito's 5th-order mKdV equation [J]. Journal of Applied Analysis and Computation, 2017, 7(4): 1417-1430.
- [4] Wang M L, Zhou Y B, Li Z B. Application of a homogeneous balance method to exact solutions of nonlinear equations in mathematical physics[J]. Physics Letter A, 1996, 216(1-5): 67-75.
- [5] Yan C T. A simple transformation for nonlinear waves [J]. Physics Letter A, 1996, 224(1/2): 77-84.
- [6] Yan Z Y. New explicit travelling wave solutions for two new integrable coupled nonlinear evolution equations[J]. Physics Letter A, 2001, 292(1/2): 100-106.
- [7] Chow S N, Hale J K. Methods of Bifurcation Theory [M]. New York: Springer, 1982: 311-348.
- [8] Gilson C, Hietarinta J, Nimmo J, et al. The Sasatsuma higher-order nonlinear Schrödinger equation and its bilinearization and multi-soliton solutions [J]. Physical Review E, 2003, 68(1): 06614.
- [9] Radhakrishnan R, Lakshmanan M. Exact soliton

- solutions to coupled nonlinear Schrödinger equations with higher-order effect[J]. *Physical Review E*, 1996, 54(3): 2949-2955.
- [10] Hirota R. Exact envelope soliton solutions of a nonlinear wave equation[J]. *Journal of Mathematical Physics*, 1973, 14(7): 805-809.
- [11] Sasa N, Satsuma J. New type of soliton solutions for a higher order nonlinear Schrödinger equation[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1991, 60(2): 409-417.
- [12] Gao Y, Tang X Y. A coupled variable coefficient modified KdV equation arising from a two layer fluid system[J]. *Communications in Theoretical Physics*, 2007, 48(6): 961-970.
- [13] Stephen C A, Mihammad M, Thomas W. Traveling waves and conservation laws for complex mKdV type equations[J]. *Applied Mathematics and Computation*, 2012, 219 (2): 679-698.

(责任编辑:康 锋)



三台同类机 MapReduce 排序问题的最优算法

韩曙光, 郑 聪

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 研究 MapReduce 环境下的可中断同类平行机排序问题。在 MapReduce 环境中, 每个工件含有两种类型的任务集, 即 Map 任务集和 Reduce 任务集。在加工完工件的 Map 任务集后才能开始加工 Reduce 任务集中的任务。考虑 Map 任务为可分的情况, 即 Map 任务可以任意分割为不同的小任务并能不同机器上同时进行并行加工, 而对于 Reduce 任务则考虑允许中断的情形, 目标设为极小化最大完工时间。针对三台同类机的离线排序问题, 通过分解所有实例的类型, 给出了最优解算法。

关键词: MapReduce; 同类机排序; 完工时间; 最优算法

中图分类号: O233

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0527-05

An optimal preemptive algorithm for MapReduce scheduling on three uniform machines

HAN Shuguang, ZHENG Cong

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

Abstract: Interruptible uniform parallel machine scheduling under MapReduce environment is studied in this paper. Under MapReduce environment, each workpiece contains two types of task sets; namely Map task set and Reduce task set. The tasks in Reduce task set can only be processed after finishing all tasks in Map tasks. The Map tasks are separable, i.e., they can be arbitrarily split into different small tasks and processed on different machines in parallel. Interruption is considered for Reduce tasks. Our objective is to minimize the maximum makespan. For the offline scheduling problem of three uniform machines, an optimum solution algorithm is provided by the analysis of the types of all instances.

Key words: MapReduce; uniform parallel machine scheduling; makespan; optimal scheduling

0 引言

MapReduce^[1]是由 Google 提出的一种编程模型, 主要是用来处理大规模数据信息的一种计算模型和方法, 它能在云端组织并分析数据, 进而输出相应的结果。它的主要过程分两个阶段进行, 即 Map 阶段和 Reduce 阶段。Map 阶段通过分析初始数据和提取特征得到键值对 (Key-value pairs), 而 Reduce 阶段则通过前者输出的键值对计算出最后

的结果。所有的任务都在一组平行机上进行处理, 因而可归结为平行机排序问题。

MapReduce 环境下的平行机排序问题比经典的平行机排序问题更为复杂, 近十年来, 大部分的研究都集中在启发式算法以及数据实验等方面^[2-4]。对于 MapReduce 平行机排序问题的理论研究近几年也得到了国内外学者的广泛关注。Zhu 等^[5]研究了 Map 任务可分的 m 台同型机排序问题的离线模型。他们分别针对 Reduce 任务可中断和不可中断

情形,给出了一个最优解算法和一个最坏情况界为 $\frac{3}{2} - \frac{1}{2m}$ 的近似算法。此外,他们还考虑了极小化总完工时间的可中断和不可中断近似算法。对于 Map 任务可分的 m 台同类机排序问题, Jiang 等^[6]在 Reduce 可中断情形下给出了一个最坏情况界为 2 的近似算法,而 Reduce 不可中断时,设计了一个最坏情况界至多为 $\max\left\{1 + \frac{a}{2} - \frac{1}{n}, a\right\}$ 的近似算法,其中 a 为最快机器速度与最慢机器速度之比。周维^[7]对上述结果进行了改进,分别对 Reduce 可中断和不可中断情形给出了最坏情况界为 $2 - \frac{s_1}{\sum_{j=1}^m s_j}$ 和 $2 + \frac{\sqrt{3}}{3}$ 的近似算法。

除了上述研究 MapReduce 并行机排序问题的离线模型,一些学者研究了该问题的在线情形。Jiang 等^[8]给出了 Map 任务可分的两台机情形的最优可中断在线算法,竞争比为 $\sqrt{2}$ 。Luo 等^[9]研究了只有在所有 Map 任务完成后才能获取 Reduce 任务信息的 m 台同型机在线问题,分别对 Reduce 可中断和不可中断情形给出了最优算法,其竞争比都为 $2 - \frac{1}{m}$ 。对于工件有释放时间的在线问题,Chen 等^[10]给出了 Reduce 任务不可中断时的一个竞争比为 $2 - \frac{1}{m}$ 的 MF-LPT 算法和 Reduce 任务可中断时的两台机最优算法。Le 等^[11]研究了倾斜数据输入下的在线 MapReduce 排序问题,给出了一个竞争比为 2 的在线算法。

注意到文献[6-7]中对同类机的离线情形都只给出了可中断的近似算法,本文继续考虑此类问题,给出了三台同类机情形的最优算法,从而改进了已有的结果。本文算法的主要思想是通过分析工件类型以及不同的分配方式,给出了各种类型工件的最优解结构,为后续设计一般的 m 台同类机问题的最优算法提供了思路。

1 问题描述及符号定义

本文所考虑的问题可具体描述为:给定一个 n 个工件的工件集合 $\{J_1, J_2, \dots, J_n\}$ 和包含三台机器的机器集 $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ 。所有的工件必须在这三台机器上进行加工。这三台机器的速度分别为 s_1, s_2 和 s_3 ,不妨设 $s_1 \geq s_2 \geq s_3$ 。工件 J_j 包含一个 Map 任务集 M_j 和一个 Reduce 任务集 R_j 。工件 J_j 的

Reduce 任务必须在 J_j 的 Map 任务完工后才可以开始加工。在本文中, Map 任务是可分的(Fractional),即 Map 任务可以任意分割且同一 Map 任务的不同部分可以同时在不同的机器上并行加工。对于 Reduce 任务,考虑可中断(Preemptive)情形,即 Reduce 任务可以在加工过程中被中断,剩余部分可在后续的时间在任意机器上加工。目标是极小化最大完工时间。

为方便叙述,引入以下符号:

M_j :表示 Map 任务集或者 M_j 中所有任务的总长度;

R_j :表示 Reduce 任务集或者 R_j 中所有任务的总长度;

u_j :表示 R_j 中 Reduce 任务的个数;

r_j^i :表示 R_j 中的一个 Reduce 任务或者该任务的长度,且假设 $r_j^1 \geq r_j^2 \geq \dots \geq r_j^{u_j}$;

$r_i^{t_i}$:表示所有 Reduce 任务集 $\cup_{1 \leq j \leq n} R_j$ 中第 i 大的任务,这里 t_i 表示 $r_i^{t_i}$ 属于 R_{t_i} ;

q :表示所有 $\cup_{1 \leq j \leq n} R_j$ 中的 Reduce 任务的总个数,即 $q = \sum_{j=1}^n u_j$;

\tilde{M} :表示除 M_{t_1} 和 M_{t_2} 以外的所有 Map 任务的集合。

2 最优解算法

经典同类机排序问题是本文所研究问题的一种特殊情形,因此已有的经典问题的最优算法对研究本文的问题具有重要的借鉴意义。对于经典的同类机排序问题,Gonzalez 和 Sahni 早在 1978 年给出了线性时间的最优算法,记作 GS 算法^[12]。在经典同类机排序问题中,给定 n 个工件的工件集 $\{p_1, p_2, \dots, p_n\}$ 和三台机器 $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$,其中 $p_1 \geq p_2 \geq \dots \geq p_n$,三台同类机的速度分别为 $\{s_1, s_2, s_3\}$ 且 $s_1 \geq s_2 \geq s_3$,由 GS 算法可得最优目标值为

$$C_{\max} = \max \left\{ \frac{p_1}{s_1}, \frac{p_1 + p_2}{s_1 + s_2}, \frac{\sum_{j=1}^n p_j}{\sum_{j=1}^3 s_j} \right\}.$$

为方便后续算法的描述,记

$$\omega_1 = \frac{r_1^{t_1}}{s_1}, \omega_2 = \frac{r_2^{t_2}}{s_2}, \omega_3 = \frac{\sum_{j=3}^q r_j^{t_j}}{s_3},$$

$$\omega_4 = \frac{r_1^{t_1} + r_2^{t_2}}{s_1 + s_2}, \omega_5 = \frac{\sum_{j=2}^q r_j^{t_j}}{s_2 + s_3}, \omega_6 = \frac{\sum_{j=1}^q r_j^{t_j}}{s_1 + s_2 + s_3}.$$

在给出本文主要算法之前,先给出一个算法

A_0 , 该算法用来加工所有 Reduce 任务, 其中步骤 c) 中对于任务在机器上的加工方式与 GS 算法一致。

a) 令 $W = \cup_{1 \leq j \leq n} R_j$, e_i 表示工件在机器 σ_i ($i = 1, 2, 3$) 上的完工时间。

b) 整理 W 中的任务得到 $r_1^{t_1} \geq r_2^{t_2} \geq \dots \geq r_q^{t_q}$ 。

c) 根据 ω_i 的大小分以下情况考虑, $1 \leq i \leq 6$ 。

c1) 若 $\omega_1 > \omega_4, \omega_1 > \omega_6$ 且 $\omega_2 > \omega_5$, 则将 $r_1^{t_1}$ 和 $r_2^{t_2}$ 分别安排在第一台和第二台机器上加工, 剩下所有的 Reduce 任务放在第三台机器上加工。此时有 $e_i = \omega_i, i = 1, 2, 3$ 。

c2) 若 $\omega_1 > \omega_4, \omega_1 > \omega_6$ 且 $\omega_2 \leq \omega_5$, 则将 $r_1^{t_1}$ 安排在第一台机器上加工, 将 $r_2^{t_2}$ 及剩下所有的 Reduce 任务放在第二和第三台机器上加工。此时有 $e_1 = \omega_1$ 和 $e_2 = e_3 = \omega_5$ 。

c3) 若 $\omega_4 > \omega_1, \omega_4 > \omega_6$, 则将 $r_1^{t_1}$ 和 $r_2^{t_2}$ 安排在前两台机器上加工, 剩下所有的任务放在第三台机器上加工。此时有 $e_1 = e_2 = \omega_4$ 和 $e_3 = \omega_3$ 。

c4) 若 $\omega_6 > \omega_1, \omega_6 > \omega_4$, 则将所有 Reduce 任务放在三台机器上加工。此时机器的完工时间为 $e_1 = e_2 = e_3 = \omega_6$ 。

算法 A_0 的执行情况见图 1(a)–(d), 它们分别给出了四种情况下关于 Reduce 任务的排序结果。

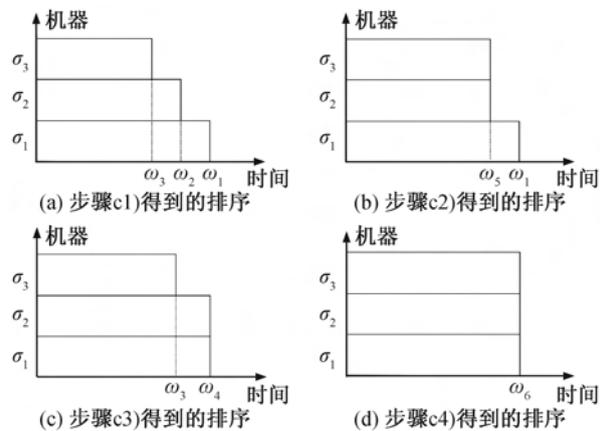


图 1 Reduce 任务排序结果

接下来给出本文所研究问题的最优解算法, 记作 A。

算法 A:

a) 用算法 A_0 得到所有 $\cup_{1 \leq j \leq n} R_j$ 中的任务的排序;

b) 若 $\omega_6 > \omega_1, \omega_6 > \omega_4$, 则将所有 Map 任务平均安排到三台处理机上同时加工, 转入 f)。否则,

进入 c);

c) 将 M_{t_1} 尽可能早的安排到时间 e_1 之后;

d) 将 M_{t_2} 尽可能安排在空闲时间 $[e_2, e_1]$ 中的机器上, 若没有空闲, 则尽可能早的安排到时间 e_1 之后;

e) 将剩余的全部 Map 任务 \bar{M} 安排在 e_1 之前的空闲时间, 如果 e_1 之前没有多余的空闲, 则尽可能早的安排到时间 e_1 之后;

f) 按照 Map 部分在前, Reduce 部分在后, 将得到的排序顺序互换, 停止。

定理 1 给出了问题的最优解的下界, 后续将证明算法的目标函数值与下界相等, 进而证明本文给出的算法是最优算法。

定理 1 问题的最优解下界 LB 至少为

$$LB = \max \left\{ \frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 s_j}, \max_{1 \leq i \leq 2} \{f_i\} \right\} \quad (1)$$

$$\text{其中 } f_i = \frac{\sum_{j=1}^i M_{t_j} + \sum_{j=1}^i r_{t_j}^{t_j} + e_i \left(\sum_{j=i+1}^3 s_j \right)}{\sum_{j=1}^3 s_j}.$$

