

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0001-04

打浆预处理工艺对绒毛浆纤维性能的影响

徐永建^{1,2}, 闫 瑛¹, 岳小鹏¹

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 材料科学与工程博士后流动站, 陕西 西安 710021)

摘 要:绒毛浆要求绒毛浆板干起绒时纤维之间弱的结合力且绒毛浆纤维具备干蓬松度高、吸收性能良好的特点. 以马尾松漂白浆为原料, 借鉴传统打浆方式, 对比两种预处理方式对纤维内外部细纤维化的影响, 确定绒毛浆纤维预处理方式, 提高绒毛浆纤维吸收性. 将 PFI、Valley 两种打浆预处理方式进行了对比. 结果表明, 同打浆度水平下, PFI 打浆预处理后纤维保水值较 Valley 打浆预处理最大可提高 31.90%, 纤维间结合强度最大提高 12.05%, 纤维内外部细纤维化程度均较高, 单根纤维强度损失减少 19.95%, 但角质化程度增加 5.72%. 相比于 Valley 打浆预处理, PFI 打浆有利于纤维吸收性的大幅度提高且纤维损失小, 可以作为绒毛浆纤维制备过程中增加其吸收性的一种工艺方法.

关键词:绒毛浆; 打浆预处理; 弱结合; 吸收性; 干蓬松度

中图法分类号:TS752 **文献标识码:** A

Effects of beating pretreatment method on the properties of fluff pulp layer

XU Yong-jian^{1,2}, YAN Ying¹, YUE Xiao-peng¹

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Post-doctoral Research Center of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Weak-bonding of fluff pulp fiber was required when defibering the fluff pulpboard in a dry condition. At the same time, appropriate absorbility and dry bulkiness of fluff pulp layer were required according to the standard. The traditional beating method was used for reference and some comparisons of pretreatment effects on fibrillation of bleached pulp from pinus massoniana lamb. were made between Valley beating and PFI beating to find an optimized pretreatment method, so that the absorbility of the fluff pulp can be improved. Compared with Valley beating pretreatment, it revealed that the WRV and the internal bond strength of the fiber in PFI beating pretreatment increased 31.90%, 12.05%, respectively; and the strength wastage of the fiber itself decreased 19.95% with 5.72% increasing of the hornification. as a result, the PFI beating method can be used as a pretreatment technology

* 收稿日期:2013-04-25
基金项目:国家自然科学基金项目(31170559)
作者简介:徐永建(1970—),男,陕西西安人,教授,博士生导师,研究方向:植物纤维资源高值化利用、清洁生产及碱回收除硅技术

in fluff pulp making to improve the absorbility of the pulp with little strength wastage.

Key words: fluff pulp; beating pretreatment; weak-bonding; absorbility; dry bulkiness

0 引言

一次性卫生用品也被称为吸收性用即弃产品,包括妇女卫生巾、卫生护垫、止血塞和宠物垫等.绒毛浆属于一次性卫生用品中的吸水材料^[1,2],在使用时需将绒毛浆板干法解离成棉絮状绒毛浆,填充到卫生用品芯层用作吸水性材料或者作为干法无纺布的原料.要求绒毛浆板容易起绒、起绒后纤维完整性好、粉尘少、浆垫松厚度大而且柔软、良好的吸液能力以及起绒时无小浆块或纤维结等^[3,4].这样,绒毛浆板纤维间的结合强度及绒毛浆纤维自身的吸收性就成了评价绒毛浆质量好坏的重要指标.

传统工艺中,一次性卫生用品为了获得良好的吸收性,在芯层添加颗粒状的高吸水性复合材料,如高吸水性树脂,然而粉末不固定,易移动,造成铺展不均匀,影响吸水后的强度和完整性等^[5].打浆能够使纤维发生细纤维化现象,研究发现纤维形态影响纤维间的结合,但不影响绒毛浆的吸水性^[6].纤维素纤维内部细纤维化后,在次生壁同心层之间彼此产生滑动,纤维刚性削弱,塑性增加,能够提高纤维的吸收性^[7,8],外部细纤维化程度减小,纤维间的结合力就会适当弱化.

论文借鉴传统打浆工艺,通过机械的预处理方式,更多地使纤维发生内部细纤维化现象,从而为绒毛浆制备工艺提供一种提高其吸收性的预处理思路.

1 实验

1.1 原料

马尾松漂白硫酸盐浆,由凤凰纸业有限公司提供.

1.2 仪器与设备

多媒体显微镜(DMB5-223IPL-5型,麦克奥迪实业集团有限公司);离心机(LD4-2A,最大离心力 2 800 g,最高离心转数 4 000 r/min,北京医用离心机厂);零距抗张强度仪(Canada H8N 2V7,德国);内结合强度仪(NO. 2085-D,日本);电脑测控厚度紧度仪(DC-HJY03,四川省长江造纸仪器厂);纸样抄取器(ZQJ1-B,西北轻工业学院机械

厂).

1.3 实验方法

采用 Valley 打浆机对纤维进行机械预处理,处理浓度为 2%,每隔 10 min 取样测定打浆度,直到打浆至所需打浆度,取样待用.

PFI 预处理,浓度为 10%,采用不同磨浆转数,取样测定纸浆打浆度,选取与 Valley 打浆方式下同一打浆度水平的浆样待用.

1.4 测试方法

1.4.1 保水值(WRV)的测定^[9]

称取相当于 1.0 g 绝干浆的纤维原料,于 25 °C 下在 60 mL 水中浸泡过夜,用离心机于 2 800 g(4 000 r/min)离心力下离心 15 min,称纤维湿重 W_1 ,再将样品烘干至绝干,称重 W_2 . WRV 按如下公式计算:

$$WRV/\% = 100 \times (W_1 - W_2)/W_2 \quad (1)$$

1.4.2 角质化的测定^[10]

以体现纤维润胀能力的保水值(WRV)的减少来表征纤维的角质化程度.纤维角质化的数学表达式为:

$$\text{角质化}/\% = 100 \times (WRV_0 - WRV_1)/WRV_0 \quad (2)$$

式中, WRV_0 为纤维开始的保水值; WRV_1 为发生角质化纤维的保水值.

1.4.3 其它性能检测

纤维零距抗张强度、内结合强度、松厚度等检测方法参见文献[11].

2 结果与讨论

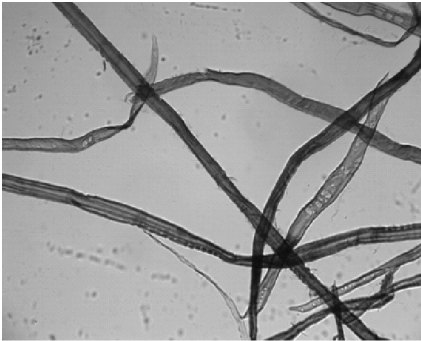
纸浆纤维在打浆过程中可以发生细纤维化现象,传统造纸工艺通过打浆提高纤维间的结合.绒毛浆要求纤维具有良好的吸收性、干蓬松度,绒毛浆板易于干解离,已有研究表明^[7],纤维内部细纤维化能够改善纤维的吸收性,破坏分子之间的氢键联接.不同于传统造纸打浆工艺,绒毛浆制备过程借鉴打浆工艺对纤维进行机械预处理,实现纤维内部细纤维化而弱化外部细纤维化,为生产出质量优等的绒毛浆提供技术及理论基础.

2.1 两种预处理方式下的纤维形貌

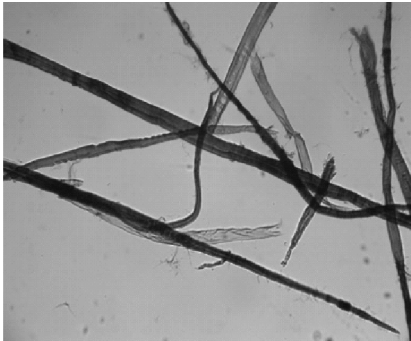
植物纤维原料分别经过 Valley 打浆和 PFI 打

浆处理之后,选取该两种打浆方式下的纸浆试样对

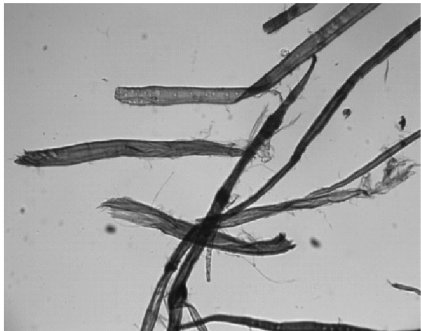
纤维进行了形貌观察,见图 1.



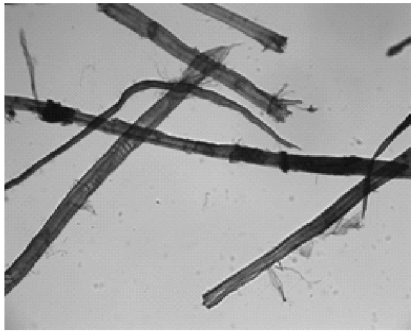
(a)Valley 打浆 19°SR



(b) PFI 打浆 19°SR



(c) Valley 打浆 25°SR



(d) PFI 打浆 25°SR

图 1 两种预处理方式下纸浆纤维显微镜照片

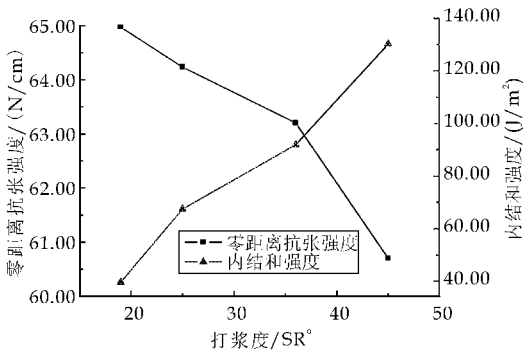
由图 1 可知,两种打浆方式下纤维的形态结构都发生了不同程度的变化,对比同打浆度水平下的 Valley 打浆与 PFI 打浆预处理工艺可以发现,打浆初始阶段,同打浆度水平时 Valley 打浆预处理后纤维表面基本未发生变化,PFI 打浆预处理后纤维表面起毛;随着打浆度的上升,两种预处理方式下纤维表面均起毛,分丝帚化,分离出细小纤维.

其中,图 1(c)Valley 打浆预处理后,纤维发生一定的断裂,断口明显;图 1(d)PFI 打浆预处理后,纤维相对完整.纤维打浆一般分为游离状打浆与粘状打浆,前者打浆速度快,对纤维的切断作用明显,主要应用于长纤维打浆工艺,纤维强度损失

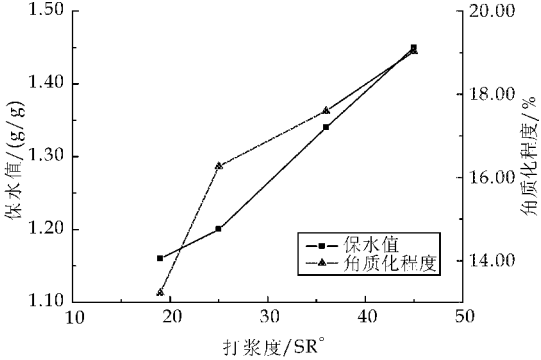
也比较明显;粘状打浆纤维间的摩擦作用强烈,利于纤维的分丝帚化,纤维长度损失较小^[8].因此,相比于 Valley 打浆预处理工艺,PFI 预处理更有利于纤维细纤维化.

2.2 两种预处理方式对纤维强度及吸收性能的影响

实验室分别测定了植物纤维原料经 Valley 打浆及 PFI 打浆预处理后纸浆纤维的一些强度及吸收性能指标,包括零距离抗张强度、内结合强度、保水值、松厚度、角质化程度等,结果如图 2、图 3 和表 1.

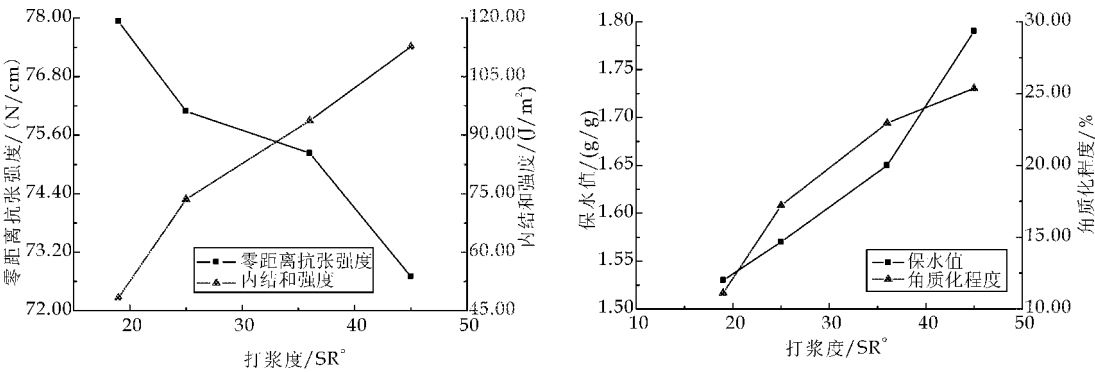


(a) 打浆度对纸浆零距离抗张强度及内结合强度的影响



(b) 打浆度对纸浆保水值及角质化程度的影响

图 2 Valley 打浆预处理对纸浆纤维性能的影响



(a) 打浆度对纸浆零距离抗张强度及内结合强度的影响 (b) 打浆度对纸浆保水值及角质化程度的影响

图 3 PFI 打浆预处理对纸浆纤维性能的影响

由图 2 和图 3 可知,Valley 打浆及 PFI 打浆预处理后,纸浆纤维间的结合强度均呈上升趋势,纤维的零距离抗张强度有一定损失,纤维保水值上升的同时,角质化程度也有一定幅度的上升。

由表 1 可知,对比同打浆度水平下的 Valley 打浆与 PFI 打浆预处理工艺发现,经 PFI 打浆预处理的纤维自身强度损失较小,纤维间的结合强度在较低打浆度水平时高于 Valley 打浆预处理,随

着打浆度的上升,到达一定打浆度时,经 PFI 打浆预处理后的纤维间结合强度反而低于 Valley 打浆预处理;经 PFI 打浆处理的纸浆纤维的保水值明显高于 Valley 打浆, PFI 打浆预处理后纤维保水值较 Valley 打浆预处理最大可提高 31.90%,纤维间结合强度最大提高 12.05%,纤维内外部细纤维化程度均较高,单根纤维强度损失减少 19.95%,但角质化程度增加 5.72%。

表 1 两种不同打浆方式下纸浆纤维性能对比

	打浆度 /(SR°)	零距离抗张强度 /(N/cm)	内结合强度 /(J/m²)	保水值 /(g/g)	松厚度 /(cm³/g)	角质化程度 /%
19	Valley	64.97	42.10	1.16	3.83	13.22
	PFI	77.93	48.34	1.53	2.79	11.11
25	Valley	64.23	69.23	1.20	3.53	16.27
	PFI	76.09	73.59	1.57	2.73	17.21
36	Valley	63.20	92.89	1.34	3.33	17.60
	PFI	75.23	93.74	1.65	2.63	22.95
45	Valley	60.70	130.11	1.45	2.91	19.03
	PFI	72.70	112.65	1.79	2.44	25.37

由实验结果分析可知,相比于 Valley 打浆预处理方式,PFI 打浆预处理能够使纤维强度损失更小,纤维吸水润胀程度更大,更有利于纤维的内部细纤维化。这主要是由于 PFI 打浆方式属于粘状打浆,纤维切断少,纤维间的接触面积大摩擦作用较强。打浆过程中,纤维初生壁及次生壁外层的破除,使纤维的吸水润胀加快,吸水润胀后纤维外表面积增大,内部组织结构松弛,分子内聚力下降,次生壁的层与层之间产生滑动,使纤维变得柔软可塑,更有利于内部细纤维化的进行^[12]。

绒毛浆纤维的特殊性能使得绒毛浆纤维制备时,纤维素纤维间的氢键结合强度适当弱化,才能满足绒毛浆干解离的要求。同时,纤维的吸收性及纤维间的结合强度直接关系到后续绒毛浆制品的质量问题。PFI 打浆预处理相比于 Valley 打浆预处理工艺,纤维的保水值增加比较明显,纤维自身

强度损失较小。因此,PFI 打浆预处理工艺可以与某些能够阻碍纤维之间氢键联接的化学助剂结合使用,作为绒毛浆纤维制备过程中增加其吸收性的一种预处理工艺。

3 结论

(1)Valley 打浆预处理与 PFI 打浆预处理均能使纤维发生细纤维化现象,但 PFI 打浆预处理纤维切断少,纤维自身强度损失小。

(2)相比于 Valley 打浆预处理,PFI 打浆预处理纤维保水值有较大幅度提高,有利于绒毛浆纤维吸收性的获得。

(3)PFI 打浆预处理,使纤维发生细纤维化现象,提高了纤维的吸收性,该预处理方式可以作为

(下转第 8 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0005-04

间位芳纶纤维及浆粕的热性能分析

张素风, 孙召霞, 豆莞莞, 王 群

(陕西科技大学 轻工与能源学院 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:采用 DSC、TG 热分析方法对几种不同的芳纶纤维和浆粕的热性能进行了分析, 研究了其受热后重量和能量随环境温度和受热时间的变化. DSC 曲线表明短纤维未出现玻化转变温度, 结晶峰也未出现, 浆粕无定型部分的玻璃化转变温度在 283 °C 左右, 在 300 °C 以后出现冷结晶现象. TG 分析表明短切纤维与浆粕在 400 °C 以上出现失重分解, 浆粕失重速率大于纤维失重速率.

关键词:芳纶短切纤维; 浆粕; DSC; TG; 热裂解

中图法分类号:TS762

文献标识码:A

Analysis of thermal performance of meta-aramid fiber and fibrids

ZHANG Su-feng, SUN Zhao-xia, DOU Wan-wan, Wang Qun

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi Province Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Thermal performance of some kinds of meta-aramid fiber and fibrids was analyzed by DSC and TG. Changes of their weight and energy as the heating tempreture and time changed after being heated were researched. DSC curves showed that glass transition temperature and cold crystallization peak didn't appear, amorphous part of the fibrid is about 283 °C, and cold crystallization phenomenon occurred after 300 °C. Weightlessness decomposition appeared after 400 °C, rate of weightlessness of fibrids was faster than fibers'.

Key words: aramid fiber; fibrids; DSC; TG; thermal cracking

0 引言

芳纶纸成型过程中经受的高温高压作用, 对芳纶纤维及浆粕的耐热性能提出了较高的要求, 良好的耐热性能和二者之间的相容性, 是形成优良的纤维/浆粕整体结构的决定性因素. 因此, 对纤维及浆粕的热性能进行研究对改善其造纸性能的研究具有重要意义. 高聚物热解性能的相关研究^[1-7]认为, 分子量及其分布与成纤聚合物的热裂解过程、耐热

性能之间关系密切. 分子量控制着一定温度下纤维的结晶程度与结晶速率, 较高的分子量有利于耐热性与热稳定性; 纤维的结晶程度是影响纤维耐热性的重要因素^[8,9]. 本文采用热分析方法对芳纶纤维及浆粕的耐热性能进行了分析.

热分析方法是研究高聚物的物理参数随温度而变化的情况的一种分析方法^[10], 也就是在程序升温的条件下, 测量物质的物理性质随温度变化的函数关系的一种技术. 程序温度一般采用线性程

* 收稿日期: 2013-03-15

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(31100443); 西安市科技局技术转移促进工程项目(CX1256(8)); 陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室访问学者项目(12JS024)

作者简介: 张素风(1972—), 女, 山西洪洞人, 教授, 博士, 研究方向: 纸基功能复合材料研发、功能酶与纤维资源高效利用

序,也可使用温度的对数或倒数程序. 物理性质包括质量、转变温度与相变、热焓、比热、结晶、熔融、吸附、尺寸、机械性能等. 高聚物热分析方法包括差热分析 DTA(Differential thermal analysis)、差扫描量热分析 DSC(Differential scanning calorimetry)、热失重分析 TG(Thermogravimetry)、热解分析、热膨胀法、静态热力分析和动态热力分析等. 本文主要采用 DSC、TG 对芳纶纤维/浆粕热性能进行分析^[11],研究其受热后重量和能量随环境温度和受热时间的变化.

1 实验

1.1 实验原料及设备

间位芳纶短切纤维及浆粕,由中国氨纶股份有限公司提供,以 F1-纤,F1-浆表示;由广东彩艳股份有限公司提供的芳纶及浆粕,以 F2-纤和 F2-浆表示;生产 Nomax 纸的短切纤维及浆粕,由 DuPont 公司提供,以 F3-纤,F3-浆表示.

甲醇,丙酮;分析纯.

德国耐驰 STA409PC IUXX 综合热分析仪.

1.2 实验方法

1.2.1 纤维及浆粕的表面预处理

芳纶短纤维:依次浸没在甲醇、丙酮及水中反复洗涤,过滤并在 60 ℃下真空干燥至恒重;芳纶浆粕:低于沸水温度下处理一段时间,机械引流并除去悬浮液表面杂质,过滤并在 60 ℃下真空干燥至恒重.

1.2.2 DSC-TG 分析

采用德国耐驰 STA409PC IUXX 综合热分析仪,该系统可以同时获得芳纶短纤维及浆粕的 DSC 与 TG 曲线图. 测试条件:空坩埚基线校正,升温速率 10 ℃/min,氛围 N₂,流速 60~70 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 芳纶纤维与浆粕的特征温度分析

DSC 可以直接测量试样在发生变化时的热效应大小. 用于测量样品的玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)、熔点(melting temperature, T_m)和分解温度(decomposition temperature, T_d)等.

芳纶短纤维的 DSC 测试结果,表示样品热效应的补偿功率差随温度的变化,如图 1 所示,100 ℃以前是纤维中的吸附水蒸发所产生的吸热

峰;在 100~400 ℃之间,DSC 曲线缓慢平滑上升,没有出现尖锐的放热峰,也没有明显的转折,表明此温度段试样可能发生氧化、交联反应而放热,400 ℃时出现放热峰,最后试样则发生氧化降解,直至分解、气化,吸热,出现吸热峰. 达到 600 ℃开始降温,在降温过程中,也没有冷结晶现象. 短纤维未出现玻化转变温度,结晶峰也未出现,这可能是因为芳纶短纤维无定形区在结晶与较强分子间力共同作用下阻碍了分子链滑移,以使玻化温度转变与冷结晶的能力大幅度下降. 在 400 ℃以上时,短纤维均出现吸热峰,结合芳纶纤维接触火焰时不熔融而碳化的现象说明,温度升高迫使分子振动、旋转等运动剧烈而导致共价键断裂,故出现裂解吸热峰. 其中裂解峰尖锐程度,即强度大小依次为:F3-纤>F1-纤>F2-纤,与 3 种短纤维初始结晶度大小(如表 1 所示)次序一致. 分解温度分别为:F3-纤 424 ℃,F1-纤 440 ℃,F2-纤 452 ℃. 由于没有冷结晶现象,故裂解峰强度更可能是纤维初始结晶度不同所致,F3-纤结晶度最大,高温裂解破坏晶区需要吸收更多能量,因而出峰相对最强.

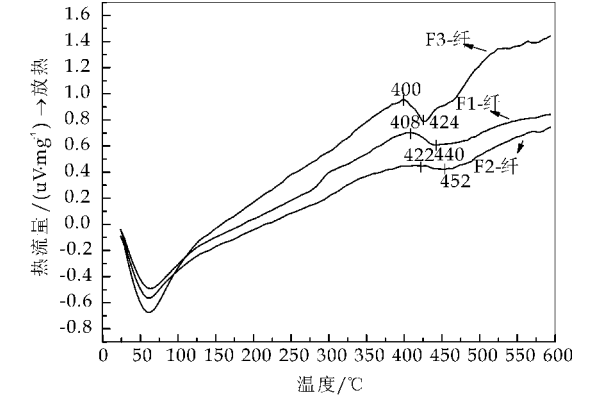


图 1 芳纶短纤维的 DSC 曲线

表 1 芳纶纤维衍射峰数据及相关结晶参数

结晶度/%	
F1-纤	12.25
F2-纤	8.68
F3-纤	18.27
F1-浆	0.57
F2-浆	1.25

芳纶浆粕的 DSC 测试结果如图 2 所示,浆粕无定型部分的玻璃化转变在 283 ℃左右处出现,对应的温度为玻璃化转变温度,这个现象比短纤维显著,这是因为浆粕结晶度低,无定形区域含量高,其分子链位移能力要比短纤维强. 浆粕在 370 ℃以上出现了冷结晶放热峰,且 F2-浆的结晶峰强比 F1-浆大,这表明 F2-浆的冷结晶能力强于 F1-浆;450 ℃以上出现结晶部分的熔融裂解吸热峰,之后

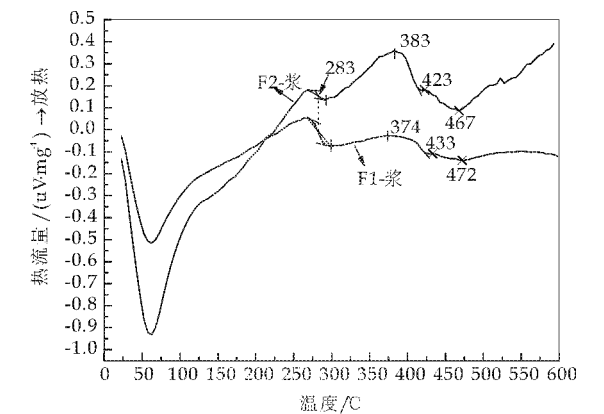


图 2 芳纶浆粕的 DSC 曲线

发生氧化降解。裂解峰强度 F2-浆均强于 F1-浆,这是因为 F2 浆冷结晶后结晶度增加,故裂解开始时结晶度较 F1-浆高,裂解峰吸热峰强度大。因此,结

晶度确实是影响裂解吸热峰,然而短纤维各自的裂解峰谷温度大小却不随结晶度增加而增大,这可能与分子量大小有关。

芳纶纤维和浆粕的 DSC 曲线,在整个升温过程中即使发生裂解,也不融化而出现熔融吸热峰,这突显芳纶纤维分子链刚性的特征,使其能够保持优异的耐热性能。芳纶短纤维与浆粕在从室温升至 600 ℃ 过程中的特征温度一览表如表 2 所示,浆粕的在 300 ℃ 以后发生冷结晶现象,短纤维却无此变化,而且随着冷结晶发生,浆粕在裂解起始温度与峰谷温度均得到了提高,如:F1-浆裂解峰谷温度(472 ℃)相对于 F1-纤(424 ℃)高出 10.17%,这说明在高于玻璃化温度以上的冷结晶,有利于裂解温度提高以及耐热性能增强。

表 2 芳纶纤维的 DSC 特征温度

	玻璃化温度 $T_g/^\circ\text{C}$			冷结晶温度 $T_c/^\circ\text{C}$			裂解温度/ $^\circ\text{C}$	
	起始点	拐点	终止点	起始点	拐点	终止点	起始点	峰谷
F1-纤	—	—	—	—	—	—	408	440
F2-纤	—	—	—	—	—	—	422	452
F3-纤	—	—	—	—	—	—	400	424
F1-浆	268	283	298	300	374	428	432	472
F2-浆	273	283	293	298	383	418	423	467

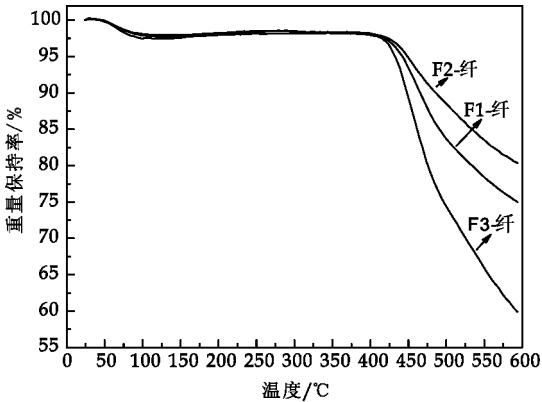
注:“—”表示在 DSC 测试中此特征温度未被观测到。

2.2 热裂解分析

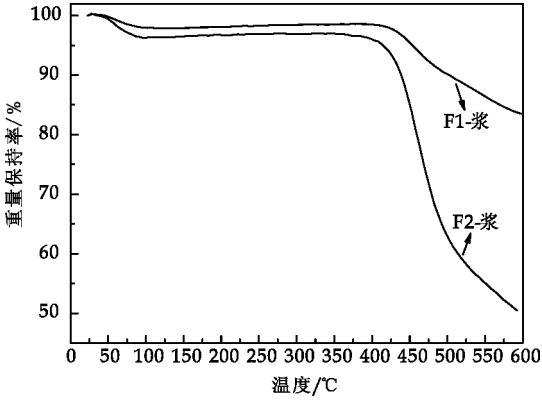
采用较高温度和压力的热压光工艺(16 MPa, 240 ℃)促使芳纶纤维结晶度明显增加^[12],分子链间次价键加强,尽管这种次价键键能不及共价键大,然而数量巨大,其作用类似于高温交联效果,与此同时,纤维高分子主链有可能断裂,材料的物理力学性能受损。这两种现象说明,芳纶纤维高分子在高温下,同时发生有利于增强材料性能的交联反应和损害纤维性能的热裂解反应,而且后者占主要地位。因此对芳纶短切纤维和浆粕进行热重分析,表征其分解和热稳定性。

芳纶短切纤维和浆粕的 TG 结果如图 3 所示。热重谱图包含两个阶段,第一阶段表示小量的初始失重,来源于溶剂的脱附,如果在 100 ℃ 左右,那可能是由于失水;第二阶段,是试样热分解的结果。

短切纤维(图 3a)在 400 ℃ 以上开始失重分解;在 400~600 ℃ 之间随着温度升高,失重速率逐渐加快;在 600 ℃ 时,三种短切纤维最大失重率为 40%,并逐渐趋于稳定。表明芳纶短切纤维均有一定耐热性,400 ℃ 以后失重速率 F3-纤>F1-纤>F2-纤。F3-纤分子质量相对最小,尽管初始结晶度相对最高,但失重率相对最大;而 F2-纤结晶度最



(a) 芳纶纤维



(b) 浆粕

图 3 芳纶短切纤维和浆粕的 TG 曲线

小,分子量相对最大,故升温区之间的热重损失最小.说明短切纤维分子量对热裂解速率的影响最显著.尤其是在高于纤维裂解峰谷温度之后,裂解速率几乎完全取决于分子量;对于无冷结晶性能的短切纤维而言,纤维初始结晶度对热裂解速率的影响不及分子量那样明显.而且结晶度大小对热裂解速率的贡献仅在裂解峰谷温度之前,因为高于峰谷温度时,纤维结晶区几乎完全被破坏.

在芳纶浆粕 TG 谱图(图 3b)中,600 °C 时,浆粕纤维最大失重率为 50%,失重速率相对高于短切纤维. F1-浆与 F2-浆平均分子量大小、初始结晶度接近,然而 F2-浆分子量分散系数(1.363)高于 F1-浆(1.227),尽管 F2-浆出现冷结晶峰的积分面积,即结晶度大于 F1-浆,然而当温度高于 400 °C 后,低分子量级分快速热裂解程度比 F1-浆强烈,耐温性能稍逊一筹.

3 结束语

(1)短纤维未出现玻化转变温度,结晶峰也未出现,分解温度分别为: F3-纤 424 °C, F1-纤 440 °C, F2-纤 452 °C. 浆粕无定型部分的玻璃化转变在 283 °C 左右处出现,在 300 °C 以后出现冷结晶现象, F1-浆裂解 472 °C, F2-浆 467 °C. 纤维与浆粕在整个升温过程中即使发生裂解也不融化而出现熔融吸热峰,这突显芳纶纤维分子链刚性的特征,使其能够保持优异的耐热性能.

(2)短切纤维与浆粕在 400 °C 以上开始失重分解,400 °C 以后失重速率 F3-纤>F1-纤>F2-纤,浆粕失重速率相对高于短切纤维且 F2-浆>F1-浆. 在 600 °C 时,三种短切纤维最大失重率为 40%,浆粕纤维最大失重率为 50%并逐渐趋于稳定.

参考文献

(上接第 4 页)

绒毛浆纤维制备过程中增加其吸收性的一种工艺方法.

参考文献

- [1] 江曼霞. 非织造布和生活用纸[J]. 纸和造纸, 2003, 22(5): 79-80.
- [2] 严和平. 干法造纸技术及其产品应用[J]. 非织造布, 2000, 8(3): 18-24.
- [3] 徐永建. 绒毛浆板解离过程中缠结问题的研究[J]. 中华纸业, 2006, 27(4): 50-53.
- [4] 徐永建. 绒毛浆的性能以及制浆方法[J]. 中华纸业, 2003, 24(6): 56-57.
- [5] 李国星. 高吸水性纤维的研究现状与应用[J]. 非织造布, 2009, 17(4): 27-30.

- [1] Wolfgang Wrasidlo, Richard Empey. Pyrolysis of polyaromatic heterocyclics[J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1967, 5(7): 1 513-1 526.
- [2] J Ferguson, B Mahapatro. Pyrolysis studies on polyacrylonitrile fibres: influence of conditions and molecular weight on tensile property changes during the initial stages of pyrolysis[J]. Fibre Science and Technology, 1978, 11(1): 55-66.
- [3] George Bagby, Roy S Lehrle, James C Robb. Thermal degradation of poly(methylmethacrylate) in the range 300~500 °C: changes in mechanism confirmed by trends in molecular weight with conversion[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1968, 119(1): 122-132.
- [4] Khamir Mehta, Giridhar Madras. Dynamics of molecular weight distributions for polymer scission[J]. Journal of American Institute of Chemical Engineers, 2001, 47(11): 2 539-2 547.
- [5] Xudong Chen, Gong Hou, Yujun Chen, et al. Effect of molecular weight on crystallization, melting behavior and morphology of poly(trimethylene terephthalate) [J]. Polymer Testing, 2007, 26(2): 144-153.
- [6] M J Jenkins, K L Harrison. The effect of molecular weight on the crystallization kinetics of polycaprolactone[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2006, 17(6): 474-478.
- [7] Antonio Marigo, Carla Marega, Valerio Causin, et al. Influence of thermal treatments, molecular weight, and molecular weight distribution on the crystallization of Isotactic polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 1 008-1 012.
- [8] W A Lee, J H Sewell. Influence of cohesive forces on the glass transition temperatures of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1967, 12(6): 1 397-1 409.
- [9] K Marcinin, A Romanov. Relationships between T_g and cohesive energy: 2. prediction of T_g of homopolymers[J]. Polymer, 1975, 16(3): 177-179.
- [10] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 25-60.
- [11] 赵会芳, 张美云, 张素凤. 热分析技术在芳纶结构性能研究中的应用[J]. 合成纤维工业, 2010, 33(2): 38-41.
- [12] 何方, 张美云, 张素凤. 热压光对纸基芳纶纤维结构的影响[J]. 陕西科技大学学报, 2008, 1(26): 34-37.

- [6] Jing Lingmei, Xu Yongjian. Study on the Technology and Mechanism of Fluff Pulp from Massoniana Lamb[C]// 4th ISETTP. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2010: 925-928.
- [7] 熊 健, 叶 君, 梁文芷, 等. 超声波处理引起纸浆纤维结晶度的变化[J]. 广东造纸, 1999, 18(2): 6-10.
- [8] 卢谦和. 造纸原理与工程(第二版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 32, 43.
- [9] Anon. TAPPI Useful Test Method UM256[M]. Atlanta USA: TPPI Press, 1991: 54-56.
- [10] 邵素英, 胡开堂. 二次纤维角质化问题[J]. 中国造纸, 2002, 21(2): 57-60.
- [11] 石淑兰, 何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 130-141, 206-208, 174-177.
- [12] 唐爱明. 超声波作用下纤维素纤维形态结构与性质的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2006.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0009-06

香蕉皮对重金属六价铬吸附性能研究

丁绍兰, 谢林花, 高 芳
(陕西科技大学 资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:用香蕉皮作吸附剂,对含有 Cr(VI)的模拟重金属废水进行了吸附研究.分别考察了温度、pH、吸附剂粒径、吸附剂量、溶液初始浓度及震荡时间等因素对吸附效果的影响.结果表明,0.1 g 香蕉皮在 pH 为 2 左右、温度 30 ℃、吸附 7 h、初始浓度为 30 mg/L 的 Cr(VI)溶液,吸附量可达 20 mg/g.吸附可以用 Langmuir 等温线很好的描述,且符合准二级动力学方程.热力学数据表明,该吸附反应为吸热过程,且以物理吸附为主.香蕉皮处理含铬废水具有很好的应用前景.

关键词:香蕉皮; Cr(VI); 吸附性能

中图法分类号:X173.5 **文献标识码:**A

Study on adsorptive property of hexavalent chromium by banana peel

DING Shao-lan, XIE Lin-hua, GAO Fang
(College of Resource and Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: This paper used banana peels as an adsorbent for studying heavy metal Cr(VI)-containing in waste water. Respectively, the effects of the adsorption dosage, temperature, pH, adsorbent particle size, initial concentration and shock time on adsorption were investigated. The results showed that under the following condition: the dosage was 0.1 g, the pH value of the wastewater was 2, the temperature is 30 ℃, the shock time was 7 h, the initial mass concentration of Cr(VI) was about 30 mg/L, the adsorbing capacity can be 20 mg/g. The adsorption conforms to the pseudo-secondary dynamics equation. The adsorption reaction is an endothermic process and mainly physical adsorption. Using banana peels to treat chromium-contained wastewater has a very good application prospect.

Key words: banana peels; hexavalent chromium; adsorptive property

0 引言

随着电镀、制革、印染等工业技术的迅猛发展,排入到水环境中的铬等重金属对人类健康和生态环境的危害越来越严重.铬化合物广泛存在于铬盐生产行业及相关产业所排放的废渣和废水中,其中的 Cr(VI)具有强烈的毒性,是工业废水排放中

严格控制的污染物之一.因此, Cr(VI)的污染治理已引起很多研究者的关注.

对废水重金属铬的处理方法有很多种,一般采用化学沉淀法^[1]、氧化还原法^[2]、离子交换法^[3]、膜分离法^[4]、吸附法^[5]和电化学处理^[6]等.其中吸附法是研究较多的一种方法,而所选用的吸附剂的种类也很多,常用的有活性炭、天然有机吸附剂、天然

* 收稿日期:2013-04-18
基金项目:陕西省科技厅科学技术研究发展计划项目(2009K10-03)
作者简介:丁绍兰(1963—),女,山西襄汾人,教授,博士生导师,研究方向:环境监测、清洁生产

无机吸附剂和合成吸附剂.天然有机吸附剂包括天然产品,如核桃壳、花生壳、玉米秸秆、稻壳、木屑、壳聚糖、竹炭、腐殖酸及微生物细胞等^[7-15].这类吸附剂具有来源丰富、价廉易得、无毒、无二次污染、高效等优点,已成为一种最经济有效又容易实现的方法^[16].

香蕉皮中含有大量的果胶、低聚糖、纤维素、半纤维素、木质素等膳食纤维^[17].目前,国外已有用香蕉皮吸附去除废水中的重金属 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cr^{6+} 等的报道^[18,19].在国内,已有用香蕉皮吸附废水中铜、锌的研究^[20].胡巧开等^[21]采用改性香蕉皮吸附剂对含六价铬废水进行吸附处理,但直接用香蕉皮作吸附剂处理重金属的还未见报道.

本文用廉价易得的生物质香蕉皮作为吸附剂吸附处理含 Cr(VI) 模拟重金属废水,研究各种因素对香蕉皮吸附六价铬的性能影响,评估用香蕉皮处理含铬废水的应用前景,为处理含铬废水寻求一种经济合理的生物质吸附剂.

1 材料和仪器

1.1 材料

本实验所用香蕉皮来自某农贸市场.将香蕉皮用蒸馏水洗净,切成段状,于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱干燥至恒重,粉碎,过筛成粒径分别为 10、18、30 目,并分别置于干燥器中保存备用.

含铬废水为用重铬酸钾(优级纯)配制的 Cr(VI) 模拟废水(简称铬液),铬的浓度为 35 mg/L .

试验所用的主要试剂:硫酸、重铬酸钾、磷酸、二苯碳酰二肼、丙酮,均为分析纯.

1.2 仪器

THZ-82 恒温振荡器(国华企业);101-1AB 型电热鼓风干燥箱(天津);722N 可见分光光度计(上海).

2 实验方法

2.1 吸附实验

室温下,称取一定量的香蕉皮,分别置于碘量瓶中,加入不同浓度含铬的模拟废水,调节 pH 到一定数值,振荡一段时间后,澄清过滤,取上清液,用二苯碳酰二肼分光光度法测定 Cr(VI) 浓度,根据吸附前后溶液中 Cr(VI) 离子的浓度,按公式(1)和(2)计算吸附剂的单位吸附量 q (mg/g) 和 Cr(VI) 的去除率(或吸附率) a (%):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (1)$$

$$a = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: q 为单位吸附量(mg/g); a 为去除率(%); V 为吸附液的体积(L); C_0 为吸附前 Cr(VI) 的起始质量浓度(mg/L); C_e 为吸附后 Cr(VI) 的质量浓度(mg/L); M 为吸附剂用量(g).

改变实验条件,用以上相同的方法在不同的 pH(采用硝酸和氢氧化钠溶液调节)、不同的初始溶液浓度、不同吸附剂用量、吸附剂粒径,吸附时间下的测定香蕉皮对重金属铬的吸附能力,并对吸附等温线,吸附动力学、吸附热力学进行分析.

2.2 吸附等温线分析

用 Langmuir, Freundlich 和 Temkin 3 种常用的等温线模型进行模拟分析.

(1) Langmuir 模型的数学表达式:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

其中, q_m 为吸附剂单层最大吸附量(mg/g), b 是 Langmuir 常数(L/mg), C_e 是溶液中 Cr(VI) 的平衡浓度(mg/L), q_e 为平衡时吸附剂所吸附的 Cr(VI) 的量(mg/g). Langmuir 模型一个重要特点是其可用无量纲分离因数 R_L 来表示平衡过程, R_L 的数学表达式:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (4)$$

(2) Freundlich 模型数学表达式:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n_f} \quad (5)$$

其中, K_f 为吸附剂的相对吸附(mg/g) (mg/L)^{-1/ n_f} , n_f 是吸附强度相关常数.

(3) Temkin 模型数学方程表示:

$$q_e = \frac{R_T \ln A_T}{b_T} + \frac{R_T \ln C_e}{b_T} \quad (6)$$

其中, A_T (J/g) 和 b_T (J/mol) 是 Temkin 常数, T 为绝对温度(K), R 为气体常数.

2.3 吸附热力学参数分析

吉布斯自由能变 (ΔG), 焓 (ΔH) 和熵 (ΔS) 可以由以下的数学公式计算:

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (7)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (8)$$

其中, ΔG 是吉布斯自由能(kJ/mol), R 是气体常数(8.314 J/mol/K), T 是绝对温度(K), b 是 Langmuir 常数(L/mg).

2.4 香蕉皮吸附 Cr(VI)的吸附动力学分析

采用最常用的模型对香蕉皮吸附 Cr(VI)进行模拟.

(1)一级动力学模型的数学表达式

$$\frac{1}{q} = \frac{K_1}{tq_e} + \frac{1}{q_e} \tag{9}$$

其中, q 为在时间 t (min) 内被吸附的染料量 (mg/g), q_e 是平衡时吸附的染料量 (mg/g), K_1 是一级动力学吸附常数 (min^{-1}).

(2)二级动力学模型的数学式

$$\frac{t}{q} = \frac{K_1}{K_2q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{10}$$

其中, q 为在时间 t (min) 内被吸附的染料量 (mg/g), q_e 是平衡时吸附的染料量 (mg/g), K_2 是二级动力学吸附常数 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

(3)Elovich 模型通常表达

$$q = \frac{\ln\alpha\beta}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \tag{11}$$

其中, α 为初始吸附速率 ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$), β 为在任意实验中的解吸常数 (gmg^{-1}).

(4)颗粒内扩散模型的数学表达式

$$q = K_p t^{0.5} + C \tag{12}$$

其中, q 为单位重量橘柚皮吸附染料 的量 (mg/g). K_p 代表颗粒内扩散速率常数 ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-0.5}$), t 为反应时间 (min), C 代表边界层厚度的常数 (mg/g).

3 结果与讨论

3.1 吸附剂量对吸附 Cr(VI)效果的影响

香蕉皮用量对 Cr(VI)的去除率和吸附量的影响见图 1. 香蕉皮用量范围为 0.01~0.12 g, Cr(VI)的初始浓度控制在 30 mg/L. 随香蕉皮用量的增加,Cr(VI)的去除率不断增加,在 0.1 g 时去除率已经达 95%以上,最后接近 100%. 吸附量的趋势与去除率接近,在 0.1 g 用量处,吸附量达到 20 mg/g. 选择 0.1 g 香蕉皮,进行下面的实验.

3.2 pH 对吸附 Cr(VI)效果的影响

pH 对 Cr(VI)的去除率和吸附量的影响见图 2. 香蕉皮用量 0.1 g,Cr(VI)的初始浓度控制在 30 mg/L. 随 pH 增加,Cr(VI)的去除率降低,在 pH 为 2 左右时去除率已经达 95%以上,随酸性增加,去除率趋于平衡,接近 100%. 吸附量的趋势与去除率接近,pH 在 2 左右时吸附量超多 20 mg/g. pH 在 1.0 和 6.0 之间,Cr(VI)以各种形式共存,

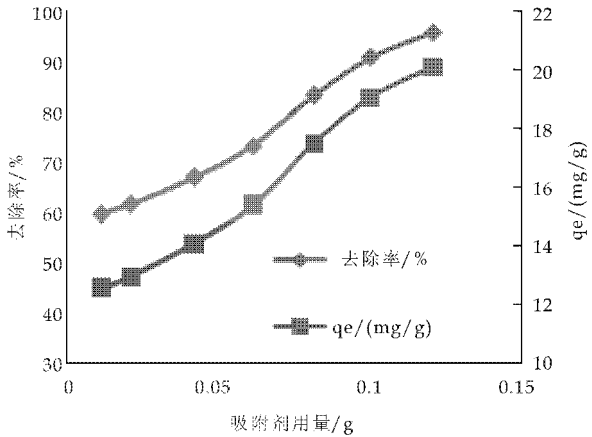


图 1 香蕉皮用量对 Cr(VI) 去除率和吸附量的影响

如 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ 、 $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$, 其中 HCrO_4^- 占了主导地位. 在最佳 pH 值 2 处,溶液中铬的主要形式是 HCrO_4^- . 吸附剂表面 H^+ 浓度增加,Cr(VI)的吸附也随之增加. 因此,静电吸引力对于反应(13)的发生非常重要.



因此,pH 为 2 时吸附效果很高,更高的 pH 时带有负电的 Cr(VI)与 OH^- 发生竞争,吸附效果不显著^[19]. 选择 pH 为 2 左右,进行下面的实验.

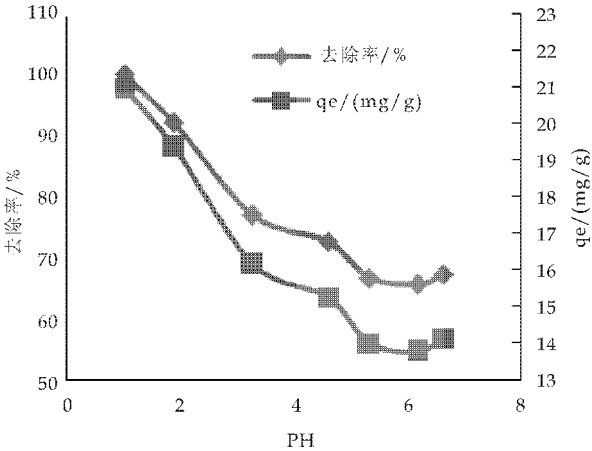


图 2 pH 对香蕉皮吸附 Cr(VI) 去除率和吸附量的影响

3.3 颗粒粒径对吸附 Cr(VI)效果的影响

吸附剂粒径对 Cr(VI)的去除率和吸附量的影响见图 3. 香蕉皮用量 0.1 g,Cr(VI)的初始浓度控制在 30 mg/L. 随粒径减小,Cr(VI)的去除率升高,目数为 10 时,去除率已经达 95%以上,目数为 30 时,接近 100%. 吸附量的趋势与去除率接近,目数在 10 时,吸附量超过 20 mg/g. 粒径越小,比表面积越大,相同质量的吸附剂与 Cr(VI)的接触面积越大,有利于吸附的进行. 选择目数为 10,进行

下面的实验.

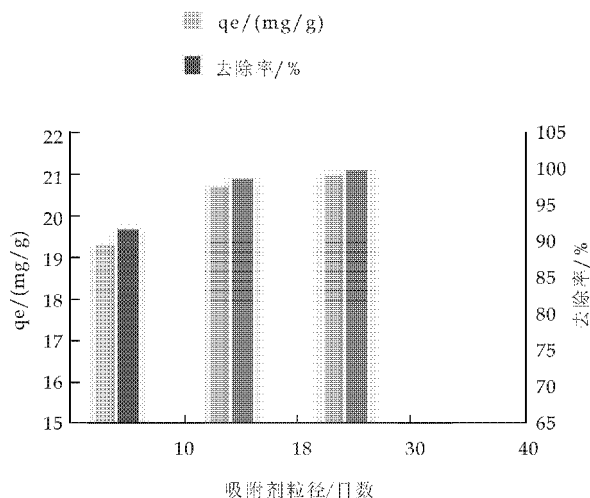


图 3 香蕉皮粒径对吸附 Cr(VI)去除率的影响

3.4 Cr(VI)溶液的初始浓度对吸附效果的影响

Cr(VI)的初始浓度对去除率和吸附量的影响见图 4. 随初始浓度的增加,Cr(VI)的去除率降低,初始浓度为 30 mg/L,去除率仍高于 90%. 相反,随着初始浓度的增加,吸附量增加,初始浓度为 30 mg/L,吸附量超过 20 mg/g. 香蕉皮对 Cr(VI)的吸附,在较宽的浓度范围(0~30 mg/L)有很好的吸附效果. 选择初始浓度为 30 mg/L,进行下面的实验.

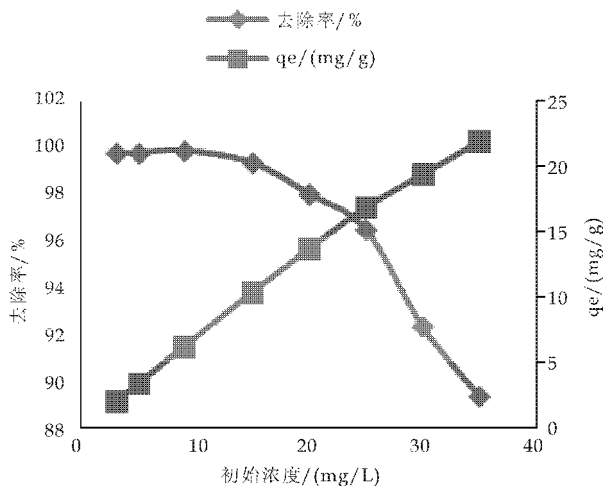


图 4 Cr(VI)溶液的初始浓度对去除率的影响

3.5 震荡时间对吸附 Cr(VI)效果的影响

震荡时间对去除率和吸附量的影响见图 5. 随震荡时间的增加,Cr(VI)的去除率增加,震荡 7 h,去除率高于 90%. 吸附量的趋势与去除率相同,7 h 吸附量最大,且变化率小. 香蕉皮吸附重金属铜和锌的研究中达最大吸附量的时间为 7 h.

在探索实验时发现,当震荡时间为 2 h,Cr

(VI)的去除率已达到 75% 以上,说明吸附过程中物理吸附占有很大比例.

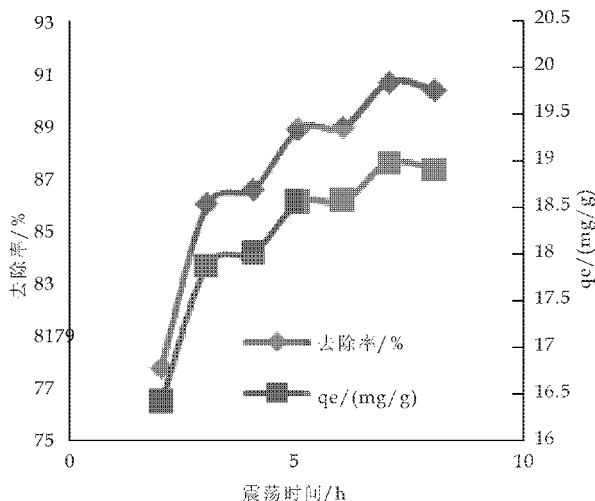


图 5 震荡时间对 Cr(VI)去除率的影响

3.6 温度对吸附 Cr(VI)的影响

温度对去除率和吸附量的影响见图 6. 随温度的增加,Cr(VI)的去除率增加;吸附量的趋势与去除率相同,说明升高温度有利于吸附反应的进行. 温度升高,Cr(VI)离子与吸附剂的碰撞次数增大,有利于吸附反应进行,说明吸附反应为吸热反应.

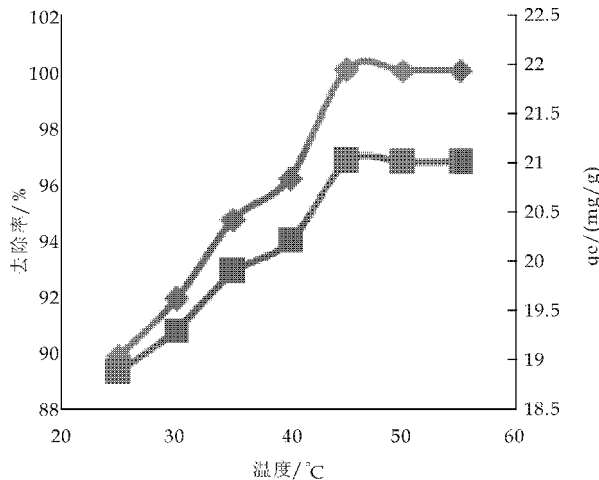


图 6 温度对 Cr(VI)去除率的影响

3.7 吸附等温线分析

本实验选用在 25 °C 下香蕉皮吸附 Cr(VI)的平衡数据,进行等温线模拟分析.

根据式(3),以 C_e/q_e 为纵坐标, C_e 为横坐标作图可得一条截距为 $1/(q_m b)$ 和斜率为 $1/q_m$ 的直线. 图 7 为 25 °C 时香蕉皮吸附 Cr(VI)Langmuir 等温线. 根据数学表达式(4)计算 R_L , R_L 的值可反映吸附等温反应的类型, $R_L = 0$ 反应不可逆, $0 < R_L < 1$ 时有利于反应过程的进行, $R_L = 1$ 时反应线性进行, $R_L > 1$ 时不利于吸附反应的进行. 本实验

香蕉皮吸附 Cr(VI) 的 R_L 值的范围为 0.303~0.836,即有利于吸附过程进行。

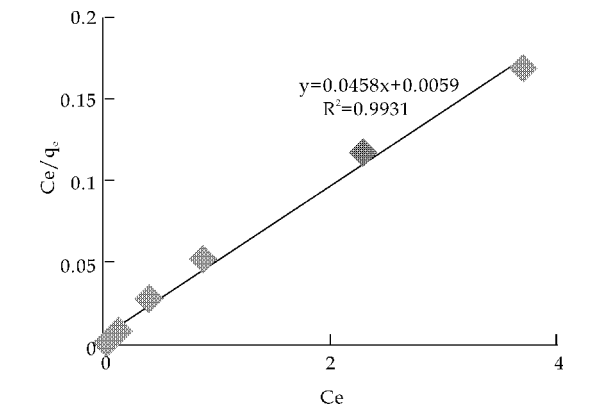


图 7 25 °C 时香蕉皮吸附 Cr(VI) Langmuir 等温线

根据式(5),以 $\ln q_e$ 为纵坐标 $\ln C_e$ 为横坐标可以绘出一条 $1/n_f$ 为斜率, $\ln k_f$ 为截距的直线. 图 8 为 25 °C 时香蕉皮吸附 Cr(VI) Freundlich 等温线. 本实验香蕉皮吸附 Cr(VI) 的 n_f 值为 3.123,通常 $n_f > 1$ 则被吸附物质有利于吸附剂的吸附,即 Cr(VI) 有利于被香蕉皮吸附。

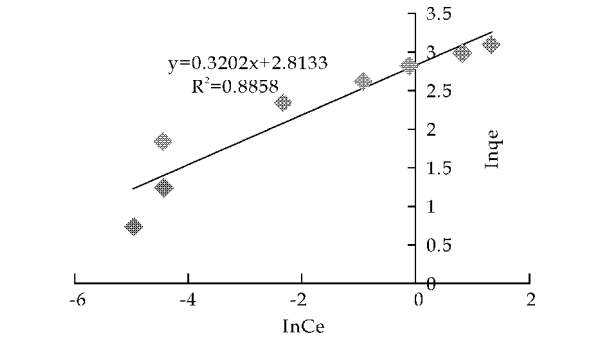


图 8 25 °C 时香蕉皮吸附 Cr(VI) Freundlich 等温线

根据方程(6),以 q_e 为纵坐标 $\ln C_e$ 为横坐标可以绘出 R_T/b_T 为斜率, $R_T \ln A_T$ 为截距的直线. 图 9 为 25 °C 时香蕉皮吸附 Cr(VI) Temkin 等温线。

基于相关线性回归系数 R^2 的值,平衡数据可以由 Langmuir 等温线很好的描述,继之 Temkin 和 Freundlich 等温线. 表 1 为等温线常数。

表 1 吸附等温线常数			
等温线	常数及相关系数		
Langmuir	$q_m=21.83$	$b=9$	$R^2=0.9931$
Freundlich	$n_f=3.123$	$K_f=32.2$	$R^2=0.8858$
Temkin	$A_T=1\,925.7$	$b_T=847.6$	$R^2=0.983$

3.8 吸附热力学参数分析

热力学参数可反应吸附过程的可行性与自发

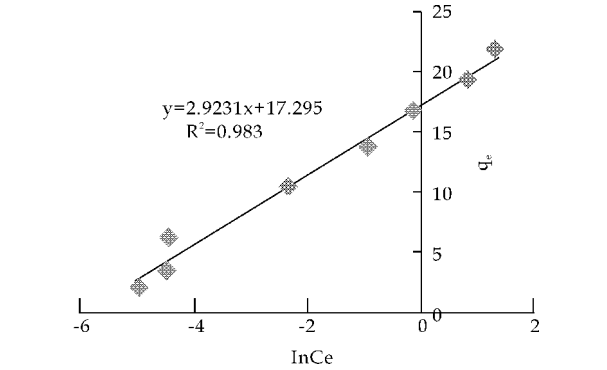


图 9 25 °C 时香蕉皮吸附 Cr(VI) Temkin 等温线

性. 根据数学公式(7)、(8)以 $\ln b$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图,可以得到一条以 $-\Delta H/R$ 为斜率 $\Delta S/R$ 为截距的直线如图 10. 本实验中在 25 °C~55 °C 香蕉皮的 $\Delta G < 0$,表明吸附反应的自发性, $\Delta H > 0$,说明该反应为吸热反应。

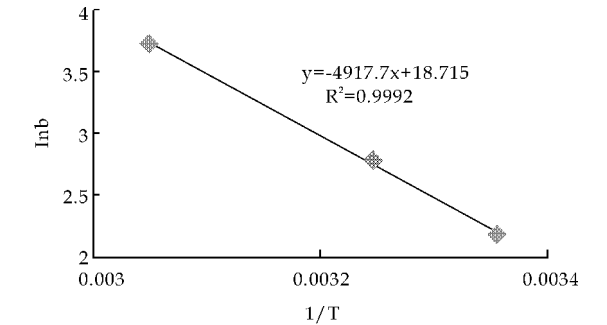


图 10 香蕉皮范特霍夫方程结构

3.9 香蕉皮吸附 Cr(VI) 的吸附动力学分析

动力学模型可用于理解吸附过程,同时也可解释吸附过程的控制机理。

根据式(9),以 $1/q$ 为纵坐标, $1/t$ 为横坐标作图,得出图 11。

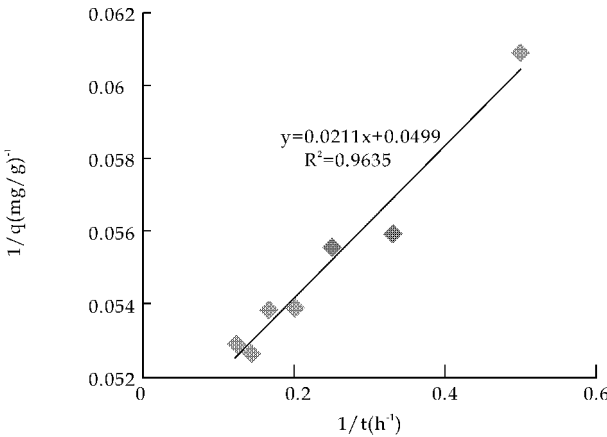


图 11 香蕉皮吸附 Cr(VI) 的一级动力学方程

根据式(10),二级动力学速率常数 K_2 和 q_e 可由以 t/q 为纵坐标时间 t 为横坐标作图所得直线

的斜率和截距获得,并由此得出图 12.

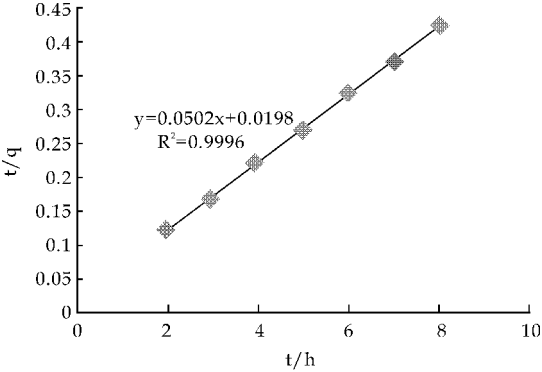


图 12 香蕉皮吸附 Cr(VI)的二级动力学方程

根据式(11), β 和 $\ln(\alpha\beta)$ 可由以 q 为纵坐标 $\ln t$ 为横坐标可以达到一条直线获得,由此,得出图 13.

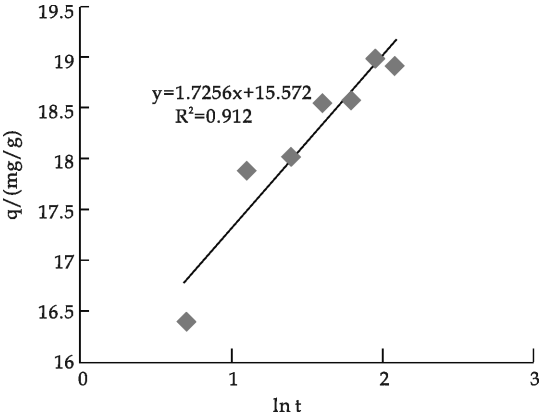


图 13 香蕉皮吸附 Cr(VI)的 Elovich 动力学方程

根据式(12),如果吸附过程遵从颗粒内扩散模型,则以 q 为纵坐标, $t^{0.5}$ 为横坐标,做出一条通过原点的直线,由此,得出图 14.

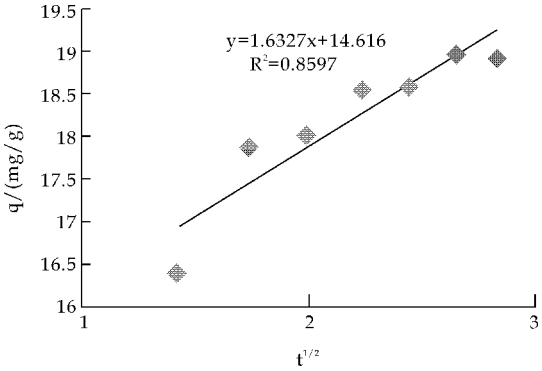


图 14 香蕉皮吸附 Cr(VI)的内扩散动力学方程

由图 14 可见直线并没有通过原点,即颗粒内扩散不是唯一的控制步骤.结果表明,吸附过程复杂且不只一种吸附机理.由数据可知,香蕉皮吸附重金属铬的吸附动力学可由准二级动力学模型很

好的描述,表 2 吸附动力学参数如下.

表 2 吸附动力学参数

动力学模型	常数及相关系数		
一级动力学	$k_1=0.4228$	$q_e=20.04$	$R^2=0.9635$
二级动力学	$k_2=0.05362$	$q_e=19.92$	$R^2=0.9996$
Elovich 模型	$\beta=0.5795$	$\alpha=52637.2$	$R^2=0.912$
颗粒内扩散模型	$K_p=1.6327$	$C=14.616$	$R^2=0.8597$

4 结论

香蕉皮处理初始浓度 30 mg/L 的含 Cr(VI)废水,在酸性条件下,尤其 pH 在 2 左右,较小粒径,震荡时间 7 h 时吸附效果最好.吸附过程包括物理和化学吸附,以物理吸附为主.吸附过程具有吸热性和自发性,且可由 Langmuir 等温线很好的拟合,吸附动力学遵循准二级速率方程.

通过研究,旨在探索一种新的廉价、经济和有选择性的吸附剂用以替代去除重金属六价格的昂贵吸附剂.低成本、快速达到相平衡和高的吸附容量值,可以列为香蕉皮作吸附剂的主要优点.香蕉皮可以作为一种吸附剂有效地去除工业废水样中的 Cr(VI)离子.

参考文献

[1] Meunier N, Drogui P, Montane C, et al. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 581-590.

[2] 彭荣华, 罗 娟. 用还原-絮凝沉淀法处理电镀废水的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(4): 70-72.

[3] 刘 建, 许道铭, 卜玉琳. 离子交换蒸浓法处理电镀含铬废水[J]. 铀矿冶, 2004, 23(1): 35-40.

[4] Kozłowski C, Walkowiak W. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes[J]. Water Research, 2002, 36(19): 4870-4876.

[5] Garg U K, Kaur M P, Garg V K, et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140(1-2): 60-68.

[6] Ruotolo L A M, Santos-Junior D S, Gubulin J C. Electrochemical treatment of effluents containing Cr(VI): Influence of pH and current on the kinetics[J]. Water Research, 2006, 40(8): 1555-1560.

[7] 鲁秀国, 钟 璐. 核桃壳对模拟废水中 Cr(VI)的动态吸附特性研究[J]. 华东交通大学, 2012, 29(2): 10-14.

[8] 张庆芳, 朱宇斌, 李金平, 等. 改性花生壳和改性玉米芯吸附重金属的对比实验研究[J]. 花生学报, 2009, 38(2): 6-10.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0015-05

IPT 颜色空间均匀性的研究

李文育¹, 张二虎², 郭凌华¹

(1. 陕西科技大学 轻工与能源学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安理工大学 印刷包装工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:针对当前图像色貌模型中使用的 IPT 颜色空间,采用视觉均匀的 Munsell 颜色体系,分别从明度、彩度和色相等三方面对其均匀性进行了评价,提出了样品决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)等相应的评价指标.结果表明:在明度方面,IPT 颜色空间与 CIELAB 颜色空间同样具有良好的均匀性;在彩度方面,IPT 颜色空间的彩度均匀性不如 CIELAB 颜色空间;在色相方面,R、YR、Y、GY、G、BG、B 颜色区域的均匀性要比在 CIELAB 颜色空间稍好一些,是一个较为理想的色彩空间.

关键词:颜色空间; 均匀性; IPT; CIELAB; Munsell 颜色体系

中图法分类号:TS801.3 **文献标识码:** A

Research on the uniformity of the IPT color space

LI Wen-yu¹, ZHANG Er-hu², Guo Ling-hua¹

(1. College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;
2. Faculty of Printing and Packaging Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The uniformity is an important aspect for evaluating the quality of a color space and has an important impact on the accuracy of the effect evaluation of gamut mapping, color difference and color reproduction. For the IPT color space that current image color appearance model uses, the uniformity of IPT is evaluated by lightness, chroma and hue using the Munsell Color System. The sample coefficient of determination (R^2), the root-mean-square error (RMSE) and other appropriate indicators are given. The result shows that IPT and CIELAB have a similar result aspect of lightness; in chroma, the IPT color space is poor than CIELAB color space; but in hue, the IPT is better, especially from YR to BG. The IPT color space is the better one.

Key words: color space; uniformity; IPT; CIELAB; the Munsell Color System

0 引言

在数字成像技术飞速发展的今天,人们对颜色复制提出了更高的要求,颜色外貌特征(Color Ap-

pearance Model,简称 CAM)以及符合视觉特征的颜色差评价模型正成为颜色科学及工程的研究热点^[1].而这些问题的研究基础就是均匀颜色空间,颜色空间的均匀性决定了颜色复制过程中进行色

* 收稿日期:2013-04-01

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(2013JK1162);国家级大学生创新创业训练计划项目(201210708001);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-01)

作者简介:李文育(1967—),女,河南濮阳人,副教授,研究方向:印前图文处理及色彩管理

彩转换和校正的精确程度,也决定了色差评价数值与色彩差别感觉的一致性.

传统的色貌模型使用的是 CIELAB 颜色空间,近年来有研究表明,目前常用的 CIELAB 颜色空间存在色相不均匀的问题,特别是在绿色区域^[2].而在 2004 年由 Fairchild 和 Johnson 推出的图像色貌模型(image Color Appearance Model,简称 iCAM)^[3,4],是一种能够准确描述颜色属性、结合视觉空间特性、简化色差计算、完善图像质量评价等功能于一体的色貌模型,无论是对均匀色块还是对图像,处理方式简单,非常适应工业应用的需

要^[5].
与传统的色貌模型不同,在 iCAM 色貌模型中使用的是 IPT 颜色空间.因此,须对 IPT 颜色空间的均匀性进行研究,找出不同颜色区域颜色空间均匀性的规律,为颜色复制时色彩校正和色彩差别的判定制定一个合适的尺度.

目前,对 IPT 颜色空间均匀性具有代表性的研究成果出自美国纽约施乐公司 Fritz Ebner 和美国纽约 RIT 孟塞尔颜色科学实验室的 Mark D. Fairchild 所做的工作^[6].他们通过对 Munsell 数据集明度为 5 的数据、OSA 颜色系统均匀颜色数据、MacAdam 颜色分辨椭圆等颜色数据的分析,证明了 IPT 颜色空间的均匀性比 CIELAB 和 CIECAM97s 颜色空间的均匀性要好.云南师范大学黄小乔等对 IPT 颜色空间的均匀性研究也做出了相似的结论^[7].

本文的研究是以 Munsell 新标系统数据为基础,分别从明度、彩度和色相等三方面对 IPT 颜色空间的均匀性进行了研究,利用样本决定系数检查明度轴的均匀性,利用彩度圈半径的均方根误差和彩度圈间距评价其彩度的均匀性,利用主色相线夹角,以及各种颜色在空间分布的离散度的均方根误差来评价该颜色空间色相的均匀性.

1 IPT 颜色空间介绍

IPT 颜色空间是一个与设备无关的均匀空间,也是用对立色坐标表示的,其心理明度轴用 I(Intensity,强度)表示,红-绿坐标轴用 P(Protan,红色盲)表示,黄-蓝轴用 T(Tritan,蓝色盲)表示.

利用一个 3×3 矩阵将 D₆₅ 光源下的 XYZ 值转换到视锥响应空间,矩阵方程如式(1)所示:

$$\begin{bmatrix} L \\ M \\ S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.400\ 2 & 0.707\ 5 & -0.080\ 7 \\ -0.228\ 0 & 1.150\ 0 & 0.061\ 2 \\ 0.0 & 0.0 & 0.918\ 4 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X_{D_{65}} \\ Y_{D_{65}} \\ Z_{D_{65}} \end{bmatrix} \quad (1)$$

其中:L、M、S 分别代表人眼对长波、中波和短波的感应,即感红视锥响应、感绿视锥响应和感蓝视锥响应, $X_{D_{65}}$ 、 $Y_{D_{65}}$ 、 $Z_{D_{65}}$ 分别为 Munsell 新标数据集颜色参数经过色适应转换后的三刺激值.

然后,再对视锥响应进行非线性变换,使之成为与感知空间呈线性关系的信号(例如心理明度),转换关系如式(2)所示.

$$\begin{cases} L' = L^{0.43}; & L \geq 0 \\ L' = -(-L)^{0.43}; & L < 0 \\ M' = M^{0.43}; & M \geq 0 \\ M' = -(-M)^{0.43}; & M < 0 \\ S' = S^{0.43}; & S \geq 0 \\ S' = -(-S)^{0.43}; & S < 0 \end{cases} \quad (2)$$

最后,再变换到 IPT 对立色坐标系内,如式(3)所示.

$$\begin{bmatrix} I \\ P \\ T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.400\ 0 & 0.400\ 0 & 0.200\ 0 \\ 4.455\ 0 & -4.851\ 0 & 0.396\ 0 \\ 0.805\ 6 & 0.357\ 2 & -1.162\ 8 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} L' \\ M' \\ S' \end{bmatrix} \quad (3)$$

IPT 颜色空间心理明度轴的范围是 0~1,两个色度轴的数值范围都是-1~1.为了和 CIELAB 颜色空间的色彩数据进行比较,一般要将 IPT 颜色空间中的明度坐标数据乘以 100,彩度坐标数据乘以 150.

2 IPT 颜色空间均匀性的评价

Munsell 新标颜色体系是从视觉心理的角度,根据人的视觉特性以等间隔的方法对颜色进行分类和标定的^[8-10],是在视觉上均匀的颜色体系,因此,用来检验 IPT 颜色空间的均匀性是可行的.

作为对比,我们同时选择了目前常用的 CIELAB 颜色空间,并从明度、彩度和色相等三个方面来评价 IPT 颜色空间的均匀性.

2.1 基于样品决定系数的明度评价

样品决定系数 R^2 是用来检验线性的均匀程度的参数指标, R^2 越接近 1,说明线性程度越高,其均匀性也就越好.

分别建立 IPT 颜色空间和 CIELAB 颜色空间中明度与 Munsell 新标颜色体系中明度 V 的关系图,如图 1 所示.

图 1 中 IPT 颜色空间明度的 R^2 值为 0.998 9,CIELAB 颜色空间明度的 R^2 值为 0.999 4,这说明两颜色空间明度轴的均匀性都非常好.

2.2 基于均方根误差的彩度评价

理想颜色空间的彩度应该是均匀的,即同一彩

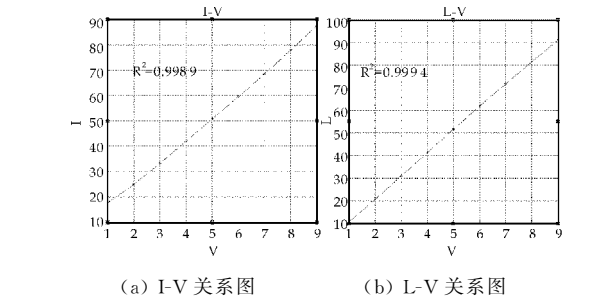


图 1 两颜色空间明度与孟塞尔明度关系图

度圈内的半径处处相等,并且相邻彩度圈之间的间距是相等的,而实际 IPT 颜色空间和 CIELAB 颜色空间的彩度圈如图 2 所示.

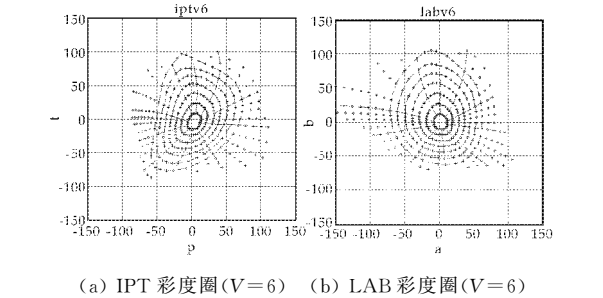


图 2 两颜色空间彩度圈对比

因此,对 IPT 颜色空间彩度圈的评价包括各彩度圈接近圆形的程度和各彩度圈间距均匀程度两个方面.均方根误差能很好地反映测试数据偏离拟合数据的程度,在彩度评价中,彩度圈偏离圆形的均方根误差越小,说明彩度圈越接近于圆;彩度圈间距误差越小,说明彩度圈间距均匀性越好.

选择 Munsell 颜色体系中 $V=6$ 数据,检查彩度圈拟合效果,实验结果如图 3、4 所示.

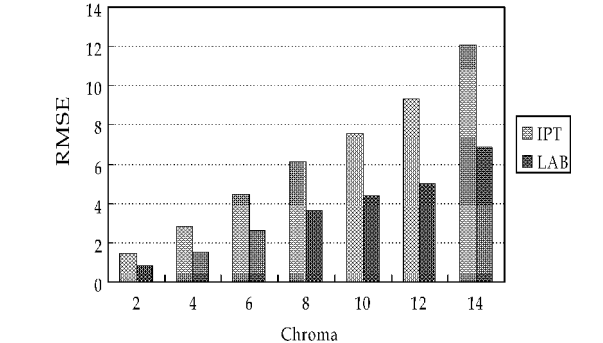


图 3 彩度圈半径均方根误差

从图 3、图 4 可以看出,无论 IPT 颜色空间还是 CIELAB 颜色空间,低彩度圈接近圆形的程度要比高彩度圈好, IPT 颜色空间低彩度圈半径均方根误差 RMSE 为 1.451 7,彩度圈间距误差为 0.208 5; CIELAB 颜色空间低彩度圈半径均方根误差 RMSE 为 0.837 0,彩度圈间距误差为 -0.088 0.总体来说, IPT 颜色空间彩度圈接近圆

的程度不如 CIELAB 颜色空间的彩度圈好.而从彩度圈间距的均匀性看,两颜色空间都比较好.

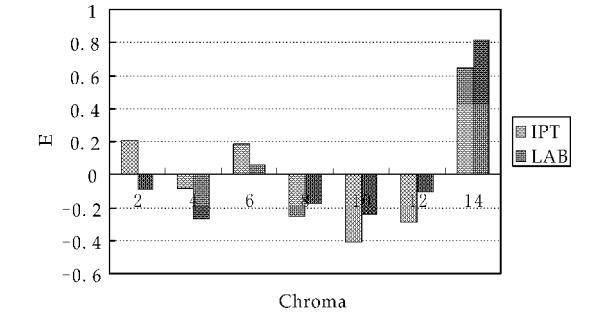


图 4 彩度圈间距误差

2.3 基于样品决定系数的色相评价

均匀颜色空间中相同色相的连线,应该是从色品图的非彩色点向四周辐射的射线,并且各色相线间的夹角是相等的.但在 IPT 颜色空间和 CIELAB 颜色空间,各色相线却如图 5 所示.

对 Munsell 新标系统中 $V=1$ 到 $V=9$ 的主色相线颜色数据进行线性回归,计算出两种颜色空间下的样品决定系数 R^2 ,以此来检验主色相线的直线度.如图 6 所示为两种颜色空间样品决定系数 R^2 的比较图.

经比较分析, IPT 颜色空间中,在 R、GY、G、BG、B、PB 颜色区域,主色相线的直线度比 CIELAB 颜色空间中的直线度要好.因此,从主色相线直线度角度分析, IPT 颜色空间中 R、GY、G、BG、B、PB 颜色区域色相的均匀性略好于 CIELAB 颜色空间.

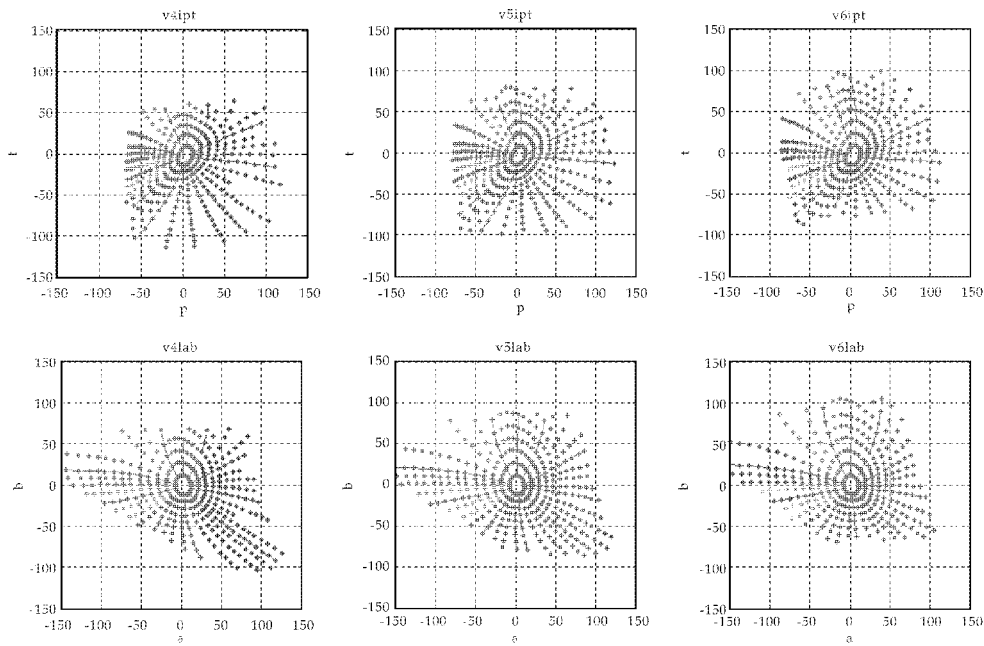
衡量色相均匀性的另一个参数就是主色相线夹角,我们以 Munsell 新标体系中 $V=6$ 为例,利用各主色相颜色参数拟合直线,计算出各主色相线夹角,其结果见表 1.

表 1 两颜色空间主色相线夹角 ($V=6$)

	5YR-5R	5Y-5YR	5GY-5Y	5G-5GY	5BG-5G
IPT	37.06	22.28	24.22	57.10	30.11
CIELAB	38.57	20.83	21.02	61.26	18.74
	5B-5BG	5PB-5B	5P-5PB	5RP-5P	5R-5RP
IPT	25.57	20.71	57.47	55.25	30.22
CIELAB	42.78	43.45	42.13	34.58	36.22

将表 1 中的数据与理想主色相线夹角 36° 相减,绘制出主色相线夹角误差图,如图 7 所示.

从图 7 中可以看出, IPT 颜色空间中,在 R、YR、Y、GY、G、BG 颜色区域里主色相线夹角接近理想值 36° 的程度,比在 CIELAB 颜色空间稍好一些,这说明这些颜色区域在 IPT 颜色空间的均匀性要略好于 CIELAB 颜色空间.同时可以看出, IPT 颜色空间中 PB 色区域更偏向于蓝绿色(第三



上排从左到右分别是 IPT 颜色空间中 $V=4, 5, 6$ 的色品图;
下排从左到右分别是 CIELAB 颜色空间中 $V=4, 5, 6$ 的色品图

图 5 色品图

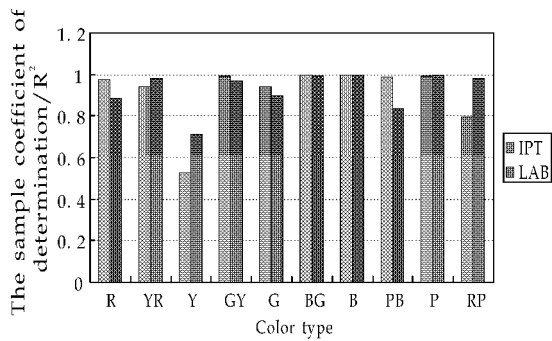


图 6 主色相线样品决定系数

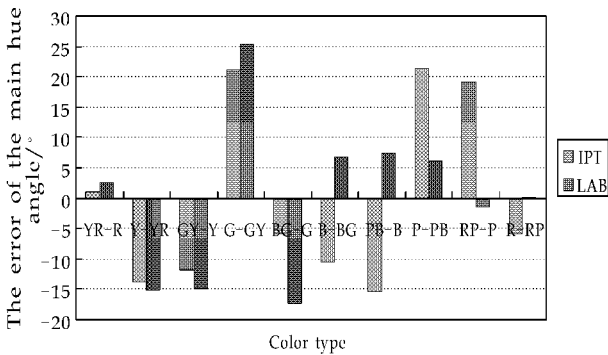


图 7 主色相线夹角误差

象限),而在 CIELAB 色空间中 PB 更偏品红色(第四象限)。

综合主色相线直线度和主色相线夹角双重因素,IPT 颜色空间中 R、GY、G、BG、B 颜色区域的空间均匀性要比 CIELAB 颜色空间好。

3 结论

通过以上分析,我们可以得出如下结论:

(1)明度方面:IPT 颜色空间与 CIELAB 颜色空间的明度标尺的均匀性都比较好。明度均匀性评价参数——样品决定系数 R^2 值分别为 0.998 9 和 0.999 4,接近 1,说明两者明度标尺的均匀性较好。

(2)彩度方面:IPT 颜色空间在低彩度圈接近圆形的程度要比高彩度圈好,当彩度为 2 时,其彩度均匀性评价参数——彩度圈半径均方根误差 RMSE 为 1.451 7(CIELAB 颜色空间对应值为 0.837 0),彩度圈间距误差为 0.208 5(CIELAB 颜色空间对应值为 -0.088 0),说明 IPT 颜色空间彩度的均匀性相对要差一些。

(3)色相方面:IPT 颜色空间主色相线的直线性与主色相线夹角,在 R、YR、Y、GY、G、BG、B 颜色区域的均匀性比 CIELAB 颜色空间好,其色相均匀性评价参数——主色相线样品决定系数 R^2 均接近 1,且高于 CIELAB 颜色空间的参数,同时,IPT 颜色空间中各主色相线的夹角在上述颜色区域也更为接近主色相线夹角的平均值(36°)。

由于 IPT 颜色空间具有良好的均匀性,同时该颜色空间综合考虑了人眼视觉特性(视锥响应变换)及环境变换的影响(色适应转换),因而在跨媒体图像复制领域具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] 廖宁放,石俊生,吴文敏. 数字图文图像颜色管理系统概论 [M]. 北京:北京理工大学出版社,2009.

[2] 吕新广,赵美京. CIELAB 色度空间的均匀性研究[J]. 郑州大学学报(理学版),2002,34(1):69-73.

[3] M. D. Fairchild, G. M. Johnson. ICAM framework for image appearance, differences, and quality[J]. Journal of Electronic Imaging, 2004, 13(1):126-138.

[4] M. D. Fairchild, G. M. Johnson. Meet iCAM; A next-generation color appearance model[C]//IS&T/SID 10th Color Imaging Conference. Scottsdale: Springfield, 2002:33-38.

[5] M. D. Fairchild, G. M. Johnson. The iCAM framework for image appearance, image differences, and image quality [J]. Journal of Electronic Imaging, 2004, 20(4):377-389.

[6] F. Ebner, M. D. Fairchild. Development and testing of a color space (IPT) with improved hue uniformity [C]//IS&T/SID 6th Color Imaging Conference: Color Science, Systems, and Applications. Scottsdale: Springfield, 1998: 8-13.

[7] 黄小乔,石俊生. IPT 色空间及其均匀性研究[J]. 光学学报, 2010, 30(7):2 170-2 174.

[8] 杨卫平, 廖宁放, 黄庆梅, 等. 基于孟塞尔系统的阴极射线管特性化新方法[J]. 光学学报, 2004, 24(8):1 039-1 044.

[9] D. R. Wyble, M. D. Fairchild. Prediction of munsell appearance scales using various color appearance models [J]. Color Research and Application, 2000, 25 (2): 132-144.

[10] 胡威捷, 汤顺青, 朱正芳. 现代颜色技术原理及应用[M]. 北京:北京理工大学出版社. 2007:138-143.

[9] 李荣华,张增强,孟昭福,等. 玉米秸秆对 Cr(VI)的生物吸附及热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(7): 1 434-1 441.

[10] Mukhtar M. Removal of chromium ion from leather industrial wastes by activated pure rice hulls[J]. African Journal of Biotechnology, 2009, 8(7):1 332-1 336.

[11] 丁文川,田秀美,王定勇,等. 腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI)的影响机制研究[J]. 环境科学, 2012, 33(11):3 847-3 853.

[12] Aydin Y A, Aksoy N D. Adsorption of chromium on chitosan: optimization, kinetics and thermodynamics [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1-3):188-194.

[13] 胡志彪, 陈杰斌, 张著森, 等. 竹炭对铬(VI)离子吸附性能的研究[J]. 功能材料, 2008, 39(3):523-525.

[14] 李 琛. 木屑黄原酸酯制备及其对含 Cr⁶⁺ 废水的处理 [J]. 西部皮革, 2013, 35(2):38-41.

[15] 魏 斐, 杨丽荣, 薛保国, 等. 还原六价铬细菌及其还原酶的研究[J]. 中国生物工程杂志, 2012, 32(4):53-59.

[16] Karthikey an T., Rajgopa l S., Lina Rose Miranda. Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasiliensis saw dust activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 124:192-199.

[17] Zhang PY, Zhang Q, Whistler RL. L-arabinose release from arabinoxylan and arabinogalactan under potential gastric acidities[J]. Cereal Chemistry, 2003, 80(3):252.

[18] Annadnrai G, Juang R S, Lee D J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels[J]. Water Science and Technology, 2003, 47(1):185-190.

[19] Jamil R. Memon, Saima Q. Memon, Muhammad I. Bhan-ger, et. al. Banana peel: A green and economical sorbent for the selective removal of Cr (VI) from industrial wastewater[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 70:232-237.

[20] 韩香云,单学凯. 香蕉皮吸附废水中铜、锌的研究[J]. 污染防治术, 2009, 22(4):13-14.

[21] 胡巧开,余中山. 改性香蕉皮吸附剂对六价铬的吸附[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(5):67-70.

(上接第 14 页)

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0020-04

色度空间转换模型评价体系的研究

智 川,李志健,冷彩凤

(陕西科技大学 轻工与能源学院,陕西 西安 710021)

摘 要:颜色的色度值在不同色度空间之间的相互转换是色彩管理技术的核心技术之一.通过定义色度空间转换模型的稳定性和鲁棒性的概念及其评价方法,建立了以模型稳定性、鲁棒性及模型转换精度为参数的色度空间转换方法评价体系,并选择确定的检验色块样本集,分别以基于动态子空间划分的 BP 神经网络颜色空间转换方法和基于模糊神经辨识方法的颜色空间转换模型这两种人工智能的彩色设备特征化方法为例,分别对其进行评价分析.结果表明,该评价体系可以有效地对颜色空间转换模型进行定量分析,从而为色度空间转换方法的评价建立新的思路.

关键词:评价体系;鲁棒性;稳定性;转换精度
中图法分类号:TP301.6; TP391 **文献标识码:** A

Study on evaluation system of color space conversion methods

ZHI Chuan, LI Zhi-jian, LENG Cai-feng

(College of Light Industry and Energy, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: One of the key technology of color management is the mutual conversion of color chromaticity values between the different chromaticity space. This paper defines the stability, robustness of color space conversion model and their evaluation method, and establishes the evaluation system of color space conversion methods which based on the stability, robustness, and conversion precision of model, and takes two color space conversion models (the dynamic subspace-divided BP neural network identification method and the fuzzy-neural network identification algorithm) as example to evaluate and analyze them respectively by choosing the determined test color block set. The result show that this evaluation system can effectively quantitative analysis the color space conversion model, and provide the new thinking for evaluation of the color space conversion method.

Key words: evaluation system; robustness; stability; conversion precision

0 引言

色彩管理系统一般由三个部分组成,即设备校正(Calibration)、设备色彩特性描述(Characterization)和色彩转换(Conversion),这三个部分又合称

为色彩管理系统的 3C^[1].设备的校正是使所有使用的设备达到使用的标准,以构成色彩管理系统金字塔式结构的基石.设备色彩特征化描述是用于界定输入设备可辨识的色彩范围与输出设备可复制的色彩范围,并且以数字的方式加以表述,记录其

* 收稿日期:2013-03-22
基金项目:陕西省教育厅重点实验室科研计划项目(12JS023);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-25)
作者简介:智 川(1972—),男,河北宝定人,副教授,博士,研究方向:数字印刷及色彩管理技术

特性,供色彩转换时使用,其实质是进行设备色空间与某一标准色空间之间的转换,这样可以在不同设备颜色空间中建立一个平台,从而为图像颜色数据在不同设备之间的正确转移奠定基础.关于这个标准色空间的选择必须满足3个条件:色域足够大、与设备无关、色空间均匀,便于进行颜色测量,国际色彩联盟(ICC)推荐使用CIE L* a* b* 或CIEXYZ作为标准的设备转换空间.色彩转换是指色彩在同一颜色空间内设备与设备之间、设备与印刷所涉及的材料以及不同印刷材料之间的相互变化,其实质是色域的匹配^[2].

由此可以看出,设备色彩特性化的描述是色彩管理技术的核心技术之一^[3].目前,国内外已经提出很多方法模型以解决设备色彩特性化问题,其中主要分为常规算法(如三维查找表和插值算法、多项式回归法以及基于平面方程理论的颜色空间转换方法和组介堡方程法等)和一些人工智能的方法(如神经网络、模糊逻辑等)^[4-9].

