

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5期

Vol. 41, No. 5 Sept. 2019

中国·杭州 HANGZHOU, CHINA

ISSN 1673-3851
CN 33-1338/TS



目次

纺织与服装工程

- 电磁屏蔽用罗纹导电针织物的设计及性能分析
..... 王金凤,张 勇(551)
- 棉织物热定形气流干燥性能影响因素分析及试验
..... 向 忠,赵哲炜,钱 森,胡旭东(560)
- 基于模型粘附物的锦纶染色品白斑瑕疵成因分析
..... 李永祥,兰淑仙,秘一芳,梁小琴,许艳华,徐进进,曹志海(566)
- 改性聚丙烯酸酯乳液在分散染料免水洗印花中的应用
..... 周庆权,王云云,张奇鹏,吴明华(572)

材料科学与技术

- 亲水疏油改性对 PTFE 平板膜油水分离性能的影响
..... 杨用峰,朱海霖,王 峰,郭玉海,陈建勇(579)
- 耐高温相变蜡/聚丙烯功能粒子的拉伸流变性能
..... 魏海江,江 力,张顺花(586)
- SiO₂ 用量对聚丙烯酸酯/聚氨酯/SiO₂ 纳米复合黏合剂颗粒特征及其粘接性能的影响
..... 王宁宁,高 峰,陈智杰,戚栋明,曹志海(592)
- Z 型 Ag₃PO₄/MoS₂ 复合微球的构建及其光催化性能
..... 杨 帆,鞠丙强,黄 凯,汪 洋(599)
- 氯化铁/二茂铁共催化制备碳纳米管中空筒状物及生长机理分析
..... 姜 敏,马瑞琦,陈建军(608)
- MOFs 改性玻璃纤维膜的制备及其在锂硫电池隔膜中的应用
..... 林 山,朱仁霞,马丹阳,孙梦涛,蔡玉荣(615)
- rGO@PU 柔性泡沫的冻干法制备及其压阻性能
..... 皇甫微微,杨 雷,沈一峰,赵强强,冯 如(623)

电子与信息技术

- 服装图像分类技术综述
..... 陈巧红,陈 翊,孙 麒,贾宇波(631)
- 基于 T-S 模糊系统的压电驱动器迟滞特性动态建模
..... 谢 慧,赵新龙(644)
- 基于改进卡尔曼滤波的实时以太网时钟同步优化算法
..... 史仲渊,张 华,王旭浩(650)
- 基于自适应卷积核的改进 CNN 数值型数据分类算法
..... 程 诚,任 佳(657)

数学及应用

- 时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性及其守恒量
..... 吴 艳,傅景礼(665)
- 石墨烯 SW 缺陷的运动路径
..... 王苏燕,靳聪明(670)

建筑与环境工程

- V 型孔板渗透式太阳能空气集热器结构设计与实验测试
..... 姜 坪,林熙龙,张元明,冷兴阳(676)
- 沥青混合料高温抗剪强度及性能参数研究
..... 张小元,吕俊秀,王修山,刘 帅(682)
- 微生物矿化与植物共同作用下荒漠风积沙固化试验研究
..... 孔剑捷,陈 萍,黄顺心,李 庆,徐 辉(688)

Contents

Textile and Clothing Engineering

Design and performance analysis of ribbed conductive knitted fabric for electromagnetic shielding
..... WANG Jinfeng, ZHANG Yong (551)

Analysis and experimental research on influencing factors of heat-setting airflow drying performance of cotton fabric
..... XIANG Zhong, ZHAO Zhewei, QIAN Miao, HU Xudong (560)

Study on formation mechanism of white spot defects on dyed nylon fabrics based on adhesive model
..... LI Yongxiang, LAN Shuxian, MI Yifang, LIANG Xiaoqing, XU Yanhua, XU Jinjin, CAO Zhihai (566)

Application of modified polyacrylate emulsion in disperse dye washing-free printing
..... ZHOU Qingquan, WANG Yunyun, ZHANG Qipeng, WU Minghua (572)

Materials Science and Technology

Effect of hydrophilic and oleophobic modification on oil-water separation property of PTFE flat membrane
..... YANG Yongfeng, ZHU Hailin, WANG Feng, GUO Yuhai, CHEN Jianyong (579)

Extensional rheological properties of heat-resistant phase change wax/polypropylene functional particles
..... WEI Haijiang, JIANG Li, ZHANG Shunhua (586)

Influences of SiO₂ content on particle properties and bonding performance of polyacrylate/polyurethane/SiO₂ nanocomposite adhesives
..... WANG Ningning, GAO Feng, CHEN Zhijie, QI Dongming, CAO Zhihai (592)

Fabrication of Z-scheme and photocatalytic performance of Ag₃PO₄/MoS₂ composite microsphere
..... YANG Fan, JU Bingqiang, HUANG Kai, WANG Yang (599)

Synthesis of hollow carbon nanotube cylinder co-catalyzed by ferric chloride and ferrocene and its growth mechanism analysis
..... JIANG Min, MA Ruiqi, CHEN Jianjun (608)

Preparation of glass fiber membrane modified by metal organic frameworks and its application in diaphragm of lithium-sulfur batteries
..... LIN Shan, ZHU Renxia, MA Danyang, SUN Mengtao, CAI Yurong (615)

Preparation of rGO@PU flexible foam by freeze-drying and its piezoresistive properties
..... HUANGFU Weiwei, YANG Lei, SHEN Yifeng, ZHAO Qiangqiang, FENG Ru (623)

Electronics and Information Technology

Overview of clothing image classification technology
..... CHEN Qiaohong, CHEN Yi, SUN Qi, JIA Yubo (631)

Dynamic modeling for hysteresis characteristics of piezoelectric actuators based on T-S Fuzzy System
..... XIE Hui, ZHAO Xinlong (644)

Real-time ethernet clock synchronization optimization algorithm based on improved Kalman filter
..... SHI Zhongyuan, ZHANG Hua, WANG Xuhao (650)

Improved CNN classification algorithm based on adaptive convolution kernel for numerical data
..... CHENG Cheng, REN Jia (657)

Mathematics and Application

Lie symmetry and conserved quantity of variable mass holonomic system on time scale
..... WU Yan, FU Jingli (665)

Transition path of SW defect in graphene
..... WANG Suyan, JIN Congming (670)

Architectural and Environmental Engineering

Structure design and experimental test of V-shaped orifice permeable solar air collector
..... JIANG Ping, LIN Xilong, ZHANG Yuanming, LENG Xingyang (676)

Research on shear strength and parameters of asphalt mixture at high temperatures
..... ZHANG Xiaoyuan, LÜ Junxiu, WANG Xiushan, LIU Shuai (682)

Experimental investigation on solidifying the desert aeolian sand under combined action of MICP and vegetation
..... KONG Jianjie, CHEN Ping, HUANG Shunxin, LI Qing, XU Hui (688)



电磁屏蔽用罗纹导电针织物的设计及性能分析

王金凤, 张 勇

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018)

摘 要: 为了探究不锈钢导电针织各组织结构的电磁屏蔽效果, 采用纯棉纱与不锈钢丝分别编织 1+1 罗纹组织、2+2 罗纹组织、畦编组织、罗纹空气层组织和罗纹半空气层组织, 测试并分析各组织的导电性及电磁屏蔽效果, 结果表明: 双层畦编组织的电磁屏蔽效果相对最优。为了探究如何得到电磁屏蔽效果高的组织组合, 利用 Eviews 软件对数据进行处理, 选用多元线性回归模型对数据进行拟合, 分析不同组织复合后的电磁屏蔽效果与各基础组织电磁屏蔽效果间的联系, 并通过拟合后方方程系数的大小关系, 来判断原组织对复合后组织的影响程度, 结果表明: 复合织物的电磁屏蔽效果与各组成部分织物的电磁屏蔽效果线性相关。

关键词: 电磁屏蔽; 不锈钢丝; 罗纹导电针织物; 多元线性回归模型

中图分类号: TS184.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0551-09

Design and performance analysis of ribbed conductive knitted fabric for electromagnetic shielding

WANG Jinfeng, ZHANG Yong

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

Abstract: In order to explore the electromagnetic shielding effect of various knitting structures of stainless steel conductive knitted fabric, the cotton yarn and stainless steel wire were used respectively to knit 1+1 rib, 2+2 rib, full cardigan stitch, ribbed air layer fabric and ribbed semi-airlayer fabric. Besides, the conductivity and electromagnetic shielding effect of each fabric were tested and analyzed. It is concluded that the electromagnetic shielding effect of the double-layer full cardigan stitch is relatively optimal. In order to explore how to obtain the combination of high electromagnetic shielding effect, the data were processed by Eviews, and the multiple linear regression model was used to fit the data to investigate the relationship between electromagnetic shielding effect of different fabrics and each basic fabric. The influence of original weave on composite weave was judged by the fitted equation coefficient. The results show that the electromagnetic shielding effect of the composite fabric is linearly related to the electromagnetic shielding effect of each component.

Key words: electromagnetic shielding; stainless steel wire; ribbed conductive knitted fabric; multiple linear regression model

收稿日期: 2018-11-20 网络出版日期: 2019-05-06

基金项目: 纺织科学与工程浙江省重中之重一级学科开放基金项目(2014KF03); 浙江理工大学科研启动基金项目(1402003-Y); “纺织纤维材料与加工技术”国家地方联合工程实验室“纺织科学与工程”重中之重一级学科(浙江理工大学)优秀博士专项项目(2014YBZX0)

作者简介: 王金凤(1986—), 女, 山东潍坊人, 讲师, 博士, 主要从事智能纺织品方面的研究。

电磁辐射是继水、空气和噪音污染后的又一大污染源,自然型电磁污染源与人工型电磁污染源产生的电磁辐射,会对人和动物的神经系统、免疫系统造成损伤^[1]。电磁波可导致前三个月的胎儿肢体残缺或畸形,四到六个月之间的智力受损、甚至痴呆,六个月以后的免疫力低下^[2]。电磁辐射存在于生活的每一个角落,电脑、微波炉等生活中常用的电器都是电磁波的生产源。因此,易感人群(孕妇、老人、儿童、抵抗力较低的人群及经常处于电磁辐射区域的白领等)需要电磁屏蔽服,常用的是金属纤维和镀银纤维两种材料。电磁屏蔽织物是具有质量轻、柔软和较好力学性能的屏蔽材料,且具有结构可控、编织灵活、轻柔耐洗涤等特点^[3]。

国内电磁屏蔽织物的研究起步较晚,20世纪60年代开始研究,70—80年代成功通过混纺工艺,运用铜丝与柞蚕丝两种原料制备出电磁屏蔽服^[4];直到90年代中期,电磁屏蔽织物慢慢进入大众视线;目前,我国已成功研制出很多新型的电磁屏蔽织物^[5-7]。国外对电磁屏蔽织物的研究比国内要早几十年,在20世纪30年代开始进行防护服装的制备;早期因为技术不成熟,面料比较厚重,成本比较高,屏蔽效率差,主要局限于从事雷达、微波通讯等电磁辐射较多的行业工作人员使用^[8]。随着生活水平的提高,人们对电磁屏蔽面料的要求也越来越高,对电磁屏蔽面料的研究逐渐向轻薄柔软、安全与多功能性方向发展。Chen等^[9-10]利用铜纤维与涤纶纤维等混纺制备电磁屏蔽织物,在30~1000 MHz频率范围内,可实现30 dB以上的屏蔽效果。

当前市面上大多数的电磁屏蔽织物都是机织类涂层和复合织物^[11-12],涂层织物的电磁屏蔽效果会随洗涤次数的增加而减弱;复合织物相对厚重,日常穿着舒适性较差;相对于其他类型织物而言,针织物工艺流程短、原料适应性强、可以一次成型、产品用途广泛、生产加工过程中噪音小,且针织物由于其线圈结构,伸缩性、柔软性等都比机织物好,穿着相对舒适。

电磁屏蔽材料的电磁屏蔽效能值越大,则电磁屏蔽效果越好。屏蔽效能在30 dB以下,表明屏蔽效果差;屏蔽效能在30~60 dB,表明屏蔽效果中等,可用于工业电子设备;屏蔽效能在60~90 dB之间,表明屏蔽效果良好,可用于航天、军用电子设备;屏蔽效能在90 dB以上,则表明屏蔽效果优秀,可用于高精尖仪器^[13]。电磁屏蔽服装的研究主要集中

于纤维和面料的开发与应用,其电磁屏蔽织物的屏蔽效能与织物的各项参数相关。厚度、紧度和密度等宏观因素均对电磁屏蔽效能产生影响,且其影响具有正相关性^[14-17]:a)厚度:由于电磁波在进入较厚的屏蔽织物后,内部各界面会发生更多的反射,从而损耗的电磁波能量更多;b)紧度:纱线排列越紧密,孔径越小,会使得孔径的偶极作用越小,从而会提高屏蔽效果^[18];c)密度:纱线支数越小,织成的织物相对厚实,从而会提高屏蔽效果^[19]。导电纤维的空间分布、导电纤维的占比等都会对织物屏蔽效能产生影响^[20]。在一定范围内,提高导电纤维含量,反射波的比例增加,织物的电磁屏蔽性能会相应提升。防辐射纤维的改良和生产制备技术的改进等是提高电磁屏蔽效果的重要手段^[21-22],通过技术改进,提高材料的导电率和导磁率,并且增加织物面料厚度^[23-24],可以促进电磁波的衰减,提高织物的屏蔽效果。

本文采用纯棉纱与不锈钢丝分别编织1+1罗纹组织、2+2罗纹组织、畦编组织、罗纹空气层组织和罗纹半空气层组织,测试并分析各组织的导电性及电磁屏蔽效果,并利用Eviews对数据进行处理,选用多元线性回归模型对数据进行拟合,获得电磁屏蔽效果高的组织组合及不同组织复合后的电磁屏蔽效果与各基础组织电磁屏蔽效果间的联系。

1 实验部分

1.1 原料及织物选择

不锈钢纤维是一种直径在10 μm 以下的软态新型工业材料^[25],属于纯金属纤维,密度在约为8.0 g/ m^3 ,8 μm 的不锈钢纤维强力超过2.9 cN。本文选择20 S/3纯棉纱以及不锈钢长丝用横机共编织五种常用的罗纹组织,分别为1+1罗纹组织、2+2罗纹组织、畦编组织、罗纹空气层组织和罗纹半空气层组织,这5种常用罗纹组织线圈结构示意图和编织示意如图1所示。在编织过程中,1+1罗纹组织、畦编组织和罗纹半空气层组织的编织都较为容易,2+2罗纹组织和罗纹空气层组织的编织最难。2+2罗纹组织编织较为困难是由于容易出现漏针或不能正常退圈,尤其是在织物的边缘处;罗纹空气层组织编织较为困难,是由于在编织过程中,经常需要关闭和打开起针三角,但其断纱或漏针现象不明显。

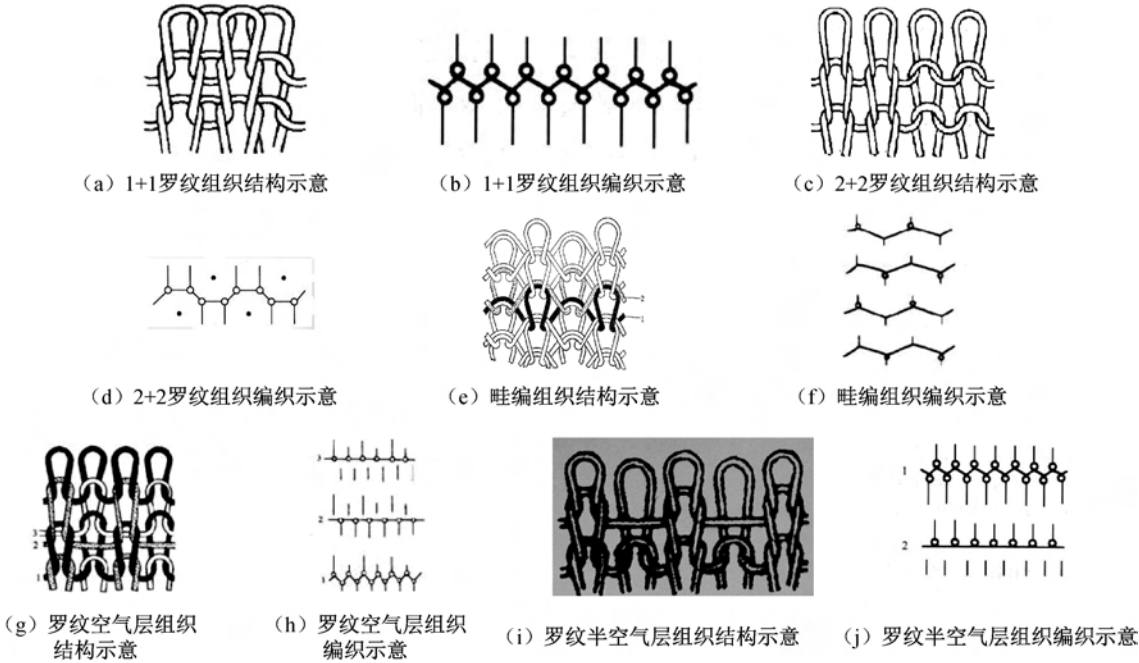


图 1 5 种常用的罗纹组织结构示意图和编织示意图

1.2 罗纹组织织物密度

越小,电磁屏蔽效果越好,各罗纹组织织物密度具体在一定条件下,织物的密度越大,织物的空隙等数据如表 1 所示。

表 1 各罗纹组织密度

组织密度	组织结构				
	罗纹空气层组织	罗纹半空气层组织	2+2 罗纹组织	满针罗纹组织	畦编组织
横密/(个·10 cm ⁻¹)	52	30	48	30	42
纵密/(个·10 cm ⁻¹)	52	62	80	72	54

1.3 导电性能测试

由于线圈的空间配置等原因,线圈横列方向的电阻测量值与线圈纵行方向的电阻测量数据存在较大的差异,将待测织物四个角分别标注为 A、B、C 和 D 四个点,当要测 AC 与 BD 间的电阻时,可以利用万用表的 4 个夹子依次夹住 A、B、C 和 D 四个点,并将 A、C 点的夹子夹在一个表头上,B 和 D 点的夹子夹在一个表头上。对于各个组织,分别纵向选取三个 4 cm×4 cm 的区域,对于每一个区域依次统计线圈纵行方向和线圈横列方向上 1、2、3 cm 和 4 cm 内线圈个数。

1.4 电磁屏蔽效能测试

运用 FY800 织物防电磁辐射测试仪(三思机电科技有限公司,南通)进行测量,测试 5 种单层罗纹织物、5 种双层罗纹织物以及 5 种随机复合罗纹织物共计 15 种电磁屏蔽效能情况;并测试 5 种单层罗纹织物及 4 种随机复合罗纹织物洗涤前后电磁屏蔽效能情况。

1.5 洗涤方法

将各个组织和陪洗物放入洗衣机,陪洗物的量根据规定的重量而确定,加入适量的洗涤剂,以便获

得良好的搅拌泡沫;在洗涤过程中,水的温度保持在 40 ℃,洗涤的时间为每次 8 min。在冲洗的过程中,用冷水满水位冲洗,采取柔和的方式脱水。当完成最后一次脱水后,不进行拉伸或绞拧,而是将各组织从洗衣机中拿出,直接挂在绳上晾干。

2 结果与讨论

2.1 罗纹组织织物导电性能分析

罗纹组织织物的电阻测试数据如表 2 所示。由表 2 可知,沿织物的纵向方向和横向方向,各织物的电阻大致随着所测区域长度的增加而增加,且通过对不同组织间的对比可知,畦编组织和罗纹空气层组织的电阻相对较小,其他三种织物的电阻则相对较大。沿织物的横向方向,织物电阻可认为每个线圈纱段电阻串联,各织物的电阻随长度的增加而增加;沿织物的纵向方向,织物电阻可认为每个线圈纱段电阻并联和串联的电路网,受线圈横列数和纱段电阻的综合影响,因此各织物的电阻随长度的增加而略有增加。由畦编组织的线圈结构中的每个线圈处都有一个未封闭的悬弧,每个线圈单元的电阻均

为线圈和悬弧电阻并联^[26-28],单位面积电阻会相对更小;罗纹空气层组织线圈结构中的某些区域具有

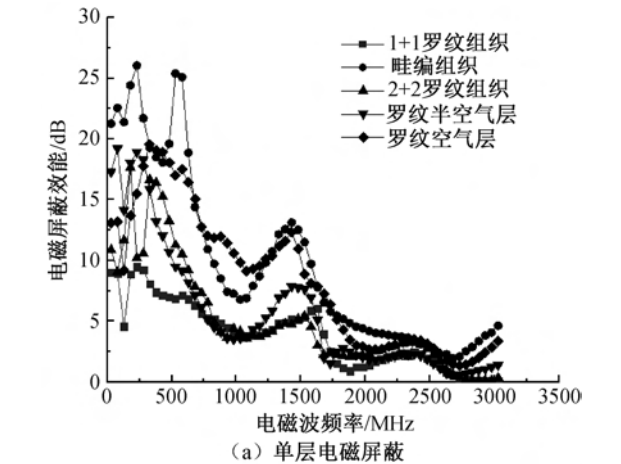
两层组织,可看成是两块织物叠起来,两块电阻并联,从而使待测织物的电阻变小。

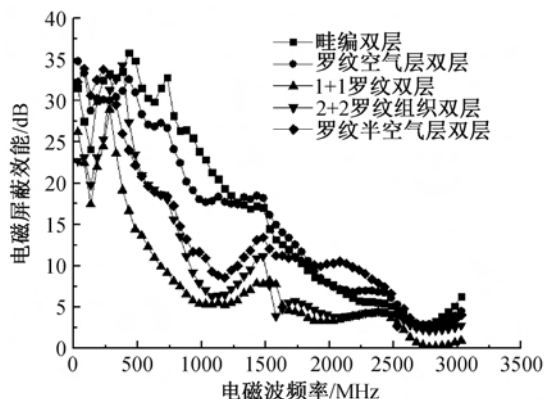
表 2 各组织织物的电阻													Ω
组织类型	序号	区域一长度/cm				区域二长度/cm				区域三长度/cm			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
罗纹空气层组织	1	17.2	21.2	23.9	44.7	16.7	19.6	19.5	30.2	19.5	21.0	32.4	33.0
	2	17.0	21.4	27.2	33.5	18.7	19.6	23.6	35.6	19.1	26.8	35.2	50.3
	3	17.2	24.9	30.4	39.2	19.6	19.6	28.2	32.3	20.4	26.9	35.8	60.4
	4	17.0	21.1	30.2	52.3	32.2	21.9	30.5	44.2	17.6	24.1	23.1	64.8
1+1 罗纹组织	1	13.0	33.5	41.3	60.1	22.1	30.9	51.9	68.3	11.8	32.8	46.3	56.4
	2	16.9	34.2	55.4	83.3	16.5	23.3	61.0	76.3	12.8	30.4	45.7	64.3
	3	17.3	34.5	46.2	84.3	17.1	34.3	57.3	76.2	14.2	38.6	50.3	69.0
	4	17.4	33.9	53.1	70.7	18.6	25.6	63.1	89.2	17.2	39.7	65.2	78.1
2+2 罗纹组织	1	6.9	19.8	32.5	146.0	16.8	31.3	41.8	85.3	12.4	37.8	75.0	123.0
	2	12.4	27.0	38.8	155.0	17.4	34.4	57.2	93.2	12.7	38.8	131.0	671.0
	3	15.2	29.6	47.2	321.0	24.5	43.7	53.6	105.7	16.6	42.2	82.0	1848.0
	4	21.5	23.0	49.8	526.0	28.3	41.4	58.1	138.4	15.2	43.8	153.0	1650.0
畦编组织	1	7.2	32.5	28.1	38.6	11.2	32.3	60.2	43.2	9.2	17.9	23.9	25.7
	2	10.8	31.8	32.6	84.3	11.5	33.1	87.3	77.1	10.1	22.7	24.8	21.0
	3	12.7	23.7	37.5	51.6	14.6	30.1	115.4	178.9	10.8	23.1	26.6	26.6
	4	13.9	40.1	43.6	54.7	16.0	40.2	124.5	175.6	10.5	15.2	27.2	33.4
罗纹半空气层组织	1	32.8	38.9	35.6	56.1	24.9	40.9	44.0	52.2	22.2	36.7	66.4	79.8
	2	33.7	30.5	63.7	57.0	21.6	39.0	60.5	59.8	23.8	44.3	62.5	80.4
	3	29.3	32.5	72.3	54.1	25.4	41.3	39.1	69.0	24.8	42.0	69.6	108.0
	4	34.8	32.9	66.6	62.0	27.4	35.6	62.8	53.4	27.9	45.8	37.7	70.9

2.2 电磁屏蔽性能分析

织物不同复合情况下其电磁屏蔽效果不同,为了提高可比性,分别按照单一组织,双层织物以及复合织物三类作曲线图,结果如图 2 所示。图 2 表明,不同组织间电磁屏蔽效果差距很大,但无论单一组织或双层组织,其电磁屏蔽效果都会随着电磁波频率的增加而呈现减小的趋势。电磁波频率小于 1000 MHz,织物的电磁屏蔽效能相对较好。对于双层畦编组织和双层罗纹空气层组织,当电磁波小于 1000 MHz 时, S_{SE} 的值基本都在 20 dB 以上,可有效屏蔽 90% 以上的电磁波;当电磁波频率小于 500 MHz 时, S_{SE} 的值基本在 30 dB 以上,即可屏蔽 95% 以上的电磁波。当采用基础组织进行编织时,电磁屏蔽效果并不理想。5 个组织中,电磁屏蔽相对较好的是畦编组织和罗纹空气层组织,而畦编组织和罗纹空气层组织的电阻相对较小,进一步证实织物的导电性与电磁屏蔽效能具有正相关性;畦编组织和罗纹空气层组织在所测 5 种组织织物中结构紧密,透过的电磁波相对较少,被反射或内部吸收的电磁波比例大,故电磁屏蔽效能也相应大;双层织物的电磁屏蔽效果会显著增加,在大部分区间内,会比

构成其的任意组织的电磁屏蔽效能都好。在两个基础组织屏蔽效能都大的波段,其电磁屏蔽效能也大,反之,在这两个屏蔽效能都小的波段,其电磁屏蔽效能也相对较差。对于双层织物电磁屏蔽效能的增加,可能与厚度变化有关;当厚度增加时,透射波所经过的路径变大,吸收的电磁波会增加。相对于单层织物而言,双层织物间也会存在一定的电磁波反射现象,也会增加电磁屏蔽的效果。在双层织物中,电磁屏蔽效果最好的是双层畦编组织,其原因可能与畦编组织织物结构相对较为紧密有关。





(b) 双层电磁屏蔽
图 2 5 种织物电磁屏蔽效果图

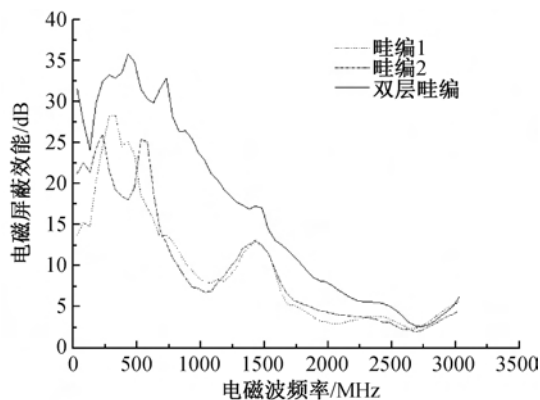


图 3 双层畦编组织织物与构成的
单层织物电磁屏蔽效果对比

由于畦编组织和罗纹空气层组织的电磁屏蔽效果最好,将其相互复合,并与双层织物的电磁屏蔽效果对比,结果如图 5 所示。图 5 表明,对于复合织物而言,其与双层织物一样,在大部分区间内,电磁屏蔽效果会比构成其的任意一块组织的电磁屏蔽效果都好;当电磁波频率小于 1000 MHz 时,复合织物电磁屏蔽效能小于任意双层织物;当电磁波频率大于 1000 MHz 时,复合织物电磁屏蔽效能与双层畦编

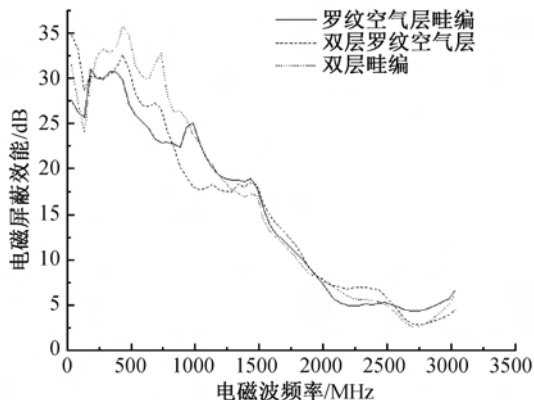


图 5 双层罗纹空气层组织、双层畦编组织以及
复合后组织三者电磁屏蔽效果对比

由于电磁屏蔽效能相对较好的是畦编组织和罗纹空气层组织,双层织物与组成其的单层织物电磁屏蔽效能曲线如图 3 和图 4 所示。由图 3 和图 4 可知,双层织物的电磁屏蔽曲线与其构成的单层织物电磁屏蔽曲线形状近似一致,曲线为单层织物曲线近似向上平移,并且电磁波频率为 500~1500 MHz 期间,双层织物较单层织物电磁屏蔽效能曲线更圆滑,屏蔽效能提高更多。因为 300~3000 MHz 为分米波段,可用于小容量微波中继通信、对流层散射通信、中容量微波通信及移动通信^[29]。以上结果表明,可以采用双层织物复合来提高织物的电磁屏蔽效果。

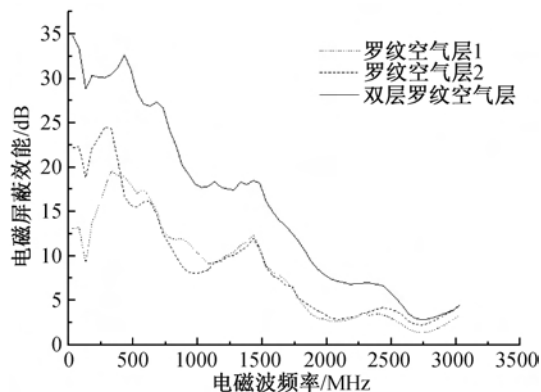


图 4 双层罗纹空气层组织织物与构成的
单层织物电磁屏蔽效果对比

组织织物基本相同,并且电磁屏蔽效能曲线波动较小。

本文选取 5 种罗纹织物进行随机复合,进行电磁屏蔽效能的测试,结果图 6 所示。由图 6 可知,随着织物层数的增加以及织物间的复合,当电磁波频率小于 700 MHz 时,罗纹半空气层组织与畦编组织复合的织物电磁屏蔽效能最好;当电磁波频率大于 700 MHz 时,罗纹空气层组织与畦编组织复合复合织物电磁屏蔽效能最好。

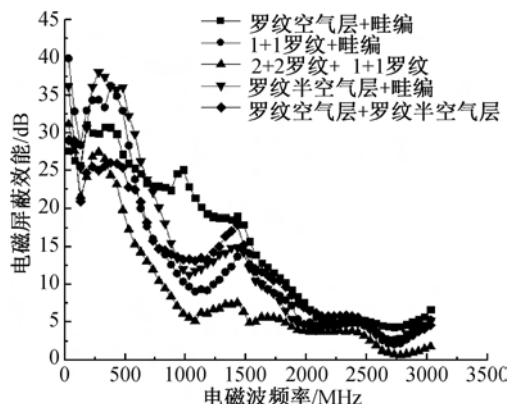


图 6 5 种组织复合的电磁屏蔽效果图

2.3 洗涤对电磁屏蔽效能的影响

为了实现数据的对比,本文选取 5 种组织单层织物洗涤前后屏蔽效能进行对比,结果如图 7 所示。图 7 表明,当电磁波频率小于 1500 MHz 时,经过 20 次的洗涤实验后,5 种常用的罗纹组织织物电磁屏蔽效果比未洗涤时好;当电磁波频率大于 1500 MHz 时,洗涤前后织物的电磁屏蔽效果差异不明

显;洗涤前后 2+2 罗纹组织电磁屏蔽效果差异最大,罗纹半空气层组织、罗纹空气层组织和畦编组织基本不变。洗涤前当电磁波频率小于 700 MHz 时,罗纹半空气层组织与畦编组织复合的织物电磁屏蔽效能最好;当电磁波频率大于 700 MHz 时,罗纹空气层组织与畦编组织复合织物电磁屏蔽效能最好,故将其洗涤前后的电磁屏蔽效果进行分析。

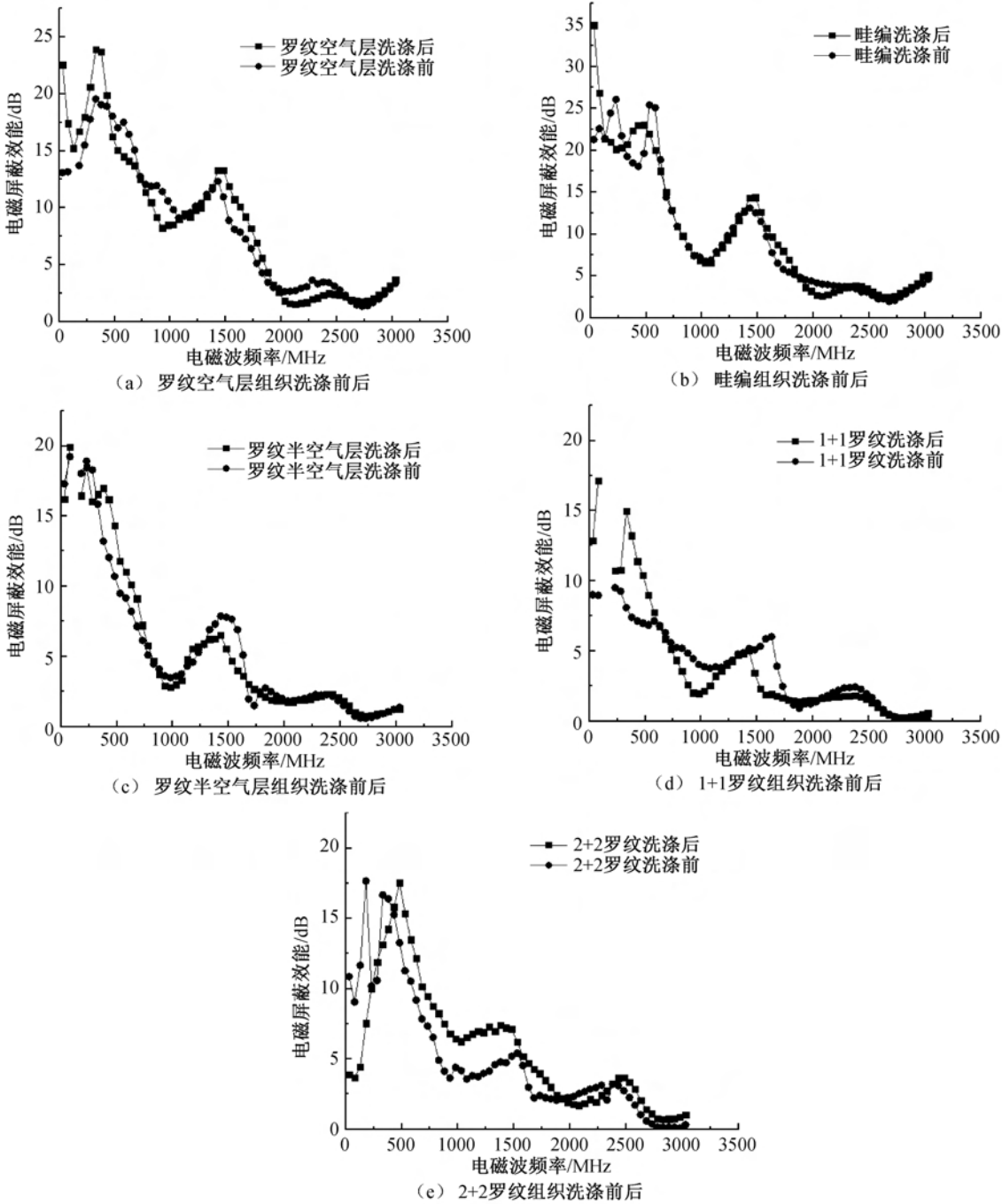


图 7 5 种常用的罗纹组织洗涤前后电磁屏蔽效能对比图

4 种罗纹组织复合织物洗涤前后对电磁屏蔽效能的影响如图 8 所示。图 8 表明,经过 20 次的洗涤实验后,4 种罗纹组织复合织物电磁屏蔽

效果差异不明显,除少量电磁波频率范围内其电磁屏蔽效果略微有减弱外,电磁屏蔽效果有增加的趋势。

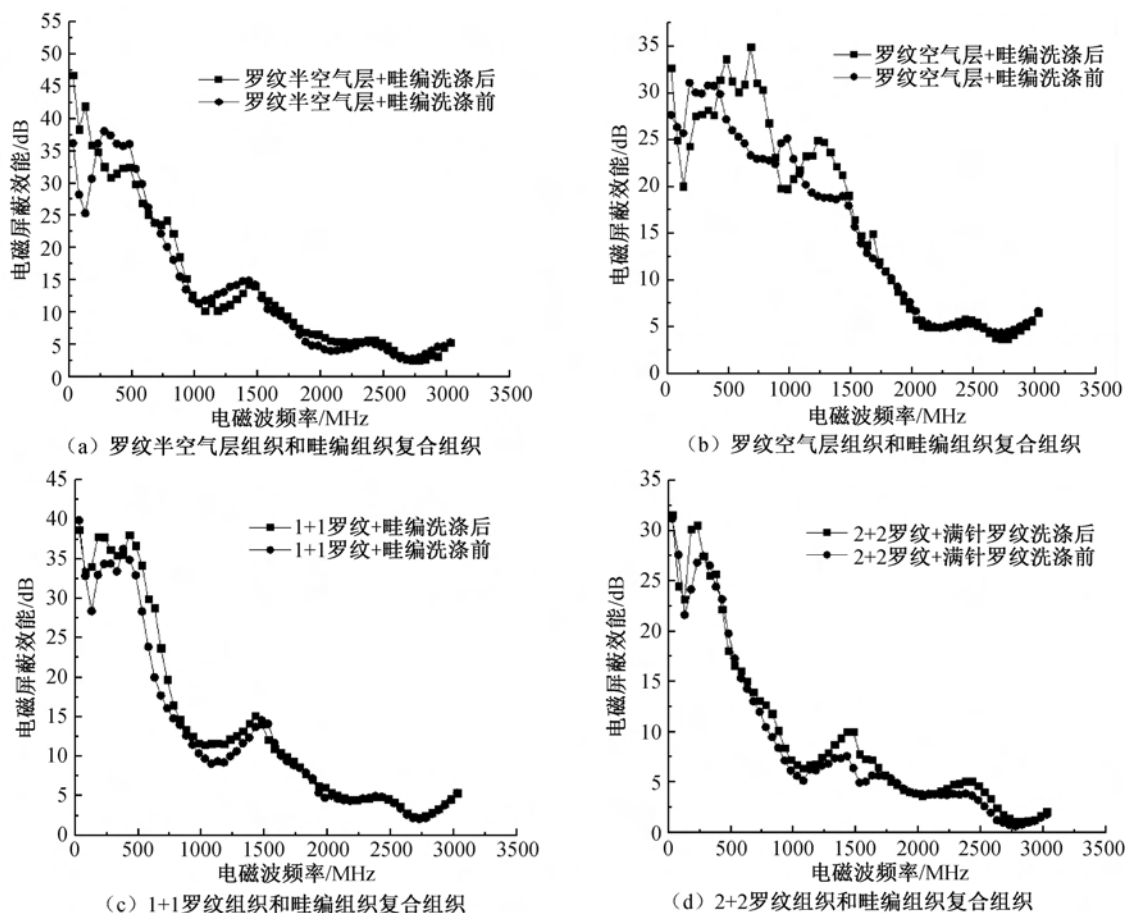


图 8 4 种罗纹组织复合织物洗涤前后电磁屏蔽效能对比图

综合图 7 和图 8, 可以发现洗涤后织物的电磁屏蔽效果除少量电磁波频率范围内其电磁屏蔽效果略微有减弱外, 其他频率范围内有增加的趋势, 出现该现象的原因, 可从以下几方面进行分析:

a) 织物宏观尺度: 经过洗涤实验后, 织物由于缩水等原因, 其密度增加, 故电磁屏蔽效果增强。

b) 洗涤强度: 由于洗涤方式采用的是轻柔织物的洗涤标准, 所以洗涤的强度比较低, 虽然洗涤了 20 次, 但是对织物的结构损伤比较少。

c) 织物含水量: 织物在洗涤后, 由于干燥不完全, 织物中所含水的质量增加, 故织物的导电性增强, 同时纱线吸水后膨胀, 织物的紧密程度增加, 电磁屏蔽性能增强。

d) 原料性能: 由于不锈钢丝和棉纱的性能比较好, 耐洗涤, 所以在洗涤过程中, 较少出现纱线断裂等情况, 织物电磁屏蔽效果下降不明显。

由图 3—图 8 所有织物的电磁屏蔽曲线可知, 电磁波频率大于 500 MHz 时, 随着电磁波频率的增加, 织物的电磁屏蔽效能减弱迅速, 其原因是电磁波的波长与频率成反比, 频率越高, 能量越高, 传透能

力越强, 能量高而穿过物体; 由于随着频率的增高, 当电磁屏蔽体不止一个孔洞, 而且孔距小于信号半波长时, 屏蔽效能降低明显, 从而导致屏蔽体的孔缝泄漏成为电磁屏蔽最关键的要素。对于高频电磁波而言, 织物线圈间的微孔, 是屏蔽效能降低的主要因素。

2.4 多元线性回归模型

为了优化设计复合组织织物与多层织物的电磁屏蔽效果, 同时为了探究复合组织与其组成的各个组织间的电磁屏蔽关系, 进行多元线性回归模型处理数据, 选用 Eviews 软件进行模型的建立。

把影响因变量 Y 的自变量个数用 p 来表示, 每个自变量分别表示为 $x_1, x_2, \dots, x_p$, 所得到的多元线性回归模型的形式可用式(1)来表示:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p + \epsilon \quad (1)$$

其中: $\epsilon \sim N(0, \sigma^2)$, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_p, \sigma^2$ 是参数, 且其与 $x_1, x_2, \dots, x_p$ 无关, 则上式称为因变量 Y 对自变量 $x_1, x_2, \dots, x_p$ 的多元线性回归方程。

如果观测样本有 n 组, 依次记作: $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}, y_i) (i=1, 2, 3, \dots, n)$, 令:

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_n \end{pmatrix}, \epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \vdots \\ \epsilon_n \end{pmatrix}, Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix},$$
$$X = \begin{pmatrix} 1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1p} \\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{np} \end{pmatrix} \quad (2)$$

则式(3)即为多元线性回归方程的矩阵形式:

$$Y=X\beta+\epsilon \quad (3)$$

其中 $e_1, e_2, \cdots, e_n$ 满足以下条件:

- a) ϵ 必须服从正态分布。
- b) $E(\epsilon_i)=0$ 。
- c) $D(\epsilon_i)$ 为一确定的值,即对于每个 ϵ_i ,而言,其方差都是一样的,并且其与自变量都满足相互独立的要求。
- d)符合 $\text{cov}(\epsilon_i, \epsilon_j)=0, (i \neq j)$ 的要求。

通过 F 检验检验因变量与所有自变量的综合线性关系是否显著成立。对各回归系数的显著性检验,通过 t 检验来完成。

考虑到复合织物或双层织物都是两块织物的组合,所建的变量有两个,运用多元线性回归模型,获得复合后的组织的电磁屏蔽效果为:

$$R_i=a * R_x+b * R_y+c \quad (4)$$

其中: R_i 表示复合后的组织; R_x 和 R_y 表示两个基本组织的电磁屏蔽效果; a, b 和 c 分别为参数。

在处理数据的过程中,各组织结构分别用代码表示,具体如下:1+1 罗纹组织为 R_1 , 畦编组织为 R_2 , 2+2 罗纹组织为 R_3 , 罗纹半空气层组织为 R_4 , 罗纹空气层组织为 R_5 。

将图 2 中各单层及双层织物的电磁屏蔽效能数据导入 Eviews 软件后,通过建模获得五种双层组织多元线性回归模型的各系数,结果如表 3 所示;将图 2(a)与图 6 各单层及复合织物的电磁屏蔽效能数据导入 Eviews 后,通过建模获得 5 种复合织物组织多元线性回归模型的各系数情况(表 4)。

表 3 5 种双层组织的各系数情况

系数	$R_{11}+R_{12}$	$R_{21}+R_{22}$	$R_{31}+R_{32}$	$R_{41}+R_{42}$	$R_{51}+R_{52}$
a	1.5***	0.9***	1.1***	1.0***	0.9***
b	1.1***	0.5**	0.7***	0.9***	0.7***
c	-1.4*	2.9***	0.8*	3.3***	1.5***
F	125.5	131.8	332.6	145.6	526.8
$P(F)$	0	0	0	0	0

注: R_{1X} 表示 R_1 的第 X 块区域; $R_{1X}+R_{1Y}$ 表示 R_1 的第一块区域和 R_1 的第二块区域组合;***, **, * 分别表示在在 1%, 5%, 10% 的显著性水平下,显著拒绝原假设; F 表示 F 检验的值; $P(F)$ 表示 F 值的概率。

表 4 五种复合层织物的各系数情况

系数	R_2+R_5	R_1+R_2	R_1+R_3	R_2+R_4	R_4+R_5
a	0.2***	1.1**	1.1***	1.2*	0.7***
b	1.4*	1.1***	1.2***	0.5***	0.8***
c	2.2**	-1.4*	-1.3*	0.0	2.2***
F	309.2	259.0	201.7	282.2	825.5
$P(F)$	0	0	0	0	0

注: R_X+R_Y 表示 R_X 和 R_Y 复合;***, **, * 分别表示在在 1%, 5%, 10% 的显著性水平下,显著拒绝原假设; F 表示 F 检验的值; $P(F)$ 表示 F 值的概率。

表 3 和表 4 的 F 检验的概率都为 0,表明复合织物电磁屏蔽效能与其单层织物电磁屏蔽效能为显著综合线性关系。为了判断其各项系数是否显著,通过 t 检验进行检验。当选取 $R_{41}+R_{42}$ 、 $R_{51}+R_{52}$ 和 R_4+R_5 的情况时,即当选取罗纹半空气层组织双层织物、罗纹空气层组织双层织物以及罗纹半空气层组织和罗纹空气层组织复合时, a, b 和 c 三个系数都在 1% 的显著性水平下显著拒绝原假设,故其拟合效果非常好;当选取 $R_{21}+R_{22}$ 的情况时,即当选择畦编组织双层织物时, a, b 和 c 三个系数至少在 5% 的显著性水平下显著拒绝原假设,故其拟合效果好;另外,当选取 $R_{11}+R_{12}$ 、 $R_{31}+R_{32}$ 、 R_2+R_5 、 R_1+R_2 、 R_1+R_3 的情况时,即当选择 1+1 罗纹组织双层织物、2+2 罗纹组织双层织物、畦编组织和罗纹空气层组织复合织物、1+1 罗纹组织和畦编组织复合织物、1+1 罗纹组织和 2+2 罗纹组织复合织物,各系数至少在 10% 的显著性水平下都是显著拒绝原假设的,即数据拟合良好。由于这十种情况织物复合中, a 和 b 的系数都是正数,故复合织物的电磁屏蔽效果与各组成部分织物的电磁屏蔽效果正线性相关,与验证实验结果吻合。

3 结 论

本文采用纯棉纱与不锈钢丝分别编织 1+1 罗纹组织、2+2 罗纹组织、畦编组织、罗纹空气层组织和罗纹半空气层组织,通过电磁屏蔽效能分析探究不锈钢导电针织各组织结构的电磁屏蔽效果,主要结论如下:

- a) 通过对织物电磁屏蔽效果图分析,在电磁波频率为 1000 MHz 以下时,各类罗纹织物电磁屏蔽效果较好,对电磁辐射的屏蔽率超过 95%。
- b) 不同的组织以及不同的组织间的复合对电磁屏蔽的影响差距很大,单层织物电磁屏蔽相对较好的是畦编组织和罗纹空气层组织;而双层畦编组织编织的电磁屏蔽织物的效果最好。

c) 经过 20 次的洗涤实验后,织物电磁屏蔽效果差异不明显,除少量电磁波频率范围内其电磁屏蔽效果略微有减弱外,电磁屏蔽效果有增加的趋势。

d) 利用 Eviews 软件对电磁屏蔽效能数据进行处理,选用多元线性回归模型对数据进行拟合,结果表明复合织物的电磁屏蔽效果与各组成部分织物的电磁屏蔽效果线性正相关,本文所获得的模型和测试数据可为研制电磁屏蔽导电针织物奠定理论基础。

参考文献:

- [1] 丁世敬,赵跃智,葛德彪. 电磁屏蔽材料研究进展[J]. 材料导报,2008,22(4):30-34.
- [2] 张晓霞. 防辐射孕妇装的屏蔽性能与结构设计研究[D]. 上海:东华大学,2009:13-14.
- [3] 肖红. 电磁辐射防护织物及服装的技术特点和标准分析[J]. 纺织导报,2017(Z1):87-93.
- [4] 褚玲,赵其明. 电磁屏蔽织物的研究现状及开发趋势[J]. 化纤与纺织技术,2010,39(4):41-42.
- [5] 李亚萍,汪秀琛,潘振,等. 导电海绵在电磁屏蔽服装中的应用研究[J]. 现代纺织技术,2018,26(1):39-44.
- [6] 刘梅城,洪杰. 不锈钢纤维/磁性涤纶纤维织物电磁屏蔽性能研究[J]. 现代纺织技术,2014,22(2):8-10.
- [7] 乔辉,沈忠安,孙显康,等. 功能性服装面料研究进展[J]. 服装学报,2016,1(2):127-132.
- [8] 王秀玮. 导电织物电磁屏蔽性能研究[D]. 天津:天津工业大学,2017:5-12.
- [9] Chen H C, Lee K C, Lin J H, et al. Comparison of electromagnetic shielding effectiveness properties of diverse conductive textiles via various measurement techniques [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 192(10):549-554.
- [10] Chen H C, Lee K C, Lin J H, et al. Fabrication of conductive woven fabric and analysis of electromagnetic shielding via measurement and empirical equation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 84(1):124-130.
- [11] 闫鑫鑫,谢春萍,刘新金,等. 不锈钢纤维机织物的电磁屏蔽及力学性能[J]. 丝绸,2008,55(8):29-34.
- [12] 薛洁. 化学镀银锦纶织物的电磁屏蔽性能与稳定性研究[D]. 天津:天津工业大学,2018:5-12.
- [13] 陈莉,薛洁,刘皓,等. 电磁屏蔽织物的研究现状[J]. 纺织导报,2018(3):68-71.
- [14] 杨照玲,李建平,奚正平,等. 超细不锈钢纤维的制备和性能[J]. 稀有金属材料与工程,2003,32(9):748-751.
- [15] 杨雅岚,刘哲. 混纺型电磁屏蔽织物屏蔽作用的影响机制研究[J]. 毛纺科技,2013,41(8):14-18.
- [16] Liu Z, Wang X C. Influence of fabric weave type on the effectiveness of electromagnetic shielding woven fabric [J]. Journal of Electromagnetic Waves and Applications, 2012, 26(14/15):1-9.
- [17] Liu Z, Wang X C. Relation between shielding effectiveness and tightness of electromagnetic shielding fabric[J]. Journal of Industrial Textiles, 2013, 43(2):302-316.
- [18] Rajendrakumara K, Thilagavathi G. Electromagnetic shielding effectiveness of copper / PET composite yarn fabrics[J]. Indian Journal of Fiber & Textile Research, 2012, 37(2):133-137.
- [19] 孟金凤,孟家光,张琳玫,等. 柔丝纤维混纺纱及其针织物的性能测试[J]. 西安工程大学学报,2014,28(6):663-667.
- [20] Perumalraj R, Dasaradan B S, Anbarasu R, et al. Electromagnetic shielding effectiveness effectiveness of copper core-woven fabrics [J]. Journal of the Textile Institute, 2009, 100(6):512-524.
- [21] 杜斌,杨双合. 电磁辐射屏蔽材料的研究进展综述[J]. 科技信息, 2010, 15(9):418-419.
- [22] Jalali M, Dauterstedt S, Michaud A, et al. Electromagnetic shielding of polymermatrix composites with metallic nanoparticles [J] Composites: Part B: Engineering, 2011, 42(6):1420-1426.
- [23] 施楣梧,关福旺. 电磁波频率选择透通纺织品的设计和加工[J]. 纺织高校基础科学学报, 2018, 31(3):266-271.
- [24] Gkarneshan N, Varadarajan B. Engineering knits for versatile technical applications: some insights on recent researches[J]. Journal of Institute Textile, 2012, 42(1):52-75.
- [25] 赵阿卿,朱方龙,张艳梅,等. 不锈钢纤维织物的应用及其纯纺针织物的开发[J]. 针织工业,2018(3):14-17.
- [26] 王金凤,龙海如. 线圈转移对导电弹性针织柔性传感器的电-力学性能影响[J]. 纺织学报,2013,34(7):62-67.
- [27] Wang J F, Long H R, Soltanian S et al. Electromechanical properties of knitted wearable sensors: part 1-theory[J]. Textile Research Journal, 2014, 84(1):3-15.
- [28] 蔡倩文,王金凤,陈慰来. 纬编针织柔性传感器结构及其导电性能[J]. 纺织学报,2016,37(6):48-53.
- [29] 王兴亮. 通信系统概论 [M]. 2 版. 西安:西安电子科技大学出版社, 2017:20-40.

(责任编辑:廖乾生)



棉织物热定形气流干燥性能影响因素分析及试验

向 忠, 赵哲炜, 钱 森, 胡旭东

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘 要: 为研究热定形机的产品适应性, 搭建了织物热风射流干燥试验系统, 模拟了织物热定形气流干燥试验, 分析了气流方向、织物厚度和织物表面组织与材料对棉织物干燥性能的影响, 为提升热定形干燥速率和能耗利用率提供理论指导。结果表明: 随着气流喷射角度从 90° 减小到 65° , 干燥速率逐渐降低而能源利用率先增后降; 在 $75^\circ \sim 80^\circ$ 范围内进行气流干燥, 对棉织物热定形具有较优的干燥速率与能源利用率; 随着织物厚度增加, 热风干燥速率与能源利用率均降低, 可通过增加风嘴个数、减小热定形机各喷嘴之间的间距来提高较厚棉织物的热定形效率; 通过两面分别进行干燥时, 织物正反面组织与材料改变, 将造成同等条件下干燥速率上的差异, 在热定形时, 在上下风道可采用不同的气流参数来进行干燥, 以提升热定形效率。

关键词: 热定形; 织物干燥; 干燥速率; 能源利用率

中图分类号: TS103

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0560-06

Analysis and experimental research on influencing factors of heat-setting airflow drying performance of cotton fabric

XIANG Zhong, ZHAO Zhewei, QIAN Miao, HU Xudong

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

Abstract: In order to study the product adaptability of heat-setting machine, a hot airflow drying test system of fabrics was built and then fabric drying tests were implemented for fabrics heat-setting. The effects of airflow direction, fabric thickness, fabric surface texture and material on drying performance of cotton fabric were studied to provide theoretical guidance for improving heat-setting drying rate and energy utilization rate. Results showed that by adjusting the airflow injection angle from 90° to 65° , the drying rate gradually reduced, but energy efficiency increased firstly and then decreased. When airflow direction was within the range from 75° to 80° , better drying rate and energy utilization rate would be achieved for heat-setting of cotton fabrics. With the increases of fabric thickness, both the hot air drying rate and energy utilization rate decreased. It is recommended to improve the heat-setting efficiency of thick cotton fabric by increasing the number of nozzles and reducing the spacing between nozzles of heat-setting machine. However, when the fabric consists of different texture and material on its both sides, it will cause the difference in drying rate during drying both sides under the same conditions. It is recommended that different airflow parameters may be used for the upper and lower air ducts for drying to improve heat-setting efficiency.

Key words: heat-setting; fabric drying; drying rate; energy utilization rate

0 引 言

织物干燥贯穿于整个染整工艺链,是染整生产过程中能源消耗最大的环节。以印染热定形为例,在定形过程中用于织物干燥所消耗的能量占染整所需全部能量的 30% 以上^[1]。定形干燥采用气体射流冲击实现,气流喷射参数与织物属性等共同影响和决定着织物干燥的效率^[2]。然而在实际生产应用中,热定形工艺参数往往据人工经验来设定,无法满足干燥能量最优化的需求^[3]。开展气流喷射参数和织物属性对热定形能耗影响规律的研究,为低功耗热定形工艺及设备的设计与开发提供可靠依据。

在已有研究中,对织物气流干燥的理论研究主要有两方面:一是从系统最优控制角度出发来实现干燥过程中的能耗最优化。如 Li^[4]、任佳等^[5]、周丽春等^[6],建立了适用于印染热定形过程的多参数数学模型,并以能量最优为目标进行了分析与计算;二是采用数值建模方法分析定形机局部机构对定形能耗和质量的影响,继而实现节能。如 Lee 等^[7]、Nazir 等^[8]、Etemoglu 等^[9]分别分析了气体流速、温度、织物湿度等参数对织物干燥效率的影响,Yadav 等^[10]提出了定形机结构优化方案与节能策略。

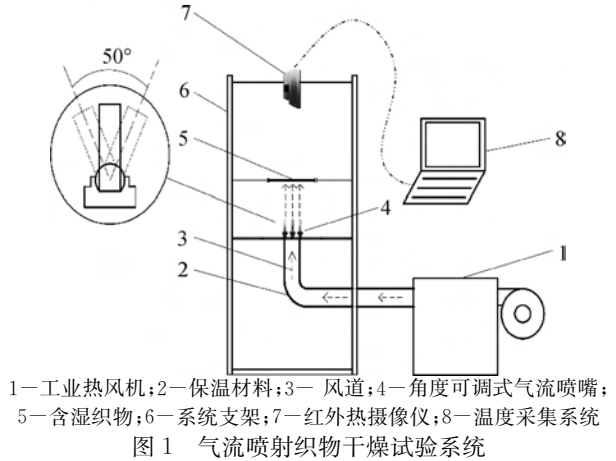
近年来,随着染整加工产品日趋小批量、多品种化,往往需要采用同一定形机加工同类材质、不同厚度和克重的织物,因此还需对热定形机产品适应性展开研究。针对气流流速、气流温度以及喷嘴直径形状等参数对织物干燥过程的影响已有大量研究^[11-13],但在织物厚度、定形机风道气流喷射方向等对织物干燥过程影响的研究尚未见报道。由于织物干燥所涉及参数变量较多,通过理论分析来建立织物干燥过程的数学模型非常困难,因此有必要先开展热定形产品适应性有关的试验研究。据此,本文以棉织物为对象,搭建织物干燥试验平台,分析气流喷射方向、织物厚度、织物组织等对其干燥过程的影响规律,为提升热定形能源利用效率及热定形机的设计提供理论指导。

1 试验系统

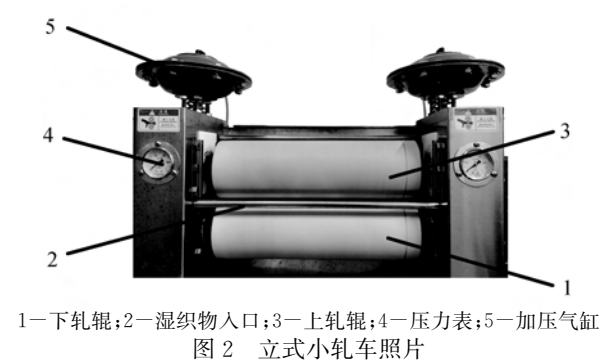
1.1 织物干燥试验系统建立

为了研究气流喷射参数、织物厚度等对织物干燥性能的影响,本文建立了如图 1 所示织物干燥试验平台,其主要由工业热风机(航林机电设备有限公司)、风道、角度可调式气流喷嘴和温度采集系统等组成。气流温度设定范围为 0~130 ℃;气流速度调

定范围为 0~20 m/s,采用法国 KIMO 公司型号为 MP210 的便携式风速测量仪测定。织物表面温度则采用杭州美盛科技公司 R60 面阵式红外热像仪测得。为保证试验过程中气流温度稳定,在风道外壁缠绕多层石棉保温材料来减少能量耗散。



织物初始湿度的均匀性和稳定性是确保织物气流干燥特性结果准确性的必要条件。本试验采用如图 2 所示立式小轧车(亚博纺织机械有限公司)对织物进行处理,得到初始湿度分布均匀的织物。试验时,通过调节上轧辊两端调压阀的压力大小,即可获得初始湿度不一样的织物,而确保轧辊两侧压力的一致性,即可得到含水量均匀的样品。实际操作过程中,每个样品均 3 次通过轧车,确保得到初始湿度分布均匀且含水量一致的试验样品。



织物的初始干基含水率 ω 的计算公式如式(1)所示:

$$\omega/\% = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100 \tag{1}$$

式中: M_0 表示湿织物中绝对干料的质量, g; M 表示湿织物的质量, g; 各质量采用电子天平(精度为 ± 0.01 g)测定。

1.2 试验材料与方案

1.2.1 试验材料

本文所用试验材料如表 1 所示。

表1 织物规格参数表

试样编号	试样种类	克重/(g·m ⁻²)	织物厚度/mm	层数	混纺比/%
1	梭织纯棉	420	1.00	单层	C100
2	梭织纯棉	170	0.40	单层	C100
3	梭织纯棉	110	0.25	单层	C100
4	梭织纯棉	80	0.20	单层	C100
5	粘棉	360	0.70	双层	R60/C40
6	棉地毯	1500	4.00	双层	—

注:本试验所用的织物面积均为20 cm×20 cm,混纺比中C为棉,R为黏胶纤维。

1.2.2 试验方案

为了研究气流喷射方向、织物厚度与组织对其干燥特性的影响,本文主要从以下三方面展开试验:

a) 气流方向对干燥速率及能源利用率的影响研究:以2号纯棉织物为对象,研究气流温度在110℃,气流流速为20 m/s,织物干基含水率为70%,环境温度为25℃时,气流方向与织物布面间夹角 θ 分别为65°、70°、75°、80°、85°和90°时的织物干燥速率与能源利用率。

b) 厚度对相同材质棉织物干燥能源利用率的影响研究:研究气流温度为110℃,气流流速为20 m/s,气流方向与布面垂直,环境温度为25℃时,相同单位面积含水质量情况下,织物厚度分别为0.20、0.25、0.40 mm和1.00 mm时的纯棉织物干燥能源利用率。

c) 表面组织及材料对织物干燥能源利用率的影响研究:研究气流温度为110℃不变,气流流速为20 m/s不变,织物干基含水率为70%,环境温度为25℃,气流方向垂直于布面时,织物正反面组织结构、材料存有差异时的干燥特性。

为提高实验结构的可靠性,上述各试验均重复3次后取平均值进行分析。

2 结果与分析

2.1 气流方向对织物干燥的影响

2.1.1 气流方向对织物干燥时间的影响

根据试验数据得到了织物中心点在不同气流方向下的干燥时间与温度关系曲线,如图3所示,气流温度选定为110℃,气流流速为20 m/s,织物干基含水率为70%。由图3可得出,随着 θ 的增大,织物干燥所用的时间减小。当 θ 为65°时,干燥时间为40 s;当 θ 为90°时,干燥时间为25 s。当 θ 从75°增加到90°时,干燥时间变化较小,不同 θ 的干燥时间相差在5秒之内;而当 θ 从65°增加到75°时,干燥时

间明显变长,稳态温度也明显变低。由此试验可得出织物干燥的气流喷射角度应在75°到90°之间较为适合。

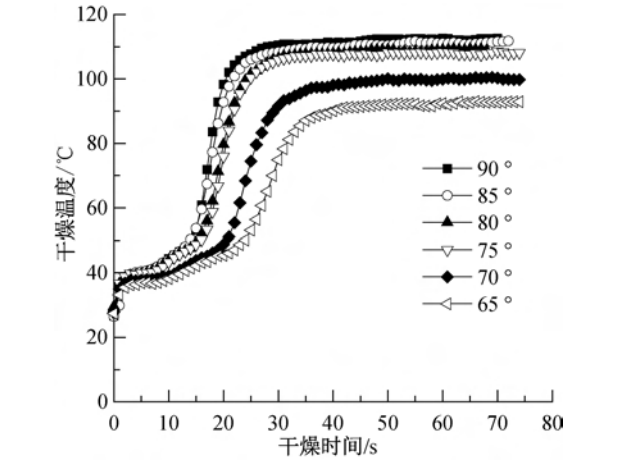


图3 不同气流方向下织物干燥的曲线

2.1.2 气流方向对织物干燥面积的影响

为了进一步分析气流方向对织物干燥特性的影响,本文根据试验的结果得到织物在不同气流方向和一定干燥时间下的干燥面积。干燥面积越大,表明织物利用热风的能量越多。本试验选取的干燥进入稳定阶段后的织物表面温度云图,将温度云图导入至图像处理软件进行图像灰度化。由于织物在进入降速干燥阶段时已基本干燥完全,所以在图像处理时根据温度云图上颜色变化进行温度场分析,选取一定的阈值(根据进入降速干燥阶段点的温度值来区分是否完全干燥,根据温度颜色与分析大量实验数据,选取灰度阈值为119),从而导出图片中已干燥完成的区域,再进行不同气流方向干燥面积的大小对比。处理前后的图像如图4所示。通过使用图像处理软件计算出图中干燥面积的像素点数,从而得出了六种方向角度的干燥面积之比 $S_{65^\circ} : S_{70^\circ} : S_{75^\circ} : S_{80^\circ} : S_{85^\circ} : S_{90^\circ} = 0.61 : 0.81 : 1.07 : 1.02 : 1.01 : 1.00$ 。

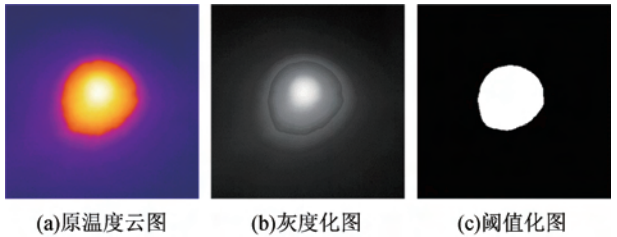


图4 气流角度为75°下织物干燥的面积图

由此可得,随着气流喷射角度 θ 的变小,织物表面的干燥面积在一定范围内会先增大后减小。当气流喷射角度为90°时,气流垂直于布面。根据射流

传热特点,布面中心干燥较快,而布中心以外区域干燥就较慢,使得布面干燥面积较小。随着气流喷射角度的减小,横向的气流热量慢慢增加,与布面的传热增加,干燥面积不断增大。当气流喷射角度为 75° 左右时,干燥面积处于最大。当气流喷射角度小于 75° 时,由于角度过于偏小,垂直方向的热量不足,导致干燥时间明显变长,而水平方向的热量也损耗太多,导致干燥面积明显变小。为了能提高干燥效率,改变气流喷射角度是一个有效的措施。由上述试验可得出气流喷射方向角度范围为 $75^\circ \sim 80^\circ$ 时,棉织物干燥效率更高。

2.2 厚度对织物干燥性能影响

根据试验数据得到织物中心点在同种织物不同厚度条件下的干燥温度曲线,如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着织物厚度的增加,干燥时间随之增长。该结果表明在相等的织物含水质量和干燥环境条件下,织物厚度越厚,干燥时间就越长。

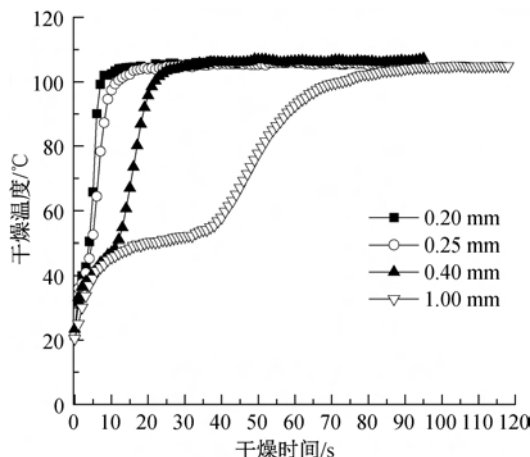


图 5 不同厚度织物的干燥曲线

对以上四种不同厚度的棉织物干燥过程的能量消耗进行计算与分析,根据能量守恒定律,可得方程如式(2)所示:

$$Q_s = Q_w + Q_f + Q_l \quad (2)$$

其中: Q_s 为外界所提供的总热量, kJ; Q_w 为液态水蒸发所需要的热量, kJ; Q_f 为织物本身吸收的热量, kJ; Q_l 为损耗的热量, kJ。

外界所提供的总热量,可以根据气流喷嘴直径,气流温度、气流速度以及干燥总时间进行计算,方程如式(3)所示:

$$\begin{cases} Q_s = C_a * M_a * \Delta T \\ M_a = S_a * V_a * \rho_a \\ \Delta T = T_1 - T_0 \end{cases} \quad (3)$$

其中: C_a 为空气比热容: 1×10^3 kJ/(kg·°C); M_a 为

气体总质量, kg; ΔT 为温度差, °C; T_1 为气流温度, 110°C ; T_0 为环境温度, 25°C ; S_a 为喷嘴口面积, m^2 ; V_a 为气流速度, m/s; ρ_a 为空气密度, kg/m^3 。

蒸发的液态水所需要的热量,可以根据织物干燥前与干燥稳态时的质量变化进行计算,方程如式(4)所示:

$$\begin{cases} Q_w = \Delta M * H_w \\ \Delta M = M_1 - M_2 \end{cases} \quad (4)$$

其中: ΔM 为织物干燥前后所蒸发水分的质量, kg; M_1 为织物干燥前的质量, kg; M_2 为织物干燥稳态时的质量, kg; H_w 为水在 0.1 MPa 大气压 100°C 下的汽化潜热: 2260 kJ/kg。

对织物温度表面云图进行温度区间划分,根据织物表面最高和最低温度,从 25°C 到 110°C 之间划分 20 个区间,并且根据温度区间占整个被测织物的百分比,可计算出织物内部的热量,方程如式(5)所示:

$$\begin{cases} Q_f = \sum_{i=1}^{20} Q_{fi} \\ Q_{fi} = C_f * M_{fi} * \Delta T_i \\ \Delta T_i = T_g - T_0 \\ M_{fi} = M_f * P_i \end{cases} \quad (5)$$

其中: Q_{fi} 为 i 区间温度内的总热量, kJ; C_f 为棉织物比热容: 1.275 kJ/(kg·°C), ΔT_i 为 i 区间的温度差, °C; T_g 为 i 区间内的平均温度, °C; M_{fi} 为 i 区间内的织物质量, kg; P_i 为 i 区间占织物总面积的比例。

表 2 为试验过程中不同厚度织物的水分参数,平均蒸发水分三次实验取平均值得到的蒸发水分,平均干燥时间为三次实验取平均值得到的干燥时间。根据表 2 数据与式(2)一式(5)可计算出织物的干燥热量的数据,如表 3 所示,其中能源利用率为(提供的总热量-损耗的热量)/提供的总热量。根据表 3 可得出不同厚度织物在达到干燥稳态的过程中能源利用率各不相同,棉织物越厚,其干燥能源利用率越低。此外,分析表 2、表 3 还可知,四种棉织物的干燥时间比为 $8.750:3.125:2.500:1.000$,而损耗热量比为 $18.280:5.920:4.300:1.000$ 。这表明,同等试验环境下,热量损耗率与干燥时间不成正比,且越厚的织物干燥时所损耗的热量越多。这是由于随着织物变厚,织物内水分扩散阻力变小,而横向热阻变大所造成的。从热定形的干燥效率与能源优化考虑,在不改变风道的喷嘴总出风口面积的前提下,减小风道每个喷嘴出风口的间距,增加喷嘴出风口

的数量,提高热风与厚织物的对流传热效率,可有效提高厚织物干燥的能量利用率。

表 2 织物试验平均数据

试样编号	织物干重/g	平均蒸发水分/g	平均干燥时间/s	总含水量/g
1	16.83	1.8	70	3
2	6.13	0.7	25	3
3	4.03	0.6	20	3
4	3.02	0.3	8	3

表 3 织物干燥的热量分析数据

试样编号	提供的总热量/kJ	织物吸收的热量/kJ	水分蒸发所需热量/kJ	损耗的热量/kJ	能源利用率/%
1	7.70	0.085	4.068	3.547	53.9
2	2.75	0.019	1.582	1.149	58.2
3	2.20	0.013	1.356	0.831	62.2
4	0.88	0.008	0.678	0.194	77.9

2.3 表面组织及材料对织物干燥性能影响

对织物正反面具有不同表面组织及材料的织物进行干燥试验后得到的干燥温度曲线如图 6 和图 7 所示。图 6 所示为双面织物材料相同但组织不同的双层粘棉织物干燥曲线,图 7 所示为双面组织与材料均不同的双层地毯织物干燥曲线。

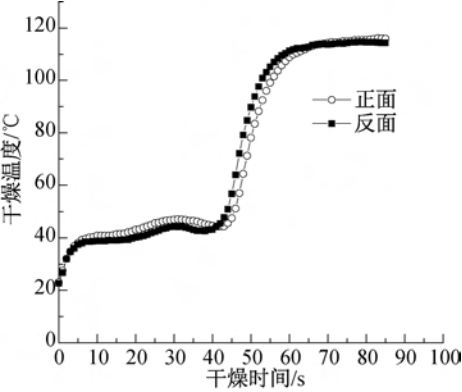


图 6 双层粘棉织物正反面干燥曲线

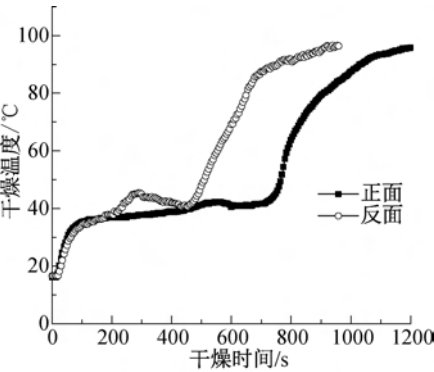


图 7 双层地毯织物正、反面干燥曲线

由图 6 可得,双层粘棉织物的两条干燥曲线干燥完成的时间相同,由图 7 可得出,双层地毯织物两条干燥曲线干燥完成的时间不同,且两种织物在同一条曲线中都出现了两个恒速干燥阶段,并且在第二个恒速干燥阶段会有一个小幅度的降温阶段。这是由于该双层地毯织物由两种织物构成,两层织物之间存在一个不同于两层织物的液相扩散系数,导致织物的蒸发面蒸发到第二层织物表面时,织物内部的水分仍大于临界含水率,以至于表面温度有小幅度的降低,且干燥曲线进入第二个恒温干燥阶段。由图 7 还可以看出,双层地毯织物正、反面干燥时间明显不同。正面干燥完成时,反面早已完成干燥,这就导致了能量的浪费,因此,在热定形机上下风道采用不同的气流参数进行干燥,可提高双层地毯织物的干燥效率,降低能耗。

3 结 论

本文为了研究气流方向、织物厚度以及织物组织对织物干燥性能的影响规律,搭建了织物干燥试验系统,并且分析了对织物干燥速率与能源利用效率的影响规律,结果表明:

- a) 气流方向对织物的干燥性能有着显著影响。随着气流喷射角度 θ 从 90° 减小到 65° ,干燥速率逐渐降低,而表面干燥面积在一定范围内会先增大后减小。且当气流喷射角度为 75° 时,同时具有较高的干燥速率与干燥效率。据此建议棉织物热定形机喷嘴出口风口设计成 $75^\circ\sim 80^\circ$ 的喷射角度范围内,以此提高织物干燥速率与效率。
- b) 由于织物横向热阻大于纵向热阻,在织物表面含水质量一致的情形下,随织物厚度增加,织物内水分横向扩散系数降低,造成热风干燥速率与干燥过程能源利用效率降低。据此,建议通过增加风嘴个数、减小热定形机各喷嘴之间的间距来提高较厚棉织物的干燥速率和能源利用率。
- c) 对具有不同正反面组织结构的织物而言,其干燥曲线存有两个恒速干燥段,且当织物双面的材质不同时,同等条件下通过两面分别进行干燥时所需的时间存有较大差异。因此,热定形机上下风道宜采用不同的气流参数进行干燥,使织物双面保持一致的干燥时间,来提高该类织物的干燥效率,降低能耗。

参考文献:

[1] 李瑞萍. 中国印染行业发展现状及未来趋势[J]. 染料与染色, 2015, 52(2): 52-62.

[2] 凌群民, 谭磊. 织物干燥机理及干燥速率的探讨[J]. 纺织学报, 2006, 27(8): 22-24.

[3] 曾林泉. 纺织品热定型整理原理及实践: 1[J]. 染整技术, 2011, 33(12): 1-6.

[4] Li X. Process Optimization of Dryers/Tenters in the Textile Industry [D]. Georgia: Georgia Institute of Technology, 2004: 32-68.

[5] 任佳, 苏宏业. 印染热定型机煤、电能耗建模及优化求解研究[J]. 仪器仪表学报, 2013, 34(3): 582-587.

[6] 周丽春, 郜琳琳, 金福江. 基于多目标遗传算法的热定型工艺参数优化设计[J]. 江南大学学报(自然科学版), 2012, 11(4): 453-457.

[7] Lee H S, Carr W W, Beckham H W, et al. A model of through-air drying of tufted textile materials [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002, 45(2): 357-366.

[8] Nazir A, Hussain T, Rehman A, et al. Modelling heat-setting of cotton/ elastane knitted fabrics for optimum dimensional stability [J]. Journal of Textile and Apparel Technology and Management, 2015, 9(2): 1-12.

[9] Etemoglu A B, Ulcay Y, Can M, et al. Mathematical modelling of combined diffusion of heat and mass transfer through fabrics [J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(2): 252-259.

[10] Yadav V, Moon C G. Modelling and experimentation for the fabric-drying process in domestic dryers [J]. Applied Energy, 2008, 85(5): 404-419.

[11] 朱冬林, 王磊. 合成纤维织物和棉织物热风干燥特性的实验研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2003, 29(1): 81-84.

[12] 朱冬林, 王磊, 汪永辉. 合成纤维和棉织物表面接触干燥特性的实验研究[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2003, 29(5): 5-9.

[13] Koseoglu M F, Baskaya S. The role of jet inlet geometry in impinging jet heat transfer, modeling and experiments [J]. International Journal of Thermal Sciences, 2010, 49(8): 1417-1426.

(责任编辑:唐志荣)



基于模型粘附物的锦纶染色品白斑瑕疵成因分析

李永祥¹, 兰淑仙², 秘一芳¹, 梁小琴¹, 许艳华², 徐进进², 曹志海¹

(1. 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018; 2. 传化智联股份有限公司, 杭州 311215)

摘要: 针对企业锦纶织物染色品易出现白斑瑕疵的问题, 以常见的锦氨机织物和锦纶机织物为代表, 采用烃类油、市售锦纶纺丝油剂、市售聚丙烯酸酯浆料、二甲基硅油为模型粘附物, 以二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 和二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合液 B 为粘附物模型, 分别研究不同模型粘附物、粘附状态及残留情况对织物染色效果的影响。利用扫描电镜、测色光谱仪等仪器分别对白斑瑕疵部位的微观形貌和颜色进行表征。结果表明: 织物表面残留的固体粘附物薄膜是导致锦纶白斑瑕疵的主要原因; 织物表面残留固体杂质越多, 结合牢度越大, 形成的固体薄膜对染料分子的扩散阻碍作用越大, 产生的白斑瑕疵情况越严重。

关键词: 锦纶染色; 白斑瑕疵; 模拟粘附物; 白斑成因; 浆料

中图分类号: TS193

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0566-06

Study on formation mechanism of white spot defects on dyed nylon fabrics based on adhesive model

LI Yongxiang¹, LAN Shuxian², MI Yifang¹, LIANG Xiaoqing¹, XU Yanhua², XU Jinjin², CAO Zhihai¹

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Transfar Zhilian Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: This paper focuses on studying the phenomenon of white spot defects during nylon fabrics dyeing in industry. Nylon-spandex blending woven fabrics and nylon woven fabrics were used as representative fabrics. The hydrocarbon-type oil, nylon spinning oil commercially available, polyacrylate sizing agent commercially available, and dimethicone were used as the model adhesives, and the dimethicone/polyacrylate sizing agent emulsion A and dimethicone/polyacrylate sizing agent mixed suspension B were chosen as adhesive models to study the influence of different model adhesives, binding state and residues on fabric dyeing effect. Scanning electron microscopy, colorimetric spectrometer, and other instruments were used to characterize the microstructure and color of the white spot defects. The results show that, the solid adhesive film on the fabric surface is the main reason for the occurrence of nylon white spot defects. The more residual impurities on the surface of the fabric, the larger binding firmness. Besides, the greater inhibition of the diffusion of dye molecules through the formed solid film, the more severe the white defects.