证明: 将 Map 任务和 Reduce 任务平均分配到三台机器上, 很容易得到算法 A 的目标值至少是

$$\frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 s_j}.$$

下面证明算法 A 的目标值至少是 $f_i, i = 1, 2$ 。

对任意 $1 \leq i \leq 2$, 考虑 $J_1 = \{r_1^{t_1}\} \cup M_{t_1}, J_2 = \{r_1^{t_1}, r_2^{t_2}\} \cup (M_{t_1} \cup M_{t_2})$ 的最优排序。令 z_i^* 为 J_i 的最优解, 先证明对 J_1 存在一个最优排序, 使得 $\{r_1^{t_1}\}$ 安排在第一台机器上, 则有 $M_{t_1} + r_1^{t_1} \leq z_1^* \sum_{j=1}^3 s_j - (s_2 + s_3)e_1$, 即

$$z_1^* \geq \frac{M_{t_1} + r_1^{t_1} + e_1(s_2 + s_3)}{\sum_{j=1}^3 s_j} =$$

$$\frac{M_{t_1}}{\sum_{j=1}^3 s_j} + r_1^{t_1} = f_1.$$

对于 J_2 , 则存在一个最优排序使得 $\{r_1^{t_1}, r_2^{t_2}\}$ 安排速度最快的第一和第二台机器上, 则有 $M_{t_1} + M_{t_2} + r_1^{t_1} + r_2^{t_2} \leq z_2^* \sum_{j=1}^3 s_j - s_3 e_2$, 即 $z_2^* \geq \frac{M_{t_1} + M_{t_2} + r_1^{t_1} + r_2^{t_2} + e_2 s_3}{\sum_{j=1}^3 s_j} = f_2$ 。

综上所述, 算法 A 的目标值至少为 f_i 。

定理 2 算法 A 的目标函数值满足 $C_A = LB$, 因此该算法是最优的。

证明:记 c_1 为算法 A 安排完 Reduce 任务 $\{r_1^1\}$ 和 Map 任务 M_{t_1} 后的完工时间, c_2 表示算法 A 安排完 Reduce 任务 $\{r_1^1, r_2^2\}$ 和 Map 任务 $M_{t_1} \cup M_{t_2}$ 后的完工时间,分情况讨论:

a) $\omega_1 > \omega_4$ 且 $\omega_1 > \omega_6$, 此时将 M_{t_1} 放在 e_1 之后尽可能早的位置, 可得

$$c_1 = e_1 + \frac{M_{t_1}}{\sum_{j=1}^3 s_j} = \frac{M_{t_1} + e_1 \sum_{j=1}^3 s_j}{\sum_{j=1}^3 s_j} = \frac{M_{t_1} + e_1 s_1 + e_1 (s_2 + s_3)}{\sum_{j=1}^3 s_j} = \frac{M_{t_1} + r_1^1 + e_1 (s_2 + s_3)}{\sum_{j=1}^3 s_j} = f_1.$$

接下来分两个情形讨论:

a1) $\omega_2 > \omega_5$. 若 $t_2 = t_1$, 则 $c_2 = c_1 = f_1$. 最后考虑 \tilde{M} , 若所有任务在 e_1 之前加工, 则有 $C_A = c_1 = f_1$, 反之, $C_A = \frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 s_j}$, 见图 2(a)–(b).

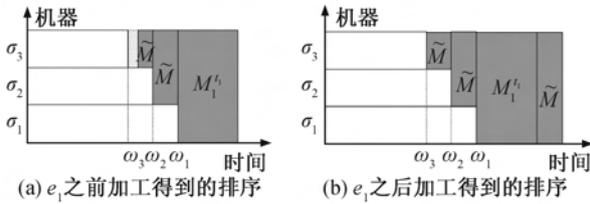


图2 $t_2 = t_1$ 时 Map 任务排序

若 $t_2 \neq t_1$, 将 M_{t_2} 分配到空闲时间 $[e_2, e_1]$ 内, 若 $\frac{M_{t_2}}{s_2 + s_3} > e_1 - e_2$, 则由算法 A 第 d) 步可知, 先将 M_{t_2} 安排在 $[e_2, e_1]$ 之间的空闲时间, 剩余的工件放在 e_1 之后尽可能早的位置, 此时

$$c_2 = \frac{M_{t_1} + M_{t_2} + r_1^1 + r_2^2 + e_2 s_3}{\sum_{j=1}^3 s_j} = f_2.$$

对于 \tilde{M} , 若所有任务在 e_1 之前加工, $C_A = c_2 = f_2$, 反之, $C_A = \frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 s_j}$, 见图 3(a)–(b).

(b). 另一方面, 若 $\frac{M_{t_2}}{s_2 + s_3} \leq e_1 - e_2$, 此时 $c_2 = c_1 = f_1$, 最后考虑 \tilde{M} , 若所有任务在 e_1 之前加工, $C_A = c_1 = f_1$, 反之, $C_A = \frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 s_j}$, 见图 3(c)–(d).

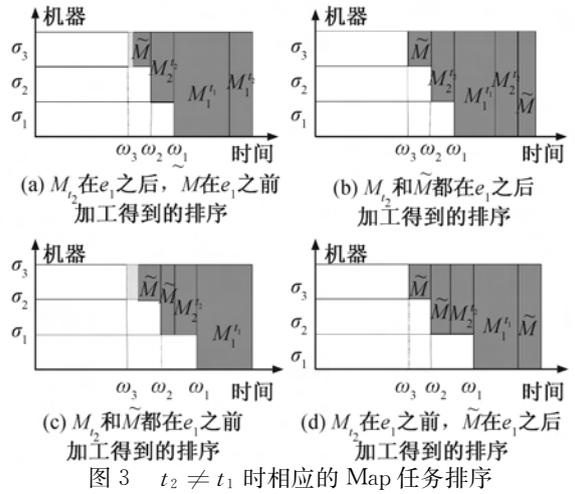


图3 $t_2 \neq t_1$ 时相应的 Map 任务排序

a2) $\omega_2 \leq \omega_5$, 此时若 $M_{t_2} \cup \tilde{M}$ 中所有的 Map 任务能在 e_1 之前加工, 则有 $C_A = f_1$, 否则不难得到

$$C_A = \frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 s_j}, \text{ 见图 4.}$$

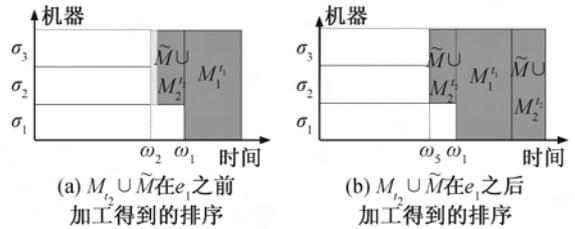


图4 $\omega_2 \leq \omega_5$ 时的排序

b) $\omega_4 > \omega_1$ 且 $\omega_4 > \omega_6$. 此时

$$c_1 = c_2 = e_1 + \frac{M_{t_1} + M_{t_2}}{\sum_{j=1}^3 s_j} = \frac{M_{t_1} + M_{t_2} + e_1 (s_1 + s_2) + e_1 s_3}{\sum_{j=1}^3 s_j} = \frac{M_{t_1} + M_{t_2} + r_1^1 + r_2^2 + e_2 s_3}{\sum_{j=1}^3 s_j} = f_2.$$

对于 \tilde{M} , 若所有任务在 e_1 之前加工, 则有 $C_A = f_1 = f_2$, 否则不难得到 $C_A = \frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 s_j}$, 见图 5.

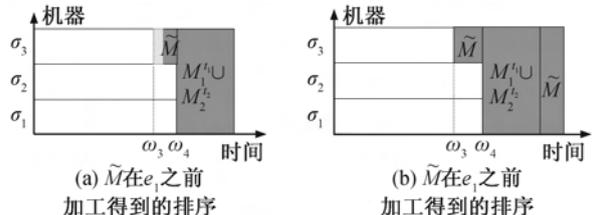


图5 $\omega_4 > \omega_1$ 且 $\omega_4 > \omega_6$ 时的排序

c) $\omega_6 > \omega_1$ 且 $\omega_6 > \omega_4$ 。此时由算法 A_0 可得, 安排完所有 Reduce 任务 $\cup_{1 \leq j \leq n} R_j$ 后三台机器的完工时间相等, 即 $e_1 = e_2 = e_3 = \frac{\sum_{j=1}^n R_j}{\sum_{j=1}^3 S_j}$ 。同时, 由算

法可知, 所有 Map 任务也将平均分配到三台机器上, 则有 $C_A = \frac{\sum_{j=1}^n (M_j + R_j)}{\sum_{j=1}^3 S_j}$ 。

综上所述, 由定理 2 得出结论 $C_A = LB$ 且算法 A 是最优的。

3 结 论

本文主要研究三台同类机 MapReduce 排序问题, 目标是极小化最大完工时间, 针对 Map 任务可分和 Reduce 任务可中断的情况, 设计了最优解算法。后续研究可以考虑一般的 m 台同类机情形的最优算法以及 Reduce 任务不可中断的情形。

参考文献:

- [1] Dean J, Ghemawant S. MapReduce: Simplified data processing on large clusters[J]. Communications of the ACM, 2008, 51(1):107-113.
- [2] Isard M, Prabhakaran V, Currey J, et al. Quincy: Fair scheduling for distributed computing clusters [C]// Proceedings of the ACM SIGOPS 22nd Symposium on Operating Systems Principles, New York: IEEE, 2009: 261-276.
- [3] Gufler B, Augsten N, Reiser A, et al. Load balancing in mapreduce based on scalable cardinality estimates[C]// In Data Engineering (ICDE) 2012 IEEE 28th

International Conference on, Italy: IEEE, 2012: 522-533.

- [4] Bechini A, Marcelloni F, Segatori A. A MapReduce solution for associative classification of big data [J]. Information Sciences, 2015, 332:33-55.
- [5] Zhu Y, Jiang Y, Wu W, et al. Minimizing makespan and total completion time in MapReduce-like systems [C]// In INFOCOM'14. IEEE, 2014:2166-2174.
- [6] Jiang Y, Zhu Y, Wu W, et al. Makespan minimization for MapReduce systems with different servers [J]. Future Generation Computer Systems, 2017, 67:13-21.
- [7] 周维. 若干 MapReduce 排序问题的算法研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017:5-11.
- [8] Jiang Y, Zhou W, Zhou P. An optimal preemptive algorithm for online MapReduce scheduling on two parallel machines[J]. Asia-Pacific Journal of Operational Research, 2018, 35(3):1850013.
- [9] Luo T, Zhu Y, Wu W, et al. Online makespan minimization in MapReduce like systems with complex reduce tasks [J]. Optimization Letters, 2017, 11(2): 271-277.
- [10] Chen C, Xu Y, Zhu Y, et al. Online MapReduce scheduling problem of minimizing the makespan [J]. Journal of Combinatorial Optimization, 2017, 33(2): 590-608.
- [11] Le Y, Liu J, Ergun F, et al. Online load balancing for MapReduce with skewed data input [C]//IEEE INFOCOM 2014 - IEEE Conference on Computer Communications. IEEE, 2014:2004-2012.
- [12] Gonzalez T, Sahni S. Preemptive scheduling of uniform processor systems[J]. Journal of the Acm, 1978, 25: 92-101.

(责任编辑:康 锋)



三聚氰胺甲醛树脂改性羟基封端 聚二甲基硅氧烷的性能

董月本, 裴克梅

(浙江理工大学化学系, 杭州 310018)

摘要: 为了提高羟基封端的聚二甲基硅氧烷的热稳定性, 采用三聚氰胺甲醛乙阶预聚体对羟基封端的聚二甲基硅氧烷进行改性, 以热重和红外分析改性前后的聚二甲基硅氧烷, 同时考察三聚氰胺与甲醛物质的量比、pH 值、温度以及催化剂种类等因素对改性产物储存稳定性以及游离甲醛含量的影响。结果表明: 当三聚氰胺/甲醛物质的量比为 1:3、pH 值为 8.5、温度为 80.0 °C 及催化剂为乙醇胺时, 聚二甲基硅氧烷的失重率由改性前的 350.0 °C 完全失重, 降低至改性后的 370.0 °C 失重 50.00%, 且改性物的溶液稳定, 游离甲醛的含量仅为 0.68%。

关键词: 羟基封端甲基硅氧烷; 三聚氰胺甲醛树脂; 乙阶预聚体; 热稳定性; 游离甲醛含量

中图分类号: TQ323.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 07-0532-05

Study on properties of hydroxy-terminated polydimethylsilane modified with melamine-formaldehyde

DONG Yueben, PEI Kemei

(Chemistry Department, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To improve the thermal stability of hydroxy-terminated polydimethylsilane, hydroxy-terminated polydimethylsilyl was modified with melamine formaldehyde B-stage prepolymer. Thermochromic and infrared analysis were conducted on polydimethylsiloxane before and after modification. The effect of molar ratio of melamine and formaldehyde, pH value, temperature and catalyst type on the storage stability and free formaldehyde content of modified products was studied. The results show that under the conditions of amount ratio of melamine/formaldehyde of 1:3, pH of 8.5, temperature of 80.0 °C, and ethanolamine as catalyst, the weight loss rate situation of polydimethylsiloxane changes from 100% weight loss at the temperature 350.0 °C before modification into 50% weight loss at the temperature 370.0 °C. Besides, the modified solution is stable and the content of free formaldehyde is only 0.68%.

