

文章编号:2095-7386(2023)06-0063-07

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2023.06.009

氧化锌改性聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜力学性能研究

吴邦世^{1,3}, 方涛^{2,3}, 徐闫^{2,3}, 张曼^{2,3}, 刘杰胜^{2,3}, 谭晓明^{1,2,3}

(1. 武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 武汉 430023; 2. 武汉轻工大学 土木工程与建筑学院, 武汉 430023;

3. 武汉轻工大学 海洋工程结构防护材料中试平台, 武汉 430023)

摘要:以蓖麻油(CO)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为基材,采用共混法制备聚氨酯/聚烯烃互穿网络(IPN)薄膜(PU/PO),再利用氧化锌改性,制备得到氧化锌改性聚氨酯/聚烯烃复合膜(PU/PO-ZnO),并对 PU/PO 和 PU/PO-ZnO 复合膜进行了表征和测试。结果表明:组分甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯腈的添加量分别为 2.5、2.5、1.16 g 时,PU/PO 薄膜的抗拉强度最高达到 10.70 MPa。蓖麻油预聚体和环氧树脂 E44 的质量比为 3.4 时,在铝合金、钛合金和碳纤维基材上的剪切强度分别达到 7.92 MPa、7.59 MPa 和 8.17 MPa。经 0.5 wt% 氧化锌改性后,拉伸强度提高了 30%、平均断裂伸长率上升至 180%。

关键词:氧化锌;聚氨酯;聚烯烃;IPN;防腐

中图分类号:O 635.2

文献标识码:A

Mechanical properties of zinc oxide modified *polyurethane* / *polyolefin* interpenetrating network composite film

WU Bangshi^{1,3}, FANG Tao^{2,3}, XU Yan^{2,3}, ZHANG Man^{2,3}, LIU Jiesheng^{2,3}, TAN Xiaoming^{1,2,3}

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

2. School of Civil Engineering and Architecture, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;

3. Pilot-scale Platform of Marine Engineering Structural Protective Materials,

Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: With castor oil (CO) and diphenylmethane diisocyanate (MDI) as substrates, polyurethane/polyolefin (PU/PO) interpenetrating network (IPN) films were prepared by blending method. The results showed that when the addition amounts of methyl methacrylate, styrene, and acrylonitrile were 2.5, 2.5, and 1.16g, respectively, the highest tensile strength of PU/PO film reached 10.7MPa. When the mass ratio of CO prepolymer to epoxy resin E44 was 3.4, the shear strength of aluminum alloy, titanium alloy and carbon fiber substrate reached 7.92MPa, 7.59MPa and 8.17MPa respectively. After modification with 0.5wt% zinc oxide, the tensile strength increased by 30% and the average elongation at break increased to 180%.

Key words: zinc oxide; polyurethane; polyolefin; IPN; anticorrosion

收稿日期:2023-10-14.

作者简介:吴邦世(1999—),男,硕士,Email:bswu7745@163.com.

通信作者:方涛,男,副教授,博士,Email:tfang@whpu.edu.cn.

基金项目:湖北省教育厅科研项目(编号:B2022235);湖北省科技厅支持企业技术创新发展项目(编号:2021BAB071);武汉轻工大学科研项目(编号:2023Y48、2022RZ021).

1 引言

聚氨酯因自身具有耐腐蚀、良好的附着力、柔韧性和耐磨性等特点,又具有弹性好、负载能力大、制备工艺过程简单等优点^[1-3]。它与聚烯烃(苯乙烯、丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯等活性单体)共混形成互穿网络聚合物(IPN),进一步提高了涂层的韧性、强度、附着力、抗渗透性以及化学惰性,使涂膜具有更好的热稳定性能,通过形成 IPN 来改进高聚物的性能,是一种新型的高聚物共混技术^[4-5]。聚氨酯聚烯烃互穿网络防腐涂料属反应型涂料,低粘度,高固体,渗透力极强,可将铁锈分隔包围,随反应而固化在钢铁表面,形成 IPN 膜,从而防止锈蚀发展及水汽、化学介质的渗透侵蚀^[6]。它可在-20℃~120℃范围内长期使用,耐久性好,不足之处就是施工性差于硝基树脂漆,丰满度、硬度差于不饱和聚酯漆。