Key words: nylon fabrics dyeing; white spot defects; simulated adhesive; formation mechanism of white spot defects; sizing agent

0 引 言

锦纶是一种性能优异、用途广泛的合成纤维,具有耐磨性好、弹性回复率高、质地轻等特点,被广泛应用于纺织服装领域^[1-4]。工业上,采用弱酸性染料对锦纶进行染色,在弱酸性的染浴中,一方面,染料阴离子与质子化的端氨基产生较强的静电作用;另一方面,锦纶的酰胺基团与酸性染料会形成较强的范德华力和氢键作用,因此锦纶染色具有上染速率快、上染率高等特点^[5-7]。但须指出的是,由于锦纶结晶度高,可供上染的无定型区占比少,因此在染色过程中易出现环染、色差、经纬向条花、色牢度差和白斑等染色缺陷。其中,白斑瑕疵会直接导致成品次品率升高,给企业带来巨大经济损失^[8]。在锦纶染色过程中,如何避免白斑瑕疵的形成已成为该领域的研究重点之一。何杰芳等^[9]研究发现,锦纶及氨纶织物上纺丝油剂的残留会严重影响织物的染色效果。沈昌宇^[10]研究发现,在精练除油的过程中,织物上粘附的油剂以及脏污如未能较好的乳化分散,将会在织物表面产生油斑,认为可能是由于脏污的附着导致染色织物出现白斑或白渍等问题。尽管白斑问题普遍存在于锦纶及其混纺织物的染整加工中,但目前尚未对白斑成因进行有效的探究,因此阐明锦纶染色过程中白斑形成的原因,并提出有针对性的解决方案,具有重要的意义。

本文以烃类油、油剂、二甲基硅油、聚丙烯酸酯浆料以及不同分散状态的浆料-二甲基硅油混合液等为模型粘附物,探究粘附物类型、粘附物状态以及它们与纤维之间的相互作用情况等因素对锦纶染色效果的影响,并希望揭示白斑的成因。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯酸酯浆料(PAcr,传化智联股份有限公司)、烃类油(运动粘度 15 m²/s,传化智联股份有限公司)、锦纶纺丝油剂(传化智联股份有限公司)、二甲基硅油(运动粘度 500 m²/s,传化智联股份有限公司)、十二烷基硫酸钠(SDS,AR,阿拉丁试剂有限公司)、乙酸(36 wt%,杭州高晶精细化工有限公司)、匀染剂(217BA,传化智联股份有限公司)、酸性染料(酸性蓝 350、酸性橙 67 和酸性红 MF-2BL,传化智联股份有限公司)。锦氨机织物(199.19 g/m²,吴江市恒升喷织有限公司)、锦纶机织物(116.18 g/m²,盛虹化纤),织物均经过前处理退浆

处理,实验中直接使用。

1.2 主要仪器与设备

定型烘干机(M-6,绍兴鸿靖纺织机械设备有限公司),红外线快速染色机(1P-12SM,厦门瑞比精密机械有限公司),旋涡混合器(XH-C,金坛市白塔新宝仪器厂),台式扫描电镜(SEM,Phenom Pro,荷兰飞纳公司),测色光谱仪(SF600X,美国Datascolor公司)。

1.3 硅油-浆料混合乳液的制备

称取一定量聚丙烯酸酯浆料分散于去离子水中(聚丙烯酸酯浆料和水的质量比为 1:10),并置于 98~100 ℃ 的恒温水浴连续搅拌直至无固体浆料颗粒残留,再称取 0.02 g SDS 溶解于浆料溶液中。将 10.00 g 二甲基硅油缓慢加入浆料溶液,在震荡混合器中以 2800 r/min 的转速均匀混合 30 min,形成半透明、稳定的硅油-浆料混合乳液 A。

称取一定量的聚丙烯酸酯浆料,按 1:50 的质量比直接加入到二甲基硅油中,在震荡混合器中以 2800 r/min 的转速下混合 30 min,得到分散性较差的硅油-浆料混合分散液 B。

1.4 模拟物粘附实验

取相同尺寸、表面整洁无损坏织物若干块。将织物平整地固定在连续式热定型机针板上,用 5 mL 胶头滴管在织物表面缓慢滴加 3 滴混合乳液 A 或混合分散液 B。定型烘干机运行温度和时间分别设定为 190 ℃ 和 2 min,待运行温度稳定后,启动定型烘干机,开始热定型,2 min 后取出布样,冷却。以相同处理方法完成烃类油、纺丝油剂、二甲基硅油以及聚丙烯酸酯浆料等的模拟粘附实验。

1.5 染色工艺条件

酸性蓝 350、酸性橙 67 和酸性红 MF-2BL 三种染料用量均为 0.5 wt%,加入适量匀染剂 217BA 以及浓度为 10 wt% 的乙酸水溶液。40 ℃ 入染,以 1.5 ℃/min 升温至 100 ℃,保温 40 min,最后降至室温,取出织物,经水洗后晾干。

1.6 K/S 值测试

用测色光谱仪分别测定染色布样正常部位与瑕疵部位的 K/S 值。采用 D65 光源,并在 10° 的视角条件下获取相应的 K/S 值,每个部位测试 3 次,取平均值。

1.7 织物表面形貌观察

用台式扫描电镜观察织物表面形貌。将染色布样裁成特定尺寸的含有瑕疵部位的样品。将其粘贴于导电胶带上,并在 10 mV 电压条件下喷金 60 s,

分别在 500 和 2000 的放大倍率下观察织物表面的瑕疵情况。

2 结果与讨论

2.1 粘附物类型对织物染色效果的影响

分别以烃类油、市售锦纶纺丝油剂、二甲基硅油和市售聚丙烯酸酯浆料为锦纶机织物的模型粘附物,探究了上述模型粘附物对锦纶机织物染色效果的影响。把烃类油、市售锦纶纺丝油剂和二甲基硅油三类模型粘附物分别滴到锦纶机织物上,经热定型、染色加工后,织物上出现了深色的油斑,如图 1

(a)一(c)所示。当聚丙烯酸酯浆料溶液滴到锦纶机织物上经相同处理后,织物表面出现了明显的白斑,如图 1(d)所示。为定量地评估模型粘附物附着部位与正常部位染色效果的差异,分别测定了相应部位的 K/S 值,结果见图 1(e)。由图 1(e)可知,烃类油、锦纶纺丝油剂和二甲基硅油形成的油斑处 K/S 值均大于正常部位,而聚丙烯酸酯浆料溶液导致的白斑处 K/S 值要低于正常部位,与视觉观察结果一致。由上述实验可知,烃类油、纺丝油剂和二甲基硅油的粘附不是形成白斑瑕疵的原因,但以浆料为代表的固体残留物可能是导致产生白斑瑕疵的重要原因。

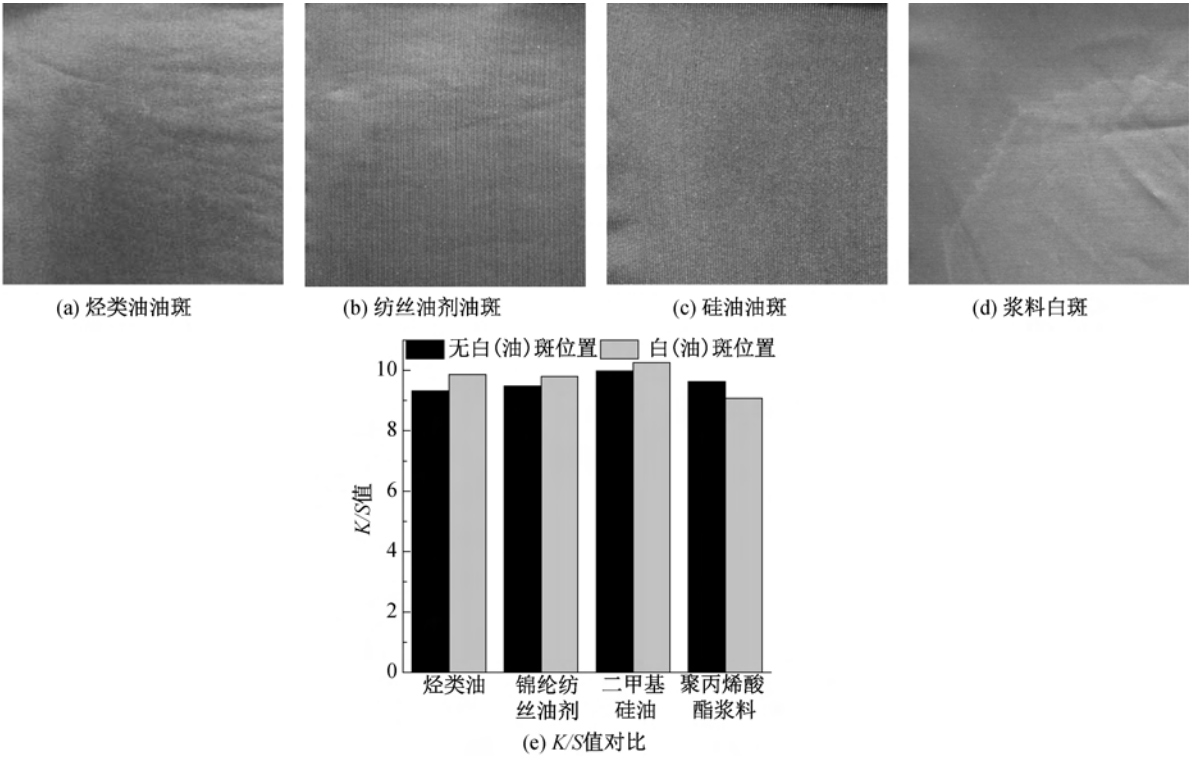


图 1 粘附不同模型粘附物的锦纶机织物染色后的实样照片及相应位置的 K/S 值

2.2 热定型温度对染色效果的影响

采用市售聚丙烯酸酯浆料对锦氨机织物和锦纶机织物进行上浆,考察 50、100 $^{\circ}\text{C}$ 与 190 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热定型、染色后的织物白斑情况。如图 2 所示,观察发现随着热定型温度的升高,白斑更加明显。通过测色光谱仪进一步测定了上述织物白斑位置与正常位置的 K/S 值,发现 190 $^{\circ}\text{C}$ 热定型温度下处理后的锦氨机织物与锦纶机织物的白斑处 K/S 值与正常位置 K/S 值差值分别为 2.446 和 2.800,而在 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热定型织物的 K/S 值差异明显变小。采用 SEM 观察了织物白斑处的形貌,结果见图 3。190 $^{\circ}\text{C}$ 热定型的两种织物表面均有大量的粘附物凸起,为粘附的聚丙烯酸酯浆料,而在 50 $^{\circ}\text{C}$ 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 热定型的织物上,粘附情况大幅减少。这是

因为锦纶纤维含大量的酰胺基团以及链端的氨基和羧基,且在高温条件下,部分酰胺基团会水解形成更多的氨基与羧基^[11],因此在较高的热定型温度下,聚丙烯酸酯浆料上的极性基团能与锦纶纤维间产生更强的作用,从而使两者有更强的结合牢度,织物表面残留的浆料增多,使得白斑瑕疵现象加剧。

2.3 模拟实际生产过程中粘附物状态对织物白斑形成的影响

在织物进行热定型处理之前会进行水洗,而水洗槽可能含有大量的具有一定溶解性及不溶固体物质,这些杂质可能和水洗槽中残留的已乳化的纺丝油剂混合^[9,12]。故以二甲基硅油-浆料混合乳液 A 及硅油-聚丙烯酸酯浆料混合液 B 分别模拟水洗槽中残余纺丝油剂、硅油、乳化剂和浆料等构成的均匀

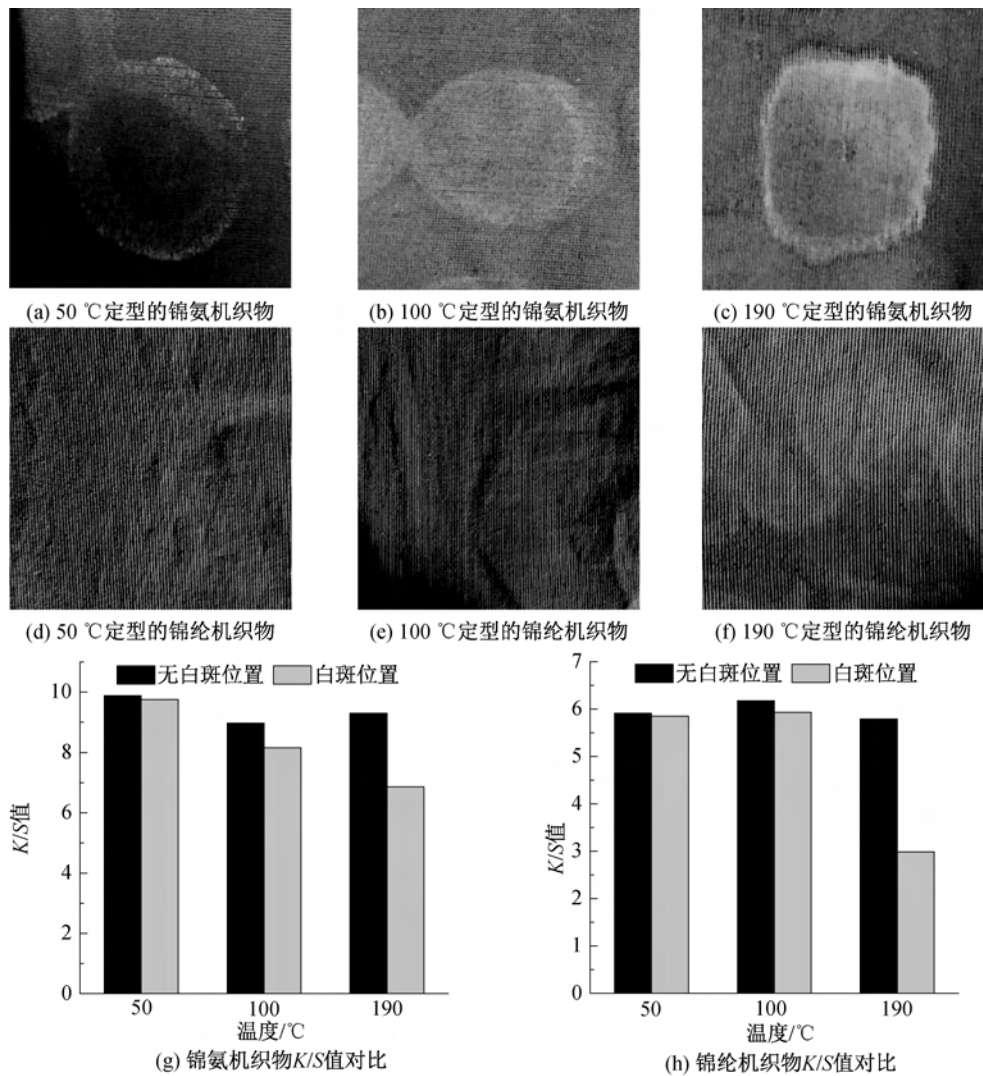


图 2 不同热定型温度处理后锦氨和锦纶染色织物的实样照片及相应位置的 K/S 值

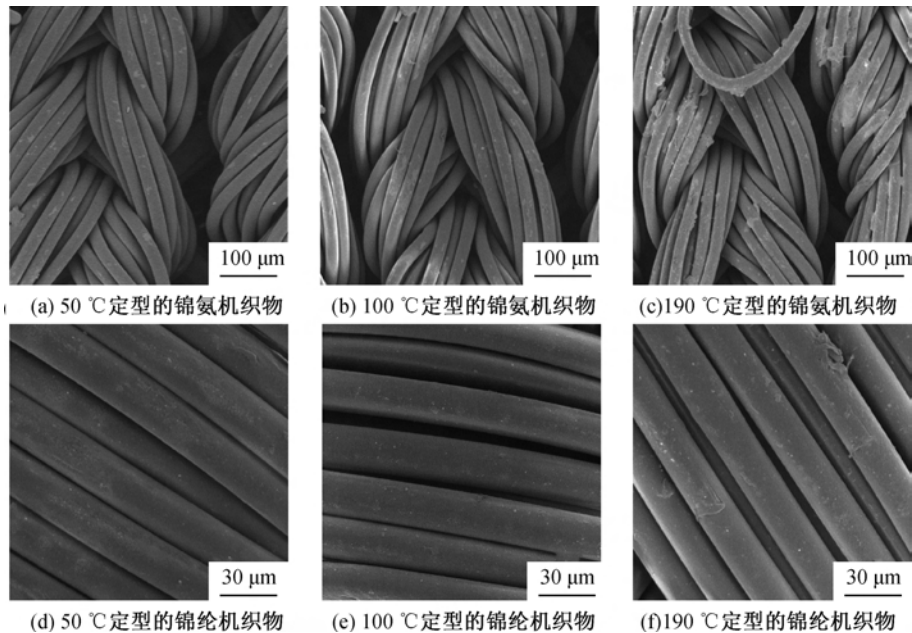


图 3 不同热定型温度处理后锦氨和锦纶染色织物白斑位置的 SEM 图

乳化的乳液以及固体物质非均匀分散的混合分散液,以探究水洗过程中粘附物状态对织物白斑产生的影响。

2.3.1 二甲基硅油-浆料混合乳液 A 的影响

按照 1.4 中所述工艺方法,将二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 分别滴至锦氨机织物和锦纶机织物布面上,经热定型处理的布样染色后均出现了白斑瑕疵。采用 SEM 观察了织物的微观形貌,结果见图 4。由图 4(a)可知,未处理织物的纤维间相互分离,无黏连现象。二甲基硅油能以薄层形式附着在纤维上,纤维间出现了一定程度的粘连但表面仍较光滑(图 4(b)),因此仅产生明显的油斑

(图 1(c))。与此不同的是,锦氨机织物和锦纶机织物白斑处的 SEM 图显示,白斑位置除有二甲基硅油薄层外,同时还存在大量凸起,推测该凸起可能是在热定型过程中,二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 在织物表面形成的浆料薄膜。由此可知,浆料在纤维表面粘附形成薄膜是导致白斑产生的直接原因,与纯浆料 SEM 图(图 3(c)和图 3(f))对比可知,硅油的存在使得浆料的粘附情况更加严重。这是因为硅油具有一定的黏度,能提高固体杂质在纤维表面的粘附能力,从而造成更加严重的固体杂质粘附,导致织物上出现更严重的白斑现象。

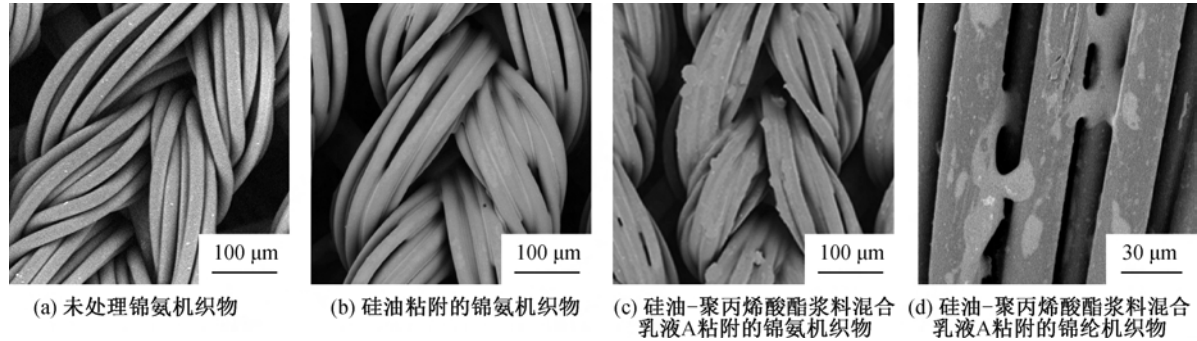


图 4 不同模型粘附物粘附的锦纶染色织物的 SEM 图

2.3.2 二甲基硅油-浆料混合液 B 的影响

按 1.4 所述工艺方法配制二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合分散液 B,经热定型、染色后未产生白斑瑕疵。SEM 观察发现,锦氨机织物以及锦纶机织物纤维表面均存在二甲基硅油薄膜及纤维间黏连现

象,但未发现有凸起粘附物(图 5)。推测该样品中,由于浆料颗粒分散性差,以较大块的形式附着在织物上,并未形成固体浆料薄膜,这些较大块的附着物与织物的结合牢度差,在染色时从织物上脱落,从而未在织物表面形成明显的白斑瑕疵。

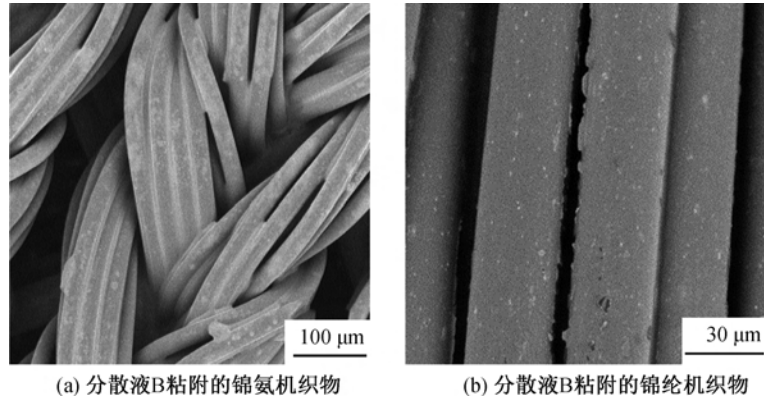


图 5 二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合分散液 B 处理的锦氨和锦纶织物的 SEM 图

综上所述,织物前处理过程中粘附物状态对白斑产生有明显的影 响,乳化均匀的二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合乳液 A 处理后的织物在染色后出现白斑,而分散性较差的二甲基硅油-聚丙烯酸酯浆料混合分散液 B 处理后的织物在染色后未出现白斑。二甲基硅油-浆料混合乳液 A 导致白斑可能是由于在织物热定型过程中,随着水分的挥发,聚丙烯酸酯浆料逐渐粘附在织物纤维表面或者纤维缝隙之

间,形成一层固体的浆料薄膜。而固体形式存在的聚丙烯酸酯浆料,在热定型过程中虽有粘附,但不足以大面积、均匀地粘附在纤维表面形成浆料薄膜。在染色过程中,这些不均匀粘附的浆料块状物易脱落。所以在前处理过程中固体颗粒或者溶解性较差的杂质即使与被乳化的纺丝油剂混合也几乎不会对最终染色产生影响,而具有一定溶解性的杂质与被乳化的纺丝油剂混合后,在热定型过程中能更好的

铺展形成固体膜,因此产生白斑情况的杂质应具有一定溶解性。

2.4 锦纶白斑瑕疵形成原因的分析

在上述研究中发现粘附物为油剂时,织物表面仅产生油斑而不会导致白斑;以市售聚丙烯酸酯浆料为粘附物时,织物表面产生白斑瑕疵。根据染色理论上染过程进行分析:染料上染过程可分为4个阶段,分别为染料分子随染液流动靠近纤维界面;染料分子通过扩散边界层向纤维表面扩散;纤维表面吸附染料分子以及染料向纤维内部扩散并固着^[13]。浆料产生的固体状态薄膜,阻碍了部分染料分子向纤维表面的扩散,导致该位置染料上染率偏低;而以油剂为粘附物时,染料分子可透过油剂液体膜,并未阻碍染料分子向纤维表面的扩散,从而对染料的上染过程无影响。

基于此,本文提出液体膜、固体膜以及固液混合膜等不同模型粘附物对锦纶及其混纺织物染色效果的影响机制,见图6。对于形成液体膜的粘附物质,如文中提及的油剂,由于染料分子具有透过液体膜的能力,扩散到纤维表面,因而仅在织物表面形成深色斑点或者对染色无影响;对于形成固体膜的粘附物质,如文中提及的浆料,染料分子难以透过固体膜屏障,从而导致白斑产生,同时白斑的严重程度取决于固体薄膜与织物之间的结合强度;对于形成固液混合膜的粘附物质,油和固体杂质在乳化剂的乳化作用下形成油滴,粘附于织物表面,在热定型过程中形成固体膜,阻碍了粘附位置的染料上染,最终形成白斑。

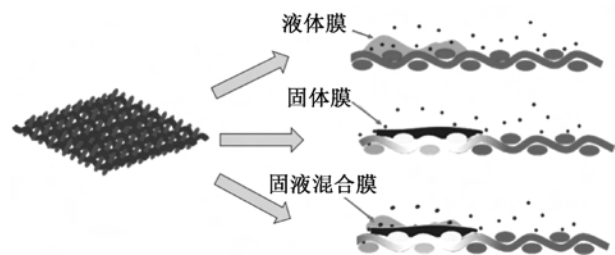


图6 锦纶及其混纺织物染色白斑形成机理图

3 结论

本文通过研究粘附物的类型、粘附物存在状态对锦纶及其混纺机织物染色效果的影响,探究了白斑产生的原因。主要结论如下:

a)以二甲基硅油以及纺丝油剂为代表的油状物质不会产生白斑瑕疵;纤维表面残留的浆料会导致锦纶织物出现白斑瑕疵;随热定型温度升高,织物纤维上残留浆料越多,白斑瑕疵越严重。

b)模拟水洗槽粘附物的实验发现由二甲基硅油、乳化剂、水和浆料构成的均匀的乳液粘附在织物上易出现白斑。

c)由于染料分子具有透过液体膜扩散到纤维表面的能力,因此烃类油、二甲基硅油和油剂等液态粘附物对染色效果无影响或者仅在织物表面形成深色斑点;染料分子难以透过固体膜屏障,因此织物表面形成牢固的固体膜后,会导致织物出现严重的白斑瑕疵。

参考文献:

- [1] 封其都, 邓军. 功能性聚酰胺纤维的研发与应用[J]. 合成纤维, 2014, 43(4): 12-17.
- [2] 秦贞俊. 芳族聚酰胺纤维汽车安全空气袋[J]. 纺织科技进展, 2012(2): 15-16.
- [3] 李文武. 基于热裂解色谱的 PA6 和 PA66 纤维鉴别及定量分析研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2017: 1-3.
- [4] 孙军. 新型无卤阻燃聚酰胺纤维、织物的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015: 8-9.
- [5] 王生, 杭俊杰, 徐京杭. 锦纶织物的 MC 型酸性染料染色[J]. 印染, 2017, 43(17): 34-40.
- [6] Baig G A. Dyeing nylon with indigo in various pH regions [J]. AUTEX Research Journal, 2010, 10: 21-25.
- [7] 梁小琴, 吴志宇, 林俊雄. 酸性染料易染氨纶/锦纶的同色染色工艺研究[J]. 现代纺织技术, 2016, 24(5): 34-38.
- [8] 韩胜时. 锦纶的染整工艺[J]. 印染, 2004, 22(6): 11-13.
- [9] 何杰芳, 陈焜, 周向东. 锦纶织物无磷精炼除油剂的制备及应用[J]. 印染助剂, 2018, 35(9): 33-36.
- [10] 沈昌宇. 浅谈锦纶织物染整工艺[C]. 浙江省印染行业协会 2013 东升数码杯节能减排与印染新技术交流资料集. 浙江, 2013: 18-26.
- [11] Ogunsona E O, Misra M, Mohanty A K. Accelerated hydrothermal aging of biocarbon reinforced nylon biocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 139: 76-88.
- [12] 王仲旭, 王宏磊, 郑艳芬. 纺丝油剂废水预处理工程实例[J]. 水处理技术, 2018, 44(2): 133-135.
- [13] 赵涛. 染整工艺原理: 下册[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 16-17.

(责任编辑: 刘国金)



改性聚丙烯酸酯乳液在分散染料免水洗印花中的应用

周庆权¹, 王云云¹, 张奇鹏², 吴明华¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院, 杭州 310018; 2. 浙江省工业职业技术学院鉴湖学院, 绍兴 312000)

摘要: 为了提高分散染料免水洗印花织物的得色量和耐干湿摩擦色牢度, 采用自制含氟聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯乳液, 并将其应用于分散染料免水洗印花。探讨了含氟聚硅氧烷改性剂的氟硅摩尔比例和改性剂用量对印花织物得色量和耐干湿摩擦色牢度的影响, 并通过研究改性聚丙烯酸酯乳液用量、焙烘温度和焙烘时间对涤纶免水洗印花织物的 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响, 优化了印花工艺条件; 测定含氟聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯的印花效果, 并与聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯和聚丙烯酸酯所得效果进行比较。结果表明: 当改性剂中氟硅摩尔比为 1:10, 用量为 9% 时, 印花织物得色量高、耐干湿摩擦色牢度好; 当乳液用量 14%, 焙烘温度 190 °C、焙烘时间 3 min 时, 印花织物 K/S 值为 31.87, 耐干湿摩擦色牢度分别为 4~5 级和 3~4 级。相对于未改性聚丙烯酸酯和聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯, 含氟聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯印花织物有较高的得色量、良好的耐干湿摩擦色牢度、优异的抗泳移性和良好的耐洗色牢度。

关键词: 免水洗印花; 双端乙烯基封端含氟聚硅氧烷; 聚丙烯酸酯; 改性

中图分类号: TS194

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0572-07

Application of modified polyacrylate emulsion in disperse dye washing-free printing

ZHOU Qingquan¹, WANG Yunyun¹, ZHANG Qipeng², WU Minghua¹

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

2. Jianhu College, Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

Abstract: To enhance the color yield and color fastness to dry and wet rubbing of disperse dyes washing-free printed fabric, self-prepared polyacrylate emulsion modified with fluoropolysiloxane was used for disperse dye washing-free printing. The effect of fluoro/silicone molar ratio and amount of fluoropolysiloxanemodifier on color yield and color fastness to dry and wet rubbing of printed fabrics was studied, and the printing process conditions were optimized based on analysis of the effect of the amount of modified polyacrylate emulsion, curing temperature and curing time on K/S value and color fastness to dry and wet rubbing of washing-free printed fabric; the printing performance of fluoropolysiloxane-modified polyacrylate was determined, and comparison was made with that of polysiloxane-modified polyacrylate and unmodified polyacrylate. The results showed that under the conditions of modifier fluoro/siliconemolar ratio of 1:10 and modifier amount of 9%, the printed fabric had high color yield and good color fastness to dry and wet rubbing. Under the conditions of modified polyacrylate emulsion amount of 14%, curing temperature of 190 °C, and curing time of 3 min, the printed fabric had the K/S value of 31.87, and the

收稿日期: 2018-11-12 网络出版日期: 2019-02-28

基金项目: 浙江省科技厅重大招标项目 (2018C03004)

作者简介: 周庆权 (1992-), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 主要从事新型功能性纺织化学品设计、合成和应用方面的研究。

通信作者: 吴明华, E-mail: wmh@zstu.edu.cn

color fastness to dry and wet rubbing was 4~5 and 3~4 level respectively. Relatively to unmodified polyacrylate and polysiloxane-modified polyacrylate, fluoropolysiloxane-modified polyacrylate printing fabric had higher color yield, better color fastness to dry and wet rubbing, better anti-migration property and better wash fastness.

Key words: washing-free printing; double-terminated vinyl Polyfluoroalkyl siloxanes; polyacrylate; modification

0 引 言

印染是纺织品加工过程中决定纺织品品质的关键环节,同时也是废水排放最大的环节。纺织印染所造成的环境污染已阻碍了我国现阶段纺织工业的可持续发展^[1-5]。因此,印染绿色生产技术开发是业内近阶段的研发热点,各种印染清洁生产技术不断推出,分散染料免水洗印花便是其中一例。分散染料免水洗印花是将涂料印花色浆中的涂料替换成分散染料,并采用印制、烘干、焙烘的方法(涂料印花工艺)加工的一种印花工艺。该印花工艺可缩短传统分散染料印花工艺流程,降低传统分散染料印花废水排放量,并能满足涤纶印花织物得色量和色牢度的要求,符合当下节能、减排的要求和趋势^[6-7]。

在涂料印花过程中,黏合剂起到了相当重要的作用,聚丙烯酸酯(PA)具有成膜性好、价格便宜的优点^[8],因而常用作涂料印花黏合剂。但常规 PA 应用于分散染料免水洗印花还存在印花得色量低、耐摩擦色牢度差、手感硬等诸多不足,因此需要对其进行改性,以提高聚丙烯酸酯黏合剂免水洗印花的应用性能^[9]。崔松松等^[10]采用双端乙烯基聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯黏合剂(Si-PA),有效地提高聚丙烯酸酯胶膜的疏水性和柔滑性,一定程度地提升了涤纶免水洗印花织物的得色量和耐干湿摩擦色牢度,但其效果与理想要求还存在一定的差距。考虑到有机氟具有较强的疏水性,其表面能相对聚硅氧烷表面能更低^[11-12],若将其引入到聚丙烯酸酯主链上,将可以赋予改性聚丙烯酸酯胶膜优异的疏水性。有研究^[13]发现,含氟聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯(F/Si-PA)胶乳在成膜过程中,有机氟会促进聚硅氧烷向胶膜表面富集,使印花胶膜层形成了溶解度参数(SP)由胶膜外到内逐渐升高的梯度变化,因此使得胶膜层 SP 较大的分散染料更易迁移到织物表面。不仅织物的得色量可以提高,而且可提高耐干湿摩擦色牢度。

本文自制 F/Si-PA 乳液,并将其应用于分散染料免水洗印花;研究改性剂中氟硅摩尔比例以及改

性剂用量对免水洗印花织物的得色量(K/S 值)和耐干湿摩擦色牢度的影响,以期开发出性能优良的含氟聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯乳液,改善分散染料免水洗印花性能。

1 实 验

1.1 材料与仪器

材料:平纹涤纶织物,152 g/m²,市售;分散蓝 183:1,工业级,购自浙江龙盛染料化工有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸异辛酯(EHA)、丙烯酸(AA),均为分析纯,购自上海谱振生物有限公司;正十六烷(HD)、十二烷基硫酸钠(SDS),均为工业级,购自上海阿拉丁试剂有限公司;平平加 O-10,工业级,购自海安县国力化工有限公司;双端乙烯基封端含氟聚硅氧烷,自制不同氟硅比,其化学结构式如图 1 所示;丙烯氧基丙基烷基酚基聚醚硫酸铵(V-20S),工业级,购自广州市卓能贸易有限公司;过硫酸铵(APS)、碳酸钠,均为分析纯,购自杭州高晶精细化工有限公司;增稠剂 PTE,工业级,购自广东富联精细化工有限公司;皂片,工业级,购自上海纺织工业技术监督所。

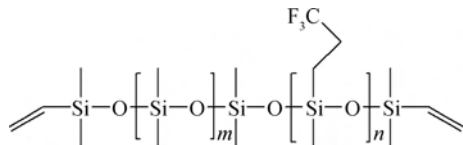


图 1 双端乙烯基封端含氟聚硅氧烷分子结构示意图

仪器:JY92-II 型超声波细胞粉碎机(宁波新芝生物科技股份有限公司),DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(科瑞仪器有限公司),WZS-50F6 双道微量注射泵(浙江史密斯医学仪器有限公司),M-6 型连续式定型烘干机(上海天巴检测仪器有限公司),DATA COLOR 600 型计算机测色配色仪(美国 Datacolor 公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 双乙烯基含氟聚硅氧烷的合成

采用八甲基环四硅氧烷(D_4)和甲基三氟丙基环三硅氧烷(D_3^F)为聚合单体,1,3-二乙烯基四甲基

二硅氧烷(DVMS)为封端剂,在催化剂三氟甲基磺酸(TfOH)作用下开环聚合,合成改性剂双乙基封端含氟聚硅氧烷。在单体 D_4 和 D_3^F 的摩尔总和与 DVMS 封端剂摩尔比(20:1)固定的情况下,通过改变不同有机氟单体 D_3^F 和有机硅单体 D_4 的摩尔比,合成了不同氟硅摩尔比的双乙基封端含氟聚硅氧烷^[14]。

1.2.2 F/Si-PA 乳液的制备

通过细乳液聚合法制备 F/Si-PA 乳液。首先称取去离子水 82.00 g,乳化剂(O-10 0.77 g, SDS 1.16 g, V-20S 0.77 g)和 NMA 0.80 g 放入烧杯中搅拌溶解;另称取油相 MMA 18.00 g, EHA 22.00 g, AA 0.60 g, 以及稳定剂 HD(占聚合单体质量的 5%)和一定量的改性剂于另一烧杯中,搅匀后混合水相和油相并再次高速搅拌 0.5 h, 超声 20 min 得预乳液。取 1/3 预乳液和 3.33 mL 质量分数为 3% 的 APS 水溶液加入到四口烧瓶中,搅拌升温至 78 ℃。大约 45 min 后四口烧瓶中乳液呈现蓝光,再将水浴锅温度升到 80 ℃,并开始用微量注射泵加剩余的 2/3 预乳液和 6.66 mL 引发剂 APS 水溶液,其滴加时间为 2.0 h 内,之后在 80 ℃ 条件下继续保温反应 2.0~3.0 h。结束后自然冷却至室温,并用氨水调 pH 值至中性,过滤可得 30% 固含量的 F/Si-PA 乳液。

1.2.3 织物印花方法

根据印花色浆配方:适量改性聚丙烯酸酯乳液(黏合剂)、增稠剂 PTE 2.4%、分散染料 2.0%、去离子水(印花色浆总量 40.00 g),配置一系列的印花色浆,然后按照印花工艺:印花→预烘(85 ℃, 5 min)→焙烘(一定的焙烘温度及时间)对涤纶织物进行分散染料印花。

1.3 测试方法

织物 K/S 值测试:在涤纶印花织物正面五个不同位置用 DATA COLOR 600 型计算机测色配色仪测量 K/S 值,取平均值。

织物的耐摩擦色牢度测试:参照 GB/T 3920—2008《纺织品 色牢度试验耐摩擦色牢度》测试,用标准灰色样卡对织物进行评级。

织物泳移性测试:参照 GB/T 4464—2006《染料 泳移性的测定》测试,用标准灰色样卡对织物进行评级。

织物耐洗色牢度测试:参照 GB/T 3921—2008《纺织品 色牢度试验耐洗色牢度》测试,用标准灰色样卡评定试样的变色牢度和贴衬织物的沾色牢度。

2 结果与讨论

2.1 改性剂对改性聚丙烯酸酯印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响

聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯黏合剂可以有效地降低胶膜溶解度参数和提高胶膜的疏水性,从而一定程度地提高了涤纶织物的得色量以及耐干湿摩擦色牢度,但其效果还存在一定的不足。考虑到有机氟具有更强的疏水性和拒水拒油的特征,并且表面能极低,将其引入到聚丙烯酸酯主链段上,进一步降低改性聚丙烯酸酯胶膜的溶解度参数,促使溶解度参数较大分散染料更易向涤纶织物迁移,提高印花产品的得色量,更易促进含氟聚硅氧烷在胶膜中的迁移和胶膜表面的富集,赋予胶膜优异的疏水性和平滑性,提高印花产品的色牢度。为此,实验探讨含氟聚硅氧烷改性剂氟硅摩尔比和改性剂用量对改性聚丙烯酸酯印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响。

2.1.1 改性剂中氟硅摩尔比对印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响

将所制备的不同氟硅摩尔比改性 PA 乳液应用于免水洗印花,并研究了改性剂中氟硅摩尔比对印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响,结果如表 1 所示。由表 1 可知:随着改性剂中氟的摩尔比的增加,含氟聚硅氧烷改性聚丙烯酸酯印花织物的 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度逐渐提高和改善;当改性剂中氟硅摩尔比为 1:10 时,涤纶印花织物的 K/S 值高达 31.88,耐干摩擦色牢度达到了 4~5 级,耐湿摩擦色牢度达到了 3~4 级;继续增加氟的比例,印花织物的得色量和耐干湿摩擦色牢度提高并不明显。因为在 Si-PA 的基础上,添加具有更低的表面能的含氟有机物,随着氟的摩尔比例增加,有利于降低改性胶膜的 SP,从而促使与其 SP 差异较大的染料更易迁移至涤纶纤维内部,织物的 K/S 值得到了提高。同时含氟聚硅氧烷链段具有更强的向胶膜表面富集作用,提高胶膜表面的疏水性和平滑性,从而提高印花织物的耐干湿摩擦色牢度。但是氟的摩尔比例过大,在聚丙烯酸酯乳液聚合中含氟聚硅氧烷难以聚合到聚丙烯酸酯分子主链中,以一种物理共混的形式存在于聚丙烯酸酯乳液中。当印花焙烘时,未共聚的含氟聚硅氧烷易富集到改性聚丙烯酸酯胶膜表面并发生团聚现象,导致印花胶膜表面的含氟聚硅氧烷分布不均,因而部分分散染料通过胶膜表面升华作用而损耗;另外,非共聚键合的含氟聚硅氧烷高程度的表面迁移和富集,导致改

性 PA 胶膜中含氟聚硅氧烷比例减少,胶膜溶解度参数增大,与分散染料溶解度参数差异减少,分散染料向涤纶纤维迁移量减少,印花织物得色量下降。因此选用改性剂最佳的氟硅比例为 1:10。

表 1 改性剂中不同氟硅摩尔比下印花织物的 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度

参数	F 与 Si 摩尔比值					
	0:20	1:50	1:20	1:10	1:5	1:2
K/S 值	29.09	30.61	31.23	31.88	31.53	31.22
耐干摩擦色牢度/级	4	4	4~5	4~5	4~5	4~5
耐湿摩擦色牢度/级	3	3	3	3~4	3~4	3~4

2.1.2 改性剂用量对印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响

采用氟硅摩尔比 1:10 作为最佳的氟硅摩尔比例,研究该比例下改性剂用量对印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响。其结果可从下表 2 可知:印花织物 K/S 值和耐湿摩擦色牢度随着改性剂用量的增加而先逐渐提高后趋于恒值;当黏合剂用量为 9%时,涤纶印花织物的 K/S 值达到了 31.37,耐湿摩擦色牢度达到了 3~4 级;当继续增加改性剂用量时,印花织物的 K/S 值和耐湿摩擦色牢度提升不明显。印花织物耐干摩擦色牢度随着改性剂用量的增加时变化不大,均为 4~5 级。这是由于当含氟聚硅氧烷用量较少时,在焙烘过程中难以在印花胶膜中形成明显的梯度分布,染料向纤维的迁移能力较弱;另外,含

表 2 不同改性剂用量下印花织物的 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度

参数	改性剂用量					
	2%	4%	9%	15%	20%	
K/S 值	28.75	29.43	31.37	31.36	31.36	
耐干摩擦色牢度/级	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	
耐湿摩擦色牢度/级	3	3	3~4	3~4	3~4	

2.2 改性聚丙烯酸酯乳液的印花工艺的优化

采用改性剂氟硅摩尔比例 1:10,改性剂用量为 9%制备的改性聚丙烯酸酯,并用于免水洗印花,探讨了改性聚丙烯酸酯乳液(黏合剂)用量,印花过程中焙烘温度和焙烘时间对涤纶免水洗印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响,以此优化印花工艺条件。

2.2.1 黏合剂用量对免水洗印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响

固定增稠剂用量 2.4%,分散染料用量 2.0%以及焙烘温度 180 ℃和焙烘时间 3 min 工艺条件,探究黏合剂用量对涤纶印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响,结果如图 2 和表 3 所示。

图 2 展示了不同黏合剂用量下涤纶印花织物的 K/S 值。从图 2 可知:涤纶印花织物 K/S 值随着

氟聚硅氧烷的用量较少,对溶解度参数和玻璃化温度的调节能力较弱,染料在印花胶膜中迁移阻力较大,因此上染到织物的染料较少,印花织物得色量较低。随着含氟聚硅氧烷改性剂用量的增加,改性聚丙烯酸酯胶膜的溶解度参数降低,与溶解度参数较大的分散染料的相容性减小,加速了印花胶膜中染料向印花织物的迁移,提高了印花织物的得色量。另一方面含氟聚硅氧烷的表面富集作用,导致胶膜表面疏水性提高,有效阻止水分进入胶膜,从而提高了其印花织物的耐湿摩擦色牢度。当改性剂用量过大时,含氟聚硅氧烷迁移到聚丙烯酸酯胶膜表面已较为完全,胶膜中染料的迁移已达到较好程度,因此印花织物的 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度变化不大。因此,选用 9%作为最佳的改性剂用量。

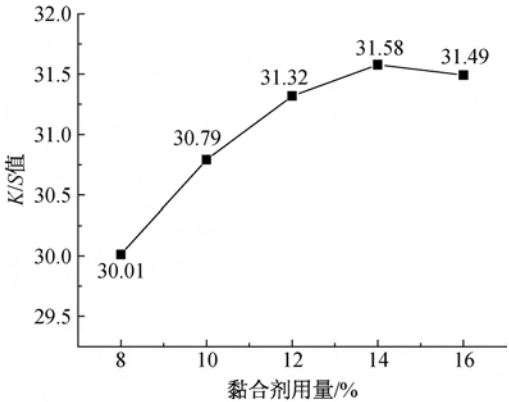


图 2 不同黏合剂用量下涤纶印花织物的 K/S 值

黏合剂用量的增加而增大;当黏合剂用量在 14%时,印花织物 K/S 值达到最大,高达 31.58;之后黏合剂的用量进一步增加时,K/S 值增加缓慢呈近似恒值。这是由于黏合剂的增加,导致在涤纶织物上

表 3 不同黏合剂用量下涤纶印花织物的耐干湿摩擦色牢度

黏合剂用量	8%	10%	12%	14%	16%
耐干摩擦色牢度/级	4	4~5	4~5	4~5	4~5
耐湿摩擦色牢度/级	2	2~3	3	3~4	3~4

形成的膜逐渐完整、厚度变厚,这有助于促进染料向涤纶纤维迁移,并且还能有效地将未上染的染料包覆在织物表面,避免未上染的染料在焙烘过程中挥发至空气中而引起得色量(K/S 值)的下降。当黏合剂增加到一定用量后对印花染料的载递和保护作用达到饱和状态,因此印花织物的 K/S 值不发生变化。

表 3 则为不同黏合剂用量下涤纶印花织物的耐干湿摩擦色牢度。从表 3 所知:涤纶印花织物的耐干、湿摩擦色牢度随着免水洗印花色浆中黏合剂的用量的增加而增加,耐干摩擦色牢度影响相对较小,而耐湿摩擦色牢度影响大些。这是因为当色浆中黏合剂用量增加时,涤纶印花织物经过焙烘后表面形成的膜厚度逐渐变厚,有效地将未上染纤维的染料包覆起来,因此耐干湿摩擦色牢度提高。另一方面

表 4 不同焙烘温度下涤纶印花织物的耐干湿摩擦色牢度

焙烘温度/℃	150	160	170	180	190	200	210
耐干摩擦色牢度/级	4	4	4	4~5	4~5	4~5	4~5
耐湿摩擦色牢度/级	2	2	2~3	3	3~4	3~4	3~4

图 3 展示了为不同焙烘温度下涤纶印花织物的 K/S 值。从图 3 可知:当焙烘温度在 150~190℃ 时,涤纶印花织物 K/S 值随着焙烘温度的增大而增大;当焙烘温度在 190℃ 时, K/S 值达到最高,高达 31.44;继续提高温度, K/S 值趋于恒值。这是因为焙烘温度的提高,有利于染料的扩散,有利于在规定时间内染料向涤纶纤维迁移的量,导致涤纶织物上染量的提高。另一方面,焙烘温度的提高有利于含氟聚硅氧烷链段向胶膜表面迁移富集,阻止溶解度参数较大的分散染料向胶膜表面迁移、升华,从而促使分散染料单方向向涤纶织物迁移,提升涤纶织物上的染料上染率。继续升高温度时,含氟聚硅氧烷链段表面富集和染料的迁移达到饱和,因此得色量提升不大。

表 4 展示了不同焙烘温度下涤纶印花织物的耐干湿摩擦色牢度。从表 4 所知:涤纶印花织物耐干、湿摩擦色牢度随着焙烘温度的提高而随之增加。当焙烘温度在 150~170℃ 时,耐干摩擦色牢度为 4 级;当焙烘温度提升到 180~210℃ 时,耐干摩擦色

黏合剂中含氟聚硅氧烷易表面富集的作用,导致胶膜表面的疏水性明显提高,因而耐湿摩擦色牢度提高更明显一些。结果表明:当黏合剂用量为 14% 时,耐干摩擦色牢度为 4~5 级,耐湿摩擦色牢度为 3~4 级,为此,选用 14% 作为最佳的黏合剂用量。

2.2.2 焙烘温度对涤纶印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响

在印花色浆(增稠剂 2.4%、分散染料 2.0%、黏合剂 14.0%)以及焙烘时间 180 s 不变的情况下,研究焙烘温度对涤纶印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响,结果如图 3 和表 4 所示。

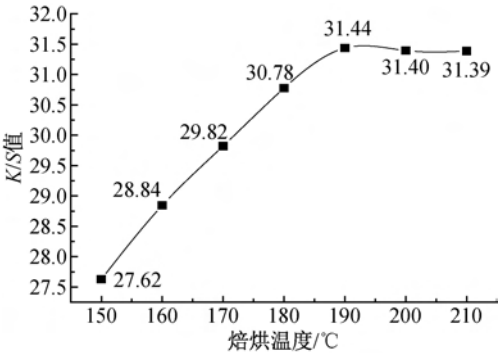


图 3 不同焙烘温度下涤纶印花织物的 K/S 值

牢度为 4~5 级。当焙烘温度从 150℃ 升高至 190℃ 时,涤纶印花织物耐湿摩擦色牢度从 2 级增加到 3~4 级。当焙烘温度超过 190℃ 时,耐湿摩擦色牢度已为恒值,为 3~4 级。这是因为温度的提高有利于含氟聚硅氧烷向胶膜表面富集,胶膜表面含氟聚硅氧烷膜越趋于完整,提高了胶膜表面的疏水性,有效的阻止水分进入胶膜。同时焙烘温度的升高,有利于染料向织物迁移,膜内的染料变少,不容易脱落,从而提高其耐干湿摩擦色牢度。190℃ 焙烘过程中,胶膜中含氟聚硅氧烷迁移、相分离和表面富集充分,胶膜含氟聚硅氧烷膜完整,因此继续提高焙烘温度,耐干湿摩擦色牢度提高不大。考虑能效问题和结合 K/S 值,选用 190℃ 作为最佳的焙烘温度。

2.2.3 焙烘时间对涤纶印花织物 K/S 值和耐干湿摩擦色牢度的影响

在印花色浆(增稠剂 2.4%、分散染料 2.0%、黏合剂 14.0%)以及焙烘温度 190℃ 不变的情况下,探究焙烘时间对涤纶印花织物 K/S 值和耐干湿摩

擦色牢度的影响,结果如图 4 和表 5 所示。

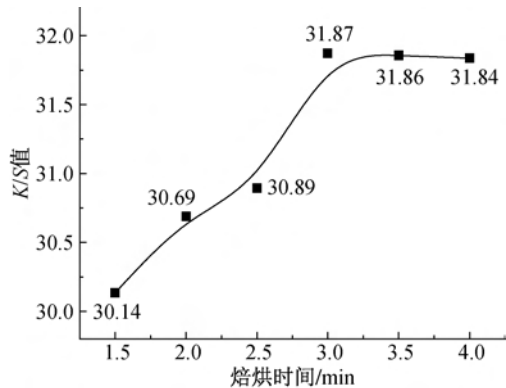


图 4 不同焙烘时间下涤纶印花织物的 K/S 值

表 5 不同焙烘时间下涤纶印花织物的耐干湿摩擦色牢度

焙烘时间/min	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
耐干摩擦色牢度/级	4	4	4	4~5	4~5	4~5
耐湿摩擦色牢度/级	2~3	3	3	3~4	3~4	3~4

迁移完全,因此继续延长焙烘时间,涤纶织物的 K/S 值趋于恒值。

从表 5 中不同焙烘时间下涤纶印花织物的耐干湿摩擦色牢度可知,涤纶印花织物耐干湿摩擦色牢度随着焙烘时间的延长而逐渐变好。在焙烘时间为 3 min 时,其耐干摩擦色牢度为 4~5 级,耐湿摩擦色牢度达到了 3~4 级。超过 3 min 后,耐干湿摩擦色牢度已趋恒值,分别为 4~5 和 3~4。这是因为随着印花过程中焙烘时间的延长,有利于含氟聚硅氧烷向胶膜表面富集,提高了胶膜表面的疏水性。同时焙烘时间的延长有利于染料向织物迁移,膜内的染料量减少,不容易脱落,从而提高其耐干湿摩擦色牢度。当焙烘时间达到一定时间时,胶膜中含氟聚硅氧烷迁移、相分离和表面富集充分,胶膜含氟聚硅氧烷膜完

整,因此继续延长焙烘时间耐干湿摩擦色牢度提高不大。因此实验选用 3 min 作为适宜的焙烘时间。

从图 4 中不同焙烘时间下涤纶印花织物的 K/S 值可知,涤纶印花织物 K/S 值随着焙烘时间的延长而增大;当焙烘时间为 3 min 时,K/S 值达到最大值,高达 31.87;继续延长焙烘时间,K/S 值趋近恒值。这是因为随着焙烘时间的延长,改性聚丙烯酸酯胶膜中含氟聚硅氧烷与聚丙烯酸酯的相分离更趋彻底,有利于分散染料向涤纶纤维迁移,上染量的提高。另一方面,焙烘时间的延长有利于印花浆膜中的含氟聚硅氧烷链段向膜表面迁移富集,阻止溶解度参数较大的分散染料向胶膜表面迁移、升华,减少了染料的损失。当焙烘时间达到一定时间后染料

2.3 改性聚丙烯酸酯乳液印花效果的比较

采用免水洗印花的优化工艺条件:黏合剂用量为 14%,焙烘温度 190 ℃、焙烘时间 3 min,对涤纶进行分散染料免水洗印花,测试了 F/Si-PA 印花织物印花效果,并与 Si-PA 和 PA 印花织物进行比较,其结果如表 6 所示。从表 6 可以看出,相对 PA 和 Si-PA,F/Si-PA 印花织物具有较高的得色量、良好的耐干湿摩擦色牢度和抗泳移性,以及较好的耐洗色牢度。其 K/S 值为 31.87,耐干摩擦色牢度为 4~5 级,耐湿摩擦色牢度为 3~4 级,并且泳移性测试达到 5 级,织物耐洗色牢度测试中织物的变色牢度为 3~4 级,沾色牢度达到 5 级。

表 6 改性聚丙烯酸酯乳液印花效果的比较

黏合剂	K/S 值	耐干摩擦色牢度/级	耐湿摩擦色牢度/级	抗泳移性/级	原样变色/级	白布沾色/级	
						棉	涤纶
PA	28.80	4	2~3	4~5	3	4~5	4~5
Si-PA	29.51	4	3	5	3~4	4~5	4~5
F/Si-PA	31.87	4~5	3~4	5	3~4	5	5

3 结 论

本文自制 F/Si-PA 乳液,并应用于分散染料免水洗印花,得出以下主要研究结果:

a)当含氟聚硅氧烷改性剂的氟硅摩尔比为 1:10,改性剂的用量为 9%,印花织物得色量高、耐干湿摩擦色牢度好。

b)免水洗印花优化工艺为:黏合剂用量 14%,焙烘温度 190 ℃、焙烘时间 3 min,免水洗印花织物 K/S 值高达 31.87,耐干湿摩擦色牢度分别为 4~5 级和 3~4 级。

c)相对 PA 和 Si-PA,F/Si-PA 印花织物具有较高的得色量,良好的耐干湿摩擦色牢度,良好抗泳移性和耐洗色牢度。

参考文献：

[1] 孙瑞哲. 印染行业是纺织工业服务大局、赢得未来的战略抓手[J]. 纺织报告, 2016(12): 1-3.

[2] 黄娟. 浅谈低碳经济背景下如何实践低碳生活[J]. 科技情报开发与经济, 2011, 21(12): 137-139.

[3] 陈彬雅. 印染行业中的节能减排方法与清洁生产[J]. 资源节约与环保, 2018(11): 94.

[4] 陈唯, 方茜. 印染行业节能减排技术现状与展望[J]. 资源节约与环保, 2016(8): 12.

[5] 龙湘, 蔡苏英, 睦光, 等. 印染企业节能减排技术应用效果的探讨[J]. 轻纺工业与技术, 2011, 40(1): 36-41.

[6] 王译晗, 王利平. 纺织品转移印花现状及发展[J]. 印染, 2014, 40(3): 51-55.

[7] 朱樑. 涤纶织物印花免清洗工艺及使用方法: 200810166031[P]. 2010-05-26.

[8] 孙段冰, 吴明华, 陈权胜, 等. 有机硅交联剂对聚丙烯酸酯性能的影响[J]. 纺织学报, 2014, 35(11): 95-101.

[9] 阚成友, 孔祥正, 袁青, 等. 有机硅改性丙烯酸酯聚合物研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 1-4.

[10] 崔松松, 王莉莉, 吴明华. 新型有机硅改性黏合剂及其分散染料免水洗印花应用研究[J]. 印染助剂, 2018, 35(10): 47-51.

[11] 史元元, 顾子旭, 梁成锋, 等. 有机氟拒水拒油整理剂 EzGard EG-8610[J]. 印染, 2011, 37(2): 32-34.

[12] Zhou J, lin Z, Ma J. Fluorinated polyacrylate emulsifier-free emulsionmediated by poly(acrylicacid)-b-poly (hexafluorobutyl acrylate) trithiocarbonate via ab initio RAFT emulsion polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223(5): 8-17.

[13] Xiao X, Liu J. Synthesis and characterization of fluorine-containing polyacrylate emulsion with core-shell structure [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(4): 626-630.

[14] 邢平平, 崔松松, 张奇鹏, 等. 氟硅改性聚丙烯酸酯粘合剂的制备及应用[J]. 印染助剂, 2017, 34(6): 15-20.

(责任编辑:刘国金)



亲水疏油改性对 PTFE 平板膜油水分离性能的影响

杨用峰, 朱海霖, 王 峰, 郭玉海, 陈建勇

(浙江理工大学浙江省纤维材料和加工技术研究重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 通过亲水剂和疏油剂对 PTFE 平板膜进行表面处理, 制备亲水疏油 PTFE 平板膜。采用扫描电子显微镜、孔径测试分析仪、视频接触角仪、紫外分光光度计等对亲水疏油 PTFE 平板膜的表面形貌、孔径、亲水性以及油水分离性能进行测试, 以分析疏油剂浓度及改性顺序对膜结构和性能的影响。结果表明: 疏油剂浓度的增加有利于增强膜的油水分离性能和抗污性能; 先疏油改性后亲水改性时 PTFE 平板膜对于机油乳化油分离效果较好, 且当疏油剂浓度为 3.0 wt% 时, 油水分离的综合性能最好, 水通量为 $2668.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 油分子截留率为 87.4%, 抗污染性能最好。

关键词: PTFE 平板膜; 亲水性; 抗污染性; 油水分离

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0579-07

Effect of hydrophilic and oleophobic modification on oil-water separation property of PTFE flat membrane

YANG Yongfeng, ZHU Hailin, WANG Feng, GUO Yuhai, CHEN Jianyong

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

Abstract: The surface of the PTFE flat membrane was treated by hydrophilic agent and oleophobic agent to prepare the hydrophilic and oleophobic PTFE flat membrane. The surface morphology, pore size, hydrophilicity and oil/water separation of hydrophilic and oleophobic PTFE flat membrane were analyzed by scanning electron microscope, aperture testing analyzer, video contact angle analyzer and ultraviolet spectrophotometer to investigate the effects of oleophobic agent concentration and modification order on the structure and properties of the membrane. The results indicated that the increase of oleophobic agent concentration was beneficial to enhance the oil-water separation performance and anti-fouling performance. When the PTFE flat membrane was first modified by the oleophobic agent and then by the hydrophilic agent, the PTFE flat membrane had better separation performance for emulsified oil of engine oil. Besides, when the concentration of the oleophobic agent was 3.0 wt%, the membrane had the best comprehensive performance of oil/water separation; the water flux was $2668.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; the rejection rate of oil molecular was 87.4%, and the anti-pollution performance was the best.

Key words: PTFE flat membrane; hydrophilicity; anti-pollution performance; oil-water separation

0 引言

石油化工、海上运输、医药、食品和机械制造等行业产生了大量的含油废水^[1-2],如游离油($>150\text{ }\mu\text{m}$)、分散油($20\sim150\text{ }\mu\text{m}$)、乳化油和溶解油($<20\text{ }\mu\text{m}$)^[3],严重危害水资源。为满足环境和经济需求,需将含油废水进行分离,以便进行回收处理。现常用的油水分离方法包括物理法(离心分离法、粗颗粒化法),物理化学法(气浮法、吸附法),化学法(絮凝法、电化学法、高级氧化法)和生化法(活性污泥法、生物膜法)^[4]。但这些方法存在能耗高、使用寿命短、分离效率低等问题,且对于乳化油,尤其是液滴粒径小于 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的表面活性剂稳定的微乳液,分离效果不佳,因此需要进一步处理^[5]。

油水分离材料的研究本质是对材料界面进行设计的过程。利用特殊的润湿性设计新型材料是一种有效、简便的方法,使新型材料表面对水相或者油相具有高效、智能的选择性^[6]。近年来,特种润湿性材料的发展已成为油水分离材料研究的一个热点^[7-9]。两种特殊的可润湿材料适用于油水分离:疏水-亲油材料,亲水-疏油材料;膜技术在乳化液分离中的应用已显示出巨大的潜力,膜分离技术装置简单,具有便于操作、分离效率高和能耗低特点^[10-12]。Li等^[13]在四氢呋喃-三元混合缓冲液中,在疏水PTFE膜表面沉积聚多巴胺,设计出一种新型的具有亲水性和水下超油性的聚合物复合膜。Luo等^[14]在疏水聚偏氟乙烯(PVDF)微滤膜上高效沉积了高碘酸钠氧化的聚多巴胺(PDA)涂层,使其具有超亲水性和水下超油性,可用于乳液分离。将膜分离技术应用在油水分离中有诸多优点,但仍存在一些缺陷,如低通量、膜污染^[15-16]等。PTFE平板膜具备亲油疏水性、孔隙率高等优点,是一种极具潜力的膜材料。

本文通过亲水改性和疏油改性,提高PTFE平板膜的耐污染性,研究亲水改性、疏油改性对PTFE平板膜结构和油水分离性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

聚四氟乙烯(PTFE)平板膜(平均孔径为 $0.2109\text{ }\mu\text{m}$,浙江格尔泰斯环保特材有限公司)、疏油剂(实验室自制,溶剂为乙酸乙酯)、亲水剂(实验室自制,溶剂为异丙醇)、机油(美孚速霸)、真空吸滤装置、孔径分析仪(Capillary Flow Porometer, CFP-

1500AE)、水通量仪(自制)、JY-82B 视频接触角测定仪、热场发射扫描电子显微镜(EVO MA 25, ZEISS)、紫外分光光度计(U3900H, Hitachi)、激光粒度仪(Mastersizer 2000, Malvern)、高速离心搅拌机(Sigama 3-18 K, Sigma)和衰减全反射傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5700, Thermo Electron Scientific Instruments Corp)

1.2 PTFE 平板膜改性

通过改变疏油剂浓度和改性顺序,将PTFE平板膜在亲水剂和疏油剂的溶液中浸润后,置于轧车上轧一次后,在烘箱中干燥。其中,改性过程中PTFE平板膜在两种溶液中的浸润时间均为 5 min , $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘干。具体改性方法如表1所示,制得A、B、C和D四种系列膜。其中A改性膜仅用亲水剂,B系列膜仅用疏油剂,C系列膜先用亲水剂再用疏油剂,D系列膜先用疏油剂再用亲水剂。

表 1 改性 PTFE 平板膜的制备方法

疏油剂浓度/wt%	A 改性膜	B 系列膜	C 系列膜	D 系列膜
1.0	—	B ₁ 改性膜	C ₁ 改性膜	D ₁ 改性膜
2.0	—	B ₂ 改性膜	C ₂ 改性膜	D ₂ 改性膜
3.0	—	B ₃ 改性膜	C ₃ 改性膜	D ₃ 改性膜
4.0	—	B ₄ 改性膜	C ₄ 改性膜	D ₄ 改性膜

1.3 油水分离实验

水包油乳液制备:在 $0.2\text{ wt}\%$ 的机油-水的混合体系中加入 0.1 g 吐温-80试剂, 5000 r/min 搅拌 1 h 得到室温下稳定的水包油乳液。用油水分离装置对水包油乳液进行分离实验。先将去离子水润湿的PTFE改性膜夹在直径为 40 mm 的垂直玻璃管与滤池之间,在漏斗中倒入水包油乳液,再通过用三通阀调节真空压力,用烧瓶收集抽滤的溶液,油水分离装置如图1所示。

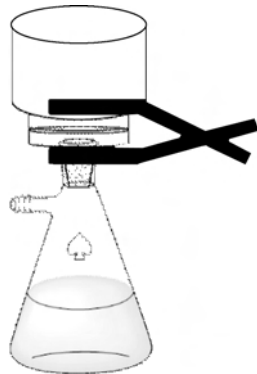


图 1 油水分离装置

1.4 表征与测试

1.4.1 表面化学结构分析

使用衰减全反射傅里叶红外光谱仪(ATR-FTIR,Nicolet 5700)对 PTFE 平板膜及 PTFE 平板改性膜的表面化学结构进行分析。

1.4.2 表面微观形貌分析

使用场发射扫描电子显微镜(EVO MA 25,ZEISS)分析 PTFE 平板膜及 PTFE 平板改性膜的表面微观形貌。

1.4.3 水接触角测试

使用 JY-82B 视频接触角测定仪测试 PTFE 平板膜及 PTFE 平板改性膜表面静态水接触角,随机选取 5 个点进行测试,取平均值。

1.4.4 孔径测试

采用气体渗透孔径分析仪(CFP-1500AE)对 PTFE 平板膜及 PTFE 平板改性膜的孔径分布进行了测量,将膜切成直径为 2 cm 的圆形片,用 Galwick 试剂完全浸透后装与设备上,用 N_2 进行吹扫,测定其孔径及其分布情况。随机选取 3 个样进行测试,取平均值。

1.4.5 水通量测试

图 2 为水通量测试中的死端过滤装置示意。本文利用自制的死端过滤装置测试 PTFE 平板膜及 PTFE 平板改性膜的纯水渗透水通量,测试压力为 0.10 MPa。

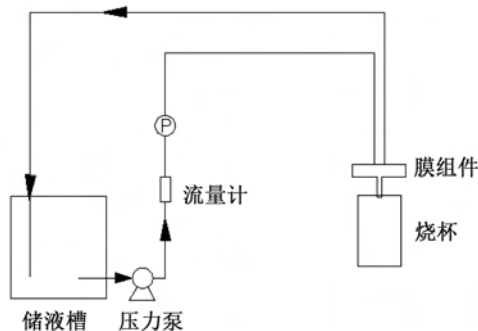


图 2 死端过滤装置示意

渗透水通量 J_w 的计算公式如下:

$$J_w = \frac{m}{A \times t},$$

式中: m 为透过膜液体的质量,kg; A 为膜的有效面积, m^2 ; t 为测量时间,h。

1.4.6 油水分离性能测试

使用油水分离装置(图 1)在真空水泵压力下(0.02、0.04、0.06 MPa 和 0.10 MPa)分离水包油乳液,然后用紫外分光光度计测试其滤液吸光度,表征

滤液中的含油量,从而计算 PTFE 平板改性膜对于油分子的截留率。

1.4.7 水包油乳液的粒径测试

使用激光粒度仪(Mastersizer 2000,Malvern)测试水包油乳液的粒径。

1.4.8 油接触角测试

使用 JY-82B 视频接触角测定仪测试 PTFE 平板膜及 PTFE 平板改性膜油接触角,选取 5 个点进行测试,取平均值。

1.4.9 抗污性能测试

PTFE 平板改性膜分离水包油乳液 21 min 后,取出 PTFE 平板改性膜,超声清洗 10 min 后再用于油水分离实验。每个膜样品如此循环 3 次,测量每次超声清洗前后 PTFE 平板改性膜的水通量,表征 PTFE 平板膜的抗污性能。

2 结果与讨论

2.1 改性前后 PTFE 平板膜表面的化学结构分析

改性前后的 PTFE 平板膜表面的官能团变化由 ATR-FTIR 表征,表征结果如图 3 所示。由图 3 可知,A 改性膜在图中 1 位置(1000 cm^{-1} 附近)出现新的吸收峰。本文使用的亲水剂为一类含磺酸基的试剂,其特征峰也位于 1000 cm^{-1} 说明亲水剂已成功附着于 PTFE 平板膜表面; B_3 改性膜在图中 2、3 位置(1379 、 1739 cm^{-1})出现了新的吸收峰。本文使用的疏油剂为一类含油酯键的试剂,其特征与之相符,说明疏油剂已成功附着于 PTFE 平板膜表面; D_3 改性膜在图中的 $1'$ 、 $2'$ 和 $3'$ 均出现了吸收峰,并且与亲水剂和疏油剂的特征峰对应,说明亲水剂和疏油剂已成功附着于 PTFE 平板膜表面。

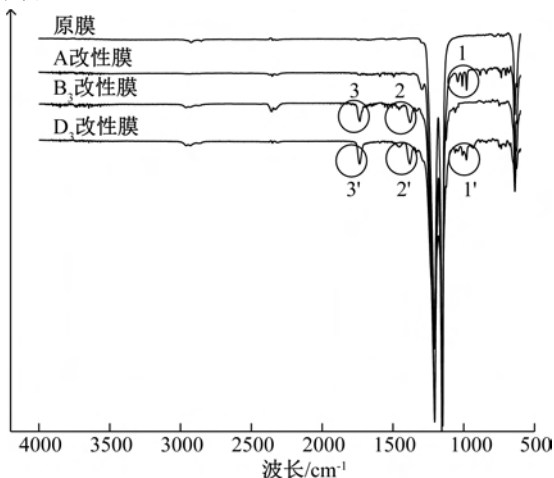


图 3 改性前后 PTFE 平板膜表面的 ATR-FTIR 图

2.2 改性前后 PTFE 平板膜表面微观形貌分析

图 4 为 PTFE 平板膜改性前后的 SEM 图。由图 4 可知,PTFE 原膜由原纤和节点构成,长度约为 2~5 μm 的原纤相互交错形成 PTFE 平板膜的微孔;经亲水改性后,PTFE 平板改性膜纤维变粗、节

点变大,其原因可能是亲水剂在膜原纤及节点表面包裹沉积。B₃ 改性膜的右上角为高倍率下的 SEM 图,疏油剂分子主要以颗粒的形式附着在原纤上;从 B₁、B₃、B₄ 改性膜的 SEM 图可知,随着疏油剂浓度的增加,原纤变粗且膜孔变小。

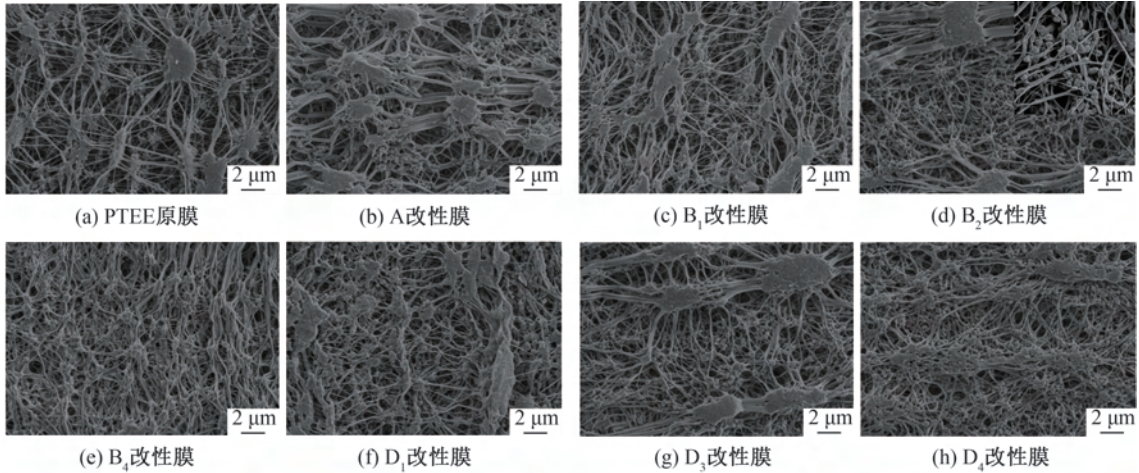


图 4 PTFE 平板膜改性前后的 SEM 图

2.3 亲水疏油改性对 PTFE 平板膜孔径的影响

表 2 为改性前后 PTFE 平板膜的平均孔径大小。由表 2 可知,PTFE 平板改性膜平均孔径均比原膜(平均孔径为 0.2109 μm)小;在 PTFE 平板改

性膜中,随着疏油剂浓度的提高,平均孔径也逐渐变小,其原因可能是亲水剂分子或疏油剂分子会堵塞膜孔。PTFE 平板改性膜平均孔径降低,与 SEM 图的结果一致。

表 2 PTFE 平板改性膜的孔径

疏油剂浓度/wt%	原膜孔径/ μm	A 改性膜孔径/ μm	B 系列膜孔径/ μm	C 系列膜孔径/ μm	D 系列膜孔径/ μm
0	0.2109	0.1751	—	—	—
1.0	—	—	0.1733	0.1738	0.1742
2.0	—	—	0.1715	0.1709	0.1705
3.0	—	—	0.1694	0.1666	0.1656
4.0	—	—	0.1625	0.1592	0.1623

2.4 亲水疏油改性对 PTFE 平板膜表面水接触角的影响

为了表征改性后 PTFE 平板膜表面水的浸润性能的变化,本文分析改性前后 PTFE 平板膜表面的水接触角,结果如图 5 所示。由图 5 可知,不同改性方式对于膜的水接触角影响不同。D 系列膜的水接触角都小于 90°,均具备亲水性,B 系列膜和 C 系列膜水接触角都大于 90°,均为疏水膜。随着疏油剂浓度的增加,水接触角从 72°增加到 129°,表明疏油剂处理会造成膜亲水性能下降。疏油剂浓度由 3.0 wt% 增加到 4.0 wt% 时,水接触角虽有增加,但已不明显;未经亲水改性的 PTFE 原膜有很强的疏水性,B 系列膜只进行疏油改性后水接触角皆大于 90°,表现为疏水。C 系列膜虽已经过亲水改性,疏油改性会使膜丧失亲水性,最终也表现为疏水,其原因疏油剂分子包覆在亲水剂表面,导致亲水性下降。

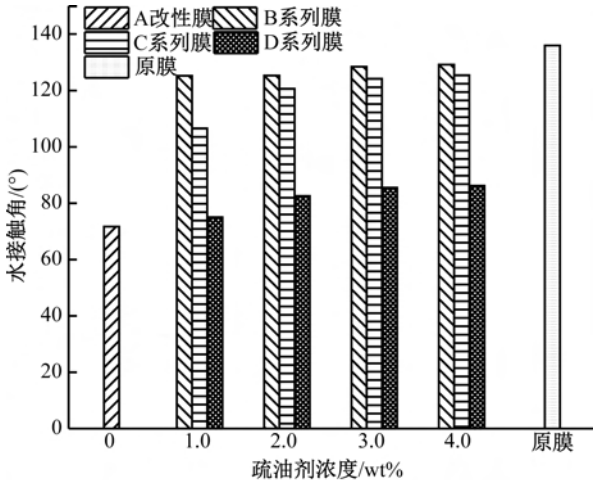


图 5 不同浓度疏油剂处理对水接触角的影响

2.5 亲水疏油改性对 PTFE 平板膜表面油接触角的影响

本文分析改性前后 PTFE 平板膜表面的油接触角来分析膜表面油的浸润性能,结果如图 6 所示。

图 6 显示,PTFE 平板膜具有亲油性,经过亲水改性的膜(即 A 改性膜)也同样不具有疏油的效果。然而,经过疏油剂改性的膜(即 D 系列膜)皆具有疏油效果,2 min 后油接触角未发生明显变化,且 D₄ 改性膜的油接触角最大。

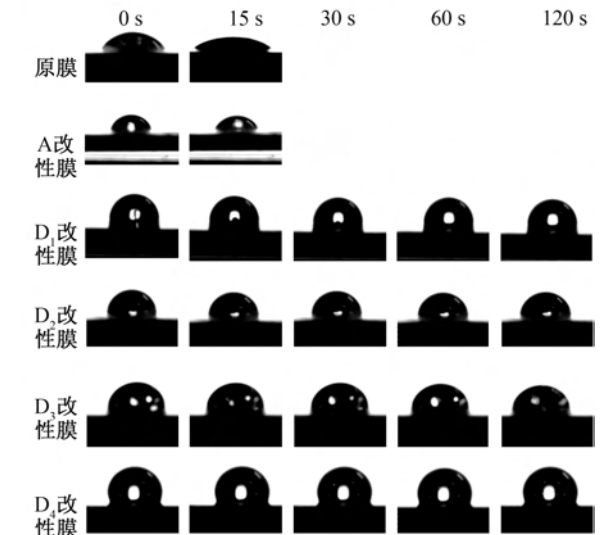


图 6 PTFE 平板膜及 PTFE 平板改性膜油接触角

2.6 亲水疏油改性对 PTFE 平板膜水通量的影响

通过测试 A、B、C 和 D 系列膜的水通量后,发现 B、C 系列膜的水通量皆为零。图 7 为 A、D 系列膜的水通量测试结果。从图 7 可知,当提高疏油剂浓度时,膜的水通量逐渐减小,分别为 4423.4、3565.1、3023.4、2668.5 L/(m²·h) 和 2509.2 L/(m²·h)。膜的水通量下降的主要因素是:一方面,膜表面的疏油剂使 PTFE 平板改性膜的表面能降低,疏水性增强;另一方面,当浓度增加时,疏油剂会堵塞膜孔,包覆更多原纤和节点(图 4),抵消更多亲水剂的亲水作用。

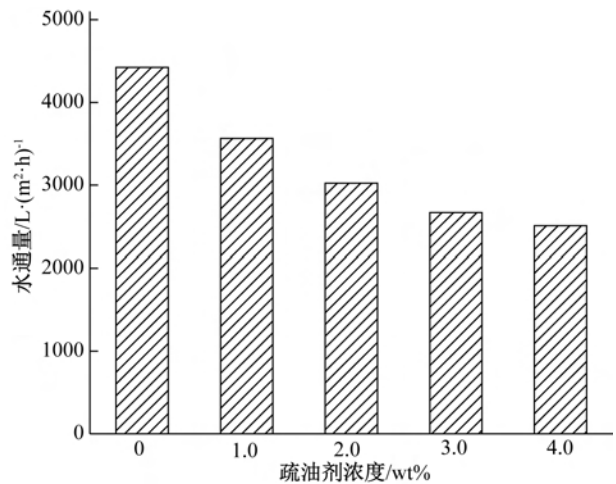


图 7 疏油剂浓度对 PTFE 平板膜水通量的影响

2.7 PTFE 平板改性膜的油水分离效果

图 8 为油水分离过程中改性膜的截留率曲线。由图 8 可知,经疏油亲水改性的平板膜比仅亲水改性的截留率高,这是因为疏油剂降低改性膜的亲油性;随着压力从 0.02 MPa 增加到 0.10 MPa,截留率不断减小。这是因为随着压力的增加,导致 PTFE 平板膜上阻隔的油分子被水分子携带进入滤液,或者水包油乳液还未被 PTFE 平板膜分离就被真空压力吸入滤液;随着疏油剂浓度从 1.0 wt% 增加到 3.0 wt%,截留率随之提高,这是因为疏油剂浓度的增加,PTFE 平板膜的拒油效果会随之增加,所以油分子进入 PTFE 平板膜的难度会有所增加;但是当疏油剂浓度从 3.0 wt% 增加到 4.0 wt% 时,截留率会相对减小。

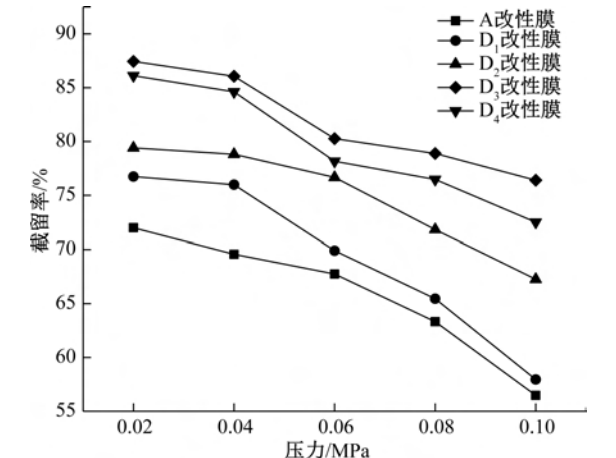


图 8 压力和疏油剂浓度对 PTFE 平板改性膜的截留率的影响

为了说明使用 D₃ 改性膜对水包油乳液的过滤效果,对水包油乳液和滤液使用相机进行了拍摄,结果如图 9 所示。如图 9 所示,分离前水包油乳液的颜色是乳白色,分离后的溶液为澄清透明,说明水包油乳液中大部分油分子已被过滤。

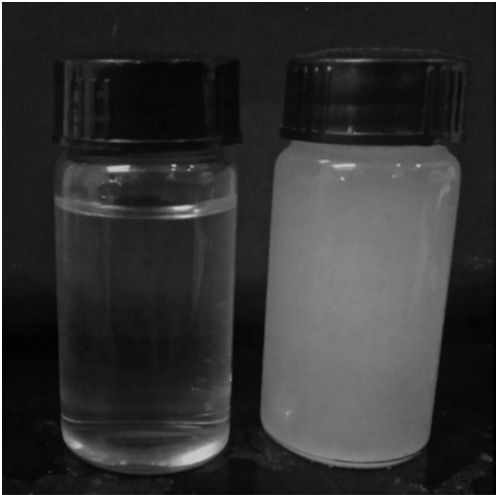


图 9 水包油乳液溶液(右)及其滤液(左)

图 10 为水包油乳液的粒径分布图,由图可知,其粒径分布为 50~950 nm,平均粒径为 265 nm,所配置的溶液为水包油乳液的粒径。

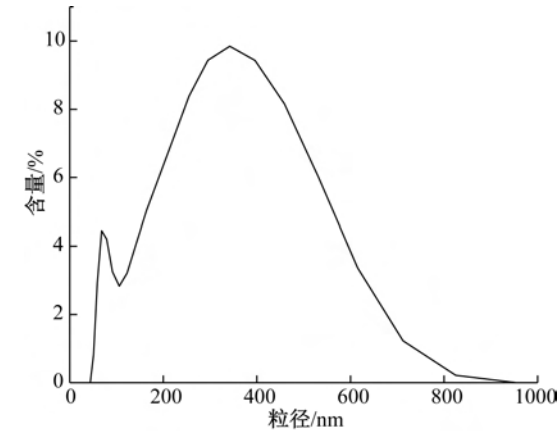


图 10 水包油乳液的粒径

2.8 PTFE 平板改性膜的抗污染性

为了表征改性后的 PTFE 平板膜对油的抗污染性,本文通过 3 次“过滤-超声水洗”循环,每隔 3 min 测量 A 改性膜和 D₃ 改性膜的油水分离通量大小,结果如表 3 所示。由表 3 可知,随着时间的增加,两种膜的通量不断下降,但是 A 改性膜的通量下降非常明显,从 883.66 L/(m²·h)下降到 81.97

L/(m²·h),超声清洗后难以恢复至初始通量,第二次和第三次的通量恢复率分别为 9.98%、19.79%,说明其抗污染能力差;D₃ 改性膜的通量缓慢下降,从 266.56 L/(m²·h)下降到 53.12 L/(m²·h),且超声清洗后水通量恢复率高,第二次和第三次的通量恢复率分别为 90.97%、96.89%,表明 D₃ 改性膜的抗污染性较好。根据 Jurin 定律^[17],计算得 D 系列膜水的 Jurin 高度约为 15 m,远大于膜的厚度(约为 0.07 mm),因此水易通过膜孔。Jurin 公式如下:

h = \frac{2r\cos\theta}{RPg}

其中:*h* 是管内液体的高度,m;*r* 是液体的表面张力,N/m;*Q* 是液体和管壁的接触角,°;*P* 是液体的密度,Kg/m³;*R* 是管的半径,m;*g* 是重力加速度,m/s。

油分子,一方面由于膜表面的水化层而遭到阻碍,另一方面若进入水化层下面会由于疏油剂和毛细作用而遭到阻碍^[18]。因此,油分子不易进入膜内部孔道主要存在于膜表面,因此通量缓慢下降;截留在表面的油分子在超声清洗过程中易被去除,导致通量恢复率高。

表 3 A 和 D₃ 改性膜的抗污染性能

时间/min	A 改性膜循环通量/(L·(m ² ·h) ⁻¹)			D ₃ 改性膜循环通量/(L·(m ² ·h) ⁻¹)		
	第一次	第二次	第三次	第一次	第二次	第三次
3	883.66	88.18	17.45	266.56	242.48	234.94
6	295.79	39.08	15.92	113.98	95.92	94.49
9	292.73	29.52	15.64	96.21	89.81	88.47
12	120.66	26.37	14.59	68.89	60.10	58.57
15	100.41	24.27	14.78	57.99	49.20	48.34
18	98.98	21.77	14.30	55.22	43.85	42.80
21	81.97	18.36	14.01	53.12	41.94	39.36

3 结 论

本文研究 PTFE 平板膜改性处理中,调节疏油剂浓度(1.0 wt%、2.0 wt%、3.0 wt%和 4.0 wt%),亲水改性和疏油改性的顺序等实验条件,来分析 PTFE 平板改性膜的亲水性和油水分离效果。主要结果如下:

a)亲水改性的 PTFE 平板膜,具有优异的亲水性能,但在乳化油的油水分离时抗污染性能差,通量恢复率低,低于 20%。

b)先进行疏油改性后进行亲水改性的 PTFE 平板膜,具备良好的亲水性能和油水分离性能。其他两种方式由于经过疏油处理,导致疏油剂覆盖在

膜原纤及节点,堵塞膜孔,影响了改性膜的亲水性能;并且疏油剂浓度越大,亲水性能也越差。

c)在一定范围内,随着疏油剂浓度的增加,截留率、抗污染性也相应提高。当疏油剂浓度从 3.0 wt%增加到 4.0 wt%时,截留率反而下降,从 87.4%下降到 86.1%;,水通量从 2668.5 L/(m²·h)下降到 2509.2 L/(m²·h),D₃ 改性膜的油水分离综合性能较好。

参考文献:

[1] 宫美乐,袁国梁.我国微孔滤膜研究现状与发展[J].膜科学与技术,2003,23(4):190-193.
[2] Elmaleh S, Ghaffor N. Cross-flow ultrafiltration of

- hydrocarbon and biological solid mixed suspensions[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 118(1):111-120.
- [3] 戴军, 袁惠新, 俞建峰. 膜技术在含油废水处理中的应用[J]. *膜科学与技术*, 2002, 22(1):59-64.
- [4] Cheryan M, Rajagopalan N. Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 151(1):13-28.
- [5] 雷岗星. 含油废水处理技术的研究进展[J]. *环境研究与监测*, 2017(1):58-62.
- [6] Zhang F, Zhang W B, Shi Z, et al. Nanowire-haired inorganic membranes with superhydrophilicity and underwater ultralow adhesive superoleophobicity for high-efficiency oil/water separation [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(30):4192-4198.
- [7] Zhu X, Tu W, Wee K H, et al. Effective and low fouling oil/water separation by a novel hollow fiber membrane with both hydrophilic and oleophobic surface properties[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 466(15):36-44.
- [8] Li F, Wang Z, Huang S, et al. Flexible, durable, and unconditioned superoleophobic/superhydrophilic surfaces for controllable transport and oil-water separation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(20):1-7.
- [9] Wei W, Sun M, Zhang L, et al. Underwater oleophobic PTFE membrane for efficient and reusable emulsion separation and the influence of surface wettability and pore size[J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 189(22):32-39.
- [10] Zhang W, Shi Z, Zhang F, et al. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(14):2071-2076.
- [11] Cao Z, Hao T, Wang P, et al. Surface modified glass fiber membranes with superior chemical and thermal resistance for O/W separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309(1):30-40.
- [12] Gu J, Xiao P, Huang Y, et al. Controlled functionalization of carbon nanotubes as superhydrophobic material for adjustable oil/water separation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8):4124-4128.
- [13] Li X P, Shan H T, Cao M, et al. Mussel-inspired modification of PTFE membranes in a miscible THF-Tris buffer mixture for oil-in-water emulsions separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 555(1):237-249.
- [14] Luo C, Liu Q. Oxidant-induced high-efficient mussel-inspired modification on PVDF membrane with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity characteristics for oil/water separation[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(9):8297-8307.
- [15] Wu J D, Zhang C, Jiang D J, et al. Self-cleaning pH/thermo-responsive cotton fabric with smart-control and reusable functions for oil/water separation [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(29):24076-24082.
- [16] Lin X, Chen Y, Liu N, et al. In situ ultrafast separation and purification of oil/water emulsions by superwetting TiO₂ nanocluster-based mesh [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(16):8525-8529.
- [17] Jurin J. An account of some experiments shown before the Royal Society; with an enquiry into the cause of the ascent and suspension of water in capillary tubes[J] *Philosophical Transactions Royal Society*, 1718, 30: 739-747.
- [18] Hower J C, He Y, Bernards M T, et al. Understanding the nonfouling mechanism of surfaces through molecular simulations of sugar-based self-assembled monolayers [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(21):214704.