Key words: hydroxyl-terminated polydimethylsilane; melamine-formaldehyde resin; B-stage prepolymer; thermal stability; free formaldehyde content

0 前言

α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 是 RTV 硅橡胶中重要的组成成分之一^[1], 其是以 Si—O 键

为主链且硅原子上连着甲基有机侧基的高分子化合物, 兼具无机和有机聚合物的特性。由于 Si—C 键具有共轭效应, 即使在 Si—C 键的键能 (318 kJ/mol) 要小于 C—C 键的键能的情况下, Si—C 键的稳定性仍

收稿日期: 2018-12-06 网络出版日期: 2019-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21673208); 浙江省自然科学基金项目 (LY16B070009)

作者简介: 董月本 (1993—), 男, 安徽天长人, 硕士研究生, 主要从事胶黏剂制备与开发方面的研究。

通信作者: 裴克梅, E-mail: xiaopei027@sina.com

高于C—C键;因此,以Si—C键为主链的硅橡胶比以C—C键为主链的橡胶的热稳定性要高。但是现代科技的不断发展对硅橡胶的使用温度提出了更高要求,例如,电视机中的高压帽用硅橡胶在耐250.00℃高温以上才能使用,超音速飞机上的热空气导管要在300℃下长期使用^[2-4],这使具有耐高温阻燃性能的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷亟待开发。

目前,提高 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷耐热性能的方法已有研究报道。Zhong等^[5]将以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-10-氧化物(DOPO)为主要成分的化合物与PDMS结合,因DOPO具有较高热稳定性从而可提高PDMS的热稳定性。Li等^[6]采用甲基膦酸二甲酯和季戊四醇为主要成分与PDMS反应,利用季戊四醇高热稳定性来提高PDMS的热稳定性。三聚氰胺甲醛树脂分子因其分子中三聚氰胺的分子量较高以及具有三嗪环大分子环,且含氮量大^[7],在受热时不易燃烧^[8-9]。因此,本文通过三聚氰胺甲醛树脂对 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行改性,利用三聚氰胺甲醛树脂优异的阻燃性从而提高 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的耐热性能。

1 实验

1.1 实验材料

三聚氰胺(分析纯,杭州高晶精细化工公司); α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(工业级,江南纺织材料有限公司);甲醛(分析纯,杭州高晶精细化工公司);乙醇胺(分析纯,杭州高晶精细化工公司);氢氧化钾(分析纯,杭州高晶精细化工公司);氢氧化钠(分析纯,杭州高晶精细化工公司)。

1.2 实验仪器

DF-101S型集热式加热搅拌器(常州普天仪器制造有限公司);Nexus型傅里叶红外光谱仪(美国热电公司);PYRIS-1型热重分析仪(美国柏金—埃默默公司);TG16-WS型离心机(长沙湘智离心机仪器有限公司)和SZCL-2型磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司)。

1.3 改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的合成

按计量将已称量好的甲醛、三聚氰胺和羟基封端的聚二甲基硅氧烷加入插有温度计、冷凝管和转子的250 mL三口烧瓶中,开动搅拌,加入碱性催化剂调节pH值,在水浴条件下反应至终点(即当反应液滴入清水中显云雾状时为反应终点),降温到室温后放料。

1.4 测试与表征

1.4.1 改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的FT-IR表征

采用压片法制备试样即在压制好的KBr片上,通过涂膜法对合成得到的三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行测试,用Nexus型傅里叶红外光谱仪进行表征分析,通过对红外光谱图的分析,推断出其内部结构。红外光谱扫描范围为4000~400 cm^{-1} 。

1.4.2 游离甲醛含量的测定

根据GB/T 14074—2006《木材胶粘剂及其树脂检验方法》的规定进行测定,测定过程平行进行两次。具体操作:0℃下,将试样中游离甲醛,与半缩醛以及过量的亚硫酸钠溶液反应,消耗掉试样中游离甲醛和半缩醛;过量的亚硫酸钠则用碘溶液进行滴定;羟甲基磺酸盐采用碳酸钠溶液进行分解,再用碘溶液滴定亚硫酸钠。

1.4.3 热重分析

采用热重分析仪测定三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷样品的热重曲线。测试条件为 N_2 气氛下,升温速率10℃/min,升温范围25.0~800.0℃。

1.4.4 外观测定

目测,观察并记录合成产物由无色透明变为固体膏状的时间。

1.4.5 树脂混浊点测定

三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷反应,根据反应的程度,可以分为甲阶、乙阶和丙阶三个阶段。甲阶树脂就是指在凝胶点之前得到的产物;乙阶树脂是反应程度P接近凝胶点PC时的产物;丙阶树脂是高度交联后得到的不溶不熔体型缩聚物。其中通常将甲阶与乙阶树脂称为预聚物。

取1~2 mL反应到一定程度的树脂溶液加入到的装有200 mL冷水的250 mL烧杯中,若此时冷水中刚好出现白色丝状且可溶解的现象,说明反应程度略大于乙阶预聚体树脂的反应程度,此时的反应产物主要是二甲基醚产物。混浊点法能够较好的判断出反应程度的方法。此方法即简单又易操作。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对聚合物游离甲醛以及反应时间的影响

2.1.1 三聚氰胺/甲醛物质的量比对体系的影响

为了得到三聚氰胺与甲醛的较优物质的量比

($n_M:n_F$),以提高聚合物合成效率以及优化聚合物的性能,本实验在 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为 20%、pH 为 8.5 以及反应温度为 80.0 °C 的条件下,探讨体系中三聚氰胺与甲醛的不同物质的量比下进行聚合,对聚合物性能的影响。

表 1 是物质的量比对合成树脂状态及游离甲醛含量的影响。从表 1 中可以得出:当三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:2 时,聚合物出现分层,说明三聚氰胺没有完全参与反应,没有得到均一且稳定的液体;当三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:3 时可以得到均一且稳定的液体,比例进一步增加时,产物溶液依然均一稳定;同时,随着甲醛用量的增加,游离甲醛的含量也不断增加。但是体系中游离甲醛的含量增加,这既不利于甲醛的充分利用也不利于后期产品的使用,同时甲醛对人本身健康以及空气环境有较大的危害。综合考虑上述因素,本文认为采用三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:3 较合适。

表 1 不同物质的量比下合成树脂的状态及游离甲醛含量

$n_M:n_F$	温度/°C	pH 值	聚合物状态	游离甲醛含量/%
1:1			分层	—
1:2			分层	0.42
1:3	80.0	9	均一	0.65
1:4			均一	1.65
1:5			均一	3.14

2.1.2 pH 值对体系的影响

三聚氰胺与甲醛的物质的量比固定为 1:3、 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为 20% 和反应温度为 80.0 °C 的条件下,探讨了体系的酸碱度对乙阶预聚体反应终点的影响。

表 2 展示了不同 pH 值下合成反应的终点时间。从表 2 中可以得出(反应终点时间即混浊点):体系在不同的酸碱度下,其到达乙阶预聚体反应终点所需时间不同,且随着体系 pH 值越大,所需时间越长;体系 pH 值为弱酸性或中性时,聚合速度太快,同时在此条件下很容易形成氢键作用,使得聚合物形成凝胶化;当体系为强碱且 pH 值大于 10 时,体系中的甲醛的康尼查罗(Cannizzaro)反应(1)^[10]为主要反应:



这使得体系中参与聚合反应的甲醛减少,从而影响反应速度和效率。

另外,本文还研究了相同的 $n_M:n_F$ 和温度条件下,体系在不同 pH 值下游离甲醛的含量,如图 1 所

表 2 不同 pH 值下合成反应的终点时间

$n_M:n_F$	温度/°C	pH 值	终点时间/min
1:3	80.0	6	<10
		7	30
		8	50
		9	80
		10	>120

示。当 pH 值在 6~9 时,随着 pH 值的增大,体系中的游离甲醛含量减少;pH 值在 9~10 时,随着 pH 值的增大,体系中的游离甲醛含量增加。结合酸碱度对反应终点时间影响,本实验反应所采用的 pH 值控制在 8~9 之间,优选出 pH 为 8.5。

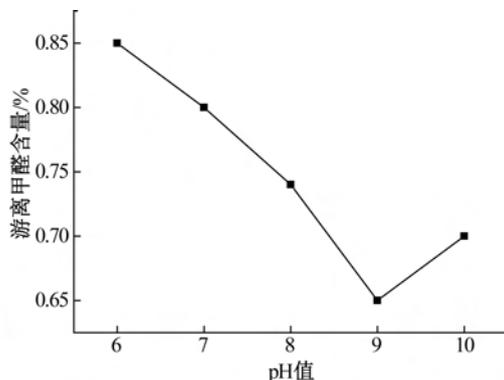


图 1 不同 pH 值下合成树脂的游离甲醛含量

2.1.3 反应温度对体系的影响

在确定三聚氰胺与甲醛的物质的量比以及体系酸碱度后,进一步探讨了反应温度对反应终点的影响,如表 3 所示。从表 3 中可以得到,温度在 50.0 °C 时,反应很慢,需要的反应时间大于 180 min,反应时间过长,反应效率低;当温度在 90.0 °C 时,反应很快,35 min 就可以结束反应。

表 3 不同反应温度下合成反应的终点时间

$n_M:n_F$	温度/°C	pH 值	终点时间/min
1:3	50.0		>180
	60.0		120
	70.0	8.5	90
	80.0		65
	90.0		35

图 2 显示了相同的 $n_M:n_F$ 和酸碱度条件下,体系在不同温度下的游离甲醛含量。由图 2 可知,伴随着温度的升高,体系中游离甲醛的含量会出现先减少后基本不变的现象,这是因为反应温度低时,反应不完全,导致甲醛不能完全参与反应使游离甲醛含量高;当反应温度在 90.0 °C 及以上时,聚合反应速率过快,产物的稳定性降低。因此结合反应温度对乙阶预聚体反应终点以及体系中游离甲醛的含

量影响,综合考虑,本实验反应温度采用在 70.0~90.0 °C 之间,优选出反应温度为 80.0 °C。

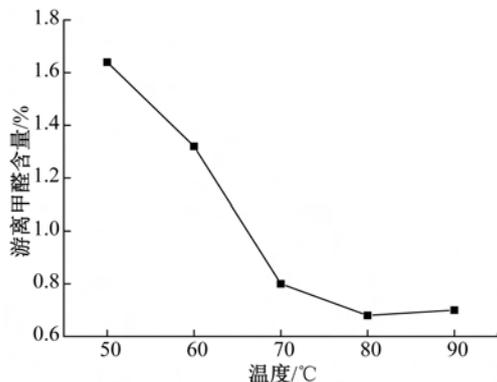


图2 不同反应温度下合成树脂的游离甲醛含量

2.1.4 催化剂种类对体系的影响

在三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:3、 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为 20%、pH 值为 8.5 以及反应温度为 80.0 °C 的条件下,探讨了催化剂对反应的影响。表 4 中,从反应达到乙阶预聚体终点时间看,采用乙醇胺催化时反应稍快些,但与 NaOH 以及 KOH 两种催化剂时,反应时间差距不大,且都在适合时间内;从合成聚合物的稳定性看,催化剂采用乙醇胺时可以得到稳定的溶液,而采用氢氧化钠和氢氧化钾时得不到稳定的溶液。出现两种不同现象的原因是:碱性催化剂分为无机碱(NaOH 和 KOH)以及有机碱(醇胺类),它们在反应过程中调节 pH,无机碱能迅速的调节 pH 但随着反应的进行其 pH 值降低,导致反应后期速率加快且得到的产物稳定性大大降低;而有机碱作为反应体系的催化剂时,反应体系的 pH 值能够保持基本不变,这就使得反应得到的产物稳定性明显的延长^[11-12]。因此,为了得到稳定的聚合物产物,本实验碱性催化剂采用乙醇胺有机碱类催化剂。

表4 不同催化剂种类下合成树脂的终点时间

催化剂种类	$n_M:n_F$	温度/°C	pH 值	终点时间/min
乙醇胺				65
NaOH	1:3	80.0	8.5	68
KOH				73

从 $n_M:n_F$ 、反应温度、反应时间、pH 值以及催化剂种类影响因素方面得到制备乙阶预聚体聚合物的优化工艺条件: $n_M:n_F$ 为 1:3、反应温度为 80.0 °C、反应时间为 65 min、pH 值为 8.5 以及碱性催化剂采用乙醇胺有机碱。

2.2 红外表征

图 3 是原料与改性 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧

烷红外光谱图。从图 3 中 a、b 和 c 的红外谱图中可得到:通过改性 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(c)与 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(a)以及三聚氰胺甲醛树脂(b)的红外图对比分析得到:1261 cm^{-1} 出对应于 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷中 Si—C 中 $\delta(\text{CH}_3)$ 的尖锐特征吸收峰;1361 cm^{-1} 和 812 cm^{-1} 处对应于三聚氰胺甲醛中三嗪环的面内和面外伸缩振动吸收峰;1580 cm^{-1} 处为三嗪环中 $\gamma(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$ 的特征吸收峰;2950 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰;1010 cm^{-1} 处为醚键($-\text{Si}-\text{O}-\text{C}$)的伸缩振动吸收峰,这就说明了三聚氰胺甲醛乙阶预聚体改性 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(c)中三聚氰胺甲醛的结构基团存在,并可以确定三聚氰胺甲醛树脂加入到了 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷这个体系中里面。

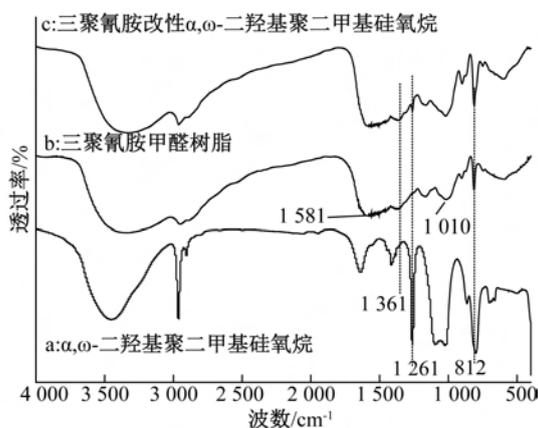


图3 原料与改性 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷红外光谱图

2.3 热重分析

图 4 是三聚氰胺甲醛树脂改性 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷热失重谱图。从图 4 可以看出,样品的失重可大致分为 25.0~270.4 °C、270.4~420.5 °C、420.5~605.2 °C 和 605.2~800.0 °C 四个区域。第一区域(室温~270.4 °C)共失重 24.35%,从 DTG 曲线上可以看出在 180 °C 左右质量损失最快,在这个温度区间内聚合物中体系中未完成反应的游离甲醛以及少量水分受热挥发或分解出来;第二区域(270.4~420.5 °C)共失重 27.56%,从 DTG 曲线上可以看出在 355.0 °C 左右质量损失最快,出现这个极值点应该是未参与反应的未改性 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷分解出来的甲醇、一氧化碳以及甲醛等小分子产生的^[8];第三区域(420.5~605.2 °C)共失重 16.29%,从 DTG 曲线上可以看出在 485.0 °C 左右质量损失最快,在这个温度区域内聚合物中交联大分子大量的醚键发生断裂,释放处甲醛等小分子链段;第四区域(605.2~

800.0 °C)共失重 12.17%,在这个温度区域内聚合物中交联大分子发生炭化以及其他元素燃烧放出大量的热量。从 TG 曲线中可以得到在 370.0 °C 之前样品就失重近 50%,聚合物的最终成碳率为 19.63%。从聚合物的 TG-DTG 谱图分析中可以得到,单纯的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷分解温度在 355.0 °C,乙阶三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷在 370.0 °C 时其失重率才近 50.00%。其结果说明三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷相较于单纯的 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷热稳定性有所提高。