氧化锌是一种广泛使用的无机金属氧化物,它具有诸多优点。研究表明氧化锌的折射率较高,能吸收紫外光,而且它的着色力和遮盖力强,具有良好的耐光、耐热作用^[7]。氧化锌还可以提高涂膜的耐候性和抗粉化性能力,尤其适合于外墙涂料。氧化锌也是一种光催化剂,自身有自洁净功能,具有防霉性和抑制微生物真菌的生长的作用^[8]。涂料中加入氧化锌,能使产品涂膜柔韧、牢固、不透水,从而能阻止锈蚀,起到防腐防锈的作用。正因为如此,本文制备了聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜,研究了不同的组分对薄膜抗拉强度、力学性能和剪切强度的影响,对比添加氧化锌改性后的聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜,对涂层进行电化学性能测试,进一步佐证了氧化锌能提高聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜的防腐性能。

2 实验部分

2.1 主要试剂与原料

二甲苯(AR),上海麦克林生化科技有限公司;苯乙烯(AR)、甲基丙烯酸甲酯(AR)、丙烯腈(AR),国药集团化学试剂有限公司;氧化锌(AR),国药集团化学试剂有限公司;环氧树脂 E44,河南水之环实业有限公司;蓖麻油(CO),上海众燊新材料科技有限公司;二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),山东益聚化工有限公司;铝合金、钛合金、碳纤维基材,湖北航聚科技股份有限公司。

2.2 主要仪器

DF-101B 型系列集热式磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;DL-D 系列电子万能试验机,江苏新真威试验机械有限公司;均质机,上海沪析实

业有限公司;YHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海姚氏仪器设备厂;CS310H 型电化学工作站,武汉科思特仪器有限公司。

2.3 试样制备

向三口烧瓶中加入适量的 MDI 和溶剂,打开搅拌和加热开关,待反应温度达到 80℃时,用滴液漏斗缓慢添加 CO。待绝大部分 CO 加入后,在滴液漏斗中加入剩余的溶剂,缓慢冲下残留的蓖麻油,80℃恒温搅拌 2 h。反应完全冷却后,过滤去除反应液中残留的渣滓后,滤液制得 CO/MDI 预聚体^[9],装入密闭玻璃瓶中备用。

A 组分包括 CO/MDI 预聚体、E44 型环氧树脂与溶剂,B 组分包括甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯腈和助剂等。将 A、B 组分分别按一定比例加入烧杯中,在 25℃恒温水浴搅拌 20 min。静置 1 min 后缓慢倒入水平膜具中,自流平,盖上防尘罩,自然阴干。待薄膜实干后,揭膜制得聚氨酯/聚烯烃薄膜(记为 PU/PO)^[10]。

分别将氧化锌按质量百分比 0.3%、0.4%、0.5%、0.6%掺入 A 组分中,使用均质机混合均匀,再按上述步骤制成氧化锌改性聚氨酯/聚烯烃薄膜(其中 ZnO 0.5%掺比制备的薄膜记为 PU/PO-ZnO)。

2.4 测试与表征

拉伸强度根据 GB/T1040-2006《塑料拉伸性能的测定》方法测试,拉伸速度为 200 mm/min,每个试样测试五次,取平均值。剪切强度按照 GB/T 7124-2008《胶粘剂拉伸剪切强度的测定》的方法来测试,测试结果取 5 个试样的平均值^[11]。电化学测试采用三电极体系:工作电极为涂层试样,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极,频率为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,交流幅值为 5 mV。用蒸馏水现配 3.5%的 NaCl 溶液作腐蚀介质。采用阻抗-频率扫描测试阻抗谱,采用动电位扫描测试极化曲线。待开路电位波动范围小于 10 mV,再依次测试阻抗谱与极化曲线。扫描电子显微镜(SEM)观察:测试前试样断面进行喷金处理。X 射线衍射(XRD)分析:衍射角(2 θ)为 10°~90°,扫描速率为 2°/min。