(责任编辑: 廖乾生)



耐高温相变蜡/聚丙烯功能粒子的拉伸流变性能

魏海江¹, 江力², 张顺花¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 浙江恒澜科技有限公司, 杭州 311200)

摘要: 为探究耐高温相变蜡(PC-WAX)改性聚丙烯(PP)的可纺性和加工性能, 采用双螺杆挤出机熔融共混制备 PC-WAX/PP 共混物, 借助双柱毛细管流变仪和 Haul-off 牵伸装置对 PC-WAX/PP 功能粒子的拉伸流变性能及热稳定性进行测试分析。结果表明: PC-WAX/PP 试样为拉伸变稀型流体。试样拉伸应力与拉伸黏度随温度的升高而降低; 增大拉伸应变速率有利于降低试样的拉伸黏度与拉伸流动活化能; PC-WAX 会减弱试样的流动阻力, 试样的拉伸应力、拉伸黏度与拉伸流动活化能随着添加剂含量的增大而减小, 在 180 °C, 52.62 s⁻¹ 的拉伸应变速率下, 20% 质量分数 PC-WAX/PP 试样的拉伸应力、拉伸黏度与拉伸流动活化能较纯 PP 分别下降了 60.9%、48.2% 与 20.6%。PC-WAX 的加入对 PP 的热稳定性没有影响, 但会使得 PP 的拉伸比与熔体强度发生一定程度的下降。实验结果对相变功能改性聚丙烯的熔体纺丝工艺制定和优化具有一定的参考价值。

关键词: 相变蜡; 聚丙烯; 共混改性; 拉伸流变; 可纺性

中图分类号: TB 33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0586-06

Extensional rheological properties of heat-resistant phase change wax/polypropylene functional particles

WEI Haijiang¹, JIANG Li², ZHANG Shunhua¹

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

2. Zhejiang Henglan Technology Co., LTD., Hangzhou 311200, China)

Abstract: In order to study the spinnability and processing performance of polypropylene (PP) functional particles modified by heat-resistant phase change wax (PC-WAX). PC-WAX/PP blends were prepared by melt blending with twin-screw extruder. The twin-bore capillary rheometer and Haul-off drafting equipment were used to analyze extensional rheological properties and thermal stability of PC-WAX/PP functional particles. The results showed that the PC-WAX/PP samples belonged to extensional thinning-type fluid. And the extensional stress and viscosity of samples decreased with the increase of temperature. Increasing the extensional strain rate was beneficial to decrease the extensional viscosity and extensional flowing activation energy of samples. PC-WAX would reduce the flow resistance of samples, and the extensional stress, extensional viscosity and extensional flow activation energy of samples reduced with the rise of additive content. Under the extensional stress rate of 52.62 s⁻¹, 180 °C, the extensional stress, extensional viscosity and extensional flow activation energy of samples with 20% mass fraction of PC-WAX decreased by 60.9%, 48.2% and 20.6% respectively compared with the pure PP. The addition of PC-WAX had no influence on the thermal stability of PP, but it would reduce the tensile ratio of PP and

收稿日期: 2019-01-23 网络出版日期: 2019-03-30

基金项目: 浙江省国际科技合作双边产业联合研发项目 (2019C54003)

作者简介: 魏海江 (1994—), 男, 山西朔州人, 硕士研究生, 主要从事新纤维材料及功能性纤维材料方面的研究。

通信作者: 张顺花, E-mail: zshhzj@zstu.edu.cn

the strength of melt to a certain extent. The experimental results have reference value for the formulation and optimization of melt spinning process of PP modified by phase transformation function.

Key words: phase change wax; polypropylene; blending modification; extensional rheology; spinnability

0 引 言

随着社会经济的发展和人们生活水平的提高，人们对纺织品的功能提出了更多的需求，功能性纺织品正受到越来越多的人青睐，拓展纺织品的功能已成为纺织领域的大势所趋^[1-2]。聚丙烯(PP)是一种来源广泛、机械性能优异、化学稳定性好的热塑性树脂，在化学纤维领域占据着重要位置^[3-4]，是四大合成纤维之一。为了加强聚丙烯纤维的应用性能，增加其功能性，拓宽其应用范围，国内外学者对聚丙烯改性做了大量的研究，但都集中在赋予其生物降解、阻燃、抗菌、抗紫外、抗静电等性能，对其智能调温改性的研究报道并不多^[5-6]。石蜡是一种相变潜热高、热稳定性优异、来源广泛、价格便宜的固-液相变材料，在储能调温纤维领域正被广泛研究^[7-8]。但大多数石蜡热分解温度低，加热到 150 ℃ 前就会大量挥发^[9-10]，不能经受熔体纺丝的高温，目前通常采用湿法纺丝方法制备石蜡改性纤维(储能调温纤维)。与熔融纺丝相比较，湿法纺丝成本高、纺丝速度低，且会造成环境污染^[11]。本课题组已制备出一种热挥发温度大于 200 ℃ 的耐高温相变蜡(PC-WAX)^[12]，并用熔体纺丝方法，制备 PC-WAX/PP 储能调温纤维，既可解决湿纺制备相变纤维的弊端，又可扩大聚丙烯纤维应用范围。

在熔融纺丝过程中，熔体从喷丝孔出来后的纺丝成型过程属于单轴拉伸流动，是纤维成型加工过程中的重要形式，拉伸流变性能对材料的加工工艺过程和成品的性能有着重大的影响。在成纤聚合物中加入改性剂会使聚物流体的流变性能发生变化，进而对成纤聚合物的可纺性产生巨大的影响^[13]。目前在纤维领域，与相变材料改性粒子拉伸流变行为与加工条件相关的研究未见报道。因此，本文主要研究了 PC-WAX/PP 共混物的拉伸流变行为，重点研究了拉伸应变速率、温度、PC-WAX 质量分数对 PP 熔体流动曲线、拉伸应力、拉伸黏度、拉伸流动活化能、拉伸强度与热降解性的影响，以期 为 PC-WAX/PP 共混物的熔融加工工艺过程提供一定的理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

PP 树脂：熔融指数为 25 g/10 min，浙江绍兴三园石化有限公司；PC-WAX：实验室自制，相变温度为 28 ℃ 与 22 ℃，热挥发温度大于 200 ℃。

1.2 试样 PC-WAX/PP 的制备

将 PC-WAX 与 PP 树脂分别称量，按比例混合均匀制成 PC-WAX 质量分数分别为 5%、10%、15% 与 20% 的混合料，将混合料通过 TSE-30 A 型双螺杆挤出机(熔融温度为 180~205 ℃，挤出温度为 175 ℃)熔融混合挤出、经切粒机切割得到不同质量分数 PC-WAX 的功能粒子，具体质量配比见表 1。

样品 编号	质量分数/%	
	PP	PC-WAX
1#	100	0
2#	95	5
3#	90	10
4#	85	15
5#	80	20

1.3 测试方法

1.3.1 拉伸流变测试

采用 RH7 型双柱毛细管流变仪(英国 Rosand 公司)对试样的拉伸流变性能进行测试分析，试样装入料筒经两次预压(0.3 MPa)和两次预热(10 min)后开始流变测试。测试温度为 175、180 ℃ 与 185 ℃，毛细管直径为 0.5 mm，长径比为 16。

入口效应是指熔体流入毛细管入口处发生流线收敛流动的现象，在流线收敛处存在着拉伸流动，Cogswell 提出利用毛细管流变仪入口效应产生的拉伸流动来间接测定熔体单轴拉伸黏度。对于幂律流体，平均拉伸应力 σ_e 、平均拉伸应变速率 $\dot{\epsilon}$ 、拉伸黏度 η_e 与拉伸流动活化能 E_{η_e} 的计算公式分别为：

$$\sigma_e = \frac{3}{8} (n + 1) \Delta P_0 \tag{1}$$

$$\dot{\epsilon} = 4 \eta_a \frac{\dot{\gamma}^2}{3(n + 1) \Delta P_0} \tag{2}$$

$$\eta_e = 9 (n + 1)^2 \frac{\Delta P_0^2}{32 \eta_a \dot{\gamma}^2} \tag{3}$$

$$\lg \eta_e = \frac{E_{\eta_e}}{2.303RT} + \lg A \quad (4)$$

式中: n 为非牛顿指数; η_a 为剪切黏度; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; ΔP_0 为入口压力差; A 为物理常数; R 为气体常数。

1.3.2 熔体牵伸测试

采用毛细管流变仪结合 Haul-off 装置对试样进行测试分析。试样装入料筒后经两次预压(0.3 MPa)与两次预热(10 min)后以恒定速率从毛细管被挤出,熔体丝绕过天平上的导辊,由牵引辊通过程序化设定速率牵伸,直到熔体丝断开,拉伸测量过程是近似的等温单轴拉伸过程,采集实验过程数据。牵伸距离为 500.0 mm,毛细管直径为 1.0 mm,长径比为 16。

1.3.3 热降解流变测试

采用毛细管流变仪对纯 PP 与 20%质量分数 PC-WAX 共混物进行降解流变实验。将试样装入料筒,经过两次预压(0.3 MPa)与两次预热(10 min)后,分别在 20、40 min 和 60 min 时开始实验,温度为 180 ℃,毛细管直径为 0.5 mm,长径比为 16。

2 结果与讨论

2.1 试样的拉伸流动类型

图 1 为 180 ℃下试样拉伸黏度与拉伸应力的关系,可以看出,试样拉伸黏度随着拉伸应力的增大而近乎呈线性减小,均表现出拉伸变稀效应,说明 PC-WAX 的加入没有改变 PP 的流动类型,但可降低 PP 流体的拉伸黏度,且随着添加剂质量分数的增加,试样的拉伸黏度明显减小。这是因为 PC-WAX 起到了增塑剂的作用,它可以增大分子链之间的间距,减少分子链间相互作用力^[14]。

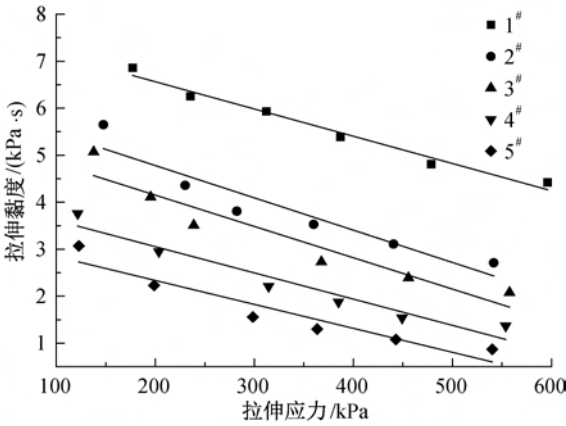


图 1 180 ℃下试样拉伸黏度与拉伸应力的关系

2.2 拉伸应变速率对试样拉伸应力与拉伸黏度的影响

图 2 表示 180 ℃下试样拉伸应变速率对拉伸应力和拉伸黏度的影响,由图可见,不同质量分数添加剂试样拉伸应力与拉伸黏度随拉伸应变速率的变化是一致的,均表现为随着 $\dot{\epsilon}$ 的增大, σ_e 逐渐增大, η_e 逐渐下降。这是因为 $\dot{\epsilon}$ 对 η_e 具有双重影响,随着 $\dot{\epsilon}$ 的增大,一方面,大分子链会发生解缠结,使得缠结点密度下降,导致 η_e 减小;另一方面,大分子链会发生伸展并沿流动方向取向,导致 η_e 增大。由图 2 可知在所研究的 $\dot{\epsilon}$ 范围内,熔体内部还是以大分子链的解缠结为主,宏观表现为随着 $\dot{\epsilon}$ 的增大, η_e 逐渐下降。同时,在相同的 $\dot{\epsilon}$ 下,添加了 PC-WAX 的试样 σ_e 与 η_e 较纯 PP 有明显的下降,且含量越高, σ_e 与 η_e 较纯 PP 的下降幅度越大。当 $\dot{\epsilon}$ 为 52.62 s⁻¹ 时,20%质量分数 PC-WAX 试样 σ_e 与 η_e 较纯 PP 分别下降了 60.9%与 48.2%。由图 2 可知,添加 PC-WAX 的共混物其拉伸应力与拉伸黏度均比纯 PP 的低,适当的添加 PC-WAX 可降低拉伸黏度,降低 PP

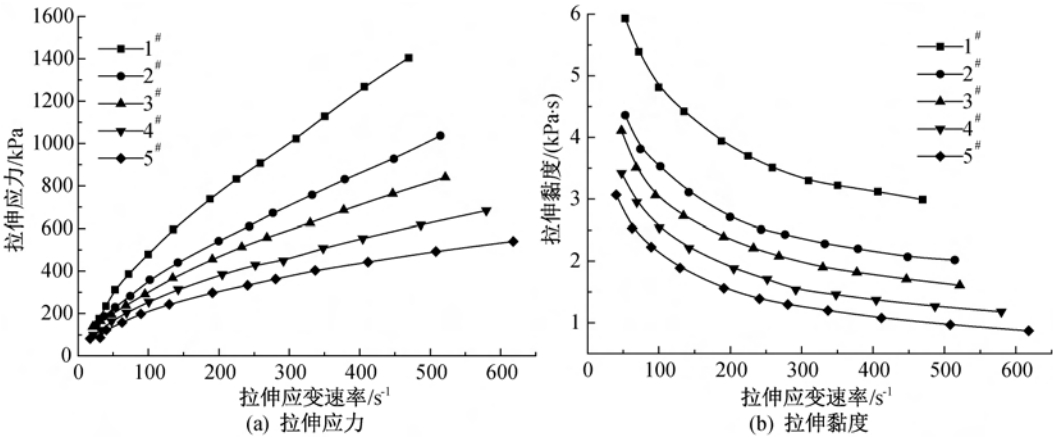


图 2 180 ℃下试样拉伸应变速率对拉伸应力和拉伸黏度的影响

流体的拉伸应力。由图 2(b)可见,当 ϵ 低于 200 s^{-1} 时,试样 η_e 下降速度较快,表明此时试样 η_e 对 ϵ 有着较强的敏感性,当 ϵ 高于 400 s^{-1} 时, η_e 的变化趋于平缓。

2.3 温度对试样拉伸性能的影响

图 3 为温度对试样拉伸黏度的影响曲线,1[#] 为纯 PP,4[#] 为 15% PC-WAX/PP 共混物试样,可见,试样的拉伸黏度均随着温度的升高而下降,这是由于温度升高,分子无规则运动加剧,分子间距增大,链段更易于移动。但两者下降的幅度不一样,当拉伸应变速率为 304.03 s^{-1} 时,温度从 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $185\text{ }^{\circ}\text{C}$,1[#] 试样的拉伸黏度下降了 31.4%,而 4[#] 样拉伸黏度下降了 22.0%,说明 PC-WAX 的加入使拉伸黏度对温度的敏感性在降低,这有利于纺丝成型的顺利进行。

2.4 试样的拉伸流动活化能

高聚物流体的拉伸流动活化能是拉伸黏度对温度敏感程度的度量,拉伸流动活化能越大,则温度对

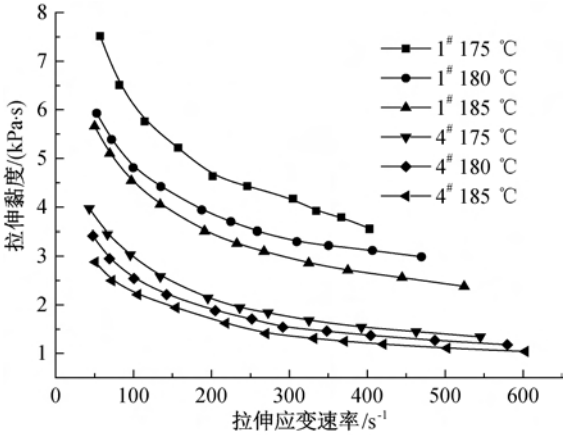


图 3 温度对试样拉伸黏度的影响

拉伸黏度的影响越大。图 4 为根据 Arrhenius 方程 (4)反映出的在不同拉伸应变速率下 PC-WAX 质量分数对试样拉伸流动活化能的影响曲线,根据回归直线斜率可求得试样在不同拉伸应变速率下对应的拉伸流动活化能,结果列于表 2。

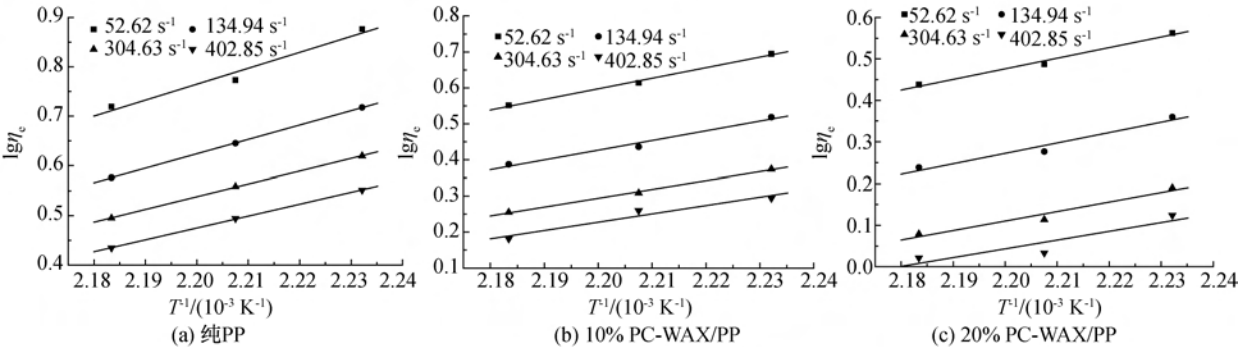


图 4 不同拉伸应变速率下 PC-WAX 质量分数对试样拉伸流动活化能的影响

表 2 不同拉伸应变速率下试样的
拉伸流动活化能

试样 编号	拉伸应变速率/ s^{-1}				kJ/mol
	52.62	134.94	304.63	402.85	
1 [#]	61.71	55.53	49.08	45.92	
3 [#]	56.27	51.56	46.80	44.18	
5 [#]	48.97	47.91	43.73	40.44	

由图 4 与表 2 可知,不同拉伸应变速率下试样回归方程的线性相关性良好,随着拉伸应变速率的增大,试样拉伸流动活化能均在减小,1[#]、3[#] 与 5[#] 样在 402.85 s^{-1} 时的拉伸流动活化能较 56.62 s^{-1} 分别下降了 25.6%、21.5%与 17.4%,这表明拉伸应变速率的增大使得拉伸黏度对温度的敏感性在降低。同时在相同的拉伸应变速率下,添加剂含量越高,试样拉伸流动活化能越小,当拉伸应变速率为 52.62 s^{-1} 时,3[#] 与 5[#] 试样拉伸流动活化能较 1[#] 样

分别下降了 8.8%和 20.6%,这表明 PC-WAX 的加入会降低拉伸黏度对温度的敏感性,且含量越高,降低效应越明显。

2.5 试样的热降解性

将试样置于 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的炉膛中进行加热,测试不同加热时间下的流体的拉伸流变性能,分析加热时间对流体拉伸黏度的影响,其结果如图 5 所示。可见,在测试温度条件下,在同一拉伸应变速率下试样的拉伸黏度基本不变,流动曲线基本重合。对比图 5 中的(a)和(b)图,随着加热时间的延长,相同的拉伸应变速率下 1[#] 试样拉伸黏度没什么变化,无热降解行为,而 5[#] 试样在低拉伸应变速率下黏度会有稍稍下降,随着拉伸应变速率的增大,加热时间 60 min 的拉伸黏度与 20 min 时基本一样,说明 PC-WAX 的加入,不影响 PP 的热降解性能,试样仍具有很好的热稳定性。

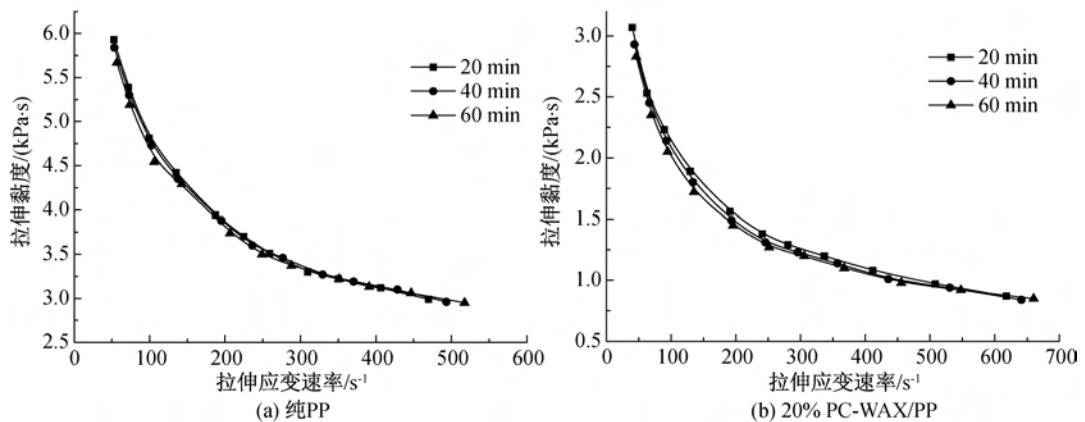


图5 180 °C下加热时间对试样拉伸黏度的影响

2.6 挤出细流的拉伸性能

将试样置于 180 °C 的料筒中进行加热,加热时间为 10 min,以 1 m/min 的速度从毛细管被挤出,采用流变仪 Haul-off 装置,测试流体程序化设定的拉伸速度(10~200 m/min)与对应的拉伸力,做关系曲线,结果如图 6 所示。从图 6 中可见,当拉伸速率低于 30 m/min,试样拉伸力随着拉伸速度的增大而明显升高,随后拉伸力变化趋于平缓,之后当熔体拉伸速度超过某一个临界值后,熔体丝开始不稳定的抖动,拉伸力开始周期性涨落,发生拉伸共振现象,直到熔体丝断裂。1[#] 与 3[#] 试样分别在 120 m/min 与 85 m/min 时熔体丝断裂,熔体强度分别为 1.40 cN 与 0.63 cN,说明 PC-WAX 的加入使得 PP 的拉伸比与熔体强度发生一定程度的下降。此外,从拉伸力与拉伸速度的关系分析,在熔体纺丝过程中,应严格控制拉伸速度与拉伸比。

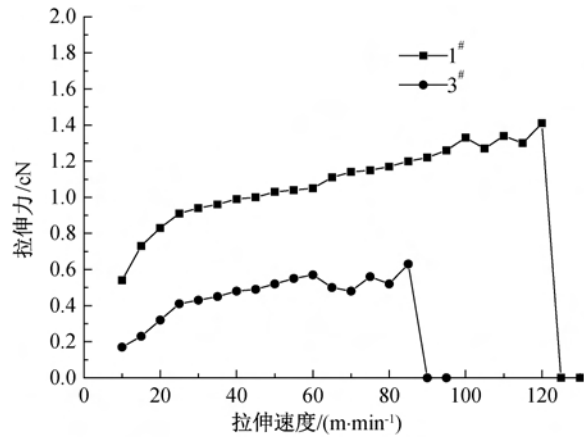


图6 180 °C下试样拉伸力与拉伸速度的关系曲线

3 结 论

本文采用耐高温相变蜡 PC-WAX 对 PP 进行共混改性,利用双柱毛细管流变仪及 Haul-off 牵伸

装置对试样的拉伸流变性能及热稳定性进行测试分析,主要研究结论如下:

a)PC-WAX/PP 试样属于拉伸变稀型流体,PC-WAX 不改变 PP 流动类型,试样拉伸应力与拉伸黏度随温度的升高而降低;试样的拉伸黏度与拉伸流动活化能随拉伸应变速率的提高而减小;PC-WAX 具有增塑作用,会降低熔体的流动阻力,随着添加剂质量分数的增多,熔体的拉伸应力、拉伸黏度与拉伸流动活化能逐渐减小。

b)热降解流变实验表明试样具有良好的热稳定性,PC-WAX 的加入对 PP 的热稳定性没有影响。

c)熔体单轴拉伸试验表明试样具有良好的拉伸性能,但 PC-WAX 的加入使得 PP 的拉伸比与熔体强度出现一定程度的下降,应合理控制纺丝工艺,防止出现拉伸共振现象,保证熔体挤出成型的稳定性。

参考文献:

[1] Lu X M, Sun Y T, Chen Z, et al. A multi-functional textile that combines self-cleaning, water-proofing and VO₂-based temperature-responsive thermoregulating [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 159: 102-111.

[2] 林启松, 江力, 汪凯, 等. 新型改性聚酯的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2018, 39(8): 22-26.

[3] 张如心, 张顺花, 杨勉. 壳聚糖/聚丙烯共混熔体的剪切流变性能[J]. 现代纺织技术, 2016, 24(5): 1-4.

[4] 汪凯, 张顺花, 林启松. 超高分子量聚乙烯/聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学研究[J]. 浙江理工大学学报, 2018, 39(4): 429-435.

[5] Chen X L, Wang W D, Jiao C M. Para-aramid fiber modified by melamine polyphosphate and its flame retardancy on thermoplastic polyurethane elastomer[J]. RSC Advances, 2017, 7(84): 53172-53180.

[6] Ren Y, Ding Z R, Wang C X, et al. Influence of DBD

plasma pretreatment on the deposition of chitosan onto UHMWPE fiber surfaces for improvement of adhesion and dyeing properties [J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1571-1579.

[7] Karaipekli A, Bicer A, Sari A, et al. Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes [J]. Energy Conversion and Management, 2017, 134: 373-381.

[8] Zhang P, Meng Z N, Zhu H, et al. Melting heat transfer characteristics of a composite phase change material fabricated by paraffin and metal foam [J]. Applied Energy, 2017, 185: 1971-1983.

[9] Konuklu Y, Paksoy O H, Unal M. Nanoencapsulation of n-alkanes with poly(styrene-co-ethylacrylate) shells for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2015, 150:335-340.

[10] Fang Y T, Wei H, Liang X H, et al. Preparation and thermal performance of silica/n-tetradecane microencapsulated phase change material for cold energy storage[J]. Energy and Fuels, 2016, 30(11): 9652-9657.

[11] 夏维, 陈立军, 赵杰, 等. 皮芯型复合储能调温聚酰胺 6 纤维的制备与表征[J]. 纺织学报, 2018, 39(4): 1-8.

[12] Zhang G Q, Cai C W, Zhu G C, et al. Preparation and properties of high thermo stability phase-change material microcapsules[C]// Yi L, Ling G, Wei L X. The 11th Textile Bioengineering and Informatics Symposium, Manchester: Textile Bioengineering and Informatics Society, 2018: 840-847.

[13] 毛雄亮, 张顺花, 郁萍华, 等. PA6/Mica 共混物流变性能的研究[J]. 现代纺织技术, 2015, 23(5):1-3.

[14] 沈新元. 高分子材料加工原理[M]. 北京:中国纺织出版社, 2014: 87-88.

(责任编辑:刘国金)



SiO₂ 用量对聚丙烯酸酯/聚氨酯/SiO₂ 纳米复合黏合剂颗粒特征及其粘接性能的影响

王宁宁, 高峰, 陈智杰, 戚栋明, 曹志海

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

摘要: 以由 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)表面修饰过的 SiO₂ 为无机粒子, 聚己内酯二醇、甲基丙烯酸羟乙酯和异佛尔酮二异氰酸酯为聚氨酯(PU)前驱体, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和丙烯酸异辛酯为乙烯基共聚单体, 通过一步细乳液聚合合法制备接枝型聚丙烯酸酯(PAcr)/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂。利用动态光散射、Zeta 电位、傅里叶红外光谱、凝胶率、拉伸性能测试和差示扫描量热等表征方法系统研究了 MPS-SiO₂ 用量对纳米复合黏合剂的颗粒特征、热性能和粘接性能的影响规律。结果表明: 与 PAcr/PU 纳米复合黏合剂相比, MPS-SiO₂ 的引入使得 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂粒子的尺寸增大, 且粒子表面带较强的负电荷, 储存稳定性好; 表面乙烯基修饰的 MPS-SiO₂ 能通过接枝反应参与黏合剂聚合物网络的形成, 起到颗粒交联点的作用, 使黏合剂聚合物的 T_g 相应地升高; 在涂胶量为 3.0 g/m², 烘焙温度 100.0 °C 时, 添加 0.7 wt% 的 SiO₂ 使得胶膜的断裂强度提高 8.7%, 断裂伸长率提高 20.0%, 剥离强度提高 5.1%, 获得了更优的综合粘接性能。

关键词: 黏合剂; 细乳液聚合; SiO₂; 聚丙烯酸酯; 聚氨酯; 粘接性能

中图分类号: TQ433

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0592-07

Influences of SiO₂ content on particle properties and bonding performance of polyacrylate/polyurethane/SiO₂ nanocomposite adhesives

WANG Ningning, GAO Feng, CHEN Zhijie, QI Dongming, CAO Zhihai

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

Abstract: In this study, grafted polyacrylate (PAcr)/polyurethane (PU)/SiO₂ nanocomposite adhesives were prepared via one-pot miniemulsion polymerization with surface-modified SiO₂ with 3-trimethoxysilyl propyl methacrylate (MPS) as inorganic particle, polycaprolactone diol, hydroxyethyl methacrylate and isoflurone diisocyanate as PU precursors, and methyl methacrylate, methacrylic acid, and isooctyl acrylate as vinyl comonomers. The rule of MPS-SiO₂ content influencing the particle properties, thermal and adhesion properties of nanocomposite adhesives was systematically studied with dynamic light scattering, Zeta potential, Fourier transform infrared spectroscopy, gel fraction measurement, tensile property measurement, and differential scanning calorimetry. Results suggest that: in comparison with PAcr/PU nanocomposite adhesives, the addition of MPS-SiO₂ would cause increase in size of PAcr/PU/SiO₂ nanocomposite adhesive particles, and the storage stability is good due to the strong negative charge on particle surface; the surface-vinyl-modified MPS-SiO₂ could participate in the formation of polymer network of adhesives via grafting reaction, functioning as the particle crosslinking points to

收稿日期: 2018-12-18 网络出版日期: 2019-02-28

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

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

通信作者: 曹志海, E-mail: zhcao@zstu.edu.cn

increase the glass transition temperature (T_g) of adhesive polymers accordingly; under the condition of 3.0 g/m² coating amount and 100.0 °C baking temperature, the addition of 0.7 wt% SiO₂ causes increase in breaking strength of adhesive film by 8.7%, elongation at break by 20.0% and peeling strength by 5.1%, to achieve better comprehensive bonding performance.

Key words: adhesives; miniemulsion polymerization; SiO₂; polyacrylate; polyurethane; bonding performance

0 引 言

水性聚丙烯酸酯(PAcr)/聚氨酯(PU)纳米复合黏合剂因其优异的粘接性能、耐溶剂性和光稳定性等优点,被广泛用于标签纸、压敏胶带和纸张粘接带等生产领域^[1-2]。随着人们对黏合剂性能要求的不断提升,有学者尝试向 PAcr/PU 纳米复合黏合剂引入无机粒子来增强其综合粘接性能^[3-4]。SiO₂ 粒子因具有尺寸小、热稳定性佳和表面易修饰等特点,常用于制备有机/无机纳米复合材料,来增强材料的耐热和机械等性能^[5-6]。

Ye 等^[7]用氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的 SiO₂ 与 NCO 基团封端的 PU 预聚物反应,再与羟基改性的 PAcr 树脂混合成膜,通过引入 SiO₂ 粒子,提高了胶膜的机械性能。董永兵等^[8]采用原位聚合法制得 SiO₂ 改性的 PU/SiO₂ 黏合剂,结果表明 SiO₂ 的引入能显著提高黏合剂的综合性能。吴丽霞等^[9]将表面乙烯基修饰的 SiO₂ 与双键封端的 PU 和丙烯酸单体进行自由基共聚合制得纳米复合黏合剂,结果表明随着 SiO₂ 用量的增加,胶膜的力学性能和热稳定性显著上升。上述研究在一定程度上推动了有机/无机复合黏合剂的发展,但使用的水性 PU 预聚物需要预先制备,合成过程复杂,且要用到丙酮等有机溶剂,后处理复杂,而且直接添加 PU 预聚物会对聚合体系的胶体稳定性有一定影响。

本文在细乳液聚合体系中,将 PU 前驱物、3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MPS)表面改性的 SiO₂ (MPS-SiO₂) 与丙烯酸酯单体混合,通过同时进行的自由基聚合和聚加成反应,一步制得 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂乳液;系统研究了 MPS-SiO₂ 用量对胶黏剂的颗粒特征、聚合物微结构、热性能和胶膜粘接性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验药品

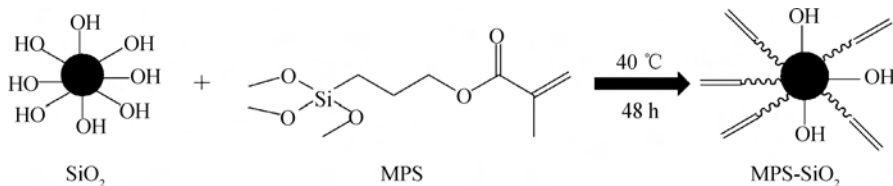
丙烯酸异辛酯(2-EHA, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)、甲基丙烯酸(MAA, 98%, 上海展云化工有限

公司)和甲基丙烯酸甲酯(MMA, AR, 杭州高精精细化工有限公司)等单体使用前减压蒸馏除阻聚剂,甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA, 96%, 阿拉丁试剂有限公司)使用前用碱性氧化铝除阻聚剂。聚己内酯二醇(PCL 二醇, $\overline{M}_n = 1000$ g/mol, 和氏璧化工有限公司)使用前在 100.0 °C 的真空烘箱中干燥除水 2 h。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 99%, 阿拉丁试剂有限公司)、十二烷基硫酸钠(SDS, AR, 阿拉丁试剂有限公司)、正十六烷(HD, 98%, 阿拉丁试剂有限公司)、丙烯酸十八酯(SA, 96%, 武汉远成共创科技有限公司)、过硫酸钾(KPS, AR, 阿拉丁试剂有限公司)、正硅酸乙酯(TEOS, AR, 天津科密欧化学试剂有限公司)、对苯二酚(AR, 阿拉丁试剂有限公司)、MPS(97%, 阿拉丁试剂有限公司)、氨水(NH₃·H₂O, 25%~28%, 杭州高精精细化工有限公司)、碳酸氢钠(NaHCO₃, AR, 杭州高精精细化工有限公司)和乙醇(AR, 杭州高精精细化工有限公司)均直接使用。所有实验均使用实验室自制的去离子水。

1.2 SiO₂ 纳米粒子的制备、表面修饰及其单体分散液的制备

用 Stöber 法制备 SiO₂ 纳米粒子^[10]。称取 80 mL TEOS、800.00 g 乙醇、6 mL 浓 NH₃·H₂O 和 72.00 g 的去离子水,加入夹套反应釜中。在反应温度为 25.0 °C、搅拌速率为 200 r/min 的条件下,反应 24 h,然后将温度升至 60.0 °C,继续搅拌反应 6 h,制得 SiO₂ 纳米粒子乙醇分散液。用 MPS 改性 SiO₂,其反应机理见图 1。具体操作步骤为:称取 200.00 g 新制的 SiO₂ 纳米粒子乙醇分散液(SiO₂ 含量为 2.6 wt%),加至 250 mL 的夹套反应釜中,根据所需的改性程度称取一定量的 MPS,加入反应釜后,升温至 40.0 °C,搅拌反应 48 h,制得 MPS-SiO₂。

2-EHA/SiO₂ 单体分散液的制备方法如下:首先,量取 200 mL 的 MPS-SiO₂ 乙醇分散液加入到 500 mL 的单口旋蒸瓶中,以冰水为冷凝循环水,25.0 °C 和减压条件下进行旋蒸;当蒸出 1/2 的乙醇时,向单口烧瓶中加入 100 mL 的 2-EHA 继续进行

图1 MPS改性SiO₂的反应示意

旋蒸,待乙醇完全蒸出后,抽滤除去溶剂置换过程中产生的沉淀,得到质量分数为4.0 wt%的2-EHA/SiO₂单体分散液。

1.3 PAcr/PU/SiO₂和PAcr/PU纳米复合黏合剂乳液的制备

称取0.50 g SDS和0.50 g NaHCO₃,溶解于55.00 g蒸馏水中,制得pH=7.89的乳化剂水溶液。将0.22 g MMA、0.11 g MAA、0.31 g SA、0.05 g PCL 二醇、0.22 g IPDI、0.33 g HD、0.15 g HEMA和2.00 g 2-EHA/SiO₂单体分散液逐一加至8.00 g的2-EHA中,制得油相混合液。将油相混合液快速转移至乳化剂水溶液中,在40.0 °C、500 r/min下预乳化2 min得到粗乳液,将粗乳液经过超声处理后,制得单体细乳液。最后,将0.75 g KPS加入单体细乳液中,在70.0 °C和氮气保护下反应10 h,制得PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂乳液。

制备PAcr/PU纳米复合黏合剂乳液时,用2.00 g 2-EHA替代2.00 g 2-EHA/SiO₂,其它条件与制备PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂乳液一样。

1.4 纳米复合黏合剂胶膜的制备

称取10.00 g乳液置于透析袋($\bar{M}_n=3500$)中透析72 h,将透析后的乳液固含量调至10.0 wt%,取5.00 g乳液,置于4.0 cm×4.0 cm的四氟模具中。将装有乳液的四氟模具置于液氮中淬冷5 min,淬冷后的样品用冷冻干燥处理48 h,冻干后的样品储存在放有变色硅胶的干燥器中备用。

1.5 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)胶膜的制备

将乳液固含量调至20.0 wt%后,取3.00 g乳液,加入1.50 g固含量为2.9 wt%的PTE增稠剂(佛山市三水大唐树脂有限公司),制得黏合剂工作液。将20.0 cm×26.0 cm的PET薄膜置于等离子体处理设备(HD-1B,常州中科常泰等离子体科技有限公司)中,在氧气气氛和200 W的功率下,处理5 min,制得亲水PET膜。将亲水PET膜放在自动涂覆机(K control coater model 202,R K Print Coat Instruments Ltd.)上,选取3号滚轮(膜厚为5 μm),在100 mm/min的条件下涂覆黏合剂工作液,随后在100.0 °C条件下烘焙2 min,制得PET胶膜。

1.6 测试与表征

单体转化率用重量法测定^[11]。用Malvern Zetasizer Nano系列动态光散射仪测定粒子的Z均粒径、多分散指数(PDI)和Zeta电位。用透射电子显微镜(TEM)观察MPS-SiO₂的形貌,并根据TEM图统计粒子的数均粒径。用Nicolet 5700型傅里叶红外光谱仪(FTIR)对SiO₂和MPS-SiO₂的微结构进行表征。在氮气气氛下,用TA Q2000差示扫描量热仪(DSC)测得PAcr/PU和PAcr/PU/SiO₂黏合剂的DSC曲线,温度扫描范围为-80.0~240.0 °C,升温速率为20.0 °C/min。通过离心加速沉降模拟实验考察乳液贮存稳定性,具体操作为:取8.00 g乳液置于10 mL的离心管中,将装有乳液的离心管置于高速离心机中,在3000 r/min的转速下离心15 min。若无沉淀,则认为该乳液的贮存稳定期为6个月。

在4.0 cm×4.0 cm的四氟模具中干燥制得乳胶膜样品,其质量记为 M_0 ,g;将裁剪好的滤纸置于70.0 °C的烘箱中干燥6 h,称得其质量为 M_1 ,g,将干燥好的乳胶膜装入滤纸袋中,抽提72 h,取出烘干后测得其质量为 M_2 ,g,样品的凝胶率 G 用以下公式计算:

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

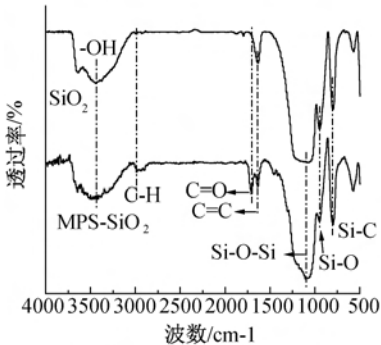
将PET胶膜裁剪成2.5 cm×26.0 cm的条形样品,对裁剪好的PET胶膜进行面积为2.5 cm×25.0 cm平角对接,并用2 kg 辊轮对其进行均匀施压,将其用夹头固定在万能拉伸机上,拉伸速率设定为100 mm/min,得到剪切曲线。将PET胶膜制成2.5 cm×12.5 cm的条形样品,然后弯曲制成周长为98 mm的标准环形,使得环形胶带的有胶的一侧向外与标准试验钢板接触,以300 mm/min的速率向上拉,测定其初粘力值,取五次实验平均值。将PET胶膜制成2.5 cm×25.0 cm的条形样品,对裁剪好的PET胶膜进行面积为2.5 cm×20.0 cm的T-剥离制样,并用2 kg 辊轮对其进行均匀施压,在KJ-1065系列拉伸机上进行剥离,剥离速率为300 mm/min,测定其剥离力,取五次实验平均值。

2 结果与讨论

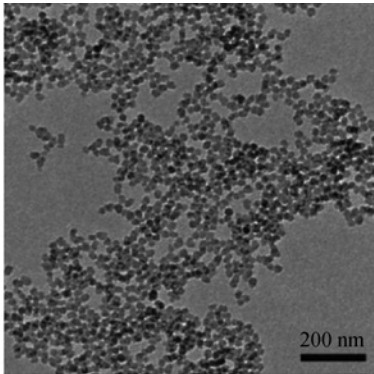
2.1 MPS-SiO₂ 的表征

以 MPS 为偶联剂,对 SiO₂ 纳米颗粒进行表面疏水和乙烯基改性,提高其在疏水单体中的分散性,并使其具备通过表面接枝反应接入聚合物网络的能力。图 2(a)为修饰前后的 SiO₂ 纳米颗粒的 FTIR 谱图。由图 2(a)可知,与未修饰的 SiO₂ 纳米颗粒相比,修饰后的 SiO₂ 纳米颗粒除了在 1100、940 cm⁻¹ 和

800 cm⁻¹分别出现了 Si—O—Si 的反对称伸缩振动、Si—O 的伸缩振动峰和 Si—C 的伸缩振动峰外,在 2950 cm⁻¹和 1730 cm⁻¹分别出现了 C—H 伸缩振动和 C=O 的伸缩振动等来自于 MPS 的吸收峰,说明 MPS 已成功地通过硅氧烷的水解-缩合反应偶联到 SiO₂ 的表面^[12],制得了 MPS-SiO₂。图 2(b)为 MPS-SiO₂ 的 TEM 图。由图 2(b)可知,MPS-SiO₂ 分散性好,粒子尺寸均一,统计其数均粒径为 (27±3) nm。



(a) SiO₂和MPS-SiO₂的FTIR图



(b) MPS-SiO₂TEM图

图 2 SiO₂ 和 MPS-SiO₂ 的 FTIR 图以及 MPS-SiO₂ 的 TEM 图

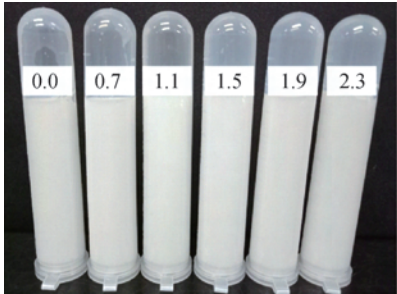
2.2 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂颗粒特征及乳液稳定性的影响

表 1 列出了 MPS-SiO₂ 用量对单体转化率、纳米复合黏合剂的粒径、PDI 和 Zeta 电位以及乳液储存稳定性的影响。由表 1 可知,在本文涉及的各体系中,聚合反应都能顺利进行,最终转化率均达到了 90%左右。与不加 MPS-SiO₂ 的体系相比,添加 MPS-SiO₂ 后制得的纳米黏合剂颗粒粒径有所增加。这可能是因为向单体相引入 MPS-SiO₂ 会引起油相黏度上升,增加超声分散的难度,从而导致单体液滴和颗粒尺寸的增加。由 Zeta 电位结果可知,不同 SiO₂ 含量的纳米复合黏合剂颗粒表面都带较高的负电荷,能通过静电作用提升粒子的胶体稳定性。这得到了纳米复合黏合剂乳液离心加速沉降实验结果的支持(图 3)。图 3(a)为离心前乳液样品,可看

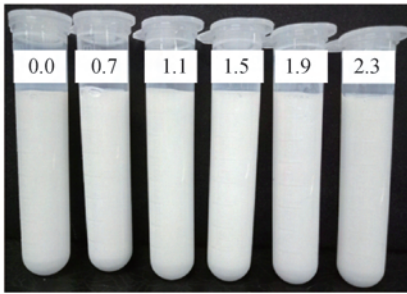
到乳液为乳白色,无分层絮凝现象出现,表明离心前乳液稳定性良好;图 3(b)为离心后的乳液样品,可看到离心管底部没有出现沉淀,并且乳液无分层,絮凝现象,说明乳液具有好的储存稳定性。

表 1 不同 MPS-SiO₂ 用量下单体转化率,纳米复合黏合剂粒子的粒径、PDI 和 Zeta 电位以及乳液储存稳定性

MPS-SiO ₂ 用量/wt%	转化率/%	粒径/nm	PDI	Zeta 电位/mV	储存稳定性/月
0.0	90	129	0.175	-47.3	大于 6
0.7	91	137	0.144	-42.8	大于 6
1.1	89	144	0.116	-43.9	大于 6
1.5	92	147	0.136	-43.7	大于 6
1.9	92	146	0.127	-42.9	大于 6
2.3	91	148	0.131	-43.4	大于 6



(a) 离心前



(b) 离心后

图 3 离心前后不同 MPS-SiO₂ 用量的纳米复合黏合剂乳液的照片

2.3 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂交联程度的影响

图4是PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂的凝胶率与MPS-SiO₂用量的关系图。HEMA能同时参与自由基聚合与聚加成反应,可看作含有双键和羟基的3官能度单体,其会在纳米复合黏合剂内部形成交联的聚合物网络。由图4可知,PAcr/PU纳米复合黏合剂的凝胶率已高达87%。MPS-SiO₂表面含多个双键,作为颗粒交联剂,其亦能通过接枝反应,参与聚合物网络的形成。因此,当向体系中加入0.7~2.3 wt%的MPS-SiO₂后,制得的PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂的凝胶率升高至90%。

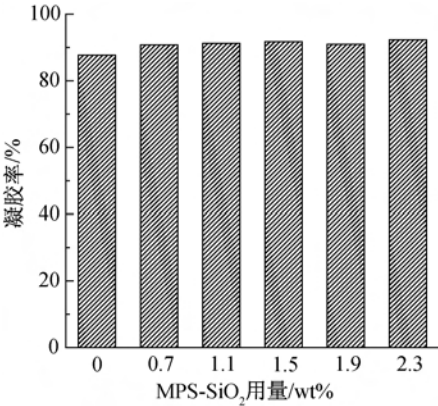


图4 不同MPS-SiO₂用量条件下PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂的凝胶率

2.4 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂聚合物热性能的影响

图5为不同MPS-SiO₂用量条件下制得的PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂聚合物的DSC曲线。由图5可知,PAcr/PU纳米复合黏合剂聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为-26.6℃,MPS-SiO₂的加入促使PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂内部交联程度上升,聚合物链段的运动受限;并且SiO₂本身作为硬物质的存在,也会限制聚合物链的运动能力,从而使得 T_g 升高至-17.5℃。随MPS-SiO₂用量增加,聚合物链段受限程度增加,使黏合剂聚合物的 T_g 进一步升高。

2.5 MPS-SiO₂ 用量对 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂粘接性能的影响

2.5.1 涂胶工艺参数的确定

以PAcr/PU/SiO₂-0.7(MPS-SiO₂质量占总单体质量的0.7 wt%)纳米复合黏合剂为代表性黏合剂,研究了涂胶量和烘焙温度对胶膜强度的影响。图6中(a)和(b)分别为不同涂胶量条件下制得的PAcr/PU/SiO₂-0.7纳米复合胶黏剂胶膜的剪切应

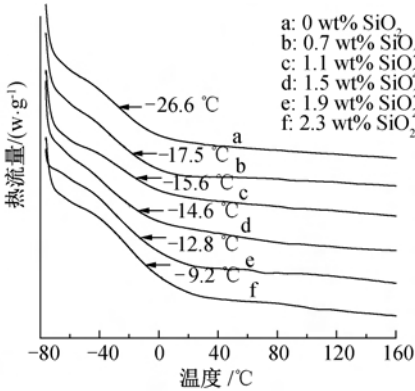
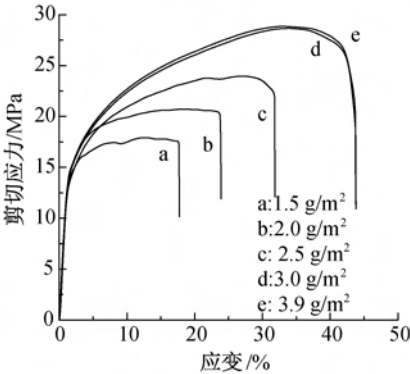
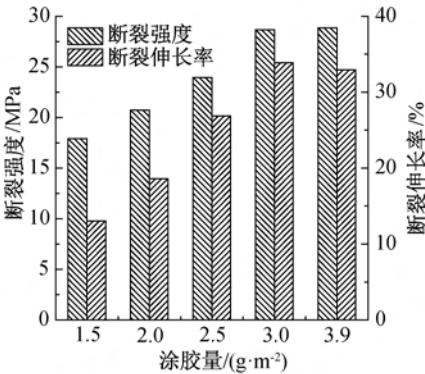


图5 不同MPS-SiO₂用量条件下制得的PAcr/PU/SiO₂纳米复合黏合剂聚合物的DSC曲线

力-应变曲线以及断裂强度和断裂伸长率。由图6(b)可知,在1.5~3.0 g/m²的范围内,随涂胶量的增加,剪切强度和断裂伸长率均逐渐增加;进一步增加涂胶量,剪切强度和断裂伸长率趋于稳定。上述结果说明3.0 g/m²的涂胶量已能在基材间形成均匀的胶膜,赋予胶膜稳定的强度。



(a) 剪切应力-应变曲线



(b) 断裂强度和断裂伸长率

图6 不同涂胶量条件下PAcr/PU/SiO₂-0.7胶黏剂胶膜的剪切应力-应变曲线以及断裂强度和断裂伸长率

图7展示了不同烘焙温度下PAcr/PU/SiO₂-0.7胶黏剂胶膜的剪切强度-应变曲线以及剥离强度和初粘力。其中,图7(a)为不同烘焙温度下PAcr/PU/SiO₂-0.7黏合剂胶膜的剪切应力-应变曲线。研究发现在烘焙温度为100.0℃条件下,制

得的胶膜兼具较好的内聚力和界面结合力,胶膜剪切强度和断裂伸长率最高,该胶膜的破坏方式为内聚破坏。由图 7(a)可知,随烘焙温度的上升,剪切强度和断裂伸长率均显著下降,且胶膜的破坏方式转变为界面破坏。这是因为随烘焙温度上升,胶膜内残留的羧基、羟基、胺基等极性基团有可能进一步发生反应,使得黏合剂聚合物交联程度增加,内聚力上升,但是黏合剂的黏性下降,导致其与基体的界面结合力下降,进而使得剪切强度下降。图 7(b)为烘焙温度对剥离强度、初粘力的影响。与胶膜的剪切强度类似,随烘焙温度升高,胶膜的剥离强度和初粘力均呈现下降趋势。这与较高的烘焙温度下,黏合剂聚合物交联程度增加、黏性下降相关。综上,优选 100.0 °C 为胶膜的烘焙温度。

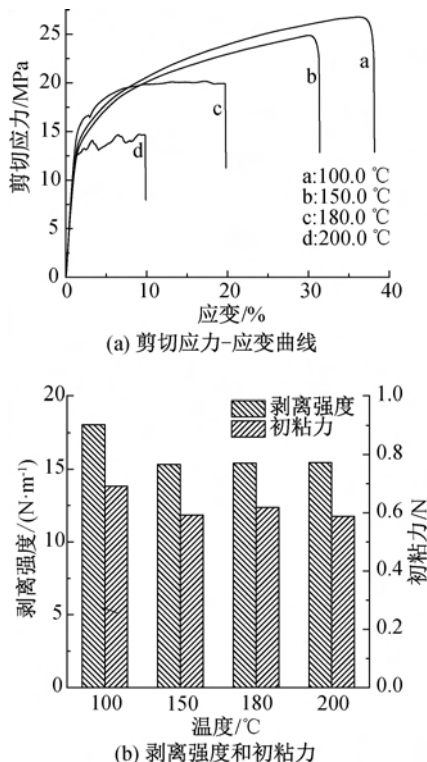


图 7 不同烘焙温度下 PAcr/PU/SiO₂-0.7 胶黏剂胶膜的剪切强度-应变曲线以及剥离强度和初粘力

2.5.2 MPS-SiO₂ 用量对胶膜剪切强度的影响

图 8 中(a)和(b)分别为不同 MPS-SiO₂ 用量条件下制备的胶膜的剪切应力-应变曲线以及断裂强度和断裂伸长率。由图 8(b)可知,随 MPS-SiO₂ 用量上升,胶膜的断裂强度和断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势。与不加 MPS-SiO₂ 的胶膜相比,使用 0.7 wt% 的 MPS-SiO₂ 的胶膜的断裂强度和断裂伸长率分别增加了 8.7% 和 20.0%。这是因为 MPS-SiO₂ 能参与聚合物网络的形成,提高胶膜的交联程度(图 4),进而通过提升胶膜的内聚力,使胶

膜的剪切强度和断裂伸长率。但过高的 MPS-SiO₂ 用量会使得黏合剂聚合物的黏性下降,因此,随 MPS-SiO₂ 用量升高,胶膜的断裂强度和断裂伸长率下降。

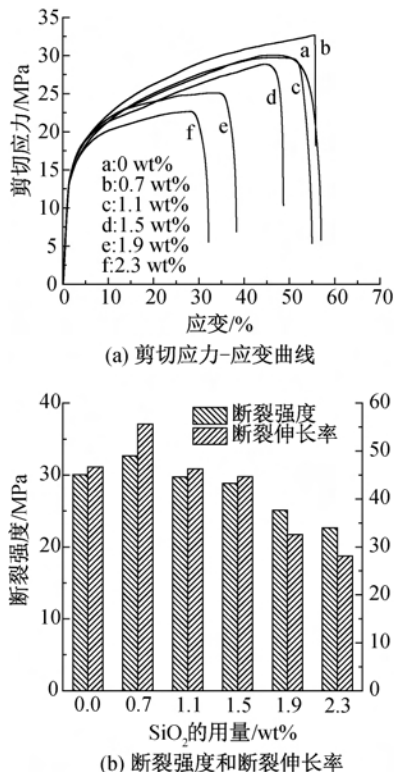


图 8 不同 MPS-SiO₂ 用量下黏合剂胶膜的剪切强度-应变曲线及其断裂强度和断裂伸长率

2.5.3 MPS-SiO₂ 用量对黏合剂初粘力和剥离强度的影响

图 9 为不同 MPS-SiO₂ 用量条件下制得的黏合剂胶膜的初粘力和剥离强度。不含 MPS-SiO₂ 的 PAcr/PU 黏合剂的初粘力为 0.64 N,剥离强度为 17.69 N/m;添加 0.7 wt% MPS-SiO₂ 的黏合剂的剥离强度上升了 5.1%,但初粘力下降了 4.7%。随 MPS-SiO₂ 用量进一步上升,黏合剂聚合物的交联程度进一步增加,且刚性组分也增加,使得黏合剂的剥离强度和初粘力有一定程度的下降。

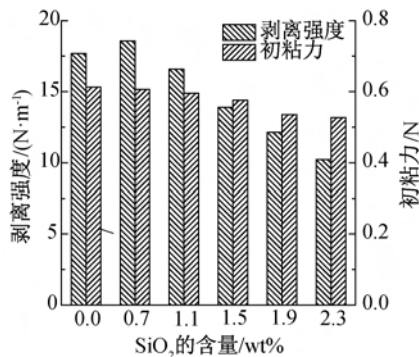


图 9 不同 MPS-SiO₂ 用量下黏合剂的剥离强度和初粘力

3 结 论

本文采用细乳液聚合一步制备了 PAcr/PU/SiO₂ 纳米复合黏合剂乳液,系统研究了 MPS-SiO₂ 用量对黏合剂的颗粒特征、热性能和粘接性能的影响。具体结论如下:

a)不同 MPS-SiO₂ 用量的体系均有较好的胶体稳定性,最终转化率在 90%左右;与不加 MPS-SiO₂ 的黏合剂颗粒相比,添加 MPS-SiO₂ 的黏合剂颗粒尺寸有所增加;不同 MPS-SiO₂ 用量的黏合剂颗粒表面均带较高的负电荷,粒子间静电斥力大,乳液储存稳定性好。

b)MPS-SiO₂ 能参与黏合剂聚合物网络的形成,起到颗粒交联点的作用,使得黏合剂的交联程度上升,聚合物分子链运动受限程度增加,*T_g* 上升。

c)当涂胶量为 3.0 g/m²、烘焙温度为 100.0 °C 时,黏合剂胶膜的综合粘接性能较好;添加 0.7 wt% 的 MPS-SiO₂ 后,胶膜的内聚力提高,使得胶膜断裂强度、断裂伸长率和剥离强度分别提高了 8.7%、20.0%和 5.1%,获得了较优的综合粘接性能。

参考文献:

[1] Udagama R, Degrandi-Contraires E, Creton C, et al. Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications[J]. *Macromolecules*, 2011, 44 (8): 2632-2642.

[2] Yi T, Ma G, Hou C, et al. Polyurethane-acrylic hybrid emulsions with high acrylic/polyurethane ratios: Synthesis, characterization, and properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(8): 1872-1887.

[3] Khan U, May P, Porwal H, et al. Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5 (4): 1423-1428.

[4] Daniloska V, Keddle J L, Asua J M, et al. MoS₂

nanoplatelet fillers for enhancement of the properties of waterborne pressure-sensitive adhesives [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6 (24): 22640-22648.

[5] Malaki M, Hashemzadeh Y, Tehrani A F. Abrasion resistance of acrylic polyurethane coatings reinforced by nano-silica[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018, 125 (28): 507-515.

[6] Malaki M, Hashemzadeh Y, Karevan M. Effect of nano-silica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 101(24): 477-485.

[7] Ye H, Zhu L, Li W, et al. Constructing fluorine-free and cost-effective superhydrophobic surface with normal-alcohol-modified hydrophobic SiO₂ nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 9(1): 858-867.

[8] 董永兵,周艳明,吉轩,等.纳米 SiO₂ 改性水性聚氨酯胶粘剂的制备及性能[J].*中国胶粘剂*,2017,26(11):23-27.

[9] 吴立霞,许戈文,黄毅萍.聚氨酯/丙烯酸酯/纳米 SiO₂ 核壳型乳液的合成及表征[J].*精细化工*,2013,30(10): 1086-1091.

[10] Stöber W, Fink A, Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, 26 (1): 62-69.

[11] Yao J, Cao Z H, Shang Y, et al. Preparation of polymeric/inorganic nanocomposite particles in miniemulsions; II. Narrowly size-distributed polymer/SiO₂ nanocomposite particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 530: 104-116.

[12] Qi D M, Liu C H, Chen Z J, et al. In situ emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate in the presence of SiO₂ with various surface coupling densities[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2015, 293(2): 463-471.

(责任编辑:刘国金)



Z 型 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合微球的构建及其光催化性能

杨帆, 鞠丙强, 黄凯, 汪洋

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 采用化学沉淀法使 Ag_3PO_4 纳米粒子负载在 MoS_2 纳米微球表面上获得 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料, 利用 X 射线衍射、电子显微镜等手段分析其成分和微观结构, 并以该复合材料为催化剂催化降解亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO), 研究其光催化性能。结果表明: 在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料制备中改变 AgNO_3 的浓度, 能够使 MoS_2 上 Ag_3PO_4 纳米粒子的尺寸及分布发生变化; 当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 时, 经可见光照射 12 min 后, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对亚甲基蓝(MB)催化降解效率为 100.0%, 而经可见光照射 30 min 后, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对甲基橙(MO)催化降解效率为 100.0%, 且 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 光催化剂连续四次光催化降解 MO 后, 其降解效率仍保持在 90.2% 以上。

关键词: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$; Z-scheme; 光催化性能

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)09-0599-09

Fabrication of Z-scheme and photocatalytic performance of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite microsphere

YANG Fan, JU Bingqiang, HUANG Kai, WANG Yang

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

Abstract: In this study, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composites were prepared via MoS_2 microsphere loading Ag_3PO_4 nanoparticles on surface with chemical precipitation method, the microstructure and components of the as-prepared $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite were analyzed via X-ray diffraction technology and electron microscopy, and its photocatalytic performance was studied by catalytic degradation of MB and MO with the composite as catalyst. The results indicate that the change of the concentration of AgNO_3 in the preparation of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite would lead to change in the size and distribution of Ag_3PO_4 nanoparticles on MoS_2 ; under the condition of exposure to visible light for 12 min with AgNO_3 concentration of 20.0 mM, the catalytic degradation efficiency of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite to MB is 100.0%; under the condition of exposure to visible light for 30 min, the catalytic degradation efficiency of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ composite to MO is 100.0%; the catalytic degradation efficiency of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ photocatalyst still remain above 90.2% after four times of catalytic degradation of MO.

Key words: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$; Z-scheme; photocatalytic performance

0 引言

半导体光催化剂作为一种环境友好型材料,能

够利用太阳能解决目前的水质污染问题,因而受到了研究者的广泛关注^[1-5]。然而,半导体光催化材料低的可见光吸收率和高载流子复合效率限制了其

在实际生活中的应用^[6-7]。为了解决这一问题,诸多研究者致力于二元及多元复合微球光催化材料的制备,以合成性能更稳定、催化效率更高的复合型光催化材料^[8]。相比于一元光催化材料,二元及多元光催化复合微球能够提高可见光吸收率和载流子分离效率,在充分发挥各组分性能的同时产生协同效应,使其达到对有机污染物进行降解的效率,从而改善催化剂性能。

近年来,由于过渡金属硫化物(TMS),如 MoS_2 和 WS_2 ,具有较窄的带隙和光催化稳定性,引起了学者们的广泛关注^[9]。大量研究表明,由于量子限制效应,单层或多层 MoS_2 或 WS_2 的光催化性能要优于块体材料^[10],且过渡金属硫化物能够与部分无机半导体光催化材料(如 MoS_2/CdS ^[11] 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{MoS}_2$ ^[12]等)之间能够形成 Z-scheme 结构,能够将无机半导体光催化剂导带上的光生电子转移到 TMS 价带上,与 TMS 价带上的空穴复合,进而有效抑制光激发电子和空穴的复合,提高其对有机污染物的降解能力。磷酸银(Ag_3PO_4)作为一种新型的半导体光催化剂,由于其具有光氧化能力,在可见光照射下能够降解有机污染物^[13-14]。然而在光催化过程中, Ag_3PO_4 存在光腐蚀现象,其主要原因是由于 Ag_3PO_4 的导带(CB)能为 0.45 eV,高于 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 的还原电位,在可见光照条件下 Ag_3PO_4 优于 H_2O 捕获到光生电子的能力, Ag_3PO_4 电离的 Ag^+ 可以捕获光生电子,则在其表面 Ag^+ 还原 Ag^0 ,产生光腐蚀现象^[15-16]。这种光腐蚀现象降低 Ag_3PO_4 的光吸收效率,从而影响 Ag_3PO_4 的光催化活性和稳定性^[17]。若以 MoS_2 为载体, Ag_3PO_4 纳米颗粒为负载体,将 Ag_3PO_4 纳米颗粒均匀分散在 MoS_2 微球的表面,形成 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料,在充分发挥各组分性能的同时,抑制 Ag_3PO_4 的光腐蚀现象,从而提高其光催化活性和稳定性^[18-19]。

本文以 MoS_2 微球为载体,采用化学沉淀法将 Ag_3PO_4 纳米颗粒沉积在 MoS_2 微球的表面,制备 Z-scheme 结构的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 。然后以 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 作为催化剂,催化降解亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO),研究该复合材料的光催化性能。

1 实 验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:钼酸钠($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、L-半胱

氨酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$)、无水乙醇(EtOH)、硝酸银(AgNO_3)和磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯,由阿拉丁试剂有限公司生产。

实验仪器:H-1850 型高速离心机(湖南湘仪实验仪器开发有限公司),D8 Discover 型 X 射线衍射仪(XRD,Bruker 公司),S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM,Hitachi 公司),JEM-2100 型投射电子显微镜(TEM,Hitachi 公司),F-7000 型荧光分光光度计(PL,Hitachi 公司),U-3900 型紫外可见分光光度计(Hitachi 公司)。

1.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 制备过程

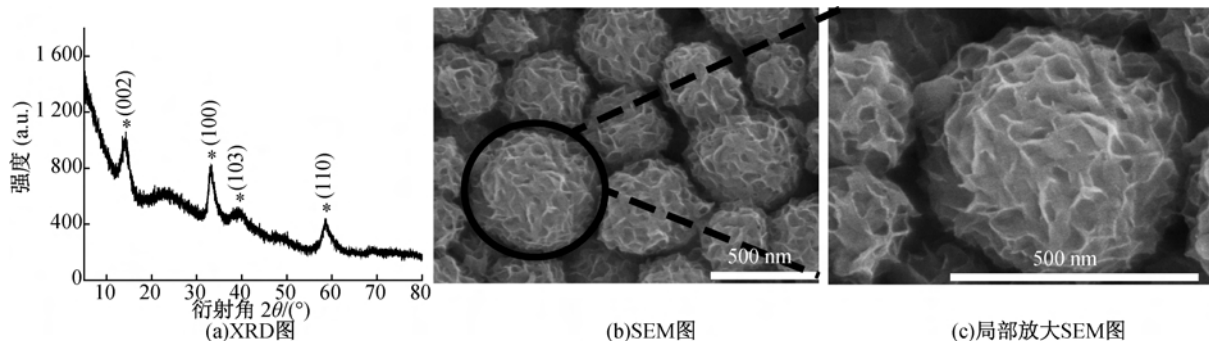
在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 制备过程中,首先采用水热法制备 MoS_2 。 MoS_2 的主要的制备过程如下,首先分别称取 0.05 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.10 g L-半胱氨酸,将其溶解到 25 mL 的去离子水,经超声 0.5 h 后,得到均匀的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 L-半胱氨酸混合溶液,然后将这种混合液注入 50 mL 的反应釜中,在 220 °C 下反应 24.0 h 后待其冷却至室温取出,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,置于 70 °C 烘箱中干燥 12.0 h,得到黑色的 MoS_2 。其次以 MoS_2 为基底材料,采用化学沉淀法制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料,将不同浓度(10.0、20.0 mM 和 30.0 mM) 10 mL AgNO_3 溶液分别加入 MoS_2 的反应液中,搅拌反应 30 min。随后在 AgNO_3 和 MoS_2 的混合溶液中滴加的 10 mL Na_2HPO_4 溶液,继续反应 1.0 h,得到 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$,依次用去离子水和乙醇离心洗涤 3 次后,在 60 °C 烘箱中干燥 5.0 h,并将其分别标记为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 10 \text{ mM}$)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 20 \text{ mM}$)和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3} = 30 \text{ mM}$)。将这三种不同浓度的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 光催化剂分别对 MB 和 MO 溶液的光催化降解。

2 实验结果与分析

2.1 MoS_2 及 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的形貌组织结构

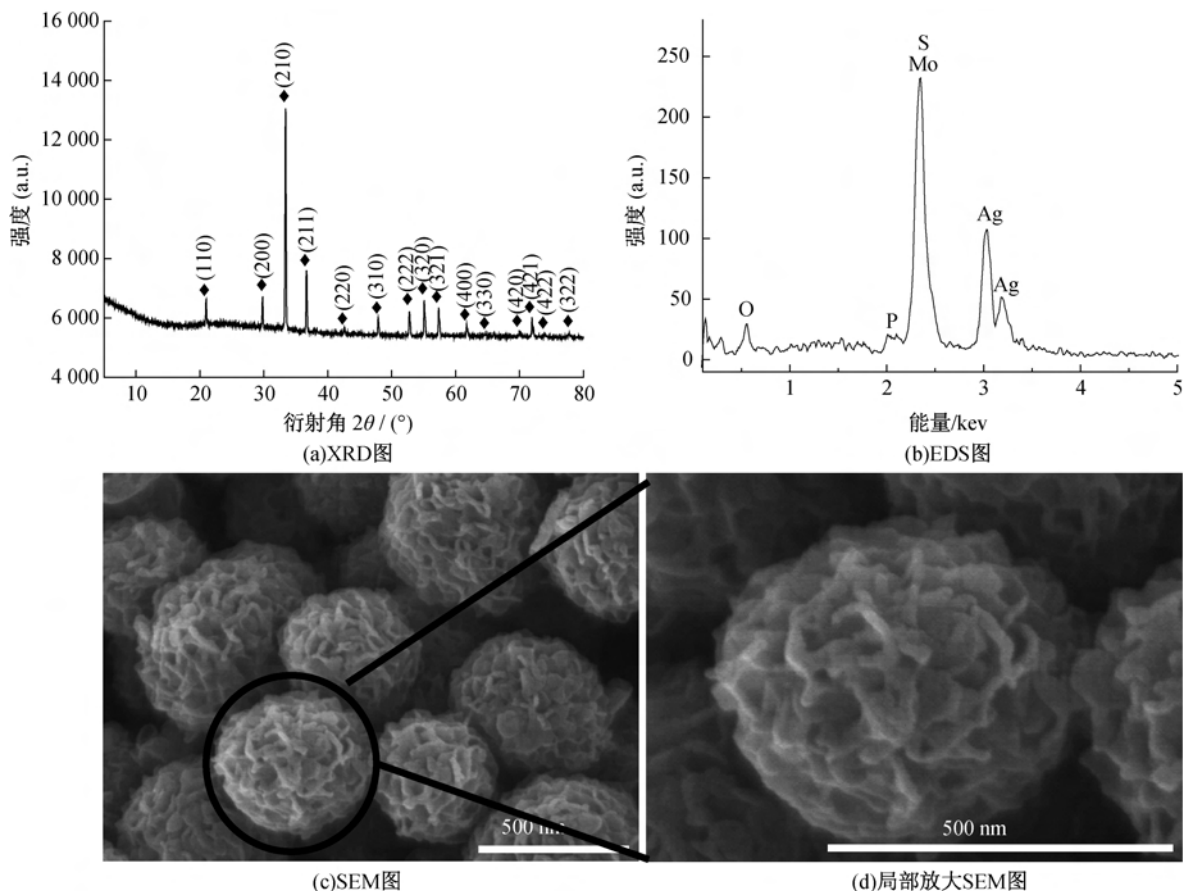
图 1(a)为 MoS_2 的 XRD 谱图。 MoS_2 在 14.4°、32.7°、39.5°和 58.3°处出现衍射峰,分别对应着 MoS_2 的(002)、(100)、(103)和(110)晶面,且不存在其他杂峰,这说明该产物中没有其它杂质。图 1(b)和图 1(c)是 MoS_2 的 SEM 图,其中图 1(c)是图 1(b)的局部放大图。可以看出, MoS_2 呈现花状的球形,其分布均一,其直径在 300~800 nm 范围内。

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的 XRD 图如图 2(a)所示,从图谱中可以观察到衍射角 2θ 在 20°~80°范

图 1 MoS_2 的 XRD 和 SEM 图

围内会出现多个衍射峰,分别对应于 Ag_3PO_4 的 (110)、(200)、(210)、(211) 等晶面,这说明所 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中的 Ag_3PO_4 属于体心立方结构。然而,在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中却没有明显的 MoS_2 的衍射峰,这主要是由于 MoS_2 的 XRD 衍射峰强度相对较弱,在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中 Ag_3PO_4 具有比 MoS_2 更好的结晶性,其衍射峰强度远大于 MoS_2 的衍射峰强度,故掩盖了

MoS_2 的衍射峰^[20]。此外,从 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的 EDS 图(图 2(b))中可以看出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中仅存在 Ag、P、O、Mo 和 S 这五种元素。图 2(c)和图 2(d)分别为 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 SEM 图,其中图 2(d)是图 2(c)的局部放大图。与 MoS_2 相比较而言,可以看出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 表面有颗粒沉积在上面,且片层明显增厚。

图 2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 XRD、EDS 和 SEM 图

利用 TEM 来表征 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的形貌,如图 3 所示。从图 3 中观察到两组清晰的晶格条纹,经过计算得到 Ag_3PO_4 的晶面间距为 0.26 nm,对应着 Ag_3PO_4 的 (210) 晶面; MoS_2 的晶面间距为

0.68 nm,对应着 MoS_2 的 (002) 晶面。这说明 Ag_3PO_4 和 MoS_2 进行复合,且 Ag_3PO_4 粒子沉积在 MoS_2 片层上。

图 4 是不同 AgNO_3 浓度下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复

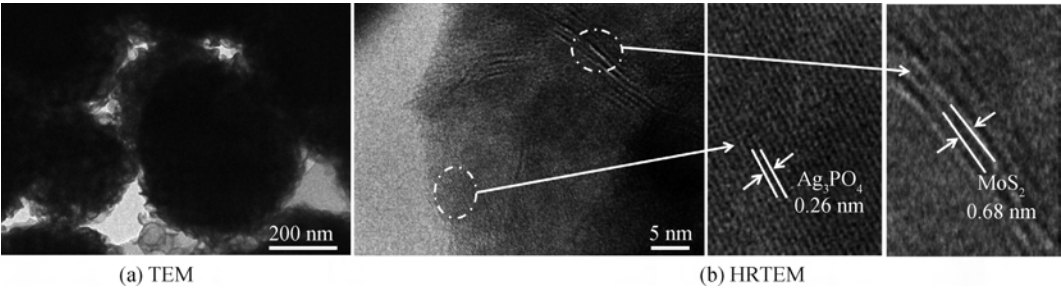


图3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 TEM 和 HRTEM 图

合材料的 SEM 图。从图 4 中可以看出在制备 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的过程中,不同浓度的 AgNO_3 溶液的添加量对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的形貌有一定的影响。当将 10.0 mM AgNO_3 溶液以及 0.1 mM 的 Na_2HPO_4 溶液加入 MoS_2 分散液中时,可以观察到只有少量的 Ag_3PO_4 粒子分散在 MoS_2 微球表面(图 4(a))。当 AgNO_3 溶液的浓度增加到 20.0 mM 以及 Na_2HPO_4 溶液的浓度增加到 0.2

mM 时, Ag_3PO_4 粒子明显增多,而且比较均匀的分布在 MoS_2 微球表面(图 4(b))。当 AgNO_3 溶液的浓度增加到 30.0 mM (Na_2HPO_4 溶液的浓度为 0.3 mM)时,有较多的 Ag_3PO_4 粒子产生,从而出现团聚现象(图 4(c)),使得 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的比表面积减少,也会使 Ag_3PO_4 成为电子和空穴的复合中心,从而不利于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料催化性能的提高。

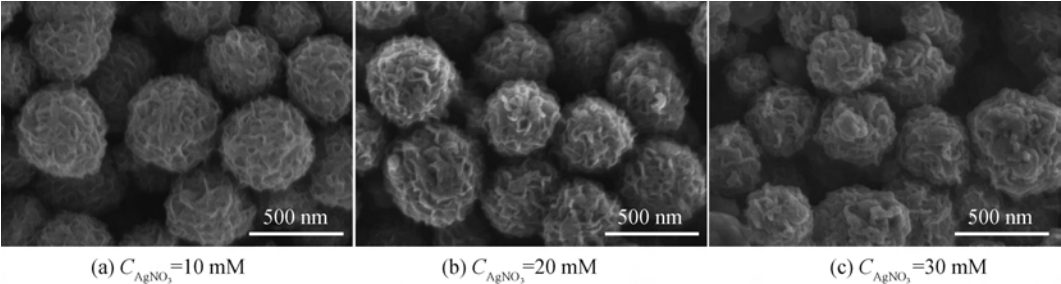


图4 不同 AgNO_3 浓度下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 SEM 图

2.2 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的光吸收性能

图 5(a)和图 5 (b)为 MoS_2 、 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 UV-vis 光吸收图谱。从图 5(b)中可以看出 MoS_2 的光吸收边在 600 nm, Ag_3PO_4 的光吸收边在 535 nm, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3}=20\text{ mM}$) 复合材料的光吸收边为 758 nm 发生红移,拓宽其光吸收范围。利用 $(ah\nu)^2$ 与 $(h\nu)$ 之间的关系式^[21] 计算 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的带隙宽度,如图 5(c)所示,可以看出 Ag_3PO_4 和 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ ($C_{\text{AgNO}_3}=20\text{ mM}$) 的带隙宽度分别为 2.45 eV 和 2.10 eV。这说明 Ag_3PO_4 与 MoS_2 之间的相互作用,导致复合材料的带隙减少^[22]。

2.3 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的光催化性能

在可见光光照条件下,将 MoS_2 、 Ag_3PO_4 及 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MB 和 MO 进行光催化降解,测试其光催化性能。图 6(a)是不同催化剂对 MB 光催化降解曲线,从图中可以看出,在没有添加任何光催化剂的情况下,MB 的自降解率为 3.5%;且当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 在可见光下的光催化活性较好,12 min 内能将 MB 完

全降解,其降解率分别高于 MoS_2 在可见光光照 21 min 后对 MB 的降解效率的 59.2%, Ag_3PO_4 在可见光光照 21 min 后对 MB 的降解效率 94.7%。

采用 $\ln(C_0/C)$ 对光照时间作图,通过进行线性拟合对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 光催化剂进行定量的分析。图 6(b)是 $\ln(C_0/C)$ 与降解时间 t 之间的关系曲线,当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 速率常数,分别是 MoS_2 的 22.4 倍及 Ag_3PO_4 的 2.6 倍。从实验结果表明, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料相对于 Ag_3PO_4 和 MoS_2 具有较好的光催化性能,这主要是由于:a) Ag_3PO_4 与 MoS_2 之间构成 Z-scheme 结构,其能级匹配,促进 Ag_3PO_4 和 MoS_2 的光生电子和空穴的分离,防止 Ag_3PO_4 光腐蚀现象的发生,使得更较多的 Ag_3PO_4 粒子参与反应;b) MoS_2 具有较大的比表面积以及较多的活性位点,促进电子的转移以及染料分子的吸附。此外 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中 Ag_3PO_4 的含量低不足以降解 MB;而 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料中 Ag_3PO_4 的含量高会出现团聚现象,使 Ag_3PO_4 成为电子和空穴的复合中心,加速电子和空穴复合而导致光生

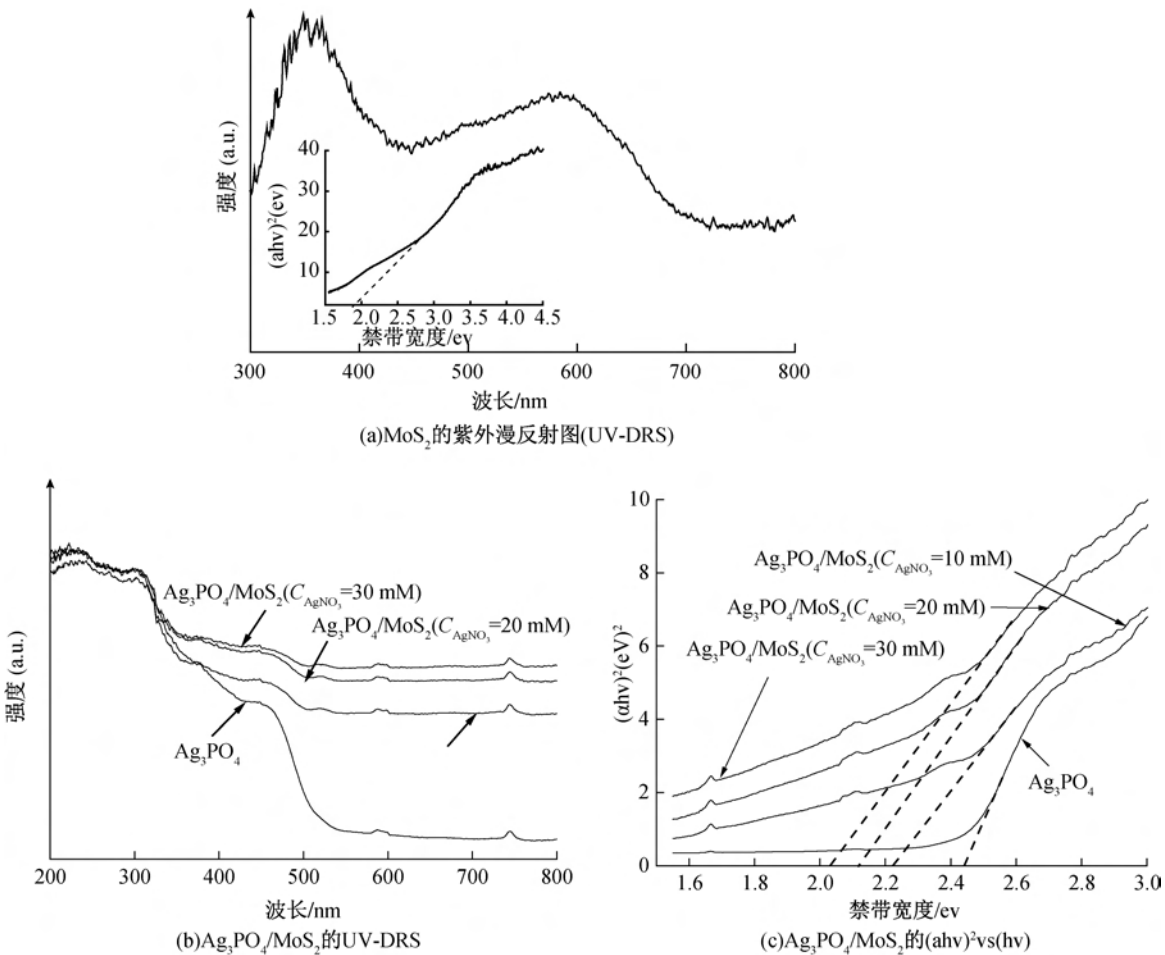


图 5 不同样品的吸收光谱和禁带宽度图

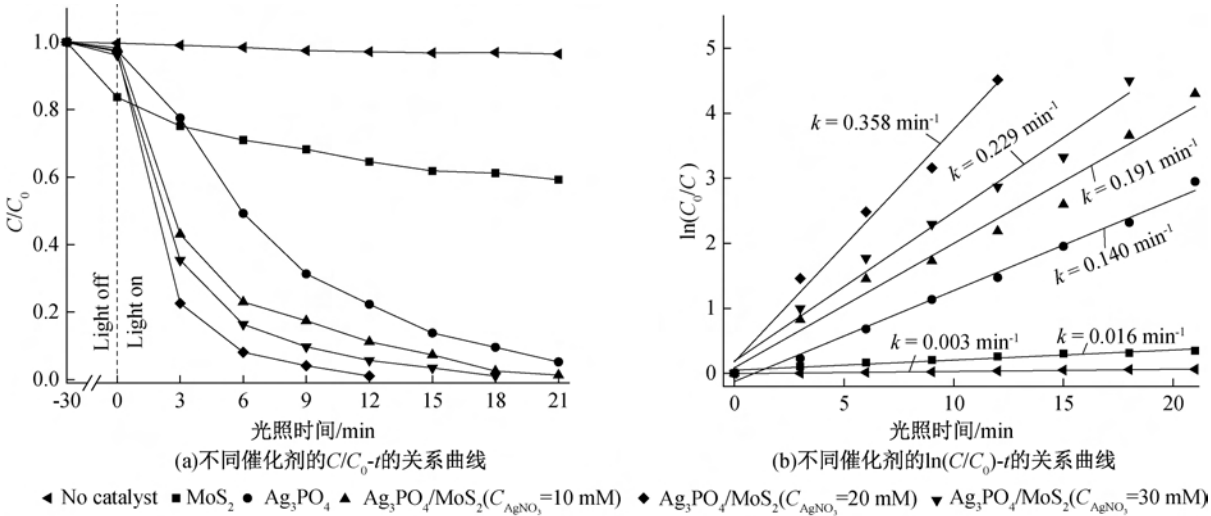


图 6 不同催化剂对 MB 的降解曲线及速率常数曲线

电荷的减少,进而影响 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的光催化性能。

图 7(a)为不同催化剂对 MO 降解曲线,从图中可以看出,在没有添加任何光催化剂的条件下,MO 的自降解率为 2.3%;且当 AgNO_3 的添加浓度为

20.0 mM 时,在可见光光照时间为 30 min 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MO 的降解率为 100.0%。图 7 (b)是 $\ln(C_0/C)$ 与降解时间 t 之间的关系曲线,从图中可以看出 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对 MO 降解的速率常数,当 AgNO_3 的浓度为 20.0 mM 的