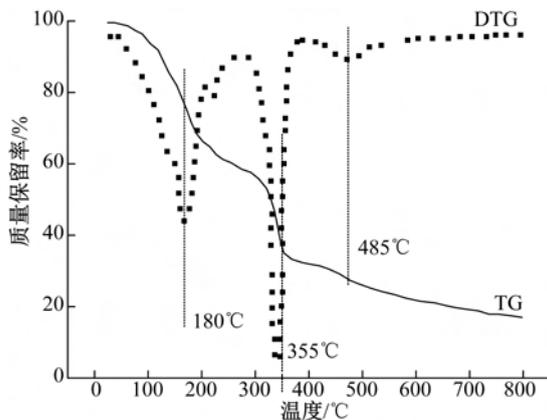


图4 三聚氰胺甲醛树脂改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷热失重图

3 结论

本文选取三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体对 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行改性,优化了改性聚合物的工艺条件,表征了改性后聚合物结构并进行分析,最后对改性聚合物进行热稳定性测试,主要得到以下结论:

a)三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体对 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷进行改性的最优化工艺条件为:三聚氰胺与甲醛的物质的量比为 1:3、 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷量为 20%、pH 值为 8.5 以及反应温度为 80.0 °C,催化剂采用乙醇胺有机碱以及乙阶预聚物反应时间为 65 min;

b)通过未改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷以及三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体改性后的 FT-IR 谱图的对比,说明三聚氰胺甲醛树脂已加入到 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷这个体系中;

c)通过未改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷以及三聚氰胺甲醛树脂乙阶预聚体 TG-DTG 热稳定

性能的对比得到,未改性 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的分解温度在 355.0 °C 而改性后的乙阶三聚氰胺甲醛 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷在 370.0 °C 时失重率才近 50%。明显提高了 α,ω -二羟基聚二甲基硅氧烷的热稳定性能。

参考文献:

- [1] 叶全明,王振波,王建红,等. 烷氧基封端硅油的合成及应用[J]. 杭州化工, 2017, 43(3): 17-21.
- [2] Baysal B M, Uyanik N, Hamurcu E E, et al. Styrene polymerization with a macroinitiator having siloxane units[J]. Journal of applied polymer science, 1996, 60 (9): 1369-1378.
- [3] 曾军,胡新高. 太阳能组件用单组分室温硫化硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料, 2017, 31(4): 263-267.
- [4] 魏乐愚,王程浩,游晶,等. 高性能航空 KH-CL-RTV-2 型硅橡胶胶粘剂的粘接工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2017, 26(10): 5-7.
- [5] Zhong H, Wu D, Wei P, et al. Synthesis, characteristic of a novel additive-type flame retardant containing silicon and its application in PC/ABS alloy[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(24): 10106-10112.
- [6] Li Q, Zhong H, Wei P, et al. Thermal degradation behaviors of polypropylene with novel silicon-containing intumescent flame retardant [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(6): 2487-2492.
- [7] 马超,齐鲁. 改性三聚氰胺甲醛树脂增强纤维素膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1): 114-116.
- [8] Merline D J. Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism[J]. Polymer Journal, 2012, 45 (4): 413-419.
- [9] Ren Y, Yuan D, Li W, et al. Flame retardant efficiency of KH-550 modified urea-formaldehyde resin cooperating with ammonium polyphosphate on polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 151: 160-171.
- [10] 琚晓晖,齐鲁. 有机硅改性三聚氰胺甲醛树脂的性能[J]. 纤维复合材料, 2006, 1: 12-14.
- [11] 李双. 乙二醇体系下三聚氰胺-甲醛树脂的合成与表征[J]. 热固性树脂, 2017, 32(4): 6-10.
- [12] 崔举庆,谢明君,杨苏,等. 二乙二醇醚增韧改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂的性能[J]. 林业工程学报, 2017, 2(6): 10-14.



二甲戊灵悬浮剂用三元磺酸盐分散剂的合成与性能

余 泉,董 强,裴克梅

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘 要:以甲基烯丙醇聚氧乙烯醚、甲基丙烯酸羟乙酯和对苯乙烯磺酸钠为单体合成一种能溶于水的梳状三元聚磺酸盐分散剂,研究该分散剂的分子结构、分散性能和润湿性能,用红外、核磁、凝胶色谱进行聚合物结构表征,用光散射粒度分析仪和视频接触角测定仪分别对分散后的粒径分布和润湿效果进行表征。结果表明:在聚磺酸盐分散剂添加量为10%时,Zeta 电位和悬浮率最佳,悬浮率能达到 $95.36\% \pm 1.08\%$,并且悬浮剂热贮前后平均粒径分别是 $0.796 \mu\text{m}$ 和 $1.125 \mu\text{m}$;稀释后在亲油和亲水叶片上的动态接触角衰减系数分别是 0.29 和 0.48。该聚磺酸盐分散剂能有效地吸附在二甲戊灵颗粒表面并产生静电作用和空间位阻作用,使制备的高浓度二甲戊灵悬浮体系稳定。

关键词:聚磺酸盐分散剂;二甲戊灵悬浮剂;热贮性能;分散性能;润湿性能

中图分类号:TQ314.255

文献标志码:A

文章编号:1673-3851(2019)07-0537-07

Synthesis and properties of ternary sulfonate dispersant for pendimethalin suspension

YU Xiao, DONG Qiang, PEI Kemei

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

Abstract: A water-soluble comb-like ternary polysulfonate dispersant was prepared by using methyl allyl alcohol polyoxyethylene ether, 2-hydroxyethyl methacrylate and styrene sulfonic sodium as the monomers. The molecular structure, dispersion and wetting properties of the dispersant were studied. The polymer structure was characterized by infrared, nuclear magnetic and gel chromatography. The particle size distribution and wetting effect were characterized by a video contact angle meter and a light scattering particle size analyzer. The results showed that when the amount of polysulfonate dispersant was 10%, the Zeta potential and suspension rate were the best, and the suspension rate could reach $95.36\% \pm 1.08\%$. The average particle size of the suspension before and after heat storage was $0.796 \mu\text{m}$ and $1.125 \mu\text{m}$, respectively. The attenuation coefficients of dynamic contact angle on lipophilic and hydrophilic leaves after dilution were 0.29 and 0.48, respectively. The polysulfonate dispersant can effectively adsorb on the surface of pendimethalin particles and provide electrostatic action and steric hindrance, so that the prepared high-concentration pendimethalin suspension system is stable.

Key words: polysulfonate dispersant; pendimethalin suspension; heat storage performance; dispersion properties; wetting performance

0 引言

二甲戊灵是一种杀草谱广、持续药效长的苯胺类选择性除草剂,但是在实际应用中发现,高浓度二甲戊灵悬浮剂在贮存过程中存在稳定性差,容易出现稠化、沉积、结块、析水等问题,影响悬浮剂的药效,而合理运用性能优良的分散剂是改善高含量二甲戊灵悬浮剂的稳定性的有效方法^[1]。目前,聚磺酸盐分散剂由于分散性能好、吸附能力强且对环境友好,已经开始广泛地应用到农药制剂中,但是其对高浓度二甲戊灵悬浮剂的分散效果研究还比较少。聚磺酸盐分散剂是阴离子型分散剂,不仅可以与固体颗粒表面的部分官能团形成氢键等作用力,对农药颗粒表面的吸附牢固,不容易发生从颗粒表面解吸而导致颗粒重新聚集或沉淀的现象,而且依靠空间位阻及静电斥力对固体颗粒的分散可以有效弥补小分子分散剂的不足,使二甲戊灵固体颗粒分散效果更好,提高悬浮稳定性^[2-3]。聚磺酸盐分散剂也具有特殊的梳状碳骨架结构,对二甲戊灵晶体表面具有强烈的亲和性,被吸附到晶体表面后能够起到抑制晶体长大的作用,这种特殊的结构也保证了其良好的分散性能^[4]。

聚磺酸盐分散剂的分子结构容易修改,主要通过改变侧链的种类和长度,改进的分子结构有助于最大限度地提高目标性能,满足不同应用的具体要求。目前,有很多学者研究了分散剂的结构与性能的关系,并将分散剂广泛应用于水泥、陶瓷、农药悬浮剂体系等领域^[5-7]。Wang等^[8]研究了不同长度的溶剂化链对分散性能的影响,发现中等长度的溶剂化链对体系的分散效果最好。Ran等^[9]也发现中等长度侧链对 Al_2O_3 悬浮液具有最佳的分散性能。孙亭亭等^[10]制备不同相对分子质量的聚苯乙烯-马来酞磺酸钠共聚物,发现磺酸基能够为除虫脲悬浮剂提供较大的静电作用,有利于提高农药颗粒的悬浮率。陈桢等^[2]和王利东等^[11]引入顺丁烯二酸酞单体,合成了含有亲水性基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 的高分子共聚物钠盐分散剂,使共聚物拥有更好的水溶性和更高效的抗硬水能力。徐妍等^[12-13]发现 $-\text{COO}^-$ 对疏水性固体颗粒表面的极性基团之间存在很强的氢键作用,有利于聚羧酸系分散剂吸附在固体颗粒表面。本文根据上述研究及分散机理,针对二甲戊灵悬浮体系存在的问题,设计了一种新型的聚磺酸盐分散剂结构,采用甲基烯丙醇聚氧乙烯醚、甲基丙烯酸羟乙酯和对苯乙烯磺酸钠为单体合

成一种能溶于水的梳状三元聚磺酸盐分散剂。聚磺酸盐分散剂结构中引入的亲油性强的基团如苯环和甲基等能有效地吸附于疏水性的二甲戊灵颗粒表面,引入的酯基能有效和二甲戊灵表面极性基团之间形成氢键;侧链引入的中等长度的聚氧乙烯醚链增加溶剂化链长度和吸附层厚度,增强了空间位阻作用;引入的磺酸根离子,使农药颗粒间带有相同电荷,离子化程度高具有较好的静电斥力和热稳定性;引入的羟基基团与水能够形成氢键,具有较好的热稳定性,有利于解决二甲戊灵悬浮剂在贮存过程中的稳定^[13-18]。通过合成聚磺酸盐分散剂,并对其结构性质、热稳定性、分散性能和润湿性能进行研究,为二甲戊灵悬浮体系的应用提供有理论支持。

1 实验

1.1 实验仪器和试剂

实验仪器:DF-101S集热式加热搅拌装置(常州普天仪器制造有限公司);傅立叶变换红外光谱仪(美国热电公司);WATO53958凝胶色谱仪(美国沃特斯公司);QBZY-1表面张力测定仪(上海方瑞仪器有限公司);Mastersizer2000散射光粒度分析仪(英国Malvern公司);FM40MK2 Easy Drop视频接触角测定仪(KRUSS GMBH Germany);CP114电子天平(奥豪斯仪器上海有限公司)。

实验试剂:苯乙烯磺酸钠(化学纯,阿拉丁试剂有限公司);甲基烯丙醇聚氧乙烯醚(工业级,济宁华凯树脂有限公司);甲基丙烯酸羟乙酯(工业级,济宁华凯树脂有限公司);过硫酸铵(化学纯,无锡市展望化工试剂有限公司);无水乙醇(化学纯,阿拉丁试剂有限公司);氢氧化钠(化学纯,阿拉丁试剂有限公司);1410道康宁消泡剂(工业级,广州市中万新材料有限公司);四氢呋喃(色谱纯,阿拉丁试剂有限公司)。

1.2 聚磺酸盐分散剂的制备

将50 mL比例为3:1的水和乙醇溶剂、0.010 mol甲基丙烯酸羟乙酯和0.050 mol对苯乙烯磺酸钠加入到250 mL四口烧瓶中,升温,滴加0.025 mol甲基烯丙醇聚氧乙烯醚和50 mL 8%的过硫酸铵溶液,控制滴定速度,反应过程中氮气保护和冷凝回流,反应3 h,停止加热,保温搅拌3 h。反应产物用透析袋纯化后经冷冻干燥,得到聚磺酸盐分散剂^[2,5-6]。聚磺酸盐分散剂制备路线如图1所示,制备得到纯化后的聚磺酸盐分散剂采用傅立叶红外光谱仪和核磁表征其结构。

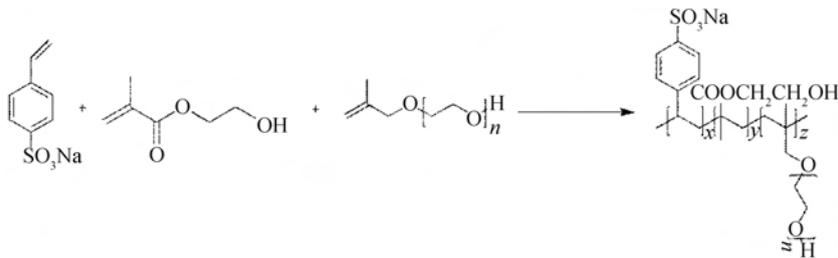


图1 聚磺酸盐分散剂制备路线

1.3 聚磺酸盐分散剂的分子量测定

采用凝胶渗透色谱检测聚磺酸盐聚合物分散剂的分子量,流动相是四氢呋喃,流速 1 mL/min,柱温 30 °C,检测器温度 40 °C,以聚苯乙烯为标准品制定校正曲线,配制 0.7% 的分散剂溶液,用孔径 0.450 μm 微孔滤膜过滤后进样,进样量为 25 μL。

1.4 二甲戊灵悬浮剂的制备

实验中采用湿法研磨粉碎工艺,即将 35% 原药与不同含量的聚磺酸盐分散剂、5% 乙二醇、1% 硅酸镁锂、0.2% 黄原胶、0.12% 苯甲酸钠、0.2% 消泡剂按比例转移至立式砂磨机研磨釜中,加入适量的去离子水,以体积比 1:1 加入研磨介质(氧化铝珠)研磨 2 h,过滤出料,得 35% 二甲戊灵悬浮剂。