3 结果与讨论

3.1 样品微观形貌

图 1 是 PU/PO(a,b)与 PU/PO-ZnO(c,d)进行扫描电镜形貌表征图。

图 1(a,b)是聚氨酯/聚烯烃薄膜放大 500 倍的 SEM 图像,从图中可以看出,未改性聚氨酯/聚烯烃薄膜表面较平滑,聚氨酯与聚烯烃形成互穿网络结

构,但表面出现了一些颗粒大小不一的现象,可能是聚烯烃混合过程中分散不均匀造成的^[12]。图 1 (c,d)是添加 0.5% ZnO 改性后聚氨酯/聚烯烃薄膜电镜图,对比图 1(a,b),ZnO 改性后的 PU/PO 薄膜呈现明显的纹理,表面有均匀分布的颗粒状的氧化锌;改性后的 PU/PO 涂料体系中交联点增多,受到外力时有利于应力分散,要想破坏这种结构就需要更大的应力或能量^[13]。

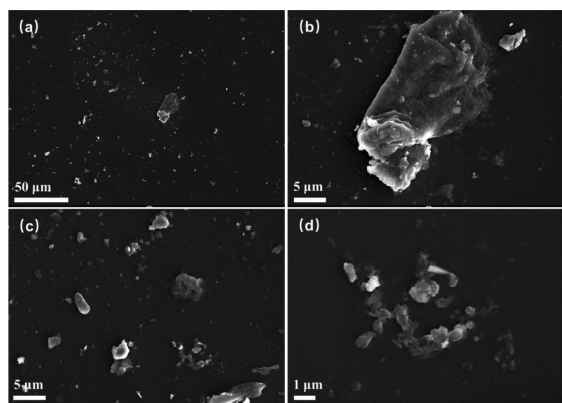


图 1 PU/PO(a,b)和 PU/PO-ZnO(c,d)的 SEM 图
Fig. 1 SEM images of PU/PO (a,b) and PU/PO-ZnO (c,d)

3.2 红外光谱分析

图 2 是纯 PU/PO 与改性后 PU/PO-ZnO 的红外光谱图,从图中可以看出,在 704 cm^{-1} 和 752 cm^{-1} 处,出现苯环单取代的特征峰。在 1645 cm^{-1} 处,出现碳双键的吸收峰。在 1727 cm^{-1} 处的振动峰是由酯基发生伸缩振动而引起,在 2276 cm^{-1} 处出现氰基的吸收峰。由于氧化锌加入量比较少的原因,在氧化锌特征峰 523 cm^{-1} 处被 PU/PO 的其它峰掩盖,从而导致 PU/PO-ZnO 的透过率比 PU/PO 略高,可能的原因是加入氧化锌影响了样品的折射率^[14]。

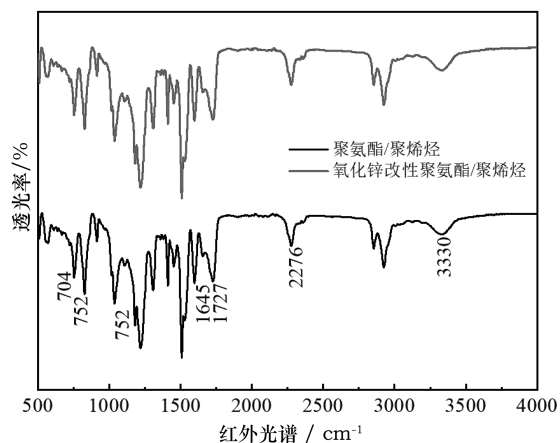


图 2 PU/PO 与 PU/PO-ZnO 的红外光谱图
Fig. 2 Infrared spectra of PU/PO and PU/PO-ZnO

3.3 XRD 分析

对 PU/PO 薄膜与不同掺量氧化锌改性 PU/PO 薄膜进行 X 射线衍射仪(XRD)测试,扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,测试结果如图 3 所示。