$\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的速率常数分别是 MoS_2 和 Ag_3PO_4 速率常数的 11.9 和 4.7 倍。 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/$

MoS_2 分别比 Ag_3PO_4 和 MoS_2 有较好的光催化性能。

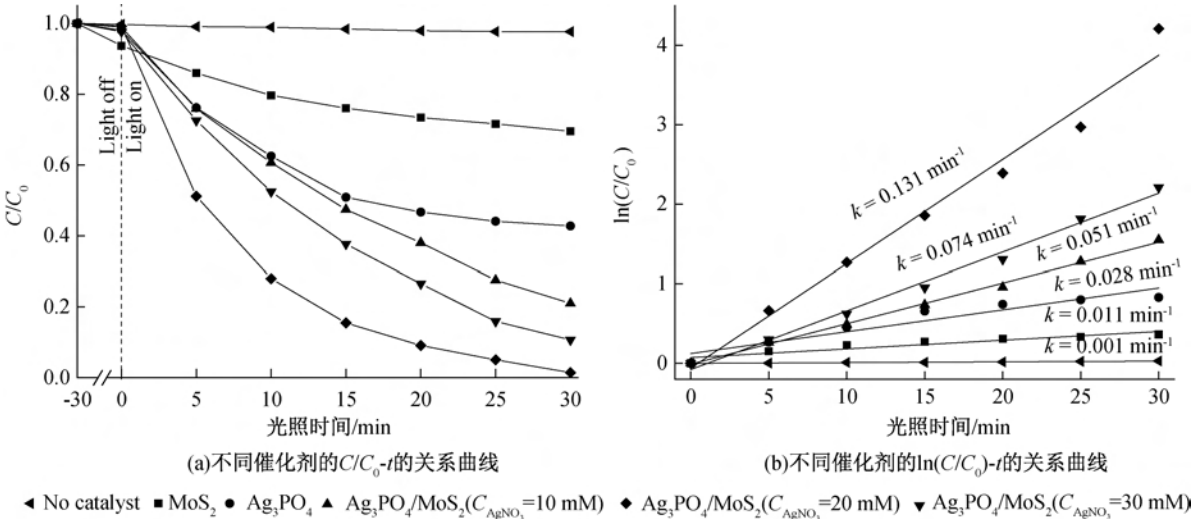


图7 不同催化剂对MO的降解曲线及速率常数曲线

为了研究 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的光催化稳定性, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MO 进行四次光催化循环降解试验。图 8(a) 是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MO 循环光催化降解曲线, 如图所示随着循环次数的增加, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MO 的第四次循环时降解效率仍能保持在 90.2% 以上。图 8(b) 是 Ag_3PO_4 对 MO 循环光催化降解曲线, 从中可以看出 Ag_3PO_4 对 MO 的光催化循环降解效率显著降低。第四次的循环降解的效率与第一次的相比, MO 的降解率下降了 21.3%。因此, MoS_2 的加入有效地抑制 Ag_3PO_4 在光催化过程中的光腐蚀现象, 有利于 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料光催化稳定性的提高。

通常利用荧光光谱(PL)判断 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料光激发电子和空穴的复合几率。PL 越强光激发电子和空穴的复合率越大。图 9 是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的 PL 谱图, 如图所示 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的 PL 强度分别比 Ag_3PO_4 和 MoS_2 的 PL 强度降低。当 AgNO_3 溶液的浓度为 20.0 mM 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料具有较低的 PL 强度, 亦具有较高的光生电子和空穴的分离率。当 AgNO_3 溶液的浓度大于 30.0 mM 时, 会产生大量的 Ag_3PO_4 粒子, 在 MoS_2 表面发生团聚, 使 Ag_3PO_4 成为电子和空穴的复合中心, 降低载流子的分离效率。这说明一定量的 AgNO_3 溶液的浓度能够有效的促进光生电子和空穴的分离, 提高光催化性能。

对 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料进行捕获实验, 以确定催化降解过程中参与有机染料降解的主要的

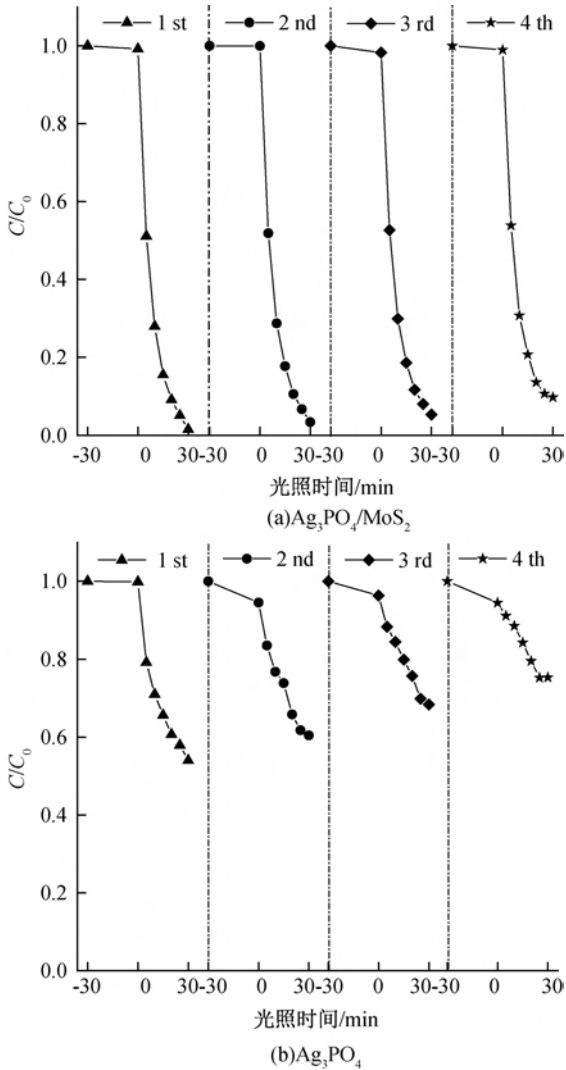
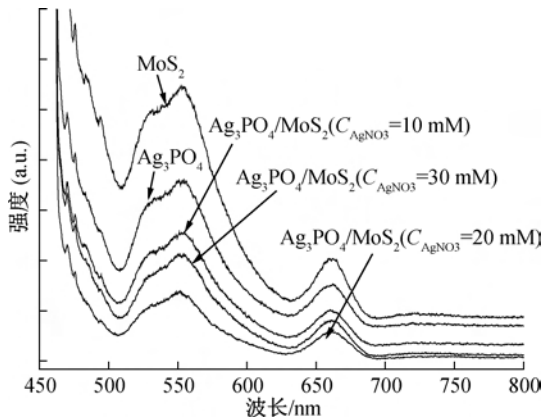
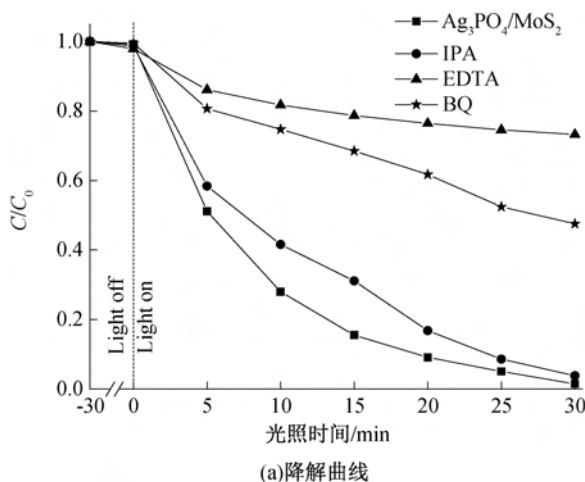


图8 光催化剂对MO循环光催化降解曲线

图 9 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 的 PL 谱图图 10 在活化剂作用下 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 对 MO 的降解曲线和效率

活性物种。用异丙醇(IPA)作为活化因子羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的捕获剂、乙二胺四乙酸钠(EDTA)作为活化因子空穴(h^+)的捕获剂以及苯醌(BQ)作为活化因子超氧负离子($\cdot\text{O}_2^-$)的捕获剂。如图 10 所示,当加入 EDTA 时,MO 的光催化降解受到明显的抑制,降解效率降低了 71.7%;加入 BQ 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对 MO 催化降解效率为 52.5%;而加入 IPA 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料对 MO 的降解效率仍能达到 96.2%。这说明 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料降解 MO 时, h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主要的活性因子。

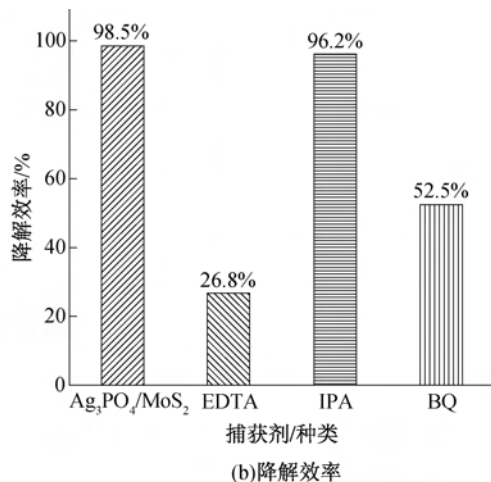
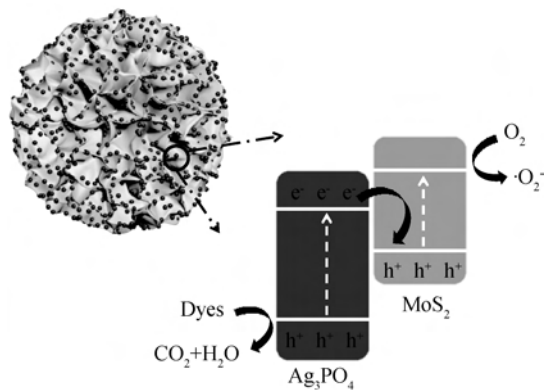


图 11 是 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的电子转移示意。在可见光照射下, Ag_3PO_4 和 MoS_2 价带上的电子均被激发到导带,而空穴留在 Ag_3PO_4 和 MoS_2 价带。 Ag_3PO_4 价带上的电子会转移到 MoS_2 价带上,与 MoS_2 价带上的空穴复合,从而延长了 Ag_3PO_4 价带上剩余空穴和 MoS_2 导带上剩余电子的寿命,同时也抑制 Ag_3PO_4 的光腐蚀现象的发生。 MoS_2 导带上的电子能够被吸附在 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料表面的氧气分子捕获形成 $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 具有强氧化性,能够将染料分子分解为 CO_2 和 H_2O 。 Ag_3PO_4 价带上的 h^+ 能够直接将染料分子氧化成 CO_2 , H_2O 和其他中间产物,实现有机染料分子的光催化降解。

3 结论

本文采用水热法制备 MoS_2 微球,通过化学沉淀法制备出 Z-scheme 结构的 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料,利用 X 射线衍射、电子显微镜等测试手段分析所得复合材料的成分和微观结构,并以 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 为催化剂对亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)进

图 11 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的电子转移示意

行催化降解,进而研究其光催化性能。获得以下主要研究结果:

a) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的制备过程中改变 AgNO_3 的浓度,则负载在 MoS_2 微球片层上的 Ag_3PO_4 粒子的尺寸及分布状况也会随之改变。

b) $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料具有较好的光催化活性。当 AgNO_3 的浓度为 20 mM 时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料经 12 min 可见光照射后对 MB 降解率能达到 100.0%;经 30 min 可见光照射后对

MO 降解率达到 100.0%, 且在可见光照射下, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料连续四次循环光催化降解 MO 后, 其降解效率仍保持在 90.2% 以上。进行光催化反应时, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MoS}_2$ 复合材料的主要活性因子是 h^+ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

参考文献:

- [1] Lin H, Ye H, Xu B, et al. Ag_3PO_4 quantum dot sensitized BiPO_4 : A novel p-n junction $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$ with enhanced visible-light photocatalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 55-59.
- [2] Kuo C S, Lin C F, Hong P K A. Photocatalytic degradation of methamphetamine by UV/ TiO_2 -kinetics, intermediates, and products[J]. *Water Research*, 2015, 74: 1-9.
- [3] Wang W, Li G, Xia D, et al. Photocatalytic nanomaterials for solar-driven bacterial inactivation: Recent progress and challenges [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(4): 782-799.
- [4] Cheng G, Di J, Wang Y. Chiroptical study of metal@semiconductor-molecule composites: Interaction between cysteine and $\text{Ag}@\text{Ag}_3\text{PO}_4$ core-shell hybrid nanorods[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(38): 22122-22130.
- [5] 李亚男, 钟运锦, 蒋丽源, 等. 离心纺丝制备 TiO_2/PVDF 微纳米复合纤维及其染料降解性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2018, 39(6): 680-685.
- [6] Tian G, Fu H, Jing L, et al. Preparation and characterization of stable biphasic TiO_2 photocatalyst with high crystallinity, large surface area, and enhanced photoactivity[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(8): 3083-3089.
- [7] Lai Y, Meng M, Yu Y, et al. Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano- ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 105(3/4): 335-345.
- [8] Shim S, Pham X H, Cha M G, et al. Size effect of gold on Ag-coated Au nanoparticle-embedded silica nanospheres[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(54): 48644-48650.
- [9] Yu H, Yu Y, Liu J, et al. Space-confined growth of Ag_3PO_4 nanoparticles within WS_2 sheets: $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{WS}_2$ composites as visible-light-driven photocatalysts for decomposing dyes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(38): 19439-19444.
- [10] Mahler B, Hoepfner V, Liao K, et al. Colloidal synthesis of 1T- WS_2 and 2H- WS_2 nanosheets: Applications for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(40): 14121-14127.
- [11] Yuan Y J, Chen D, Yang S, et al. Constructing noble-metal-free Z-scheme photocatalytic overall water splitting systems using MoS_2 nanosheet modified CdS as a H_2 evolution photocatalyst[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(40): 21205-21213.
- [12] Lu D, Wang H, Zhao X, et al. Highly efficient visible-light-induced photoactivity of Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{MoS}_2$ ternary photocatalysts for organic pollutant degradation and production of hydrogen [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2): 1436-1445.
- [13] 孟英爽, 安逸, 郭谦, 等. 磁性 $\text{AgBr}/\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 复合催化剂的制备及光催化性能[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(8): 2077-2083.
- [14] Ge M. Photodegradation of rhodamine B and methyl orange by Ag_3PO_4 catalyst under visible light irradiation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(8): 1410-1417.
- [15] Chen X, Dai Y, Wang X. Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag_3PO_4 : A review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 649: 910-932.
- [16] Martin D J, Liu G, Moniz S J A, et al. Efficient visible driven photocatalyst, silver phosphate: Performance, understanding and perspective [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(21): 7808-7828.
- [17] Wang H, Bai Y, Yang J, et al. A facile way to rejuvenate Ag_3PO_4 as a recyclable highly efficient photocatalyst [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(18): 5524-5529.
- [18] Wang Z, Xu X, Si Z, et al. In situ synthesized MoS_2/Ag dots/ Ag_3PO_4 Z-scheme photocatalysts with ultrahigh activity for oxygen evolution under visible light irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 450: 441-450.
- [19] Wan J, Du X, Liu E, et al. Z-scheme visible-light-driven Ag_3PO_4 nanoparticle@ MoS_2 quantum dot/few-layered MoS_2 nanosheet heterostructures with high efficiency and stability for photocatalytic selective oxidation [J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 345: 281-294.
- [20] Peng W, Wang X, Li X. The synergetic effect of MoS_2 and graphene on Ag_3PO_4 for its ultra-enhanced photocatalytic activity in phenol degradation under visible light[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(14): 8311-8317.
- [21] Hou J, Wang Z, Yang C, et al. Hierarchically plasmonic Z-scheme photocatalyst of Ag/AgCl

nanocrystals decorated mesoporous single-crystalline metastable $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ nanosheets[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(10): 5132-5141.

[22] Wang L, Chai Y, Ren J, et al. Ag_3PO_4 nanoparticles loaded on 3D flower-like spherical MoS_2 : A highly efficient hierarchical heterojunction photocatalyst[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(33): 14625-14634.

(责任编辑:刘国金)



氯化铁/二茂铁共催化制备碳纳米管中空筒状物 及生长机理分析

姜 敏, 马瑞琦, 陈建军

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 以乙醇、二茂铁、氯化铁、噻吩和去离子水为原料, 通过浮动催化化学气相沉积法制备碳纳米管中空筒状物; 采用扫描电子显微镜、热重分析以及拉曼光谱对产物的形貌、纯度和结构进行表征, 分析以氯化铁、二茂铁为催化剂前驱体共同催化碳纳米管的形核生长和氯化铁添加量对其形核生长的影响作用, 并探讨二茂铁、氯化铁共催化体系制备碳纳米管的生长机理。结果发现: 添加氯化铁能够降低原料注入时的固体沉降量, 但添加氯化铁过多会导致生成的碳纳米管中空筒状物纯度下降且结构缺陷增多; 当氯化铁的添加量为 0.1 mL 时, 能够得到纯度 97.64%、高长径比的碳纳米管中空筒状物。

关键词: 碳纳米管; 浮动催化化学气相沉积; 催化剂; 生长机理

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0608-07

Synthesis of hollow carbon nanotube cylinder co-catalyzed by ferric chloride and ferrocene and its growth mechanism analysis

JIANG Min, MA Ruiqi, CHEN Jianjun

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

Abstract: The hollow carbon nanotube (CNT) cylinder was prepared with floating catalyst of chemical vapor deposition by using ethanol, ferrocene, ferric chloride, thiophene and deionized water as raw materials. The morphology, purity and structure of the products were characterized through scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, thermogravimetry and Raman spectroscopy. The nucleus growth of CNT co-catalyzed by ferric chloride and ferrocene as catalyst precursors and the influence of ferric chloride addition on nucleus growth were discussed. The growth mechanism of CNT catalyzed by ferrocene and ferric chloride was analyzed. The results showed that the addition of ferric chloride could reduce the amount of solid sedimentation when the raw materials were injected, but excessive addition of ferric chloride would result in the decline of impurity and increase of defects in hollow CNT cylinder; and when the amount of ferric chloride added was 0.1 mL, CNT cylinder with the purity of 97.64% and high draw ratio.

Key words: carbon nanotube; floating catalyst of chemical vapor deposition; catalyst; growth mechanism

0 引 言

碳纳米管具有优异的拉伸性能、导热性能和导

电性能, 是一种极具发展前景的纳米材料, 由碳纳米管组装成碳纳米管阵列和碳纳米管纤维, 具有优异性能与应用前景^[1]。目前, 有关碳纳米管纤维的制

收稿日期: 2018-11-21 网络出版日期: 2018-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51572243, 51872262)

作者简介: 姜 敏(1992—)女, 湖北武汉人, 硕士研究生, 主要从事碳纳米管纤维和碳化硅纳米线制备研究。

通信作者: 陈建军, E-mail: chen@zstu.edu.cn

备方法可以大致分为三类:阵列纺丝、湿法纺丝和化学气相纺丝^[2]。相较于其他两种纺丝方法,化学气相纺丝法因无需基底、实验过程较为简单、产物收集方便等优点而被视为最有希望实现大规模生产的一种纺丝方法^[3-4]。化学气相纺丝制备碳纳米管纤维的方法最早是由 Li 等^[5]提出,即将催化剂、促进剂以及含碳原料在高温下裂解沉积以得到碳纳米管纤维,因而该方法也被称为浮动化学气相沉积法。整个制备过程包括氢气的输送和将溶有二茂铁、噻吩和乙醇的液态原料注射进入管式炉的高温区域,温度设定在 1050~1200 °C^[5]。纳米催化粒子为碳纳米管生长提供活性位点,通常是由催化剂和促进剂高温裂解得到^[4, 6]。碳纳米管开始生长后,由于其相互间的范德华力作用,易于组装在一起形成碳纳米管气凝胶,而碳纳米管气凝胶的出现则被视为获得碳纳米管纤维的先决条件^[7-9]。

制备碳纳米管气凝胶的过程受诸多因素的影响,如反应温度、含碳原料的种类,催化剂和促进剂的含量等^[10-13]。目前,制备碳纳米管气凝胶广泛采用的催化剂为二茂铁,但其溶解在乙醇等液态原料的过程中会有沉降析出,降低催化剂的含量,影响到碳纳米管的形核生长过程。以氯化铁作为催化剂前驱体制备碳纳米管的过程则不会产生的固体沉降现象,且相关制备方法已有报道。陈蓓等^[14]以氯化铁粉末为催化剂,将其置于石英舟 A 中,采用悬浮-基体法在 700 °C 条件下于石英舟 B 中制备管壁清洁且直径均匀的碳纳米管。祝巍等^[15]在其基础上,分析不同三氯化铁浓度及载气种类对产物的影响,并制备具有超顺磁性的内腔填充有连续铁纳米线的碳纳米管。张红丹等^[16]选用氯化铁溶液作为催化剂前驱体,利用乙醇催化燃烧法,在铜片上面制备得到碳纳米管纤维。选用氯化铁为催化剂前驱体采用浮动催化化学气相沉积法制备连续碳纳米管纤维,目前还没有相关研究报道。

本文选用氯化铁溶液和二茂铁混合催化剂作为催化剂前驱体,采用浮动催化化学气相沉积法催化生长碳纳米管。降低液态原料进样过程中的催化剂沉降量,以促进碳纳米管的形核生长,同时分析氯化铁添加量对产物形貌、结构和纯度的影响,并探究该过程中氯化铁、二茂铁共同催化制备碳纳米管的形核生长机理。

1 实验部分

1.1 实验原料

无水乙醇(杭州精工)、二茂铁(麦克林)、氯化铁

(杭州精工)、噻吩(阿拉丁)和高纯工业氩气(杭州精工)。

1.2 实验方法

以乙醇(97.4 wt%)为碳源,二茂铁(1.6 wt%)为催化剂前驱体,噻吩(0.8 wt%)为生长促进剂,添加 0.2 wt% 去离子水。将上述原料按比例配置成为均一溶液后,向其中加入 0.1~0.5 mL 的氯化铁溶液(分析纯,99.7%),得到液态反应原料。通过数字注射泵以 30 mL/h 的速率注射进入管式炉,管式炉温度设定在 1180 °C。实验中氩气作为运载气体和保护气体,以 300~500 mL/min 的速率输送进管式炉中。

1.3 产物性能表征

采用日本 HITACHI 公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)和日本 Jeol 公司的 JEM-2100 型透射电子显微镜(Transmission electron microscopy, TEM)对样品进行微观形貌表征;采用梅特勒-托利多国际商贸有限公司 TGA-DSC1-1600 型热重分析仪进行纯度测试;采用空气气氛,温度为室温至 1000 °C,升温速率为 5 °C/min;采用法国 LabRAM-HR-Evolution 型显微共焦拉曼对样品进行结构分析。

2 结果与讨论

2.1 产物性能表征分析

控制液态原料的注射速率为 30 mL/h,氩气流速为 400 mL/min,在刚玉管尾端即可得到中空筒状碳纳米管,并利用 SEM 对产物进行微观形貌分析,对不同氯化铁添加量制备得到的碳纳米管筒状物进行扫描电子显微镜检测,观察其形貌特点,结果如图 1 所示。由图 1 可知,所得到的产物是由大量的碳纳米管组成,随着氯化铁含量的增加,产物中的无定形碳和金属颗粒等杂质的含量逐渐增加,而且碳纳米管的直径呈现逐渐减小的趋势;添加 0.1 mL 氯化铁溶液制备得到的碳纳米管纤维的长度和直径最佳,且包含的催化剂团聚现象较少。

通过 TEM 观察碳纳米管的形貌,结果如图 2 所示。由图 2 可知,随着氯化铁含量的增加,制备得到的碳纳米管的直径逐渐减小,外层的壁厚呈现逐渐增加的趋势。在添加 0.2 mL 氯化铁溶液制备的碳纳米管纤维的 TEM 图中,碳纳米管顶部的催化剂粒子,因此碳纳米管的形核生长是遵循气-固-液生长机理。

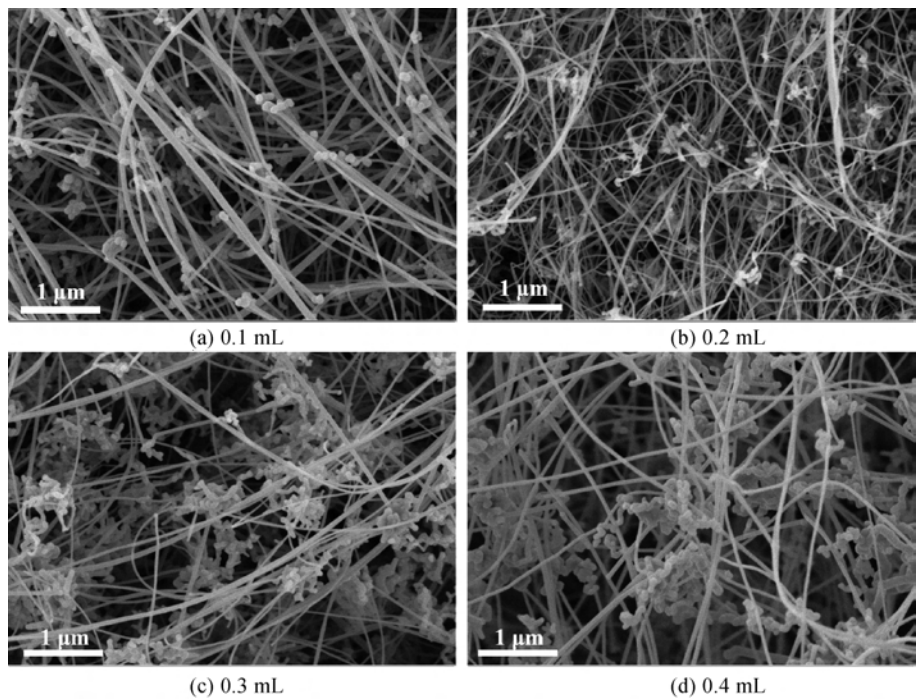


图1 不同氯化铁添加量制备得到产物的 SEM 图

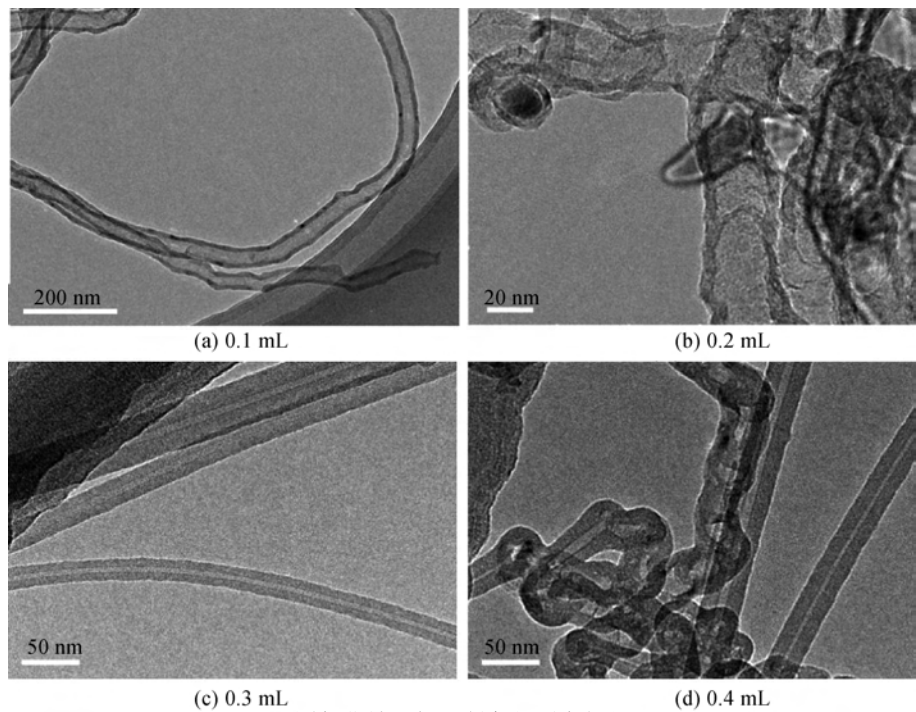


图2 不同氯化铁添加量制备得到产物的 TEM 图

在碳纳米管制备过程中主要出现的杂质为附有无定形碳的催化剂粒子或者是卷曲的多壁碳纳米管^[17]。在制备碳纳米管的过程中会有小尺寸(约为 50 nm)的杂质的出现。在进行热重分析时,一般在 400 ℃以下,无定型碳会燃烧掉,出现质量损失^[17]; 400 ℃以上若产物为单壁碳纳米管,则在 520 ℃左右会出现一个氧化峰,若产物为多壁碳纳米管,则在 660 ℃左右出现氧化峰^[18]。采用热重分析技术在

空气气氛下测量碳纳米管的失重曲线,结果如图 3 所示。由图 3 可知,添加 0.1 mL 氯化铁溶液制备的碳纳米管纤维的质量损失峰较为平缓;添加 0.3 mL 氯化铁溶液制备得到的碳纳米管纤维,有两组质量损失峰,其余为质量损失单峰。此外能够发现:随着氯化铁添加量的增加,产物的质量剩余量逐渐增加,从 2.36% 逐渐增加到 10.32%,剩余物质为铁催化粒子。催化粒子剩余量的增多也与图 2 中碳

纳米管纤维的微观形貌中团聚物增多的现象相吻合,因此过多添加氯化铁会导致碳纳米管纤维纯度下降且结构缺陷增多。

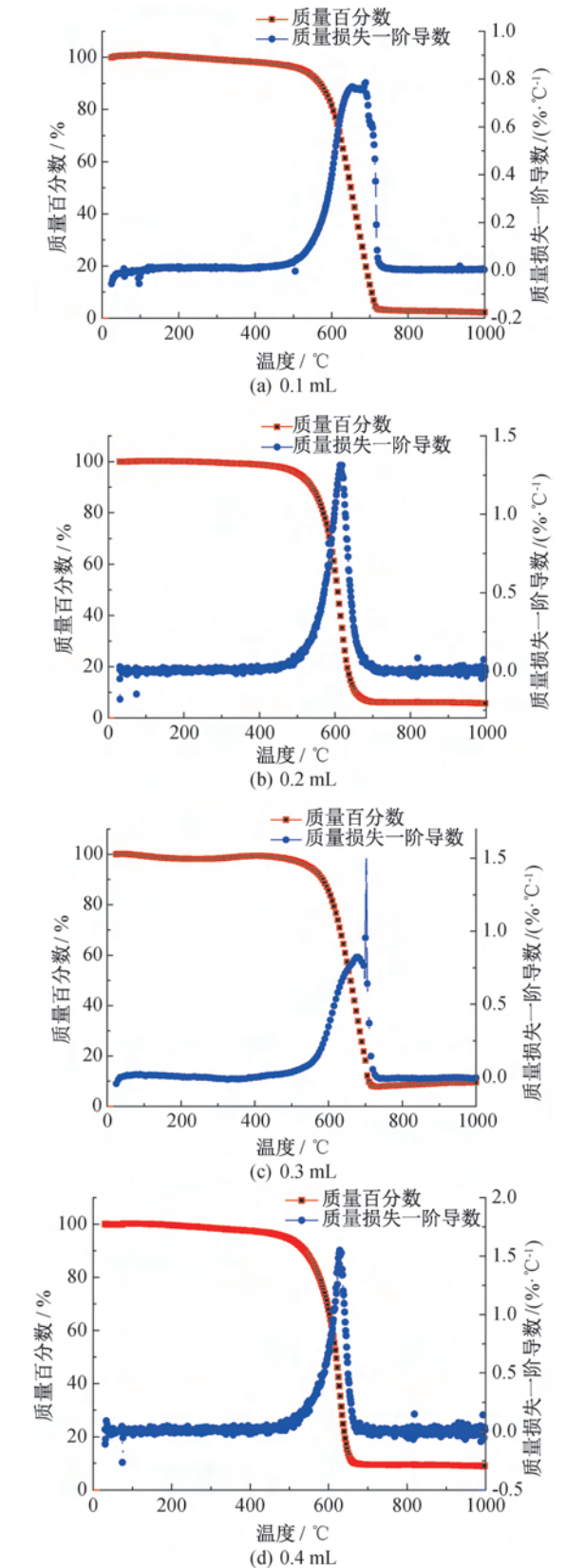


图 3 不同氯化铁添加量制备得到碳纳米管的热重分析图

拉曼光谱检测碳纳米管结构的结果如图 4 所示。图 4 显示,碳纳米管在 1300 cm^{-1} 处出现的峰被称为缺陷峰(D 峰),在 1580 cm^{-1} 处出现的峰被称为石墨峰(G 峰),这两处峰强的比值 I_G/I_D 被用来衡量碳纳米管的纯度高低^[19]。单壁碳纳米管和多壁碳纳米管在拉曼光谱测试结果上最明显的区别就在于是否在 $250\sim300\text{ cm}^{-1}$ 存在谱峰,单壁碳纳米管在此区间出现的谱峰一般被称为呼吸峰^[20-21]。随着氯化铁添加量的增加,碳纳米管纤维的 G 峰峰强与 D 峰峰强比值(I_G/I_D)逐渐减小,且能够发现随着氯化铁添加量的增加,两个峰各自的峰强逐渐降低,尤其 G 峰峰强逐渐降低,峰宽逐渐增加,以上结果表明制备得到的碳纳米管纤维其内部的缺陷较多,石墨化程度逐渐降低,不利于连续碳纳米管纤维的制备。此外,未发现呼吸峰的存在,通过浮动化学气相沉积法制备得到的碳纳米管为多壁碳纳米管,与热重分析得到的结果相吻合。

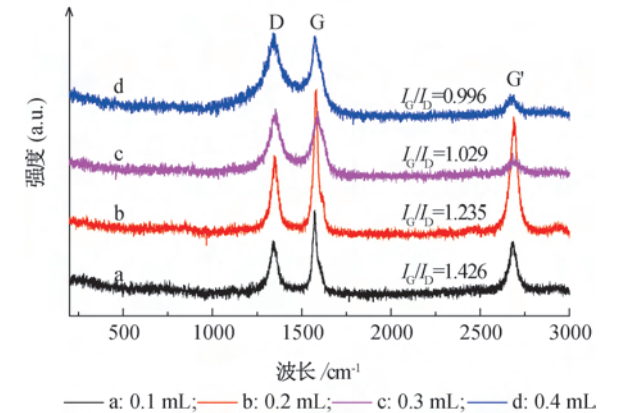


图 4 不同氯化铁添加量制备得到产物的拉曼光谱图

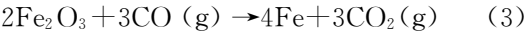
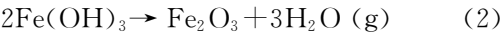
2.2 碳纳米管中空筒状物的生长机理分析

采用浮动催化化学气相沉积将原料通过数字注射泵注入高温反应炉中,在氩气的运载作用下,在刚玉管尾端得到碳纳米管中空筒状物(图 5)。碳纳米管中空筒状物呈现一种如棉花糖状的蓬松态。



图 5 碳纳米管中空筒状物的数码图

碳纳米管中空筒状物制备整个反应过程如图 6 所示。由图 6 可知,液态原料进入管式炉内,受到高温作用首先会气化,随着温度的进一步升高,液态原料内的物质发生分解。首先进行分解的是乙醇,其分解温度为 300 ℃,在高温条件下乙醇会分解得到无定形碳、CO、水蒸气和甲烷等。当温度达到 400 ℃时,二茂铁开始分解。二茂铁是最重要的金属茂基配合物,是最早被发现的夹心配合物,包含两个环戊二烯环与铁原子成键,其结构为一个铁原子处在两个平行的环戊二烯的环之间。当温度当到达其分解温度后,铁原子就会挣脱两个环戊二烯的束缚,从而形成液相纳米铁粒子。对于氯化铁,在分解过程中可能发生以下反应:



低于 600 ℃时(此时二茂铁已经分解释放出 Fe),三氯化铁分解为无定型的含铁物质^[22];当温度在 600~650 ℃之间时,无定型的含铁物质会转化为 Fe₂O₃,在乙醇分解得到 CO 的情况下,部分 Fe₂O₃则会开始还原为 Fe,生成的 Fe 之后能够与 C 反应得到 Fe₃C,C 溶解渗入铁的金属相中,并从金属相中析出生成石墨层^[23],形成碳纳米管晶核。当温度

高于 650 ℃时,Fe₂O₃ 会完全转化为 Fe 和 Fe₃C,碳纳米管晶核在液相铁纳米粒子的催化作用下生长为碳纳米管^[24]。当达到 800 ℃时,噻吩裂解得到硫原子,液相纳米铁粒子与硫原子相遇之后,形成 Fe-S 复合催化粒子,复合催化剂是以一种包芯结构存在,液相纳米铁粒子表面包覆着一层硫^[3]。液相纳米铁粒子的尺寸在硫原子的作用下会受到限制,硫原子限制液相纳米铁粒子的继续形核生长,调控碳纳米管的直径尺寸大小。高温环境引起的上升热气流、液态原料裂解造成的熵增过程和运载气体的不断输送使得这些碳纳米管晶核漂浮在刚玉管内,随着 C 的不断渗入并析出^[25],碳纳米管不断生长,最终形成管径和长度大致相同的碳纳米管。碳纳米管一经析出后迅速生长,当碳纳米管生长到一定长度后,在彼此间的范德华力的作用下,自组装形成碳纳米管中空筒状物^[26]。高温条件下极易产生无定形碳,非晶碳极大程度影响碳纳米管的生长,液相铁粒子被无定形碳包围,降低碳原子的渗入量;纳米催化剂便会被非晶碳包附失活,失去催化活性,碳纳米管的生长停止。在液态原料中加入微量的去离子水,在一定程度上反应掉部分无定形碳,碳与水发生水煤气反应生成的氢气和一氧化碳能够增加碳原子的溶解量^[27-29]。

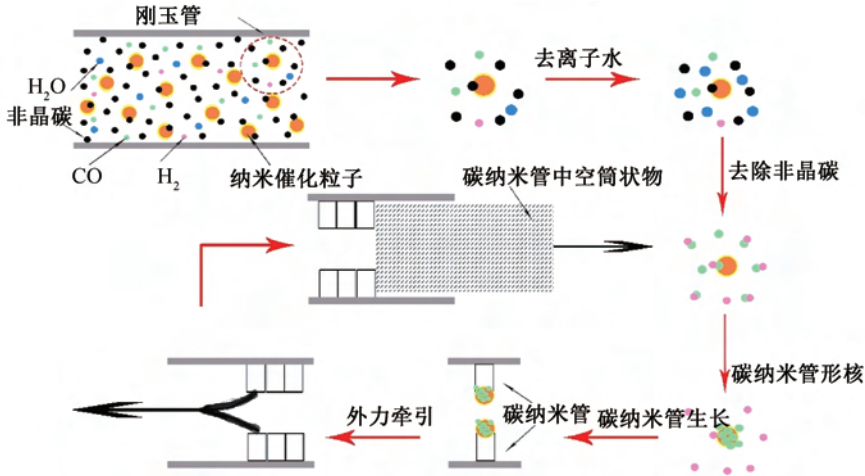


图 6 碳纳米管中空筒状物制备过程反应示意

3 结 论

本文以二茂铁和氯化铁作为催化剂前驱体,采用浮动化学气相沉积法,通过调整制备过程中氯化铁的添加量合成碳纳米管中空筒状物,主要结果如下:

a)添加氯化铁能够降低原料注入时的固体沉降,但过多添加氯化铁会导致生成的碳纳米管中空

筒状物纯度下降且结构缺陷增多。

b)当氯化铁的添加量为 0.1 mL 时,能够得到纯度高达 97.64%且高长径比的多壁碳纳米管中空筒状物。

c)在二茂铁和氯化铁共催化体系中,经高温裂解后得到 Fe,并与 C 反应得到 Fe₃C,C 溶解渗入铁的金属相中,并从金属相中析出生成石墨层,从而达到催化碳纳米管形核生长的作用。

参考文献:

- [1] Zhang X S, Yang L W, Liu H T, et al. Mechanical and electrical properties of direct spun carbon nanotube fibers exposed to ultrahigh temperatures in vacuum[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18 (6): 4264-4269.
- [2] Kou L, Liu Y, Zhang C, et al. A mini review on nanocarbon-based 1D macroscopic fibers: Assembly strategies and mechanical properties[J]. *Nano-Micro Letters*, 2017, 9(4): 51-69.
- [3] Lee S H, Park J, Kim H R, et al. Synthesis of high-quality carbon nanotube fibers by controlling the effects of sulfur on the catalyst agglomeration during the direct spinning process[J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (52): 41894-41900.
- [4] Mikhalech A, Fan Z, Tran T Q, et al. Continuous and scalable fabrication and multifunctional properties of carbon nanotube aerogels from the floating catalyst method[J]. *Carbon*, 2016, 102: 409-418.
- [5] Li Y L, Kinloch I A, Windle A H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis[J]. *Science*, 2004, 304(5668): 276-278.
- [6] Wang J N, Luo X G, Wu T, et al. High-strength carbon nanotube fibre-like ribbon with high ductility and high electrical conductivity[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3848.
- [7] Cheng H, Koh K L P, Liu P, et al. Continuous self-assembly of carbon nanotube thin films and their composites for supercapacitors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 481: 626-632.
- [8] Allahbakhsh A, Bahramian A R. Self-assembled and pyrolyzed carbon aerogels: An overview of their preparation mechanisms, properties and applications[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(34): 14139-14158.
- [9] Hoecker C, Smail F, Pick M, et al. The influence of carbon source and catalyst nanoparticles on CVD synthesis of CNT aerogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 314: 388-395.
- [10] Conroy D, Moisala A, Cardoso S, et al. Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65 (10): 2965-2977.
- [11] Motta M, Kinloch I, Moisala A, et al. The parameter space for the direct spinning of fibres and films of carbon nanotubes[J]. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, 37(1): 40-43.
- [12] Pattinson S W, Prehn K, Kinloch I A, et al. The life and death of carbon nanotubes[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(7): 2909-2913.
- [13] Hou G, Su R, Wang A, et al. The effect of a convection vortex on sock formation in the floating catalyst method for carbon nanotube synthesis[J]. *Carbon*, 2016, 102: 513-519.
- [14] 陈蓓, 吴萍. 以氯化铁为前驱态催化剂制备碳纳米管[J]. *功能材料*, 2004, 35(6): 796-798.
- [15] 祝巍, 赵宗彬, 邱介山. 铁填充碳纳米管的原位合成[J]. *新型炭材料*, 2009, 24(2): 167-172.
- [16] 张红丹, 邹小平, 程进, 等. 用 FeCl_3 作催化剂先体制备碳纳米结构[J]. *微纳电子技术*, 2007(21): 63-65.
- [17] Gspann T S, Juckes S M, Niven J F, et al. High thermal conductivities of carbon nanotube films and micro-fibres and their dependence on morphology[J]. *Carbon*, 2017, 114: 160-168.
- [18] Hou G, Chauhan D, Ng V, et al. Gas phase pyrolysis synthesis of carbon nanotubes at high temperature[J]. *Materials & Design*, 2017, 132: 112-118.
- [19] Hoecker C, Smail F, Pick M, et al. The dependence of CNT aerogel synthesis on sulfur-driven catalyst nucleation processes and a critical catalyst particle mass concentration[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 1-11.
- [20] Chernyak S A, Ivanov A S, Maslakov K I, et al. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes; A Raman spectroscopy view[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(3): 2276-2285.
- [21] Bolotov V V, Kan V E, Knyazev E V, et al. CVD 生长多壁碳纳米管的拉曼光谱径向呼吸振动模式观察[J]. *新型炭材料*, 2015, 30(5): 385-390.
- [22] Wu A, Liu D, Tong L, et al. Magnetic properties of nanocrystalline Fe/Fe₃C composites[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(3): 876-882.
- [23] Schaper A K, Hou H, Greiner A, et al. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 222(1): 250-254.
- [24] Zhang J, Wang R, Liu E, et al. Spherical structures composed of multiwalled carbon nanotubes; Formation mechanism and catalytic performance[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2012, 51 (30): 7581-7585.
- [25] Deck C P, Vecchio K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams[J]. *Carbon*, 2006, 44 (2): 267-275.
- [26] Boncel S, Sundaram R M, Windle A H, et al.

Enhancement of the mechanical properties of directly spun CNT fibers by chemical treatment [J]. ACS Nano, 2011, 5(12): 9339-9344.

[27] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes [J]. Science, 2004, 306 (5700): 1362-1364.

[28] Zhang Y, Williams P T. Carbon nanotubes and hydrogen production from the pyrolysis catalysis or catalytic-steam reforming of waste tyres[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 122: 490-501.

[29] Ma Y, Dichiara A B, He D, et al. Control of product nature and morphology by adjusting the hydrogen content in a continuous chemical vapor deposition process for carbon nanotube synthesis [J]. Carbon, 2016, 107: 171-179.

(责任编辑:廖乾生)



MOFs 改性玻璃纤维膜的制备及其在锂硫电池隔膜中的应用

林 山, 朱仁霞, 马丹阳, 孙梦涛, 蔡玉荣

(浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018)

摘 要: 利用金属有机框架材料丰富的孔结构来吸附由电池正极产生的溶解性多硫化物, 以及科琴黑优良的导电性来减小界面阻抗、活化被吸附的多硫化物, 提高电池放电比容量及循环稳定性。采用原位生长法, 在玻璃纤维膜表面沉积三种具有不同孔结构的金属有机框架材料 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8; 随后在玻纤膜表面涂覆科琴黑, 并将其用作锂硫电池隔膜。研究表明: 仅用涂覆科琴黑的玻璃纤维膜作为电池隔膜时, 锂硫电池在 0.2 C 倍率下首圈放电比容量为 967.4 mAh/g, 在循环 50 圈后容量仅剩 730.8 mAh/g; 采用不同的金属有机框架材料原位生长的玻璃纤维膜, 将其作为锂硫电池隔膜时, 锂硫电池表现出不同的循环性能; 当使用孔径最大且孔结构最为丰富的 UIO-66 改性的玻璃纤维膜作为锂硫电池隔膜时, 锂硫电池的循环性能最为优异, 在 0.2 C 倍率下首圈放电比容量达 1270.1 mAh/g, 100 圈后仍有 827.7 mAh/g。该研究结果为锂硫电池隔膜的制备及改性提供了一种参考方法。

关键词: 金属有机框架; 孔结构; 原位生长; 玻璃纤维膜; 锂硫电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0615-08

Preparation of glass fiber membrane modified by metal organic frameworks and its application in diaphragm of lithium-sulfur batteries

LIN Shan, ZHU Renxia, MA Danyang, SUN Mengtao, CAI Yurong

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

Abstract: In this paper, the rich porous structure of the metal organic frameworks was used to adsorb dissolved polysulfide produced by the battery cathode and the excellent electric conductivity of Ketjen black was applied to reduce the interface impedance, activate the adsorbed polysulfide, and subsequently improve the discharge capacity and cycling stability of the battery. Three kinds of metal organic frameworks with different porous structure (UIO-66, MOF-5 and ZIF-8) were deposited on the surface of glass fiber by in-situ growth method, respectively. Then, Ketjen black powder was coated on the surface of glass fiber membrane to gain the modified glass fiber membrane which was used as the diaphragm of lithium-sulfur batteries. The experimental results showed that when the glass fiber membrane modified only by Ketjen black was used as the diaphragm, the initial discharge specific capacity of battery was 967.4 mAh/g and 730.8 mAh/g after 50 cycles at 0.2 C. When the glass fiber membrane in-situ growing on different metal organic frameworks was used as the battery diaphragm, lithium-sulfur batteries presented different cycling performance. When glass fiber membrane modified by UIO-66 with the largest pore diameter and the richest structure was used as the battery diaphragm, lithium-sulfur batteries presented

收稿日期: 2018-10-30 网络出版日期: 2018-12-29

基金项目: 浙江省自然科学基金项目(LY16E020013)

作者简介: 林 山(1994—), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事锂硫电池隔膜方向的研究。

通信作者: 蔡玉荣, E-mail: caiyr@zstu.edu.cn

the best cycling performance. The initial discharge specific capacity reached 1270.1 mAh/g, and 827.7 mAh/g after 100 cycles at 0.2 C. This study provides an effective method for preparation and modification of lithium-sulfur battery diaphragm.

Key words: metal organic frameworks; pore structure; in-situ growth; glass fiber membrane; lithium-sulfur batteries

0 引言

近年来,随着纯电动汽车及混合动力汽车的快速发展,人们对车辆续航里程的要求也越来越高,因此提升车辆动力电池的容量迫在眉睫。通常,提升动力电池的容量有两种方法:一是增加电池组体积或质量,二是在体积或质量不变的情况下提高电芯的能量密度。显然,增加电池组的体积或质量将严重增加车的整体质量,对车的内部空间也将造成一定的体积压缩。从长远发展来看,提升电芯的能量密度才是解决车辆续航里程问题的有效办法。目前,大多数汽车动力电池用的是锂离子电池,其中提高锂离子电池的应用能量密度是研究热点,但已有研究却表明要大幅提高其能量密度已变得愈加困难^[1-2]。

锂硫电池具有高能量密度,大约为锂离子电池的5~8倍。^[3-7]并且硫本身无毒,成本低,环境友好,使锂硫电池具有良好的应用前景。不过锂硫电池的缺点也十分明显:硫的导电性差;循环过程中正极体积易膨胀;充放电过程中正极产生的多硫化物易溶解到电解液中并扩散至负极,导致“穿梭效应”。“穿梭效应”^[8-13]将极大影响锂硫电池的循环稳定性,导致低的放电比容量及容量的快速衰减。

金属有机框架化合物(Metal-organic-frameworks, MOFs)是由金属离子与含有羧酸或氮等多齿有机配体通过配位键自组装而成的,具有高度周期性网络结构的一类新型复合多孔配位聚合物。由于该聚合物具有高比表面积和丰富的孔结构,因而在催化和客体分子吸附领域有着广泛的应用^[14]。大多数MOFs的孔径大小为微孔范围,该微孔小于多硫化物的分子尺寸。目前,MOFs在锂硫电池隔膜上已有应用^[15-16],其主要应用方式是在隔膜表面进行致密涂覆,利用其小孔来阻隔多硫化物的扩散,使隔膜具有选择透过性。但是,无论怎样致密涂覆,MOFs颗粒间总会存在大量可供多硫化物分子渗透的缝隙,导致大量多硫化物分子渗透到负极,造成“穿梭效应”。

本文采用玻璃纤维膜做为锂硫电池隔膜,并利

用原位生长法在玻纤表面沉积三种具有不同孔结构的金属有机框架材料,利用MOFs的丰富孔结构来吸附充放电过程中由正极产生的多硫化物,以抑制“穿梭效应”,提升锂硫电池的性能。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

玻璃纤维膜(GF)购买自通用电气公司,氯化锆、六水合硝酸锌、2-甲基咪唑、邻苯二甲酸(H_2BDC)、升华硫(S)、硫化锂(Li_2S)均购买自阿拉丁试剂有限公司,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氮甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醇均购自杭州高晶精细化工有限公司,科琴黑(KB)(EC-600JD)购自日本狮王公司,电解液(1 mol/L LiTFSI+DOL/DME(体积比1:1)+1% $LiNO_3$)购买自北京化学试剂研究所。

分析天平(EL204型,梅特勒-托利多仪器有限公司),行星式球磨机(LGB04型,南京博运通仪器科技有限公司),真空烘箱(DZF-6030 A型,上海精宏设备有限公司),扣式电池封口机(PX-HS-20型,深圳鹏翔运达机械科技有限公司),氩气手套箱(Super(1220/750/900)型,米开罗那有限公司),电化学工作站(CHI 660E 上海辰华仪器有限公司),电池测试系统(BTS-5V5mA型,深圳新威尔电子有限公司),场发射扫描电子显微镜(ULTRA 55型,德国蔡司),X射线衍射仪(ARL XTRA型,瑞士Thermo ARL),氮气吸脱附孔结构测定仪(3H-2000PS1型,北京贝士德分析仪器研究院)。

1.2 材料制备

1.2.1 锂硫电池正极片的制备

将升华硫与科琴黑按7:3的质量比混合,随后转移至玛瑙球磨罐中,并滴加少量无水乙醇,以600 r/min的转速球磨2 h,60℃烘干,之后再转移至水热反应釜中,于155℃氩气保护下保温12 h得到S/C混合物,接着在氮甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中将该S/C混合物与粘结剂PVDF以9:1的质量比混合制备出具有一定粘度的浆料,并均匀涂覆在铝箔上,将其转移至真空烘箱中60℃下烘干处理12 h,即得到锂硫电池正极片,涂覆质量约为0.7 mg/cm²。

1.2.2 多硫化物(Li_2S_6)溶液的制备

将 6 mg Li_2S 和 30 mg S 混合后加入到 40 mL 的电解液中,于氩气保护下室温搅拌 24 h,即得到浓度为 0.005 M 的多硫化物(Li_2S_6)溶液。

1.2.3 MOFs 改性玻璃纤维膜(MOFs+KB-GF)的制备

UIO-66 原位生长改性玻璃纤维膜:将 0.212 g 氯化锆加入到 60 mL 的 DMF 中搅拌溶解,待氯化锆完全溶解后将玻璃纤维膜加入到该溶液中浸泡 10 min,随后加入 0.136 g 邻苯二甲酸(H_2BDC),搅拌至 H_2BDC 溶解后转移到 100 mL 水热反应釜中,120 °C 下水热反应 24 h。随后取出玻璃纤维膜,甲醇冲洗干净后转移至 60 °C 鼓风烘箱中烘干,最后在玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB,得到 UIO-66 改性的玻璃纤维膜,记为 UIO-66+KB-GF。

MOF-5 原位生长改性玻璃纤维膜:将 1.666 g 六水合硝酸锌加入到 30 mL 的 NMP 中搅拌溶解,待六水合硝酸锌完全溶解后将玻璃纤维膜加入到该溶液中浸泡 10 min,随后加入 0.334 g 邻苯二甲酸(H_2BDC),搅拌至 H_2BDC 溶解后转移到 100 mL 水热反应釜中,120 °C 下水热反应 24 h。接着取出玻璃纤维膜,甲醇冲洗干净后转移至 60 °C 鼓风烘箱中烘干,最后在玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB,得到 MOF-5 改性的玻璃纤维膜,记为 MOF-5+KB-GF。

ZIF-8 原位生长改性玻璃纤维膜:将 0.258 g 六水合硝酸锌加入到 20 mL 甲醇中搅拌溶解,待六水合硝酸锌完全溶解后将玻璃纤维膜加入到该溶液中浸泡 10 min;同样的,将 0.263 g 2-甲基咪唑加入到 20 mL 甲醇中搅拌溶解,待其溶解后加入到上述溶液中,随后将得到的混合液静置 24 h,取出玻璃纤维膜,甲醇冲洗干净后转移至 60 °C 鼓风烘箱中烘干,最后在玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB,得到 ZIF-8 改性的玻璃纤维膜,记为 ZIF-8+KB-GF。未原位生长 MOFs 的玻璃纤维膜直接涂覆一层 KB 用作对比样,记为 KB-GF。

1.3 电池组装

将制备的正极片、隔膜放入到充满氩气的手套箱中进行组装,负极为锂片,集流体和弹片为泡沫镍。组装顺序为:正极壳→正极片→隔膜(电解液浸润,涂覆有 KB 面靠近正极)→锂片→泡沫镍→负极壳。

1.4 材料形貌及 X 射线衍射(XRD)表征

扫描电子显微镜(SEM 分析):采用场发射扫描电镜(FE-SEM)观察样品表面形貌,加速电压为 3 kV。

孔结构分析:采用孔结构分析仪测定样品的孔径分布。脱气温度为 120 °C,脱气时间为 2 h,通过 Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型得到样品孔径分布曲线。

X 射线衍射分析(XRD):采用 X 射线衍射仪进行测定。工作电压为 45 kV,扫描范围为 5°~65°,扫描速率为 5°/min。

1.5 MOFs 对多硫化物(Li_2S_6)吸附能力比较

分别将等质量的 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 粉末放入到三个 10 mL 的样品瓶中,注入等体积的多硫化物(Li_2S_6)溶液,另外一空瓶同样注入等体积的多硫化物(Li_2S_6)溶液作为对照样,氩气环境 5 h,观察颜色变化。

1.6 电池电化学及循环性能表征

恒流充放电测试:设备为电池测试系统,电压区间为 1.7~3.0 V。电化学阻抗(EIS)测试:设备为电化学工作站,扫描频率范围为 100 kHz~0.01 Hz,激励电压为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 MOFs+KB-GF 的制备过程

图 1 为 MOFs+KB-GF 的制备过程示意。首先在玻璃纤维表面原位生长 MOFs,随后在有 MOFs 的玻璃纤维膜表面涂覆一层 KB 制得 MOFs+KB-GF。在玻璃纤维表面原位生长 MOFs 的过程中,玻璃纤维膜均会在对应的金属离子溶液中浸泡 10 min,使玻璃纤维膜表面及内部纤维充分浸润液体,与金属离子充分接触。当配体加入到有玻璃纤维膜浸泡的金属离子溶液中时,配体分子逐渐向玻璃纤维膜表面及内部纤维扩散,在此过程中,配体分子与金属离子相遇,并在玻璃纤维膜的纤维表面原位生长出 MOFs。MOFs 具有丰富的孔结构,能够对多硫化物产生一定的吸附作用,限制其穿越隔膜扩散到负极,抑制“穿梭效应”;KB 具有优异的电子导电性,在隔膜表面涂覆一层 KB 能降低隔膜与正极片的界面阻抗,减小电池内阻及缓解电池充放电过程中的极化现象,同时还能将吸附的多硫化物活化利用,提高电池充放电容量^[17]。

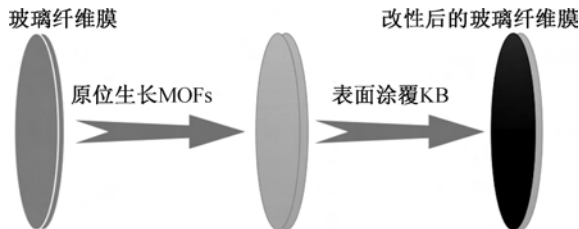


图 1 MOFs 改性玻璃纤维膜制备示意

2.2 改性后玻纤膜的表面

2.2.1 微观形貌分析

通过场发射扫描电镜(FE-SEM)对 MOFs+KB-GF 隔膜在涂覆 KB 前的形貌结构进行表征,如图 2 所示。图 2(a)展示了未经改性的原始玻璃纤维膜的表面形貌,从图中可以看出其纤维表面光滑,没有颗粒附着,纤维间存在大量的空隙,单根纤维尺寸约为 1 μm ;如图 2(b—d)所示,分别为玻璃纤维膜原位生长 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8

后的表面形貌电镜照片,从图中可以看出,由于 UIO-66 和 ZIF-8 的颗粒大小远小于玻璃纤维的直径,因此可以密集的包裹在玻璃纤维表面,有利于和多硫化物充分接触,并且在此期间,单根纤维尺寸几乎没有变化,依然为 1 μm 左右,纤维间仍然存在大量空隙;MOF-5 则由于颗粒尺寸较 UIO-66 和 ZIF-8 大,不易于密集的附着在玻璃纤维的表面,部分颗粒位于纤维之间的空隙中。

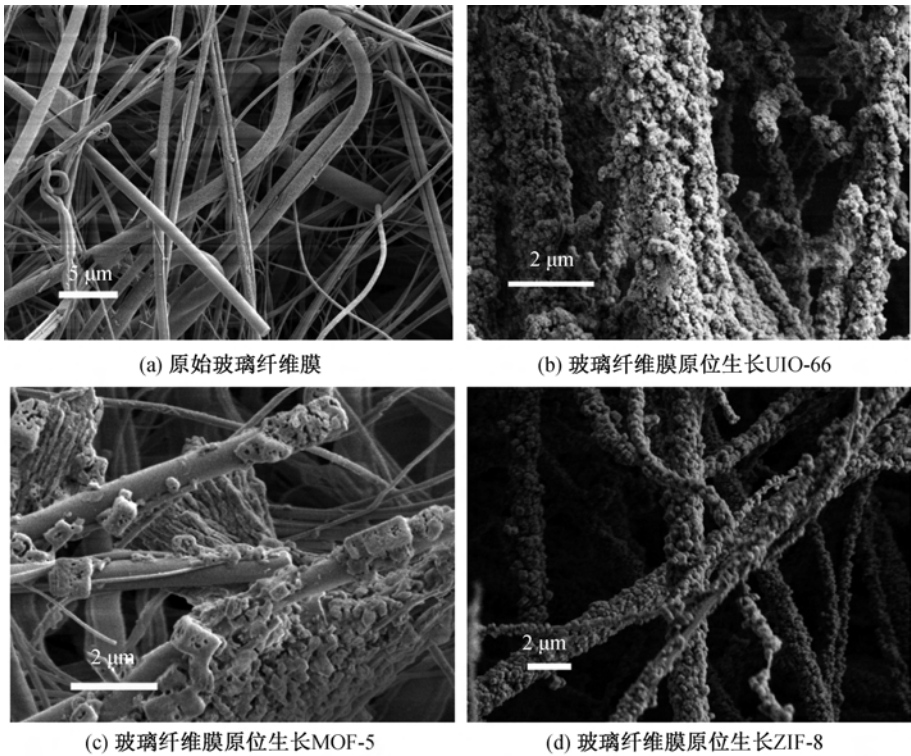


图 2 涂覆 KB 前各种膜的表面 SEM 照片

2.2.2 XRD 分析

测定三种 MOFs(UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8)粉末的 X 射线衍射(XRD)谱图,三种 MOFs 粉末均为在制备 MOFs 改性玻璃纤维膜(MOFs+KB-GF)中的副产物。如图 3(a—c)所示,分别为 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 的 XRD 图谱,从图中可以看出,三

种 MOFs 粉末的衍射峰均非常明显,UIO-66 的主要衍射峰位置为 7.4°、8.5°和 12.5°,MOF-5 的主要衍射峰位置为 6.8°、9.7°、13.7°和 15.4°,ZIF-8 的主要衍射峰 7.36°和 12.76°,与其他 UIO-66,MOF-5 和 ZIF-8 研究工作中的 XRD 衍射峰位置相同^[18-20],表明本文成功制得 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 粉末。

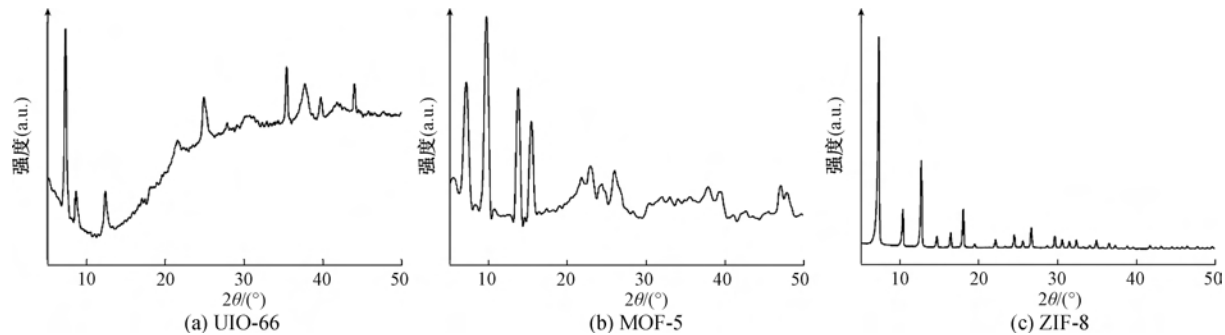
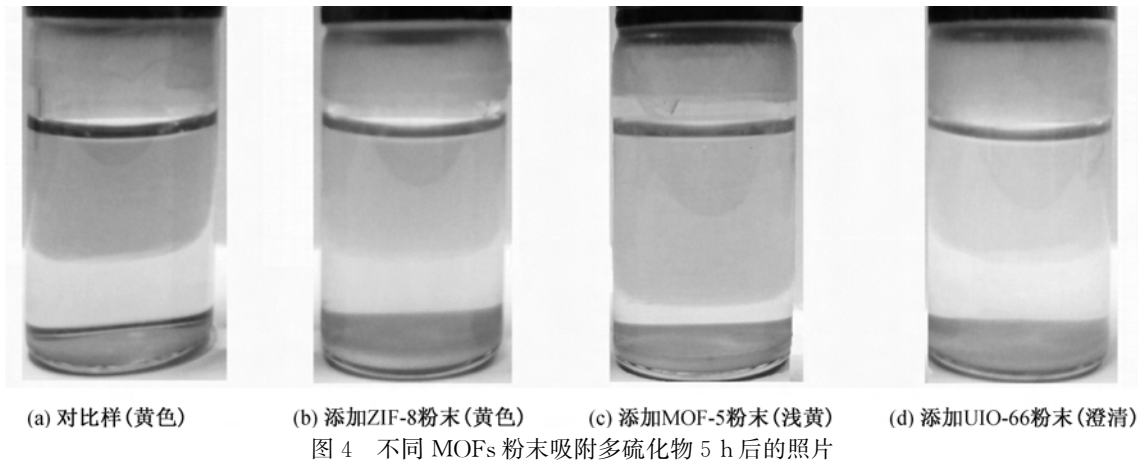


图 3 制备三种 MOFs 的 XRD 图

2.3 MOFs 对多硫化物(Li₂S₆)吸附能力比较

图 4 为三种等质量的 MOFs 粉末在浓度为 0.005 M 的多硫化物(Li₂S₆)溶液中吸附 5 h 后的照片。对比没有添加任何物质的多硫化物溶液,添加

ZIF-8 粉末 5 h 后,溶液颜色几乎没有变化,依然为黄色;添加 MOF-5 粉末 5 h 后,溶液颜色变浅,由黄色变为浅黄色;当添加 UIO-66 粉末 5 h 后,溶液颜色变化最为明显,由黄色变的几乎澄清。



上述颜色变化说明 UIO-66 对多硫化物的吸附能力最强,MOF-5 次之,ZIF-8 对多硫化物的吸附能力最差。根据现有研究:多硫化物的分子尺寸约为 1.0 ~ 2.0 nm^[21], ZIF-8 的孔径约为 0.4 nm^[14, 22],MOF-5 的孔径约为 0.8 nm^[22],UIO-66 的孔径约为 1.1 nm。本文同样测试了所制备的 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 的孔结构,如图 5(a—c)所示,分别为 UIO-66、MOF-5 和 ZIF-8 的孔径分布图,从图中可以看出,ZIF-8 和 MOF-5 的孔径分布很集中,且孔径小,分别集中在 0.6 nm 和 0.8 nm 左右;UIO-66 的孔径分布则较为宽泛,并且存在很多超过 1.0 nm 的孔洞。对于 MOFs 吸附多硫化物,ZIF-8 的孔径尺寸远小于多硫化物的分子尺寸,

多硫化物分子进入到 ZIF-8 的孔洞中将非常困难,所以对多硫化物的吸附量很低;MOF-5 的孔径尺寸较 ZIF-8 要大,但较多硫化物的分子尺寸仍相差甚远,对多硫化物的吸附量仍不高;相较于 ZIF-8 和 MOF-5,UIO-66 拥有更大且更宽泛的孔径尺寸,能够吸附更多的多硫化物。这是因为 UIO-66 的结构单元是由[Zr₆O₄(OH)₄]金属团簇与 12 个 H₂BDC 分子配位连接而成,这是 MOFs 中具有的最高的有机配体与金属团簇的配位数,一般 MOFs 的配位数为 4、5 或 6,当出现配位体空位时则不稳定,而 UIO-66 由于其高的配位数,当出现配位体空位时则可以稳定存在,这样 UIO-66 就具有更为丰富其孔结构,可以有更大的孔洞来吸附多硫化物分子。

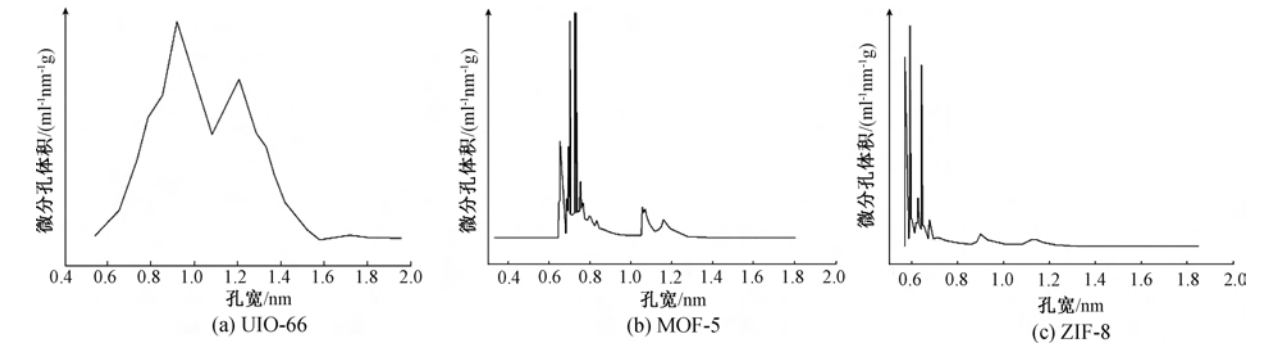


图 5 三种 MOFs 的孔径分布图

2.4 电池循环性能分析

图 6 为使用 MOFs+KB-GF 隔膜组装的电池在放电倍率为 0.2 C 时的循环性能图。从图 6 中看出,UIO-66+KB-GF 隔膜电池具有最好的循环性能,MOF-5+KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池的循环性

能相当,ZIF-8+KB-GF 隔膜电池的循环性能最差。

这是因为 UIO-66 对多硫化物具有出色的吸附能力,UIO-66+KB-GF 隔膜有效的限制了多硫化物从正极穿越隔膜扩散到负极所造成的“穿梭效应”。导电性能优异的 KB 的加入在减少界面阻抗

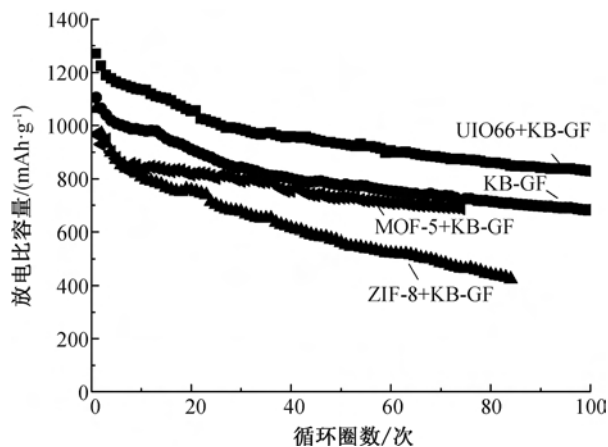


图6 MOFs+KB-GF隔膜电池在放电倍率为0.2 C的循环性能

的同时又使得被吸附的多硫化物能够被激活,增加了电池的放电比容量,因此 UIO-66+KB-GF 隔膜电池取得了放电比容量高且衰减慢的最好的循环性能。由于 MOF-5、ZIF-8 对多硫化物的吸附能力越来越弱,使用 MOF-5+KB-GF 和 ZIF-8+KB-GF 隔膜的电池对“穿梭效应”的抑制能力也越来越弱,电池放电比容量和循环稳定性逐次下降。KB-GF 隔膜电池的循环性能好于使用 ZIF-8+KB-GF 隔膜的电池,和 MOF-5+KB-GF 隔膜电池的循环性能相当,这是因为玻璃纤维的主要成分为 Al_2O_3 等金属氧化物,金属氧化物对多硫化物同样具有一定的吸附作用^[23],并且,ZIF-8 原位生长在玻璃纤维上时,ZIF-8 是密集包裹在玻璃纤维表面的,阻隔了多硫化物和玻璃纤维之间的接触,主要表现为 ZIF-8 对多硫化物的吸附,而并非玻璃纤维对多硫化物的吸附,再由于 ZIF-8 对多硫化物吸附作用很弱,甚至比玻璃纤维对多硫化物的吸附作用还弱,最终导致 ZIF-8+KB-GF 隔膜电池循环性能比 KB-GF 隔膜电池的循环性能还差。

图7为 UIO-66+KB-GF 隔膜电池在 0.2 C 充放电倍率下的第一圈放电比容量-电压图。从图7中可以看出,UIO-66+KB-GF 隔膜电池在 0.2 C 充放电倍率下的第一圈放电比容量高达 1270.1 mAh/g,为理论比容量(1675.0 mAh/g)的 75.8%,其中第一段平台($\text{S}_8 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_4$)放电比容量达到 381.8 mAh/g,为理论比容量(418.8 mAh/g)的 91.1%,第二段平台($\text{Li}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$)放电比容量达到 888.3 mAh/g,为理论比容量(1256.2 mAh/g)的 70.7%^[24-25],而 KB-GF 隔膜电池在充放电倍率为 0.2 C 时的第一圈放电比容量仅为 967.4 mAh/g。循环 50 圈后,UIO-66+KB-GF 隔膜电池依然具有 930.6

mAh/g 的放电比容量,而 KB-GF 隔膜电池则逐渐衰减到只有 730.8 mAh/g,甚至在循环 100 圈后,UIO-66+KB-GF 隔膜电池仍然具有 827.7 mAh/g 的放电比容量。

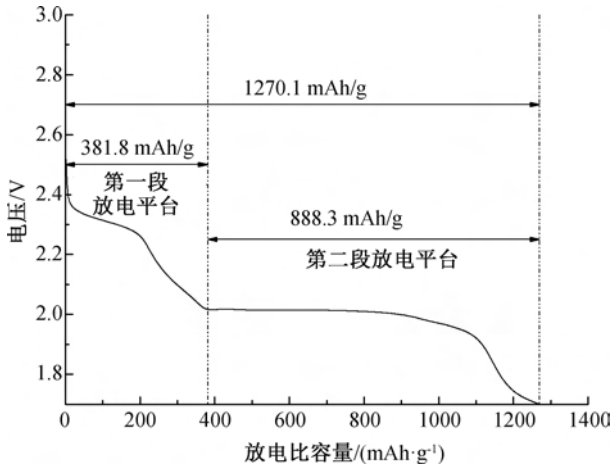


图7 UIO-66+KB-GF隔膜电池第一圈放电比容量-电压示意

UIO-66+KB-GF 隔膜电池在 0.2 C 的充放电倍率下具有最好的循环性能,现将充放电倍率提升至 0.5 C,与 KB-GF 隔膜电池进行比较。图8为 UIO-66+KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池在 0.5 C 充放电倍率下的循环性能。从图中可以看出,UIO-66+KB-GF 隔膜电池放电比容量最高依然能够达到 1049.8 mAh/g,在循环 100 圈之后仍有 742.2 mAh/g;KB-GF 隔膜电池的放电比容量最高只有 905.3 mAh/g,在循环了 100 圈之后仅剩 603.8 mAh/g。因此,电池在高倍率 0.5 C 下循环时,UIO-66+KB-GF 隔膜电池依然有好的循环性能。

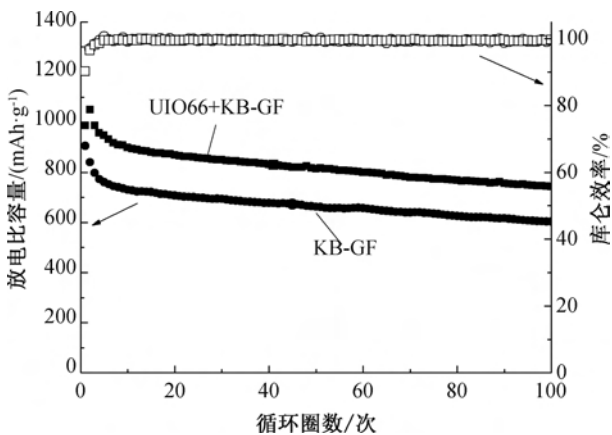


图8 UIO-66+KB-GF隔膜电池在放电倍率为0.5 C时的循环性能

2.5 交流阻抗谱图(EIS)分析

图9是循环前后的交流阻抗谱图。图9(a)所示为循环前 UIO-66+KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池的交流阻抗谱图,图中电路图为等效电路图,一个半

圆对应一段电荷转移阻抗 R_{ct} , R_{ct} 的值为半圆的直径, 半圆越大则 R_{ct} 越大。从图中可以看出, 在循环前, 两者均只有一段电荷转移阻抗, 且 UIO-66 + KB-GF 隔膜电池的阻抗略微大于 KB-GF 隔膜电池的阻抗, 这是由于玻璃纤维在原位生长 UIO-66 后, 纤维直径略微增加, 膜孔隙率略微减少而导致的。如图 9(b) 所示, 为循环 100 圈后 UIO-66 + KB-GF 和 KB-GF 隔膜电池的交流阻抗谱图, 从图中可以看出, 两者的阻抗均有所增加, 这是由于最终的绝缘放电产物 Li_2S_2 和 Li_2S 沉积在正极片表面而造成

的; 同时, KB-GF 隔膜电池在循环了 100 圈后还出现了明显的第二个半圆, 也就是存在第二段电荷转移阻抗 R_{ct} , 这是由于 KB-GF 隔膜不能有效的限制多硫化物穿越隔膜扩散到负极, 多硫化物与负极锂片发生反应最终生成绝缘的 Li_2S_2 和 Li_2S 沉积在负极锂片上造成的^[26], 但 UIO-66 + KB-GF 隔膜电池并没有明显观察到第二段电荷转移阻抗 R_{ct} , 说明 UIO-66 + KB-GF 隔膜能有效阻止多硫化物扩散到负极, 从而限制了“穿梭效应”。

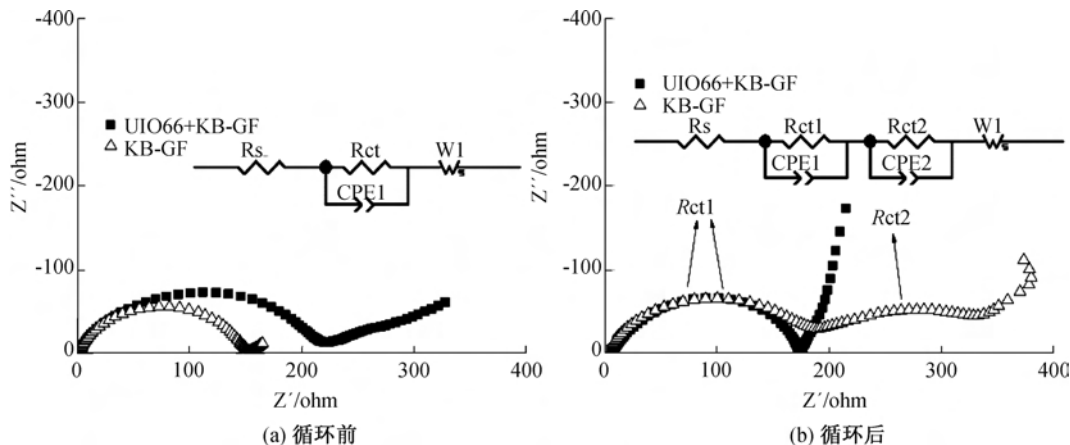


图 9 循环前后的交流阻抗谱图

3 结 论

本文比较了具有不同孔径和孔结构的 ZIF-8、MOF-5 及 UIO-66 三种 MOFs 对多硫化物的吸附能力, 并通过原位生长的方法分别在玻璃纤维上原位生长 ZIF-8、MOF-5 及 UIO-66 三种 MOFs 来改性玻璃纤维膜, 最后将 MOFs 改性后的玻璃纤维膜表面涂覆一层科琴黑来作为锂硫电池隔膜, 组装成电池进行电化学测试。主要研究结果如下:

a) 孔径最大且孔结构最为丰富的 UIO-66 对多硫化物的吸附效果最好。

b) UIO-66 + KB-GF 隔膜能够有效阻止多硫化物扩散到负极, 限制“穿梭效应”。

c) UIO-66 + KB-GF 隔膜电池取得了最好的循环性能: 0.2 C 倍率下首圈放电比容量达 1270.1 mAh/g, 100 圈后仍有 827.7 mAh/g; 0.5 C 倍率下首圈放电比容量达 1049.8 mAh/g, 100 圈后仍有 742.2 mAh/g。

参考文献:

[1] Nitta N, Wu F X, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: Present and future[J]. Materials Today, 2015, 18(5): 252-264.

[2] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2419-2430.

[3] Bruce P G, Freunberger S A, Hardwick L J, et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage[J]. Nature Materials, 2012, 11(1): 19-29.

[4] Ji X, Nazar L F. Advances in Li-S batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2010, 20(44): 9821-9826.

[5] Manthiram A, Fu Y Z, Chung S H, et al. Rechargeable lithium-sulfur batteries[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11751-11787.

[6] Yin Y X, Xin S, Guo Y G, et al. Lithium-sulfur batteries: Electrochemistry, materials and prospects[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2013, 52(50): 13186-13200.

[7] Evers S, Nazar L F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 46(5): 1135-1143.

[8] Sun J, Sun Y M, Pasta M, et al. Entrapment of polysulfides by a black-phosphorus modified separator for lithium-sulfur batteries[J]. Advanced Materials, 2016, 28(44): 9797-9803.

[9] Ji X L, Lee K T, Nazar L F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries[J]. Nature Materials, 2009, 8(6): 301-305.

- 500-506.
- [10] Zhang S S. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231(2): 153-162.
- [11] Nair J R, Bella F, Angulakshmi N, et al. Nanocellulose-laden composite polymer electrolytes for high performing lithium-sulphur batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2016, 3: 69-76.
- [12] Luo S W, Yao M J, Lei S, et al. Freestanding reduced graphene oxide-sulfur composite films for highly stable lithium-sulfur batteries[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(14): 4646-4651.
- [13] 蔡周阳, 李玉姣, 林山, 等. 氮掺杂介孔碳/硫复合材料的制备及其用作锂硫电池正极材料的研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2018, 39(5): 551-559.
- [14] 刘克峰, 任丹妮, 孙辉, 等. ZIF-8的合成、表征及正己烷吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(10): 1856-1862.
- [15] Bai S Y, Zhu K, Wu S C, et al. A long-life lithium-sulphur battery by integrating zinc-organic framework based separator[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 16812-16817.
- [16] Li M L, Wan Y, Huang J K, et al. Metal-organic framework-based separators for enhancing Li-S battery stability: Mechanism of mitigating polysulfide diffusion [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(10): 2362-2367.
- [17] Yao H B, Yan K, Li W Y, et al. Improved lithium-sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode-separator interface[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(10): 3381-3390.
- [18] Wu H, Chua Y S, Krungleviciute V, et al. Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium metal-organic framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(28): 10525-10532.
- [19] Abdi J, Mahmoodi N M, Vossoughi M, et al. Synthesis of magnetic metal-organic framework nanocomposite (ZIF-8@SiO₂@MnFe₂O₄) as a novel adsorbent for selective dye removal from multicomponent systems [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 273(1): 177-188.
- [20] Burgaz E, Erciyes A, Andac M, et al. Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2019, 485(24): 118-124.
- [21] Vijayakumar M, Govind N, Walter E, et al. Molecular structure and stability of dissolved lithium polysulfide species[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2014, 16(22): 10923-10932.
- [22] Mao Y Y, Li G R, Guo Y, et al. Foldable interpenetrated metal-organic frameworks/carbon nanotubes thin film for lithium-sulfur batteries [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 14628.
- [23] Liu X, Huang J Q, Zhang Q, et al. Nanostructured metal oxides and sulfides for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601759.
- [24] Park M S, Yu J S, Kim K J, et al. One-step synthesis of a sulfur-impregnated graphene cathode for lithium-sulfur batteries [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(19): 6796-6804.
- [25] Zhou J, Li R, Fan X, et al. Rational design of a metal-organic framework host for sulfur storage in fast, long-cycle Li-S batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2715-2724.
- [26] Xiao Z B, Yang Z, Wang L, et al. A lightweight TiO₂/Graphene interlayer, applied as a highly effective polysulfide absorbent for fast, long-life lithium-sulfur batteries[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(18): 2891-2898.