1.5 悬浮率测定

悬浮率测定按 GB/T 14825—2006 中 4.2 进行。称取二甲戊灵悬浮剂 1 g,置于 50 mL (30±2) °C 标准硬水的 200 mL 烧杯中,用手摇荡作圆周运动,约每分钟 120 次,进行 2 min,将该悬浮剂在同一温度的水浴中放置 13 min,然后用 (30±2) °C 的标准硬水中将其全部洗入 250 mL 量筒中,并稀释至刻度线,盖上塞子,以量筒底部为轴心,将量筒在 1 min 内颠倒 30 次。打开塞子,再垂直放入无振动的恒温水浴中,避免阳光直射,放置 30 min。用吸管在 10~15 s 内将内容物的 9/10 悬浮液移除,不要摇动或者挑起量筒内的沉降物,确保吸管的顶端总在液面下几毫米处,烘干沉淀物后计算悬浮率 ω,计算方法见式(1)^[2]:

$$\omega/\% = 10(m_1 - m_2)/(9m_1) \times 100 \quad (1)$$

其中: m_1 是所取悬浮剂中有效成分的质量, g; m_2 是量筒底部 25 mL 悬浮剂中有效成分的质量, g; 10/9 是换算系数。

1.6 Zeta 电位测定

取少量二甲戊灵悬浮剂用去离子水稀释,用电位仪测定其 Zeta 电位,每个样品重复 3 次,取平均值。

1.7 粒径测定

取约 30 mL 35% 二甲戊灵悬浮剂于安瓿瓶中,

用高温火焰封口,于 (54±2) °C 恒温箱中放置 14 d。取出冷却至室温,测定热贮前后的粒径。

1.8 动态接触角测定

采用视频接触角测试仪测定稀释 50 倍后 35% 二甲戊灵悬浮剂在植物叶片上接触角值变化,测定 3 次。对动态接触角 θ 与时间的关系曲线作非线性的一阶衰减拟合^[19],见公式(2):

$$\theta = \theta_e + A e^{-Kt} \quad (2)$$

其中: θ_e 是平衡接触角, (°); A 是积分常数; K 是衰减速率常数。

2 结果与讨论

2.1 聚磺酸盐分散剂的结构表征及其性能

2.1.1 红外表征

图 2 为聚磺酸盐表面活性剂的红外光谱图。图 2 中光谱线 3480 cm^{-1} 处是由 -OH 的伸缩振动产生, 2874 cm^{-1} 处是 -CH 的伸缩振动, 1963 cm^{-1} 处是甲基丙烯酸羟乙酯中碳碳双键和酯基共轭, 1732 cm^{-1} 处是酯基的 -C=O-, 1033 cm^{-1} 处是磺酸基中 S=O 的非对称伸缩振动, 1115 cm^{-1} 处是醚键的特殊吸收峰, 948、843 cm^{-1} 处是对苯磺酸钠中苯环的指纹区。合成的聚磺酸盐表面活性剂在 1600~1660 cm^{-1} 区域内无吸收峰, 这表明 C=C 双键消失, 单体发生聚合反应, 生成了三元聚磺酸盐分散剂^[20-21]。

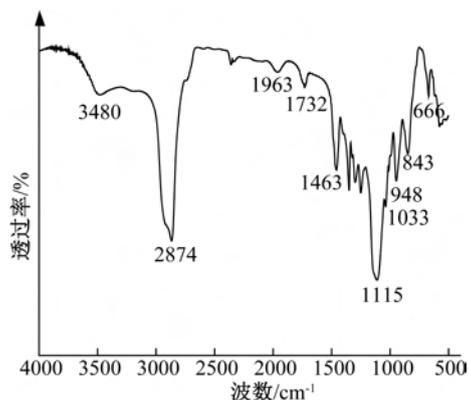


图2 聚磺酸盐分散剂的红外光谱图

2.1.2 核磁共振

图3为聚磺酸盐表面活性剂的核磁谱图。化学位移 $\delta=2.53$ ppm是DMSO溶剂的化学位移。对于聚磺酸盐共聚物, $\delta=7.00\sim 7.80$ ppm是苯环的化学位移, $\delta=3.41\sim 3.65$ ppm, $\delta=3.38$ ppm分别是 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ 和与醚键相连的 CH_2 化学位移。 $\delta=3.96$ ppm是与酯基相连的 CH_2CH_2 化学位移。主链上的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}$ 分别是 $\delta=1.10\sim 1.29$ ppm和 1.49 ppm。

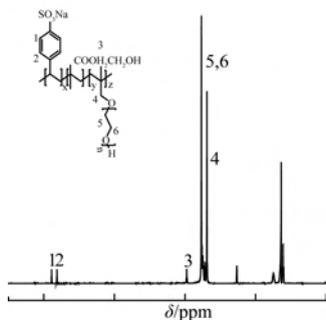


图3 聚磺酸盐分散剂核磁谱图

2.1.3 分子量表征

图4是聚磺酸盐分散剂的GPC曲线,表1为聚

表1 聚磺酸盐分散剂的凝胶色谱图中保留时间及分子量结果

保留时间/min	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_p/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_z/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_{z+1}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	分散指数(PDI)
14.1169	12371	15492	8891	18300	20396	1.25

2.1.4 Zeta 电位测定

图5为二甲戊灵悬浮剂颗粒表面Zeta电位与聚磺酸盐分散剂添加量的关系。从图5可看出,Zeta电位绝对值随分散剂添加量增大呈现先增大后趋于平稳的趋势。分散剂添加量小于7%时,由于分散剂在农药颗粒表面逐渐吸附,使Zeta电位绝对值增大且变化明显;添加量大于7%时,吸附趋于饱和,Zeta电位绝对值增大趋势变弱;最终在添加量为10%时达到最大,此时分散剂在颗粒表面达到饱和吸附;继续添加分散剂用量,Zeta电位趋于平缓。聚磺酸盐分散剂是阴离子型分散剂,吸附在二甲戊灵颗粒表面使表面带负电。聚磺酸盐分散剂添加量过少时,粒子表面未达到饱和吸附,粒子易发生团聚;随分散剂增多,颗粒间静电排斥力增大,分散效果较好,即Zeta电位绝对值也越大。所以聚磺酸盐分散剂的最佳添加量是10%^[23-25]。

2.1.5 悬浮率测定

图6是二甲戊灵悬浮剂悬浮率与聚磺酸盐分散剂添加量的关系。从图6可知,随着聚磺酸盐分散剂添加量的增加悬浮率先增大后减小,在聚磺酸盐

磺酸盐分散剂的保留时间及分子量结果。赵献增等^[22]研究发现异丙醇为移热溶剂合成了低分子量聚丙烯酰胺,异丙醇既有移热作用,也有一定的链转移作用,然后进一步发现使用乙醇为移热溶剂同样可以获得低分子量聚丙烯酰胺。所以本实验中乙醇是移热溶剂,同时也是聚磺酸盐共聚物的沉淀剂,改变溶剂比例会影响共聚物和溶剂间的溶解度参数,从而影响聚磺酸盐分散剂的分子量。实验结果表明,聚磺酸盐分散剂的分子量分布较窄,分子量能达到10000以上。通过以上分析可知,实验得到了目标产物。

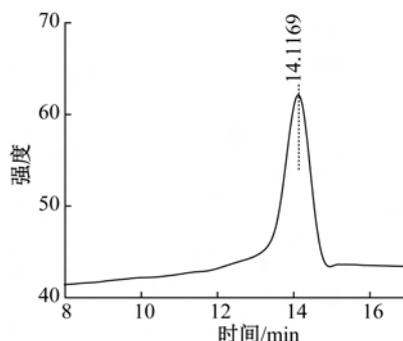


图4 聚磺酸盐分散剂的凝胶色谱图

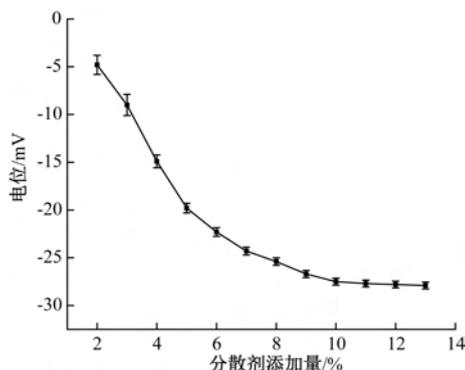


图5 聚磺酸盐分散剂添加量对Zeta电位的影响

分散剂添加量在10%~12%时,悬浮率达到最大。通过对悬浮率和Zeta电位测定可知聚磺酸盐分散剂对二甲戊灵颗粒具有较好的分散性能^[2],而且悬浮率能达到90%以上,有利于悬浮体系的贮存稳定性。

2.1.6 粒径及其分布测定

利用激光粒度仪研究了聚磺酸盐分散剂对二甲戊灵粒径的影响规律,结果如图7所示。经过Zeta电位测定后发现10%的聚磺酸盐分散剂的最佳添加量,在此基础上对一定范围内分散剂对粒径的影

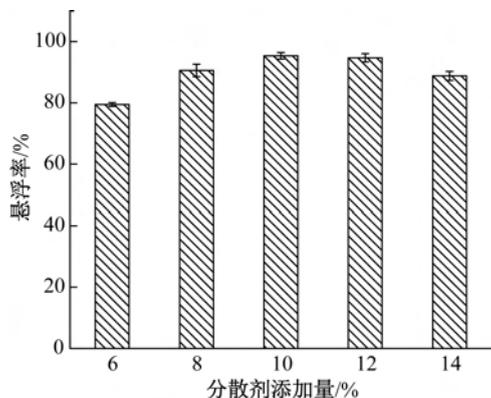


图6 聚磺酸盐分散剂添加量对悬浮率的影响

响进行研究,结果表明:经研磨后二甲戊灵固体颗粒的平均粒径 $36.285\ \mu\text{m}$;加入 5% 聚磺酸盐分散剂后测得平均粒径是 $20.508\ \mu\text{m}$,加入 10% 聚磺酸盐分散剂后测得平均粒径是 $0.796\ \mu\text{m}$,所以增加分散剂的添加量可以使二甲戊灵悬浮剂中固体颗粒的粒径减小。二甲戊灵原药熔点 $54\sim 58\ ^\circ\text{C}$,属于低熔点农药。二甲戊灵悬浮剂在实际应用中发现热贮后容易结晶,影响悬浮剂的稳定性。木质素磺酸盐、萘磺酸钠甲醛缩合物、烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯等常规农用分散剂均未解决热贮结晶的问题^[23]。35% 二甲戊灵悬浮剂热贮前后粒径分布如图 8 所示,可见热贮后测得平均粒径是 $1.125\ \mu\text{m}$,说明热贮过程中晶体未明显长大,这表明聚磺酸盐分散剂对二甲戊灵悬浮颗粒有较好的分散效果,同时能减弱了二甲戊灵颗粒热贮结晶的情况,适合在二甲戊灵悬浮剂中应用,为进一步解决二甲戊灵热贮不稳定问题的解决提供了可能^[2-6,24]。

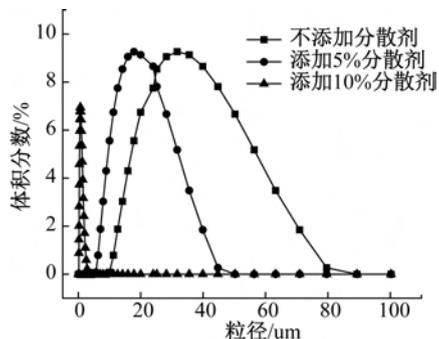


图7 聚磺酸盐分散剂的添加量对二甲戊灵粒径的影响

2.1.7 二甲戊灵悬浮剂在植物叶片上的铺展性能

图 9 和表 2 为实验测定的聚磺酸盐分散剂在紫甘蓝和黄瓜叶片上 35 s 内的动态铺展拟合曲线和相应的拟合公式。农药剂型对药液表面张力影响不显著,但加入不同表面活性剂却对表面张力影响显著,影响该剂型的农药在植物叶面上的铺展情况,也

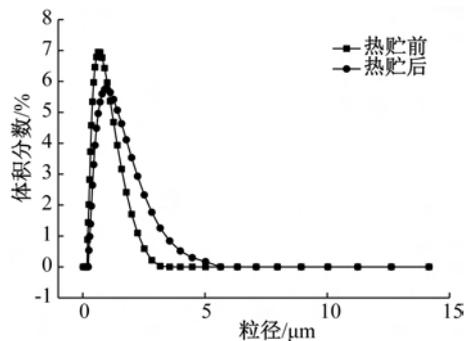


图8 热贮前后聚磺酸盐分散剂对二甲戊灵粒径的影响

影响该剂型农药在实际应用过程中的药效^[26-28]。图 9 表明在 10 s 左右该二甲戊灵悬浮剂就基本完全铺展,铺展速度很快。根据动态湿润模型公式得到表 2 中拟合方程。从表 2 可知聚磺酸盐分散剂含量 10% 的二甲戊灵悬浮剂在亲油性的紫甘蓝叶片上的衰减系数是 0.29,接触角降到 25° 以下;在亲水性的黄瓜叶片上的衰减系数是 0.48,接触角降到 20° 以下。加入表面活性剂后药剂与叶片的接触面积增大,有利于触杀性药剂二甲戊灵悬浮剂药效的发挥。从实验结果可知,单组份分散剂配制的二甲戊灵悬浮剂在亲水和疏水叶片上润湿性能优异,有利于提高二甲戊灵悬浮剂的药效。

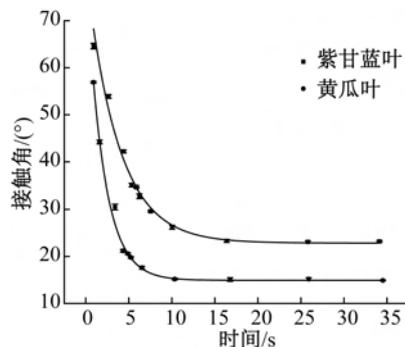


图9 聚磺酸盐分散剂配制的二甲戊灵悬浮剂在紫甘蓝和黄瓜叶面动态铺展拟合曲线

表2 聚磺酸盐分散剂配制的二甲戊灵悬浮剂的动态铺展拟合曲线

植物叶片类型	拟合公式	$\theta_e/(\ ^\circ)$	K	R^2
紫甘蓝	$\theta = 22.42 + 55.16e^{-0.29t}$	22.42	0.29	0.987
黄瓜	$\theta = 14.83 + 64.32e^{-0.48t}$	14.83	0.48	0.993

2.2 聚磺酸盐分散剂对二甲戊灵的分散机制

为了直观地分析聚磺酸盐分散剂对二甲戊灵颗粒的分散作用,对其分散机理进行模拟,如图 10 是二甲戊灵固体颗粒的化学结构式,图 11(a)—(d)是聚磺酸盐分散剂机理示意。根据功能分类,可以将聚磺酸盐分散剂结构分为两个部分:亲油和锚固基

团部分,该部分紧紧地吸附在固体颗粒表面;聚醚溶剂化链部分,该部分和水有很好的相容性。当吸附有聚磺酸盐分散剂的二甲戊灵固体颗粒粒子之间互相靠近时,就会由于溶剂化链的空间位阻和磺酸盐的静电作用而相互弹开,从而保证二甲戊灵固体颗粒能在分散介质中的稳定分散^[23]。二甲戊灵颗粒的分散很大程度上取决于聚磺酸盐分散剂的静电作用和溶剂化链的空间位阻作用,所以二甲戊灵悬浮液的分散稳定性随着聚磺酸盐分散剂的结构和带电荷量而变化^[20]。二甲戊灵颗粒表面的一NH一等极性基团与聚磺酸盐分散剂分子中—C=O极性基团之间存在较强的氢键作用,同时由于二甲戊灵是疏水性固体颗粒,二甲戊灵分子结构中存在甲基和苯环结构与含有苯环结构的聚磺酸盐分散剂通过疏水作用和 $\pi-\pi$ 堆积作用,使聚磺酸盐分散剂吸附于二甲戊灵颗粒表面。聚磺酸盐分散剂的磺酸基带负电荷,提供了静电作用,PEO侧链形成一定厚度的亲水性溶剂层,提供了空间障碍效应,从而使二甲戊灵分散体系具有较好的分散性能^[12-13,29]。