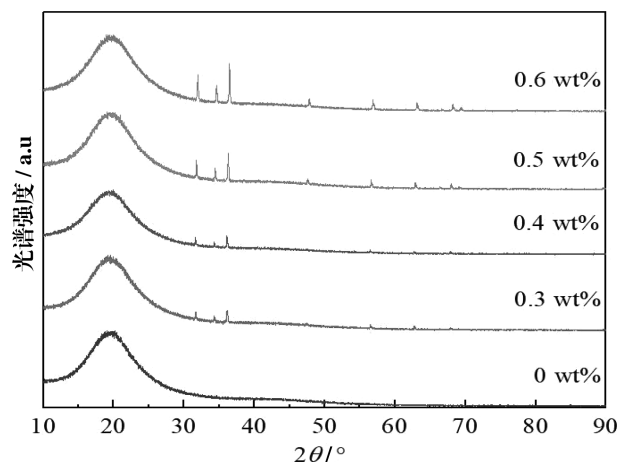


图 3 不同掺量氧化锌改性 PU/PO 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of PU/PO modified with different dosage of ZnO

从图 3 看出,随着 ZnO 掺杂量的增加,其特征峰越来越显著。以 0.5% ZnO 掺杂 PU/PO 的 XRD 为例,ZnO 特征峰为 31.8° 、 34.4° 、 36.3° 、 47.5° 、 56.6° 和 62.9° 、 66.4° ,归属于 ZnO 晶面的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)和(103)、(200)^[15,16]。由于聚氨酯为嵌段高聚物,在常温下,硬段为晶态,软段为非晶态。在图 3 中表现为峰宽基本相同,峰高不一的弥散峰,可能的原因是加入氧化锌影响了聚氨酯/聚烯烃体系硬段的结晶化程度。

3.4 PU/PO 薄膜抗拉强度的测定

依次改变 B 组分中甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯腈的含量,制成相应的聚氨酯/聚烯烃薄膜。根据 GB/T 7124—2008 测试试样的拉断最大力和抗拉强度,其测试结果如图 4 所示。

由图 4 可知,当甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和丙烯腈的添加量分别为 2.5 g、2.5 g 与 1.16 g 时,它们的最大抗拉强度从 8.2 MPa 逐步提高到 10.7 MPa。而当 B 组分各物质添加量继续增加时,拉伸性能下降,可能是由于 B 组分过量的部分没有与之相应的 A 组分相互缔结形成互穿网络,导致拉伸性能下降。