(责任编辑:刘国金)



rGO@PU 柔性泡沫的冻干法制备及其压阻性能

皇甫微微^{1a}, 杨雷^{1a,b}, 沈一峰^{1a}, 赵强强^{1b}, 冯如²

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

2.传化智联股份有限公司无纺布项目部, 杭州 311215)

摘要:具有多孔结构的传感材料因可赋予器件轻质、高柔性以及穿着舒适性等优点,已成为近年来的研究热点。以聚氨酯(PU)乳胶粒作为皮克林(Pickering)粒子,引入氧化石墨烯(GO)作为导电填料,制备“水包油(O/W)”型的高内相乳液(HIPE)液态模板;将乳液模板经冷冻干燥成型后,以抗坏血酸(VC)还原成型材料中的GO,得到具有压阻响应性的柔性导电聚合物泡沫(rGO@PU)。分别考察了PU粒子浓度以及GO浓度对rGO@PU形貌、力学性能以及压阻性能的影响。结果表明:PU可用作Pickering粒子,稳定“环己烷/水”HIPE,同时PU低的玻璃化转变温度赋予材料柔性;随着PU粒子浓度的降低,材料孔径增大,模量降低;提高GO浓度,材料孔径变化不大,但模量增高;材料的灵敏度、应力量程则可通过改变PU和GO的浓度进行调控。

关键词: 柔性导电聚合物泡沫;压阻效应;氧化石墨烯;高内相乳液;聚氨酯乳胶粒

中图分类号: O632.52

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)09-0623-08

Preparation of rGO@PU flexible foam by freeze-drying and its piezoresistive properties

HUANGFU Weiwei^{1a}, YANG Lei^{1a,b}, SHEN Yifeng^{1a}, ZHAO Qiangqiang^{1b}, FENG Ru²

(1a. College of Materials and Textiles; 1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Non-woven Project Department of Transfar Zhilian Co., Ltd., Hangzhou 311215, China)

Abstract: Sensing materials with porous structure have become a research hotspot in recent years because of its advantages such as light weight, high flexibility and wearing comfort. Polyurethane (PU) emulsion particles were used as Pickering particles, and graphene oxide (GO) was introduced as the conductive filler to prepare "water in oil (O/W)" high internal phase emulsion (HIPE) liquid template. After the emulsion template was freeze-dried, the GO in the molding material was reduced with ascorbic acid (VC) to obtain the flexible conductive polymer foam (rGO@PU) with piezoresistive responsiveness. The effects of PU particle concentration and GO concentration on the morphology, mechanical properties and piezoresistive properties of rGO@PU were investigated. The results showed that PU could be used as Pickering particles to stabilize "cyclohexane/water" HIPE, and the low glass-transition temperature of PU gave the material excellent flexibility. With the decrease of PU particle concentration, the pore size of material increased and modulus decreased. With the increase of GO concentration, the pore size of material did not change much, but the modulus increased. Moreover, the sensitivity and stress range of material could be controlled by changing the concentration of PU and GO.

收稿日期: 2019-01-16 网络出版日期: 2019-04-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(201606206); 浙江省自然科学基金项目(LY18E030008)

作者简介: 皇甫微微(1993—), 女, 河南襄城人, 硕士研究生, 主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者: 杨雷, E-mail: yanglei@zstu.edu.cn

Key words: flexible conductive polymer foam; piezoresistive effect; graphene oxide; high internal phase emulsion; polyurethane latex particles

0 引言

将压力信号转变为电信号的应力传感器,因可用于工程、健康、军事以及航空航天等领域,而成为近年来复合材料领域的研究热点之一^[1-4]。根据应力响应机理,传感器可分为电容式^[5-10]、压电式^[11]和压阻式^[12-14]三类。其中,压阻式传感器不仅结构简单、电极布置灵活,而且具有电容式传感器应力量程宽和压电式传感器灵敏度高的优点,因此成为最具应用前景的一类应力传感器。

贯穿多孔结构的泡沫材料,具有质轻、柔软、透气性高的特点,可赋予可穿戴器件轻质、高柔性以及穿着舒适性等优点。已有研究表明,材料的多孔结构还可提高传感器的灵敏度^[15-16]。目前制备多孔结构材料的方法主要包括发泡法^[17-19]、相分离法^[20-22]、静电纺丝法^[23-24]、3D打印法^[25]、固态模板法^[26-29]和液态模板法^[15-16,30]等。Li等^[19]用气体发泡法制备多孔聚合物材料,研究了发泡过程对孔结构的影响;Liu等^[22]采用热致相分离(TIPS)技术成功制备了轻质导电多孔石墨烯/热塑性聚氨酯(TPU)泡沫,并对其压阻性能进行表征;Jing等^[23]采用静电纺丝法制备出TPU/GO管状支架结构,拟用于血管组织工程;Guo等^[25]采用3D打印技术制得高度可拉伸的纯碳气凝胶,通过分级协同组装,可伸缩200%伸长率;Samad等^[26]以商用的聚氨酯泡沫为骨架,采用浸泡法制备了柔性导电聚合物泡沫并对其压阻性能进行表征;Yang等^[15]采用液态高内相乳液模板法,通过一步法制备具有压阻效应的导电聚合物泡沫。

在上述方法中,固态模板法^[26-29]和高内相乳液模板法^[15-16]既能便捷调控填料与聚合物基体间的连接结构,实现导电填料覆盖基体的骨架表面,又能以填料间“接触电阻”的变化主导材料的压阻效应,提高器件的灵敏度,因而被广泛采用。采用固态模板法制备传感器时,器件的孔结构受制于已成型的商品海绵,因此孔结构难以调控。与固态模板法不同,高内相乳液模板法以液态的液滴为模板,可通过改变乳化剂用量等手段方便地调控材料孔径以及孔径分布等结构参数,因此有望制备性能更加优良的多孔泡沫材料。然而,已报道的高内相乳液模板材

料交联度极高,使得材料柔性大大降低,无法承受弯曲以及扭转等应力。

本文以PU乳胶粒作为Pickering粒子,采用高内相乳液模板法制备柔性导电聚合物泡沫。其中玻璃化转变温度为 $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的PU乳胶粒,一方面可作为Pickering粒子来稳定“油-水”界面,另一方面还可成膜构筑具有三维多孔结构的柔性聚合物泡沫;后经VC还原得到导电聚合物泡沫(rGO@PU)。期间,分别考察了连续相中PU粒子浓度以及GO浓度,对rGO@PU微观形貌、力学性能以及压阻性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验材料与仪器

本实验所用试剂PU和氮丙啶来自于绿源柏穗化工技术有限公司;氧化石墨(GO, 2 mg/mL)购于南京先锋纳米材料,正十六烷(分析纯)和抗坏血酸(VC,分析纯)购于上海阿拉丁生物有限公司,环己烷(分析纯)购于无锡展望化工试剂有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 柔性聚合物复合泡沫(GO@PU)的制备

复合泡沫的制备流程如图1所示。将称量的PU水分散液和GO水分散液加入三口烧瓶中,在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌10 min;再以微量注射器以 30 mL/h 的速率将分散相(环己烷和十六烷混合液)逐滴加入PU和GO的水分散液中,此间将搅拌速率从 400 r/min 逐渐升至 800 r/min ;滴加完毕后继续搅拌20 min,得到膏状的“水包油(O/W)”HIPE乳液,其中分散相和连续相的体积分率分别为80%和20%;将上述制备HIPE放入 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中,1~2 h后,将冰冻的乳液移入冷冻干燥机,于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,真空干燥20 h,得到柔性的GO@PU聚合物复合泡沫。实验配方列于图1中。

柔性导电聚合物复合泡沫的制备实验配方如表1所示。

1.2.2 rGO@PU的制备:泡沫材料中的GO还原

首先截取一段GO@PU泡沫,浸入VC水溶液中(VC:GO(g/mL)=10:1),于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,还原18 h;之后放入 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中1~2 h制成冰模板,以冻干技术冷冻干燥15 h得到rGO@PU。

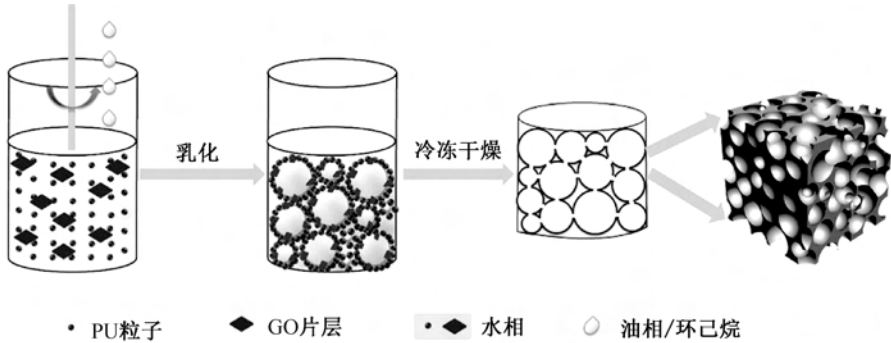


图 1 复合泡沫材料的制备示意

表 1 高内相乳液样品的制备实验配方

样品	连续相			分散相		
	PU ^a	氮丙啶 ^b	水	GO ^c	十六烷 ^d	环己烷
1	25	2	75	0.1	2	98
2	25	2	75	0.2	2	98
3	25	2	75	0.3	2	98
4	15	2	85	0.1	2	98
5	15	2	85	0.3	2	98
6	15	2	85	0.5	2	98

注:a 表示 PU 粒子占水相的质量百分比;b 表示交联剂占 PU 粒子的质量百分比;c 表示 GO 颗粒占 PU 粒子的质量百分比;d 表示占油相的质量百分比。

1.3 测试与表征

泡沫材料的微观形貌由扫描电子显微镜 (SEM/Phenom Pro, 复纳科学仪器(上海)有限公司) 表征; 材料的力学性能由万能材料测试机 (Instron 3367, 英斯特(上海)朗实验设备贸易有限公司) 测得;rGO@PU 泡沫的压阻性能由台式数字万用表 (Agilent E4980, 美国安捷伦科技有限公司) 测得。

应力灵敏因子 S 是衡量材料压敏性能的关键因数之一, 用来评估 rGO @ PU 对所施加应力的敏

感性, 其定义为相对电流变化 $((I - I_0)/I_0)$ 与应力的比率, 如式(1)。

$$S = \Delta((I - I_0)/I_0)/\Delta P \tag{1}$$

其中: $I - I_0$ 为电流受应力过程中电流变化量; I_0 为初始的电流值; ΔP 为应力变化。

2 结果与讨论

2.1 乳液的制备及冻干成型研究

rGO@PU 泡沫成型材料以冻干法制备, 制备流程如图 1 所示。环己烷滴入 PU/GO 水分散液后, PU 以及 GO 颗粒吸附、稳定“油-水”界面, 形成 Pickering 乳液; 随着环己烷加入量的增高, 内相体积分率增大至实验设计值 80 vol% 时, 形成 Pickering-HIPE 乳液(图 2 (a))。乳液经冷冻干燥, 水分升华使得“油-水”界面处的 PU 粒子间相互挤压; 此时, 由于冻干温度高于 PU 的玻璃化转变温度, 相邻粒子中的 PU 链扩散, 形成 PU 胶膜(即, 泡沫的孔壁), 赋予成型材料多孔结构。

图 2 为 Pickering 乳液(图 2(a))、GO@PU 材料(图 2(b), 图 2(c))以及 rGO@PU 材料受力形变(图 2(d) — (g)) 时的照片。对比材料还原前(图 2(b) 和

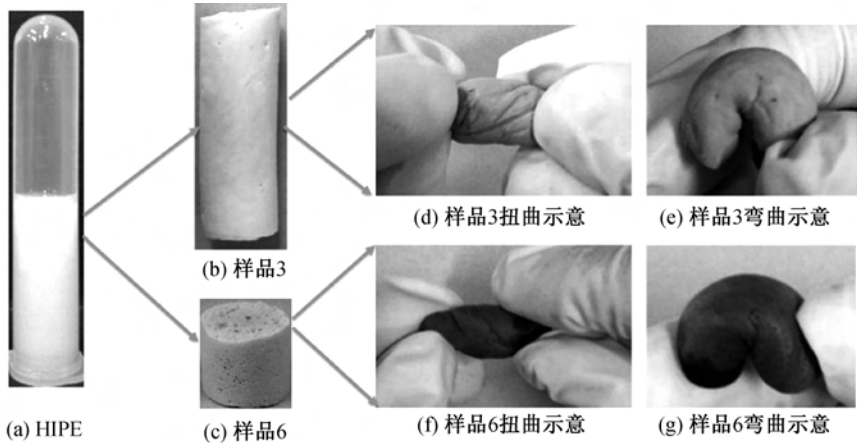


图 2 rGO@PU 的柔性展示

图 2(c))、后(图 2(d)—(g))的照片发现,随着浅棕的 GO 被还原为黑色的 rGO,材料也由浅灰变为深灰/黑色;图 2(d)—(g)的测试表明材料可经受扭转 720°以及弯折 180°,表现出很好的柔性。

当水相中 PU 浓度分别为 25.0 wt% 和 15.0 wt%时,通过改变 GO 浓度,考察了 GO 浓度对泡沫材料微观形貌、力学性能以及压阻性能的影响。

2.2 不同质量浓度 PU 粒子下导电复合泡沫的性能

2.2.1 25.0 wt%PU 下导电复合泡沫的性能

图 3 为材料的 SEM 照片。由图 3 可见,当 PU 浓度为 25.0 wt%时,GO 浓度对泡沫孔径影响不大,0.1、0.2 wt%和 0.3 wt%三个 GO 浓度时,泡沫

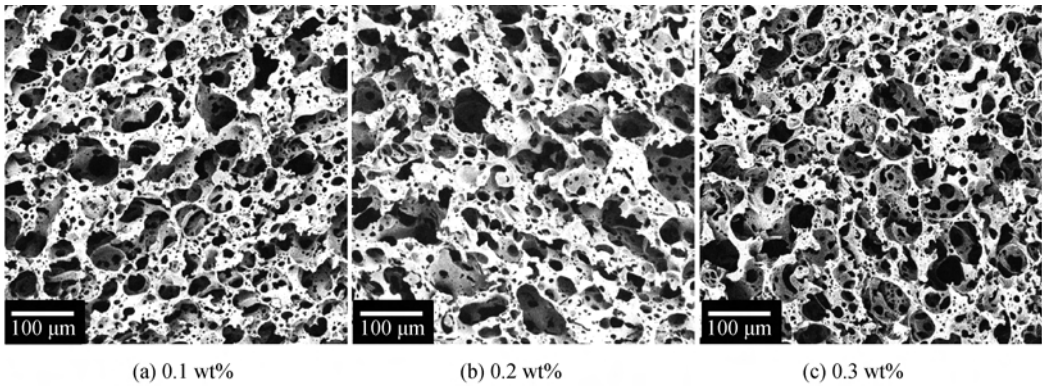


图 3 25.0 wt% PU-不同 GO 浓度材料的微观形貌

表 2 PU 浓度分别为 25.0 wt%和 15.0 wt%时所制备 rGO@PU 的电性能及压阻性能类别

编号	GO 浓度/wt%	模量/kPa (20% ε)	电导率 σ / (S·m ⁻¹ × 10 ⁻⁶)	应力灵敏因子 S/kPa ⁻¹		
				ε<50%	50%<ε<75%	ε>75%
1	0.1	32	1.7	0.017	0.010	0.004
2	0.2	44	1.8	0.018	0.011	0.006
3	0.3	50	2.0	0.017	0.014	0.004
4	0.1	6	1.6	0.044	0.082	
5	0.3	7	1.9	0.085	0.058	
6	0.5	10	2.1	0.058	0.028	

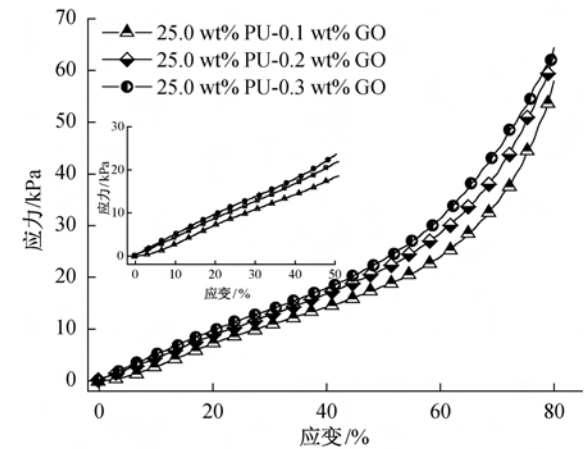


图 4 25.0 wt% PU-不同 GO 浓度材料的应力-应变

的平均孔径均为 68 μm 左右。由于 GO 片层的边界处存在大量 -OH 和 -COOH,GO 颗粒的亲水性很高^[31],表面活性低,此时,乳液的“油-水”界面主要由 PU 颗粒稳定,因此成型材料的孔径几乎不受 GO 浓度的影响。

由于石墨烯对材料力学性能的增强作用^[32],材料冻干成型后,随着 GO 浓度的提高,材料的模量明显增高。如图 4 所示(计算数据见表 2),GO 浓度为 0.1 wt% 时,材料模量为 32 kPa;GO 浓度为 0.3 wt%时,模量增加至 50 kPa。与此同时,PU 的弹性以及泡沫的高孔隙率赋予了泡沫材料优良的形变性能,其最大应变(ε)可达 80%,并在 0 至 50%应变区间以及大于 50%应变区间依次发生弹性形变以及密实化。

三个 GO 浓度制备的材料受到压缩时,测试电路中电流的变化率如图 5 所示。由图 5 可见,随着 GO 浓度的增加,材料的电导率逐渐增高(详见表 2),且三个材料均具有明显的压阻响应性能。随着压缩应力的增大,材料内导电填料间以“隧道效应”^[33]导通或相互接触,因此材料的电阻值降低,测试电路中电流增大。图 5 中,曲线大致分为两个区间:0~20 kPa 的线性区间和 20~45 kPa 的非线性区间。结合图 4 中的应力-应变曲线发现,压阻响应的“线性-非线性”区间的分界点与应力-应变曲线中“弹性区-密实化区”分界点吻合,线性区间为应变小于 50%,非线性区间为应变大于 50%。根据课题

组前期研究成果^[15],泡沫材料弹性形变时,填料颗粒间接触使电阻降低,是电流变化的主要机制。

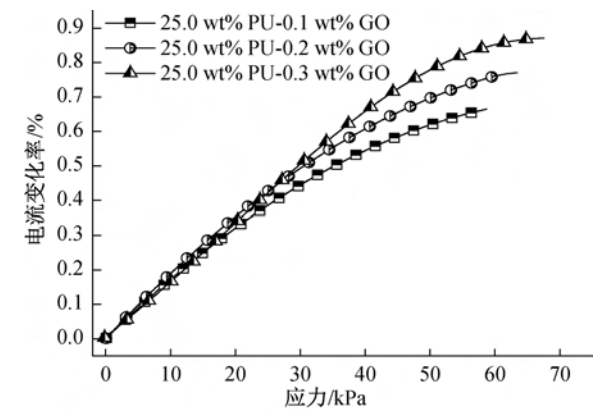


图 5 25.0 wt% PU-不同 GO 浓度材料的电流变化率与压缩应力关系

由式(1)计算得到线性区间内材料的灵敏度(应变小于 50%),列于表 2。由表 2 可见,灵敏度随 GO 浓度的增高变化不大,依次为 0.017、0.018 kPa⁻¹和 0.017 kPa⁻¹。因材料内部的填料颗粒已连接为导电通路(图 9(b)),因此当应力和应变继续增高时,电阻

值难以随应力和应变发生大的改变(图 9(c)),灵敏度逐渐减小;应变大于 50%时,三个材料的灵敏度分别降至 0.010、0.011 kPa⁻¹和 0.014 kPa⁻¹。

2.2.2 15 wt%PU 下导电复合泡沫的性能

将连续相内 PU 粒子浓度降为 15 wt%,在 0.1、0.3 wt%和 0.5 wt%三个 GO 浓度下,考察了 GO 浓度对材料的微观形貌、力学性能以及压阻性能的影响。

图 6 为所制材料的微观形貌。由图 6 看出,随着 GO 浓度的增加,材料孔径略有增加,从 120 μm 增加至 135 μm。在 0.1 wt%和 0.3 wt%两个 GO 浓度下,对比 15 wt% PU 和 25 wt% PU 所制备的材料后发现,前者的孔径为后者的 2 倍,这进一步表明乳液的“油-水”界面主要由 PU 粒子稳定,随着 PU 浓度的降低,可被稳定的“油-水”界面面积减小,因此材料的孔径增大。低 PU 用量时,GO 浓度的增高,驱使 GO 向油水界面迁移,阻碍了 PU 成膜,致使高 GO 浓度时,材料孔结构发生变化,出现更多的贯穿孔道。

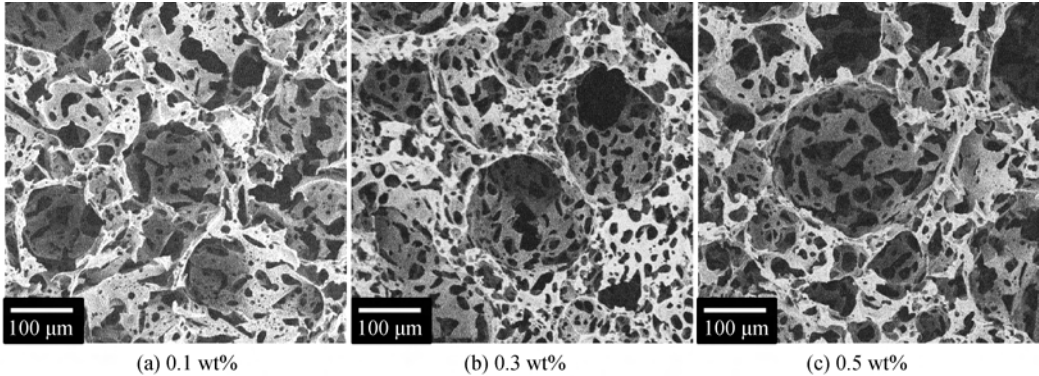


图 6 15.0 wt% PU-不同 GO 浓度材料的微观形貌

在 15.0 wt%的 PU 粒子浓度下,GO 浓度对材料模量的影响如图 7 所示。由图 7 可见,随着 GO 浓度的提高,材料的模量依次增大,这与 PU 浓度为 25.0 wt% 规律相同。PU 浓度为 15.0 wt%时,泡沫材料压缩曲线依然呈现弹性形变和密实化两个形变区间。

PU 浓度为 15.0 wt%时,材料的压阻响应曲线如图 8 所示。图 8 中,线性响应区间的上限依然与材料的弹性形变的界点吻合,但与 25.0 wt% PU 浓度的样品相比,由于前者材料模量的减小,线性响应区间的上限降至 4 kPa,但灵敏度提高,最高可达 0.085 kPa⁻¹。由此表明,通过调节 PU 粒子浓度和 GO 浓度可方便调节该材料的应力响应区间及应力灵敏因子。

如图 8 所示,应力和应变的增高时,GO 浓度为

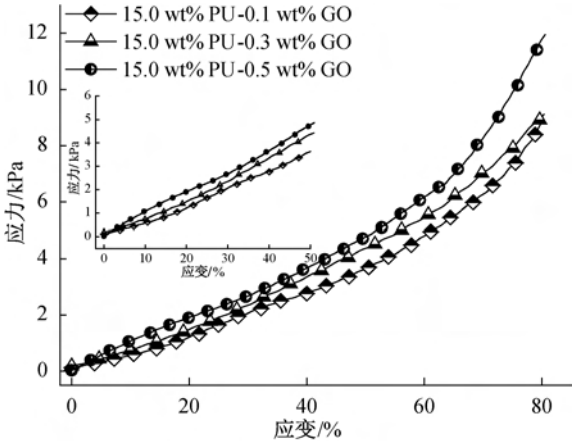


图 7 15.0 wt% PU-不同 GO 浓度材料的应力-应变
0.3 wt%和 0.5 wt%样品的灵敏度减小,但 0.1 wt% GO 浓度样品却出现了灵敏度增高的现象。

原因分析如下:当泡沫材料受到压缩时,在应力的传递方向上,泡孔发生压缩形变,泡孔内填料间的连接降低了材料的电阻,当若干这样的泡孔内填料连接形成新的导电通路时,电流值改变(图 9(a)—(c))。与高 GO 用量(0.3 wt%和 0.5 wt%)时相比,GO 浓度的减小使得泡孔内填料密度降低,相邻填料间的距离增大,材料发生小应变时,相邻填料难以连接形成导电通路,致使材料只能低灵敏地响应小应力;但随着应变的增大,填料的间距显著减小,并相互连接后形成导电通路,引起材料电阻率的明显改变,即表现为大应力时的高灵敏度(详见图 9(d) — (f))。

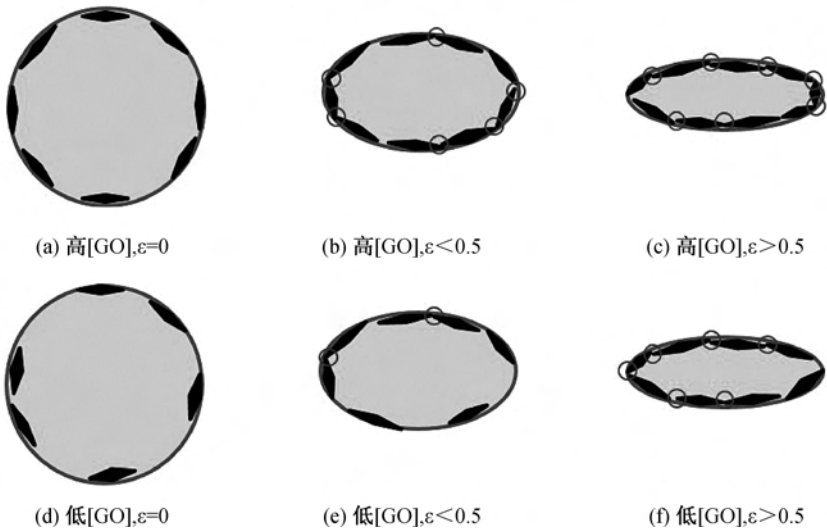


图 9 材料发生不同形变时泡沫内部结构变化模拟

3 结 论

PU 粒子可以用作 Pickering 粒子,稳定水包油的 Pickering-HIPE,所得乳液经冻干后形成的材料具有优良柔性,可发生弯折及扭转变形。其中,所得材料的平均孔径随 PU 粒子浓度的降低而增大,压缩模量随 PU 粒子浓度的降低而减小;当材料受压时,内部 rGO 填料连接形成导电通路,其数目的增加引起材料电阻值减小,材料表现出明显的压阻效应;相同 GO 颗粒质量占比,材料的灵敏度随 PU 粒子浓度的降低而增高。GO 不仅可以提高材料模量,而且可用于调控材料的灵敏度,其对应力灵敏度的影响可能与 GO 在材料中的分布状态密切相关。

参考文献:

[1] Zhang J, Hao L, Yang F, et al. Biomimic hairy skin tactile sensor based on ferromagnetic microwires [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(49):

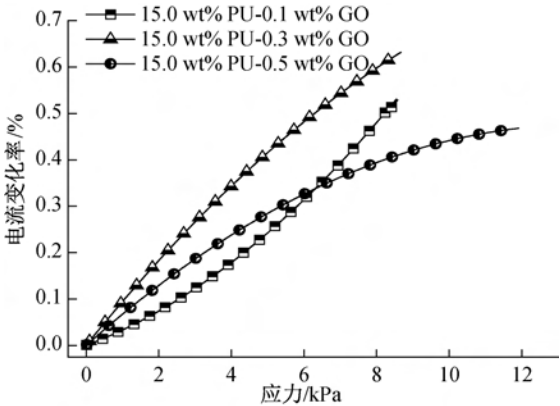


图 8 15wt % PU-不同 GO 浓度材料的
电流变化率与压缩应力关系

33848-33855.

[2] Almassri A M, Wan Hasan W Z, Ahmad S A, et al. Pressure sensor: State of the art, design, and application for robotic hand [J]. Journal of Sensors, 2015, 2015:1-12.

[3] Lee J I, Shin H, Shikida M, et al. Structural design of a polymer-based tactile sensor with a table-shaped sensing pad [J]. Microelectronic Engineering, 2014, 127:1-6.

[4] 赵学峰, 崔建利, 高飞, 等. 基于 CNTs/PDMS 介电层的柔性压力传感特性研究 [J]. 传感技术学报, 2017, 30(7): 996-1000.

[5] Schwartz G, Tee B C, Mei J, et al. Flexible polymer transistors with high pressure sensitivity for application in electronic skin and health monitoring [J]. Nature Communications, 2013, 4(5):1859.

[6] Viry L, Levi A, Totaro M, et al. Sensor: Flexible three-axial force sensor for soft and highly sensitive artificial touch [J]. Advanced materials, 2014, 26(17): 2659-2664.

- [7] Yeom C, Chen K, Kiriya D, et al. Large-area compliant tactile sensors using printed carbon nanotube active-matrix backplanes [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (9): 1561-1566.
- [8] Kim S Y, Park S, Park H W, et al. Highly Sensitive and multimodal all-carbon skin sensors capable of simultaneously detecting tactile and biological Stimuli [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(28): 4178-4185.
- [9] Mannsfeld S C B, Tee C K, Stoltenberg R M, et al. Highly sensitive flexible pressure sensors with microstructured rubber dielectric layers [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(10): 859-864.
- [10] 翟庆彬, 莫黎昕, 杨威, 等. 电容式柔性压力传感器性能影响因素研究[J]. *信息记录材料*, 2015, 16(5): 3-8.
- [11] Wang X, Zhang H, Yu R, et al. Dynamic pressure mapping of personalized handwriting by a flexible sensor matrix based on the mechanoluminescence process [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27 (14): 2324-2331.
- [12] Boland C S, Khan U, Ryan G, et al. Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites [J]. *Science*, 2016, 354 (6317): 1257-1260.
- [13] Lee W J, Han S W, You I, et al. Conductive magnetic-patchy colloidal microparticles for a high performance pressure sensor[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(83): 12334-12337.
- [14] 卢韵静, 于星元, 田明伟, 等. 石墨烯/聚二甲基硅氧烷三维非织造结构压阻柔性压力传感器[J]. *传感技术学报*, 2018, 31(9): 1337-1340.
- [15] Yang L, Liu Y, Filipe C D M, et al. The development of a highly sensitive, broad-range hierarchically structured reduced graphene oxide/PolyHIPE foam for pressure Sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(4): 4318-4327.
- [16] Yang L, Wang R, Song Q, et al. One-pot preparation of porous piezoresistive sensor with high strain sensitivity via emulsion-templated polymerization[J]. *Composites Part A-applied Science and Manufacturing*, 2017, 101: 195-198.
- [17] Nam Y S, Yoon J J, Park T G. A novel fabrication method of macroporous biodegradable polymer scaffolds using gas foaming salt as a porogen additive [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2015, 53(1): 1-7.
- [18] Park C B, Baldwin D F, Suh N P. Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35(5): 432-440.
- [19] Li Q, Matuana L M. Foam extrusion of high density polyethylene/wood-flour composites using chemical foaming agents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88(14): 3139-3150.
- [20] Schugens C, Maquet V, Grandfils C, et al. Biodegradable and macroporous polylactide implants for cell transplantation; 1. Preparation of macroporous polylactide supports by solid-liquid phase separation [J]. *Polymer*, 1996, 37(6): 1027-1038.
- [21] Liu Q, Hedberg E L, Liu Z, et al. Preparation of macroporous poly (2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by enhanced phase separation [J]. *Biomaterials*, 2000, 21(21): 2163-2169.
- [22] Liu H, Dong M, Huang W, et al. Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 73-83.
- [23] Jing X, Mi H, Salick M R, et al. Electrospinning thermoplastic polyurethane/graphene oxide scaffolds for small diameter vascular graft applications [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, 49: 40-50.
- [24] 张国权, 王宇, 周栋, 等. 聚己内酯/聚三亚甲基碳酸酯静电纺丝支架材料的制备与组织相容性研究[J]. *山西医科大学学报*, 2018, 49(3): 251-257.
- [25] Guo F, Jiang Y, Xu Z, et al. Highly stretchable carbon aerogels[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 881.
- [26] Samad Y A, Li Y, Schiffer A, et al. Graphene foam developed with a novel two-step technique for low and high strains and pressure-sensing applications [J]. *Small*, 2015, 11(20): 2380-2385.
- [27] Yao H, Ge J, Wang C, et al. A Flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(46): 6692-6698.
- [28] Wu C, Huang X, Wu X, et al. Mechanically flexible and multifunctional polymer-based graphene foams for elastic conductors and oil-water separators [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(39): 5658-5662.
- [29] Wu X, Han Y, Zhang X, et al. Large-area compliant, low-cost, and ersatile pressure-sensing platform based on microcrack-designed Carbon Black @ Polyurethane sponge for human-machine interfacing[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(34): 6246-6256.
- [30] 师昂, 常海涛. 乳液模板法制备酚醛树脂基多孔碳材料的研究[J]. *山东化工*, 2017, 46(7): 7-10.

[31] Wang Z, Liu C J. Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: Current status and perspective[J]. Nano Energy, 2014, 11: 277-293.

[32] Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites [J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19 (14): 2297-2302.

[33] Zhao H, Tian M, Li Z, et al. Enhanced electrical conductivity of silver nanoparticles decorated fabrics with sandwich micro-structure coating layer based on “silver colloid effect” [J]. Materials Letters, 2019, 240: 5-8.

(责任编辑:刘国金)



服装图像分类技术综述

陈巧红, 陈 翊, 孙 麒, 贾宇波

(浙江理工大学信息学院, 杭州 310018)

摘 要: 服装图像分类技术的发展对电子商务行业影响巨大, 准确的服装图像分类不仅可以完成大量自动标注任务, 减少人力成本, 而且有助于提高服装检索的效果。文章通过对现有国内外文献的领域研究进行梳理, 概述了服装图像分类方法的技术框架, 分析了基于传统图像内容和基于深度学习的服装分类方法之间的差异、优缺点以及适用情况, 探讨了当前研究存在的主要问题和未来可能的发展方向, 为该领域的进一步研究提供参考。综述结果显示: 不同类型的分类任务应选择恰当的方法; 对于分类类别数量少且区分度高的分类任务, 利用传统图像内容方法可以取得较高准确率; 对于分类类别数量多且区分度低的分类任务, 采用深度学习更为合适。基于深度学习的分类方法更具广泛性、有效性, 是未来发展的主要方向。

关键词: 服装图像分类; 服装属性分类; 服装识别; 深度学习; 机器学习

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0631-13

Overview of clothing image classification technology

CHEN Qiaohong, CHEN Yi, SUN Qi, JIA Yubo

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

Abstract: The development of clothing image classification technology has great influence on e-commerce. The precise clothing image classification technology not only can complete quantities of automatic labeling tasks and reduce manpower cost, but also contributes to improving the efficiency of clothing retrieval. Through collating domestic and foreign researches, this paper gives an overview of technical frameworks clothing classification methods and analyses the differences, strengths, weaknesses, application scenarios of clothing classification methods based on traditional image content and deep learning. We also discuss the main problems and the possible development direction in future, which provides some references for the researches of clothing classification. Meanwhile, the results show that appropriate methods should be chosen for different types of classification tasks. For the classification tasks with a small number of classification types and high discrimination, traditional image content method can achieve higher accuracy, while deep learning is more suitable for the classification tasks with a large number of classification types and low discrimination. In summary, the classification method based on deep learning is of more validity and universality, and it is the main development direction in the future.

Key words: clothing image classification; clothing attribute classification; clothing identification; deep learning; machine learning

0 引言

近年来,电子商务发展迅速,网络购物已经成为人们日常生活中的一种重要购物方式,对社会经济发展和个人生活均产生了巨大的影响。服装是电子商务销售品类中的第一大类目,在电商网购市场中的占比约 20.6%^[1],2016 年 12 月中国电子商务研究中心发布的《2015—2016 年度中国服装电商行业报告》显示,服装网购交易额逐年增长,2013—2015 年交易额分别为 4349、6153、7457 亿元^[2]。由此可以看出,服装是一个非常有潜力的电商行业,且仍处于上升阶段。检索是网购商品的第一步,快速高效地检索对服装电商行业具有重要作用,当前电商检索服装主要是通过搜索框中输入与服装相关的关键字来得到商品的链接,该方法需要事先对服装图像进行人工分类,并记录与之相关的文字信息,当用户检索的时候,通过关键字确定服装类别,然后返回同类服装作为检索结果。人工服装图像分类是服装检索的基础性工作,有助于缩小检索范围,提高检索速度和效果,但其存在比较明显的缺点:a)大量的服装需要人工进行分类,费时费力;b)由于人工分类主要凭个人经验进行分类,因此分类结果存在主观性,不可避免地存在误差^[3];c)服装时尚行业发展较快,图像分类人员对新出现的服装种类认知有限,不能快速准确地分辨。

为了解决人工服装图像分类存在的问题,国内外学者研究图像处理技术来代替人工分类,进行了大量研究,并且取得了一定的研究成果。当前服装图像分类的方法可以分为两类:a)基于传统图像内

容的服装图像分类方法^[4];b)基于深度学习的服装图像分类方法^[5]。前者的发展时间较早,服装的图像特征主要由人工设计,存在一定的局限性;后者的发展时间较晚,服装的图像特征由神经网络自动学习获得,是目前主要的发展方向。服装图像分类除了应用在服装检索^[6]中,还被广泛应用于其他领域,如服装搭配推荐系统^[7]、服装自动分拣^[8]、人员识别^[9-11]以及性别分类^[12-14]等。

服装图像分类是当前的研究热点,但相关综述文献较少。本文首先梳理了近几年来服装图像分类方法的相关文献,概述了服装图像分类的基本流程和技术框架;然后分析了基于传统图像内容和基于深度学习的服装图像分类方法的技术组成、优缺点以及适用场景;最后探讨未来可能的发展方向及其面临的挑战。

1 服装图像分类概述

服装图像分类实质是利用图像特征和分类模型来确定服装的类别,按目标任务可以分为服装类别分类(例如款式分类、风格分类、情感分类等)和服装属性分类(例如领型分类、颜色分类等)两种。分类基本流程如图 1 所示,首先对待分类的服装图像进行预处理,然后利用传统图像处理或深度学习方法提取图像特征,获得特征向量,最后将特征向量输入到分类器进行分类,输出服装的类别。待分类的服装图像包含两种:一种是线上服装图像,背景一般为纯色且服装占据图像的绝大部分区域;另一种是人体服装图像,例如买家秀照片,背景复杂、噪声多且服装占图像区域相对较小。

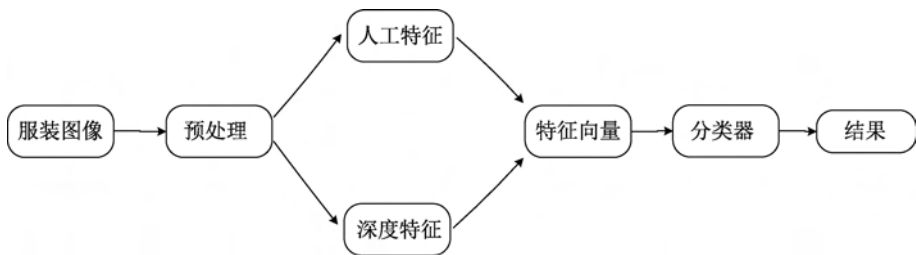


图 1 服装图像分类基本流程

本文对服装图像分类的技术框架进行了总结,技术框架如图 2 所示。传统图像内容方法的图像特征包括全局特征和局部特征,常用分类模型分有支持向量机模型(Support vector machine, SVM)、极限学习机模型(Extreme learning machine, ELM)、随机森林模型(Random forest, RF)等。深度学习方法的图像特征根据提取深度不同分为浅层特征、中层特征以及深层特

征,学习方式分为有监督、半监督和无监督三种,常用的深度网络模型主要有卷积神经网络(Convolutional neural networks, CNN)^[15]、深度信念网络(Deep belief network, DBN)^[16]以及循环神经网络(Recurrent neural network, RNN)^[17]。与传统图像内容方法不同,深度学习方法是一种端对端网络,一般图像特征的提取与分类模型为一个整体。

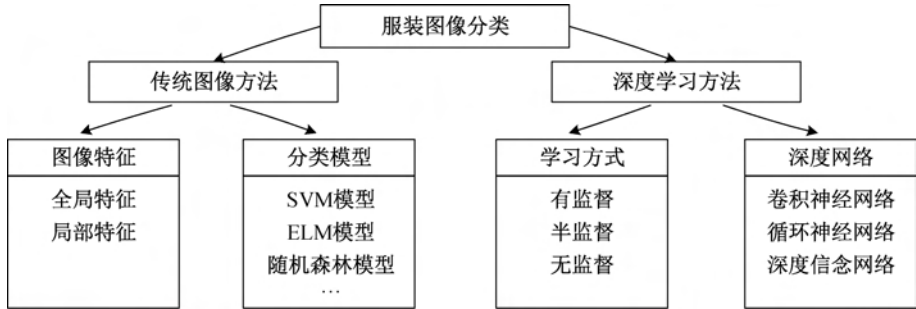


图 2 服装图像分类技术框架

服装图像分类方法的常用评估指标有准确率 (Accuracy)^[4]、Top3 准确率 (Top3 accuracy, Top3)^[18]、精确度 (Precision)^[19]、召回率 (Recall)^[20] 和均值平均精确度 (mean average precision, mAP)^[21] 等。

2 基于传统图像内容的服装分类方法

在早期服装图像分类研究中,如何提取图像特征、提取什么样的特征、提取一种或多种特征均由人工设定。提取方法主要使用数字图像处理和模式识别技术。服装图像特征包括全局和局部两类特征。

2.1 基于全局特征的服装分类

2.1.1 基于形状特征的服装分类

形状特征反映服装的整体结构信息,主要用于识别服装的款式,服装分类领域常用的形状特征提取方法有傅里叶描述子、几何不变距等。傅里叶描述子是运用极其广泛的形状特征之一,其原理是物体外部形状一般为一条闭合曲线,曲线上坐标变化为一个周期函数可用傅里叶级数展开,有计算较方便、速度快、轮廓描述能力强的特点。李东等^[22]提出了基于傅里叶描述子的服装款式分类方法,这种方法优势在于速度快,但是要求更准确的边缘检测算子;An 等^[23]提出了小波傅里叶描述子的服装款式分类方法,小波傅里叶描述子是傅里叶描述子的扩展,优点是支持多分辨率检测,但图像特征之间的匹配时间较长,为了提高匹配速度,该文献进行了两个方面的改进:使用了线性判断分析 (Linear discriminant analysis, LDA) 对特征向量进行降维,选择更快的分类器—ELM 模型。这类仅基于形状特征的分类方法显然会受到形状特征的诸多限制,可适用分类任务范围狭小,对服装的功能性分类(即帽子、上衣、裤子以及鞋子等)效果好,而对服装外形区分不明显的分类任务效果差;同时,当衣服出现折叠扭曲等变形情况时,分类准确度难以保证。

2.1.2 基于颜色特征的服装分类

颜色特征是一种基于像素点描述整个图像色彩信息的特征,通过统计图像中的颜色值提取,是应用

极为广泛的视觉特征,服装分类领域常用的颜色特征提取方法有颜色直方图、颜色距^[24]等。颜色直方图是一种常见的颜色特征,它统计全局图像像素点的色彩值来表达颜色的分布情况,即表示不同颜色在图像中比例,优点是对图像平移、旋转具有鲁棒性。Gao 等^[25]提出了基于颜色特征的服装颜色分类方法,目标任务是识别服装颜色,显然只需提取颜色特征即可,而提取一种颜色空间不足以抵抗光线变换,多种颜色空间直方图拥有更好地识别能力,该方法融合了 4 种颜色空间 (RGB 颜色空间、HSV 颜色空间等) 的直方图进行分类,研究结果显示,该方法对服装颜色分类有一定程度的提升。由于颜色特征是统计的方式,无法描述服装的颜色分布情况,且对尺度变化敏感,所以该方法一般应用于固定尺度以及色彩跨度大的服装分类任务。

2.1.3 基于纹理特征的服装分类

纹理特征是一种反映服装图像表面特性的特征,通过像素和空间邻域的灰度分布情况来描述图像纹理,具有旋转不变性和良好的抗噪性能。服装图像在某些情况下会出现遮挡、变形等,给仅基于形状特征识别的方法带来一定挑战,而纹理特征对于这种干扰具有较强健壮性。服装分类领域常用的纹理特征提取方法有灰度共生矩阵、局部方向模式 (Local derivative pattern, LDP) 以及局部二值模式 (Local binary patterns, LBP)^[26] 等。Thewsuwan 等^[27]提出基于两种纹理特征 (LBP 和 Gabor 变换) 的服装款式分类,与颜色直方图的统计方式不同,LBP 计算的是每个灰度像素点与周围灰度像素点的关系,通过固定大小邻域内产生的二进制数来表示纹理信息,使其对光线变化具有鲁棒性。纹理特征通过统计服装图像局部重复出现的方式来描述图像,具有良好的旋转不变性和抗噪能力。采用这种方法,可能难以区分局部纹理信息不规则的服装,且当图像尺度不一带来的分辨率改变,有可能影响准确度,纹理特征对侧重于面料方向的分类任务表现较好。

2.1.4 基于多种全局特征的服装分类

以上方法均只提取单一类型全局图像特征进行分类,这类方法存在太多限制难以保证准确率,表现在两个方面,一方面要求服装类别间的区分点突出,如形状、颜色亦或纹理差异性大;另一方面,对服装图像实验数据有较高要求—分辨率统一,光照充足等,为了适应复杂环境下的分类任务,同时扩大分类任务适用范围,需要融合多种全局特征的方法。Yamaguchi 等^[20]提出一种基于颜色直方图和 Gabor 小波的服装款式分类;Kalantidis 等^[28]提出一种基于 LBP 和颜色特征的服装款式分类;Zheng 等^[29]同样提出基于颜色直方图和 Gabor 小波的视频行人服装分类,该文献以行人服装款式分类为目标任务,行人场景极为复杂,服装所在的环境不定,服装款式多种多样,款式的区分不能仅凭一种特征详尽描述,服装款式区分的要素从三种图像特征上考虑,利用图像特征进行一一对应表达:形状特征—结构、颜色特

征—元素、纹理特征—质地;Zhang 等^[30]提出基于灰度共生矩阵和颜色特征的服装情感分类理论,服装情感信息在质地与色彩上均有所体现,例如黑色皮质服装更多表达人一种沉稳冷静的感情色彩,纹理特征和颜色特征的组合方式有助于提高表达服装情感能力;此外,Hidayati 等^[19]利用多种全局图像特征对含有细粒度的服装款式分类取得了超越深度学习方法的效果,其框架如图 3 所示,该方法首先利用人体姿势估计得到人脸、躯干、手臂和腿部等人体躯干部分,然后提取颜色、纹理等特征识别局部风格元素,包括领型、图案、袖长等,最后融合各个局部特征分类 Formal shirt、Henley shirt、Informal shirt、Long-sleeved T-shirt、Polo shirt、Spaghetti shirt、Tank top、T-shirt 八个上装细粒度类别,同样的下装也包括八个类别,最后分类精准度为 88.76% 超越了深度学习特征的 62.58%,但该方法的各种局部特征需要人工设计提取,费时费力,融合后的特征维度可能较高。

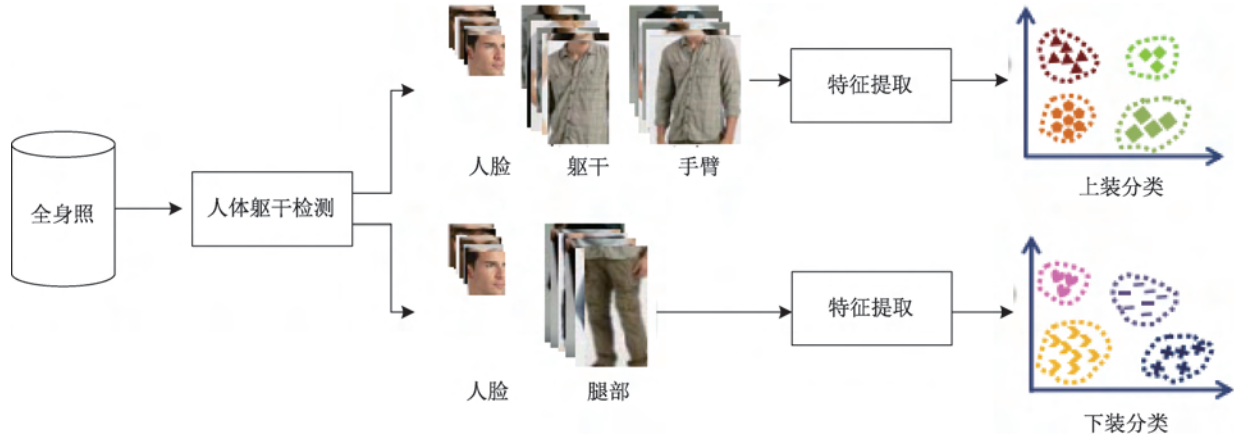


图 3 服装款式分类方法^[19]

2.2 基于局部特征服装分类

全局特征主要描述的是服装整体,所以对服装整体信息较敏感而对局部信息不敏感,然而在某些情景下从图像中获取的信息有限,虽然不一定完整,但易提取的服装局部信息较多,不易受到形变、光照等因素影响,仅提取一定量的局部特征就可以完成分类。稳定的局部特征对服装图像的光照、形变、拍摄角度、镜头缩放等干扰有较强的鲁棒性,因此得到了广泛应用。常用的局部特征尺度不变特征变换(Scale-invariant feature transform, SIFT)^[31]、加速鲁棒特征(Speeded up robust features, SURF)和方向梯度直方图(Histogram of oriented gradient, HOG)等。

SIFT 特征也称为尺度不变特征,具有尺度不变性,且对旋转、拍摄角度均具有良好鲁棒性,因而

成为使用最广泛的局部特征之一。但这种特征计算复杂,不依靠硬件加速难以达到实时性,在实时性要求高的服装分类任务上不适用。Di 等^[32]提出一种基于 SIFT 特征的服装分类方法,该方法利用 SIFT 特征构建词包特征,对多种服装属性进行分类,实验结果显示,与使用全局特征相比,准确度取得了提升;Huo 等^[33]在针对民族服装分类任务上融入 SIFT 特征,准确性也得到了提高;Chen 等^[34]采用的特征中融入了 SIFT 特征,取得较好的分类效果。

当 SIFT 检测的特征点较多时,整个过程中的计算量变大、速度变慢,针对这个问题,借鉴 SIFT 特征的设计思路, SURF 特征继而被提出。SURF 特征运用积分图和海森矩阵行列式的特征点检测方法提高计算速度。Surakarin 等^[35]提出一种基于

SURF 特征和纹理特征的服装款式分类方法,采用的纹理特征对光线具有鲁棒性,但其他方面表现一般,该方法加入 SURF 特征,以增强特征的抗干扰能力。另外其他文献^[36-37]采用了类似的方法。

HOG 特征是常见的局部特征,与前两种局部特征不同,它对光线变化具有较强鲁棒性,但不具备旋转、尺度不变性。HOG 特征通过计算图像中成块像素梯度方向直方图提取特征,可以较好地描述物体外形,找出服装在图像中的位置,基于该特征的分类方法更偏向形状方向的服装分类任务,对于那种有层次感、存在遮挡、噪声多的场景表现可能不理想,如识别杂物间中的服装。Zhang 等^[38]提出了一种基于 HOG 的服装款式分类方法,该研究中服装图像均来自天猫买家秀类的正面照,场景复杂度较低,分类准确率较高;Li 等^[39]提取服装图像的 HOG 特征,构建字典学习进行服装属性分类,因为在稀疏矩阵和字典重建过程中丢失的信息主要是噪声,所

以基于稀疏字典学习的方法有一定的去噪能力;Lorenzo-Navarro 等^[40]提出了一种服装属性分类方法,结果表明 HOG 特征准确率高于其他全局特征;类似的研究见文献^[41-42]。

2.3 小 结

上文介绍了基于传统图像内容的服装分类方法,各种人工图像特征各有所长,在同种分类任务中表现不尽相同。传统图像特征的优缺点分析结果见表 1。但随着服装行业的发展,基于传统图像内容的服装分类方法的缺点渐渐凸显。首先,随着服装类别不断增多,分类任务会变得多种多样,面对复杂的服装分类任务传统特征难以详尽描述;其次,图像数量也不断增多,当分类大量服装图像时,预处理、描述、匹配等过程耗费太多时间。总而言之,基于传统图像特征分类准确度严重依赖特征的选择,特定的分类任务应视情况而定的选择特征、组合特征,才能获得较高的分类准确率。

表 1 传统图像特征分类方法的对比与分析

特征类别	图像特征	文献	分类任务	数据集	场景复杂度	评价指标	优点	缺点	适用场景
全局特征	单一特征	文献[22]	款式分类	线上图像	低	Accuracy95%	特征提取方便、直观	仅从一个角度对服装描述,适用范围小	图像完整,特征区分度高
		文献[23]	设计图款式分类	线上图像	低	Accuracy100%			
		文献[25]	颜色分类	VIPeR ^[43]	高	Accuracy96%			
		文献[27]	款式分类	摄像机拍摄	中	Accuracy78%			
	多种全局特征	文献[20]	款式分类	Fashionista ^[20]	中	Recall69%	可从多个角度对服装进行描述	多种特征提取难度大,特征维度高	图像完整,类别较多
		文献[28]	款式分类	Fashionista	中	—			
		文献[29]	款式分类	Fashionista	高	—			
		文献[19]	款式分类	线上图像	中	Precision88%			
局部特征	尺度不变特征	文献[32]	属性分类	线上图像	低	Accuracy40%~86%	对尺度、光线和视角变化不敏感	特征点过多时,匹配时间长	存在遮挡、视角不定等复杂环境下的识别
		文献[33]	民族服装分类	线上图像	高	Accuracy78%			
		文献[34]	属性分类	线上图像	中	Accuracy55%~92%			
	加速鲁棒特征	文献[35]	款式分类	线上图像	中	Precision64%	具有 SIFT 的优点且计算速度块	图像尺度和旋转变化鲁棒性比 SIFT 强	复杂环境下识别,实时分类
		文献[36]	款式分类	线上图像	中	Precision73%			
		文献[37]	款式分类	ACS ^[37]	中	Accuracy41%			
	方向梯度直方图	文献[38]	款式分类	线上图像	中	—	对光线变化具有鲁棒性,很好捕捉外形特征	难处理遮挡、背景复杂情况;需统一尺度	侧重于服装外形的分类任务
		文献[39]	属性分类	线上图像	高	Precision54%			
		文献[40]	属性分类	线上图像	中	Accuracy78%~86%			

3 基于深度学习的服装分类方法

随着近年来深度学习的兴起,深度学习在各个领域都取得了突破性进展,完成了许多以往解决不了的任务。深度学习也开始在服装图像分类领域崭露头角,出现了大量基于深度学习的服装分类方法。

3.1 基于卷积神经网络的服装分类

深度学习中的卷积神经网络^[15]适合图像相关的任务,如图像分类、图像分割及图像检索等任务,

与传统方法不同,深度卷积网络的特征提取和模型训练为一体,基本网络结构由输入层、卷积层、池化层和全连接层组成(图 4),整体可以看成是一个非线性函数的组合,不同层的函数有着不同的作用。它的优点在于局部区域感知和权值共享,这样的方式可以减少神经网络训练需要的参数数量,加速训练。训练后的图像特征分为浅层特征、中层特征和深层特征,常见的深度卷积模型有 AlexNet^[44]、VGG-NET^[45]、Google-Net^[46]以及 ResNet^[47]等。

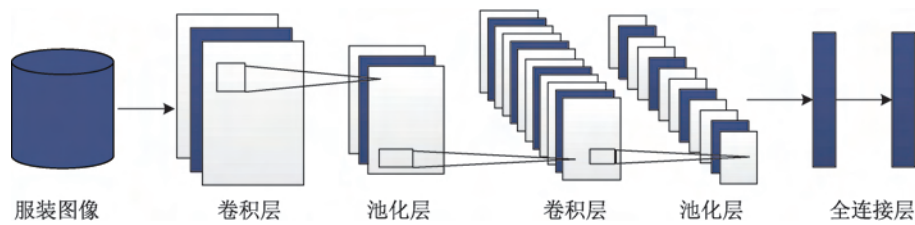


图4 卷积神经网络基本结构

Nawaz 等^[48]提出一种基于 Inception 模型和优化算法的民族服装分类方法,该方法设计了 CNN 网络结构,加入了 Inception 模块,以减少计算量提高特征表达能力,同时还采用梯度优化均方根反向传播(Root mean square prop, RMSProp)方法,实验准确率为 89.22%。Cychnerski 等^[49]对比了 SqueezeNet^[50]和 ResNet 两种网络的服装图像分类结果,结果表明小型 CNN 网络准确度不如一般网络;同时对服装跨域问题进行了改进,提高模型泛化能力,准确度在 70%~81%之间。Dong 等^[51]加入空间金字塔池化(Spatial pyramid pooling, SPP)以解决 CNN 需要固定图像输入尺度的问题。由于生活中的服装图像尺寸不尽相同,而通常 CNN 最后一层的卷积与全连接层之间的输入输出固定,导致需要对输入图像进行缩放或裁减才能作为网络输入,最后准确率为 79.5%。Li 等^[52]提出了一种改进的卷积神经网络方法,以解决数据不平衡问题。Ivanov 等^[53]针对特定服装分类任务,采用经过调整的 CNN 模型参数,获得了优于 SIFT 特征和 SURF 特征的结果,准确率为 84%。Chen 等^[54]采用不同的 CNN 网络结构进行服装分类实验,均取得良好的结果,最高准确率为 92.02%。类似的研究见文献^[55-58]。Liu 等^[18]提出一种基于 VGG-16 和关键点池化的 FashionNet 的服装款式与属性分类方法,该研究收集了 80 万张服装图像建立了数据集 DeepFashion。FashionNet 框架如图 5 所示,fc7_fusion 特征向量有两个输入管道,分别是来自 fc6_global 的全局特征和 fc6_local 的局部池化特征,另外,pool5_local 特征图通过对每个预测的关键点坐标周围信息进行最大池化来获得,关键点坐标回归和可见与否的预测由 fc7_pose 输出。

FashionNet 的损失计算包含有服装款式分类、服装属性分类以及关键点坐标回归等损失,其中关键点坐标损失 L_{land} 可用下式计算:

$$L_{\text{land}} = \sum_j^D \|v_j \times (\bar{\varphi}_j - \varphi_j)\|_2^2,$$

其中: D 为训练样本数目; v_j 为关键点可见值; $\bar{\varphi}_j$

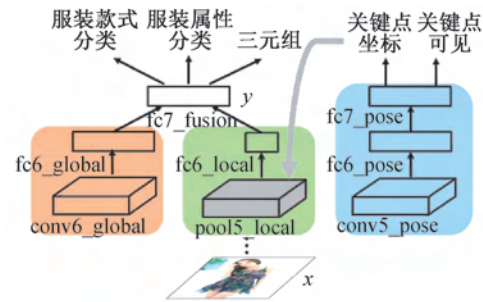


图5 服装款式与属性分类方法^[18]

为关键点真实坐标值; φ_j 为关键点预测坐标值。

由上述文献的准确率可看出,CNN 网络在服装分类领域的表现非常好,并且完成了对于传统图像内容方法需要大量工作量的任务,主要体现在: CNN 可以直接将图像信息输入网络获得结果,省去了基于传统图像内容的预处理和特征选择过程。但是一个具有良好分类能力的 CNN 模型,需要大量准确的服装标注信息来训练,数据太少或网络深度不够会导致过拟合和欠拟合问题。另外,由于池化层的特点,CNN 对服装空间位置变化不敏感,例如服装图像中某个图案或者拉链的位置变化对输出结果不会造成太大影响,但这种位置变化可能导致服装风格完全不一样,因此对侧重于空间位置变化的服装分类任务的效果可能不理想。

3.2 基于循环神经网络的服装分类

循环神经网络属于记忆型深度学习模型,在处理与时序、上下关系紧密任务上有突出表现,例如语音识别、文字情感分析、机器翻译等领域应用广泛。CNN 在处理时序模式的任务时表现一般,因为输入输出相对独立,RNN 不仅会输入本次数据,还会加入之前记忆数据一起输出结果。Wang 等^[59]提出一种基于双向卷积循环神经网络的服装关键点检测与款式属性分类方法,该方法首先使用 VGG-16 得到 conv4 layer 的卷积特征图,再借助循环神经网络的特点和服装关键点的对称关系,对关键点位置的进行修正,修正过程如图 6^[59]所示。将修正后的关键点信息做平均池化处理得到注意力特征图与卷积特征图做乘积进行更新:

$$\mathbf{G}_c^L = \mathbf{A}^L \times \mathbf{F}_c,$$

其中： $\mathbf{G}_c^L$ 为修正后的特征图； $\mathbf{A}^L$ 为 28×28 的注意力特征图； $\mathbf{F}_c$ 为原 conv4 layer 卷积特征图； c 为

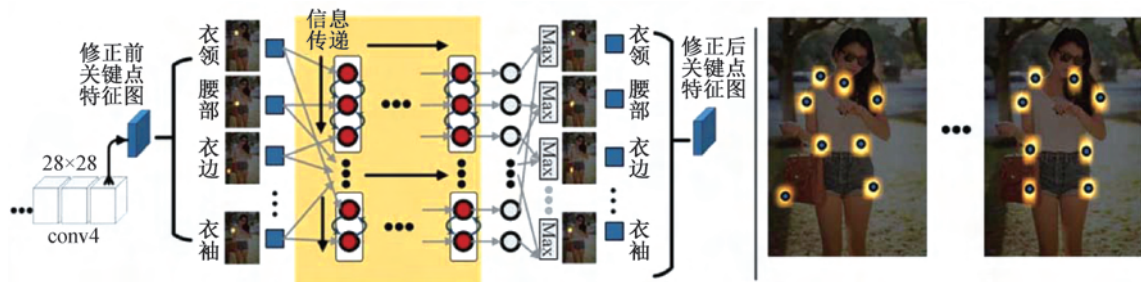


图 6 关键点修正过程^[59]

3.3 基于深度信念网络的服装分类

深度信念网络是一种概率生成模型，深度网络模型的初始参数选择对模型的训练存在一定的影响，DBN 可以为网络提供一个更好的初始参数，DBN 过程分为两步：第一步，通过显层（输入层）与隐层之间逐层无监督学习初始权重，然后计算显层和隐层神经元被激活的概率分布，使用能量函数作为目标函数，经过逐层训练优化后从而赋予整个网络一个较好的参数值；第二步，经过预训练的模型加入数据标签进行有监督的学习。Lin 等^[60]提出一种基于深度信念网络的服装款式分类方法，该方法首先从线上爬取十类服装款式，经过无监督训练后再进行有监督的学习，得到了较好的表现。DBN 的训练过程包含了无监督学习和有监督学习，由于无监督的学习方式使模型在进行有监督学习之前已具备一定的提取特征能力，因此在缺少标注数据的情况下可提高模型的提取特征能力；缺点是需要固定输入服装图像尺寸，而且如果进行大规模的训练 DBN 算法复杂度且过高时间长。

3.4 基于迁移学习的服装分类

通常一个具有良好分类能力的深度学习模型需要大量服装图像进行训练，这样巨量的训练数据获取成为阻碍服装分类发展的难点。某些特定服装分类任务的服装图像很少，甚至仅有几百或几千张，远远不能满足训练的要求，若直接使用少量数据训练则会导致模型过拟合。迁移学习是解决深度学习数据集稀少的常用方法，其一般过程为：首先将模型在源领域中进行一定的训练，然后使用目标域进行二次微调训练，源领域的数据充足，目标域数据稀少，实际上是把一个领域学习的知识迁移至另一个领域，提高了模型的泛化能力。

Eshwar 等^[61]提出一种基于迁移学习的服装图

512 个特征图的数量。采用这样的方式构建了一种注意力机制，从而提高分类准确度。该方法利用关键点之间的连接关系需要较多监督信息和计算量。

像分类方法，该方法使用 GoogLeNet 作为基础特征提取网络，替换并重新训练原全连接层与 softmax 分类层，取得了不错的分类结果，平均准确率为 98%。Lao 等^[62]使用预训练好的 AlexNet 网络进行微调，对服装款式和属性进行分类；Chen 等^[63]在大型数据集上预训练微调后实现服装款式分类；Seo 等^[64]预训练 GoogleNet 后，对收集 1000 左右的人工标注服装数据进行微调，然后进行服装属性分类。

迁移学习有效解决了一些服装分类任务数据稀少的问题，扩大了深度学习适用范围，但仍存在不足，主要表现为：预训练域与目标域的相似度存在依赖关系，若相似度低可能导致欠适配的情况，甚至可能会比不迁移的时候表现要更差，两域之间相似度高则模型分类效果较好，这需要研究人员考量。

3.5 基于弱监督的服装分类

迁移学习一定程度解决了数据稀少方面的问题，但其实从本质上看是一种跨域的学习方式，跨域学习的时候两域之间的差异会阻碍模型学习能力，弱监督学习作为另一种解决方法在深度学习应用广泛，与迁移学习不同的是，弱监督不会存在跨域问题，“弱”表示数据标注信息可信度不是很高，但也可用于学习。深度学习模型的训练需要大量强标注信息，可以看出，对数据上的要求体现在“量”和“强”两方面。在目前互联网电商行业发达的时代，从网上获取大量服装图像较为容易，“量”的任务从而得以解决。如何获得强标注、大量的数据人工标注是非常困难的，但获得弱标注较为容易，例如线上服装产品页面通常含有与服装对应的文字信息，可以提取文字中关键字作为图像的标注。

Corbiere 等^[65]从线上爬取大量的服装图像及文字信息（如服装名称、类别、描述），并对文字信息用文本处理技术抽取关键字作为服装的标注。另

外,为了加快训练速度,在公开数据集 ImageNet 上预训练 ResNet50 模型初始权重。Inoue 等^[21]提出了一种基于少量人工标注数据的服装分类方法,对网上获取的服装图像和文字信息进行文本技术处理后,依然存在噪声信息,这给模型的训练带来负面影响。为减少噪声信息有助于提高分类效果,该方法将少量数据人工清洗后,输入清洁网络^[66]进行训练获得降噪能力,再输入剩余数据降噪。Xiao 等^[67]提出了一种基于噪声概率模型的服装分类方法,该研究显示,线上的文字信息中存在无明确的类别标签或标签信息存在人为主观误差,对分类结果有影响,为此,该方法采用一种噪声概率模型以验证分类结果的正确性,这可以理解为一种后验的纠错机制,该方法不仅输出真实标签,而且输出错误分类的概率。

表 2 深度学习分类方法的对比与分析

学习方式	文献	分类任务	数据集	场景复杂度	评价指标和结果	优点	缺点	适用场景
卷积神经网络	文献[48]	民族服装分类	线上图像	低	Accuracy89%	权值共享参数较少,具有一定的平移、尺度不变性	需要大量已标注数据,对空位置信息不敏感	丰富的已标注服装数据
	文献[49]	属性分类	线上图像	中	Accuracy70%~81%			
	文献[51]	风格分类	线上图像	低	Accuracy79%			
	文献[53]	款式分类	ACS	中	Accuracy84%			
	文献[54]	款式分类	线上图像	中	Accuracy92%			
	文献[18]	款式和属性分类	DeepFashion ^[18]	中	Top382%			
深度信念网络	文献[60]	款式分类	线上图像	中	Accuracy98.75%	较好的初始参数;无监督的方式	图像尺度固定;数据量大,训练时间长	服装数据量适中,人工标注少
递归神经网络	文献[59]	款式分类	DeepFashion	中	Top390%	权值共享参数较少,具有记忆能力	常见的梯度消失和爆炸问题	需要时序上的分类任务
迁移学习	文献[61]	款式分类	线上图像	低	Accuracy98%	需要的服装数量小;提高模型泛化能力	源域与目标域的差异阻碍模型学习	服装训练数据集少
	文献[62]	属性分类	ACS	中	Accuracy74%			
	文献[63]	款式分类	ACS	中	Accuracy59%			
	文献[64]	风格分类	线上图像	中	Accuracy62%			
弱监督学习	文献[65]	款式分类	DeepFashion	中	Top386%	数据集收集方便;无需标注或少量标注信息,人工标注成本低	需要文本处理技术;文本中的噪声影响模型学习	服装训练数据集少,从线上获得服装数据较为容易
	文献[21]	属性分类	Fashion144k ^[69]	高	mAP 64%			
	文献[67]	款式分类	线上图像	中	Accuracy78%			
	文献[68]	风格分类	Fashion144k	高	Accuracy75%			

4 面临的挑战及发展方向

从目前的研究情况来看,分类任务以款式分类和属性分类为主,还融入了某些特定的分类任务,例如民族服装分类等,总体趋势向着更复杂的实际场景分类任务发展。在诸多款式分类文献中,分类任务的类别数量不同难度也不一样。通常类别数量越多,分类难度越大,因为类别内会存在一些细粒度类别。无论是基于传统图像内容还是基于深度学习的

Simo-Serra 等^[68]提出了一种基于弱标签和度量学习的服装分类方法。综上所述可以看出,基于弱监督学习服装分类优点是不需要人工标注或仅需少量标注,缺点是需要额外的文本处理过程;同时弱标注中的噪声对模型学习存在负面影响。

3.6 小 结

以上介绍了一些基于深度学习模型的服装分类的方法,从总体上可以看出,这些方法以卷积神经网络为主,相比于传统图像内容方法,分类准确度有了明显提升,且分类任务更偏向于实际应用场景;从单项研究看,学者们针对输入图像尺度不一、服装数据集稀少、模型泛化能力弱等问题进行了改进研究,取得了一定成果。各类基于深度学习的服装分类优缺点分析见表 2。

服装分类方法,都已取得了一定的成果,但该领域的研究还处在一个正在发展的阶段,技术尚未完全成熟,还存在诸多领域难点和挑战需要解决,需要探索新的发展方向。

4.1 面临的挑战与难点

a)服装定位不准确。服装定位主要用于复杂场景下的分类任务定位工作,如若将整个含有人和复杂背景的服装图像输入到网络,会严重影响分类性能,所以需要高准确度的服装定位技术。在基于传

统图像内容的服装分类研究中,主要依靠人脸识别^[35]和人体姿态分析技术^[29,34],这类方法会出现目标框过大或过小的情况,过大使得背景噪声多,过小使得一些服装区域被拆剪掉,而且采用人脸识别来确定服装位置存在一定的盲目性;在基于深度学习的服装分类研究中,主要依靠区域推荐网络^[70-74]。Cychnerski 等^[49]对区域推荐网络进行了相关实验,但准确度和速度有待提高。

b)添加新类别困难。服装时尚行业变化日新月异,服装类别的迭代速度非常快,为了迎合行业发展趋势,研究可新增分类类别的方法具有实际意义。目前无论是基于传统图像技术,还是基于深度卷积模型的方法,均无法在原有模型基础上对新类别进行识别。当出现新种类时,需要输入所有服装图像数据重新训练模型,随着种类的不断增多,图像数量急剧上升,大数据时代海量的图像数据使得模型的训练越来越困难。虽 Kumar 等^[55]提出的多层次方法可以初步解决添加新的服装类别,但该方法只能将新类别加在顶层,还不是一个完善的解决方法。

c)如何选择特征。图像特征是解决分类任务的基石,使用不同的图像特征直接影响服装分类任务的准确度,对于不同的分类任务,图像特征选择也应不一样,如何有效组合这些特征是难点。基于传统图像技术的分类效果依赖于特征设计人员的相关知识和经验,非常考验人员对图像特征的理解;基于深度卷积特征的方法通常采用深层次语义特征进行分类,一般使用网络中的最后一个全连接层,该层中神经元是经过一系列卷积池化操作的高度聚合值,卷积池化会丢失图像的细节信息,而对于某些分类任务来说,这些信息非常重要,如在细粒度服装分类中浅层或中层的卷积特征效果更好。

d)数据集稀缺。数据集的获取是训练模型的第一步,获得大量含有完整标注信息的服装数据非常困难,当前服装数据的来源有两种方式:一种是使用已公开的数据集;另一种是利用爬虫爬取电商服装网页中的信息。但这两种方式并不能完全解决数据集稀缺的问题,因为公开数据集类别数量有限且一般不会扩充新的类别,而且通用的服装类别无法满足对特定的服装图像分类任务的要求。而从线上爬取大量服装图像需要进行人工标注和清理,这又是一项艰巨的任务。

e)类别数量不平衡。已有研究的服装数据集中不同类别图像数量通常是不均衡的,在这种环境下学习得到的模型在测试时会使得结果偏向数量多的种

类,影响准确度。在目前公开服装数据集或自行清理标注的数据集中,一些日常生活服装数量明显多于一些特定的服装,如在 Deepfashion 数据集中女衬衫的图像数量远比滑雪衫的数量要多得多,前者有 24557 张图像,后者仅有 160 张。

f)细粒度识别准确度低。现有的服装图像分类研究的准确度层次不齐,主要体现在粗粒度分类和细粒度分类上。由于粗粒度分类的服装类别之间差异性较大,所以整体上取得了比较好的效果,如对 T 恤、连衣裙、鞋子、帽子等这类穿在人体不同部位的类别准确性接近 100%。但服装的细粒度分类还有较大的提升空间,以往文献对含有细粒度类别的款式分类任务中分类准确度偏低,细粒度分类注重图像中细微的差别,所以分类难度更高,如对绗缝夹克、飞行员夹克、骑士夹克等进行分类。基于深度卷积特征的细粒度分类比普通人脸识别能力强,但与时尚专业的人相比还具有一定差距^[75],普通人依靠纹理和显著差异来做决定,而时尚专业人士会考虑到一些细微的差别。

g)领域依赖性。在定义服装图像的场景复杂度时,将其分为低、中和高三种,“低”表示为白色背景、平铺、无形变,“中”表示为电商服装图像(经过人为 PS 处理),“高”表示为买家秀,在不同场景训练得到的模型通常仅对该场景分类具有适用性,迁移至其他场景会严重影响分类准确度。当前已有文献对领域依赖性的研究较少,均只适用于与训练数据集相同场景下的服装进行识别。

4.2 未来研究方向

a)基于无监督的服装分类。随着时尚产业不断发展,服装种类必然越来越多,已有研究都是采用监督的学习方式,使得增加类别需要重新训练模型,过于繁琐,如能采用无监督自主学习方式似乎可以一定程度上解决拓展类别的问题。此外,无监督学习不需要标注,还解决了大量服装图像标注的问题,无监督自主学习的可行性和有效性已被相关研究证实^[76]。因此,如何拓展模型对新类别识别能力,从图像数据中自动挖掘知识是服装分类领域需要研究的方向。

b)基于细粒度的服装分类。细粒度分类通常是对某大类别下的子类别进行分类,依靠图像中的细微差异,所以细粒度分类要比粗粒度分类难度大得多。当前服装的细粒度分类平均准确度不高,依然存在有一定的提升空间。另外,细粒度分类对检索具有重要作用,因为细粒度分类的结果可以进一

步缩小检索范围,更准确地找到与之相似的服装。

c)可自增数据的服装分类。可自增数据的需求对深度学习有着重要的作用,主要体现在数据过少容易过拟合、服装类别数量不平衡导致分类偏向数量多的一方、新增的类别缺少图像数据等问题上,缺少数据的问题限制了深度学习服装分类的发展,随着近两年深度学习的不断发展,出现了一些可增数据的深度学习网络,例如生成式对抗网络^[77],该网络可以从数据中生成新数据,是否能解决服装领域数据稀少的问题有待研究。

d)基于弱监督的服装分类。大数据时代背景下,这样海量的服装图像数据难以通过人工进行标注,而一般方法都是以强监督的学习方式训练模型,海量标注信息则成为了强监督学习的瓶颈。弱监督学习可以作为突破此瓶颈的力量,从上述有关基于弱监督的服装分类文献来看,弱监督学习得到的模型分类性能不弱于强监督学习,而且平均准确度较高。目前基于弱监督的服装分类方法还处于发展的初级阶段,仍存在上升空间,因此,可以预测未来一段时间内依然会是研究的重点。

e)基于胶囊网络的服装分类。基于卷积神经网络的服装分类经历了一段时期的发展,已取得了不错的表现,但卷积神经网络存在一个明显的缺点,即对服装细节空间位置变化不敏感,例如调整图案、口袋、拉链等风格元素的位置和旋转角度对输出结果影响不大,然而对某些细粒度风格分类任务来说,这些信息的变化极为重要,影响服装的风格决策。近来胶囊网络^[78]渐渐开始受到学者的关注,该网络对空间变化敏感,可以输出位移、旋转等信息,有助于更准确地风格分类。另外,卷积神经网络训练识别一个物体需要多个角度的图像,造成数据集太大,而胶囊网络对姿态信息进行了学习,因此或许可以通过小样本学习模型,解决数据稀少的问题。因此,可以探索基于胶囊网络的服装分类。

5 结束语

服装图像分类技术已经过一段时期的发展,从最初的人工选择性提取图像特征到神经网络自动选取图像特征,准确度不断提升。就当前研究情况看,基于传统图像内容的服装分类方法发展缓慢,而基于深度学习的服装分类方法发展迅速,文献数量较多,原因在于深度学习对分类任务更具广泛性,且相同分类任务的准确度更高。传统图像内容方法也有自身的优势,对数据数量要求较低,当可供使用的数

据稀少时,表现可能优于深度学习技术。

总的来说,服装图像分类仍然是一个极具挑战性的课题,存在诸多可改进的方向。互联网快速发展和硬件性能的不断提升,为深度学习方法提供更多发展可能,可以预见在一定时期内,基于深度学习的服装分类方法是未来的主要发展方向。

参考文献:

- [1] 中国国际电子商务中心研究院. 中国电子商务报告 2016 [R/OL]. (2017-06-14) [2018-12-17]. <http://images.mofcom.gov.cn/dzsws/201706/20170621110205702.pdf>.
- [2] 中国电子商务研究中心. 2015—2016 年度中国服装电商行业报告 [R/OL]. (2016-12-26) [2018-12-17]. <http://www.100ec.cn/zt/fzyxbg/>.
- [3] 卢兴敬. 基于内容的服装图像检索技术研究及实现[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008:1-2.
- [4] 刘聪, 丁贵广. 基于视觉的服装属性分类算法[J]. 微电子学与计算机, 2016, 33(1): 28-33.
- [5] Khurana T, Mahajan K, Arora C, et al. Exploiting texture cues for clothing parsing in fashion images[C]// 2018 25th IEEE International Conference on Image Processing. IEEE, 2018: 2102-2106.
- [6] Wang X, Zhang T. Clothes search in consumer photos via color matching and attribute learning[C]// Proceedings of the 19th ACM International Conference on Multimedia. ACM, 2011: 1353-1356.
- [7] Sun G L, Cheng Z Q, Wu X, et al. Personalized clothing recommendation combining user social circle and fashion style consistency[J]. Multimedia Tools and Applications, 2018, 77(14): 17731-17754.
- [8] Sun L, Aragon-Camarasa G, Rogers S, et al. Single-shot clothing category recognition in free-configurations with application to autonomous clothes sorting[C]// 2017 IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems. IEEE, 2017: 6699-6706.
- [9] Yang M, Yu K. Real-time clothing recognition in surveillance videos[C]// 2011 18th IEEE International Conference on Image Processing. IEEE, 2011: 2937-2940.
- [10] Li A, Liu L, Wang K, et al. Clothing attributes assisted person reidentification[J]. IEEE Transactions on Circuits and Systems for Video Technology, 2015, 25(5): 869-878.
- [11] Kim K J, Park S M, Choi Y J. Clothing identification based on edge information[C]// 2008 IEEE Asia-Pacific Services Computing Conference. IEEE, 2008: 876-880.
- [12] Li B, Lian X C, Lu B L. Gender classification by

- combining clothing, hair and facial component classifiers[J]. *Neurocomputing*, 2012, 76(1): 18-27.
- [13] Nazir M, Majid-Mirza A, Ali-Khan S. PSO-GA based optimized feature selection using facial and clothing information for gender classification[J]. *Journal of Applied Research and Technology*, 2014, 12(1): 145-152.
- [14] Ueki K, Komatsu H, Imaizumi S, et al. A method of gender classification by integrating facial, hairstyle, and clothing images[C]//*Proceedings of the 17th International Conference on Pattern Recognition*. IEEE, 2004, 4: 446-449.
- [15] Lecun Y, Bottou L, Bengio Y, et al. Gradient-based learning applied to document recognition[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1998, 86(11): 2278-2324.
- [16] Salakhutdinov R, Hinton G. An efficient learning procedure for deep boltzmann machines[J]. *Neural Computation*, 2012, 24(8): 1967-2006.
- [17] Hochreiter S, Schmidhuber J. Long short-term memory[J]. *Neural Computation*, 1997, 9(8): 1735-1780.
- [18] Liu Z, Luo P, Qiu S, et al. DeepFashion: Powering robust clothes recognition and retrieval with rich annotations[C]// 2016 the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2016: 1096-1104.
- [19] Hidayati S C, You C W, Cheng W H, et al. Learning and recognition of clothing genres from full-body images[J]. *IEEE Transactions on Cybernetics*, 2018, 48(5): 1647-1659.
- [20] Yamaguchi K, Kiapour M H, Ortiz L E, et al. Parsing clothing in fashion photographs[C]//2012 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2012: 3570-3577.
- [21] Inoue N, Simo-Serra E, Yamasaki T, et al. Multi-label fashion image classification with minimal human supervision[C]// 2017 IEEE International Conference on Computer Vision Workshops. IEEE, 2017: 2261-2267.
- [22] 李东, 万贤福, 汪军. 采用傅里叶描述子和支持向量机的服装款式识别方法[J]. *纺织学报*, 2017, 38(5): 122-127.
- [23] An L, Li W. An integrated approach to fashion flat sketches classification[J]. *International Journal of Clothing Science and Technology*, 2014, 26(5): 346-366.
- [24] Stricker M A, Orengo M. Similarity of color images[C]//*Storage and Retrieval for Image and Video Databases III. International Society for Optics and Photonics*, 1995: 381-392.
- [25] Gao M, Du Y, Ai H, et al. A hybrid approach to pedestrian clothing color attribute extraction[C]//2015 14th IAPR International Conference on Machine Vision Applications. IEEE, 2015: 81-84.
- [26] Ojala T, Pietikainen M, Harwood D. Performance evaluation of texture measures with classification based on Kullback discrimination of distributions[C]//*Proceedings of 12th International Conference on Pattern Recognition*. IEEE, 1994: 582-585.
- [27] Thewsuan S, Horio K. Preprocessing techniques based on LBP and Gabor filters for clothing classification[C]//2016 International Symposium on Intelligent Signal Processing and Communication Systems. IEEE, 2016: 1-6.
- [28] Kalantidis Y, Kennedy L, Li L J. Getting the look: clothing recognition and segmentation for automatic product suggestions in everyday photos[C]//*Proceedings of the 3rd ACM Conference on International Conference on Multimedia Retrieval*. ACM, 2013: 105-112.
- [29] Zheng Q, Chen J, Liang C, et al. Transferring clothing parsing from fashion dataset to surveillance[C]//2017 IEEE International Conference on Acoustics, Speech and Signal Processing. IEEE, 2017: 1667-1671.
- [30] 张海波, 黄铁军, 刘莉, 等. 基于支持向量机的面料图像情感语义识别[J]. *天津工业大学学报*, 2013, 32(6): 23-27.
- [31] Lowe D G. Distinctive image features from scale-invariant keypoints[J]. *International Journal of Computer Vision*, 2004, 60(2): 91-110.
- [32] Di W, Wah C, Bhardwaj A, et al. Style finder: fine-grained clothing style detection and retrieval[C]//2013 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition Workshops. IEEE, 2013: 8-13.
- [33] Huo P, Wang Y, Liu Q. A part-based and feature fusion method for clothing classification[C]//*Pacific Rim Conference on Multimedia*. Springer, 2016: 231-241.
- [34] Chen H, Gallagher A, Girod B. Describing clothing by semantic attributes[C]//*European Conference on Computer Vision*. Springer, 2012: 609-623.
- [35] Surakarin W, Chongstitvatana P. Predicting types of clothing using SURF and LDP based on bag of features[C]//*International Conference on Electrical Engineering/Electronics*. IEEE, 2015: 1-5.
- [36] Surakarin W, Chongstitvatana P. Classification of

- clothing with weighted SURF and local binary patterns [C]//2015 International Computer Science and Engineering Conference. IEEE, 2015: 1-4.
- [37] Bossard L, Dantone M, Leistner C, et al. Apparel classification with style [C]// Asian Conference on Computer Vision. Springer, 2012: 321-335.
- [38] Zhang J, Liu L, Huang D, et al. Clothing co-segmentation based on HOG features and E-SVM classifier [C]//2016 6th International Conference on Digital Home. IEEE, 2016: 16-19.
- [39] Li Z, Li Y, Tian W, et al. Cross-scenario clothing retrieval and fine-grained style recognition [C]//2016 23rd International Conference on Pattern Recognition. IEEE, 2016: 2912-2917.
- [40] Lorenzo-Navarro J, Castrillón M, Ramón E, et al. Evaluation of LBP and HOG descriptors for clothing attribute description [C]//International Workshop on Video Analytics for Audience Measurement in Retail and Digital Signage. Springer, 2014: 53-65.
- [41] 纪娟, 秦珂, 杨若瑜. 基于 HOG 和几何特征的服装细节要素识别与分类 [J]. 图学学报, 2016, 37(1): 84-90.
- [42] Sun G L, Wu X, Peng Q. Part-based clothing image annotation by visual neighbor retrieval [J]. Neurocomputing, 2016, 213: 115-124.
- [43] Satta R, Pala F, Fumera G, et al. People search with textual queries about clothing appearance Attributes [M]. Springer, 2014: 371-389.
- [44] Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton G E. ImageNet classification with deep convolutional neural networks [C]//Advances in Neural Information Processing Systems 25 (NIPS 2012). NIPS, 2012: 1097-1105.
- [45] Simonyan K, Zisserman A. Very deep convolutional networks for large-scale image recognition [EB/OL]. (2015-04-10) [2018-12-17]. <https://arxiv.org/abs/1409.1556>.
- [46] Szegedy C, Liu W, Jia Y, et al. Going deeper with convolutions [C]//2015 the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, IEEE, 2015: 1-9.
- [47] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for image recognition [C]//2016 the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2016: 770-778.
- [48] Nawaz M M T, Hasan R, Hasan M A, et al. Automatic categorization of traditional clothing using convolutional neural network [C]//2018 IEEE/ACIS 17th International Conference on Computer and Information Science. IEEE, 2018: 98-103.
- [49] Cychnerski J, Brzeski A, Boguszewski A, et al. Clothes detection and classification using convolutional neural networks [C]//2017 22nd IEEE International Conference on Emerging Technologies and Factory Automation. IEEE, 2017: 1-8.
- [50] Iandola F N, Han S, Moskewicz M W, et al. Squeezenet: alexnet-level accuracy with 50x fewer parameters and <0.5 mb model size [EB/OL]. (2016-11-04) [2018-12-17]. <https://arxiv.org/abs/1602.07360>.
- [51] Dong C Y, Shi Y Q, Tao R. Convolutional neural networks for clothing image style recognition [C]//2018 International Conference on Computational, Modeling, Simulation and Mathematical Statistics. Pennsylvania: DEStech Transactions on Computer Science and Engineering, 2018: 592-597.
- [52] Li R, Mao Y, Ahmad I, et al. Improving deep convolutional neural networks for real-world clothing image [C]//2017 13th International Conference on Natural Computation, Fuzzy Systems and Knowledge Discovery. IEEE, 2017: 837-843.
- [53] Ivanov A Y, Borzunov G I, Kogos K. Recognition and identification of the clothes in the photo or video using neural networks [C]//2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering. IEEE, 2018: 1513-1516.
- [54] Chen L, Han R, Xing S, et al. Research on clothing image classification by convolutional neural networks [C]//2018 11th International Congress on Image and Signal Processing. IEEE, 2018: 1-5.
- [55] Kumar S, Zheng R. Hierarchical category detector for clothing recognition from visual data [C]//2017 IEEE International Conference on Computer Vision. IEEE, 2017: 2306-2312.
- [56] 张振焕, 周彩兰, 梁媛. 基于残差的优化卷积神经网络服装分类算法 [J]. 计算机工程与科学, 2018, 40(2): 354-360.
- [57] 包青平, 孙志锋. 基于度量学习的服装图像分类和检索 [J]. 计算机应用与软件, 2017, 34(4): 255-259.
- [58] Dong Q, Gong S, Zhu X. Multi-task curriculum transfer deep learning of clothing attributes [C]//2017 IEEE Winter Conference on Applications of Computer Vision. IEEE, 2017: 520-529.
- [59] Wang W, Xu Y, Shen J, et al. Attentive fashion grammar network for fashion landmark detection and clothing category classification [C]//2018 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2018: 4271-4280.