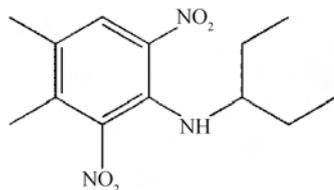


图10 二甲戊灵固体颗粒结构式

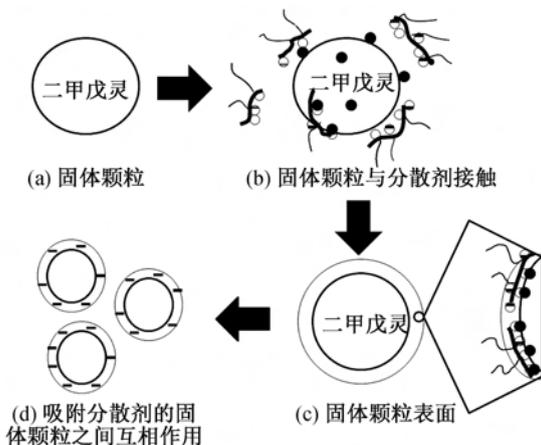


图11 聚磺酸盐分散剂有效分散二甲戊灵机理示意

3 结论

本文以甲基烯丙醇聚氧乙烯醚、甲基丙烯酸羟乙酯和对苯乙烯磺酸钠为单体,得到一种聚磺酸盐分散剂,并研究了二甲戊灵悬浮剂的分散及润湿性能,为悬浮剂的开发尤其是二甲戊灵悬浮剂研制中高效分散剂的研制和使用提供理论基础和实验支

持,得出了以下主要结论:

a)聚磺酸盐分散剂以甲基烯丙醇聚氧乙烯醚、甲基丙烯酸羟乙酯和对苯乙烯磺酸钠为单体,通过FT-IR、¹H-NMR和GPC对结构进行表征,结果表明合成了三元聚磺酸盐共聚物,相对分子量(M_w , M_n)分别是15492 g/mol和12371 g/mol, PDI为1.25。

b)聚磺酸盐分散剂一方面通过锚固基吸附在二甲戊灵原药颗粒表面,使颗粒表面带有电荷,增加颗粒间静电排斥力;另一方面亲水的溶剂化链伸入水中使颗粒间形成空间位阻作用,两者共同作用提高颗粒间的稳定性。实验结果表明在聚磺酸盐分散剂添加量达到10%时,二甲戊灵悬浮剂的Zeta和悬浮率能达到最佳,悬浮剂稳定性较好。

c)聚磺酸盐分散剂影响二甲戊灵悬浮剂的粒径。实验结果表明,在一定范围内分散剂含量越高粒径越小,并且在分散剂含量10%时热贮前后粒径变化不大,制备的二甲戊灵悬浮剂能长期处于稳定状态。

d)二甲戊灵悬浮剂稀释液能有效地在亲水和亲油叶片上铺展,这一特性有利于二甲戊灵悬浮剂药效的发挥。

参考文献:

- [1] 华乃震. 聚羧酸盐分散剂在农药剂型产品中的应用[J]. 农药, 2016, 55(1):1-8.
- [2] 陈桢,任天瑞. 丙烯酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸羟乙酯共聚物分散剂的合成及其应用[J]. 过程工程学报, 2008, 8(2):240-247.
- [3] 张斌,曹立冬,刘峰,等. 几种新型润湿分散剂在悬浮剂加工中的应用评价[J]. 农药学学报, 2014, 16(2):197-205.
- [4] 华乃震,林雨佳. 影响农药悬浮剂物理稳定性因素和对策: I [J]. 农药, 2012, 51(2):90-94.
- [5] Zhang G H, Zhu N, Li Y B, et al. Influence of side-chain structure of polycarboxylate dispersant on the performance of coal water slurry[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 161:1-7.
- [6] Zhu Y H, Fang F, Min Y H, et al. Comb-like polymer with sulfo groups and its dispersion and rheological properties in aqueous ceramic suspensions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(10):44563.
- [7] Akhlaghi O, Akbulut O, Menciloglu Y Z. Extensional rheology and stability behavior of alumina suspensions in the presence of AMPS-modified polycarboxylate ether-based copolymers [J]. Colloid and Polymer Science, 2015, 293(10):2867-2876.

- [8] Wang G Y, Bai Y Y, Ma X Y, et al. Effects of the PEG length of polycarboxylate-based terpolymers on their dispersion properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 225:333-338.
- [9] Ran Q P, Qiao M, Liu J P, et al. SMA-g-MPEG comb-like polymer as a dispersant for Al₂O₃ suspensions[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7):2447-2453.
- [10] 孙亭亭,张树芹,路福绥,等. 苯乙烯-马来酸酐共聚物对20%除虫脲悬浮剂分散稳定性的影响[J]. *应用化学*, 2012, 29(9):1046-1052.
- [11] 王利东,任天瑞,燕云峰,等. 羧酸盐磷酸盐共聚物分散剂合成及其分散性能[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(6):1193-1199.
- [12] 徐妍,孙宝利,马超,等. 超分散剂在去津颗粒表面吸附的XPS和SEM分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(9):2569-2573.
- [13] 徐妍,马超,贾然,等. 超分散剂在莠去津颗粒表面吸附的红外和拉曼光谱学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(3):640-643.
- [14] Lee W F, Chen Y J. Synthesis and swelling properties of 2-hydroxyethyl methacrylate-co-1-vinyl-3-(3-sulfopropyl)imidazolium betaine hydrogels[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 81(12):2888-2900.
- [15] Chiappisi L. Polyoxyethylene alkyl ether carboxylic acids: An overview of a neglected class of surfactants with multiresponsive properties[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 250:79-94.
- [16] Martínez-Balbuena L, Arteaga-Jiménez A, Hernández-Zapata E, et al. Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 247:178-184.
- [17] Zhang N N, Nguyen A V, Zhou C C. A review of the surface features and properties, surfactant adsorption and floatability of four key minerals of diasporic bauxite resources [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, 254:56-75.
- [18] 郭振豪,桂奇峰,张博,等. 聚羧酸盐和聚萘磺酸盐分散剂在高浓度水悬浮剂中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(7):1278-1285.
- [19] 张殿龙. 不同非离子表面活性剂的动态吸附铺展及对煤尘润湿机制的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2016:51-54.
- [20] Zhang G H, Zhu N, Zhu X D. Influence of polycarboxylate dispersants with different molecular structures on the performance of coal water slurry[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 32(12):1799-1805.
- [21] Peng X Y, Li X, Li Z L. Evaluation of the dispersing properties of polycarboxylate-type superplasticizers with different molecular weight in cement systems[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2013, 34(9):1265-1272.
- [22] 赵献增,朱靖,王冬梅,等. 甲酸钠链转移法合成超低分子量聚丙烯酰胺的研究[J]. *河南科学*, 2008, 26(2):163-165.
- [23] 张春华,卢忠利,李晶,等. 超分散剂在30%二甲戊灵SC配方开发中的应用[J]. *农药*, 2017, 56(9):638-641.
- [24] Bai Y Y, Ma X Y, Wang W X, et al. Synthesis, aggregation and dispersity properties of novels amphiphilic comb-like terpolymers [J]. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 526:40-47.
- [25] 邢雯,周一夫,田晓斌,等. 梳型聚羧酸盐分散剂的合成及其在吡虫啉水悬浮剂中的应用[J]. *过程工程学报*, 2014, 14(2):345-349.
- [26] 王波,宋坚利,曾爱军,等. 剂型及表面活性剂对农药药液在植物叶片上铺展行为的影响[J]. *农药学学报*, 2012, 14(3):334-340.
- [27] 卢向阳,徐筠,陈莉. 几种除草剂药液表面张力、叶面接触角与药效的相关性研究[J]. *农药学学报*, 2002, 4(3):67-71.
- [28] Lange A, Plank J. Optimization of comb-shaped polycarboxylate cement dispersants to achieve fast-flowing mortar and concrete [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(37):42529.
- [29] Gao R J, Yao Y, Wu H, et al. Effect of amphoteric dispersant on the dispersion properties of nano-SiO₂ particles [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(29):45075.

(责任编辑:唐志荣)



三角形配位构型碘化亚铜配合物的合成、结构与性质

王亚君, 宋 莉

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 对两个新颖的碘化亚铜配合物 $\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$ (配合物 1, 2-(二苯基膦)联苯) 和 $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (配合物 2, $\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3) = \text{三}(3\text{-甲氧基苯基})\text{膦}$) 的合成、晶体结构和性质进行了研究。配合物 1 和配合物 2 分别表现为单核、双核碘化亚铜配合物的结构类型。在配合物 1 和 2 的晶体结构中, 亚铜原子都表现为不同寻常的近乎平面的三角形配位构型, 推测其原因可能是由于膦配体较大的空间位阻效应所致。两配合物都表现了良好的热稳定性, 双核配合物 2 的热稳定性优于单核配合物 1。配合物 1 和 2 的紫外-可见吸收主要来自膦配体的 $\pi\pi^*$ 电子吸收跃迁, 配合物 1 和 2 的能隙值分别为 3.58、3.21 eV, 说明配合物 1 和 2 均属于半导体。

关键词: 碘化亚铜; 配合物; 膦配体; 三角形配位构型

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)07-0544-07

Syntheses, structures and properties of cuprous iodide complexes of triangle coordination geometry

WANG Yajun, SONG Li

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

Abstract: The syntheses, structures and properties of two new cuprous iodide complexes, $\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$ (2-(diphenylphosphino)-biphenyl) and $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{TPP}(\text{o}-\text{OCH}_3) = \text{tri}(3\text{-methoxyphenyl})\text{phosphine}$) were studied. The complex 1 ($\text{CuI}[2-(\text{Dpp})\text{bp}]_2$) and complex 2 showed structural styles of mononuclear and dinuclear cuprous iodide, respectively. In the crystal structures of complexes 1 and 2, cuprous atoms showed unusual near-planar triangle coordination geometry. This may be because of large steric-hinrance effect of phosphine ligand. The two complexes presented good thermal stability, and the thermal stability of dinuclear complex 2 was better than that of mononuclear complex 1. The UV-Vis absorption of the complexes 1 and 2 mainly came from the $\pi\pi^*$ electron transfer of the phosphine ligands. The band gaps of complexes 1 and 2 were 3.58 eV and 3.21 eV, respectively, indicating that the complexes belong to semiconductors.

Key words: cuprous iodide; complex; phosphine ligands; triangle coordination geometry

0 引言

金属有机配合物材料在有机发光二极管、化学传感器和发光电化学池等方面展现出引人注目的应

用前景^[1-3]。目前所研究的金属有机配合物材料主要集中于铱、铂等贵金属配合物,但由于这些贵金属来源稀少,价格昂贵,有毒性,这些问题极大地限制了其应用和发展^[1-3]。因此,探索开发新型的金属有

收稿日期: 2019-02-15 网络出版日期: 2019-04-01

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY16B030009); 浙江理工大学 521 人才计划

作者简介: 王亚君(1992—), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 主要从事配合物功能材料方面的研究。

通信作者: 宋 莉, E-mail: songli@zstu.edu.cn

机配合物材料具有重要意义。一价铜配合物材料具有廉价、低毒且环境友好等优点,特别是其中的碘化亚铜类配合物材料,表现出丰富的结构类型和优良的光学性能,受到越来越多的关注^[4-6]。

碘化亚铜类配合物材料是亚铜原子、卤素原子与其他有机或无机配体协同组装所形成的一类特殊的金属有机配合物材料。按照结构类型,碘化亚铜配合物可以分为单核、双核、三核、四核配合物等结构类型。其中,单核的碘化亚铜配合物中只含有一个铜原子,这种单核结构类型主要集中在不含卤素的离子型亚铜配合物中,在碘化亚铜配合物中发现相对较少^[7-8]。Ohara 等^[7]合成了一系列单核卤化亚铜配合物 $[\text{CuX}(4\text{-Mepy})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; 4\text{-Mepy}=4\text{-甲基吡啶}$),研究发现: Br 原子、I 原子表现出较明显的空间位阻效应,使得氮配体的构象发生改变,其中亚铜原子表现为四元配位的四面体配位构型。Anastasiadou 等^[8]以 2,2,5,5-四甲基咪唑啉-4-硫酮作为氮配体,以三苯基膦或三邻甲苯基膦为膦配体,与卤化亚铜组装得到了一系列单核配合物。在配合物的晶体结构中,当膦配体为三苯基膦时,配合物中的亚铜原子均以四元配位的扭曲四面体构型存在。而当膦配体为三邻甲苯基膦时,亚铜原子表现为三元配位的近平面三角形构型。在双核卤化亚铜配合物的研究中发现,最常见的结构类型为 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$ 型配合物,同时也有 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_2]$ 和 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_3]$ 型配合物^[9-11]。Leitl 等^[11]报道了一系列 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$ 型的卤化亚铜配合物,其中包括 $[\text{Cu}(\mu\text{-X})(\text{PNMe}_2)]_2$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$)和 $[\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{PNPy}_2)]_2$ 型配合物。在这些 $[\text{Cu}_2\text{X}_2\text{L}_4]$ 型配合物的晶体结构中,铜原子均采用了四面体配位构型。三核碘化亚铜配合物由于其亚稳性,报道的相对较少。Chen 等^[12]报道了若干 $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-X})(\mu\text{-X})_2(\mu\text{-dpmt})_2]$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}; \text{dpmt}=2,5\text{-双}[(\text{二苯基膦})\text{甲基}]\text{噻吩}$)三核亚铜配合物,其结构特征表现为通过一个三桥联和两个二桥联的卤素原子形成的梯形结构。在目前已经报道的碘化亚铜配合物中,研究最多的是具有四核结构类型的亚铜配合物。其中,最典型的是 $\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{py})_4$ 类及其相关配合物,在这些四核碘化亚铜配合物中,亚铜原子都是采用四面体配位构型,且存在明显的铜-铜间相互作用,对配合物的光学性质有较大的影响^[13-15]。

在碘化亚铜配合物的结构中,亚铜原子的配位模式主要表现为三角形配位构型、四面体配位构型等。其中,四面体配位构型是亚铜原子主要的配位

构型,而刚性的平面三角形配位构型较为少见。据已报道的研究^[16-17]发现,亚铜原子采用四面体配位构型时,其配位构型在配合物的激发态容易发生畸变,畸变为平面四边形的配位构型,在畸变的过程中,会以热能的形式损耗掉较多能量,从而造成荧光量子产率降低等问题。而当亚铜原子采用刚性的三角形配位构型时,其配位构型在配合物的激发态不容易发生畸变,能量损耗较少,这对于亚铜配合物材料在有机发光二极管等方面的应用,具有重要的影响作用。因此,如何通过设计合成,调控碘化亚铜配合物的配位中心,组装具有三角形配位构型的碘化亚铜类配合物,具有重要的意义。