目前,对于色彩转换技术国际色彩联盟(CIE)已经发布了相对应的评价标准^[10],但对于设备特征化的方法,其评价一般都是通过选择一定的检验色块,根据检验色块转换的平均色差,以评价这些方法的转换效果.这种评价方法表现单一,不能有效分析色度空间转换方法的本质特征.此外,对于源色度空间中不同的检验色度值,经模型转换输出后往往会有不同的转换精度,所以会产生对于不同的检验色块数据集,经计算会有不同的平均色差值,从而导致评价的结果不一致.

为解决上述评价方法的不足,因此,必须建立一套合理的彩色设备特征化评价体系,为定量评价各种彩色设备特征化的方法提供理论依据.

1 评价体系的建立

彩色设备特征化评价体系是由各种定量评价指标所组成.首先通常关注的是转换精度,色差是基本评价指标;其次,模型针对相同的输入条件,是否能输出一致,即为稳定性;最后,由于色度空间转换具有高度非线性特点,不同的转换方法对于源色彩空间中不同区域的色度点会具有不同的转换精度,为此引入模型鲁棒性的概念.

基于以上考虑,本文建立以模型转换精度、稳定性及鲁棒性为参数指标的色度空间转换方法评价体系.

1.1 精度

色度空间的转换精度是色度空间转换方法重

要参数,定义为所有检验样本集的样本经模型转换后输出值与实际测量值之间的平均色差.色差越小,说明模型转换精度越高.其评价公式如公式(1).

$$p = \frac{\sum_{i=1}^n E_i}{n} \quad (1)$$

其中 p 表示模型转换精度;

i 表示检验样本集中的样本序号, n 表示检验样本总数,检验样本应该尽可能均匀分布于整个颜色空间;

E_i 表示第 i 个检验样本的模型转换输出色度值与实际测量值之间的色差值.

1.2 稳定性

色度空间转换方法,特别是神经网络模型色度转换方法,由于其本身具有的复杂性以及对权系数和阈值敏感,所以导致对于模型的同一输入,会产生有差异的输出,因此,需要定义色度空间转换模型稳定性的概念.

色度空间转换模型的稳定性可定义为在同一输入条件下模型输出的一致性.其计算公式可表示为公式(2).

$$s = \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^n (E_n - \bar{E})^2}}{n} \quad (2)$$

式(2)中: s 表示模型稳定性; n 表示输入次数; E_n 表示第 n 次输入,模型输出色度值与实际测量值之间的色差; \bar{E} 表示 n 次输入,色差平均值.

模型稳定性 s 值越小,说明模型的稳定性越好.

1.3 鲁棒性

在控制系统中,鲁棒性是指控制系统在一定(结构,大小)的参数摄动下,维持某些性能的特性.在整个源色度空间中,每一个空间点的转换精度都有一定的差异,因此,将鲁棒性的概念引入到色空间转换评价体系中,可以将其定义为对于整个颜色空间中的所有区域的色彩转换精度的一致性.

其评价函数可以定义为公式(3).

$$\delta = \frac{\sqrt{(E_1 - p)^2 + \cdots + (E_n - p)^2}}{n} \quad (3)$$

式中: δ 表示颜色空间转换模型鲁棒性; P 表示全部检验样本色差均值; \bar{E}_1 表示1号样本点模型输出色度值与实际测量值之间的色差均值; \bar{E}_n 表示 n 号样本点模型输出色度值与实际测量值之间

的色差均值。

其数值越小,说明模型的鲁棒性越好。

2 评价体系的验证

由于颜色值在不同色度空间的转换具有高度非线性的特征,所以对于色度空间的常规转换方法一般表现为精度不高,并且这些方法往往还具有通用性差(例如,三维查找表和插值算法仅仅应用于三输入三输出色度空间的转换模型;基于平面方程理论的颜色空间转换方法仅仅应用于 CMYK 颜色空间与 CIEL^{*}a^{*}b^{*}颜色空间的转换)等特点,因此,很多学者将颜色空间转换方法的研究重点转移到人工智能方法的研究上。所以,本文以基于人工智能方法的色度空间转换方法(文献[8]和文献[9]所述颜色空间转换模型)为例,利用上述评价体系,对这两个模型进行比较分析。其中文献[8]所述动态子空间划分的 BP 神经网络颜色空间转换方法(建模样本总数 729 个,模型子空间中包含 80 个样本点),简称模型一;文献[9]所述基于模糊神经网络辨识方法的颜色空间转换模型,简称模型二。

要对色度空间转换方法进行定量评价,首先要选择合理的检验色块样本集。

2.1 验证色块样本集的选择

验证色块的选择要尽可能均匀分布于源色彩空间。由于以上两个模型都涉及 RGB 颜色空间与标准颜色空间 CIEL^{*}a^{*}b^{*}颜色空间的转换。所以将 RGB 颜色空间均匀分为 27 个子立方体,取子立方体的中心作为检验色块样本集。样本集的坐标分别为(43,43,43),(43,43,128),(43,43,214),(43,128,43),(43,128,128),(43,128,214),(43,214,43),(43,214,128),(43,214,214),(128,43,43),(128,43,128),(128,43,214),(128,128,43),(128,128,128),(128,128,214),(128,214,43),(128,214,128),(128,214,214),(214,43,43),(214,43,128),(214,43,214),(214,128,43),(214,128,128),(214,128,214),(214,214,43),(214,214,128),(214,214,214)。其样本序号分别定义为 1,2,...,27。

2.2 模型的评价

2.2.1 模型一

(1) 精度:由文献[8]可知模型一的转换精度为 1.69。

(2) 稳定性:在 27 个检验样本中,随机抽取 6 号、12 号和 20 号样本,其色度坐标值分别为(43,

128,214)、(128,43,214)和(214,43,128)。将每个样本值分别输入模型 6 次,每次输出的 CIEL^{*}a^{*}b^{*}色度坐标值与标准值的色差如图 1 所示。

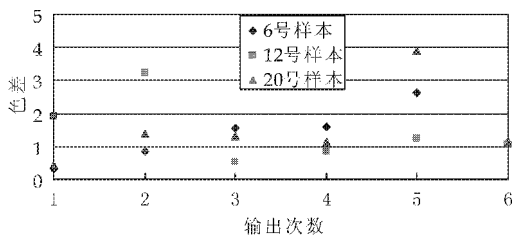


图 1 不同样本分别输入模型一 6 次,每次模型输出值与标准值的色差分布图

由图 1 可以看出,在相同输入的情况下,采用模型一输出,其结果会有所差异。则定义采用模型一分别输出 6 号样本、12 号样本和 20 号样本时,模型输出的稳定性分别为 S_{BP6} 、 S_{BP12} 和 S_{BP20} 。根据公式(2)可得: $S_{BP6} = 0.29$, $S_{BP12} = 0.37$, $S_{BP20} = 0.46$ 。

(3) 鲁棒性:将 27 个检验色块 RGB 色度值输入模型,模型输出值与实际测量值之间的色差关系如图 2 所示。

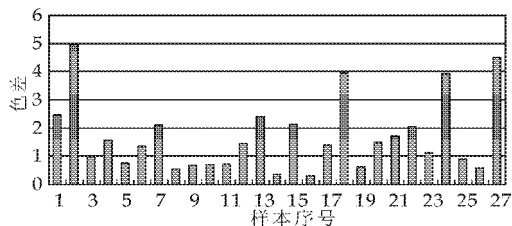


图 2 模型一输出检验色块色差分布图

全部检验样本的色差均值为 1.69。检验样本总数为 27 个,则根据 27 个样本的模型转换色差值,由公式(3)可以得出该模型鲁棒性 $\delta_{BP} = 0.24$ 。

2.2.2 模型二

(1) 精度:由文献[9]可知模型二的转换精度为 1.92。

(2) 稳定性:在 27 个检验样本中抽取 6 号、12 号和 20 号样本。分别将这 3 个样本色度值输出六次,其输出结果与实际测量值之间的色差关系如图 3 所示。

由图 3 可以看出,在相同输入情况下,采用模型二其输出值也会有所差异。则定义采用模型二分别输出 6 号样本、12 号样本和 20 号样本时模型输出的稳定性分别为 S_{FBP6} 、 S_{FBP12} 和 S_{FBP20} 。根据公式(3)可得: $S_{FBP6} = 0.15$, $S_{FBP12} = 0.23$, $S_{FBP20} = 0.33$ 。

(3) 鲁棒性:将 27 个检验色块 RGB 色度值输入模型,模型输出值与实际测量值之间的色差关系如图 4 所示。

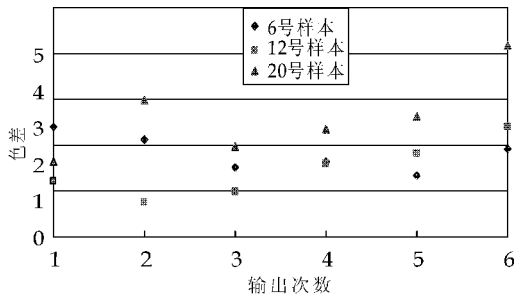


图 3 不同样本分别输入模型二 6 次,每次模型输出值与标准值的色差分布图

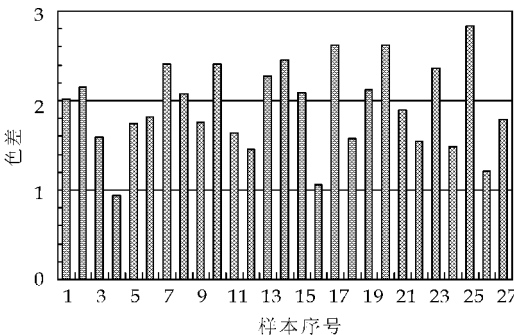


图 4 模型二输出检验色块色差分布图

全部检验样本的色差均值为 1.69. 检验样本总数为 27 个,则根据 27 个样本的模型转换色差值,由公式(3)可以得出该模型鲁棒性 $\delta_{BPF} = 0.095$.

3 结束语

本文根据色度空间转换的基本原理及方法,提出了一种新的评价体系,包括模型精度评价、稳定性评价和鲁棒性评价.这种评价体系既可以评价转换算法的输出精度、也可以评价算法的输出稳定性,还可以评价算法对于不同色度区域的输出一致性,即鲁棒性.这种体系的提出,对于全方位分析和评价色度空间转换算法,提出了更精确、更完整、更细致的评价方法.

根据具体的对比实验可以看出,不同的算法在

精度、稳定性和鲁棒性方面有明显差异,例如:虽然采用模型一的方法可以获得比模型二有较高的输出精度,但其模型稳定性和鲁棒性相比模型二而言都有所不足.这也说明了采用颜色空间转换模糊模型对源色彩空间进行粗划分后,再采用神经网络模型进行输出,对于模型的稳定性和鲁棒性都有很大的提高.

由此,可以看出基于模型稳定性、鲁棒性及模型转换精度为参数的色度空间转换方法评价体系,可以对颜色空间转换方法进行更为客观的定量评价,为更好的解决色度空间转换算法的全方位评价提出了一个新的思路.

参考文献

[1] Bruce Fraser, Chris Murphy, Fred Bunting. 色彩管理 [M]. 刘浩学,梁 炯,武 兵,等.北京:电子工业出版社,2005.

[2] 王 强,彭 辉,杨福根.印刷媒体色彩变换方法的研究 [J]. 中国印刷与包装研究,2009,5(1):60-64.

[3] 徐艳芳,刘文耀.彩色打印机色空间变换的色度密度方法 [J]. 光学精密工程,2004,12(3):265-269.

[4] 黄庆梅,赵达尊,郭 婧,等. LCD 液晶显示器的颜色特性研究 [J]. 光学技术,2005,31(2):243-245.

[5] 张继艳,林海峰,杨上供.多元回归法激光显示颜色系统的建立 [J]. 光学仪器,2008,30(2):52-56.

[6] 曹从军,周明全,康 一. CMYK 到 Lab 色彩空间转换的研究 [J]. 计算机应用,2008,28(1):165-167.

[7] 杨卫平,曾 华,石俊生,等.用多隐层 BP 网实现的 CRT 色度变换 [J]. 中国图象图形学报,2000,5(6):470-472.

[8] Zhi Chuan,Zhou Shi-Sheng,Shi Yi. The research on color space transfer model based on dynamic subspace divided BP neural network [J]. Iacsit International Journal of Engineering and Technology,2010,05(2):447-453.

[9] 智 川,周世生,石 毅.颜色空间转换的模糊神经网络辨识算法 [J]. 北京理工大学学报,2011,34(6):722-726.

[10] 卢金花.几类神经网络的稳定性分析 [D]. 长沙:中南大学,2008.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0024-05

立方体形 Ag_3PO_4 可见光光催化剂 的制备及其性能研究

李军奇, 郭占云, 王德方, 王 玉
(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以 AgNO_3 、 Na_2HPO_4 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为主要原料,利用银氨辅助法成功制备出了在可见光照射下具有高的光催化活性的立方体形 Ag_3PO_4 光催化剂.利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和紫外可见光谱仪(UV-Vis)等分别对 Ag_3PO_4 样品的晶相组成、微观形貌和吸光度等进行了表征,并且考察了该光催化剂在模拟太阳光照射下对罗丹明溶液的光催化降解效果.结果表明,所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 晶体是由 6 个 $\{100\}$ 晶面包裹而成,与球形的 Ag_3PO_4 样品相比,立方体形的 Ag_3PO_4 样品表现出更优越的光催化活性,这主要是由于由高活性的 $\{100\}$ 晶面主导的立方体形 Ag_3PO_4 样品对可见光有更高的吸收能力、更高的电子与空穴分离效率,以及更多的光催化活性中心.

关键词:磷酸银;可见光光催化剂;罗丹明 B;光催化
中图法分类号:O64 **文献标识码:**A

Synthesis and characterization of cubic Ag_3PO_4 visible light photocatalyst

LI Jun-qi, GUO Zhan-yun, WANG De-fang, WANG Yu
(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Cubic silver orthophosphate photocatalyst with good activity was successfully fabricated through a simple silver-ammine assisted method by using AgNO_3 , Na_2HPO_4 and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectrometer and UV-vis diffuse reflectance spectrometer were employed to investigate the phase structure, micro morphology and absorbance of Ag_3PO_4 powders. The photocatalytic activity of Ag_3PO_4 photocatalyst was tested by the photocatalytic degradation of Rhodamine B aqueous solution under the simulated sunlight irradiation. The results reveal that the as-prepared cubic Ag_3PO_4 crystals are bounded entirely by six of $\{100\}$ facets and exhibit much better photocatalytic activity than spheres. This is due to the higher absorption efficiency of the visible light photons, effectively separation of electrons and holes and catalytically active

* 收稿日期:2013-04-08
基金项目:国家自然科学基金项目(51203136);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201202);陕西科技大学自然科学基金项目(ZX11-14)
作者简介:李军奇(1978—),男,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:环境催化材料

sites on their surfaces of cubic silver orthophosphate photocatalyst which is dominated by the highly active {100} facets.

Key words: Ag_3PO_4 ; visible photocatalyst; RhB; photocatalysis

0 引言

半导体光催化剂由于其在利用丰富的太阳光解决环境与能源的问题上具有相当大的潜力,因而受到了很大的关注^[1-3]. 近几十年来,以 TiO_2 为基础的光催化剂在降解污染物方面已有广泛的应用^[4-6],然而,由于 TiO_2 的带隙较宽(约 3.2 eV),仅能吸收波长小于 380 nm 的紫外光,限制了 TiO_2 光催化剂的实际应用^[7]. 因此,探索高效的、具有可见光响应的光催化剂是目前光催化领域研究的重点. 发展可见光响应的光催化剂主要有两类:一类是对传统的紫外光催化剂进行修饰改性;另一类是探索或设计新型的光催化剂^[8,9],如多金属氧化物、固溶体或有机半导体等.

近年来,已研制出了多种可见光光催化剂,如 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ^[10], $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$)^[11], $\text{Ag}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{NbO}_3$ ^[12] 和 $\text{Ag}@\text{AgCl}$ ^[13] 等. 叶金华教授实验证明了 Ag_3PO_4 在可见光照射下氧化水和降解有机染料时表现出了优异的性能,其光催化效率比目前所知的常见可见光光催化剂如 BiVO_4 、 $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 还要高数十倍^[14]. 然而,上述文献中合成的 Ag_3PO_4 光催化剂多为不规则的晶体. 因此,通过控制半导体的形貌来优先暴露出高活性的晶面将有利于光催化活性的提高.

基于上述原因,本文利用简单的离子交换法设计制备了立方体形貌的 Ag_3PO_4 光催化剂,并通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)和紫外可见光谱仪(UV-Vis)等分别对所制备出的 Ag_3PO_4 样品的晶相组成、微观形貌和吸光性能进行了表征,同时测试了该样品在模拟太阳光照射下对罗丹明 B 的光催化降解性能.

1 实验

1.1 实验药品

硝酸银(AgNO_3 , $\geq 99.8\%$),广东光华科技股份有限公司;磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$),天津市红岩化学试剂厂;氨水(NH_3 , 25~28%),西安福晨化学试剂有限公司;无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\geq 99.7\%$),天津市富宇精细化工有

限公司;实验所用的水均为去离子水.

1.2 Ag_3PO_4 粉体的制备

将 0.6 g 硝酸银溶于 300 mL 去离子水中,在黑暗条件下磁力搅拌 20 min 后,逐滴加入一定量的稀氨水,搅拌 10 min 后得到无色透明的溶液,用胶头滴管逐滴加入 47.1 mL 的 0.15 mol/L 的 Na_2HPO_4 溶液,继续磁力搅拌 4 h. 静止后,用去离子水和无水乙醇交叉洗涤几遍,将得到的产物在 50 °C 真空干燥 12 h,即可得到橄榄绿色的立方体形 Ag_3PO_4 粉体. 用同样的方法,在不加入氨水的情况下,得到黄色的球形 Ag_3PO_4 粉体.

1.3 样品的分析与表征

使用日本 Rigaku 的 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪对样品的晶相组成等进行测试($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.15418\text{ nm}$);采用 S-4800 日立扫描电子显微镜对样品的形貌进行观察;采用 VECTOR-70 (Bruker)红外光谱仪从 400~4 000 cm^{-1} 对样品进行 FT-IR 测试;采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见光谱仪对样品进行漫反射光谱测试.

1.4 光催化活性的测试

以罗丹明 B 为标准污染物,研究所制备的 Ag_3PO_4 样品在模拟太阳光下的光催化活性. 称取 0.03 g 所制备的 Ag_3PO_4 光催化剂置于石英管中,然后移取 30 mL 的 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液,暗反应 30 min 后,使光催化剂均匀悬浮于溶液中以达到吸附平衡. 用 500 W 氙灯照射进行光催化降解,实验过程中继续磁力搅拌,每十分钟取一次样,离心分离除去 Ag_3PO_4 粉体,取上清液采用日本岛津 UV-2550 型紫外可见光谱仪在 $\lambda=553\text{ nm}$ 波长处测吸光度的变化,以测定 Ag_3PO_4 样品降解罗丹明 B 污染物的程度.

2 结果与讨论

2.1 XRD 的测试

图 1 是所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的 X 射线衍射图谱. 从图 1 中可以看出,立方体形和球形 Ag_3PO_4 样品的所有衍射峰都与体心立方结构的 Ag_3PO_4 晶体的衍射峰相对应(JCPDS. No. 06-0505). 然而,衍射峰的

强度比有明显的变化. 在制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品中, 它的(110)晶面和(200)晶面的衍射峰的强度比为 0.57, 而制备出的球形 Ag_3PO_4 样品的(110)晶面和(200)晶面的衍射峰强度比为 0.73. 立方体形 Ag_3PO_4 样品(110)晶面与(200)晶面衍射峰的强度比(0.57)明显小于球形 Ag_3PO_4 样品对应的衍射峰强度比(0.73), 这表明立方体形 Ag_3PO_4 晶体主要是由 $\{100\}$ 晶面组成的^[15]. 图 1 中的插图是理性的立方体形 Ag_3PO_4 晶体模型, 外面暴露的 6 个面与 $\{100\}$ 晶面对应. 此外, 在图 1 中没有发现其它杂峰的出现, 这表明制备出的 Ag_3PO_4 样品结晶度较高, 晶体缺陷比较少.

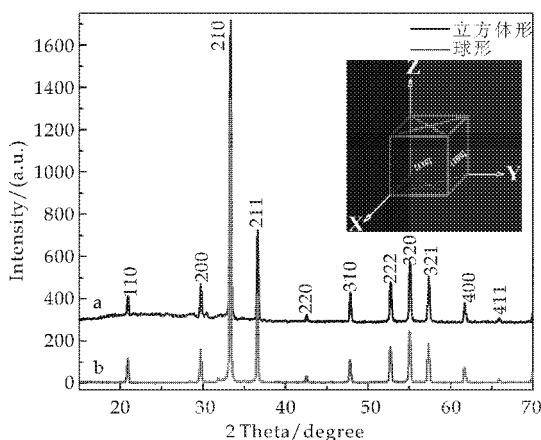


图 1 所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的 XRD 图

2.2 SEM 的表征结果

图 2 是所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a, b)和球形 Ag_3PO_4 样品(c, d)的扫描电镜图谱. 从图 2(a)SEM 图中可以清楚地看出, 样品呈现出立方体形貌, 边缘和角尖锐, 表面光滑, 且平均粒径为 500 nm. 放大的 SEM 图(图 2(b))表明立方体形貌的 Ag_3PO_4 样品完全是由 6 个 $\{100\}$ 晶面包裹而成的, 这与立方体形 Ag_3PO_4 样品的 X 射线衍射图谱所阐述的立方体形 Ag_3PO_4 晶体主要是由 $\{100\}$ 晶面组成的内容相一致. 立方体 Ag_3PO_4 基本结构单元在三维空间沿着它们的晶面生长成大的立方体结构的 Ag_3PO_4 晶体. 从图 2(c)中可以看出平均粒径为 200 nm 的 Ag_3PO_4 微球, 分散性较好. 放大的 SEM 图(图 2(d))表明 Ag_3PO_4 微球的形貌比较均一. 球形的 Ag_3PO_4 晶体则是由小颗粒随机生长而成的.

在合成 Ag_3PO_4 样品的过程中, 用 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 代替 Ag^+ , 反应所得到的 Ag_3PO_4 样品将会由球形变为立方体形. 在 Ag_3PO_4 立方晶体的

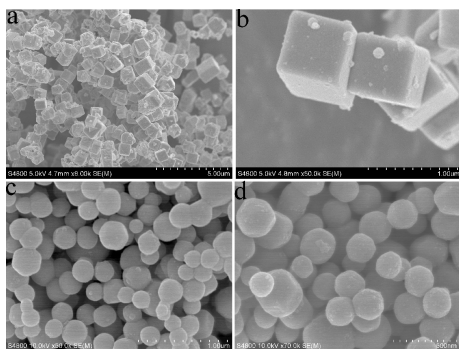


图 2 所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a, b)和球形 Ag_3PO_4 样品(c, d)的 SEM 图谱

形成过程中, 铵根离子对于 Ag_3PO_4 晶体立方体形 $\{100\}$ 晶面的选择性生长起了决定性的作用. 在单纯的 AgNO_3 溶液中, Ag^+ 存在相对集中, 当加入 Na_2HPO_4 溶液时, Ag^+ 会与 PO_4^{3-} 迅速反应, 致使 Ag_3PO_4 晶体快速成核, 并且各个晶面的生长速率相同, 结果形成球形的 Ag_3PO_4 颗粒. 然而, 当向 AgNO_3 溶液中加入氨水时, 氨水会与 Ag^+ 形成银氨络合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. 当银离子以银氨络合物的形式存在于溶液中时, 在合成 Ag_3PO_4 颗粒的过程中, 需要通过来自 Na_2HPO_4 溶液中的 H^+ 与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 NH_3 发生中和反应而释放出 Ag^+ , 然后与 PO_4^{3-} 反应合成 Ag_3PO_4 晶体. 这样 Na_2HPO_4 就能够合理地控制 Ag^+ 的释放速率和 Ag_3PO_4 晶体的生长速率, 从而促进 $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \{100\}$ 晶面的生长, 从而形成单一结构的立方体形 Ag_3PO_4 颗粒^[16].

2.3 FTIR 的表征

图 3 是所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的傅里叶红外光谱图. 由图 3 所示, 两种样品在 $1\,385\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,654\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,377\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是由于吸附的水分子和羟基的伸缩振动引起的, 这证实了磷酸银表面很容易吸附大量的水分子, 而这些吸附水和羟基基团在光催化反应中将起到重要作用. 它们将与催化剂表面激发产生的空穴发生反应, 形成羟基自由基, 从而在催化反应中将溶液中的有机基团氧化^[17]. 两种样品在 560 cm^{-1} 和 $1\,020\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰是由于 PO_3^{4-} 的弯曲振动引起的^[18]. 由于两种不同样品红外光谱的振动位置没有明显的变化, 因此氨水的加入没有对磷酸银的晶体结构产生影响.

2.4 UV-Vis 的表征

图 4 是所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的紫外-可见漫反射光谱

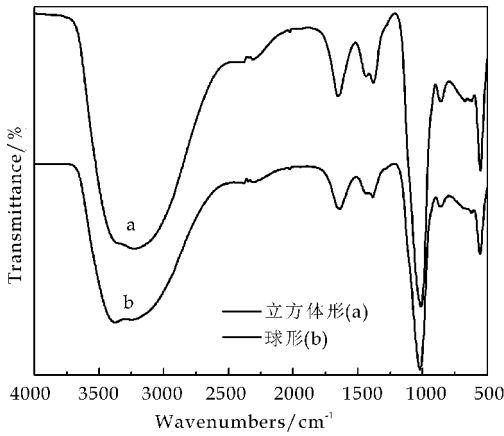


图 3 所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的傅里叶红外光谱图.从图 4 中可以看出,所制备出的 Ag_3PO_4 样品都可以吸收波长小于 530 nm 的可见光,并且吸收强度较大.与球形的 Ag_3PO_4 样品相比较,立方体

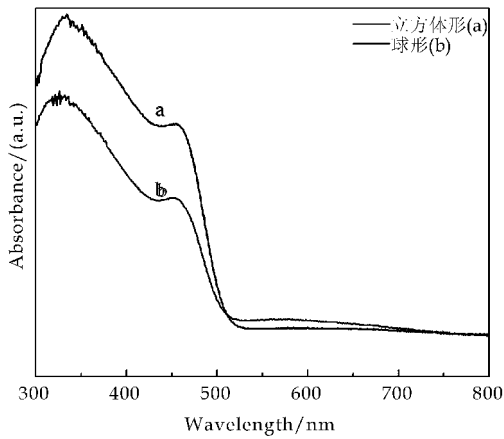


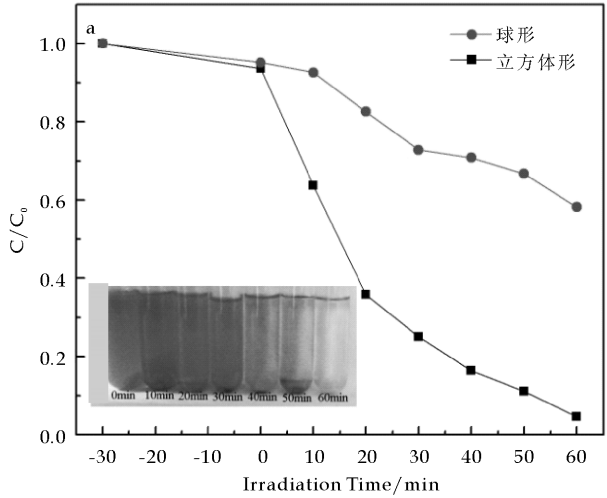
图 4 所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的紫外-可见漫反射光谱形貌的 Ag_3PO_4 样品在可见光区有更强的吸收.

图 4 显示,在波长 450 nm 处时,有一个吸收峰.这个吸收峰是由在可见光照射下,电子从 O 2p 轨道跃迁到 Ag 5s 轨道引起的^[19].因此磷酸银是可见光下半导体光催化剂.在 300~500 nm 波长处,立方体形貌的磷酸银样品对光有更强的吸收,这主要是由于立方体形貌的磷酸银是由 6 个{100}晶面包裹而成的,而{100}晶面具有更高的表面能,促进对可见光的吸收^[15].

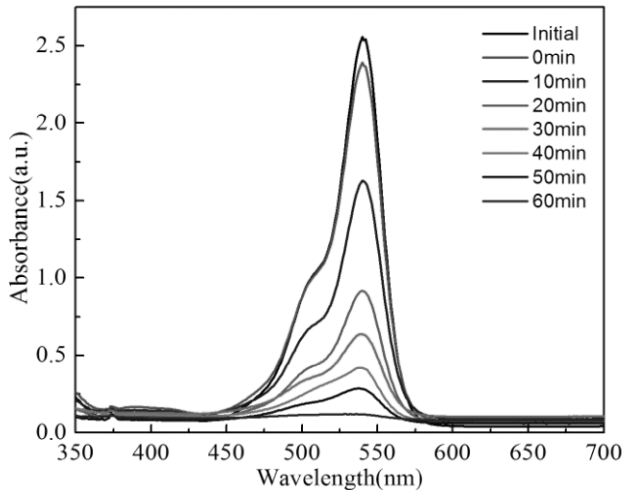
2.5 光催化活性的表征

图 5(a)为所制备出的样品在 500 W 氙灯照下降解罗丹明 B 溶液的降解率曲线图.从该图中可以看出,在光照 60 min 后,球形 Ag_3PO_4 与立方体形 Ag_3PO_4 样品对 RhB 溶液的降解率分别为 41.81%和 95.36%.由此可知,立方体形貌的磷酸

银样品比球形的磷酸银样品表现出更高的光催化活性.图 5(b)为不同光照时间下立方体形 Ag_3PO_4 样品降解 RhB 溶液的吸收光谱.图 5(b)表明了在不同的光照时间下 RhB 溶液吸收光谱的变化,从该图中可以看出,随着光照时间的延长,RhB 溶液的浓度迅速降低,60 min 光照后,立方体形磷酸银样品将 RhB 溶液几乎完全降解.



(a) 制备出的不同 Ag_3PO_4 样品光催化降解 RhB 的曲线图



(b) 不同光照时间下立方体形 Ag_3PO_4 样品降解 RhB 溶液的吸收光谱

图 5 样品的光催化活性

2.6 PL 的表征

在光催化反应中,光生电子与空穴的复合影响其光催化性能.而光致发光光谱是检测半导体光学性质的有效方法,能够反映出光生载流子的复合情况.低的荧光发射强度能够表明较低电子与空穴复合效率,从而对应更高的光催化活性^[20].

图 6 为在 260 nm 的紫外光激发下所测出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的光致发光光谱.从图 6 中可以看出立方体形

Ag_3PO_4 样品(a)比球形 Ag_3PO_4 样品(b)表现出更低的发射强度.也就是说对于立方体形的磷酸银样品,光生电子与空穴复合的效率较低,从而导致其较高的光催化活性.

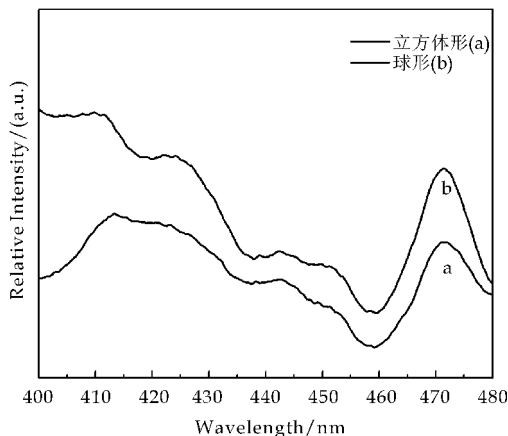


图 6 所制备出的立方体形 Ag_3PO_4 样品(a)和球形 Ag_3PO_4 样品(b)的光致发光光谱

众所周知,具有大量高活性晶面的晶体对有机污染物的降解有更强的光催化性能.采用第一性原理的密度泛函理论和局域密度近似泛函理论计算出磷酸银晶体中 $\{100\}$ 晶面的表面能为 1.12 J/m^2 ^[15].立方体形的磷酸银晶体是由 6 个 $\{100\}$ 晶面包裹而成的,而球形的磷酸银晶体则是由各个晶面随机包裹而成的,其表面能远低于由 6 个 $\{100\}$ 晶面包裹而成的立方体形晶体.同时,通过对 Ag_3PO_4 晶体结构的研究,表明 $\{100\}$ 晶面只含有 P 原子和 Ag^+ 离子,且其个数比为 1 : 2,而不含有 O^{2-} 离子^[16],所以在 Ag_3PO_4 的 $\{100\}$ 晶面上,高浓度的 Ag^+ 离子易被光生电子还原成 Ag 纳米簇,Ag 纳米簇附着在 Ag_3PO_4 立方体颗粒的表面,在可见光照射下能促进光生电子与空穴的分离.此外,我们还知道,半导体的电子结构对其导带与价带的位置有重要的作用,从而影响其光催化性能.因此,Yingpu Bi 等^[16]通过 CASTEP 计算了 Ag_3PO_4 晶体中 $\{100\}$ 晶面的能带结构和态密度,结果表明 $\{100\}$ 晶面的能带结构中存在费米能级,这种类似金属的电子性能能促进其对可见光的吸收效率.通过以上几点的论述表明,与球形的磷酸银晶体相比,立方体形的 Ag_3PO_4 晶体暴露出的 $\{100\}$ 晶面具有较高的表面能、较高的电子与空穴分离效率,以及对可见光有较高的吸收能力,因此具有高的活性,从而有更高的光催化性能.

另一方面, $\{100\}$ 晶面上较易产生氧空位,而氧空位易于捕获光生电子,促进光生电子与空穴的分离,且与吸附的氧气存在强烈的相互作用,使光生

电子与氧气快速生成 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性氧自由基,生成的 $\cdot\text{O}_2^-$ 能够降解有机分子.而且,立方体形貌的磷酸银晶体存在更多的边、角和缺陷,增强了其对有机分子的吸附作用,并为光催化提供了更多的活性中心.从而,在可见光照射下,光生电子和空穴能够迅速地氧化还原有机分子,降解污染物^[21].由此可见,在磷酸银晶体的合成过程中,通过氨水的引入,使磷酸银晶体暴露出更高活性的 $\{100\}$ 晶面,将对晶体的光催化活性有很强的促进作用.

3 结论

本文通过银氨辅助法成功制备出了在可见光下具有高的光催化活性的立方体形 Ag_3PO_4 光催化剂.通过对所制备样品光催化活性的研究,发现立方体形的磷酸银样品在可见光下的光催化性能远高于球形磷酸银样品的催化性能,这主要是由于其新型的立方体结构以及暴露在外面的 $\{100\}$ 晶面.因此,通过控制半导体的形貌来优先暴露出光催化活性较高的晶面,将有助于提高可见光照射下的光催化剂的光催化活性.

参考文献

- [1] H. Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature, 1972, 238 (5 358): 37-38.
- [2] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, et al. Light-induced amphiphilic surfaces[J]. Nature, 1997, 388 (6 641): 431-432.
- [3] J. Tang, Z. Zou, J. Ye. Efficient photocatalytic decomposition of organic contaminants over CaBi_2O_4 under visible-light irradiation[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43 (34): 4 463-4 466.
- [4] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis. TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations[J]. Appl. Catal. , B, 2004, 49(1): 1-14.
- [5] J. M. Wu. Photodegradation of rhodamine B in water assisted by Titania nanorod thin films subjected to various thermal treatments[J]. Environ. Sci. Technol. , 2007, 41 (5): 1 723-1 728.
- [6] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle Titania: size quantization effects and reaction intermediates[J]. Physical Chemistry, 1987, 91(16): 4 305-4 310.
- [7] M. Lwasaki, M. Hara. Cobalt ion-doped TiO_2 photocatalyst response to visible light[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 224(1): 202-204.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0029-05

无定形热法反应温度及时间对 板状 α - Al_2O_3 微观形貌的影响

于成龙, 高丹鹏, 郝 欣, 张晨飞
(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:将 Na_2O - CaO - SiO_2 玻璃作为介质,运用引入高活性金属 Al 来制备板状 α - Al_2O_3 粉体.运用 X 射线衍射对物相进行鉴定,使用场发射扫描电子显微镜观测其板状形貌.结果表明,800 $^\circ\text{C}$ 、1 000 $^\circ\text{C}$ 、1 200 $^\circ\text{C}$ 温度下保温 2 h 所制得样品的晶粒尺寸在 20~60 nm 之间,且随着加热温度升高,晶体粒径呈增大趋势;1 000 $^\circ\text{C}$ 下改变保温时间所制得样品的晶粒尺寸在 45~100 nm 之间,少数达到了 100 nm 以上,随着保温时间的延长,晶体粒径尺寸先增大,后减小,再增大.

关键词:无定形热法;板状氧化铝;微观形貌

中图法分类号:TQ133.1

文献标识码:A

Effects of amorphothermal reaction temperature and holding time on the microstructure evolution of α - Al_2O_3 platelets

YU Cheng-long, GAO Dan-peng, HAO Xin, ZHANG Chen-fei

(College of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: α - Al_2O_3 platelets were prepared in the interface of Na_2O - CaO - SiO_2 glass induced by Al. Phase identification was accomplished by X-ray diffraction analysis. The morphology of the platelets was observed by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM). As the results shown, the grain diameters of prepared platelets ranged from 20 nm to 60 nm at 800 $^\circ\text{C}$, 1 000 $^\circ\text{C}$, and 1 200 $^\circ\text{C}$, respectively for 2 hours. As the temperature increased, the particle size tended to increase. Additionally, the grain diameters of the prepared platelets ranged from 45 nm to 100 nm for varied holding time at 1 000 $^\circ\text{C}$, and a few of them were over 100 nm. As the holding time extended, the particle size increased first, then decreased and increased later.

Key words: amorphothermal method; α - Al_2O_3 platelets; microstructure

* 收稿日期:2013-04-21

基金项目:陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ09-11);陕西科技大学科研创新团队计划项目(TD12-05);宝鸡市“6333”创新工程项目(2009FWPT-9);陕西省教育厅自然科学计划项目(12JK0459)

作者简介:于成龙(1979—),男,江苏盐城人,讲师,博士后,研究方向:先进能源材料

0 引言

板状氧化铝作为一种特种氧化铝和重要的粉体材料,不仅具有普通氧化铝的高熔点、高硬度、耐腐蚀等优良性能,而且还具有良好的附着力、显著的屏蔽效应与反射光线的能力^[1-3].因此,板状氧化铝成为了氧化铝工业新的增长点.

由于板状氧化铝具有特殊的优异性能,其制备一直是研究的热点.传统的工业制备方法主要通过煅烧铝矾土获得,但制备的晶体颗粒尺寸较大,往往为几十至几百微米^[4].另外,作为工业原料时,其中往往含有杂质,这限制了其在某些行业中的应用^[5].目前,板状氧化铝的制备方法有很多,例如熔盐法、高温烧结法、水热法、溶胶-凝胶法等.

Kebbede 等^[6]研究了添加 TiO_2 及复合掺杂 TiO_2 、 SiO_2 的 Al_2O_3 样品显微结构的变化.掺杂 TiO_2 的样品在 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下烧结 2 h,所得的样品呈等轴状.掺杂 TiO_2 、 SiO_2 时得到了径厚比为 3.4 的晶体粒径分布不均匀的板状 Al_2O_3 ; Hill 等^[7]以软铝石和氢氟酸为原料,通过溶胶凝胶法在 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 制备出直径大于 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Wu 等^[8]以硝酸铝和氨水为原料,采用高能球磨原位引入晶种的制备工艺,制备出平均粒径小于 50 nm 的板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 团聚体; Hsiang 等^[9]在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧水铝石和硫酸钾的混合物制备出 200 nm 、厚 25 nm 的板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; 张倩影等^[10]以硫酸铝为原料,添加一定量的添加剂,制备出氢氧化铝溶胶, $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 5 h 制得粒径为 $3\sim 22\text{ }\mu\text{m}$ 、厚度为 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 的六角板状氧化铝粉体.

目前方法制备出的板状氧化铝粉体或粒径过小、或晶粒形貌不好,或分散性不好,而且这些方法对设备要求较高,应用受到了一定的限制.虽然溶盐法最为简单^[11],但是有些溶盐具有毒性,其挥发物也可能腐蚀或污染炉体.因此,本文采用了一种新方法——无定形热法来制备板状氧化铝材料.该方法通过引入 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 无定形玻璃作为介质,在较低的温度下获得了形貌较为完好的板状氧化铝晶体,避免了熔盐法及其他方法制备时所需要的较高温度和有毒气体的产生.本文主要研究制备过程中热处理温度以及保温时间对所制得样品的微观形貌以及晶粒尺寸的影响.

1 实验过程

以 Al 粉和 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 体系的玻璃粉(自制)为原料,将其均匀混合,分别加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、

$1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h,另在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 30 min、60 min、90 min、120 min,待冷却后经氢氟酸腐蚀,然后加 NaOH 至溶液呈弱碱性,最后用沸水反复清洗至 pH 值呈中性,干燥后得到样品.

采用日本理学 D-MAX-2200/PC 衍射仪(XRD)分析所得样品物相及晶体结构;采用日本日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观测制得样品的微观形貌,得到结论.

2 结果与讨论

2.1 无定型热法制备板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过程及机理

图 1 为无定型热法制备板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成核-生长示意图.从图 1 中可以看出部分熔融的 Al 将会侵入玻璃,使原本的 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 玻璃体系严重偏离,转变为 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系.由于 Al 在玻璃和生成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的界面处达到过饱和,将会促进 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变,为界面处 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形核和生长提供了条件,成核速率可根据式(1)确定^[12].

$$B = B_n \exp \left[- \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 v^2 b}{k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (1)$$

式(1)中, B 为成核速率; B_n 为成核频率; σ 为比表面积; v 为沉积物的分子体积; b 为小于 1 的因子,说明在基体上结晶比溶液中结晶需要较少的界面面积; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; S 为过饱和度.本实验中,结晶的颗粒为 NaAlSiO_4 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,对于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,成核频率正比于成核表面积,由于转化来的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以作为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生长的活性核,由转化来的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 提供的生长核要比由无定形的 Al 颗粒提供的生长核更加有利于生长^[13].

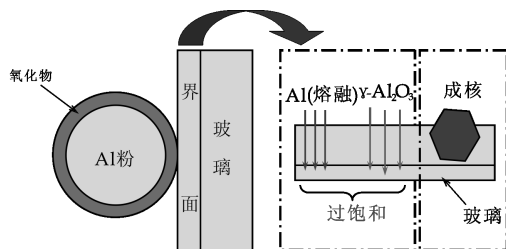


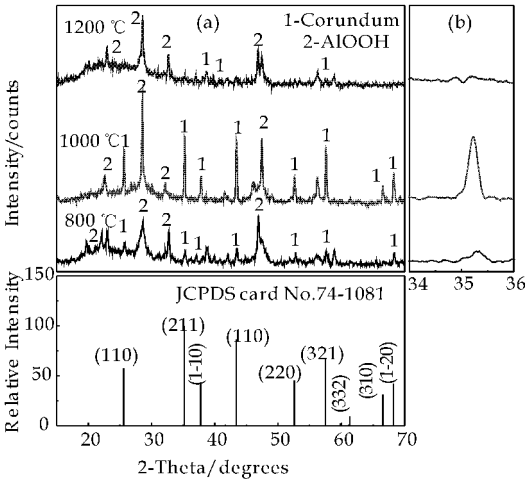
图 1 无定型热法制备板状 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成核-生长示意图

由此可知, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的形成过程大致可概括为: Al 粉和玻璃粉以一定比例混合加热后,熔融的 Al 粉包裹在玻璃粉外部.生成的氧化铝晶体主要有两部分来源,一方面是包裹在玻璃粉外部的铝粉直接与空气接触发生氧化,生成氧化铝晶体, $300\text{ }^\circ\text{C}$

$^{\circ}\text{C}$ 以下 Al 粉与空气接触即开始氧化过程,该过程生成的是 γ - Al_2O_3 ,直到 $515\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,随温度的升高, γ - Al_2O_3 转化为 α - Al_2O_3 并开始生长;另一方面,由玻璃基体提供能量及 O 源,处于玻璃粉包裹着的铝粉与玻璃粉发生侵蚀,熔于玻璃内部,使 Al-O 过饱和,生成 α - Al_2O_3 。在这两种过程中,由于玻璃的不稳定状态,软化后的玻璃和处于熔融状态的玻璃可以释放出大量能量,在这种能量的作用下,晶体开始生长。

2.2 加热温度对板状氧化铝形貌的影响

图 2 中为 Al 粉与玻璃粉体在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的加热温度下,保温 120 min 后制得的样品的 XRD 图谱。通过与标准 PDF 卡片 JCPDS NO. 74-1081 对比可以看出,保温时间不变,改变温度对主晶相的生成并不影响,都是刚玉相,说明 Al 粉与玻璃粉体在较高温度的条件下,小幅度地改变加热温度对主晶相的生成无影响。图 2(b) 为 2θ 的范围从 34.0° 到 36.0° 的样品 XRD 图谱,图中可以看出,在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下加热,所得样品的 (211) 晶面发育最为完整。通过对 XRD 图谱的分析可知,其杂质主晶相为 AlOOH ,这是由于煅烧后生成的样品用氢氟酸去除残留的玻璃成分后为了去除杂质氟硅酸钠,用沸水反复清洗样品过程中,刚玉晶体与沸水反应生成了 AlOOH ,若要继续生成刚玉晶体,只需对所得样品再次煅烧即可。



(a) 2θ 的范围: $15^{\circ}\sim70^{\circ}$ (b) 2θ 的范围: $34.0^{\circ}\sim36.0^{\circ}$

图 2 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h 制得样品的 XRD 图谱

图 3 为所制得样品的晶粒尺寸随加热温度的变化图。通过对 XRD 图谱的分析计算可知,当加热温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,所得样品中的氧化铝晶体的晶

粒尺寸约为 27.9 nm ;当加热温度为 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,所得样品中的氧化铝晶体的晶粒尺寸约为 79.9 nm ;而当加热温度上升至 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,所得样品中的氧化铝晶体的晶粒尺寸较大,大于 100 nm 。可见,其晶粒尺寸随着加热温度的升高呈增大趋势。

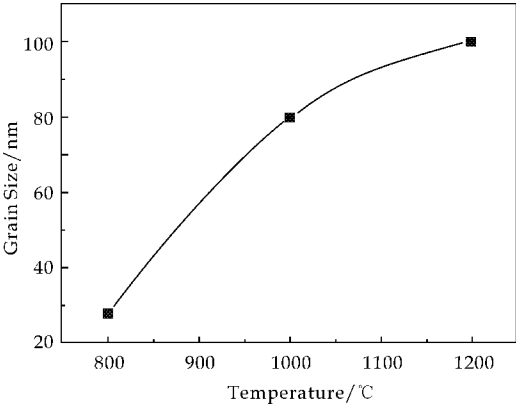


图 3 样品晶粒尺寸随加热温度的变化图

图 4 为 Al 粉和玻璃粉体分别在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下保温 2 h 后所制得的样品的 FE-SEM 图像。由图 4(a) 中可以明显看出, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所制得的样品呈层状堆积,晶粒的板状形貌较为明显,分散较为均匀,径向尺寸在 20 nm 左右,同时也有个别大晶粒达到 100 nm 以上;由图 4(b) 中可以看出, $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所制得的样品同样呈层状堆积,晶粒的面尺寸在 30 nm 左右,板状形貌较 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 相比不是非常明显;由图 4(c) 可以看出, $1\,200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所制得样品的面尺寸大多在 60 nm 左右,厚度在 10 nm 左右,长径比为 5,分布均匀,板状形貌明显。

由上述可知,随着加热温度的升高,晶粒的面尺寸呈现增大的趋势,并且能够看出,随着加热温度的升高,板状晶体的长径比增加,较高温下板状形貌更加明显。这是由于随着加热温度的升高,熔融态的玻璃体提供的能量增大,使得晶体生长更趋于完整,导致晶粒尺寸的增大。所以在制备过程中,若需合成较小尺寸的晶粒时,不宜过多升高加热温度。

2.3 保温时间对板状氧化铝形貌的影响

图 5 为 Al 粉和玻璃粉体在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分别保温 30 min 、 60 min 、 90 min 、 120 min 后所制得的样品的 XRD 图谱。通过与标准卡片 JCPDS NO. 74-1081 对比可以知道,在加热温度不变的情况下,改变保温时间同样对主晶相的生成并不影响,为刚玉,杂质的主晶相仍然为 AlOOH 。图 5(b) 为 2θ 的范围从 34.0° 到 36.0° 的样品 XRD 图谱,从图中可

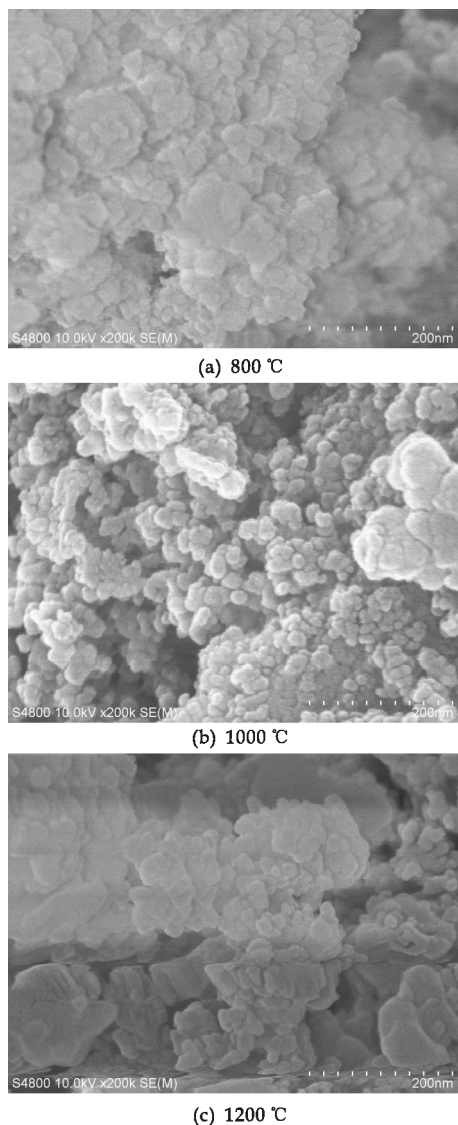
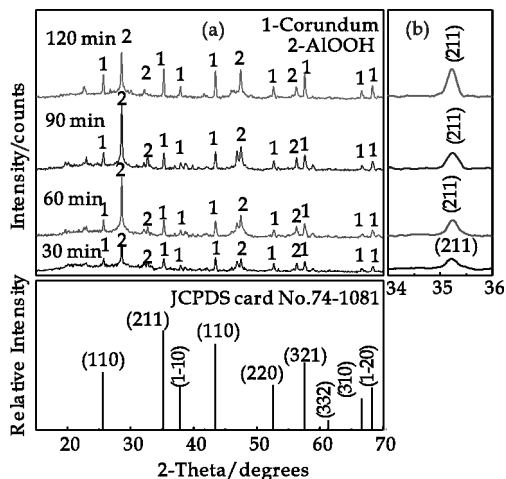


图 4 不同温度下保温 2 h 后
制得样品的 SEM 图像

以看出,随着保温时间的延长,有助于所制得样品 (211) 晶面的发育。

图 6 为加热 1 000 °C 条件下所制得样品晶粒尺寸随保温时间的变化图。通过对 XRD 图谱的分析计算可知,当保温时间为 30 min 时,所制得样品中的氧化铝晶体的晶粒尺寸约为 62.3 nm;当保温时间为 60 min 时,所制得样品中的氧化铝晶体的晶粒尺寸较大,大于 100 nm;当保温时间为 90 min 时,所制得样品中的氧化铝晶体的晶粒尺寸约为 47.4 nm;当保温时间为 120 min 时,所制得样品中的氧化铝晶体的晶粒尺寸约为 81.3 nm,其晶粒尺寸先增大,后减小,再增大。

图 7 为 Al 粉和玻璃粉体在 1 000 °C 下分别保温 30 min、60 min、90 min 和 120 min 所制得的样品的 SEM 图像。由图 7(a) 可以知,30 min 保温条件下的晶粒以堆积态分布,分布较不均匀,晶粒尺



(a) 2θ 的范围: $15^{\circ} \sim 70^{\circ}$ (b) 2θ 的范围: $34.0^{\circ} \sim 36.0^{\circ}$

图 5 1 000 °C 下分别保温 30 min、60 min、90 min、120 min 后制得样品 XRD 图谱

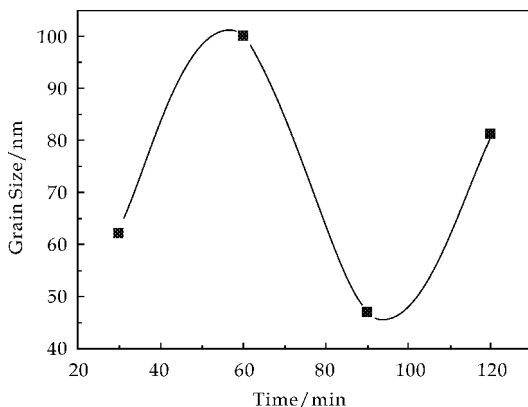
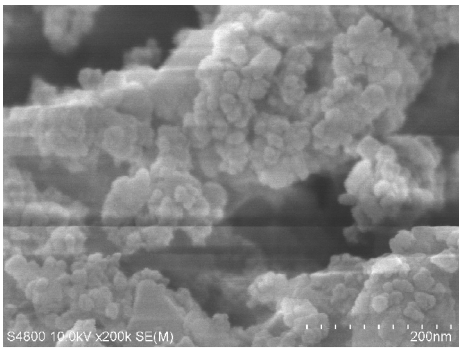


图 6 样品晶粒尺寸随保温时间的变化图

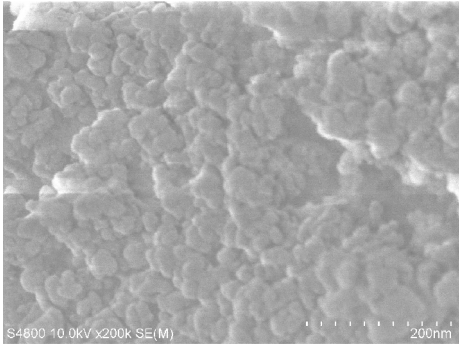
寸在 50 nm 左右,其中有较少大晶粒达到 100 nm 左右,但是板状形貌不明显,可以发现极少数晶粒以板状的形貌存在;由图 7(b) 可以看出,保温 60 min 所制得的晶粒以层状的堆积态分布,分布均匀,晶粒尺寸在 70 nm 左右,板状形貌较为明显;由图 7(c) 可知,保温 90 min 所制得的晶粒尺寸在 50 nm 左右,晶粒分布较不均匀,同样在局部区域发现竖立的板状晶粒存在;由图 7(d) 可知,保温 120 min 时间下制备的样品的晶粒尺寸在 60 nm 左右,颗粒分布较不均匀,由图中竖立状态的板状晶粒可知其厚度大概在 10 nm。

从上述分析可知,Al 粉和玻璃粉体在 1 000 °C 下热处理后,随着保温时间的推移,样品的晶粒尺寸先增大再减小。分析其原因可能是:粉体在加热过程中,随着时间的推移,大晶粒较为分散,小晶粒开始熔融,当小晶粒完全熔入大晶粒后,晶粒尺寸就会较熔融前变大,当小晶粒未完全熔入大晶粒时,在 FE-SEM 图像上就会表现出大晶粒上的小颗粒的晶粒尺寸呈现出减小的趋势。故若合成小尺

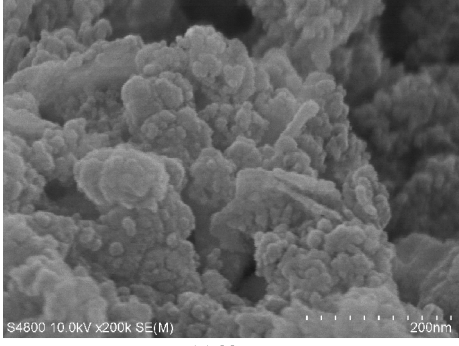
寸的板状氧化铝晶体,应当注意把握保温时间,以促成小尺寸晶粒的生成。



(a) 30 min



(b) 60 min



(c) 90 min



(d) 120 min

图 7 1 000 °C 条件下不同保温时间所得样品的 SEM 图像

3 结论

本文采用无定形热法,制备出了板状 α - Al_2O_3 晶体,采用 XRD 对所制备样品的物相进行鉴定,采用 FE-SEM 方法对所制备样品的表面形貌进行

观测,并对测试结果加以分析,从而得出以下 3 点结论:

- (1)采用无定形热法,即对玻璃粉与铝粉的混合物进行高温处理,可以合成氧化铝晶体,其板状形貌明显。
- (2)通过无定型热法制备板状氧化铝过程中,随着反应加热温度的提高,晶体粒径呈增大趋势。
- (3)通过无定型热法制备板状氧化铝过程中,随着保温时间的延长,样品的晶粒尺寸先增大后减小,随后再增大。

参考文献

[1] C. L. Yu, X. F. Wang, H. T. Jang, et al. Novel method for sub-microsized α - Al_2O_3 platelets[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2008, 26(3): 15-19.

[2] W. L. Wang, J. Q. Bi, Y. Q. Qi, et al. Preparation of micrometer-sized α - Al_2O_3 platelets by thermal decomposition of AACH [J]. Power Technology, 2010, 201: 273-276.

[3] L. H. Zhu, Q. W. Huang. Morphology control of α - Al_2O_3 platelets by molten salt synthesis[J]. Ceramics International, 2011, 37: 249-255.

[4] 王 晶, 康 健. 板状 α - Al_2O_3 制备过程中的影响因素[J]. 大连交通大学学报, 2008, 29(4): 60-63.

[5] C. L. Yu, X. Hao, H. T. Jiang, et al. Novel temperature dependent process for α - Al_2O_3 platelets [J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 182-183: 104-109.

[6] A. Kebbede, J. Parai, A. H. Carim. Anisotropic grain growth in α - Al_2O_3 with SiO_2 and TiO_2 additions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(11): 2 845-2 851.

[7] R. F. Hill, R. Danzer. Synthesis of aluminum oxide platelets[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84 (3): 514-520.

[8] Y. Q. Wu, Y. F. Zhang, G. Pezzotti. Influence of AlF_3 and ZnF_2 on the phase transformation of gamma to alpha alumina[J]. Materials Letters, 2002, 52(2): 366-369.

[9] H. I. Hsiang. Synthesis of α -alumina hexagonal platelets using a mixture of boehmite and potassium sulfate[J]. Commun American Ceramic Society, 2007, 90(12): 4 070-4 072.

[10] 张倩影, 朱丽慧, 刘 伟, 等. 添加剂在熔盐法合成片状 α - Al_2O_3 中的作用[J]. 材料研究学报, 2008, 22(2): 205-207.

[11] L. H. Zhu, R. R. Tu, Q. W. Huang. Molten salt synthesis of α - Al_2O_3 platelets using NaAlO_2 as raw material[J]. Ceramics International, 2012, 38: 901-908.

[12] X. H. Jin, L. Gao. Size control of α - Al_2O_3 platelets synthesized in molten Na_2SO_4 flux[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(4): 533.

[13] 张 静, 林 璋, 陈达贵, 等. 纳米晶取向结合的一类分子反应生长动力学[C]//中国科协第四届优秀博士生学术年会论文集(下册). 北京: 中国科学技术协会出版社, 2007: 623-631.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0034-04

水热前驱体组成对 CoTiO_3 微晶结构的影响

卢 靖, 刘振阳, 王 静, 费 杰

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:以三氯化钛溶液、乙酸钴为主要原料,水热法制备 CoTiO_3 微晶,系统研究前驱物 pH 值及引入不同模板剂(聚乙烯醇 PVA、羧甲基纤维素 CMC、聚乙二醇 PEG、乙二胺四乙酸 EDTA)对产物结构的影响.采用 X 射线衍射(XRD)表征微晶的物相组成,环境扫描电子显微镜(SEM)表征微晶的形貌.结果显示:弱碱性前驱体可制备出 CoTiO_3 微晶,当 pH 值为 8.0~9.0 时,产物结晶性高且不含杂质,显现出六边形片状结构.模板剂的加入促使晶粒长大,以 CMC 为模板剂时效果最明显;此外模板剂还会影响产物的形貌,当 PEG 或者 EDTA 为模板剂时,可导致棒状、多面体形貌颗粒产生.当模板剂为 PVA 时, CoTiO_3 微晶形貌基本不变,尺寸有所增大.

关键词:钛酸钴; 前驱体; 模板剂; 结构

中图法分类号:TQ174

文献标识码:A

Effects of precursor composition on the structure of CoTiO_3 microcrystalline prepared by hydrothermal process

LU Jing, LIU Zhen-yang, WANG Jing, FEI Jie

(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: CoTiO_3 microcrystallines were prepared by hydrothermal processing with TiCl_3 and $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The effects of precursor pH and introducing templating agents (PVA, CMC, PEG and EDTA) into precursor on the crystal structure were discussed. The phase composition and morphology of microcrystallines were characterized by XRD and SEM, respectively. The results show that CoTiO_3 microcrystalline can be obtained from the weak alkaline precursor. The pH range at 8.0~9.0 is better for crystallization and purity of CoTiO_3 , which shows the hexagonal flake shape. The granularity of CoTiO_3 is increased with the introduction of all kinds of templating agents, especially CMC. PEG and EDTA also affect the grain morphology, which results in rod-like or polyhedral particles to appear. When the templating agent is PVA, CoTiO_3 microcrystalline morphology is unchanged, but the size is increased.

Key words: CoTiO_3 ; precursor; templating agent; structure

* 收稿日期:2013-05-08

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JQ6010);陕西省教育厅自然科学研究计划项目(2013JK0935);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-11);陕西科技大学校级自选科研项目(ZX11-12)

作者简介:卢 靖(1981—),女,陕西咸阳人,讲师,博士,研究方向:纳米材料及功能薄膜

0 引言

钛酸钴(CoTiO₃)属于三方晶系、钛铁矿晶型,其晶体结构由刚玉(Al₂O₃)衍生而来,Co²⁺和 Ti⁴⁺分别置换刚玉结构中的 Al³⁺,且 Co 层和 Ti 层交替排列形成菱面体晶粒^[1,2]. CoTiO₃ 微晶具有优良的机械性能、热稳定性、敏感性、弱磁性、弱半导体性,高 Q 值,低介电常数、先进的声光电光等性能,是一种新型无机功能材料^[3].

目前 CoTiO₃ 微晶的制备方法主要有:固相合成法^[4]、沉淀法^[5]、溶胶-凝胶法^[6],水热法等,其中水热法具有工艺简单、产物结构多样、反应效率高等优点. Cheng-gao 等人以酞酸丁酯,六水硝酸钴,环己烷和聚氧乙烯脂肪醇为原料,配制成碱性溶胶随后进行水热处理,得到了六角孔结构的钛氧化合物^[7]. Nakamura 研究小组采用水热法,成功制备出粒径约 1 μm 六边形片状 CoTiO₃ 粉体^[8]. 从上述研究可以看出,不同原料及工艺条件对产物的结构影响显著. 本研究拟在水热制备工艺基础上,重点研究前驱体组成及状态对 CoTiO₃ 微晶结构的影响. 具体讨论前驱体 pH 值,模板剂聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)、羧甲基纤维素(CMC)、乙二胺四乙酸(EDTA)对产物组成和形貌的影响.

1 实验

1.1 配置前驱体及水热制备 CoTiO₃ 微晶

以分析纯的四水合醋酸钴[Co(CH₃COO)₂ · 4H₂O], 三氯化钛-盐酸溶液[TiCl₃-HCl]为原料,去离子水为介质,配置 Ti : Co 摩尔比为 1, [Ti³⁺] = [Co²⁺] = 0.05 mol/L 的前驱体溶液,用分析纯氨水[NH₃ · H₂O]调节前驱体溶液,控制前驱体 pH 值为 8.0~10.0. 随后向混合溶液中加入模板剂,本实验选择的 4 种模板剂分别是:聚乙烯醇(PVA),聚乙二醇(PEG),羧甲基纤维素(CMC)和乙二胺四乙酸(EDTA). 模板剂的加入量为: Ti³⁺ : Co²⁺ : 模板剂(摩尔比) = 3 : 3 : 1.

按 67% 的填充比将配置好的前驱体转移到反应釜中,280 ℃ 下反应 24 h. 待反应结束后随炉冷却至室温,取出反应釜,粉体通过离心分离,分别用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,最后在电热鼓风干燥箱中 80 ℃ 下干燥 8 h 即得到产物.

1.2 产物的表征

用 D/max2200PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测定微晶的物相组成, Cu Kα1

射线波长 λ = 0.154 056 nm; 用 Quanta 200 型扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观察微晶的微观形貌和显微结构.

2 结果与讨论

2.1 前驱液 pH 值对粉体结构的影响

图 1 为不同 pH 前驱体所制备 CoTiO₃ 微晶的 XRD 图谱. 从图中可以看出在实验设定的 pH 范围内反应都能生成 CoTiO₃ 相,但其纯度和结晶性受到 pH 值的影响. 当 pH 为 8.0 和 8.5 时,粉体的衍射峰强且尖锐,与 CoTiO₃ 标准卡片(JCPDS:15-0866)相一致. 随着 pH 值的增大,衍射峰强度逐渐减弱,且在 pH > 9.5 后出现了 CoTi₂O₅ 杂相,继续增加 pH 值至 10.0 以上,杂相含量升高,粉体纯度和结晶性均降低.

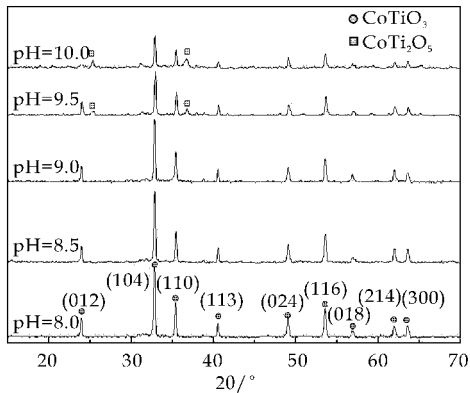


图 1 不同 pH 值前驱体所制备粉体的 XRD 图

图 2 为不同 pH 值前驱体所制备粉体的 SEM 图. 前驱体 pH 为 8.0 时,产物粒度小且分布均匀,呈现出六边形片状形貌,平均粒径为 500 nm. 当 pH 为 9.0 时,产物粒度略有减小,粉体由片状结构转变为类似于球状的多面体形貌. 当前驱体 pH 为 10.0 时,产物中晶粒数量明显减少,而连续相增加,这与 XRD 所反映的产物结晶性变差相一致.

前驱体的 pH 值主要通过影响初始粒子的组成及其聚集生长方式来改变产物的微观结构. 当前驱体碱性较弱时,有利于晶核的产生和生长,反应可充分进行从而制备出结晶性高的均匀晶粒. 当前驱体 pH 值增至 9.0 时,反应物粒子浓度下降,成核后溶液中出现溶质的质量亏损,加之固液界面双电层在一定程度上阻碍了粒子的聚集,生长和聚集速度变慢,粒子的生长以分子添加方式为主,结果是粒子体向生长粒度小且分布均匀. 继续增加溶液 pH 值可能改变了初始粒子的组成,故产物中出现杂质,且 CoTiO₃ 的晶化程度降低.

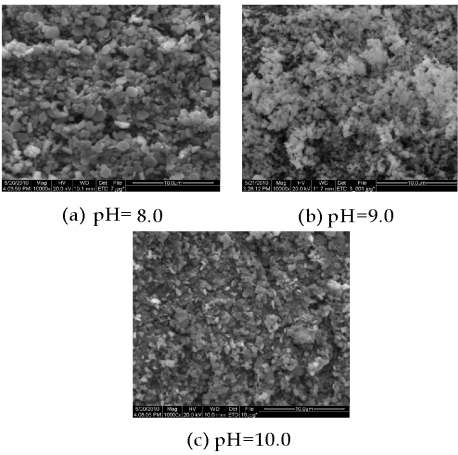


图 2 不同 pH 值前驱体所制备粉体的 SEM 图

2.2 模板剂对粉体结构的影响

图 3 是前驱体中加入 4 种模板剂所制备样品的 XRD 图谱. 由图可知,使用模板剂之后能够制备出 CoTiO_3 , 其中 PVA 和 CMC 的加入未改变 CoTiO_3 的物相组成,而 PEG 和 EDTA 的加入给产物中引入了杂质 NH_4Cl ,分析原因是模板剂降低了无机离子在溶液中的溶解度,促使溶液中 NH_4Cl 析出. PVA 为模板剂时产物的衍射峰强度比未加模板剂的 CoTiO_3 粉体强度略大,而 CMC 为模板剂的产物衍射峰强度则明显减弱,说明 CMC 降低了粉体的结晶性. 前驱体中加入 PEG 或 EDTA 时,产物的主相是 CoTiO_3 ,其(104)晶面衍射峰强度很大,说明粉体沿 c 轴取向生长;同时(104)衍射峰向小角度飘移,这可能是加入模板剂改变了晶核生长环境和生长趋势,一定程度造成晶格畸变而产生应力的体现.

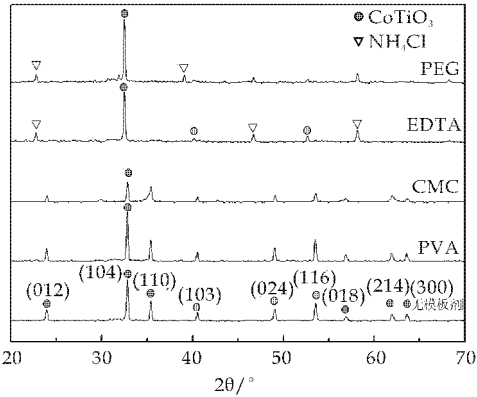


图 3 添加不同模板剂所制备样品的 XRD 图谱

图 4 是加入模板剂前后所制备微晶的 SEM 照片. 从图中可以看出 4 种模板剂的加入均促进了晶粒尺寸的长大,而不同类型的模板剂对产物形貌有不同的影响. PVA 为模板剂时,几乎没有改变

CoTiO_3 原有的形貌,粉体仍由六边形片状和少量菱面体型颗粒构成,粉体的分布非常均匀,但平均粒径从未加模板剂时的 500 nm 增至 2 μm . 当 CMC 为模板剂时,产物的结晶程度明显较低,片层状形貌特征更加明显且片层的尺寸很大,接近于 6 μm ,SEM 所反映出的形貌与 XRD 衍射峰特征相一致. PEG 和 EDTA 不但使产物的颗粒度增大,而且促进了粉体形貌的多样化,例如 PEG 为模板剂时,片状颗粒减少而多面体颗粒增多,甚至出现类似球形的形貌;EDTA 为模板剂所制备的粉体中出现较多短棒状颗粒. 多种不规则粉体形貌的出现,主要是由于模板剂促进了 CoTiO_3 沿(104)晶面取向生长,颗粒的体型生长概率增加,同时也和粉体中含杂质 NH_4Cl 有一定的关系.

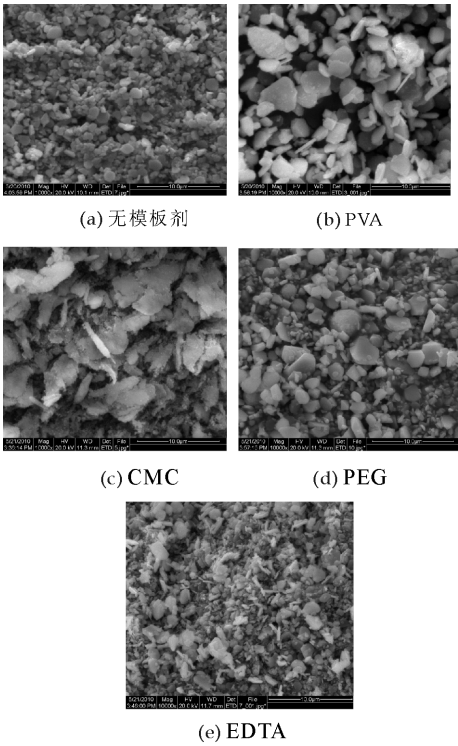


图 4 添加不同模板剂所制备粉体的 SEM 图

模板剂调控晶粒尺寸及形貌主要是通过改变晶体的有效半径. 首先,模板剂的分子量较大,当溶液中的粒子吸附于模板剂表面成核时,有效半径显著增加,晶粒尺寸也随之增大. 其次,模板剂是具有双亲结构的表面活性物质,它会改变各原子或离子间的静电作用力、溶液与晶核的界面状态等^[9,10],这些因素直接影响到成核微粒的沉积、生长方向,导致晶粒形貌差异;同时,添加适当品种和用量的模板剂对于形成分散性好,形状和大小均一的粒子有很大帮助.

3 结论

水热条件下制备钛酸钴微晶,前驱体的组成及状态对产物结构具有如下影响:

(1)前驱体 pH 值对 CoTiO_3 的纯度及形貌都有影响, pH 值在 8.0~9.0 范围内,可制备出结晶性高,六边形片状结构的 CoTiO_3 ,较大的碱性使 CoTiO_3 纯度和结晶性下降。

(2)前驱体中加入模板剂促使微晶粒度增大,同时影响其物相组成和微观形貌。当 PVA 为模板剂时,几乎没有改变 CoTiO_3 原有形貌;当 CMC 为模板剂时,得到较大尺寸的片层状结构;当 PEG 为模板剂时,片状颗粒减少,多面体颗粒增多;当 EDTA 为模板剂时,所制备的粉体中出现较多短棒状颗粒。

参考文献

- [1] Chiang Y M, Birnie D III, Kingery W D. Physical ceramics [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996: 34-35.
- [2] Baraton M I, Busca G, Prieto M C, et al. On the vibrational spectra and structure of FeCrO_3 and the ilmenite-type compounds CoTiO_3 and NiTiO_3 [J]. Journal of Solid

State Chemistry, 1994, 112(1): 9-14.

- [3] Zhou L, Zhang S Y, Cheng J C, et al. Optical absorptions of nanoscaled CoTiO_3 and NiTiO_3 [J]. Materials Science and Engineering B, 1997, 49(2): 117-122.
- [4] 高文元, 孙俊才. 机械力化学合成 CoTiO_3 纳米晶的研究 [J]. 功能材料, 2004, 35(6): 766-768.
- [5] Sharma Y K, Kharkwal M, Uma S, et al. Synthesis and characterization of titanates of the formula MTiO_3 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Cd) by co-precipitation of mixed metal oxalates [J]. Polyhedron, 2009, 28(3): 579-585.
- [6] Lin Y J, Chang Y H, Yang W D, et al. Synthesis and characterization of ilenite NiTiO_3 and CoTiO_3 prepared by a modified pechini method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(8): 789-794.
- [7] Sun C G, Tao L, Liang H J, et al. Preparation and characterization of hexagonal mesoporous titanium-cobalt oxides [J]. Materials Letters, 2006, 60(17-18): 2 115-2 118.
- [8] NAKAMURA T. Cobalt titanate particles and process for producing the same [P]. EP Patent: 0465075A1, 1991-6-24.
- [9] Yu J G, Lei M, Cheng B, et al. Effects of PAA additive and temperature on morphology of calcium carbonate particles [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(3): 681-689.
- [10] Aleksandra S. Influence of the surfactant nature on the calcium carbonate synthesis in water-in-oil emulsion [J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(4): 1 129-1 135.
- [8] D. Wang, T. Kako, J. Ye. Efficient photocatalytic decomposition of acetaldehyde over a solid-solution perovskite ($\text{Ag}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}$)($\text{Nb}_{0.75}\text{Ti}_{0.25}$) O_3 under visible-light irradiation [J]. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(9): 2 724-2 725.
- [9] X. Wang, X. Fu, M. Antonietti, et al. Metal-containing carbon nitride compounds; a new functional organic-metal hybrid material [J]. Adv. Mater., 2009, 21(16): 1 609-1 612.
- [10] R. Asahi, T. Morikawa, K. Aoki, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides [J]. Science, 2001, 293(5 528): 269-271.
- [11] D. Wang, Z. Zou, J. Ye. Photophysical and photocatalytic properties of a new series of visible-light-driven photocatalysts $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$) [J]. Chem. Mater., 2005, 17(20): 5 177-5 182.
- [12] G. Li, D. Wang, J. Ye, et al. Enhancement of visible-light photocatalytic activity of $\text{Ag}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{NbO}_3$ modified by a platinum complex [J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(51): 20 329-20 333.
- [13] S. Lepore, D. Mondal, Y. Li, et al. Stereoretentive halogenations and azidations with titanium(IV) enabled by chelating leaving groups [J]. Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47(39): 1-5.
- [14] Z. G. Yi, J. H. Ye, N. Kikugawa, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation [J]. Nature Materials, 2010, 9(7): 559-564.
- [15] Y. P. Bi, S. X. Ouyang, N. Umezawa, et al. Facet effect of single-crystalline Ag_3PO_4 sub-microcrystals on photocatalytic properties [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(17): 6 490-6 492.
- [16] Y. P. Bi, H. Y. Hu, S. X. Ouyang, et al. Photocatalytic and photoelectric properties of cubic Ag_3PO_4 submicrocrystals with sharp corners and edges [J]. Chem. Commun., 2012, 48(31): 3 748-3 750.
- [17] J. R. Xiao, T. Y. Peng, R. Li, et al. Preparation, phase transformation and photocatalytic activities of cerium-doped mesoporous titania nanoparticles [J]. Solid State Chemistry, 2006, 179(4): 1 161-1 170.
- [18] Q. H. Liang, W. J. Ma, Y. Shi, et al. Hierarchical Ag_3PO_4 porous microcubes with enhanced photocatalytic properties synthesized with the assistance of trisodium citrate [J]. CrystEngComm, 2012, 14(8): 2 966-2 973.
- [19] X. G. Ma, B. Lu, D. Li, et al. Origin of photocatalytic activation of silver orthophosphate from first-principles [J]. the Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(11): 4 680-4 687.
- [20] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, et al. Electrical and optical properties of TiO_2 anatase thin films [J]. Journal of Applied Physics, 1994, 75(4): 2 042-2 047.
- [21] M. Ge, N. Zhu, Y. P. Zhao, et al. Sunlight-assisted degradation of dye pollutants in Ag_3PO_4 suspension [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(14): 5 167-5 173.

(上接第 28 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0038-04

非平面胶体晶体的制备及表征

伍媛婷, 王秀峰, 胡超超, 杨 阳, 刘泽辉

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:利用平面和非平面基底,采用垂直沉积法制备了 SiO_2 胶体晶体,采用 X 射线衍射分析仪(XRD)对颗粒的晶型进行表征,通过扫描电子显微镜(SEM)对粉体的形貌及胶体晶体的结构和排列方式进行测试分析.研究曲面的内径大小及双曲面基底的间距大小对结构的影响规律,对曲面胶体晶体的生长过程进行探讨.结果表明曲面基底有利于胶体晶体结构的有序生长,在适当的双曲面基底间距下,双曲面上所生长的胶体晶体具有更加紧密的结构.

关键词:胶体晶体;二氧化硅;自组装;非平面

中图法分类号:TQ127.2

文献标识码:A

Preparation and characterization of colloidal crystals on non-planar substrate

WU Yuan-ting, WANG Xiu-feng, HU Chao-chao, YANG Yang, LIU Ze-hui

(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Colloidal crystals were fabricated by the vertical deposition method on planar and non-planar substrates. The crystal form was characterized by X-ray diffraction (XRD). The micromorphology of silica powders and colloidal crystals was characterized by scanning electron microscope (SEM). The effects of inner diameter of non-planar substrates and spacing between two substrates on the structure of colloidal crystals were discussed. The formation of colloidal crystals on non-planar substrates was studied. The results show that more ordered structure can be obtained with the use of non-planar substrates. With proper spacing between two substrates, the more close-packed structure can be synthesized.

Key words: colloidal crystal; silica; self-assembly; non-planar

0 引言

光子晶体^[1,2]是利用具有不同介电常数或折射率的介质材料,在一维、二维或是三维方向上呈特定的周期性有序排列结构,对特定波长的光具有选择性抑制或调制作用的一种超材料.目前光子晶

体的制备方法主要包括精细加工法^[3,4]和自组合法^[5-7],其中自组合法以其工艺设备简单、周期短、成本低而备受关注.采用自组合法制备光子晶体时,通常采用 SiO_2 胶体球或聚合物胶体球在平面基底上进行自组装,所得胶体晶体结构通常为面心立方结构,且平行于基片表面为(111)面的六方排

* 收稿日期:2013-05-05

基金项目:陕西省自然科学基金项目(2010JQ6006);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-03);陕西科技大学资助申报国家基金项目(2012SB010);大学生创新创业训练计划项目(XJ201201003)

作者简介:伍媛婷(1981—),女,江西南康人,讲师,博士,研究方向:超材料及纳米材料

列结构^[8,9],将胶体晶体在非平面基底上进行组装以获得周期性有序结构方面的研究较少^[10,11],限制了其在光纤通信等方面的应用。

本文采用平面和非平面基底,利用垂直沉积法,结合双基底工艺制备 SiO₂ 胶体晶体,比较了平面和非平面基底所得胶体晶体排列和缺陷的区别,研究了非平面内径大小对胶体晶体排列和缺陷的影响,探索了双基底工艺对 SiO₂ 胶体晶体的影响。

1 实验

1.1 胶体球的制备

采用 Stöber 方法^[12] 制备 SiO₂ 胶体球. 将 5 mL 氨水(分析纯,25 %)加入 5 mL 去离子水和 25 mL 无水乙醇(分析纯)中配置溶液 A,2.5 mL TEOS(分析纯)溶于 25 mL 无水乙醇中配置溶液 B,将溶液 A 和溶液 B 分别搅拌 20 min,再将溶液 A 一次性加入溶液 B 中,继续搅拌反应 22 h,经离心洗涤、60 °C 干燥后即获得二氧化硅胶体球。

1.2 胶体晶体的制备

玻璃片、玻璃管及玻璃棒在使用前用浓硫酸(98 %)和过氧化氢(30 %)的混合溶液(体积比为 7 : 3)煮沸 10 min,静置 12 h,再经去离子水漂洗后在氮气流下干燥备用。

表 1 实验转化率因素极差分析

样品	因素		
	玻璃管外径 /cm	玻璃管内径 /cm	玻璃棒直径 /cm
1 #	1.000	0.796	—
2 #	0.722	0.570	—
3 #	1.000	0.796	0.532
4 #	0.722	0.570	0.414

* “—”表示未使用玻璃棒,即采用单基底。

量取一定量的二氧化硅胶体球,加入无水乙醇中超声分散 2 h 配置成质量分数为 1% 的二氧化硅胶体溶液. 将处理过的玻璃片、玻璃管(或玻璃管套玻璃棒)垂直置于悬浮液中,在 40 °C 真空烘箱中静置两天即获得 SiO₂ 胶体晶体. 除以玻璃片(平面)为基底的样品外,其他非平面基底的具体尺寸如表 1 所示,其中 1 # 和 2 # 样品中基底采用非平面(玻璃管)单基底(称为曲面样品),3 # 和 4 # 样品中采用非平面(玻璃管套玻璃棒)双基底(称为双曲面样品)。

1.3 表征手段

采用日本理学 D/max 2200PC 型 X 射线衍射分析仪测定所合成 SiO₂ 颗粒的结晶形态;用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6700F 和 JSM-6390)观察

粉体形貌及胶体晶体的排列方式和缺陷,其中非平面单基底(或双基底)所得膜材料的制样为:将玻璃管击破,取其一片将其外曲面与导电胶相切粘贴,垂直于曲面外切线的方向观察内曲面中生长胶体晶体的排列。

2 结果与讨论

2.1 胶体球的表征

图 1 为所得 SiO₂ 粉体的 XRD 图谱和 SEM 照片. 由图可知所得粉体在 2θ 为 22~23 °处出现一较宽的衍射峰,并未出现尖锐的衍射峰,说明所得 SiO₂ 粉体为非晶态。

所得 SiO₂ 粉体的 SEM 照片如图 2 所示,可以看出所得 SiO₂ 粉体均为球体颗粒,球体圆度好,单分散性好,粒径分布均匀,粒径约为 238 nm,适合于光子晶体的制备。

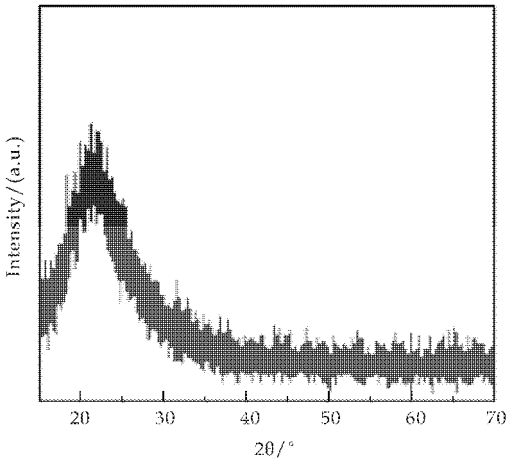


图 1 SiO₂ 粉体的 XRD 图谱

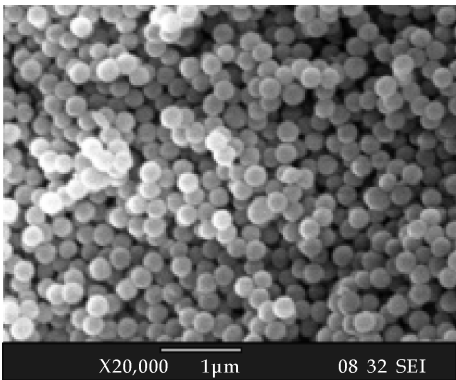


图 2 SiO₂ 粉体的 SEM 照片

2.2 非平面对胶体晶体的影响

图 3 是平面和曲面基底上所得 SiO₂ 胶体晶体的 SEM 照片. 可以看出,平面和曲面 SiO₂ 胶体晶体均呈现出密堆积结构,平行于基片表面为六方排

列结构,但是不同的基底其紧密程度和缺陷多少有所不同.其中,平面基底所得 SiO_2 胶体晶体周期性排列的有序性较差,结构松散,胶体球之间的间隙较大,缺陷较多.相比于平面胶体晶体,曲面基底管内壁所生长的 SiO_2 胶体晶体具有更好的排列有序性,缺陷明显减少.当曲面的管内径为 0.796 cm 时(1#样品),所得 SiO_2 胶体晶体排列结构虽然比平面 SiO_2 胶体晶体排列更加有序,但是结构仍不够紧密,也存在较多的点缺陷和线缺陷;当曲面管内径减小为 0.570 cm 时(2#样品),所得 SiO_2 胶体晶体的排列比 1#样品更紧密,有序性更好,虽然局部存在点缺陷,但缺陷明显减少.

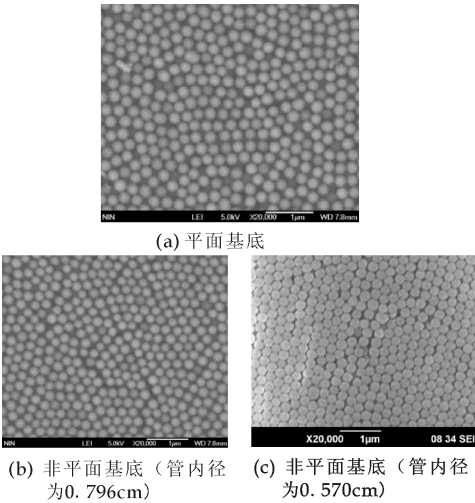


图 3 SiO_2 胶体晶体的 SEM 照片

2.3 双基底非平面对胶体晶体的影响

双曲面所制备的胶体晶体的 SEM 照片如图 4 和图 5 所示,其中图 4 为采用内径为双曲面基底间距为 0.132 时所制备的 SiO_2 胶体晶体(3#样品),图 5 为采用双曲面基底间距为 0.078 cm 时所得的 SiO_2 胶体晶体(4#样品).可以看出,当双曲面间距较大时,可获得有序六方密堆积结构,平行于基底的表面呈现六方排列方式;当双曲面间距减小至 0.078 cm 时, SiO_2 胶体球并未呈现出周期性有序排列结构,也未发现局部的有序性结构.由于双曲面使毛细管力增强,双曲面间距越小,则毛细管力越大,过大的毛细管力破坏了胶体球进入晶格的平衡过程,另一方面,实验发现在抽真空的过程中,当双基底间距较小时,双基底间隙中的悬浮液将发生跳动现象,液面超越原烧杯中悬浮液的液面,破坏了悬浮液的分散稳定性,悬浮液中胶体球的均匀分布也受到了破坏,因此,在整个组装过程中 SiO_2 胶体球无法获得周期性排列结构.

对比图 4 和图 3(b)可知,当采用相同尺寸的

玻璃管情况下,双曲面间距较大时,双曲面所得 SiO_2 胶体晶体比单曲面所得样品更加紧密有序,但也由于局部胶体球过于紧密排列,打破原六方排列方式,造成线缺陷的增多.

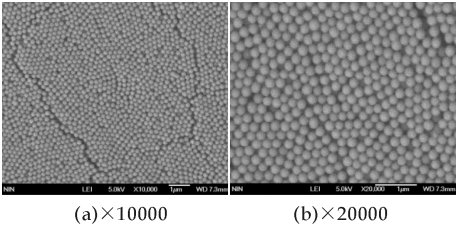


图 4 双基底间距为 0.132 cm 时所得非平面 SiO_2 胶体晶体的 SEM 照片

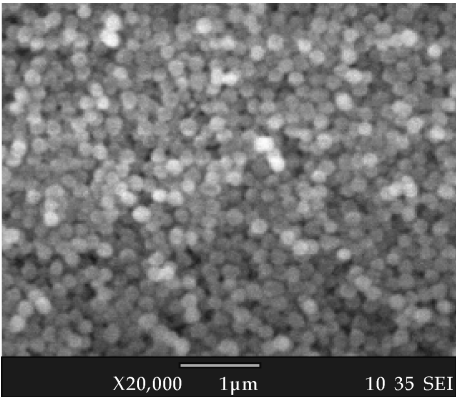


图 5 双基底间距为 0.078 cm 时所得非平面 SiO_2 胶体晶体的 SEM 照片

2.4 胶体晶体生长过程分析

在 SiO_2 胶体晶体的生长过程包括两个阶段:(1)胶体球由悬浮液迁移至液面与基底交界附近的晶格前沿处;(2)在毛细管力和胶体球间静电斥力的共同作用下,使新到达的胶体球并入晶格.而相比于平面基底,曲面基底在自组装过程中,其纵向各面的排列方式有所不同,作用力方面也强于平面基底自组装过程.