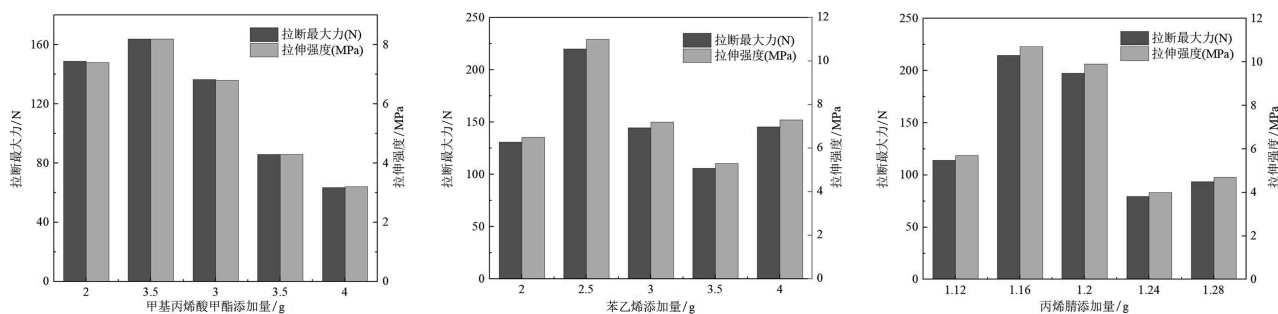


图4 B组分不同物质含量对拉伸性能的影响

Fig. 4 Effect of different B-component substance contents on tensile properties

3.5 氧化锌改性聚氨酯/聚烯烃薄膜的力学性能

根据 GB/T1040-2006 测试试样的抗拉强度和断裂伸长率。测试结果如图 5。

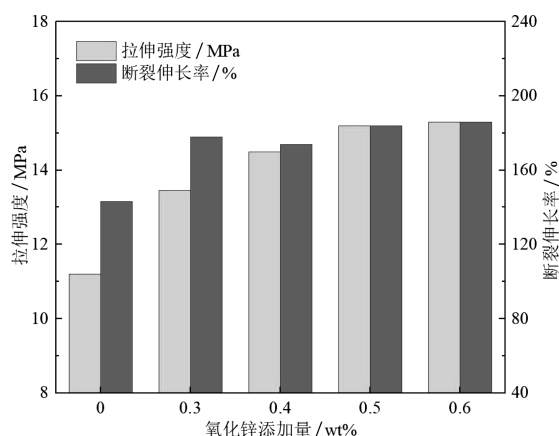


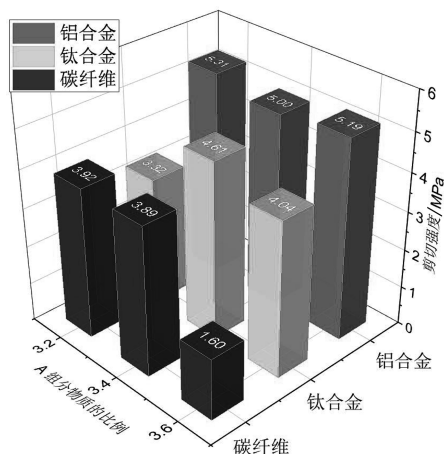
图5 不同氧化锌掺量对抗拉强度与断裂伸长率的影响

Fig. 5 Effect of different zinc oxide dosage on tensile strength and elongation

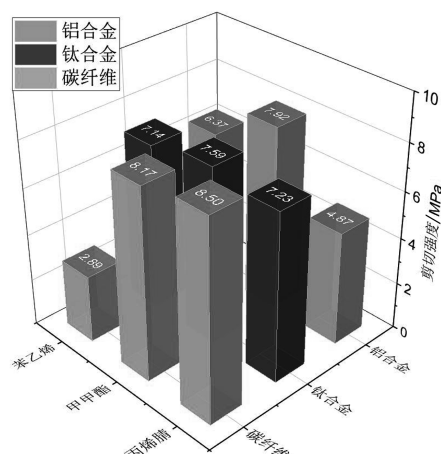
由图 5 看出,掺杂氧化锌后抗拉强度和延伸率逐步提高,到 0.5 wt% 处基本不再上升,可能的原因是氧化锌的掺量在一定程度上达到饱和,继续加大掺量部分区域会出现小的结块,整体的稳定性减弱。掺杂氧化锌后的试样整体相比于空白对照,抗拉强度提升 30%,断裂延伸率上升到 180%。

3.6 剪切强度的测定

A 组分中 CO/MDI 与 E44 的质量比为 3,经过改变 A 组分物质比例对剪切强度的影响的预实验,当比值小于 2.8 或大于 4 时,剪切强度下降。采用 CO/MDI 与 E-44 的质量比分别为 3.2、3.4 和 3.6 时的聚氨酯/聚烯烃薄膜组分,在铝合金、钛合金、碳纤维基材上均匀涂覆。同样地,将图 5 中达到各自最优性能的组分在不同基材上均匀涂覆,阴干一段时间根据 GB/T 7124-2008 测试剪切强度,测试结果如图 6 所示。



(a) A 组分对剪切强度的影响



(b) B 组分对剪切强度的影响

图6 改变 A,B 组分在不同基材上对剪切强度的影响

Fig. 6 Effect of changing component A,B on shear strength on different substrates

如图 6a 所示,铝合金对于 A 组分比例的调整基本无变化,而其余两组基材有程度不一的起伏。从图 6b 可以看出,钛合金对于 B 组分物质的调整基本无波动,碳纤维组差异明显,出现了最大值 8.5 MPa 和最小值 2.89 MPa,而铝合金组有不规则的较小起伏。综合两图可得,碳纤维组波动幅度大,A 组分物质比值为 3.4 时剪切强度稳定,涂层在铝合金基材上的剪切强度可以达到 5.1 MPa。调节 B 组分中甲基丙烯酸甲酯的含量,涂层剪切强度值稳定,在铝合金、钛合金和碳纤维基材上的剪切强度分别达到 7.92 MPa,7.59 MPa 和 8.17 MPa。