- [60] Lin X, Peng L, Wei G, et al. Clothes classification based on deep belief network [C]//2016 3rd International Conference on Informative and Cybernetics for Computational Social Systems. IEEE, 2016: 87-92.
- [61] Eshwar S G, Gautham G P J, Rishikesh A V, et al. Apparel classification using convolutional neural networks[C]//2016 International Conference on ICT in Business Industry & Government. IEEE, 2016: 1-5.
- [62] Lao B, Jagadeesh K. Convolutional neural networks for fashion classification and object detection [EB/OL]. [2015-09-07]. http://cs231n.stanford.edu.cn/reports/blao_kjag_cs231n_finalpaperfashionclassification.pdf.
- [63] Chen J C, Liu C F. Deep net architectures for visual-based clothing image recognition on large database[J]. Soft Computing, 2017, 21(11): 2923-2939.
- [64] Seo Y, Shin K S. Image classification of fine-grained fashion image based on style using pre-trained convolutional neural network [C]//2018 IEEE 3rd International Conference on Big Data Analysis. IEEE, 2018: 387-390.
- [65] Corbière C, Ben-Younes H, Ramé A, et al. Leveraging weakly annotated data for fashion image retrieval and label prediction [C]// 2017 the IEEE International Conference on Computer Vision Workshops. IEEE, 2017: 2268-2274.
- [66] Veit A, Alldrin N, Chechik G, et al. Learning from noisy large-scale datasets with minimal supervision [C]// 2017 the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2017: 6575-6583.
- [67] Xiao T, Xia T, Yang Y, et al. Learning from massive noisy labeled data for image classification [C]// 2015 the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2015: 2691-2699.
- [68] Simo-Serra E, Ishikawa H. Fashion style in 128 floats: Joint ranking and classification using weak data for feature extraction [C]//Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2016: 298-307.
- [69] Simo-Serra E, Fidler S, Moreno-Noguer F, et al. Neuroaesthetics in fashion: Modeling the perception of fashionability [C]// 2015 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2015: 869-877.
- [70] Girshick R, Donahue J, Darrell T, et al. Rich feature hierarchies for accurate object detection and semantic segmentation [C]// 2014 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2014: 580-587.
- [71] Dai J, Li Y, He K, et al. R-Fcn: Object detection via region-based fully convolutional networks [C]//30th Conference on Neural Information Processing Systems. NIPS, 2016: 379-387.
- [72] Liu W, Anguelov D, Erhan D, et al. SSD: Single shot multibox detector [C]//European Conference on Computer Vision. Springer, 2016: 21-37.
- [73] Ren S, He K, Girshick R, et al. Faster R-CNN: Towards real-time object detection with region proposal networks [C]//Advances in Neural Information Processing Systems 28 (NIPS 2015). NIPS, 2015: 91-99.
- [74] Redmon J, Divvala S, Girshick R, et al. You only look once: unified, real-time object detection [C]// 2016 the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. IEEE, 2016: 779-788.
- [75] Takagi M, Simo-Serra E, Iizuka S, et al. What makes a style: Experimental analysis of fashion prediction [C]// 2017 the IEEE International Conference on Computer Vision Workshops. IEEE, 2017: 2247-2253.
- [76] Le Q V, Ranzato M A, Monga R, et al. Building high-level features using large scale unsupervised learning [EB/OL]. (2012-07-12) [2018-12-17]. <https://arxiv.org/abs/1112.6209>.
- [77] Goodfellow I, Pouget-Abadie J, Mirza M, et al. Generative adversarial nets [C]//International Conference on Neural Information Processing Systems. NIPS, 2014: 2672-2680.
- [78] Sabour S, Frosst N, Hinton G E. Dynamic routing between capsules [C]// Advances in Neural Information Processing Systems. NIPS, 2017: 3856-3866.

(责任编辑: 康 锋)



基于 T-S 模糊系统的压电驱动器迟滞特性动态建模

谢 慧, 赵新龙

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘 要: 为辨识压电驱动器的速率相关迟滞特性, 提出了一种基于 Takagi-Sugeno(T-S)模糊系统的迟滞建模方法。首先, 引入了新的模糊 C 回归聚类算法(Novel fuzzy C-regression model algorithm, NFCRMA)划分模糊空间, 利用模糊 C 均值聚类算法(Fuzzy C-means, FCM)完成初始化, 再利用改进的模糊 C 回归聚类算法(Fuzzy C-regression model, FCRM)确定模糊前件。其次, 引入了与 NFCRMA 相对应的超平面隶属函数, 利用递推最小二乘法完成模糊后件的辨识。最后, 利用上述方法对压电驱动器的迟滞特性进行动态建模。该模型能够较好地逼近输入频率在 10 Hz 到 200 Hz 的迟滞特性; 在正弦衰减信号作用下, 模型的相对误差控制在 1%之内。实验结果表明该方法有效。

关键词: 压电驱动器; 动态迟滞; T-S 模糊系统; NFCRMA; 超平面隶属度函数

中图分类号: TP20

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)09-0644-06

Dynamic modeling for hysteresis characteristics of piezoelectric actuators based on T-S Fuzzy System

XIE Hui, ZHAO Xinlong

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

Abstract: A hysteresis modeling method based on Takagi-Sugeno (T-S) fuzzy system was proposed to recognize rate-related hysteresis characteristics of piezoelectric actuators. Firstly, a novel fuzzy C-regression model (Novel fuzzy C-regression model algorithm, NFCRMA) was introduced to divide the fuzzy space, and initialization was completed by the fuzzy C-means clustering algorithm (Fuzzy C-means, FCM). Then, the improved Fuzzy C-regression model (FCRM) was utilized to determine the fuzzy antecedent. Secondly, the hyperplane membership function corresponding to NFCRMA was introduced, and the recursive least squares method was used to identify the fuzzy post-component. Finally, the hysteresis characteristics of the piezoelectric actuator were dynamically modeled by the above method. The model can well approximate the hysteresis characteristic with the input frequency between 10 Hz and 200 Hz. Under the action of sinusoidal attenuation signal, the relative error of the model is less than 1%. The results demonstrate the effectiveness and practicality of the proposed modeling technique.

Key words: piezoelectric actuators; dynamic hysteresis; T-S fuzzy system; NFCRMA; hyperplanemembership function

0 引 言

压电驱动器是一种微位移元件,因体积小、频响高、无噪声、不发热等优点,被广泛应用于各类超精密驱动系统中。然而压电驱动器存在固有的迟滞特性,体现为记忆性、非平滑性、多映射性和速率相关性^[1]。迟滞的存在会降低超精密定位系统的控制精度,严重时甚至可能导致系统不稳定。对压电驱动器建立数学模型进而设计控制器,是减小迟滞影响的一个有效途径。

根据是否考虑输入频率对迟滞系统的影响,迟滞模型分为动态迟滞模型与静态迟滞模型^[2]。常见的静态迟滞模型有经典 Preisach 模型^[3]、Krasnosel'skii-Pokrovskii 模型^[4]、Prandtl-Ishlinskii 模型^[5]、Bouc-Wen 模型^[6]和神经网络模型^[7]。然而,静态迟滞模型仅能够反映压电驱动器在窄频带中的迟滞行为,为了描述迟滞系统的速率相关性,需要对迟滞非线性进行动态建模。Mrad 等^[8]提出了动态 Preisach 模型,通过改变权重函数来描述迟滞的速率相关性,但是存在参数难以辨识的缺点。赵新龙等^[9]通过引入动态迟滞算子构造新的输入空间,将多值映射转换为一一映射,建立了基于神经网络的动态迟滞模型,但神经网络是一种黑箱模型。王贞艳等^[10]提出了一种基于 Bouc-Wen 的 Hammerstein 迟滞模型,利用线性动态模块描述系统的速率相关性,从而实现动态迟滞建模。但利用 Bouc-Wen 模型和线性动态模块分别描述系统的静态迟滞非线性特性和率相关特性,使得模型结构较为复杂。

随着模糊理论的成熟,Takagi-Sugeno(T-S)模糊系统以其简单的结构与通用逼近能力被广泛应用于非线性系统建模^[11-12]。T-S 模糊系统主要由模糊前件与模糊后件两部分组成,利用 T-S 模糊系统建模,主要是对 T-S 模糊系统的前件和后件进行结构划分与参数辨识^[13]。常用于前件划分和参数辨识的聚类算法有:减法聚类算法^[14],模糊 C 均值(Fuzzy C-means, FCM)聚类算法^[15]和模糊 C 回归模型(Fuzzy C-regression model, FCRM)聚类算法^[16]等。其中,减法聚类效率较高,但聚类中心取原数据中的点,无法反映聚类中心的含义。FCM 是基于欧氏距离的算法,对于球状类较为敏感,未能考虑数据间的映射关系。FCRM 作为一种超平面聚类算法,将数据分成 C 类,每一类对应一个回归模型,该模型不仅可反映数据之间的函数关系,且与 T-S 模糊系统的结构相似,但 FCRM 算法往往需多

次迭代。Li 等^[17]提出了一种新的模糊 C 回归聚类算法(Novel fuzzy C-regression model algorithm, NFCRMA),利用 FCM 初始化解模糊空间,再根据目标函数推导出改进的 FCRM,完成模糊前件的结构划分与参数辨识。常用的模糊后件辨识方法有基于梯度学习的参数辨识,基于模糊神经网络的参数学习,应用遗传算法进行参数辨识与优化。其中,基于梯度学习的最小二乘法,是模糊后件参数辨识方法中最基本与常用的一种,被用于压电驱动器迟滞建模^[18]。

隶属度函数是连接模糊前件与模糊后件的重要节点,常用隶属度函数有钟形和高斯形,但二者都是基于两点间欧氏距离的隶属函数,适用于超球面聚类算法划分的模糊系统^[19]。针对超平面聚类算法,Li 等^[19]设计了一种超平面隶属函数,该隶属度函数有效提高了超平面聚类算法的辨识精度。

本文将 NFCRMA 与超平面隶属度函数结合,通过 NNFCRMA 辨识 T-S 模糊前件,引入与 NFCRMA 相对应的超平面隶属度函数,用递推最小二乘法辨识模糊后件,从而建立压电驱动器的动态迟滞模型。与李朋志等^[18]提出的 T-S 模糊模型相比,本文提出的模型有三个特点:a)基于 T-S 模糊系统的动态迟滞模型能够描述迟滞的速率相关性,表现出较强的泛化能力;b)引入与超平面聚类算法相对应的超平面隶属度函数,提高了建模精度;c)预设参数较少,在线调整参数更加简便。

1 T-S 模糊模型

本文针对压电驱动器迟滞特性,提出了一种基于 T-S 模糊系统的动态迟滞模型,其结构如图 1 所示。该模型是基于三输入-单输出的 T-S 模糊系统建立的,其中 $\mathbf{x}_k = [v_k, v_{k-1}, y_{k-1}]^T$ 和 $\hat{y}_k$ 分别是 T-S 模糊模型的输入与输出。其中, $k=2, \dots, n$, n 是样本总数; v_k 是压电驱动器当前输入电压, V; y_k 是压电驱动器的当前输出位移, μm 。

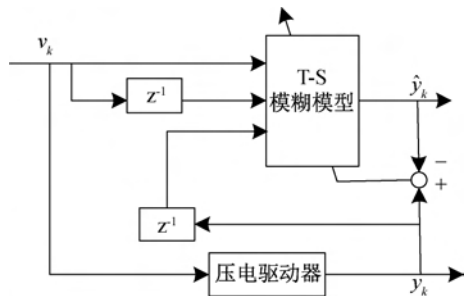


图 1 基于 T-S 模糊系统的压电驱动器迟滞模型结构

T-S 模糊系统由若干 if-then 模糊规则组成, 每一条规则代表一个线性子系统, 各线性子系统的加权平均值描述非线性系统的输出。模型的第 l 条规则可表示为:

R^l : if x_{k1} is A_1^l and x_{k2} is A_2^l and x_{k3} is A_3^l
then $\hat{y}_k^l = q_1^l x_{k1} + q_2^l x_{k2} + q_3^l x_{k3} + q_0^l = \mathbf{q}^l \cdot \bar{\mathbf{x}}_k$

(1)

其中: $\mathbf{x}_k = [v_k, v_{k-1}, y_{k-1}]^T = [x_{k1}, x_{k2}, x_{k3}]^T$ 是 T-S 模糊模型的第 k 个输入; 定义 $\bar{\mathbf{x}}_k = [\mathbf{x}_k; 1]$; $k=2, \dots, n$; 集合 $\mathbf{A}^l = [A_1^l, A_2^l, A_3^l]$ 是模糊前件; $\hat{y}_k^l$ 是 k 第个输入在第 l 个线性子系统作用下的输出; $l=1, \dots, L$ 是模糊规则数目, L 是模糊规则总数目; $\mathbf{q}^l = [q_1^l, q_2^l, q_3^l, q_0^l]$ 是第 l 个子系统的待辨识参数(后件参数)。模糊系统的输出为各个线性子系统的加权平均值:

$$\hat{y}_k = \frac{\sum_{l=1}^L w^l \hat{y}_k^l}{\sum_{l=1}^L w^l} \tag{2}$$

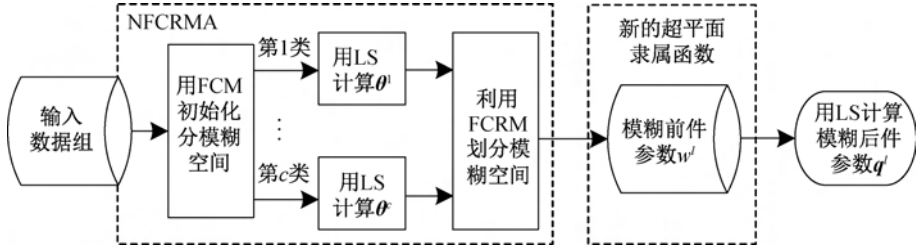


图2 基于 T-S 模糊系统的动态迟滞模型的辨识方法及过程

2.1 前件结构划分与参数辨识

记 $\mathbf{x}_k = [x_{k1}, x_{k2}, x_{k3}]^T, k=2, \dots, n$ 是需要被分类的数据组, FCRM 把具有相同函数映射关系的输入-输出数据对聚为一类, 每一类对应一个回归模型:

$y_k^c = \theta_1^c x_{k1} + \theta_2^c x_{k2} + \theta_3^c x_{k3} + \theta_0^c = [\mathbf{x}_k^T, 1] \boldsymbol{\theta}^c = \bar{\mathbf{x}}_k \boldsymbol{\theta}^c$

(4)

其中: $\boldsymbol{\theta}^c = [\theta_1^c, \theta_2^c, \theta_3^c, \theta_0^c]^T$ 是 FCRM 聚类算法的中心参数, 用来计算隶属度 $\mu_{A^l}(\mathbf{x}_k)$ 。

新的模糊 C 回归算法(NFCRMA)先用 FCM 完成初始化, 再根据 FCRM 目标函数推导出改进的 FCRM 算法。FCRM 聚类算法的目标函数定义为:

$$\begin{cases} J_M(\mathbf{U}, \boldsymbol{\theta}^c) = \sum_{k=2}^n \sum_{c=1}^C (\mu_{ck})^M (d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c))^2 \\ \sum_{l=1}^L \mu_{ck} = 1 \end{cases} \tag{5}$$

其中: $M \in (1, \infty)$ 是模糊加权指数, 通常取 2; μ_{ck} 为第 k 个样本 $\mathbf{x}_k$ 对第 c 个聚类的隶属度, C 是聚类总数。

第 l 条规则的适用度 w^l 可用隶属度 $\mu_{A^l}(\mathbf{x}_k)$ 表示为:

$$w^l = \frac{\mu_{A^l}(\mathbf{x}_k)}{\sum_{l=1}^L \mu_{A^l}(\mathbf{x}_k)} \tag{3}$$

其中: $\mu_{A^l}(\mathbf{x}_k) \in [0, 1]$ 表示第 k 个输入 $\mathbf{x}_k$ 对模糊集合 A^l 的隶属度。

2 T-S 模糊模型的辨识

模型辨识方法及过程如图 2 所示。首先, 基于样本输入-输出数据构建模糊空间, 利用 FCM 完成模糊前件的初始化分, 引入最小二乘法计算模糊中心 $\boldsymbol{\theta}^l$ 的初始值。再根据目标函数推导出改进的 FCRM, 结合超平面隶属度函数完成模糊前件的结构划分与参数辨识, 最后利用递推最小二乘法辨识模糊后件参数 $\mathbf{q}^l$ 。

$d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c)$ 是第 k 个数据 $\mathbf{x}_k$ 到第 c 个聚类的距离, $d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c)$ 可表示为:

$d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c) = |y_k - \bar{\mathbf{x}}_k \boldsymbol{\theta}^c|$

(6)

对目标函数用拉格朗日法:

$F(\lambda, \mu_{ck}) = \sum_{c=1}^C (\mu_{ck})^M (d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c))^2 - \lambda (\sum_{c=1}^C \mu_{ck} - 1)$

(7)

利用偏微分法最小化 $J_M(\mathbf{U}, \boldsymbol{\theta}^c)$ 得:

$\mu_{ck} = \frac{1}{\sum_{i=1}^C \left[\frac{d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c)}{d_{ik}(\boldsymbol{\theta}^i)} \right]^{\frac{2}{M-1}}}$

(8)

$\theta_j^c = \frac{\sum_{k=1}^n (\mu_{ck})^M (y_k - \sum_{t=1, t \neq j}^4 (q_t^c \bar{\mathbf{x}}_{kt}) \bar{\mathbf{x}}_{kj})}{\sum_{k=1}^n (\mu_{ck})^M (\bar{\mathbf{x}}_{kj})^2}$

(9)

其中: $c=1, \dots, C, j=1, 2, 3, 4$ 。通过迭代计算式(8)——(9), 目标函数 $J_M(\mathbf{U}, \mathbf{q}^l)$ 值会逐渐减小。NFCRMA 如下:

a) 对于 n 对样本, 指定分类的数目 $C(C=L)$, 模糊权重指数 M ; 利用 FCM 初始化满足式(5)的隶

属度矩阵 $\mathbf{U}^0 (c \times n)$ ，再利用最小二乘法初始化(4)中的 $\boldsymbol{\theta}^c$ ；指定迭代终止误差 $\delta > 0$ ，迭代次数 $r=1$ 。

b) 利用式(6)计算 $d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c)$ ，利用式(8)–(9)分别计算 $\mu_{ck}、\boldsymbol{\theta}_j^c$ 。

c) 判断是否满足误差终止条件：若满足 $\|\mathbf{U}^r - \mathbf{U}^{r+1}\| < \delta$ ，迭代结束；反之，返回第 b) 步。

针对超平面聚类算法 NFCRMA，采用超平面隶属函数^[17]，即

$$\mu_{Al}(\mathbf{x}_k) = \exp\left(-\eta \frac{d_{lk}(\boldsymbol{\theta}^l)}{\max\{d_{lk}(\boldsymbol{\theta}^l), l=1, \dots, L\}}\right)$$

(10)

其中： $\eta \in [1, 100]$ ，常量。利用 NFCRMA 得到 $d_{ck}(\boldsymbol{\theta}^c)$ ， $C=L$ ，利用式(10)计算 $\mu_{Al}(\mathbf{x}_k)$ ，再由式(3)得前件参数 w^l 。

2.2 T-S 模糊模型后件参数辨识

定义目标函数如式(11)，利用递推最小二乘法使 E 取得最小值，从而得 T-S 模糊模型后件参数 q^l 。目标函数 E 定义如下：

$$E = \sum_{k=2}^n [y_k - \hat{y}_k]^2$$

(11)

利用递推最小二乘法：

$$\mathbf{Q}(k) = \mathbf{Q}(k-1) + \mathbf{K}(k)[\mathbf{Y}(k) - \mathbf{h}^T(k)\mathbf{Q}(k-1)]$$

(12)

$$\mathbf{K}(k) = \mathbf{M}(k-1)\mathbf{h}(k) [\mathbf{h}^T(k)\mathbf{M}(k-1)\mathbf{h}(k) + \mathbf{I}]^{-1}$$

(13)

$$\mathbf{M}(k) = [\mathbf{I} - \mathbf{K}(k)\mathbf{h}^T(k)]\mathbf{M}(k-1)$$

(14)

其中： $\mathbf{h}(k) = [p^1(\mathbf{x}_k)\bar{\mathbf{x}}_k^T; p^2(\mathbf{x}_k)\bar{\mathbf{x}}_k^T; \dots; p^L(\mathbf{x}_k)\bar{\mathbf{x}}_k^T]$ ，定义 $\bar{\mathbf{x}}_k = [\mathbf{x}_k^T; 1]$ ， $\mathbf{h}(k) \in \mathbf{R}^{4L \times 1}$ ， $k = 2, \dots, n$ 。初始参数选择为 $\mathbf{Q}(1) = [0, 0, \dots, 0] \in \mathbf{R}^{4L \times 1}$ ， $\mathbf{M}(1) = 10^6 \times \mathbf{I} \in \mathbf{R}^{4L \times 4L}$ ，模型待辨识参数 $[q^1, q^2, \dots, q^L] = \mathbf{Q}(n)$ 。

3 实验与仿真结果分析

实验基于压电驱动器 PZT-753.21C 平台，输入电压在 0~100 V 的范围内，对应输出位移属于 0~25 μm ，采样频率为 1 kHz。利用 MATLABR2014a 中 simulink 模块搭建输入信号，该信号经过 D/A 模块、驱动电源传送至驱动器，驱动器输出相应的位移。利用 controldesk 对数据可视化处理，记录输入、输出数据得到样本点。

首先，为验证该方法可有效描述迟滞的速率相关特性，采集了三种不同输入频率的实验数据。输入信号 $x(t) = 0.3\sin(2\pi ft)$ ，频率分别为： $f=10、100、200$ Hz。基于该数据进行仿真，隶属函数指数参数

$\eta = 1.5$ ，模糊规则取 $L = 13$ ，模糊权重指数 $M = 2$ 。

图 3、图 5、图 7 分别是三种输入频率下模型输出与实际输出的迟滞曲线(图 3 中给出了两模型局部放大图)，实际曲线与模型曲线拟合程度较高，图 4、图 6、图 8 分别是模糊模型在这三种频率下的误差曲线(误差记为 $e, \mu\text{m}$)，频率增高，模型精度考验增大，但建模误差均控制在纳米级。

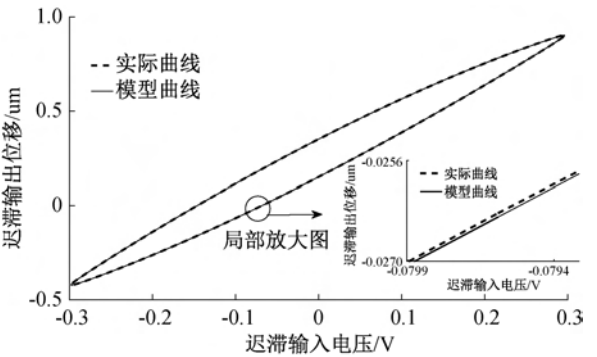


图 3 $f = 10$ Hz 时实际输出与模型输出曲线

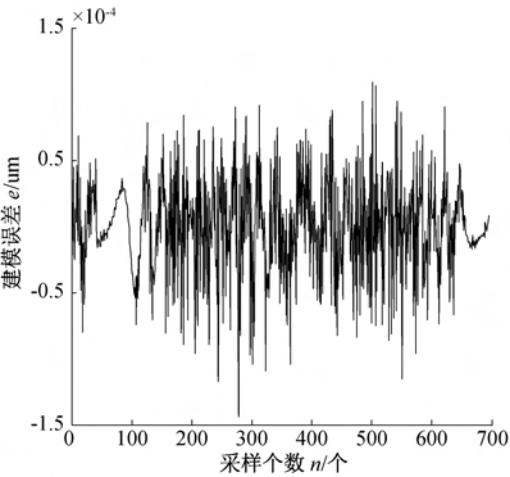


图 4 $f = 10$ Hz 时模型误差

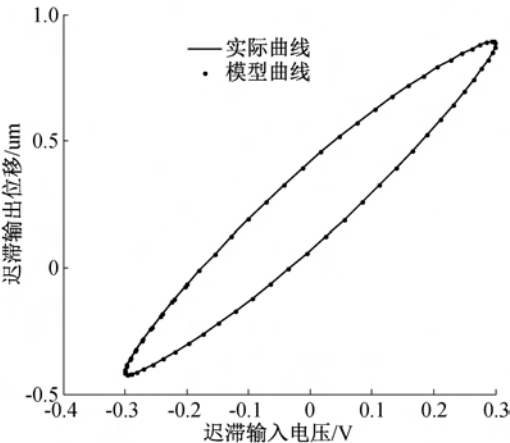


图 5 $f = 100$ Hz 时实际输出与模型输出曲线

三种输入频率下，建模误差见表 1，当输入频率

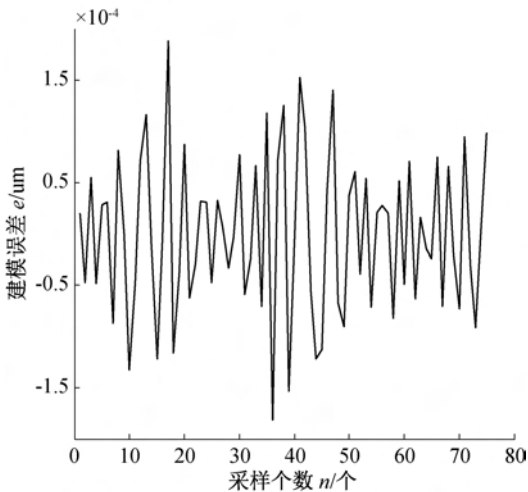


图6 $f=100\text{ Hz}$ 时模型误差

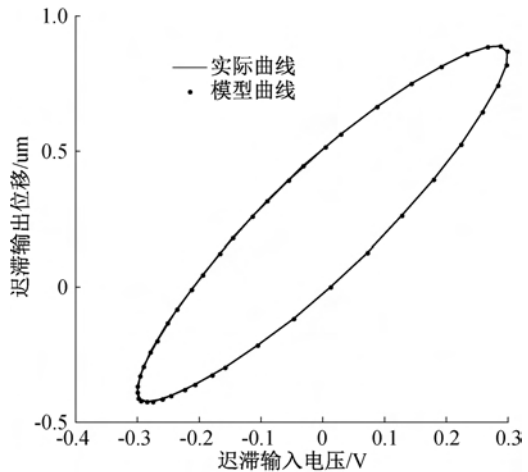


图7 $f=200\text{ Hz}$ 时实际输出与模型输出曲线

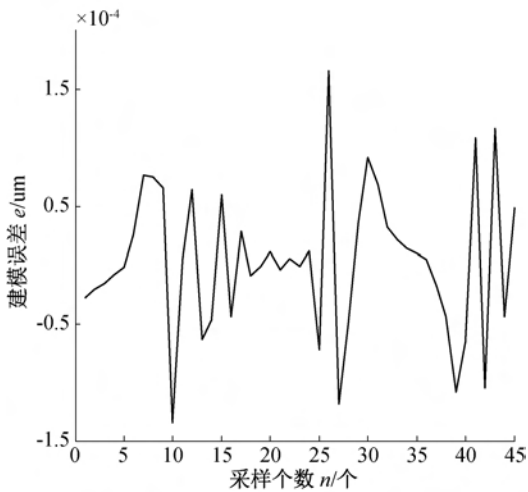


图8 $f=200\text{ Hz}$ 时模型误差

增加时,建模误差逐渐增大,但误差依然控制在 0.18 nm 内,最大相对误差控制在 0.02% 之内,均方差在控制在 0.0771 nm 之内,能够较好地适应迟滞的动态特性。

表1 不同输入频率下的建模误差

频率/ Hz	最大误 差/ μm	最大相对 误差/%	均方差/ μm	模糊规 则数目
10	1.3056×10^{-4}	0.0144	3.8234×10^{-5}	13
100	1.6682×10^{-4}	0.0186	7.7046×10^{-5}	13
200	1.7691×10^{-4}	0.0199	6.5440×10^{-5}	13

其次,为了验证该模型的辨识精度,将文献[18]中的模型与该模型进行了对比。输入如图9所示正弦衰减信号,本文提出的模型输出与实际输出曲线如图10,误差对比曲线如图11所示,误差参数见表2。

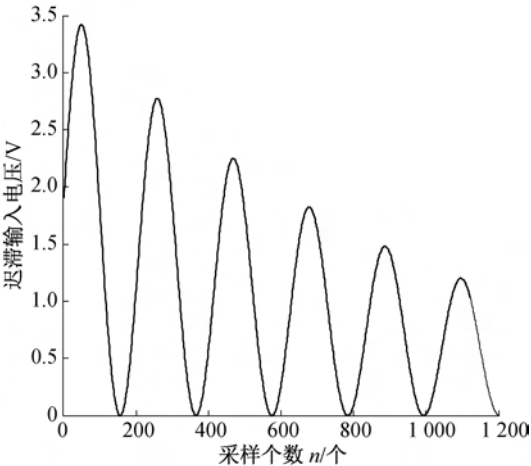


图9 迟滞输入曲线

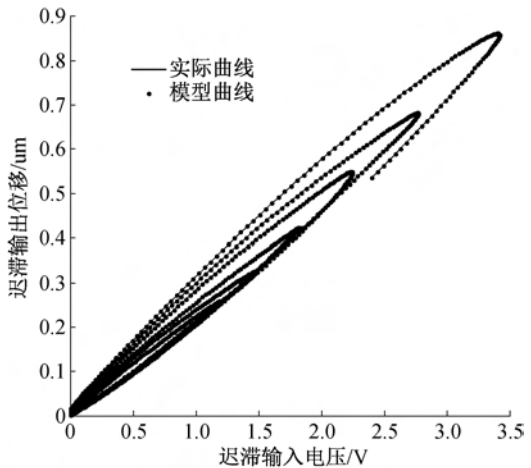


图10 实际输出与模型输出曲线

从图11中可以看出,将文献[18]与该方法建模误差做了对比,该算法在前400个样本点的逼近上具有明显的优势,收敛速度较快。为定量分析两模型性能差别,将两模型参数以及误差进行对比,结果见表2。由表2可知,在模型结构与模糊规则数目相同的情况下,该模型的最大误差与最大相对误差比文献[18]对应的误差小近9倍,均方差比文献[18]的均方误差小1倍,具有更高的建模精度。

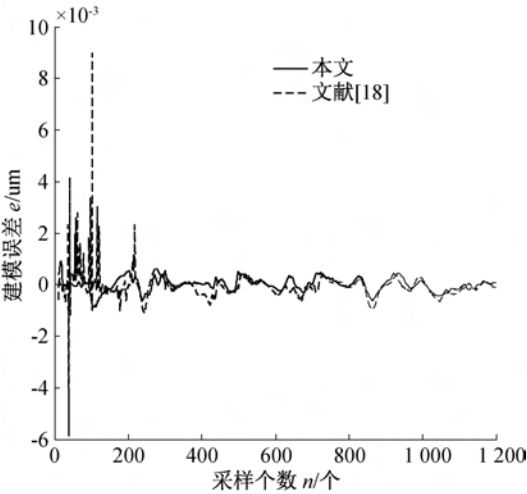


图 11 本文建模误差与文献[18]建模误差

表 2 本文与文献[18]提出的模型参数对比

模型	最大误差/ μm	最大相对 误差/%	均方差/ μm	模糊规 则数目	模型 结构
文献[18]	9.0×10^{-3}	0.0104	5.7970×10^{-4}	13	三输入-单输出
本文	8.8×10^{-4}	0.0010	2.5939×10^{-4}	13	三输入-单输出

4 结 论

针对压电驱动器迟滞非线性系统,提出了一种基于 T-S 模糊系统的动态迟滞模型。该模型具有三个特点:a)将模糊 C 回归模型聚类算法与超平面隶属度函数结合,运用于 T-S 模糊系统辨识,在模糊规则相同的情况下,使得建模误差减小。b)该模型能够描述不同输入频率下的迟滞特性,在输入频率 10~200 Hz 之间,均具有较高的建模精度。c)结构简单,易于控制器的设计。

参考文献:

[1] Li P, Li P, Sui Y. Adaptive fuzzy hysteresis internal model tracking control of piezoelectric actuators with nanoscale application[J]. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 2016, 24(5):1246-1254.

[2] Guo Y, Mao J, Zhou K. Rate-dependent modeling and H_{∞} robust control of GMA based on Hammerstein model with Preisach operator[J]. IEEE Transactions on Control Systems Technology, 2015, 23(6):2432-2439.

[3] Ahn K K, Kha N B. Internal model control for shape memory alloy actuators using fuzzy based Preisach model[J]. Sensors & Actuators A Physical, 2007, 136 (2):730-741.

[4] Webb G V, Lagoudas D C, Kurdila A J. Hysteresis modeling of SMA actuators for control applications[J]. Journal of Intelligent Material Systems & Structures, 1998, 9(6):432-448.

[5] Gu G Y, Zhu L M, Su C Y. Modeling and compensation

of asymmetric hysteresis non-linearity for Piezoceramic actuators with a modified Prandtl-Ishlinskii model[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2013, 61 (3):1583-1595.

[6] Zhu W, Wang D H. Non-symmetrical Bouc-Wen model for piezoelectric ceramic actuators [J]. Sensors & Actuators A Physical, 2012, 181(1):51-60.

[7] Zhao X, Tan Y. Neural network based identification of Preisach-type hysteresis in piezoelectric actuator using hysteretic operator [J]. Sensors & Actuators A Physical, 2006, 126(2):306-311.

[8] Mrad R. Ben, Hu H, A model for voltage-to-displacement dynamics in piezoceramic actuators subject to dynamic-voltage excitations[J] IEEE Transactions on Magnetics, 2002,7(4):479-489.

[9] 赵新龙,谭永红,董建萍.基于扩展输入空间法的压电执行器迟滞特性动态建模[J].机械工程学报,2010, 46 (20):169-174.

[10] 王贞艳,张臻,周克敏,等.压电作动器的动态迟滞建模与 H_{∞} 鲁棒控制[J]. 控制理论与应用,2014, 31(1): 35-41.

[11] 肖会芹,何勇,吴敏,等.基于 T-S 模糊模型的采样数据网络控制系统 H_{∞} 输出跟踪控制[J].自动化学报, 2015,41(3):661-668.

[12] 李宇罡,李庆奎.具有时变时延供应链系统的 T-S 模糊控制器设计[J].纺织高校基础科学学报,2017, 30(2): 266-271.

[13] 施建中,韩璞,王东风,等.基于混合聚类算法的模糊函数系统辨识方法[J].信息与控制,2011, 40(3): 387-392.

[14] 徐学红.自适应 T-S 模糊多模型在汽包水位滑模预测控制器设计中的应用[J].舰船科学技术,2017,39(4): 38-40.

[15] 李杨,班晓军,卢鸿谦,等.基于 T-S 模糊模型的恒张力系统摩擦预测[J].光学精密工程,2017, 25(12z): 87-94.

[16] Güler Dincer N. A new fuzzy time series model based on fuzzy C-regression model[J]. International Journal of Fuzzy Systems, 2018, 20(6):1872-1887.

[17] Li C, Zhou J, Xiang X, et al. T-S fuzzy model identification based on a novel fuzzy c-regression model clustering algorithm [J]. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 2009, 22(4/5):646-653.

[18] 李朋志,朱利民.基于 Matlab 与 T-S 模糊系统的压电驱动器磁滞特性建模及实验验证[J].机电一体化, 2011(6):43-47.

[19] Li C, Zhou J, Li C, et al. T-S fuzzy model identification based on a novel hyperplane-shaped membership function [J]. IEEE Transactions on Fuzzy Systems, 2017, 25(5):1364-1370.



基于改进卡尔曼滤波的实时以太网时钟同步优化算法

史仲渊¹, 张 华^{1,2,3}, 王旭浩¹

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

3. 浙江盾安人工环境设备股份有限公司, 杭州 310053)

摘 要: 为提高分布式控制系统的时钟同步精度, 分析了影响时钟同步精度的主要因素, 对时钟同步过程建立了含控制量的数学模型, 提出了基于改进卡尔曼滤波的实时以太网时钟同步优化算法。针对传统时钟同步算法中驱动层加盖的时间戳精度低、链路延时抖动严重等不足, 通过补偿软件时间戳精度, 使驱动层获取时间戳更接近物理层获取的时间戳; 采用对卡尔曼增益分段的方法改进卡尔曼滤波算法, 并使用改进的卡尔曼滤波算法修正时钟偏差值, 使时钟偏差测量过程更趋平稳。实验发现, 当主从时钟经由路由器相连, 调整合适卡尔曼滤波参数并补偿软件时间戳精度后, 时钟同步精度可达 14 μs 。

关键词: 实时以太网; 时钟同步; 卡尔曼滤波; 链路延时抖动; 卡尔曼增益

中图分类号: TN274

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0650-07

Real-time ethernet clock synchronization optimization algorithm based on improved Kalman filter

SHI Zhongyuan¹, ZHANG Hua^{1,2,3}, WANG Xuhao¹

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

2. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China;

3. Zhejiang Dun'an Artificial Environment Co., Ltd., Hangzhou 310053, China)

Abstract: In order to improve the clock synchronization accuracy of distributed control system, the main factors affecting the clock synchronization accuracy were analyzed, and the mathematical model containing control quantity was established for the clock synchronization process. Besides, a real-time ethernet clock synchronization optimization algorithm based on Kalman filtering was proposed. The timestamp stamped by the driver layer in the traditional clock synchronization algorithm has low precision, and link delay jitter is serious. For the problems, through compensating the precision of the software timestamp, the timestamp obtained by the driver layer was closer to that obtained by the physical layer. And the Kalman filter algorithm was improved based on piecewise Kalman gain, and the improved Kalman filtering algorithm was used to correct the clock deviation so that the clock deviation measurement process became more stable. It was found that the clock synchronization accuracy could reach 14 μs when the master and slave clocks were connected by the router, the appropriate Kalman filtering parameters were adjusted and the software timestamp precision was compensated.

Key words: real-time ethernet; clock synchronization; Kalman filter; link delay jitter; Kalman gain

0 引言

实时以太网凭借高传输速度、高带宽等优点,已成为运动控制领域的重要技术。而同步运动控制作为运动控制领域的关键技术,同时也是实时以太网通讯技术实现的中心环节,目前主要存在分布式时钟同步和同步控制策略两个问题^[1]。对于分布式时钟同步问题,传统的时间同步技术网络协议(Network time protocol, NTP)采用应用层同步,精度在 10 ms 到 100 ms 之间^[2]。2002 年推出的网络测量和控制系统的精密时钟同步协议标准(IEEE1588 precision clock synchronization protocol, IEEE1588),通过确定主从时钟状态、交换同步报文等方案,实现亚微秒级的时钟同步^[3]。2008 年修订的精确时钟同步协议第二版,引入了透明时钟,改进了边界时钟逐级时钟传递方式,进一步提高了时钟同步精度^[4]。IEEE1588 协议的主要实现方式有两种:一种是使用支持 IEEE1588 协议的芯片或嵌入式微控制器在物理层加盖时间戳的硬件实现方式;另一种是使用软件在网络驱动层获取时间戳的软件实现方式。朱望纯等^[5]使用专用端口物理层(Port physical layer, PHY)芯片 DP83640 在物理层加盖时间戳,实现时钟偏差在 100 ns 左右的时钟同步。该方法可通过硬件辅助获得最高精度的时间戳,但未解决链路非对称延时等问题,且在批量生产中生产成本较高。陶稳静等^[6]采用基于开源代码 PTPd2 的纯软件方式,在网络驱动层获取时间戳,并对该时间戳进行补偿,实现时钟偏差在 30 μ s 左右的时钟同步。但该方案在使用时由于时钟偏差测量过程噪声较大,且未消除链路非对称延时干扰,因而同步精度不佳,而卡尔曼滤波算法可大幅度降低测量噪声干扰,使测量过程更平稳。但目前已有一些卡尔曼滤波算法^[7]建模过程复杂,且未消除野值对滤波过程的影响,滤波精度有待提高。

本文对实时以太网下分布式控制系统中时钟同步算法进行改进,提出一种基于改进卡尔曼滤波的时钟同步优化算法。首先在驱动层获取时间戳;再通过 Wireshark 软件获取报文从驱动层到物理层的驻留时间,对时间戳进行补偿;然后通过改进卡尔曼滤波降低测量噪声干扰,提高时钟同步精度;最后通过对比实验,验证该算法的有效性。

1 IEEE1588 同步原理及影响同步精度的因素

1.1 时钟同步原理

IEEE1588 的同步原理是先利用最佳主时钟算

法(BMC)^[8]选择更精确的时钟源作为最佳主时钟,再通过本地时钟同步算法(LCS)周期性地交换报文信息,计算时钟偏差和传输延时,最后根据时钟偏差修正从时钟的本地时钟状态来完成时钟同步^[9]。具体同步过程如图 1 所示。

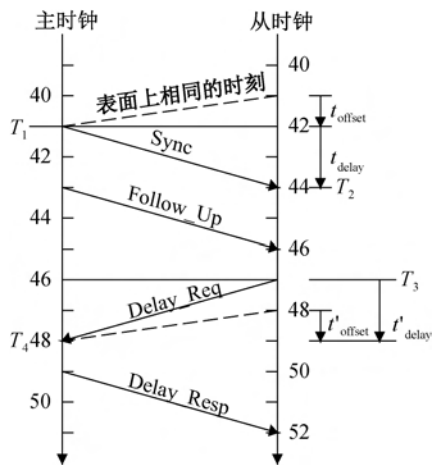


图 1 IEEE1588 时钟同步过程

IEEE1588 的同步步骤如下:

- 主时钟端先于 T_1 时刻向从时钟端发送同步报文(Sync Message),再发送带有该时间戳 T_1 的跟随报文(Follow_Up Message)。
- 从时钟端在收到 Sync 报文的同时,记录收到报文的精确时间 T_2 ,并于 T_3 时刻向主时钟端发送延迟请求报文(Delay_Req Message)。
- 从时钟端接收来自主时钟端的 Follow_Up 报文,提取其中精确时间戳 T_1 。
- 主时钟端在收到 Delay_Req 报文后,记录收到报文的精确时间 T_4 ,并向从时钟端发送带有 T_4 的延迟响应报文(Delay_Resp Message)。
- 从时钟端收到 Delay_Resp 报文,提取其中记录的精确时间戳 T_4 。
- 定义 t_{offset} 为 T_1 时刻的时钟偏差, t_{delay} 为主时钟端到从时钟端的传输延时, t'_{offset} 为 T_3 时刻的时钟偏差, t'_{delay} 为从时钟端到主时钟端的传输延时,利用时间戳之间的关系,如图 1 所示,可推导出公式:

$$T_2 - T_1 = t_{\text{offset}} + t_{\text{delay}} \quad (1)$$

$$T_4 - T_3 = t'_{\text{delay}} - t'_{\text{offset}} \quad (2)$$

假设链路对称^[10](即 $t_{\text{delay}} = t'_{\text{delay}}$),短时间内主从时钟时钟频率不变($t_{\text{offset}} = t'_{\text{offset}}$),可由式(1)—式(2)得时钟偏差和传输延时的计算公式:

$$t_{\text{delay}} = (T_2 - T_1 + T_4 - T_3)/2 \quad (3)$$

$$t_{\text{offset}} = (T_2 + T_3 - T_1 - T_4)/2 \quad (4)$$

- 根据计算所得的 t_{offset} 和 t_{delay} ,调整从时钟设备的本地时钟,完成一次时钟同步过程。

1.2 时钟同步精度的影响因素

IEEE1588 同步协议能实现亚微秒级的时钟同步,但在实际实现过程中,还需注意影响时钟同步精度的主要因素如时间戳获取位置、网络链路不对称、同步时间间隔等。

a)时间戳获取位置。 T_1 等时间戳是报文离开或接收的精确时间,又是时钟偏差的计算单元,直接决定了同步精度。而时间戳标记的精度,主要由获取位置决定。报文在应用层生成(处理),然后经过一系列封包(解包),通过网卡发送(接收)。期间,操作系统响应延时、协议栈处理延时、逐层传递的抖动延时等误差使传递给对方时钟的时间戳与真实时间有所偏差^[11]。因此,时间戳的产生地点越接近底层,精度越高。若采用专用芯片加盖时间戳,可于媒体独立接口(MII)或者 PHY 处生成时间戳^[12],虽提高了时间戳精度,但增加了生产成本。若采用软件方式,最理想的时间戳生成地点则是网络驱动层。

b)网络链路不对称。在计算传输延时,需假设链路对称。但在实际情况中,由于网络中负载和流量时刻变化,造成网络不确定性延时,很难保证两个方向上传输延时一致。此外,网络节点数的增加,路由器、中继器、集线器、交换机等网络中转设备的引入,进一步增大了传输延时,加重了链路不对称性对同步精度的影响。

c)同步时间间隔。主从时钟间频率漂移会随时间累积,加剧时钟偏差,因此理论上应尽可能减小同步时间间隔,但过短的同步间隔会占用过多的网络带宽,从而造成网络拥堵,降低同步精度。

2 时钟同步优化算法

2.1 时钟同步优化算法流程

时钟同步优化算法主要分为最佳主时钟算法、改进的本地时钟同步算法和改进的卡尔曼滤波算法三个部分。优化算法整体流程如图 2 所示,主要步骤如下:

a)系统启动后,服务器端新开子进程,重新设定 UDP 套接字建立与客户端的连接,父进程阻塞等待。

b)已接入的时钟设备根据最佳主时钟算法确定主从时钟并设置各时钟状态。

c)主从时钟间根据本地时钟同步算法交互报文数据,获取软件时间戳。

d)主时钟端测量出报文从驱动层到物理层的驻留时间,补偿软件时间戳,并以该时间戳为基础计

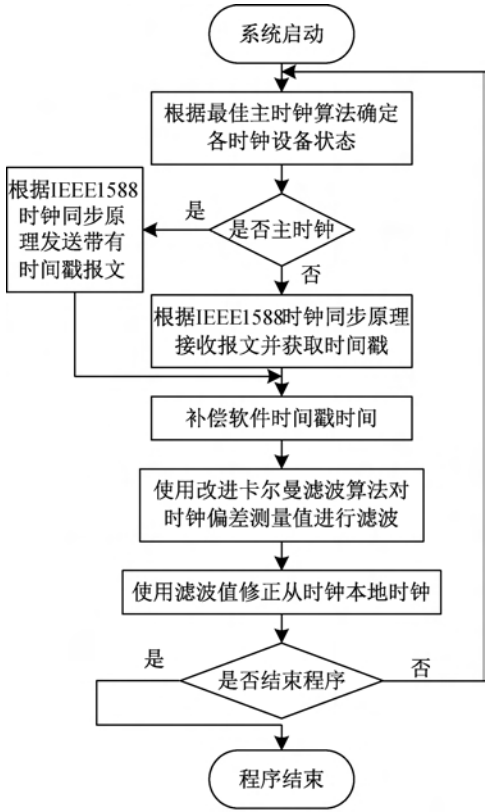


图 2 时钟同步优化算法整体流程

算时钟偏差和传输延时。

e)从时钟端使用改进卡尔曼滤波算法对计算所得的时钟偏差值进行滤波处理。

f)以滤波值修正从时钟端本地时钟,完成一次同步过程。

2.2 时间戳获取方式的改进

NTP 协议在应用层获取时间戳,同步精度仅达毫秒级。为获得更高的时间戳精度,可从网络驱动层获取时间戳。在 Linux 系统中,需先使用 setsocket 函数,设置 SO_TIMESTAMPNS 选项^[13],使报文于驱动层封包时,在其附属数据中添加以纳秒为单位的时间值。在解包过程中,使用 CMSG_FRITHDR 和 CMSG_NETHDR 宏遍历附属数据,以附属数据成员 cmsg_type 是否为 SCM_TIMESTAMP 类型为条件,获取其中匹配的时间戳数据,存放于 timespec 结构体类型中。

2.3 补偿软件时间戳时精度

时间戳获取位置如图 3 所示,驱动层获取的软件时间戳,与物理层获取的硬件时间戳有一定偏差。可通过补偿报文从驱动层传输到物理层所经历的时间,提高软件时间戳精度。先令主时钟组播 Sync 报文和 Follow_Up 报文,使用 Wireshark 软件获得 Sync 报文到达物理层的时间 T_{m1} 和 Follow_Up 报

文中携带的驱动层时间戳 T_{m2} ，所需补偿主时钟软件时间戳时间 $\Delta T_{\text{master}} = T_{m1} - T_{m2}$ 。同理可补偿从时钟的软件时间戳时间，使软件获取的时间戳更接近于硬件获取的时间戳。本文中从站时间戳于 MAC 层获取，与物理层时间戳近似，不需要补偿。

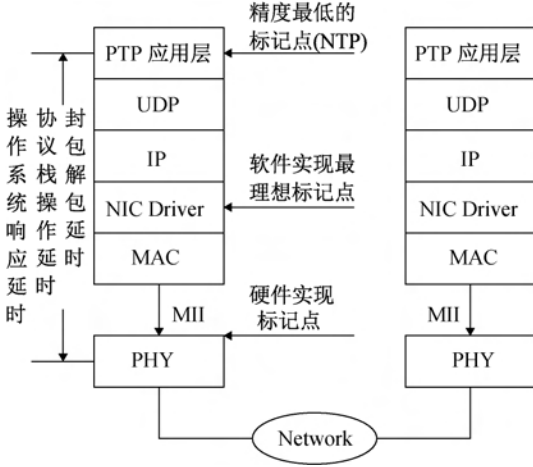


图 3 时间戳获取位置

2.4 时钟偏差的卡尔曼滤波过程

假设同步时间间隔为 T_0 ，用 $T'_{\text{offset}}(n)$ 表示时刻 nT_0 处时钟偏差的真实值， $T_{\text{offset}}(n)$ 表示时刻 nT_0 处的测量值，有观测模型如下： $T_{\text{offset}}(n) = T'_{\text{offset}}(n) + v(n)$ 。式中， $v(n)$ 表示时钟偏差噪声，可假设为零均值，方差为 σ_v^2 的白噪声。再假设主时钟的频率为 f ，无噪声影响。记时刻 nT_0 处从时钟频率为 $f(n)$ ，频率漂移为 $f'(n)$ ，正常情况下，频率漂移 $f'(n)$ 可表示为： $f'(n) = a(n) + w(n)$ 。式中 $a(n)$ 为晶振正常漂移，受环境及晶振老化的影响， $w(n)$ 为随机漂移噪声，为零均值，方差为 σ_w^2 ，独立于 $v(n)$ 的白噪声^[14]。正常工况下， $a(n)$ 为常值，则 $T'_{\text{offset}}(n)$ 可写成如下积分形式： $T'_{\text{offset}}(n) = \int_0^n (f(\tau) - f) d\tau + \theta_0$ 。离散化后得从时钟的状态方程和观测方程如式(5)：

$$\begin{cases} \begin{bmatrix} T'_{\text{offset}}(n+1) \\ f(n+1) - f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & T_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T'_{\text{offset}}(n) \\ f(n) - f \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0.5T_0^2 \\ T_0 \end{bmatrix} a(n) + \begin{bmatrix} 0.5T_0^2 \\ T_0 \end{bmatrix} w(n) \\ T_{\text{offset}}(n+1) = [1 \quad 0] \begin{bmatrix} T'_{\text{offset}}(n) \\ f(n) - f \end{bmatrix} + v(n) \end{cases} \quad (5)$$

定义在时刻 $(n+1)T_0$ 处的系统状态 $\mathbf{X}(n+1)$ 为从时钟的时钟偏差真实值和时钟频率，即： $\mathbf{X}(n+1) = \begin{bmatrix} T'_{\text{offset}}(n+1) \\ f(n+1) - f \end{bmatrix}$ 。 $\mathbf{Y}(n+1)$ 为对于状态的观测信

号，即 $\mathbf{Y}(n+1) = [T_{\text{offset}}(n+1)]$ ，状态转移矩阵 $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & T_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ ，控制量矩阵和噪声驱动矩阵 $\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0.5T_0^2 \\ T_0 \end{bmatrix}$ ，观测矩阵 $\mathbf{H} = [1 \quad 0]$ ，式(5)可改写为式(6)，并对系统状态进行卡尔曼滤波。

$$\begin{cases} \mathbf{X}(n+1) = \mathbf{A}\mathbf{X}(n) + \mathbf{B}a(n) + \tau w(n) \\ \mathbf{Y}(n+1) = \mathbf{H}\mathbf{X}(n) + v(n) \end{cases} \quad (6)$$

a) 对 $(n+1)T_0$ 时刻的状态预测，如式(7)：

$$\begin{cases} \mathbf{X}(n+1|n) = \mathbf{A}\mathbf{X}(n|n) + \mathbf{B}u(n) \\ \mathbf{P}(n+1|n) = \mathbf{A}\mathbf{P}(n|n)\mathbf{A}^T + \mathbf{Q} \end{cases} \quad (7)$$

其中： $\mathbf{X}(n+1|n)$ 为 $(n+1)T_0$ 时刻先验状态预测； $\mathbf{P}(n+1|n)$ 为先验估计协方差，是根据前次迭代结果的不可靠预测； $\mathbf{X}(n|n)$ 表示 nT_0 时刻后验状态预测； $\mathbf{P}(n|n)$ 是后验估计协方差，是 nT_0 时刻的最优预测。初始状态 $\mathbf{X}(0|0) = [T_{\text{offset}}(0) \quad f(1) - f]^T$ ， $\mathbf{P}(0|0)$ 为任意非零值。 $u(n)$ 是 nT_0 时刻控制量，有 $u(n) = a(n) + w(n)$ 。

$\mathbf{Q}$ 为过程噪声协方差矩阵，且有 $\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \sigma_v^2 T_0 & 0 \\ 0 & \sigma_w^2 T_0 \end{bmatrix}$ 。

b) 对 $(n+1)T_0$ 时刻的状态更新，如式(8)——(10)：

$$\begin{aligned} \mathbf{K}(n+1) &= \mathbf{P}(n+1|n)\mathbf{H}^T \\ &[\mathbf{H}\mathbf{P}(n+1|n)\mathbf{H}^T + \mathbf{R}]^{-1} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}(n+1) = \mathbf{Y}(n+1) - \mathbf{H}\mathbf{X}(n+1|n) \quad (9)$$

$$\begin{cases} \mathbf{X}(n+1|n+1) = \mathbf{X}(n+1|n) + \mathbf{K}(n+1)\boldsymbol{\varepsilon}(n+1) \\ \mathbf{P}(n+1|n+1) = (\mathbf{I} - \mathbf{K}(n+1)\mathbf{H})\mathbf{P}(n+1|n) \end{cases} \quad (10)$$

其中： $\mathbf{K}(n+1)$ 表示 $(n+1)T_0$ 时刻的卡尔曼增益；测量噪声协方差矩阵 $\mathbf{R}$ 取决于与测量设备^[15]相关的测量噪声协方差 σ_m^2 ； $\boldsymbol{\varepsilon}(n+1)$ 表示 $(n+1)T_0$ 时刻的新息。根据 nT_0 时刻滤波值和 $(n+1)T_0$ 时刻测量值，经过预测、更新，获得式(10)中 $(n+1)T_0$ 时刻系统状态。

2.5 改进的卡尔曼滤波算法

由于在时钟偏差、频率漂移的计算及测量过程中存在各种随机噪声，滤波后的系统状态中可能存在野值，严重降低数据的可靠性。而卡尔曼滤波算法对数据依赖性极强，极易受野值干扰而影响滤波精度。针对这一情况，本文采用对卡尔曼增益分段的方法来改进卡尔曼滤波算法，分段表达式可以表示为：

$$K(n+1)=$$

$$\begin{cases} P(n+1|n)H^T[HP(n+1|n)H^T \\ +R]^{-1}, \text{无野值时} \\ m \times P(n+1|n)H^T[HP(n+1|n)H^T \\ +R]^{-1}, \text{出现野值时} \end{cases} \quad (11)$$

当无野值时,卡尔曼增益不变;当野值出现时,通过影响新息,使新息方差增大,此时应调小卡尔曼增益,降低新息的影响,取 m 的范围为 $[0,1]$ 。

而对于是否出现野值,可以新息方差平方根的倍数作为判断条件:

$$|\varepsilon| \leqslant d \times \text{sqrt}[HP(n+1|n)H^T + R] \quad (12)$$

正常情况下,新息是符合零均值的高斯分布,本文中对实验数据进行统计,计算野值的出现概率约为 0.2%,因此取倍数 $d=2$ 。

3 实验及结果分析

实验使用计算机(PC)和嵌入式微控制器进行,PC 端处理器选择 Intel (R) Core (TM) i5-3317U,主频为 1.70 GHz,安装有 Ubuntu14.04LTS 系统。嵌入式微控制器采用 AM3359 工业通讯引擎,移植内核为 v4.14.79 的 Linux-RT 系统,同步控制系统实验平台如图 4 所示。系统启动后,PC 机和嵌入式端同时运行程序,由 BMC 算法决策出主时钟为 PC 机。通过设置不同 σ_v^2, σ_m^2 ,不同同步时间间隔,连接不同中间设备,及补偿软件时间戳等操作分别进行实验,分析不同参数及中间设备对滤波精度及时钟同步精度的影响。

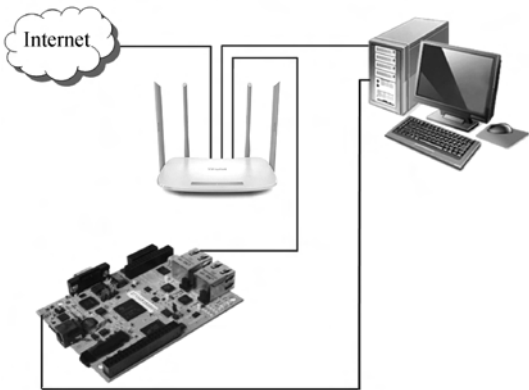


图 4 时钟同步控制系统实验平台

3.1 软件时间戳精度对同步精度的影响

保证同步时间间隔为 1.00 s,连接方式为通过路由器相连,无滤波的条件下,对补偿软件时间戳前后进行实验,记录 1000 个同步周期内时钟偏差的最大值、平均值及标准差,验证软件时间戳精度对同步精度的影响,实验结果见表 1。

表 1 软件时间戳补偿前后时钟同步精度表

是否补偿软件时间戳	最大时钟偏差/ μs	平均时钟偏差/ μs	标准差/ μs
否	131.617	37.364	24.879
是	121.541	26.185	17.572

补偿软件时间戳后,最大时钟偏差为 121.541 μs ,平均时钟偏差为 26.185 μs ,相比于补偿前,均有明显下降,可见时间戳精度对时钟同步精度有较大影响,且补偿软件时间戳算法是合理的。

3.2 不同同步时间间隔对同步精度的影响

改变同步时间间隔,验证不同 T_0 对同步精度的影响。在无滤波,保持主从时钟端通过路由器相连情况下,分别记录同步时间间隔在 0.25、0.50、1.00、2.00、5.00 s 下的从时钟端的时钟偏差值,见表 2。

表 2 同步时间间隔与时钟同步精度表

同步时间间隔/s	最大时钟偏差/ μs	平均时钟偏差/ μs	标准差/ μs
0.25	127.314	27.032	18.530
0.50	115.293	26.007	18.343
1.00	124.086	26.251	17.024
2.00	211.078	45.955	43.149
5.00	427.830	111.562	107.273

T_0 为 0.50~1.00 s 时,平均时钟偏差较小,同步精度较高。 T_0 从 0.25 s 到 0.50 s,同步精度有所提高,这主要是因为主从时钟间时钟同步过于频繁,占用大量网络带宽,造成网络拥堵。而 T_0 从 1.00 s 到 5.00 s,平均时钟偏差逐渐增大,同步精度降低,是因为主从时钟频率漂移所造成的误差在整个同步间隔内累加,随 T_0 的增长而增大。综合考虑以上因素,推荐同步时间间隔为 1.00 s。

3.3 不同中间设备对同步精度的影响

保证无滤波、同步时间间隔为 1.00 s,改变主从时钟设备间连接方式,分析由于中间设备不同,导致链路不对称性加大,对同步精度的影响。其中,连接方式分别采用网线直接,经交换机、路由器连接,实验结果见表 3。

表 3 不同中间设备时钟同步精度表

中间设备	最大时钟偏差/ μs	平均时钟偏差/ μs	标准差/ μs
网线直连	97.588	22.887	15.819
经交换机连接	99.234	24.321	16.293
经路由器连接	121.822	26.486	17.135

实验结果发现,网线直连的同步精度最高,经路由器连接的同步精度最低,这是因为路由器工作在网络层,根据 IP 地址寻址,交换机工作与数据链路层,根据 MAC 地址寻址,路由器较交换机更多一层封装,因此延时更长。

3.4 不同卡尔曼滤波参数对同步精度的影响

滤波参数 σ_v^2 、 σ_m^2 不同,滤波后所达到的同步精

度不同。根据滤波原理,保证同步时间间隔为 1.00 s,连接方式为通过路由器相连,将 σ_v^2 、 σ_m^2 分别从 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ 间取值,进行大量实验,选择最佳值。选取几组典型 σ_v^2 、 σ_m^2 值对比滤波精度,待滤波稳定后按滤波参数各周期时钟偏差值如图 5 所示。

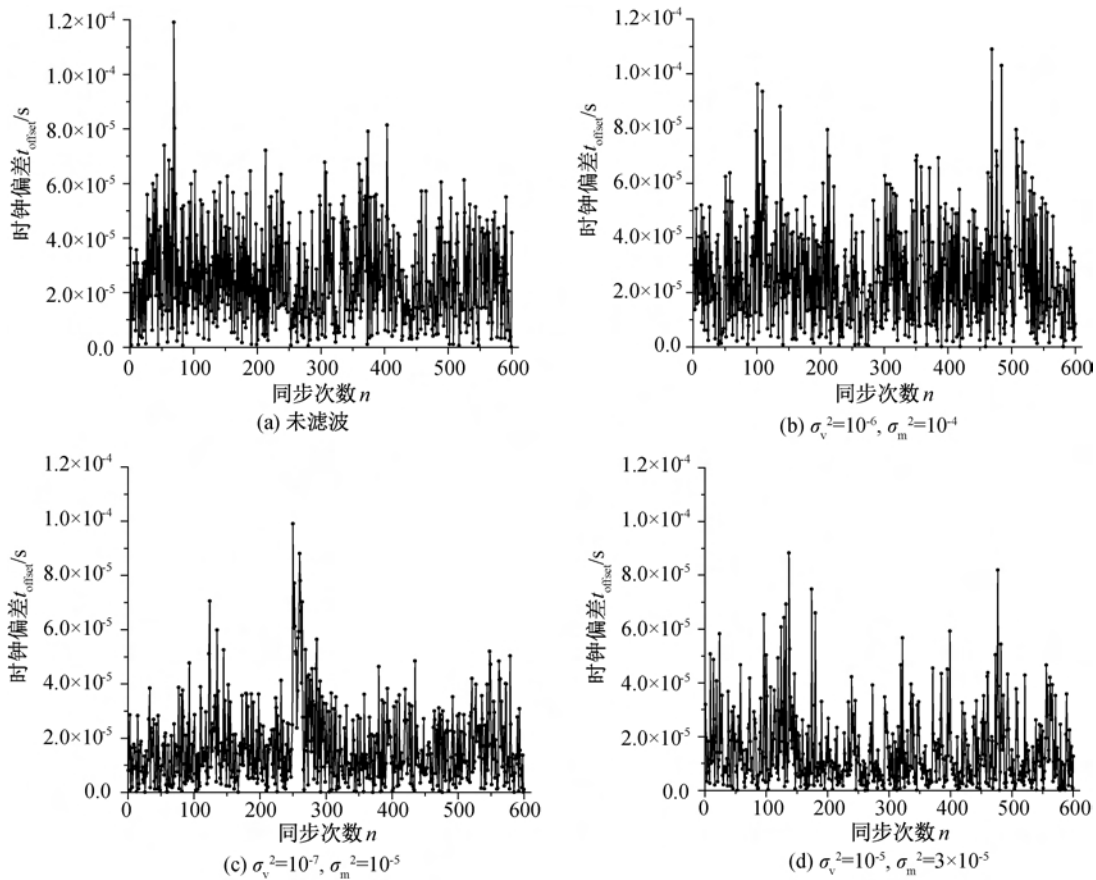


图 5 滤波前及不同卡尔曼滤波参数下时钟偏差

如图 5 所示,滤波前时钟偏差值较高且抖动严重,滤波后时钟偏差趋于平稳并有明显下降,各参数下最大时钟偏差和平均时钟偏差见表 4。对比图 5 (b) — (d) 滤波结果,在参数 $\sigma_v^2 = 10^{-6}$ 、 $\sigma_m^2 = 10^{-4}$ 时,滤波效果不佳,稳定后平均时钟偏差为 24.883 μ s。 $\sigma_v^2 = 10^{-7}$ 、 $\sigma_m^2 = 10^{-5}$ 时,滤波收敛较慢,约在 4 min 左右收敛,而滤波效果较好,各时刻时钟偏差值如图

5(c)所示,平均时钟偏差为 20.767 μ s。经过大量实验,最终确定参数 $\sigma_v^2 = 10^{-5}$ 、 $\sigma_m^2 = 3 \times 10^{-5}$ 。此时,滤波过程较平稳,滤波效果最好,收敛速度快,约在 1 min 左右收敛,各时刻时钟偏差值如图 5(d)所示,稳定后最大时钟偏差为 91.384 μ s,平均时钟偏差为 16.152 μ s,相比于滤波前,平均时钟偏差降低了近 10 μ s。

表 4 卡尔曼滤波参数与时钟同步精度表

是否滤波	滤波参数	最大时钟偏差/ μ s	平均时钟偏差/ μ s	标准差/ μ s
否	—	119.019	26.068	17.085
是	$\sigma_v^2 = 10^{-6}$ 、 $\sigma_m^2 = 1 \times 10^{-4}$	109.014	24.883	17.971
是	$\sigma_v^2 = 10^{-7}$ 、 $\sigma_m^2 = 1 \times 10^{-5}$	99.139	20.767	16.267
是	$\sigma_v^2 = 10^{-5}$ 、 $\sigma_m^2 = 3 \times 10^{-5}$	91.384	16.152	15.369

3.5 不同算法时钟同步精度对比

使用改进卡尔曼滤波算法,选取相同滤波参数进行实验,再列出文献[6]中采用不同算法,相同其他条件(同步时间间隔为 1.00 s,连接方式为经路由器相连,补偿软件时间戳)下的时钟同步精度,见表 5。

表 5 不同算法下时钟同步精度表

算法	最大时钟 偏差/ μs	平均时钟 偏差/ μs	标准差/ μs
PI 算法	169.339	30.277	37.944
卡尔曼滤波算法	91.384	16.152	15.369
改进卡尔曼滤波算法	87.236	14.177	13.549

相对于 PI 算法,采用卡尔曼滤波算法实现的时钟同步无论是在最大时钟偏差、平均时钟偏差还是标准差上均有明显下降,可见卡尔曼滤波算法的优越性,在提高同步精度的同时,还提高了时钟偏差值测量的稳定性。使用改进卡尔曼滤波算法后平均时钟偏差为 14.177 μs ,相对于传统卡尔曼滤波算法,有近 2 μs 的提高,这是因为改进卡尔曼滤波修正了野值,大幅度提高了原野值点后的滤波稳定性,从而进一步提高了整体滤波精度。

4 结 论

本文提出并实现了一种基于改进卡尔曼滤波的时钟同步优化算法。通过对补偿软件时间戳前后进行实验,验证补偿时间戳方案的合理性;调整同步时间间隔进行实验,确定最佳同步间隔为 1.00 s;连接不同中间设备进行实验,验证链路不对称性对同步精度的影响;通过大量实验,确定最佳卡尔曼滤波参数;对比不同算法下平均时钟偏差,验证改进卡尔曼滤波算法的优越性。实验结果表明,当主从时钟经路由器相连,采用该时钟同步优化算法后,时钟同步精度可达 14 μs 。

参考文献:

[1] 林梦云, 马文礼, 熊皓, 等. 基于 EtherCAT 实时通信的电机驱动控制[J]. 微型机与应用, 2017, 36(10): 1-4.
[2] Kikutani T, Yakoh T. A precise time synchronization method for real-time schedulers [J]. Electronics and

Communications in Japan, 2018, 101(12): 21-29.
[3] Li D J, Wang G, Yang C J, et al. IEEE 1588 based time synchronization system for a seafloor observatory network[J]. Journal of Zhejiang University-Science C (Computers and Electronics), 2013, 14(10): 766-776.
[4] Xu W. A clock synchronization method based on IEEE 1588 and its implementation on Ethernet[J]. Journal of Chongqing University, 2008, 7(2): 145-150.
[5] 朱望纯, 覃斌毅, 王玉娟. 基于 IEEE1588 协议同步技术的研究[J]. 测控技术, 2014, 33(7): 98-101.
[6] 陶稳静, 陆阳, 卫星, 等. 基于 PTPd2 的精密时钟同步的软件实现方法[J/OL]. 计算机工程. (2018-06-21) [2019-03-26]. <https://doi.org/10.19678/j.issn.1000-3428.0050662>.
[7] 李进燕, 朱征宇, 刘琳, 等. 基于简化路网模型的卡尔曼滤波多步行程时间预测方法[J]. 系统工程理论与实践, 2013, 33(5): 1289-1297.
[8] 钱伟康, 郭超, 应怀樵. 基于 Linux 的 IEEE1588 精确时钟同步的实现[J]. 测控技术, 2012, 31(11):15-19.
[9] 章涵, 冯冬芹, 褚健. 基于路径加权反馈的工业环网时钟同步方法[J]. 浙江大学学报(工学版), 2010, 44(5): 849-853.
[10] 苏建徽, 陈亚园. 微电网精密时钟同步技术[J]. 电力自动化设备, 2016, 36(11): 40-44.
[11] 覃斌毅, 陈铁军, 邱杰, 等. 基于 IEEE1588 协议时钟同步精度影响因素的研究[J]. 计算机测量与控制, 2014, 22(10): 3312-3315.
[12] 肖鲲, 徐刚, 袁海涛. 基于 DP83640 的 IEEE-1588 时钟同步协议在 POWERPC 体系上的实现方案和技巧[J]. 电气自动化, 2012, 34(6): 71-73.
[13] 黄威然, 楼佩煌, 钱晓明. 基于实时以太网的网络化数控系统高精度时钟同步和短周期通信[J]. 计算机集成制造系统, 2015, 21(10): 2668-2676.
[14] 李成龙, 钟凡, 马昕, 等. 基于卡尔曼滤波和随机回归森林的实时头部姿态估计[J]. 计算机辅助设计与图形学学报, 2017(12): 159-166.
[15] 涂海峰, 贾生伟, 阳丰俊, 等. 基于无迹卡尔曼滤波的巡飞弹气动参数在线辨识方法[J]. 航天控制, 2018 (5): 14-18.

(责任编辑:康 锋)



基于自适应卷积核的改进 CNN 数值型数据分类算法

程 诚, 任 佳

(浙江理工大学机械与自动控制学院, 杭州 310018)

摘 要: 针对卷积神经网络(Convolutional neural network, CNN)模型在对工业数值型数据分类方面存在特征使用不充分、模型分类性能不佳等问题,提出了一种基于自适应卷积核的改进 CNN(Improved CNN based on adaptive convolution kernel, ACK-ICNN)算法。该算法为了增加特征的重复使用率,构建了一种多尺度卷积核的模型结构,通过融合处理卷积核提取的不同特征来实现,增强了模型的适应能力;为了进一步提升该算法的性能,利用网格搜索算法自适应选取 CNN 中最优的卷积核大小,使得模型能够提取出最优的特征。采用 TE 过程的故障数据对其进行测试,并与支持向量机、极限学习机、最近邻等典型的数据驱动方法进行对比,测试结果表明,该算法能有效提升各类故障的分类精度。

关键词: 卷积神经网络;数值型数据;自适应卷积核;网格搜索

中图分类号: TP181

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0657-08

Improved CNN classification algorithm based on adaptive convolution kernel for numerical data

CHENG Cheng, REN Jia

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

Abstract: To tackle the problems of insufficient use of features and poor performance of model classification of convolutional neural network (CNN) model in the classification of industrial numerical data, an improved CNN based on adaptive convolution kernel (ACK-ICNN) algorithm is proposed. In the algorithm, a multi-scale convolution kernel model structure is constructed in order to increase the reuse rate of features, which is realized by fusion processing of different features extracted from convolution kernel to enhance the adaptability of the model. To further improve the performance of the algorithm, the grid search method is used to select the optimal convolution kernel size in CNN in adaptive way, so that the model can extract the optimal features. The fault data of the TE process is used to test the performance of the proposed algorithm, accompanied with comparison with typical data-driven methods such as support vector machine, extreme learning machine and nearest neighbor. The test results show that the proposed algorithm is helpful to largely improve the classification accuracy of various faults.