在平面和曲面基底上自组装胶体晶体的密堆排列方式如图 6 所示,平面基底上自组装胶体晶体时,可以看出由于基底不存在曲率,最底层(与基底相接触层)与表层相平行,因此各层的组装面积相等;而应用曲面基底进行胶体晶体的自组装时,由于玻璃管存在曲率,造成胶体晶体最底层的组装面积大于表层,因此迫使表层胶体球相互靠近,且曲面的管内径越小,所组装的胶体晶体的层数越多,其表层和底层的组装面积相差越大.另一方面,由于胶体球并未进行表面改性,胶体球之间的相互作用力不够大,则使用平面基底时,易造成结构的松散和缺陷的增多,此时若采用曲面基底,结合曲面

基底使胶体球相互靠近的作用,在曲面上所形成的胶体晶体排列更紧密有序,因此 1# 和 2# 样品均比平面基底组装胶体晶体的排列更紧密有序,且 2# 样品比 1# 样品有序性更高,即在相同条件下曲面的管内径越小,表层球的组装面积越小,胶体晶体排列越紧密,缺陷越少。

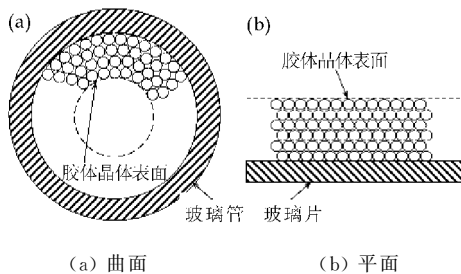


图 6 胶体晶体自组装排列图

当采用双曲面进行自组装时,不仅存在非平面基底使胶体球相互靠近的作用,同时在组装过程中可增强毛细管力作用,使胶体晶体结构更加致密,因此 3# 样品(图 4)相比于 1# 样品(图 3(b))具有更有序的排列结构。另一方面,由于本身曲面的应用已使结构更致密,此时使用双曲面,易造成胶体球之间间隙过小而造成挤压现象,使自组装所得二氧化硅胶体晶体中线缺陷增多。

根据 Bragg 定律可知胶体晶体的带隙中心的波长为:

$$\lambda = 2d_{(111)}(\epsilon_e - \cos^2\theta)^{1/2} \quad (1)$$

式中: $d_{(111)}$ 是(111)面的晶面间距(nm),对 fcc 结构而言 $d_{(111)} = 0.816D$ (D 为胶体球粒径); θ 是入射光与样品表面的夹角(在空气中); ϵ_e 是样品有效介电常数。 ϵ_e 与胶体球的空间占有率有关,胶体晶体越致密,空间占有率越大,则 ϵ_e 越大。胶体晶体中缺陷越多,周期性排列破坏程度越大,光子带隙越不明显。由此可见曲面基底有利于胶体晶体的周期性有序排列,从而有利于其光子带隙。

3 结束语

采用 Stöber 法制备了非晶态单分散 SiO_2 胶体球,用垂直沉积法在平面和曲面基底上制备出密堆积结构 SiO_2 胶体晶体,曲面基底上所得 SiO_2 胶体晶体比平面基底要更加紧密,缺陷更少,减小曲

面的管内径,可使 SiO_2 胶体晶体的排列更加紧密有序。当双曲面基底间距为 0.132 cm 时,采用双曲面所得 SiO_2 胶体晶体比同条件下单曲面所得胶体晶体排列更紧密,同时由于局部胶体球过于紧密排列而造成线缺陷的增多;当双曲面基底间距为 0.078 cm 时,无法获得周期性有序结构。

参考文献

- [1] B. Oliver. Assembly of hybrid photonic architectures from nanophotonic constituents [J]. Nature, 2011, 480: 193-199.
- [2] 万 勇,赵修松,蔡仲雨,等. 利用水平沉积法制作 PS 微球二元胶体薄膜及其它复杂结构 [J]. 人工晶体学报, 2011,40(5):1 295-1 298.
- [3] C. Acikgoz, M. A. Hempenius, J. Huskens, et al. Polymers in conventional and alternative lithography for the fabrication of nanostructures [J]. Eur. Polym. J., 2011, 47(11): 2 033-2 052.
- [4] X. Z. Ye, L. M. Qi. Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: controllable fabrication, assembly, and applications [J]. Nano Today, 2011, 6(6): 608-631.
- [5] 陈 鑫,孙志强,陈志民,等. 双基片垂直沉积法制备稳定的胶体晶体晶片 [J]. 科学通报, 2005, 50(4): 321-326.
- [6] 伍媛婷,王秀峰,李二元,等. 双尺寸胶体晶体的制备及其结构表征 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42(1): 42-46.
- [7] H. Fudouzi. Optical properties caused by periodical array structure with colloidal particles and their applications [J]. Adv. Powder Technol., 2009, 20(5): 502-508.
- [8] S. Cheng, Y. H. Yao, Z. Z. Gu. Fabrication of elastic colloidal crystal films from pure soft spheres [J]. Colloid Surface A, 2012, 402: 102-107.
- [9] J. X. He, M. Y. Cui, Y. Y. Zheng, et al. Self-assembly of modified silica nanospheres at the liquid/liquid interface [J]. Mater. Lett., 2010, 64(3): 463-465.
- [10] J. H. Moon, G. R. Yi, S. M. Yang. Fabrication of hollow colloidal crystal cylinders and their inverted polymeric replicas [J]. J. Colloid Interf. Sci., 2005, 287(1): 173-177.
- [11] 郭文华,王 鸣,刘 青,等. 光纤圆柱曲面基底胶体微球的自组装 [J]. 光学学报, 2010, 30(10): 2 869-2 873.
- [12] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range [J]. J. Colloid Interf. Sci., 1968, 26(1): 62-69.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0042-04

碳纤维增强纸基摩擦材料的研究现状及进展

费 杰, 王洪坤, 黄剑锋, 王文静, 杨 朝

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:纸基摩擦材料是一种多孔性湿式摩擦材料,因其具有良好的摩擦特性而广泛应用于车辆湿式离合器和制动器中。碳纤维具有摩擦系数稳定,耐磨性优异,机械强度高,化学稳定性良好等优点,作为增强体已经广泛应用于各类复合材料中,是纸基摩擦材料的理想增强纤维。综述了国内外碳纤维增强纸基摩擦材料的研究现状,着重论述了碳纤维增强纸基摩擦材料组分配方、摩擦磨损性能与机理等方面的研究进展,并展望了其发展趋势。

关键词:碳纤维; 纸基摩擦材料; 组分; 摩擦磨损性能

中图法分类号:TB332

文献标识码:A

Research advances of carbon fiber reinforced paper-based friction materials

FEI Jie, WANG Hong-kun, HUANG Jian-feng, WANG Wen-jing, YANG Zhao

(College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Paper-based friction material is a kind of porous wet friction materials which has been widely used in wet clutches and brakes of vehicles for its good friction properties. Due to the advantages of stable friction coefficient, excellent abrasion resistance, high mechanical strength and good chemical stability, carbon fiber has been widely used in various types of composite materials as reinforcement. And it will be the ideal reinforced fiber for paper-based friction materials. This paper briefly introduces the development of carbon fiber reinforced paper-based friction materials at home and abroad, and mainly focuses on the component, tribology properties and mechanism of the friction materials. Finally the development tendency of carbon fiber reinforced paper-based friction material was presented.

Key words: carbon fiber; paper-based friction material; component; tribology properties

0 引言

纸基摩擦材料是一种具有多孔性的湿式摩擦材料,主要应用于汽车自动变速器、差速器、扭矩管理器和同步器等湿式离合制动装置中^[1,2]。它具有

摩擦系数高、传扭能力强、制动平稳、使用寿命长以及结构可设计等突出优点。

常用的纸基摩擦材料增强纤维主要有碳纤维、矿物纤维和陶瓷纤维等。碳纤维具有摩擦系数稳定、机械强度高、耐磨性优异、稳定性好等优点,作

* 收稿日期:2013-03-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51102196);陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JQ6010);陕西省教育厅科研计划项目(12JK0460);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XS11-01);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-15);深圳大学深圳市特种功能材料重点实验室开放基金项目(T201111)

作者简介:费杰(1981—),男,河南太康人,讲师,博士,研究方向:摩擦材料和复合材料

为增强体已经广泛应用于各类复合材料中,是纸基摩擦材料的理想增强纤维。1997年,Dowell^[3]发明了一种碳纤维增强湿式摩擦材料,摩擦特性良好。20世纪九十年代初,我国开始出现有关纸基摩擦材料的研究报道^[4],然而涉及碳纤维作为纸基摩擦材料增强纤维的研究报道较少。直到2004年,傅业伟等^[5]发明了一种毫米级碳纤维增强纸基摩擦材料,该材料的起始分解温度和失重速率等耐热性能指标优良,摩擦系数稳定,耐磨性能优异。此后,费杰等^[6]研究了不同增强纤维对纸质摩擦材料性能的影响,实验证明,碳纤维增强纸基摩擦材料性能远优于纤维素纤维、芳纶纤维增强纸基摩擦材料。随着汽车工业的发展,国内学者对碳纤维增强纸基摩擦材料的研究十分关注,本文将阐述近十几年来碳纤维增强纸基摩擦材料的研究进展,并对其未来研究方向进行展望。

1 碳纤维增强纸基摩擦材料的组分研究

H. GAO等^[7]制备的纸基摩擦材料主要是由纤维素纤维、硬颗粒填料和树脂组成;Yoshitsugu Kimura等^[8]制备的纸基摩擦材料主要是由合成纤维(如纤维素、聚芳酰胺)、固体润滑剂和其他微粒(如石墨、二硫化钼、腰果粉、丙烯酸橡胶),通过热固性树脂浸渍后热压而成。而碳纤维增强纸基摩擦材料的主要成分为碳纤维、粘结剂、填料以及摩擦性能调节剂。在这些原材料的选择方面,国内外研究工作者一直进行研究探索,以期获得更为合适的材料组分。

1.1 粘结剂树脂

粘结剂的作用是将纸基摩擦材料各组分粘结在一起,为整个摩擦材料提供一定的机械性能与摩擦性能,是材料中载荷的传递媒介。酚醛树脂一直是纸基摩擦材料的主要粘结剂,但由于纯酚醛树脂具有耐热性差、脆性大、硬度高等缺点,目前研究人员主要采用改性酚醛树脂。常用的改性酚醛树脂包括腰果壳油改性酚醛树脂、硼改性酚醛树脂以及丁腈改性酚醛树脂等。另外,由于可以提高摩擦材料的弹性和动摩擦系数,硅酮树脂也是纸基摩擦材料使用较多的粘结剂,与酚醛树脂混用可以改善硅酮树脂导致摩擦材料分层和剪切强度过低的问题,制备的摩擦材料通常具有较高的摩擦稳定性和耐热性。胡健等^[9]研究了丁腈改性酚醛树脂含量对湿式纸基摩擦材料的摩擦学性能和微观特征的影响。结果表明,材料的孔隙率随树脂含量的增加而降低,当树脂含量为25%时,材料综合性能较高,摩擦因数的压力稳定性和转速稳定性较好,材料的摩擦力

矩曲线较为平稳,并且材料磨损后的微观特征也较好。本文作者等^[10]制备出4种不同腰果壳油改性酚醛树脂含量的碳纤维增强纸基摩擦材料,并对其摩擦磨损性能进行了研究,结果表明,在碳纤维增强纸基摩擦材料中,当改性酚醛树脂含量在35~40%时,样品具有高摩擦系数,良好的摩擦稳定性,良好的耐热性和合理的强度。由此可见,国内外对碳纤维增强纸基摩擦材料粘结剂的研究主要集中在对酚醛树脂的改性上,致使纸基摩擦材料粘结剂树脂品种过于单一。为了改善摩擦材料的柔韧性和耐热性,傅业伟等^[11]制备出了一种橡胶-树脂共混型碳纤维增强纸基摩擦材料,其具有纸基摩擦材料摩擦稳定、耐高温和耐磨损的基本特征,通过融入橡胶组分的高摩擦系数特征大大增加了这种橡胶-树脂共混纸基摩擦材料的动摩擦系数,并改善了它的弹性。

1.2 摩擦性能调节剂研究

摩擦性能调节剂对纸基摩擦材料的摩擦磨损性能起着重要的调节作用。本文作者等^[12]对不同石墨含量的碳纤维增强纸基摩擦材料进行了摩擦磨损性能的研究,发现随着石墨含量的增加,摩擦材料的摩擦稳定性增加;摩擦系数减小,磨损率降低;不含石墨含量的纸基摩擦材料的磨损面存在尺寸较大的磨粒且出现裂纹;随着石墨增加,摩擦面出现了润滑性能良好的润滑膜,一定程度上降低了材料的磨损率。张翔等^[13]研究了4种不同石墨粒度的碳纤维增强纸基摩擦材料的动摩擦系数、静摩擦系数、磨损率及表面形貌。结果表明:随着石墨粒度的降低,制动所需时间增加,摩擦力矩曲线中间部分比较平直;动、静摩擦系数降低,磨损率减小。同时,摩擦系数随着制动转速和压力的增大而减小。随着石墨粒度的减小,摩擦表面形成了润滑性能优异的固体润滑膜,有利于降低材料的磨损率。本文作者等^[14]研究了 Al_2O_3 含量对碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦学性能的影响,发现 Al_2O_3 含量对材料的气孔率影响较小,随着 Al_2O_3 含量的增大,摩擦材料制动稳定性增加,摩擦系数增大,磨损率升高。

1.3 碳纤维表面改性研究

碳纤维增强复合材料的综合性能不仅与基体相、增强相有关,更与两相的界面结合状态有密切联系。良好的结合界面能有效传递载荷,充分发挥碳纤维高模量、高强度的特性,提升碳纤维增强复合材料的力学性能。近年来通过对碳纤维表面进行改性处理,改善碳纤维与树脂基体之间的界面结合状态,充分发挥碳纤维优异的力学性能,一直是研

究的重点。目前常用的表面处理方法,主要是在碳纤维表面进行一系列物理化学反应,增加其极性基团的含量和微观形貌的复杂性,从而改善碳纤维与树脂基体的界面结合状态,实现提高复合材料整体力学性能的最终目的。

王赫等^[15]综述了液相氧化法、阳极氧化法、气相氧化法、表面涂层改性法、等离子体氧化法等碳纤维表面处理技术原理及进展,并详细论述了气液双效法复合表面处理技术,认为复合处理技术将会成为今后碳纤维表面处理技术的主要研究方向。Li等^[16]将碳纤维表面进行空气氧化处理和稀土溶液浸泡处理后,进行摩擦磨损实验。实验结果表明,用稀土溶液处理过后可以大大减少碳纤维增强聚酰亚胺复合材料的磨损率。碳纤维/聚酰亚胺复合物用稀土溶液处理过后有强烈的界面粘附作用和光滑的摩擦面,碳纤维和聚酰亚胺复合材料界面间增加了大量有机官能团,从而降低系数了磨损率和摩擦因数。由此可以看出,进行碳纤维表面改性处理可以有效改善碳纤维的摩擦磨损性能,这将是碳纤维增强纸基摩擦材料的一个重要研究方向。

2 碳纤维增强纸基摩擦材料的性能研究

2.1 理化性能

纸基摩擦材料的孔隙率、压缩回弹性以及剪切强度等对其整体性能有重要的影响,国内外学者对纸基摩擦材料的物理/力学性能进行了广泛的研究。

费杰,杨瑞丽等^[17,18]研究了孔隙率对碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响。试验结果表明,短切碳纤维能在酚醛树脂中均匀分散,相互链接,形成了大小不一的贯穿性气孔;随着气孔率的增大,摩擦力矩曲线趋于平稳,静摩擦系数减小,动摩擦系数增大,磨损率升高。

邓海金等^[19]研究了气孔率对混杂纤维增强纸基摩擦材料压缩回弹性和摩擦磨损性能的影响。结果表明:在相同载荷下,随着气孔率增大,材料的压缩率增大而回弹率减小,随着载荷增加,高气孔率材料的回弹率先显著增大,而后趋于平稳;在相同转速和压力下,气孔率越大,材料的摩擦系数越大,随着压力增大,气孔率高的材料摩擦系数逐渐减小,且不同气孔率材料的摩擦系数慢慢趋于一致;在连续循环制动时,高气孔率材料的摩擦系数逐渐减小并趋于稳定。这是由于在较高压力下,高气孔率材料的孔隙会引起塌陷,使其气孔率减小,从而影响材料的压缩回弹性和摩擦学性能。

2.2 摩擦磨损性能与机理研究

碳纤维增强纸基摩擦材料的摩擦磨损性能受材料组成、工况条件、润滑状态和温度等诸多因素影响,研究不同状态下的摩擦材料摩擦磨损性能显得尤为重要。

付业伟等^[20]研究了碳纤维含量与摩擦材料耐热性能和摩擦磨损性能的相关性,发现随着碳纤维含量的增加,摩擦材料的动摩擦系数呈增加趋势,静摩擦系数和体积磨损率呈减小趋势;当碳纤维含量 $\geq 10\%$ 时,相应的纸基摩擦材料的摩擦稳定性优异。

杨化龙等^[21]设计了 4 种油槽形式的碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦片,并进行了摩擦磨损性能研究。试验结果表明,油槽对碳纤维增强纸基摩擦材料的耐热性和制动性能有较大影响,不同油槽摩擦片的摩擦力矩曲线出现差异,增加表面接触面积可以有效提高摩擦材料制动负载能力,并且油槽在一定程度上提高了纸基摩擦片的动摩擦系数及稳定性,使得动、静摩擦系数更接近,从而表现出良好的摩擦性能,其中双圆弧槽纸基摩擦材料摩擦系数和制动稳定性最好。

费杰等^[22]研究发现,当工况条件(制动压力、润滑油流量、转速、油温)达到一定水平后,碳纤维增强纸基摩擦材料的动摩擦系数开始降低,制动稳定性变差,工况条件影响程度顺序为:制动压力 $>$ 润滑油流量 $>$ 转速 $>$ 油温。任远春^[23]等则研究了固化压力对碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦磨损性能的研究,指出孔隙率随固化压力增加而下降;动摩擦系数随制动压力的增加呈下降趋势;静/动摩擦系数比随制动压力的增加分布趋势较为复杂,较低的固化条件下,静/动摩擦系数比略有上升,而较高的固化压力使得静/动摩擦系数比有下降趋势;摩擦力矩曲线随固化压力升高有轻微翘起。

付业伟等^[24]研究了温度对碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦性能的影响。结果表明,在较低温度时,摩擦力矩曲线中间部分趋于平直,呈现两头略低、中间略高的形态,摩擦力矩曲线对称性好。随着摩擦片对偶盘温度升高,摩擦力矩曲线对称性变差,摩擦力矩曲线尾部翘起现象加重,且曲线尾部翘起趋势在高制动压力下更为显著。

费杰等^[25,26]制备出一种碳纤维增强纸基摩擦材料,研究了长时间连续制动条件下碳纤维增强纸基摩擦材料的摩擦磨损性能变化规律及样品的摩擦磨损行为。结果表明:随着制动次数的增加,摩擦系数减小,摩擦力矩曲线波动现象严重,由于摩擦表面形成了润滑性能良好的摩擦膜,所以磨损率大

幅度降低;摩擦表面粗糙度大幅度减小,材料磨损过程经历了从“跑合磨损”到“稳定磨损”的转变;材料在磨损过程中凸起逐渐被磨平,孔隙逐渐被填充,表现出疲劳磨损的特征;磨损后样品表层的热重曲线在 320 ℃~450 ℃之间出现了新的剧烈失重峰,表现为热磨损。

3 结束语

碳纤维增强纸基摩擦材料具有高温摩擦系数稳定,承载能量大、磨损小并且对对偶材料损伤小等一系列优点,是应用于重载工况条件下最理想的摩擦材料。国内外学者对碳纤维增强纸基摩擦材料的研究有了一定的进展,但不够系统和深入。今后的研究应该侧重于以下 4 个方面。

(1)研究新型碳纤维表面处理技术,并揭示其对碳纤维增强纸基摩擦材料的影响规律。

(2)研究碳纤维、粘结剂树脂和摩擦性能调节剂与摩擦材料性能之间的关系,揭示组分及其交互作用对性能的影响规律,建立摩擦磨损性能的综合评价体系,用来评价材料性能。

(3)研究材料内在性质和外界工况条件对碳纤维增强纸基摩擦材料湿式接合过程摩擦力矩曲线的影响规律。基于碳纤维增强纸基摩擦材料的性质和湿式接合过程的特点,确立合适的几何模型,采用数值模拟方法建立湿式接合过程中的模型,并与试验结果对比验证模型的科学有效性。

(4)研究不同磨损阶段材料摩擦磨损性能的变化规律,结合有关试验现象和微观形貌,考察样品形貌的变化规律,揭示碳纤维增强纸基摩擦材料的摩擦磨损机理,并采用元胞自动机法建立摩擦磨损模型。

参考文献

[1] Nyman P,Mäki R,Olsson R,et al. Influence of surface topography on friction characteristics in wet clutch applications[J]. Wear,2006,261(1):46-52.

[2] M. Ingram,J. Spikes,R. Watts. Contact properties of a wet clutch friction material[J]. Tribology International,2010,43(4): 815-821.

[3] Peter Stanhope Winckler, Ann Arbor. Carbon-based friction material for automotive continuous slip service[P]. USP:5662993,1997-09-02.

[4] 曹 洪,严浙生. 纸基摩擦材料的开发应用[J]. 非金属矿,1991,13(3):52-54.

[5] 付业伟,李贺军,李克智,等. 一种新型短切碳纤维增强纸基摩擦材料研究[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(6): 802-805.

[6] 费 杰,李贺军,付业伟,等. 增强纤维对纸基摩擦材料性能的影响[J]. 润滑与密封,2010,35(10):1-4.

[7] H. Gao,G. C. Barber,H. Chu. Friction characteristics of a paper-based friction material[J]. International Journal of Automotive Technology,2002,4(3):171-176.

[8] Yoshitsugu Kimura,Chikashi Otani. Contact and wear of paper-based friction materials for oil-immersed clutches-wear model for composite materials[J]. Tribology International,2005,38(11-12):943-950.

[9] 胡 健,梁 云,郑炽嵩,等. 树脂含量对湿式纸基摩擦材料性能的影响[J]. 机械工程材料,2006,30(11):39-42.

[10] Jie Fei, He-Jun Li, Ye-Wei Fu, et al. Effect of phenolic resin content on performance of carbon fiber reinforced paper-based friction material[J]. Wear,2010,269(7-8): 634-540.

[11] 李贺军,付业伟,齐乐华,等. 柔性纸基摩擦材料[P]. 中国专利:ZL200710017428. 7, 2009-02-15.

[12] 费 杰,李贺军,齐乐华,等. 石墨含量对纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报,2007,27(5):451-455.

[13] 张 翔,李克智,李贺军,等. 石墨粒度对纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 无机材料学报,2011,26(6):638-642.

[14] 费 杰,李贺军,齐乐华,等. Al₂O₃ 含量对碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 润滑与密封,2008,33(4):70-73.

[15] 王 赫,刘亚青,张 斌. 碳纤维表面处理技术的研究进展[J]. 合成纤维,2007,36(1):29-33.

[16] J. Li,X. H. Cheng. Friction and wear properties of surface-treated carbon fiber-reinforced thermoplastic polyimide composites under oil-lubricated condition[J]. Science Direct,2008,108(1):67-72.

[17] 李贺军,费 杰,齐乐华,等. 孔隙率对碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 无机材料学报,2007,22(6):1 159-1 164.

[18] 杨瑞丽,杨 振,付业伟. 影响碳纤维增强纸基摩擦材料孔隙率的因素研究[J]. 咸阳师范学院学报,2005,20(6): 26-29.

[19] 邓海金,李雪芹,李 明,等. 孔隙率对纸基摩擦材料的压缩回弹和摩擦磨损性能影响的研究[J]. 摩擦学学报,2007,27(6):544-549.

[20] 付业伟,李贺军,李克智,等. 碳纤维对纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报,2004,24(6):555-559.

[21] 杨化龙,齐乐华,付业伟,等. 油槽对碳纤维增强纸基摩擦片摩擦制动性能和耐热性的影响[J]. 机械科学与技术,2010,12(29):1 623-1 627.

[22] Jie Fei, He-Jun Li, Le-Hua Qi, et al. Carbon-fiber reinforced paper-based friction material: study on friction stability as a function of operating variables[J]. Journal of Tribology,2008,130(4):1-7.

[23] 任远春,李贺军,李克智. 固化压力对一种纸基摩擦材料摩擦性能的影响[J]. 复合材料学报,2007,24(4):118-122.

[24] 付业伟,李贺军,费 杰,等. 温度对碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报,2005,25(6): 583-587.

[25] 费 杰,李贺军,付业伟,等. 连续制动条件下碳纤维增强纸基摩擦材料摩擦磨损性能研究[J]. 无机材料学报,2010,25(4):344-348.

[26] 费 杰,李贺军,付业伟,等. 碳纤维增强纸基摩擦材料磨损机理研究[J]. 摩擦学学报,2011,31(6):540-545.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0046-05

丙烯酸酯共聚物/聚苯胺复合膜的制备及性能研究

邵 亮, 李强德, 冯 洁

(陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:本文以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯共聚物 P(MMA-co-BA)乳液为基体,采用原位乳液聚合法制备了透明导电丙烯酸酯共聚物/聚苯胺 (P(MMA-co-BA)/PANI)复合膜,对苯胺聚合工艺中引发剂的用量进行了探讨.使用紫外可见分光光度计对复合膜的透光性进行了分析,研究表明苯胺聚合工艺中引发剂用量为 1.61%时,复合膜的可见光透过率较佳,当引发剂用量过大时,使复合膜的可见光透过率下降,同时使复合膜的耐水性变差.使用高阻抗测量仪和热重分析仪对复合膜的表面电阻及热稳定性进行了研究,使用傅立叶红外分光光度计、扫描电子显微镜对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的结构进行了表征.

关键词:聚苯胺膜;透光率;甲基丙烯酸甲酯;丙烯酸丁酯

中图法分类号:TB332; TB34; TQ317

文献标识码:A

Preparation and characterization of hybrid film of acrylic resin and polyaniline

SHAO Liang, LI Qiang-de, FENG Jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: In this paper, methyl methacrylate and butyl acrylate copolymer (P(MMA-co-BA)) emulsion were used as the matrix to prepared the transparent and conductive composite films of P(MMA-co-BA)/polyaniline ((P(MMA-co-BA)/PANI)), the quantity of initiator when aniline polymerization was discussed. The transparency of P(MMA-co-BA)/PANI films were analysed by using UV-vis spectroscopy, the transmittance of visible light was better with initiator at a mass fraction of 1.61%, but the transparency and water resisting property were decreased with an excess of initiator. Moreover, the resulting composite films were characterized by using high impedance measuring instrument, fourier transform IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, and scanning electron microscopy.

Key words: polyaniline films; transmittance; methyl methacrylate; butyl acrylate

* 收稿日期:2013-04-18

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(12JK0466);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-25)

作者简介:邵 亮(1983—),男,辽宁兴城人,讲师,博士,研究方向:功能高分子复合材料

0 引言

聚苯胺被作为最具实际应用前景的导电聚合物之一,使得国内外相关研究人员对之进行了深入的研究.然而不容忽视,聚苯胺不溶于一般的有机溶剂、综合力学性能差以及流变性能不良的缺点导致其难于采用传统的成型加工方法进行加工,这就严重阻碍了它在各领域大规模的推广应用.所以,改进聚苯胺的加工性是促进其实用化的关键^[1-3].其中,行之有效的方法是与普通聚合物材料复合获得聚苯胺/聚合物导电材料.此类聚苯胺导电复合材料具有电导率在大范围内可调、易加工成型、力学性能较好及可制成透明导电薄膜等优点,引起了各国科研工作者的竞相研究^[4,5].

周光举等^[6]合成了聚苯胺/聚乙烯醇导电复合膜.讨论了聚合时间、电压、酸浓度、聚乙烯醇含量等因素对复合膜电致变色性的影响.冯涛等^[7]用乳液聚合法制备了导电聚乳酸/聚苯胺复合膜并对其进行了表征.探讨了复合膜的制备工艺对电导率的影响,并对复合膜的表面特征和结构进行了研究.Vieira 等^[8]制备了具有聚酯/PANI 复合膜,其中 PANI 组分呈现了纳米棒装结构,该复合膜可以用作 pH 传感器.

目前,透明导电薄膜主要是由金属薄膜或者氧化锡、氧化铟等半导体材料来制备,其电导率、透光率较高,但存在加工工艺复杂、耐摩擦、耐曲折性差、对湿气敏感、基片需要较好的耐热性及成本较高等不足.采用聚合物材料充当透明导电膜的母体材料,以聚苯胺作为导电组分,可有效地利用聚合物的可挠曲、耐冲击、质量轻、便于运输、易于大面积生产和设备投资少等优点,还可以克服只使用聚苯胺制成的薄膜存在的力学强度低与透明性差等缺点.有望使得聚合物基透明导电薄膜成为新一代功能高分子膜^[9-11].

本文以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸丁酯共聚物 P(MMA-co-BA)乳液为基体,采用原位乳液聚合法制备了透明导电丙烯酸酯共聚物/聚苯胺 (P(MMA-co-BA)/PANI)复合膜,研究了引发剂用量对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的透光性和导电性的影响,并对复合膜的结构、耐水性及热稳定性进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料及仪器

丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市河东区红岩

试剂厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;十二烷基磺酸钠(SDS),分析纯,郑州派尼化学试剂厂;过硫酸铵(APS),化学纯,天津市化学试剂二厂;苯胺(An),分析纯,天津市河东区红岩试剂厂.

傅立叶变换红外分光光度计(FTIR, Bruker V70,德国布鲁克);紫外可见分光光度计(UV-vis, TU-1900,北京普析);扫描电子显微镜(SEM, S-4300,日立公司);热重分析仪(TGA, TA-2050,美国 TA);高阻抗测量仪(MCP-HT450,日本三菱化学公司).

1.2 P(MMA-co-BA)乳液的制备

在三口烧瓶中加入 SDS 的水溶液,然后加入部分单体 MMA 和 BA 混合物(加入体积为 20 mL,单体摩尔比为 2 : 3),其中,SDS 的浓度为单体总量的 2%,搅拌均匀,升温至 75 ℃,缓慢滴加引发剂 APS 溶液(引发剂浓度为单体总量的 1%)及剩余单体的混合物(体积为 40 mL),待引发剂与单体混合溶液滴加完毕,继续反应 1.5 h,得到 P(MMA-co-BA)的乳液.

1.3 P(MMA-co-BA)/PANI 乳液的制备

将制备的 P(MMA-co-BA)乳液冷却至室温.在制备好的 P(MMA-co-BA)乳液中加入苯胺单体 50 μL,剧烈搅拌,然后缓慢滴加引发剂 APS 溶液(APS 用量为苯胺单体的 0.32~80.4%),待引发剂滴加完毕后,继续反应 32 h 至乳液呈均一稳定颜色,得到聚苯胺/聚丙烯酸酯(P(MMA-co-BA)/PANI)复合乳液.

1.4 透明聚苯胺复合膜的制备

称取一定量的 P(MMA-co-BA)/PANI 复合乳液至培养皿中,室温水平放置,待液体挥发完全,得到透明导电聚苯胺复合膜.所制备 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的样品编号及相应的苯胺聚合时引发剂用量如表 1 所示.

表 1 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的编号及苯胺聚合时引发剂的用量

编号	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
APS 用量/%	0.32	1.61	8.04	16.1	80.4

1.5 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的性能测试与结构表征

使用傅立叶变换红外分光光度计 FTIR,记录 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜样品的红外光谱

图,仪器的分辨率为 16 cm^{-1} ,扫描波数范围为 $4\,500\sim500\text{ cm}^{-1}$;使用 UV-vis 测试 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜样品的紫外可见透过和吸收光谱图,扫描波长范围为 $300\sim850\text{ nm}$;将 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜样品表面喷金,用 SEM 观察它们表面形貌的变化;称取 10 mg 左右的 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜样品,使用 TGA 进行热失重分析,升温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围 $30\sim550\text{ }^{\circ}\text{C}$;使用高阻抗测量仪对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜样品的表面电阻进行测试;将制备的 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜样品剪成 $1.5\text{ cm}\times1.5\text{ cm}$ 的小方块,称其质量 M_0 ,然后放入盛有一定量水的烧杯中进行吸水性测试,每间隔 12 h 测量样品质量 M ,由下式计算吸水率,测试周期为 120 h .

$$\text{吸水率} = \frac{M - M_0}{M_0} \times 100\%$$

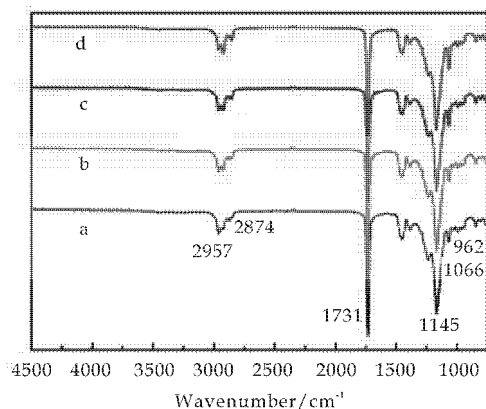
2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是 P(MMA-co-BA)和不同 APS 用量的 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的红外光谱图.在 $1\,731\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\,874\text{ cm}^{-1}$ 、和 $2\,957\text{ cm}^{-1}$ 出现 3 个特征峰,其为羰基、亚甲基和 C—H 键的伸缩振动峰,对应于丙烯酸树脂的特征峰^[12, 13].一般 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动波数比对称 C—H 伸缩振动波数要大;亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动是由两个 C—H 伸缩振动偶合得来的,而亚甲基 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动是由个 C—H 伸缩振动得来的,所以就不对称伸缩振动而言, $-\text{CH}_2-$ 的振动波数要比 $-\text{CH}-$ 的振动波数要大,相应于对称伸缩振动也是如此. 962 cm^{-1} 是苯环中 C—C 的伸缩振动峰; $1\,066\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{S}=\text{O}$ 伸缩振动峰; $1\,145\text{ cm}^{-1}$ 为醌环上的 C—H 弯曲振动峰,证明了掺杂态 PANI 的存在^[14, 15].

2.2 紫外可见光谱分析

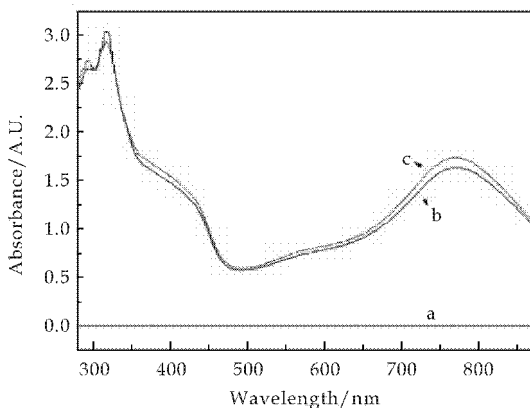
如图 2 中曲线 a 所示, P(MMA-co-BA)膜的紫外可见吸收光谱为一条直线,没有吸收峰.而 b、c 两曲线对应为 P(PMMA-BA)/PANI 复合膜,在 350 、 430 和 790 nm 处出现了掺杂态 PANI 的特征吸收峰,其中 350 nm 的吸收峰来自于苯环上 $\pi-\pi^*$ 的电子跃迁, 430 nm 处的吸收峰对应的为 PANI 骨架结构质子化,而 790 nm 处的吸收峰为极化子的分布带,印证了掺杂态 PANI 的存在^[16, 17].对比曲线 b 和 c,可以看出,这些特征峰没有发生明显



a: S-2; b: S-3; c: S-4; d: S-5

图 1 红外光谱分析

的相对移动,说明电子跃迁所需能量变化不大,从而导致电导率变化不甚明显,这与电性能的测试结果一致.



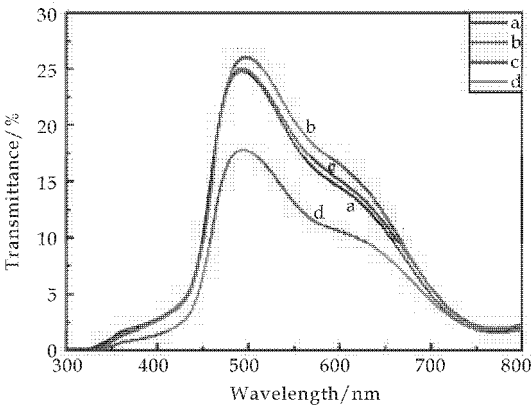
a: P(MMA-co-BA); b: S-2; c: S-4

图 2 P(MMA-co-BA)与 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的吸光度谱图

图 3 为 APS 用量对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜透光性的影响.从图 3 可以看, APS 的用量对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的透光性影响较大. APS 用量较小时,膜的透光性较好,且变化不大,可见光透过率可达 25% 以上,当 APS 用量过大时(S-5 试样),其透光性下降显著,分析其原因,可能是因为过量的 APS 在成膜时析出为晶体,而导致膜的透光性能变差,而晶体的析出已有 SEM 分析证明.

2.3 扫描电镜分析

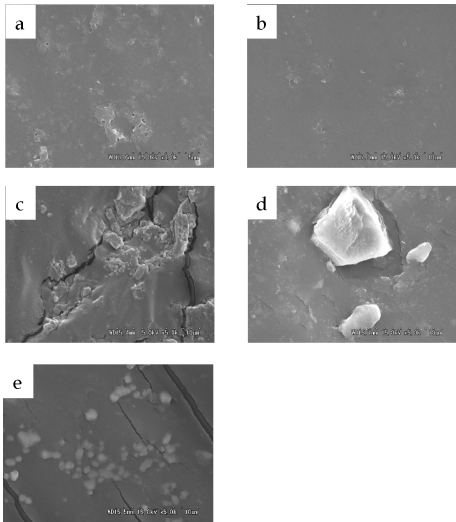
图 4 为 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的 SEM 照片,从图中 4 a 和 b 可以看出,当 APS 用量较少的时候,膜表面较为光滑,因此其具有较好的透光性能.随 APS 用量的增加,如图 4 c~e 所示,过量的 APS 析出明显,复合膜的表面呈现出较多



a: S-1; b: S-2; c: S-3; d: S-4

图 3 APS 用量对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜透光性的影响

的大块晶体,进而使得复合膜的透光性下降,这与 2.2 中紫外可见光谱的分析相一致.



(a) S-1 (b) S-2 (c) S-3 (d) S-4 (e) S-5

图 4 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的 SEM 照片

2.4 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的表面电阻

APS 的用量对透明导电聚苯胺复合膜表面电阻的影响如图 5 所示,从图 5 可以看出,在研究范围内,随 APS 量的增加,表面电阻有所降低,但降低幅度不大,由 $10^{12} \Omega$ 降至 $10^{11} \Omega$ 数量级,这与紫外可见吸收光谱的分析结果相一致.而当 APS 的用量超过 8.04%(S-3)时,膜的透光性下降显著,因而结合 2.2 中紫外可见分析的结果,若制备透光性和导电性均较好的 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜,苯胺聚合使用的 APS 的用量应该在 1.61~8.04%为宜.

2.5 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜吸水性的测试

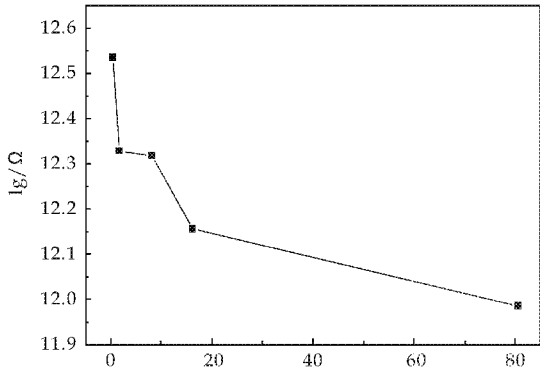
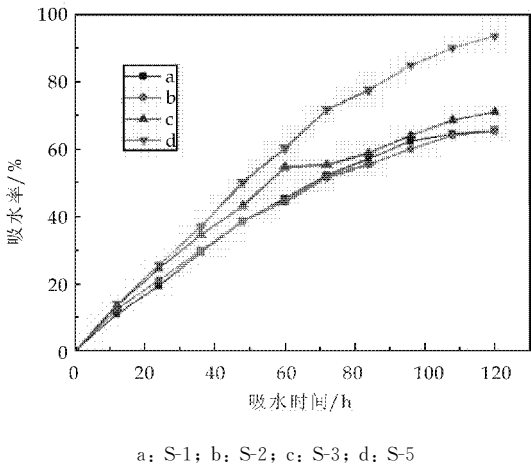


图 5 APS 用量对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜表面电阻的影响

为了对所制备的透明导电 P(MMA-BA)/PANI 复合膜的耐水性进行评价,对复合膜的吸水性进行测试,APS 用量对 P(MMA-BA)/PANI 复合膜吸水率的影响如图 6 所示,从图 6 中曲线可以看出,当 APS 用量较少时(如 S-1 和 S-2 试样),复合膜的吸水率相对较低,吸水 120 h 后,膜的吸水率在 60%左右趋于平稳.而当 APS 用量较大时(如 S-4 试样),复合膜的吸水率增加明显,在吸水 120 h 后,吸水率达 95%以上,且变化未趋于平稳,仍呈现上升趋势.这说明当 APS 用量较少时所制备的透明导电 P(MMA-BA)/PANI 复合膜(如 S-1 和 S-2 试样)的耐水性较佳.分析其原因,可能是由于随 APS 量的增加,膜材料中析出的 APS 晶体的量增加,而 APS 可以溶于水中,从而导致材料的吸水率增加明显,耐水性变差.



a: S-1; b: S-2; c: S-3; d: S-5

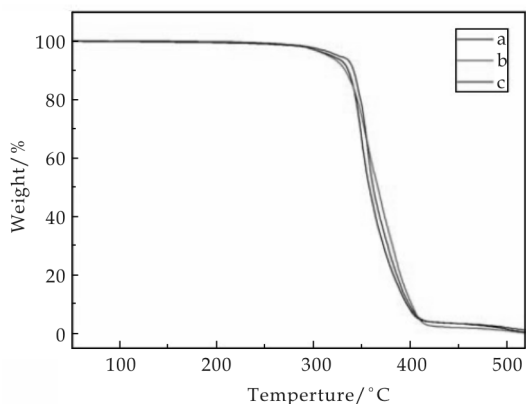
图 6 APS 用量对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜吸水率的影响

2.6 热重分析

图 7 为 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的热重曲线,对图中曲线进行分析可知,曲线主要有 3 个失重阶段:在 0~320 $^{\circ}\text{C}$,有 2%~4%产物失重,

对应于复合膜中的自由水及 SDS 的分解; P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜复合物在 310 ~ 415 °C 失重约 90%, 为树脂主链及 PANI 主链的降解; 温度高于 415 °C 后, 复合膜的热失重曲线趋于平稳^[18,19]。

如图 7 中曲线 a 和 b 所示, 其聚合物主链分解温度约为 317 °C, 而对于 S-4 试样, 如图 7 中曲线 c 所示, 其聚合物主链分解温度约为 327 °C, 即随 APS 用量增加可以使得 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的热稳定性有所增加, 这可能是因为较多的 APS 可以使得复合膜中的 PANI 组分具有更为完善的分子主链, 使其热分解温度提高^[20]。



a: S-1; b: S-2; c: S-4

图 7 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的热重分析

3 结束语

本文以 P(MMA-co-BA) 乳液为基体, 采用原位乳液聚合法制备了透明导电丙烯酸酯共聚物/聚苯胺 (P(MMA-co-BA)/PANI) 复合膜, 对苯胺聚合工艺中引发剂的用量进行了探讨. 当引发剂用量为苯胺单体用量的 1.61% 时, 复合膜的透光性较好, 可见光透光率达 25% 以上, 随引发剂用量的增加, 导致复合膜的透光性下降, 耐水性变差. 该复合膜的表面电阻在 $10^{11} \sim 10^{12} \Omega$ 数量级, 可达到抗静电或电磁屏蔽材料的要求. 热重分析表明, 引发剂用量的增加, 可使得该复合膜的热分解温度提高约 10 °C, 增加热稳定性, 使用 FTIR、SEM 对 P(MMA-co-BA)/PANI 复合膜的结构进行了表征.

参考文献

[1] B. Sambhu, K. Dipak, K. S. Nikhil, et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(8): 783-810.

[2] X. Sui, Y. Chun, S. Xing, et al. Synthesis of PANI/Ag, PANI/BaSO₄ and PANI/TiO₂ Nanocomposites in ctab/hexanol/water reverse micelle[J]. Materials Letters, 2004, 58(7-8): 1 255-1 259.

[3] 周文, 闫学锋, 侯成诚, 等. 聚苯胺-多壁碳纳米管薄膜 SAW NO₂ 传感器[J]. 传感器与微系统, 2011, 30(9): 85-87.

[4] A. Mirmohseni, G. G. Wallace. Preparation and characterization of processable electroactive polyaniline-polyvinyl alcohol composite[J]. Polymer, 2003, 44(12): 3 523-3 528.

[5] A. Pud, N. Ogurtsov, A. Korzhenko, et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(12): 1 701-1 753.

[6] 周光举, 李青山, 左春燕, 等. 聚苯胺-聚乙醇电致变色复合膜[J]. 大学化学, 2011, 26(3): 51-53.

[7] 冯涛, 张青松, 闫玉华, 等. 聚乳酸/聚苯胺复合膜的制备及表征[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(13): 14-17.

[8] N. C. S. Vieira, E. G. R. Fernandes, A. D. Faceto, et al. Nanostructured polyaniline thin films as pH sensing membranes in fet-based devices[J]. Sensors and Actuators B, 2011, 160(1): 312-317.

[9] R. A. Basheer, J. Shehdeh, A. R. Hopknis. Properties of blends of sulfonic acids doped polyaniline and polyester-polyether block copolymer[J]. Materials Research Innovations, 2001, 4(3): 144-147.

[10] M. Chipara, D. Hui, P. V. Notingham, et al. On polyethylene-polyaniline composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2003, 34(7): 637-645.

[11] Y. H. Cho, M. S. Cho, H. J. Choi, et al. Electrorheological characterization of polyaniline-coated poly(methyl methacrylate) suspensions[J]. Colloid and Polymer Science, 2002, 280(11): 1 062-1 066.

[12] L. Shao, J. Qiu, H. Feng, et al. Structural investigation of lignosulfonate doped polyaniline[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(17-18): 1 761-1 766.

[13] P. Anilkumar, M. Jayakannan. Self-assembled cylindrical and vesicular molecular templates for polyaniline nanofibers and nanotapes[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(34): 11 614-11 624.

[14] C. Yang, P. Liu. Water-dispersed polypyrrole nanospheres via chemical oxidative polymerization in the presence of castor oil sulfate[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(5-6): 345-350.

[15] Z. Huseyin, E. Belgin. Synthesis and characterization of polyaniline/silicon dioxide composites and preparation of conductive films[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(3): 216-223.

[16] L. Shao, J. Qiu, M. Liu, et al. Preparation and characterization of fly ashes and polyaniline core/shell microspheres[J]. Synthetic Metals, 2010, 160(1-2): 143-149.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0051-04

IPDI-TMP 水性固化剂的合成及性能研究

王磊¹, 赖小娟¹, 岳杰¹, 马少云²

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 延长油田丰源实业总公司 油田化工产品开发中心, 陕西 西安 710069)

摘要:利用三羟甲基丙烷(TMP)与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)反应,并接枝聚乙二醇单甲醚(MPEG)制备了水性多异氰酸酯固化剂.采用红外光谱仪(FT-IR)监控该固化剂合成过程,同时考察了固化剂用量(0~8wt%)与 U54 复配后胶黏剂的初粘性、剥离强度、耐热耐老化性、剪切强度和耐蠕变性等.结果表明等,随着固化剂用量的增加,相同处理温度下聚氨酯胶的固化速度提高,胶膜的吸水率、吸乙醇率降低,粘接试样的剥离强度逐渐增大至 6.7 N/mm.总之,该固化剂可以显著改变水性聚氨酯的结构与性能.

关键词:水性固化剂;胶黏剂;U54;剥离强度

中图法分类号:TQ433 **文献标识码:**A

Synthesis and properties of IPDI-TMP water-based curing agent

WANG Lei¹, LAI Xiao-juan¹, YUE Jie¹, MA Shao-yun²

((1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Oilfield Chemical Research and Development Center of Yanchang Oilfield Fengyuan Enterprise General Company, Xi'an 710069, China)

Abstract: The water-based curing agent has been prepared by reaction of isophorone isocyanate(IPDI) and trimethylol propane (TMP) and then grafted with methoxy PEG(MPEG). The synthesis process of curing agent were monitored by FT-IR, and initial tack, peel strength, heat aging resistance, shear strength, creep resistance of all samples with different curing agent contents(0~8 wt%) were measured. The results showed that the curing agent dispersed well as an incorporated state in the U54. The curing time of samples were decreased with increasing curing agent content at the same treating temperature. The water and ethanol swelling decreased with increasing curing agent content, the peel strength was significantly increased up to 6.7 N/mm.

Key words: water-based curing agent; adhesive; U54; peel strength

* 收稿日期:2013-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51103081);咸阳市科技计划项目(2012k05-03);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ11-17);陕西科技大学学术骨干培育计划(XSG2010012)

作者简介:王磊(1981—),男,陕西汉中,讲师,博士,研究方向:高分子助剂

0 引言

制备水性树脂时,大多依靠外加乳化剂或自乳化的方法提供亲水性基团,以解决树脂的水溶性问题.由于亲水基团的存在以及交联度不足导致水性树脂在成膜后往往存在耐水性、耐溶剂性差,力学性能不足等问题.因此,为了提高其耐水性、耐溶剂性以及力学性能等,在水性树脂施工前,经常临时外加固化剂^[1-3].外加固化剂的方法虽然可明显提高水性树脂的综合性能,但与此同时导致施工步骤增加、产品的稳定性下降,而且使用不完的树脂由于外加了固化剂而无法长期存放,容易造成浪费,因此,开发出与水性树脂混溶性好且使用稳定性好的水性固化剂成为了研究热点.

HDI 三聚体型、TMP-IPDI 封端性型水性固化剂^[4]已被先后开发出来,由于脲、酰胺、苯酚、胺等化合物的封端作用,可阻止固化剂中的异氰酸酯(-NCO)与水发生副反应^[5-7],因而固化剂可长期保存.但该类固化剂须在光照、一定温度下或者加入解封剂等条件下才可解封端产生交联作用.

本文制备的 IPDI-TMP 型水性多异氰酸酯固化剂在常温下可稳定存在,易与水性树脂混合.共混后无需其它条件情况下,固化剂就可以释放出游离的-NCO 基团参与交联反应,且共混后树脂具有较好的贮存稳定性.因此,IPDI-TMP 型水性多异氰酸酯固化剂可应用于水性胶黏剂、水性涂料中来提高产品应用性能.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚乙二醇单甲醚(MPEG),相对分子质量 800,工业品,上海台界化工有限公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),工业品,淄博市华夏化工有限公司;三羟甲基丙烷(TMP),化学纯,天津市化学试剂一厂;N-甲基吡咯烷酮(NMP),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;水性聚氨酯乳液(U54),工业品,德国 Bayer 公司.

1.2 固化剂制备

在装有搅拌装置的三口烧瓶中加入一定质量经脱水处理的 MPEG、IPDI 和催化剂,于 75 °C 下恒温反应 2 h;加入适量 NMP 降低黏度,再加入 TMP 在 50 °C 下恒温反应一段时间,得到 IPDI-TMP 型水性多异氰酸酯固化剂.

1.3 聚合物结构表征与性能测试

1.3.1 结构分析

采用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪,对样品进行结构分析.

1.3.2 吸水和吸乙醇率测定

将胶膜剪成一定大小,称其重量(m_1),然后在溶剂中浸泡 24 h,取出快速吸干表面溶剂后称重(m_2),吸水、吸乙醇率为: $w = (m_2 - m_1) / m_1 \times 100\%$.

1.3.3 固化时间测定

称取 0.5~2 g 胶黏剂试样置于加热板上,温度保持恒温(温度测试范围 25~120 °C),然后观察加热固化情况,手接触胶面不粘附时所需的时间为固化时间.

1.3.4 -NCO 含量测定

采用丙酮-二正丁胺法测定固化剂中的异氰酸酯基的含量^[8].

1.3.5 胶黏剂应用性能测定

胶黏剂的初粘性、剥离强度、耐热耐老化性、剪切强度和耐蠕变性等依照标准 GB/T532、GB/T7124、HG/T2815、GB19340-2003 测定.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1(a)、(b)、(c)分别是固化剂合成反应进行到 3 h、4 h、5 h 时的红外光谱图.从图 1(a)可看出在 3 200 cm^{-1} 至 3 600 cm^{-1} 区域中,表征多元醇的伸缩振动峰已基本消失,在 3 320 cm^{-1} 附近出现了吸收峰,这是由生成的聚氨酯预聚体中 N-H 键伸缩振动所致,在 2 271 cm^{-1} 附近的-NCO 基团吸收峰证明-NCO 基团仍然存在,这与丙酮-二正丁胺滴定法测定固化剂中的异氰酸酯基的含量为 4% 相符.说明 TMP 中的-OH 也已经与 IPDI 中的-NCO 基完全反应,固化剂中含有大量-NCO 基团.

从一系列图(a、b、c)中可看出,整个合成反应过程中随着反应的进行,表征多元醇的伸缩振动峰已基本消失,在 3 320 cm^{-1} 附近出现了聚氨酯预聚体中 N-H 键的伸缩振动吸收峰.在 2 271 cm^{-1} 附近-NCO 基吸收峰因其不断被消耗而减弱,表明反应达到 5 h 时,-OH 已基本反应完全.在 1 741 cm^{-1} 附近-NHCO 基吸收峰随反应进行逐渐变强,这说明在预聚过程中-NCO 基团与-OH 逐渐反应,生成大量的氨基甲酸酯基.同时从图谱中也可以看出,整个反应过程中 2 982 cm^{-1} 附近的 C-H 吸收

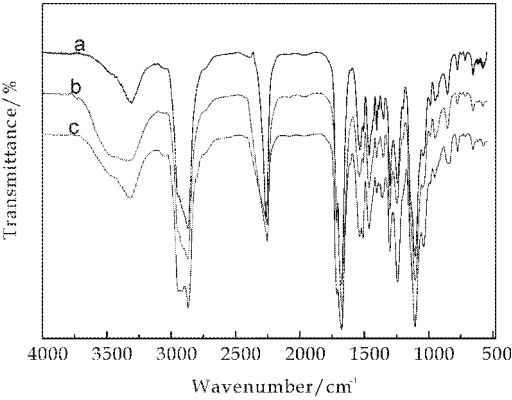


图 1 固化剂红外光谱图

峰的强度一直没变化,因此在合成过程中可以将此吸收峰作为红外光谱分析中的内标峰,对合成过程中的基团进行定量分析。

TMP 本身是三官能度的,但当第一个-OH 被反应掉后,TMP 成为二元醇,羟基活性变弱,若第二个羟基再反应掉,剩下的第三个羟基活性就更弱,虽然 TMP 属于伯醇,但它是一种结构紧密、空间不舒展的多元醇。因此,在合成固化剂的时候,一定要在较低的温度下,延长反应时间将-OH 基尽量反应完全,如果反应不完全,剩余的-OH 会与固化剂中的-NCO 反应起到交联作用,同时由于-OH 与水的氢键作用,固化剂吸水能力增强,这些因素都可导致固化剂稳定性降低。

2.2 固化剂用量对胶黏剂性能的影响

IPDI-TMP 型水性多异氰酸酯固化剂含有一 NCO 基团,可与水性树脂大分子链上的羟基、氨基或水反应,使之形成部分交联网状结构且综合性能更为优异。向 U54 中加入 0%、2%、4%、6%、8% 固化剂,制得的样品分别标记为 PU0、PU1、PU2、PU3、PU4,对其进行初粘性、剥离强度、耐热耐老化性、剪切强度和耐蠕变性测试。表 1 为固化剂复配 U54 实验测试结果。

表 1 固化剂复配 U54 的性能测试

测试项目	标准	结果				
		PU0	PU1	PU2	PU3	PU4
初粘性 (N/mm)	≥1.0	1.52	1.9	2.5	2.9	3.5
剥离强度 (N/mm)	≥4.0	4.7	5.3	5.9	6.3	6.7
耐热耐老化性 (N/mm)	≥4.0	4.3	5.1	5.4	6.0	6.3
剪切强度 /MPa	≥1.8	2	2.5	3.4	3.7	4.1
耐蠕变性 /mm	≤15	13	12.1	9.4	8.9	8.6

2.2.1 固化剂用量对胶黏剂剥离强度的影响

图 2 为不同固化剂用量与 U54 复配的胶黏剂的初粘剥离强度和最终剥离强度。

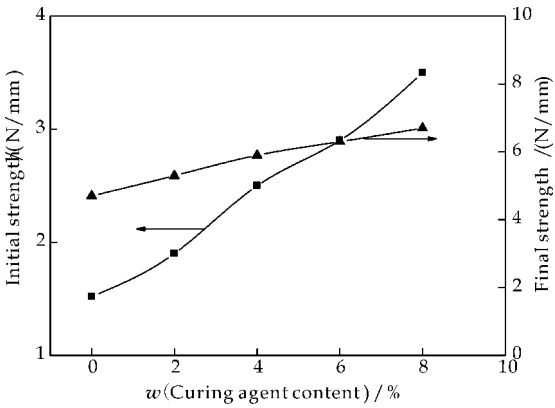


图 2 固化剂用量对胶黏剂剥离强度的影响

由表 1 和图 2 可知,固化剂的加入可提高胶黏剂的初粘性及其剥离强度。未加固化剂时,初粘强度为 1.52 N/mm,剥离强度为 4.7 N/mm。随着固化剂用量增加,初粘剥离强度逐渐增大,当固化剂质量分数从 0% 增大到 8% 时,初粘剥离强度从 1.52 N/mm 提高到 3.5 N/mm,而最终剥离强度由 4.7 N/mm 增至 6.7 N/mm。这是因为固化剂中含有-NCO 基团,在共混后固化剂中的-NCO 基团可与粘接基材中的羟基、氨基和水反应,从而增加了胶黏剂对材料的初粘性。U54 乳液中的羟基、氨基和水也可与固化剂中的-NCO 基团反应,使聚氨酯链状分子构成交联点即交联网链。聚氨酯体系的交联度越大,即交联网链数越多。随着固化剂用量的增加,体系的交联度增加,交联点密度增大,交联网链数越多,从而提高了胶黏剂的剥离强度。

2.2.2 固化剂用量对胶黏剂耐溶剂性的影响

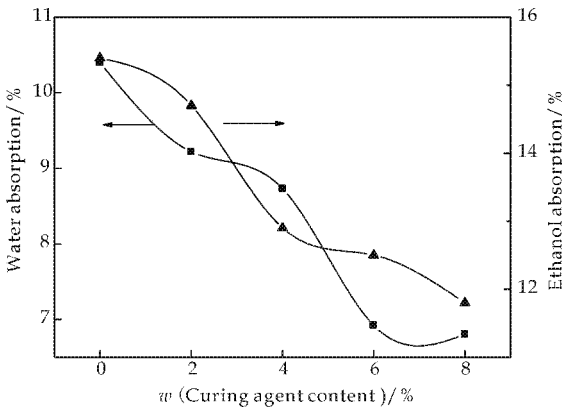


图 3 聚氨酯膜的耐溶剂性

从图 3 可以看出,随着固化剂用量的增加,胶膜的吸水率和吸乙醇率均呈现下降趋势。通常胶膜的耐介质性能与以下两个方面有关,一方面是取决于材料自身的亲水性;另一方面取决于分子极性、

形成氢键的数量、交联度的大小. 随着固化剂用量的增加,胶膜吸水率和吸乙醇分别由 10.4%降至 6.8%和 15.4%降至 11.8%,这是由于体系的交联度增加后,聚合物的自由体积减少了,因此分子链的活动受到约束的程度增加了,相邻交联点间的平均链长减小,小分子难以渗透到大分子链间进行溶胀,因而胶膜的吸水率和吸乙醇率降低.

2.3 胶黏剂的固化时间

固化时间对于研究胶黏剂固化条件是非常必要的数据. 固化时间一般必须与固化温度配合,因为聚氨酯的结晶性强,只有在适当的活化(解晶)温度下才能获得较高的初粘力. 本实验测定了在不同处理温度下胶液的固化时间,测试结果如表 2 所示.

表 2 胶黏剂的固化时间

样品号	固化时间/min					
	25 ℃	40 ℃	60 ℃	80 ℃	100 ℃	120 ℃
PU0	96	76	55	35	18	8
PU1	90	71	51	30	16	7
PU2	85	67	48	27	12	5
PU3	80	60	45	24	10	3
PU4	79	58	43	22	9	3

由表 2 看出,所有胶液的固化时间均随着温度升高而急剧缩短. 在相同温度下,各种胶液的固化时间也有所不同,这是固化剂含量不同导致的. 对比固化剂用量与固化温度变化对固化时间的影响可发现,温度的影响更为明显. 此外,该胶黏剂的室温固化时间少于 2 h,可用于冷粘工艺,可明显看出,产品要达到理想的胶黏效果,选择适当的工艺条件非常重要,需要考虑的综合因素主要有活化温度、被黏材料的化学状态和极性,以及材料表面的处理情况等. 在黏结过程中,如果处理温度太高,会使得固化时间太短,这可能会导致胶黏剂表面发生迅速除晶或者交联,因而分子内溶剂以及气体挥发不彻底,从而使粘接强度大幅降低. 因此,在实际操作中,可以通过改变固化温度来调节固化速度,提高总体粘接效果.

3 结论

本文成功制备出 IPDI-TMP 型水性多异氰酸酯固化剂,将水性固化剂引入 U54,相同处理温度下,随着固化剂用量的增加,胶液的固化速度提高,胶膜的吸水率和吸乙醇分别由 10.4%降至 6.8%和 15.4%降至 11.8%,胶黏剂的初粘性、剥离强度、耐热耐老化性、剪切强度和耐蠕变性大幅度提高,均高于行业标准 HG/T 2815. 总之,通过加入水性固化剂可以显著改善 U54 作为鞋用水性聚氨酯胶黏剂的性能.

参考文献

[1] Takeshi M, Shogo I. Water-dispersible blocked isocyanate composition, and water-base paint composition and water-base adhesive composition using same[P]. US:5998539, 1999-08-13.

[2] 吕贻胜,李晓莹,伍胜利. 封闭型水性多异氰酸酯固化剂的制备及其性能研究[J]. 涂料工业,2007,37(12):17-19.

[3] Martin Melchior, Michael Sonntag, Claus Kobusch. Recent developments in aqueous two component polyurethane coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2000,40(1-4):99-109.

[4] 胡玉明,吴良义. 固化剂[M]. 北京:化学工业出版社,2004:348.

[5] Yeh J M, Yao C T, Hsieh C F, et al. Preparation and properties of amino terminated anionic waterborne polyurethane silica hybrid materials through a sol-gel process in the absence of an external catalyst[J]. European Polymer Journal,2008,44(9):2 777- 2 783.

[6] Zeno W W, Douglas A W, Jams W R. Two package water-borne urethane system[J]. Progress in Organic Coatings, 2002,44(2):161-183.

[7] 孙 哲,李贵贤,王 刚,等. 水分散封闭型多异氰酸酯的合成[J]. 涂料工业,2008,38(1):34-36.

[8] 熊 军,孙 芳,杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析实验室,2007,26(8):73-75.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0055-04

一种两性聚氨酯的制备及性能研究

赵艳娜, 杨文富

(陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以自制的 N,N-二羟乙基甘氨酸(Bicine)为亲水扩链剂,制备两性的聚氨酯微乳液.利用傅里叶红外光谱对两性聚氨酯的结构进行结构表征,证实了 Bicine 作为亲水性扩链剂引入到水性 PU 链上.研究表明,两性聚氨酯在酸性和碱性介质中均能形成稳定的水分散液,且乳液粒子形状规则,粒径分布窄.两性聚氨酯的等电区在 5.6~8.0 之间,具有较宽的应用范围.

关键词:两性聚氨酯;性能;制备

中图法分类号:TQ423.3 **文献标识码:**A

The preparation and properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions

ZHAO Yan-na, YANG Wen-fu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi university of Science & technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:A kind of amphoteric polyurethane was synthesized with N,N-Di-(Hydroxyethyl)glycine (Bicine)as hydrophilic chain-extending agents. The atructure of the PU was charac-terized by means of Fourier Transmission Spectroscopy (FT-IR). FT-IR indicated that Bicine was introduced into the polynrethane chain. The results of particle size analyzer and Trans-mission Electron Microscope (TEM)indicated that the prepared particles had uniform size and regular shape,the amphoteric polyurethane was stable aqueous dispersion in acid medium and alkaline medium. Because the isoelectric zone of amphoteric polyurethane was in the re-gion of pH 5.6~8.0, the surfactant had wide application range.

Key words:amphoteric polyurethane; properties; preparation

0 引言

高分子表面活性剂一般是指相对分子质量达到数千以上($10^3 \sim 10^6$),具有显著表面活性的物质^[1-5].高分子表面活性剂由于同时具有高分子和表面活性剂的优异性能,并且因为相对分子质量较高,还具有低分子表面活性剂所没有的一些特性,如良好的分散力、乳化、低毒以及良好的保护胶体能力而备受青睐^[6-9].水性聚氨酯是指聚氨酯溶解或分散于水中,形成的聚氨酯分散体.相对于溶剂型聚氨酯,水性聚氨酯是以水代替有机溶剂,具有节约资源,防止污染等特点^[10-12].聚氨酯类高分子表面活性剂由于具有良好的表面活性,少量加入能够大大降低溶液表面张力,改变系统的界面状态等优点,已经成为研究的热点,在化工、纺织和石油等领域得到了广泛应用^[13-15].但目前文献中的聚氨酯

* 收稿日期:2013-04-13

基金项目:陕西省教育厅科研专项项目(2013JK0683);陕西科技大学大学生创新创业训练项目(201210708031);陕西科技大学学术骨干培育计划项目(XSGP201211)

作者简介:赵艳娜(1979—),女,河南鲁山人,副教授,博士,研究方向:造纸化学品合成及应用

高分子表面活性剂体系仅限于具有乳化剂的聚氨酯水乳液及单一阴、阳离子型的聚氨酯水分散液,这些体系在使用中具有较大的局限性。

本文在前期工作的基础上,以自制的 N,N-二羟乙基甘氨酸(Bicine)为亲水扩链剂,制备在酸、碱介质中均能形成稳定的纳米水分散液的两性聚氨酯(APU),并对其结构和性能进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),聚四氢呋喃醚(PTMG1000),均为工业品,广东盛方化工有限公司;二乙醇胺,乙二醛,均为化学纯,天津精强化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(T-12),化学纯,北京科华特种试剂开发中心;N-甲基吡咯烷酮,1,4-丁二醇,均为化学纯,天津市福晨化学试剂厂。

1.2 扩链剂 N,N-二羟乙基甘氨酸(Bicine)的合成

250 mL 三口烧瓶中加入一定质量分数的乙二醛水溶液与二乙醇胺混合均匀,在电动搅拌器的搅拌下升温反应,反应完毕后,减压浓缩反应混合物至 2/3 体积,将产品倒入烧杯中置于冰箱中冷冻结晶,24 h 后抽滤,然后用无水乙醇洗涤,在 40 °C 烘箱中干燥,得白色针状结晶 Bicine。滤液加适量乙醇置于冰箱冷冻结晶,48 h 后取出,又可得一部分产品。

1.3 两性聚氨酯的合成

用 250 mL 三口圆底烧瓶加装搅拌 N-甲基吡咯烷酮、聚四氢呋喃醚(PTMG1000)和 IPDI 以及 N,N-二羟乙基甘氨酸,在 80 °C 下搅拌反应 2 h 后再加入 1,4-丁二醇,再反应 1 h,然后加入 CH₃COOH 或三乙胺直接进行乳化,30 min 后,蒸出溶剂 N-甲基吡咯烷酮。产物为浅色透明或乳白色液体,固含量为 20%~25%。

1.4 产物的表征及性能测试

傅里叶红外光谱:VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪(德国 Bruker 公司),用溴化钾涂膜法,溶剂为四氢呋喃对产物进行结构表征。

表面张力测试:采用 XJZ-200 全自动界面张力仪(承德市金建检测仪器有限公司)在温度(25±1 °C)下对乳液的表面张力进行测试。

乳液粒子形貌观察:采用 H-600A 型透射电子显微镜(Hitachi 公司)观察乳液表面形态,在经火棉胶溶液处理过的铜网上滴加稀释过的样品,经磷钨酸染色,室温放置 15 min 后进行观察。

乳液粒径测试:采用 Nano-zs 纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(英国 Malvern 公司),在室温下测量乳液的粒径及其分布。

电导率测试:采用 DDS-12 型电导率仪测定不同 pH 值下高分子表面活性剂水溶液的电导率。

2 结果与讨论

2.1 合成原理

扩链剂 N,N-二羟乙基甘氨酸(Bicine)的合成^[7]以及两性聚氨酯水分散液的合成反应方程式如图 1 所示。

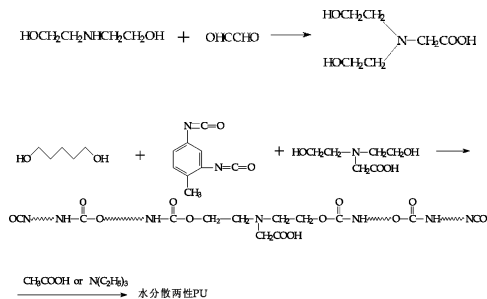


图 1 两性聚氨酯的制备反应

2.2 两性聚氨酯的结构分析

图 2 为 IPDI 和用盐酸中和两性聚氨酯表面活性剂的红外光谱图。

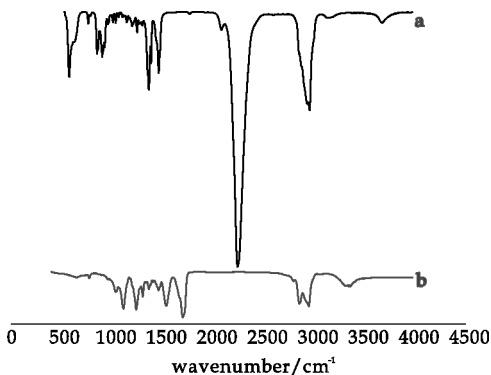


图 2 IPDI 和两性聚氨酯的 FT-IR 谱图

图 2 中曲线 a 为 IPDI 的 FT-IR 谱图红外光谱,2 245 cm⁻¹为 NCO 基的不对称伸缩振动吸收峰,曲线 b 为两性聚氨酯的 FT-IR 谱图。分析表明:聚氨酯谱图 2 245 cm⁻¹处的 NCO 基峰消失,3 317 cm⁻¹处吸收峰为氨基伸缩振动谱带,1 701 cm⁻¹处为羰基伸缩振动谱带,表明 NCO 基与羟基全部反应生成氨基甲酸酯基,1 537 cm⁻¹为季胺盐的特征峰。这说明 N,N-二羟乙基甘氨酸作为扩链剂已经成功反应到聚氨酯分子中。

2.3 两性聚氨酯的等电区

两性表面活性剂既是酸又是碱,在中性条件下,以内盐形式存在,而完全以内盐形式存在时的

pH 称为等电点 PI,等电点的 pH 值区域称为等电区,这也是两性表面活性剂区别于其它种类表面活性剂的重要性质。

本文测定了不同 pH 下表面活性剂的电导率,结果如 3 所示。

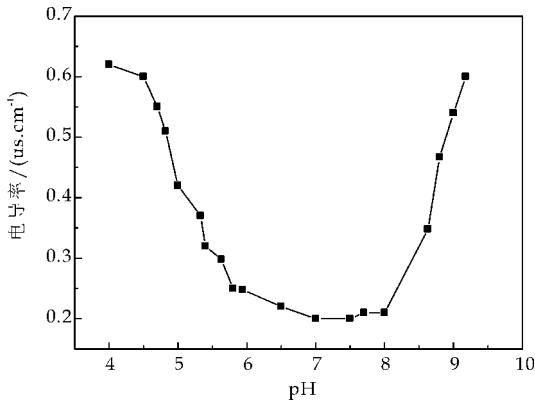
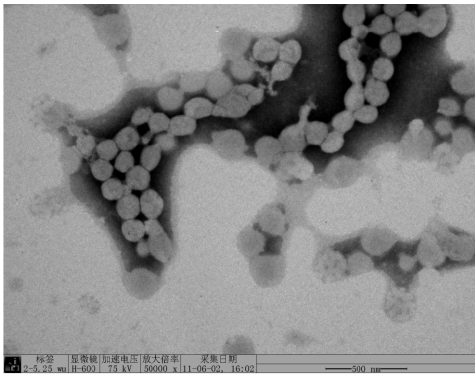
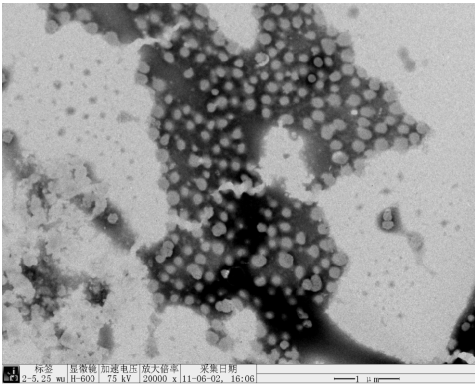


图 3 pH 与电导率的关系

从图 3 中可知,在 pH 低于 5.6 时主要表现为阳离子性质,而在 pH 大于 8.0 的碱性溶液中主要表现为阴离子性质,在 5.6~8.0 间表面活性剂以内盐形式存在,在此范围内整个分子电荷平衡导致电导率低。两性聚氨酯的等电区在 5.6~8.0 之间,具有较宽的应用范围,在比较宽的 pH 范围内都具



(a) pH=4 乳液的 TEM



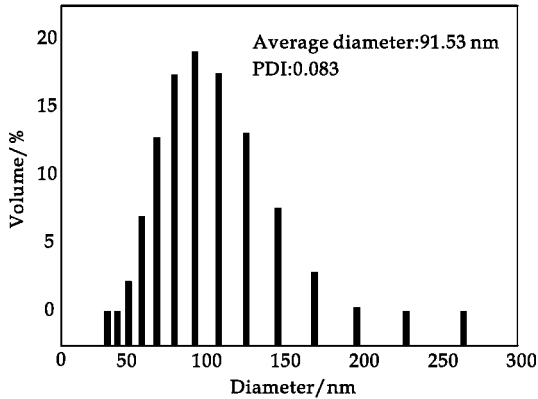
(b) pH=9 乳液的 TEM

图 4 乳液的透射电镜图片

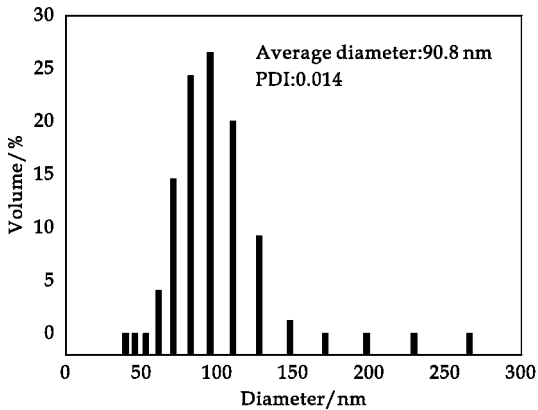
有稳定性。

2.4 乳液的粒径及形貌分析

两性聚氨酯分子中的羧基通过碱中和,可使聚氨酯呈阴离子性;而分子中的叔胺基团则用酸性试剂如稀盐酸中和,可使分子呈现阳离子性。两性聚氨酯在 pH=4 和 pH=9 时的粒子形貌特征及粒径分布如图 4、图 5 所示。



(a) pH=4 乳液的粒径及粒径分布



(b) pH=9 乳液的粒径及粒径分布

图 5 乳液的粒径及粒径分布

由图 4、图 5 可以看出,在酸性和碱性环境中,两性聚氨酯都可以形成稳定的乳液,且粒子大小均一,粒径较小。这是因为在酸性环境中,质子可以和 N 原子结合,形成季铵盐结构,使体系呈阳离子性质,而在碱性环境中,羧基成盐,增加了体系的水溶性。

2.5 乳液的表面张力

表面张力是表面活性剂性能的一个重要指标,图 6 为 pH=4 时两性表面活性剂的表面张力-质量分数关系图。

图 6 表明,随着质量分数的增加,其水溶液的界面张力呈逐渐下降趋势。从图 6 中数据求得,CMC 为 $3\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,此时水溶液的表面张力为 47 mN/m ,而纯水的表面张力为 72.5 mN/m 。这是由于高分子表面活性剂可吸附在油水界面上,浓度增大时,油水界面上吸附的分子增多,界面张力减小。

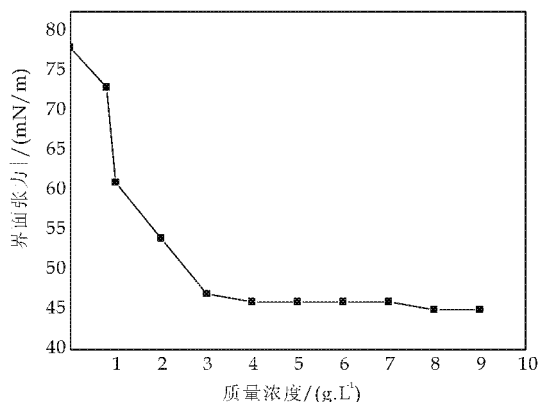


图 6 不同质量分数乳液的界面张力
(测定温度 25 ℃)

亲水性扩链剂的引入可使高分子水溶性增加,分子卷曲缠绕程度降低,从而有较高的表面活性。

3 结论

(1)制得的两性聚氨酯表面活性剂在一定 pH 的酸、碱介质中,均能形成稳定的纳米水分散液,乳液粒径分布单一,为规则球形。

(2)红外光谱分析表明,水性扩链剂引入到聚合物分子链上。

(3)表面张力测定乳液具有良好的表面活性。

参考文献

[1] Ju-Young Kim, Sun-Bo Shim, Jin-Kie Shim. Comparison of amphiphilic polyurethane nanoparticles to nonionic surfactants for flushing phenanthrene from soil[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 116(3): 205-212.

[2] Siegfried Warwel, Falk Brüse, Christoph Demes. Polymers and surfactants on the basis of renewable resources[J]. Chemosphere, 2001, 43(1): 39-48.

[3] Anjie Dong, Guoling Hou, Duoxian Sun. Properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions: II. Macromolecular self-assembly behavior[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 266(2): 276-281.

[4] M. Meincken, A. Klash, S. Seboa, et al. Influence of the viscosity and the substrate on the surface hydrophobicity of polyurethane coatings[J]. Applied Surface Science,

2006, 253(2): 805-809.

[5] 刘绍波, 李万捷. 两性聚氨酯材料的合成及性能研究[J]. 内蒙古石油化工, 2012, (17): 21-22.

[6] Kim J. Y., Jung W. C., Park K. Y., et al. Synthesis of Na⁺-montmorillonite/amphiphilic polyurethane nanocomposite by bulk and coalescence emulsion polymerization[J]. Appl. Polym. Sci., 2003, 89(11): 3 130-3 136.

[7] Cheng Xiuli, Chen Zhengxia, Shi Tongshun, et al. Colloids and Surfaces A, 2007, 292(2/3): 119-124.

[8] 兰云军, 柴玉叶, 李临生. PUR-A 两性聚氨酯复鞣填充剂的合成与结构表征[J]. 中国皮革, 2002, 31(13): 9-13.

[9] 王艳飞, 宋海香, 张艳维, 等. 水性聚氨酯表面活性剂的研究进展[J]. 聚氨酯工业, 2010, 25(4): 5-8.

[10] Jie Zhang, Xing Yuan Zhang, Jia Bing Dai, et al. Synthesis and characterization of yellow water-borne polyurethane using a diol colorant as extender[J]. Chinese Chemical Letters, 2010, 21(2): 143-145.

[11] Daniel B. Otts, Marek W. Urban. Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water[J]. Polymer, 2005, 46(8): 2 699-2 709.

[12] H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, et al. Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) [J]. Polymer, 2010, 51 (22): 5 051-5 057.

[13] Saimani Sundar, Narasiman Vijayalakshmi, Sanjeev Gupta, et al. Aqueous dispersions of polyurethane-polyvinyl pyridine cationomers and their application as binder in base coat for leather finishing[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56(2-3): 178-184.

[14] Aitziber Lopez, Elise Degrandi, Elisabetta Canetta, et al. Simultaneous free radical and addition miniemulsion polymerization; Effect of the diol on the microstructure of polyurethane-acrylic pressure-sensitive adhesives [J]. Polymer, 2011, 52(14): 3 021-3 030.

[15] Vanesa Garcia-Pacios, Yoshiro Iwata, Manuel Colera, et al. Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2011, 31(8): 787-794.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0059-04

ZnO/TiO₂ 复合粒子的抗菌性能研究

胡亚微¹, 贺惠蓉¹, 张弘弛¹, 马养民¹, 顾鑫²

(1. 陕西科技大学 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 太仓中化环保化工有限公司, 江苏 太仓 215433)

摘要:采用溶胶凝胶法制备了 ZnO/TiO₂ 复合粒子,通过 XRD、SEM 对所制备粉体颗粒的物相组成以及表面形貌进行表征,通过 K-B 纸片扩散法研究了紫外光照后 ZnO/TiO₂ 复合粒子的抗菌性能. 结果表明,所制备的 ZnO/TiO₂ 复合粒子对革兰氏阴性菌大肠杆菌(*Escherichia coli*)和绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)均具有良好的抑菌效果. 并对 ZnO/TiO₂ 复合粒子的抑菌机理做了初步探讨,ZnO/TiO₂ 复合粒子在紫外光照射下产生活性自由基(主要为·OH),具有强氧化性,产生优良的抗菌性能.

关键词:溶胶凝胶法; ZnO 复合粒子; 抗菌活性
中图法分类号:O611.3 **文献标识码:**A

Antibacterial activity of ZnO/TiO₂ composite particle

HU Ya-wei¹, HE Hui-rong¹, ZHANG Hong-chi¹, MA Yang-min¹, GU Xin²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Sinochem Environmental Protection Chemicals (Taicang) Co., Ltd., Taicang 215433, China)

Abstract: ZnO/TiO₂ composite particles were fabricated through sol-gel method. The phase, crystallographic structure and surface topography of the ZnO/TiO₂ composite particles were characterized by XRD and SEM. The antibacterial activities of the ZnO/TiO₂ composite particles after ultraviolet irradiation were performed by the K-B disk diffusion method. The results show that the ZnO/TiO₂ composite particles display great antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Pseudomonas aeruginosa*. The mechanism of antibacterial activity of ZnO/TiO₂ composite particles is discussed. The active oxidative species (mainly ·OH), which were produced on the surfaces of ZnO/TiO₂ composite particles after ultraviolet irradiation, lead to the great antibacterial activity.

Key words: sol-gel method; ZnO composite particles; antibacterial activity

0 引言

半导体氧化锌是一种新型多功能无机材料,因其独特的物理、化学和生物特性,受到广泛关注并

且应用到很多方面^[1,2],尤其是它在光、电、力、磁、介电、催化和紫外屏蔽等方面表现出许多特殊性

能,使其在橡胶、陶瓷、化工、电子、生物、医药等领域发挥重要作用. 由于氧化锌的抗菌特性,对皮肤

* 收稿日期:2013-05-19

基金项目:国家自然科学基金项目(21201115);教育部高等学校博士点学科专项科研基金新教师类资助课题(20116125120004)

作者简介:胡亚微(1980—),女,陕西西安人,副教授,博士,研究方向:无机非金属材料

有消炎、防皱、收敛和保护等功能,临床上常将其作为皮肤的外用药物,亦有些被应用到牙科材料中,如复合树脂、义齿等^[3]。

在众多氧化物以及非氧化物半导体的光催化性能中, TiO_2 在光腐蚀和化学腐蚀方面表现出的生化惰性、强氧化性、成本低以及长期稳定性被广泛的应用于环境保护^[4-6]。 TiO_2 及很多其他光催化半导体材料在水处理、空气净化以及太阳能转换等方面得到了广泛的应用^[7]。

ZnO/TiO_2 复合材料在日光中产生的自清洁、除臭、抗菌等功能更是受到了广泛的关注^[8-10]。在抗菌方面活性物质例如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及 H_2O_2 被认为是关键物质。在本文中,通过溶胶凝胶技术合成 ZnO/TiO_2 复合粒子,研究 TiO_2 的引入对 ZnO 抑菌性能的影响,通过对苯二甲酸的荧光光谱验证粒子表面所产生的 $\cdot\text{OH}$ 是抑菌性能的活性物质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

(1)制备 ZnO 化学试剂为: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR,天津市天力化学试剂有限公司);钛酸四丁酯 (AR,天津市科密欧化学试剂有限公司);无水乙醇 (AR,天津市河东区红岩试剂厂);冰醋酸 (AR,天津市天力化学试剂有限公司);去离子水。

(2)指示菌株及来源:革兰氏阴性菌:大肠杆菌 (*Escherichia coli*)、绿脓杆菌 (*Pseudomonas aeruginosa*),以上菌种由陕西科技大学生命学院微生物实验室提供。

(3)培养基主要成分及菌悬液使用试剂见文献^[13]。

(4)荧光分析所需试剂:对苯二甲酸 (AR,国药集团化学试剂有限公司); NaOH (AR,国药集团化学试剂有限公司)。

(5)样品表征: ZnO 粉末的物相组成和晶型结构采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max-3c 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) (铜靶,电压 40 kV,电流 35 mA,扫描范围: $20 \sim 80^\circ$) 进行表征;薄膜的表面形貌通过日本 JOEL 公司生产的 JSM-6700F 冷场发射扫描电子显微镜 (SEM,加速电压 15 kV,电流 $10 \mu\text{A}$) 进行观察; $\cdot\text{OH}$ 检测使用日本 HITA-CHI 公司生产的 F-4600 荧光光谱仪进行表征。

1.2 实验方法

1.2.1 ZnO/TiO_2 的制备

取 0、1.2 mL 钛酸四丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$) 在强烈搅拌下分别加入 20 mL 无水乙醇中,混合均匀后,缓慢滴加 4 mL 去离子水、5 mL 冰醋酸,并保持搅拌 40 min,得到溶液 a。对应钛酸四丁酯加入量分别称取 9.60、9.10 g 六水合硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 分别溶于 35 mL 无水乙醇中,搅拌 0.5 h 得到溶液 b。将溶液 b 缓慢分别滴加入相应的溶液 a 中,室温搅拌 8~10 h,得到 TiO_2 掺杂量为 0%、10% (摩尔分数,下同) 的溶胶。

将上述溶胶于 120°C 烘箱干燥后,放入马弗炉中以 $16^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度升至 500°C ,并保温 2 h,自然冷却后取出、研磨,得到 TiO_2 含量为 0% 和 10% 的 ZnO/TiO_2 复合粒子。

1.2.2 抗菌实验

1.2.2.1 供试样品的制备

取一定量 ZnO/TiO_2 复合粒子,在无菌条件下超声分散于无水乙醇中,将已灭菌滤纸片浸入到样品的悬浮液中,静置。无水乙醇完全挥发后,在滤纸片上自然沉积得到供抗菌试验的 ZnO/TiO_2 样品。

1.2.2.2 菌悬液的制备及抗菌性能测试

按照文献^[11]中的方法制备菌悬液并进行抗菌性能测试。无菌条件下,取冷冻保藏的各测试菌种各接种于营养琼脂斜面培养基上,于恒温培养箱中,在 37°C 下培养 18~24 h 后作为活化的供测试用的菌种。用灭菌的竹签将活化的菌种,加入已灭菌的 PBS (磷酸盐缓冲液, 0.03 mol/L , $\text{pH}=7.2 \sim 7.4$) 缓冲液的锥形瓶中,振荡使细菌悬浮均匀,制成菌悬液,菌悬液浓度约为 $10^7 \text{ cfu} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。为了保证实验的可重复性,每个样品在相同的条件下做 3 个平行实验。

1.2.3 $\cdot\text{OH}$ 分析

1.2.3.1 供试液的制备

将浓度为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的对苯二甲酸溶液与 $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液混合均匀,取 40 mL 混合溶液备用。分别取 TiO_2 含量为 0%、10% 的 ZnO/TiO_2 粉末 0.1 g,超声分散于 20 mL 上述混合溶液中,反应 1 h 后离心,并取上层清液,备用。

1.2.3.2 $\cdot\text{OH}$ 检测

通过荧光测试对供试液中的 $\cdot\text{OH}$ 进行检测。此方法是根据在相界面间对苯二甲酸与 $\cdot\text{OH}$ 形成 2-羟基对苯二甲酸,而 2-羟基对苯二甲酸能够通过荧光检测出来。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 TiO₂ 含量为 0% 和 10% 的 ZnO/TiO₂ 复合粒子的 XRD 图谱. 由图看出, 未掺杂的 ZnO 粉末的 XRD 谱图中的衍射峰与六方晶系纤锌矿结构 ZnO(结构索引卡片 No. 65-3411)的衍射峰相吻合, 分别对应(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)晶面. 谱图中没有任何杂质衍射峰出现, 且衍射峰尖锐, 说明所得产物为纯的纤锌矿 ZnO 结构. 与 TiO₂ 复合后, XRD 谱图除了 ZnO 的衍射峰之外, 还出现了 TiO₂ 的衍射峰, 其峰位与锐钛矿型 TiO₂(结构索引卡片 No. 01-0562)相吻合, 说明 TiO₂ 在 ZnO 粉体中以锐钛矿型 TiO₂ 的形式存在.

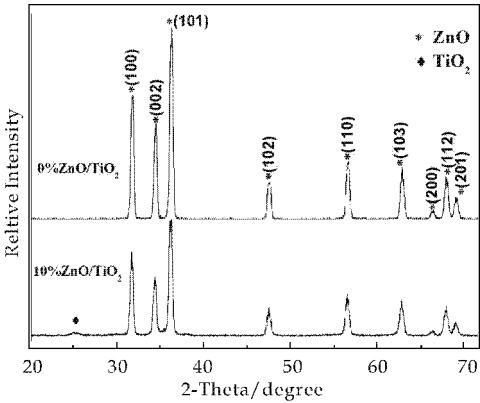


图 1 ZnO 和 ZnO/TiO₂ 粉末的 XRD 图

2.2 SEM 分析

图 2 为所得 ZnO 和 ZnO/TiO₂ 粉末放大 2 000 倍的 SEM 照片. 观察发现, 经过 500 °C 热处理后的 ZnO 和 ZnO/TiO₂ 粉末颗粒大小基本均匀, 粒径约均为 1 μm 左右, 而且两者的粒子均由不同程度的团聚现象.

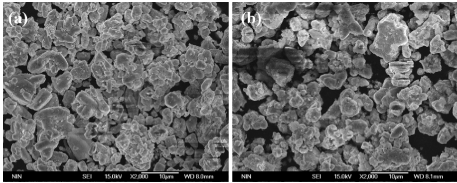


图 2 ZnO(a)和 ZnO/TiO₂(b)粉末的 SEM 图

2.3 抗菌活性分析

实验制备的 ZnO/TiO₂ 粉末抗菌性能结果如表 1 所示, 并且与未进行掺杂的 ZnO 粒子的抑菌性能进行了比较. 通过对比复合 TiO₂ 前后的 ZnO 粒子经紫外光照射后的抗菌活性, 看出样品在未引

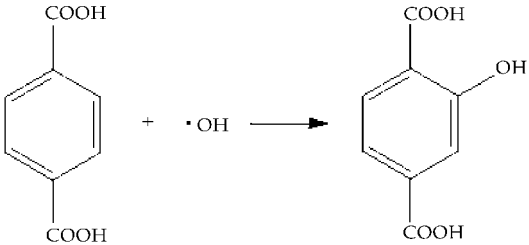
入 TiO₂ 时, 对大肠杆菌和绿脓杆菌的抑菌圈分别为 13.5 mm 和 12.1 mm, 而复合 10% TiO₂ 后, 对大肠杆菌和绿脓杆菌的抑菌圈大小可达到 18.4 mm 和 15.9 mm, 表明复合 TiO₂ 后的 ZnO 粉末对革兰氏阴性菌具有良好的抗菌效果, 并且 TiO₂ 的复合对革兰氏阴性菌的抑菌活性有明显的增强, 提高了 ZnO 作为抗菌材料的应用性.

表 1 ZnO 和 ZnO/TiO₂ 复合粒子抗菌性能比较

TiO ₂ 含量	抑菌圈/mm	
	0%	10%
大肠杆菌	13.5	18.4
绿脓杆菌	12.1	15.9

2.4 机理讨论

掺杂 TiO₂ 前后 ZnO 粒子的抗菌活性不同, 可能是因为掺杂 TiO₂ 的 ZnO 粒子在光照射下羟基自由基等活性物质加速产生, 而活性物质之间往往存在相互转化或干扰, 导致 ·OH 产量变化^[12]. ZnO 在光照条件下会产生活性氧类物质, 例如 ·OH、·O₂H、·O₂⁻ 或 H₂O₂^[13], 这些活性物质具有强的氧化能力. 尤其是 ·OH 具有非常强的氧化能力, 对任何有机基团可以无选择性的发生反应, 可以将细菌氧化分解为 CO₂ 和 H₂O^[14,15], 光催化过程中产生的 ·OH 对 ZnO 粒子的抑菌活性起到了重要作用. 试验中掺杂 TiO₂ 后 ZnO 粒子的抑菌活性明显增强, 可能是因为 TiO₂ 的引入增加了 ZnO 粒子表面 ·OH 的产生. 对苯二甲酸可以与 ·OH 反应生成 2-羟基对苯二甲酸, 反应方程如下:



2-羟基对苯二甲酸为红色荧光物质, 可以通过检测 2-羟基对苯二甲酸的荧光推断在光催化过程中 ZnO 粒子表面 ·OH 的产量.

图 3 为 TiO₂ 含量为 0% 和 10% 的 ZnO/TiO₂ 样品所对应的与对苯二甲酸溶液反应 1 h 后溶液的荧光光谱. 在 315 nm 的激发下, 掺杂 TiO₂ 的 ZnO 粒子在 425 nm 出具有红色发射. 而加入 10% 的 TiO₂ 后, ZnO 粒子的荧光发射强度明显增强, 说明 TiO₂ 的引入使 ZnO 粒子表面产生更多的 ·OH, 从而使样品的抑菌活性明显增强.