本文采用具有较大空间位阻的膦配体,与碘化亚铜组装,拟设计合成出两个具有三角形配位构型的碘化亚铜配合物,即 $\text{CuI}[2\text{-}(\text{Dpp})\text{bp}]_2$ (配合物 1, $2\text{-}(\text{Dpp})\text{bp}=\text{二}(\text{二苯基膦})\text{联苯}$)和 $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o-OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (配合物 2, $\text{TPP}(\text{o-OCH}_3)=\text{三}(3\text{-甲氧基苯基})\text{膦}$),并对配合物的合成、晶体结构以及性质进行研究。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验操作都是在空气中进行的,实验所需试剂都是分析纯试剂,没有做进一步处理。实验所需的主要试剂及其来源见表 1。

表 1 实验所需主要试剂及其来源

试剂名称	纯度/%	生产厂家
碘化亚铜	99	阿拉丁试剂有限公司
乙腈	98~99	天津市科密欧化学试剂有限公司
二(二苯基膦)联苯	98	安耐吉试剂有限公司
三(3-甲氧基苯基)膦	98	安耐吉试剂有限公司

1.2 实验仪器

X-射线单晶衍射是在 293 K 条件下,经 Rigaku Mercury CCDX-射线进行衍射数据收集,Mo-K α 射线($\lambda=0.071073\text{ nm}$,单晶数据的解析在 SHELXTL-91 (Version 5.1) 程序包中完成^[18]。配合物的红外吸收光谱是在尼高 Avatar 370 红外-可见光谱仪上利用 KBr 压片法测定的。热重分析是在惰性气体氮气的氛围保护下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,在 Pyris Diamond 量热仪上对系列配合物进行 TGA 测定。配合物中 C、H、N 元素的含量测定在 Elementar vario MICRO V3.1.0 的元素分析仪上执行。室温下,使用 Shimadzu UV-2450 分光光度计对各配体和配合物的液体紫外-可见吸

收进行测试。同样使用 Shimadzu UV-2450 光谱仪,以无水 BaSO₄ 作为参比样品,对配合物的紫外-可见漫反射进行测定,利用 Kubela-Munk 吸收与反射公式^[19]对测试数据进行处理,最终配合物的能隙值(E_g)可通过 Origin 作图得到。

1.3 实验方法

配合物 1(CuI[2-(Dpp)bp]₂)的合成:称取 CuI (0.019 g, 0.1 mmol)溶解在 6 mL 乙腈中,配体 2-(Dpp)bp (0.068 g, 0.2 mmol)溶解在 6 mL 乙腈中,待到完全溶解后,合并两种溶液,稍搅拌过滤,得几乎无色澄清溶液,于室温下静置挥发,24 h 后析出白色块状晶体 0.026 g,产率 30.08%,以 CuI 计。元素分析(C₄₈H₃₈P₂CuI) 计算值: C, 66.48%; H, 4.42%。实验值: C, 66.25%; H, 4.48%。IR (KBr pellet): 3052m, 1893w, 1820w, 1478m, 1460s, 1433s, 1310w, 1246w, 1163w, 1090m, 1070w, 1008w, 914w, 747vs, 692vs, 515vs, 495s, 444m/cm。

配合物 2(Cu₂(μ-I)₂[TPP(o-OCH₃)]₂·CH₃CN)的合成:称取 CuI (0.019 g, 0.1 mmol)溶解在 5 mL 乙腈中,配体 TPP(o-OCH₃) (0.035 g, 0.1 mmol)溶解在 4 mL 乙腈和 4 mL 二氯甲烷中,待到完全溶解后,合并两种溶液,90 °C 条件下回流搅拌 30 min,恢复至室温后,过滤得几乎无色澄清溶液,于室温下静置挥发,24 小时后析出白色块状晶体 0.054 g,产率 51.15%,以 CuI 计。元素分析(C₄₄H₄₅NO₆P₂Cu₂I₂) 计算值: C, 46.91%; H, 4.03%; N, 1.24%。实验值: C, 46.82%; H, 3.88%; N, 1.35%。IR (KBr pellet): 3052m, 3019m, 2957m, 2939m, 2834m, 1591s, 1567m, 1542m, 1497vs, 1458m, 1244vs, 1058s, 1024s, 797s, 744s, 699s, 642m/cm。

1.4 X-射线结晶学

配合物 1 和 2 的数据都是在 293 K 条件下,经 Rigaku Mercury CCD 进行衍射数据收集,利用 Mo-Kα 射线(λ=0.071073 nm)。晶体结构都是使用直接法解析,利用全矩阵最小二乘法精修,利用 SHELXTL 软件包解析晶体结构,所有的非氢原子都是在精修过程中设置为各向异性,氢原子都是按照理论模式加氢^[18]。配合物 1 和 2 的结晶学数据都列于表 2 中,部分具有代表性的键长列于表 3 中,键角都列在表 4 中。

两个配合物均为新化合物,配合物 1 和 2 的晶体学数据均以 CIF 的形式存储于剑桥晶体学结构

数据库,编号为配合物 1:CCDC-1897460,配合物 2:CCDC-1897468。这些数据可以在 <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> 免费获取。

表 2 配合物 1 和 2 的晶体学数据

参数	配合物 1	配合物 2
化学式	C ₄₈ H ₃₈ P ₂ CuI	C ₄₄ H ₄₅ NO ₆ P ₂ Cu ₂ I ₂
晶系	monoclinic	orthorhombic
空间群	C2/c	Pnma
a/nm	1.22942(13)	1.08496(5)
b/nm	1.68382(13)	2.75688(10)
c/nm	1.97593 (17)	1.51943(7)
α/(°)	90.00	90.00
β/(°)	99.560(9)	90.00
γ/(°)	90.00	90.00
体积/nm ³	4.0336(6)	4.5448(3)
Z	4	4
密度/(g·cm ⁻³)	1.428	1.647
R ₁ ,	R ₁ =0.0352,	R ₁ =0.0345,
ωR ₂ (I>2σ(I)) ^a	ωR ₂ =0.0727	ωR ₂ =0.0836

注:R₁=Σ||F_o|-|F_c||/Σ|F_o|, ωR₂=[Σw(F_o²-F_c²)²/Σw(F_o²)²]^{1/2}。

表 3 配合物 1 和 2 的部分键长

键名(配合物 1)	键长/nm	键名(配合物 2)	键长/nm
I1-Cu1	0.25567(7)	I1-Cu1	0.25855(6)
Cu1-P1	0.22738(9)	I2-Cu1	0.25866(6)
P1-C1	0.1831(4)	I2-Cu1A	0.26599(9)
		Cu1-P1	0.22265(10)

表 4 配合物 1 和 2 的部分键角

键名(配合物 1)	键角/(°)	键名(配合物 2)	键角/(°)
P1-Cu1-P1A	134.22(5)	Cu1-I1-Cu1A	61.91(2)
P1-Cu1-I1	112.89(3)	Cu1-I2-Cu1A	61.88(2)
		P1-Cu1-I2	124.62(3)
		P1-Cu1-I1	122.20(3)
		I1-Cu1-I2	112.882(19)
		I1-Cu1-Cu1A	59.043(11)
		I2-Cu1-Cu1A	59.058(11)

注:配合物 1 中对称码 A: 1-X, +Y, 3/2-Z; 配合物 2 中对称码 A: +X, 1/2-Y, +Z。

2 结果与讨论

2.1 配合物 1 和 2 的晶体结构分析

配合物 1 属于单斜晶系,空间群为 C2/c。晶体学数据见表 2,部分键长数据见表 3、键角数据见表 4。两个具有较大空间位阻效应的二(二苯基膦)联苯配体,与 CuI 组装形成具有三元配位方式的单核

亚铜配合物。晶体结构和晶胞结构如图 1 所示,其中,铜原子与两个磷配体的磷原子以及一个碘原子配位,形成平面三角形的配位构型, CuI 原子、I1 原子、P1 原子与 I1A 原子所在的平面方程为 $11.516x - 9.897z = -1.6649$ 。其主要的键长 Cu(1)-I(1) 0.25567(2) nm, Cu(1)-P(1) 0.22738(2) nm, 与其他已报道的碘化亚铜配合物相近, 属于正常的键长范围

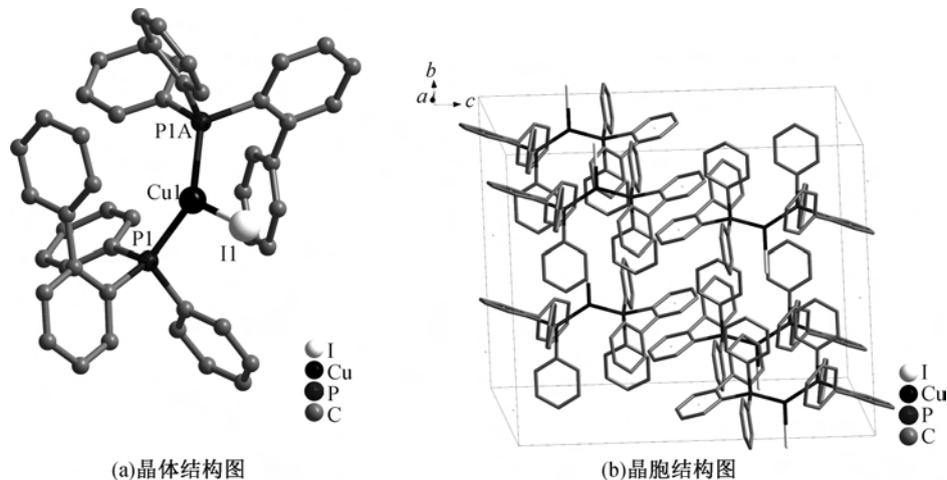


图 1 配合物 1 的晶体结构图和晶胞结构图

在配合物 1 的分子堆积结构中, 相邻配体之间存在二面角为零的苯环平面, 苯环平面之间的距离为 0.42150(3) nm, 说明不存在明显的 $\pi-\pi$ 堆积相互作用。在配合物 1 中所存在的分子间作用力如图 2 所示, 由于磷配体本身含有一个联苯基团, 相邻磷配体苯环上的氢到联苯上的苯环的距离为 0.32451(2) nm, 说明存在明显的 C-H π 分子间作用力, 有利于分子的稳定堆积^[20]。

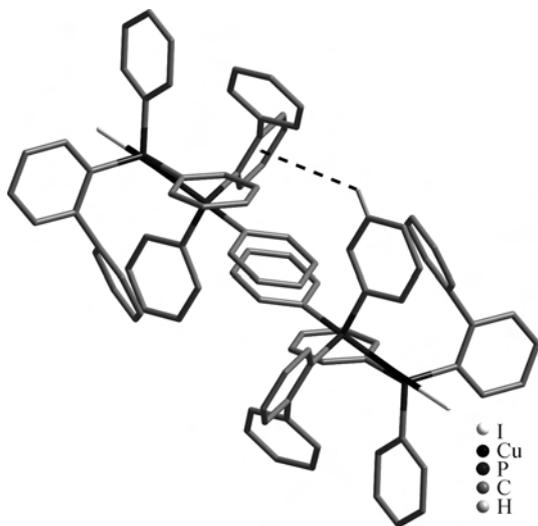


图 2 配合物 1 中的分子间作用力图

配合物 2 属于正交晶系, 空间群为 Pnma, 表 2 中列出了配合物 2 的晶体学数据, 其主要的键长数

内^[7-8]。键角 I(1)-Cu(1)-P(1) 为 $112.89(3)^\circ$, P(1)-Cu(1)-P(1 A) 为 $134.22(5)^\circ$, 与三角形配位构型的理论值 120° 有一定偏差, 这可能是由于磷配体的空间位阻较大, 造成配位中心的配位构型发生扭曲现象。图 1(b) 为配合物 1 的晶胞结构图, 图中可见, 相邻分子间以近乎平行的方式堆积, 每个晶胞中含有四个配合物分子。

据列于表 3 中, 键角数据列于表 4 中。图 3 是配合物 2 的晶体结构图和晶胞结构图, 如图 3(a) 所示, 由于邻位甲氧基取代的三苯基磷具有较大的位阻效应, 配合物 2 中的亚铜原子采取了三元配位的配位模式。其主要的键长 Cu-P 和 Cu-I 键长与已经报道的双核碘化亚铜配合物的键长接近, 均在合理的范围内^[9-11]。键角 P(1)-Cu(1)-I(1) ($122.20(3)^\circ$)、I(2)-Cu(1)-P(1) ($124.62(3)^\circ$) 与 I(1)-Cu(1)-I(2) ($112.882(19)^\circ$) 接近标准的键角 120° , 说明形成了以亚铜原子为中心的近乎平面的三角形配位构型。Cu1 原子、I1 原子、I2 原子和 P1 原子所在的平面方程是 $9.559x - 8.747y - 5.331z = 1.1660$ 。Cu(1)⋯Cu(2) 之间的距离为 0.26593(1) nm, 小于两个铜原子的范德华半径之和 (0.280 nm), 说明存在明显的铜-铜金属间相互作用力, 这增强了配合物结构的稳定性。

配合物 2 的晶胞结构图显示, 配合物 2 的每个晶胞中含有四个配合物分子。由于磷配体的甲氧基位阻效应较为明显, 在配合物 2 中不存在 $\pi-\pi$ 堆积相互作用。图 4 是配合物 2 的分子间作用力图。如图 4 所示, 磷配体苯环上的氢原子与相邻分子磷配体上的苯环之间的距离为 0.30554(1) nm, 说明存在明显的 C-H⋯ π 分子间作用力, 这使得分子间堆积地更为紧密^[21]。