3.7 电化学阻抗谱测试

将分别掺杂 0 wt%,0.3 wt%,0.4 wt%,0.5 wt%,0.6 wt%氧化锌的试样均匀涂覆于洁净的马口铁板上,阴干一段时间。在 3.5% NaCl 腐蚀介质中依次测试阻抗^[17,18],其测试结果如图 7 所示。

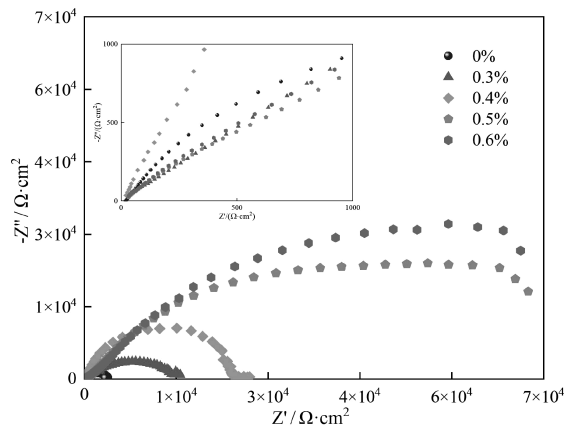


图 7 不同掺量氧化锌涂层的 Nyquist 图
Fig. 7 Nyquist plots of different doped ZnO coatings

由图 7 可知,由于缓蚀剂不参与电极反应,不生成吸附络合物,阻抗图表现为单容抗弧^[19]。这是因为缓蚀剂在表面发生的吸附使弥散效应增强的同时,使双电层的电容值下降。随着氧化锌加入量的增加,阻抗值逐渐增大,在氧化锌含量为 0.5 wt% 处提升显著,后续提升缓慢。

拟合阻抗谱数据得出如图 8 所示的等效电路图和表 1 所示的拟合数据。

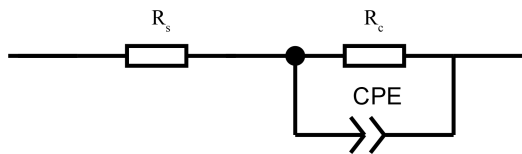


图8 3.5% NaCl 腐蚀介质中的等效电路图
Fig. 8 Equivalent circuit diagram in 3.5% NaCl corrosive medium

图 8 中 R_s 表示电解液的电阻,CPE 为工作电极的双电层电容, R_c 是等效涂层电阻。

表 1 不同氧化锌掺量时的拟合数据

Table 1 Fitting data for different Zinc Oxide dosages		
氧化锌	R_c/Ω	CPE/F
空白对照	3 635.5	$2.9\ 896\times10^{-5}$
0.5 wt% ZnO	$2.0\ 632\times10^7$	$2.9\ 923\times10^{-5}$

由表 1 可知,工作电极的双电层电容基本保持不变,氧化锌掺量为 0.5 wt% 时的等效涂层电阻 $2.063\ 2\times10^7\ \Omega$,远大于空白对照的 3 635.5 Ω 。

3.8 极化曲线测试

在测试阻抗谱后,通过动电位扫描法测试未掺杂和不同氧化锌掺量的试样,得到相应的极化曲线见图 9,并进行 R_p 拟合,见表 2。

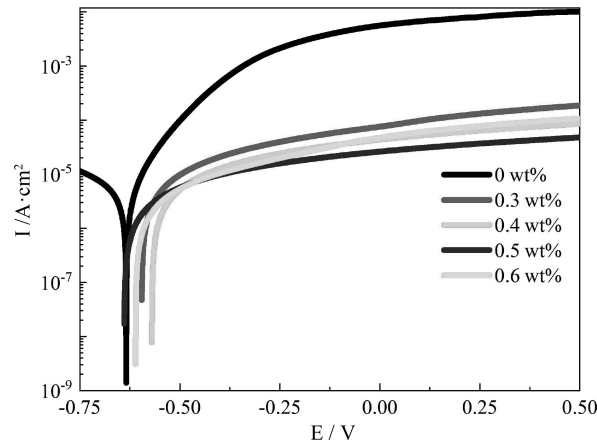


图 9 不同掺量氧化锌在 3.5% NaCl 介质中极化曲线图
Fig. 9 Polarisation curves of different doped Zinc Oxide in 3.5% NaCl medium