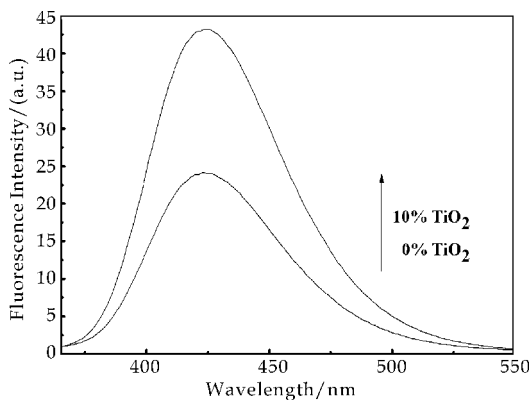


图 3 与 ZnO 和 ZnO/TiO₂ 粒子反应后对苯二甲酸溶液的荧光光谱

3 结束语

采用溶胶凝胶法制备了 ZnO/TiO₂ 复合粒子,可以有效的抑制大肠杆菌和绿脓杆菌. TiO₂ 的引入有效的提高 ZnO 粒子表面 ·OH 的浓度,从而增强了 ZnO 的抑菌性能,为 ZnO 作为抗菌材料提供了实验基础和理论依据.

参考文献

[1] Cui Y, Wei Q, Park H, et al. Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species[J]. Science, 2001, 293(2): 1 289-1 292.
 [2] Fubini B. Surface reactivity in the pathogenic response to particulates [J]. Environ Health Perspect, 1997, 105S (20): 1 013-1 020.
 [3] 金建烽, 张文云. 纳米氧化锌的制备及其在牙科中的应用 [J]. 西南国防医药, 2012, 22(1): 100-102.
 [4] Kamat P V. Photochemistry on nonreactive and reactive

(semiconductor) surfaces[J]. Chem. Rev, 1993, 93(1): 267-300.
 [5] Vohra M S, Kim S, Choi W. Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium[J]. J. Photochem. Photobiol. A, 2003, 160(1-2): 55-60.
 [6] 罗菊仙, 赵中一. 半导体多相光催化氧化技术在环境保护中的应用研究进展[J]. 中国地质大学学报, 2000, 25(5): 536-541.
 [7] Fujishima, A., Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. Nature (London), 1972, 238(5): 37-38.
 [8] 周晓谦, 周文淮. 纳米二氧化钛的光催化特性及应用进展 [J]. 辽宁化工, 2002, 31(10): 448-451.
 [9] 黄岳元, 米 钰, 郭人民, 等. TiO₂/Ag 抗菌材料[J]. 西北大学学报, 2003, 33(5): 566-568.
 [10] 季君晖, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
 [11] 胡亚微, 贺惠蓉, 张弘弛, 等. 纳米 ZnO 粒子的溶胶凝胶制备及抗菌活性研究[J]. 陕西科技大学学报, 2012, 3 (30), 58-60.
 [12] Luo Y S, Liu J P, Xia X H, et al. Fabrication and characterization of TiO₂/short MWNTs with enhanced photocatalytic activity [J]. Material Letter, 2007, 61: 2 467-2 472.
 [13] Yu J G, Wang W G, Cheng B, et al. Enhancement of photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders by hydrothermal surface fluorination treatment [J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 6 743-6 750.
 [14] 孟 丹, 王和义, 刘秀华, 等. 低含量铁掺杂纳米 TiO₂ 薄膜的制备及其抗菌机理研究[J]. 影像科学与光化学, 2011, 29(4): 306-314.
 [15] 李艳琼, 余 巍, 张俊敏, 等. Ag /TiO₂ 纳米复合材料的结构及抗菌性能研究[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 24-28.

(上接第 50 页)

[17] A. Gök, M. Omastová, J. Prokeš. Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: electrical properties and thermal stability [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(6): 2 471-2 480.
 [18] Z. Niu, J. Liu, L. A. Lee, et al. Biological templated synthesis of water-soluble conductive polymeric nanowires [J]. Nano Letters, 2007, 7(12): 3 729-3 733.
 [19] L. Shao, J. Qiu, L. Lei, et al. Properties and structural In-

vestigation of one-dimensional sam-atp/pani nanofibers and nanotubes [J]. Synthetic Metals, 2012, 162 (24): 2 322-2 328.
 [20] L. Shao, J. Qiu, M. Liu, et al. Preparation and characterization of attapulgite/polyaniline nanofibers via self-assembling and graft polymerization [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 161(1-2): 301-307.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0063-04

酞酸二丁酯表面印迹聚合物的合成及其吸附性能

朱军峰, 屈倩倩, 李元博, 张光华, 李晓阳

(陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘 要:以酞酸二丁酯(DBP)作为模板分子,甲基丙烯酸作为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)作为交联剂,在硅胶表面合成分子印迹聚合物(MIPs)。通过红外、热重分析、比表面积测定等对聚合物进行分析和表征;采用静态吸附法对水相中的印迹聚合物的吸附性能进行考察。红外结果表明硅胶表面存在对模板分子具有识别功能的官能团;热重分析证明其良好的热稳定性;通过测定计算印迹膜厚度;静态吸附实验说明印迹聚合物具有良好的吸附性能。

关键词:酞酸二丁酯; 分子印迹; 合成; 吸附

中图法分类号:O657 **文献标识码:**A

Synthesis and adsorption of molecularly imprinted polymers of dibutyl phthalate

ZHU Jun-feng, QU Qian-qian, LI Yuan-bo, ZHANG Guang-hua, LI Xiao-yang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract:In this thesis, using DBP as a template molecule, MAA as functional monomer, EDMA as cross-linking agent, on the silica surface, the molecularly imprinted polymers (MIPs) were prepared. FTIR and thermogravimetric analysis (TGA) were employed to characterize the product. The property of adsorption was tested using static adsorption method in water. And then the imprinting and recognition mechanism was also studied. The results of FTIR indicate that there are recognition groups in the microspheres after imprinting. The thickness of imprinted membrane was determined. The result of static adsorption experiment shows that the adsorbent of MIPs has a high saturation adsorption capacity.

Key words:dibutyl phthalate; molecular imprinted polymers; synthesis; adsorption

0 引言

近年来,大量的研究结果已经表明酞酸酯类(PAE)^[1]具有环境激素^[2]作用,它们低剂量的暴露对神经细胞的生长具有抑制作用。由于环境中这种内分泌干扰物的含量极低,所以检测分析前要对样品进行浓缩等预处理。然而传统固相萃取技术

(SPE)^[3]的目标物与吸附剂之间的作用力是非特异性的,吸附选择性较差。这一缺点可以利用分子印迹技术制备的分子印迹聚合物 MIPs 独特的选择性和亲和力来克服^[4-6]。传统本体聚合所制备的分子印迹聚合物(MIPs)对目标分子的结合量较小,可接触性差,达到结合平衡的时间较长,且在制备过程中所使用的模板分子难以完全洗脱,影响检

* 收稿日期:2013-03-10
基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(11JK0562);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ13-04)
作者简介:朱军峰(1978—),男,陕西韩城人,讲师,博士,研究方向:功能高分子材料及助剂研究

测的准确性和吸附材料的回收再利用^[7-9]。

本论文采用表面接枝技术,以硅胶为载体,合成表面分子印迹聚合物^[10-12],对该印迹聚合物进行热稳定性、比表面积及吸附性能测试分析,获得了形状规则、厚度均匀的分子印迹高分子膜,该表面印迹聚合物对钛酸二丁酯具有较好的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

硅胶,直径 45 μm , Supelco 公司;甲基丙烯酸(MAA),阿拉丁试剂公司,减压蒸馏后使用;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA),阿拉丁试剂公司,使用前以 2 mol/L NaOH 溶液去除阻聚剂后减压蒸馏;偶氮二异丁腈(AIBN),上海化学试剂公司,在乙醇中重结晶后使用;3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS),北京市申达精细化工有限公司;丙烯酰氯,Alfa Aesar 公司。

VECTOR-22 傅里叶红外变换光谱仪(德国 BRUKER 公司);NOVA2200e 比表面积孔径分析仪(美国康塔公司);TGAQ500 热重分析仪(美国 TA 公司);UV-265FW 紫外-可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)。

1.2 硅胶的活化、氨化和酰化

硅胶的活化:硅胶用浓硝酸浸泡 12 h 后,用超纯水清洗至 pH 为中性。

氨基化硅胶:将 2.0 g 活化后的硅胶,加入到 30 mL 无水甲苯,磁力搅拌下逐滴滴加 4 mL 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS),滴入适量吡啶,回流 24 h。

氨基硅胶的酰化^[13]:将 2.0 g 氨基化硅胶放置于 100 mL 三口瓶中,加入 40 mL 无水甲苯,在 N_2 保护下逐滴加入 2 mL 丙烯酰氯,搅拌 10 min,然后逐滴加入 3.5 mL 三乙胺,室温下搅拌 24 h。

1.3 硅胶表面钛酸二丁酯印迹聚合物(DBP-MIPs)及非印迹聚合物(NIPs)的制备

量取酰化硅胶 1.0 g,酞酸二丁酯 167 mg (0.6 mmol),置于 50 mL 无水甲苯中,超声混合均匀,加入甲基丙烯酸(MAA)3 mmol,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)2.8 mL (15 mmol),偶氮二异丁腈(AIBN)12 mg,在氮气保护下,磁力搅拌 10 min,然后升温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 6 h,接着再升温至 60 $^{\circ}\text{C}$ 反应 12 h,最后升温至 85 $^{\circ}\text{C}$ 反应 6 h,过滤,依次用甲苯、丙酮、乙醚、甲醇洗涤,再用甲醇和乙酸混合溶剂(4:1, V/V)索式提取 24 h, 120 $^{\circ}\text{C}$

干燥 8 h,红外和比表面分析。非印迹聚合物按上述方法不加入模板分子进行合成^[14-16]。

1.4 DBP 水溶液标准曲线的绘制

准确量取 0.5 mL (约 0.5 g) 纯 DBP 置于 500 mL 容量瓶中,用约 100 mL 蒸馏水将其稀释,然后用蒸馏水稀释至刻度,即得到质量浓度为 1 000 mg/L 的 DBP 标准水溶液。分别量取上述溶液 0.5、2.5、5.0、7.5、15.0、25.0 mL 置于 6 个 500 mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度,即得浓度为 1、5、10、15、30、50 mg/L 的 DBP 标准水溶液。用紫外分光光度法在波长为 224.0 nm (通过连续波长扫描得出 DBP 标准水溶液的最大吸收波长为 224.0 nm) 下测各浓度的吸光度值 A,并根据所得数据绘制标准曲线。

1.5 等温吸附线的测定

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒定温度下,分别将 30 mg MIPs 和 NIPs 加入到初始浓度不同的 10 mL 酞酸二丁酯溶液中,避光振荡达到吸附平衡,离心分离吸取上层清液,用紫外分光光度计分别测其吸光度,并根据所绘标准曲线计算各自浓度,再由式(1)计算平衡吸附量 Q_e (mg/g),并绘制平衡结合量-平衡浓度关系曲线^[17]。

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/m \quad (1)$$

式(1)中, C_0 是酞酸二丁酯溶液的初始浓度 (mg/L), C_e 是上层清液中酞酸二丁酯的浓度 (mg/L), V 是酞酸二丁酯溶液的体积 (L), m 是吸附材料 MIPs (或者 NIPs) 的质量 (mg)。依同样方法绘制 NIPs 对酞酸二丁酯的吸附等温曲线。

1.6 MIPs 对 DBP 的吸附动力学分析

称取 300 mg MIPs 置于 250 mL 锥形瓶中,并取 100 mL 质量浓度为 30 mg/L 的 DBP 标准水溶液倒入锥形瓶;然后将锥形瓶放置于振荡器中振荡 (温度为 25 $^{\circ}\text{C}$),分别在 10、30、60、90、150、270 和 330 min 时取样 5 mL,用紫外分光光度法测定其吸光度值,并计算出不同时间下 MIPs 对 DBP 的吸附量,并进行分析,考察 MIPs 与酞酸二丁酯的结合速度,确定吸附达到平衡的时间^[18]。

1.7 动态吸附性能测定

室温条件下,将约 3.0 g DBP-MIPs 装在玻璃填充柱内,松紧适宜,使床体积 V_0 约为 2 mL。用甲醇清洗填充柱 3 次,之后将 2 mL 浓度为 30 mg/L 的酞酸二丁酯溶液以 $5V_0/h$ 的流速通过填充柱,以 $1V_0$ 的间隔收集流出液,用紫外分光光度

计测定流出液中酞酸二丁酯的浓度,计算结合速率。

用同样的方法测定非印迹聚合物 NIPs 的动态结合性能。

2 结果与讨论

2.1 印迹聚合物材料的红外分析

图 1 是印迹聚合物、酞化硅胶、氨化硅胶的红外光谱:图 1(a)中 $1\,549\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的 N—H 的弯曲振动峰,证明氨基化成功,图 1(b)中 $1\,658\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的酰胺峰,证明酰基化成功。图 1(c)中 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 处有明显的酯羰基峰,这是因为 MIPs 高分子膜是由 EDMA 和 MAA 共聚而来,交联的聚合物必然带有重复的乙二醇二甲基丙烯酸酯单元。图中的 3 条红外光谱中都有 4 个相同峰: $3\,436\text{ cm}^{-1}$ 是硅胶上未反应的—OH 峰,说明硅胶上—OH 反应不完全; $1\,098\text{ cm}^{-1}$ 是 Si—O 骨架峰; $2\,940\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于饱和碳的 C—H 伸缩振动,此峰来自氨丙硅烷的丙基和 EDMA、MAA 的甲基; 810 cm^{-1} 是 Si—C 骨架峰。需要解释的是,硅胶上接枝官能团的红外图谱并不明显,这是由于硅胶上活化羟基数目有限,且所有的反应都属于固液反应,反应慢,产率低,接枝的官能团数目少,因而红外出峰不明显。

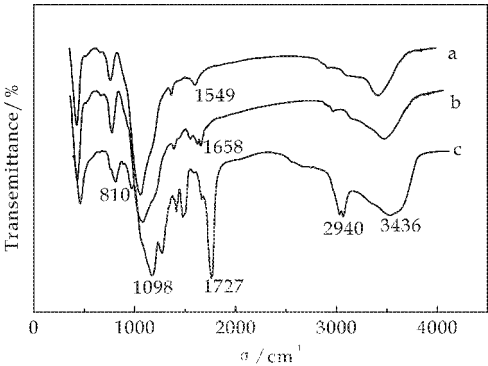


图 1 氨化硅胶(a)、酞化硅胶(b)、印迹硅胶(c)的红外谱图

2.2 热重分析

热重谱图如图 2 所示,通过对 MIPs 与原硅胶进行比较分析,原硅胶从 $400\sim800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的升温过程中,开始有明显的质量损失,损失量仅为原质量的 2%。印记聚合物从 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始出现明显的质量损失, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时分解速率达到最大,直到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 约有 10% 的质量损失。表明,经过合成反应之后,硅胶表面已经包覆了一层聚合物。而且其印迹聚合物可以承受 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温。

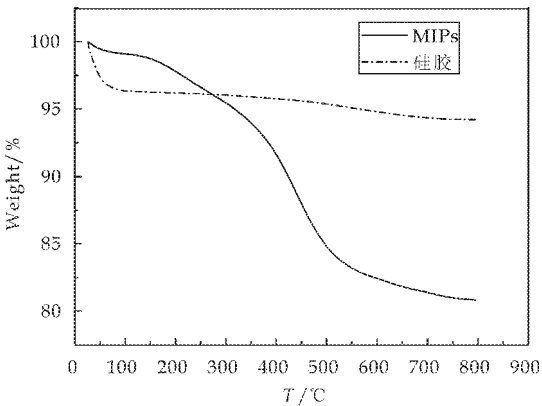


图 2 硅胶与印迹硅胶的热重

2.3 比表面积测定

印迹膜的厚度是表面印迹材料的一个重要指标。在前人的工作中,纳米级印迹材料通常用透射电镜直观的测量膜的厚度。然而对于本实验合成的大颗粒表面印迹材料,由于印迹膜厚度和硅胶自身尺寸相差悬殊以及边角衍射的影响,TEM 不足以给出关系吸附性能的可靠数据。

采用了 NOVA 系列高速比表面和孔隙度分析仪进行了 N_2 吸附-解吸实验,通过 BJH 解吸模型,分别得到印迹聚合物材料的比表面积和孔径、孔容,从而计算出印迹膜的厚度。硅胶、氨基硅胶、酞化硅胶和印迹硅胶的 N_2 吸附实验结果如表 1 所示。该方法测定的是吸附质分子所能到达的颗粒外表面和内部通孔总表面积之和。由表 1 可见,随着逐步的修饰,材料的比表面积逐渐降低,孔容和孔容逐渐减小,材料变得越来越密实。但经过合成之后的印迹硅胶的比表面积与酞基化硅胶相比又有进一步增大,原因是在硅胶表面聚合成了的孔状网状结构的印迹膜,增大了比表面积。将硅胶与 DBP MIPs 的孔径数据相减之后可以计算出印迹聚合物包覆层的平均厚度约为 1.5 nm 。

表 1 硅胶、氨化硅胶、酞化硅胶、印迹硅胶的比表面积、孔容和孔径

	比表面积 /(m^2/g)	孔容 /(cc/g)	孔径 /(nm)
硅胶	428.75	0.970	9.785
氨基化硅胶	265.987	0.512	7.875
基化硅胶	245.398	0.423	6.630
DBP 印记聚合物	257.108	0.412	6.638

2.4 动力学吸附曲线分析

MIPs 对 DBP 动力学吸附的 $Q-t$ 曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着时间推移,MIPs 对酞酸二丁酯的吸附量不断增加,当时间在 150 min 时吸附基本达到平衡,平衡时吸附容量为 8.37 mg

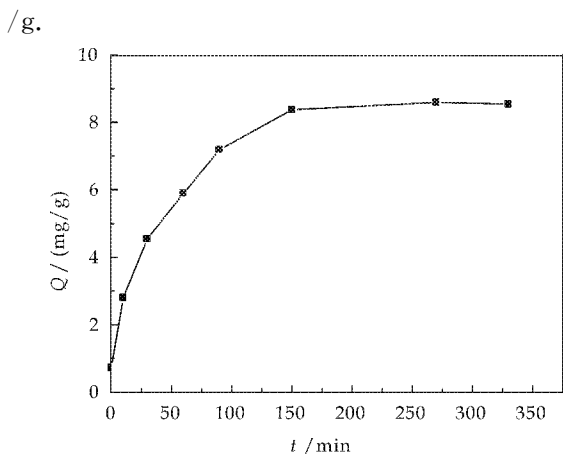


图 3 分子印迹聚合物对 DBP 的动力学吸附曲线

2.5 静态吸附等温线分析

用静态平衡结合法得到酞酸二丁酯的结合等温线如图 4 所示。由图 4 可见, MIPs 聚合物通过氢键和空间匹配达到对酞酸二丁酯具有一定的吸附能力; NIPs 聚合物对酞酸二丁酯的吸附能力明显不及 MIPs。原因是酞酸二丁酯分子虽能与吸附剂形成氢键, 但由于位置关系, 不具有两个作用位点的匹配性, 每个酞酸二丁酯分子最多只能与吸附剂形成 1 个氢键, 因此 NIPs 对酞酸二丁酯吸附力很弱。证明了 MIPs 对模板分子良好的特异性吸附能力。

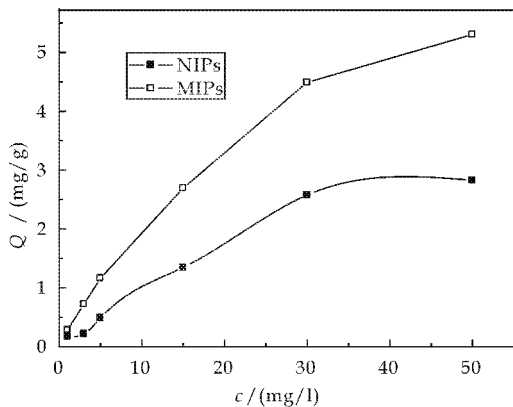


图 4 静态吸附等温曲线

2.6 Scatchard 分析

用 Scatchard 模型分析饱和实验的结果, 测定结合参数。Scatchard 模型作图是从饱和实验的结果, 测定结合参数常用的方法, 这些参数包括解离常数或结合常数和结合点浓度, 估计这些参数, 定量地表示结合过程, 是结合实验研究所必需的过程。

$$Q/c = (Q_{\max} - Q)/K_d \quad (2)$$

式(2)中 K_d 是结合位点的平衡结合常数,

Q_{\max} 为结合位点的最大结合量 ($\mu\text{mol/g}$), c 为底物在上清液中的平衡浓度 (mmol/L)。

以 Q/c 对 Q 作图得到图 5, 呈明显的线性关系, 图中各点的线性回归方程为 $Q/c = 0.272\ 68 - 0.030\ 5Q$, 相关系数 $R = 0.982\ 84$ 。根据方程的斜率和截距的物理意义, 可以求出结合常数 $K_d = 32.787$, 饱和吸附量 $Q_{\max} = 8.940\ \text{mg/g}$ 。

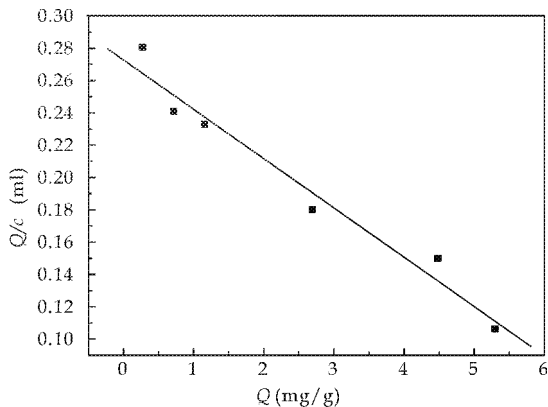


图 5 印迹聚合物对 DBP 的 Scatchard 拟合曲线

3 结束语

将硅胶表面修饰接枝技术应用到分子印迹聚合物的合成中, 反应制得了以酞酸二丁酯为模板的硅胶表面分子印迹聚合物 (DBP-MIPs)。通过红外光谱和热重分析表明, 印迹聚合物接枝到了经过修饰的硅胶表面, 硅胶表面分子印迹聚合物具有良好的热稳定性; 对分子印迹聚合物的比表面积、孔容和孔径的测定, 计算出了印迹膜的厚度大约是 $1.5\ \text{nm}$; 吸附动力学实验证明印迹聚合物在 $150\ \text{min}$ 时达到吸附平衡, 吸附饱和量约为 $8.37\ \text{mg/g}$; 静态吸附实验得出硅胶表面分子印迹聚合物与非分子印迹聚合物的相比具有高效的特异性吸附性能。

参考文献

- [1] 冀 峰, 赵利霞, 冯钦忠. 硅胶表面扑灭津分子印迹材料的制备及性能表征[J]. 分析化学, 2008, 36(7): 920-924.
- [2] 刘兆民, 隋利军. 环境激素研究进展概述[J]. 西北民族大学学报(自然科学版), 2007, 28(7): 55-58.
- [3] 刘兴利, 吴莉莉. 色谱法测定邻苯二甲酸酯类样品的预处理方法[J]. 西南民族大学学报(自然科学版), 2006, 32(3): 512-515.
- [4] 严 龙, 卢 莺, 郭伟强. 固相萃取-气相色谱-质谱-选择离子法测定纺织助剂中壬基酚[J]. 浙江大学学报, 2010, 37(6): 675-679.

(下转第 77 页)



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0067-06

$C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O$ 脱水过程的热分析动力学研究

张国春, 狄燕青, 陈凤英, 乔成芳, 周春生

(商洛学院 化学与化学工程系 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

摘要:为了获得一水合 5-羟基间苯二甲酸钠($C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O$)固态样品脱水过程的动力学三因子(反应级数 n 、表观活化能 E_a 、指前因子 A)及相应的动力学方程,应用 DSC 技术获得化合物 4 个不同升温速率下的脱水过程曲线,利用多重扫描速率法,以“非模型等转化率法”为基础,采用 9 种积分法和微分法相结合的热分析动力学方法处理程序进行定量表征.结果显示 $C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O$ 脱水阶段的反应为化学反应机理,表观活化能 E_a 为 $183.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 A 为 $3.02 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$,动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{3.02 \times 10^{18}}{\beta} (1 - \alpha)^2 \exp(-2.202 \times 10^4 / T)$.

关键词:一水合 5-羟基间苯二甲酸钠; 热分析动力学; 多重扫描速率法; 非模型等转化率法
中图分类号:O641 **文献标识码:**A

Kinetics of dehydration decomposition of $C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O$ in non-isothermal conditions

ZHANG Guo-chun, DI Yan-qing, CHEN Feng-ying, QIAO Cheng-fang, ZHOU Chun-sheng
(Department of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

Abstract: To obtain the kinetic parameters (reaction order n , the apparent activation energy E_a , the pre-exponential factor A) and the most probable kinetic model function of the dehydration decomposition of solid compound $C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O$. From an analysis of the DSC curves at four different heating rates by integral and differential methods based on model-free isoconversional methods. The most probable kinetic model function of the dehydration decomposition reaction is chemical reaction, and the apparent activation energy E_a is $183.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the pre-exponential factor A is $3.02 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$, the kinetic equation is $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{3.02 \times 10^{18}}{\beta} (1 - \alpha)^2 \exp(-2.202 \times 10^4 / T)$.

Key words: sodium 5-hydroxyisophthalic acid monohydrate; thermal analysis kinetic; multiple scanning methods; model-free isoconversional method

0 引言

基于芳香环的刚性结构及羧基丰富多样的配位模式,芳香多元羧酸特别是间苯二甲酸近年来被大量应用于构筑包合物、多孔配位聚合物及多孔材料^[1,2].由于间苯二甲酸的水溶性差,在合成功能配合物时常常使用间苯二甲酸类化合物的钠盐.文献[3]在合成铋与 5-氨基间苯二甲酸配合物时加入了氢氧化钠,实际上是利用了 5-氨基间苯二甲酸的钠盐,文献[4]也是利用中间体钠盐来完成相应的研究.因此,中间体钠盐的热力学数据将成为芳香羧酸类配合物深入研究的“瓶颈”.本课题组已研究了一水合 5-羟基间苯二甲酸钠的低温热熔、标准摩尔生成焓和标准摩尔溶解焓^[5],但关于该化合物的非等温热分解动力学还未见报道.

近年来,在线性升温条件下对固体物质的反应(包括物理变化等)动力学进行研究而形成的“非等温动力学”是热分析动力学研究最活跃的领域.但由于沿用了等温、均相体系的动力学理论和方程,其结果的可靠性一直受到争议.为了获得可靠的热分析动力学研究结论,“非模型等转化率法”逐渐引起了该研究领域的重视^[6-10].即用不同加热速率下所测的多条热分析曲线同一转化率 α 处的数据,在不涉及动力学模式函数的前提下进行其他因子的计算.用获得的较为可靠的活化能 E_a 值对单个扫描速率法的结果进行验证,还可以通过比较不同 α 下的 E_a 值来核实反应机理在整个过程中的一致性.

本文应用 DSC 技术获得一水合 5-羟基间苯二甲酸钠 4 个不同升温速率下的脱水过程曲线,利用多重扫描速率法,以“非模型等转化率法”为基础,采用 9 种积分法和微分法相结合的热分析动力学方法处理程序进行定量表征,得到了其脱水过程的动力学三因子(反应级数 n 、表观活化能 E_a 、指前因子 A)及相应的动力学方程.

1 实验部分

一水合 5-羟基间苯二甲酸钠样品采用文献[5]方法制备并鉴定,组成为 $C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O$.上海天平仪器厂 CDR-4P 差动热分析仪(上海天平仪器厂);样重 1 mg 左右;升温速率分别为 5、10、15 和 20 $K \cdot min^{-1}$,静态空气气氛.

2 结果与讨论

由不同升温速率下样品脱水阶段的 DSC 实验

数据得到 $T \sim \alpha$ 关系图,见图 1 所示.由图 1 取得的四条曲线同一转化率处的实验数据见表 1. 计算处理时采用的动力学计算方程如下:

Integral isoconversional non-linear equation [NL-INT0]^[7]

$$\Omega_{2l}(E_a) = \min \left| \frac{\beta_i(T_i - T_{0,i}) \exp(-E_a/RT_{a,i})}{\beta_j(T_j - T_{0,j}) \exp(-E_a/RT_{a,j})} - n(n-1) \right| \quad (1)$$

Integral isoconversional non-linear equation [NL-INT]^[7]

$$\Omega_{1l}(E_a) = \min \left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j \cdot I(E_a, T_{a,i})}{\beta_i \cdot I(E_a, T_{a,j})} - n(n-1) \right| \quad (2)$$

Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) equation^[11]

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Kissinger equation^[12]

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (4)$$

一般积分法^[13]

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T^2 \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

普适积分法^[14]

$$\ln \left[\frac{G(\alpha)}{T - T_0} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

Mac Callum-Tanner 法^[15]

$$\lg [G(\alpha)] = \lg \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - 0.4828E^{0.4357} - \frac{0.449 + 0.217E}{0.001} \frac{1}{T} \quad (7)$$

Šatava-Šesták 法^[16]

$$\lg [G(\alpha)] = \lg \left(\frac{A_s E_s}{R \beta} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_s}{RT} \quad (8)$$

Agrawal 法^[17]

$$\ln \left\{ G(\alpha) / T^2 \left[\frac{1 - 2 \left(\frac{RT}{E} \right)}{1 - 5 \left(\frac{RT}{E} \right)^2} \right] \right\} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

式中: α —分解分数; T —绝对温度; T_0 —DSC 曲线偏离基线的起始点; E_a —表观活化能; β —升温速率; R —气体常数; A —指前因子; $G(\alpha)$ —机理函数.

方程(1)~(4)属“非模型等转化率法”的处理方程,即对多重扫描曲线同一转化率处的 (β, T) 数据组,利用方程可在不考虑模型函数的前提下计算得到样品分解阶段的表观活化能,即可实现动力

学三因子的分离求解;方程(5)~(9)可对单条扫描曲线进行动力学三因子的同时求解.

将表 1 中的数据代入方程(1)~(4),则可利用“非模型等转化率法”计算得到样品脱水阶段的表观活化能(表 2),计算结果 E_a 与转化率 α 的关系如图 2 所示.由计算结果可知:样品在转化率为 17.7%~81.7%阶段内,脱水分解的表观活化能近似相等,其值可作为单条曲线分别处理时的参考.为了从众多可能的机理函数中找出最概然函数,以便确定反应所遵循的机理方程,分别用 41 种常见的动力学机理函数^[18]代入计算方程(5)~(9),对各单条实验曲线进行计算并进行线性回归处理,以表 2 的“非模型等转化率法”在 17.7%~81.7%阶段内的 E_a 作为参考基础,可获得样品脱水过程的动力学参数:反应级数 n 、表观活化能 E_a 和指前因子 A 及最概然机理函数,计算结果见表 3.所有计算采用自编 C++ 程序,在计算机上完成.

对照最概然机理函数表^[18],可知样品脱水阶段

的机理为化学反应机理,其微分形式和积分形式分别为 $(1-\alpha)^2$ 和 $(1-\alpha)^{-1}-1$.将得到的最概然机理函数、表观活化能、指前因子等参数分别代入方程 $d\alpha/dT=(A/\beta)\exp(-E/RT)f(\alpha)$,可得其动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{3.02\times10^{18}}{\beta}(1-\alpha)^2\exp(-2.202\times10^4/T).$$

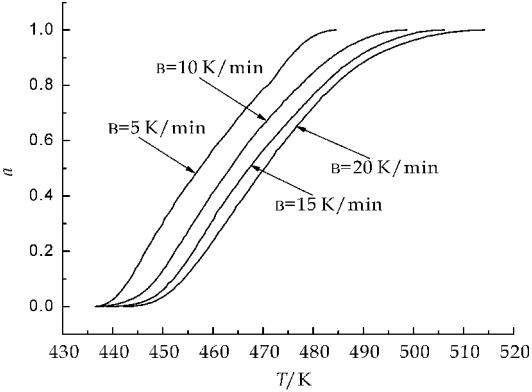


图 1 样品不同升温速率下脱水分解过程的 $T\sim\alpha$ 关系图

表 1 不同升温速率下样品脱水阶段的 DSC 实验值

序号	α	T/K	T/K	T/K	T/K
		($\beta=5\text{ K/min}$)	($\beta=10\text{ K/min}$)	($\beta=15\text{ K/min}$)	($\beta=20\text{ K/min}$)
1	0.046 8	441.32	445.64	449.05	451.05
2	0.102 2	443.48	448.88	452.31	454.28
3	0.138 1	444.73	450.33	453.93	456.08
4	0.177 1	445.99	451.76	455.36	457.88
5	0.200 3	446.58	452.43	456.25	458.42
6	0.216 4	447.07	453.02	456.62	459.14
7	0.236 1	447.79	453.56	457.34	459.85
8	0.262 0	448.53	454.65	458.05	460.94
9	0.288 4	449.59	455.36	458.96	461.85
10	0.297 9	449.96	455.71	459.50	462.56
11	0.317 5	450.33	456.62	460.05	462.91
12	0.334 1	451.04	456.99	460.76	463.46
13	0.356 8	451.93	457.88	461.12	464.54
14	0.373 0	452.30	458.42	462.02	465.26
15	0.392 7	453.04	459.26	462.92	465.80
16	0.415 5	453.93	460.22	463.82	466.80
17	0.435 2	454.65	460.76	464.40	467.60
18	0.458 0	455.71	461.65	465.45	468.68
19	0.484 0	456.70	462.74	466.34	469.57
20	0.500 5	457.34	463.28	467.06	470.31
21	0.513 5	457.88	463.82	467.77	470.83
22	0.543 0	459.14	465.08	468.86	472.11
23	0.565 8	459.85	465.97	469.94	472.63
24	0.585 5	460.76	466.71	471.03	473.72
25	0.601 6	461.54	467.18	471.75	474.63
26	0.614 6	462.20	467.97	472.46	475.17
27	0.631 1	462.91	468.68	473.18	475.71

续表 1

序号	α	T/K	T/K	T/K	T/K
		($\beta=5\text{ K/min}$)	($\beta=10\text{ K/min}$)	($\beta=15\text{ K/min}$)	($\beta=20\text{ K/min}$)
28	0.660 3	464.16	470.12	474.43	477.15
29	0.679 9	464.89	471.03	475.35	477.87
30	0.699 6	465.87	471.92	476.60	478.95
31	0.715 8	466.51	473.00	477.32	479.66
32	0.739 0	467.77	474.09	478.40	481.10
33	0.765 0	468.92	475.34	479.84	482.18
34	0.787 8	470.00	476.60	481.09	483.63
35	0.800 8	471.00	476.27	482.18	484.35
36	0.817 3	471.57	478.40	483.09	485.24
37	0.853 1	473.18	480.57	485.07	487.58
38	0.875 9	474.26	481.83	486.70	489.75
39	0.901 9	475.34	483.98	488.84	491.55
40	0.957 4	478.23	488.84	494.61	499.10
	T_0	430.12	435.50	438.40	440.01

表 2 样品脱水阶段的非模型等转化率法表观活化能计算结果

序号	α	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
		Kissinger	F-W-O	NL-INT	NL-INT0
1	0.046 8	225.52	221.51	225.62	235.00
2	0.102 2	205.16	202.19	205.27	202.63
3	0.138 1	196.63	194.10	196.75	190.23
4	0.177 1	190.23	188.04	190.35	181.58
5	0.200 3	189.46	187.31	189.51	180.97
6	0.216 4	188.24	186.17	188.37	179.42
7	0.236 1	188.53	186.45	188.65	180.17
8	0.262 0	185.91	183.98	186.04	176.99
9	0.288 4	188.67	186.62	188.80	181.09
10	0.297 9	183.77	181.79	183.90	177.11
11	0.317 5	184.63	182.79	184.76	176.13
12	0.334 1	186.39	184.48	186.52	178.69
13	0.356 8	187.44	185.49	187.57	180.29
14	0.373 0	181.46	179.80	181.59	172.68
15	0.392 7	183.81	182.05	183.94	176.07
16	0.415 5	183.36	181.64	183.49	175.79
17	0.435 2	183.31	181.61	183.45	175.91
18	0.458 0	183.54	181.84	183.67	176.46
19	0.484 0	186.31	184.49	186.44	180.23
20	0.500 5	184.96	183.22	185.09	178.64
21	0.513 5	184.78	183.06	184.92	178.6
22	0.543 0	186.43	184.64	186.56	180.90
23	0.565 8	187.73	185.89	187.87	182.74
24	0.585 5	184.86	183.17	184.99	179.35
25	0.601 6	183.23	181.64	183.37	177.45
26	0.614 6	185.33	183.65	185.47	180.16
27	0.631 1	187.75	185.96	187.89	183.23
28	0.660 3	187.31	185.56	187.45	182.89
29	0.679 9	187.37	185.62	187.50	183.11
30	0.699 6	185.01	183.40	185.15	180.44

续表 2

序号	α	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			
		Kissinger	F-W-O	NL-INT	NL-INT0
31	0.715 8	185.51	183.88	185.65	181.18
32	0.739 0	185.38	183.79	185.53	181.15
33	0.765 0	185.44	183.85	185.58	181.40
34	0.787 8	182.01	180.62	182.16	177.51
35	0.800 8	179.56	178.31	179.65	174.60
36	0.817 3	180.60	179.30	180.75	176.10
37	0.853 1	174.23	173.27	174.38	172.81
38	0.875 9	163.65	163.24	163.81	164.95
39	0.901 9	155.61	155.62	155.79	149.85
40	0.957 4	123.99	125.63	124.21	139.19
平均值(4-36)		185.40	183.64	185.53	179.06

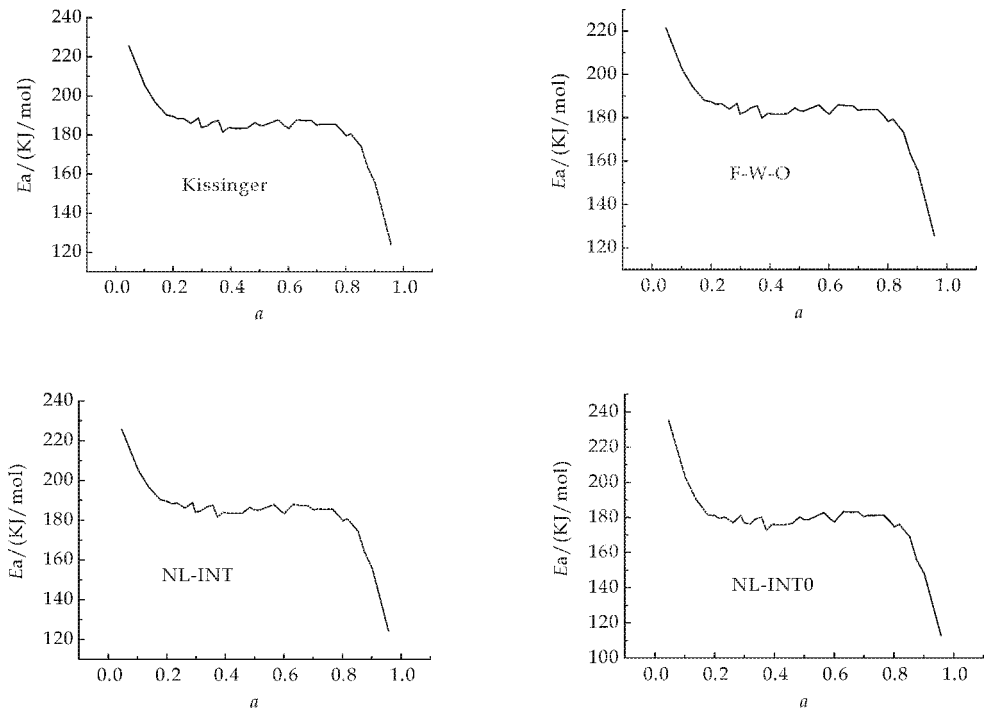


图 2 非模型等转化率处理的样品脱水分解过程的 $E_a \sim \alpha$ 关系图

表 3 样品脱水阶段用方程(5)~(9)处理的实验结果

$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	计算方法	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	线性相关系数 $r/10^{-1}$	平方差 $Q/10^{-2}$	可信因子 $d/10^{-4}$	函数号
5	一般积分法	181.97	18.73	9.98	7.87	1.75	37
	普适积分法	187.20	17.42	9.98	7.85	1.64	37
	MacCallum-Tanner 法	182.28	18.72	9.98	1.47	0.30	37
	Šatava-Šesták 法	180.29	18.54	9.98	1.48	0.30	37
	Agrawal 法	181.97	18.73	9.98	7.87	1.75	37
10	一般积分法	185.56	19.16	9.98	7.94	1.77	37
	普适积分法	190.85	17.85	9.98	7.91	1.67	37
	MacCallum-Tanner 法	186.00	19.17	9.98	1.49	0.30	37
	Šatava-Šesták 法	183.80	18.97	9.98	1.49	0.30	37
	Agrawal 法	185.56	19.16	9.98	7.94	1.77	37
15	一般积分法	177.93	18.28	9.97	11.74	3.90	37
	普适积分法	183.26	17.00	9.97	11.71	3.66	37

续表 3

$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	计算方法	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A/\text{s}^{-1})$	线性相关系数 $r/10^{-1}$	平方差 $Q/10^{-2}$	可信因子 $d/10^{-4}$	函数号
20	MacCallum-Tanner 法	178.39	18.29	9.97	2.20	0.67	37
	Šatava-Šesták 法	176.61	18.13	9.97	2.20	0.67	37
	Agrawal 法	177.93	18.28	9.97	11.74	3.90	37
	一般积分法	183.51	18.91	9.99	3.90	0.43	37
	普适积分法	188.86	17.62	9.99	3.88	0.40	37
	MacCallum-Tanner 法	184.05	18.93	9.99	0.73	0.07	37
	Šatava-Šesták 法	181.95	18.74	9.99	0.73	0.07	37
	Agrawal 法	183.51	18.91	9.99	3.90	0.43	37
	平均值	183.07	18.48				

3 结论

应用 DSC 技术获得一水合 5-氨基间苯二甲酸钠 4 个不同升温速率下的脱水过程曲线,利用多重扫描速率法,以“非模型等转化率法”为基础,采用 9 种积分法和微分法相结合的热分析动力学方法处理程序,获得了脱水过程可信的动力学三因子,反应为化学反应机理,表观活化能 E_a 为 $183.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,指前因子 A 为 $3.02 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$,动力学方程为:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{3.02 \times 10^{18}}{\beta} (1 - \alpha)^2 \exp(-2.202 \times 10^4/T).$$

参考文献

[1] 张旭衡. 含胍基衍生物的超分子建筑及结构测定[D]. 广州:中山大学,2009:15.

[2] Chen S P, Ren Y X, Wang W T, et al. Nanoporous lanthanide-carboxylate frameworks based on 5-nitroisophthalic acid[J]. Dalton Trans, 2010, 39: 1 552-1 557.

[3] 李维芬, 郑 倩, 崔元靖, 等. 钽与 5-氨基间苯二甲酸配合物的合成及发光性能[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 26 (1): 40-42.

[4] 王晓玲. 5-硝基间苯二甲酸稀土配合物的制备、结构和热力学性质[D]. 西安:西北大学, 2010.

[5] 王竹君, 陈三平, 杨 奇, 等. 5-氨基间苯二甲酸钠和 5-羟基间苯二甲酸钠的热力学性质[J]. 中国科学:化学, 2010, 40(9): 1 378-1 386.

[6] 张国春, 乔成芳, 周春生, 等. 一水合 5-氨基间苯二甲酸钠脱水过程的热分析动力学研究[J]. 陕西师范大学学报:自然科学版, 2012, 40(6): 52-57.

[7] 胡荣祖, 赵凤起, 高红旭, 等. 非线性等转化率的微、积分法

及其在含能材料物理化学研究中的应用-I. 理论和数值方法[J]. 含能材料, 2007, 15(2): 97-100.

[8] 王竹君. 5-取代基间苯二甲酸类钠盐的热力学性质[D]. 西安:西北大学, 2011: 29-30.

[9] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S, et al. Computational aspects of kinetic analysis: Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results[J]. Thermochim Acta, 2000, 355(1/2): 125-143.

[10] Budrugeac P. Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions[J]. J Therm Anal Cal, 2002, 68: 131-139.

[11] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. J Polym Sci Part B, Polymer Letters, 1966, 4 (5): 323-328.

[12] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Anal Chem, 1957, 29(11): 1 702-1 706.

[13] Coats A W, Redfern J P. Kinetics parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(4964): 68-69.

[14] Hu R Z, Yang Z Q, Ling Y J. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by a[J]. Thermochim Acta, 1988, 123: 135.

[15] Cameron G G, Fortune J D. Determination of activation energies from TGA and TVA traces[J]. Eur Polymer J, 1968, 4: 333-336.

[16] Skvara F, Sestak J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method[J]. J Therm Anal, 1975, 8(3): 477-489.

[17] Agrawal R K. A new equation for modeling nonisothermal reactions[J]. J Therm Anal, 1987, 32(1): 149-156.

[18] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析解动力学[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 151-158.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0073-05

溶胶凝胶法制备纳米二茂铁微粒 及其电催化性能研究

宋诗稳^{1,2}, 于 浩^{2*}, 甄延忠¹, 刘珍叶², 齐广才²

(1. 延安大学 能源与环境工程学院, 陕西 延安 716000; 2. 延安大学 化学与化工学院, 陕西 延安 716000)

摘 要:采用溶胶凝胶法制备了二茂铁微粒后,将所得二茂铁微粒超声分散于甲基三甲氧基硅烷形成的溶胶结构中,得到了溶胶凝胶固载的二茂铁纳米粒子,并制成化学修饰碳糊电极.采用扫描电镜(SEM)方法对制得粉体微粒进行表征,并通过循环伏安实验与计时安培实验测试修饰电极的电催化活性.结果表明:采用溶胶凝胶法分散的二茂铁纳米粒子,粒径约为300 nm,将二茂铁固载于 SiO₂ 的凝胶结构中有效地提高了修饰电极的稳定性与二茂铁的分散性.在优化的实验条件下,修饰电极对抗坏血酸(AA)的氧化具有明显的催化作用,安培法检测 AA 的线性范围为 $3.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L,检出限为 1.0×10^{-6} mol/L($3S_b, n=10$).

关键词:溶胶凝胶法; 甲基三甲氧基硅烷; 二茂铁; 抗坏血酸

中图法分类号:O657.1

文献标识码:A

Preparation of sol-gel derived ferrocene nano particles and its electrocatalytic activity

SONG Shi-wen^{1,2}, YU Hao^{2*}, ZHEN Yan-zhong¹, LIU Zhen-ye², QI Guang-cai²

(1. College of Energy and Environment Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: The ferrocene nano particles were synthesized from sol-gel technique, and the resulting ferrocene particles were doped into the gel structure derived by methyltrimethoxysilane via associated the sol until result a homogeneous solution, additionally, a chemically modified carbon paste electrode (sol-gel/Fc/CPE) was fabricated. The morphology of ferrocene particles were characterized by scanning electron microscopy (SEM) experiments. The electrocatalytic performance of the sol-gel/Fc/CPE modified electrode was investigated by cyclic voltammetry and chronoamperometry experiments. The results showed that, the size of ferrocene particles dispersed in sol-gel structure was about 300 nm with good adherin, and the stability of the resulting modified electrode was improved evidently. Under the optimum conditions, the modified electrode had good electrocatalytic activity toward the oxidation of AA, the catalytic peak current of the modified electrode was proportional to the concentration of AA in the range of $3.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ mol/L and the detection limit was 1.0×10^{-6} mol/L($3S_b, n=10$).

Key words: sol-gel method; methyltrimethoxysilane; ferrocene; ascorbic acid

* 收稿日期:2013-05-08

基金项目:延安市科技攻关项目(2012kg-01)

作者简介:宋诗稳(1984—),女,辽宁抚顺人,助理实验师,研究方向:电分析化学

通讯作者:于 浩(1971—),男,陕西岐山人,副教授,研究方向:电分析化学,yuhaoyulan@sohu.com

0 引言

二茂铁(Ferrocene, Fc)是一种具有芳香族性质的有机过渡金属化合物,其特殊的化学结构和优异的电催化活性在电化学传感器领域得到了广泛的应用^[1-4].但 Fc 不易吸附于基础电极表面,而影响了修饰电极的稳定性^[5].为解决这一问题,本文首先采用溶胶凝胶法制备出 Fc 微粒,再将其预先加入以甲基三甲氧基硅烷为硅源的溶胶中,制备了具有三维网状结构的无机多孔材料.甲基三甲氧基硅烷水解后失水缩聚成硅氧烷聚合物,同时将 Fc 填充于 Si—O 溶胶网络而形成 SiO₂—Fc 凝胶.为进一步考察 SiO₂—Fc 凝胶微粒的电催化活性,本文将 SiO₂—Fc 凝胶微粒制成了化学修饰碳糊电极,研究了修饰电极对 AA 的电催化性能.研究表明:将 Fc 固载于溶胶凝胶中提高了修饰电极的稳定性与灵敏度,并改善了 Fc 的分散性.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

JSM-6700F 型扫描电子显微镜用来说明 Fc 微粒的微观形貌. LK98BII 型电化学工作站(天津兰力科公司)用来进行电化学实验.采用三电极系统电化学池,以修饰电极为工作电极,铂丝电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极.文中电位值均是相对于饱和甘汞电极的电位.甲基三甲氧基硅烷(MTMOS,杭州硅宝化工),二茂铁(AR,西安化学试剂厂),高纯石墨粉(国药集团化学试剂有限公司,光谱纯).其它试剂均为分析纯试剂,水为二次蒸馏水.

1.2 电极的制备

1.2.1 Fc 微粒的制备

将 2 g 二茂铁超声溶解于 200 mL 无水乙醇中,记为溶液 a.在磁力搅拌下,将 300 mL 二次水逐滴加入 a 中,室温搅拌 2 h,过滤黄色沉淀得到 Fc 溶胶,室温下溶胶经陈化后得到凝胶体,于 60 ℃烘箱中蒸发掉多余溶剂,干燥后研磨既得 Fc 微粒.

1.2.2 sol-gel/Fc 微粒的制备

向一干燥具橡胶塞的玻璃瓶内加入 6.0 mL 甲醇,0.4 mL 浓 HCl,4.0 mL MTMOS,超声 5 min 得均一的溶胶.向其中加入 0.1 g Fc 微粒,超声 1 h,室温放置 24 h 后研细,即得 sol-gel/Fc 微粒.

1.2.3 碳糊电极的制备

修饰碳糊电极的制备:称取 0.3 g sol-gel/Fc 和 0.9 g 石墨粉于一 10 mL 小烧杯中,混合均匀后加入 0.6 mL 液体石蜡,充分搅拌直至得到均一的碳糊,将此碳糊装填入内径 2 mm 的聚四氟乙烯塑料管中,碳糊在管中的长度约为 1 cm,并使管外留有少量的碳糊,从管的另一端插入一根细铜丝作为引线.电极使用前先在称量纸上仔细打磨至得到一光滑平整的电极表面,再用水充分冲洗,记为 sol-gel/Fc/CPE.

裸碳糊电极的制备:制备方法与 sol-gel/Fc/CPE 电极相似,但不加 Fc,将石墨粉与液体石蜡按 1.0 g : 0.5 mL 的比例混合,记为裸 CPE.

1.3 实验方法

循环伏安实验:将修饰电极(或裸 CPE)表面冲洗干净后,置于一定的支持电解质溶液中以不同的扫描速率记录 0.8 ~ -0.2 V 电位范围内的循环伏安图.

扫描电镜实验:用一薄层导电胶带将粉体微粒粘在样品台上,把样品台朝下使未与胶带接触的微粒脱落,再用洗耳球轻吹掉粘接不牢固的微粒,记录电镜图.

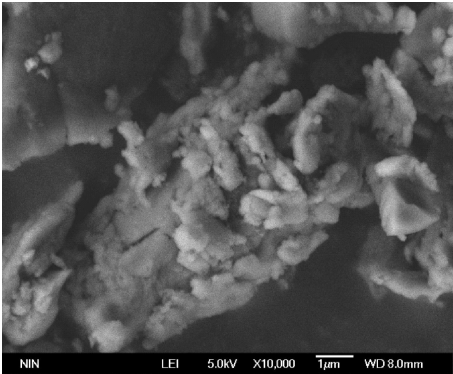
动力学计时安培实验:仔细冲洗电极表面,以修饰电极为工作电极,控制工作电极电位为一定值,向一连续搅拌的溶液中每隔一定时间加入一定量的 AA,记录 $i-t$ 曲线.

2 结果与讨论

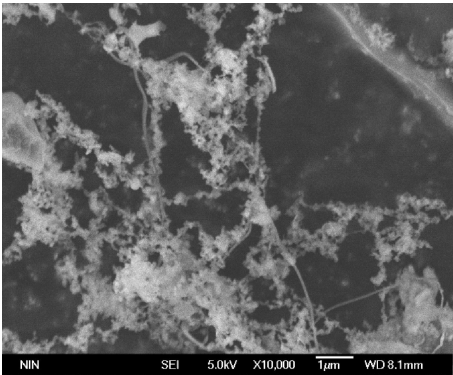
2.1 sol-gel/Fc/CPE 修饰电极的扫描电镜实验

图 1(a)为以 Fc 为先驱体,以乙醇为互溶剂通过水解和缩聚反应制成的 Fc 微粒.当二次水逐滴加入先驱体与有机溶剂形成的均匀溶液,溶质释放出水和相应的醇,形成溶胶粒子,溶胶粒子进一步聚集生长而成凝胶^[6].由图 1(a)可知,部分 Fc 微粒直径小于 1 μm ,但团聚严重,这是由于先驱体水解后生成次生粒子时聚合速度过快.为解决这一问题,本文将 1.2.1 中制得的 Fc 微粒超声分散于 MTMOS 的溶胶结构中.图 1(b),(c)分别为所得 sol-gel/Fc 微粒在 10 000 倍与 30 000 倍放大倍数下的 SEM 图.可以看出,MTMOS 失水缩聚后形成了具有三维管状结构的硅氧烷聚合物,凝胶过程中 Fc 均匀地填充于 Si—O 溶胶网络结构中.形成 SiO₂—Fc 凝胶后,Fc 纳米粒子的团聚现象得到了明显改善,粒径基本小于 300 nm (图 1(c)),这种

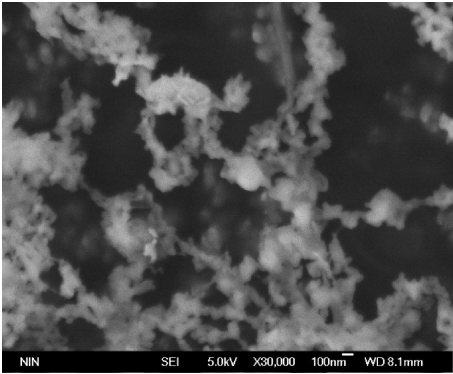
形貌特征为提高修饰电极的稳定性及电催化活性提供了可能. MTMOS 在酸性条件下可发生水解^[7],为使反应在均相体系中进行,实验选择浓盐酸为催化剂,甲醇为反应体系的共溶剂. 实验选择溶胶液的组成为 6.0 mL 甲醇+0.4 mL 浓 HCl +4.0 mL MTMOS.



(a) Fc 微粒放大 10 000 倍的 SEM 图



(b) sol-gel/Fc 微粒放大 10 000 倍的 SEM 图



(c) sol-gel/Fc 微粒放大 30 000 倍的 SEM 图

图 1 扫描电镜图

2.2 sol-gel/Fc/CPE 的电化学性质

由图 2 可知,在 0.1 mol/L PBS 中,当扫速为 10~100 mV/s 时,阴、阳极峰电位基本不随扫速变化而改变,峰电流与扫速的一次方呈线性关系(图 2(a)),表明该电极过程是一表面控制的可逆过程^[8].

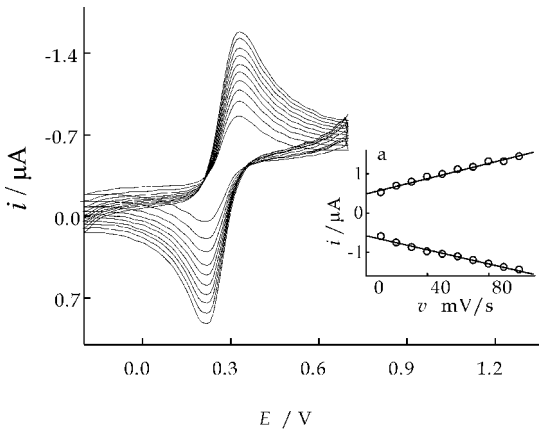
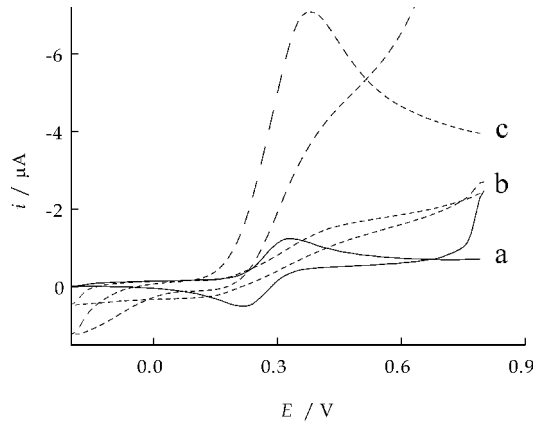


图 2 电位扫描速率对 sol-gel/Fc/CPE 峰电流和峰电位的影响

2.3 sol-gel/Fc/CPE 修饰电极的电催化活性

采用循环伏安法研究了修饰电极的电催化氧化性能(如图 3 所示). 图中曲线 a 为 sol-gel/Fc/CPE 电极在 0.1 mol/L PBS 中的循环伏安图, b, c 分别为裸 CPE 与 sol-gel/Fc/CPE 在 4.0×10^{-4} mol/L AA 中的循环伏安图. 可以看出,加入 AA 后,裸 CPE 上氧化峰出现在较高电位处,灵敏度很低,而在 sol-gel/Fc/CPE 电极上,随着 AA 的加入阳极峰电流迅速增加,阴极峰电流明显减小.



a: sol-gel/Fc/CPE 在 0.1 mol/L PBS 中的伏安曲线; b, c: 裸 CPE 与 sol-gel/Fc/CPE 在 4.0×10^{-4} mol/L AA 中的伏安曲线

图 3 AA 在 sol-gel/Fc/CPE 和裸 CPE 上的循环伏安图

过电位的降低和电流响应的增大说明 Fc 在该反应体系中作为电子媒介体,可催化 AA 的氧化,随着 AA 浓度的增加,氧化态 Fc 立即又被 AA 所还原,所以修饰电极氧化电流增大,还原电流减小^[9]. 对于一定浓度的 AA,在一定扫速范围内催化电流与 $v^{1/2}$ 成正比(图 4(a)),随着扫速的增加,则偏离该线性关系. 原因在于,在有限的时间内电极表面氧化态的 Fc 来不及被 AA 还原,故生成的

还原态 Fc 少, 阳极峰电流增幅随之减小. 上述现象表明该电催化过程由 AA 向电极表面的扩散速度控制且催化电流与 AA 的浓度有关^[10].

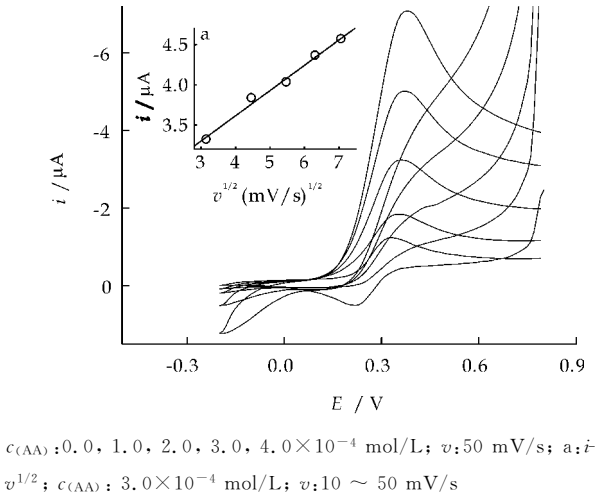


图 4 不同浓度 AA 在 sol-gel/Fc/CPE 上的循环伏安图

2.4 催化反应速率常数的测定

采用计时安培法测定了 AA 的扩散系数及催化反应的速率常数^[11,12]. 图 5 为不同浓度 AA 的计时安培曲线, 以 $i-t^{-1/2}$ 曲线线性关系的斜率对 AA 浓度作图(如图 5(a)所示), 扩散系数为 $2.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. 以 $I_{cat}/I_L-t^{1/2}$ 曲线斜率对 AA 浓度平方根作图(如图 5(b)所示), 求得异相催化反应速率常数为 $1.23 \times 10^3 \text{ L/mol s}$.

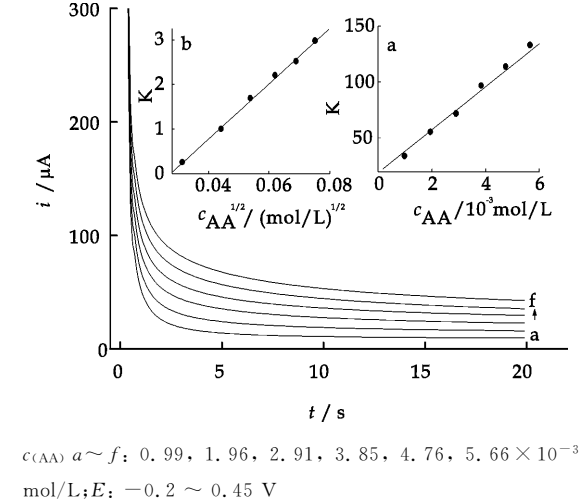
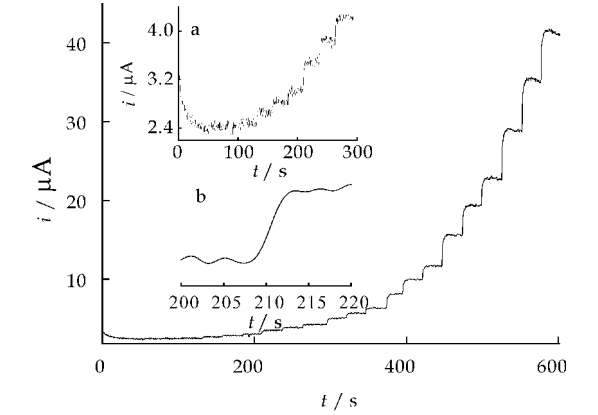


图 5 不同浓度 AA 在 sol-gel/Fc/CPE 上的计时安培图

2.5 安培法检测 AA

动力学计时安培实验研究表明, 当以 0.1 mol/L PBS 为测定介质, 控制工作电极电位为 0.45 V 时, AA 浓度与其电流响应在 $3.0 \times 10^{-6} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 范围内有良好的线性关系($r=0.9966$), 检出限为 1.0

$\times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 响应时间小于 5 s (如图 6(b)所示).



工作电位: 0.45 V ; 底液: 0.1 mol/L PBS; AA 加入量: $3.0 \times 10^{-5}, 5.0 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-4}, 3.0 \times 10^{-4}, 5.0 \times 10^{-4}, 1.0 \times 10^{-3}, 3.0 \times 10^{-3} \text{ mmol}$ 各 3 次

图 6 sol-gel/Fc/CPE 的安培响应

2.6 修饰电极的稳定性和重现性

采用循环伏安法研究了 sol-gel/Fc/CPE 的稳定性和重现性. 在 0.1 mol/L PBS 中, 当扫速为 50 mV/s 时, 平行测定 10 次 1.0 mmol/L AA 的相对标准偏差为 5.6% , 电极于室温下放置 30 d 后重新测试 AA 的响应电流几乎不变, 表明修饰电极对 AA 的测定具有较好的稳定性和重现性. 同一批次制作的 5 支电极经相同的前处理后, 其电流响应的相对标准偏差不超过 6% , 当扫速为 50 mV/s 时, 在 $0.8 \sim -0.2 \text{ V}$ 电位范围内经过 50 圈的连续电位循环后, 峰电流的降低值不超过 5% , 表明该电极具有良好的稳定性.

3 结束语

采用两步溶胶凝胶法制备了 sol-gel/Fc 纳米粒子并将其制成化学修饰碳糊电极, 研究了该电极的电催化性能. 结果表明, Si-O 的凝胶网络显著提高了 Fc 微粒的分散性及稳定性, Fc 纳米粒子粒径约为 300 nm . 所制备的 sol-gel/Fc/CPE 修饰电极对 AA 的氧化具有明显的催化活性, 在生物电化学传感器制作方面具有潜在的应用价值.

参考文献

[1] Tauchman J., Štěpnicka P.. Preparation and structural characterisation of a novel ferrocene-amino acid conjugate [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2010, 13(1): 149-152.

[2] Şenel M., Nergiz C., Çevik E.. Novel reagentless glucose biosensor based on ferrocene cored asymmetric pamam

- dendrimers[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176:299-306.
- [3] 苏敏,李晴,王亚光,等.二茂铁修饰卟啉及含氟卟啉的光物理与电化学性质[J]. *有机化学*, 2013, 33(4):815-819.
- [4] 毛燕妮,刘淑娟,廖桢葳,等.氨基- β -环糊精-石墨烯-二茂铁修饰电极对多巴胺的电化学行为研究[J]. *功能材料*, 2012, 43(8):976-979.
- [5] Brooks S. L., Ashby R. E., Turner A. P. F.. Development of an on-line glucose sensor for fermentation monitoring[J]. *Biosensors*, 1988, 3(1):45-56.
- [6] 陈登福.溶胶-凝胶法制备纳米二氧化钛颗粒的研究[C]//全国冶金物理化学学术会议专辑.郑州:中国稀土学报, 2004:550-554.
- [7] 曹兵,朱从善.采用有机改性硅醇盐甲基三乙氧基硅烷制备无支撑孤立膜[J]. *硅酸盐学报*, 1998, 26(6):768-772.
- [8] Bean L. S., Heng L. Yook., Yamin B. Mohd., et al. The electrochemical behaviour of ferrocene in a photocurable poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) film for a glucose biosensor[J]. *Bioelectrochemistry*, 2005, 65(2):157-162.
- [9] 邓湘辉,阙显文,尉艳,等.二茂铁/L-半胱氨酸修饰电极的电化学行为及电催化性能[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(12):1399-1402.
- [10] Sheng Q. L., Yu H., Zheng J. B.. Sol-gel derived terbium hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode: electrochemical behavior and its electrocatalytic oxidation of ascorbic acid[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, 606(1):39-46.
- [11] Bard A. J., Faulkner L. R.. *Electrochemical methods, fundamentals and applications* [M]. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001:163.
- [12] Pournaghi-azar M. H., Sabzi R.. Electrochemical characteristics of a cobalt pentacyano- nitrosylferrate film on a modified glassy carbon electrode and its catalytic effect on the electrooxidation of hydrazine[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 543(2):115-125.

(上接第66页)

- [5] Jiang X. M., Tian W., Zhao C. D. A novel sol-gel-material prepared by a surface imprinting technique for the selective solid-phase extraction of bisphenol A[J]. *Talanta*, 2007, 72(1):119-125.
- [6] An F. Q., Gao B. J., Feng X. Q.. Adsorption and recognizing ability of molecular imprinted polymer MIP-PEI/SiO₂ towards phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157(2):286-292.
- [7] He J., Lv R. H., Zhu J.. Selective solid-phase extraction of dibutyl phthalate from soybean milk using molecular imprinted polymers[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 661(2):215-221.
- [8] 阙显文,尹宇新,耿志荣.基于硅材料的分子印迹聚合物的制备及应用[J]. *化学进展*, 2010, 22(1):107-112.
- [9] David E. H.. Recent development in the molecular imprinting of proteins[J]. *Biomaterials*, 2007, 28(29):78-91.
- [10] 张栓红,孙昌梅,曲荣君.表面分子(离子)印迹硅胶/聚合物的制备及性能研究进展[J]. *高分子通报*, 2010, (4):17-29.
- [11] Gao B. J., Wang J., An F. Q. Molecular imprinted material prepared by novel surface imprinting technique for selective adsorption of pirimicarb[J]. *Polymer*, 2008, 49(5):1230-1238.
- [12] 田晓琴,冯芳,狄斌,等.水相中制备硅胶表面分子印迹聚合物及色谱性能研究[J]. *中国药科大学*, 2009, 40(5):435-439.
- [13] Gao B. J., Lu J. H., Chen Z. P.. Preparation and recognition performance of cholic acid-imprinted material prepared with novel surface-imprinting technique[J]. *Polymer*, 2009, 50(14):3275-3284.
- [14] 王小艳.新型吸附材料的合成及其对痕量元素的固相萃取[D].兰州:兰州大学, 2008.
- [15] 卢春山,李玮,屠海云,等.气相色谱-质谱联用测定食品中的邻苯二甲酸酯[J]. *分析测试学报*, 2010, 29(10):1036-1040.
- [16] 何芑.气相色谱-质谱法同时测定橡塑材料中18种邻苯二甲酸酯类增塑剂[J]. *塑料工业*, 2010, 38(9):60-64.
- [17] 肖淑娟,李红霞,于守武.分子印迹固相萃取法提取花生壳中木犀草素[J]. *化工进展*, 2010, 29(2):293-296.
- [18] 周丽丽,葛建,胡润顺.城市水环境中邻苯二甲酸二丁酯含量测定与分析[J]. *中国科技信息*, 2008, 22(25):35-36.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0078-04

微波辐射杂多酸催化合成 7-羟基-4-甲基香豆素的研究

安 华¹, 郭一平²

(1. 河南化工技师学院 化工系, 河南 开封 475000; 2. 陕西省石油化工研究设计院, 陕西 西安 710054)

摘 要:利用微波辐射技术,以乙酰乙酸乙酯和间苯二酚为原料,水为溶剂,磷钨酸为催化剂,通过 Pechmann 缩合反应合成了 7-羟基-4-甲基香豆素(HMC),对结构经熔点仪和红外光谱进行了表征.考察了催化剂用量、原料配比、反应时间、反应温度对 HMC 收率的影响,确定了适宜的反应条件为:间苯二酚与乙酰乙酸乙酯物质的量之比为 1:1,催化剂用量为 2.5%,反应时间为 30 min,微波炉功率为中高火.在此反应条件下,HMC 的收率为 94.4%.该合成方法与传统加热法相比,反应速率较大,同时 HMC 收率从 84.5%提高到了 94.4%.结果表明,微波辐射作用有效促进了 HMC 的合成反应.

关键词:Pechmann 缩合; 7-羟基-4-甲基-香豆素; 磷钨酸; 微波辐射

中图法分类号:O621.3

文献标识码:A

Synthesis of 7-hydroxy-4-methyl coumarin catalyzed by 12-tungstophosphoric acid under microwave irradiation

AN Hua¹, GUO Yi-ping²

(1. Department of Chemical Engineering, Henan Chemical Technician College, Kaifeng 475000, China; 2. Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

Abstract:12-tungstophosphoric acid was used as catalysts for Pechmann condensation of resorcinol with ethylacetoacetate to synthesize the 7-Hydroxy-4-Methyl Coumarin (HMC) under microwave irradiation in solvent-free condition. The product structure was confirmed by IR and melting point. The results showed that microwave irradiation was contributed to the reaction. Effects of reaction temperature, reaction time, catalyst dosage, mole ratio of resorcinol to ethylacetoacetate on HMC yield were investigated. Under optimal reaction conditions catalyst mass fraction in reaction system 2.5%, mole ratio of ethylacetoacetate to resorcinol 1.0, reaction time 30 min under the conditions of medium-high firepower, yield to HMC is 94.4%. Compared with conventional heat methods, the reaction time was shortened and reaction temperature was decreased and the conversion was increased under the best condition of microwave irradiation method.

Key words:Pechmann condensation; 7-Hydroxy-4-Methyl Coumarin; 12-tungstophosphoric acid; microwave irradiation

* 收稿日期:2013-04-29

作者简介:安 华(1974—),女,陕西三原人,讲师,研究方向:化学工程

0 引言

香豆素类化合物具有抗菌、抗癌和抗凝血性等非常明显的生物和生理活性^[1],同时它还具有很好的光学活性,此类化合物在生产杀虫剂、香料、化妆品和食品等方面也有非常广泛的应用.因此,香豆素类化合物的合成方法探索一直都是有机合成和药学领域的研究热点.合成香豆素及其衍生物通用的方法是 Pechmann 缩合反应,此合成方法具有原料价廉易得,产物收率较高等特点.

7-羟基-4-甲基香豆素(7-hydroxy-4-methylcoumarin)为杂环芳香族的化合物,此物质是合成燃料^[2]、医药^[3]的重要中间体,同时也是利胆药——胆通的重要原料^[4].传统合成 7-羟基-4-甲基香豆素(HMC)的方法多是在磷酸、硫酸、 P_2O_5 、多聚磷酸、 $FeCl_3$ 、 HCl 、蒙脱石或三氟乙酸等酸性催化剂的存在下进行^[5-9].且催化剂用量大、反应温度高、反应时间长、操作复杂、催化剂价格昂贵等不足.

目前,新型的绿色环保试剂杂多酸催化剂由于拥有强而且均一的质子酸中心,在反应过程中具有假液相行为,因而在酸催化反应中显示出了较好的催化性能.王军等人研究了以 Keggin 结构的磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸等杂多酸催化乙酰乙酸乙酯和间苯二酚进行 Pechmann 缩合反应合成 7-羟基-4-甲基香豆素的过程,合成收率可达到 84.5%.但在此反应中,当反应温度较低时,合成收率降低;反应温度较高时,反应过于剧烈而难以控制^[10].

众所周知,对于化学反应过程当有催化剂加入时,可以加速化学反应,降低反应条件并缩短反应时间,但尽管如此,有些催化反应过程所需要的环境仍比较苛刻.微波辐射是近年来新兴的实验技术之一,现已被广泛地应用于分析、高分子化学、无机材料、有机合成反应等众多方面.微波技术与常规加热技术相比,具有受热均匀的特点,且能够促进反应体系分子间的碰撞几率,从而缩短反应时间,提高反应收率,因此微波技术的发展非常迅速,尤其在有机合成中,已被越来越多研究者使用.而将微波辐射的方法应用于催化反应过程,能够进一步提高其反应速率,缩短反应的时间,并提高目标产物的产率,使反应在温和的条件下进行^[11].

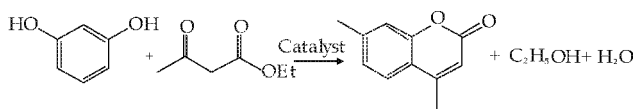
本文以磷钨酸为催化剂,采用微波辐射强化反应的方法来催化间苯二酚和乙酰乙酸乙酯来合

成 7-羟基-4-甲基香豆素,对反应物的种类、催化剂用量、微波辐射功率及时间等因素的影响进行了研究.

1 实验部分

1.1 合成原理

间苯二酚与乙酰乙酸乙酯进行 Pechmann 缩合反应合成 HMC 的合成反应式如下所示:



HMC 合成原理

1.2 试剂和仪器

主要仪器:MCL 型格兰仕实验室用微波炉(顺德市格兰仕电器实业有限公司);FA2004N 型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司);X-4 型双目显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司);EQUIVOX55 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Baker 公司).

主要试剂:间苯二酚(AR,上海 TCI 试剂有限公司);乙酰乙酸乙酯(AR,上海凌峰化学试剂有限公司);乙醇(AR,上海国药集团化学试剂有限公司);自制去离子水.

1.3 HMC 合成方法

在带有温度计和冷凝管的干燥的 100 mL 三口烧瓶中,依次加入间苯二酚和乙酰乙酸乙酯,混合均匀,然后将反应瓶固定于微波炉腔中,其中一瓶口装配恒压磨口漏斗(内装分子筛作为脱水器)和回流冷凝管,另一瓶口装配反应搅拌器.开启微波炉和搅拌器,对反应进行辐射回流反应一定时间后终止反应.该反应体系中除目标产物 HMC 外,其他物质(如反应物、催化剂)均易溶解于水,待反应结束后,将混合物转入 500 mL 烧杯中,冷却至室温后,加入 300 mL 水并搅拌 10 min,抽滤、水洗、干燥后,用 95% 的乙醇重结晶,析出类白色针状晶体.抽滤,固体在 70 °C 下真空干燥至恒重,即为目标产物.

1.4 目标产物表征

用熔点仪测定目标产物的熔点,用傅里叶变换红外光谱仪表征目标产物.

2 结果与讨论

2.1 目标产物的合成与结构归属

目标化合物 HMC 经熔点仪测定,得其熔点为 188~190 ℃,和文献报道值 186~191 ℃相吻合,且融程较短,可推测所得产品纯度较高;目标化合物的 FT-IR 表征以 KBr 压片,在 400~4 000 cm⁻¹ 测定产物的红外吸收光谱,见图 1 所示.该谱图中 3 450 cm⁻¹ 处、1 454 cm⁻¹ 和 1 393 cm⁻¹ 的吸收峰对应的是芳环吸收峰;3 119 cm⁻¹ 是-CH₃ 和-CH₂ 的吸收峰;1 667 cm⁻¹ 是 C=O 的吸收峰;1 600 cm⁻¹ 是 C—C 的吸收峰^[12].

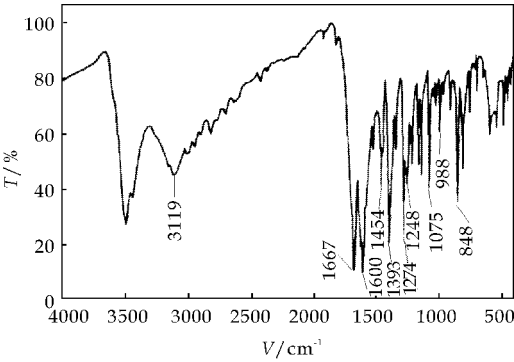


图 1 7-羟基-4-甲基香豆素的红外谱图

2.2 反应条件对缩合反应的影响

2.2.1 微波功率对缩合反应的影响

由表 1 可知,在一定范围内,随着微波功率的增大,原料逐渐被活化,HMC 的收率逐渐提高.当微波功率增大到中高火后,随着功率的进一步增大,HMC 的收率反而降低,适宜的功率为中高火.

表 1 微波功率对缩合反应的影响

加热条件	加热时间/min	HMC 收率/%
低火	30	79.2
中低火	30	83.2
中火	30	89.5
中高火	30	94.4
高火	30	94.0

2.2.2 催化剂用量对缩合反应的影响

随催化剂用量的增加,HMC 的收率呈现上升的趋势.当磷钨酸用量的总质量比为 2.5%~5.5%时,HMC 的收率恒定在 85%以上.当继续增加催化剂的用量,HMC 的收率虽然有所增加,但增加的量较小,从生产成本等因素来考虑,选择催化剂磷钨酸用量为 2.5%^[13].磷钨酸用量对缩合反应的影响见图 2 所示.

2.2.3 反应物配比对缩合反应的影响

随 n (乙酰乙酸乙酯): n (间苯二酚)的增加,HMC 的收率基本不发生变化,选择 n (乙酰乙酸

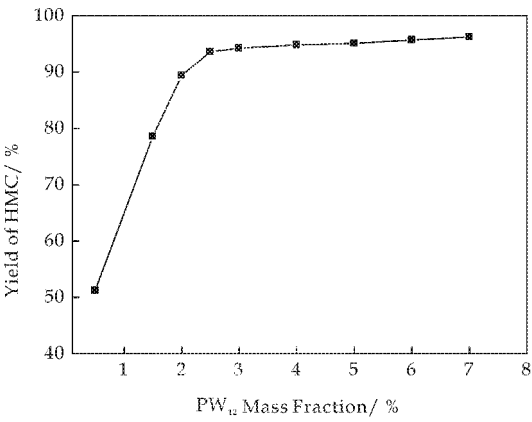


图 2 催化剂用量对缩合反应的影响

乙酯): n (间苯二酚)=1.0 为合适的反应物配比.如图 3 所示.

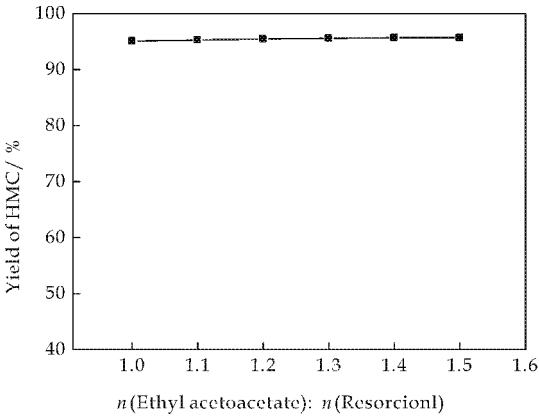


图 3 n (乙酰乙酸乙酯): n (间苯二酚)对缩合反应的影响

2.2.4 反应时间对缩合反应的影响

随着反应时间的增加,HMC 的收率也逐渐增加,当反应时间为 40 min 时 HMC 的收率最大.再增加反应时间,HMC 的收率反而降低,因此,反应时间选择 30 min 较为合适^[14],见图 4 所示.

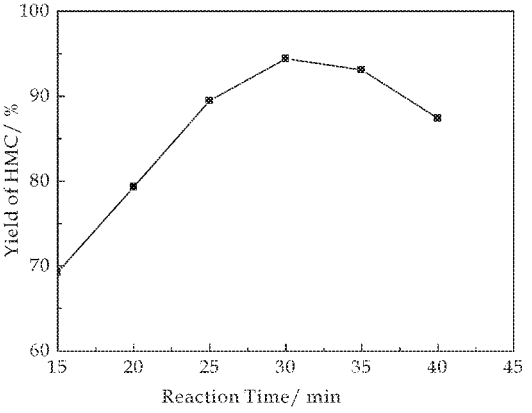


图 4 反应时间对缩合反应的影响

2.3 微波辐射对催化促进作用机理探测

微波是频率在 0.3~300 GHz 之间的电磁波,具有磁场和电场的双重性质.微波对被照物质具有很强的穿透力,能对反应物起深层加热的作用,因而被应用于热反应中.微波在 HMC 合成过程中,促进了反应的进行,强化了催化剂和原料间的接触,缩短了反应时间.在合成反应中,通过微波作用于反应物,加剧了分子的运动,进一步提高了分子的平均动能,很大程度上加快了分子之间的碰撞频率,从而大大提高反应速率^[15-17].

3 结论

(1)本实验利用微波辐射技术,以乙酰乙酸乙酯和间苯二酚为原料,水为溶剂,磷钨酸为催化剂,通过 Pechmann 缩合反应合成了 7-羟基-4-甲基香豆素.

(2)利用单因素实验得到 HMC 合成条件为:间苯二酚与乙酰乙酸乙酯物质的量之比为 1:1,催化剂用量为 2.5%,反应时间为 30 min,微波炉的功率为中高火.在此工艺条件下,HMC 的收率为 94.4%.

(3)该合成方法与传统法相比,具有操作简便、产率较高(传统方法产率约为 84.5%)、反应时间较短、反应温度较低等优点,是一种值得推广的绿色合成方法.

参考文献

- [1] Romanelli G P, Bennardi D, Ruiz D M, et al. A solvent free synthesis of coumarins using a wells-dawson Heteropolyacid as catalyst[J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45(48): 8935-8939.
- [2] Key J A, Koh S, Timerghazin Q K, et al. Photophysical characterization of triazole-substituted coumarin fluoro

phores[J]. Dyes Pigments, 2009, 82: 196-203.

- [3] Kostova I P, Manolov I I, Nicolova I N, et al. New metal complexes of 4-methyl-7-hydroxy coumarin sodium salt and their pharmacological activity[J]. Il Farmaco, 2001, 56: 707-713.
- [4] Selvakumar S, Chidambaram M, Singh A P. Benzylsulfonic acid functionalized mesoporous Z-TMS catalysts: an efficient and recyclable catalyst for the preparation of coumarin derivatives by pechmann condensation reaction[J]. Catal Commun, 2007, 8(5): 777-783.
- [5] 杨建明, 吕 剑. 苯基磺酸官能化分子筛催化合成香豆素类化合物[J]. 有机化学, 2004, 24(4): 450-453.
- [6] 武文斌, 韩晓璐, 徐 豫. 微波辐射下磷钨酸的催化研究[J]. 化学工程与装备, 2012, (8): 7-8.
- [7] 丁欣宇. 7-羟基-4-甲基香豆素的合成[J]. 上海化工, 2004, 29(11): 26-27.
- [8] 刘 芳, 张 敏. 磷钨酸/活性炭催化合成 7-羟基-4-甲基香豆素[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2007, 28(1): 114-117.
- [9] 郭俊杰, 靳通收, 李同双. 固体超强酸催化合成 7-羟基-4-甲基香豆素[J]. 化学世界, 2002, 43(2): 85-87.
- [10] 张卫红, 吴珊珊, 王 军. 磷钨酸催化合成 7-羟基-4-甲基香豆素[J]. 石油化工, 2008, 37(6): 597-601.
- [11] 赵余庆, 韩颖. 超声波 酶促反应在中药和天然产物中的应用[J]. 中草药, 2005, 36(8): 1121-1125.
- [12] 张卫红, 吴珊珊, 王 军. 磷钨酸催化合成 7-羟基-4-甲基香豆素[J]. 石油化工, 2008, 37(6): 597-601.
- [13] 袁先友. 微波促进杂多酸催化精细有机化学品合成的应用研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2005.
- [14] 王小蕊, 宋晓平, 周 乐. 7-羟基-4-甲基香豆素的绿色合成[J]. 西北农业学报, 2010, 19(7): 35-38.
- [15] 刘 勇, 王 俏. 微波辐射磷钨酸催化合成环己酮 1,2-丙二醇缩酮[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(3): 5-7.
- [16] 张 敏. 微波辐射 SiO₂ 负载磷钨酸催化合成丙酸苄酯[J]. 香料香精化妆品, 2005, 2: 23-25, 46.
- [17] 胡玉才, 林 洁, 李 敏. 微波辐射杂多酸催化合成乙酸丁酯的研究[J]. 化学工程师, 2004, 18(10): 1-2.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0082-05

基于多指标正交试验设计的 CO₂ 非混相驱注气参数优化

李蒙蒙, 廖新维, 王万福, 陈昌照, 王 欢

(中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249)

摘 要:根据吐哈油田牛圈湖油藏储层和流体特征,应用油藏数值模拟和多指标正交试验相结合的方法对影响生产动态指标的主控因素进行了分析.结果表明,关井气油比是 CO₂ 连续注气非混相驱替的主要影响因素,水气交替段塞比、注气周期、生产井井底流压是 CO₂ WAG 非混相驱替的主要影响因素.应用优化的注气参数进行了水驱、CO₂ 驱与 CO₂ WAG 驱开发方案设计,通过采出程度、换油率、气油比、CO₂ 埋存系数、CO₂ 滞留率和平均地层压力等指标的综合对比,确定 CO₂ WAG 非混相驱为最优开发方案,并进行了开发方案指标预测.研究结果对吐哈油田提高采收率技术具有一定指导意义.

关键词:CO₂ 非混相驱; 影响因素; 多指标正交试验; 数值模拟

中图法分类号:TE341

文献标识码: A

Optimization of CO₂ Immiscible injection parameters by multi-index orthogonal test

LI Meng-meng, LIAO Xin-wei, WANG Wan-fu, CHEN Chang-zhao, WANG Huan

(School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: The main influential factors on reservoir dynamic production were analyzed according to reservoir and fluid characters by numerical simulation method and multi-index orthogonal test. It is found that well shutin gas-oil ratio is the critical influence factor of CO₂ immiscible flooding, while the main influences on CO₂ WAG immiscible drive are WAG slug ratio, injection cycle and bottom hole pressure for the producers. The reservoir development plans were designed for water flooding, CO₂ immiscible flooding and CO₂ WAG immiscible flooding utilizing the parameters of optimization. It shows that CO₂ WAG immiscible flooding is the best scheme for reservoir exploitation after synthetic consideration of multi indexes including oil recovery, oil exchange ratio, gas-oil ratio, CO₂ storage coefficient, CO₂ detention rate and formation average pressure. The scheme index prediction was made for the development plan. The research results can provide technology reference for EOR of Tuha oil field.

Key words: CO₂ immiscible flooding; influencing factors; multi-index orthogonal test; numerical simulation

* 收稿日期:2013-04-22

基金项目:国家 973 基础研究计划项目(2011CB707302);国家重大科技专项项目(2011ZX05016,2011ZX05009)

作者简介:李蒙蒙(1985—),女,山东潍坊人,在读硕士研究生,研究方向:油藏工程

0 引言

CO₂ 驱油作为一项日趋成熟的采油技术已受到世界各国的广泛关注. CO₂ 驱从机理上可以分为混相驱和非混相驱. 我国油藏中原油的突出特点是粘度高、蜡和胶质含量高、凝固点高. 这些特点决定了我国多数油藏中的原油与 CO₂ 的最小混合压力过高,我国多数油田不适合于 CO₂ 混相驱. S. A. T. Nezhad 等人^[1]在 2006 年对 CO₂ WAG 非混相驱进行了室内试验研究,研究发现 CO₂ WAG 非混相驱在二次采油阶段的驱油效果比在三次采油阶段的应用效果要好. Shengnan Chen 等人^[2]在 2009 年建立了考虑净现值以及其不确定性的目标函数,应用改进的遗传算法对 CO₂ 驱注气井的注入量和生产井的井底流压进行了优化,并以此作为油藏数值模拟的控制条件,进行 CO₂ 驱优化研究. 尚庆华等人^[3]在 2010 年基于油藏数值模拟和正交试验设计方法,考虑不同油藏和流体物性对油井产能的影响,建立了 CO₂ 驱油井产能方程. 马超群等人^[4]在 2012 年建立了油藏机理模型,应用正交试验设计分析方法,确定了最优气水交替注气方案. 参考前人的研究成果,本文采用油藏数值模拟与多指标正交实验设计相结合的方法,以吐哈油田牛圈湖油藏为例,建立了牛圈湖油藏组分数值模型,对 CO₂ 非混相驱可行性进行了相关研究.

1 试验区块油藏地质特征

吐哈油田牛圈湖油藏构造特征整体为近东西向展布的宽缓背斜,南北两侧受背冲逆断裂夹持. 储层构造简单,断层规模小,天然裂缝不发育. 试验区块位于牛圈湖东区(图 1),为 4 个菱形反九点注采井网,排距 150 m,井距 450 m,井排方向与压裂裂缝方向平行. 试验区块共有油井 22 口,水井 6 口,其中 H43-8 和 H45-10 为油井转注水井. 油藏埋深 1 500~1 850 m,地质储量 193×10⁴ t. 油层有效厚度为 11.3 m,渗透率为 3.4 md,孔隙度为 13.7%. 地面原油密度为 0.87 g/cm³,粘度为

22.3 mPa·s. 油藏原始地层压力 17.8 MPa,泡点压力为 6.9 MPa,油藏温度为 45℃. 依据细管实验数据,得到牛圈湖区块地层原油 CO₂ 驱的最小混相压力为 29.8 MPa,因此可以判定在地层压力 17.8 MPa 下注 CO₂ 为非混相驱.

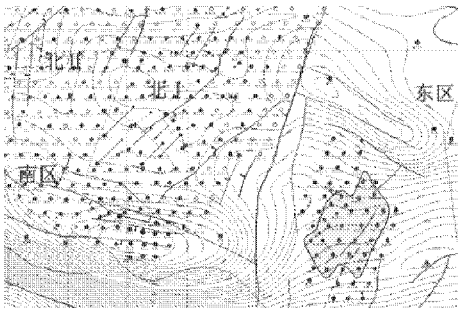


图 1 牛圈湖试验区块构造井位图

根据牛圈湖油藏储层及流体特征,收集油藏地质模型数据、相渗数据、原油高压物性数据和油藏生产动态数据,应用 Eclipse 数模软件,建立实验区块实际油藏的组分数值模型^[5]. 试验区块的基本网格步长 30 m×30 m,纵向上根据开发层系粗化为 8 个小层,模型网格采用角点网格系统. 在平面 I 方向划分为 49 个单元,J 方向划分为 59 个单元,Z 方向划分为 8 个单元,总共网格数为 49×59×8=23 128 个.

2 牛圈湖试验区块 CO₂ 非混相驱注气参数优化

由于单因素分析不能得到各因素对试验指标的影响程度以及最优的 CO₂ 非混相驱注气参数,而正交试验设计方法,可以使试验数据点均匀分布,用较少的试验次数获得最优的试验结果,因此本文应用正交实验设计对注气参数进行了优化,首先进行 CO₂ 水气交替(WAG)非混相驱注气参数优化,CO₂ WAG 非混相驱的注气影响因素较多^[6],本文选取注气时间、注气速度、关井气油比、井底流压、水气交替段塞比和注气周期 6 个因素进行正交试验方案设计^[7],对每个因素选取 4 个水平(表 1),按 L₃₂(4⁹) 进行正交试验方案设计,注气试验方案及试验结果见表 2.