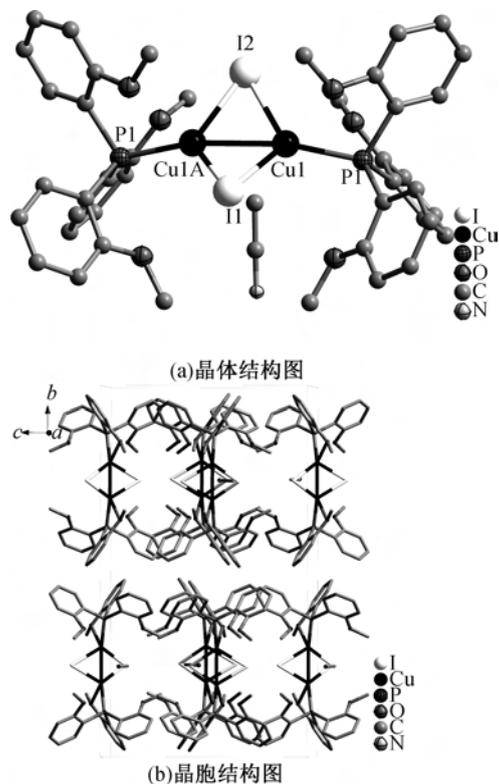


图3 配合物2的晶体结构图和晶胞结构图

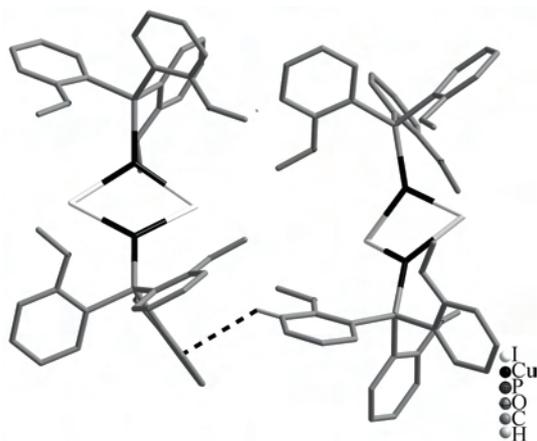


图4 配合物2的分子间作用力图

2.2 配合物1和2的热稳定性分析

为了解配合物1和2的热稳定性,对配合物1和2进行了热重分析(图5)。配合物1一直稳定至180℃,由此开始失去有机配体,直至320℃,配合物分子中心骨架坍塌,最终剩余物质为CuI,其含量为20.9%(计算值为22.0%)。配合物2在208℃之前有逐渐的小幅度失重,可以归因为溶剂分子CH₃CN的失去,实验失重值为4.1%,与理论值3.7%基本吻合。此后配合物稳定至270℃,由此有机膦配体开始分解,至367℃配体分解完全,剩余物质为CuI,其含量为35.5%(计算值为35.2%),由此之后的失重可归因于CuI的分解。由热稳定性分

析可见,配合物2作为双核碘化亚铜配合物,其热稳定性优于单核碘化亚铜配合物1。

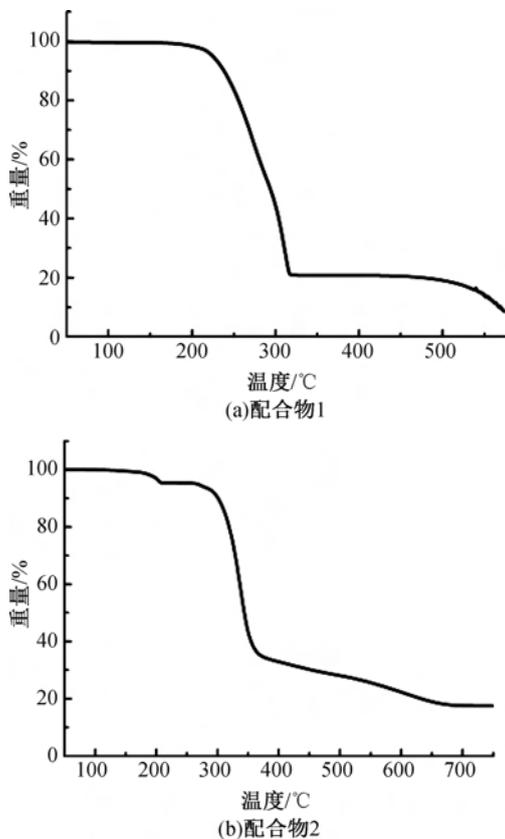


图5 配合物1,2的热重分析图

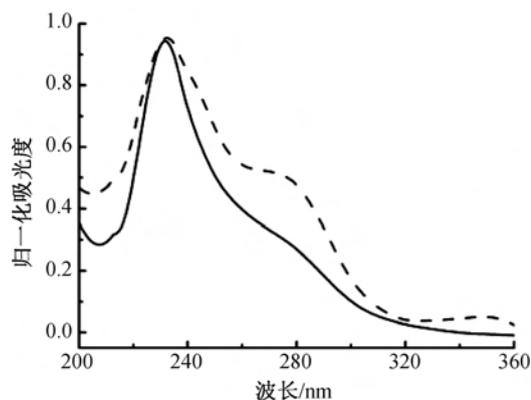
2.3 配合物1和2的液体紫外-可见吸收光谱分析

为了解配合物对紫外-可见光的吸收情况,而且配合物1和2在二氯甲烷中均表现出良好的溶解性,在室温下,对两个配合物及含磷配体在二氯甲烷中的紫外-可见吸收光谱图进行了测定(浓度 $c = 1 \times 10^{-5}$ mol/L,如图6)。配合物1的主要吸收峰位于232 nm和277 nm,与膦配体二(二苯基膦)联苯配体的紫外可见吸收峰类似,推测配合物1的紫外-可见吸收来源于膦配体内部的 $\pi-\pi^*$ 电子吸收跃迁。在配合物2的紫外-可见吸收谱图中,存在两个主要吸收峰,位于228 nm和287 nm,与膦配体的紫外-可见吸收峰类似,因此推测配合物2的紫外-可见吸收来自于膦配体内部的 $\pi-\pi^*$ 电子吸收跃迁^[21]。

2.4 配合物的固体紫外-可见漫反射光谱分析

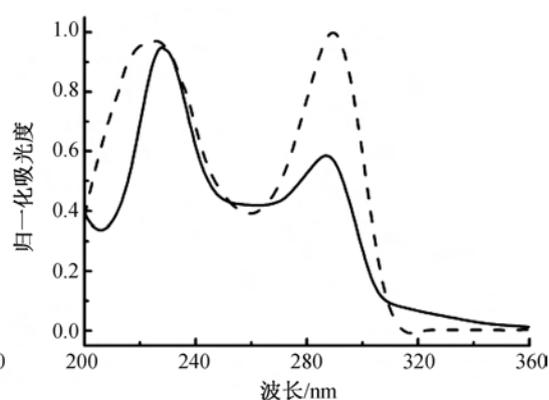
以无水硫酸钡做参照,对配合物1和2进行了固体紫外-可见漫反射测试。利用Kubelka-Munk函数^[19]推导处理光谱数据,分别得到 $F(R)^2$ 与光子能量关系图,然后利用外推法可得到配合物的不同能隙值(E_g)。由图7可知,配合物1和2的能隙值分别为3.58 eV, 3.21 eV,说明配合物1和2都属于半导体。与同时含有含氮配体、含膦配体的碘

化亚铜配合物相比, 配合物 1 和 2 均只含有磷配体



(a) 配合物 1 及相应磷配体

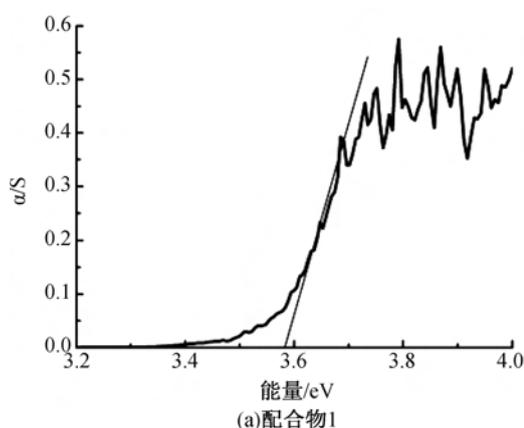
参与配位, E_g 值相对较大^[11]。



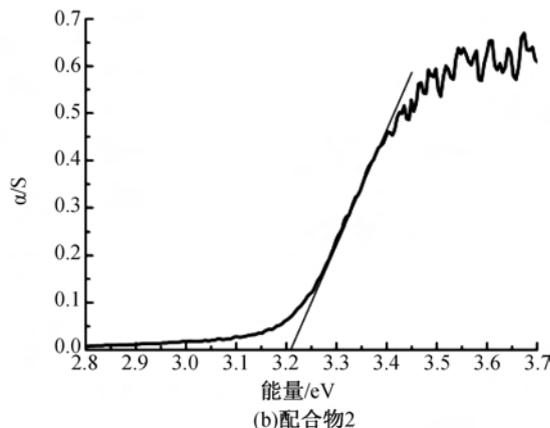
(b) 配合物 2 及相应磷配体

图 6 配合物 1, 2 以及相应磷配体的紫外-可见吸收光谱图 ($c=1 \times 10^{-5}$ mol/L)

注: 图中实线表示配合物, 虚线表示磷酸体。



(a) 配合物 1



(b) 配合物 2

图 7 配合物 1 和 2 的紫外-可见漫反射谱图

3 结 论

本文合成了两个新颖的具有三角形配位构型的碘化亚铜配合物 $\text{CuI}[2\text{-}(\text{Dpp})\text{bp}]_2$ (配合物 1) 和 $\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2[\text{TPP}(\text{o-OCH}_3)]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (配合物 2), 配合物 1 和 2 分别表现为单核和双核碘化亚铜配合物的结构类型。在配合物 1 和 2 的晶体结构中, 亚铜原子都采用了不同寻常的近乎平面三角形的配位构型, 其原因可能是磷配体较大的空间位阻, 阻碍了亚铜原子更高配位数的形成。在配合物 1 和 2 的分子堆积过程中, 都存在明显的 $\text{C-H} \cdots \pi$ 分子间作用力, 这有利于配合物分子的稳定。配合物 1 和 2 都表现了良好的热稳定性, 尤其是配合物 2。配合物 2 作为双核配合物, 其热稳定性优于单核配合物 1。配合物 1 和 2 的紫外-可见吸收光谱表明, 配合物的紫外可见吸收主要来源于磷配体内部的 $\pi\text{-}\pi^*$ 电子吸收跃迁。配合物 1 和 2 的能隙值分别为 3.58、3.21 eV, 属于能隙值相对较大的碘化亚铜配合物,

说明配合物 1 和 2 属于半导体。研究表明碘化亚铜类配合物表现出丰富的结构类型, 亚铜原子作为配位中心, 具有多变的配位构型。通过改变磷配体空间位阻的方法可以有效调控配位中心的配位构型, 后续碘化亚铜配合物结构调控研究正在进行中。

参考文献:

- [1] 初国强, 王子君, 刘星元, 等. 有机电致发光现状和发展趋势[J]. 光机电信息, 2001, 18(8): 14-19.
- [2] Tang C W, Vanslyke S A, Chen C H. Electroluminescence of doped organic thin films[J]. Journal of Applied Physics, 1989, 65(9): 3610-3616.
- [3] Adachi C, Tsutsui T, Saito S. Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer[J]. Applied Physics Letters, 1989, 55(15): 1489-1491.
- [4] Hsu C W, Lin C C, Chung M W, et al. Systematic investigation of the metal-structure photophysics relationship of emissive d10-complexes of group 11 elements: The prospect of application in organic light

- emitting devices[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 12085-12099.
- [5] Chi Y, Chou P T. Transition-metal phosphors with cyclometalating ligands: Fundamentals and applications [J]. *Chemical Society Reviews* 2010, 39(2): 638-655.
- [6] Fujisawa K, Noguchi Y, Miyashita Y, et al. Mononuclear and binuclear copper (I) complexes ligated by bis(3, 5-diisopropyl-1-pyrazolyl) methane: Insight into the fundamental coordination chemistry of three-coordinate copper(I) complexes with a neutral coligand[J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(25): 10607-10623.
- [7] Ohara H, Ogawa T, Yoshida M, et al. Reversible luminescent colour changes of mononuclear copper (i) complexes based on ligand exchange reactions by N-heteroaromatic vapours[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(11): 3755-3760.
- [8] Anastasiadou D, Psomas G, Lalia-Kantouri M, et al. Copper(I) halide complexes of 2, 2, 5, 5-tetramethylimidazolidine-4-thione: Synthesis, structures, luminescence, thermal stability and interaction with DNA[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2016, 68: 241-250.
- [9] Maini L, Braga D, Mazzeo P P, et al. Polymorph and isomer conversion of complexes based on CuI and PPh₃ easily observed via luminescence[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(2): 531-539.
- [10] Ananthnag G S, Edukondalu N, Mague J T, et al. Copper and palladium complexes of 2-(diphenylphosphino)-N,N-dimethylbenzylamine and its selenide derivative [J]. *Polyhedron*, 2013, 62: 203-207.
- [11] Leitl M J, Küchle F R, Mayer H A, et al. Brightly Blue and Green Emitting Cu (I) dimers for Singlet Harvesting in OLEDs [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(46): 11823-11836.
- [12] Chen B L, Mok K F and Ng S C. Synthesis, crystal structures and dynamic NMR studies of novel trinuclear copper (I) halide complexes with 2, 5-bis [(diphenylphosphino)-methyl]thiophene[J]. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 1998, 91(17): 2861-2866.
- [13] de Angelis F, Fantacci S, Sgamellotti A, et al. Electronic transitions involved in the absorption spectrum and dual luminescence of tetranuclear cubane [Cu₄I₄(pyridine)₄] cluster: A density functional theory/time-dependent density functional theory investigation[J]. *Inorganic Chemistry*, 2006, 45(26): 10576-10584.
- [14] Kitagawa H, Ozawa Y and Toriumi K. Flexibility of cubane-like Cu₄I₄ framework; Temperature dependence of molecular structure and luminescence thermochromism of [Cu₄I₄(PPh₃)₄] in two polymorphic crystalline states[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(34): 6302-6304.
- [15] Perruchas S, Tard C, Le Goff X F, et al. Thermochromic luminescence of copper iodide clusters: The case of phosphine ligands [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(21): 10682-10692.
- [16] Chen A H, Meng S C, Zhang J F, et al. Syntheses, structural, theoretical studies and thermal behaviors of two luminous copper (I) halide complexes of dipyrido [3, 2-f; 2, 3-h]-quinoxaline [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1050: 15-20.
- [17] Ohara H, Kobayashia A, Kato M. Simple and extremely efficient blue emitters based on mononuclear Cu(I)-halide complexes with delayed fluorescence[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(46): 17317-17323.
- [18] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for crystal structure solution [CP]. Gottingen; University of Göttingen, 1997.
- [19] Cao G, Rabenberg L K, Nunn C M, et al. Formation of quantum-size semiconductor particles in a layered metal phosphonate host lattice [J]. *Chemistry of Materials*, 1991, 3(1): 149-156.
- [20] Gholivand K, Farshadfer K, Roe S M, et al. Structural and photophysical characterization of mono- and binuclear Cu(I) complexes based on carbohydrazones: A combined experimental and computational study[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(16): 2873-2884.
- [21] Zhang K, Zhang D. Synthesis and study on a series of phosphorescent Cu (I) complexes having sterically blocking ligands [J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 124(17): 341-348.

(责任编辑:唐志荣)



《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4期 2019年7月

Jul. 2019, Vol.41 No.4

(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7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: Jul. 10, 2019

中国标准连续出版物号: ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS

定价: 20.00元

ISSN 1673-3851



9 771673 385190