Key words: convolutional neural network (CNN); numerical data; adaptive convolution kernel; grid search

0 引 言

卷积神经网络(Convolutional neural network, CNN)^[1]作为一种特殊的神经网络,主要由卷积层和池化层组成。其中卷积层和池化层分别完成对数据特征的抽象提取和重构,以加强对不同类别的区分度,最终数据特征表示为平移、旋转和缩放多次的一系列抽象特征的组合。CNN 的特殊结构使得其具有稀疏连接、权重共享和空间或时间下采样的特点,其中:稀疏连接建立了数据之间非完全连通的空间关系;权重共享减少了模型训练的参数;时间或空间下采样利用数据的局部特征减少了数据的维度。上述特点使得 CNN 模型适于处理高维度的图像数据。

为了提高基于 CNN 的模型对图像数据的分类性能,研究人员相继提出了 AlexNet^[2]、GoogleNet^[3]、ResNet^[4]等模型。这些模型通过不断地增加网络的层数,使得提取的特征变得更加抽象,进而获得更好的性能。经过不断地改进,基于 CNN 的模型在图像数据分类领域成果显著,这促使更多专家学者希望将 CNN 能够广泛应用到工业过程故障诊断领域^[5]。

已有研究^[6-8]针对特定的故障场景给出了基于 CNN 的不同模型,取得了不错的效果。例如:林颖等^[9]针对提高红外检测效率低的问题,提出了基于 CNN 的电流互感器红外故障图像诊断方法;Jeong 等^[10]针对轨道图像对旋转机械的故障模式进行分类,提出了一种基于 CNN 的自主轨道模式识别方法;Sun 等^[11]针对货运列车的故障问题,设计了一种基于 CNN 的铁路货车自动故障识别系统;杨理践等^[12]针对管道内检测中焊缝法兰组件的识别精度不够的问题,提出了一种基于 CNN 的智能识别方法。然而上述基于 CNN 的模型主要针对图像数据,在实际的工业过程中,数据的来源往往是传感器所采集到的数值型数据。针对数值型数据,常用传统的数据驱动方法进行分析^[13-15],如极限学习机(Extreme learning machine, ELM)、支持向量机(Support vector machines, SVM)和多层前馈网络(Back propagation, BP)等方法。由于以上方法分析高维度以及数据量很大的数据时会比较困难且耗时,所以需要类似于 CNN 这种可以分析大数据的方法。例如魏东等^[16]通过电流采样数据构成二维数据样本,在 CNN 输出层采用两个 Softmax 分类器,用同一网络分别解决了区内外故障问题;Yang

等^[17]通过分析数值变量之间的时滞关系确定 CNN 输入的时间窗大小,预测了实际蒸馏塔的动态时间延迟序列。由于采集到的数值型数据包含大量噪声,变量之间存在复杂的非线性、耦合关系等问题,基于 CNN 的模型难以有效使用对数值型数据提取的片段特征,导致模型的拟合能力以及泛化能力不强,因此基于 CNN 直接对数值型数据进行建模的应用较少。

上述基于 CNN 直接对数值型数据构建的模型,其参数大部分为手动选取,存在特征提取是否合理、选取的特征能否令模型的性能最佳等问题。针对上述问题,本文提出了一种基于自适应卷积核的改进 CNN(Improved CNN based on adaptive convolution kernel, ACK-ICNN)的数值型数据分类算法。该算法一方面为了提高数值型数据的特征重复使用率以加强模型的泛化和表达能力,通过改进 CNN 模型,将卷积核所提取的不同特征进行融合,融合后的特征再作为下一层的输入,使得特征之间起到互补的作用,得到更加具有代表性的分类决策函数,同时融合后的特征也将高维数据在空间上的关联关系转化为了可用的下一层输入的特征信息,使得模型能够得到数值型数据之间的更多信息;另一方面为了能够使得模型的性能最佳,针对卷积核的大小,采用网格搜索算法对卷积核大小进行自适应选取。该算法采用的卷积核所提取的特征使得模型能更好地表达出数值型数据之间的关系,提高了模型的分类准确率。

1 ACK-ICNN 分类算法

1.1 ACK-ICNN 模型结构

本文根据改进的 CNN 模型 DenseNet^[18]提出了 ACK-ICNN 模型。DenseNet 的主要特点是:利用不同大小的卷积核进行特征提取,将提取的不同特征进行融合后再传至下一层进行处理。由于 DenseNet 综合利用了不同复杂度的特征,更容易得到一个光滑且具有更好泛化性能的决策函数,使得该模型更适合于处理数值型数据。本文设计的 ACK-ICNN 模型具体结构如图 1 所示,其中: m 表示输入的数据个数, n 表示输入数据的维度, k_1 、 k_2 表示卷积核的大小。

如图 1 所示,ACK-ICNN 模型包含输入层、卷积层、融合层、池化层、Softmax 层以及输出层。每层的作用及其相关参数具体介绍如下。

a)输入层。对于获得的一维数值型数据,直接

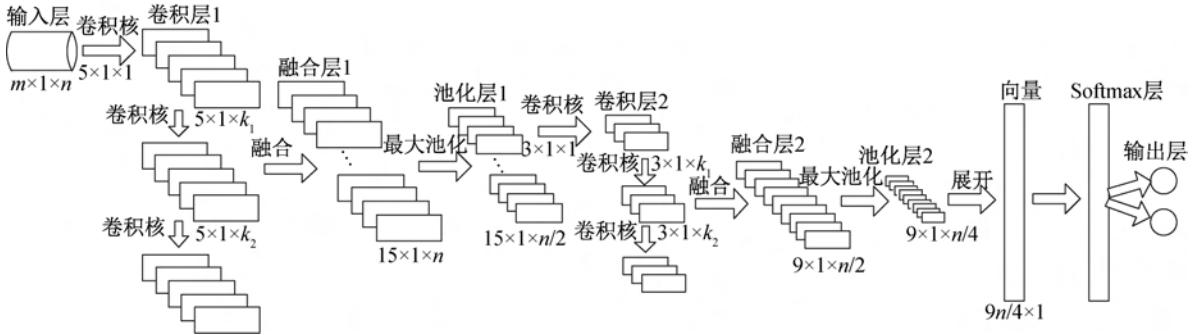


图 1 ACK-ICNN 模型结构示意图

将其作为模型输入。例如 $m \times 1 \times n$ 数据形式表示一次输入 m 个 $1 \times n$ 的一维数值型数据至模型中进行训练。

b) 卷积层。卷积层通过卷积核在输入数据中顺次滑动, 执行卷积(加权)操作来完成特征的提取。例如, 输入 I 为 1×6 的矩阵, 卷积核 W 为 1×2 的

矩阵, 移动步长设置为 1, 卷积操作利用卷积核在输入数据上从左向右移动, 一次一步, 最终提取的特征序列 F 大小为 1×5 。卷积计算的具体实现过程如图 2 所示。其中: $p_1, p_2, \dots, p_6$ 表示输入数据 I 的元素, w_1, w_2 表示卷积核 W 的元素, $x_1, x_2, \dots, x_5$ 表示经过卷积操作后得到的特征序列 F 的数值。

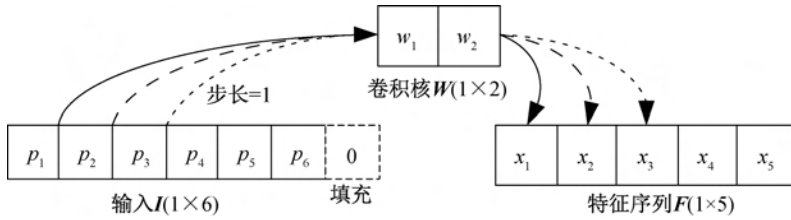


图 2 卷积计算过程示意图

特征序列内数值的计算方法为:

$$x_1 = p_1 \times w_1 + p_2 \times w_2 \quad (1)$$

$$x_2 = p_2 \times w_1 + p_3 \times w_2 \quad (2)$$

$$x_3 = p_3 \times w_1 + p_4 \times w_2 \quad (3)$$

本文卷积层的结构及参数设置为: 卷积层 1 中使用了 3 种不同大小 ($1 \times 1, 1 \times k_1, 1 \times k_2$) 的卷积核, 其个数均为 5, k_1, k_2 的具体数值由 1.2 节中介绍的网格搜索算法自适应选取。为了使得经过不同卷积核提取出的特征序列的维度与输入数据的维度一致, 本文在输入数据尾端采用填充 0 的处理方式。例如, 如图 2 所示, 在输入 I 后进行补 0 操作, 使得输入维度扩展为 1×7 , 则经过同样的操作后, 得到的特征序列大小为 1×6 。此外, 卷积操作后得到的特征序列 F 加上偏置 b , 再通过激活函数进行映射, 作为该层的输出, 本文使用 Relu 函数作为激活函数。Relu 函数的计算公式为:

$$\text{Relu}(F) = \max(0, F + b) \quad (4)$$

c) 融合层。融合层的目的是将提取出的特征序列进行融合, 形成新的组合特征序列输入下一层。卷积层 1 将输入依次通过 3 种不同大小的卷积核进行特征提取可分别得到 5 个大小一致的不同特征序

列, 将这些特征序列合并到同一层形成融合层 1, 融合后该层有 15 个特征序列。卷积层 2 中也使用了同样的 3 种大小 ($1 \times 1, 1 \times k_1, 1 \times k_2$) 的卷积核, 其个数均为 3, 因此融合后可得到 9 个特征序列。

d) 池化层。池化层的作用是减少参数并避免过拟合的发生, 其具体操作为获取特征映射区域中的最大值或平均值。

e) Softmax 层。在进行 Softmax 层分类之前, 需要将池化层 2 的特征序列依次进行转置并合并成一维列向量形式。Softmax 层将这些向量利用全连接神经网络进行映射。最后将多个神经元的输出 e_i , 通过 Softmax 函数映射到 $(0, 1)$ 区间内, 作为最终的输出 a_i 。Softmax 函数计算公式为:

$$a_i = e_i / \sum_{i=1}^2 e_i \quad (5)$$

f) 输出层。输出层将 Softmax 层的最终输出 a_i 作为模型的预测值, 同时利用损失函数 L 用来衡量模型预测值和真实值 y_i 之间的偏差。本文采用交叉熵函数作为损失函数, 计算公式为:

$$L = - \sum_{i=1}^2 y_i \ln a_i \quad (6)$$

利用损失函数,对 CNN 中卷积核中的参数 W 和偏置 b 采用自适应动量项(Adaptive moments, Adam)^[19]方法进行更新。

1.2 基于 GS 的自适应卷积核实现

在图 1 所示的 ACK-ICNN 结构中,卷积核的大小影响特征提取的结果,最终影响模型的分 类准确率,本文提出了一种自适应的卷积核大小优化方法,即网格搜索(Grid search,GS)算法,对卷积核大小进行优化。网格搜索算法是一种解决有约束非线性极值问题的原始的数字规划法,也称为穷举法^[20]。该方法通过在参数列表中进行网格式的搜索,能够很好地避免参数之间可能出现的耦合关系而引起的多解性问题。每种组合参数利用训练集的数据进行对应的训练,通过 t 折交叉验证的方法,重复训练 t 次,将 t 次交叉验证的平均结果作为最终结果,进而选取平均结果最优的一组参数组合。 t 折交叉验证的方法能够有效避免模型出现过拟合或者欠拟合的现象,因此文中使用 5 折交叉验证方法。

通过以上介绍,基于 GS 优化搜索的 ACK-ICNN 算法流程如图 3 所示。其中模型搭建环境基于 Tensorflow 和 Keras 框架。 k_1 、 k_2 搜索区间设置为 $[1, 5]$,卷积神经网络初始化参数 $W \in U[-\sqrt{6}/\sqrt{k+1}, \sqrt{6}/\sqrt{k+1}]$, $b=0$,其中 $k=k_1$ 或 k_2 。迭代次数 $E=30$,池化层特征映射区域设置为 1×2 ,池化操作使用最大池化法,移动步长设置为 2。

2 算法测试

2.1 TE 过程简介

田纳西伊士曼(TE)是基于伊士曼化学公司研究的实际工业过程的基准过程控制案例。TE 过程主要由 5 个操作单元组成:反应器、冷凝器、汽/液分离器、循环压缩机和汽提塔。过程中共包含 8 种成分:A、B、C、D、E、F、G 和 H。图 4 给出了 TE 过程的工艺流程示意图^[21],更详细的信息可参阅文献^[22]。

TE 过程包含 22 种工况 $\{d_{00}, d_{01}, \dots, d_{21}\}$ 以及 52 个变量,每种工况的训练数据和测试数据的数值均通过对变量进行采样获得。22 种工况中 d_{00} 为正常工况,该工况下采集了 500 组训练数据 $d_{00\text{train}}$ 和 960 组测试数据 $d_{00\text{test}}$ 。其余 21 种工况均为故障工况,每种故障工况中采集了 480 组训练集 $\{d_{01\text{train}}, d_{02\text{train}}, \dots, d_{21\text{train}}\}$ 和 960 组测试集 $\{d_{01\text{test}}, d_{02\text{test}}, \dots, d_{21\text{test}}\}$ 。在每种故障工况的测试集 $\{d_{01\text{test}}, d_{02\text{test}}, \dots,$

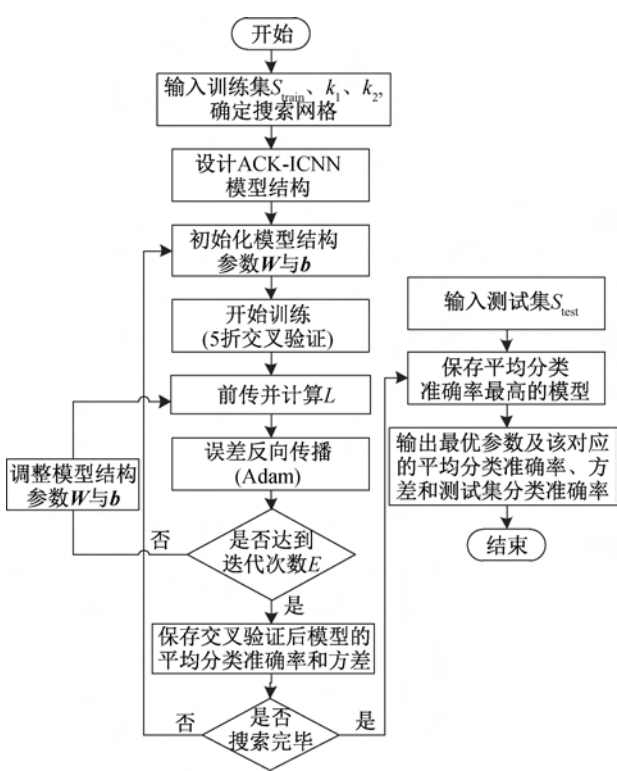


图 3 ACK-ICNN 算法流程

$d_{21\text{test}}\}$ 中,前 160 组为正常数据,其后 800 组为故障数据。以 $d_{01\text{train}}$ 和 $d_{01\text{test}}$ 为例,数据组成如图 5 所示。

由于 TE 过程为评估过程控制和监控方法提供了一个真实的工业过程模型,所以很多专家学者以此为模型进行故障的分类识别。目前针对 TE 故障识别的研究以传统数据驱动及其改进方法为主。例如,直接将 ELM、SVM、最近邻(One nearest neighbor, 1-NN)等^[23]方法用于 TE 过程中的分类任务,或者先使用主成分分析(Principal component analysis, PCA)降低数据特征维度,再采用 SVM 进行分类的方法^[24]。或者先采用级联特征选择方法对数据进行预处理,最后采用 ELM 进行分类的方法^[25]。还有基于深度学习的方法 Deep belief net (DBN)^[26],通过 DBN 网络进行故障特征的提取对 TE 过程进行空间特征提取进而分类。以上方法对部分故障的预测准确率仍然较低,平均分类效果仍然不佳^[27-28]。同时,TE 过程作为现实的案例,产生的均为数值型数据,所以本文采用 TE 数值数据作为算法的测试案例,并将本文算法与传统的数据驱动方法的预测结果进行了对比分析。

2.2 结果对比及分析

在对每种工况模型进行训练时,模型的训练集由 TE 过程正常工况的训练集 d_{00} 分别与该工况故障的训练集进行了组合,形成新的训练集 S_{train} ,组

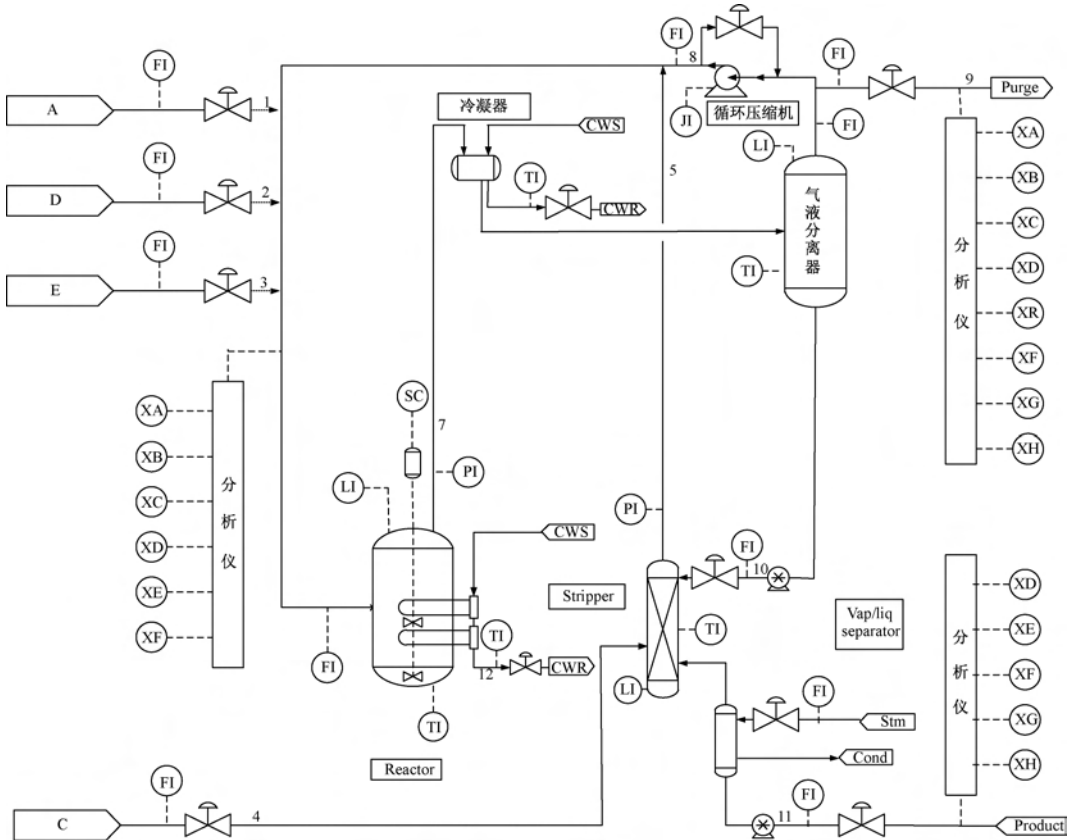


图 4 TE 过程工艺流程示意图

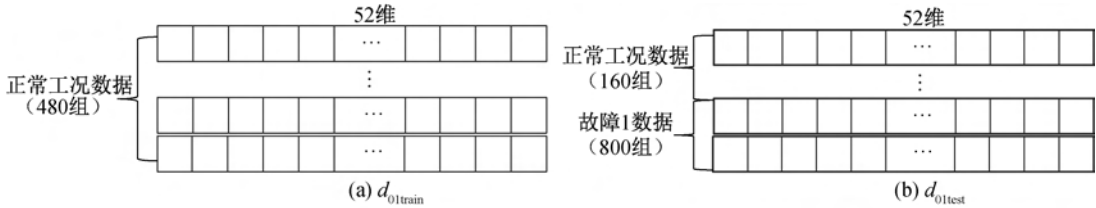


图 5 $d_{01\text{train}}$ 和 $d_{01\text{test}}$ 数据组成

合方式如图 6 所示。训练时,取 10 组数据作为一组输入,即图 1 输入层中 $m=10$ 。模型的测试集 S_{test} 为该工况的测试集,即 $S_{\text{test}} \in \{d_{01\text{test}}, d_{02\text{test}}, \dots, d_{21\text{test}}\}$ 。

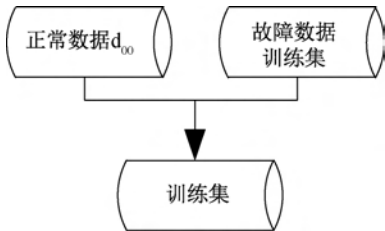


图 6 TE 训练集组成

S_{train} 与 S_{test} 产生之后,将 S_{train} 输入 ACK-ICNN 模型中对卷积核大小 k_1 和 k_2 进行寻优,以故障 1 为例,通过网格搜索算法寻找最优参数过程结果如表 1 所示,表中准确率为 5 次交叉验证后模型的平均分类准确率,方差为 5 次交叉验证分类准确率的

方差。

由表 1 可以看出,对于故障 1,最优的卷积核大小组合为 $k_1=4$ 、 $k_2=1$ 。这表明不同组合下的卷积核大小所提取出的不同特征对模型的分类准确率存在影响。因此针对 21 种故障,通过 GS 寻找最优的卷积核大小组合,如表 2 所示。由表 2 可以发现,对于不同的故障,变量之间的相关关系存在不同,导致提取出的特征信息大有不同,使得改进的 CNN 模型的分类准确率也会发生较大差异。因此针对不同故障数据,通过寻优为每个分类模型选取合适的卷积核大小是必要的。

同时,寻找到最优参数后,模型的性能可以通过训练集和交叉验证集的分类准确率曲线来评价。因此,以故障 1 和故障 2 寻找到最优参数时 ACK-ICNN 模型的训练集和交叉验证集的分类准确率曲线为例,如图 7 所示。由图 7 可知,训练集和交叉验

表 1 故障 1 寻优过程中的分类准确率及其方差

k_1	k_2	准确率	方差
1	1	0.991837	0.004082
1	2	0.993878	0.005950
1	3	0.991837	0.005203
1	4	0.993878	0.003818
1	5	0.993878	0.003818
2	1	0.992857	0.005203
2	2	0.994898	0.004563
2	3	0.993878	0.002041
2	4	0.994898	0.004563
2	5	0.994898	0.003227
3	1	0.991837	0.005203
3	2	0.993878	0.002041
3	3	0.991837	0.006122
3	4	0.993878	0.005950
3	5	0.994898	0.003227
4	1	0.995918	0.003818
4	2	0.992857	0.004082
4	3	0.993878	0.003818
4	4	0.993878	0.005950
4	5	0.990816	0.011363
5	1	0.991837	0.006122
5	2	0.991837	0.005203
5	3	0.994898	0.004563
5	4	0.990816	0.006769
5	5	0.993878	0.005950

表 2 网络结构最优参数 k_1 和 k_2

故障类型	k_1	k_2
d ₀₁	4	1
d ₀₂	5	1
d ₀₃	4	5
d ₀₄	1	5
d ₀₅	4	4
d ₀₆	1	2
d ₀₇	1	2
d ₀₈	5	4
d ₀₉	5	1
d ₁₀	2	4
d ₁₁	3	2
d ₁₂	1	5
d ₁₃	4	3
d ₁₄	4	3
d ₁₅	4	5
d ₁₆	4	4
d ₁₇	2	2
d ₁₈	3	5
d ₁₉	5	5
d ₂₀	3	4
d ₂₁	5	4

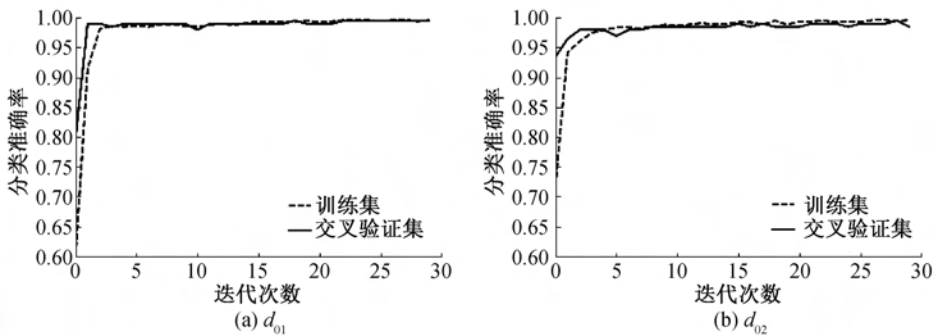


图 7 d₀₁、d₀₂ 训练集和交叉验证集分类准确率

证集两条曲线基本重合,这说明模型的拟合能力较好,未出现过拟合或者欠拟合的现象。此外,训练集和交叉验证集的分类准确率都较高,说明模型能够取得较好的分类效果。

采用最优参数组合下训练好的 ACK-ICNN 模型对各个故障进行测试,分别将不同故障工况测试集输入模型中得到测试集的分类准确率,并分别与传统的驱动方法如 1-NN、SVM、ELM^[23] 的预测结果进行对比。4 种方法在测试集的分类准确率如表 3 所示。

由表 3 可知,在平均分类准确率方面,本文提出的算法比 SVM 提高了 6.73%,比 1-NN 和 ELM 分别提高了 24.53%和 20.78%。4 种方法中,在对 21 种故障类型的识别中,本文的 ACK-ICNN 算法取得了 14 个最优值,明显高于其它 3 种方法。从单个故障识别能力来看,故障 3、8、9、10、11、13、15、16、21 这 9 个故障的识别效果都得到了明显的提高。以上实验结果进一步表明:ACK-ICNN 模型通过提取数值型数据的不同复杂度特征,从空间关系或者关联程度方面对特征进行了融合,提高了特征的可利用

表 3 4 种方法在 TE 过程测试集上的分类准确率

故障类型	ACK-ICNN	1-NN	SVM	ELM
d ₀₁	0.9958	0.8788	0.9793	1.0000
d ₀₂	0.9949	0.9763	0.9750	0.9997
d ₀₃	0.6673	0.4450	0.5929	0.4953
d ₀₄	1.0000	0.6963	1.0000	0.9895
d ₀₅	0.9816	0.5988	1.0000	0.9834
d ₀₆	1.0000	0.9875	1.0000	1.0000
d ₀₇	1.0000	0.8013	1.0000	0.9953
d ₀₈	0.9714	0.7788	0.8771	0.6458
d ₀₉	0.7337	0.4450	0.5158	0.4288
d ₁₀	0.8449	0.5175	0.6870	0.4767
d ₁₁	0.8806	0.3938	0.6828	0.4491
d ₁₂	0.9745	0.7463	0.9658	0.8289
d ₁₃	0.9796	0.6475	0.6575	0.3923
d ₁₄	0.9724	0.4838	0.9595	0.4716
d ₁₅	0.7112	0.4700	0.5241	0.4529
d ₁₆	0.8020	0.4075	0.7059	0.5131
d ₁₇	0.8704	0.5475	0.9468	0.7570
d ₁₈	0.9102	0.9050	0.9154	0.8844
d ₁₉	0.7357	0.6450	0.8283	0.4905
d ₂₀	0.8837	0.5438	0.8841	0.6815
d ₂₁	0.6157	0.4600	0.4158	0.2256
平均值	0.8822	0.6369	0.8149	0.6744
最优个数	14	0	8	3

率,使得在模型结构上拟合出更优的函数成为可能。同时,通过网格搜索算法自动地选取卷积核大小,可以得到适合模型的最佳参数,进一步提升模型的分类准确率。由于 TE 过程中的 21 种故障数据,每种故障数据变量的非线性关系、变量之间的关联程度都不相同,因此采用自适应卷积核 ACK-ICNN 算法,最大程度地利用了数值型数据所蕴含的信息,能够取得比传统数据驱动方法更高的分类准确率。

3 结 论

本文通过构建特征复用的改进型 CNN 网络结构,对卷积核的大小采用网格搜索算法进行自适应优化,提出了一种直接处理数值型数据的分类算法 ACK-ICNN。该算法利用不同大小的卷积核组合,提取出适合模型的特征;同时利用不同复杂度的特征进行融合,加强模型的泛化和表达能力。对 TE 过程数据的测试结果表明,ACK-ICNN 的故障识别能力优于传统的数据驱动方法,是可以作为直接处理数值型数据的有效方法。

参考文献:

[1] Lecun Y L, Bottou L, Bengio Y, et al. Gradient-based

learning applied to document recognition [J].
Proceedings of the IEEE, 1998, 86(11):2278-2324.
[2] Krizhevsky A, Sutskever I, Hinton G. Image Net
classification with deep convolutional neural networks
[C]//In Advances in Neural Information Processing
Systems 25. Lake Tahoe: Curran Associates Inc,2012:
1106-1114.
[3] Szegedt C, Liu W, Jia Y, et al. Going deeper with
convolutions[C]//Proceedings of the IEEE Conference
on Computer Vision and Pattern Recognition, Boston.
IEEE, 2015: 1-9.
[4] He K, Zhang X, Ren S, et al. Deep residual learning for
image recognition [C]//Proceedings of the IEEE
Conference on Computer Vision and Pattern
Recognition, Las Vegas. IEEE, 2016: 770-778.
[5] 任浩, 屈剑锋, 柴毅, 等. 深度学习在故障诊断领域中的
研究现状与挑战 [J]. 控制与决策, 2017, 32 (8) :
1345-1358.
[6] 刘涵, 郭润元. 基于 X 射线图像和卷积神经网络的石油
钢管焊缝缺陷检测与识别 [J]. 仪器仪表学报, 2018, 39
(4) : 247-256.
[7] Yan H, Baoping T, Lei D. Multi-level wavelet packet
fusion in dynamic ensemble convolutional neural
network for fault diagnosis [J]. Measurement, 2018,
127:246-255.
[8] Jia F, Lei Y, Lu N, et al. Deep normalized
convolutional neural network for imbalanced fault
classification of machinery and its understanding via
visualization [J]. Mechanical Systems &. Signal
Processing, 2018, 110:349-367.
[9] 林颖, 郭志红, 陈玉峰. 基于卷积递归网络的电流互感器
红外故障图像诊断 [J]. 电力系统保护与控制, 2015,
43(16):87-94.
[10] Jeong H, Park S, Woo S, et al. Rotating machinery
diagnostics using deep learning on orbit plot images [J].
Procedia Manufacturing, 2016, 5: 1107-1118.
[11] Sun J, Xiao Z, Xie Y. Automatic multi-fault
recognition in TFDS based on convolutional neural
network [J]. Neurocomputing, 2017, 222: 27-136.
[12] 杨理践, 曹辉. 基于深度学习的管道焊缝法兰组件识别
方法 [J]. 仪器仪表学报, 2018, 39(02):193-202.
[13] 李晗, 萧德云. 基于数据驱动的故障诊断方法综述 [J].
控制与决策, 2011, 26(1): 1-9.
[14] 马仕强, 任佳, 赵梦恩. 基于移动窗口和粒子群寻优的
集成偏最小二乘改进算法 [J]. 浙江理工大学学报,
2018, 39(4):453-460.
[15] 文成林, 吕菲亚, 包哲静, 等. 基于数据驱动的微小故
障诊断方法综述 [J]. 自动化学报, 2016, 42 (9) :
1285-1299.
[16] 魏东, 龚庆武, 来文青, 等. 基于卷积神经网络的输电
线路区内外故障判断及故障选相方法研究 [J]. 中国电

机工程学报, 2016, 36(s1):21-28.

[17] Yang B, Li H. A novel convolutional neural network based approach to predictions of process dynamic time delay sequences [J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2018, 174:56-61.

[18] Gao H, Zhuang L, Maaten L V D, et al. Densely connected convolutional networks [C]//2017 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition, Honolulu, IEEE, 2017: 2261-2269.

[19] Kingma D, Leiba J. Adam: A method for stochastic optimization[EB/OL]. (2014-12-22) [2017-01-30]. <https://arxiv.org/abs/1412.6980>.

[20] 李清毅, 周昊, 林阿平, 等. 基于网格搜索和支持向量机的灰熔点预测[J]. 浙江大学学报(工学版), 2011, 45(12):2181-2187.

[21] He N, Han R, Wang S. A new multivariate statistical process monitoring method using modified fast ICA [C]//2013 Ninth International Conference on IEEE, USA. IEEE, 2013: 106-110.

[22] Downs J J, Vogel E F. A plant-wide industrial process control problem [J]. Computers & Chemical Engineering, 1993, 17(3): 245-255.

[23] Boldt F D A, Rauber T W, Varejao F M. Evaluation of the extreme learning machine for automatic fault diagnosis of the Tennessee Eastman chemical process [C]//Conference of the IEEE Industrial Electronics Society. IEEE, 2014: 2551-2557.

[24] Gao X, Hou J. An improved SVM integrated GS-PCA fault diagnosis approach of Tennessee Eastman process [J]. Neurocomputing, 2016, 174: 906-911.

[25] Boldt F D A, Rauber T W, Varejao F M. Cascade feature selection and ELM for automatic fault diagnosis of the Tennessee Eastman process [J]. Neurocomputing, 2017, 239: 238-248.

[26] Zhang Z, Zhao J. A deep belief network based fault diagnosis model for complex chemical processes [J]. Computers & Chemical Engineering, 2017, 107: 395-407.

[27] 程健, 杨凌凯, 崔宁, 等. 基于流形嵌入过采样的非平衡数据分类方法[J]. 中国矿业大学学报, 2018, 47(6): 1325-1333.

[28] Bakdi A, Kouadri A. A new adaptive PCA based thresholding scheme for fault detection in complex systems [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2017, 162: 83-93.

(责任编辑:康 锋)



时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性及其守恒量

吴 艳, 傅景礼

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 将时间尺度上的微积分理论运用到变质量完整系统, 研究了时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性及其守恒量, 通过时间尺度理论将变质量连续与离散系统有效统一起来。首先给出时间尺度上变质量完整系统的运动微分方程; 然后依据微分方程在无限小群变换下的不变性, 得到时间尺度上变质量完整系统的确定方程, 建立了时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性及其守恒量; 然后讨论了时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性, 以方便地获得连续与离散两种情况下变质量系统的 Lie 对称性理论; 最后给出例题说明结果的应用。

关键词: 时间尺度; Lie 对称性; 变质量完整系统; 守恒量

中图分类号: O302, O369

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0665-05

Lie symmetry and conserved quantity of variable mass holonomic system on time scale

WU Yan, FU Jingli

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

Abstract: In this paper, calculus theory on time scale was applied in the variable mass holonomic system to study Lie symmetry and conserved quantity of variable mass holonomic system on time scale. The variable mass continuous and discrete systems were effectively unified through time scale. Firstly, the differential equation of motion for the variable mass holonomic system on time scale was given. Secondly, based on the invariance of differential equation under the infinitesimal transformation, the determination equation of the variable mass holonomic system on time scale was gained, and Lie symmetry and conserved quantity of variable mass holonomic system on time scale were established. Then, the Lie symmetry of variable mass holonomic system on time scale was discussed to conveniently obtain Lie symmetry theory of variable mass holonomic system under continuous and discrete conditions. Finally, an example was given to illustrate the application of this method.

Key words: time scale; Lie symmetry; variable mass holonomic system; conserved quantity

0 引 言

时间尺度是一个关于时间的模型。时间尺度理论是 Hilger^[1] 于 1988 年在其博士学位论文里提出来的一个数学理论, 它将处理连续系统问题的微分

方程与处理离散系统问题的差分方程进行了统一, 不仅揭示了二者之间的异同点, 而且也避免了对一些问题的重复研究, 因而使得动力学系统的研究更具一般性。目前时间尺度上微积分理论^[2-4] 正处于快速发展阶段, 不仅在生物学、物理学、经济学以

收稿日期: 2019-03-29 网络出版日期: 2019-06-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11872335)

作者简介: 吴艳 (1993—), 女, 安徽颍上人, 硕士研究生, 主要从事物理学中的现代数学方法方面的研究。

通信作者: 傅景礼, E-mail: sqfujingli@163.com

及工程领域^[5-9]里有着广泛的应用,而且在研究动力学系统的对称性与守恒量也取得了一些重要的成果,如:Cai等^[10-11]得到了时间尺度上非保守和非完整系统的 Noether 定理和 Lie 对称性;张毅^[12]给出了时间尺度上 Hamilton 原理和正则方程,得到了 Hamilton 系统的 Noether 对称性理论;Tian 等^[13]得到了时间尺度上 Herglotz 型 Hamilton 系统的 Noether 定理及守恒量;林巍等^[14]得到了时间尺度上非 Chetaeve 型非完整系统的 Lie 对称性及守恒量。

在力学和物理学中对称性理论作为基本法则因此有着许多的应用,其中之一就是用来寻求系统存在的守恒量。求解力学系统的守恒量主要有以下两种理论:一种依据的是力学系统中的 Hamilton 作用量在无限小群变换下的不变性的 Noether 理论;另一种依据的是力学系统中的运动微分方程在无限小群变换下的不变性的 Lie 理论。国内外学者利用这两种方法取得了很多重要的结果^[15-24],然而关于时间尺度上 Lie 对称性理论研究才刚刚开始^[11,14]。

物体的质量会随着物体的运动状态的改变而不断变化,因此变质量力学系统主要研究的是作用在运动物体上的力与物体运动状态之间存在的关系。日常生活中的变质量系统主要有:工作状态下的吸尘器、下落的陨石、因冻结而质量增加的浮冰、喷气式飞机、航天器等。要解决这些物体在运动状态下存在的力学问题就需要运用变质量力学系统的理论知识。目前对于变质量问题研究主要有以下两个方面:一是对变质量系统的基本理论研究;二是利用变质量系统的基本理论进行实际应用。近年来,变质量系统中有关变质量连续系统与离散系统的对称性问题研究取得了一些重要的成果^[25-29]。为了更好地探索变质量完整系统的一般物理性质,本文引入时间尺度概念,进一步研究变质量完整系统的 Lie 对称性理论,统一变质量连续系统与离散系统的 Lie 对称性理论。

1 时间尺度上变质量完整系统的运动方程

文中涉及时间尺度理论的定义及性质请参阅文献[3]。

假设时间尺度上由 N 个质点组成变质量完整系统。因此在时刻 t , 第 i 个质点的质量为 $m_i (i = 1, 2, \dots, N)$ 。在时刻 $t + \Delta t$, Δm_i 是质点分离的微粒质量。假设时间尺度山变质量完整系统的位形是由 n 个广义坐标 $q_s (s = 1, 2, \dots, n)$ 确定,并且假设

在时间尺度上质点依赖于时间 t 、广义坐标 q_s^σ 和广义速度 q_s^Δ :

$$m_i = m_i(t, q_s^\sigma, q_s^\Delta) \tag{1}$$

时间尺度上变质量完整系统的运动微分方程为

$$\frac{\Delta}{\Delta t} \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} - \frac{\partial L}{\partial q_s^\sigma} = Q_s'' + P_s \tag{2}$$

其中: Q_s'' 非势广义力, P_s 为广义反推力。广义反推力 P_s 可以用式(3)表示:

$$P_s = (R_i + m_i^\Delta r_i^\Delta) \frac{\partial r_i}{\partial q_s} - \frac{1}{2} r_i^\Delta \cdot r_i^\Delta \frac{\partial m_i}{\partial q_s} + \frac{\Delta}{\Delta t} \left(\frac{1}{2} r_i^\Delta \cdot r_i^\Delta \frac{\partial m_i}{\partial q_s^\Delta} \right) \tag{3}$$

其中: r_i 是第 i 个质点的矢径, r_i^Δ 是第 i 个质点的速度,而

$$R_i = \frac{\Delta m_i}{\Delta t} u_i \tag{4}$$

其中: u_i 是微粒相对于第 i 个质点的相对速度。

假设系统非奇异,将式(2)展开,可以得到所有的广义加速度:

$$q_s^{\Delta\Delta} = g[t, q_s^\sigma(t), q_s^\Delta(t)] \tag{5}$$

引入关于时间 t 与广义坐标 $q_s (s = 1, 2, \dots, n)$ 的无限小参数变换群:

$$\begin{cases} t^* = t + \epsilon \xi_0(t, q_s^\sigma, q_s^\Delta) + o(\epsilon) \\ q_s^* = q_s^\sigma + \epsilon \xi_s(t, q_s^\sigma, q_s^\Delta) + o(\epsilon) \end{cases} \tag{6}$$

其中: ϵ 为无限小参数, ξ_0, ξ_s 为无限小生成元。

令时间尺度上无限小生成元向量为:

$$X^{(0)} = \xi_0 \frac{\partial}{\partial t} + \xi_s^\sigma \frac{\partial}{\partial q_s^\sigma} \tag{7}$$

它的一次扩展

$$X^{(1)} = \xi_0 \frac{\partial}{\partial t} + \xi_s^\sigma \frac{\partial}{\partial q_s^\sigma} + (\xi_s^\Delta - \xi_0^\Delta q_s^{\sigma\Delta}) \frac{\partial}{\partial q_s^\Delta} \tag{8}$$

以及二次扩展

$$X^{(2)} = X^{(1)} + [(\xi_s^\Delta - \xi_0^\Delta q_s^{\sigma\Delta})^\Delta - \xi_0^\Delta q_s^{\sigma\Delta\Delta}] \frac{\partial}{\partial q_s^{\Delta\Delta}} \tag{9}$$

因此,根据时间尺度上的微分方程在无限小群变换下的不变性理论知,式(5)在无限小群变换式(6)下的不变性可表示为:

$$X^{(2)} \{q_s^{\Delta\Delta} - g[t, q_s^\sigma(t), q_s^\Delta(t)]\} = 0 \tag{10}$$

即

$$\xi_s^{\Delta\Delta} - \xi_0^{\Delta\Delta} q_s^{\sigma\Delta} - 2\xi_0^\Delta q_s^{\sigma\Delta\Delta} = X^{(1)} g \tag{11}$$

如果生成元 ξ_0, ξ_s 能够满足确定方程(11),则相对应的对称性变换就是时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性变换。

2 结构方程与守恒量

关于时间尺度上变质量完整系统, Lie 对称性不一定总是存在相对应的守恒量。

定理 1 如果无限小生成元 ξ_0, ξ_s 满足时间尺度上变质量完整系统的确定方程(11), 并且规范函数 $G = G(t, q_s^\sigma, q_s^\Delta)$ 满足如下的结构方程

$$L\xi_0 + X^{(1)}L + \mu(t) \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s^\Delta + (Q''_s + P_s)(\xi_s^\sigma - \xi_s^\sigma q_s^{\sigma\Delta}) = -\frac{\Delta}{\Delta t} G \quad (12)$$

则时间尺度上变质量完整系统存在如下形式的守恒量:

$$I = \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s + \left[L - \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} q_s^\Delta - \frac{\partial L}{\partial t} \mu(t) \right] \xi_0 + G = \text{const} \quad (13)$$

证明:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta}{\Delta t} I &= \frac{\Delta}{\Delta t} \left\{ \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s + \left[L - \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} q_s^\Delta - \frac{\partial L}{\partial t} \mu(t) \right] \xi_0 + G \right\} \\ &= \frac{\Delta}{\Delta t} \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s + \left(\frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \right)^\sigma \xi_s^\Delta + \frac{\Delta}{\Delta t} \left[L - \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} q_s^\Delta - \frac{\partial L}{\partial t} \mu(t) \right] \xi_0^\Delta \\ &\quad + \left[L - \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} q_s^\Delta - \frac{\partial L}{\partial t} \mu(t) \right] \xi_0^\Delta + \frac{\Delta}{\Delta t} G = \\ &\quad \frac{\Delta}{\Delta t} \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s + \left[\frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} + \mu(t) \frac{\Delta}{\Delta t} \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \right] \xi_s^\Delta + \\ &\quad \left[\frac{\partial L}{\partial t} - (Q''_s + P_s) q_s^\Delta \right] \xi_0^\sigma + L\xi_0^\Delta - \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} q_s^\Delta \xi_0^\Delta - \mu(t) \frac{\partial L}{\partial t} \xi_0^\Delta + \frac{\Delta}{\Delta t} G = \\ &\quad \left[\frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} + Q''_s + P_s \right] \xi_s + \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s^\Delta + \\ &\quad \mu(t) \left[\frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} + Q''_s + P_s \right] \xi_s^\Delta + \\ &\quad \left[\frac{\partial L}{\partial t} - (Q''_s + P_s) q_s^\Delta \right] \xi_0^\sigma + L\xi_0^\Delta - \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} q_s^\Delta \xi_0^\Delta - \\ &\quad \mu(t) \frac{\partial L}{\partial t} \xi_0^\Delta + \frac{\Delta}{\Delta t} G = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{\partial L}{\partial q_s^\sigma} \xi_s + (\xi_s^\sigma - \xi_s^\sigma q_s^{\sigma\Delta}) \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} + L\xi_0^\Delta + (Q''_s + P_s) \\ &\quad (\xi_s^\sigma - \xi_s^\sigma q_s^{\sigma\Delta}) + \mu(t) \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s^\Delta + \\ &\quad \frac{\Delta}{\Delta t} G = L\xi_0^\Delta + X^{(1)}L + \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \mu(t) q_s^{\sigma\Delta} + (Q''_s + P_s) \\ &\quad (\xi_s^\sigma - \xi_s^\sigma q_s^{\sigma\Delta}) + \mu(t) \frac{\partial L}{\partial q_s^\Delta} \xi_s^\Delta + \frac{\Delta}{\Delta t} G = 0 \end{aligned}$$

3 连续和离散两种特殊时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性

推论 1 连续时间上变质量完整系统 Lie 对称性的结构方程与守恒量。

如果 $T = \mathbf{R}$ 则 $\sigma(t) = t, \mu(t) = 0$, 因此由式(12)给出经典的 Lie 对称性结构方程:

$$L\xi_0 + X^{(1)}L + (Q''_s + P_s)(\xi_s - \xi_0 \dot{q}_s) = -\frac{\Delta}{\Delta t} G \quad (14)$$

而且守恒量式(13)成为经典变质量完整系统的 Lie 对称性的 Noether 型守恒量, 即:

$$I = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \xi_s + \left[L - \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \dot{q}_s \right] \xi_0 + G \quad (15)$$

推论 2 离散时间上变质量完整系统 Lie 对称性的结构方程与守恒量。

如果 $T = h\mathbf{Z}$ 则 $\sigma(t) = t + h, \mu(t) = h$ 令 $F = F(t)$ 则有 $F^\sigma = F(t + h), F^\Delta = \frac{F(t + h) - F(t)}{h} = \dot{F}$, 因此离散变质量完整系统的运动方程写为:

$$\Delta^2 q_s = \gamma[t, q_s(t + h), \dot{q}_s] \quad (16)$$

由式(7)给出:

$$X_*^{(0)} = \xi_0 \frac{\partial}{\partial t} + \xi_s(t + h) \frac{\partial}{\partial q_s(t + h)} \quad (17)$$

那么式(8)可以表示为:

$$\begin{aligned} X_*^{(1)} &= \xi_0 \frac{\partial}{\partial t} + \xi_s(t + h) \frac{\partial}{\partial q_s(t + h)} + \\ &\quad (\dot{\Delta} \xi_s - \dot{\Delta} \xi_0 \dot{\Delta} q_s - \dot{\Delta} \xi_0 \Delta^2 q_s) \frac{\partial}{\partial (\dot{\Delta} q_s)} \end{aligned} \quad (18)$$

那么式(9)可以表示为:

$$\begin{aligned} X_*^{(2)} &= X_*^{(1)} + [\dot{\Delta} (\dot{\Delta} \xi_s - \dot{\Delta} \xi_0 \dot{\Delta} q_s - h \dot{\Delta} \xi \Delta^2 q_s) - \\ &\quad \dot{\Delta} \xi_0 \Delta^2 q_s - h \dot{\Delta} \xi_0 \dot{\Delta}^3 q_s] \frac{\partial}{\partial (\dot{\Delta}^2 q_s)} \end{aligned} \quad (19)$$

由离散方程在无限小变换下式(6)的不变性理论可知, 式(16)在式(6)下的不变性, 当且仅当

$$\begin{aligned} \dot{\Delta}^2 \xi_s - \dot{\Delta}^2 \xi_0 (\dot{\Delta} q_s + h \dot{\Delta}^2 q_s) - \\ 2\dot{\Delta} \xi_0 (\dot{\Delta}^2 q_s + h \dot{\Delta}^3 q_s) = X_*^{(1)} \gamma \end{aligned} \quad (20)$$

成立。因此离散变质量完整系统 Lie 对称性的结构方程可以表示为:

$$\begin{aligned} L\xi_0 + X_*^{(1)}L + h \frac{\partial L}{\partial (\dot{\Delta} q_s)} \dot{\Delta} \xi_s + (Q''_s + P_s) \\ [\xi_s(t + h) - \xi_0(t + h) (\dot{\Delta} q_s + h \dot{\Delta}^2 q_s)] + \dot{\Delta} G = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

所以离散变质量完整系统的 Lie 对称性的 Noether

型守恒量可以表示为:

$$I = \frac{\partial L}{\partial(\dot{q}_s)} \xi_s + \left[L - \frac{\partial L}{\partial(\dot{q}_s)} \dot{q}_s - h \frac{\partial L}{\partial t} \right] \xi_0 + G \quad (22)$$

4 算例

研究一个变质量质点,其质量为

$$m = m_0 e^{-\alpha t}, m_0 = \text{const}, \alpha = \text{const}, \alpha > 0$$

系统的 Lagrange 函数为

$$L = \frac{1}{2} m [(\dot{q}_1^\Delta)^2 + (\dot{q}_2^\Delta)^2] \quad (23)$$

系统的非势广义力为

$$\begin{cases} Q_1'' = Q_1''(t, q_1^\Delta, q_1^\Delta, q_2^\Delta) \\ Q_2'' = q_2^\Delta + q_1^\Delta q_2^\Delta \end{cases} \quad (24)$$

微粒分离的绝对速度为 0,即

$$u = -r^\Delta = -q_1^\Delta i - q_2^\Delta j \quad (25)$$

系统的广义反推力为

$$P_1 = P_2 = 0 \quad (26)$$

根据式(2)可知:

$$\frac{\Delta}{\Delta t} (mq_1^\Delta) = Q_1'', \frac{\Delta}{\Delta t} (mq_2^\Delta) = q_2^\Delta + q_1^\Delta q_1^\Delta = 0 \quad (27)$$

因此可求得广义加速度

$$q_1^{\Delta\Delta} = h q_1^{\Delta\Delta} + \frac{Q_1''}{m}, q_2^{\Delta\Delta} = h q_2^{\Delta\Delta} + \frac{1}{m} (q_2^\Delta + q_1^\Delta q_1^\Delta) \quad (28)$$

根据时间尺度上变质量完整系统的确定方程(11)得到

$$\xi_1 = q_1^\Delta \xi_0, \xi_2 = 1 + q_2^\Delta \xi_0, \xi_0 = \text{const} \quad (29)$$

根据时间尺度上变质量完整系统的结构方程(12)可得

$$L \xi_0^\Delta + L^\Delta \xi_0 + q_2^\Delta + q_1^\Delta q_1^\Delta + G^\Delta = 0 \quad (30)$$

故规范函数

$$G(t, q_s^\Delta, q_s^\Delta) = -L \xi_0 - q_2^\Delta - \frac{1}{2} (q_1^\Delta)^2 \quad (31)$$

根据定理 1,将生成元式(29)以及规范函数式(31)代入式(13),得到系统的守恒量:

$$I = m q_2^\Delta - q_2^\Delta - \frac{1}{2} (q_1^\Delta)^2 = \text{const} \quad (31)$$

如果 $\mathbf{T} = \mathbf{R}$ 则 $\sigma(t) = t, \mu(t) = 0$, 因此由式(15)知,系统有如下连续的守恒量:

$$I = m q_2 - q_2 - \frac{1}{2} q_1^2 = \text{const} \quad (32)$$

如果 $\mathbf{T} = \mathbf{hZ}$ 则 $\sigma(t) = t + h, \mu(t) = h$, 因此由式(22)知,系统有如下离散的守恒量:

$$I = m(\dot{q}_2) - q_2(t+h) - \frac{1}{2} q_1^2(t+h) = \text{const} \quad (33)$$

5 结论

本文研究了时间尺度上变质量完整系统的 Lie 对称性及其守恒量,将变质量连续与离散系统有效统一起来。提出并建立了时间尺度上变质量完整系统的确定方程,给出了时间尺度上的结构方程以及守恒量式,讨论了时间尺度上变质量连续及离散系统的 Lie 对称性。该方法还可以扩展到各类约束力学系统以及对称性理论中,如机电系统、机电耦合系统、相对运动系统等。

参考文献:

- [1] Hilger S. Differential and difference calculus; Unified! [J]. Nonlinear Analysis: Theory, Methods & Applications, 1997, 30(5):2683-2694.
- [2] Ahlbrandt C D, Bohner M, Ridenhour J. Hamiltonian systems on time scales [J]. Journal of Mathematical Analysis and Applications, 2000, 250(2):561-578.
- [3] Bohner M, Peterson A. Dynamic equations on time scales [M]. Boston, MA: Birkhäuser Boston, 2001: 23-65.
- [4] Bohner M, Gusein S H. Partial differentiation on time scales [J]. Dynamic Systems & Applications, 2004, 13 (3):351-379.
- [5] Agarwal R P, Bohner M. Basic calculus on time scales and some of its applications [J]. Results in Mathematics, 1999, 35(1/2):3-22.
- [6] Bartosiewicz Z, Kotta Ü, Pawluszewicz E. Equivalence of linear control systems on time scales [J]. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences: Physics, Mathematics, 2006, 55(1):43-52.
- [7] Agarwal R P, O'Regan D, Saker S H. Properties of bounded solutions of nonlinear dynamic equations on time scales [J]. Canadian Applied Mathematics Quarterly, 2006, 14(1):1-10.
- [8] Atici F M, Biles D C, Lebedinsky A. An application of time scales to economics [J]. Mathematical and Computer Modelling, 2006, 43(7/8):718-726.
- [9] Dryl M, Torres D F M. A general delta-nabla calculus of variations on time scales with application to economics [J]. International Journal of Dynamical Systems and Differential Equations, 2014, 5(1):42-71.
- [10] Cai P P, Fu J L, Guo Y X. Noether symmetries of the nonconservative and nonholonomic systems on time

- scales [J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2013, 56(5):1017-1028.
- [11] Cai P P, Fu J L, Guo Y X. Lie symmetries and conserved quantities of the constraint mechanical systems on time scales[J]. *Reports on Mathematical Physics*, 2017, 79(3):279-298.
- [12] 张毅. 时间尺度上 Hamilton 系统的 Noether 理论[J]. *力学季刊*, 2016, 37(2):214-224.
- [13] Tian X, Zhang Y. Noether symmetry and conserved quantity for Hamiltonian system of Herglotz type on time scales [J]. *Acta Mechanica*, 2018, 229 (9): 3601-3611.
- [14] 林魏, 朱建青. 时间尺度上非 Chetaev 型非完整系统的 Lie 对称性及其守恒量[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 2018, 57(2):76-79.
- [15] 梅凤翔. Birkhoff 系统的 Noether 理论[J]. *中国科学 (A 辑 数学 物理学 天文学 技术科学)*, 1993, 23(7): 709-717.
- [16] 张宏彬. 单面约束 Birkhoff 系统的 Noether 理论[J]. *物理学报*, 2001, 50(10):1837-1841.
- [17] Fu J L, Chen L Q. On Noether symmetries and form invariance of mechanico-electrical systems[J]. *Physics Letters A*, 2004, 331(3/4):138-152.
- [18] Mei F X, Wu H B. Symmetry of Lagrangians of nonholonomic systems[J]. *Physics Letters A*, 2008, 372(13):2141-2147.
- [19] Fu J L, Chen L Q, Chen B Y. Noether-type theorem for discrete nonconservative dynamical systems with nonregular lattices [J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2010, 53(3):545-554.
- [20] Wang P. Perturbation to symmetry and adiabatic invariants of discrete nonholonomic nonconservative mechanical system[J]. *Nonlinear Dynamics*, 2012, 68 (1/2):53-62.
- [21] Lutzky M. Dynamical symmetries and conserved quantities[J]. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 1979, 12(7):973-981.
- [22] Mei F X, Wu R H, Zhang Y F. Lie symmetries and conserved quantities of nonholonomic systems of non-Chetaev type[J]. *Acta Mech Sinica*, 1988, 23 (4): 71-75.
- [23] Fu J L, Chen L Q, Bai J H, et al. Lie symmetries and conserved quantities of controllable nonholonomic dynamical systems[J]. *Chinese Physics B*, 2003, 12 (7):695-699.
- [24] 施沈阳, 傅景礼, 陈立群, 等. 离散 Lagrange 系统的 Lie 对称性[J]. *物理学报*, 2007, 56(6): 3060-3063.
- [25] 梅凤翔. 李群和李代数对约束力学系统的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999:349-354.
- [26] 方建会, 陈培胜, 张军. 变质量非完整系统的形式不变性与 Lie 对称性[J]. *应用数学和力学*, 2005, 26(2): 187-192.
- [27] 王菲菲, 方建会, 王英丽, 等. 离散变质量完整系统的 Noether 对称性与 Mei 对称性[J]. *物理学报*, 2014, 63 (17):170202.
- [28] Thomson W T. Equations of motion for the variable mass system[J]. *AIAA Journal*, 1966, 4(4):766-768.
- [29] Indeitsev D A, Gavrilov S N, Mochalova Y A, et al. Evolution of a trapped mode of oscillation in a continuous system with a concentrated inclusion of variable mass[J]. *Doklady Physics*, 2016, 61(12): 620-624.

(责任编辑:康 锋)



石墨烯 SW 缺陷的运动路径

王苏燕, 靳聪明

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘要: 为分析石墨烯中的缺陷对其物理性能的影响, 在原子尺度上研究了石墨烯中 Stone Wales (SW) 缺陷的两种主要运动: 一种是从完美状态到有一个 SW 缺陷的稳定状态的生成过程; 另一种是在一个 SW 缺陷的稳定状态中 SW 缺陷位置的变化过程。利用 Nudged elastic band (NEB) 方法得到 SW 缺陷生成路径、势垒和过渡态。另外用 NEB 方法模拟了 SW 缺陷的位置变化过程, 并得到了该运动过程的过渡态的原子结构图像。模拟结果显示: SW 缺陷的运动发生概率很小, 要先变为完美状态, 即先湮灭, 再重新生成。

关键词: 石墨烯; Stone Wales 缺陷; NEB 方法; 最小能量路径

中图分类号: O242.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0670-06

Transition path of SW defect in graphene

WANG Suyan, JIN Congming

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

Abstract: To analyze the effect of defects in graphene on the physical properties of graphene, two kinds of main motions of Stone Wales (SW) in graphene were studied on the atomic scale. One is the generation process from the perfect state to the steady state with one SW defect. The other is the change process of SW defect position in the steady state with a SW defect. Minimum energy path, potential barrier and transition state of the generation of SW defect were gained by nudged elastic band method (NEB). In addition, NEB method was used to simulate position change process of SW defect, and atomic structure image of transition state in the motion process was obtained. The results show that SW defect has a small probability of moving without annihilation. It can be regenerated through becoming the perfect state first, i.e. annihilating first.

Key words: graphene; Stone Wales defect; nudged elastic band method; minimum energy path

0 引言

2010 年, 物理学家安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫用微机械剥离法从石墨中成功分离出了石墨烯, 并因此获得诺贝尔物理学奖。石墨烯因其特殊性能, 已经成为科学界和工程界最受关注的材料之一。无论采用什么方法, 制备出来的石墨烯材料

不可避免地存在缺陷, 特别是拓扑缺陷。在出现缺陷的位置, 石墨烯的键长、键角、键能以及原子之间的作用力等变化对石墨烯的电学和力学等性质产生重要影响, 因此研究石墨烯的缺陷及其运动是非常重要的。2008 年, Carpio 等^[1]研究了石墨烯各种缺陷的演变和稳定性, 以及最稳定构型的电子性质。他们发现了两种稳定的位错: 一种是包含 5 边形—

收稿日期: 2019-03-18 网络出版日期: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11571314)

作者简介: 王苏燕 (1993—), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事分子模拟方面的研究。

通信作者: 靳聪明, E-mail: jincm@lsec.cc.ac.cn

7 边形对的滑移位错;另一种是带有悬键的 8 边形位错,即 shuffle 位错。由于石墨烯是二维材料,所以它具有体积材料中所不存在的拓扑缺陷。这类缺陷中最具代表性的是 Stone Wales (SW) 缺陷^[2]。SW 缺陷是一对正负相邻的滑移位错,也称为 SW 位错对。SW 位错对可以看作将石墨烯中一个 C—C 键在平面内旋转 90°得到,4 个 6 边形变换成一对 5 边形和一对 7 边形。但现实中 SW 缺陷形成机制并非如此。

2015 年, Kim 等^[3]用第一原理计算研究了石墨烯中的晶界 (Grain boundaries, GBs) 迁移过程,通过分析总能量和势垒,发现在 GBs 附近比在完美的石墨烯中更容易产生 SW 缺陷,因为在 GBs 附近势垒降低了 7.23 eV,所以 SW 缺陷变换过程对 GBs 运动有很大影响,可以通过控制 SW 缺陷提高石墨烯中 GBs 的可控性。2015 年, Podlivaev 等^[4-5]通过分子动力学研究了 SW 缺陷的形成过程,并研究了石墨烯 SW 缺陷的动力学特性,通过对石墨烯 SW 缺陷的能量分析,计算了该缺陷的几个基本特征,得到了 SW 缺陷形成的势垒,该势垒为 8.6 eV,与现有的密度泛函理论 (DFT) 的势垒值 9.2 eV 相近。2016 年, Cranford^[6]利用分子动力学表征 5 边形石墨烯的小应变力学特性,并证明了 5 边形石墨烯可以通过施加应力或改变温度转变成 6 边形从而还原石墨烯,得到的 6 边形石墨烯比 5 边形构型能量低。2018 年, Katin 等^[7]应用密度泛函理论研究了十二面体富勒烯 C20 中 SW 缺陷形成机理,得到了理想状态与具有缺陷状态的分子结构以及它们的过渡态。但是还没用文献给出石墨烯 SW 位错对的生成路径,也没有说明 SW 缺陷是否能在石墨烯中进行移动,本文希望利用研究小概率事件的方法来得到一些相关结果。

石墨烯中缺陷运动的过程可看作分子的构象变化,即石墨烯从一个稳定状态变化到另一个稳定状态。而构象变化过程中的关键状态——过渡态在实验中出现的概率非常低,所以在实验中极难找到,而计算机模拟可以抓住这些状态^[8]。目前常用的计算模拟方法主要有 string 方法^[9]、Nudged elastic band (NEB) 方法^[10-11]、路径采样法 (Transition path sample)^[12]、靶向分子动力学^[13]等。

NEB 方法是一种求解给定初始状态和末状态之间的最小能量路径 (Minimal energy path, MEP) 的有效方法^[10-11],它已被广泛用于蛋白质构象变化^[14]、蛋白质折叠^[15]以及晶体生长^[16]等问题。本

文利用 NEB 方法计算石墨烯 SW 缺陷的生成路径及移动路径、过渡态、势垒,给出这些运动过程中关键状态的原子结构,得到 SW 缺陷的生成机制和运动机制,以期为石墨烯的研究与应用提供参考。

1 NEB 方法

系统所受的作用力为零的点称为稳定点,即势能 V 的梯度满足 $\nabla V = 0$ 的状态。稳定点既包括真正的稳定状态,即极小势能点,又包括不稳定状态,即极大势能点和鞍点。在鞍点,势能在某些方向取得极大值,在其它方向取得极小值。而过渡态是一类特殊的鞍点,势能只在一个方向上取得极大值,而在其它方向上取得极小值。体系从一个稳定状态变化到另一个稳定状态,会经历一个能量由小到大,再由大到小的过程。在这个过程中,能量最高的状态定义为过渡态^[17]。势垒定义为过渡态与初始状态或末状态之间的能量差。势垒越高,表示状态转移的难度越大;反之,势垒越低,状态转移难度越小。初始状态与过渡态之间的能量差称为前势垒,末状态与过渡态之间的能量差称为后势垒。

1.1 NEB 方法原理

系统从一个稳定状态到另一个稳定状态,一般有不一条路径,人们最关心转移概率最大的路径,需要能量最小的路径往往就是转移概率最大的路径,即最小能量路径,满足条件

$$(\nabla V)^\perp(\mathbf{x}) = \nabla V(\mathbf{x}) - (\nabla V(\mathbf{x}), \boldsymbol{\tau}) \boldsymbol{\tau} = 0,$$

其中: $\boldsymbol{\tau}$ 为路径上点 $\mathbf{x}$ 处的单位切向量,即 $\nabla V(\mathbf{x})$ 在过点 $\mathbf{x}$ 垂直于路径的平面上的投影为零。NEB 方法是寻找最小能量路径的最常用方法之一。

假设 $\mathbf{x}_0$ 和 $\mathbf{x}_N$ 是两个稳定状态,中间取 $N-1$ 个状态,分别用 $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}$ 表示,相邻的状态之间用自然长度为零的弹簧连接起来^[18],弹簧的作用是使状态在模拟过程中分布均匀。 $\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N$ 便是一条初始转移路径。定义目标函数:

$$S(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1}) = \sum_{i=1}^{N-1} V(\mathbf{x}_i) + \sum_{i=1}^N \frac{Nk}{2} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{i-1})^2 \quad (1)$$

其中: $V(\mathbf{x})$ 是给定的势能函数, k 为弹簧常数。使得式 (1) 中 S 取得极小值的状态构成最小能量转移路径的近似解^[19]。使得式 (1) 取得极小值的 $(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{N-1})$ 满足:

$$\nabla_{\mathbf{x}_i} S = 0, i = 1, 2, \dots, N-1 \quad (2)$$

即状态 $\mathbf{x}_i$ 所受的作用力

$F_i = -\nabla_{x_i} S = -(\nabla V)(x_i) + \bar{F}_i^{\parallel} = \mathbf{0}$,
其中:

$$\bar{F}_i^{\parallel} = Nk(x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1})$$

为弹簧的作用力。把作用力分解成路径的切线方向和法线方向两部分,则最小能量路径上有:

$$\begin{cases} (F_i)^{\perp} = -(\nabla_{x_i} V)^{\perp} + (\bar{F}_i)^{\perp} = \mathbf{0} \\ (F_i)^{\parallel} = -(\nabla_{x_i} V)^{\parallel} + (\bar{F}_i)^{\parallel} = \mathbf{0} \end{cases}$$

其中: $(\tilde{F}_i)^{\parallel}$ 表示 $\tilde{F}_i$ 在路径的切向投影,即

$$(\tilde{F}_i)^{\parallel} = (\tilde{F}_i, \tau_i) \tau_i,$$

其中 τ_i 为路径在点 x_i 的单位切向量。切向量由式(3)的迎风格式给出:

$$\tau_i = \begin{cases} x_{i+1} - x_i, & \text{当 } V_{i-1} < V_i < V_{i+1}, i=1,2,\dots,N-1 \\ x_i - x_{i-1}, & \text{当 } V_{i-1} > V_i > V_{i+1}, \end{cases} \quad (3)$$

当 x_i 在离散路径上是局部极值,即 V_i 小于 V_{i-1} 和 V_{i+1} 或 V_i 大于 V_{i-1} 和 V_{i+1} 时^[20],切向量由式(4)近似:

$$\tau_i = (x_i - x_{i-1})\Delta V_{i+1} + (x_{i+1} - x_i)\Delta V_i \quad (4)$$

其中:

$$\Delta V_i = |V_i - V_{i-1}|.$$

最后把式(3)和式(4)中切向量归一化,即满足 $|\tau_i|=1(i=1,2,\dots,N-1)$,则得到单位切向量。

1.2 NEB 算法

假设已经知道系统的两个稳定状态 x_0 和 x_N ,即 $V(x)$ 的两个极小值,下面是寻找最小能量路径的 NEB 方法的算法。

a) 给出初始的路径。最简单方法是利用两个已知稳态间的线性插值,记初始路径为 $\{x_j^0\}_{j=0}^N$ 。

b) 由第 n 次迭代的结果,利用式(5)中的差分方程求第 $n+1$ 次的路径:

$$\frac{x_j^{n+1} - x_j^n}{\Delta t} = F_j^n - (F_j^n, \tau_j^n) \tau_j^n + (\tilde{F}_j^n, \tau_j^n) \tau_j^n, j=1,2,\dots,N-1 \quad (5)$$

如果 $\max_{0 \leq j \leq N} |F_j^n - (F_j^n, \tau_j^n) \tau_j^n| < \epsilon, \epsilon \ll 1$ (ϵ 为给定的上界),停止。

c) 转向 b)。

NEB 算法可看作求解式(2)的迭代过程。

2 模拟与结果分析

化学键的形成和断裂本质上是属于量子力学过程,而处理含碳、氢共价键相互作用变化的一种成功方法便是利用 AIREBO 势能函数^[21]进行建模,此模型是利用 Tersoff 电位^[22]来描述碳和碳氢化合物

系统中共价键的相互作用。本文采用 AIREBO 势能函数对石墨烯进行模拟。LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov/>) 是研究晶体材料常用的一个分子模拟软件,内有并行的 NEB 方法,本文利用 2018 年 8 月发布的 LAMMPS 进行模拟。

本文研究了石墨烯两种类型的构象变化:一种是从完美状态到有一个 SW 位错对的稳定状态的生成过程;另一种是具有一个 SW 缺陷的稳定状态中 SW 缺陷的位置变化过程。本文利用 NEB 方法得到了状态转移的最小能量路径。实验模拟了原子数规模不同的单层石墨烯,两万多原子的体系得到的结果与小体系结果是一致的,本文显示的结果是包含 288 个原子的模拟结果,其中 x 方向有 12 个原子, y 方向有 6 个原子,模拟区域为矩形, x 、 y 方向为周期边界条件。理想状态下碳碳键长 $a=0.1396$ nm。NEB 方法中转移路径上状态数设置为 20 个,弹簧常数 $k=20$ 。

2.1 SW 缺陷的生成过程

在研究石墨烯 SW 缺陷的生成机制(从没有缺陷到有缺陷)的过程中,完美石墨烯作为初始状态 x_0 ,具有一个 SW 缺陷的稳定状态作为末状态 x_N ,利用 LAMMPS 通过能量极小化给出状态 x_0 与 x_N ,如图 1 所示。再用 x_0 、 x_N 作为初末稳定状态,利用 NEB 方法计算这两个状态之间的最小能量转移路径。通过对石墨烯 SW 缺陷的能量分析,计算了该缺陷的几个基本特征。

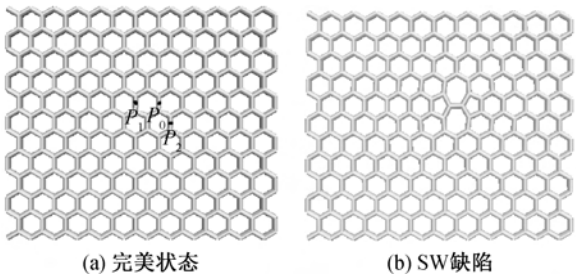


图 1 SW 缺陷生成过程的初始状态与末状态

图 2(a)为 SW 缺陷生成过程的最小能量路径上的能量变化,其中横坐标为归一化弧长。相邻两个状态间的弧长定义为两状态坐标间的欧式距离 $l_i = |x_i - x_{i-1}|, i=1,2,\dots,N$,转移路径的总弧长为 $l = \sum_{i=1}^N l_i$ 。则转移路径上第 j 个状态的反应坐标定义为

$$r_j = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^j l_i, j=1,2,\dots,N,$$

而第 0 个状态的反应坐标为 0。

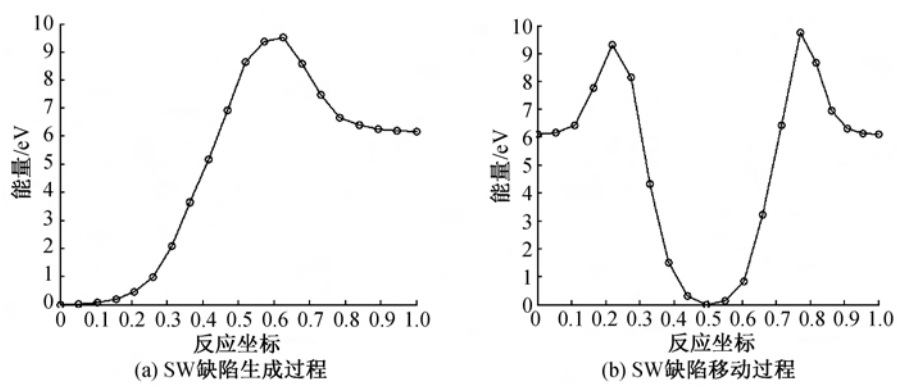


图 2 最小能量路径的能量曲线

模拟中 NEB 方法输出了最小能量路径上每个状态的原子坐标,通过软件 VMD 可视化最小能量路径上每个状态的分子结构图形,可以展示 SW 缺陷生成过程中 C—C 键的变化细节,图 3 给出了关键状态的分子结构图形。从完美状态到有 SW 缺陷状态变化过程中,通过能量变化图 2(a)可知,过渡态为第 13 个状态,对应的结构图形为图 3(b)。前势垒为 9.52 eV,接近 DFT 值 9.2 eV^[5],后势垒为 3.35 eV,接近文献[4]中的结果 3.51 eV。在常温(300 K)下,系统每个自由度具有的动能是 $k_B T =$

0.025 eV,所以要跨越势垒形成 SW 缺陷需要很高的温度。此过程中,石墨烯从第 10 个状态原子位置出现明显变化;第 11 个状态两个 C—C 键断裂,然后到达能量最高状态第 13 个状态——过渡态;第 14 个状态形成一个新的 C—C 键,出现一个 5 边形—7 边形对;第 15 个状态又形成一个新的 C—C 键,出现另一个 5 边形—7 边形对。其它状态与相邻的前一个状态有相同的成键模式,只是原子位置发生了变化。过渡态中 C—C 键的情形与文献[4]中的结果是一致的。

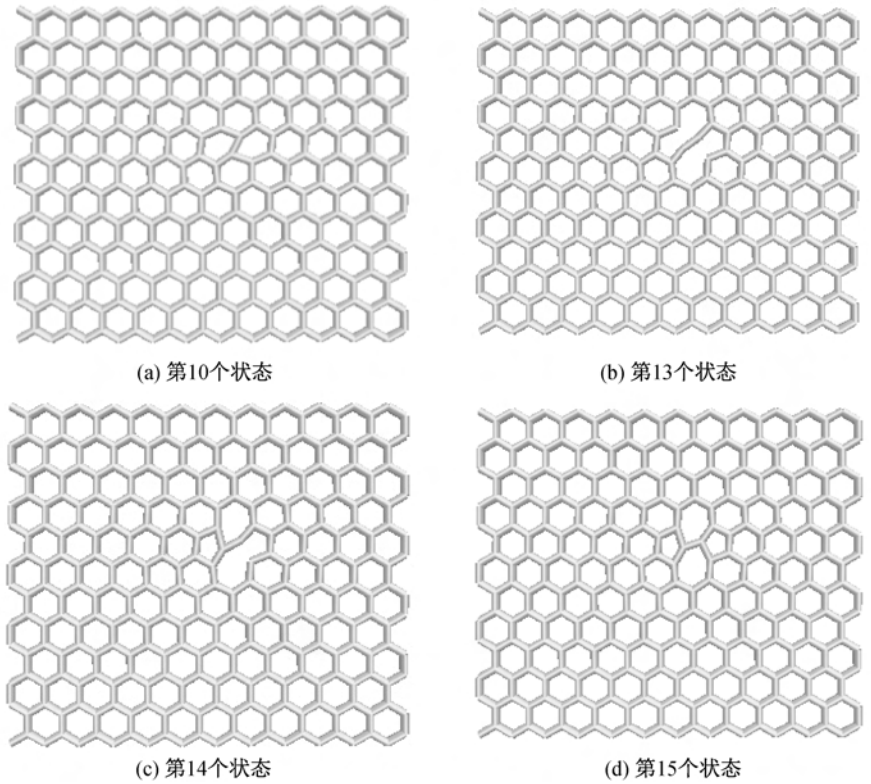


图 3 石墨烯从完美状态到有 SW 位错对状态的最小能量路径上的关键状态

2.2 SW 缺陷从一个位置运动到另一个位置的过程

在研究 SW 缺陷从一个位置运动到另一个位置

的变化过程中,具有一个 SW 缺陷的稳定状态作为初始状态 x_0 ,假设缺陷所在位置为 P_0 ,在 P_0 的左边 $2b$ 即 P_1 处具有一个 SW 缺陷的稳定状态作为末

状态 x_N , 其中 $b = \sqrt{3}a/2$, 即考虑旋转相邻垂直 C—C 键得到的 SW 缺陷间的变换, 缺陷位置见图 1 (a)。利用 LAMMPS 通过能量极小化给出状态 x_0 与 x_N , 再用 x_0 、 x_N 作为初末稳定状态, 利用 NEB 方法计算这两个状态之间的最小能量转移路径。

图 2(b) 为 SW 缺陷从一个 P_0 运动到 P_1 的最小能量路径上的能量变化。能量变化曲线有两个峰值, 即有两个过渡态, 它们分别是第 5 个状态和第 15 个状态, 这两个状态的缺陷结构与图 3(b) 是一样的; 路径上有一个中间稳定状态, 其结构为完美状态。从而可以看出 SW 缺陷在运动到其相邻位置过程中, 石墨烯需还原到完美状态, 再在新的位置重新生成 SW 缺陷, 即先湮灭再重生。

如果在 P_0 具有一个 SW 缺陷的稳定状态作为初始状态 x_0 , 在 P_2 具有一个 SW 缺陷的稳定状态作为末状态 x_N , 缺陷位置见图 1 (a)。利用 LAMMPS 通过 NEB 方法计算这两个状态之间的最小能量转移路径。结果显示最小能量路径的能量变化与图 2(b) 一致, 而状态的 C—C 键变化情况与 SW 缺陷从 P_0 运动到 P_1 的过程类似, 即 SW 缺陷通过湮灭、重生的过程实现移动。

由石墨烯结构的对称性知, SW 缺陷从 P_0 运动到 P_1 或 P_2 这两种情况代表了其运动到所有最近邻的情况, 因此 SW 缺陷的移动是非常困难的, 要先湮灭, 再生成。

3 结 论

本文用 NEB 方法研究了石墨烯 SW 缺陷两种类型的变化, 一种是从完美状态到有 SW 缺陷状态的生成过程, 另一种是 SW 缺陷运动到其最近邻位置的变化过程, 得到这两个过程的最小能量路径。通过对最小能量路径进行能量分析, 找到了对应的势垒、过渡态。如果不考虑其它因素, SW 缺陷生成势垒很高, 很难生成; 其反过程湮灭过程势垒相对低得多, 但在室温下仍很难发生。同时发现 SW 缺陷的平移运动是很困难的, 要先变为完美状态, 再重新生成新的缺陷。在此基础上可以做进一步研究, 研究温度、应力、其它缺陷等对石墨烯的 SW 缺陷生成的影响, 也可用同样的方法深入研究石墨烯中其它缺陷运动, 例如晶界、Shuffle 位错等, 还可以用于研究石墨烯的超滑等性质。

参考文献:

[1] Carpio A, Bonilla L L, Juan F D, et al. Dislocations in

- graphene [J]. *New Journal of Physics*, 2008, 10 (5):53021.
- [2] Wang S F, Yao Y, Wang R. A lattice theory of the Stone-Wales defect as dipole of dislocation and anti-dislocation[J]. *The European Physical Journal B*, 2015, 88(9):226.
- [3] Kim D, Kim Y, Ihm J, et al. Atomic-scale mechanism of grain boundary motion in graphene [J]. *Carbon*, 2015, 84:146-150.
- [4] Podlivaev A I, Openov L A. Out-of-plane path of the Stone - Wales transformation in graphene[J]. *Physics Letters A*, 2015, 379(30/31):1757-1761.
- [5] Openov L A, Podlivaev A I. Real-time evolution of the buckled Stone-Wales defect in graphene[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2015, 70:165-169.
- [6] Cranford S W. When is 6 less than 5? Penta- to hexagraphene transition[J]. *Carbon*, 2016, 96:421-428.
- [7] Katin K P, Maslov M M. Stone-Wales defects in nitrogen-doped C_{20} fullerenes: Insight from ab initio calculations[J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, 96:6-10.
- [8] 贾红霞, 靳聪明. String 方法在丙氨酸多肽链中的应用 [J]. *浙江理工大学学报*, 2016, 35(2):297-303.
- [9] Ma N, Chung Y H, Arjan V D V. Free energy simulation of helical transitions [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2013, 34(8):640-645.
- [10] Mathews D H, Case D A. Nudged elastic band calculation of minimal energy paths for the conformational change of a GG non-canonical pair[J]. *Journal of Molecular Biology*, 2006, 357 (5): 1683-1693.
- [11] Zarkevich N A, Johnson D D. Nudged-elastic band method with two climbing images: Finding transition states in complex energy landscapes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142(2):024106.
- [12] Bolhuis P G, Dellago C, Geissler P L, et al. Transition path sampling: throwing ropes over mountains in the dark[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12(8A): A147-A152.
- [13] Friedrichs M S, Eastman P, Vaidyanathan V, et al. Accelerating molecular dynamic simulation on graphics processing units [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(6): 864-872.
- [14] Okazaki K, Takada S. Dynamic energy landscape view of coupled binding and protein conformational change: Induced-fit versus population-shift mechanisms [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the*

- United States of America, 2008, 105 (32): 11182-11187.
- [15] Waggoner D J, Bartnikas T B, Gitlin J D. The role of copper in neurodegenerative disease[J]. *Neurobiology of Disease*, 2013, 6(4):221-230.
- [16] Ataca C, Ciraci S. Perpendicular growth of carbon chains on graphene from first-principles[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(23):235417.
- [17] Goodrow A, Bell A T, Head-Gordon M. Transition state-finding strategies for use with the growing string method[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(24):244108.
- [18] Suzuki K, Morokuma K, Maeda S. Multistructural microiteration technique for geometry optimization and reaction path calculation in large systems[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2017, 38(26):2213-2221.
- [19] Henkelman G, Jónsson H. Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(21):9657-9666.
- [20] Henkelman G, Jónsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22):9978-9985.
- [21] Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(14):6472-6486.
- [22] Luo H J, Jie W Q, Gao Z M, et al. Numerical simulation for macrosegregation in direct-chill casting of 2024 aluminum alloy with an extended continuum mixture model[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(5):1007-1015.

(责任编辑:康 锋)



V 型孔板渗透式太阳能空气集热器结构设计与实验测试

姜 坪¹, 林熙龙¹, 张元明¹, 冷兴阳²

(1.浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018; 2.长春燃气热力设计研究院, 长春 130022)

摘 要: 通过改进集热板结构、优化空气流道, 提出了一种 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器。采用 CFD 模拟软件对 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器内部的速度场与温度场进行模拟, 并实验测试了 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的集热效率。结果表明: 在风量为 $0.00513 \sim 0.08060 \text{ m}^3/\text{s}$ 条件下, 2 排孔有隔板的 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的瞬时集热效率比普通平板式太阳能空气集热器高 $3.73\% \sim 24.89\%$; 在其他条件相同的情况下, 有隔板与无隔板的集热器相比, 集热效率可提高 23.46% ; 集热板上的孔口排数对集热效率有一定影响, 增加孔口排数不一定能提高集热效率。V 型孔板渗透式太阳能空气集热器集热效率高, 不同组合的开口模式适用不同的场合, 具有良好的应用前景。

关键词: 太阳能空气集热器; 集热效率; 性能测试; CFD 模拟

中图分类号: TU831.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0676-06

Structure design and experimental test of V-shaped orifice permeable solar air collector

JIANG Ping¹, LIN Xilong¹, ZHANG Yuanming¹, LENG Xingyang²

(1.School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2.Changchun Gas Thermal Design and Research Institute, Changchun 130022, China)

Abstract: In this paper, a V-shaped orifice permeable solar air collector was proposed by improving the structure of the heat collection plate and optimizing the air flow path. The CFD simulation software was used to simulate the velocity field and temperature field inside the V-shaped orifice permeable solar air collector, and the heat collection efficiency of the V-shaped orifice permeable solar air collector was experimentally tested. The results show that the instantaneous heat collection efficiency of the V-shaped orifice permeable solar air collector with two rows of holes and partitions is $3.73\% \sim 24.89\%$ higher than that of the ordinary flat-plate solar air collector under the condition of air flow of $0.00513 \sim 0.08060 \text{ m}^3/\text{s}$. With other conditions same, the collector efficiency can increase by 23.46% compared with the non-separator; the number of orifices on the collector plate has a certain influence on the heat collection efficiency, and increasing the number of orifices does not necessarily improve the heat collection efficiency. The V-shaped orifice permeable solar air collector has high heat collection efficiency, and different combinations of opening modes are suitable for different occasions. Hence, V-shaped orifice permeable solar air collector has good application prospects.