表 1 CO₂WAG 非混相驱注气试验因素和水平

因素单位		注气时间 /年	注气速度 /(m ³ /d)	关井气 油比	井底流压 /MPa	段塞比	注气周期
水平	1	10	20 000	500	13	1 : 1	2
	2	15	15 000	1 000	11	1 : 2	4
	3	20	10 000	1 500	9	2 : 1	6
	4	25	5 000	2 000	7	1 : 3	8

表 2 CO₂ WAG 非混相驱注气试验方案及结果

试验号	因素						评价指标			
	注气时间 /年	注气速度 /(m ³ /d)	关井气 油比	井底流压 /MPa	注气周期	段塞比	地层压力 /MPa	采出程度 %	CO ₂ 滞 留率/(t/t)	换油率 /(t/t)
1	10	20 000	500	13	2	1 : 1	32.9	8.3	0.77	38.8
2	10	15 000	1 000	11	4	1 : 2	26.7	14.3	0.51	53.4
3	10	10 000	1 500	9	6	2 : 1	21.7	10.6	0.52	128.5
4	10	5 000	2 000	7	8	1 : 3	12.1	12.8	0.21	98.8
5	15	20 000	500	11	6	1 : 2	36.6	7.2	0.91	25.0
6	15	15 000	1 000	13	8	1 : 1	31.2	12.4	0.57	52.7
7	15	10 000	1 500	7	2	1 : 3	14.0	20.7	0.26	73.4
8	15	5 000	2 000	9	4	2 : 1	16.9	12.8	0.38	183.0
9	20	20 000	1 000	9	2	1 : 3	37.9	23.9	0.58	41.0
10	20	15 000	500	7	4	2 : 1	28.9	24.1	0.59	104.6
11	20	10 000	2 000	13	6	1 : 2	23.9	14.4	0.27	40.6
12	20	5 000	1 500	11	8	1 : 1	19.7	13.0	0.31	94.0
13	25	20 000	1 000	7	6	2 : 1	20.2	32.6	0.31	90.4
14	25	15 000	500	9	8	1 : 3	38.8	8.1	0.90	22.4
15	25	10 000	2 000	11	2	1 : 1	21.4	18.3	0.25	57.3
16	25	5 000	1 500	13	4	1 : 2	23.2	13.3	0.32	57.8
17	10	20 000	2 000	13	4	1 : 3	30.7	12.2	0.49	32.2
18	10	15 000	1 500	11	2	2 : 1	21.7	10.4	0.40	77.7
19	10	10 000	1 000	9	8	1 : 2	22.0	13.5	0.51	74.3
20	10	5 000	500	7	6	1 : 1	19.3	13.0	0.66	188.5
21	15	20 000	2 000	11	8	2 : 1	27.8	12.4	0.46	70.2
22	15	15 000	1 500	13	6	1 : 3	28.8	16.4	0.41	30.9
23	15	10 000	1 000	7	4	1 : 1	15.1	21.3	0.33	115.8
24	15	5 000	500	9	2	1 : 2	21.4	15.4	0.55	115.2
25	20	20 000	1 500	9	4	1 : 1	20.2	28.3	0.25	59.6
26	20	15 000	2 000	7	2	1 : 2	14.9	27.0	0.21	55.5
27	20	10 000	500	13	8	2 : 1	35.0	6.0	0.90	43.6
28	20	5 000	1 000	11	6	1 : 3	28.8	9.9	0.64	34.4
29	25	20 000	1 500	7	8	1 : 2	34.8	32.5	0.43	42.9
30	25	15 000	2 000	9	6	1 : 1	18.3	28.1	0.22	62.6
31	25	10 000	500	11	4	1 : 3	38.3	8.8	0.85	28.7
32	25	5 000	1 000	13	2	2 : 1	23.5	12.1	0.37	102.2

由于单一的试验指标不能得到较为理想的试验结果,因此采用了多指标分析.在多指标正交试验中,各指标的最优试验方案之间可能存在一定的矛盾,所以分析试验结果时需要兼顾各项指标,找出使每个指标都尽可能好的试验方案.本次试验采用综合评分的方法,确定相应指标的组合系数或权,然后对每号试验进行综合评分^[8],评分公式如下:

试验得分 = ∑ (ω_i × 第 i 个指标) (1)

本次试验共选用平均地层压力、采出程度、CO₂ 滞留率和换油率 4 个试验指标.在试验指标中,采出程度加权系数为 3,CO₂ 滞留率和换油率

加权系数为 1.5,地层压力加权系数为 1.
综合评分=3×采出程度+1.5×CO₂ 滞留率
+1.5×换油率+地层压力 (2)

本次实验的评分标准见表 3,试验结果的极差分析见表 4.通过极差分析可以看出,各因素对综合试验指标的影响顺序依次是 D>E>F>A>C>B,因此井底流压、段塞比和注气周期为影响 CO₂ WAG 驱的主要因素,其他 3 个因素对试验结果影响较小.通过对各因素水平的均值比较分析,可以得出最优水平组合为 A₄B₁C₃D₄E₃F₁.通过以上分析得出吐哈油田牛圈湖典型区块 CO₂ WAG 驱的最优参数为注气年限为 25 年,注气速度为 20 000 m³/d,总注气量为 72.1 万吨,关井气油比

为1 500 m³/m³,井底流压为 7 MPa,水气交替段 塞比为 2∶1,注气周期为 6 个月.

表 3 CO₂WAG 非混相驱注气试验评分标准

地层压力	评分	采出程度	评分	CO ₂ 滞留率	得分	换油率	评分
10~15	2	5~10	4	0.2~0.34	2	20~55	2
15~20	4	10~15	8	0.34~0.48	4	55~90	4
20~25	8	15~20	12	0.48~0.62	6	90~125	6
25~30	4	20~25	16	0.62~0.76	8	125~160	8
>30	2	>25	20	>0.76	10	>160	10

表 4 CO₂WAG 非混相驱注气试验结果分析

试验号	因素									实验结果
	A 注气 时间	B 注气 速度	C 关井 GOR	D 井底 流压	E 段 塞比	F 注气 周期	空列	空列	空列	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	18
2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	20
3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	26
4	1	4	4	4	4	4	4	4	4	18
5	2	1	1	2	2	3	3	4	4	18
6	2	2	2	1	1	4	4	3	3	18
7	2	3	3	4	4	1	1	2	2	24
8	2	4	4	3	3	2	2	1	1	26
9	3	1	2	3	4	1	2	3	4	26
10	3	2	1	4	3	2	1	4	3	32
11	3	3	4	1	2	3	4	1	2	20
12	3	4	3	2	1	4	3	2	1	20
13	4	1	2	4	3	3	4	2	1	36
14	4	2	1	3	4	4	3	1	2	18
15	4	3	4	2	1	1	2	4	3	26
16	4	4	3	1	2	2	1	3	4	22
17	1	1	4	1	4	2	3	2	3	18
18	1	2	3	2	3	1	4	1	4	24
19	1	3	2	3	2	4	1	4	1	26
20	1	4	1	4	1	3	2	3	2	30
21	2	1	4	2	3	4	1	3	2	20
22	2	2	3	1	4	3	2	4	1	22
23	2	3	2	4	1	2	3	1	4	28
24	2	4	1	3	2	1	4	2	3	32
25	3	1	3	3	1	2	4	4	2	34
26	3	2	4	4	2	1	3	3	1	28
27	3	3	1	1	3	4	2	2	4	18
28	3	4	2	2	4	3	1	1	3	18
29	4	1	3	4	2	4	2	1	3	28
30	4	2	4	3	1	3	1	2	4	30
31	4	3	1	2	4	2	4	3	1	18
32	4	4	2	1	3	1	3	4	2	26
均值 1	22.50	24.75	23.00	20.25	25.50	25.50	23.75	22.50	24.25	
均值 2	23.50	24.00	24.75	20.50	24.25	24.75	24.50	24.75	24.00	
均值 3	24.50	23.25	25.00	27.25	26.00	25.00	22.75	23.50	24.75	
均值 4	25.500	24.00	23.25	28.00	20.25	20.75	25.00	25.25	23.00	
极差	3.00	1.50	2.00	7.75	5.75	4.75	2.25	2.75	1.75	

在对牛圈湖试验区块 CO₂WAG 非混相驱进行注气参数优化后,运用同样方法进行 CO₂ 连续注气非混相驱注气参数优化设计.选取注气时间、注气速度、关井气油比和井底流压 4 个影响因素^[9],并对每个因素选取 4 个水平,按 L₁₆(4⁵) 进行正交试验方案设计.本次试验依然采用综合评分的方法,评分公式和试验评价指标与 CO₂WAG 非混相驱相同.根据实验所得综合评分,得到牛圈湖典型区块 CO₂连续注气非混相驱的最优参数为注气年限为 20 年,注气速度为 15 000 m³/d,总注气

量为 131.4 万吨,关井气油比为 2 000 m³/m³,井底流压为 7 MPa。

3 牛圈湖试验区块提高采收率潜力评价

应用试验优化的注气参数进行试验区块提高采收率方案设计,应用油藏数值模拟方法,对方案动态指标进行预测,对该区块提高采收率潜力进行评价。牛圈湖试验区块开发方式为早期注水开发,因此在此基础上提出 3 种提高采收率的技术方案。

方案一:注水开发。油井以原来的工作制度定产量生产,注水井以原来的工作制度定注入量注水,使地层压力保持在一定水平,注水年限为 25 年。

方案二:水驱后 CO₂ 连续注气开发。生产井以定压生产,井底流压保持在饱和压力以上为 7 MPa,注气速度为 15 000 m³/d,总注入量为 131.4 万吨,关井气油比为 2 000 m³/m³,生产年限为 20 年。

方案三:水驱后 CO₂ 水气交替注气开发。生产井以定压生产,井底流压保持在饱和压力以上为 7 MPa,注气速度为 20 000 m³/d,注水速度为 20 m³/d。总注气量为 72.1 万吨,总注水量为 73 万吨。关井气油比为 1 500,水气交替段塞比为 2:1,注气周期为 6 个月,生产年限为 25 年。

以上 3 种技术方案分别代表了 3 种不同的开发方式在最优注入工艺情况下的开发方案,不同开

发方案的预测结果见图 2~图 4 和表 5。

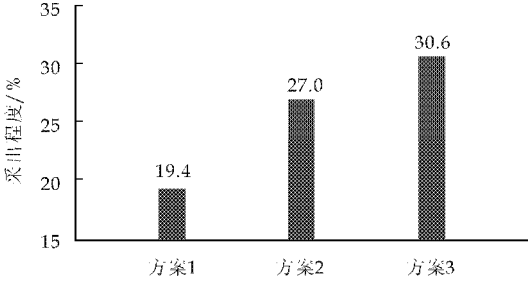


图 2 不同开发方案采出程度变化柱状图

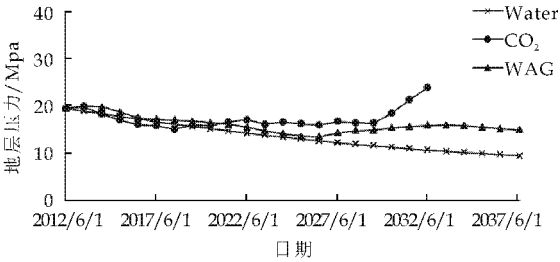


图 3 不同开发方案地层压力变化曲线图

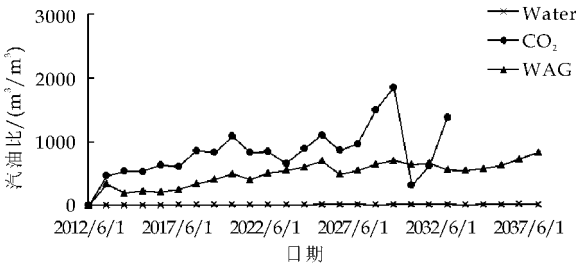


图 4 不同开发方案气油比变化曲线图

表 5 不同开发方案指标预测数据表

注气	累增 液量	累增 油量	累增 气量	综合 含水	累注 水量	累注 气量	埋存 量	地层 压力	气油比	采出 程度	换油率	CO ₂ 滞 留率	埋存 系数
方式	万方	万方	亿方	%	万吨	万吨	万吨	MPa	%	%	t/t	t/t	t/t
水驱	183.6	37.2	0.08	91	152.3	/	/	10	26	19.4	/	/	/
CO ₂ 驱	60.5	54.3	4.4	10.6	/	129.4	45.7	24	1447	27.0	36.6	0.4	0.23
WAG 驱	114.8	62.6	2.9	53.2	72.3	70.3	15.6	15	841	30.6	77.5	0.2	0.08

由以上 3 种开发方案的预测结果可以看出,CO₂ 驱和 CO₂ WAG 驱替方式的采出程度以及地层压力保持水平平均比水驱效果要好。CO₂ WAG 驱的采出程度、换油率和气油比等指标均比 CO₂ 驱效果好,但 CO₂ 滞留率以及埋存系数较 CO₂ 驱偏低,这主要是因为 CO₂ 驱中 CO₂ 注入量比 CO₂ WAG 驱的总注入量大很多,因此埋存量也比较大。综合考虑以上指标,采用 WAG 方式注 CO₂ 开发效果好。CO₂ 水气交替开发 25 年后,综合含水为 53.3%。此时由于生产井气油比较大,有一半的生产井关井,累积增油量增加缓慢,可停止注气,转注水开发。进行二次水驱^[10]开发,可以有

效的驱替残余油,并且能够将岩石孔隙中的气体驱替出来,为原油提供流动通道,提高原油采收率。

4 结论

(1)根据吐哈油田油藏地质开发特征,建立试验区块实际油藏的组分数值模型。采用多指标正交试验设计方法,进行 CO₂ 非混相驱注气参数优化,得到 CO₂ 连续注气和 WAG 驱的注气优化参数。关井气油比为 CO₂ 连续注气驱主要影响因素,而 CO₂ WAG 驱的主要影响因素为水气交替段塞比、注气周期和生产井井底流压。



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0087-05

彰武地区稠油井产出液井筒流动规律研究

高 强¹, 李兆敏¹, 李松岩¹, 石延辉²

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中石化东北油气分公司 工程技术研究院, 吉林 长春 130000)

摘 要:基于热量传递原理和井筒多相管流理论,建立了彰武地区稠油井产出液沿井筒流动与传热的数学模型,计算了产出液沿井筒的温度分布和压力分布以及产出液的粘度随井筒的变化规律.计算结果表明井筒上部温度较低,不利于原油的流动,采用电加热以后,井筒温度得到了提高,改善了原油的流动性.井筒压力基本上呈线性分布;含水率对产出液温度稍有影响,但幅度不大,含水率越高,产液温度就越高,流体粘度就越低,就越利于油井生产.

关键词:井筒;稠油井;温度;压力;数学模型
中图法分类号:TE357 **文献标识码:**A

Flow pattern of fluid in heavy oil wellbore of Zhangwu Block

GAO Qiang¹, LI Zhao-min¹, LI Song-yan¹, SHI Yan-hui²

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China; 2. Sinopec Engineering Technology Research Institute of Northeast Oil and Gas Company, Changchun 130000, China)

Abstract: The flow and heat transfer mathematical model for the fluid flow along the wellbore was established on the basis of heat transfer principle and wellbore multiphase flow theory. The temperature and pressure sections and viscosity change of fluid flow along the wellbore were calculated. The calculation results show that the temperature of the upper part of the wellbore is low which is not conducive to the oil flow; the wellbore temperature increased and oil flowability improved after using electric heating. The pressure section along the wellbore is nearly a line. The water cut has a slightly effect on fluid temperature, the higher the water cut, the higher the temperature and the lower the viscosity of the fluid, which is more conducive to production.

Key words: wellbore; heavy oil well; temperature; pressure; mathematical model

0 引言

松南新区彰武断陷为东断西超的单断式箕状断陷,主要含油层位于九佛堂组,埋深在 1 000 m 以上,探明的地质储量较高,平均孔隙率为 16.2%,平均渗透率为 $23.1 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,属中孔、中-低渗型

储层.实测地层温度 $49\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ }158.06\text{ m}$,地温梯度 $3.03\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ m}$,属常温常压系统.彰武区块原油含蜡量在 8%到 15.93%不等,并且粘度均较高,凝点较低,属高含蜡稠油.由于地层温度较高,原油在油藏条件下均具有较好的流动性,但在流入井筒后向地面流动的过程中,随着井筒温度的降低和原油热

* 收稿日期:2013-04-12

基金项目:国家重大科技专项项目(2011ZX05032-001,2011ZX05009-004)

作者简介:高 强(1986—),女,山东阳谷人,在读硕士研究生,研究方向:采油工程理论与技术

量的损失,流体的粘度增大,并渐渐失去流动性,使得油井无法正常生产.目前针对井筒的降粘方式有很多,因此本文建立了井筒电加热降粘工艺中产出液沿井筒的流温分布模型,计算了产出液沿井筒的温度、压力分布以及粘度分布,并对流动换热的影响因素进行了分析.

1 基本假设

对于井筒流体的温度分布和压力分布,一般以水泥环与地层的交界面(也称为第二界面^[1])为界限,将传热分为两个部分:井筒中油管到水泥环外缘径向稳态传热和井筒周围地层中的非稳态传热.第二界面处的温度是上述两部分联系的纽带^[1].井筒的热量损失并不是稳定的,存在如下几条假设:(1)流体在井筒内的流动为沿流动方向的一维稳态流动,且同一截面上各点的温度、压力相等;(2)井口产出液的压力、温度保持不变,动液面在一定时间内保持不变;(3)井筒及地层中的热损失沿径向传递,不考虑井深方向的传热.如果采用加热杆加热的井筒流体,数学模型是非稳态的,考虑到电加热热源项处理和热传导、对流和热辐射^[2],温度场模型还需做出如下假设:环空介质均匀分布且热物理性质不随压力下降而变化;电热杆加热功率恒定,加热温度场情况稳定.

2 井筒产出液的温度场和压力场计算模型

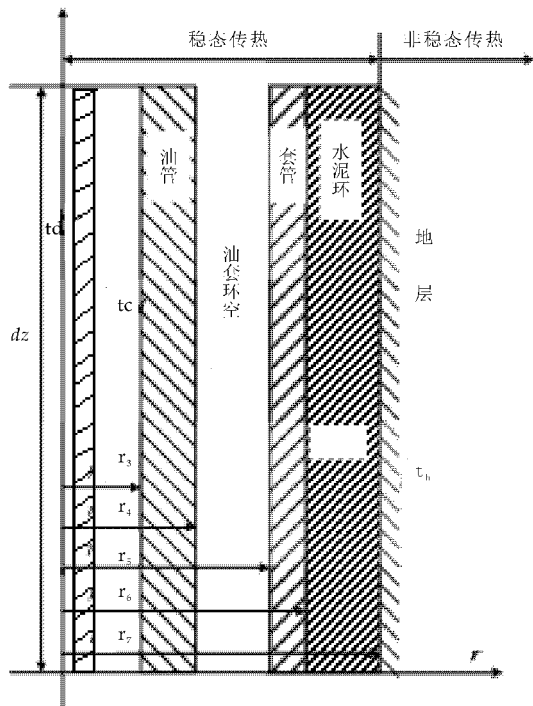


图 1 井筒温度场结构分布模型

2.1 井筒热传递数学模型

2.1.1 油井中心至水泥环外缘的传热

从以上假设条件出发,根据 Ramey 和 Satter 方法,将井筒的径向传热看作是从油管中心到水泥环外缘的一维稳态传热和水泥环外缘到地层之间的一维非稳态传热两部分^[3,4],忽略地层导热系数沿井深方向的变化,并视为一个常数,井筒温度分布模型如图 1 所示.

油井中心至水泥环外缘的传热^[4-6].由稳态传热公式得:

$$dq = k(t_d - t_h)dz \quad (1)$$

式中, k 为总传热系数, $k = \frac{1}{2\pi r_2 R}$, $W/(m \cdot ^\circ C)$; R 为总传热热阻, $^\circ C/W$; t_{cy} 为油管内产出液的温度, $^\circ C$; Z 为井深, m ; t_h 为水泥环外缘温度, $^\circ C$; z 为井深, m ; dq 为单位时间内 dz 长度上的热损失, kW .

油井中心至水泥环的热阻由以下 6 部分组成:

(1)电热杆的导热热阻:

$$R_1 = \frac{1}{2\pi\lambda_{drg}} \ln \frac{r_2}{r_1}$$

(2)电热杆与油管环空产出液对流换热热阻:

$$R_2 = \frac{1}{2\pi h_1 r_2}$$

(3)油管的导热热阻:

$$R_3 = \frac{1}{2\pi\lambda_{tub}} \ln \frac{r_4}{r_3}$$

(4)环空的自然对流和辐射换热热阻:

$$R_4 = \frac{1}{2\pi(h_c + h_r)r_4}$$

(5)套管的导热热阻:

$$R_5 = \frac{1}{2\pi\lambda_{cas}} \ln \frac{r_6}{r_5}$$

(6)水泥环的导热热阻:

$$R_6 = \frac{1}{2\pi\lambda_{cem}} \ln \frac{r_7}{r_6}$$

式中, λ_{drg} 、 λ_{tub} 、 λ_{cas} 、 λ_{cem} 分别为电热杆、油管、套管、水泥环的导热系数, $kW/(m \cdot K)$; h_1 、 h_c 、 h_r 分别为电热杆与油管产出液的对流换热系数、环空的自然对流换热系数和辐射换热系数, $kW/(m^2 \cdot K)$; r_1 、 r_2 为电热杆内外半径, m ; r_3 、 r_4 为油管内、外半径, m ; r_5 、 r_6 套管的内外半径, m ; r_7 为水泥环的外半径, m .

总传热热阻 R 由电热杆的导热热阻 R_1 , 电热杆与油管环空产出液对流换热热阻 R_2 , 油管的导热热阻 R_3 , 环空的自然对流和辐射换热热阻 R_4 , 套管的导热热阻 R_5 以及水泥环的导热热阻 R_6 6 部分

组成. 其中, 由于电热杆、油管和套管的导热系数比水泥环的导热系数大得多, 并且油管、套管的管壁一般比较薄, 因此, 电热杆、油管和套管的导热热阻可以忽略不计. 若以电热杆外表面为基准面, 总的传热热阻 R 可写为:

$$R = \frac{1}{2\pi r_2} \left(\frac{1}{h_1} + \frac{r_2}{\lambda_{cem}} \ln \frac{r_7}{r_6} + \frac{1}{h_c + h_r} \frac{r_2}{r_4} \right) \quad (2)$$

总传热系数 k 为:

$$k = \frac{1}{2\pi r_2 R} = \left(\frac{1}{h_1} + \frac{r_2}{\lambda_{cem}} \ln \frac{r_5}{r_4} + \frac{1}{h_c + h_r} \frac{r_2}{r_4} \right)^{-1} \quad (3)$$

2.1.2 从水泥环外缘至地层的导热

由于从水泥环外缘到地层的导热是不稳定的热传导, 传热量随时间而变化, 用公式可表示为:

$$dq = \frac{2\pi\lambda_e(t_h - t_e)}{f(t)} dz \quad (4)$$

式中, λ_e 为地层的导热系数, J/(m · K); t_e 为平均原始地层温度, °C; $f(t)$ 为无因次地层导热时间函数.

$f(t)$ 我们可用 Hasan 公式^[7]:

$$f(t) = \begin{cases} 1.128 \, 1 \sqrt{\tau_D} (1 - 0.3 \sqrt{\tau_D}) & \tau_D \leq 1.5 \\ (0.406 \, 3 + 0.5 \ln \tau_D) \left(1 + \frac{0.6}{\tau_D} \right) & \tau_D > 1.5 \end{cases} \quad (5)$$

式中, τ_D 为无因次变量, $\tau_D = at/r_s^2$; t 为生产时间, d; a 为地层平均热扩散系数, $a = \lambda_e/(\rho C_p)_e$, m²/s.

2.2 井筒产出液流动的压力场计算模型

对于常规油井井筒流动计算^[8,9], 一般使用黑油模型计算油气物性, 利用两相流理论计算井筒压降分布, 不考虑温度、压力之间的相互影响. 然而井筒中产出液为气液两相流动时, 温度和压力的变化会使得气、液界面间的平衡打破, 通过能量的交换后建立新的平衡. 同时气液两相的密度、粘度等参数也跟随变化. 因此, 井筒多相管流的流动是多变而复杂的, 计算相当繁琐. 目前国内外许多相关的研究中 Beggs-Brill 方法 (简称 B-B 法) 比较精确^[10].

两相流体在井筒中流动时, 井筒的压力降主要由克服重力所消耗的重力压力损失、加速度引起的压力损失和摩擦压力损失 3 部分组成. 假设产出液未对外做功, 根据能量守恒方程, 多相管流的压力降公式为:

$$\frac{1}{\rho_m} dp + d \left(\frac{v_m^2}{2} \right) - g \sin \theta dz + dW_s + dl_w = 0 \quad (6)$$

式中, p 为井筒中产出液混合物压力, Pa; z 为井筒深度, m; ρ_m 为产出液的密度, kg/m³; v_m 为产

出液气液混合物的速度, m/s; dl_w 为能量损失; dW_s 为所做的轴功, $dW_s = 0$.

将上式变形得,

$$\frac{dp}{dz} = \rho_m g \sin \theta - \rho_m v_m \frac{dv_m}{dz} - \rho_m \frac{dl_w}{dz} \quad (7)$$

式中, $-\rho_m \frac{dl_w}{dz}$ 为摩擦压降, 定义为 $\left(\frac{dp}{dz} \right)_f = -$

$f_{tp} \frac{\rho_m v_m^2}{2d}$, Pa/m; $\rho_m g \sin \theta$ 为重力压降, 定义为 $\left(\frac{dp}{dz} \right)_g$,

Pa/m; $-\rho_m v_m \frac{dv_m}{dz}$ 为加速度压降, 定义为 $\left(\frac{dp}{dz} \right)_a$,

一般较小, 可忽略, Pa/m; f_{tp} 为两相流摩擦系数, 无量纲; v_m 为气液两相混合流速, $v_m = v_{sg} + v_{sl}$, m/s; v_{sg} 、 v_{sl} 分别为气相、液相的表观流速, m/s; θ 为井筒倾角, (°).

因此, 井筒内两相管流的摩擦能量损失、重力压降损失和加速度压降损失之和, 即压力降公式可表示为:

$$\frac{dp}{dz} = \left(\frac{dp}{dz} \right)_g + \left(\frac{dp}{dz} \right)_f + \left(\frac{dp}{dz} \right)_a \quad (8)$$

忽略加速度压降, 上式变为:

$$\frac{dp}{dz} = \rho_m g \sin \theta - f_{tp} \frac{\rho_m v_m^2}{2d_i} \quad (9)$$

式中, d_i 为油管当量内直径, m.

3 算例分析

以东北局彰武区块油井为例, 根据以上建立的井筒温度场压力场分布的数学模型对两口井的井筒流体流动过程进行了计算, 所需的油井数据如表 1 所示.

表 1 油井数据

项目	单位	数值	数值
井号	/	彰武 2	彰武 2-4-3
井深	m	1 200	1 360
日产液	m ³ /d	1.9	6.48
日产油	t/d	1.68	5.3
油管内径	mm	76	76
地面温度	°C	-18	-18
地层温度	°C	49	49
地温梯度	°C/100 m	3.03	3.03
电加热深度	m	/	1 220

(1) 彰武 2 井计算结果与分析

从上述计算结果可以看出产出液的温度随井深基本上呈线性变化, 在井底由于地层温度也较高, 所以井底附近的原油热量损失较小, 原油粘度较低且变化范围较小; 随着产出液举升高度的增加, 由于井筒温度较低 (尤其在 400 m 以上时), 产出液热量损失加大, 温度降低较快, 原油粘度对温

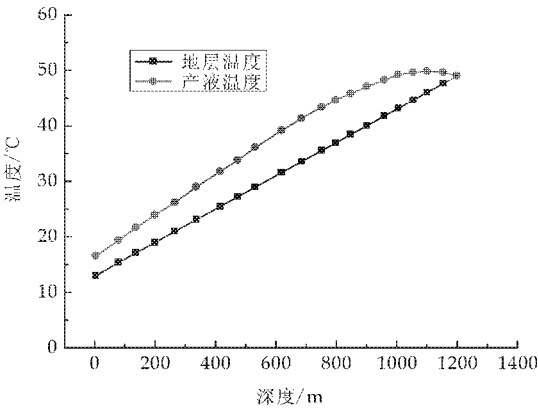


图 2 彰武 2 井产液温度随井深的变化规律

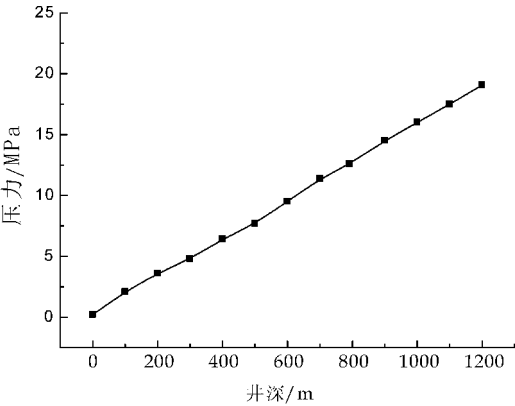


图 3 彰武 2 井产出液的压力随井深的变化规律

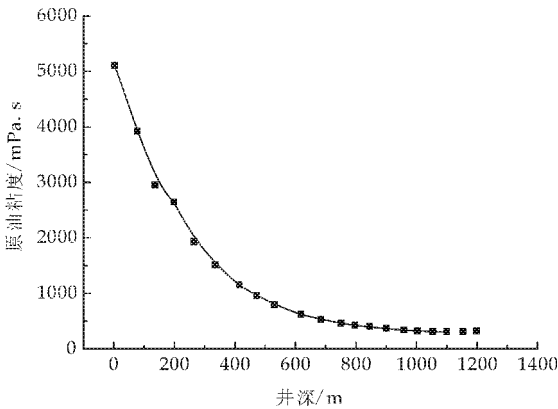


图 4 彰武 2 井原油粘度随井深的变化规律

度又比较敏感,粘度上升很快.井筒产出液的压力基本上随井深的增加呈线性增加.从该区块的矿场情况可知,该区块油井产量较低,产液温度不是很高,导致井筒上部原油粘度高,举升困难,所以对该井进行井筒降粘是有必要的.

(2)2-4-3 井计算结果与分析

由图 5 可以看出:采用电加热以后,油井产出液的温度有了较大幅度的增加,电加热下端部向上到 1 000 m 井深处温度有一个逐渐上升的过程,主要是由于井底产液的温度和加热端部的影响所致.由图 6 可以看到相同井深位置处,采用电加热开采

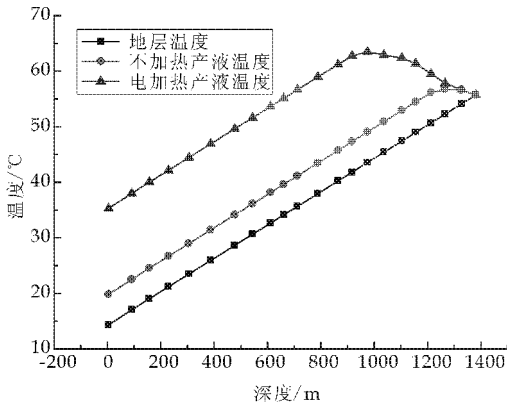


图 5 彰武 2-4-3 井产液温度随井深的变化规律

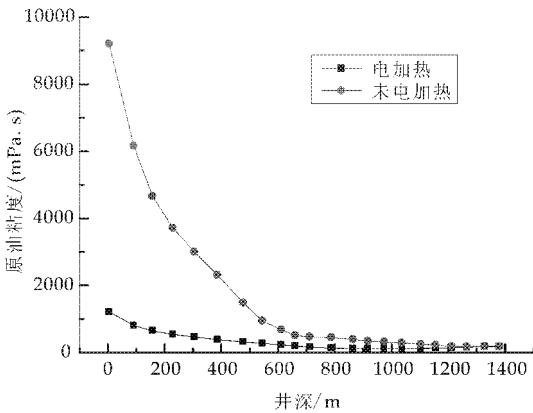


图 6 电加热前后原油粘度随井深的变化规律的比

的原油粘度与常规开采的原油粘度相比,降低幅度很大,尤其是井筒上部粘度降低非常明显.

(3)含水率对产液温度及粘度的影响

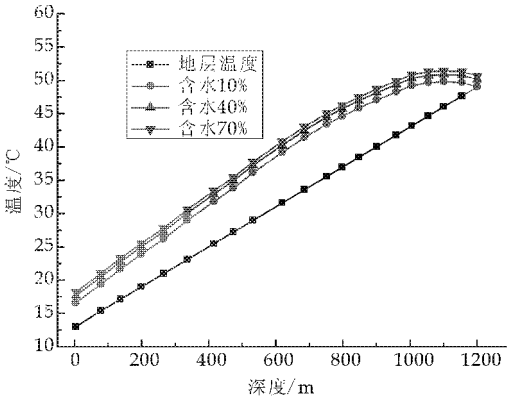


图 7 彰武 2 井不同含水率的产液温度随井深的变化规律

以彰武 2 井为例计算了含水率对产液温度及原油粘度的影响规律,结果如图 7,8 所示,随着含水率的上升,产液温度略有增加,并且含水越多产液温度就越高,这是由于水的比热比原油大导致

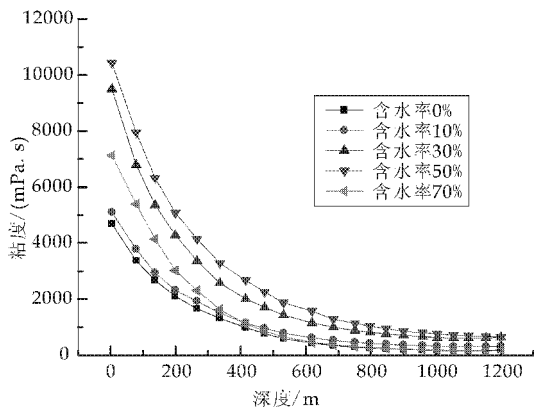


图 8 彰武 2 井不同含水率原油
粘度随井深的变化规律

的,相同流量的水所携带的热量大于原油携带的热量.原油的粘度并没有一直随含水率的增加而增加,在含水率低于 50%之前,原油粘度随含水的增加而增加,超过 50%以后,粘度随含水的增加而降低,这就说明原油、水混合物存在一个使得内外相发生反转的含水率值.

4 结束语

建立了井筒的温度分布和压力分布数学模型,计算了温度、压力以及原油粘度随井深的变化规律.压力和温度随井深的增加逐渐增加,未电加热时,井筒上部温度低,原油粘度大,流动困难;电加

热后,井筒温度得到了提升,原油粘度大幅降低,流动容易.产出液含水率对井筒温度有一定的影响,含水率越高,产液温度越高,但影响幅度不大.

参考文献

[1] 朱 明,吴晓东,张 坤,等.环空掺稀降粘工艺井筒温度计算模型[J].石油钻采工艺,2010,32(6):98.
[2] 汪 泓.电加热井的井筒温度场数学模型[J].油气井测试,2003,12(3):1-3.
[3] Chiu K,Thakur S C. Modeling of wellbore heat losses in directional wells under changing injection condition[R]. Dallas:Society of Petroleum Engineers, 1991:397-411.
[4] 陈月明.注蒸汽热力采油[M].东营:石油大学出版社,1996:67-69.
[5] 林日亿,梁金国,徐明海,等.稠油热采井筒注气优化设计方法[J].石油大学学报(自然科学版),1999,23(3):51-52.
[6] 张学学,李桂馥,史 琳.热工基础[M].北京:高等教育出版社,2006:166-194.
[7] A. R. Hasan, Heat transfer during two-phase flow in wellbores:Part 1-formation temperature[R]. Dallas:Society of Petroleum Engineers, 1991:473-479.
[8] 陈家琅.石油气液两相管流[M].北京:石油工业出版社,1989:8-109.
[9] 曾祥林,刘永辉,李玉军,等.预测井筒压力及温度分布的机理模型[J].西安石油学院学报(自然科学版),2003,18(2):40-44.
[10] 张 琪,王杰祥,樊 灵.采油工程原理与设计[M].东营:石油大学出版社,2000:155-201.

(上接第 86 页)

(2)对比水驱,CO₂连续注气驱和 CO₂WAG 驱 3 种不同开发方式,CO₂WAG 驱采出程度比水驱要高 11.2%,比 CO₂连续注气驱高 3.6%.因此采用 WAG 方式注 CO₂开发,可以达到很好的驱油效果.

(3)进行 CO₂WAG 驱方案指标预测发现,开发 25 年后生产井由于气油比上升而关井数量大幅增加.此时可停止注气转注水开发,进行二次水驱开发,可有效驱替原油,提高原油采收率.

参考文献

[1] S. A. T. Nezhad. Experimental study on applicability of water-alternating-CO₂ injection in the secondary and tertiary recovery[J]. SPE103988. 2006:1-4.
[2] Shennan Chen,Heng Li. Production optimization and uncertainty assessment in a CO₂ flooding reservoir[J]. SPE120642. 2009:1-13.

[3] 尚庆华,吴晓东,韩国庆,等.CO₂驱油井产能及影响因素敏感性分析[J].石油钻探技术,2010,39(1):83-87.
[4] 马超群,黄 磊.气水交替 CO₂注入界限研究[J].油气地球物理,2012,10(2):83-87.
[5] J. Wang,D. A. McVay. Compositional simulation and optimization of secondary and tertiary recovery strategies in monument butte field,Utah[J]. SPE117775. 2008:1-19.
[6] S. M. Ghaderi,C. R. Clarkson. Optimization of WAG process for coupled CO₂ EOR-Storage in tight oil formations:An experimental design approach[J]. SPE161884,2012:1-17.
[7] 王万中.实验的设计与分析[M].北京:高等教育出版社,2004:95-103.
[8] 苑玉凤.多指标正交试验分析[J].湖北汽车工业学院学报,2005,19(4):53-56.
[9] 廖海婴,腰英台 DB34 井区 CO₂驱替油藏数值模拟研究[J].西安石油大学学报,2010,25(5):50-53.
[10] W. Ren, L. B. Cunha. Numerical simulation and sensitivity analysis of gravity-assisted tertiary gas-injection process[J]. SPE reservoir evaluation & engineering. 2004:184-192.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0092-04

生物活性复合驱油技术在杏子川油田的应用

王成俊, 洪 玲, 乔红军, 梁小兵, 薛 媛

(陕西延长石油(集团)有限责任公司 研究院, 陕西 西安 710075)

摘 要:针对杏子川油田王 214 注水区采油速度低、采出程度低、综合递减率快、采收率低等问题,在配方筛选、评价研究的基础上,研制了一种新型生物活性复合驱油剂,并配套采用了低成本、操作简便的注入工艺,实际应用于王 214 井区现场试验.12 个月内区块累计增油 13 555 t,预期提高采收率 6.08%,阶段投入产出比达到 1:5.06.现场试验表明,生物活性复合驱油技术适应性良好,增产效果显著,适用于低渗透油田,具有广阔的推广前景.

关键词:生物活性复合驱油技术;界面张力;润湿性;低渗透油田;矿场试验

中图法分类号:TE355

文献标识码:A

Practice of biological activity compound oil displacement technology in Xingzichuan oilfield

WANG Cheng-jun, HONG Ling, QIAO Hong-jun, LIANG Xiao-bing, XUE Yuan

(Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum(Group)Co. Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: According to low production rate, low recovery percent, high comprehensive decline rate, low oil recovery in the flooding area 214 of xingzichuan oilfield, on the basis of formula screening and evaluation studies, develop a new biological activity compound oil displacement agent, and corollary using low cost, simple operation injection technology. The field test is applied in the wang 214 well area. Cumulative incremental oil has been 13 555 t, it is expected that oil recovery is enhanced 6.08%, input-output ratio reached 1:5.06. The field tests show that the biological activity compound oil displacement technology has good adaptability, achieving obvious stimulation effect, suitable for low permeability oilfield, thus has a bright prospect.

Key words: biological activity compound oil displacement technology; interfacial tension; wettability; low permeability oilfield; field test

0 杏子川油田简况

杏子川油田王 214 注水区位于陕北安塞县王家湾乡银山岭村,注水井 9 口,受益井 43 口,含油

面积 3.687 km²,水驱控制面积 2.27 km²,区块地质储量 274×10⁴ t,注采层位为三叠系延长组长 21 油层;油层平均有效厚度 17.3 m,孔隙度为 17%,渗透率为 7.96×10⁻³ μm²,地层原油体积系数为

* 收稿日期:2013-04-27

基金项目:国土资源部矿产节约与综合利用示范工程项目(886043)

作者简介:王成俊(1981—),男,重庆人,工程师,研究方向:油田开发及提高采收率技术

1.029,地层原油粘度为 16.056 mPa·s,地层水总矿化度 24 855 mg/L,属于低粘、高矿化度、低孔、低渗油藏,试验前,区块采油速度低(1.16%),采出程度低(7.21%),综合递减率快(7%),采收率低(20%).延长油田利用生物活性复合驱油技术有效的解决了上述问题.

1 生物活性复合驱油技术机理

生物活性复合驱油技术是利用生物活性表面活性剂与非离子表面活性剂复配,将生物技术与化学技术结合起来,发挥两者的协同效应,改变岩石表面润湿性,提高原油相对渗透率,乳化原油,降低原油粘度,使不可动原油随注入水一起流动,提高原油的流动性.同时降低注入水和岩石界面张力,使注入水在较低压力下进入细微孔道中,驱替出细微孔隙中的不动原油,增加注入水的波及体积,从而提高原油的采收率^[1,2].

2 生物活性复合驱油剂筛选与性能评价

2.1 驱油剂的筛选

经过室内实验对比分析研究,筛选出抗盐抗钙性好、较高驱油效率、适用范围广的 11#非离子表面活性剂和 15#生物表面活性剂.其可在 100 000 mg/L 盐度的水中或 Ca²⁺浓度 9 000 mg/L 的水中较好溶解,抗盐抗钙性能较好;与煤油之间的油水界面张力较低(见图 1);浓度为 0.3%的 11#表面活性剂在人造均质岩心中驱油效率增加值为 9.33%.浓度为 2%的 15#生物表面活性剂在裂缝型天然岩心中驱油效率增加值为 9.85%.研究表明,15#生物表面活性剂可适用于矿化度大于 10×10⁴ mg/L、Ca²⁺浓度大于 9 000 mg/L 的裂缝-孔隙型油藏;11#非离子表面活性剂适用于矿化度大于 10×10⁴ mg/L、Ca²⁺浓度大于 9 000 mg/L 的孔隙型油藏,且具有降低注入压力的作用,能有效解决低渗透油藏注水压力高的问题.

2.2 抗盐抗钙性能

将 11#非离子表面活性剂、15#生物表面活性剂及助剂按照一定比例进行复配,制成生物活性复合驱油剂按 0.5%浓度分别溶于 0、25、50、100 g/L 含氯化钠的盐水中中和 1 000、2 500、5 000 mg/L 含氯化钙的盐水中,观察驱油剂在盐水中的溶解情况(表 1).实验结果分析表明,该驱油剂溶解性能很好,抗

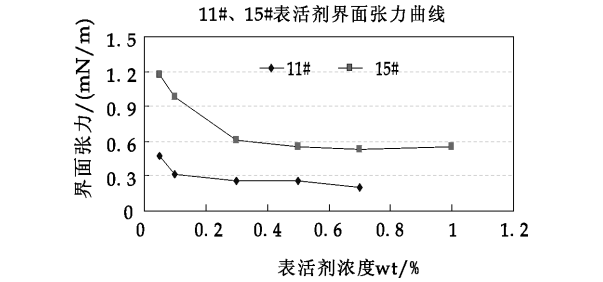


图 1 表面活性剂浓度与油水界面张力的关系曲线
盐在 100 000 mg/L 以上,抗钙在 5 000 mg/L 以上.

表 1 抗盐、抗钙、抗镁实验数据				
抗盐水 /(mg/L)	0 /(mg/L)	25 000 /(mg/L)	50 000 /(mg/L)	100 000 /(mg/L)
驱油剂体系浓度 /%	0.5	0.5	0.5	0.5
溶解性	好	好	好	好
抗钙/(mg/L)	0	1 000	2 500	5 000
驱油剂体系浓度 /%	0.5	0.5	0.5	0.5
溶解性	好	好	好	好

2.3 界面张力

为了驱油剂在不同矿化度水中的界面活性,在一定驱油剂浓度下测定不同盐度对油水界面张力的影响.结果表明,随着矿化度的增加,油水界面张力呈先上升后下降的趋势,但变化幅度很小(表 2),所以试验用表面活性剂的抗盐性较稳定.同时也可以看出在高矿化度条件下该表面活性剂油水界面张力相对较低.

同样,保持水的总矿化度为 10 000 mg/L,配制不同钙离子含量的 0.5%驱油剂溶液,测试其与煤油的界面张力.实验结果(见表 3)显示,随着钙离子浓度的增加,油水界面张力呈下降趋势,但变化幅度很小,所以试验用表面活性剂的抗盐性较稳定.

表 2 不同矿化度条件下表面活性剂界面张力 (mN/m)							
含氯化钠 /(g/L)	0	5	10	20	50	100	150
界面张力 /(mN/m)	0.440 2	0.516 5	0.560 7	0.592 7	0.910 0	0.811 6	0.811 6

表 3 不同钙离子浓度下的表面活性剂界面张力 (mN/m)							
钙离子含量 /(mg/L)	0	500	1 000	1 500	2 000	2 500	
界面张力 /(mN/m)	0.440 2	0.457 4	0.467 3	0.344 3	0.418 1	0.319 7	

2.4 润湿性

参考石油天然气行业标准 SY/T5152-1999 油藏岩石润湿性测定方法,利用自吸法测定岩石润湿性,测定结果见表 4.从表 4 的实验结果可以看出,1 号岩心和 5 号岩心的初始润湿性都是强亲水,在各自中注入驱油剂溶液后,岩石的润湿类型发生了变化,由强亲水变为亲水,说明驱油剂可改变岩石的润湿性,利于提高洗油效率^[3-10].

2.5 岩心驱替实验

模拟试验区油藏温度、采用地层水和注入水,采用杏子川油田长 2 油层天然岩心,进行岩心驱替实验,确定驱油剂的驱油效率.

图 2 是岩心驱替实验的不同注入倍数下的驱油效率和注入压力的变化曲线.从曲线看出:随着驱油剂的注入,岩心洗油效率在不断增加,驱油剂浓度在 0.1%~0.3% 时洗油效率增加幅度较大.同时,驱油剂能显著降低注入压力,使注入压力下降幅度大于 50%.

表 4 自吸法测定油藏岩石润湿性实验结果

岩心号	渗透率 (10^{-3} μm^2)	孔隙度 /%	润湿指数		相对润 湿指数	润湿 类型	备注
			油湿 指数	水湿 指数			
1	5.3	13.25	0.063	0.901	0.838	强亲水	
1	5.3	13.25	0.156	0.806	0.650	亲水	加驱 油剂
5	3.9	12.05	0.000	0.854	0.854	强亲水	
5	3.9	12.05	0.111	0.761	0.650	亲水	加驱 油剂

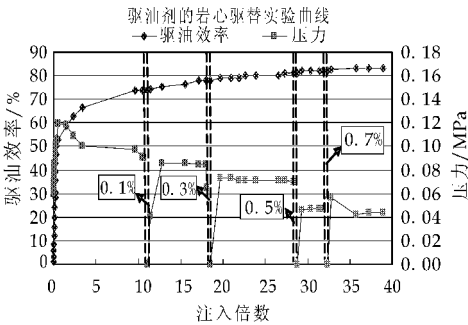


图 2 驱油剂岩心驱替实验曲线

3 矿场实施工艺流程

成本低、简单、易操作是矿场实施工艺的主要特点.本次试验驱油剂矿场注入方式采用在现有注水干线上高压点滴式加入驱油剂.注入方式采取在现有注水配水管线上外加注入驱油剂的加药装置.驱油剂自储罐由注入泵按照一定速度泵入各个

注入井的单井注入管线中,与注入水混合注入地下.流程示意图见图 3,主要由 0.5m³ 的带搅拌的加药罐 2 个,柱塞泵 2 台(用一备一),闸门 2 套(用一备一),不锈钢管线等组成.

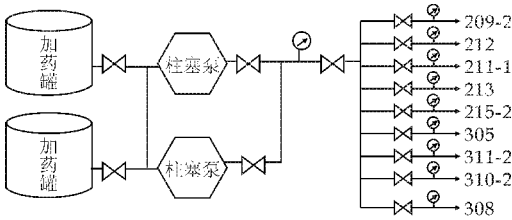


图 3 王 214 试验区驱油剂加药流程图

4 现场试验

试验区自 2010 年 5 月注入高效驱油剂,配液浓度为 0.5%,至 2012 年 7 月共注入驱油剂 269.8 t,共注入 0.41 PV.试验区共有 10 个注采井组,和试验前井组动态数据对比结果进行动态特征分类(表 5),可以看出,试验后有 60% 的井组动态表现为日产液上升、含水稳定或下降、日产油上升.

表 5 王 214 试验区注采井组动态特征分类表

动态特征	注采井组	数量
液升、含水稳或降、油升	王 209-2, 王 211-1, 王 212, 王 213, 王 215-2, 王 310-2	6
液升、含水升、油稳	王 7	1
液稳、含水稳、油稳	王 305, 王 308	2
液稳、含水升、油降	王 311-2	1

从试验区石油地质特征和生产动态反映特征分析,砂岩厚度及油层物性是影响井组整体效果的

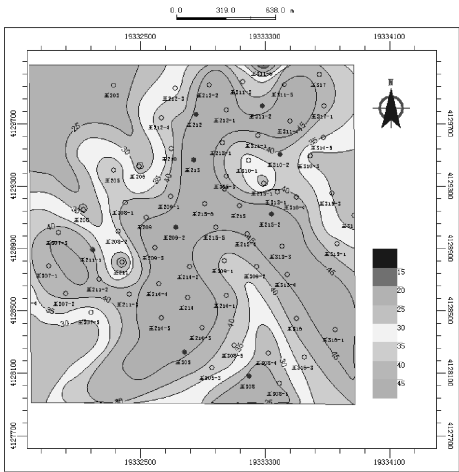


图 4 王 214 试验区长 21 油层砂岩厚度分布图

主要因素,见效好的井组长 21 砂体厚度均在 40 m 以上,位于主砂体上,孔隙度和渗透率相对较好,王 305、王 308、王 311-2 井组和王 7 井组处于砂体边部,原始含油饱和度低,注水期间为低产液,高含

水,效果一般(如图 4 所示)。

自注入驱油剂 3 月(约 0.005 PV)后,区块整体见效,反映出日产液增加,含水下降,日产油增加的特征,截至 2012 年 5 月,油井见效率为 90%,试验区日产液量由试验前的 215.92 t/d 增加到 281.63.19 t/d,日产油量由 74.88 t/d 增加到 105.18 t/d,平均原油产量增加 40%,综合含水率由 65.3%降低到 62.6%,变化幅度不大,至今区块累计增油 13 555 t,水驱曲线预测提高采收率 6.08%,阶段投入产出比为 1:5.06,试验取得显著效果(如图 5、图 6 所示)。

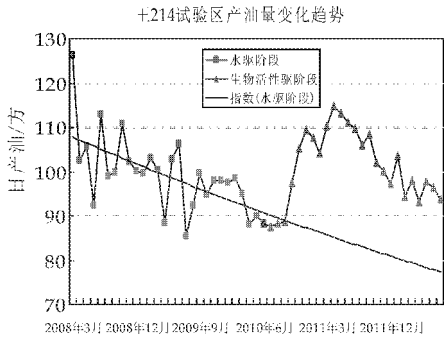


图 5 试验区产油量曲线

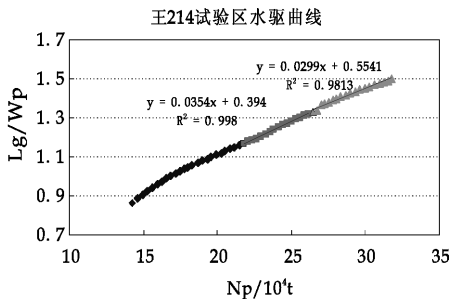


图 6 王 214 试验区水驱特征曲线

5 结论

(1)生物活性表活剂与非离子型表活剂复配,能产生很好的协同效应,降低体系的界面张力,还

能够降低主表面活性剂的用量,同时使表面活性剂抗盐和抗钙能力、驱油效率等得到强化。

(2)矿场试验验证了生物活性驱油剂技术可以大幅度增加油井产量,提高采收率,具有投入产出比高的特点,适合低渗透油田推广应用。

参考文献

[1] 唐红娇,侯吉瑞,赵凤兰,等.油田用非离子型及阴-非离子型表面活性剂的应用进展[J].油田化学,2011,28(1):115-118.

[2] 陈锡荣,黄凤兴.驱油用耐温抗盐表面活性剂的研究进展[J].石油化工,2010,39(12):1307-1311.

[3] 仇莉,吴芳,张弛,等.驱油用表面活性剂的发展及界面张力研究[J].西安石油大学学报,2010,25(6):59-65.

[4] 尚朝辉,吴晓东,桩西 115 区块表面活性剂驱技术研究与应用[J].油田化学,2012,29(2):220-224.

[5] 赵琳,李爱芬,李会会,等.三季铵盐表面活性剂界面性能及驱油效果评价[J].油气地质与采收率,2012,19(1):72-74.

[6] 王东方,崔晓朵,尹海峰,等.筛选驱油用表面活性剂方法初探[J].油气地质与采收率,2011,18(4):57-60.

[7] 张海红,王晓燕,牛丽伟,等.SJT-B 表面活性剂/聚合物二元复合体系性能评价[J].大庆石油学院学报,2009,33(1):24-28.

[8] 欧阳传湘,付蓉,涂志超.稠油三元复合吞吐中表面活性剂筛选及性能评价[J].石油地质与工程,2009,23(6):105-107.

[9] 冯岸洲,张建强,蒋平,等.低渗透油藏高浓度表面活性剂体系降压增注试验研究[J].油田化学,2011,28(1):69-73.

[10] 梁玉纪,海心科,李玉兰.低渗透油田表面活性剂降压增注技术及应用[J].石油天然气学报,2010,32(4):353-355.



* 文章编号:1000-5811(2013)04-0096-05

朽木中白腐真菌的选育及对 木质纤维素降解性能研究

李海红, 李红艳

(西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要:从自然界腐朽木材上分离筛选出白腐真菌,并对其降解木质纤维素的能力进行了分析.通过选择培养基富集培养、PDA 培养基划线分离初步筛选菌株,利用显微镜观察、生长曲线的变化及木质素氧化酶的显色反应复筛,通过滤纸条崩解实验以及稻草固体发酵实验分析白腐真菌的木质纤维素降解能力.结果表明,选育出的 B2 菌与 E5 菌株形态特征符合白腐真菌的生物特性,且存在木质素氧化酶,培养第 6 天菌株对应的滤纸失重率可达 31.04%和 25.59%,固体发酵 20 天后木质素降解效率为 33.7%和 30.7%.B2 菌和 E5 菌株均具有较强的降解木质纤维素的能力,且 B2 菌株的降解效果优于 E5 菌株.

关键词:白腐真菌;选育;木质纤维素;降解能力

中图法分类号:X172

文献标识码:A

Breeding of white rot fungi from the decayed wood and preliminary study on the lignocellulose degradation property

LI Hai-hong, LI Hong-yan

(College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: The research purposes is to isolate and screen white rot fungi from the nature decayed wood, and analyse the ability to degrade lignocellulose. Using the selective medium enriched culture, PDA medium crossed separation preliminarily screened strains. Using microscope, the change of growth curve and the chromogenic reaction of lignin oxidase compound rescreened strains. The lignocellulose degradation ability of white rot fungi was analysed by the filter paper disintegration test and straw solid-state fermentation test. The results show that the morphological characteristics of bred B2 and E5 strains is in line with the biological characteristics of white rot fungi. Both of them have lignin oxidase and their filter weight loss rate can respectively reach 31.04% and 25.59% after cultivated 6 days, lignin degradation efficiency up to 33.7% and 30.7% after solid-state fermentation 20 days. B2 and E5 strains have the strong ability to degrade lignocellulose. The degradation effect of B2 strain is better than that of E5 strain.

Key words: white rot fungi; breeding; lignocellulose; degradation ability

* 收稿日期:2013-05-25

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2009JM3019)

作者简介:李海红(1971—),女,陕西西安人,教授,研究方向:固体废物处理及资源化利用

0 引言

农作物秸秆作为一种宝贵的可再生资源,由于非水溶性的秸秆木质素与半纤维素以共价键结合形成的紧密结构,将纤维素分子包埋在其中,导致了秸秆的难生物降解特性^[1,2],限制了秸秆的资源化利用.因此,缩短秸秆降解周期的关键是木质素的高效降解.目前生物预处理被证明是木质素降解的有效途径,自然界中可以腐蚀和分解秸秆、树叶及树木等高纤维物质的微生物很多,其中白腐真菌作为一个庞大的微生物家族,以其特殊的生理生化机制和强大的降解能力,越来越引起人们的关注.

章燕芳等人^[3]研究发现,白腐真菌与其它的微生物相比,在对木质素的降解方面表现出很强的优势.白腐菌是一类丝状担子真菌^[4,5],喜好温暖湿润的环境,多见于热带雨林的阔叶树或针叶树的枯木上群生,能够分泌胞外氧化酶降解木质素,被认为是最主要的木质素降解微生物.而优良菌株是分解或转化木质素的关键.

为获得可用于秸秆还田条件下接种、促进秸秆快速腐解的白腐真菌,本实验从众多朽木上大量取样,通过富集培养、划线初筛以及复筛鉴定选育出 2 株具有木质素氧化酶的菌株,利用滤纸条和稻草秸秆对其木质纤维素降解能力进行研究,得到了具有降解秸秆纤维素和木质素的候选白腐真菌,为秸秆的综合利用提供了工作基础和理论参考.

1 材料与方法

1.1 菌源

选择秦岭南骊宁陕县未开发森林为样品采集地点,菌种的采集对象主要锁定在多年的朽木上,用刀片将含菌的朽木从表层割下,并用标签标记,保存于冰箱中.

1.2 培养基

1.2.1 选择培养基

主要成分: $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g/L; $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 g/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L; CaCl_2 0.1 mg/L; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mg/L; $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mg/L; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.4 mg/L; $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 0.1 g/L; 葡萄糖 1 g/L; VB_1 0.1 mg/L; pH 5.5, 此培养基又叫专项培养基.

1.2.2 土豆培养基(PDA)

主要成分: 马铃薯 200 g; 葡萄糖 20 g; K_2HPO_4 3 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1.5 g; 蒸馏水 1 000

mL; pH 5.5; VB_1 微量. 用于菌类的增殖扩大培养.

1.2.3 滤纸条鉴定培养基

主要成分: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1 g/L; $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 1 g/L; MgSO_4 0.5 g/L; K_2HPO_4 2 g/L; 酵母膏 0.1 g/L; 灭菌后的滤纸条(1 * 7 cm)一条; 蒸馏水 1 000 mL; 自然 pH. 经恒温振荡培养, 计算滤纸失重率.

1.2.4 固态发酵培养基

主要成分: 稻草粉(40 目) 3 g; CaSO_4 0.02 g; MnSO_4 0.06 g; 接种量 10%; 12 mL 自来水; pH 5.5.

配制好的液体培养基加入一定量的琼脂(1.5 ~ 2.0 %), 即 1 000 mL 加入 15 ~ 20 g 后加热搅拌, 即可得到固体培养基, 接种前于 121 °C 下高压灭菌 20 ~ 30 min.

1.3 实验与方法

1.3.1 白腐真菌的筛选

(1)初筛: 用 75 % 的乙醇将采集的样品浸泡 3 ~ 5 min 进行消毒处理, 阴干后对腐木的不同部位剪切分离, 把得到的腐木小块混均后, 接种到选择固体平板培养基上, 一部分腐木块与培养基混合培养; 一部分均匀撒到培养基表层, 形成对照试验, 于 30 °C 培养箱培养 7 d.

按照白腐菌菌落外形特征、颜色、透明度等, 选择疑似白腐真菌的菌落于 PDA 固体平板培养基上和选择固体平板培养基上经 4 次交叉划线分离.

(2)复筛: 对初筛得到的单菌落进行光学显微镜观察, 根据生长曲线的变化观察生物量的增减情况, 对木质素氧化酶进行显色反应确定酶存在情况, 从而选出具有一定酶活力的白腐真菌.

1.3.2 生长曲线的测定

将镜检得到的符合白腐真菌特征的菌种, 用打孔器以点状的形式接种到 PDA 平板培养基上, 置于生化培养箱中 30 °C 恒温培养, 每 12 h 测量菌种的直径. 按照真菌菌落的观察法, 初划分为某几种菌, 并以培养时间为横坐标, 以菌落直径为纵坐标, 绘制白腐真菌生长曲线^[6].

1.3.3 锰过氧化酶(MnP)的定性测定

将分离划线筛选出的菌株接种于加入 0.1 g/L $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 PDA 培养基中, 于 30 °C 培养箱培养 7 d, 平板上形成黑棕色斑点^[7], 指示有锰过氧化酶的合成.

1.3.4 木质素过氧化酶(LiP)的定性测定

本实验采用的是亚甲基蓝(MB)法^[8],通过指示剂颜色的变化测定 LiP 的存在. LiP 的定性反应混合液 2.7 mL; 2.2 mL 酶液, 0.1 mL 的 1 mmol/L 的 MB, 0.3 mL 的 0.5 mol/L 的酒石酸钠缓冲成分(pH 4.0), 加入 0.1 mL 的 4.5 mmol/L 的 H₂O₂ 启动反应. 将有酶液体系的颜色变化, 与以蒸馏水取代酶液的体系的空白进行比较, 对 LiP 进行定性测定. 在 LiP 的催化下, 亚甲基蓝 MB 发生脱甲基反应, 转化为天青 C, 同时, MB 由略显绿的蓝色, 变为紫蓝色的天青 C.

粗酶液的制备: 取出 2.0 g 发酵有菌的培养基, 加入 25 mL 的蒸馏水, 振荡浸提 2 h. 过滤去除残渣, 离心后(3 000 r/min, 10 min)取上清液用于测酶活^[9].

1.3.5 滤纸条崩解实验

称取剪成 1 cm 宽的滤纸条 0.50 g 作为白腐真菌生长的唯一碳源, 将其放置于 100 mL 除去葡萄糖的滤纸条培养基中, 接种 5 mL 筛选菌液放在 30 ℃ 条件下静置培养 6 d, 进行 4 000 r. min⁻¹ 离心, 去除上清液后, 用盐酸和硝酸混合液(1 : 1) 冲洗而消除菌体, 离心, 清水洗涤, 离心后 105 ℃ 烘干并称重, 计算失重量和失重率^[10], 并观察滤纸降解情况, 从中挑选出滤纸降解快、失重率高的菌种做进一步研究.

滤纸失重率(%) = (A - B)/A × 100% (1)
其中: A—降解前滤纸质量, g; B—降解后滤纸质量, g.

1.3.6 固态发酵实验

菌液培养: 将筛选出的菌株在斜面固体 PDA 培养基中进行种子活化, 培养 7 d, 将活化的斜面接种入液体土豆培养基中, 培养 5~7 d, 即得种子液(培养温度为 30 ℃).

稻草基质发酵培养: 配制固态发酵培养基并灭菌, 按 10% 的接种量接入上述培养好的种子液, 30 ℃ 静置培养. 每 5 d 取固体发酵样品, 用 150 mL pH 5.0 的醋酸-醋酸钠缓冲液浸泡 3 h, 过滤, 滤液待用, 滤渣于 60 ℃ 烘干, 用于测定其木质素的含量.

木质素含量的测定方法: 采用文献[11]中的差重法计算, 并计算其降解率.

木质素降解率(%) = (1 - A/B) × 100 % (2)
其中: A—降解后木质素含量, g; B—降解前木质素含量, g.

2 结果与讨论

2.1 菌株的初筛

实验对朽木样品进行乙醇消毒预处理, 可以初步杀死一些杂菌, 采用葡萄糖为碳源, 主要用于担子菌以外的其他菌种, 尤其是对细菌和霉菌具有抑制作用, 但其营养成分却能满足白腐真菌生长发育的选择平板培养基进行富集培养. 对 5 种菌源 A~E 对照培养, 结果发现将朽木小块均匀洒到培养基表层更有利于白腐真菌的生长, 这正符合其好氧的特性.

表 1 菌落特征表

菌落编号	特征							
	颜色(表面)	形状	隆起	表面形态	边缘	是否透明	是否湿润	是否粘稠
A1	乳白	椭圆	隆起	粉粒状	整齐	是	是	是
B2	本白	同心圆	扁平	粉状	整齐	否	否	否
C3	乳白	丝状	扁平	绒毛状	丝状	否	是	是
D4	本白	不规则	隆起	棉絮状	波状	否	否	否
E5	乳白	丝状	扁平	绒毛状	嗜蚀状	否	否	否
F6	本白	菌丝状	扁平	粉状	嗜蚀状	否	是	是
G7	本白	椭圆	扁平	绒毛状	整齐	是	是	是
H8	本白	菌丝状	扁平	粉状	丝状	否	是	是
I9	本白	同心圆	扁平	棉絮状	整齐	否	否	否
J10	乳白	不规则	隆起	粉状	裂片状	否	否	否
K11	本白	同心圆	扁平	粉状	嗜蚀状	否	否	否
L12	乳白	假根状	扁平	棉絮状	树枝状	否	是	是

在 10 个培养基上, 根据白腐真菌的菌落特征(菌体呈绒毛状或粉状, 菌落扁平、生长均匀, 有同心圆或放射线)选出长势较好, 疑似白腐菌的 11 株

菌落以及 1 株未知菌落, 依次编号(未知菌落的编号为 L12), 如表 1 所述. 挑取每株菌落于 PDA 平板培养基上和选择平板培养基上经过 4 次交叉划

线分离,在培养基中的第三条线和第四条线上均有一个一个的单独菌落生成.实验结果发现,相比较选择培养基里的菌落的生长缓慢、稀疏、颜色淡,PDA 培养基里的菌种则生长尤为茂盛、密实且洁白有光泽,不足处是因为其适合很多菌的生长,所以培养过程会被杂菌感染,出现绿色的菌落.不同的培养基有不同的功效,所以结合起来使用更方便菌种的纯化,而且缩短了分离周期.

2.2 菌株的复筛

2.2.1 镜检

对初筛选出的 12 组菌种在光学显微镜下进行观察,进一步确定菌株的个体形态,结果发现编号为 B2、C3、E5、I9、K11 的培养基里的白色菌落经染色后,在 100 倍的目镜下观察到大量的发达菌丝,丝内含有大量的细胞核,且菌体存在一定量的分生孢子和孢子囊,如图 1 所示.

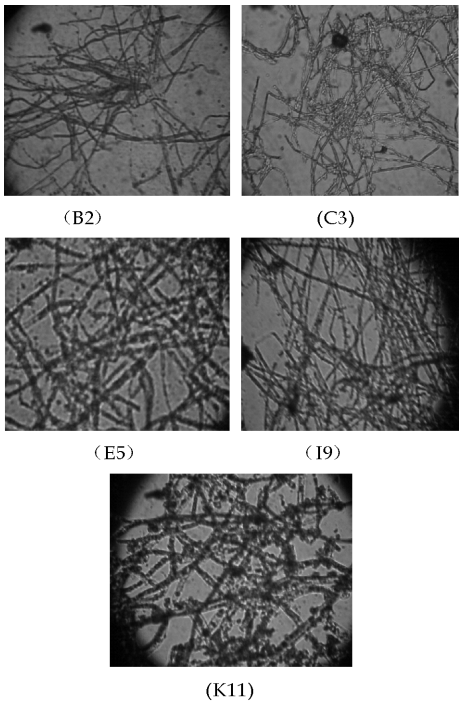


图 1 菌落镜检形态图

从图 1 可以看出,除 C3 菌和 K11 菌有少量的锁状结构,其余菌株几乎无隔膜菌丝,无锁状联合,这符合相关资料对白腐真菌的形态描述,而其他 7 种菌落的镜检结果多为点状.所以选择上述 5 种菌株进行下一步鉴定.

2.2.2 生长曲线的测定

实验每隔 12 h 测定一次菌落的生长曲线,实验结果如图 2 所示.

从图 2 中可以看出,C3 菌生长速度较缓慢,而 E5 菌的生长速度最快,其他 3 种菌生长速度基本

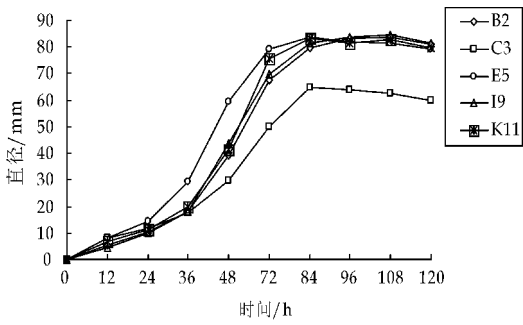


图 2 生长曲线

一致,即开始随天数的增加,其生物量呈线性增加;在一定天数后,其生物量增加变缓,有些菌株生物量开始减少,出现这种情况的原因是随着天数的增加,液体培养基的营养成分消耗而使菌体进入次生代谢,或是菌株出现了自溶现象等.整体而言,白腐真菌的生长周期大致如下:调整期为 0~1 d,营养期为 2~3 d,停滞期自第 3 天左右开始,并延续 1~2 d,随后进入繁殖期,生长基本停止,甚至发生生物量的下降.

2.2.3 木质素氧化酶的测定

白腐真菌在适宜的条件下,其菌丝首先用其分泌的超纤维氧化酶溶解秸秆表面的蜡质,然后菌丝进入秸秆内部,应答合成多种酶,并分泌到细胞外,构成降解系统的主要成分.其中关键的两类过氧化物酶——锰过氧化物酶和木质素过氧化物酶,在分子氧的参与下,依靠自身形成的 H_2O_2 ,触发启动一系列自由基链反应,实现对秸秆中木质素无特异性的彻底氧化.因此,在选菌过程中,对这两类酶进行测定很重要,测定结果如下.

(1) 锰过氧化物酶(MnP)的测定:将 5 种菌接种于加入 0.1 g/L $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 于 PDA 培养基中,经过 24 h 的培养,发现 B2 菌和 E5 菌的培养基上出现黑色斑点,说明这两种菌产生了 MnP,如图 3 所示,而其余的培养基上无此情况.

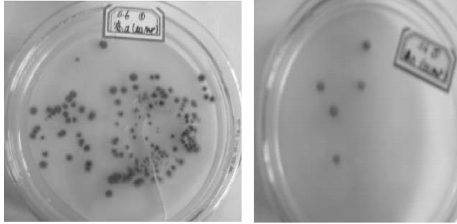


图 3 B2 菌(左)和 E5 菌(右)的 MnP 测定结果

对比图 3 两图中的斑点数,发现 B2 菌所产生黑棕色斑点明显多于 E5 菌.分析原因有两方面:一方面与初始接种量有关,另一方面可能是由于菌株源于不同朽木,由于各种自然原因而导致锰过氧

化酶的产量差距。

(2)木质素过氧化酶(LiP)的测定:应用亚甲基蓝法,取 6 个试管,依次编号,加入 2.2 mL 木质素过氧化酶,试管 6 加入 2.2 mL 的蒸馏水作为对照,其余试剂加入量相同,当加入 H₂O₂ 启动反应后,发现试管 1 和试管 3 由略显绿的蓝色变成紫蓝色,表明 B2 菌和 E5 菌存在 LiP。

2.3 滤纸条崩解实验

此实验主要是分析菌株的纤维素降解能力,选用滤纸条失重率这一指标对 B2、C3、E5、I9、K11 号菌株进行进一步的筛选。经过为期 6 天的观察培养,5 个菌株对滤纸条的降解结果如表 2 所示。

表 2 滤纸条降解结果

菌株	滤纸条原重量/g	滤纸条降解后重量/g	失重率/%
B2	0.494 5	0.341 0	31.04
C3	0.500 4	0.473 0	5.48
E5	0.496 2	0.369 2	25.59
I9	0.505 9	0.438 7	13.28
K11	0.501 1	0.446 1	10.98

以失重率>25%为界限,筛选出 B2 菌及 E5 菌,其中 B2 菌的滤纸失重率最大,为 31.04%,其次是 E5 菌,滤纸失重率为 25.59%,说明 B2 菌和 E5 菌能有效降解滤纸,具有较强的纤维素降解能力,这与菌株的木质素氧化酶存在情况相符合。其余的菌株虽具有一定的降解能力,生物特性也符合白腐真菌的相关描述,但不具有木质素氧化酶,所以降解效率较低,这表明这些菌株可能不是白腐真菌。故选择 B2 和 E5 白腐菌菌株,来研究其木质素降解能力。

2.4 固体发酵培养实验

通过差重法测定,两株白腐真菌对玉米秸秆中木质素 20 天内的降解率如图 4 所示。

从图 4 图形走势可以看出,B2 号菌和 E5 号菌在 0~10 天的时间内降解速率较快,以后成缓慢减速状态,这与白腐真菌的生长曲线相符合,在降解 20 天后,B2 和 E5 菌的降解效率分别约为 33.7%、30.7%,B2 菌的降解速率要高于 E5 菌,这与 MnP 的测定结果以及滤纸条失重率的结果相符合。

结果表明,菌株 B2 和 E5 对木质素的降解效率和酶存在情况有很大的联系,而这两株菌体能在 20 d 内对木质素高聚物保持稳定降解,说明菌株 B2 和 E5 具有较强的木质素降解能力,可扩大培养,为后续的秸秆综合利用试验提供优良的微生物源。

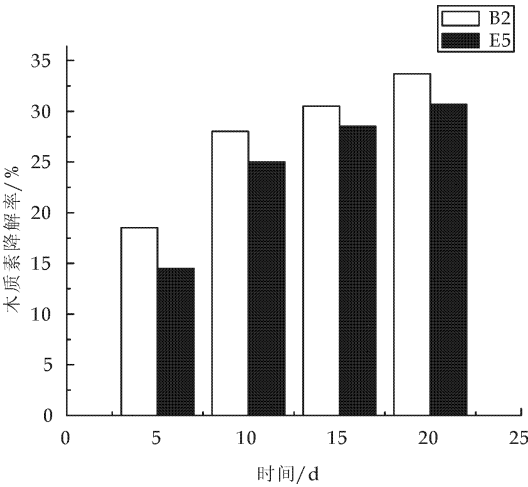


图 4 两种菌株固体发酵的木质素降解效率

3 结论

(1)通过分离筛选及鉴定,从来自秦岭山的多年朽木中获得 5 株形态特征符合白腐真菌的生物特性的菌株,但只有 B2 菌与 E5 菌存在木质素氧化酶(LiP 和 MnP),表明这两种菌株具有一定的木质纤维素降解酶活,属于白腐真菌。

(2)利用滤纸条崩解实验分析菌株的纤维素降解能力,B2 菌的滤纸失重率最大为 31.04%,E5 菌的失重率次之,为 25.59%,表明 B2 菌和 E5 菌能够有效降解滤纸,具有较强的纤维素降解能力。

(3)通过差重法测定固体发酵实验中木质素降解效率,在 25℃发酵 20 d 时,B2 菌和 E5 菌的降解效率分别约为 33.7%、30.7%,说明两菌株具有较强的木质素降解能力,且 B2 菌的降解效果优于 E5 菌。因此,这两菌株可作为秸秆木质纤维素降解菌进行研究,但是对于木质素酶和降解效率的关系仍需进一步探究。

参考文献

[1] 黄茜,黄凤洪,江木兰,等. 木质素降解菌的筛选及混合菌发酵降解秸秆的研究[J]. 中国生物工程,2008,28(2): 66-70.

[2] 郁红艳,曾光明,黄国和,等. 木质素降解真菌的筛选及产酶特性[J]. 应用与环境生物学报,2004,10(5):639-642.

[3] 章燕芳,李华钟,华兆哲,等. 木质素过氧化物酶和锰过氧化物酶对染料脱色性能比较[J]. 环境科学研究,2002,15(5):17-22.

[4] 李慧蓉. 白腐真菌生物学和生物技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:12-49.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0101-04

HPLC 法测定薏苡仁中甘油三油酸酯的含量

李楠, 卢亚婷, 宋娟娜, 王朴
(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:建立薏苡仁中甘油三油酸酯的含量测定方法. 采用超声强化提取, HPLC 法测定甘油三油酸酯, 色谱条件: Diamonsil C18 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm), 流动相为乙腈-二氯甲烷 (60 : 40), 流速为 1 mL/min, 蒸发光散射检测器 (漂移管温度为 70 ℃, 氮气压力为 35 psi). 甘油三油酸酯的线性范围为 0.241~2.410 μg, $r=0.996\ 3$, 甘油三油酸酯的平均加样回收率为 101.42 %, RSD=2.6 % ($n=3$). 该方法准确、简便, 重复性好, 可用于薏苡仁药材的质量控制.
关键词: HPLC; 薏苡仁; 甘油三油酸酯
中图分类号: R917 **文献标识码:** A

Determination of triolein in semen coicis by HPLC

LI Nan, LU Ya-ting, SONG Juan-na, WANG Pu
(College of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Establish the method for determining the content of triolein in semen coicis. Ultrasonic strengthening extraction was adopted, high performance liquid chromatography was used for determination. Chromatographic conditions: Separations were performed on a Diamonsil C18 column (250 mm×4.6 mm, 5 μm) with an isocratic mobile phase of acetonitrile-dichloromethane (60 : 40), the flow rate was 1.0 mL/min and the evaporative light scattering detector was used, the tube temperature was 70 ℃ and the pressure of nitrogen was 35 psi. The calibration curve was liner over the range of 0.241~2.410 μg for triolein ($r=0.996\ 3$), the average recovery was 101.42% and the relative standard deviation (RSD) was 2.6% ($n=3$). The method is simple accurate with a good reproducibility and can be applied to quality of semen coicis.
Key words: HPLC; semen coicis; triolein

0 引言

薏苡仁是禾本科植物薏苡的干燥成熟种仁. 具有健脾、补肺、清热、利湿的功效, 《本草纲目》中称其乃上养心药. 其中薏苡仁油具有抑制肿瘤细胞生长, 增强肌体免疫, 保护因化疗引起的白血球减少的功效, 其营养保健功能已为人所公认^[1], 浙江康莱特药业有限公司生产的抗癌药物康莱特注射液以薏苡仁油为主要原料, 已在临床中广泛应用^[2,3].
目前文献报道的关于薏苡仁油的提取方法基本上是采用有机溶剂回流提取法^[4-6], 但一般都存在着提取步骤多、操作复杂、污染环境、产品质量难以保证等问题. 超声波具有热效应、机械效应和空

* 收稿日期: 2013-04-23
基金项目: 陕西省教育厅科学研究计划项目 (12JK1031); 陕西科技大学自然科学基金项目 (ZX09-21)
作者简介: 李楠 (1979—), 女, 河北涿州人, 讲师, 硕士, 研究方向: 中药质量控制

化效应^[7,8],利用超声波可以强化溶剂提取过程,缩短提取时间,减少溶剂用量,提高提取得率.本实验采用超声强化提取薏苡仁油,并对影响因素进行了研究,确定最佳提取条件.

现代药理研究表明薏苡仁中的具抗肿瘤的活性成分为甘油三酯类组分,其中甘油三油酸酯含量较高且性质稳定,为更好地控制抗肿瘤药物薏苡仁原料的质量,本实验建立了薏苡仁中甘油三酯类主要成分甘油三油酸酯的含量测定方法,用于控制原料的质量.提取方法简单,含量测定方法准确、可靠、重复性好,可作为市场上薏苡仁药材的质量评价手段.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Waters 高效液相色谱仪,包括 1525 型二元梯度色谱泵、2420 型蒸发光散射检测器、Empower 色谱工作站(美国 Waters 公司).超声波清洗器(KQ-250DE 型),江苏省昆山市超声仪器有限公司.精密电子天平(万分之一),上海精密仪器有限公司.

乙腈、二氯甲烷均为色谱纯.乙醇、正己烷、石油醚、氯仿、丙酮均为分析纯.

甘油三油酸酯对照品(批号 111692,标示纯度为 99%以上,上海时代生物科技有限公司)

12 批不同来源薏苡仁(S1 重庆、S2 福建、S3 广东、S4 广西、S5 贵州、S6 河北、S7 辽宁、S8 陕西、S9 山东、S10 山西、S11 四川、S12 浙江,均为市售品).

1.2 试验方法

1.2.1 超声提取法

称取 40~60 目薏苡仁粉适量,加入一定量提取溶剂,置于超声仪内超声提取,分别考察提取溶剂、提取温度、材料粒径、提取时间等因素对薏苡仁油脂提取率的影响,其他具体实验参数为:提取时间 30 min,料液比 1:10,提取温度 40℃,超声频率与功率为 25 kHz 和 300 W^[9].超声完毕,过滤,滤液蒸干,用适量丙酮溶解转移至已称质量的干燥瓶中,自然挥干丙酮,精密称定质量并计算油脂的得率.

1.2.2 HPLC 法测定甘油三油酸酯的含量

(1)色谱条件

Diamonsil C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm,5 μm);流动相为乙腈—二氯甲烷(60:40);流速为

1.0 mL/min;2420 蒸发光散射检测器,漂移管温度 70℃,氮气压力 35 psi,雾化器温度 35℃,增益为 2^[10].

(2)供试品溶液的制备

精密称定薏苡仁粉 0.6 g(大于 80 目),加入丙酮 50 mL,称重,浸泡 2 h,超声 40 min,超声温度为 50℃,取出,放冷,用丙酮补足重量,摇匀,静置,用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤,即得.

(3)对照品溶液的制备

精密称取甘油三油酸酯对照品适量,加丙酮制成 0.15 mg/mL 的溶液,即得.

2 结果与讨论

2.1 超声提取条件的确定

2.1.1 超声提取溶剂的确定

称取 40~60 目薏苡仁粉 5 份,每份 10 g,分别加入 95%乙醇、正己烷、石油醚、氯仿、丙酮为提取溶剂,通过比较这些溶剂的超声提取效果,确定超声提取薏苡仁油的溶剂.具体的实验参数同 1.2.1,各溶剂提油率分别为 2.78%、2.96%、4.33%、4.60%、5.60%,丙酮的提油率明显高于其他溶剂,故以丙酮作溶剂为宜.

2.1.2 超声提取温度的确定

以丙酮为提取溶剂,分别在 30℃、40℃、及 50℃、60℃进行超声提取实验,其他实验参数同 1.2.1,考察温度的变化对超声提取的影响.由图 1 可看出温度对薏苡仁油提取率具有一定的影响,随着提取温度的升高,提取速率增大,油提取率有一定程度的提高,在 30℃~60℃的温度范围内,50℃、60℃时薏苡仁油的提取率比较高,相差不大,选择 50℃为最佳提取温度.

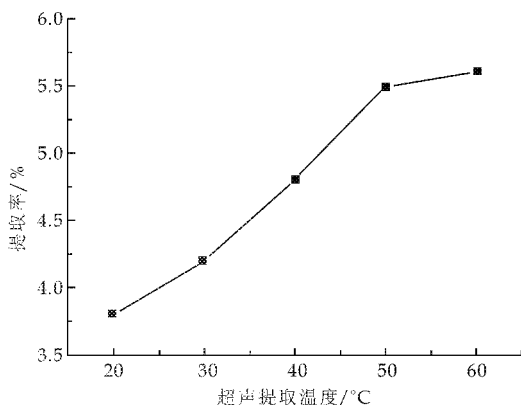


图 1 超声提取温度对提取率的影响

2.1.3 薏苡仁粒径的确定

以丙酮为提取溶剂,分别采用粒径为 20~40、

40~60、60~80 目以及大于 80 目的薏苡仁进行超声提取试验,超声提取温度为 50℃,其他实验参数同 1.2.1,从而考察薏苡仁粒径的变化对超声提取的影响.实验结果见图 2,表明粒径对超声提取薏苡仁油的影响很明显,随着粒径的减小,提取率有明显的提高.最终确定薏苡仁粉碎至大于 80 目的粒径.

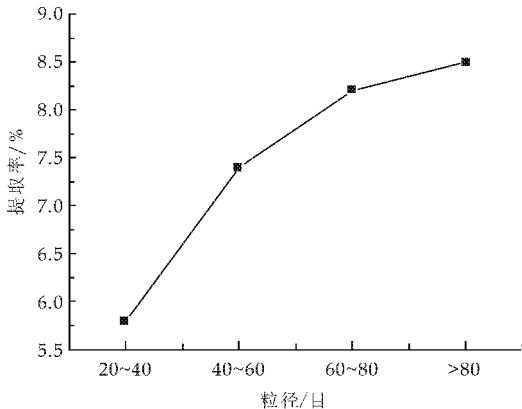


图 2 原料粒径对提取率的影响

为了更快更完全地浸出有效成分,在薏苡仁预处理时,必须尽量破坏细胞结构,使薏苡仁粒径尽可能小,尽量使薏苡仁油成为游离状态,同时薏苡仁应该具有必要的机械结构性能,以保证在粒子和粒子内部之间良好的溶剂渗透.

2.1.4 超声提取时间的确定

薏苡仁粒径为 40~60 目,超声提取温度为 50℃,其他实验参数同 1.2.1,提取时间分别为 10、20、30、40、50 min,通过薏苡仁油提取率的变化考察超声提取时间的影响.图 3 为超声提取时间对提取率的影响,表明随着超声提取时间从 10 min 增加到 40 min,提取率随之增加;当提取时间超过 40 min 时,随着超声提取时间的延长,提取达到平衡后,薏苡仁油提取率基本保持不变.最终确定超声提取时间为 40 min.

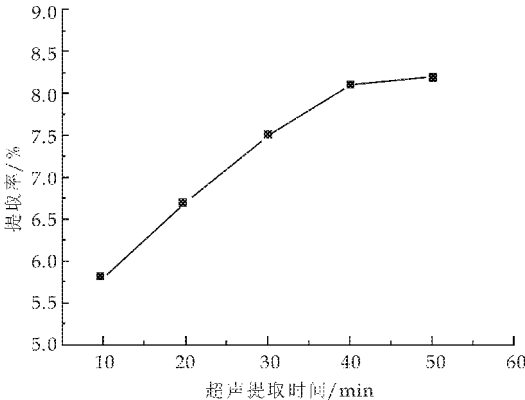


图 3 超声提取时间对提取率的影响

2.2 HPLC 法含量测定结果

2.2.1 标准加入法定位甘油三油酸酯

精密吸取一定量标准品溶液加入 S8 供试品溶液中,比较加入前后的样品色谱图,峰面积明显增大的峰即为甘油三油酸酯峰.由图 4 可知,在保留时间为 23 min 左右的色谱峰明显增高,峰面积明显变大,由此确定甘油三油酸酯的峰为图中 23 min 左右时所出色谱峰.该色谱峰左右对称,峰形良好,附近无其他色谱峰干扰,可以用于该成分的准确定量.

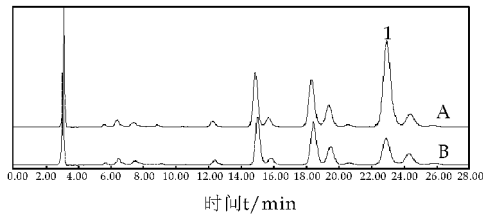


图 4 添加与未添加甘油三油酸酯标准品的薏苡仁样品 HPLC 图

A. 添加甘油三油酸酯标准品的薏苡仁样品;B. 薏苡仁样品;1. 甘油三油酸酯

2.2.2 标准曲线的绘制

精密量取对照品溶液 2,5,10,15,20 μL 分别注入液相色谱仪,测定峰面积,以进样量(μg)为横坐标,峰面积为纵坐标,制作标准曲线.通过最小二乘法得到回归方程为 $Y=6991.2x-491.02$,线性相关系数 $r=0.9983$,结果显示进样量在 0.241~2.416 μg 范围内有良好的线性关系^[11].

2.2.3 精密度试验

精密吸取同一供试品溶液 20 μL 连续进样 3 次,测定峰面积值和保留时间,峰面积相对标准偏差为 2.15%,保留时间相对标准偏差为 1.65%.

2.2.4 重复性试验

取 S8 样品,按 1.2.2 项下方法制备 3 份供试品溶液,并按该项下的色谱条件进行测定,测定峰面积值和保留时间,峰面积的相对标准偏差为 4.23%,保留时间的相对标准偏差为 2.10%.

2.2.5 稳定性试验

取同一份供试品溶液,在制备好后每隔一定时间(0 h,4 h,8 h,16 h,32 h)按上述色谱条件进样分析,考察色谱峰的峰面积和保留时间,相对标准偏差均小于 3.0%,确定 32 h 内基本稳定^[12].

2.2.6 加样回收试验

精密称取 3 份已知含量样品粉末 0.3 g(精确至 0.000 1),分别精密加入甘油三油酸酯对照品 15 mL,使加入的对照品甘油三油酸酯的量与薏苡

仁粉末中的该物质含量基本相同,按供试品溶液方法制备,测定峰面积并计算含量.平均回收率为101.42%,RSD=2.6%.

2.2.7 样品的含量测定

按 1.2.2 项下供试品溶液制备方法制备不同来源的 12 批薏苡仁供试品溶液,按该项下色谱条件分别注入高效液相色谱仪分析,12 批不同来源薏苡仁供试品溶液色谱叠加图见图 5,各批薏苡仁中甘油三油酸酯的含量结果见表 1.12 批不同来源的薏苡仁中甘油三油酸酯含量有一些差异,多数样品中甘油三油酸酯的含量均超过 0.8%,其中购自广东药材市场和四川泸州百姓药房的薏苡仁含量最高达 1.2%,其外观质硬有光泽,色白,颗粒饱满,只有购自沈阳寿康大药房、太原仁和大药房的样品含量较低,分别为 0.686%、0.636%,色泽不太白,可能储存时间过长,质量较差.

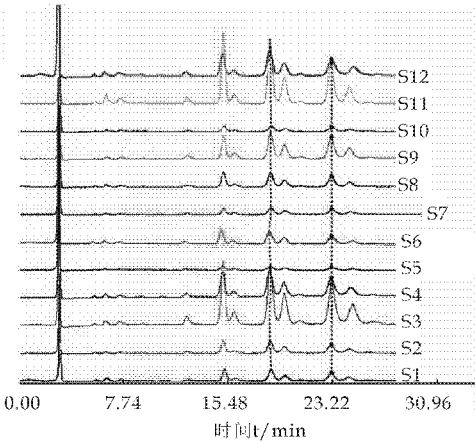


图 5 12 批不同来源薏苡仁供试品 HPLC 叠加图

表 1 样品测定结果

编号	来源	平均含量 /%	相对标准偏差 /%(n=3)
S1	重庆海华医药超市	0.832	0.5
S2	福建江南益寿堂	0.854	0.8
S3	广东药材市场	1.260	1.3
S4	广西佳禾大药房	0.893	0.6
S5	贵州老百姓大药房	0.750	1.0
S6	河北祁奥中药饮片有限公司	0.845	0.9
S7	沈阳寿康大药房	0.686	1.4
S8	西安老百姓大药房	0.873	1.1
S9	济南鲁能超市	0.932	0.9
S10	太原仁和大药房	0.636	0.6
S11	四川泸州百姓药房	1.289	2.1
S12	浙江慈福堂医药	0.828	1.2

2.3 讨论

2.3.1 提取方法的确定

大多数植物油脂的提取属于液-固萃取过程,萃取效果主要由原料粒度和溶剂的性质决定.在原

料粒度固定的情况下,在不同提取方法中由于提取过程中传质和传热机理的不同,其提取效率也有很大的差别.实验前期比较了超声、回流和索氏提取三种方法应用不同溶剂对薏苡仁油提取率的影响,结果以丙酮超声提取既方便且提取效率高.原因可能是丙酮极性较大,介电常数也较大,对能量吸收作用好,在超声波作用下,分子运动频率和速度都有所增强,因而其穿透能力也相应增强,能有效提高有效成分的溶出速度而有利于提取.

2.3.2 流动相的选择

采用 HPLC 法对甘油三油酸酯含量测定方法的研究中,在色谱条件优化时曾试用流动相为乙腈-二氯甲烷(65:35)的比例及流速 0.8 mL/min,均因分离效果不好或费时而没有采用,最终综合考虑基线噪音、出峰时间和分离效果等因素,调整流动相比比例为乙腈-二氯甲烷(60:40),流速为 1 mL/min^[13].

2.3.3 检测器的确定

由于甘油三酯类成分在紫外区基本无吸收,采用紫外检测器需对样品进行衍生化处理^[14],存在测试周期较长、操作成本较高和前处理过程繁杂等缺点,采用蒸发光散射检测器提高了灵敏度,对样品无紫外吸收的要求,在本试验最优色谱条件及检测条件下各色谱峰分离效果良好.