表 2 极化曲线的 R_p 拟合数据

Table 2 R_p fit data for polarisation curves			
序号	ZnO 掺量/wt%	R_p	腐蚀电流密度/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	0	5 730.5	3.14×10^{-3}
2	0.3	10 194	1.77×10^{-3}
3	0.4	13 512	1.33×10^{-3}
4	0.5	20 885	8.62×10^{-4}
5	0.6	24 236	7.41×10^{-4}

腐蚀电流密度(mA/cm^2)计算公式如下:

$$I_{\text{corr}}=\frac{B}{R_p} \tag{1}$$

上式中,B 表示 Stern-Geary 系数^[20],取 18 mV;

R_p 为极化曲线在腐蚀电位处的斜率。

从图 9 看出,掺杂氧化锌的极化电势比空白样品的极化电势更正,可初步判断出氧化锌改性聚氨酯/聚烯烃的样板更难腐蚀,这与前文的 Nyquist 图相吻合。由表 2 可知,相对于空白对照,腐蚀电流密度从 $3.14 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ 逐渐减小到 $8.62 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$,掺杂氧化锌后的聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜耐腐蚀性能大幅增强。

4 结论

(1)B 组分中含 2.5 g 甲基丙烯酸甲酯,2.5 g 苯乙烯和 1.16 g 丙烯腈时,聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜的最大抗拉强度可以达到 10.7 MPa。A 组分中蓖麻油预聚体与环氧树脂 E-44 的质量比为 3.4 时,聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜在铝合金、钛合金和碳纤维基材上的剪切强度分别达到 5.0 MPa、4.61 MPa 和 3.89 MPa。调节 B 组分中甲基丙烯酸甲酯的含量,涂层在三种不同基材上的剪切强度分别达到 7.92 MPa、7.59 MPa 和 8.17 MPa。

(2)氧化锌改性后的聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜,当氧化锌质量百分比为 0.5%,其抗拉强度最大可以达到 15.2 MPa,断裂伸长率达到 184%。通过电化学阻抗图谱和极化曲线数据分析,含 0.5 wt% 氧化锌的聚氨酯/聚烯烃 IPN 复合膜的等效电阻 $2.0632 \times 10^7 \Omega$,远大于未加氧化锌的 3635.5Ω ,而腐蚀电流密度由 $3.14 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ 降低到 $8.62 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$,电化学防腐能力显著增强。

参考文献:

- [1] Wang H, Xu J, Du X, et al. A self-healing polyurethane-based composite coating with high strength and anti-corrosion properties for metal protection[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 225: 109273.
- [2] 胡帅帅,陈双,刘育红,等. 聚氨酯微相分离结构对力学性能的影响分析[J]. 塑料, 2023, 52(3): 109-114.
- [3] Zhang L L, Liu X, Yan J M, et al. Preparation of superhydrophobic coating with anti-corrosion and anti-fouling properties on the surface of low manganese steel by electrodeposition[J]. Surface and Coating Technology, 2023, 460: 129412.
- [4] 陈荣圻. 聚氨酯/聚丙烯酸酯互穿网络涂料印花黏合剂的制备和应用[J]. 印染助剂, 2020, 37(12): 11-14.
- [5] Alizadeh N, Thorne D P, Auad M L, et al. Mechanical performance of vinyl ester-polyurethane interpenetrating polymer network composites[J]. Journal Of Applied Polymer Science, 2021, 138(19): 50411.
- [6] Yu C X, Zhao C, Chen Z H, et al. Linear polysiloxane modified polyether polyurethane/epoxy resin interpenetrating polymer networks[J]. Polymer Materials Science Engineering, 2017, 33(1): 125-129.
- [7] 郭玉华,潘国祥,徐敏虹,等. 氧化锌包覆氧化铁黄颜料的制备及其耐热性能[J]. 中国粉体技术, 2022, 28(2): 114-120.
- [8] 孙博,吴限,张金生,等. 微波法制备银镁共掺杂氧化锌复合光催化剂及其光催化性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(6): 47-51.
- [9] Cheng H T, Lee Y S, Liu H C, et al. The effect of component addition order on the properties of epoxy resin/polyurethane resin interpenetrating polymer network structure[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(7): 49833.
- [10] Kobayashi S, Song J, Silvis H C, et al. Amino-functionalized polyethylene for enhancing the adhesion between polyolefins and polyurethanes[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2011, 50(6): 3274-3279.
- [11] 张龙,王志强,杨焕钦,等. 铝合金表面处理增强 Al/CFRP 胶黏接头剪切强度研究[J]. 当代化工, 2023, 52(1): 6-11.
- [12] Jiang H, Ye L, Wang Y, et al. Synthesis and characterization of polypropylene-based polyurethanes[J]. Macromolecules, 2020, 53(9): 3349-3357.
- [13] Rahman M M. Polyurethane/zinc oxide (PU/ZnO) composite—synthesis, protective property and application[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1535.
- [14] Mooss V A, Hamza F, Zinjarde S S, et al. Polyurethane films modified with polyaniline-zinc oxide nanocomposites for biofouling mitigation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 1400-1410.

- [15] Ye X, Wang Z, Ma L, et al. Zinc oxide array/polyurethane nanocomposite coating: Fabrication, characterization and corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 497-504.
- [16] Pholnak C, Sirisathitkul C, Soontaranon S, et al. UV-Vis absorption and small angle X-ray scattering spectra of commercial polyurethane coating filled with zinc oxide[J]. National Academy Science Letters, 2016, 39: 125-128.
- [17] Zhou D, Wang J, Gao Y, et al. Corrosion behavior of tin plate in NaCl solution under different temperature [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12: 192-205.
- [18] Sherif E S M, Alam M A, Alzahrani I S M. Fabrication of different protective coatings and studying their mechanical properties and corrosion behavior in sodium chloride solutions[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10: 373-387.
- [19] 朱清, 刘悠嵘, 江志鹏, 等. 纳米氧化锌掺杂液晶/聚合物膜的阻抗谱特性[J]. 光电工程, 2020, 47(9): 62-70.
- [20] Zhang D, Wang M M, Jiang N, et al. Electrochemical corrosion behavior of Ni-doped ZnO thin film coated on low carbon steel substrate in 3.5% NaCl solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2020, 15: 4117-4126.

(上接第 62 页)

- [14] 刘寿鑫, 龙伟, 李炎炎, 等. 基于 HSV 色彩空间的低照度图像增强[J]. 计算机工程与设计, 2021, 42(09): 2552-2560.
- [15] Sandler M, Howard A, Zhu M, et al. MobileNetV2: Inverted Residuals and Linear Bottlenecks [C]//In Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. NJ: Piscataway, 2018: 4510-4520.
- [16] Szegedy C, Vanhoucke V, Ioffe S, et al. Rethinking the Inception Architecture for Computer Vision[C]//In Proceedings of the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition. NJ: Piscataway, 2016: 2818-2826.
- [17] Simonyan K, Zisserman A. Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition[C]//In Proceedings of the 3rd International Conference on Learning Representations. CA: Berkeley, 2014: 1409-1420.
- [18] Robbins H, Monro S. Stochastic Approximation Method[J]. The Annals of Mathematical Statistics, 1951, 22(3): 400-407.
- [19] Zhang Z. Improved Adam Optimizer for Deep Neural Networks [C]//In 2018 IEEE/ACM 26th International Symposium on Quality of Service. NJ: Piscataway, 2018: 1-2.
- [20] Arjenaki O O, Moghaddam P A, Motlagh A M. Online Tomato Sorting Based on Shape, Maturity, Size, and Surface Defects Using Machine Vision[J]. Turkish Journal of Agriculture and Forestry, 2013, 37(1), 62-68.