Key words: solar air collector; heat collection efficiency; performance test; CFD simulation

0 引 言

太阳能是一种分布广、储量丰富且清洁无污染的可再生能源。太阳能的热利用一般有太阳能水集热器与太阳能空气集热器两种方式。太阳能水集热器是利用太阳能产生热水提供给用户,已获得较为广泛的应用。太阳能空气集热器则是利用太阳能直接加热空气,可以用于干燥、房间供热等^[1-2]。尽管一般的太阳能空气集热器与太阳能水集热器相比,换热能力略差,但太阳能空气集热器的热量不需通过水的2次转换,可直接产生热空气,它可用于干燥物品,提高冬季空气源热泵的性能。不仅如此,它还可以在夏季为建筑降低室内冷负荷,在冬季降低室内热负荷,在过渡季节强化室内通风换气,改善室内热环境与空气品质。

国内外学者对太阳能空气集热器的研究主要有以下方面:对太阳能空气集热器流道、集热板构造进行优化,进而提高太阳能空气集热器的集热效率^[3-9];研究空气流量、太阳辐射强度、进口空气温度等因素对集热性能的影响,并提出集热器的优化方案^[10-14]。王林军等^[3]提出一种平板型双流道太阳能空气集热器,实验表明,空气的双流道式流动,可强化与集热板的对流换热。丁刚等^[4]将传统平板空气集热器中的对角型进出口流道改为多进出口式流道,实验结果表明,出口温度明显提升,集热器的瞬时效率有明显提升。胡建军等^[5]将开孔型折流板加入到集热器中,增强空气与集热板之间的扰流作用,提高空气与集热板的换热能力。Zhang等^[6]提出一种带有开孔波纹板的太阳能空气集热器,通过在波纹板上开凿缝孔以扩大集热器换热面积,增强传热效果。苗庆伟等^[7]对两种不同运行模式下的太阳能空气集热器进行数值模拟与实验测试,研究波纹板开孔率对太阳能空气集热器性能的影响,研究结果表明,集热板开孔率最佳范围为8%~16%。Alam等^[8]发现在吸热上设置肋、翅片等不同形状的构件,可以提高太阳能空气集热器的集热效率。Singh等^[9]研究了具有V型肋的太阳能集热器的性能,并且与普通平板集热器相比,它具有更好的热性能。Abuska等^[10]通过实验研究了集热板的V型槽构造对太阳能空气集热器集热效率的影响,实验结果表明,当空气流量为0.1 kg/s时,集热效率可达66%。王亮等^[11]通过数值模拟,研究了折流板折形角度、板间距对折形折流板式太阳能空气集热器的影响,结果发现,当折形角度为60°且折流板间距为350 mm时,

集热效率为46.84%。朱婷婷等^[12]将平板型太阳能空气集热器与高效导热元件-微热管阵列相结合,提出一种平板型太阳能空气集热器,试验发现,当送风量为290 m³/h时,该集热器的瞬时集热效率约为68%。也有学者通过构建数值模拟模型,采用FLUENT软件研究进口空气的流量及温度、太阳辐射强度及最佳运行风量等因素对太阳能空气集热器热性能的影响,为集热器的优化、选型提供了参考^[13-14]。从上述研究结果来看,改进集热板的结构是提高太阳能空气集热器集热效率的重要因素。

本文通过改进集热板的结构设计、优化空气流道,提出了一种V型孔板渗透式太阳能空气集热器。该集热器采用V型孔板加隔板作为集热板,增大了集热板面积;同时以孔口及隔板形成合理的空气流道,以增强换热效果。本文对3种结构的V型孔板渗透式太阳能空气集热器,进行了CFD模拟分析及实验测试,确定具有最高集热效率的结构。

1 V型孔板渗透式太阳能空气集热器结构

V型孔板渗透式太阳能空气集热器的结构示意图如图1所示,由外壳8、V型孔板集热板7、隔板5、进风口、出风口以及玻璃盖板6构成,具体尺寸为长1000 mm,宽600 mm,高200 mm。

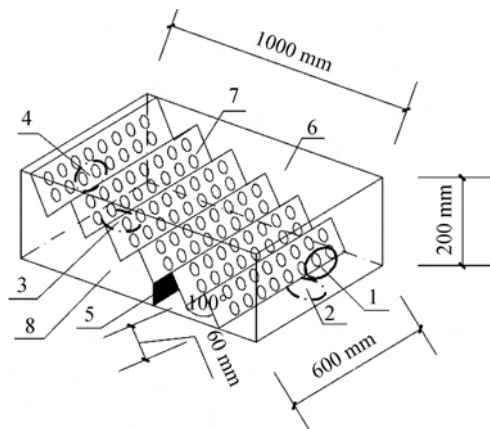


图1 V型孔板渗透式太阳能空气集热器结构

1—出风口 1;2—出风口 2;3—进风口 3;4—进风口 4;5—隔板;
6—玻璃盖板;7—V型孔板集热板;8—外壳

外壳8为2 mm厚的酚醛铝箔复合夹芯板,兼作保温层,其导热系数为0.02~0.03 W/(m·K),可以有效减少传热损失。集热器表面玻璃材料采用4 mm厚的布纹钢化玻璃,以提高对太阳辐射的吸收率。V型孔板集热板7由阳极氧化铝合金板制成,为了增大它与空气的传热面积,集热板7 V型折翼的宽设计为60 mm,折角设计为100°,折翼数量设计为32片,并在折翼上打出40个直径2 mm的

圆孔,孔距为 12 mm,并将其在集热器中呈对角线倾斜放置。为了适应不同的应用场合,集热器底部设有进风口 4,背部下方设有进风口 3,上部设有出风口 1,背部上方设有出风口 2,孔口、孔径均为 100 mm。将太阳能空气集热器紧贴外墙放置时,若进风口 4 与出风口 1 进行组合,室外空气被集热板加热,温度升高,在热压作用下迅速上升从出风口 1 排出,使得落在外墙上的太阳辐射热通过太阳能空气集热器被带走,从而减小夏季建筑冷负荷;若进风口 3 与出风口 1 进行组合,室外空气在热压作用下进入室内,可以改善过渡季节室内热环境,也提高了室内空气品质;若进风口 3 与出风口 2 进行组合,室内空气通过进风口 3 进入集热器吸收热量,再由出风口 2 回到室内,通过集热器循环加热来为室内供暖。

隔板设置于集热板与外壳的中间位置,使得集热板与外壳组成的背部腔体被间隔成互不相通的两部分,进来的空气被强制流过 V 型孔板,延长了换热时间,同时也增加了换热面积。

为了优化太阳能空气集热器的结构,设计了 3 种结构进行计算机模拟分析并进行实验测试:a)2 排孔、无隔板;每个 V 型折翼打 2 排孔,集热器中间位置无隔板;b)2 排孔、有隔板;每个 V 型折翼打 2 排孔,集热器中间位置设置隔板;c)3 排孔、有隔板;每个 V 型折翼打 3 排孔,集热器中间位置设置隔板。

2 不同结构 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的 CFD 模拟

采用 Phoenics 软件对上述 3 种结构的太阳能

空气集热器内部速度场和温度场进行计算机模拟。选用 $k-\epsilon$ 湍流模型进行模拟计算, $k-\epsilon$ 模型方程如式(1)–(2)所示:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho K) + \frac{\partial}{\partial x_2}(\rho K u_j) = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\alpha_k \mu_{\text{eff}} \frac{\partial K}{\partial x_2} \right) + \mu_t \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) - \rho \epsilon \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_2}(\rho \epsilon u_2) = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\alpha_s \mu_{\text{eff}} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_2} \right) + C_{\epsilon 1} \frac{\epsilon}{K} \mu_t \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right) - C_{\epsilon 2} \rho \frac{\epsilon^2}{K} \tag{2}$$

其中: ρ 为空气密度, kg/m^3 ; K 为空气紊流动能, J ; t 为时间, s ; x_1 和 x_2 为坐标位置; u_1 和 u_2 分别为 x_1 和 x_2 坐标方向上的空气流速, m/s ; μ_t 为空气的黏性系数, $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$; μ_{eff} 为空气的有效黏性系数, $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$; ϵ 为紊流动能耗散率, $\%$; α_s 为空气在可压缩湍流中过渡的扩散产生的波动,取 1.393; α_k 为湍流普朗特数,取 1.393。 C_ϵ 、 $C_{\epsilon 1}$ 以及 $C_{\epsilon 2}$ 为模型经验常数, C_ϵ 取值在 0.07 到 0.09 之间; $C_{\epsilon 1}$ 取值在 1.41 到 1.45 之间; $C_{\epsilon 2}$ 取值在 1.91 到 1.92 之间。

太阳能空气集热器模型的倾角为 45° ,进风口 4 和出风口 1 为开启状态,其余 2 个风口为关闭状态。外壳壁面的边界条件设置为绝热,出风口空气流速设置为 1 m/s ,进风口空气温度设置为 $0\text{ }^\circ\text{C}$,V 型孔板集热板作为热源热流密度设置为 400 W/m^2 ,玻璃盖板为复合传热边界。

模拟计算后得到的 3 种结构的太阳能空气集热器的温度场和速度场,如图 2—图 4 所示。

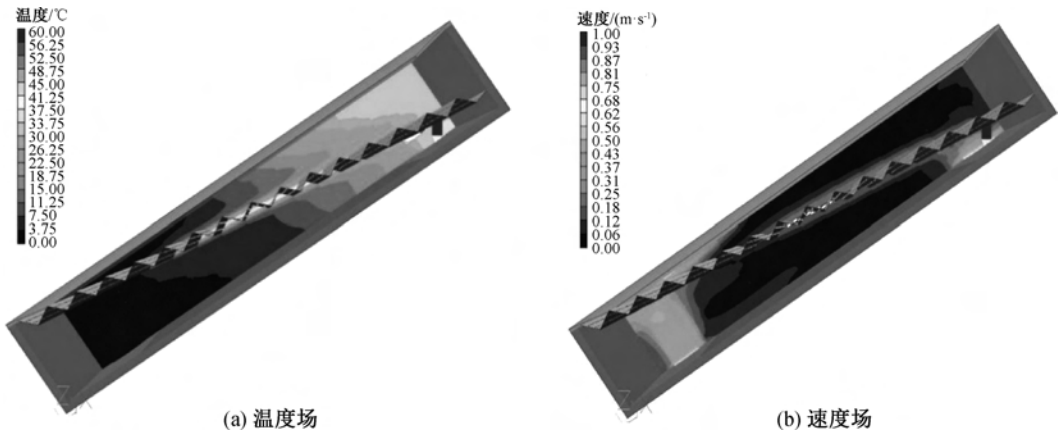


图2 2排孔无隔板温度场和速度场

通过计算机模拟结果可以得知:
a)玻璃盖板内侧有一温度边界层,边界层内空气温度较主流空气的温度低,说明集热器的主要热量损失是在玻璃盖板位置。

b)将图 2 与图 3 进行对比,发现无隔板的集热

器出口断面的气流有较大的温度梯度,且容易形成气流的短路,影响温度场和速度场的均匀性,而设置隔板后情况有较大改善,因此设置隔板是合理且有效的。

c)将图 3 与图 4 进行对比,发现 2 排孔有隔板

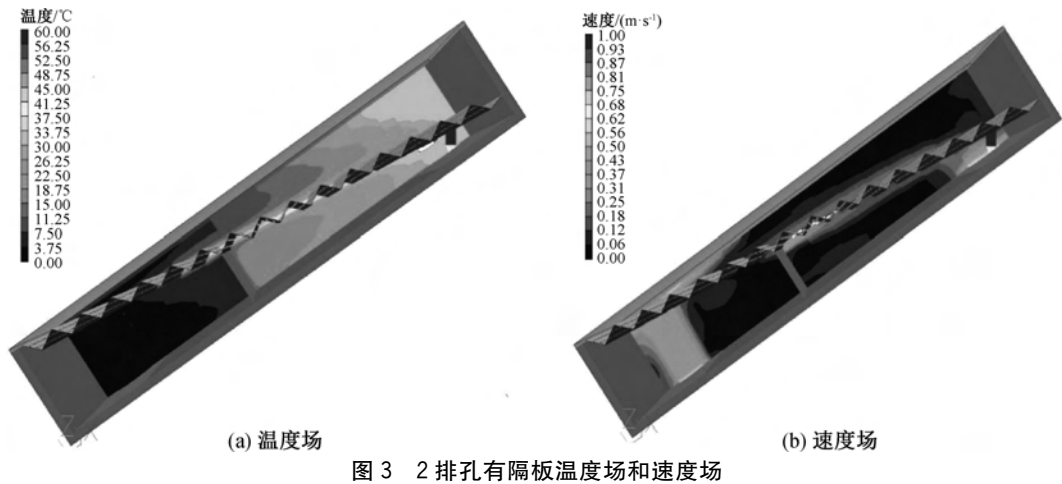


图 3 2 排孔有隔板温度场和速度场

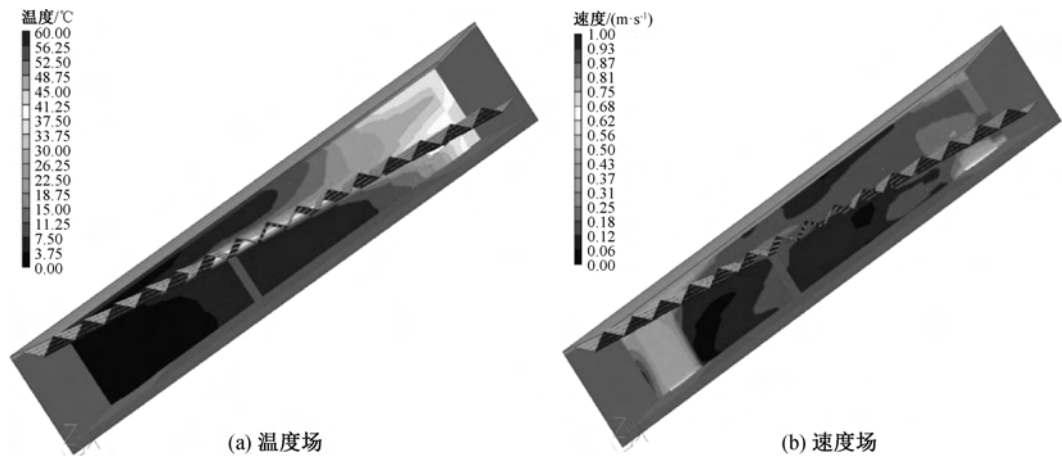


图 4 3 排孔有隔板温度场和速度场

的太阳能空气集热器与 3 排孔有隔板的太阳能空气集热器的速度场和温度场均匀程度大致相同,2 排孔有隔板的集热器内部温度要略高于 3 排孔有隔板的集热器内部温度,而内部流速则与 3 排孔有隔板的集热器大致相同。

综合计算机模拟结果可知,在 3 种结构中,2 排孔有隔板结构的集热效率最优。

3 3 种结构 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的实验测试

3.1 实验方案及数据

实验测试安排在一块前方无建筑物遮挡的草坪上,集热器与地面倾斜角为 45° ,如图 5 所示,分别测量 3 种结构太阳能空气集热器的进出口空气温度、进出口风速、以及测试时的太阳辐射强度,测试数据如表 1 所示。采用的测试仪器为 TSI9555-P 型温湿度、VF110 风速测量仪、TBQ-2 太阳能辐射表。其中:TSI9555-P 型温湿度测试仪的测点设置在进风口和出风口,测点数量各一个;VF110 风速测量仪的测点设置在进风口,为降低误差,风速测点数量设

置为 3 个,取 3 点的平均速度作为该工况下的进口风速。测试采用强制对流,驱动风机安装在集热器的出风口处,进风口和出风口采用不同的组合方式,当 4 个风口中的 2 个风口为开启状态时,其余 2 个风口为关闭状态。



图 5 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器实验测试现场

3.2 集热效率计算

太阳能空气集热器的集热效率 η 是指在稳态条件下运行时,太阳能空气集热器单位集热面积在单位时间内所得到的热量与到达单位玻璃盖板面积的太阳辐射强度 I 之比,集热效率 η 的计算公式^[15]为:

表 1 3 种结构 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器实验测试数据

集热器结构	进出口组合	平均风速/(m·s ⁻¹)	风量×10 ³ /(m ³ ·s ⁻¹)	环境温度/℃	出口温度/℃	太阳辐射强度/(W·m ⁻²)
2 排孔 无隔板	1-4	0.66	3.32	29.3	85.5	611.484
	1-3	0.60	2.98	29.8	91.9	656.972
	2-4	0.91	4.55	31.1	78.5	614.467
	2-3	0.78	3.92	32.6	75.6	560.776
2 排孔 有隔板	1-4	1.23	6.13	31.9	83.3	611.484
	1-3	1.15	5.73	31.2	81.2	577.927
	2-4	1.05	5.26	30.4	81.0	607.010
	2-3	1.03	5.13	30.5	81.5	565.250
3 排孔 有隔板	1-4	1.16	5.78	32.2	56.7	286.353
	1-3	1.08	5.38	29.3	62.2	448.173
	2-4	1.20	6.00	29.8	46.6	249.814
	2-3	1.10	5.52	30.9	39.8	124.925

$$\eta = \frac{Q_u}{A_c S} = \frac{\rho m_v \Delta t C_p}{A_c \tau_c \alpha_{ap} I} \tag{3}$$

其中: ρ 取为 1.29 kg/m³; m_v 为空气体积流量,m³/s;
 C_p 为空气定压比热容,J/(kg·K),取 1.005 J/(kg·K); Δt 为经过集热器后的温升,℃; A_c 为接收太阳辐射的集热板的面积,m²; τ_c 为玻璃盖板的太阳辐射透过率,%; α_{ap} 为集热板对太阳辐射的吸收率,%。

以 2 排孔有隔板的集热器为例计算集热器的集热效率。进出风口直径为 100 mm,风口面积 $A = 0.0079\text{ m}^2$,进出口温差 $\Delta t = 51.4\text{ }^\circ\text{C}$,测得的太阳辐射强度为 611.484 W/m²,集热器内折翼尺寸大小为 0.60 m×0.06 m,每排有 40 个孔口,孔口直径为 2 mm,所以集热器集热板面积为: $A_c = 32 \times 0.60 \times 0.06 - \pi \times 0.0012 \times 2 \times 40 = 1.151(\text{m}^2)$ 。

集热板吸收的热量用 S 来表示,单位是 W/m²。
$$S = \tau_c \alpha_{ap} I \tag{4}$$

其中: τ_c 取 0.87; α_{ap} 取 0.93。
根据式(4)可得: $S = 0.87 \times 0.93 \times 611.484 = 494.752(\text{W}/\text{m}^2)$ 。

根据式(3)可求得集热效率: $\eta = (1.29 \times 0.00613 \times 1.005 \times 51.4 \times 1000)/(1.151 \times 494.752) = 71.73(\%)$ 。

根据上述方法计算出的集热效率如表 2 所示。

3.3 实验测试结果分析

a)2 排孔有隔板太阳能空气集热器的集热效率比 2 排孔无隔板太阳能空气集热器在不同的进出口组合下分别提高 29.25%、29.80%、12.18%、22.59%,平均提高 23.46%,说明隔板在 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的性能提升方面具有显著作用。

表 2 3 种结构 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器集热效率

集热器类型	进出口组合	集热效率/%
2 排孔无隔板	1-4	42.48
	1-3	39.21
	2-4	48.86
	2-3	41.85
2 排孔有隔板	1-4	71.73
	1-3	69.01
	2-4	61.04
	2-3	64.44
3 排孔有隔板	1-4	68.85
	1-3	54.98
	2-4	56.17
	2-3	54.75

b)2 排孔有隔板太阳能空气集热器的集热效率比 3 排孔有隔板太阳能空气集热器的集热效率在不同的进出口组合下分别提高 2.88%、14.03%、4.87%、9.69%,平均提高 7.86%,说明集热板上的孔口排数对于集热效率有一定的影响。

c)2 排孔有隔板的集热器有较高的集热效率,这与计算机模拟计算的结果一致。

2 排孔有隔板的 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器以 45°的倾角进行放置,在风量为 0.00613 m³/s,太阳辐射强度 611.484 W/m² 的实验条件下,最高瞬时集热效率为 71.73%。文献[11]中的平板式太阳能空气集热器以 45°的倾角进行放置,在风量为 0.00513 m³/s(比本次实验风量略低),太阳辐射强度 562.040 W/m² 的实验条件下,最高瞬时集热效率为 46.84%,V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的集热效率要比其提高 24.89%;文献[12]中的平板式太阳能空气集热器以 45°的倾角进行放置,在风量为 0.08060 m³/s(远高于本次实验风量),太

阳辐射强度 620.000 W/m^2 的条件下,最高瞬时集热效率为 68.00% ,V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的集热效率要比其提高 3.73% ;文献[10]中的平板式太阳能空气集热器以 45° 的倾角进行放置,在风量为 $0.07750\text{ m}^3/\text{s}$ (远高于本次实验风量),太阳辐射强度 580.000 W/m^2 的实验条件下,最高瞬时集热效率为 66.00% ,V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的集热效率要比其提高 5.73% 。

4 结 论

通过对 3 种结构的 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的 CFD 模拟分析及实验测试,并与文献报道的普通太阳能空气集热器分析对比,结果表明:

a)在风量为 $0.00513\sim 0.08060\text{ m}^3/\text{s}$ 的条件下,2 排孔有隔板的 V 型孔板渗透式太阳能空气集热器的瞬时集热效率比普通平板式太阳能空气集热器可提高 $3.73\%\sim 24.89\%$ 。

b)设置 V 型折板及折板穿孔均有增加传热面积、强化对流换热的作用;设置隔板对集热效率的提高有重要作用,在其他条件相同的情况下,有隔板与无隔板相比,集热效率平均可提高 23.46% ;集热板上排孔数的设置对集热效率有一定影响,在其他条件相同的情况下,2 排孔与 3 排孔相比,集热效率平均可提高 7.86% 。在 3 种不同结构的太阳能空气集热器中,2 排孔有隔板集热器的集热效率最高。

c)模拟计算结果显示,太阳能空气集热器的主要热损失集中在玻璃盖板上。

V 型孔板渗透式太阳能空气集热器结构简单、造价低、集热效率高,4 种不同组合的开口模式适用不同的场合,具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 吴一博,侯思雨. 平板型太阳能空气集热器的研究进展[J]. 中国住宅设施, 2017(1):68-71.
[2] 关恒利. 太阳能干燥技术在农村粮食干燥中的应用[J]. 农业科技与装备, 2011(3):35-37.
[3] 王林军,高章维,张东,等.平板型双流道太阳能空气集热器热性能研究[J]. 太阳能学报, 2016, 37 (10):

2562-2568.
[4] 丁刚,左然,张旭鹏,等.平板式太阳能空气集热器流道改进的试验研究和数值模拟[J]. 可再生能源, 2011, 29 (2):12-15.
[5] 胡建军,马龙,刘凯彤,等.开孔型折流板太阳能空气集热器参数优化[J]. 农业工程学报, 2016, 32(14):227-231.
[6] Zhang H, Ma X, You S, et al. Mathematical modeling and performance analysis of a solar air collector with slit-perforated corrugated plate[J]. Solar Energy, 2018, 167:147-157.
[7] 苗庆伟,由世俊,张欢,等.一种冲孔波纹板渗透型空气集热器性能优化研究[J]. 太阳能学报, 2016, 37 (10):2554-2561.
[8] Alam T, Saini R P, Saini J S. Use of turbulators for heat transfer augmentation in an air duct: A review[J]. Renewable Energy, 2014, 62:689-715.
[9] Singh S Chander S, Saini J S. Thermo-hydraulic performance due to relative roughness pitch in V-down rib with gap in solar air heater duct: Comparison with similar rib roughness geometries [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 43:1159-1166.
[10] Abuşka M, Şevik S. Energy, exergy, economic and environmental (4E) analyses of flat-plate and V-groove solar air collectors based on aluminium and copper[J]. Solar Energy, 2017, 158:259-277.
[11] 王亮,满意. 折形折流板式太阳能空气集热器的数值模拟[J]. 可再生能源, 2018, 36(7):997-1003.
[12] 朱婷婷,刁彦华,赵耀,等.微热管阵列式太阳能平板空气集热器集热性能[J]. 农业工程学报, 2016, 32(11): 250-257.
[13] 魏新利,郭春杰,孟祥睿,等.风量对太阳能集热器热性能影响的实验研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34(6):104-107.
[14] 郭训虎,王亮,马芳芳.波纹板双风道空气集热器的研究[J]. 洁净与空调技术, 2018(3):29-31.
[15] Li S, Wang H, Meng X, et al. Comparative study on the performance of a new solar air collector with different surface shapes [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 114:639-644.

(责任编辑:康 锋)



沥青混合料高温抗剪强度及性能参数研究

张小元¹, 吕俊秀², 王修山¹, 刘 帅¹

(1. 浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018; 2. 浙江大学建筑设计研究院有限公司, 杭州 310028)

摘 要: 为研究路面沥青混合料的高温抗剪性能, 选定 AC13 和 AC20 典型级配沥青混合料为研究对象, 通过三轴压缩试验研究了级配、温度和添加剂对混合料抗剪强度参数的影响, 根据试验结果得到混合料性能参数粘聚力、内摩擦角与温度相关的非线性拟合方程, 结合莫尔-库伦理论, 建立与围压、温度相关的材料破坏面抗剪强度预测模型。结果表明: 所得的两类级配沥青混合料全温度范围内的抗剪强度预测值与试验值有较好一致性。该预测模型对实际温度场下路面抗剪性能研究有一定参考价值。

关键词: 沥青混合料; 抗剪强度; 预测模型; 三轴压缩试验

中图分类号: U414

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0682-06

Research on shear strength and parameters of asphalt mixture at high temperatures

ZHANG Xiaoyuan¹, LÜ Junxiu², WANG Xiushan¹, LIU Shuai¹

(1. School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Architectural Design & Research Institute of Zhejiang University Co., Ltd., Hangzhou 310028, China)

Abstract: In order to study shear strength performance of asphalt mixtures at high temperatures, two kinds of typical graded asphalt mixtures of AC13 and AC20 were selected, and then the effects of grading, temperature and additives on the shear strength parameters of asphalt mixture were investigated by the triaxial compression test. Based on the test results, a nonlinear fitting equation of mixture properties (cohesive force and internal friction) and temperature was gained. In combination of Mohr-Culomb theory, the prediction model of shear strength on the failure surface associated with pressure and temperature was further established. Results indicate that the predicted values of the shear strength of two types of asphalt mixtures have good consistency with the experimental values within the high-temperature range. The proposed prediction model is of some reference significance for researching the pavement shear properties in the actual temperature field.

Key words: asphalt mixture; shear strength; prediction model; triaxial compression test

0 引 言

沥青混凝土路面在高温环境受载时, 极易出现车辙、推挤、波浪、拥包等病害, 其中车辙是我国半刚

性基层沥青路面的主要破坏形式之一^[1-2]。荷载作用下沥青路面所形成的高温永久变形, 包括材料在初级阶段的压密变形和荷载应力反复作用下的流动变形, 研究表明后者对该变形起主导作用^[3-4], 而流

收稿日期: 2019-01-13 网络出版日期: 2019-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(51808500); 浙江省自然科学基金项目(LQ19E080025); 浙江理工大学科研启动项目(18052139-Y); 浙江省土木工程一流学科(B)建设计划

作者简介: 张小元(1986—), 男, 浙江新昌人, 讲师, 博士, 主要从事路面结构与材料方面的研究。

动变形产生很大程度上是由沥青混合料抗剪强度不足所致。我国沥青路面普遍采用强度较高的半刚性基层,面层中沥青混合料抗剪强度不足最终会引起永久变形累积而形成车辙,进而引发如水漂等一系列路面安全隐患,因而研究沥青混合料抗剪性能对防治车辙病害、提升车辆行驶安全有重要意义^[5-6]。

目前,对于沥青混合料抗剪性能评价及其试验方法已有相关报道,如毕玉峰等^[7]结合室内试验和三维有限元方法研究了沥青混合料的抗剪强度参数,发现单轴贯入试验可有效评价混合料的抗剪性能。朱浩然等^[4]利用三轴剪切试验研究沥青混合料的剪切性能,发现级配类型、沥青特性及试验温度对混合料抗剪强度有较大影响。此外,李强等^[8]通过多种类型室内试验研究了沥青混合料抗剪性能,发现不同试验方法对所得抗剪强度参数无显著性影响,但环境温度和混合料类型对强度参数有重要影响。虽然已有报道对沥青混合料抗剪性能作了较多评估,但有关材料抗剪性能与影响因素间定量关系模型的研究仍较少。本文采用三轴试验对不同温度、级配、添加剂的沥青混合料抗剪强度参数进行测定,分析各因素对强度参数的影响,以获得其变化规律,并提出相应预测模型,进而定量评估和预测沥青混合料高温抗剪性能。

1 原理与试验

1.1 理论基础

根据莫尔-库仑破坏准则可知,土体受各向主应力作用的某一应力面剪应力 τ 跟该面正应力 σ 比达到某一值时,土体将沿该面发生剪切破坏,其中破坏面位置与主应力无关,只与土体自身性质(内摩擦角、粘聚力)相关^[9],通过不同围压下的三轴压缩试验,可确定土体的抗剪强度包络线。莫尔-库仑破坏准则原理如图 1 所示。

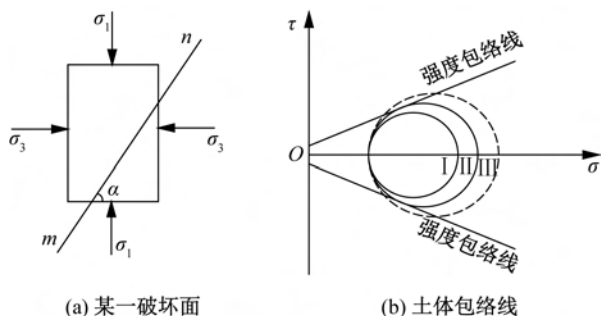


图 1 莫尔-库仑破坏准则原理

沥青混合料是由高强度颗粒集料与弱粘结沥青材料所构成的一种混合体,因而混合料强度构成根据其内部结构组成通常归为两个方面:a) 沥青粘结料所构成的粘聚力;b) 颗粒集料之间嵌挤所构成的摩阻力。基于以上分析,开展沥青混合料强度构成特性研究时,可用莫尔-库仑准则分析其强度,并用两个强度参数-粘聚力 c 和内摩擦角 φ 作为分析指标^[10-11]。

通过取零围压及非零围压下三轴试验的抗压强度,做出相应莫尔圆,可得抗剪强度参数 c 和 φ 值。莫尔圆示意图如图 2 所示,计算公式如下:

$$\varphi = \arcsin\left(\frac{\sigma_1 - \sigma_3 - \sigma_u}{\sigma_1 + \sigma_3 - \sigma_u}\right) \quad (1)$$

$$c = \frac{\sigma_u}{2} \left(\frac{1 - \sin\varphi}{\cos\varphi} \right) \quad (2)$$

其中: σ_1 为试件有围压下的抗压强度,MPa; σ_3 为试验所选定的围压,MPa; σ_u 为零围压下的抗压强度,MPa。此外, O_1 和 O_2 分别为各自对应的莫尔圆圆心处的正应力,MPa。

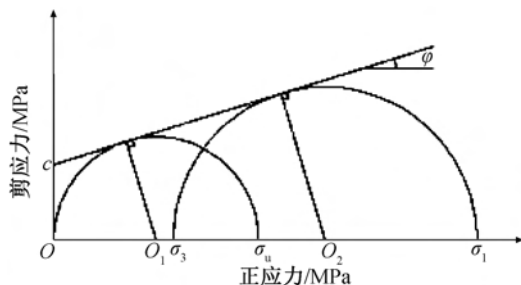


图 2 c 和 φ 值求解示意图

1.2 材料

本文试验选用等级为 PG76-22 的 SBS 改性沥青,采用两种级配为 AC13 和 AC20 沥青混合料。AC13 级配的粗集料用玄武岩,其余粗细集料则均为石灰岩,其中各组分材料性能指标均满足《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》(JTG E20-2011)要求。对于混合料的级配组成和油石比参考文献[12]取值,具体级配见表 1,对应的 AC13 和 AC20 混合料油石比分别为 4.9% 和 4.4%。

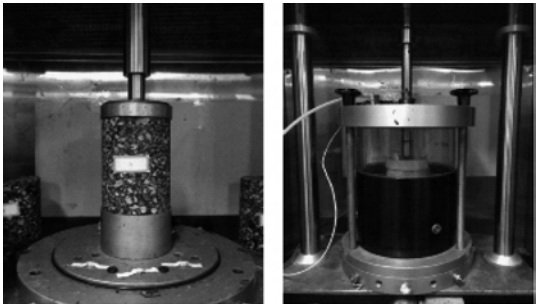
1.3 三轴试验

本文试件的成型仪器选用旋转压实仪,成型的圆柱形试件初步尺寸为 $\Phi 150 \text{ mm} \times 170 \text{ mm}$,最终的加载试件通过取芯得到尺寸为 $\Phi 100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 。

由于三轴压缩下混合料受力状态与实际路面三向受力状态较为接近^[4],当考虑不同围压影响时,因此可用三轴试验获取抗剪强度参数。本文三轴试验加载均在可温控的万能材料试验机 UTM-25 中进行,具体装置如图 3 所示。

表 1 两类型沥青混合料通过不同方孔筛的质量百分率

方孔筛孔径/mm	类型/%	
	AC13 型	AC20 型
0.075	7.9	6.3
0.150	10.2	8.2
0.300	12.9	10.3
0.600	18.4	14.7
1.180	26.2	21.1
2.360	35.2	28.5
4.750	46.8	37.8
9.500	78.1	65.0
13.200	98.2	76.3
16.000	100.0	86.5
19.000	—	96.9
26.500	—	100.0

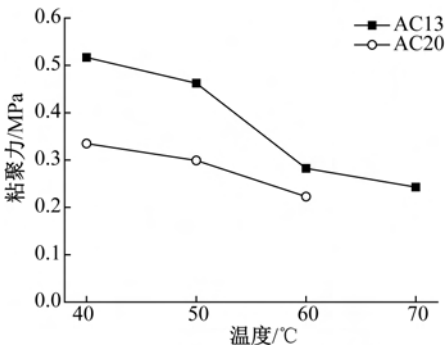


(a) 零围压 (b) 有围压
图 3 三轴压缩试验加载装置^[12]

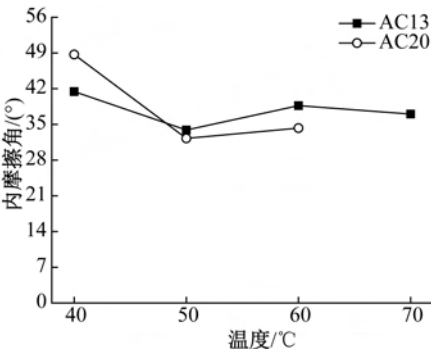
2 结果讨论与分析

2.1 级配及温度的影响

选定较为常见的上、中面层沥青混合料级配为 AC13 和 AC20,在不同温度下进行抗剪强度试验。



已有研究^[12]表明,当夏季最高气温达 40 ℃时:沥青路面距表面 2 cm 处温度最高,可达 60 ℃,因而对上面层 AC13 级配混合料选定 70、60、50、40 ℃进行研究;沥青路面距表面 7 cm 处的温度最高为 50 ℃,故对中面层 AC20 级配材料选定 60、50、40 ℃。对不同温控下 AC13 和 AC20 混合料试件实施零围压和有围压($\sigma_3=69$ kPa)的三轴试验,分别得到相应的抗压强度值,进而基于式(1)和式(2),可得到抗剪强度参数值—粘聚力 c 及内摩擦角 φ ,参数随温度的变化情况,如图 4 所示。由图 4(a)可知,两种级配类型的沥青混合料粘聚力 c 值均随温度升高而降低。温度由 50 ℃升高到 60 ℃时, c 值下降程度最大,表明此时 c 对温度最为敏感,其中 AC13 级配的 c 值较之 AC20 的下降程度更显著,两类级配分别下降约 38.9%和 25.5%。由图 4(b)可知,两种级配类型的沥青混合料内摩擦角 φ 值随温度变化呈现波动趋势,且 AC13 级配混合料 φ 值波动相对较小。温度由 40 ℃升高到 50 ℃时, φ 值下降程度最大,此时 φ 对温度最为敏感,AC13 及 AC20 级配混合料分别下降近 18.2%和 33.8%。当温度从 50 ℃继续升高时, φ 值呈现波动趋势,在 60 ℃时 AC13 和 AC20 级配混合料 φ 值均有小幅提升,分别提高约 14.1%和 6.3%。这是由于此时 c 值下降程度较大,沥青混合料在受力状态下材料内部极易因粘聚力不足而发生小错动,因此混合料摩擦角的作用得以充分体现,这也解释了其在 60 ℃和 70 ℃时所测内摩擦角略大于 50 ℃时的原因。



(a) 不同温度下的粘聚力 (b) 不同温度下的内摩擦角
图 4 不同温度下不同级配混合料的抗剪强度参数

2.2 抗车辙剂及纤维的影响

在实际工程中,混合料中通常会加一定比例的添加剂来增加面层材料的高温稳定性^[13-14]。本文选定混合料质量分数的 0.4%抗车辙剂 Domix 和 0.3%玄武岩纤维,分别研究两类添加剂对上面层 AC13 级配混合料抗剪性能的影响。而对中面层材料,由于工程中以加抗车辙剂为主,因而只研究加

0.4%抗车辙剂 Domix 对 AC20 级配混合料抗剪性能的影响。通过实施围压值 0 kPa 和 69 kPa 下的三轴试验,可得到不同级配混合料加添加剂后的抗剪强度参数,其变化情况如表 2 所示。对面层代表性温度的选择,上面层 AC13 混合料选定 60 ℃进行对比研究;而中面层 AC20 混合料则选择 50 ℃。对表 2 中混合料类型符号,SBS 表示改性沥青混合料,

DX 表示 SBS 中加 0.4%抗车辙剂 Domix 混合料, BF 则表示 SBS 中加 0.3%玄武岩纤维混合料。由表 2 可知,在两种级配类型的沥青混合料中加玄武岩纤维或抗车辙剂 Domix 后,抗剪强度参数 c 和 φ 值均有所提高,其中 AC20 级配混合料参数提高尤为明显,较之不加添加剂的混合料, c 和 φ 值均提高约 20%。这说明混合料中掺添加剂,可使沥青胶结料粘结性能提升, c 值因而增大;与此同时,混合料中集料表面裹覆着一层沥青膜,当集料在受力状态下发生滑移时,不仅要克服集料间的嵌挤力,还需克服集料颗粒表面沥青膜的粘滞阻力,故温度相同时,加纤维和抗车辙剂后, φ 值也会有所提高。

表 2 加抗车辙剂或纤维后的沥青混合料抗剪性能参数

混合料类型	粘聚力/MPa		内摩擦角/(°)	
	AC13	AC20	AC13	AC20
SBS	0.282	0.299	38.682	32.261
DX	0.301	0.358	40.589	38.757
BF	0.305	—	40.455	—

3 抗剪强度模型与验证

3.1 粘聚力 c

结合粘聚力 c 的试验值变化趋势,提出了一个非线性函数对试验结果进行拟合,用公式表示为:

$$y=B+\frac{(A-B)}{1+\exp(\frac{x-C}{D})}$$
 (3)

其中: A 、 B 、 C 、 D 为待求参数; x 为自变量,即代表温度的大小。分别拟合两种级配类型沥青混合料的抗剪强度参数粘聚力 c 与温度 T 的关系,如图 5 所示。

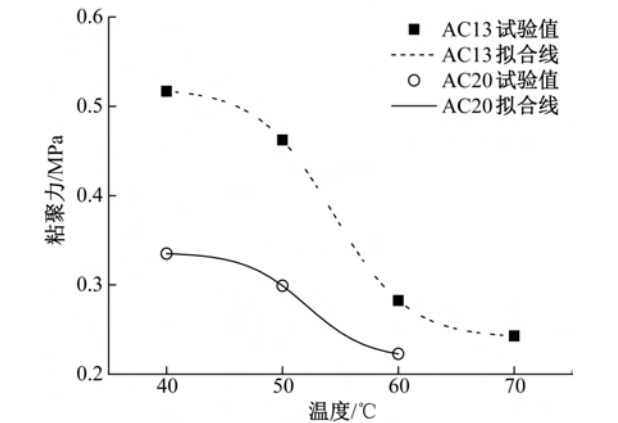


图 5 粘聚力 c 值拟合曲线

可得到 AC13 级配混合料粘聚力 c 值的预测模型为:

$$c_1=0.240629+\frac{(0.520108-0.240629)}{1+\exp(\frac{T-54.360948}{3.246458})}$$
 (4)

其中:参数 $A=0.520108$, $B=0.240629$, $C=54.360948$, $D=3.246458$ 。

而 AC20 级配混合料粘聚力 c 值的预测模型为:

$$c_2=0.336172+\frac{(0.217134-0.336172)}{1+\exp(\frac{T-52.091252}{-2.636123})}$$
 (5)

其中:参数 $A=0.217134$, $B=0.336172$, $C=52.091252$, $D=-2.636123$ 。

3.2 内摩擦角 φ

同样地,结合内摩擦角 φ 的试验值变化趋势,提出了以下非线性函数对试验值进行拟合:

$$y=A_0x^{B_0}+C_0\sin x^{D_0}$$
 (6)

其中: A_0 、 B_0 、 C_0 、 D_0 为待求参数。分别拟合两种级配类型沥青混合料的抗剪强度参数内摩擦角 φ 与温度 T 的关系,如图 6 所示。

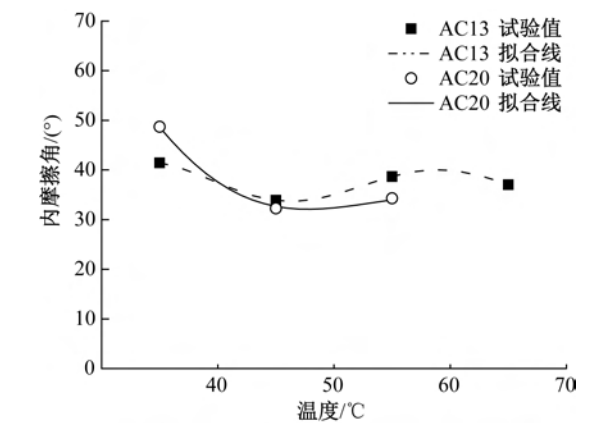


图 6 内摩擦角 φ 值拟合曲线

可得 AC13 级配混合料内摩擦角 φ 值的预测模型为:

$$\varphi_1=53.892529T^{-0.093857}+3.536265\sin T^{0.724808}$$
 (7)

其中:参数 $A_0=53.892529$, $B_0=-0.093857$, $C_0=3.536265$, $D_0=0.724808$ 。

而 AC20 级配混合料内摩擦角 φ 值的预测模型为:

$$\varphi_2=7627.848978T^{-1.345295}+8.090708\sin T^{0.625562}$$
 (8)

其中:参数 $A_0=7627.848978$, $B_0=-1.345295$, $C_0=8.090708$, $D_0=0.625562$ 。

3.3 破坏面上剪应力值 τ_0

3.3.1 抗剪强度预测模型

通过以上抗剪强度参数变化规律的分析,拟合了两种级配类型下 c 、 φ 值与温度 T 相关的非线性方程,以此进一步通过莫尔-库伦理论求解破坏面上剪应力值 τ_0 ,建立其与 c 、 φ 值相关的预测模型。

对于一次性受压破坏时混合料破坏面上的 τ_0 ,可通过下式计算获得^[12]:

$$\tau_0 = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \cos \varphi \tag{9}$$

利用式(1)–(2)和式(9),消去中间变量,进一步推导得破坏面上 τ_0 仅含有 c 、 φ 、 σ_3 的公式为:

$$\tau_0 = \frac{\sigma_3 \sin \varphi + c \cos \varphi}{1 - \sin \varphi} \cos \varphi \tag{10}$$

其中:围压 σ_3 可通过试验选定; c 值利用模型(4)或

(5)获得; φ 值利用模型(7)或模型(8)获得。在已知试验温度、受力情况以及级配时,可用式(10)对试件破坏面剪应力值进行预测。

3.3.2 预测模型的验证

对本文两类级配的混合料分别实施三轴一次性破坏试验,在给定温度下通过改变围压值 σ_3 可测得不同抗压强度值 σ_1 ,再代入式(9)可得对应破坏面 τ_0 的试验值,多组给定温度下的结果如图7的空心点所示。另外,对于预测结果,通过在给定温度下确定一系列围压值 σ_3 ,再利用 c 、 φ 及 τ_0 的预测模型,可直接预测围压增大时 τ_0 的变化趋势,如图7的点线所示。由图7可知,预测值与实测值存在较好的一致性,说明所提出的混合料抗剪强度参数模型能较好预测给定温度下不同围压所对应的一次性受压破坏面上 τ_0 值。

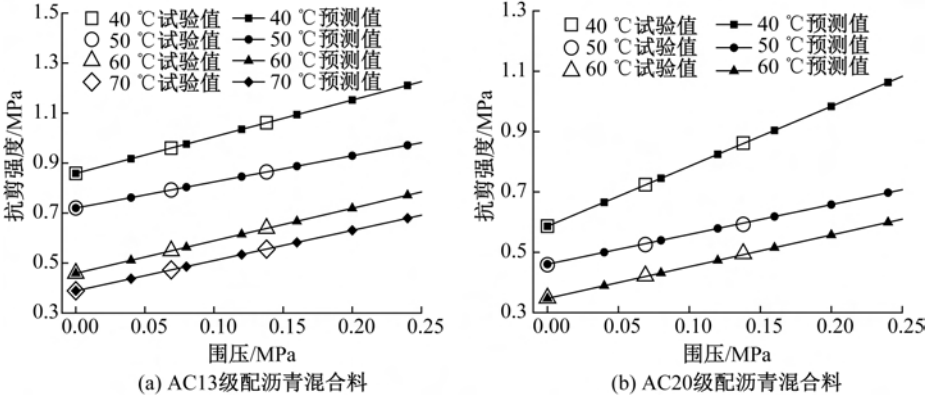


图7 不同围压下沥青混合料的抗剪强度

同样地,在给定围压下进行三轴一次性破坏试验,通过改变温度值可测得不同抗压强度,再代入式(9)得到对应破坏面 τ_0 试验值,多组给定围压下的结果如图8的空心点所示。此外,在给定围压下通过确定一系列温度值,利用 c 、 φ 及 τ_0 的预测模型,

可直接预测温度增加时 τ_0 的变化趋势,预测结果如图8的点线所示。由图8可知,预测值与实测值存在较好一致性,即两种级配的沥青混合料模型均能较为精确地预测在给定围压值下不同温度对应的一次性受压破坏面 τ_0 值。

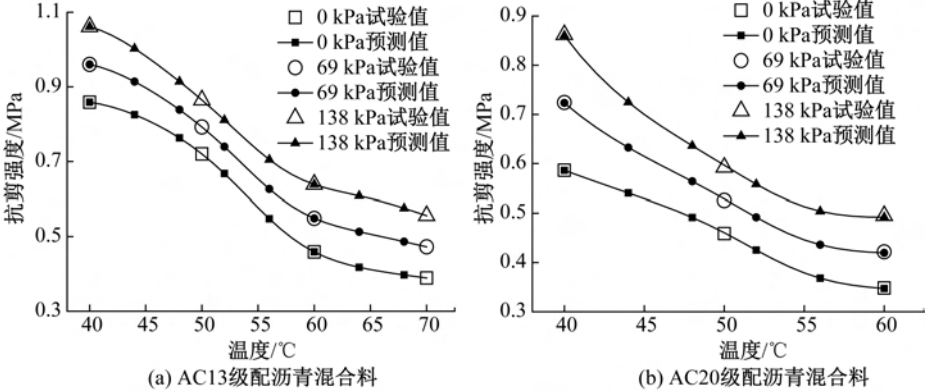


图8 不同温度下沥青混合料的抗剪强度

4 结 论

通过三轴试验对级配、温度及添加剂影响沥青混合料抗剪参数的测定,分析了各因素对参数的影响,得到了其变化规律,提出了相应预测模型,主要有如下结论:

a) 对粘聚力 c , AC13 级配沥青混合料要明显大于 AC20 的结果;对内摩擦角 φ ,则稍有波动,但温度较高时,AC13 混合料要稍大于 AC20 的结果;对破坏面剪应力值 τ_0 ,相同试验条件下 AC13 混合料要明显大于 AC20 的结果。

b) 随温度升高,沥青混合料粘聚力逐渐减小,温度从 50 °C 升至 60 °C 度时,下降程度最大,AC13 和 AC20 混合料分别下降约 38.9% 和 25.5%;内摩擦角则呈波动状态,在 40 °C 升至 50 °C 度时下降突然,AC13 和 AC20 混合料分别下降近 18.2% 和 33.8%,后随温度升高而较平稳波动;相同受力状态下温度越高,混合料破坏面剪应力值越小。

c) 通过混合料中加纤维及抗车辙剂,可改变沥青混合料粘聚力和内摩擦角,并提高混合料高温抗剪性能,其中 AC20 混合料加抗车辙剂后,抗剪参数提高尤为明显,较之 SBS 混合料, c 和 φ 值均提高约 20%。

d) 通过三轴一次性破坏试验分别考虑温度和围压对 AC13 和 AC20 混合料抗剪强度 τ_0 预测值的验证分析,结果表明高温范围内预测值与实验值有较好一致性,所提出的抗剪强度预测模型有效性得到验证。

参考文献:

- [1] 王辉,李雪连,张起森. 高温重载作用下沥青路面车辙研究[J]. 土木工程学报, 2009, 42(5): 139-144.
- [2] 张争奇,陶晶,杨博. 沥青混合料高温性能设计参数研究[J]. 中国公路学报, 2009, 22(1): 23-28.
- [3] Huang C W, Abu Al-Rub R K, Masad E A, et al. Three-dimensional simulations of asphalt pavement permanent deformation using a nonlinear viscoelastic and

viscoplastic model[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2010, 23(1): 56-68.

- [4] 朱浩然,杨军,陈志伟. 沥青混合料抗剪性能的三轴剪切试验[J]. 交通运输工程学报, 2009, 9(3): 19-23.
- [5] Fwa T F, Pasindu H R, Ong G P. Critical rut depth for pavement maintenance based on vehicle skidding and hydroplaning consideration[J]. Journal of transportation engineering, 2011, 138(4): 423-429.
- [6] 李智,王子硕,邓志刚,等. 沥青混合料三维仿真设计及虚拟剪切试验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2018, 46(8): 1049-1056.
- [7] 毕玉峰,孙立军. 沥青混合料抗剪试验方法研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2005, 33(8): 1036-1040.
- [8] 李强,侯睿,马翔,等. 沥青混合料抗剪性能试验方法及影响因素研究[J]. 公路工程, 2016, 41(4): 50-54.
- [9] Bai Y, Wierzbicki T. Application of extended Mohr-Coulomb criterion to ductile fracture[J]. International Journal of Fracture, 2010, 161(1): 1-20.
- [10] Wang H, Al-Qadi I. Near-surface pavement failure under multiaxial stress state in thick asphalt pavement [J]. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, 2010, 2154 (1): 91-99.
- [11] Zhu S Y, Fu Q, Cai C B, et al. Damage evolution and dynamic response of cement asphalt mortar layer of slab track under vehicle dynamic load[J]. Science China Technological Sciences, 2014, 57(10): 1883-1894.
- [12] 顾兴宇,吕俊秀,张小元,等. 沥青混合料高温蠕变失稳点预测模型及参数影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2017, 47(5): 1013-1019.
- [13] Fazaeli H, Samin Y, Pirnoun A, et al. Laboratory and field evaluation of the warm fiber reinforced high performance asphalt mixtures (case study Karaj-Chaloos Road) [J]. Construction and Building Materials, 2016, 122: 273-283.
- [14] 赵阳,王晓川. 聚合物改性剂对沥青混合料抗车辙性能的影响研究[J]. 公路交通科技(应用技术版), 2018 (5): 90-93.

(责任编辑:刘国金)



微生物矿化与植物共同作用下荒漠风积沙固化试验研究

孔剑捷, 陈 萍, 黄顺心, 李 庆, 徐 辉

(浙江理工大学建筑工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 利用巴氏芽孢八叠球菌和沙蒿、沙打旺开展荒漠风积沙固化试验以及固化沙样风蚀试验, 探讨微生物诱导碳酸钙沉淀(Microbial induced carbonate precipitation, MICP)技术固沙、植物固沙及两者共同作用固沙效果, 以获得适宜于荒漠风积沙的微生物种类、植物种类及胶结液浓度范围。结果表明: 利用 MICP 技术进行荒漠风积沙固化是可行的, 当胶结液浓度为 0.15 mol/L, 温度为 20 ℃, 菌液 OD₆₀₀ = 0.6 时, MICP 技术可提高荒漠风积沙的抗风力侵蚀能力约为 39.83%; 利用 MICP 技术结合荒漠植物可以进一步提高固沙效率, 提高荒漠风积沙的抗风力侵蚀能力约为 44.08%; 沙蒿具有一定的耐碱性, 微生物胶结液浓度约为 0.15 mol/L 时, 沙蒿存活率较高且固沙效果较好。研究结果为解决土地荒漠化问题提供了新的思路。

关键词: 微生物诱导碳酸钙沉淀; 荒漠植物; 固沙; 风蚀试验

中图分类号: TU411

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 09-0688-09

Experimental investigation on solidifying the desert aeolian sand undercombined action of MICP and vegetation

KONG Jianjie, CHEN Ping, HUANG Shunxin, LI Qing, XU Hui

(School of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The sand-stabilization experiment and the wind erosion experiment were carried out by the employment of *Sporosarcina pasteurii* combined with *Artemisia desertoruma* and *Astragalus adsurgens* to discuss the sand-stabilization effect of sand stabilization by microbial induced carbonate precipitation (MICP), sand stabilization by vegetation and the combined action of them, and the appropriate type of bacteria, vegetation species and the concentration scope of consolidating fluid suitable for the desert aeolian sand were finally gained. The results showed that MICP technique is feasible for stabilizing desert sand. MICP technique could increase wind erosion resistance capacity of desert aeolian sand by about 39.83% under the following conditions: concentration of consolidating fluid 0.15 mol/L, temperature 20 ℃, and bacterial solution OD₆₀₀ = 0.6. The resistance of wind erosion could further improve by 44.08% when MICP was combined with desert vegetation. *A. desertoruma* has certain alkali resistance. When the concentration of consolidating fluid was about 0.15 mol/L, the survival rate of *A. desertoruma* was higher and the effect of sand fixation was better. The results provide a new idea for solving the problem of land desertification.

Key words: microbial induced carbonate precipitation; desert vegetation; sand stabilization; wind erosion experiment

收稿日期: 2019-04-21 网络出版日期: 2019-07-02
基金项目: 国家自然科学基金项目(51578508); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710338013)
作者简介: 孔剑捷(1997-), 男, 浙江金华人, 本科生, 主要从事环境土工方面的研究。
通信作者: 徐 辉, E-mail: xuhui@zstu.edu.cn

0 引言

随着人类社会的不断发展,因各项生产活动对生态环境保护的忽视,土地荒漠化现象不断加重,中国受风蚀影响土地面积超过国土面积的一半^[1]。在中国的西北地区,受各种季风带影响出现的常年大风天气,具有风速大、影响范围广、持续时间长的特点。风蚀环境是草地荒漠化、土壤沙化进程加剧的一个重要原因^[1]。随着中国“一带一路”建设和西部大开发战略的推进,对固沙新工艺和新材料的需求也越来越紧迫^[2]。

传统的固沙技术主要包括工程固沙技术、生物固沙技术、化学固沙技术及综合固沙技术^[3-6]。工程固沙技术以麦草、稻草、尼龙网^[7]和高密度聚乙烯^[5]等材料在沙丘上设置障碍物以达到防风固沙的效果。工程固沙在布设后的前两年防风固沙效果最好,但作用效果随时间递减较快,且维护成本较高,因此采用工程固沙只是暂时性的措施^[3]。化学固沙是指利用化学胶结材料在流动沙丘表面形成覆盖层,把松散的沙粒聚集成一个固结层,从而达到防沙治沙的目的^[8]。化学固沙收效快,但成本高昂,且化学固结层常因强度不够高被风沙流掏蚀^[9]。生物固沙技术主要通过退耕还林还草、围栏封育等途径扩大绿色植被面积,从而增加沙丘表面粗糙度和降低地表风速,最终减少沙层被侵蚀^[3]。沙蒿(*Artemisia desertorum* Spreng. Syst. Veg)、沙打旺(*Astragalus adsurgens* Pall)是中国西北、华北和东北荒漠、半荒漠地区的主要标志性植物,为固沙先锋植物^[10]。沙蒿能够适应干旱的沙地环境,具有耐沙埋、耐贫瘠、抗风蚀、分枝和结实性良好等特性,在荒漠生态系统的重建与恢复中起着非常重要的作用^[10]。沙打旺有较强的防风固沙能力,因此,在风沙危害严重的地区,如黄土高原、黄河故道等,可种植沙打旺来减少风沙危害、改良土壤和防止水土流失,从而改善生态环境^[11]。由于荒漠地区气候环境恶劣,植物的存活率较低,植物幼苗死亡率高,生长周期长等原因,荒漠地区的整体治理效果并未得到很大的改善。

现阶段的各类固沙技术均有明显的优缺点以及对土壤、水文等生态要素的忽视,在很大程度上限制了防沙治沙的可持续性,所以需要转变单纯以固沙为主要目标的传统治沙理念,积极解决传统措施所存在的不可持续问题,为沙化土地持续恢复和生态环境的持续改善提供有效途径^[1]。因此,找到一种

经济、高效、环保、对植物生长无危害的荒漠化治理措施显得十分必要。

基于微生物诱导碳酸钙沉淀(Microbial induced carbonate precipitation, MICP)的土壤固化技术是一种全新的技术,具有反应速度快、效率高、环境友好等特点^[12],在土壤改良、土体防渗、混凝土裂缝修复等领域进行了试验研究,且取得较好效果^[13]。将该技术应用到荒漠风积沙的表层固化,被认为是最可能首先实现的一项应用研究^[14]。

国内外关于 MICP 固化技术的研究已有近三十年,对该技术的研究与应用日渐成熟。Boquet 等^[15]发现巴氏芽孢八叠球菌等细菌可以诱导生成碳酸盐沉淀,其中巴氏芽孢八叠球菌具有高产高活性脲酶。随后国内外不断有研究进行证实,并且对它的应用做研究与分析^[16-18]。此外,还有一系列对生物固化控制侵蚀效果、影响因素等实验分析,如不稳定土的侵蚀控制试验,沉淀速率的影响因素等^[19-20]。许朝阳等^[21]对土体中的颗粒形态、连接形式等也做了观测,发现土样中的粗颗粒表面及空隙中都存在碳酸钙晶体颗粒。Qian 等^[22]研究发现,在松散沙体中加入菌液,并注入一定量钙盐后,在松散沙颗粒表面及颗粒之间形成了一定量 CaCO_3 晶体,增大了砂的颗粒粒径,并且随 CaCO_3 沉积量的增加,相邻松散颗粒被连接团聚起来,形成了具有一定强度的整体。Burbank 等^[23]对 MICP 技术处理后的沙土试样进行三轴剪切试验,结果表明,利用 MICP 技术能够有效粘结沙土。张莉^[24]在利用 MICP 技术对粉土性能改性方面进行了研究,发现 MICP 技术显著改善了粉土的力学性能。沈吉云^[25]制备了长 160 mm 的 MICP 砂柱,测得沙柱的单轴抗压强度达到 1.38 MPa。钱春香等^[26]利用 MICP 技术制备了长 60 mm,直径 30 mm 的沙柱,测得在 20 d 龄期下沙柱的单轴抗压强度达到 12 MPa。

目前国内外利用 MICP 技术进行沙土流失防治的研究较少。高玉峰等^[27]利用 MICP 技术进行防风固沙的试验研究表明,当温度为 20 °C、处理液浓度为 0.10 mol/L,菌液的吸光度(OD_{600})为 0.60 时,在沙样表面形成硬壳层,所加固的试样具有良好的抗风力侵蚀能力。但与化学固沙形成的硬壳层相似,在恶劣气候环境下会被风沙流掏蚀或掩埋,只可作为植物固沙的过渡性措施,提高早期植物幼苗的存活率,辅助植物固沙来改善土壤条件,以达到可持续的防风固沙效果。因此,若能够将 MICP 和植物固沙技术联合起来对荒漠化沙土进行固化处理,将

具有较大的学术研究价值和工程应用前景。但是,目前关于这方面的研究较为缺乏。

为了将 MICP 技术与植物固沙技术联合应用于荒漠风积沙的表层固化,需要研究较优的微生物和植物种类、适宜的微生物胶结液浓度范围等。本文主要开展下研究工作:a)微生物胶结液浓度对植物生长状况的影响试验,确定适宜沙蒿生长的微生物胶结液浓度;b)植物生长龄期对固沙效果的影响试验,并确定较优的固沙植物类型;c)沙蒿与 MICP 共同作用下的固沙效果试验,并分析联合固沙机理。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验所用的荒漠风积沙采自甘肃省武威市民勤县荒漠地区。根据《GB/T 50123—1999 土工试验标准》,测得荒漠风积沙的基本物理性质。荒漠风积沙的比重为 2.58,与一般沙土接近;天然含水量较低,为 0.43%;曲率系数 C_u 和不均匀系数 C_{ω} 分别为 0.85 和 1.57,属于级配不良土;孔隙度为 0.45 时,渗透系数为 1.06×10^{-3} cm/s。

1.2 试验方法

1.2.1 菌种选择及菌液制备

巴氏芽孢八叠球菌(*Sporosarcina pasteurii*)具有生命力强、产脲酶能力高、环境适应性好等特点^[28-32],是目前 MICP 领域中固化沙土最常用的菌种之一。本文选用巴氏芽孢八叠球菌,细菌数量可以通过测量菌液的吸光度(比浊法)来表示,具体测定方法参考文献[33]。

1.2.2 微生物胶结液制备

胶结液溶质由 Urea 和 CaCl_2 组成,其中 Urea 为微生物生长提供碳源和氮源, CaCl_2 为 MICP 过程提供钙源。通过分析 MICP 化学过程反应原理,采用 $n_{\text{CaCl}_2}:n_{\text{Urea}}=1:1$,即加入的溶质 Urea 和 CaCl_2 物质的量应相等,在喷洒时将等体积等浓度的两种溶液均匀混合。

1.2.3 荒漠植物选择

荒漠地区气候条件恶劣,适合在荒漠地区生长的植物种类较少,生长周期长,且植物成活率较低(小于 30%),本文选取荒漠地区常见的沙蒿与沙打旺作为材料进行固化实验。

1.2.4 胶结液浓度对植物幼苗存活率影响试验

为了获得较适宜荒漠植物生长的微生物胶结液浓度,对胶结液浓度对荒漠植物存活率的影响进行分析。选取沙蒿和沙打旺作为研究对象,共设置 10

个组别,相应的胶结液浓度为 0~0.45 mol/L,如表 1 所示。试验步骤如下:a)称取 7 kg 沙样置于模具中,所用模具尺寸为:长×宽×高=36 cm×27 cm×6 cm;b)开沟 1 cm 深,选取新鲜、水分饱满的当年种子进行播种,撒种行距为 3~5 cm;c)覆上 1 cm 厚的荒漠风积沙,整平沙面,充分灌溉;d)对幼苗每隔三天喷洒一次对应浓度的胶结液 150 mL;e)将植物培养 30 d,观察并记录各组幼苗的存活情况,分析计算存活率。

表 1 不同胶结液浓度植物分组

植物类型	胶结液浓度/(mol·L ⁻¹)
沙打旺	0,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25,0.30,0.35,0.40,0.45
沙蒿	0,0.05,0.10,0.15,0.20,0.25,0.30,0.35,0.40,0.45

1.2.5 龄期对荒漠植物固沙效果的影响试验

为了探究植物龄期对植物固沙效果的影响,选用不同龄期的沙蒿与沙打旺开展了风蚀试验,试验工况如表 2 所示。2-1—2-3 为对照组,无植物,与实验组放在相同的实验条件下,探究荒漠风积沙在自然环境经过 30、60 d 和 90 d 后的表面强度变化;2-4—2-6 采用 30、60 d 和 90 d 龄期的沙打旺固化风积沙,探究不同龄期的沙打旺对荒漠风积沙固化效果的影响;2-7—2-9 采用 30、60 d 和 90 d 龄期的沙打旺固化风积沙,探究不同龄期的沙蒿对荒漠风积沙固化效果的影响。

试验步骤如下:a)称取六份沙样置于模具中,每份 7 kg;b)每隔 30 d 播种一次,在相同且适宜的环境下培育幼苗,得到龄期分别为 30、60 d 和 90 d 的沙蒿、沙打旺幼苗共六组;c)对各组沙样开展风蚀试验:通过风速仪调节风速为 15 m/s,每组试样在凹槽中持续的时间为 1 min,分别记录试验前后的质量,差值即为试样在风蚀试验中的质量损失量(详细描述见 1.2.7)。

表 2 不同龄期荒漠植物固沙效果试验工况

试验组	植物类型	植物龄期/d
2-1	无植物	30*
2-2	无植物	60*
2-3	无植物	90*
2-4	沙打旺	30
2-5	沙打旺	60
2-6	沙打旺	90
2-7	沙蒿	30
2-8	沙蒿	60
2-9	沙蒿	90

注:* 对照组,试样在与试验组相同环境下静置 30、60 d 和 90 d。

1.2.6 MICP 联合植物固化荒漠风积沙试验

为了分析 MICP 联合植物方式对荒漠风积沙的固化效果,开展了 4 组不同固化方式的试验,如表 3 所示。3-1 试验组为对照组,只喷洒无菌溶液,以排除无菌培养液对沙土固化强度提高带来的影响;3-2 试验组对荒漠风积沙喷洒菌液和胶结液,以探究 MICP 技术的固化效果;3-3 试验组栽种有 60 d 龄期沙蒿,喷洒胶结液和无菌培养液,探究沙蒿的固沙效果;3-4 试验组栽种有 60 d 龄期的沙蒿,同时喷洒菌液和胶结液,探究 MICP 技术与荒漠植物的共同固沙效果。

表 3 荒漠风积沙固化实验工况

试验组	固化方式
3-1	无菌培养液
3-2	菌液+胶结液
3-3	60 d 龄期沙蒿+胶结液+无菌培养液
3-4	60 d 龄期沙蒿+菌液+胶结液

具体试验操作过程如下:a)称取 2 份沙样置于沙盘,每份 7 kg,通过振动压实,使沙样高度保持在 5 cm 左右,此时沙样密度为 1.620 g/cm³;b)将龄期为 60 d 的沙蒿幼苗栽种在沙盘上,作为试验组 3 和 4;c)用量筒量取 42 mL 细菌溶液,利用手持式喷壶均匀喷洒在试验组 2 和 4 的沙土表面,以同样方法对试验组 1 和 3 喷洒等量无菌培养液;d)喷洒菌液(或无菌培养液)结束后 30 min,用量筒量取 50 mL 胶结液,并均匀喷洒在试验组 2、3 和 4 的沙土表面;e)此后每隔 1.5 h,待沙表面水分部分蒸发后,重复以上两个步骤,总计两次,即每个试样共计喷洒菌液(或无菌培养液)125 mL,胶结液 150 mL;f)之后每隔 9 h,分三次再次补充喷洒菌液 150 mL;g)待菌液和胶结液全部喷洒结束后,将所有试样置于干燥、通风环境中养护 5 d。每组试验平行开展三次。

1.2.7 风力侵蚀试验

将仪器整体固定在试验台上(图 1),调整鼓风机高度及角度,将其出风口置于高口处,以 15°的角度斜向下对准试样表面,并在模具与鼓风机(功率为 1100 W)之间留有 5 cm 的空隙,使风均匀地接触沙面,更真实地模拟荒漠环境中的风蚀活动。由于荒漠地区的平均风速为 7 m/s^[34],为使实验效果更加明显,本文采用模拟风速为 15 m/s。

首先将养护后的试样平放于装置凹槽内,称量原始沙盘的质量,记作 m_1 ;然后利用鼓风机将风速调至 15 m/s,持续对沙表面吹风 1 min,称量风蚀试验结束后的沙盘质量,记作 m_2 。荒漠风积沙流失率

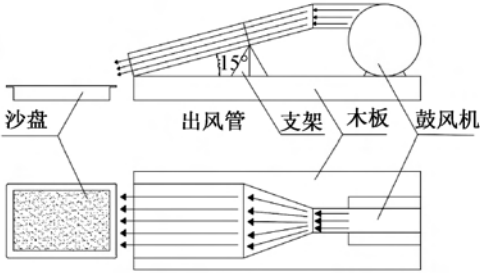


图 1 风蚀试验装置示意图

R_1 表示试样在风蚀试验前后质量之差与初始质量的比值,即 $R_1=(m_1-m_2)/m_1$ 。

2 结果及分析

2.1 胶结液浓度对两种荒漠植物生长存活的影响

图 2 为不同胶结液浓度下沙蒿和沙打旺幼苗的存活率。由图 2 可知,当胶结液浓度为 0 mol/L 时,沙蒿幼苗和沙打旺幼苗的存活率较高,分别为 79.12%和 82.01%。当胶结液浓度从 0.05 mol/L 依次增加至 0.45 mol/L 时,沙蒿幼苗的存活率自 76.88%上升至 81.21%之后逐渐下降至 1.81%。胶结液浓度为 0.10 mol/L 时,沙蒿幼苗的存活率最高(81.21%),相对初始状态(79.12%)提高了 2.09%。当胶结液浓度从 0.05 mol/L 依次增加至 0.45 mol/L 时,沙打旺幼苗的存活率自 84.91%逐渐下降至 0.12%。其中,胶结液浓度为 0.05 mol/L 时,沙蒿幼苗的存活率最高(84.91%),相对初始状态(82.01%)提高 2.90%。

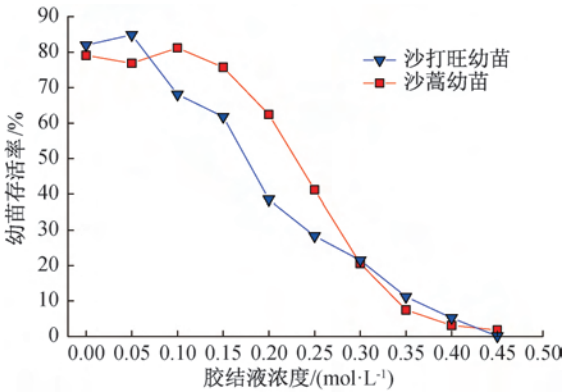


图 2 不同胶结液浓度下荒漠植物幼苗的存活率

上述试验结果表明:当胶结液浓度较低时,对荒漠植物生长具有一定的促进作用;当胶结液浓度超过一定值后,则会对荒漠植物生长产生一定的抑制作用。胶结液浓度较低时,其中的 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 等离子能够作为植物生长所必需的营养物质^[35]。当植物根系所处的环境有较高的离子浓度时,植物会分泌并产生渗透调节物质如甘油、脯氨

酸、可溶性糖、甜菜碱、多胺等来调节植物细胞内外的渗透平衡^[36]。但随着胶结液浓度的提高,沙土的盐分越来越高,会造成胶结液的渗透势下降,从而导致植物吸水困难,导致生理干旱,称为渗透胁迫^[37]。胶结液浓度的提高还会导致植物周围环境的 pH 值升高,高 pH 值会导致植物周围环境中的金属离子和含磷化合物产生沉淀,并影响 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 等无机离子的吸收,称为高 pH 胁迫^[38]。

2.2 不同龄期植物固化下的沙土流失率

图 3 为不同龄期的沙蒿与沙打旺作用下的沙土流失率。无植物作用时,对照组的沙土流失率介于 48.62%~52.81%之间。在龄期为 30、60 d 和 90 d 的沙蒿作用下,其试验组的沙土流失率分别为 34.57%、26.63%、20.21%,相对于对照组分别降低了 15.75%、26.18%、28.41%。在龄期为 30、60 d 和 90 d 的沙打旺作用下,其试验组的沙土流失率分别为 36.47%、31.13%、26.63%,相对于对照组分别降低了 13.85%、21.68%、21.99%。因此,植物龄期越高,固化沙土的效果越好;在相同龄期下,沙蒿组的沙土流失率均低于沙打旺组,且随着植物龄期的增长这种差异越来越显著。以上结果表明沙蒿组固沙能力要优于沙打旺组。

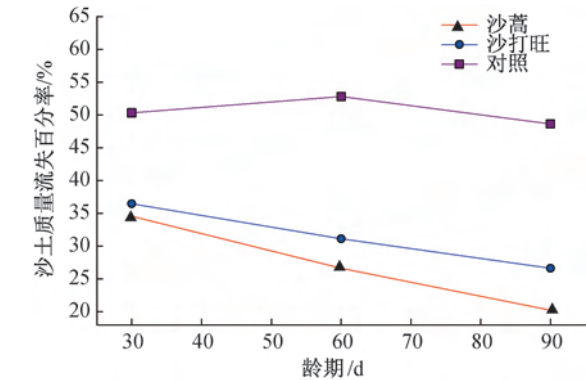


图 3 不同龄期植物固化下的沙土流失率

沙蒿成苗具有直根系,并且根系发达,在半固定、固定沙地上主要分布在 20~45 cm 深的土层中,在流动沙地上根系可以达到 100 cm 深,有时可达 200 cm^[39-40]。沙打旺成苗主根边缘着生大量根瘤,细根较少,入土深度一般为 100~200 mm^[41]。植物根系强化土壤的关键因素是根-土之间的相互作用,在土体与植物根系相互作用过程中,作用在土体中的剪应力一部分转移给了植物根系,使得根系承受一部分拉力,进而土体抗剪强度增强,可将之看作根系加筋土体系^[42]。沙蒿与沙打旺的固沙效果均随龄期的增长而增强,根系在土体内的生长促使根-土

界面的摩擦力不断增加,同时根系自身的抗拉、抗剪性能也使土体的抗剪切能力不断在增强^[42]。图 4 (a)为沙蒿幼苗,主根粗壮,侧根系较为发达,图 4 (b)为沙打旺幼苗,相较于沙蒿幼苗,根茎较细且侧根稀疏。沙蒿的根系密度平均值远大于沙打旺,有着更大的黏聚力。以上结果显示,在相同龄期下,沙蒿幼苗的固沙能力要优于沙打旺幼苗。

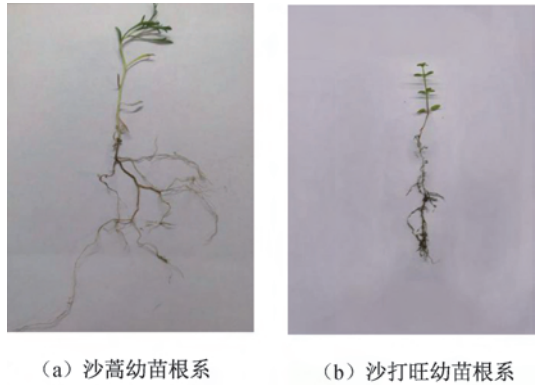


图 4 荒漠植物幼苗根系

2.3 沙蒿与 MICP 共同作用下的固沙效果

MICP 技术固化荒漠风积沙的效果与菌液浓度相关,本文用比浊法测得所用菌液吸光度(OD_{600})为 0.438,由此可知菌液浓度约为 2.79×10^7 个/mL。图 5 为不同固化工况下荒漠风积沙的风力侵蚀试验结果,图 6 为相应的风积沙流失率统计图。由图 5 和图 6 可知,仅在无菌培养液作用下(对照组),沙土流失率介于 47.75%~52.45%之间。种植沙蒿后,沙土流失率在 20.45%~24.44%之间,较对照组降低 23.31%以上。经过 MICP 处理后,沙土流失率在 5.25%~7.92%之间,较对照组降低了 39.83%以上。经过 MICP 处理联合种植沙蒿后,沙土流失率仅为 0.78~3.67%,较对照组降低了 44.08%以上。因此,采用 MICP 联合种植植物的方式进行固沙,效果显著,且优于其它单一处理方法。

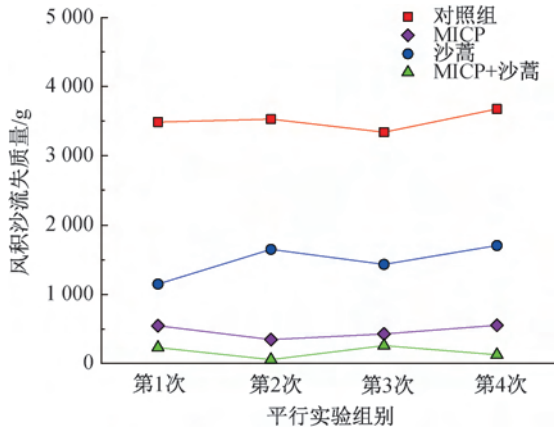


图 5 不同固化条件下沙土流失质量

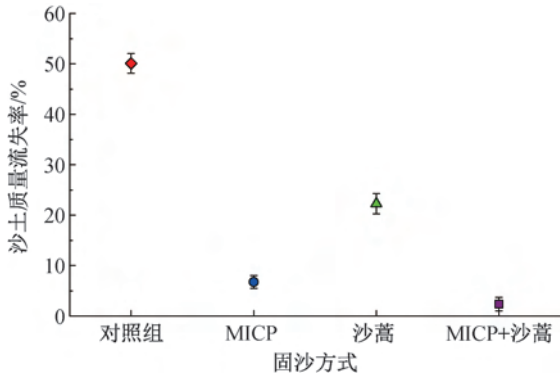


图 6 不同固化条件下沙土流失率

3 讨论

3.1 输沙率对比

输沙率常被用作衡量固沙效果优劣的指标之一,定义为单位面积沙土在单位时间内流失的质量^[43]。根据本文风力侵蚀试验数据,可以计算得到相应的输沙率:仅在无菌培养液作用下(对照组),其输沙率在 3~4 g/(min·cm²)之间;经过 MICP 处理后,其输沙率在 0~1 g/(min·cm²)之间;种植沙蒿后,沙蒿盖度为 18.07%,其输沙率在 1~2 g/(min·cm²)之间;经过 MICP 处理联合种植沙蒿后,沙蒿盖度为 20.12%,其输沙率几乎为零。

为了进一步探讨本文试验所达到的固沙效果,将本文结果与余沛东等^[44]的风蚀实验进行了对比(图 7)。本文未经固化处理的风积沙在 15 m/s 的风速条件下的输沙率为 3.65 g/(min·cm²),与文献中相同条件下的原位观测结果(3.80 g/(min·cm²))较为相近。此外,本试验在沙蒿盖度为 18.07%、风速为 15 m/s 的条件下的输沙率为 1.72 g/(min·cm²),与文献中在相近条件下的输沙率(1.58 g/(min·cm²))较为接近。上述结果表明本文风蚀实验所得数据是比较可靠的。本文在植被盖度为 0%、风速为 15 m/s 的条件下,经过 MICP 处理沙样的输沙率为 0.48 g/(min·cm²),余沛东等^[44]在植被盖度为 0%、风速为 9 m/s 的条件下的输沙率为 0.50 g/(min·cm²),两者较为接近。经 MICP 处理后的沙样可以抵抗更大风力,说明 MICP 技术可以提高沙样表面的抗风力侵蚀能力。本文中经过沙蒿与 MICP 共同处理的试样(植被盖度为 20.12%)在 15 m/s 的风速条件下的输沙率为 0.17 g/(min·cm²),文献中在植被盖度为 17.00%、风速为 7 m/s 条件下的输沙率为 0.20 g/(min·cm²),两者的风蚀结果相近。由此可见,在植被盖度相近的条件下,经 MICP 技术处理后

的风积沙可以抵抗更大的风力。综上可知,MICP 技术的固沙效果较高,且其与植被作用下的固沙效果最佳。

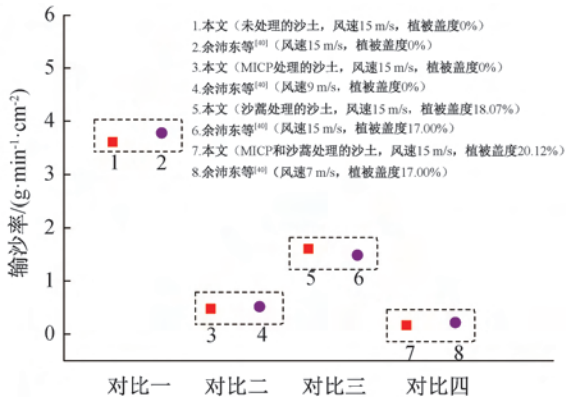


图 7 不同固化条件下输沙率对比

3.2 风蚀试验机理分析

图 8 为不同固化条件下风力侵蚀效果示意图。图 8(a)为未经处理的荒漠风积沙在风蚀试验中沙土大量流失,其原因主要是荒漠风积沙无黏聚力,表层沙竖向应力较小,从而导致沙土的抗剪强度很低^[45]。图 8(b)为经过 MICP 处理的沙样在风蚀实验中沙子被少量侵蚀,流失率较低。由于荒漠风积沙经过 MICP 处理后,微生物诱导生成的碳酸钙填充了沙粒间的孔隙,联结了松散的沙粒,增大了表层沙之间的黏聚力,从而提高了其抗剪强度;另一方面由于碳酸钙的胶结作用在沙层表面形成一个壳状保护层,隔断风力对下层沙面的作用,从而增强了抗风力侵蚀的能力^[27]。图 8(c)为沙样表层种植沙蒿后的抗风蚀效果,沙样表面完整性差,但根系周围沙土固化效果较好。沙蒿的根系固沙作用主要通过根系与沙体之间的摩擦力产生作用,沙蒿根系与沙土组成的根土复合体类似于一种加筋土体系^[45]。沙蒿根系相当于加筋材料,由于根系的加筋作用,根系所在沙层的抗剪强度得到了提高,侧向位移也受到了约束,从而沙土整体性与稳定性也相应提高;另一方面,沙蒿的茎叶提高了地表植被盖度,可以减小风力对沙面的直接吹蚀面积^[46]。图 8(d)为 MICP 技术和植被共同作用下的沙样的抗风蚀效果。相比于前三种工况,这种工况下的沙土流失率最低,固沙效果最好,由于结合了 MICP 固沙和植被固沙的效果,从而大大提高了沙样的抗风蚀能力。

4 结论

本文通过开展系列室内试验,分析微生物胶结液浓度对植物生长状况的影响、植物生长龄期对固

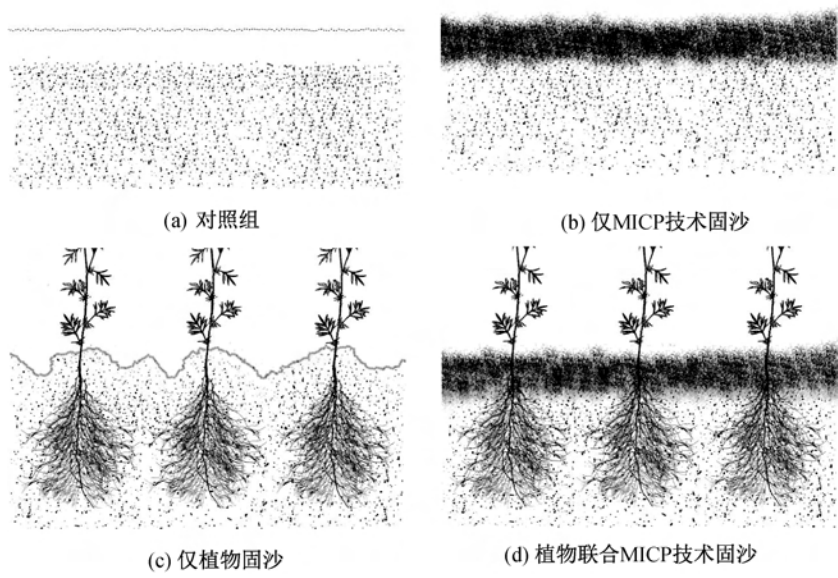


图8 不同固化条件下风蚀结果示意图

沙效果的影响以及 MICP 与植物共同作用下的固沙效果,并探讨不同固沙方式的作用机理,主要获得以下结论:

a) 利用 MICP 技术可提高荒漠风积沙抗风力侵蚀能力,微生物产生的碳酸钙会在沙样表面生成一个结皮层,结皮层强度越高,沙样输沙率越低,抗风蚀能力越强;经过 MICP 技术处理的沙样抗风蚀能力可提高约 39.83%。

b) 利用 MICP 技术固沙的同时结合沙蒿可以提高固沙效率,MICP 技术处理可增大表层沙的抗剪强度,同时沙蒿根系可固化深层沙土,进一步增强固沙效果。MICP 技术与植物两者共同固沙可提高沙样抗风蚀能力约 44.08%。

c) 荒漠植物沙蒿有一定的耐碱性,但应选择恰当浓度的胶结液,避免因沙土中离子浓度过高,植物根细胞失水而降低植物的存活率;微生物胶结液浓度约为 0.15 mol/L 时,沙蒿存活率较高且固沙效果较好。

微生物诱导碳酸钙沉淀与植物联合固化荒漠风积沙技术是一种新的防沙固沙的方法,国内外学者对此项技术的研究比较缺乏。本文结合实验对 MICP 技术联合荒漠植物固沙的防治效果开展了初步的研究,但仍有一些问题亟待解决:

a) 对于 MICP 与植物联合固化荒漠风积沙技术的作用机理仍需进一步研究。本实验中经 MICP 处理的沙蒿生长状况较佳,推测其原因是由于胶结液中

的尿素在细菌脲解生成 CO_3^{2-} 的同时,给植物的生长提供了氮源,促进了荒漠植物的生长,进一步提高了固沙效果。因此,未来可以开展更加深入的研究。

b) 本文选择了沙蒿和沙打旺作为荒漠植物进行固化沙土实验,所选植物种类较为单一,有必要进一步开展 MICP 技术联合其他种类的荒漠植物共同固沙的研究。

c) 目前绝大部分固沙试验仍在实验室环境下进行,需进一步开展现场中试试验研究。

参考文献:

[1] 王涛. 荒漠化治理中生态系统、社会经济系统协调发展问题探析: 以中国北方半干旱荒漠区沙漠化防治为例[J]. 生态学报, 2016, 36(22): 7045-7048.

[2] 黄为民, 赵虹, 崔雪梅. 新型化学液膜固沙方法的研究[J]. 甘肃科技, 2005, 21(12): 93-95.

[3] 赖俊华, 张凯, 王维树, 等. 化学固沙材料研究进展及展望[J]. 中国沙漠, 2017, 37(4): 644-658.

[4] 汪万福, 王涛, 樊锦诗, 等. 敦煌莫高窟顶尼龙网栅栏防护效应研究[J]. 中国沙漠, 2005, 25(5): 640-648.

[5] 屈建军, 喻文波, 秦晓波, 等. HDPE 功能性固沙障防风效应试验[J]. 中国沙漠, 2014, 34(5): 1185-1193.

[6] 高菲, 高永, 高强, 等. 沙柳沙障对土壤理化性质的影响[J]. 内蒙古农业大学学报(自然科学版), 2006, 27(2): 39-42.

[7] 汪万福, 王涛, 樊锦诗, 等. 敦煌莫高窟顶尼龙网栅栏防护效应研究[J]. 中国沙漠, 2005, 25(5): 640-648.

[8] 杨明坤. 纤维素基环保固沙剂的制备与性能研究[D].

北京:北京化工大学, 2012: 1-70.

- [9] 程道远. 国外化学固沙简介[J]. 世界沙漠研究, 1980 (1): 33-37.
- [10] 程建雄. 保持水土、防风固沙植物之最:沙棘[J]. 北京农业, 2016(4): 92-93.
- [11] 王宝增, 韩晓光, 刘玉杰. 水杨酸对沙打旺幼苗耐盐性的影响[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(18): 4525-4528.
- [12] 苗晨曦, 李亚梅, 郑俊杰, 等. 微生物改性土体研究进展[J]. 土木工程与管理学报, 2012, 29(1): 25-29.
- [13] Bang S S, Galinat J K, Ramakrishnan V. Calcite precipitation induced by polyurethane-immobilized *Bacillus pasteurii* [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2001, 28(4/5): 404-409.
- [14] 何稼, 楚剑, 刘汉龙, 等. 微生物岩土技术的研究进展[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(4): 643-653.
- [15] Boquet E, Boronat A, Ramos-Cormenzana A. Production of calcite (calcium carbonate) crystals by soil bacteria is a general phenomenon [J]. Nature, 1973, 246: 527-529.
- [16] 周琴芳, 罗鸿禧, 王银善. 微生物对某些岩土工程性质的影响[J]. 岩土工程, 1997, 18(2): 17-22.
- [17] 薛中会, 武超, 戴树玺, 等. 生物矿化研究进展[J]. 河南大学学报(自然科学版), 2003, 33(3): 21-25.
- [18] Soon N W, Lee L M, Khun T C, et al. Improvements in engineering properties of soils through microbial-induced calcite precipitation[J]. KSCE Journal of Civil Engineering, 2013, 17 (4): 718-728.
- [19] De Muynck W, Verbeken K, de Belie N, et al. Influence of urea and calcium dosage on the effectiveness of bacterially induced carbonate precipitation on limestone[J]. Ecological Engineering, 2010, 36(2): 99-111.
- [20] Duraisamy Y, Airey D W, Maggi F. Urea hydrolysis rate of *B. Megaterium* for soil bio-cementation[J]. Acta Geotechnica, 2014, 9(2): 1143-1150.
- [21] 许朝阳, 张莉. 生物改性对粉土工程性质影响的研究[J]. 工业建筑, 2009, 39(3): 60-63, 38.
- [22] Qian C X, Pan Q F, Wang R X. Cementation of sand grains based on carbonate precipitation induced by microorganism [J]. Science China Technological Sciences, 2010, 53(8): 2198-2206.
- [23] Burbank M B, Weaver T J, Green T L, et al. Precipitation of calcite by indigenous microorganisms to strengthen liquefiable soils [J]. Geomicrobiology Journal, 2011, 28(4): 301-312.
- [24] 张莉. 微生物改性粉土的试验及机理研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2008: 8-22.
- [25] 沈吉云. 微生物成因土工材料实验及应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2009: 23-48.
- [26] 王瑞兴, 钱春香, 王剑云. 微生物沉积碳酸钙研究[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2005, 35(s1): 191-195.
- [27] 高玉峰, 杨恩杰, 何稼. 基于微生物诱导碳酸钙沉积的防风固沙试验研究[J]. 河南科学, 2019, 37(1): 144-150.
- [28] Onal O T, Frigi R D. High throughput colorimetric assay for rapid urease activity quantification[J]. Journal of Microbiological Methods, 2013, 95(3): 324-326.
- [29] Dick J, de Winet W, de Graef B, et al. Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species [J]. Biodegradation, 2006, 17 (4): 357-367.
- [30] Bhaduri S, Debnath N, Mitra S, et al. Microbiologically induced calcite precipitation mediated by *sporosarcina pasteurii* [J]. Journal of Visualized Experiments, 2016(110): 532-536.
- [31] Jonkers H M, Thijssen A, Muyzer G, et al. Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete [J]. Ecological Engineering, 2010, 36(2): 230-235.
- [32] 陈歆, 韩依璇, 张国荣, 等. 巴氏生孢八叠球菌用作混凝土裂缝愈合剂的活性研究[J]. 建筑材料学报, 2018, 21(3): 484-489.
- [33] 毋雪梅, 高耀宾, 杨久俊. 浸渍法强化再生骨料配制再生混凝土的试验[J]. 河南建材, 2009, (1): 56-57.
- [34] Alamdari P, Nematollahi O, Mirhosseini M. Assessment of wind energy in Iran: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16 (1): 836-860.
- [35] 祁栋灵, 郭桂珍, 李明哲, 等. 水稻耐盐碱性生理和遗传研究进展[J]. 植物遗传资源学报, 2007, 8(4): 486-493.
- [36] 易善军, 孙振元, 韩蕾, 等. 植物耐碱机理及相关基因研究进展[J]. 世界林业研究, 2011, 24(1): 28-32.
- [37] 李瑞昌, 曹帮华. 盐碱胁迫对两种地被竹生长指标的影响[J]. 北方园艺, 2011(13): 83-87.
- [38] 唐相亭, 金研铭. 耐盐碱植物研究进展[J]. 北方园艺, 2012(22): 181-184.
- [39] 杨洪晓, 张金屯, 吴波, 等. 油蒿 *Artemisia ordosica* 对半干旱区沙地生境的适应及其生态作用[J]. 北京范大学学报(自然科学版), 2004, 40(5): 684-690.
- [40] 王庆锁, 董学军, 陈旭东, 等. 油蒿群落不同演替阶段某些群落特征的研究[J]. 植物生态学报, 1997, 21 (6): 531-538.
- [41] 刘益良, 刘晓立, 付旭, 等. 锦鸡儿、沙打旺根系对边坡土体抗剪强度影响的试验研究[J]. 北华航天工业学院学报, 2016, 26(3): 24-28.

[42] 朱菁, 肖长永, 王敏. 植物根系固坡机理的理论分析[J]. 产业与科技论坛, 2017, 16(11): 67-68.

[43] 王余彦. 方格沙障对输电线塔基风蚀特征影响的风洞试验研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2016: 7-16.

[44] 余沛东, 陈银萍, 李玉强, 等. 植被盖度对沙丘风沙流结构及风蚀量的影响[J]. 中国沙漠, 2019, 39(5): 31-33.

[45] 朱珊, 邵军义. 根系黄土抗剪强度的特性[J]. 青岛建筑工程学院学报, 1997, 18(1): 5-9.

[46] 李自蹊. 草本植物根系模型构建与力学试验研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018: 4-9.

(责任编辑: 廖乾生)



《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5期 2019年9月

Sept. 2019, Vol.41 No.5

(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

出版日期: 2019年9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: Sept. 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