3 结论

采用丙酮超声强化提取薏苡仁油,方法简单、快速、提取效率高.同时采用 HPLC-ELSD 法测定甘油三油酸酯的含量,在最优色谱条件下,甘油三油酸酯的线性范围为 0.241~2.410 μg,相关系数为 0.996 3.该含量测定方法操作简便、灵敏度高、重现性好,样品测定结果准确可靠,可以用于评价不同来源中药薏苡仁及其他含有甘油三酯类成分药材的内在质量.

参考文献

[1] 胡少华,肖小年,易醒,等.薏苡仁的研究新进展[J].时珍国医国药,2009,20(5):1 059-1 060.
[2] 吕品田,周坤,王亚珍,等.薏苡仁注射液(康莱特)联合顺铂对人肺腺癌细胞 A549 抑制作用及机制[J].中成药,2011,33(3):393-396.
[3] 李晶,刘小军,赵达.康莱特软胶囊联合化疗治疗晚期卵巢癌的临床研究[J].西部中医药,2013,26(1):1-4.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0105-05

两种酶法制备麦麸低聚木糖的比较

张帆, 李敏康, 宋宏新*

(陕西科技大学 生命科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:分别以木霉为实验菌种、麦麸为唯一基质进行固态发酵和以商品木聚糖酶酶解粗提取木聚糖等两种酶法制备低聚木糖,并以低聚木糖含量、麦麸木聚糖降解率为指标结合薄层层析结果对两种生物酶法酶解麦麸效果进行比较.实验结果表明:微生物固态发酵麦麸制备低聚木糖含量为 $149.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,麦麸木聚糖降解率为 66.21% ,低聚木糖组成成分主要为木三糖、木四糖;商品酶酶解粗提木聚糖制备低聚木糖含量为 $107.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,麦麸木聚糖降解率为 66.97% ,低聚木糖组成成分主要为木二糖、木三糖.故可证明,微生物固态发酵麦麸制备低聚木糖方法具有可行性.

关键词:麦麸;低聚木糖;木霉固态发酵;木聚糖酶解

中图法分类号:TQ929+.2 **文献标识码:**A

Comparison of two enzymatic methods to prepare xylooligosaccharides from wheat bran

ZHANG Fan, LI Min-kang, SONG Hong-xin*

(College of Life Science and Engineering, Shannxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Xylooligosaccharides(XOs) were prepared by two kinds of enzymatic methods. One was solid-state fermentation with *Trichoderma sp.* using wheat bran as a sole substrate. The other was enzymatic hydrolyzing xylan crude extracts with commercial xylanase. XOs content and degradation rate of xylan combined with thin-layer chromatograph results were investigated to make a comparison of two enzymatic methods. XOs content from solid-state fermentation were $149.3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, degradation rate of xylan was 66.21% , the main ingredient in fermentation broth were xylotriose and xyloteraose; XOs content from enzymatic hydrolyzing crude extracts of xylan were $107.38\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, degradation rate of xylan was 66.97% , the main ingredient in fermentation broth were xylobiose and xylotriose. The method is feasible to prepare XOs from wheat bran by solid-state fementation with microorganism.

Key words: wheat bran; xylooligosaccharides; solid-state fermentation with *Trichoderma sp.*; xylan enzymolysis

* 收稿日期:2013-04-17
基金项目:咸阳市科技计划项目(2010K12-19)
作者简介:张帆(1987—),男,陕西渭南人,在读硕士研究生,研究方向:食品新资源开发利用与功能性食品
通讯作者:宋宏新(1959—),男,陕西咸阳人,教授,研究方向:生物大分子分离与食品新产品开发, songhx@sust.edu.cn

0 引言

低聚木糖(Xylooligosaccharides,简称XOs)是一类功能性低聚糖,是木聚糖的降解产物,由2~7个木糖以 β -1,4-糖苷键连接而成的聚合性糖,此外还含有阿拉伯糖醛酸、葡萄糖醛酸侧链^[1].低聚木糖主要以木二糖和木三糖为有效成分^[2].因其具有调节肠道功能,促进双歧杆菌增殖、低热量、防龋齿、促进钙的吸收、无毒安全性、抗炎、抗疲劳、降血压、血糖、血脂和胆固醇等生理功能,近年来已成为国内外研究热点.

在固态发酵中,底物(基质)是不溶于水的聚合物,不仅可以提供微生物生长所需的碳源、氮源、无机盐、水分以及其他营养物,更是微生物生长的载体^[3].小麦麸皮除蛋白质、纤维素、矿物质含量较高外,含有大量碳水化合物^[4].它既是碳源,又是氮源,还含有某些对微生物生长和产酶能起促进作用的因子^[5],故可作为固态发酵的基质来培养微生物.小麦麸皮中的碳水化合物多为细胞壁多糖,主要由阿拉伯木糖、纤维素、葡聚糖等组成,其中阿拉伯木聚糖为主要成分^[6,7],约为小麦麸皮非淀粉多糖的70%^[8],可由酶法降解为低聚木糖.

本文对比了微生物以麦麸为发酵基质通过固态发酵制备低聚木糖与商品酶制剂制备低聚木糖等两种制备方法的差异,探讨了微生物固态发酵麦麸制备低聚木糖的可行性,为小麦麸皮的综合利用以及低聚木糖的制备提供了新途径.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料及菌种

麦麸,市售;木霉(*Trichoderma sp.*),陕西科技大学微生物实验室保藏菌种.

1.1.2 主要试剂与仪器

主要试剂:3,5-二硝基水杨酸、薄层层析硅胶GF254、吐温-20为化学纯;木聚糖酶、95%低聚木糖、D-木糖为生化试剂;苯胺、二苯胺、正丁醇、吡啶等试剂均为国产分析纯.

主要仪器: MJ-250B型霉菌培养箱,上海佳胜实验设备有限公司;722E型可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;HC-3018R型高速冷冻离心机,科大创新股份有限公司中佳分公司;SYQ-DSX-280型手提式压力灭菌锅,上海申安医疗器械厂.

1.2 实验方法

1.2.1 微生物固态发酵麦麸制备低聚木糖

以木霉为实验菌种,麦麸为唯一发酵基质进行固态发酵,在木霉生长期诱导产生木聚糖酶降解麦麸以制备低聚木糖,其工艺流程如图1所示.

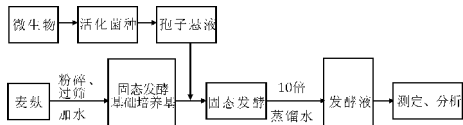


图1 微生物固态发酵麦麸制备低聚木糖工艺流程

固态发酵液的制备:称取10 g麦麸于250 mL三角瓶后,依次加入10 mL磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液,以1%接种量接入浓度为 10^7 个 \cdot mL⁻¹的孢子悬液,搅拌后于28℃恒温培养84 h.固态发酵完成后,向三角瓶中加入10倍蒸馏水,于37℃恒温水浴摇床以135 r \cdot min⁻¹振荡浸提1 h,5 000 r \cdot min⁻¹、4℃离心20 min,去除孢子和固形物,经无菌滤纸过滤,所得发酵液备用.

测定固态发酵液的可溶性总糖含量、还原糖含量,计算低聚木糖平均聚合度及低聚木糖的含量,并对固态发酵液薄层层析分析其组成成分.

以木霉为实验菌种,麦麸为唯一发酵基质进行固态发酵试验,考察了起始pH、起始含水量、接种量、吐温-20添加量、发酵温度、发酵时间、低聚木糖添加量等几个单因素对固态发酵的影响^[9],并在单因素结果基础上选定培养温度为28℃培养60 h后转入37℃培养24 h,发酵总时间84 h,低聚木糖的添加量为0.25%,设计起始pH、起始含水量、接种量、吐温-20添加量四因素三水平的正交试验,因素水平表如表1所示.

表1 因素水平表

水平	因素			
	A pH	B 含水量 /(mL)	C 接种量 /%	D 吐温-20 /%
1	3.0	5	0.5	0.01
2	4.0	10	1	0.05
3	5.0	15	1.5	0.1

1.2.2 商品木聚糖酶酶解麦麸木聚糖制备低聚木糖

以碱法粗提木聚糖^[10]为底物,通过商品木聚糖酶对其降解制备低聚木糖,其工艺流程如图2所示.

酶解液的制备:称取2 g粗提木聚糖、0.428 0 g木聚糖酶于100 mL三角瓶中,加入pH6.0的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲溶液40 mL,将三角瓶于36

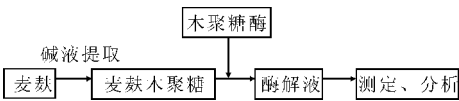


图 2 商品酶酶解麦麸木聚糖
制备低聚木糖工艺流程

℃水浴摇床,以 135 r·min⁻¹振荡反应 4 h,反应结束后立即于沸水浴中灭酶,于 4℃下 5 000 r·min⁻¹离心 20 min,去除固形物,上清液经滤纸过滤备用。

测定酶解液中的可溶性总糖浓度、还原糖浓度,计算低聚木糖平均聚合度和酶解液中的低聚木糖含量,对酶解液薄层层析分析其组成成分。

1.2.3 分析方法

(1)还原糖(按木糖计)的测定:

采用 3,5-二硝基水杨酸(DNS)法测定,绘制木糖标准曲线^[9],540 nm 下吸光度值(Y)与木糖含量(X)的回归方程为:Y=0.822 7X+0.015 5,R²=0.996 8。

(2)可溶性总糖的测定:

取 1 mL 发酵液或酶解液,加入 3 mL 浓度为 6 mol·L⁻¹的盐酸,沸水浴处理 2 h,冷却后以 6 mol·L⁻¹氢氧化钠中和至中性,定容至 10 mL,稀释适当倍数按 DNS 法测定。

(3)低聚木糖含量的计算:

低聚木糖含量=可溶性总糖含量-还原糖含量。

(4)低聚木糖平均聚合度^[11]的计算:

平均聚合度=可溶性总糖浓度/还原糖浓度。

低聚木糖平均聚合度表示由木糖为基本单元聚合而成的低聚木糖所含木糖数目的平均值,可以用于衡量低聚木糖的主要组成成分种类。

(5)硅胶薄层层析:

展开剂:V(正丁醇):V(吡啶):V(蒸馏水)=6:4:3;显色剂:苯胺-二苯胺试剂。

(6)麦麸木聚糖降解率:

木聚糖在木聚糖酶的作用下降解成低聚木糖,低聚木糖的生成量与麦麸木聚糖含量的比值为麦麸木聚糖降解率,可衡量木聚糖酶对木聚糖的降解程度。

2 结果与讨论

2.1 木霉固态发酵麦麸的最佳工艺确定

正交试验结果如表 2 所示。

由表 2 得出各因素的主次顺序为 B>D>A

>C,制备低聚木糖的最佳条件组合为 B₂D₂A₃C₃,即起始含水量 10 mL、吐温-20 添加量 0.05%、起始 pH5.0、木霉接种量 1.5%。

在正交试验确定的最优条件下,固态发酵液中可溶性总糖含量为 198.62 mg·g⁻¹,还原糖含量为 49.32 mg·g⁻¹,低聚木糖含量为 149.3 mg·g⁻¹,平均聚合度为 4.027,麦麸木聚糖降解率为 66.21%。

表 2 正交试验结果

实验号	A	B/mL	C/%	D/%	总糖含量 (mg·g ⁻¹)
1	1	1	1	1	37.68
2	1	2	2	2	174.73
3	1	3	3	3	123.5
4	2	1	2	3	87.21
5	2	2	3	1	149.02
6	2	3	1	2	126.41
7	3	1	3	2	162.57
8	3	2	1	3	190.9
9	3	3	2	1	109.52
K ₁	335.91	287.46	354.99	296.22	
K ₂	362.64	514.65	371.46	463.71	
K ₃	462.99	359.43	435.09	401.61	
k ₁	111.97	95.82	118.33	98.74	
k ₂	120.88	171.55	123.82	154.57	
k ₃	154.33	119.81	145.03	133.87	
R	42.36	75.73	26.7	55.83	

2.2 两种生物酶法的比较

2.2.1 工艺比较

两种方法(见图 1 和图 2)均是利用酶法催化降解麦麸木聚糖来制备低聚木糖,前者以培养产酶微生物为出发点,麦麸既作为微生物培养的基料、在微生物生长期诱导其产木聚糖酶,同时又作为微生物所产木聚糖酶的酶解底物;而后者直接以商品酶制剂参与酶解过程制备低聚木糖。

传统酶法工艺中一般分为木聚糖酶的产生、提取精制和酶解木聚糖三个过程,而微生物固态发酵麦麸的方法省略了木聚糖酶的提取精制过程,使微生物产木聚糖酶和酶解麦麸木聚糖两个过程在同一体系中进行,只需在麦麸上接种产木聚糖酶微生物,通过调控固态发酵条件培养 84 h,便可制得低聚木糖,节省了提取精制木聚糖酶的时间和费用,简化了低聚木糖的制备工艺。

传统酶法酶解温度一般恒定,而固态发酵前期温度以保证微生物生长产酶,发酵后期温度由 28℃升高至 37℃,既考虑了微生物的生长需要,又兼顾木聚糖酶酶解要求,从而有效地保证两个过程在同一体系中进行。

麦麸中除含有大量非淀粉多糖外,还含有淀

粉、蛋白质等,这些物质的存在会影响木聚糖酶的作用效果,同时增加了后续低聚木糖分离纯化的难度.传统酶法一般先要利用淀粉酶和蛋白酶将其去除再酶解,而固态发酵过程中无需去除淀粉及蛋白质而可被微生物生长利用,简化麦麸预处理工艺.

综上,两种方法的优缺点比较,如表 3 所示.

表 3 两种酶法优缺点比较

方法	优点	缺点
微生物固态发酵麦麸	节省酶的提取精制时间和费用	低聚木糖有效成分种类较少、后期分离纯化较为复杂
商品木聚糖酶酶解麦麸木聚糖	酶作用效果好、终产物有效成分种类多	酶的提取精制操作及麦麸前处理繁琐、费时

2.2.2 结果比较

以固态发酵液及酶解液中的还原糖浓度、可溶性总糖浓度、低聚木糖的平均聚合度、低聚木糖含量、麦麸木聚糖降解率为指标,结合薄层层析对两种生物酶法制备低聚木糖的效果加以比较.成分分析比较如表 4 所示.薄层层析结果如图 3 所示.

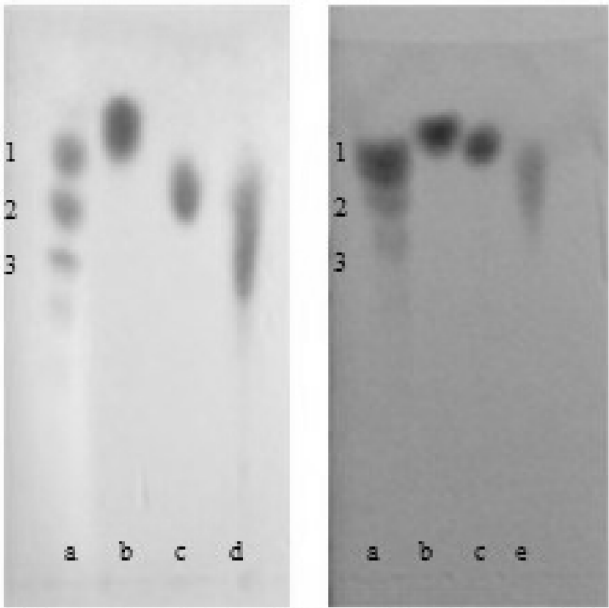
表 4 固态发酵液及酶解液的分析比较

	发酵液	酶解液
可溶性总糖含量/(mg·g ⁻¹)	198.62	200.9
还原糖含量/(mg·g ⁻¹)	49.32	93.52
低聚木糖含量/(mg·g ⁻¹)	149.3	107.38
平均聚合度	4.027	2.148
麦麸木聚糖降解率/%	66.21	66.97
低聚木糖组成	木三糖、木四糖	木二糖、木三糖

由表 3 可知,微生物固态发酵麦麸所得低聚木糖的含量为 149.3 mg·g⁻¹,平均聚合度偏高为 4.027,麦麸木聚糖降解率可达 66.21%.薄层层析结果显示,固态发酵液中低聚木糖的主要成分为木三糖,而几乎不含木糖和木二糖.说明在固态发酵体系中产生的木糖和木二糖可被微生物利用,进而继续参与发酵过程,从而未能有效积累.

而商品木聚糖酶酶解粗提木聚糖所得酶解液中,低聚木糖的含量为 107.38 mg·g⁻¹,低聚木糖平均聚合度为 2.148,酶解液中低聚木糖的主要成分为木二糖、木三糖,几乎不含木糖.说明商品木聚糖酶具有较好的作用效果,充分体现了其内切特性,通过酶解工艺的优化,能够较好地控制酶解进程,麦麸木聚糖降解率为 66.97%.

固态发酵液与酶解液中的可溶性总糖含量相当,说明微生物固态发酵麦麸与商品酶制剂的酶解效果相当,微生物所产木聚糖酶适合于酶解麦麸,但还原糖含量却明显低于酶解液中还原糖含量,可



a:1%低聚木糖(1.木二糖 2.木三糖 3.木四糖); b:1%D-木糖; c:1%葡萄糖; d:固态发酵液; e:酶解液

图 3 固态发酵液及酶解液薄层层析

能是由于发酵产生的还原糖供微生物生长利用所致.前者平均聚合度偏高,其低聚木糖的组成成分主要为木三糖、木四糖;而后者所得低聚木糖的主要成分为木二糖、木三糖,有效成分较多,制得低聚木糖的质量更高.说明固态发酵过程对于木二糖含量的积累有一定影响,但其制备低聚木糖中含有木三糖、木四糖,证明了该法的可行性.

3 结论

以微生物固态发酵麦麸制备低聚木糖的有效成分主要为木三糖、木四糖,虽然没有商品木聚糖酶所制备低聚木糖有效成分种类多,但由微生物经诱导产生的木聚糖酶对木聚糖具有一定酶解效果,麦麸木聚糖降解率可达 66.21%,能够实现微生物以麦麸为固态发酵基质生长,并在生长期诱导所产木聚糖酶降解麦麸同步进行,简化了低聚木糖制备工艺,方法具有可行性,同时麦麸既作为微生物生长的基料又作为木聚糖酶的作用底物,使麦麸得以充分利用,增加了麦麸的附加值,为麦麸的综合利用及低聚木糖的制备探索出了一条新途径.

但其在发酵过程中,木二糖可被微生物再次利用而未能得以积累导致有效成分偏低,同时由于体系复杂,在后续分离纯化过程中也增加了分离低聚木糖的难度.在不同发酵阶段,还应考虑微生物生长、产酶、酶解条件的区分与协调,从而达到提高终产物低聚木糖产量的目的.因此,应该对固态发酵

过程中如何提高低聚木糖有效成分,以及降低低聚木糖分离纯化难度方面展开进一步研究.

参考文献

[1] Kyoji Y,Naoki H,Kunimasa K,et al. Inhibitory effects of acidic xylooligosaccharide on stree-induced gastric inflammation in mice[J]. Food Hyg Soc Japan,2006,47(6):284-287.

[2] Carole A,Stephane P,Valerie L P,et al. Wheat bran tissue fractionation using biochemical markers[J]. Journal of Cereal Science,2004,39(3):387-393.

[3] 徐福建,陈洪章,李佐虎. 固态发酵工程研究进展[J]. 生物工程进展,2002,22(1):44-47.

[4] Pandey A,Benjamin A,Soccol C R,et al. The realm of microbial lipases in biotechnology[J]. Appl Biochem Biotechnol,1999,29(2):119-131.

[5] 林 琳. 小麦麸皮的营养成分及其开发利用[J]. 农业科技与装备,2010,(3):41-42.

[6] Maes C,Delcour A. Structural characterization of water-extractable and water-unextractable arabinoylans in wheat bran[J]. Cereal Sci,2002,35(3):315-326.

[7] Beldmna G,Osuga D,Whitaker J R. Some characteristics of β -D-xylopyrano-sidases, α -L-arabinofuranosidases and an arabinoxylan α -L-arabinofuranohydrolase from wheat bran and germinated wheat[J]. Journal of Cereal Science, 1996,23(2):169-180.

[8] Plessi M,Bertelli D,Monzani A,et al. Dietary fiber and some elements in nuts and wheat brans[J]. Journal of Food Composition and Analysis,1999,12(2):91-96.

[9] 李敏康,张 帆,宋宏新. 木霉固态发酵麦麸制备低聚木糖的初步研究[J]. 中国酿造,2012,31(12):60-63.

[10] 韩玉洁,徐 冬,徐 忠,等. 小麦麸皮中低聚木糖底物一半纤维素提取条件的研究[J]. 食品研究与开发,2006,27(1):44-47.

[11] 杨书艳,徐春梅,邹敏辰. 用玉米芯酸酶法制备低聚木糖的研究[J]. 安徽农业科学,2007,35(12):3 651-3 653.

(上接第 100 页)

[5] 李海红,常华,袁月祥,等. 复合菌剂预处理对秸秆厌氧发酵的影响[J]. 西北大学学报(自然科学版),2012,42(6):949-952.

[6] 张红丹,杜 茜,张正坤,等. 放线菌 769 抑菌谱及液体培养生长曲线的测定[J]. 中国植保导刊,2010,30(3):4-8.

[7] Yu G C,Wen X H,Qian Y. Production of the ligninolytic enzymes by immobilized phanerochaete chrysosporium in an air atmosphere[J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology,2005,21(3):323-327.

[8] Jeffries T W,Choi S,Kirk T K. Nutritional regulation of

lignin degradation by phanerochaete chrysosporium[J]. Appl. Environ. Microbiol.,1981,42(2):290-296.

[9] 陈 合,张 强. 菌酶共降解玉米秸秆的工艺研究[J]. 农业工程学报,2008,24(3):270-271.

[10] Keyser P,Kirk T K,Zeikus J G. Ligninolytic enzyme system of phanerochaete chrysosporium synthesized in absence of lignin in response to nitrogen starvation[J]. Journal of Bacteriology,1978,135:790-797.

[11] 薛惠琴,杭怡琼,陈 谊,等. 稻草秸秆中木质素、纤维素测定方法的研讨[J]. 上海畜牧兽医通讯,2001,(2):15.

(上接第 104 页)

[4] 巩晓杰,孟宪生,包永睿,等. 薏苡仁中酯类化学物质组提取工艺研究[J]. 中国医药导报,2010,(33):15-16.

[5] 赵文英,公衍玲,黄 山,等. 薏苡仁油回流提取工艺参数优化及其动力学研究[J]. 生物加工过程,2010,8(3):1-5.

[6] 岳 莉,赵文英,文佑英,等. 薏苡仁油提取工艺优化及动力学模型研究[J]. 化学工业与工程,2011,28(4):26-29.

[7] 冯 若,李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,1992:23-25.

[8] 胡爱军,丘泰球. 物理场强化萃取新技术及应用[J]. 安徽化工,2002,28(1):26-29.

[9] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典[M]. 北京:化学工业出版社,2010:353-354.

[10] 赵文英,朱庆书,公衍玲,等. 提取方法和溶剂对薏苡仁油提取率的影响[J]. 生物加工过程,2009,7(4):24-27.

[11] 陈 勇,陈碧莲,何云珍,等. 高效液相色谱法测定薏苡仁中甘油三油酸酯的含量[J]. 中国现代应用药学,2005,22(3):246-247.

[12] 耿文飞,牛长群. 三油酸甘油酯的 ELSD 非水反相 HPLC 测定[J]. 中国医药工业杂志,2003,34(12):31-32.

[13] 陈碧莲,蔡烈涛,祝 明,等. 薏苡仁油非水反相高效液相指纹图谱研究[J]. 中国现代应用药学,2010,27(2):152-154.

[14] 丁 怡,唐 星. 柱前衍生 HPLC 法测定薏苡仁油中的脂肪酸含量[J]. 药物分析杂志,2004,24(3):249-252.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0110-04

基于 TEEN 路由协议的改进型数据融合算法

张俊涛, 李 媛, 陈晓莉

(陕西科技大学 电气与信息工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:无线传感网络节点能量有限,采用有效的路由协议与数据融合算法可以降低能耗和延长网络寿命.针对 TEEN 协议在应用中的不足,提出一种基于 TEEN 协议的改进型数据融合算法,在簇首选择机制中加入了能量控制条件,完善数据周期性采集机制,簇首与基站间以多跳形式通信以及采用基于 Kalman 滤波的分批估计融合算法进行数据融合.并采用 NS-2 网络模拟器进行仿真,仿真结果表明,采用改进型 TEEN 协议有效地延长了网络的生存时间.

关键词:无线传感网络;数据融合;分批估计;TEEN 协议

中图法分类号:TP393.1 **文献标识码:**A

A novel improved data fusion algorithm based on TEEN

ZHANG Jun-tao, LI Yuan, CHEN Xiao-li

(College of Electrical and Information Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract:Because of limited energy of nodes in wireless sensor networks. It is necessary to design an effective routing protocol and an algorithm of data fusion to save energy and extend the survival time of the networks. In order to solve the problem, the article proposes a novel improved data fusion algorithm based on TEEN. Some aspects have been improved, such as joining the energy factors in the process of cluster-heads selecting,improving the data periodic collection mechanism , using multi-hop communication between cluster heads and base station and selecting batch estimate data fusion algorithm based on the Kalman filter. The simulated result based on NS-2 network simulator shows that the improved TEEN protol prolongs the lifetime of sensor networks effectively.

Key words:wireless sensor networks; data fusion; batch estimate; TEEN protocol

0 引言

无线传感网络是基于无线通信、微电机系统等学科发展起来的一个短距离无线通信技术,是由部署在监测区域内大量微型传感器节点组成的,通过无线通信方式形成的一个多跳的自组织网络系统,目的是协作地感知、采集和处理网络覆盖区域中感

知对象的信息并发送给观察者^[1].

依照应用模式的不同,无线传感网络分为时间触发型和事件驱动型.时间触发型网络持续监测被观测量,并以恒定速率发送数据;而事件驱动型则仅在观测测量发生突变时才传送数据. TEEN 是为事件驱动型无线传感网络而设计的路由协议.针对 TEEN 协议在应用中的不足,本文提出了一种

* 收稿日期:2013-04-15
基金项目:陕西省科技厅科技计划项目(2011K02-11);陕西省教育厅科研计划项目(2011JK1001)
作者简介:张俊涛(1966—),男,陕西西安人,教授,硕士生导师,研究方向:嵌入式系统及应用

基于 TEEN 路由协议的改进型数据融合算法.

1 TEEN 协议分析

TEEN 协议采用类似 LEACH 协议的分簇算法. 不同的是, 随着簇首节点的选定, 基站通过簇首节点使用 TDMA 方法实现数据的调度, 并向簇内成员广播有关数据的硬阈值(HT)和软阈值(ST)两个参数, 只有同时满足两个门限时节点才发送数据^[2,3]. TEEN 路由协议的拓扑结构如图 1 所示.

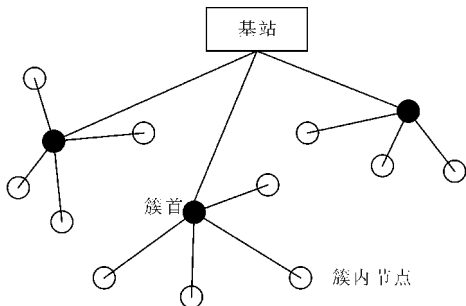


图 1 TEEN 协议的拓扑结构

1.1 簇的建立

每个传感器节点从 0 到 1 的随机数中任意选择一个数值, 若当前轮中这个数值小于设定的阈值 $T(n)$, 则该节点成为簇首, 并向周围节点广播自己成为簇首的消息以及硬阈值和软阈值. 网络中的非簇首节点根据接收信号的强度决定加入哪个簇, 并通知相关簇首. $T(n)$ 的计算公式为:

$$T(n) = \begin{cases} \frac{P}{1 - p[r \bmod (1/p)]} & n \in G \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (1)$$

其中, p 为簇首占有所有节点的百分比, r 为已完成的轮数, G 为前 $1/p$ 轮中未成为簇首的节点集^[2].

簇首选定后向簇内节点广播硬阈值、软阈值和 TDMA 规划.

1.2 数据传输

传感器节点不断的采集周围的环境数据, 当采集到的数据值到达硬阈值时就将此数据传送到簇首节点. 之后如果该节点再次采集的数据大于硬阈值并且与前一次发送的数据之差大于等于软阈值, 则会再次打开收发装置, 发送新检测到的数据. 硬阈值与软阈值在每次新簇建立时由簇首设定^[4]. 这一机制使得网络能对突发事件做出快速反应, 而不必等到基站来定期查询, 再从查询的数据中提取紧要事件.

1.3 存在不足

TEEN 协议在实际应用中也存在缺点, 主要

体现在以下几个方面:

(1) 簇首节点选择算法随机性过大. 在每轮的簇首选择阶段, 任何节点成为簇首的概率相同, 当能量较低的节点当选为簇首时必然会导致其能量的快速耗散以至死亡, 影响网络的生存时间.

(2) 簇首节点与基站间距离较大时, 若仍采用一跳的形式进行通信, 则能量消耗很大.

(3) 不适合应用在需要周期性采集的系统中, 如果网络中节点采集的数据长时间达不到硬阈值或不满足软阈值, 那么节点就不会与基站进行通信, 用户无法得到网络的任何数据.

(4) 没有提出具体的数据融合方法.

2 改进型 TEEN 协议

针对 TEEN 协议的不足, 本文提出了一种基于 TEEN 路由协议的改进型数据融合算法, 目的在于降低能耗, 延长系统寿命.

2.1 簇首选择改进算法

为了延长系统寿命, 提出新的簇首选择改进算法如下, 每个传感器节点从 0 到 1 的随机数中任意选择一个数值, 若当前轮中这个数值小于设定的阈值 $T(n)$, 则该节点成为簇首, 并向周围节点广播自己成为簇首的消息以及硬阈值和软阈值. $T(n)$ 的计算如下所示:

$$T(n) = \begin{cases} \frac{P}{1 - p[(r+1) \bmod (1/p)]} \times \frac{E_{rest}(r) - E_{used}}{E_{average}(r) - E_{used}} & n \in G \\ 0 & \text{其它} \end{cases} \quad (2)$$

其中, p 为簇首占有所有节点的百分比, r 为已完成的轮数, G 为前 $1/p$ 轮中未成为簇首的节点集, E_{rest} 、 E_{used} 、 $E_{average}$ 分别代表节点上一轮的剩余能量、节点上一轮使用的能量和节点所属簇内所有节点上一轮的平均剩余能量. 在第 r 轮时, 如果当 $E_{rest} < E_{average}$, 则依据该式, 降低该节点成为簇首的概率, 反之则提高概率^[5,6].

2.2 簇首间多跳路径的建立

在网络建立阶段, 基站以一个给定的发送功率向网络内广播一个信号, 每个传感器节点在接收到此信号后, 根据接收信号的强度计算它到基站的近似距离. 当簇首节点与基站之间的距离 d 小于簇的最大范围 R 时, 簇首直接与基站进行通信. 当簇首节点与基站之间的距离 d 大于簇的最大范围 R 时, 簇首采用多跳路由方式与基站进行通信. 在路由算法开始时, 每个簇首节点向整个网络广播一条消息, 每个节点都根据接收到消息信号的强弱计算与它的距离^[7,8].

簇首采用多跳路由方式与基站进行通信时,它的最优跳数为: $N = \left\lceil \frac{d}{R} \right\rceil$. 最优转发距离为: $S = \frac{d}{R} \times (N-1)$. 考虑能量平衡的因素,在满足最优转发距离条件下选择剩余能量最大的节点作为路由的下一条节点.

2.3 数据的周期性采集

在 TEEN 协议中定义一个计数器,该计数器能够使得即使在所采集的数据没达到硬阈值或不满足软阈值的情况下也能周期性发送数据,即只要计数器满足或者达到阈值条件都会触发数据发送,并且每次发送数据时清零计数器. 这样系统不但可以感知突发情况,也可以定时向监控中心传回系统数据.

2.4 数据融合策略

本文采用分批估计算法,它是一种基于 Kalman 滤波的融合方法,是由 Kalman 滤波公式递推出来的. 分批估计就是先将数据进行分批处理,然后再进行目标的最优状态估计,因为选取的线性系统和传感器的噪声是高斯分布的白噪声,所以就采用 Kalman 滤波进行目标的状态估计和预测. 至于分批方式可按照节点属性进行分批^[9-11].

以测量湿度为例,在一片果园内随机放置 20 个湿度传感器节点. 将 20 个测量值平均分为 2 组,其中第 1 组湿度序列为 $H_{a1}, H_{a2}, \dots, H_{a10}$, 第 2 组湿度序列为 $H_{b1}, H_{b2}, \dots, H_{b10}$, 则两组数据的平均值分别为:

$$\bar{H}_a = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} h_{ai} \quad (3)$$

$$\bar{H}_b = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} h_{bi} \quad (4)$$

对应的方差分别为:

$$\sigma_{H_a}^2 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} (H_{ai} - \bar{H}_a)^2 \quad (5)$$

$$\sigma_{H_b}^2 = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} (H_{bi} - \bar{H}_b)^2 \quad (6)$$

假设湿度的真实值为 H_H , 则湿度的测量方程为 $H = UH_H + V$, 其中 H 是湿度的测量值, U 为系数矩阵, V 为测量噪声. 采用分批估计的算法, 则测量方程可变为:

$$H = \begin{bmatrix} \bar{H}_a \\ \bar{H}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} H_H + \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \end{bmatrix} \quad (7)$$

其中, V_1, V_2 分别为 \bar{H}_a, \bar{H}_b 的测量噪声. 测量噪声的协方差计算公式为:

$$R = E[VV^T] = \begin{bmatrix} E[V_1^2] & E[V_1V_2] \\ E[V_2V_1] & E[V_2^2] \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{H_a}^2 & 0 \\ 0 & \sigma_{H_b}^2 \end{bmatrix} \quad (8)$$

分批估计时,在测量之前没有任何有关湿度的统计资料,因此 $P^- = \infty, (P^-)^{-1} = 0$. 则湿度融合值的方差为:

$$P^+ = [(P^-)^{-1} + U^T R^{-1} U]^{-1} = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_{H_a}^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sigma_{H_b}^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \right\} = \frac{\sigma_{H_a}^2 \sigma_{H_b}^2}{\sigma_{H_a}^2 + \sigma_{H_b}^2} \quad (9)$$

分批估计湿度数据融合值为:

$$\hat{H}^+ = \{ [P^- + U^T + R^{-1} U]^{-1} (P^-)^{-1} \} \hat{H}^- + P^+ U^T R^{-1} H = P^+ U^T R^{-1} H \quad (10)$$

$$\hat{H}^+ = \frac{\sigma_{H_a}^2 \sigma_{H_b}^2}{\sigma_{H_a}^2 + \sigma_{H_b}^2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_{H_a}^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sigma_{H_b}^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{H}_a \\ \bar{H}_b \end{bmatrix} = \frac{\sigma_{H_a}^2 \bar{H}_a + \sigma_{H_b}^2 \bar{H}_b}{\sigma_{H_a}^2 + \sigma_{H_b}^2} \quad (11)$$

簇首节点将进行完分批估计的湿度数据融合值传送到基站.

3 仿真实验

本文采用 NS-2 网络模拟器对 TEEN 协议和改进型 TEEN 协议在节点存活数目、网络数据通信量和网络能量消耗 3 个方面进行比较, 以此检验改进型 TEEN 协议的性能^[12].

3.1 仿真参数设置与程序编写

仿真模拟系统是由 250 个无线传感器节点组成. 节点分布在 $(x=0, y=0)$ 和 $(x=200, y=200)$ 的 $200 \times 200 \text{ m}^2$ 的正方形区域内, 节点放置后不移动, 基站所在位置的坐标为 $(x=150, y=250)$, 传感器节点初始能量为 25 J, 仿真时间为 4 500 s.

采用改进的 TEEN 协议对传感器节点进行簇首的选择与分簇. 以下为程序的主要代码.

```
void selectcluster()
{if(node.Energy>0 && node.G<=0)
//确定候选簇首
...}
```



```
rand=_mparam.Rand.NextDouble();  
//选取随机数  
tmp=Math.Round(1.0/p);  
prob=p*((_mroud+1)%tmp);  
prob=p/(1.0-prod);  
e=(node.Energy.rest-node.Energy.  
used)/  
(node.Energy.aver-node.Energy.used);  
tn=prob*tmp*e  
if(rand<tn)  
node.NodeState=Node.State.Cluster;  
//设为簇首  
...  
}
```

3.2 仿真结果分析

在仿真过程中对网络中节点存活数目、数据通信量和能量消耗 3 个方面进行记录. 图 2 为两种数据融合算法网络中存活节点个数的对比. 图 3 为两种数据融合算法网络中数据通信量的对比,其中采用基站成功接收的数据包数量作为衡量网络中数据通信量的依据. 图 4 为两种数据融合算法的网络能耗对比.

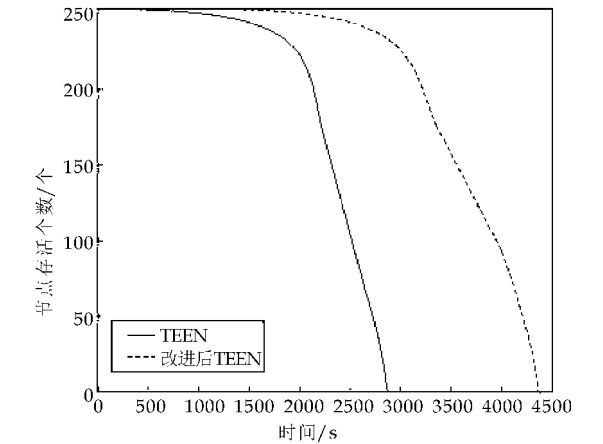


图 2 网络中节点存活数目

通过图 2 可以看出,使用 TEEN 协议时,在 2 900 秒左右时所有节点全部“死亡”. 而使用改进型 TEEN 协议,网络中所有节点“死亡”的时间大概是在 4 300 秒. 即采用改进型 TEEN 协议的节点存活率高于 TEEN 协议. 通过图 3 可以看出,改进型 TEEN 协议能够有效地减少网络中的数据通信量,节省网络中的能量消耗. 通过图 4 可以看出,改进前 TEEN 协议在网络运行到 3 300 秒时,节点能量几乎耗尽,而改进型 TEEN 协议在网络运行到

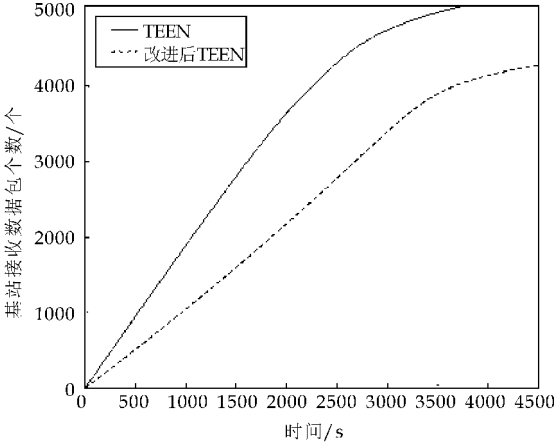


图 3 网络中数据通信量

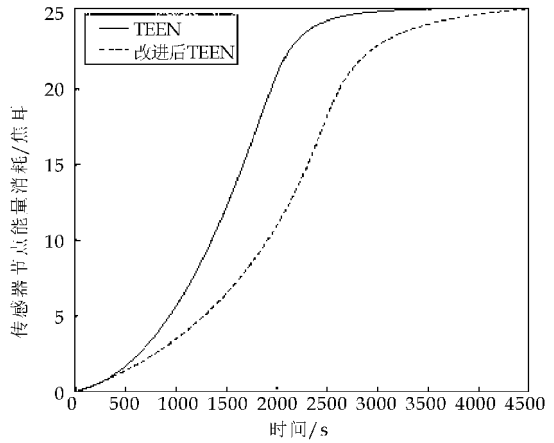


图 4 网络中能量消耗

4 200 秒左右才耗尽所有能量. 所以,改进型 TEEN 协议可以有效的延长网络的生命周期.

4 结束语

本文在 TEEN 协议的基础上进行改进,提出了一种基于 TEEN 路由协议的改进型数据融合算法. 改进主要体现在以下几个方面:首先,在簇首选择算法上加入了能量控制机制,让剩余能量高的节点有更高几率当选为簇首. 其次,将簇首到基站的单跳改为多跳,降低了与基站过远的簇首能量的消耗. 第三,加入数据周期性采集的策略,完善了周期查询与特殊事件相应的机制,集中了时间触发型网络与事件驱动型网络的优点. 最后,采用了基于分批估计算法的数据融合策略,降低信息的传输量. 在 NS-2 上的仿真结果证明,基于 TEEN 路由协议的改进型数据融合算法可以降低无线传感器网络的整体能耗,有效地延长网络的生存期.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0114-04

介质损耗 $\tan\delta$ 测量的非同步 采样改进算法及仿真研究

黄丽霞, 廖建庆
(宁德师范学院 物理与电气工程系, 福建 宁德 352100)

摘要:针对介质损耗因数测量中非同步采样下存在不同程度误差,提出一种非同步采样改进算法.利用复三角函数性质,结合 Hilbert 变换特性,通过理论推导出介质损耗角表达式,最后建立电气设备的等效模型对改进算法进行仿真实验.仿真结果表明该算法有效地解决了由频率波动引起的非同步采样和非整周期采样问题,提高了介质损耗因数测量精度.

关键词:介质损耗因数; Hilbert 变换; 复三角函数; 非同步采样

中图法分类号:TM835 **文献标识码:**A

Simulation study and improved algorithm of asynchronous sampling in dielectric loss factor measurement

HUANG Li-xia, LIAO Jian-qing
(Department of Physics & Electrical Engineering, Ningde Normal University, Ningde 352100, China)

Abstract: This paper presented an improved algorithm of asynchronous sampling. The algorithm is integrated with Hilbert transform and complex triangle function. The dielectric loss measurement principle and asynchronous sampling algorithm has been introduced. Dielectric loss Angle is deduced with the sampling signal frequency independent based on the improved algorithm. In theory, signal sampling length has nothing to do it, the whole cycle sampling is not sensitive. The simulation results show that the algorithm can solve the frequency fluctuation problem. It has improved the dielectric loss factor measurement precision.

Key words: dielectric loss factor; Hilbert transform; complex triangle function; non-synchronized sampling

0 引言

介质损耗因数 $\tan\delta$ 测量方法有许多种类,主要分为两大类,第一类为硬件法,硬件法包括过零比较法和过零比较法的改进方法.在实际应用中硬件法容易受到谐波干扰、频率波动和脉动信号等因素的影响,介质损耗因数测量准确度受到一定的影响.为此,研究者又在硬件法的基础上提出了第二类方法,即软件测量方法,软件测量方法主要包括相关系数法、傅里叶分析法^[1]和高阶正弦拟合法^[2]

* 收稿日期:2013-03-27
基金项目:宁德师范学院“服务海西”资助项目(2012H408);宁德市科技计划资助项目(20110093);宁德师范学院“服务海西”重点资助项目(2011H102);宁德师范学院“服务海西”资助项目(2012H306)
作者简介:黄丽霞(1982—),女,福建古田人,讲师,硕士,研究方向:电力与电机

等,这些方法在某种程度上提高了介质损耗的测量,但在非同步采样条件下容易产生频谱泄漏和栅栏效应,主要原因是非同步采样容易受到工频波动和非整周期的影响,即对非整周期采样比较敏感.为了减少频谱泄漏和栅栏效应对测量结果的影响,文献[3]利用加 Blackman-Harris 窗插值法,文献[4]利用加 Hanning 窗算法等,以上算法虽然起到了比较好的效果,但因为容易受到窗函数固定旁瓣性能的制约使以上各算法效果不是很明显,从而使介质损耗的测量精度受到一定的影响.

为此,提出一种结合 Hilbert 变换和复三角函数相结合的非同步采样的改进算法,论文主要从构造介质损耗角数学模型出发,推导出了介质损耗角与信号频率的关系式,由关系可以得出介质损耗角与信号频率无关,与信号采样长度无关,对非整周期采样并不敏感,具有良好的应用特性.

1 介质损耗因数测量原理

设电介质在交流电压作用下,流过介质的总电流 \dot{I} ,由介质总的有功电流分量 \dot{I}_R 和无功电流分量 \dot{I}_C 组成,电介质等值电路和相量图如图 1 所示.

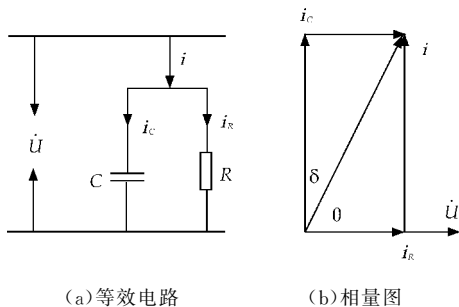


图 1 电介质等效电路和相量图

图 1 中, δ 为介质损耗角, C 为等效电容, θ 为电压与电流的相位差, θ 的余角 δ 为介质损耗角,即 $\delta = \frac{\pi}{2} - \theta$, δ 的正切 $\tan\delta$ 称为介质损耗角正切,即介质损耗因数.由相量图可得.

$$\tan\delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{U/R}{U\omega C} = \frac{1}{\omega RC} \quad (1)$$

式(1)中 ω 为交流电压的角频率,一般有 $\dot{I}_C \gg \dot{I}_R$, 所以 δ 值很小,由此对 δ 的测量准确度要求比较高^[5].

2 非同步采样算法

非同步采样算法是使用固定的采样间隔,选取合适的采样点数,使采样周期与信号周期(或其整数倍)的差值小于一个采样间隔.

设测量截断误差为 ΔF , 信号周期为 T , 采样周期为 ΔT , 采样点数为 F_0 ,

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt - \frac{1}{T} \int_0^T f(t) dt = \\ &= \frac{1}{T + \Delta T} \int_0^{T + \Delta T} f(t) dt - F_0 = \\ &= \frac{1}{T + \Delta T} \left[\int_0^T F(t) dt + \int_0^{T + \Delta T} f(t) dt \right] - F_0 = \\ &= \frac{1}{T + \Delta T} \left[T \cdot F_0 + \int_0^{T + \Delta T} f(t) dt \right] - F_0 \end{aligned}$$

根据积分中值定理, $f(t)$ 在 $[0, \Delta T]$ 内连续, 则必存在 $\xi \in [0, \Delta T]$, 使

$$\int_0^{\Delta T} f(t) dt = \Delta T f(\xi)$$

则有

$$\Delta F = \frac{1}{T + \Delta T} [T \cdot F_0 + \Delta T f(\xi)] - F_0$$

考虑到 $f(\xi) \ll F_0$, $\Delta T \ll T$, 则有

$$\Delta T f(\xi) \ll T F_0$$

$$\text{所以 } F = \frac{1}{T + \Delta T} (T \cdot F_0) - F_0 =$$

$$-\frac{T F_0}{T + \Delta T} \approx -\frac{\Delta F}{T} F_0 \quad (2)$$

截断误差为:

$$\Delta F = -\frac{\Delta T}{T} F_0 \quad (3)$$

对被测信号 m 个周期的测量值, 其截断误差 $\Delta F = -\Delta T F_0 / T$, 其值为一个周期采样的 $1/m$, 可见增加采样点数, 可降低测量误差. 但是非同步采样算法对采样频率要求较高, 而且要求更多周期的采样数据, 不适合实时在线测量.

3 改进算法

Hilbert 变换实际上是一种全通滤波器, 能有效地真实地获取信号中所含的有效信息. 当输入信号为 $x(t)$, 经滤波器 $H(\omega)$ 后产生输出信号 $y(t)$, 其中 $H(\omega)$ 具有 $\pi/2$ 相移的相频特性. 输出 $y(t)$ 称为 $x(t)$ 的希尔伯特变换.

定义:

输出为

$$y(t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x(\tau)}{t - \tau} d\tau$$

则其反变换为

$$x(t) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y(\tau)}{t - \tau} d\tau$$

可见, $x(t)$ 和 $y(t)$ 是正交的. 现在将上式构造复信号. 复信号 $f(t)$ 的实部由输入信号 $x(t)$ 充当, $f(t)$

的虚部由输出信号 $y(t)$ 充当, 这样可以构造一个复三角信号, 其表达式为

$$f(t) = x(t) + jy(t) = A(t)e^{j\theta(t)} \quad (4)$$

式(4)中 $\theta(t) = \arctan \frac{y(t)}{x(t)}$ 为相角, $A(t)$ 为瞬时振幅。

通常理想的无介质损耗的电容型电气设备, 它两端电压 $u(t)$ 滞后其流过的电流 $i(t)$ 相位 $\pi/2$; 由于存在介质损耗, 所以电流 $i(t)$ 超前电压 $u(t)$ 的相位 φ 小于 $\pi/2$, 根据介质损耗角正切的定义, 介质损耗角因数为

$$\tan \delta \approx \delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$$

将流过电容型电气设备的理想工频电流信号作归一化处理得

$$x_i(t) = \cos(\Omega t + \alpha_0) \quad (5)$$

其中, α_0 为电流信号初相位, Ω 为基波角频率; 将此电流的相位移相 $\pi/2$ 后变成信号 $y_i(t) = \sin(\Omega t + \alpha_0)$, 显然两信号是正交的, 把 $x_i(t)$ 作为复信号 $f_i(t)$ 的实部, $y_i(t)$ 作为虚部, 构造一个复三角电流信号为

$$f_i(t) = x_i(t) + jy_i(t) = \cos(\Omega t + \alpha_0) + j\sin(\Omega t + \alpha_0) \quad (6)$$

同理, 将电容型设备两端无谐波工频电压作归一化处理得

$$x_u(t) = \cos(\Omega t + \alpha_1) \quad (7)$$

其中, α_1 为电压信号的初相位, 将此电压相位移相 $\pi/2$ 后变成

$$y_u(t) = \sin(\Omega t + \alpha_1)$$

根据前面的方法, 同理可以构造一个复三角电压信号, 其表达式为

$$f_u(t) = \cos(\Omega t + \alpha_1) + j\sin(\Omega t + \alpha_1) \quad (8)$$

再由式(6)和式(8)描述的两个复三角信号构成一个新的复三角函数为

$$f(t) = \left[\frac{f_i(t)}{f_u(t)} \right]^n = \left[\frac{\cos(\Omega t + \alpha_0) + j\sin(\Omega t + \alpha_0)}{\cos(\Omega t + \alpha_1) + j\sin(\Omega t + \alpha_1)} \right]^n = \cos[n(\alpha_0 - \alpha_1)] + j\sin[n(\alpha_0 - \alpha_1)] = e^{j\theta[f(t)]} \quad (9)$$

其中 $\theta[f(t)]$ 为复三角信号 $f(t)$ 的相位角, 其值为

$$\theta[f(t)] = \arctan\{\tan[\tan[n(\alpha_0 - \alpha_1)]]\} \quad (10)$$

式中 n 为正整数, 设电流信号和电压信号的相位分别为 $\varphi + \frac{\pi}{2} - \delta$ 和 φ , 并取 $n = 4k (k \in N_+)$, 则由

式(10)得

$$\theta[f(t)] = \arctan[\tan(n\delta - 2k\pi)] = n\delta \quad (11)$$

由于电容型电气设备的介质损耗角 δ 在 $0.001 \sim 0.020$ rad 之间^[6], 故满足 $\tan \delta \approx \delta$. 这样就可以求得介质损耗因数为

$$\tan \delta \approx \delta = \theta[f(t)]/n \quad (12)$$

通过以上理论推导过程的结果可知, $\tan \delta$ 表达式中不含角频率 Ω , 表明该算法与信号的频率无关, 而且理论上该算法与信号采样长度无关, 不需要整周期采样, 即对非整周期采样并不敏感, 具有良好的应用特性。

4 仿真实验分析

为了验证本算法的有效性, 根据电容性设备实际模型, 搭建实验电路模型如图 2 所示。

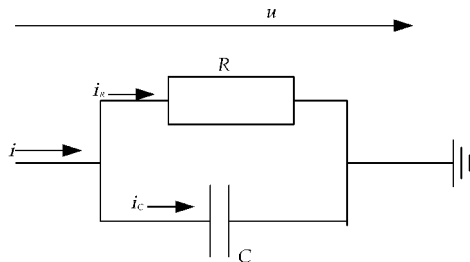


图 2 电气设备并联等效电路

电路模型由一个 $150 \text{ M}\Omega$ 电阻 R 和 0.5 nF 电容 C 并联组成, 取工频 50 kHz , 由 $\tan \delta = \frac{1}{\omega RC}$ 计算得到精确值为 0.00290 . 在试验中, 用 MATLAB 进行模拟采样, 采样频率取 1600 Hz , 采样点数为 256 点, 即 8 个工频周期, A/D 量化位为 14 位. 将采到的数据输入介质损耗测量模块计算介损角。

4.1 电网频率波动时仿真结果

为了达到与实际电气设备工作相近的环境, 在仿真电路中注入一定的谐波成份, 即电路中包含有一定的谐波, 在此仿真电路中加入一定的干扰信号, 信号频率主要分布在 $49.5 \sim 50.5 \text{ Hz}$ 范围内, 由此可以得到与实际电所设备所处环境达到基本一致的效果. 为方便后续实验结果分析, 可以选择 5 个仿真点进行实验, 通过采用本文介绍的改进算法的介质损耗因数, 仿真结果如图 3 所示。

由图 3 可见, 当通过等效电路的频率变化控制在 1 Hz 范围内, 介质损耗因数的最大绝对误差小于 0.00011 , 频率越接近工频频率 50 Hz , 介质损耗因数的绝对误差越小, 当频率等于 50 Hz 时, 测

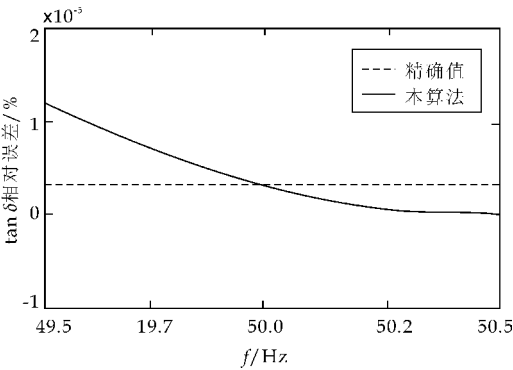


图 3 频率波动时仿真结果图

量的精确值误差近似为零。由此可见,本文改进算法有效的降低了由于频率波动对介损测量精度产生的影响。

4.2 非整周期采样的影响

由于电气设备在实际的工作环境下,电网频率经常产生随机的波动,使得在非同步采样条件下很难满足整周期采样,由此会产生频谱泄漏和栅栏效应。在本仿真实验中,假设非同步采样算法的采样数据的变化范围为 2 480~2 540,为了分析方便,取 2 500 点为整周期。为了实现测量精度的可比性,此仿真实验的各参数设置使得 $\tan\delta$ 的精度值为 0.003 979。现在取 4 个不同的采样数据进行仿真实验,本文的改进算法仿真结果和加窗法在不同采样点时 $\tan\delta$ 测量仿真结果如图 4 所示。

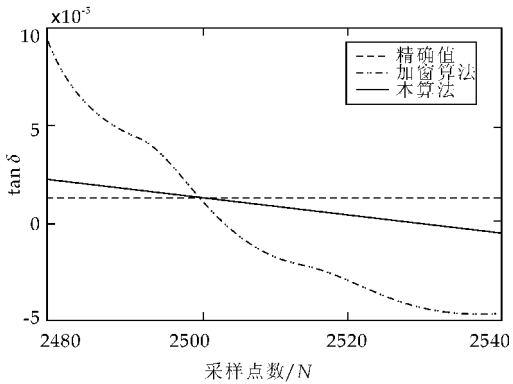


图 4 非整周期采样仿真对比图

由图 4 的本文改进算法和加窗算法仿真曲线可知,在采样点 2 500 处,两种算法的介质损耗因数与精确值近似相等。越偏离采样点 2 500 时,加窗算法测得的介质损耗因数与精确值误差越大,并且误差波动较大;而本文改进算法测量的误差比较平稳,而且最大绝对误差小于 0.000 03。由此可得出,本文改进算法有效地降低了因非周期采样对介质损耗测量带来的影响,提高了系统的测量精度和稳定性。

5 结论

该改进算法利用 Hilbert 变换和复三角函数相结合的特性,将电容型电气设备中的归一化工频信号与其移相 $\frac{\pi}{2}$ 信号构成一对 Hilbert 变换对,再将其构造的新的复三角函数信号通过移相器和快速傅里叶变换实现对介损因数角的测量。该算法与信号的频率无关;理论上该算法与信号采样长度无关,不需要整周期采样,即对非整周期采样并不敏感,具有良好的应用特性。

参考文献

[1] 段大鹏,江秀臣,孙才新,等.基于正交分解的介质损耗因数数字测量算法[J].中国电机工程学报,2008,28(7):127-133.

[2] 袁旭龙,冯小华.改进保留非线性算法在介损测量应用中的研究[J].高电压技术,2005,31(3):39-40.

[3] 王楠,律方成,梁英,等.基于高精度 DFT 的介损数字测量方法[J].高电压技术,2003,29(4):3-5,8.

[4] 徐志钮,律方成,汪佛池,等.用加 Hanning 窗插值高阶正弦拟合法测介损角[J].高电压技术,2007,33(4):50-53.

[5] 廖建庆,梁国祥.基于 DSP 的高压容型电气设备介质损耗测量仪设计[J].陕西科技大学学报(自然科学版),2012,30(4):102-105,109.

[6] 廖建庆,梁国祥.一种结合复三角函数和 Hilbert 变换的绝缘介质损耗测量方法[J].绝缘材料,2012,45(3):69-72.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0118-04

基于 ANFIS 的电力通信网的可靠性评估

浦同争¹, 宗 容², 施继红², 董建伟¹

(1. 中国人民武装警察边防部队士官学校 信息技术系, 云南 昆明 650214; 2. 云南大学 信息学院, 云南 昆明 650091)

摘 要:根据以往电力通信网可靠性评估方法,对电力通信网可靠性相关指标进行整理,采用自适应神经模糊推理系统(Adaptive Neural Fuzzy Inference System, ANFIS)构建了电力通信网可靠性评估模型.以 MATLAB 为工具,利用 ANFIS 的模糊工具实现了模糊神经推理过程,并经过系统仿真得到结果,通过与神经网络、贝叶斯网络、蒙特卡洛算法结果进行比较,此模型具有更高的准确性.

关键词:电力通信网;可靠性;ANFIS
中图法分类号:TN915 **文献标识码:**A

Analysis of power communication networks reliability using adaptive-network-based fuzzy inference system

PU Tong-zheng¹, ZONG Rong², SHI Ji-hong², DONG Jian-wei¹

(1. Department of Information Technology, China People's Armed Frontier Defence Police Force Non-Commissioned Officer School, Kunming 650214, China; 2. School of Information, Yunnan University, Kunming 650091, China)

Abstract:On the basis of evaluation methods which usually used in power communication network reliability evaluation, it considers synthetically the factor which influence power communication network reliability, and proposes an adaptive neural-fuzzy inference system (ANFIS) power communication network reliability evaluation model. It takes advantage of ANFIS in MATLAB to fulfill the neural-fuzzy reasoning of the system, and results which is simulated shows that this model is effective.

Key words:power communication network; reliability; ANFIS

0 引言

通信网作为信息资源传递的重要支撑,随着 Internet 商业及个人应用的急速增长,通信网的可靠性已成为大家关注的一个重点^[1].电力通信网作为电力系统的重要组成部分,是保证电力系统正常运行的神经线,承载着电力系统的重要业务,涉及语音、传真、数据、图像传输、远动继电保护、电力监控、移动通信等领域,是电网调度自动化、网络运营市场化和现代管理的基础,是确保电网安全、稳定、经济运行的重要保证^[2].

以往对通信网的评估只是单纯从网络系统结

* 收稿日期:2013-04-23
基金项目:云南省教育厅科学研究计划项目(20110982)
作者简介:浦同争(1982—),男,云南宣威人,工程师,研究方向:通信网络可靠性管理、应急通信网

构进行评价,提出了基于贝叶斯、K-端网络、蒙特卡洛、神经网络、微粒群优化算法等可靠性算法^[3-6],对通信网的网络结构的可靠性进行了评估及优化.作为通信网重要构成类型,电力通信网除具有通信网的基本特性,还具有一些特殊的特性.以往单纯地对电力通信网的拓扑结构进行评估并不能反映电力通信网的整体可靠性,需要结合电力通信网的业务及相关因素从管理的角度对电力通信网综合评估.对此,本文从整体综合考虑电力通信网,根据层次分析法分析影响电力通信网可靠性的因素,构建一个电力通信网可靠性的综合指标体系,并利用熵权法分析各影响因素之间的关系,确定出相应的权值,最后利用 ANFIS 算法得出电力通信网可靠性的最终结果,并将结果与神经网络、蒙特卡洛、贝叶斯算法相比较,最终结果显示 ANFIS 算法得出的结果客观准确.

1 ANFIS 理论及熵权法

1.1 ANFIS 模型及理论

ANFIS(Adaptive Network-based Fuzzy Inference System),也称为自适应神经模糊推理系统,融合了模糊推理系统与神经网络的智能方法,具有两者的优点,具有较强的学习机制及模糊推理能力,被广泛应用于各种领域^[7,8].假定系统为二输入(x, y),单输出(f)的系统,采用一阶 Takagi-Sugeno 模糊模型,存在两条 if-then 规则的普通规则集如下:

规则 1: If x is A_1 AND y is B_1 , then $f_1 = p_1x + q_1y + r_1$

规则 2: If x is A_2 AND y is B_2 , then $f_2 = p_2x + q_2y + r_2$

模糊推理的输出采用加权平均法,即:

$$f = \frac{w_1 f_1 + w_2 f_2}{w_1 + w_2} = \bar{w}_1 + \bar{w}_2 \tag{1}$$

ANFIS 的典型结构如图 1 所示.

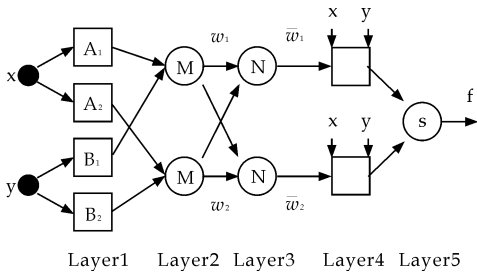


图 1 ANFIS 的体系结构

其中, x, y 是系统的输入, f 是推理系统的输

出,均为可提供的数据对;网络同一层的每个节点具有相似的功能,用 O_i^l 表示第一层第 i 个节点的输出,依此类推.

第一层:在这一层的每个节点 i 是一个有节点函数的自适应节点:

$$O_i^1 = \mu A_i(x) \tag{2}$$

O_i^l 表示第 l 层的第 i 个节点的输出,这里 x (或 y) 是节点 i 的输入, A (或 B) 是与该节点有关的语言变量(优秀,良好,一般,等),也就是说, O_i^l 是模糊集 A_i 的隶属度,它确定了给定输入 x (或 y) 满足 A_i 的程度,实现了模糊化, A 的隶属函数可以是任何合适的参数化隶属函数,通常选择取值范围为 $0 \sim 1$ 之间的钟形函数.

$$\mu A_i(x) = \frac{1}{1 + \left[\left(\frac{x - c_i}{a_i} \right)^2 \right]^{b_i}} \tag{3}$$

或者高斯函数:

$$\mu A_i(x) = \exp \left[- \left(\frac{x - c_i}{a_i} \right)^2 \right] \tag{4}$$

其中 $\{a_i, b_i, c_i\}$ 是第一层节点的参数集,本层的参数是非线性的,由于其位于模糊规则的 if 部分,所以该层的参数又称为前提参数,为非线性参数.

第二层:在这一层的每一个节点是固定节点.它的输出是所有输入信号的乘积:

$$w_i = \mu A_i(x) \times \mu B_i(y), i = 1, 2. \tag{5}$$

每个节点的输出表示一条规则的激励强度.一般来说,该层的节点函数可以用任意其它执行“模糊与”(AND)的 T 范式算子.

第三层:在这一层的每个节点是一个标以 N 的固定节点.第 i 个节点计算第 i 条规则的激励强度与所有规则的激励强度之和的比值:

$$\bar{w}_i = \frac{w_i}{w_1 + w_2}, i = 1, 2. \tag{6}$$

第四层:在这一层的每个节点 i 是一个具有节点函数的自适应节点:

$$O_i^4 = \bar{w}_i f_i = \bar{w}_i (p_i x + q_i y + r_i) \tag{7}$$

在这一层里, \bar{w}_i 是从第三层传输过来的归一化强度, $\{p_i, q_i, r_i\}$ 是此节点的参数集,这些参数是线性的.由于该节点处于模糊推理系统的 then 部分,所以相应地又把它称之为结论参数,为线性参数.

第五层:这一层的单节点是一个带有 Σ 的固定节点,它计算所有前四层传来的信号之和以此来作为总的系统的输出:

$$O_1^5 = \sum_i \bar{w}_i f_i = \frac{\sum_i w_i f_i}{\sum_i w_i} \tag{8}$$

1.2 熵权法基本理论

对于给定的可靠性指标(特性因素),如何确定其权值在电力通信网可靠性的计算中占据重要位置.一般情况下,在没有任何经验信息的时候可以把各个系数的权重均值化,即等概率进行处理.对于该种处理方式,权重系数没有参考价值^[7].另外,还可以采用专家经验确定各因素之间的权值,使得权值更加真实可靠.以往的权值方法均是单纯的在主观的基础上建立的,不能完全考虑各方面的因素.在此,本文采用一种结合了主观及客观的权重确定方法^[9].

其数学模型如下:

$$\begin{cases} (MP) \max \left\{ - \sum_{i=1}^n P_i \log P_i \right\} \\ s. t. \quad F_k = \sum_{i=1}^n f_k(x_i) P_i, \quad k=1,2,\cdots,m, \text{ 且 } m < n \\ \sum_{i=1}^n P_i = 1, \text{ 其中 } P_i \geq 0, i=1,2,\cdots,n \end{cases} \tag{9}$$

其中: F_k 为变量 x 的某种函数 $f(x)$ 的平均值; P_i 为概率值; $H = - \sum_{i=1}^n P_i \log P_i$ 为熵.

2 基于 ANFIS 的电力通信网可靠性评估模型

2.1 电力通信网可靠性指标体系

电力通信网作为一个复杂的系统,影响其可靠性的因素众多,单独某个指标并不能真实反映整个网络的运行状态,对此需要进行整理分析和处理建立一个完整的指标体系^[10].从综合管理的角度,涉及一个系统的可靠性因素不仅仅只有硬件及软件,还包括了人的因素、地理区域等因素^[11].

首先,根据层次分析法对影响电力通信可靠性的指标进行分析,并参考网络的生存性、有效性、抗毁性、完成性等来综合评估电力通信网的可靠性,得出了完整的指标评估体系.根据分析,影响电力通信网可靠性的因素可以分为:系统结构、环境变量、管理.这三个方面又分别依靠若干主要技术性能指标来支撑.对这三个方面的可靠性指标能进行量化计算,并进行了归一化处理,即用相对指标值来表示.具体指标如表 1 所示.针对日常运营维护,确定电力通信网可靠性属性集,建立电力通信网可

靠性评价论域集,如表 2 所示.

表 1 电力通信网可靠性指标

序号	一级指标	二级指标	三级指标
1	系统结构	网络拓扑	规模指标 路由 站点权重
		节点	错误率 板卡寿命 节点冗余 电源系统
		环境指标	
2	环境变量	地理位置	
		光缆类型	
3	管理	运行指标	
		安全指标 服务指标	

表 2 电力通信网可靠性评价论域集 L

L_1	理想	(0.90, 0.99)
L_2	良好	(0.70, 0.90)
L_3	一般	(0.50, 0.70)
L_4	缺陷	(0.20, 0.50)
L_5	瘫痪	(0.0, 0.20)

其次,确定可靠性各指标的权重,并对其进行修正.结合电力通信网自身的特点,可靠性指标在可靠性评估中贡献不同,在评价之前需要对各指标的权重进行修正,使得最终的评价结果更加合理.在此采用熵权法对可靠性各指标的权重进行分配.

最后,对电力通信网可靠性的评价模型进行评估,通过对数据进行训练后对评价结果进行验证,得到训练数据与校验数据的分布曲线.

电力通信网可靠性评价算法的具体步骤如下:

(1)建立电力通信网可靠性评价体系,模糊化各指标属性;

(2)收集三级指标数据,并进行归一化及逆向化(反向指标)处理,综合专家评价重要性因子,利用极大熵准则确定各指标之间的相对权重系数;

(3)利用权重系数对各指标进行修正,并将修正后的指标作为可靠性评价模型的输入;

(4)通过模糊综合评价方法获取用于可靠性评价模型的训练数据,从而对其进行训练;

(5)用训练成功的可靠性评价模型对电力通信网的可靠性进行评价.

2.2 实例

选取某市 2004 年至 2012 年电力通信网可靠性相关运行数据,如表 3 所示.以系统结构、环境变量、管理作为输入节点,电力通信网可靠性作为输出结果.为提高网络训练的精度,采用插值法将标准参考数据增加,将增加的电力通信网可靠性标准

作为训练数据. 将表 3 中的 9 组数据代入训练好的 ANFIS 结构, 得到相应的电力通信网可靠性评估结果. 在训练过程中, 改变训练次数, 输出数据几乎没有变化, 得到的结果基本稳定.

根据电力通信网可靠性评价论域集, 得出电力通信网可靠性基本处于理想状态(除 2008 年由于冰雪灾害某些支线受到损害), 并将结果与神经网络、贝叶斯网络、蒙特卡洛等方法做比较, 在贝叶斯网络设计中应用贝叶斯因子对整个可靠性模型进行了定量分析, 证明结果的有效性及其正确性, 如图 2 所示.

表 3 2008 年~2012 年某市电力通信网可靠性指标值

年份	系统结构	环境变量	管理
2004	0.929 7	0.929	0.916
2005	0.931 2	0.921	0.918 9
2006	0.932	0.928	0.926 7
2007	0.938 7	0.931	0.932 1
2008	0.942	0.899 7	0.943
2009	0.948	0.938	0.943
2010	0.955 1	0.94	0.957 5
2011	0.965	0.943 2	0.961
2012	0.968 1	0.944	0.970 1

将选取的相应数据进行训练及检验, 使得模型更加准确, 并将训练数据及校验数据进行对比, 得到训练数据与校验数据的分布图, 如图 3 所示. 设定步长, 对训练数据及校验数据的误差进行评估, 通过图 4 的曲线可以看出, 相应数据的误差保持在 10^{-6} 之下, 证明了模型的正确性.

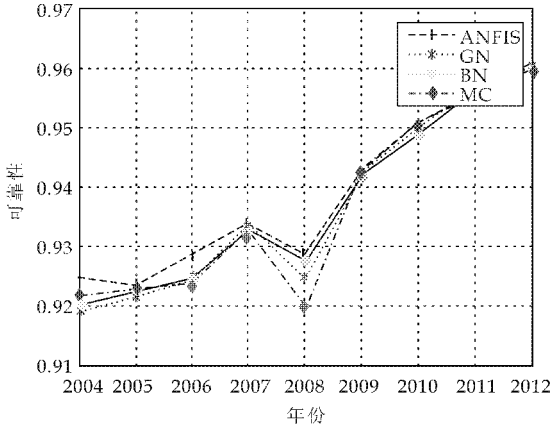


图 2 2004 年~2012 年某市电力通信网可靠性评估结果

3 结果及结论

本文通过对电力通信网可靠性指标影响因素进行梳理, 建立了电力通信网可靠性指标体系. 改变以往单纯从系统结构评估的模式, 构建了统一管

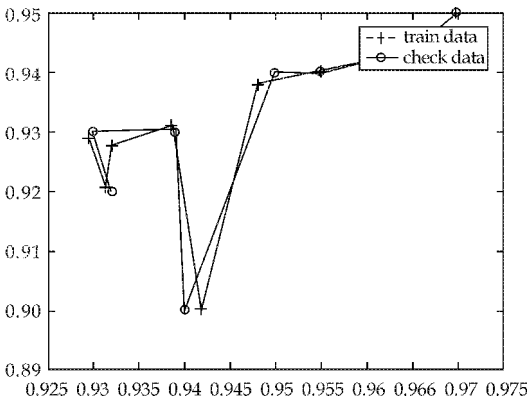


图 3 训练数据及校验数据的分布曲线

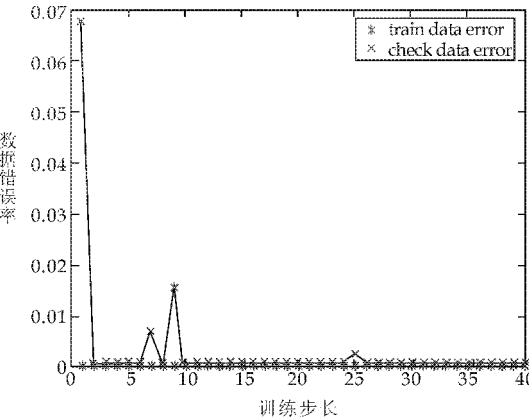


图 4 训练步长与误差曲线示意图

理的电力通信网可靠性模型. 采用熵权法确定各指标之间的关系, 使得权重更加真实可靠; 并利用自适应神经网络模糊系统对电力通信网可靠性的评估, 改变了以往基于专家经验对电力通信网的评估模式, 利用模糊隶属度函数及模糊规则对已知的大量数据进行学习, 使得评估结果更加真实可靠.

参考文献

[1] 梁雄健, 孙清华. 通信网可靠性管理[M]. 北京: 北京邮电大学出版社, 2004.

[2] 赵子岩, 陈 希, 刘建明. 建立电力系统通信网可靠性管理体系相关问题的探讨[J]. 电力系统通信, 2006, 30(10): 58-61.

[3] Fulya Altıparmak, Berna Dengiz, Alice E. Smith. A general neural network model for estimating telecommunications network reliability[J]. IEEE Transactions on Reliability, 2009, 58(1): 2-9.

[4] Doguc O., Ramirez-Marquez J. E. A generic method for estimating system reliability using Bayesian networks[J]. Reliability Engineering and System Safety, 2009, 94(2): 542-550.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0122-05

基于 MCU 的 FPGA 系统在线配置及实现

晏 勇^{1,2}

(1. 阿坝师范高等专科学校 电子信息工程系, 四川 汶川 水磨 623002; 2. 电子科技大学 信息与软件工程学院, 四川 成都 610054)

摘 要:以 Altera 公司 EP1C3T144C8 为例,结合当前流行 FPGA 在线配置制方式,设计了一种基于 MCU 的 CPLD/FPGA 串行在线配置方式. MCU 采用 Atmel 公司 AT89C2051, E^2 PROM 采用 Microchip 公司 24C128,从硬件和软件详细叙述其原理与过程,实现了 MCU 对 EP1C3T144C8 配置,MCU 配置 FPGA 速度快、稳定、可靠,系统易升级,灵活性大,保密性强,可广泛用于各种 FPGA 配置电路中.

关键词:FPGA; 配置; MCU; E^2 PROM
中图法分类号:TP332 **文献标识码:**A

Based on MCU FPGA system on-line configuration and implementation

YAN Yong^{1,2}

(1. Department of Electronic and Information Engineering, Aba Teachers College, Wenchuan 623002, China;
2. School of Information and Software Engineering, University of Electronic Science and technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Taking the Altera company EP1C3T144C8 for example, combined with the current popular FPGA online configuration approach, based on MCU, designs CPLD/FPGA serial line configuration mode. MCU uses Atmel AT89C2051, E^2 PROM uses Microchip 24C128, its principles and process are described in detail from hardware and software, realize the MCU EP1C3T144C8 configuration, MCU configuration. FPGA speed stable, reliable, easy to upgrade the system, flexibility, strong confidentiality, widely used in various FPGA configuration circuit.

Key words:FPGA; configuration; MCU; E^2 PROM

0 引言

信息社会高速发展离不开集成电路,现代电子产品性能不断提高,复杂程度不断增大,价格不断下降,这都依赖于 EDA 技术高速发展. 产品是否便于现场升级,是否便于灵活应用,成为商家是否能够快速占领市场的关键因素. FPGA/CPLD 继承了 ASIC 高集成、大规模、高可靠性的优点,又克服了普通 ASIC 周期长、投资大、灵活性差的缺点,已成为各类复杂电路的不错选择. 在这种环境下,ALTER 公司开发了基于查找表(LUT)和静态随机存储器(SRAM)的现场可编程逻辑器件 FPGA,并得到了广泛应用和肯定.

FPGA(Filed Programmable Gate Array, 简

* 收稿日期:2013-05-02
基金项目:阿坝师范高等专科学校校级科研基金项目(ASC09-15)
作者简介:晏 勇(1983—),男,四川郫县人,讲师,在读硕士研究生,研究方向:单片机与嵌入式系统

称 FPGA)是一种高密度可编程逻辑器件,基于数字逻辑门电路连接编程,生成网表文件配置进入 FPGA 芯片内部随机静态存储器,实现各种复杂逻辑功能.由于 FPGA 基于 SRAM,调电后芯片内部数据全部丢失,每次系统上电时都需要重新配置,即 ICR(In Circuit Reconfigurability),系统才正常工作,因此 FPGA 系统须接 flash 器件保存配置数据.

从 FPGA 配置连接方式看,FPGA 配置主要分为 3 类:一是通过下载线缆由计算机直接进行配置,二是利用 FPGA 专用配置器件进行配置,三是利用 CPLD 或 MCU 进行配置.第一种配置方式调试方便,但系统调电后数据全部丢失,缺乏现场实用价值;第二种配置方式系统数据保密性不强;第三种配置方式兼有第一种和第二种配置方式的优点.从 FPGA 在配置过程中所起的引导作用看,FPGA 配置可以分为 3 类:FPGA 主动引导配置方式、FPGA 被动配置方式和 JTAG 方式. MCU 与 FPGA 连接方式可分为配置数据并行传输的总线连接方式和配置数据串行传输的独立连接方式.

本文提出了一种基于 MCU 与 FPGA 独立连接和 Flash 上电 FPGA 配置方案.由 MCU 引导配置,FPGA 被动串行配置 PS 模式,基于 MCU 的 PS 配置模式继承了 MCU 和 FPGA 的优点,实现了对 Altera 公司 FPGA 器件在线配置,通信可靠、配置过程稳定、硬件接口灵活,在实际中得到了广泛应用.

1 配置系统硬件设计

1.1 Altera 公司 FPGA 选型

Altera 公司生产具有 ICR 功能的 FPGA 器件有 APEX、ACEX、FLEX6000、FLEX10K、Cyclone、Stratix 等系列. FPGA 器件选用 Altera 公司具有代表性的 Cyclone 系列器件 EP1C3T144C8,I/O 供电电压 3.3 V,内核和 PLL 电压 1.5 V,有源时钟晶振 50 MHz. 器件内部含等效门电路数 50 万逻辑门电路,4 000 个 LE,1 个 PLL,QFP108 封装.

1.2 MCU 配置 FPGA 时序

嵌入式系统中,MCU 能产生 FPGA 配置时序引导配置,由 MCU 控制将配置数据流通过 E^2 PROM 传输到 FPGA 中,每次上电后,FPGA 配置数据从 E^2 PROM 读取,EP1C3T144C8 配置中通过 MLES1 和 MLES0 引脚设置配置方式,分别位于器件 23 和 22 脚,当 MLES1=0, MLES0=1,

EP1C3T144C8 采用被动串行配置方式,MCU 引导 FPGA 配置,FPGA 处于被动.

在 PS 配置模式中,FPGA 通过 5 个 I/O 口与 MCU 连接,这 5 个引脚分别是 NCONFIG、DCLK0、DATA0、NSTATUS、CONF_DONE,分别位于 EP1C3T144C8 第 14、24、13、87、86 引脚.其中,NCONFIG 配置控制输出;DCLK0 配置时钟输出端;DATA0 配置数据输出端;NSTATUS 配置状态输出;CONF_DONE 配置完成标志位. 器件配置期间,CONF_DONE 输出低电平,配置完成后自动输出高电平. MCU 与 NCONFIG、DCLK0、DATA0 连接端口设置为输出状态,与 NSTATUS、CONF_DONE 连接端口设置为输入状态.

嵌入式系统中 FPGA Cyclone EP1C3T144C8 被动串行配置模式 PS 模式的配置流程如图 1 所示.微处理器启动引导 FPGA 配置时,首先由微处理器与 FPGA NCONFIG 引脚相连的 IO 上发出一个大于 8 μ s 的低脉冲,当 FPGA NCONFIG 引脚收到由 MCU 来的低电平后,立即将 NSTATUS 和 CONF_DONE 引脚电平拉低,其中 NSTATUS 为配置状态输出,CONF_DONE 为配置完成标志位,MCU 收到 NSTATUS 引脚低电平后,NCONFIG 引脚和 NSTATUS 引脚同时为低电平,当 MCU 控制 NCONFIG 引脚跳变为高电平 4 μ s 后,FPGA NSTATUS 变为高电平,FPGA 进入配置状态,1 μ s 后 MCU 发送同步时钟和配置数据信号启动 FPGA 配置,由 DATA0 在时钟 DCLK0 的引导下串行传输数据,配置期间 CONF_DONE 一直为低电平,FPGA 配置完成后 CONF_DONE 变成高电平,如配置过程中数据传输出错或配置失败,NSTATUS 会自动拉低重启配置,器件配置完成后由 FPGA 引导各种应用功能.

Altera 公司 Cyclone FPGA 配置可分为 4 个过程:(1)Vcc 上电阶段,Vcc 上电爬升到稳定过程;(2)配置准备阶段,NSTATUS 和 CONF_DONE 拉低;(3)配置阶段,FPGA 完成配置后 CONF_DONE 输出高电平,系统初始化;(4)用户模式阶段,由 FPGA 引导系统工作. FPGA 工作状态分为 3 种,即:用户状态,FPGA 引脚输出高低电平;配置状态和初始化状态,FPGA 引脚呈高阻状态.

1.3 24C128

FPGA 配置存储器选择 Microchip 基于 CMOS 工艺,串行通 E^2 PROM 存储器 24C128,存储器组织结构 128K \times 8 Bit,最大容量 128 Kbits,

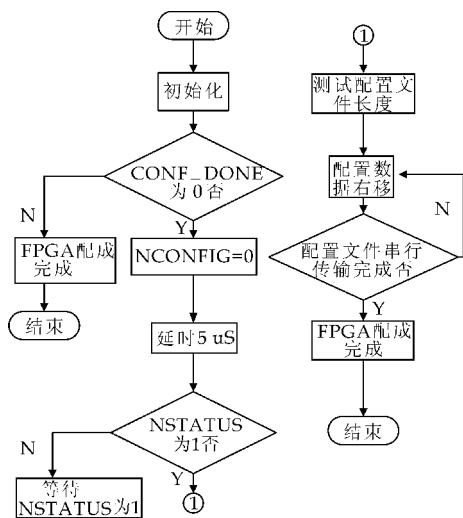


图 1 MCU 配置 FPGA 流程图

SOP8 封装, 供电范围 4.5~5.5 V, 读写数据最高时钟频率 400 KHz, 写数据最大电流 3 mA, 读数据最大电流 400 μ A, 24C128 封装引脚如图 2 所示。

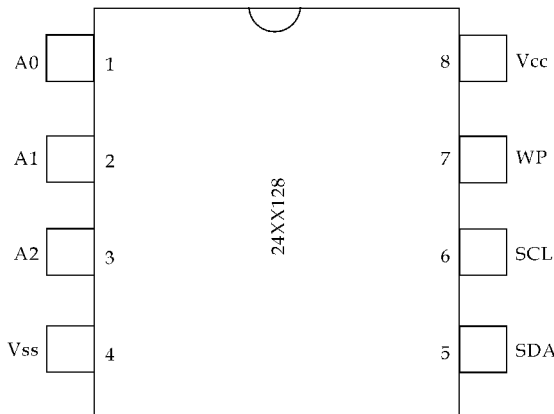


图 2 24C128 封装及引脚图

A0、A1、A2: 器件选择地址输入引脚, 最多允许外接 8 个存储器, 不用时允许接地;

Vss: 器件接地端;

SDA: I^2C 串行数据地址输入输出引脚, 漏极开路门需接 10 K 上拉电阻;

SCL: 串行时钟输入引脚, 同步数据传输, 上升沿写数据, 下降沿读数据;

WP: 读写保护引脚, WP=0 数据正常读写, WP=1 数据写保护, 只读不写;

Vcc: 供电引脚, 范围 4.5~5.5 V.

所有串行 E^2 PROM 控制位数据前 4 位都为 1010, A0、A1、A2 为 24C128 器件独有地址, R/W 器件读写数据控制信号, 1 读数据, 0 写数据, 控制数据格式如图 3 所示。对 24C128 操作, 先向 24C128 写入控制字, 再读写数据, 数据通信严格按照 I^2C 时序进行。

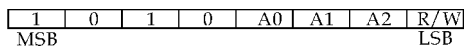


图 3 24C128 控制位数据格式

1.4 AT89C2051

MCU 选择 Atmel 公司低电压、高性能 CMOS 8 位单片机 AT89C2051, DIP20 封装, 片内含 2 k bytes 只读 Flash 程序存储器和 128 bytes 随机存取数据存储器 RAM, 兼容标准 MCS-51 指令系统, 内置通用 8 位中央处理器, 15 个双向输入/输出 I/O, 两个外中断口, 两个 16 位可编程定时计数器。 I^2C 模式与 24C128 E^2 PROM 通信, 串口模式与 FPGA 通信, 串口采用方式 0 移位寄存器方式, TXD/P3.1 同步通信脉冲, RXD/P3.0 同步通行数据, 配置数据存储在 E^2 PROM 中, 单片机发送控制信号从 24C128 中提取 PFGA 配置数据, 完成引导 FPGA 配置, 配置系统原理如图 4 所示。

AT89C2051 在线编程 ISP 为 74HC373 并口下载电路, 下载线软件用 Easy 51Pro v2.0, 并口下载电路下载速度快, 过程稳定可靠, 电路简单, 在实际工程中使用广泛。

2 配置系统软件设计

2.1 软件设计思想

Altera Quartus II FPGA 开发平台对不同器件有不同的配置文件, 配置文件大小和数据格式也不同, JTAG 模式对应配置文件. sof, AS 模式对应配置文件. pof, 单片机配置 FPGA 两种文件. rbf 二进制文件和. ttf 十六进制文件, Quartus II 不自动产生. ttf 文件, 具体方法如下:

(1) 选择 Assignments 菜单 Setings 下 Device; (2) 单击 Device & Pin Option; (3) Programming Files 下 Tabular Text file(. ttf) 栏打勾; (4) 重新编译工程得到. ttf 文件。单片机配置 FPGA 就是将. ttf 文件内容按照 FPGA 配置时序发送到 FPGA 的 SRAM 内, . ttf 文件用记事本方法打开, 将. ttf 里配置数据采存储在 E^2 PROM 内, 通过开辟数组存储的方法, 由单片机发送到 FPGA, 完成 FPGA 配置。

2.2 程序分析

Altera FPGA 在线配置, 实际就是将 FPGA 配置文件转换为 51. HEX 文件写入单片机, 模拟 FPGA 配置时序将配置文件写入 FPGA, C51 完成 FPGA 配置, FPGA 用 VHDL 或 Verilog HDL, 完成整个应用系统, 具体配置程序如下。

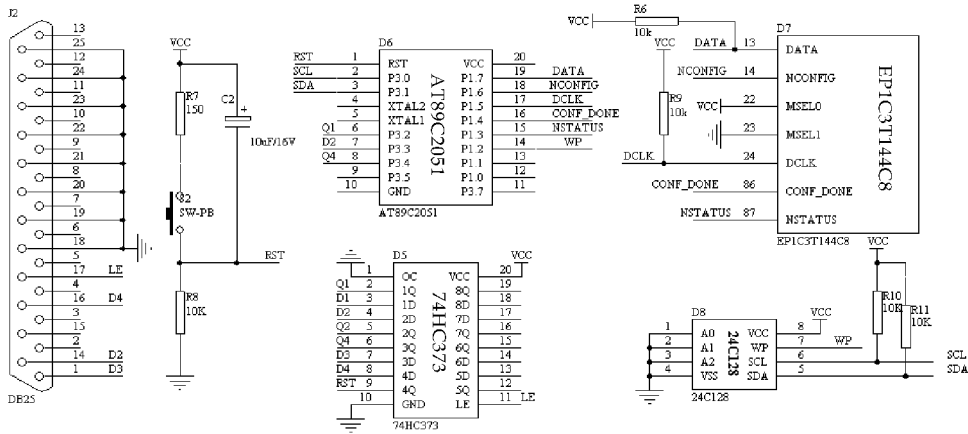


图 4 配置系统原理图

```
#include "reg51.h"
#include "intrins.h"
sbit NSTATUS=P1^3;
sbit CONF_DONE=P1^4;
sbit DCLK0=P1^5;
sbit NCONFIG=P1^6;
sbit DATA0=P1^7;
unsigned char config[ ]={}; //放置 FPGA 配置文件 .ttf 内容
void main(void)
{
    unsigned char dat,t,k;
    NCONFIG=1; //初始化
    NSTATUS=1;
    CONF_DONE=0;
    DCLK0=0;
    while(CONF_DONE==0); // CONF_DONE 为高,配置结束
    {
        for(t=0;t<20;t++); //NCONFIG 引脚发送一个大于 8 uS 低脉冲
        NCONFIG=0;
        _nop();_nop();_nop();_nop(); //等待 FPGA 接收信号
        for(k=0;k<300;k++) //FPGA 接收到 NCONFIG 信号, NCONFIG,NSTATUS 同时为低
            NSTATUS=0;
        NCONFIG=1;
        _nop();_nop();_nop();_nop(); //NCONFIG 引脚跳变为高电平后 4 uS 后, NSTATUS 为高
        while(NSTATUS==1); // NSTATUS 为
```

```
高,启动配置
    {
        for(k=0;k<sizeof(config);k++) //测试配置文件长度
        {
            dat=config[k];
            for(t=0;t<8;t++) //配置文件左移,串行送入 FPGA
            {
                DCLK=0;
                if(DATA0)
                    DATA0=DATA0|0x01;
                DCLK=1;
                dat=dat>>1;
                DCLK=0;
            }
        }
        while(1);
    }
```

3 结论

当今嵌入式系统已应用到各个领域,有必要在成本和体积上进行优化,降低成本. 通过 AT89C2051 单片机模拟 FPGA 配置时序引导配置 FPGA,实践证明配置电路设计完全正确、可行,每次系统上电都能准确、快速完成配置,保证系统保密性和稳定性. Altera 公司 FPGA 器件配置数据时钟有所不同,但单片机配置程序稍加修改即可完成 FPGA 配置,单片机配置 FPGA 电路简单、灵活,已广泛应用于各种 FPGA 应用系统.

参考文献

[1] 王灵芝,林培杰,黄春晖. FPGA 的配置及其接口电路[J]. 电子测量与仪器学报,2007,21(2):109-112.

[2] 缪云青,李永刚. FPGA 器件在嵌入式系统中的配置方式的探讨[J]. 微计算机信息,2006,22(11):161-162.

[3] 张 玄,李开航. 利用 CPLD 实现 FPGA 的快速加载[J]. 现代电子技术,2012,35(22):163-170.

[4] 郭利文,邓月明. CPLD/FPGA 设计与应用高级教程[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2011:56-88.

[5] 游志宇,张 洪,董秀成,等. MCS-51 与 FPGA/CPLD 总线接口逻辑设计[J]. 单片机与嵌入式系统应用,2008,23(1):29-31.

[6] 马英娇,马璞蓬,徐 亮. 一种共享存储器的 FPGA 配置电路设计[J]. 中北大学学报(自然科学版),2012,33(3):272-287.

[7] 薛 昀,李宗艳,张德安. 基于单片机的 FPGA 被动串行配置方式[J]. 桂林电子工业学院学报,2005,25(3):29-33.

[8] 李广彪. 基于单片机的 FPGA 并行配置方法[J]. 电子技术应用,2005,31(1):72-74.

[9] 孙进平,王 俊,李 伟,等. DSP/FPGA 嵌入式实时处理技术及应用[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2011:223-245.

[10] 包 明. EDA 技术与可编程器件的应用[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2007:173-220.

[11] 周立功. EDA 实验与实践[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2007:88-110.

[12] 潘 松,黄继业. EDA 技术实用教程第四版[M]. 北京:科学出版社,2010:60-80.

[13] 潘 松,黄继业. EDA 技术实用教程第三版[M]. 北京:科学出版社,2006:72-90.

[14] 徐志军. EDA 技术实用教程第三版[M]. 北京:电子工业出版社,2009:92-110.

[15] 李朝青. 嵌入式系统原理与接口技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2005.

[16] 张洪润,张亚凡. FPGA/CPLD 应用设计 200 例[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2009:80-112.

(上接第 113 页)

参考文献

[1] 尚凤军. 无线传感器网络通信协议[M]. 北京:电子工业出版社,2011.

[2] 李善仓,张克旺. 无线传感器网络原理与应用[M]. 北京:机械工业出版社,2008.

[3] 王宇翔. 无线传感网络中路由协议的研究[D]. 南京:南京邮电大学,2011.

[4] Manjeshwar A,Dharma P. TEEN: A routing protocol for enhanced efficiency in wireless sensor networks[C]//The 15th International Parallel & Distributed Processing Symposium. San Francisco:California,2001:23-27.

[5] 姚光顺,温卫敏. 改进的无线传感器网络簇首选择策略及其路由算法[J]. 计算机应用,2013,33(4):108-911.

[6] 李飞燕. 无线传感器网络分簇路由簇首选择算法研究[D]. 长沙:长沙理工大学,2012.

[7] 屈 斌,胡访宇. 高效节能的无线传感器网络路由协议研究[J]. 计算机仿真,2008,25(5):113-116.

[8] 洪 刚,汤宝平,裴 勇. 基于最低能耗路径的分簇路由算法[J]. 计算机仿真,2012,29(10):177-180.

[9] 康耀红. 数据融合理论与应用[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2006.

[10] 张西良,孙 优. 无线传感器网络基于定向扩散与分批估计的数据融合算法[J]. 微计算机信息,2006,35(25):173-179.

[11] 邱 爽. 无线传感器网络数据融合算法研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2008.

[12] 陶 骏. WSN 中 LEACH 路由算法的改进及应用研究[D]. 苏州:苏州大学,2010.

(上接第 121 页)

[5] Satitsatian S,Kapur K. An algorithm for lower reliability bounds of multistate two-terminal networks [J]. IEEE Trans. on Reliability,2006,55(2):199-206.

[6] Yeh Weichang,Lin Yicheng. A particle swarm optimization approach based on monte carlo simulation for solving the complex network reliability problem[J]. IEEE Trans. on Reliability,2010,59(1):212-221.

[7] Jang, J. S. R. ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference systems[J]. IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics,1993,23(3):665-685

[8] 吴晓莉,林哲辉. MATLAB 辅助模糊系统设计[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2002.

[9] Fulya Altiparmak,Berna Dengiz. A cross entropy approach to design of reliable networks[J]. European Journal of Operational Research,2009,199(2):542-552.

[10] 杨 静,张宣江,盛慧慧,等. 电力企业对标指标评价方法研究[J]. 华北电力技术,2009,39(5):10-13.

[11] 南方电网公司. 通信专业评价指标体系研究报告(初稿)[R]. 南方电网,2009.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0127-04

基于 AT89S51 单片机的超声波测距系统设计

林二妹

(闽南理工学院, 福建 石狮 362700)

摘 要:在分析超声波测距原理的基础上,指出了设计测距系统的思路和所要考虑的问题,详细介绍了以 AT89S51 单片机为核心的低成本、高精度、微型化数字显示超声波测距仪的硬件电路和软件的设计方法,系统电路设计合理、工作稳定、性能良好、检测速度快、易于做到实时控制,测量精度上达到了工业实用的要求。

关键词:单片机; 超声波; 测距

中图法分类号:TP216+.1 **文献标识码:** A

Ultrasonic ranging system design based on SCM AT89S51

LIN Er-mei

(Min Nan University of Science and Technology, Shishi 362700, China)

Abstract: The design is about the thought of designing ranging system and the relatedly considered problems, based on the analysis of the principle of ultrasonic distance measurement and introduces in detail the design method of hardware circuit and software of miniaturized digital display ultrasonic range finder with low cost and high precision on the basis of using AT89S51 as the heart. The system circuit design is reasonable, stable, good performance, and fast inspection speed, easy to do real time control, measurement accuracy reached industrial practical requirement.

Key words: SCM (Single Chip Mickey); ultrasonic; ranging

0 引言

超声波是指频率高于 20Hz 的机械波,是由机械振动产生的,可在不同介质中以不同的速度传播。由于超声波指向性强,能量消耗缓慢,而且在介质中传播的距离较远,反射能力较强,另外,测量时与被测物体无直接的接触,还能清晰稳定的显示出测量结果,所以超声波经常用于距离的测量,如测距仪和物位测量仪等都可以通过超声波来实现。超声测距是一种非接触式的检测方式。对于被测物处于黑暗、有灰尘、烟雾、电磁干扰、有毒等恶劣的环境下有一定的适应能力。因此在液位测量、车辆自

动导航等方面有着广泛的应用。特别是应用于空气测距,由于空气中波速较慢,其回波信号中包含的沿传播方向上的结构信息很容易检测出来,具有很高的分辨力,因而其准确度也较其它方法为高。

1 超声波测距原理

超声波测距的原理是利用超声波的发射和接收,根据超声波传播的时间来计算出传播距离。实现超声波测距的方法有多种,如相位检测法、声波幅值检测法和渡越时间检测法等。

本测距系统采用超声波渡越时间检测法,其原

* 收稿日期:2013-02-02
作者简介:林二妹(1983—),女,福建漳州人,实验师,研究方向:电子信息技术

理为：检测从超声波发射器发出的超声波，经气体介质的传播到接收器的时间，即渡越时间。渡越时间与气体中的声速相乘，就是声波传输的距离。超声波发射器向某一方向发射超声波，在发射时刻的同时单片机开始计时，超声波在空气中传播，途中碰到障碍物就立即返回来，超声波接收器收到反射波就立即停止计时。再由单片机计算出距离，送 LED 数码管显示测量结果。

超声波在空气中的传播速度随温度变化，其对应值如表 1，根据计时器记录的时间 t (见图 1)，就可以计算出发射点距障碍物的距离 (s)，即 $s = v * t/2$ 。

表 1 声速与温度的关系

温度/℃	-30	-20	-10	0	10	20	30	100
声速/(m/s)	313	319	325	323	338	344	349	386

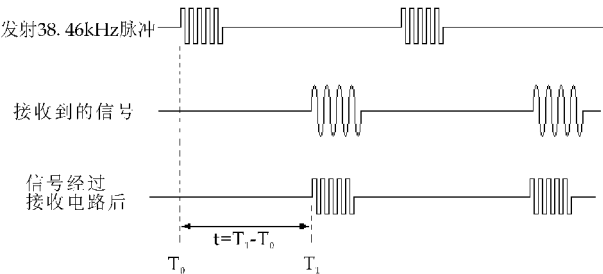


图 1 超声波测距时序图

2 单片机超声波测距系统设计框图

单片机超声测距系统框图如图 2。该系统由单片机控制模块、超声波发射电路和接收电路、显示电路、供电电源及报警电路组成^[1]。

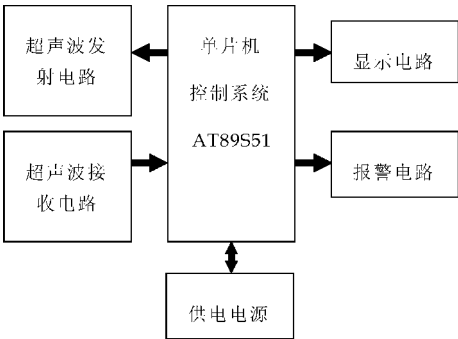


图 2 系统设计框图

3 单片机超声波测距系统硬件电路设计

本设计主要包括单片机控制系统、超声波发射电路和接收电路、显示电路、供电电源、报警输出电路等几部分^[2]。

3.1 单片机控制系统

超声波测距单片机控制系统采用 AT89S51 为

核心芯片，系统晶振采用 12 MHz 的晶振。各端口定义为：P2.7 为输出超声波换能器所需的 40 kHz 的方波信号，P3.5 为监测超声波接收电路输出的返回信号。显示电路采用三位一体 LED 数码管，P2 口为段码输出，P3.2、P3.3、P3.4 为位码输出端，P3.1、P0.2 为报警控制端口，P3.6 为数值调整键，P3.7 为功能键^[3]。该系统如图 3 所示。

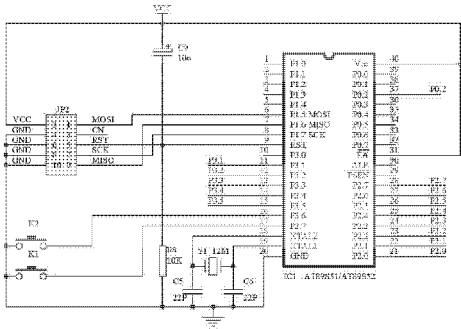


图 3 超声波测距单片机控制系统

3.2 超声波发射电路和接收电路

3.2.1 超声波发射电路

超声波发射电路如图 4 所示，超声波发射电路由电阻 R1、三极管 BG1、超声波脉冲变压器 B 及超声波发送头 T40 构成，超声波脉冲变压器的作用是提高加载到超声波发送头两端的电压，以提高超声波的发射功率，从而提高测量距离。

由 AT89S51 单片机的 P2.7 输出 40 kHz 的方波，经三极管 BG1 推动超声波脉冲变压器，在脉冲变压器次级形成 60 V_{P-P} 的电压，加载到超声波发送头上，驱动超声波发射头发射超声波。

3.2.2 超声波接收电路

超声波接收电路如图 5 所示，接收电路由 BG2、BG3 组成的两级放大电路构成。超声波的检波电路、比较整形电路由 C8、D5、D6 及 BG4 组成。发送出的超声波，遇到障碍物后，产生回波，反射回来的回波由超声波接收头接收到。由于反射回来的超声波信号非常微弱，所以接收到的信号加到 BG2、BG3 组成的两级放大器上进行放大。每级放大器的放大倍数为 70 倍。放大的信号通过 IN4148 检波二极管检波得到解调后的信号，最后输出一负跳变，输入单片机的 P3.5 脚。

3.3 显示电路

显示电路采用三位一体 LED 数码管显示所测距离值，如图 6。数码管采用动态扫描显示，段码输出端口为单片机的 P2 口，位码输出端口分别为单片机的 P3.4、P3.2、P3.3 口，数码管位驱运用 PNP 三极管要 S8550 驱动。

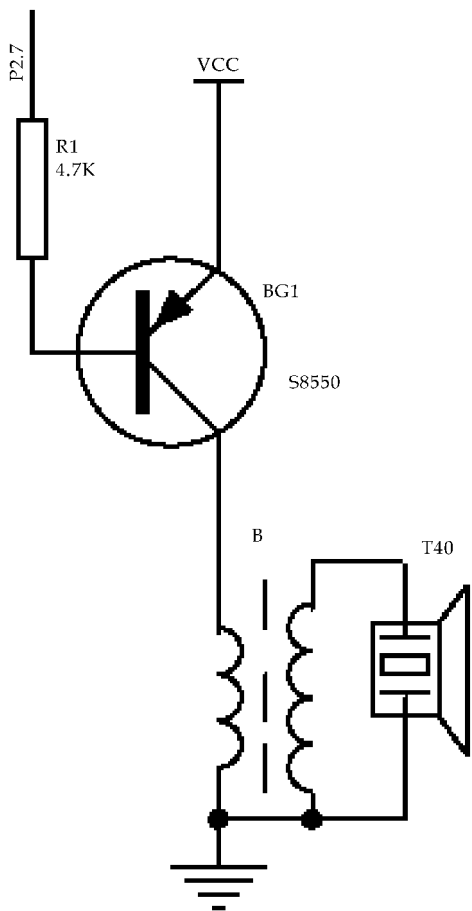


图 4 超声波发射电路

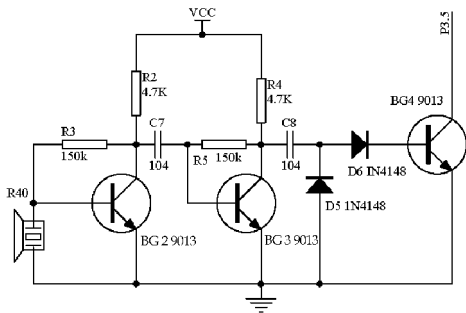


图 5 超声波接收电路

3.4 供电电源电路

供电电源电路采用 LM7805 集成稳压器作为稳压器件,220 V 电源经降压、整流、滤波后送入 LM7805 稳压,输出端接一个 470 uF 和 0.1 uF 电容滤除纹波,得到+5 V 稳压电源,电路如图 7 所示.同时为调试系统方便,供电方式另采用由电脑 USB 接口供电.

3.5 报警输出电路

为提高测距系统的实用性,本测距系统的报警输出提供开关量信号及声响信号两种方式.

方式一:报警信号由单片机 P3.1 端口输出,

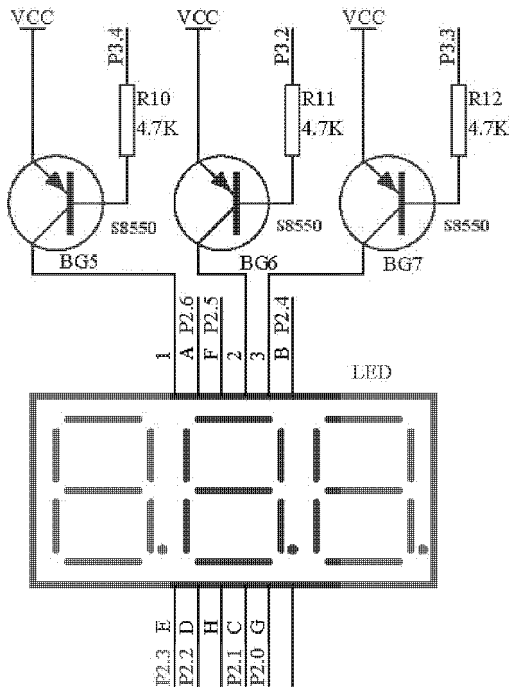


图 6 显示部分电路结构

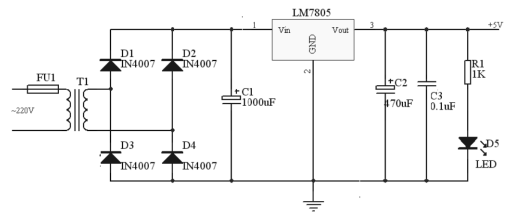


图 7 供电电源电路

继电器控制,可驱动较大的负载,电路由电阻 R6、三极管 BG9、继电器 JDQ 组成,当测量值低于事先设定的报警值时,继电器吸合,测量值高于设定的报警值时,继电器断开.

方式二:报警信号由单片机 P0.2 口输出,提供声响报警信号,电路由电阻 R7、三极管 BG8、蜂鸣器 BY 组成,当测量值低于事先设定的报警值时,蜂鸣器发出“滴、滴、滴……”报警声响信号,测量值高于设定的报警值时,停止发出报警声响.报警输出电路如图 8.

4 单片机超声波测距系统软件设计

单片机超声波测距系统的软件设计采用 C 语言编程.设计主要由主程序、超声波发生子程序、超声波接收程序及显示子程序几部分组成^[4].超声波测距程序流程图如图 9.

本设计主程序首先是对系统初始化,设定定时器 0 为计数,1 为定时.置位总中断允许位 EA.进行程序主程序后,进行定时测距判断,当测距标志位 EC=1 时,测量一次,程序设计超声波测距频度是

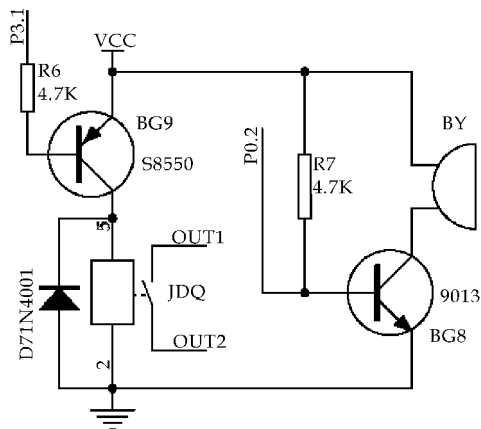


图 8 报警输出电路

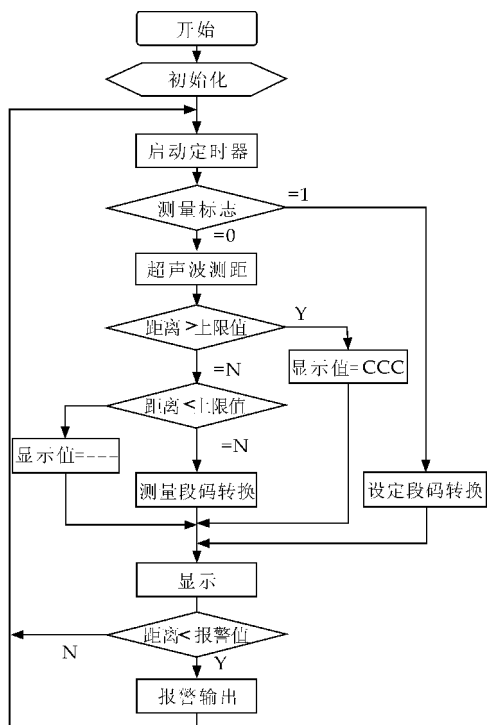


图 9 超声波测距程序流程图

4~5 次/秒。测距间隔中,整个程序主要进行循环扫描显示测量结果。当调用超声波测距子程序后,首先由单片机产生 4 个频率为 38.46 kHz 超声波脉冲,加载到超声波发头上。超声波头发送完超声波后,计时器 T0 开始计时,为了避免超声波从发射头直接传送到接收头引起的直射波触发,这时,单片机延时约 1.5~2 ms 后,才启动对单片机 P3.5 脚的电平判断程序。当检测到 P3.5 脚的电平由高转为低时,T0 停止计时^[5]。由于单片机采用的

是 12 MHz 的晶振,计时器每计一个数就是 1 μ s,当超声波测距子程序检测到接收成功的标志位后,将计数器 T0 中的数(即超声波来回所用的时间)按公式计算,即可得被测物体与测距仪之间的距离。

5 系统安装与调试

编写程序与调试,用编程器将 KEIL 软件对应源程序编译生成 HEX 文件烧写到 AT89S51 单片机中。按图焊接硬件电路,焊接完后单独测试确保整个系统能正常工作,最后将写好的单片机插入到测距板上,通电后将测距板的超声波头对着墙面往复移动,看数码管的显示结果会不会变化,在测量范围内能否正常显示。如果一直显示“—”,则需将下限值增大。本测距板 1 s 测量 4~5 次,超声波发送功率较大时,测量距离远,则相应的下限值(盲区)应设置为高值。试验板中的声速没有进行温度补偿,声速值为 340 m/s,该值为 15℃ 时的超声波值。

经测试表明,本系统实现了预期的控制要求。

6 结束语

本系统利用单片机 AT89S51 实现超声波测距功能,该系统设计合理、工作稳定、性能良好、检测速度快、易于做到实时控制,并且在测量精度方面能达到工业的要求。可应用于汽车的倒车雷达、机器人自动避障行走、建筑施工工地以及一些工业现场,如:液位、井深、管道长度等场合。该设计具有很大的现实意义。

参考文献

- [1] 沈红卫. 基于单片机智能系统设计与实现[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.
- [2] 赵建领, 薛园园. 51 单片机开发与应用技术详解[M]. 北京: 电子工业出版社, 2009.
- [3] 楼然苗, 李光飞. 51 系列单片机设计实例[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2003.
- [4] 杨国田, 白 焰, 董 玲. 51 单片机实用 C 语言程序设计[M]. 北京: 中国电力出版社, 2009.
- [5] 李鸣华, 余水宝. 单片机在超声波料位测量中的应用[J]. 电子技术应用, 1998, 24(9): 14-16.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0131-03

TD-LTE 通讯技术在移动图书馆中的服务模式研究

董惟昕, 夏昭星, 顾美龄
(西安科技大学 图书馆, 陕西 西安 710054)

摘要:读者对图书馆个性化服务的要求与日俱增,而随着手机的快速普及,读者更渴望能够通过手机随时随地享受图书馆的更多服务.本文以 TD-LTE 通信技术与数字图书馆服务的结合体——移动图书馆为基础,探讨了以 4G 智能手机为载体的移动服务模式,并对未来的无线技术对图书馆的影响进行了展望.

关键词:TD-LTE 技术; 移动图书馆; 无线网络; 服务模式

中图法分类号:G250.7 **文献标识码:**A

The research of TD-LTE communication technology of the service mode on mobile library

DONG Wei-xin, XIA Zhao-xing, GU Mei-ling
(The Library of Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract:The readers' demand of personalized service is increasing to library day by day. With the rapid spread of mobile phones, readers are more eager to be able to phone anytime, anywhere to enjoy more services of the library. Take the basic of the combination of TD-LTE communication technology and digital library services-mobile library, discuss the mobile service mode by 4G smartphone, and prospect the impact of the wireless technology on the library.

Key words:TD-LTE technology; mobile library; Wi-Fi; service model.

0 引言

随着通讯技术和互联网技术的高速发展,移动通信技术与互联网业务之间的结合越来越紧密.而随着移动互联网技术的飞速发展,传统的图书馆服务模式已经不能满足读者的需求,图书馆的服务模式需要不断的进行创新,才能满足读者随时随地的进行图书资源的浏览和查询需求,因此就诞生了移动图书馆,这也标志着移动通信技术和移动互联网技术开始渗透到图书馆领域.

虽然我国的通信技术已经进入 3G 时代,但是 3G 技术本身的缺点限制了其发展,3G 技术必然是通信产业链的一个过渡时代,移动通信领域最终是 4G 技术的竞争,因此 TD-LTE 技术应运而生.从图书馆,尤其是移动图书馆的角度来看,这无疑又是提高其信息服务的手段.因此,自从 TD-LTE 技术问世以来,得到了图书馆行业的广泛关注. TD-LTE 技术的出现可以使得图书馆的移动信息服务质量发生质的飞跃,可以推动传统图书馆工作模式的变革与发展,拓宽传统图书馆的建设与管理方式

* 收稿日期:2013-05-03
基金项目:陕西省教育厅人文社科专项科研项目(2013JK0444)
作者简介:董惟昕(1984—),女,陕西咸阳市人,助理馆员,研究方向:图书情报学

的视野,将图书馆移动信息服务推向一个崭新的高度^[1].

1 TD-LTE 技术简介

虽然基于我国第三代移动通信标准 TD-SCDMA 的 3G 网络在中国已经建立完成,我国的通信网络也已经正式步入 3G 时代.但是 3G 主要有以下几个缺点:

- (1)技术不成熟,整个产业链都不成熟,导致从机房到基站,到手机终端都还存在相当多的问题;
- (2)传输速度慢且不稳定,理论速度峰值只有 2.8 Mbps;
- (3)网络覆盖不好.由于基站设备庞大,辐射严重,必将给其将来布设全覆盖率网络带来重大障碍;

基于 3G 网络上面的一些缺点,TD-LTE(4G)技术应运而生.在 2005 年 6 月在法国召开的 3GPP 会议上,以大唐移动为龙头,联合国内厂家,提出了基于 OFDM 的 TDD 演进模式的方案.在同年 11 月,在汉城举行的 3GPP 工作组会议通过了大唐移动主导的针对 TD-SCDMA 后续演进的 LTE TDD 技术提案.到 2006 年 6 月,LTE 的可行性研究阶段基本结束,规范制定阶段开始启动.在 RAN 38 次全会上融合帧结构方案获得通过,TD-LTE 技术被正式写入 3GPP 标准中.

作为一种先进的技术,LTE 网络需要系统在提高峰值数据速率、小区边缘速率、频谱利用率,并着眼于降低运营和建网成本方面进行进一步改进,同时为使用户能够获得“Always Online”的体验,就需要降低控制和用户平面的时延.

为了降低控制和用户平面的时延,满足低时延(控制面延迟小于 100 ms,用户面时延小于 5 ms)的要求,NodeB-RNC-CN 的结构必须得到简化,RNC 作为物理实体将不复存在,NodeB 将具有 RNC 的部分功能,成为 eNodeB,eNodeB 间通过 X2 接口进行网状互联,接入到核心网中.这种系统的变化必将影响到网络架构的改变,3GPP 同时也为 RAN/CN 的平滑演进进行了规划,演进之后的 TD-LTE 网络的 SAE 架构如图 1 所示:

其中 TD-LTE 网络和 TD-SCDMA 网络类似,也是由接入网设备和核心网设备组成的,其中接入网设备名称为 eNodeB,它的功能主要是无线资源分配;核心网设备包括 MME、SGW、PGW、PCRF 等网元,它们的主要功能是进行承载管理、计费策略控制等.

从技术上而言,在视频流媒体、交互 Web 等下

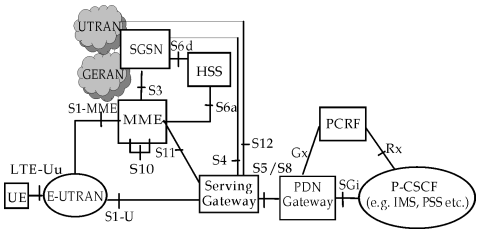


图 1 TD-LTE 技术的 SAE 网络架构图

行流占据绝对优势的网路时代,TD-LTE 高容量、高速率、非对称的优势将逐步显现,必将取代 TD-SCDMA 网络,成为运营商建网的一个趋势.

目前,中国移动共在 15 个城市建设了 TD-LTE 试验网,宁波、杭州、深圳、广州实现了主城区全覆盖并开始规模 4G 体验,上海也于 2013 年 4 月启动 4G 试商用,首批友好用户确定 5 000 个名额.其余城市也已完成基本网络覆盖,预计在今年启动规模体验.芯片方面,目前 TD-LTE 产业链已有超过 10 家芯片厂商,超过 30 家终端厂商投入到 TD-LTE 产品研发中,推出超过 100 余款终端产品.

预计 2013 年第 4 季度中国政府将发放 TD-LTE 牌照,这也就意味着中国的手机用户最晚在 2014 年初就可以体验到 TD-LTE 技术带来的高速率的移动下载速率.

到底 TD-LTE 的上下行速率有多大,表 1 中列出了各个制式网络技术理论的上行和下行峰值速率.

表 1 各个制式网络的上行和下行峰值速率

蜂窝制式	GSM	CDMA2000	TD-SCDMA	WCDMA	TD-LTE
下行速率	236 kbps	153 kbps	2.8 Mbps	14.4 Mbps	100 Mbps
上行速率	118 kbps	153 kbps	2.2 Mbps	5.76 Mbps	50 Mbps

从上表可以看出,TD-LTE 技术的理论速率峰值大概为 TD-SCDMA 技术的 40 倍,为 GSM 网络的 400 倍,因此 TD-LTE 通讯技术必定是未来发展的一个趋势.

综上所述,和 TD-SCDMA 相比,TD-LTE 主要有以下几个优点:

- (1)通信速度更快,上下行速率将达到 100 Mbps;
- (2)智能性能更高;
- (3)实现更高质量的多媒体通信;
- (4)通信费用更加便宜^[2];

因此,随着 TD-LTE 技术的不断成熟和手机智能化的提高,手机图书馆的功能进入到 3w 的时代指日可待. TD-LTE 技术的成熟和 TD-LTE 的

商用,将是移动图书馆发展和壮大的契机。

2 移动图书馆的现状

移动数字图书馆是数字图书馆的一种外延,它具备数字图书馆的一般特征,同时还要具备“可移动”的特征。这种“可移动”的特征表现在,依托目前比较成熟的无线移动网络、国际互联网以及多媒体技术实现数字资源的浏览、下载和阅读,用户和读者可以通过手中的终端(如手机、PDA、笔记本电脑等)来方便灵活地进行图书馆图书信息的查询、浏览,用户可以不受时间和空间的限制。

随着移动通信技术的高速发展,移动图书馆有了新的概念,“移动”的实现已经不需要依靠“交通工具”,而是依靠飞速发展的通讯技术,这样就打破了图书馆信息服务的时间和空间的限制,真正实现“Anytime、Anywhere、Anyone、Anything”的 4A 标准,也就是说任何人在任何时间、任何地点通过移动通讯技术,都能够获取图书馆的任何资源^[3]。

3 TD-LTE 通信环境下的服务模式

将 TD-LTE 通信技术结合到移动图书馆当中,为读者提供信息服务,就需要一个能够使得用户在手机、平板电脑等移动通讯终端展示信息和获取信息的工具,这就是移动信息服务平台。

图书馆基于 TD-LTE 网络环境下移动信息服务平台,就是移动图书馆。基于 TD-LTE 通讯技术的移动图书馆,只需要在传统的图书馆的网络架构中,搭建一个手机图书馆的 web 服务器,通过这个服务器分别连接 Internet 和图书馆内部局域网,就可以实现移动图书馆的功能,实现起来比较简单,费用也相对来说比较低廉。它的组成结构如图 2 所示:

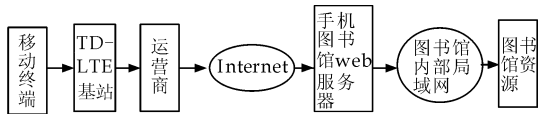


图 2 移动图书馆 web 服务系统

基于 TD-LTE 技术的移动图书馆可以提供如下几种功能和业务,即用户信息管理、视频资料检索、召开视频会议、手机支付和手机还书、为读者提供随身的多媒体服务等^[4]。

3.1 用户信息管理

TD-LTE 网络中的鉴权服务,主要是由 MME 这个移动管理设备来提供的。它可以将读者卡号与手机号码绑定,用户只要通过手机登录图书馆网

站,就可以自动识别用户信息,从而为该用户提供便捷的服务。如果该用户的读者卡号没有在 TD-LTE 网络中和电话号码进行绑定,那么该用户就不能登录掌上图书馆,因此这样就可以对外部用户进行过滤,保证了图书馆网络的安全。

3.2 视频资料检索

基于 3G 网络环境下的移动图书馆可以供用户查询图书文献的信息包括文字、声音、数据等格式,随着读者对于信息获取格式的要求越来越高,有时候需要通过移动图书馆来获取视频资料。但是传统的 3G 网络由于在技术上的限制,提供用户下载的下行速率太低,因此并不能进行视频资料的传输。而 TD-LTE 技术,主要的优点就在于提高了用户下载和上传数据的上下行速率,因此可以随时随地地为读者提供视频资料的传输和下载,更大程度的满足读者的需求。

综上所述,TD-LTE 网络相对 TD-SCDMA 网络来讲,传输数据的速度明显大幅提升,传输内容还能实现同步双向的视频交换。所以,在 TD-LTE 技术的支持下,数字图书馆的服务将向着功能更加强大的无线领域迈进。

3.3 召开视频会议

虽然在 3G 网络模式下,也可以召开视频会议,但是限制于 3G 网络的传输速率,视频会议的效果并不理想。由于 TD-LTE 技术的更高的上下行速率的特点,利用 TD-LTE 技术召开视频会议,可以使得画面更加直观、流畅、生动、准确,因此可视电话服务将是 TD-LTE 时代来临后中国通信行业重点推出的项目之一。图书馆可以利用 TD-LTE 技术,随时随地与读者召开座谈会。也可以将视频会议引入到参考咨询中去,即使远隔万里,也可以通过声音和画面准确传达读者的意图。

TD-LTE 技术可以提供高质量视频图像,其图像传输质量与高清晰度的电视不相上下,上传速度可以达到 100 Mbps,并能够满足几乎所有的多媒体服务要求,因此将有利于构建新型的图书馆服务模式^[5]。

3.4 手机支付和手机还书

由于 TD-LTE 网络本身具有用户鉴权、计费、加密安全等功能,因此图书馆可以与移动运营商合作,对图书馆相关业务,如罚款、赔书、租借费等业务,对相应账户进行扣款。也可以采用用户的银行

(下转第 151 页)

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0134-06

基于 RFID 的自动化立体仓库优化 管理系统的设计与实现

杨 玮, 鄢 陈, 张志远, 张成泽, 张亚楠
(陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021)

摘 要:介绍了 RFID 技术,构建了基于 RFID 技术的自动化立体仓库管理系统的基本结构,对其结构和功能进行了分析.并通过对典型 RFID 阅读器的研究,对基于中间件技术的数据采集子系统进行设计,实现 RFID 硬件与调度系统软件的正常通信,对基于 RDID 技术的仓储管理系统的设计有指导意义.通过 RFID 技术的应用,提高了自动化立体仓库的运作效率和准确性,减少了人为的差错.

关键词:自动化立体仓库; 仓储管理系统; RFID 技术; 数据采集

中图法分类号:TP311.5 **文献标识码:** A

The research and design of automated warehouse optimal management system based on RFID

YANG Wei, YAN Chen, ZHANG Zhi-yuan, ZHANG Cheng-ze, ZHANG Ya-nan
(College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi' an 710021, China)

Abstract: This paper introduces the technology of RFID, and constructs the basic structure of the automated warehouse management system which is based on RFID technology, and also analyzes structure and function of the system. Through the study of the typical RFID reader, it designs the data acquisition system based on the middleware technology, realizing the normal communication between the RFID hardware and scheduling system software, guiding the design of the warehouse management system based on RDID Technology. Through the application of RFID technology, improved the operational efficiency and accuracy of the automated warehouse, and reduced the man-made error.

Key words: automated warehouse; warehouse management system; RFID technology; data acquisition

* 收稿日期:2013-05-11

基金项目:陕西省教育厅科学研究计划项目(12JK0516);陕西科技大学博士科研启动基金项目(BJ12-21);国家级大学生创新创业训练计划项目(201210708037)

作者简介:杨 玮(1972—),女,山西运城人,副教授,研究方向:现代物流系统工程与技术、工业工程

0 引言

自动化立体仓库是以高层货架为主体、成套的搬运设备为基础、计算机控制技术为手段的高效物流系统. 它集仓储、输送、分发于一体, 已广泛应用于制造业和物流领域. 在对货物进行管理时, 需要按照具体的调度方式存储、配送. 调度系统决策的及时快速与否直接决定了自动化立体仓库的仓储效益, 因此在自动化立体仓库管理中, 调度系统的设计问题是一个关键问题.

目前, 国内外学者对自动化立体仓库的优化问题的广泛研究取得了一定的进展. 在国外, Whitley 等人对应用于自动化立体仓库调度的启发式方法和遗传算法进行了比较^[1]. Donald. Tepas 引入了一种知识信息系统来对辅助决策立体仓库中的调度问题并得到了应用^[2]. Kim. Byung 等提出了一种基于控制和调度系统的混合智能 Agnet 方法并通过实例证明该方法可以优化立体仓库的货位拣选问题^[3]. Shunji. Tanaka 提出了一种解决自动化立体仓库出入库调度问题的混合算法^[4]. 在国内, 刻昌锋等运用遗传算法对自动化立体仓库的调度问题进行了研究^[5]. 田国会、刘常有等针对自动化仓库的实际运行过程, 提出影响仓库运行效益的若干优化调度问题^[6]. 杨玮、傅卫平等提出了基于多色集合和粒子群算法相结合的决策模型, 以解决自动化立体仓库货位分配时货架的稳定性和出入库效率问题^[7]. 但是, 目前大多数学者都是针对自动化仓库输送系统的调度进行建模分析或仅仅只是对货位分配进行优化, 未能把射频识别 (Radio Frequency Identification, 简称 RFID) 技术融合到自动化立体仓库的优化管理中.

为弥补上述研究的不足, 本文构建了基于 RFID 技术的自动化立体仓库优化管理系统, 对其结构和功能进行了分析. 通过对典型 RFID 阅读器的研究, 实现了 RFID 硬件与管理系统软件的正常通信, 对利用 RFID 技术的自动化立体仓库优化管理系统的设计有较大参考意义.

1 RFID 技术简介

射频识别技术 (Radio Frequency Identification, RFID) 作为快速、实时、准确采集与处理信息的高新技术和信息标准化的基础, 已经被世界公认

为本世纪十大重要技术之一^[8]. 作为一种非接触式的自动识别技术, 它通过射频信号自动识别目标对象并获取相关数据, 识别工作无须人工干预, 可工作于各种恶劣环境. RFID 技术可识别高速运动物体并可同时识别多个标签, 操作快捷方便^[9]. 一个典型的 RFID 系统由射频电子标签 (RFID Tag)、读写器 (RFID Reader) 及应用支撑软件组成. 电子标签由芯片与天线组成, 每个芯片都有唯一的标识码^[10]. 同时, 介于前端 RFID 读写器硬件模块和后端数据库与应用软件之间的中介, 称为 RFID 中间件 (RFID Middleware). 应用程序端使用中间件所提供的一组通用的应用程序接口 (API), 即能连接到 RFID 读写器, 读取 RFID 标签数据^[11]. 整个系统的工作流程是: 电子标签中保存有约定格式的电子数据, 并附着在待识别物体的表面; 而读写器通过天线发送一定频率的射频信号, 当电子标签进入天线工作区域时产生感应电流, 电子标签获得能量被激活并把数据通过天线发送给阅读器; 阅读器对接收的信号进行解调和解码然后送到后台主系统; 后台主系统根据相应的软件模块做出相应的处理和控制. 根据整个流程得到整个 RFID 系统图如图 1 所示.

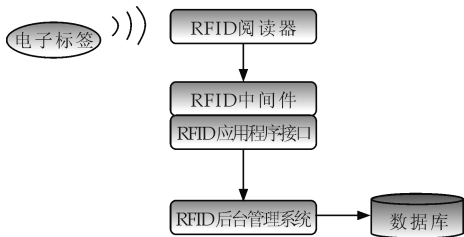


图 1 RFID 系统组成

2 系统结构与功能设计

2.1 需求分析

在信息技术高度化发展的环境下, 自动化立体仓库管理效率的提高, 能够很大程度上提高整个产业链的竞争力. 把先进的 RFID 技术应用到目前的自动化立体仓储管理系统中, 对提高自动化立体仓库运行的自动化和智能化程度意义重大. 为了实现管理过程的智能化高效运行, 自动化立体仓库系统设计的目标需求可以概括为以下几条:

达到真正实现储存、出入库、盘点、拣选运输等环节的完全自动化要求, 并规范业务流程;

拥有强大的查询功能. 具体包括实时货物信息

的查询和追踪、实时货位信息的查询、客户内部数据的关联查询；

智能动态分配货位、人力、物力，从而减少仓库管理人员的工作量，提高生产效率；

具备数据的统计和存储功能，使信息的价值可以得到最大化的体现。

基于上述需求，结合 RFID 技术的特点，开发基于 RFID 技术的自动化立体仓库优化管理系统，以提高企业物流管理水平，提高企业经济效益^[12]。

2.2 功能设计

依据需求分析把系统分为基本信息管理模块、库存功能管理模块、查询管理模块、统计与报表管理模块和系统管理模块 5 个模块^[13]，其功能模块图如图 2 所示。

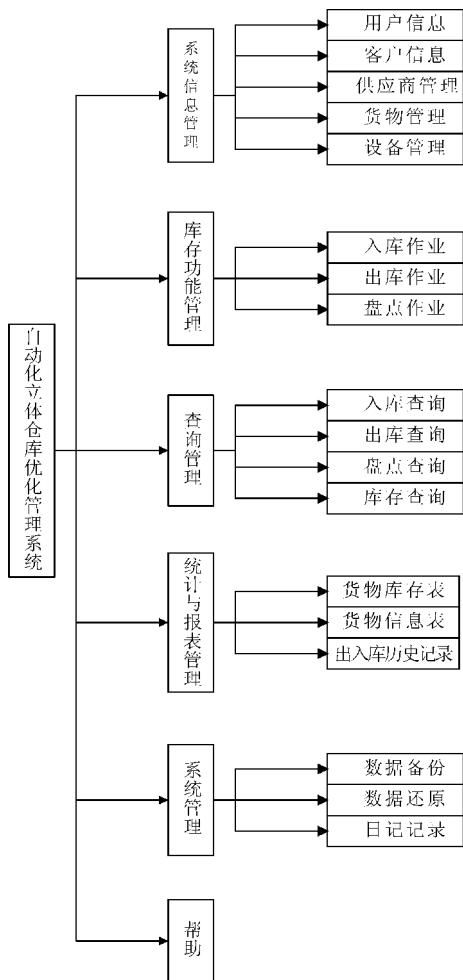


图 2 自动化立体仓库优化管理系统功能模块图

2.2.1 系统信息管理模块

系统信息管理模块的功能是对整个系统的信息进行管理，它由用户管理、客户管理、供应商管

理、设备管理和货物管理 5 个子模块组成。当用户输入自己的账号和密码后，会获得预先分配的权限，进入系统后用户可根据自己的权限角色来对系统的信息进行维护。系统管理员对此系统拥有最高权限，可以实现创建用户信息、禁用用户信息、用户权限变更等功能；而客户管理模块与供应商管理模块是完成对业务往来密切的客户与供应商信息进行管理；设备管理模块实现设备信息的收集和管理；货物管理模块实现货物信息的维护，当有新产品需要入库时，本模块通过相应的操作将产品的代码、名称和种类等信息添加到数据库中，当产品出库时也通过相应的操作从数据库中进行删除。

2.2.2 库存功能管理模块

库存功能管理是整个自动化立体仓库管理系统最核心的部分，整个模块由入库作业、出库作业、盘存作业 3 个子模块组成。具体功能主要包括以下几部分：

(1) 入库作业模块：带有电子标签的货物，入库时通过入库口通道的 RFID 阅读器，即可将货物相关信息自动输入到仓储管理系统。系统将实际入库信息与客户提供的入库单信息进行对比，若无误差或误差在规定范围内，则准许入库并将入库信息转换成库存信息；若出现错误，则由系统输出提示信息，由工作人员解决。仓储管理系统按照最佳的存储方式，选择空货位，支配巷道堆垛机运输货物至指定位置存储。

(2) 出库作业模块：订单到达仓库后，仓储管理系统会根据订单的要求，确定最佳的拣货方案；按照拣选方案，安排订单拣选任务，支配巷道堆垛机到指定货位，按照拣选方案进行拣选。货物出库时，同入库一样，通过出库口通道处的 RFID 阅读器，将货物信息传入仓储管理系统。系统将货物信息与订单进行对比。若无误，则顺利出库，同时货物的库存量相应更新；若出现错误，则由仓储管理系统输出提示信息，由工作人员解决。

(3) 盘点作业模块：盘点作业即以仓库为单位，统计仓库中各种货物的数量，将统计结果与库存表中相对应货物的数量进行对比，并进行盈亏统计分析。

2.2.3 查询管理模块

整个查询管理模块由入库查询、出库查询、盘点查询和库存查询 4 个子模块组成。查询管理功能

主要是对系统已经完成的入库、出库和盘点操作进行条件查询,使得管理员获得想要的信息,查询条件包括货物名、时间段、仓库名.另外重要的功能是库存的查询统计,根据货物名称、货物编码或者仓库名可以查询货物的当前的库存数量.

2.2.4 统计与报表管理模块

对自动化立体仓库系统相关报表的信息管理,包括货物库存表、货位信息表、出入库历史记录 3 个子模块.统计报表管理模块为自动化立体仓库所有物资状况建立记录,对设备运行信息进行统计分析,方便用户随时查看^[14].

2.2.5 系统管理模块

系统管理模块主要是以防数据破坏而进行备份和数据还原工作,主要对象是系统数据库.同时添加日志管理功能,方便问题的查询.具体包括 3 个模块:数据备份、数据还原和日志管理.

3 读写器与计算机通信设计

构建基于 RFID 技术的自动化立体仓库优化管理系统,除了包括管理系统和数据库的搭建,最关键和难度最大的是基于中间件技术的数据采集子系统的设计.其功能是实现对读写器(Reader)获取电子标签(E-Tag)储存的大量信息的采集、处理和传输给管理系统的过程.而数据采集子系统设计的核心是读写器与计算机的通信.本文通过对 ITRF91501 Reader 的研究,对数据采集子系统设计的读写器与计算机通信功能进行设计.

3.1 读写器技术参数

读写器是通过射频耦合向 RFID 标签写入或读出数据的设备,是连接电子标签与应用系统的桥梁.在 RFID 标签加载数据(初始化)时,读写器向 RFID 标签发出“写”的命令,将数据写入 RFID 标签;在自动识别时,读写器向 RFID 标签发出“读”命令,电子标签在读写器读写范围内向读写器答应并确认自己的身份,无需接触,读写器就可以远距离读取电子标签的“反馈”信息,并将这些信息传输到控制器.在自动化立体仓库的应用过程中,读写器普遍放置在出入库检验台,扫描出入库货物的信息;实施盘点作业的 AGV 小车上也会安置读写器,读取货位标签上的货物信息;同时,为了动态观察出入库作业,会在仓库关键位置放置读写器,确定货物出入库的一个中间状态.

读写器的主要技术参数如下:

频率(Frequency):902~928 MHz;

标签数据传输率(Tag data rates):每秒 32 K bits;

工作电压(Operating Voltage):8~10 V;

总线接口(Bus Interface):串行(Serial), RS-232 or RS-422;

读取距离(Read Range):最大 100 英尺;

写入距离(Read Range):通常为读取距离的 70%;

标签识别(Tag identification):每秒多达 30 个标签;

写入速度(Write Rate):平均速率为每字节/每标签/20 ms;

协议(Protocol):ANSI NCTIS T6 256-2001 标准;其端口状态如图 3 所示.

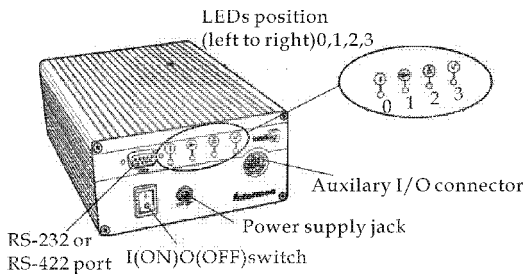


图 3 ITRF91501 读写器端口状态图

读写器上共有 4 个状态显示灯号,编号为 0、1、2、3,通过观察状态指示灯,确定 RFID Reader 的工作情况,从而方便通信程序的调试.

3.2 读写器与计算机通信协议

RFID 读写器接口采用的是命令/响应的结构,外部主机给读写器发送一个命令,然后读写器执行这个命令,执行完成后,给主机一个响应.所有的命令和响应使用 ASCII 码.

下面简单介绍一下读写器标准接口(Basic Reader Interface-BRI)的指令集及其响应,[]中的值表示可选参数,()中的值表示必选参数.

读命令有以下的语法:READ[Literal],[Data Field],[Literal],[Data Field].

Data Field 可以是 BRI 所定义的任一个数据类型,如果没有定义,将缺省认为是 TAGID 类型.Literal 使用双引号界定的任何字符串.

[Data Field]:可选的数据域命令参数包括一

系列定义从标签返回的数据格式的数据类型. 使用 INT, HEX, STRING, TAGID 这些数据类型, 就可以从标签的任何内存地址中读到具体的数据.

[Literal]: 该命令参数是用来规定从基本用户界面中返回的数据的格式.

BRI 响应格式举例为: READ TAGID. 这个带有 TAGID 参数, 不附带数据域参数的命令可以找域中的所有标签, 并为每一个标签返回一个标签识别符, 每一个标签识别符最后都带 (CRLF). 所有的标签识别符都返回后, 用户界面会显示 OK > (CRLF).

3.3 串口通信软件设计

所谓串口通信 (Serial Communication), 是指外设和计算机间, 通过数据信号线、地线、控制线等, 按位进行传输数据的一种通讯方式. 这种通信方式使用的数据线少, 在远距离通信中可以节约通信成本, 但其传输速度比并行传输低. 本文研究的 ITRF91501 Reader, 主机通信是通过 9 针的 D-sub 连接标准, 总线接口选用串口 RS232, 并通过 RFID 串口编程, 实现读写器与数据采集子系统的串口通信. 程序设计采用的是 Microsoft Visual Studio 2010 的编程环境, 具体步骤如下:

(1) 设计流程

串口通信软件要能实现串口初始化设置和标签的识别与读取功能, 并能将标签的唯一 ID 号显示在窗口上^[15]. 具体的设计流程如图 4 所示.

可视化界面设计主要包括以下几个方面: ① 串口初始化选项; ② 标签识别和读取界面; ③ 显示信息界面. 设计完成后的界面如图 5 所示.

(2) 通信程序设计

通信程序主要包括串口初始化、标签的识别与读取以及显示信息. 串口初始化主要实现打开和关闭串口和设置波特率等功能. 部分程序代码如下:

```
SerialPort sp = null;    //定义串口对象
for (int i = 0; i < 256; i++)
{
    try
    {
        SerialPort sp = new SerialPort("COM" + (i + 1). ToString());
        sp. Open();
        sp. Close();
        cbxCOMPort. Items. Add ( "
```

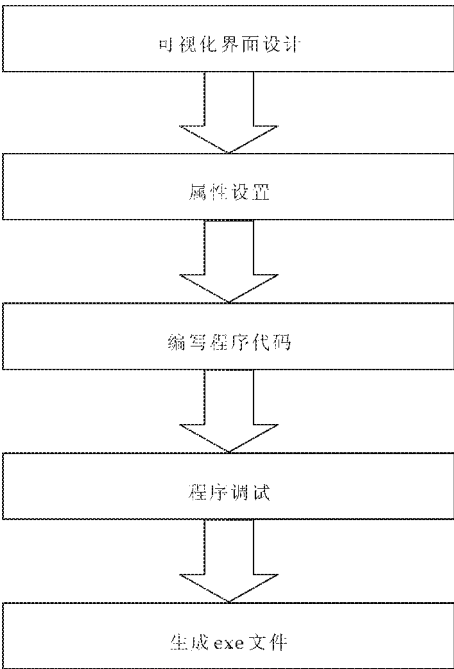


图 4 软件设计流程



图 5 自动化立体仓库优化管理系统 RFID 配置可视化界面

```
COM" + (i + 1). ToString());}
catch (Exception)
{
    lblStatus. Text = "COM"
    + (i + 1). ToString() + "不可用";
    continue;}
} //检测可用串口
//设置串口属性
sp. cbxCOMPort = "COM3"; //端口号为 COM3
sp. cbxBaudRate = "38 400"; //波特率为 38 400 kbps
sp. cbxStopBits = "1"; //停止位为 8
sp. cbxDataBits = "8"; //数据位为 8
sp. cbxParity = "0"; //检验位为 0
sp. Open(); //打开串口
try
```

```
        { //写入串口数据
        sp.WriteLine(tbxSendData.Text);
        catch (Exception)
        { lblStatus.Text = "发送数据时发生错误!";
        return; }
    try
    { //读取串口数据
    tbxRecvData.Text += sp.ReadLine();
    catch (Exception)
    { lblStatus.Text = "读取串口时发生错误!";
    return; }
    sp.Close(); //关闭串口
```

(3)程序调试与运行

程序编写后需要进行调试和运行,才能确定它的实际使用效果. 在这里使用调试的步骤不是直接通过串口线连接 Reader 尝试读取,而是采用以下步骤:

- ①通过虚拟串口工具调试程序代码;
- ②调试 RFID Reader 尝试接收数据;
- ③解析数据,解析规则参考通信协议部分的 BRI 指令集;
- ④在 UI 界面上集成命令按钮^[16].

至此,读写器与计算机的通信设计基本完成,通过 RS232 串口实现计算机程序对于阅读器所阅读的标签信息的获取.

4 结论

随着计算机和互联网技术的飞速发展,信息的自动录入正成为信息流通的“瓶颈”. RFID 技术的使用能实现数据的自动识别与采集、交换,保障物流管理各流程的高速、顺畅,是未来商品和物资流通乃至供应链管理将普遍采用的技术.

本文在对自动化立体仓库的调度管理系统以及 RFID 技术研究的基础上,将 RFID 技术融入到自动化立体仓库中,构建了基于 RFID 技术的自动化立体仓库优化管理系统的基本结构,对其结构和功能进行了分析. 同时通过对典型 RFID 读写器的研究,对基于中间件技术的数据采集子系统中的读写器与计算机通信功能进行设计,实现 RFID 硬件与调度系统软件的正常通信,并对串口通信设计提供了指导. 该系统的开发为企业提高管理水平和效

率,降低企业成本,提高企业竞争力提供了有益的思路.

参考文献

[1] D. Whitley, A. E. Howe, S. Rana, et al. Comparing Heuristic Search Methods and Genetic Algorithms for Warehouse Scheduling. Systems [C]//Systems. New York: IEEE, 1998: 2 430-2 435.

[2] Donald. Tepas. Workfare decision support systems: A comprehensive methodological approach to work-scheduling problems[J]. Theor Issues in Ergon, 2003, 4(1): 22-24.

[3] Kim. Byung-In, Heragu. Sunderesh. S. Graves. robert. J, et al. A hybrid scheduling and control system architecture for warehouse management[J]. IEEE Transactions on Robotics & Automation, 2003, 19(6): 91-101.

[4] Shunji Tanaka. A hybrid algorithm for the input/output scheduling problem of multi-shuttle AS/RSs[C]//SICE. New York: IEEE, 2007: 2 643-2 648.

[5] 刘昌峰, 吴黎晓, 胡赤兵. 自动化仓库在线调度问题的研究[J]. 机械研究应用, 2002, 12(4): 25-27.

[6] 田国会, 刘常有. 自动化立体仓库若干优化调度问题及其研究进展[J]. 山东工业大学学报, 2001, 31(1): 15-20.

[7] 杨 玮, 傅卫平, 王 雯, 等. 基于多色集合和粒子群算法的立体仓库货位分配优化[J]. 机械科学与技术, 2012, 31(4): 648-655.

[8] 王晓华, 周晓光. 射频识别技术及其应用[J]. 现代电子技术, 2005, 29(11): 30-31.

[9] 王 伟. 射频识别(RFID)技术及其应用的研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学版), 2008, 31(2): 139-149.

[10] 丁振华, 李锦涛, 冯 波. RFID 中间件研究进展[J]. 计算机工程, 2006, 32(21): 9-11.

[11] 狄 菲, 赵卫东, 周志平, 等. 仓储管理中的 RFID 中间件设计[J]. 计算机应用, 2008, 28(6): 257-258.

[12] 王鹏程, 王 娜. 自动化立体仓库仓储管理系统的开发[J]. 科技信息, 2011, 28(31): 98-125.

[13] 王 猛, 唐敦兵, 顾文斌, 等. 基于 RFID 离散制造业车间生产过程控制系统研究与开发[J]. 中国制造业信息化, 2012, 41(11): 14-17.

[14] 叶国权, 柴 华, 杨森淇. 可视化智能仓储信息管理系统的设计[J]. 软件, 2012, 33(2): 64-66.

[15] 陈威佳, 李志鹏, 彭 涛. 基于 VB 界面 RFID 读写器的串口通信上位机软件设计[J]. 机电产品开发与创新, 2010, 23(4): 83-99.

[16] 郭 丽, 饶 丰, 蔡 苗, 等. 基于自动化物流仓储系统的 PDA 应用研究[J]. 制造业自动化, 2013, 35(1): 89-91.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0140-07

改进遗传算法求解静态车间调度问题

栾 飞¹, 傅卫平², 邓明明¹, 王 雯², 来春为²

(1. 陕西科技大学 机电工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安理工大学 机械与精密仪器工程学院, 陕西 西安 710048)

摘 要:传统遗传算法在求解车间调度问题过程中存在“易产生非法解”、“早熟”、“收敛过慢”等问题,使其应用受到很大的限制.基于此,提出了一种运用多色集合理论改进的遗传算法.一方面,通过引入围道布尔矩阵来建立车间调度的约束模型,将遗传求解的范围缩小在围道矩阵内进行,以此提高求解效率;另一方面,针对车间调度的双层约束问题,运用单层遗传编码方式进行表示,可以有效降低遗传操作的时间与空间复杂度.最后,通过具体实例的程序仿真验证了该算法的先进性.

关键词:多色集合;围道矩阵;遗传算法;单层编码
中图法分类号:TP278;TP391 **文献标识码:**A

Improved GA research on static JSP

LUAN Fei¹, FU Wei-ping², DENG Ming-ming¹, WANG Wen², LAI Chun-wei²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. College of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Conventional genetic algorithm, in the process of solving workshop scheduling problems, exists the disadvantages of "prone to producing illegal solutions", "premature", "slow convergence" etc, which greatly limit its application. Based on this, the thesis proposes an improved genetic algorithm built on polychromatic sets theory. On the one hand, the contour Boolean matrix is introduced to build the workshop scheduling constraints model, then narrow the genetic solution range to the inside of contour matrix, to improve the efficiency of solving genetic algorithm. On the other hand, for the problem of double constrained in scheduling, single genetic coding is used to achieve the purpose of reducing the time and space complexity of the algorithm. Finally, through the simulation of specific examples verify the the advanced nature of this algorithm.

Key words: polychromatic sets; contour matrix; genetic algorithm; single encoding

* 收稿日期:2013-04-20
基金项目:国家自然科学基金项目(11072192);陕西科技大学大学生创新创业训练计划项目(XJ201201045);陕西科技大学校级自选科研项目(ZX12-06)
作者简介:栾 飞(1983—),男,陕西榆林人,讲师,研究方向:车间调度,系统建模与仿真

0 引言

车间调度 (Job-Shop Scheduling Problem, 简称 JSP) 主要是针对一项待加工任务, 寻求在满足生产加工的各种约束条件下, 通过安排工件使用哪些设备加工的先后顺序, 进而达到制造总时间最短或总成本最低^[1]. 在理论研究中, 车间调度问题常被分为动态车间调度问题和静态车间调度问题. 当安排完工件的加工顺序后, 在下达执行过程中, 没有任何突发事件发生, 也就是加工前安排的顺序不需要做任何修改和变动, 这种调度问题成为静态调度. 相反, 如果在加工过程中, 有各种突发事件发生, 进而要重新进行调度的问题称为动态调度.

目前解决车间调度的方法主要有: 滚动窗口、规则仿真、多智能体和智能算法等^[1-5]. 基于滚动窗口的方法主要是将整个调度问题分解为在各个子区间段的调度问题, 通过寻求各子区间的最优调度结果, 来达到寻求整个调度问题最优解的目的, 其难点在于选择子区间的大小不好确定; 基于规则的调度方法, 首先设定好的规则库, 加工开始后, 根据相应规则决定下一步操作的方案, 其优点是不必进行大量的计算, 方便易行. 缺点是灵活性差, 难以适应不确定变化; 基于多智能体的方法, 通过把人工智能的 Agent 概念引入车间调度工作中, 将车间生产的各个组成部分看作一个个具有独立思维能力、对外协作能力和通讯能力的 Agent, 多个 Agent 相互协商来完成车间调度; 基于人工智能的优化算法, 由于对于问题模型的要求不高, 且能够利用某些机制跳出局部最优, 得到全局最优解, 使得其在求解生产调度等复杂优化问题中得到了广泛的应用, 但当调度问题的规模达到一定程度时, 其解的质量与计算速度就得不到保障^[6].

传统遗传算法, 在理论上可以搜索得到最优解, 但在求解实际问题的过程中会产生大量的非法解, 使得算法收敛速度大大降低, 当种群数量达到一定规模后, 解域随之增大, 使得种群采样点对于解域的全局覆盖率就会降低, 从而增大了算法“早熟”的概率.

因此, 本文采用多色集合理论中的围道矩阵来建立遗传算法的约束模型, 使得编码、解码和变异等遗传操作在围道布尔矩阵的范围内进行, 使算法的搜索过程在有效的解域内进行. 也就是说, 改进后的遗传算法通过缩小解的搜索范围, 来保证所得

解的有效性, 并提高了算法的收敛速度.

1 车间调度问题的数学模型^[7]

在描述 JSP 问题时, 假设 M 代表设备数量, N 代表工件数量, P 为工序数量, I 为所有设备的集合. I_{eg} 表示工件 e 的第 g 道工序的可选设备集合, $I_{eg} \subseteq I$; J_e 为工件 e 需要加工的工序数. X 表示工件的加工顺序, S_{egk} 为工件 e 的第 g 道工序在设备 k 上的开始加工时间; E_{egk} 为工件 e 的第 g 道工序在设备 k 上的完工时间; T_{egk} 为工件 e 的第 g 道工序在设备 k 上的加工时间, 且 $k \in I_{eg}$, 则有 $E_{egk} = S_{egk} + T_{egk}$; E_p 为最后加工工序的完工时间; MS 为所有工件的最后完工的时间.

当工件 e 的第 g 道工序和工件 i 的第 j 道工序在同一台设备上执行, 同时工序 j 仅先于工序 g 加工时, $Q_{ijeg} = 1$, 否则 $Q_{ijeg} = 0$; 若工件 e 的第 g 道工序在设备 k 上执行, 则 $X_{egk} = 1$, 否则 $X_{egk} = 0$.

若某调度问题共有 S 种加工顺序, 要求总的流通时间最短的加工顺序, 先求取每个加工顺序 x ($x \in \{1, \dots, S\}$) 对应的工件流通时间. 显然, 顺序 x 中最后加工工序的完工时间即是所有工件的最后完工时间.

$$MS = E_p \quad (1)$$

目标函数 $F(x)$ 为

$$F(x) = \min(MS_x) = \min((E_p)_x) \quad (2)$$

$$X = 1, \dots, S$$

$$S. T. \quad S_{egk} - E_{e(g-1)n} \geq 0$$

$$e = 1, \dots, N; g = 1, \dots, J_e; X_{egk} = 1, X_{e(g-1)n} = 1 \quad (3)$$

$$S_{egk} - E_{igk} \geq 0$$

$$e = 1, \dots, N; g = 1, \dots, J_e; X_{ijk} = 1, X_{egk} = 1, Q_{ijeg} = 1 \quad (4)$$

在本文的车间调度问题中, 假设有 5 种不同类型的工件, 工件的最大工序数为 6, 各工件的批量分别为 5, 4, 3, 2, 1, 则共有工件 15 件, 且每道工序可以加工的设备有多台, 加工设备共有 6 类. 调度的目标是针对待加工任务寻找一个合理的加工顺序方案, 使得总的加工流程时间最短.

2 基于多色集合的车间调度约束模型

2.1 多色集合理论简介

多色集合理论是一种新的系统理论和信息处理的数学工具. 它的核心思想就是使用相同的数字模型仿真不同的对象(产品、设计过程、工艺过程和

生产系统等),描绘元素间的层次结构和复杂关系,在集合层和逻辑层组织和处理信息,在数量层解决底层数量大小问题^[8-10].

围道,即是多色集合中的颜色,在应用中代表被仿真对象的性质、属性、特性等,是系统技术概念的抽象和概括.一般用多色集合和多色图对复杂生产系统或机械产品进行仿真时,常常用“围道”这一概念替换“颜色”这一术语^[11].

2.2 基于多色集合的数学模型

本文以一个 5×6 的 JSP 调度问题为例,运用多色集合理论来描述工艺与机床之间的约束关系,如表 1 所示;进一步可以获得工序—机床围道布尔矩阵,如图 1,图 2,图 3,图 4,图 5 所示,通过该图可以清楚地看到同一类工件的工序及对应加工机床的实时状态.

表 1 加工任务表

工件 编号	工序 编号	可供选择的设备编号及对应加工时间/h					
		1	2	3	4	5	6
1	10	17			15		
	10		12			11	
	10			20			16
	10	14			10		
2	20				9	14	
	20	11			15		
	20			18			14
	20			11			15
	20		16			12	
	20	13			17		
3	30	8			15		
	30			19			15
	30	11			17		
	30		12			15	
	30	22		18			
	30		17			20	
4	40			14			12
	40		15			17	
	40	20			18		
5	50	17		16			
	50		22				15

在各类工件对应的工序—机床围道矩阵中,行表示加工设备的编码;列表示对应工件工序编码;矩阵内数据为 1,表示横坐标对应工序可以在纵坐标对应的机床上加工,0 则相反.

2.3 车间调度的约束模型

本文通过建立工序—机床围道矩阵作为车间调度的约束模型,遗传算法的相应操作都在其范围内进行.通过约束模型中搜索相关信息,可以得到工序隐性编码序列如表 2 所示.求解时,通过搜索相应的工序—机床围道矩阵,找到工序的机床编

A=

	1	2	3	4	5	6	
1	1	0	0	1	0	0	1
2	0	1	0	0	1	0	2
3	0	0	1	0	0	1	3
4	1	0	0	1	0	0	4
5	0	0	0	0	0	0	5
6	0	0	0	0	0	0	6

图 1 工件 1 的工序—机床围道矩阵

B=

	1	2	3	4	5	6	
1	0	0	0	1	1	0	1
2	1	0	0	1	0	0	2
3	0	0	1	0	0	1	3
4	0	0	1	0	0	1	4
5	0	1	0	1	0	0	5
6	1	0	0	1	0	0	6

图 2 工件 2 的工序—机床围道矩阵

C=

	1	2	3	4	5	6	
1	1	0	0	1	0	0	1
2	0	2	0	0	0	1	2
3	1	0	0	1	0	0	3
4	1	0	0	1	0	0	4
5	1	0	1	0	0	0	5
6	0	1	0	0	1	0	6

图 3 工件 3 的工序—机床围道矩阵

码,再根据机床的实时状态选择相应机床编码进行染色体的显性编码.通过以上操作,使 GA 算法的所有操作都在围道矩阵内进行,大大缩小了搜索的范围,克服了传统遗传算法的各种不足.另一方面,通过采用单层隐性 GA 编码,使得算法的空间与时间复杂度得到了降低,也有效地提高了 GA 的搜索效率.

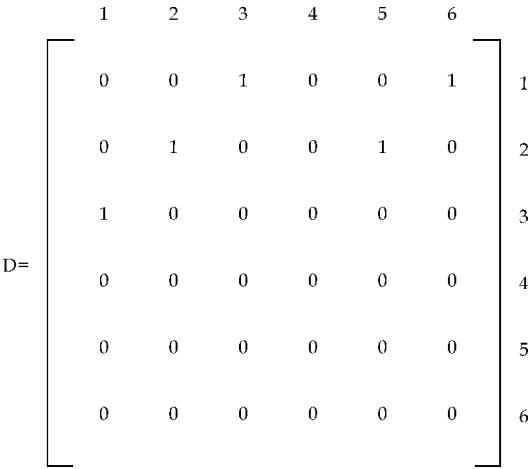


图 4 工件 4 的工序—机床围道矩阵

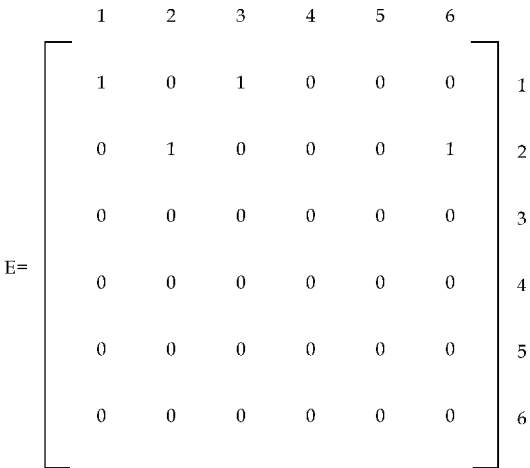


图 5 工件 5 的工序—机床围道矩阵

表 2 工序隐性编码信息表

工件	隐性基因	M1	M2	M3	M4	M5	M6
工件 1	1	17			15		
	2		12			11	
	3			20			16
	4	14			10		
	5						
	6						
工件 2	7				9	14	
	8	11			15		
	9			18			14
	10			11			15
	11		16			12	
	12	13			17		
工件 3	13	8			15		
	14			19			15
	15	11			17		
	16		12				15
	17	22		18			
	18		17			20	

工件	隐性基因	M1	M2	M3	M4	M5	M6
工件 4	19			14			12
	20		15			17	
	21	20			18		
	22						
	23						
	24						
工件 5	25	17		16			
	26		22				15
	27						
	28						
	29						
	30						

3 改进后的 GA 操作设计

3.1 改进 GA 的操作流程

遗传操作的内容包括:编码解码、适应度评价、选择、交叉和变异.就车间调度问题而言,其属于 NP-hard 问题,在求解过程中必须要考虑解的合法性和可行性,求解的目的不仅要寻找最佳的排序方案,还要选择最合适的加工设备.针对车间调度问题的这种特征,使得相应的遗传操作过程也较为复杂.图 6 为基于多色集约束模型的遗传算法求解 JSP 问题流程图.

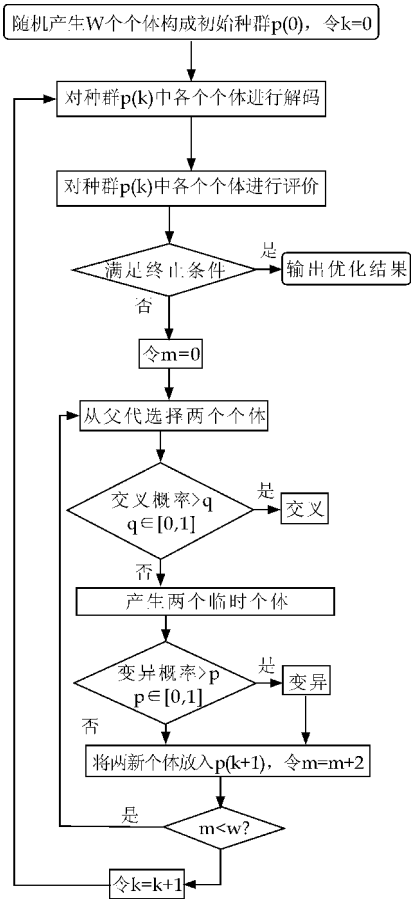


图 6 基于约束模型的遗传算法流程图

3.2 改进 GA 的编码

车间调度问题的遗传编码必须考虑其合法性和可行性,具体可按以下步骤进行。

(1)以总工序数作为染色体的长度.例如,有 A、B、C、D、E 类工件数量为分别为 5、4、3、2、1,则首先对工件加工次序进行随机排序,生成显性染色体如下。

B	A	C	D	A	B	C	A	B	A	C	B	E	A	D
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

其中:第一次出现的 B 表示 B 类工件的第一个,第二次出现的 B 表示 B 类工件的第二个,以此类推。

通过搜索相应的工序—机床围道布尔矩阵信息,产生对应隐性染色体,如下所示。

B ₁₁	...	B _{1m}	A ₁₁	...	A _{1m}	C ₁₁	...	C _{1m}	...	D _{K1}	...	D _{Km}
-----------------	-----	-----------------	-----------------	-----	-----------------	-----------------	-----	-----------------	-----	-----------------	-----	-----------------

其中:A₁₁为 A 类产品的第一个工件的第一道工序,其余以此类推。

(2)染色体的确定.本方案将工序的可用机床代码作为遗传操作的染色体,也就是染色体的信息可以直接从围道矩阵中获取,进而可以保证解的有效性,缩小搜索范围,提高收敛速度。

以上述 5×6 的多件调度问题为例,根据围道矩阵生成的染色体编码,如下所示。

2	1	3	4	1	2	3	1	2	1	3	2	5	1	4
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

根据染色体中的工件信息,搜索相应工件的工序—机床围道矩阵,找出可对其加工的机床信息,产生隐性染色体编码,如下所示。

4	4	3	6	5	1	1	5	6	4	0	0	1	3	4	2	3	5
3	5	4	0	0	0	1	2	6	1	0	0	5	4	3	6	2	4
1	3	1	2	3	5	4	5	6	4	0	0	5	4	6	6	2	1
1	2	3	1	0	0	1	3	1	2	3	5	4	1	3	6	5	4
3	2	0	0	0	0	1	5	3	4	0	0	6	5	1	0	0	0

1~6 码位为第一个工件 2 的工序隐含位,完成这 6 道工序的加工机床为:4、4、3、6、5、1,以此类推,后面的各段连续 6 位码位分别表示对应工件的加工机床信息。

3.3 改进 GA 的解码

解码的目的在于按照工艺约束模型来计算每道工序的开始时间、完工时间.具体过程为:根据染色体编码,反向搜索各工件的工序—机床围道矩阵,从而获得各工序在相应机床上的加工时间,并在满足各工件内部工序约束的基础上,按照染色体(加工机床编码)对应的工序,来对每台机床上安排的所有工序进行排序.例如,上例的 5×6 的单件调度问题所生成的一条染色体如下:

1	5	3	4	0	0	4	1	3	6	5	4	4	3	2	2	3	5
6	5	1	0	0	0	3	2	0	0	0	0						

根据染色体编码序列获取各个机床的加工信息如下:

机床 1 的可加工工序为:A 的工序(1)、B 的工序(2)、C 的工序(3)、D 的工序(3)、E 的工序(3),后续机床与此类似。

根据机床的可加工工序编写出染色体中的机床,找到对应的时间,计算相关参数如下:

每道工序的开始时间=max(机床的最早释放时间,上道工序的最早完成时间)

每道工序的完工时间=此工序的开始时间+工序的加工时间=完成此道工序的机床释放时间

此时,须注意在计算时间时,还得考虑不能超过机床的最大约束时间,这在生产排程中是要优先考虑的,因为目标函数是求总的加工流程时间的最小值.具体过程如下:

(1)将每台机床上各工件的第一道工序先进行排产,并返回工序—机床围道矩阵,获取其对应加工时间。

(2)按照工序约束与机床约束的双重约束,依次确定各机床上各任务的开始和完工时间。

(3)确定出每台机床上所有任务的开始和完工时间,即可获所有任务的排程方案,也就完成了解码过程。

对于多批量调度问题的解码方式,与上述的单件调度问题类似。

3.4 基于约束模型的适应度值计算^[7]

在遗传算法中,以个体适应度的大小来确定该个体被遗传到下一代群体中的概率.个体的适应度越大,该个体被遗传到下一代的概率也越大.反之则越小.个体适应度具体计算过程如下。

设公式(1)对应函数值为 f_k ,定义适应度函数 $\text{fit}(k)$ 为 f_k 的倒数,即

$$\text{fit}(k) = 1/f_k \tag{5}$$

式中:k—染色体标识。

可知公式(5)满足适应度函数要求,即

(1)由 $f_k > 0$,可知 $\text{fit}(k) > 0$,则满足非负性要求。

(2)目标函数值 f_k 减小时,适应度函数 $\text{fit}(k)$ 的值增大,而调度优化的目标是求得目标函数值 f_k 的极小值,所以目标函数的优化方向对应适应度增大的方向。

适应度值的计算过程如下。

步骤 1 计算染色体中按解码后的顺序加工

的各工序的开始时间和完工时间.

设工序 $i(i=1, \dots, n)$ 的开始时间为 S_i , 完工时间为 F_i , 在设备 j 上的加工时间为 P_i , 则 $F_i = S_i + P_i$, 所以主要是计算 S_i . S_i 的计算过程如下:

(a) 根据工序 i 的编号, 搜索工序—机床围道布尔矩阵, 确定它是所属工件的第几道工序. 若 i 不是所属工件的第一道工序, 则搜索工序—机床围道布尔矩阵, 确定工序 i 所属工件的上一道工序的编号 i_0 , 再根据工序编号 i_0 确定工序 i 所属工件的上一道工序的完工时间为 $PREF_{i_0}$, 则要求 $S_i \geq PREF_{i_0}$; 若 i 是所属工件的第一道工序, 则要求 $S_i \geq 0$.

(b) 根据工序 i 的编号, 确定加工工序 i 在设备 j 上加工的上一道工序的编号. 若工序 i 是设备 j 上的第一道工序, 设备 j 开始加工的时间为 MS_j , 则要求 $S_i \geq MS_j$; 若工序 i 不是设备 j 上的第一道工序, 设备 j 上加工的上一道工序的完工时间为 $PREM_j$, 则要求 $S_i \geq PREM_j$.

- 步骤 2 根据公式计算 f_k .
- 步骤 3 根据公式计算适应度 $fit(k)$.

3.5 选择与交叉

在选择染色体时, 按照适应度值的计算结果, 将对适应度值最好的染色体不经过后续环节, 直接复制进入下一代种群, 以此来保证优良基因的传播.

交叉是按一定的交叉概率 P 随机选择两个染色体, 然后交换两个个体上对应的部分基因段, 产生两个新个体, 之后在解的空间中进行有效搜索, 以确定哪些是适应度较高的个体, 进而进行后续操作. 对于交叉操作来, 交叉算子的设计是其中的关键工作, 一般要求既不要太多地破坏个体编码串中的优良模式, 又要能够有效地产出一些较好的新个体. 交叉算子的设计包括两个方面的内容: 如何确定交叉点的位置; 如何进行部分基因交换. 交叉的具体操作过程如下所示(其中斜体部分为交叉的片段).

父代染色体为:

Chrom1

1	5	3	4	0	0	4	1	3	6	5	4	4	3	1	2	3	5
6	5	1	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0					

Chrom2

4	2	3	1	0	0	4	4	6	6	5	1	1	6	4	5	1	2
3	2	1	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0					

子代染色体为:

Chrom1'

1	5	3	4	0	0	4	4	6	6	5	1	1	6	4	5	1	2
3	2	1	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0					

Chrom2'

1	5	3	4	0	0	4	1	3	6	5	4	4	3	1	2	3	5
6	5	1	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0					

3.6 基于约束模型的变异

本文的变异过程也是在围道矩阵的约束下进行的. 首先, 根据经验确定变异概率 P_i , 再据此确定变异的基因码位 i . 然后, 搜索工序—机床围道布尔矩阵, 寻找对应码位的可替换机床编码, 进而产生新个体. 最后, 计算新个体的目标函数 Z' , 并比较新旧染色体对应的 Z 与 Z' , 如果 Z' 较 Z 优秀, 则变异, 反之则不变异.

旧染色体为:

1	5	3	4	0	0	4	1	3	6	5	4	4	3	1	2	3	5
6	5	1	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0					

需要变异的码位为: 2、8、13、16

新染色体为:

1	2	3	4	0	0	4	4	3	6	5	4	6	3	1	5	3	5
6	5	1	0	0	0	3	2	0	0	0	0	0					

4 仿真实例

以上述 5×6 单件调度问题为例, 在该例当中有五种产品分别为: A、B、C、D、E, 每个工件最多有 6 道工序, 可供选择的机床为 6 台. 总工序数 = 工件数 $\times \max$ (各工件所包含的工序数), 结果为 $5 \times 6 = 30$ 道工序.

以调度任务开始执行时刻为零时刻, 设各台设备相对该时刻的开始加工时间为 0. 运行参数如下: 种群大小为 50, 交叉概率为 0.6, 变异概率为 0.08, 最大进化代数为 100. 用 MTILAB 语言编写仿真程序, 其运行结果的遗传曲线如图 7 所示(其中, 横坐标表示遗传算法的迭代次数; 纵坐标表示遗传算法每一次迭代所得到的最小完工时间).

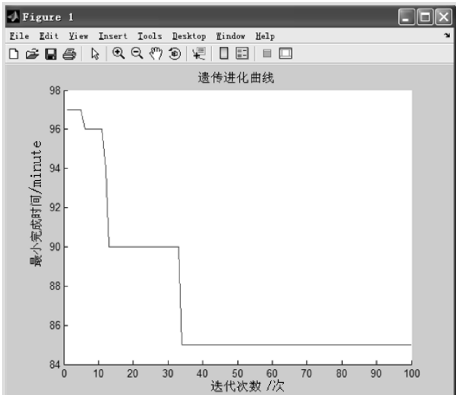


图 7 实例仿真遗传进化曲线

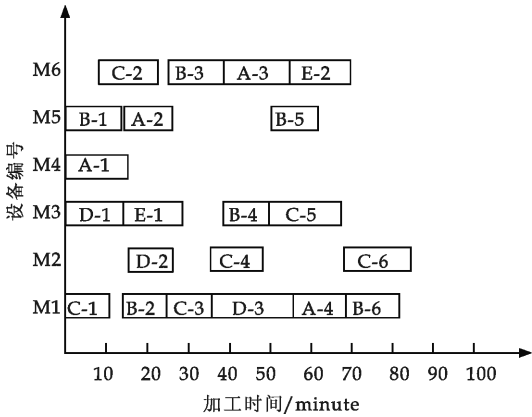


图 8 实例仿真的调度结果甘特图

由图 7 的 GA 进化曲线可知,最优解为 85 minute(最短加工时间). 算法能够在 40 代时,从 97 较快地收敛到 85,且得到的结果较稳定,对应的调度结果甘特图如图 8 所示(其中,横坐标表示加工时间;纵坐标表示对应的加工设备;矩形图表示工件在对应机床上的加工时间跨度). 例如,C-1 表示,工件 C 的第一道工序在 M1 上加工,起止时间为 0~9 minute.

5 总结

由于车间调度问题属于复杂的 NP-hard 问题,受到了多种因素约束,运用传统遗传求解确实可以得到一些较优解,但是在求解过程难免会出现诸如“早熟”、“非法解”、“收敛过慢”等问题,使得其与实际车间作业调度领域的应用受到极大的限制. 针对这种不足,本文引入多色集合理论的围道矩阵来建立车间调度问题的多重约束模型,使得建模方式大大简化. 另外,采用了单层遗传编码方法,使得遗传编码的空间和时间复杂度得到了降低,进而使搜索过程更加简单明了. 因此,改进后的遗传

算法能有效地克服传统遗传算法的诸多缺点,使得遗传算法在车间调度领域的应用更加广泛. 最后,还通过具体实例的仿真,验证了该算法的优势.

参考文献

[1] 张娟云. 基于 MAS 的车间动态调度三维仿真平台研究与开发[D]. 西安:西安理工大学,2008.

[2] 王国新. 基于仿真的调度规则组合决策研究[J]. 北京理工大学学报, 2006,26(7):598-601.

[3] Cao Yan, Zhao Ru-jia. Workshop scheduling based on a rule restrained colored petri net and the development of a scheduling system on the internet/intranet[J]. International Journal of Plant Engineering and Management, 2004,9(3):164-169.

[4] 郑旭栋. 基于多智能体的车间调度系统研究[D]. 上海:上海交通大学,2007.

[5] 郭东芬,李铁克. 基于约束满足的车间调度算法综述[J]. 计算机集成制造系统,2007,13(1):117-125.

[6] Zhang G, Gao L, Li P. Improved genetic algorithm for the flexible Job-Shop scheduling problem[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2009,45(7):145-151.

[7] 葛凌志. 多品种变批量零件柔性混流制枣运行系统的研究[J]. 机械制造, 2011,49(8):49-51.

[8] Li Z, Xu L. Polychromatic sets and its application in simulating complex objects and systems[J]. Computers and Operations Research, 2003,30(6):851-860.

[9] Xu L, Li Z, Li S. A polychromatic sets approach to conceptual design of machine tools[J]. International Journal of Production Research, 2005,34(12):2 397-2 421.

[10] Xingqin G, Zongbin L, Zhao L. Study on modeling and reasoning technology of design based on chromatic sets [J]. China Mechanical Engineering, 2006, 17(3): 255-259.

[11] 李宗斌, 高新勤, 赵丽萍. 基于多色集合理论的信息建模与优化技术[M]. 北京:科学出版社,2010.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0147-05

基于向量法解决机器人正向运动学教学难题

荆学东

(上海应用技术学院 机械工程学院, 上海 201418)

摘要:为解决机器人正向运动学教学中大学生对位姿矩阵以及刚体变换难以理解的难题,以向量法建立了刚体的位姿矩阵,并以向量法推导了刚体绕空间任意轴线旋转的变换矩阵.以此为基础,证明了矩阵左乘和右乘所对应的不同刚体运动,最终利用矩阵右乘导出了 D-H 变换矩阵,从而建立机器人学正向运动学方程.

关键词:向量; 矩阵; 机器人; 正向运动学; 教学法

中图法分类号:TP24 **文献标识码:** A

To solve the forward kinematics of robotics based on method of vectors

JING Xue-dong

(School of Mechanical Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The configuration matrix of a rigid body relative to a fixed coordinate system has been derived based on the definition of vector; and then, the transformation matrix of a rigid body along an arbitrary axle in space has also been put forward; moreover, the essence of the left-hand and the right-hand multiplications of rigid body transformation with current configuration matrix of a rigid body has also been formulated; and finally the forward kinematic equation of a robot has been successfully presented with the right-hand multiplication of four matrices. These contents are not only inherent of the pre-courses engineering mathematics, but also embody and expand the application of this course, which reveals the important role that the engineering mathematics plays in the whole curricular system of engineering disciplines.

Key words: vector; matrix; robotics; forward kinematics; teaching method

0 引言

在机器人运动学中,刚体运动描述是最基本的内容,而且刚体变换可利用矩阵描述.在先修课程“工程数学”中虽然引入了矩阵理论的基本内容,但学生对矩阵感到抽象,且难以建立矩阵和刚体运动之间的关系.由于目前的教材^[1-5]中对刚体运动的描述是通过四阶矩阵直接引入的,即为描述某一刚

体 O 相对于坐标系 A 的运动,先在该刚体上建立与之固定连接的坐标系 B ,利用坐标系 B 相对于坐标系 A 的位置和姿态矩阵 $\begin{bmatrix} R & p \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 来描述,其中矩阵 $R \in SO(3) = \{a_{3 \times 3}, \det A = 1\}$ 表示刚体的姿态; $p \in R^3$ 表示坐标系 B 的原点在坐标系 A 中的坐标.目前大多数教材在引入该矩阵时并没有讲清其来源,在先修课程中也没有涉及位姿矩阵的相关内

* 收稿日期:2013-05-25

基金项目:上海应用技术学院校级本科重点课程建设项目(1020M120042);研究生课程建设项目(102YM120004)

作者简介:荆学东(1968—),男,安徽颍上人,教授,博士,研究方向:智能仪器仪表技术、微分流形及其在机器人控制中的应用

容,同时一般教材在应用上述矩阵描述刚体运动时,位姿矩阵左乘和右乘的物理意义也没有说明,但在讲述 D-H 变换时却直接应用了矩阵的右乘.本文结合研究成果,基于大学工程数学等先修课程的相关知识,提出完整的方法,帮助学生准确的理解矩阵变换及其应用.

1 基于向量法引入刚体位姿描述矩阵

由于大学生对向量代数相关内容较为熟悉,因此以此为切入点引入刚体变换易于被学生理解.由向量代数可知,三维空间中的向量可以用坐标表示,如空间一点 Q 相对于坐标系 A 原点的位置向量用坐标可表示为 $\overrightarrow{OQ} = (q_{xA}, q_{yA}, q_{zA})^T$,也可用向量表示为 $\overrightarrow{OQ} = (q_{xA}\mathbf{i} + q_{yA}\mathbf{j} + q_{zA}\mathbf{k})$.

如图 1 所示,在刚体 O 上建立一个与之固定的坐标系 B ,则刚体上一点 Q 相对于坐标系 B 的坐标为 $Q_B = q_{xB}\mathbf{i}_B + q_{yB}\mathbf{j}_B + q_{zB}\mathbf{k}_B$,无论刚体 O 如何运动, Q 点相对于坐标系 B 的坐标不变,但它相对于坐标系 A 的坐标 Q_A 却发生变化.

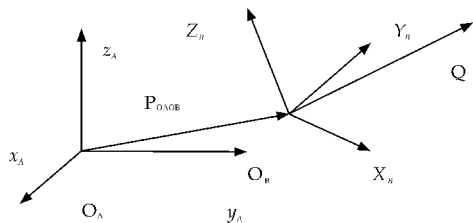


图 1 刚体上点的坐标变换

由图 1 中的向量关系可得点 Q 在坐标系 A 中的坐标为: $Q_A = \overrightarrow{P_{O_A O_B}} + (\overrightarrow{O_B Q})_A$, 其中 $\overrightarrow{P_{O_A O_B}} = (p_x, p_y, p_z)^T$ 已知. 由于同一个坐标系中的向量才能合成, 因此, 关键是如何求 $(\overrightarrow{O_B Q})_A$, 即把向量 $\overrightarrow{O_B Q}$ 转换到坐标系 A 中描述.

若在坐标系 A 上观察刚体 O 的运动, 点 $Q_B = q_{xB}\mathbf{i}_B + q_{yB}\mathbf{j}_B + q_{zB}\mathbf{k}_B$ 中三个基向量 $\mathbf{i}_B, \mathbf{j}_B$ 和 \mathbf{k}_B 在坐标系 A 中发生变化. 设在当前位置 $\mathbf{i}_B, \mathbf{j}_B$ 和 \mathbf{k}_B 在 x_A, y_A 和 z_A 上的投影分别为 $n_x, n_y, n_z; o_x, o_y, o_z$ 和 a_x, a_y, a_z ; ${}^A\mathbf{i}_B = n_x\mathbf{i}_A + n_y\mathbf{j}_A + n_z\mathbf{k}_A, {}^A\mathbf{j}_B = o_x\mathbf{i}_A + o_y\mathbf{j}_A + o_z\mathbf{k}_A, {}^A\mathbf{k}_B = a_x\mathbf{i}_A + a_y\mathbf{j}_A + a_z\mathbf{k}_A$, 则:

$$\begin{aligned} (\overrightarrow{O_B P})_A &= q_{xB} {}^A\mathbf{i}_B + q_{yB} {}^A\mathbf{j}_B + q_{zB} {}^A\mathbf{k}_B = \\ &= (q_{xB}n_x + q_{yB}o_x + q_{zB}a_x)\mathbf{i}_A + \\ &+ (q_{xB}n_y + q_{yB}o_y + q_{zB}a_y)\mathbf{j}_A + \\ &+ (q_{xB}n_z + q_{yB}o_z + q_{zB}a_z)\mathbf{k}_A \end{aligned}$$

根据两个矩阵相乘的运算规则, 上述表达式可

$$\text{写成矩阵的形式: } (\overrightarrow{O_B P})_A = \begin{bmatrix} n_x & o_x & a_x \\ n_y & o_y & a_y \\ n_z & o_z & a_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{xB} \\ q_{yB} \\ q_{zB} \end{bmatrix},$$

则点 Q 在坐标系 A 中的坐标为:

$$Q_A = \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} n_x & o_x & a_x \\ n_y & o_y & a_y \\ n_z & o_z & a_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{xB} \\ q_{yB} \\ q_{zB} \end{bmatrix} \quad (1)$$

为运算方便, 引入齐次坐标: $\bar{Q}_A = (q_{xA}, q_{yA}, q_{zA}, 1)^T, \bar{Q}_B = (q_{xB}, q_{yB}, q_{zB}, 1)^T$, 则:

$$\begin{pmatrix} q_{xA} \\ q_{yA} \\ q_{zA} \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} n_x & o_x & a_x & p_x \\ n_y & o_y & a_y & p_y \\ n_z & o_z & a_z & p_z \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} q_{xB} \\ q_{yB} \\ q_{zB} \\ 1 \end{pmatrix} = {}^A T_B(q_{xB}, q_{yB}, q_{zB}, 1)^T \quad (2)$$

其中 ${}^A T_B = \begin{bmatrix} {}^A R_B & p \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 表示刚体 O 或坐标系 B 相对于坐标系 A 的位姿矩阵.

2 基于向量法导出刚体绕任意轴旋转矩阵

当刚体进行一系列运动时, 最终刚体的位姿矩阵可通过矩阵相乘来获得. 由于一般矩阵相乘不满足交换律, 即刚体变换矩阵左乘和右乘该刚体当前的位姿矩阵所对应的刚体运动不同, 为了说明该问题, 需要利用绕任意轴转动的刚体变换矩阵 $R_k(\theta)$. 一般教材中 $R_k(\theta)$ 直接给出, 且并没有阐明其来源, 但可基于向量法导出该矩阵.

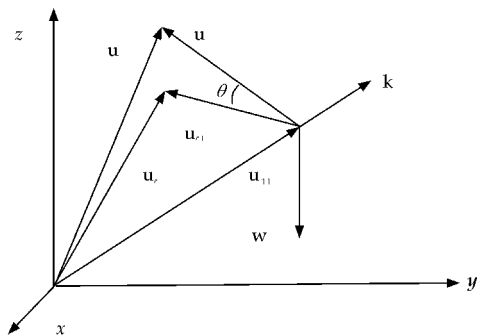


图 2 绕过原点的任意轴旋转的刚体变换

如图 2 所示, 设向量 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)^T$ 为通过坐标原点的向量, 且 $\|\mathbf{k}\| = 1$; \mathbf{u} 为一任意向量, 设该向量绕轴 \mathbf{k} 旋转任意角度 θ 后处于新位置 \mathbf{u}_r . 如图 2 所示, 可将向量 \mathbf{u} 分解为沿旋转轴 \mathbf{k} 方向的分量 \mathbf{u}_{\parallel} 以及垂直于 \mathbf{k} 方向的分量 \mathbf{u}_{\perp} , 即:

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_{\parallel} + \mathbf{u}_{\perp} \quad (3)$$

其中 $\mathbf{u}_{\parallel} = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{k})\mathbf{k}, \mathbf{u}_{\perp} = \mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{k})\mathbf{k}$. 向量 \mathbf{u} 沿轴线 \mathbf{k} 旋转任意角度 θ 到达时 \mathbf{u}_r , 向量 \mathbf{u}_{\parallel} 不变, 但

\mathbf{u}_{\perp} 变为 $\mathbf{u}_{r\perp}$, 因此 $\mathbf{u}_r = \mathbf{u}_{r\perp} + \mathbf{u}_{\parallel}$. 关键是要求出 $\mathbf{u}_{r\perp}$, 为此令 $\mathbf{w} = \mathbf{k} + \mathbf{u}_{\perp} / \|\mathbf{u}_{\perp}\|$, 则向量 $\mathbf{k}, \mathbf{u}_{\perp}$ 和 \mathbf{w} 组成一个局部右手坐标系. $\mathbf{u}_{r\perp}$ 可以分解成 \mathbf{u}_{\perp} 以及 \mathbf{w} 两个方向的分量之和, 即:

$$\mathbf{u}_{r\perp} = \mathbf{u}_{\perp} \cos\theta + \sin\theta \mathbf{k} \times \mathbf{u}_{\perp} \quad (4)$$

由于任何向量都可以用基向量线性表示, 故只要确定坐标系的三个基向量绕 K 轴旋转后的变化, 就能确定其余任意向量 K 轴旋转后的变化. 取基向量 $\mathbf{e}_1 = (1, 0, 0)^T, \mathbf{e}_2 = (0, 1, 0)^T, \mathbf{e}_3 = (0, 0, 1)^T$ 设它们绕向量 \mathbf{k} 旋转后变为 $\mathbf{e}_{1r}, \mathbf{e}_{2r}$ 和 \mathbf{e}_{3r} , 则由式(3)、(4)得:

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_{1r} &= \begin{pmatrix} \cos\theta + k_x^2(1 - \cos\theta) \\ k_x k_y(1 - \cos\theta) + k_z \sin\theta \\ k_x k_z(1 - \cos\theta) - k_y \sin\theta \end{pmatrix} \\ \mathbf{e}_{2r} &= \begin{pmatrix} k_x k_y(1 - \cos\theta) - k_z \sin\theta \\ k_y^2(1 - \cos\theta) + \cos\theta \\ k_y k_z(1 - \cos\theta) + k_x \sin\theta \end{pmatrix} \\ \mathbf{e}_{3r} &= \begin{pmatrix} \cos\theta + k_x^2(1 - \cos\theta) \\ k_x k_y(1 - \cos\theta) + k_z \sin\theta \\ k_x k_z(1 - \cos\theta) - k_y \sin\theta \end{pmatrix} \end{aligned}$$

设任意向量 $\mathbf{u} = (x_0, y_0, z_0)^T$ 绕 K 旋转 θ 后的变为向量 $\mathbf{u}_r = (x_1, y_1, z_1)^T$, 则

$$\begin{aligned} (x_1, y_1, z_1)^T &= R_k(\mathbf{u}) = R_k(x_0 \mathbf{e}_1 + y_0 \mathbf{e}_2 + z_0 \mathbf{e}_3) = \\ &= x_0 R_k(\mathbf{e}_1) + y_0 R_k(\mathbf{e}_2) + z_0 R_k(\mathbf{e}_3) = \\ &= [R_k(\mathbf{e}_1), R_k(\mathbf{e}_2), R_k(\mathbf{e}_3)](x_0, y_0, z_0)^T \end{aligned} \quad (5)$$

将 $\mathbf{e}_{1r} = R_k(\mathbf{e}_1), \mathbf{e}_{2r} = R_k(\mathbf{e}_2)$ 和 $\mathbf{e}_{3r} = R_k(\mathbf{e}_3)$ 代入(5)式可得绕刚体任意轴 K 旋转的变换矩阵为:

$$R_k(\theta) = [R_k(\mathbf{e}_1), R_k(\mathbf{e}_2), R_k(\mathbf{e}_3)] = \begin{bmatrix} k_x k_x v\theta + c\theta & k_x k_y v\theta - k_z s\theta & k_x k_z v\theta + k_y s\theta \\ k_y k_x v\theta + k_z s\theta & k_y k_y v\theta + c\theta & k_y k_z v\theta - k_x s\theta \\ k_x k_z v\theta - k_y s\theta & k_y k_z v\theta + k_x s\theta & k_z k_z v\theta + c\theta \end{bmatrix} \quad (6)$$

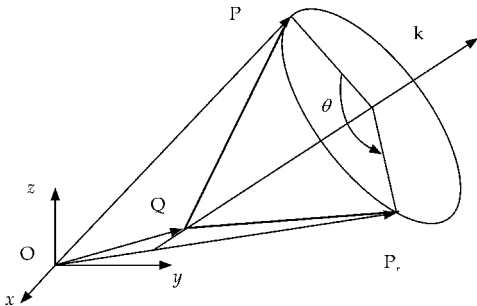


图 3 绕不过原点的任意轴旋转的刚体变换

当向量 \mathbf{k} 不通过原点时, 如图 3 所示. 设 $\mathbf{Q} = (q_x, q_y, q_z)$ 为向量 \mathbf{k} 上的一点, 设刚体上一点

$\mathbf{P}_0(x_0, y_0, z_0)$ 经过绕 \mathbf{k} 旋转 θ 角后位变为 $\mathbf{P}_r = (x_r, y_r, z_r)$. 由图 3 可得向量 $\overrightarrow{\mathbf{OP}} = \overrightarrow{\mathbf{OQ}} + \overrightarrow{\mathbf{QP}}$; $\overrightarrow{\mathbf{OP}}_r = \overrightarrow{\mathbf{OQ}} + \overrightarrow{\mathbf{QP}}_r$, 关键是求出向量 $\overrightarrow{\mathbf{QP}}_r$. 由于向量 $\overrightarrow{\mathbf{QP}}_r$ 是由向量 $\overrightarrow{\mathbf{QP}}$ 绕向量 \mathbf{k} 旋转 θ 产生的, 由式(1)、(5)和(6)可得: $\overrightarrow{\mathbf{OP}}_r = \overrightarrow{\mathbf{OQ}} + R_k(\theta)(\overrightarrow{\mathbf{OP}} - \overrightarrow{\mathbf{OQ}}) = R_k(\theta)\overrightarrow{\mathbf{OP}} + (\mathbf{I} - R_k(\theta))\overrightarrow{\mathbf{OQ}}$, 即:

$$\begin{pmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \end{pmatrix} = R_k(\theta) \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} + (\mathbf{I} - R_k(\theta)) \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} \quad (7)$$

写成齐次坐标为:

$$\begin{pmatrix} x_r \\ y_r \\ z_r \\ 1 \end{pmatrix} = \bar{R}_k(\theta) \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (8)$$

其中

$$\bar{R}_k(\theta) = \begin{bmatrix} R_k(\theta) & (\mathbf{I} - R_k(\theta))\overrightarrow{\mathbf{OQ}} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (9)$$

式(9)为刚体绕经过空间任意点 $\mathbf{Q} = (q_x, q_y, q_z)^T$ 的向量 $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)^T$ 旋转任意角度 θ 的刚体变换矩阵.

3 基于绕任意轴旋转矩阵阐明矩阵左乘和右乘对应的刚体变换差异

如图 3 所示, 刚体 O 与坐标系 B 固连, 设它相

对于坐标系 A 的当前位形为 $T_0 = \begin{bmatrix} R_0 & p_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$. 过空间 \mathbf{Q} 点有一单位向量 \mathbf{k} , 它在坐标系 A 和 B 中的坐标分别为: $\mathbf{k}_A = (k_{xA}, k_{yA}, k_{zA})^T, \mathbf{k}_B = (k_{xB}, k_{yB}, k_{zB})^T$. 若在坐标系 A 上观察, 由式(8)、(9)可得刚体 O 绕 $\mathbf{k}_A = (k_{xA}, k_{yA}, k_{zA})^T$ 旋转 θ 后坐标系相对于坐标系 A 的位姿为:

$$T_1 = \bar{R}_{kA}(\theta) T_0 = \begin{bmatrix} R_{kA}(\theta) & (\mathbf{I} - R_{kA}(\theta))\overrightarrow{\mathbf{O}_A \mathbf{Q}_A} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_0 & P_0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

若在坐标系 B 上观察, 刚体 O 绕 $\mathbf{k}_B = (k_{xB}, k_{yB}, k_{zB})^T$ 旋转 θ 后其坐标系相对于坐标系 B 由初始 B_0 变换到 B_1 , 由(8)、(9)式可得坐标系 B_1 相对于 B_0 的位姿为:

$$\bar{R}_{kB}(\theta) = \begin{bmatrix} R_{kB}(\theta) & (\mathbf{I} - R_{kB}(\theta))\overrightarrow{\mathbf{O}_B \mathbf{Q}_B} \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \text{ 由于坐}$$

标系 B_0 相对于坐标系 A 的位姿为 T_0 , 故坐标系 B_1 相对于坐标系 A 的位姿为:

$$T'_1 = T_0 \bar{R}_{kB}(\theta) =$$

$$T_0 \begin{bmatrix} R_{kB}(\theta) & (I - R_{kB}(\theta)) \overrightarrow{O_B Q_B} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (11)$$

因为(10)和(11)描述的是同一个刚体运动,而且已换算到同一个坐标系 A 中描述,因此:

$$T_1 = \bar{R}_{kA}(\theta) T_0 = T'_1 = T_0 \bar{R}_{kB}(\theta) \quad (12)$$

在刚体 O 上建立与其固定相连的坐标系 B,设坐标系 B 相对于坐标系 A 的初始位姿矩阵为 T_0 . 刚体 O 绕空间某一轴线 K 运动,其位姿相对于坐标系 A 的变化可以通过矩阵相乘描述. 当向量 \mathbf{K} 在坐标系 A 中描述时,应该用 $\bar{R}_{kA}(\theta)$ 左乘 T_0 ,即 $T_1 = RT_0$,从而获得刚体运动后相对于坐标系 A 的位姿;当向量 \mathbf{K} 在坐标系 B 中描述时,应该用 $\bar{R}_{kB}(\theta)$ 右乘 T_0 ,即 $T_1 = T_0 \bar{R}_{kB}(\theta)$,从而获得刚体运动后相对于坐标系 A 的位姿. 即矩阵左乘描述的是与刚体绕坐标系 A 中轴线运动所对应的刚体变换;矩阵右乘描述的是刚体绕坐标系 B(当前坐标系)中轴线运动所对应的刚体变换.

4 基于矩阵右乘导出 D-H 变换并建立机器人正向运动学方程

机器人正向运动学方程可基于 D-H 变换求得^[1-10],但基于 2-4 节的方法可自然导出 D-H 变换矩阵. 如图 4 所示,机器人相邻两个连杆 $i-1$ 及连杆 i 的坐标系建立在上关节,设连杆 $i-1$ 的长度为 $a_{(i-1)}$,即关节轴线 $i-1$ 和关节轴线 i 的公法线长度;连杆 $i-1$ 的扭角 $\alpha_{(i-1)}$,即关节轴线 $i-1$ 和关节轴线 i 的夹角,指向为从轴线 $i-1$ 到轴线 i ;连杆 i 相对于连杆 $i-1$ 的偏置 d_i ,即关节 i 上的两条公法线 i 与 $i-1$ 之间的距离;关节角 θ_i ,即连杆 i 相对于连杆 $i-1$ 绕轴线 i 的转角.

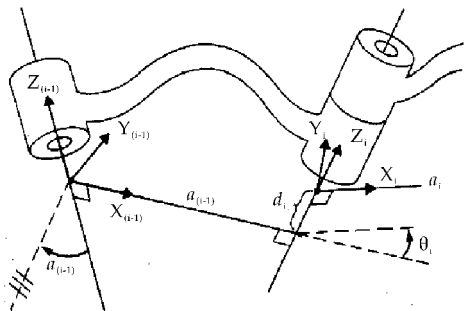


图 4 相邻两个连杆的坐标变换

若求坐标系 i 相对于坐标系 $i-1$ 的位姿,只需把坐标系 $i-1$ 通过一系列变换后与坐标系 i 重合即可. 为此可通过四个刚体运动实现: (1) 将坐标系 $i-1$ 绕自身轴线 x_{i-1} 旋转角度 $\alpha_{(i-1)}$ 以使轴线 $z_{(i-1)}$ 与轴线 z_i 同向; (2) 再将上述变换后的坐标系

$i-1$ 沿着其当前轴线 x_{i-1} 平移距离 $a_{(i-1)}$; (3) 再将变换后的坐标系 $i-1$ 沿其当前轴线 z_i 旋转角度 θ_i ; (4) 最后将上述变换后的坐标系 $i-1$ 沿当前轴线 z_i 平移距离 d_i .

上述刚体运动都可看成是分别沿当前坐标系的运动,因而可以通过矩阵右乘来描述,故按照上述运动顺序利用式(11)可得:

$${}^{i-1}_i T = \text{Rot}(X, \alpha_{i-1}) \text{Trans}(X, a_{i-1}) \text{Rot}(Z, \theta_i) \text{Trans}(Z, d_i) =$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha_{i-1} & -\sin \alpha_{i-1} & 0 \\ 0 & \sin \alpha_{i-1} & \cos \alpha_{i-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & a_{i-1} \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times$$

$$\begin{bmatrix} \cos \theta_i & -\sin \theta_i & 0 & 0 \\ \sin \theta_i & \cos \theta_i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & d_i \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} =$$

$$\begin{bmatrix} R & p \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (13)$$

其中:

$$R = \begin{pmatrix} a_{i-1} \\ -\sin \alpha_{i-1} d_i \\ \cos \alpha_{i-1} d_i \end{pmatrix}$$

$$R = \begin{bmatrix} \cos \theta_i & -\sin \theta_i & -\sin \theta_i \\ \sin \theta_i \cos \alpha_{i-1} & \cos \theta_i \cos \alpha_{i-1} & \cos \theta_i \cos \alpha_{i-1} \\ \sin \theta_i \sin \alpha_{i-1} & \sin \theta_i \sin \alpha_{i-1} & \cos \alpha_{i-1} \end{bmatrix}$$

对于由 n 个关节串联的机器人,其正向运动学方程为 ${}^{i-1}_i T$ 的组合,即:

$${}^0_n T = {}^0_1 T \cdot {}^1_2 T \cdots {}^{i-1}_i T \cdots {}^{n-1}_n T \quad (14)$$

5 结论

在教授机器人正向运动学时可先基于向量法导出刚体位姿矩阵,以此为基础,再基于向量法导出绕任意轴旋转的刚体变换矩阵,之后证明并阐述矩阵左乘和右乘对应的刚体变换差异,最后基于矩阵右乘导出 D-H 变换矩阵. 实践证明,在机器人正向运动学教学中,采用这样的方法和授课顺序向上承接了大学工程数学中的相关内容,帮助学生建立其机器人课程和先修课程之间的联系;向下可帮助师生解决机器人正向运动学教学的难题,体现了工程数学在解决工程问题中的拓展和应用.

参考文献

mathematical introduction to robotic manipulator[M].
USA:CRC Press,1994.

[2] John J. Craig. Introduction to robotics:mechanics and control[M]. UK:Person Educaiotn,Inc. Published as Prentice Hall,2005.

[3] 熊有伦. 机器人技术基础[M]. 武汉:华中科技大学出版社,2004.

[4] 宋伟刚. 机器人学:运动学、动力学与控制[M]. 北京:科学出版社,2007.

[5] 孙树栋. 工业机器人技术基础[M]. 西安:西北工业大学出版社,2006.

[6] 郭洪红. 工业机器人技术[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,2012.

[7] 孟庆鑫. 机器人技术基础[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2006.

[8] 谢存禧,张 铁. 机器人技术及其应用[M]. 北京:机械工业出版社,2012.

[9] 陈 恳,杨向东,刘 莉. 机器人技术与应用[M]. 北京:清华大学出版社,2006.

[10] 蔡自兴. 机器人原理及应用[M]. 湖南:中南工业大学出版社,1988.

(上接第 133 页)

账号和手机号码绑定,对用户身份进行加密和认证,开展更加有效、安全、实用的手机支付业务.

3.5 为读者提供随身的多媒体服务

尽管 3G 时代存在图书馆与移动终端的结合服务,但是由于 3G 网络的速率问题只能提供一些短信提醒服务,并且其用户体验也不理想,而 4G 时代到来,手机的上网速度堪比家庭宽带,读者随时随地都可以拿起手机或者其他终端设备读取图书馆所提供的视频、音频等多媒体资源,良好的用户体验与便利性是 3G 时代移动终端与家庭宽带无法比拟的.

4 结束语

加强 TD-LTE 技术和智能手机在图书馆的应用,这种新的服务模式将在未来的数字图书馆工作中发挥积极的作用. 4G 网络良好的数据承载性和可扩展性,使得丰富的图书馆资源可以通过手机更加快速的传递到读者手中.

TD-LTE 无线技术是通讯技术发展的一个新的里程碑,与此同时图书馆也即将开始由传统图书馆向数字图书馆的转变. 将 TD-LTE 无线技术应用于图书馆,一方面可以为读者提供更好的服务,另外也是建设高智能化图书馆、培养高素质图书管理人才的一个重要途径.

高校图书馆应当抓住 TD-LTE 高速发展的历史契机,将图书馆服务从馆内走到馆外,从固定网络走向移动互联网,将每一部移动上网终端都变为图书馆的服务终端,变为图书馆的服务窗口,让读者随时随地享受到图书馆优质高效的服务,让读者不管身处何地,都能像在图书馆里一样浏览和查询图书信息,让图书馆服务真正走到所有读者的身边,这个将是未来图书馆,特别是数字图书馆的一个发展趋势^[6].

参考文献

[1] 王晓军,李 杨,李铁男. 3G 环境下移动图书馆信息服务模式研究[J]. 黑龙江教育学院学报,2012,31(7):190-193.

[2] 陆 康,刘 慧,王圣元. 基于 3G 无线网络时代手机图书馆的前景与发展[J]. 农业图书情报学刊,2012,29(7):177-179.

[3] 徐文贤,张文兵. 3G 时代的数字图书馆移动信息服务方式研究[J]. 高校图书馆工作,2011,31(5):100-112.

[4] 李 灿. 3G 业务在移动图书馆的应用探讨[J]. 情报探索,2011,25(1):110-112.

[5] 郭 佳. 3G 通信技术在构建移动图书馆中的作用[J]. 科技创新导报,2010,8(24):217-219.

[6] 孙 萍. 基于移动终端的图书馆服务技术研究[J]. 现代情报,2009,30(12):133-135.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0152-05

三个立方幂等矩阵的线性组合的相关性质

张绪绪

(陕西工业职业技术学院 基础部, 陕西 咸阳 712000)

摘 要:在线性代数中,矩阵是研究问题的重要工具,而研究幂等矩阵和立方幂等矩阵的线性组合在矩阵理论和统计学中具有很强的理论和实际意义,所以幂等矩阵及立方幂等矩阵线性组合的相关性质的研究成了一个比较活跃的领域.近几年相关问题引起了许多学者的关注,并且得到了许多结果.本文在前人研究的基础上给出了三个立方幂等矩阵线性组合也是立方幂等阵的一些充分必要条件.

关键词:立方幂等矩阵;线性组合;保立方幂等性

中图法分类号:O151.21 **文献标识码:**A

Three cubic idempotent matrices of the linear combination of the related properties

ZHANG Xu-xu

(Basic Department, Shaanxi Polytechnic Institute, Xianyang 712000, China)

Abstract: The matrix was an important tool in the research linear of algebra issues. Idempotent matrices and the linear combination of cubic idempotent matrices was important theoretical and practical significance in matrix theory and linear statistical. Therefore, this had become a comparative active research field. In recent years it caused many scholars' attention, and got a lot of results. Some necessary and sufficient conditions for linear combination of cubic idempotent matrices be also cubic idempotent matrices was given in this paper.

Key words: cubic idempotent matrices; the linear combination; preseving cubic idempotent

0 引言

幂等矩阵在矩阵理论和统计学中具有重要的应用,诸如文献[1,2]. 近几年立方幂等矩阵线性组合的相关性质也引起了许多学者的重视和研究,并得到了相应的结论. 文献[3]给出了两个可交换的立方幂等矩阵的线性组合是立方幂等矩阵的充分必要条件,本文在文献[4-10]研究结果的基础上,通过向量空间向量组的秩,研究了三个非零的两两可交换的 $n \times n$ 立方幂等矩阵 P_1, P_2, P_3 的线性组合是立方幂等矩阵的等价条件.

1 预备知识

定义 1^[4] 任意矩阵 $A \in C_{n \times n}$, 如果 $A^3 = A$, 则 A 称是立方幂等矩阵.

定义 2^[5] 矩阵 $A, B \in C_{n \times n}$, 如果 $AB = BA$, 则称矩阵 AB 是可交换的.

* 收稿日期:2013-05-18

基金项目:陕西省教育厅科研计划项目(09JK336);陕西工业职业技术学院院级自选科研项目(ZK12-26)

作者简介:张绪绪(1963—),男,陕西合阳人,副教授,研究方向:矩阵论

2 重要结论

设 $r = \text{秩}(P_1, P_2, P_3)$, 对于 $P = \sum_{i=1}^3 c_i P_i$ 还是立方幂等矩阵分 $r = 1, 2, 3$ 三种情况进行讨论.

定理 1 设 $P_1, P_2, P_3 \in C_{n \times n}$ 是三个非零立方幂等矩阵, 令 $P = \sum_{i=1}^3 c_i P_i$, 其中 $c_1, c_2, c_3 \in C/\{0\}$, $r = 1$, 即 P_1, P_2, P_3 , 中任一个是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组, 不妨设 P_1 是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组, 即 $P_2 = aP_1, P_3 = bP_1, a, b \in C$, 则 $P^3 = P$ 当且仅当下列情况之一:

- (1) $c_1 + c_2 + c_3 = \pm 1$;
- (2) $c_1 + c_2 - c_3 = \pm 1$;
- (3) $c_1 - c_2 + c_3 = \pm 1$;
- (4) $c_1 - c_2 - c_3 = \pm 1$.

证明: 必要性显然. 下证充分性.

因为 $P_2 = aP_1, P_3 = bP_1, a, b \in C$, 所以 $a = \pm 1, b = \pm 1$,

$$P = (c_1 \quad c_2 \quad c_3) \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = (c_1 \quad c_2 \quad c_3) \begin{pmatrix} P_1 \\ aP_1 \\ bP_1 \end{pmatrix} = c_1 P_1 + c_2 a P_1 + c_3 b P_1 = (c_1 + c_2 a + c_3 b) P_1$$

又因为 $P^3 = P, P_1^3 = P_1$, 故

$$(c_1 + ac_2 + bc_3)^3 P_1^3 = (c_1 + ac_2 + bc_3) P_1,$$

$$(c_1 + ac_2 + bc_3)^3 = (c_1 + ac_2 + bc_3)$$

则 $c_1 + ac_2 + bc_3 = \pm 1$.

若 $(a \ b) = (1 \ 1)$, 则 $c_1 + c_2 + c_3 = \pm 1$;

若 $(a \ b) = (1 \ -1)$, 则 $c_1 + c_2 - c_3 = \pm 1$;

若 $(a \ b) = (-1 \ 1)$, 则 $c_1 - c_2 + c_3 = \pm 1$;

若 $(a \ b) = (-1 \ -1)$, 则 $c_1 - c_2 - c_3 = \pm 1$. 证毕.

在下述推论中 $\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & a & b \end{pmatrix}$ 表示 c_1, c_2, c_3 的系数是 $1, a, b$.

推论 1 设 $P_1, P_2, P_3 \in C_{n \times n}$ 是三个非零立方幂等矩阵, 令 $P = \sum_{i=1}^3 c_i P_i$, 其中 $c_1, c_2, c_3 \in C/\{0\}$, 则有下列结论:

(1) 若 P_1 是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组, 即 $P_2 = aP_1, P_3 = bP_1, a, b \in C$, 则 $P^3 = P$ 当且仅当

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & a & b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & a & b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & a & b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

(2) 若 P_2 是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组, 即 $P_1 = aP_2, P_3 = bP_2, a, b \in C$, 则 $P^3 = P$ 当且仅当

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a & 1 & b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a & 1 & b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a & 1 & b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

(3) 若 P_3 是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组, 即 $P_1 = aP_3, P_2 = bP_3, a, b \in C$, 则 $P^3 = P$ 当且仅当

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a & b & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a & b & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ a & b & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

定理 2 设 $P_1, P_2, P_3 \in C_{n \times n}$ 是三个非零立方幂等矩阵, 令 $P = \sum_{i=1}^3 c_i P_i$, 其中 $c_1, c_2, c_3 \in C/\{0\}$, 且 $r = 2$, 即 $\{P_1, P_2\}$ 或 $\{P_1, P_3\}$ 或 $\{P_2, P_3\}$ 是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组, 此处不妨设 $\{P_1, P_2\}$ 是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组, 即 $P_3 = aP_1 + bP_2$, 则 $P^3 = P$ 当且仅当:

(1) $c_1 + c_3 a = 1, c_2 + c_3 b = -1$ 或 $c_1 + c_3 a = -1, c_2 + c_3 b = 1$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_1 P_2^2$.

(2) $c_1 + c_3 a = 1, c_2 + c_3 b = -2$ 或 $c_1 + c_3 a = -1, c_2 + c_3 b = 2$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_2 = P_1 P_2^2$.

(3) $c_1 + c_3 a = 2, c_2 + c_3 b = -1$ 或 $c_1 + c_3 a = 2, c_2 + c_3 b = 1$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_1 = P_1 P_2^2$.

(4) $c_1 + c_3 a = 1, c_2 + c_3 b = 1$ 或 $c_1 + c_3 a = -1, c_2 + c_3 b = -1$, 其中 $P_1^2 P_2 = -P_1 P_2^2$.

(5) $c_1 + c_3 a = 1, c_2 + c_3 b = 2$ 或 $c_1 + c_3 a = -1, c_2 + c_3 b = -2$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_2 = -P_1 P_2^2$.

(6) $c_1 + c_3 a = 2, c_2 + c_3 b = 1$ 或 $c_1 + c_3 a = -2, c_2 + c_3 b = -1$, 其中 $P_1^2 P_2 = -P_1 = -P_1 P_2^2$.

证明: 因为 $P_3 = aP_1 + bP_2$, 则

$$P = (c_1 \quad c_2 \quad c_3) \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} =$$

$$(c_1 + c_3a \quad c_2 + c_3b) \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix}$$

由文献[6]推论2可知上述定理成立.

推论2 设非零矩阵 $P_1P_2P_3 \in C_{n \times n}$, 满足 P_i^3

$= P_i, i=1,2,3$, 令 $p = \sum_{i=1}^3 c_i P_i$, 其中 $c_1c_2c_3 \in$

$C/\{0\}$, 若 $\{P_1P_2\}$ 是向量组 $\{P_1P_2P_3\}$ 的极大线性无关组, 且设 $P_3 = aP_1$, 则 $P^3 = P$ 充要条件是

$$(1) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = P_1P_2^2.$$

$$(2) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = P_1P_2^2.$$

$$(3) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = P_1P_2^2.$$

$$(4) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = -P_1P_2^2.$$

$$(5) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -2 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = -P_1P_2^2.$$

$$(6) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = -P_1P_2^2.$$

此处对于 $\{P_1P_3\}, \{P_2P_3\}$ 分别是向量组 $\{P_1P_2P_3\}$ 的极大线性无关组的情况不做讨论.

推论3 设非零矩阵 $P_1P_2P_3 \in C_{n \times n}$, 满足 P_i^3

$= P_i, i=1,2,3$, 令 $p = \sum_{i=1}^3 c_i P_i$, 其中 $c_1c_2c_3 \in$

$C/\{0\}$, 若 $\{P_1P_2\}$ 是向量组 $\{P_1P_2P_3\}$ 的极大线性无关组, 且设 $P_3 = aP_2$, 则 $P^3 = P$ 充要条件是

$$(1) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = P_1P_2^2.$$

$$(2) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = P_1P_2^2.$$

$$(3) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = P_1P_2^2.$$

$$(4) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = -P_1P_2^2.$$

$$(5) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = P_2 = -P_1P_2^2.$$

$$(6) \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 & 2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \text{ 或}$$

$$\begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 \\ 1 & 1 & a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 1 & -2 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}, P_1^2P_2 = -P_1 = -P_1P_2^2.$$

此处对于 $\{P_1P_3\}, \{P_2P_3\}$ 分别是向量组 $\{P_1, P_2, P_3\}$ 的极大线性无关组的情况也不做讨论.

以上推论是定理2的特殊情况, 故均可有定理2得出, 在这里就不作证明.

定理3 设非零矩阵 $P_1P_2P_3 \in C_{n \times n}$, 满足 $P_i \neq \pm P_j (i \neq j, i, j=1,2,3), P_1P_2P_3=0$ 且 $r=3, P$

令 P_1, P_2, P_3 是的线性组合, 即 $P = \sum_{i=1}^3 c_i P_i, P_i^2P_j = P_iP_j^2$ 且则矩 P 阵充要条件是立方幂等矩阵的充要条件是

$$(1) (c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad 1 \quad 1)$$

$$(2) (c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad -1 \quad -1)$$

证明:(1)必要性

因为矩阵 P 是立方幂等矩阵,所以

$$\begin{aligned} P^3 &= (c_1 P_1 + c_2 P_2 + c_3 P_3)^3 \\ &= c_1 P + c_2 P + c_3 P \end{aligned} \quad (1)$$

又 $P_i P_j = P_j P_i, P_1 P_2 P_3 = 0$, 所以(1)等价于

$$\begin{aligned} & (c_1^3 - c_1 \quad c_2^3 - c_2 \quad c_3^3 - c_3) \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} + \\ & 3(c_1^2 c_2 \quad c_1^2 c_3 \quad c_2^2 c_3) \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1^2 P_3 \\ P_2^2 P_3 \end{pmatrix} + \\ & 3(c_1 c_2^2 \quad c_1 c_3^2 \quad c_2 c_3^2) \begin{pmatrix} P_2 P_2^2 \\ P_1 P_3^2 \\ P_2 P_3^2 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

由 $P_i^2 P_j = P_i P_j^2 (i \neq j, i, j = 1, 2, 3)$ 可得

$$\begin{aligned} & (c_1^3 - c_1 \quad c_2^3 - c_2 \quad c_3^3 - c_3) \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} + \\ & 3(c_1^2 c_2 + c_1 c_2^2 \quad c_1^2 c_3 + c_1 c_3^2 \quad c_2^2 c_3 + c_2 c_3^2) \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1^2 P_3 \\ P_2^2 P_3 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned}$$

因为 $P_i (i=1, 2, 3)$ 是非零矩阵, $c_i (i=1, 2, 3)$ 是非零复数, 所以 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad 1 \quad 1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad -1 \quad -1)$.

(2)充分性

因为 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad 1 \quad 1)$, 所以

$$\begin{aligned} P^3 &= (P_1 + P_2 + P_3)^3 = (1 \quad 1 \quad 1) \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} + \\ & 3(1 \quad 1 \quad 1) \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1 P_3^2 \\ P_2 P_3^2 \end{pmatrix} + 3(1 \quad 1 \quad 1) \begin{pmatrix} P_1 P_2^2 \\ P_1 P_3^2 \\ P_2 P_3^2 \end{pmatrix} + \\ & 6P_1 P_2 P_3, \\ & (c_1^3 - c_1 \quad 1 \quad 1) \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} + 3(c_1^2 \quad c_1^2 \quad 1) \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1^2 P_3 \\ P_2^2 P_3 \end{pmatrix} + \\ & 3(c_1 \quad c_1 \quad 1) \begin{pmatrix} P_2 P_2^2 \\ P_1 P_3^2 \\ P_2 P_3^2 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned}$$

当 $P_i P_j = P_j P_i, P_1 P_2 P_3 = 0$ 时, $P^3 = P_1 + P_2 + P_3 = P$. 同理可证(2)的充分性.

定理4 设 $P = \sum_{i=1}^3 c_i P_i$, 若 $P_1 P_2 P_3 \in C_{n \times n}$ 是

两两可交换的非零立方幂等矩阵, 且 $c_1 c_2 c_3 \in C/\{0\}$, 则矩阵 $P^3 = P$ 的充要条件是

- (1) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad -1 \quad -1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad 1 \quad 1)$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_1 P_2^2, P_1^2 P_3 = P_1 P_3^2, P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$.
- (2) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad -1 \quad 1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad 1 \quad -1)$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_1 P_2^2, P_1^2 P_3 = -P_1 P_3^2, P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$.
- (3) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad 1 \quad -1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad -1 \quad 1)$, 其中 $P_1^2 P_2 = -P_1 P_2^2, P_1^2 P_3 = P_1 P_3^2, P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$.
- (4) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-5 \quad 1 \quad 1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (5 \quad -1 \quad -1)$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_1 = P_1 P_2^2, P_1^2 P_3 = P_1 = P_1 P_3^2, P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$.
- (5) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad -5 \quad 1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad 5 \quad -1)$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_2 = P_1 P_2^2, P_2^2 P_3 = P_2 = P_2 P_3^2, P_1^2 P_3 = -P_1 P_3^2$.
- (6) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad 1 \quad -5)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad -1 \quad 5)$, 其中 $P_1^2 P_3 = P_3 = P_1 P_3^2, P_2^2 P_3 = P_2 = P_2 P_3^2, P_1^2 P_2 = -P_1 P_2^2$.
- (7) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-5 \quad -1 \quad 1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (5 \quad 1 \quad -1)$, 其中 $P_1 P_2^2 = P_1 = -P_1^2 P_2, P_1^2 P_3 = P_1 = P_1 P_3^2, P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$.
- (8) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad 5 \quad -1)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad -5 \quad 1)$, 其中 $P_1^2 P_2 = P_2 = -P_1 P_2^2, P_2^2 P_3 = P_2 = P_2 P_3^2, P_1^2 P_3 = P_1 P_3^2$.
- (9) $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (1 \quad -1 \quad -5)$ 或 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-1 \quad 1 \quad 5)$, 其中 $P_1^2 P_3 = P_3 = P_1 P_3^2, P_2^2 P_3 = P_3 = -P_2 P_3^2, P_1^2 P_2 = P_1 P_2^2$.

证明:由(2)减(2) $\times P_1^2$ 得

$$\begin{aligned} & (c_2^3 - c_2 \quad c_3^3 - c_3) \begin{pmatrix} P_2 - P_2 P_1^2 \\ P_3 - P_3 P_1^2 \end{pmatrix} + \\ & 3(c_2^2 c_3 \quad c_2 c_3^2) \begin{pmatrix} P_2^2 P_3 \\ P_2 P_3^2 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

由(2)减(2) $\times P_2^2$ 得

$$\begin{aligned} & (c_1^3 - c_1 \quad c_3^3 - c_3) \begin{pmatrix} P_1 - P_1 P_2^2 \\ P_3 - P_3 P_2^2 \end{pmatrix} + \\ & 3(c_1^2 c_3 \quad c_1 c_3^2) \begin{pmatrix} P_1^2 P_3 \\ P_1 P_3^2 \end{pmatrix} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

由 (2) 减 (2) $\times P_3^2$ 得

$$\begin{pmatrix} c_1^3 - c_1 & c_2^3 - c_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 - P_1 P_3^2 \\ P_2 - P_2 P_3^2 \end{pmatrix} + 3(c_1^2 c_2 \quad c_1 c_2^2) \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1 P_2^2 \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

(I) 当 $P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$ 时, (3) 式成立的条件是 $c_2 = c_3 = 1$ 或 $c_2 = c_3 = -1$. 把 $c_2 = c_3 = 1$ 代入 (2) 式得

$$(c_1^3 - c_1)P_1 + 3c_1^2 \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1^2 P_3 \end{pmatrix} + 3c_1 \begin{pmatrix} P_1 P_2^2 \\ P_1 P_3^2 \end{pmatrix} = 0,$$

该式成立的充要条件是 $c_1 = -1, c_2 = c_3 = 1$ 且 $P_1^2 P_2 = P_1 P_2^2, P_1^2 P_3 = P_1 P_3^2$. 同理, $c_2 = c_3 = -1$ 把代入可得 (2) 式成立的充要条件是 $c_1 = 1, c_2 = c_3 = -1$, 且 $P_1^2 P_2 = P_1 P_2^2, P_1^2 P_3 = P_1 P_3^2$.

于是结论 (1) 成立, 同理可证结论 (2)、(3) 成立.

(II) 若 $P_1^2 P_2 = P_1 P_2^2, P_1^2 P_3 = P_1 P_3^2, c_1 \neq \pm 1$, 则 (4) 式和 (5) 式可化为:

$(c_3^3 - c_3)(P_3 - P_1^2 P_3) = 0$ 和 $(c_2^3 - c_2)(P_2 - P_2^2 P_3) = 0$, 所以 $c_3 = 1$ 或 $c_3 = -1, c_2 = 1$ 或 $c_2 = -1$. 把 $c_3 = 1, c_2 = 1$ 代入 (2) 式可得

$$\begin{pmatrix} c_1^3 - c_1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} + 3(c_1^2 \quad c_1^2 \quad 1) \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1^2 P_3 \\ P_2^2 P_3 \end{pmatrix} + 3(c_1 \quad c_1 \quad 1) \begin{pmatrix} P_2 P_2^2 \\ P_1 P_3^2 \\ P_2 P_3^2 \end{pmatrix} = 0$$

该式成立的充要条件是且 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-5 \quad 1 \quad 1)$ 且 $P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$. 同理把 $c_3 = -1, c_2 = -1$ 代入 (2) 式可得 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-5 \quad -1 \quad -1)$ 且 $P_2^2 P_3 = -P_2 P_3^2$.

所以结论 (4) 成立, 同理可证结论 (5) (6) 成立.

(III) 若 $P_1 P_2^2 = P_1 = -P_1^2 P_2, P_1^2 P_3 = P_1 = P_1 P_3^2, c_1 \neq \pm 1$, 且 (4) 式和 (5) 式可化为 $(c_3^3 - c_3)(P_3 - P_1^2 P_3) = 0$ 和 $(c_2^3 - c_2)(P_2 - P_2^2 P_3) =$

0, 所以 $c_3 = 1$ 或 $c_3 = -1, c_2 = 1$ 或 $c_2 = -1$, 把 $c_3 = 1, c_2 = -1$ 代入 (2) 式可得

$$\begin{pmatrix} c_1^3 - c_1 \end{pmatrix} P_1 + 3 \begin{pmatrix} -c_1^2 & c_1^2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1^2 P_2 \\ P_1^2 P_3 \\ P_2^2 P_3 \end{pmatrix} + 3(c_1 \quad c_1 \quad -1) \begin{pmatrix} P_1 P_2^2 \\ P_1 P_3^2 \\ P_2 P_3^2 \end{pmatrix} = 0$$

该式成立的充要条件是 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (-5 \quad -1 \quad 1)$ 且 $P_2^2 P_3 = P_2 P_3^2$. 把 $c_3 = -1, c_2 = 1$ 代入可得 (2) 式成立的充要条件是 $(c_1 \quad c_2 \quad c_3) = (5 \quad 1 \quad -1)$ 且 $P_2^2 P_3 = P_2 P_3^2$.

于是结论 (7) 成立, 同理可证结论 (8)、(9) 成立.

参考文献

- [1] J. K. Baksalary, O. M. Baksalary, Styan GPH. Idempotency of linear combination of an idempotent matrices and a tripotent matrix[J]. Linear Algebra Appl, 2002, 354: 21-34.
- [2] Puh. K, Yao X Y, Deng C Y. Invertibility of linear combination of two idempotent matrices[J]. Proceeding of the American Mathematical Society, 2005, 133: 1 451-1 457.
- [3] J. K. Baksalary, O. M. Baksalary. Idempotency of linear combination of two idempotent matrices[J]. Linear Algebra Appl, 2004, 388: 45-51.
- [4] 王秀芳. 幂等矩阵性质的研究[J]. 连云港师范高等专科学校学报, 2007, 21(3): 84.
- [5] 杨凯凡. 三次幂等矩阵的线性组合的三次幂等性[J]. 喀什师范学院学报, 2009, 30(3): 9-12.
- [6] 卜长江, 李娜. 矩阵线性组合幂等性及立方幂等性的一些结论[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2009, 30(12): 1 458-1 460.
- [7] 曹重光. 线性代数[M]. 呼和浩特: 内蒙古出版社, 1999.
- [8] 杨克勋, 包学游. 矩阵分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1988.
- [9] 戴华. 矩阵论[M]. 北京: 北京科技出版社, 2001.
- [10] 陈大新. 矩阵理论[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1991.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0157-06

基于楔形基函数的点插值法

童小红, 胡 钢
(西安理工大学 理学院, 陕西 西安 710054)

摘 要:基于楔形基函数和点插值法,提出了一种新的求解热传导方程的无网格法.给出了求解热传导方程的显格式及数值解的存在惟一性定理.通过数值结果表明该算法切实可行,并达到满意的收敛效果.该方法是一种真正的无网格法.
关键词:楔形基函数;点插值法;热传导方程
中图法分类号:O225 **文献标识码:**A

Point interpolation method based on ridge basis function

TONG Xiao-hong, HU Gang
(School of Sciences, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract:A new meshless method for heat conduction equations is developed, which is based on point interpolation method and ridge basis function. The explicit scheme of the given equation is proposed and the existence and uniqueness of the solution to the method is proved. According to numerical example and analysis, it is seen that the method in this paper is feasible, and can achieve satisfactory results. This method is a truly meshless technique without mesh discretization.
Key words:ridge basis function; point interpolation method; heat conduction equations

0 引言

目前,无网格算法求解偏微分方程数值解是近年来迅速兴起的一种新型的、高效的数值方法^[1-7].无网格算法中,相对于径向基函数研究,楔形基函数无论在理论研究方面还是实际应用方面都非常少^[8-10].
文献[11]讨论了二维空间中楔形基函数插值问题的可解性,构造允许向量并且利用 Kriging 泛函的性质给出插值问题的误差估计.文献[12]构造了基于楔形基函数的加权最小二乘无网格方法,并应用于弹性静力学问题.最近,文献[13]讨论楔形基的配点无网格法,并给出了数值解的存在惟一性.文献[14,15]分别将楔形基函数无网格法应用于求解对流扩散方程.但在现有的文献中,基于楔形基函数的点插值方法还没有相关研究.考虑到点插值法在计算方面具有简单实用的特点,并针对热传导问题,本文提出了一种新的无网格方法—楔形基点插值法.通过数值算例验证该算法切实可行,

* 收稿日期:2013-04-16
基金项目:国家自然科学基金项目(50879069);陕西省科技厅自然科学基金项目(2012JM1008);陕西省教育厅科研计划项目(2013JK1029)
作者简介:童小红(1971—),男,陕西耀州人,讲师,硕士,研究方向:计算机图形学、偏微分方程数值解

而且能够达到满意的收敛效果。

1 楔形基点插值无网格法

考虑热传导方程的边值问题：

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - k \nabla^2 u = f, \mathbf{x} \in \Omega, t > 0, \\ u(\mathbf{x}, t) = g, \mathbf{x} \in \partial\Omega, t > 0 \end{cases} \quad (1)$$

其中 $\mathbf{x} = (x, y)^T, \Omega$ 是有界矩形区域,光滑边界 $\partial\Omega, \nabla^2$ 为 Laplace 算子, k 为常数。

1.1 楔形基函数近似

定理 1^[1] 如果 $\varphi(\cdot)$ 不是多项式,则楔形基 $\{\varphi(\mathbf{c}^T \mathbf{x} + d)\}$ 可以逼近几乎所有的函数。

由定理 1, 设 $u(\mathbf{x}, t^n)$ 的近似值 $\bar{u}(\mathbf{x}, t^n)$ 可表示为：

$$\bar{u}(\mathbf{x}, t^n) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \varphi_i(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^n \bar{\lambda}_j P_j(\mathbf{x}) = \Phi^T(\mathbf{x}) \lambda + P^T(\mathbf{x}) \bar{\lambda} \quad (2)$$

其中, $\varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_{s=1}^m \varphi(\mathbf{a}_s \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_i)), \varphi(\mathbf{x})$ 是楔形基函数, λ_i 为 $\varphi_i(\mathbf{x})$ 的系数, \mathbf{a}_s 为固定方向, m 为圆盘方向的总组数^[13], $P_j(\mathbf{x})$ 是定义在平面直角坐标系上的单项式基函数, $\bar{\lambda}_j$ 为 $P_j(\mathbf{x})$ 的系数, n 是节点 \mathbf{x} 影响域的节点数, η 是单项式基的函数个数, 通常 $\eta \ll n$. $\Phi^T = [\varphi_1(\mathbf{x}), \varphi_2(\mathbf{x}), \dots, \varphi_n(\mathbf{x})], \lambda = [\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n]^T, P^T = [P_1(\mathbf{x}), P_2(\mathbf{x}), \dots, P_\eta(\mathbf{x})], \bar{\lambda} = [\bar{\lambda}_1, \bar{\lambda}_2, \dots, \bar{\lambda}_\eta]^T$. 将节点信息带入(2)式,得

$$\bar{u}(\mathbf{x}_k, t^n) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \varphi_i(\mathbf{x}_k) + \sum_{j=1}^\eta \bar{\lambda}_j P_j(\mathbf{x}_k) \quad (3)$$

写成矩阵形式为 $u^k = \Phi_0 \lambda + P \bar{\lambda}$, 其中 $u^k = [u_1, u_2, \dots, u_n]^T$,

$$P = \begin{bmatrix} P_1(\mathbf{x}_1) & P_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & P_\eta(\mathbf{x}_1) \\ P_1(\mathbf{x}_2) & P_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & P_\eta(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_1(\mathbf{x}_n) & P_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & P_\eta(\mathbf{x}_n) \end{bmatrix}$$
$$\Phi_0 = \begin{bmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{x}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{x}_n) & \varphi_2(\mathbf{x}_n) & \cdots & \varphi_n(\mathbf{x}_n) \end{bmatrix}.$$

根据楔形基函数的性质,有 $\varphi_i(\mathbf{x}_j) = \varphi_j(\mathbf{x}_i)$, 所以 Φ_0 为对称矩阵。

1.2 数值算法的构造

采用点插值法,于是由(1)式得到在时间层 t^n

的离散：

$$\begin{cases} u_i^n = u_i^{n-1} + \Delta t \{ \sum_{j=1}^n \lambda_j^{n-1} [\nabla^2 \varphi_j(\mathbf{x})]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_i} + \sum_{j=1}^\eta \bar{\lambda}_j^{n-1} [\nabla^2 P_j(\mathbf{x})]_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_i} + f_i^{n-1} \} \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j^0 \varphi_j(\mathbf{x}_i) + \sum_{j=1}^\eta \bar{\lambda}_j^0 P_j(\mathbf{x}_i) = u_i^0, 2 \leq i \leq n-1 \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j^0 \varphi_j(\mathbf{x}_1) + \sum_{j=1}^\eta \bar{\lambda}_j^0 P_j(\mathbf{x}_1) = f_1(t^n), \\ \sum_{j=1}^n \lambda_j^0 \varphi_j(\mathbf{x}_n) + \sum_{j=1}^\eta \bar{\lambda}_j^0 P_j(\mathbf{x}_n) = f_2(t^n), n=1, 2, \dots \end{cases} \quad (4)$$

其中, $t^n = n \Delta t (\Delta t > 0), \varphi_i(\mathbf{x}) = \sum_{s=1}^m \varphi(\mathbf{a}_s \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_i))$.

为保证近似函数惟一性,对系数附加如下条件：

$$\sum_{i=1}^n P_j(\mathbf{x}_i) \bar{\lambda}_i = 0, j=1, 2, \dots, n-\eta \quad (5)$$

写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \Phi & P \\ P^T & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \lambda \\ \bar{\lambda} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G \\ 0 \end{bmatrix} \quad (6)$$

其中 Φ 为楔形基函数矩阵, P 为单项式基函数矩

$$P = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & \cdots & x_1^{\eta-1} \\ 1 & x_2 & \cdots & x_2^{\eta-1} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & \cdots & x_n^{\eta-1} \end{bmatrix}$$

G 为(6)式中时间层 $t=t^{n-1}$ 时右端项的值组成的向量。

1.3 数值解的存在惟一性

定理 2^[11] 若楔形基函数 $\Phi(\mathbf{x})$ 的傅立叶变换 $F[\Phi](\omega)$ 几乎处处大于零,则插值矩阵 Q 是正定的。

定理 3^[13] 函数 $\Phi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{a} \cdot \mathbf{x})$ 是正定函数的充分必要条件是 其傅里叶变换 $F[\Phi](\omega)$ 几乎处处大于零。

定理 4 若楔形基函数 $\Phi(\mathbf{x})$ 是正定的,则楔形基函数点插值法求解(1)式有惟一的数值解。

证明: 首先证明 Φ 是正定的. $\forall \zeta \neq 0 \in R^N$,

$$\begin{aligned} (\Phi \zeta, \zeta) &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \zeta_j \zeta_k \varphi_j(\mathbf{x}_k) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \zeta_j \zeta_k \varphi(\mathbf{a} \cdot (\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j)) = \\ &= \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \zeta_j \zeta_k \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n \int_{-\infty}^{+\infty} F[\varphi] e^{i(\omega, \mathbf{x}_k - \mathbf{x}_j)} d\omega = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n \int_{-\infty}^{+\infty} F[\varphi] \sum_{k=1}^N \zeta_k e^{i(\omega, \mathbf{x}_k)} \sum_{j=1}^N \zeta_j e^{-i(\omega, \mathbf{x}_j)} d\omega = \\ &= \left(\frac{1}{2\pi} \right)^n \int_{-\infty}^{+\infty} F[\varphi] |\zeta(\omega)|^2 d\omega > 0, \end{aligned}$$

其中 $\xi(\omega) = \sum_{j=1}^N \zeta_j e^{i(\omega, x_j)}$. 由定理 2 知, Φ^{-1} 存在. 即 $|\Phi| \neq 0$.

考虑(6)式,对 $\begin{bmatrix} \Phi & P \\ P^T & 0 \end{bmatrix}$ 进行初等变换:
$$\begin{bmatrix} E_n & 0 \\ -P^T\Phi^{-1} & E_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi & P \\ P^T & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Phi & P \\ 0 & -P^T\Phi^{-1}P \end{bmatrix}$$

由于初等变换不改变矩阵的可逆性,所以此时问题转化为求 $\begin{bmatrix} \Phi & P \\ 0 & -P^T\Phi^{-1}P \end{bmatrix}$ 的可逆性. 因为 Φ 是可逆的,下面证明 $P^T\Phi^{-1}P$ 是可逆的.

P 的前 η 行构成 η 级 Vandermonde 行列式,由于节点的互异性,可知前 η 行为其最大线性无关组,故 $\text{rank}(P) = \eta$. 于是可对 P 进行行初等变换: $P_1 = Q_1 P$ (Q_1 是一个 $n \times n$ 可逆矩阵),使 P_1 的线性无关组位于前 η 行,并且满足后 $n - \eta$ 行的元素值皆为 0,有

$$\begin{aligned} P^T\Phi^{-1}P &= (Q_1^{-1})^T P_1^T \Phi^{-1} Q_1^{-1} P_1 = \\ &P_1^T (Q_1^{-1})^T \Phi^{-1} Q_1^{-1} P_1 \\ P_1 &= P_1^T ((Q_1^{-1})^T \Phi^{-1} Q_1^{-1}) P_1 \end{aligned} \tag{7}$$

Q_1 可逆,故 $(Q_1^{-1})^T \Phi^{-1} Q_1^{-1}$ 可逆. 对 P_1 进行分块: $P_1^T = [P_2^T \ 0]$,显然 P_2 为 $\eta \times \eta$ 可逆矩阵,所以

$$\begin{aligned} P^T\Phi^{-1}P &= [P_2^T \ 0] \begin{bmatrix} \Phi_1^{-1} & \Phi_2^{-1} \\ \Phi_3^{-1} & \Phi_4^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_2 \\ 0 \end{bmatrix} = \\ &P_2^T \Phi_1^{-1} P_2 \end{aligned}$$

Φ 对称正定,其合同矩阵 $(Q_1^{-1})^T \Phi^{-1} Q_1^{-1}$ 对称正定,则 Φ_1 对称正定, $P_2^T \Phi_1^{-1} P_2$ 对称正定,故 $P^T\Phi^{-1}P$ 对称正定. 所以在时间层 $t = t^n$ (5) 存在惟一数值解. 因此由定理 3 知,若楔形基函数正定, (4) 存在惟一的数值解.

2 数值算例和分析

算例 1 考虑一维初边值问题:

$$\begin{cases} \frac{du(x,t)}{dt} - \frac{d^2u(x,t)}{dx^2} = f, x \in \Omega, t > 0 \\ u(x,0) = u_0, x \in \Omega \\ u(0,t) = g_1, t > 0 \\ u(2,t) = g_N, t > 0 \end{cases} \tag{8}$$

其中 $\Omega = \{x \mid 0 \leq x \leq 2\}$, 解析解为 $u(x, t) = \exp(0.001 t)x(1-x)$. u_0, g_1 和 g_N 由解析解确定. 采取 L_2 误差估计. 取 IMQ 为楔形基函数. 用 L_2 范数进行误差估计. 计算方向在圆盘上取得,方向为:

$a_s = (\cos(\theta_s), \sin(\theta_s)), \theta_s = (s-1)\pi/9, s=1, 2, \dots, m$; 时间步长 $\Delta t = 0.01$, 取 $m=4$. 计算结果如表 1.

表 1 本文方法数值解的误差计算结果(节点数 51)

t	形参数 c	计算误差
0.3	0.29	2.068 3e-004
0.6	0.28	3.025 8e-004
0.8	0.294	2.804 6e-004
1	0.293	2.780 6e-004
2	0.294	3.119 0e-004
6	0.296	3.073 9e-004
9	0.295	2.977 9e-004

通过表 1,我们可以看到楔形基点插值法求解一维热传导方程能得到满意的收敛效果.

图 1~图 4 分别是本文方法、径向基点插值法、有限差分法和有限元法进行计算结果. 通过图 1 和图 2 可以看到楔形基点插值法和径向基点插值法一样,都能达到满意的收敛效果. 又将计算时间和计算误差进行了比较,结果如表 2.

表 2 本文方法计算误差与其他数值方法的比较(节点数 61)

t	本文方法	径向基点插值	有限差分法	有限元法
0.5	1.488 5e-004	2.096 7e-004	5.921 8e-004	3.870 0e-004
2	1.603 4e-004	2.553 1e-004	8.244 1e-004	4.802 7e-004
10	1.606 6e-004	2.565 8e-004	8.305 3e-004	4.828 3e-004

由表 2 我们得到结论:本文楔形基点插值无网格法和径向基无网格法都能达到满意的收敛效果;与有限差分法和有限元法相比,本文数值算法在计算误差方面有明显的优势. 通过表 1 和表 2 发现,影响本文楔形基无网格点插值法数值解精度的因素有插入节点数的取法和形参数的选取.

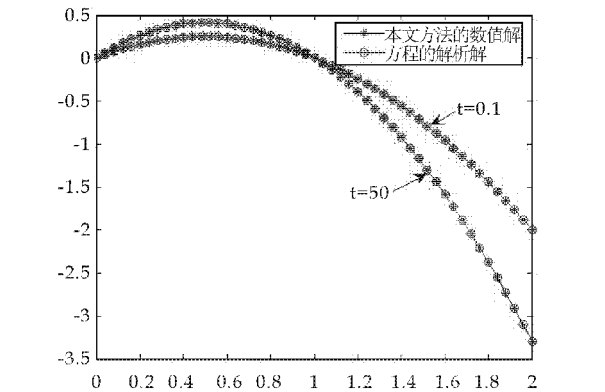


图 1 本文的楔形基点插值法数值解

算例 2 考虑二维初边值问题:

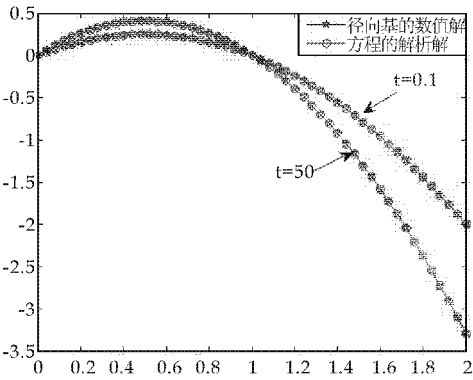


图 2 径向基点插值法数值解

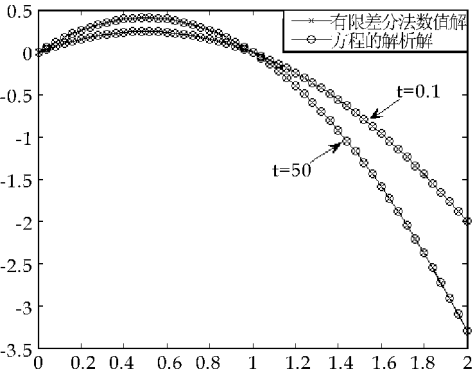


图 3 有限差分法数值解

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} - \nabla^2 u = f, (x, y) \in \Omega, t > 0 \\ u(x, y, 0) = u_0, (x, y) \in \Omega \\ u(x, y, t) = g, (x, y) \in \partial\Omega, t > 0 \end{cases} \quad (9)$$

其中 $\Omega = \{(x, y) | 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1\}$, 解析解为 $u(x, y, t) = t \sin(\pi x) \sin(\pi y)$. u_0 和 g 由解析解确定; 我们采取 L_2 误差估计. 取 MQ 为楔形基函数.

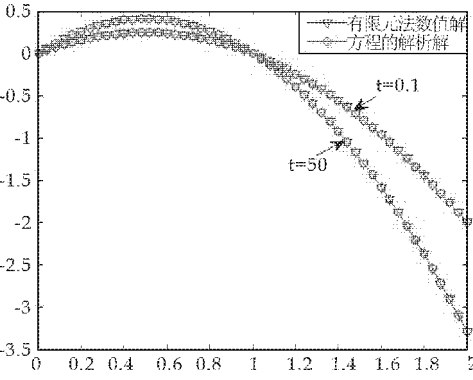


图 4 有限元法数值解

计算方向在圆盘上取得, 方向为: $\mathbf{a}_s = (\cos(\theta_s), \sin(\theta_s))$, $\theta_s = (s-1)\pi/(m-1)$, $s=1, 2, \dots, m$; 时

间步长 $\Delta t = 0.01$, 取 $m = 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16$. 误差计算结果如图 5 ~ 图 10、表 3 和表 4.

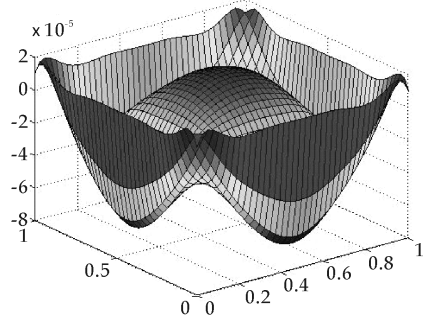


图 5 本文数值解误差 $t=0.5, m=9$

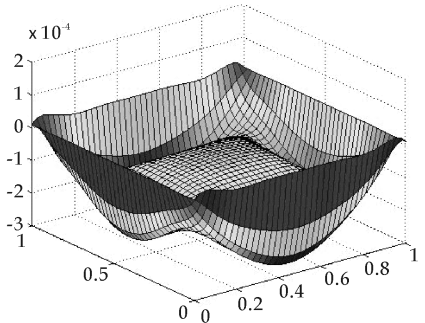


图 6 本文数值解误差 $t=1.2, m=10$

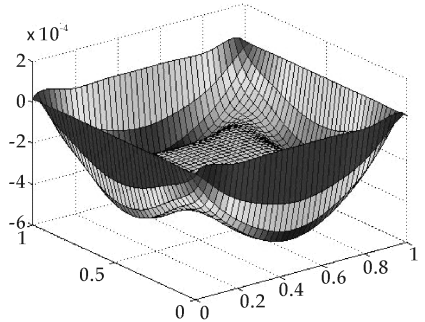


图 7 本文数值解误差 $t=1.8, m=12$

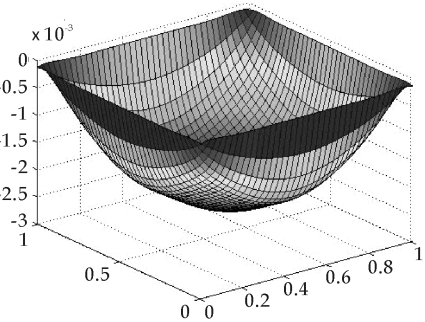


图 8 本文数值解误差 $t=3.2, m=14$

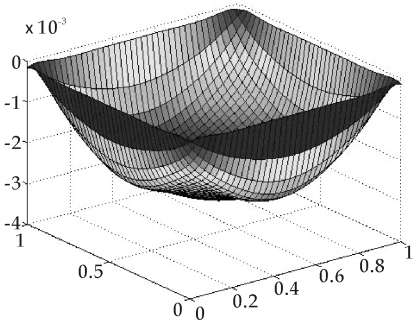


图 9 本文数值解误差 $t=5.5, m=14$

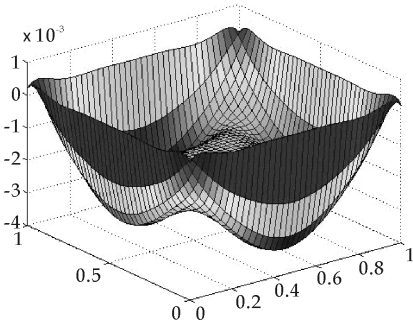


图 10 本文数值解误差 $t=16, m=16$

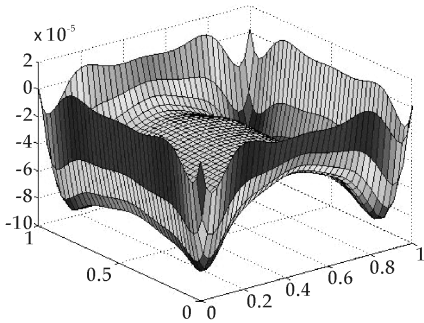


图 11 本文数值解误差 $t=0.4, m=9$

表 3 本文方法数值解的误差计算结果

t	c	$m=9$	$m=11$	$m=13$	$m=15$
		计算误差	计算误差	计算误差	计算误差
0.5	1.6	1.138 7e-004	6.505 5e-004	4.694 4e-004	2.611 3e-004
0.8	1.56	9.697 0e-005	7.035 8e-004	4.425 2e-004	2.287 8e-004
1	1.55	2.467 7e-004	9.399 7e-004	1.829 0e-004	1.036 8e-003
1.5	1.55	2.997 8e-004	8.783 7e-004	1.871 1e-004	1.056 0e-003
3	1.6	1.076 6e-004	1.867 7e-004	4.372 9e-004	8.997 8e-004
5	1.55	2.606 2e-004	9.166 4e-004	1.830 5e-004	1.021 8e-003
15	1.5	4.310 5e-004	2.591 4e-004	1.854 0e-004	1.118 5e-003

表 4 本文方法数值解的误差计算结果

t	c	$m=10$	$m=12$	$m=14$	$m=16$
		计算误差	计算误差	计算误差	计算误差
0.4	1.6	2.107 8e-004	2.035 1e-004	9.591 4e-004	2.248 3e-004
0.6	1.56	6.127 3e-004	2.479 1e-004	4.656 7e-004	3.715 8e-004
1.2	1.55	6.340 1e-004	2.368 3e-004	4.164 8e-004	3.551 6e-004
1.8	1.55	4.346 6e-004	3.122 1e-004	8.322 2e-004	1.637 1e-004
3.2	1.6	2.329 2e-004	3.472 8e-004	1.069 5e-003	1.862 9e-004
5.5	1.55	4.577 1e-004	2.897 7e-004	7.858 5e-004	1.600 6e-004
16	1.5	4.668 0e-004	2.080 8e-004	5.302 7e-004	2.648 8e-004

由图 5~图 10 我们看到,本文无网格方法具有很好的收敛效果.再由表 3 和表 4 的数值分析我们发现,影响本文楔形基无网格配点法数值解精度的因素包括方向的确定.

当时间步长 $\Delta t=0.02$,取 $m=9,10,11,12$. 取 Gaussians 为楔形基函数,计算结果如表 5 和图 11~图 14.

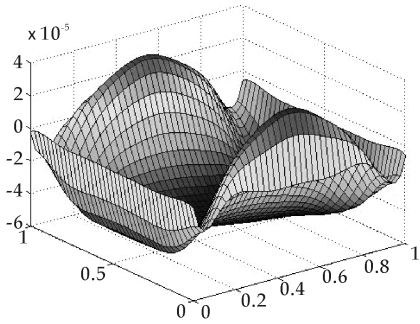


图 12 本文数值解误差 $t=0.4, m=10$

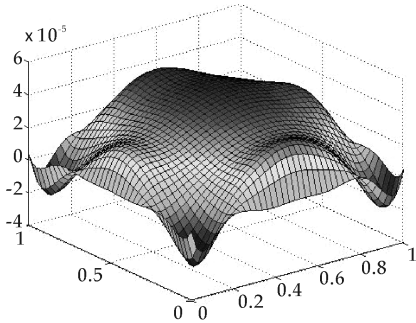


图 13 本文数值解误差 $t=0.4, m=11$

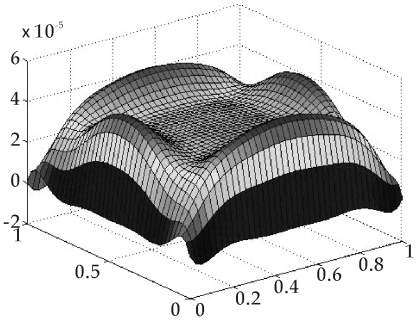


图 14 本文数值解误差 $t=0.4, m=12$

表 5 本文方法数值解的误差计算结果

t	c	$m=9$	$m=10$	$m=11$	$m=12$
		计算误差	计算误差	计算误差	计算误差
0.4	2.63	2.381 1e-004	1.814 7e-004	1.281 0e-004	1.670 9e-004
0.9	2.5	4.131 3e-004	1.039 5e-004	7.101 7e-005	7.929 8e-005
1.2	2.4	4.492 2e-004	8.900 8e-005	3.392 0e-004	5.684 5e-005
1.6	2.46	4.280 3e-004	1.187 5e-004	7.410 9e-005	7.286 8e-005
4	2.6	3.236 3e-004	1.121 2e-004	1.022 7e-004	1.830 9e-004
6	2.35	3.167 4e-004	1.823 2e-004	9.109 2e-005	8.015 4e-005
16	2.45	4.001 3e-004	1.069 2e-004	5.676 5e-005	7.595 0e-005

由表 5 的数值和图 11~图 14 分析我们发现,影响本文无网格法数值解精度的因素有时间步长的选取和基函数的选取.

3 结论

本文所构造的楔形基点插值无网格法求解对热传导方程切实可行,该方法是真正的无网格方法,并且该无网格法仍具有非常高的计算精度.本文无网格法数值解的计算精度与基函数的形参数的选取、插入节点的取法、时间步长的选取、基函数的选取、方向的选取都相关.

参考文献

[1] 吴宗敏. 径向基函数、散乱数据拟合与无网格偏微分方程数值解[J]. 工程数学学报,2002,19(2):1-12.
[2] 张 雄,宋康祖,陆明万. 无网格法研究进展及其应用[J]. 计算力学学报,2003,20(6):730-742.
[3] Zhang X, Song K Z, Lu M W, et al. Meshless methods

based on collocation with radial basis functions[J]. Computational Mechanics,2000,26(4):333-343.
[4] Duan Y, Tan Y. Meshless collocation method based on Dirichlet-Neumann substructure iteration [J]. Applied Mathematics and Computation,2005,166(2):373-384.
[5] Wang J G,Liu G R. A point interpolation meshless method based on radial basis functions[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering,2002,54(11):1 623-1 648.
[6] 张宏伟,李美香,李卫国. 关于配点型无网格法边界条件处理技术[J]. 大连理工大学学报,2010,50(4):614-618.
[7] 张 林,欧阳洁,张文彬,等. 基于无网格稳定化方案求解非稳态强对流问题的自适应节点加密技术[J]. 计算力学学报,2010,27(3):446-450.
[8] 张立伟. 有限平面波的线性组合的楔形基函数逼近[J]. 山东大学学报(理学版),2006,41(6):89-92.
[9] 王志刚,秦新强,党发宁,等. 楔形基无网格法解的存在唯一性[J]. 山东大学学报(理学版),2010,45(2):44-49.
[10] 田双亮,房保言,王志刚. 基于楔形基函数的微分博弈两点边值问题的逼近[J]. 山东大学学报(理学版),2011,46(8):38-41.
[11] 张立伟. 楔形基函数插值及其误差估计[J]. 复旦学报(自然科学版),2005,44(2):302-306.
[12] 署恒木,黄朝琴,李翠伟. 基于楔形基函数的一种新型无网格法[J]. 中国石油大学学报,2008,32(3):109-113.
[13] Wang Z,Qin X,Wei G,et al. Meshless method with ridge basis functions[J]. Applied Mathematics and Computation,2010,217(5):1 870-1 886.
[14] 童小红,秦新强. 一种新的求解对流扩散边值问题的无网格方法[J]. 计算力学学报,2012,29(5):716-720.
[15] 王丽华,秦新强,王全九. 对流占优扩散方程的特征线楔形基无网格法[J]. 数学杂志,2012,32(1):99-107.

* 文章编号:1000-5811(2013)04-0163-04

声软障碍在两层介质中声波散射问题的数值解

荣翠莲, 王连堂
(西北大学 数学系, 陕西 西安 710127))

摘 要:讨论了二维空间中不可穿透障碍在分层介质中声波散射问题的数值解法. 利用位势理论将其转化为边界积分方程组, 再采用 Nystrom 法离散求解, 最后对不同形状边界给出数值算法及算例以验证其可行性与有效性.
关键词:声波散射; 位势理论; 积分方程; Nystrom 法
中图法分类号:O241.8 **文献标识码:**A

On the numerical solution of the scattering problem for a sound-soft obstacle buried in two dielectric cylinders

RONG Cui-lian, WANG Lian-tang
(Department of Mathematics, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: This paper discuss the problem of impenetrable cylinder buried in different dielectric cylinders. We reduce it into boundary integral equations by potential theory, then it obtains the numerical solution by applying the Nystrom method. Finally, for different scattering obstacles, the numerical examples were given to test the applicability and feasibility of the method.
Key words: acoustic wave scattering; potential theory; integral equation; Nystrom method

0 引言

声波散射和传播问题在医学成像、地理勘探、非破坏性检测等领域中有着广泛的应用, 一直都是数学物理领域的研究热点. 古典声波散射理论有两个基本问题, 一是时间调和声波在不可穿透障碍散射的问题, 另一个是时间调和声波在非均匀介质中的散射问题. 对于均匀介质中声波散射的各问题, 如混合边界、开弧等大多都得到了很好地解决^[1-4], 而对非均匀介质的研究相对较少. 分层介质是非均匀介质中一种简单而有实际意义的情况. 文献[5]从理论上给出了不可穿透障碍在两层介质中声波散射正问题的适定性及反问题的唯一性, 本文主要利用边界积分方程和 Nystrom 法给出此类正问题的数值算法, 并给出不同的数值算例.

二维空间中不可穿透障碍物 D_2 位于两层均匀介质 D_0, D_1 中. 假设 D_0, D_1 的分层边界为 Γ_0 , 障碍物 D_2 的边界为 $\Gamma_1, \Gamma_0 \cap \Gamma_1 = \emptyset, \Gamma_0, \Gamma_1$ 是 C^2 连续的. 用 v_0, v_1 表示外边界 Γ_0 和内边界 Γ_1 上的单位外法向量. 声波碰到障碍物后发生散射, 外部全场 $u_0 \in C^2(D_0) \cap C^{1,\alpha}(\bar{D}_0)$, 内部全场 $u_1 \in C^2(D_1) \cap C^{1,\alpha}(\bar{D}_1), u_0, u_1$ 均满足 Helmholtz 方程, 所以问题转化为求以下边值问题

$$\Delta u_j + k_j^2 u_j = 0, \quad x \in D_j, \quad j = 0, 1 \tag{1}$$

$$u_0 = u_1, \quad \frac{\partial u_0}{\partial \nu_0} - \lambda_0 \frac{\partial u_1}{\partial \nu_0} = 0, \quad x \in \Gamma_0 \tag{2}$$

* 收稿日期:2013-04-28
基金项目:陕西省科技厅自然科学基金项目(2010JM1017);陕西省教育厅科研计划项目(09JK771)
作者简介:荣翠莲(1986—),女,山东济宁人,在读硕士研究生,研究方向:数学物理方程

$$u_1=0, x \in \Gamma_1 \quad (3)$$

这里,波数 $k_j=\omega_j/c_j$, ω_j 为介质 D_j 中波的频率, c_j 为波速. λ_0 是 D_0, D_1 中两种介质密度之比,它为正常数. 外部全场 u_0 可以分解为 $u_0=u^i+u^s$, 其中 u^i 表示入射平面波, 比如 $u^i=e^{ik_0 \cdot x \cdot d}$, u^s 表示散射场, u^s 满足 Sommerfeld 辐射条件,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \sqrt{r} \left(\frac{\partial u^s}{\partial r} - ik_0 u^s \right) = 0, r = |x| \quad (4)$$

此外,每个散射场的辐射解有如下的外部渐进性:

$$u^s(x) = \frac{e^{ik_0|x|}}{\sqrt{|x|}} \left\{ u_\infty(\hat{x}) + O\left(\frac{1}{|x|}\right) \right\}, |x| \rightarrow \infty$$

在所有的方向 $\hat{x}=x/|x|$ 上一致成立, u_∞ 定义在单位圆上并称为散射场 u^s 的远场模式.

1 正散射问题的解

定理 1 正散射问题(1)~(4)至多有一解^[5].

对于正散射问题解的存在性,我们利用位势理论将其转化为边界积分方程组. 因为 Helmholtz 方程的任何一个解均可表示为单、双层位势的组合,我们先定义单双层位势. 设 Γ_l, Γ_j 均为有界封闭曲线, ϕ 为可积函数,则积分

$$u_{jl}^m(x) = \int_{\Gamma_j} \Phi_m(x, y) \phi(y) ds(y), x \in R^2 \setminus \Gamma_l \quad (5)$$

$$v_{jl}^m(x) = \int_{\Gamma_j} \frac{\partial \Phi_m(x, y)}{\partial v_j(y)} \phi(y) ds(y), x \in R^2 \setminus \Gamma_l \quad (6)$$

分别称为密度函数 ϕ 的单、双层位势^[6]. 这里, $\Phi_m(x, y)$ 表示波数为 k_m 的二维 Helmholtz 方程的基本解: $\Phi_m(x, y) = \frac{i}{4} H_0^{(1)}(k_m |x - y|)$, $x \neq y$, 其中 $H_0^{(1)}$ 表示零阶第一类 Hankel 函数.

下面定义单双层算子 S_{jl}^m, K_{jl}^m :

$$(S_{jl}^m \phi)(x) = 2 \int_{\Gamma_j} \Phi_m(x, y) \phi(y) ds(y), x \in \Gamma_l \quad (7)$$

$$(K_{jl}^m \phi)(x) = 2 \int_{\Gamma_j} \frac{\partial \Phi_m(x, y)}{\partial v_j(y)} \phi(y) ds(y), x \in \Gamma_l \quad (8)$$

及其法向导数算子 $K_{jl}^{\prime m}, T_{jl}^m$:

$$(K_{jl}^{\prime m} \phi)(x) = 2 \int_{\Gamma_j} \frac{\partial \Phi_m(x, y)}{\partial v_l(x)} \phi(y) ds(y), x \in \Gamma_l \quad (9)$$

$$(T_{jl}^m \phi)(x) = 2 \frac{\partial}{\partial v_l(x)} \int_{\Gamma_j} \frac{\partial \Phi_m(x, y)}{\partial v_j(y)} \phi(y) ds(y), x \in \Gamma_l \quad (10)$$

这里, $j, l, m = \{0, 1\}$. 用 $C^{0,\alpha}(\Gamma_j)$ 和 $C^{1,\alpha}(\Gamma_j)$ 表示 Hölder 连续函数空间和 Hölder 连续可微函数空间. 当 $j \neq l$ 时, 上述算子从 $C(\Gamma_j) \rightarrow C^{0,\alpha}(\Gamma_j)$ 和从 $C^{0,\alpha}(\Gamma_j) \rightarrow C^{1,\alpha}(\Gamma_j)$ 都是紧的^[7].

用如下形式的单双层位势组合来表示散射场

u^s 和 u_1 :

$$u^s(x) = \int_{\Gamma_0} \left\{ \lambda_0 \frac{\partial \Phi_0(x, y)}{\partial v_0(y)} \phi(y) + \Phi_0(x, y) \varphi(y) \right\} ds(y), x \in D_0 \quad (11)$$

$$u_1(x) = \int_{\Gamma_0} \left\{ \frac{\partial \Phi_1(x, y)}{\partial v_0(y)} \phi(y) + \Phi_1(x, y) \varphi(y) \right\} ds(y) + \int_{\Gamma_1} \left\{ \frac{\partial \Phi_1(x, y)}{\partial v_1(y)} \chi(y) - i\eta \Phi_1(x, y) \chi(y) \right\} ds(y), x \in D_1 \quad (12)$$

其中 ϕ, φ, χ 是三个待定的函数, $\eta \neq 0$ 是耦合参数. 运用边界条件(2)、(3)及单双层位势的跳跃关系, 不难推出下面的边界积分方程组:

$$(\lambda_0 + 1)\phi + (\lambda_0 K_{00}^0 - K_{00}^1)\phi + (S_{00}^0 - S_{00}^1)\varphi - (K_{10}^1 - i\eta S_{10}^1)\chi = f \quad (13)$$

$$(\lambda_0 + 1)\varphi - \lambda_0(T_{00}^0 - T_{00}^1)\phi - (K_{00}^{\prime 0} - \lambda_0 K_{00}^{\prime 1})\varphi + \lambda_0(T_{10}^1 - i\eta K_{10}^{\prime 1})\chi = g \quad (14)$$

$$\chi + K_{01}^1\phi + S_{01}^1\varphi + (K_{11}^1 - i\eta S_{11}^1)\chi = 0 \quad (15)$$

这里, $f = -2u^i, g = 2 \frac{\partial u^i}{\partial v}$, 如果令

$$A = \begin{pmatrix} \lambda_0 K_{00}^0 - K_{00}^1 & S_{00}^0 - S_{00}^1 & -(K_{10}^1 - i\eta S_{10}^1) \\ \lambda_0(T_{00}^1 - T_{00}^0) & \lambda_0 K_{00}^{\prime 1} - K_{00}^{\prime 0} & \lambda_0(T_{10}^1 - i\eta K_{10}^{\prime 1}) \\ K_{01}^1 & S_{01}^1 & K_{11}^1 - i\eta S_{11}^1 \end{pmatrix}$$

$$E = \begin{pmatrix} (\lambda_0 + 1)I & 0 & 0 \\ 0 & (\lambda_0 + 1)I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix}$$

$X = (\phi, \varphi, \chi)', C = (f, g, 0)', I$ 为恒等算子. 所以, 方程组可简记为:

$$(E + A)X = C$$

因为 E 是有界逆算子, A 为紧算子, 由 Riesz-Fredholm 理论知方程组有唯一解^[8]. 因此, 我们有以下结论:

定理 2 如果 k_1^2 不是负的 Laplace 算子的 Dirichlet 特征值, 则正散射问题有唯一解.

由 Hankel 函数的渐进性知, 单双层位势组合所对应的远场模式为:

$$u_\infty(\hat{x}) = \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{8k_0\pi}} \int_{\Gamma_0} \left\{ \lambda_0 k_0 \hat{x} \cdot v_0(y) \phi(y) + i\varphi(y) \right\} e^{-ik_0 \hat{x} \cdot y} ds(y)$$

在所有方向 $\hat{x}=x/|x|$ 成立.

2 数值算法

首先将四个算子 $S_{jl}^m, K_{jl}^m, K_{jl}^{\prime m}, T_{jl}^m$ 参数化. 假定边界曲线具有如下参数形式.

$$\Gamma_j: \{z_j(t) = (z_{j1}(t), z_{j2}(t)), 0 \leq t \leq 2\pi\}, j = \{0, 1\},$$

这里, z_j 是以 2π 为周期二次连续可微函数, $|z'_j| \neq 0$, 在边界上任取一点 $z_j(t) = (z_{j1}(t), z_{j2}(t))$, 它的切向量为 $z'_j(t) = (z'_{j1}(t), z'_{j2}(t))$, 逆时针旋转 90° 得到其法向量 $n(z_j(t)) = (z'_{j2}(t), -z'_{j1}(t))$.

$$(S_{jl}^m \phi)(t) = \int_0^{2\pi} M_{jl}^m(t, \tau) \tilde{\phi}(\tau) d\tau,$$

$$M_{jl}^m(t, \tau) = \frac{i}{2} H_0^{(1)}(k_m |z_l(t) - z_j(\tau)|) |z'_j(\tau)|;$$

$$(K_{jl}^m \phi)(t) = \int_0^{2\pi} L_{jl}^m(t, \tau) \tilde{\phi}(\tau) d\tau,$$

$$L_{jl}^m(t, \tau) = \frac{ik_m}{2} \frac{n(z_j(\tau)) \cdot [z_l(t) - z_j(\tau)]}{|z_l(t) - z_j(\tau)|} \times H_1^{(1)}(k_m |z_l(t) - z_j(\tau)|);$$

$$(K_{jl}^m \phi)(t) = \int_0^{2\pi} N_{jl}^m(t, \tau) \tilde{\phi}(\tau) d\tau,$$

$$N_{jl}^m(t, \tau) = \frac{ik_m}{2} \frac{n(z_l(t)) \cdot [z_j(\tau) - z_l(t)]}{|z_l(t) - z_j(\tau)| |z'_l(t)|} \times H_1^{(1)}(k_m |z_l(t) - z_j(\tau)| |z'_j(\tau)|);$$

$$(T_{jl}^m \phi)(t) = \int_0^{2\pi} U_{jl}^m(t, \tau) H_1^{(1)}(k_m |z_l(t) - z_j(\tau)|) \tilde{\phi}(\tau) d\tau +$$

$$\int_0^{2\pi} V_{jl}^m(t, \tau) \{2 \frac{H_1^{(1)}(k_m |z_l(t) - z_j(\tau)|)}{|z_l(t) - z_j(\tau)|} -$$

$$k_m H_0^{(1)}(k_m |z_l(t) - z_j(\tau)|)\} \tilde{\phi}(\tau) d\tau,$$

$$U_{jl}^m(t, \tau) = \frac{ik_m}{2} \frac{z'_l(t) \cdot z'_j(\tau)}{|z'_l(t)| |z_l(t) - z_j(\tau)|},$$

$$V_{jl}^m(t, \tau) = \frac{ik_m}{2} \frac{n(z_l(t)) \cdot [z_l(t) - z_j(\tau)]}{|z'_l(t)| |z_l(t) - z_j(\tau)|} \times \frac{n(z_j(\tau)) \cdot [z_j(\tau) - z_l(t)]}{|z_l(t) - z_j(t)|}$$

这里的 $\tilde{\phi}(r) = \phi(z_j(r))$.

当 $j=l$ 时, 积分算子 $S_{jl}^m, K_{jl}^m, K_{jl}^m, T_{jl}^m$ 的核均有对数奇性. 这时, 我们采用 Nystrom 中的核裂解方式:

$$m(t, \tau) = m_1(t, \tau) \ln(4 \sin^2 \frac{t-\tau}{2}) + m_2(t, \tau)$$

这里, $m_1(t, \tau), m_2(t, \tau)$ 均为解析的, 再利用下述插值积分公式求解, 首先选取 $n \in N$, 以及 $[0, 2\pi]$ 上的等距节点 $t_j^{(n)} = j\pi/n, j=0, 1, \dots, 2n-1$

$$\int_0^{2\pi} f(\tau) d\tau \approx \frac{\pi}{n} \sum_{j=0}^{2n-1} f(t_j^{(n)})$$

$$\int_0^{2\pi} \ln(4 \sin^2 \frac{t-\tau}{2}) f(\tau) d\tau \approx \sum_{j=0}^{2n-1} R_j^{(n)}(t) f(t_j^{(n)})$$

$$\int_0^{2\pi} \cot \frac{t-\tau}{2} f'(\tau) d\tau \approx \sum_{j=0}^{2n-1} T_j^{(n)}(t) f(t_j^{(n)}), 0 \leq t \leq 2\pi$$

其中:

$$R_j^{(n)}(t) = -\frac{2\pi}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{1}{m} \cos m(t - t_j^{(n)}) -$$

$$\frac{\pi}{n^2} \cos n(t - t_j^{(n)}), j=0, 1, \dots, 2n-1$$

$$T_j^{(n)}(t) = -\frac{2\pi}{n} \sum_{m=1}^{n-1} m \cos m(t - t_j^{(n)}) -$$

$$\pi \cos n(t - t_j^{(n)}), j=0, 1, \dots, 2n-1$$

当 $j \neq l$ 时, 积分算子 $S_{jl}^m, K_{jl}^m, K_{jl}^m, T_{jl}^m$ 的核均无对数奇性. 此时, 我们可直接用等步长矩形公式. 于是, 积分方程组(13)~(15)可离散化为:

$$(\lambda_0 + 1)\phi(z_0(t_i)) +$$

$$\sum_{p=0}^{2n-1} \{R_{|i-p|}^n [\lambda_0 K_{00}^1(t_i, t_p) - K_{00}^1(t_i, t_p)] +$$

$$\frac{\pi}{n} [\lambda_0 K_{00}^2(t_i, t_p) - K_{00}^2(t_i, t_p)]\} \psi(z_0(t_p)) +$$

$$\sum_{p=0}^{2n-1} \{R_{|i-p|}^n [S_{00}^1(t_i, t_p) - S_{00}^1(t_i, t_p)] +$$

$$\frac{\pi}{n} [S_{00}^2(t_i, t_p) - S_{00}^2(t_i, t_p)]\} \varphi(z_0(t_p)) -$$

$$\sum_{p=0}^{2n-1} \frac{\pi}{n} [K_{10}^1(t_i, t_p) - i\eta S_{10}^1(t_i, t_p)] \chi(z_0(t_p)) = f(z_0(t_i));$$

$$(\lambda_0 + 1)\varphi(z_0(t_i)) + \lambda_0 \sum_{p=0}^{2n-1} T_{|i-p|}^{(n)} \psi(z_0(t_p)) +$$

$$\lambda_0 \sum_{p=0}^{2n-1} \{R_{|i-p|}^n [G_{00}^1(t_i, t_p) - G_{00}^1(t_i, t_p)] +$$

$$\frac{\pi}{n} [G_{00}^2(t_i, t_p) - G_{00}^2(t_i, t_p)]\} \psi(z_0(t_p)) +$$

$$\sum_{p=0}^{2n-1} \{R_{|i-p|}^n [\lambda_0 K'_{100}(t_i, t_p) - K'_{100}(t_i, t_p)] +$$

$$\frac{\pi}{n} [\lambda_0 K'_{200}(t_i, t_p) - K'_{200}(t_i, t_p)]\} \varphi(z_0(t_p)) +$$

$$\lambda_0 \sum_{p=0}^{2n-1} \frac{\pi}{n} [T_{10}^1(t_i, t_p) - i\eta K'_{10}(t_i, t_p)] \chi(z_1(t_p)) = g(z_0(t_i));$$

$$\chi(z_1(t_i)) + \sum_{p=0}^{2n-1} \frac{\pi}{n} K_{01}^1(t_i, t_p) \psi(z_0(t_p)) +$$

$$\sum_{p=0}^{2n-1} \frac{\pi}{n} S_{01}^1(t_i, t_p) \varphi(z_0(t_p)) +$$

$$\sum_{p=0}^{2n-1} \{R_{|i-p|}^n [K_{11}^1(t_i, t_p) - i\eta S_{11}^1(t_i, t_p)] +$$

$$\frac{\pi}{n} [K_{21}^1(t_i, t_p) - i\eta S_{21}^1(t_i, t_p)]\} \chi(z_1(t_p)) = 0$$

这里

$$R_{|i-p|}^{(n)} = R_{|i-p|}^{(n)}(0) = -\frac{2\pi}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{1}{m} \cos \frac{m|i-p|\pi}{n} - \frac{(-1)^{|i-p|}\pi}{n^2};$$

$$T_{|i-p|}^{(n)} = T_{|i-p|}^{(n)}(0) = -\frac{2\pi}{n} \sum_{m=1}^{n-1} m \cos \frac{m|i-p|\pi}{n} -$$

$(-1)^{|i-p|}\pi$
 $p=0,1,\cdots,2n-1$
式中, $G1(t,\tau),G2(t,\tau)$ 为超奇异 T 算子核裂解得出,具体可参考文献[9],这里只是加上边界标号.

3 数值算例

在数值计算时,取定入射波为 $u^i=e^{ik_0x\cdot d}$,其中 $d=(1,0)$ 表示入射方向,参数 $\eta=k_1$. 下面给出具体的数值算例的求值结果.

例 1 外边界曲线 Γ_0 ,内边界曲线 Γ_1 ,
 $\Gamma_0:z_0(t)=\frac{3}{2}(\cos^3t+cost,\sin^3t+sint)$,
 $t\in[0,2\pi]$;
 $\Gamma_1:z_1(t)=(cost,sint),t\in[0,2\pi]$,区域内波数为 $k_0=0.5,k_1=1$. 远场模式 $u_\infty(d)$ 和 $u_\infty(-d)$ 的数值结果如表 1、表 2 所示.

表 1 例 1 中方向为 d 时数值结果

n	$Reu_\infty(d)$	$Imu_\infty(d)$
$n=8$	0.103 782 753 7	0.730 240 271 3
$n=16$	0.112 845 920 6	0.739 893 170 3
$n=32$	0.112 845 665 2	0.739 894 860 3
$n=64$	0.112 845 665 2	0.739 894 860 3

表 2 例 1 中方向为 $-d$ 时数值结果

n	$Reu_\infty(-d)$	$Imu_\infty(-d)$
$n=8$	-0.500 830 528 2	-0.737 538 988 6
$n=16$	-0.496 813 464 6	-0.743 467 452 5
$n=32$	-0.496 816 619 8	-0.743 473 199 7
$n=64$	-0.496 816 619 8	-0.743 473 199 7

例 2 外边界曲线 Γ_0 ,内边界曲线 Γ_1 ,
 $\Gamma_0:z_0(t)=\sqrt{\cos^3t+0.25\sin^3t}(cost,sint),t\in[0,2\pi]$;
 $\Gamma_1:z_1(t)=(0.6cost,0.2sint),t\in[0,2\pi]$. 波数为 $k_0=2.5,k_1=2$. 远场模式 $u_\infty(d)$ 和 $u_\infty(-d)$ 的数值结果如表 3、表 4 所示.

表 3 例 2 中方向为 d 时数值结果

n	$Reu_\infty(d)$	$Imu_\infty(d)$
$n=8$	-0.888 036 243 7	0.101 711 638 9
$n=16$	-0.887 362 470 6	0.102 089 383 5
$n=32$	-0.887 362 174 5	0.102 089 499 1
$n=64$	-0.887 362 174 5	0.102 089 499 1

表 4 例 2 中方向为 $-d$ 时数值结果

n	$Reu_\infty(-d)$	$Imu_\infty(-d)$
$n=8$	0.337 483 006 3	0.128 114 433 2
$n=16$	0.337 848 874 3	0.128 125 254 2
$n=32$	0.337 849 108 8	0.128 125 292 1
$n=64$	0.337 849 108 8	0.128 125 292 1

为了验证此方法的可行性,我们取 $d=(-1,0),\lambda_0=1$ 与文献[10]的结果做了一个对照,数值结果是一致的.同时,例 1、例 2 的数值结果也表明该方法的收敛速度是非常快的,所以文中的方法是可行有效的.

4 结束语

目前,对于混合边界在分层介质中的声波散射问题的数值解暂时还没有有效的解决方式.因此,我们期望本文中所用方法可以有效地解决该类问题.

参考文献

[1] Wang H B,Liu J J. Numerical solution for the helmholtz equation with mixed boundary condition[J]. Numerical Mathematic,2007,16(3):203-214.
[2] 王连堂,杨阿莉,管金友,等. 阻尼边界条件散射问题的数值解法[J]. 数学物理学报,2009,29(6):1 704-1 713.
[3] Monch L. On the numerical solution of the direct scattering problem for an open sound-hard arc[J]. Computational and Applied Mathematics,1996,71:343-356.
[4] Kress R,Lee Kuo-Ming. Integral equation methods for scattering from an impedance crack[J]. Computational and Applied Mathematics,2003,161:161-177.
[5] 刘晓东. 分层介质中声波与电磁波散射问题及其反问题[D]. 北京:中国科学院研究生院,2010.
[6] Colton D,Kress R. Inverse acoustic and electromagnetic scattering theory[M]. Springer Verlag,2003:38-41.
[7] Colton D,Kress R. Integral equation methods in scattering theory[M]. New York: WileY-interscience Publication,1983.
[8] Kress R. Linear integral equations[M]. Berlin: Springer Verlag,1998.
[9] Kress R. On the numerical solution of a hypersingular integer equation in scattering theory[J]. Computational and Applied Mathematics,1995,61:345-360.
[10] Yaman F. Location and shape reconstructions of sound-soft obstacles buried in penetrable cylinders[J]. Inverse Problems,2009,25:1-17.